

Modifikace hořlavosti polymerních materiálů a hodnocení efektivnosti těchto modifikací

Lukáš Münster

Bakalářská práce
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Lukáš MÜNSTER**
Osobní číslo: **T08907**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Modifikace hořlavosti polymerních materiálů
a hodnocení efektivnosti těchto modifikací**

Zásady pro vypracování:

V bakalářské práci se snaží student podat co nejlepší obraz o svých schopnostech, o úrovni svých znalostí a osvojení technického způsobu myšlení a vyjadřování, znalosti technické literatury, technických norem a jejich použití. Vedoucí bakalářské práce je oprávněn se přesvědčit o tom, že student vypracoval bakalářskou práci samostatně. K tomu účelu musí být student schopen na vyzvání předložit koncepty, poznámky, zápisky a další dokumentaci.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

LYONS, John W. The chemistry and uses of fire retardants. New York : Wiley-Interscience, 1970. 462 s. ISBN 0-471-55740-4.

HORROCKS, A. Fire retardant materials [online]. Boca Raton, Fla. : CRC Press, [cit. 2010-12-14]. 429 s. Dostupné z WWW:

<<http://www.knovel.com/knovel2/Toc.jsp?BookID=808>>. ISBN 0-8493-3883-2.

AL-MALAIKA, S.; GOLOVOY, Amos; WILKIE, Charles A. Chemistry and Technology of Polymer Additives. [s.l.] : Blackwell Publishing, 1999-11-05. 304 s. ISBN 0632053380.

WILKIE, Charles A.; MORGAN, Alexander B. Fire Retardancy of Polymeric Materials. Second Edition. [s.l.] : CRC Press, 2009-12-10. 853 s. ISBN 1420083996.

HULL, T; KANDOLA, Baljinder K. Fire retardancy of polymers : new strategies and mechanisms. Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2009. 433 s. ISBN 978-0-85404-149-7.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.

Centrum polymerních materiálů

Datum zadání bakalářské práce:

11. února 2011

Termín odevzdání bakalářské práce:

30. května 2011

Ve Zlíně dne 11. února 2011

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: MÜNSTER LUKÁŠ

Obor: ČHM

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 16. 2011



.....

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na základní principy hoření polymerů a definice základních důležitých pojmů týkajících se hoření, včetně zkoušek hořlavosti a jejich vyhodnocování. Dále se věnuje rozdělení retardérů hoření, jejich vlastnostem a využití.

Klíčová slova: Hoření polymerů, retardéry hořlavosti, zkoušky hořlavosti.

ABSTRACT

This bachelor thesis focuses on the basic principles of combustion of polymers and definitions of important basic terms related to the combustion, including fire tests and their evaluation. It also focuses on the distribution of fire retardants, their properties and uses.

Keywords: Combustion of polymers, flame retardants, fire tests.

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Tomáši Sedláčkovi, Ph. D. za odborné vedení bakalářské práce, věcné připomínky a v neposlední řadě také opravu chyb.

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

OBSAH

| | |
|--|-----------|
| ÚVOD | 9 |
| I TEORETICKÁ ČÁST | 10 |
| 1 ZÁKLADNÍ POJMY A DEFINICE | 11 |
| 1.1 HOŘLAVOST | 11 |
| 1.2 PROCES HOŘENÍ..... | 12 |
| 1.2.1 Vzplanutí | 13 |
| 1.2.2 Degradace a dekompozice..... | 14 |
| 1.2.3 Šíření plamene..... | 16 |
| 2 ZKOUŠKY HOŘLAVOSTI | 18 |
| 2.1 STANOVENÍ HOŘLAVOSTI METODOU LIMITNÍHO KYSLÍKOVÉHO ČÍSLA (LKČ) | 18 |
| 2.2 ZKOUŠKA PLAMENEM O VÝKONU 50 W PŘI VODOROVNÉ A PŘI SVISLÉ POLOZE VZORKU | 20 |
| 2.2.1 Zkouška hořlavosti pro vodorovnou polohu vzorku | 21 |
| 2.2.2 Zkouška hořlavosti pro svislou polohu vzorku | 22 |
| 3 RETARDÉRY HOŘENÍ | 24 |
| 3.1 RETARDACE HOŘENÍ..... | 24 |
| 3.1.1 Mechanismy retardace hoření | 24 |
| 3.1.1.1 Fyzikální způsob | 24 |
| 3.1.1.2 Chemický způsob..... | 25 |
| 3.2 ROZDĚLENÍ RETARDÉRŮ HOŘENÍ | 26 |
| 3.2.1 Dle začlenění do polymerní matrice | 26 |
| 3.2.2 Dle chemického složení | 26 |
| 3.2.2.1 Retardéry hoření na bázi halogenů | 26 |
| 3.2.2.2 Retardéry hoření na bázi fosforu | 35 |
| 3.2.2.3 Retardéry na bázi anorganických plniv | 41 |
| 3.2.2.4 Retardéry hoření na bázi boru..... | 43 |
| 3.2.2.5 Retardéry hoření na bázi křemíku..... | 44 |
| 3.2.2.6 Ostatní retardéry hoření | 46 |
| ZÁVĚR | 50 |
| SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | 51 |
| SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK | 54 |
| SEZNAM OBRÁZKŮ | 56 |
| SEZNAM TABULEK | 57 |

ÚVOD

Potřeba chránit materiál a osobní majetek před ohněm je stará, jako samo používání ohně. Naopak využití retardérů hoření v polymerech je aktuální otázkou, pokládanou od počátku dvacátého století, kdy začala éra moderních syntetických polymerů, kde rané retardéry hoření byly založeny na halogenech, přesněji na objevu halogenovaných uhlovodíků a vosků prvně efektivně využitých při výrobě armádních stanů. V dnešní době se ovšem denně setkáváme s celou řadou výrobků nacházejících využití v různých oblastech, které jsou právě vyrobeny ze syntetických polymerních materiálů sloužících jako substituenty přírodních materiálů. Nutno poznamenat, že právě drtivá většina těchto materiálů vykazuje velmi dobrou hořlavost a jejich využívání je do jisté míry spojeno s rizikem vzniku požáru. Je proto v nejlepším zájmu výrobců své výrobky modifikovat a upravit jejich vlastnosti tak, aby vyhovovaly základním bezpečnostním charakteristikám a přitom si zachovaly své další užité vlastnosti.

Pro tyto účely se právě využívá široká paleta retardérů hoření, v níž můžeme nalézt retardéry na bázi již zmíněných halogenů, fosforu, dusíku, boru, křemíku a kovových oxidů a hydroxidech, dále pak retardéry na bázi nanoplniv a intumescentní pěnnotvorné systémy. Každá skupina disponuje určitým mechanismem retardace hoření, jenž může být vyhodnocen různými zkouškami hořlavosti. Jako příklad jsou v této bakalářské práci uvedeny některé normalizované zkoušky hořlavosti, které právě vyhodnocují efektivnost retardérů hoření a schopnost materiálu odolávat zapálení.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ZÁKLADNÍ POJMY A DEFINICE

V úvodu problematiky bude nutné vysvětlit několik základních pojmů a jejich definic souvisejících s procesem hoření polymerních materiálů.

1.1 Hořlavost

Schopnost materiálů zapálit se při zahřívání za zvýšených teplot. Je vyjádřena teplotou vzplanutí a teplotou vznícení [1].

Teplota vzplanutí – Nejnižší teplota vzduchu proudícího kolem vzorku, při které dojde působením vnějšího zápalného zdroje k zapálení směsi plyných produktů rozkladu [1].

Teplota vznícení – Nejnižší teplota vzduchu proudícího kolem vzorku, při které dojde k samovolnému zapálení vzorku nebo produktů rozkladu bez přítomnosti vnějšího zápalného zdroje [1].

Teplota hoření – Nejnižší teplota, při které se látka zapálí a dále hoří po stanovenou dobu po přiložení malého plamene k jeho povrchu za normalizovaných zkušebních podmínek [2].

Hořlavost je definována jako série podmínek, např. schopnost odolat vznícení. Obecně můžeme říci, že všechny materiály složené z uhlíkových atomů lze spalovat (převést na CO_2 a H_2O) s dostatkem tepla a kyslíku. Hořlavost materiálů a polymerů jako takových posuzují různé testy hořlavosti. Určující pro tyto testy jsou podmínky, za kterých jsou prováděny (např. teplota okolí, směr šíření plamene atd.), proto mohou některé testy hořlavosti klasifikovat materiál jako nehořlavý a jiné naopak jako hořlavý [3]. Tyto metody budou popsány následně. V Tab. 1 jsou uvedeny stupně hořlavosti vybraných polymerů.

Tab. 1 Stupně hořlavosti vybraných polymerů [4]

| Zkratka | Stupeň hořlavosti ⁽¹⁾ |
|----------|----------------------------------|
| | 1 až 4 |
| ABS | 2 |
| Celulosa | 4 |
| PA | 2 |
| PC | 1 až 2 |
| PE | 2 až 3 |
| PET | 3 |
| PMMA | 3 |
| POM | 3 |
| PP | 3 |
| PS | 3 |
| PUR | 2 |
| PVC | 1 až 2 |
| SAN | 2 až 3 |

⁽¹⁾ 0 – nehořlavé, 1 – samozhášlivé, 2 – velmi pomalu hořlavé, 3 – pomalu hořlavé, 4 – rychle hořlavé

1.2 Proces hoření

Pokud jsou přírodní nebo syntetické polymery vystaveny dostatečnému zdroji tepla, budou se rozkládat nebo podléhat pyrolýze za uvolňování hořlavých těkavých látek. Tyto směsi se s vzduchem vznítí, pokud bude teplota dostatečně vysoká. Tab. 2 uvádí seznam teplot rozkladu a teplot vznícení řady běžných polymerů [5].

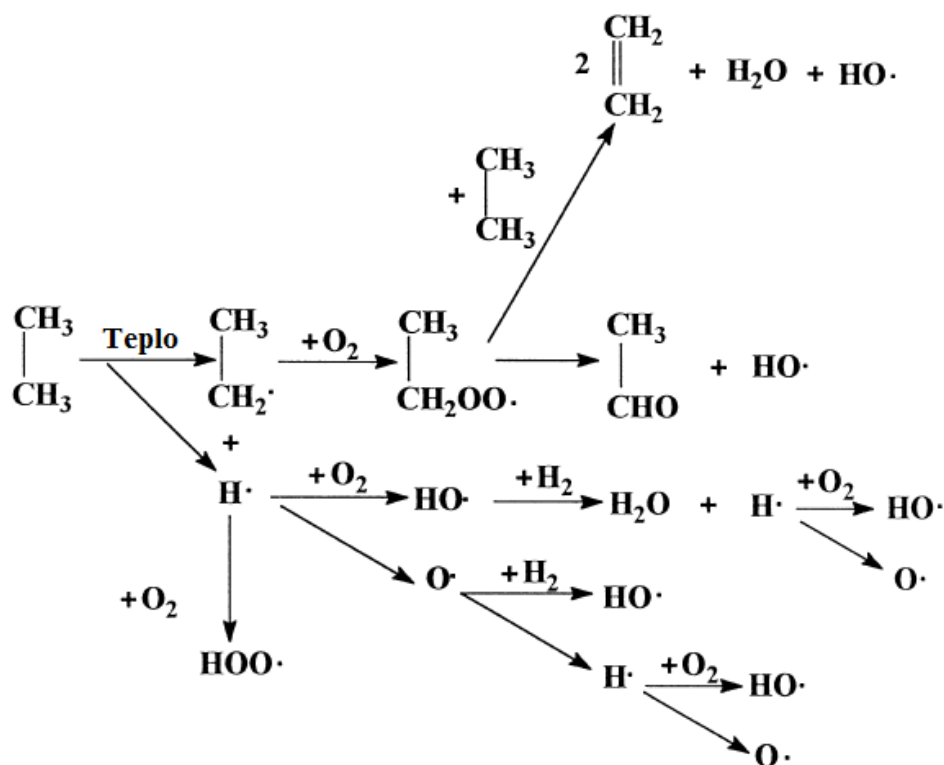
Tab. 2 Teploty vzplanutí a teploty rozpadu společně se spalným teplem některých běžných termoplastických polymerů a celulosy [5]

| Polymer | Rozsah teplotního rozpadu | Teplota vzplanutí | Teplota vznícení | ΔH_c |
|----------|---------------------------|-------------------|------------------|---------------------|
| | C° | C° | C° | kJ.kg ⁻¹ |
| LDPE | 340–440 | 340 | 350 | 46,5 |
| PP | 330–410 | 350–370 | 390–410 | 46,0 |
| PS | 300–400 | 345–360 | 490 | 42,0 |
| PVC | 200–300 | 390 | 455 | 20,0 |
| PMMA | 170–300 | 300 | 450 | 26,0 |
| Celulosa | 280–380 | 210 | 400 | 17,0 |

1.2.1 Vzplanutí

Když je dosažena spodní hranice hořlavosti, materiál buď vzplane v důsledku přítomnosti vnějšího plamene nebo jiskry, nebo se vznítí za předpokladu, že teplota vzroste nad teplotu vznícení. Vzplanutí závisí na četných proměnných, jako je dostupnost kyslíku, teplota, fyzikální a chemické vlastnosti daného materiálu a jeho okolí. Jakmile dojde ke vzplanutí, proces hoření je exotermický pouze za předpokladu, že vzniklá energie potlačí endotermické požadavky potřebné pro pyrolýzu polymeru.

Tudíž platí, že teplo v tomto vzplanutém ohni musí být dostatečné k udržení rychlosti dekompozice polymeru, aby byla zachována koncentrace hořlavých těkavých látek v rámci limitů pro hořlavost systému. Tím pádem pak může probíhat cyklus hoření, jak je znázorněno na Obr. 1 [5].



Obr. 2 Vznik volných radikálů při spalování etanu [5]

Rozpad vazeb – Tepelná dekompozice polymeru je často iniciována disociací kovalentních vazeb a formováním radikálů. Disociační energie vazeb bude záviset na povaze atomů tvořících vazbu a také na přesné struktuře prostředí, ve kterém se vazba nachází. Hodnoty disociačních energií lze často využít k vysvětlení, proč se ta která vazba rozpadá v přednosti před jinou. Mají též zvláštní význam pro polymery, které degradují radikálovým mechanismem. Tab. 3 shromažďuje nejdůležitější hodnoty disociačních energií významných pro chemii polymerů [5].

Tab. 3 Disociační energie některých kovalentních vazeb [5]

| Vazba | Disociační energie | Vazba | Disociační energie |
|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|
| | $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | | $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| C–H | 340 | H–I | 297 |
| C–C | 607 | C–F | 553 |

| | | | |
|------|------|------|-----|
| C–O | 1076 | C–Cl | 398 |
| H–H | 435 | C–Br | 280 |
| H–F | 569 | C–I | 209 |
| H–Cl | 431 | C–P | 515 |
| H–Br | 386 | P–O | 600 |

Na termickou stabilitu polymeru mají též obrovský vliv různé chemické struktury. Tab. 4 obsahuje některé možné struktury polymeru a jejich působení na tepelnou stabilitu.

Tab. 4 Faktory ovlivňující tepelnou stabilitu polymeru [6]

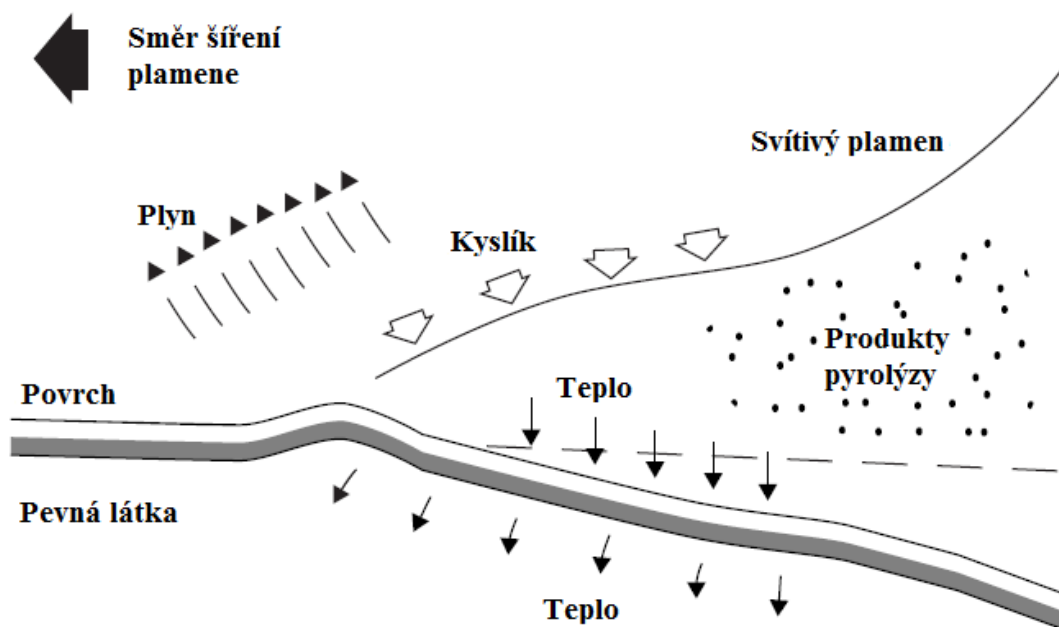
| Polymer | Efekt na termickou stabilitu | Příklady |
|--------------------|------------------------------|-------------------|
| Rozvětvení řetězce | Oslabuje | PE, PP, PIB |
| Dvojně vazby | Oslabuje | Polyisopren |
| Aromatické jádra | Zesiluje | PS |
| Zesíťování | Zesiluje | Polydivinylbenzen |
| Přítomnost kyslíku | Oslabuje | PEO |

1.2.3 Šíření plamene

Teplo generované skrze proces hoření podporuje pyrolýzu polymeru, jak je uvedeno v cyklu hoření znázorněném na Obr. 1. Rychlost pyrolýzy bude vést k urychlení zvyšování dodávky paliva do plamene, který se pak bude šířit po povrchu polymeru.

Jako zjednodušený model chemických procesů, které probíhají v plamenu, uvažujme reakce vyskytující se ve svítivém plamenu při hoření uhlovodíků. Důležitým krokem je propagace vysoce reaktivních H^\bullet a OH^\bullet radikálů. Tyto poskytují vysokou rychlost šíření plamene. V případě OH^\bullet radikálů lze jejich lavinové šíření ilustrovat při spalování etanu, jak je znázorněno na Obr. 2.

Schematický popis šíření plamene po povrchu je uveden na Obr. 3., kdy svítivý plamen postupuje přes rozkládající se povrch polymeru. Stejně jako u plamene svíčky, povrchová teplota polymeru ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$) je nižší než teplota svítivého plamene a jeho okraje, kde dochází k reakci s kyslíkem ($1200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Rozsah šíření plamene bude také ovlivněn spalným teplem polymeru. Čím větší bude spalné teplo, tím bude větší množství tepla uvolněného do plamene. Tab. 2 uvádí hodnoty spalného tepla pro některé běžné polymery. Vztah mezi spalným teplem a hořlavostí polymeru však není jednoduchý. Například celuloza má nízké spalné teplo ($17,0\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$), ale je extrémně hořlavá [5].



Obr. 3 Schematická reprezentace šíření plamene [5]

2 ZKOUŠKY HOŘLAVOSTI

Zkoušky hořlavosti mají za úkol vyhodnotit hořlavost materiálu při zadaných podmínkách. Z výsledků těchto testů pak lze posoudit, na kolik je polymer/plast schopen odolávat hoření, nebo jaké účinnosti dosahují použítá retardační činidla. Nutno poznamenat, že u materiálu je vždy potřeba provést více různých zkoušek hořlavosti, aby bylo dosaženo maximální přesnosti určení potenciálních rizik, souvisejících s požární bezpečností. V této kapitole budou uvedeny některé ze základních zkoušek hořlavosti plastů, které podléhají ČSN EN ISO 4589-1, ČSN ISO 4589-2, ČSN EN ISO 4589-3 a ČSN EN 60695-11-10.

2.1 Stanovení hořlavosti metodou limitního kyslíkového čísla (LKČ)

Tuto zkoušku hořlavosti ošetřují ČSN EN ISO 4589-1, ČSN ISO 4589-2 a ČSN EN ISO 4589-3. Jedná se o zkoušku testující hořlavost plastů určující tzv. limitní kyslíkové číslo, a to buď při teplotě okolí (cca 23 ± 2 °C), nebo při zvýšené teplotě (25–400 °C).

Limitní kyslíkové číslo vyjadřuje procento kyslíku ve směsi s dusíkem, při kterém ještě probíhá proces hoření polymeru. Čím vyšší je LKČ, tím nižší je hořlavost. Ve vzduchu je obsaženo přibližně 21 % kyslíku, tudíž materiál s LKČ nižším než 21 % bude pravděpodobně podporovat hoření na vzduchu. Materiál, jehož LKČ dosahuje hodnot od 21 % do 28 %, může být označen jako pomalu hořlavý a materiál s LKČ vyšším než 28 % jako samozhášlivý. LKČ některých běžných polymerů jsou pak uvedena v Tab. 5 [7, 8].

Tab. 5 LKČ některých běžných polymerů [8]

| Materiál | LKČ |
|----------|-----|
| POM | 15 |
| PMMA | 17 |
| PP | 17 |
| PE | 17 |
| PS | 18 |
| PC | 26 |

| | |
|------|------|
| PVC | 45 |
| PTFE | > 95 |

Podstata zkoušek

Těleso předepsaných rozměrů, viz Tab. 5, je umístěno v držáku ve vertikální skleněné trubici ze žáruvzdorného skla, kde směrem vzhůru postupuje směs kyslíku a dusíku. Těleso se zapaluje maximálně 30 s, a to po 5-ti sekundových intervalech, aby nedocházelo k přehřívání tělesa, což by mohlo způsobit snížení LKČ. Při zapalování se plamen hořáku stýká s tělesem asi do 6 mm hloubky. U zkoušky při zvýšené teplotě předchází zapálení aklimatizace vzorku v testovací trubici [7].

Tab. 6 Rozměry zkušebních těles [9]

| Typ zkušebního tělesa | Rozměry v mm | | | Typické použití |
|-----------------------|--------------|----------|--------------|-----------------------------------|
| | délka | šířka | tloušťka | |
| I | 80 až 150 | 10 ±0,5 | 4 ±0,25 | Lisované materiály |
| II | 80 až 150 | 10 ±0,5 | 10 ±0,5 | Lehčené materiály |
| III | 80 až 150 | 10 ±0,5 | ≤ 10,5 | Deskové materiály |
| IV | 70 až 150 | 6,5 ±0,5 | 3 ±0,25 | Desky pro elektro-technické účely |
| V | 140 | 52 ±0,5 | ≤ 10,5 | Ohebné filmy nebo desky |
| VI | 140 až 200 | 20 | 0,02 až 0,10 | Tenké filmy |

Využití zkoušek

Tyto zkoušky nachází využití při kontrole kvality materiálu a k ověření vhodnosti zabudování retardérů hoření do testovaného materiálu. Větší vypovídající hodnotu má zkouška při zvýšené teplotě, neboť přispívá k lepšímu porozumění chování materiálu ve větším teplotním rozsahu a též slouží k posuzování ztráty účinnosti retardéru hoření [7].

2.2 Zkouška plamenem o výkonu 50 W při vodorovné a při svislé poloze vzorku

Tuto zkoušku ošetřuje ČSN EN 60695-11-10. Popisuje postup laboratorního screeningu v malém měřítku, porovnává chování při hoření u svisle nebo vodorovně umístěných vzorků plastů a jiných nekovových materiálů působením zdroje plamene o výkonu 50 W. Metodu lze použít pro materiály s hustotou nejméně 250 kg/m³. Nelze ji použít pro materiály, které se smršťují při působení plamene, aniž se vznítí. Metoda se používá pro předběžný výběr materiálu [10].

Stanovuje se

- rychlost hoření,
- doba samovolného plamenného hoření,
- doba samovolného žhnutí,
- poškozená délka při hoření zkušební tělesa [10].

Definice

Doba samovolného plamenného hoření – Délka časového intervalu za specifikovaných zkušebních podmínek po oddálení zdroje zapálení.

Samovolné žhnutí – Přetrvávání žhnutí materiálu za specifikovaných podmínek po ukončení plamenného hoření, nebo pokud plamenné hoření nenastalo, po oddálení od zdroje zapálení.

Doba samovolného žhnutí – Délka časového intervalu, po který trvá samovolné žhnutí [10].

Podstata zkoušek

Pravoúhlé těleso se uchytí k jednomu konci tak, aby bylo ve vodorovné nebo svislé poloze, volný konec se vystaví působení zkušební plamene. Zkušební tělesa jsou vyříznuta z reprezentativního vzorku tvářeného materiálu odebraného z výrobku. Zkušební tyče musí být dlouhé 125 ±5mm, široké 13 ±0,5 mm a nesmí přesáhnout tloušťku 13 mm.

U vodorovně uchycené tyče se pozoruje lineární rychlost hoření, která je zvláště vhodná k vyhodnocení rozsahu hoření. U svisle uchycené tyče se pozoruje doba samovolného plamenného hoření, doba samovolného žhnutí, ohořelá délka a odkapávání hořících částic [10].

Význam zkoušek

Význam spočívá v porovnávání různých materiálů při hoření, což je podstatné pro řízení výrobních procesů, nebo pro posouzení změn požárních charakteristik. Výsledky závisí na orientaci těles, okolním prostředí a na podmínkách zapálení. Na základě orientace vzorků lze rozlišit různé stupně hořlavosti [10].

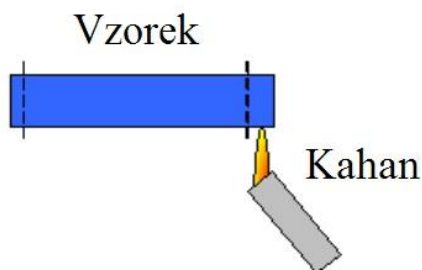
2.2.1 Zkouška hořlavosti pro vodorovnou polohu vzorku

Aklimatizace:

Tři tyče se aklimatizují v aklimatizační komoře nejméně 48 hodin při teplotě 23 ± 2 °C a relativní vlhkosti 50 ± 5 % [10].

Postup:

Zkouší se 3 tělesa, které se zapalují kahanem o výkonu 50 W pod úhlem 45° k vodorovné ploše, plamen musí sahat ke hraně vzorku. Nechá se působit 30 s, nebo kratší dobu, pokud plamen dosáhne 25 mm od hrany vzorku. Schéma viz Obr. 3 [26].



Obr. 4 Schéma zkoušky hořlavosti vzorku
ve vodorovné poloze [8]

Klasifikace:

Pro zkoušku ve vodorovné poloze se materiálu přiřazuje stupeň *HB40* nebo *HB75*.

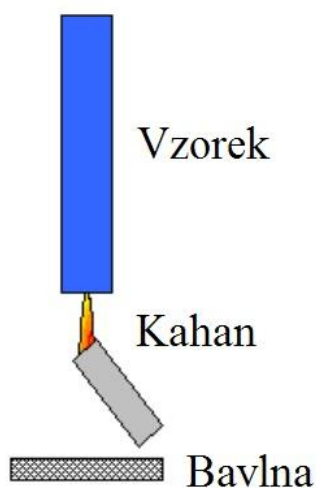
- *HB40* musí splňovat alespoň jedno z následujících kritérií:
 - a.) Nesmí viditelně hořet po oddálení vzorku ze zdroje zapálení.
 - b.) Jestliže hoří po oddálení, nesmí fronta plamene přejít hranici 100 mm.
 - c.) Jestliže projde přes hranici 100 mm, nesmí lineární rychlost hoření přesáhnout 40 mm/min.
- *HB75* nesmí lineární rychlost hoření překročit 75 mm/min, pokud přejde plamen přes 100 mm délky vzorku [10].

2.2.2 Zkouška hořlavosti pro svislou polohu vzorku*Aklimatizace:*

Pět vzorků se aklimatizuje v aklimatizační komoře nejméně 48 hodin při teplotě 23 ± 2 °C a relativní vlhkosti 50 ± 5 % [10].

Postup:

Vzorky se upevní svisle 300 ± 10 mm nad bavlněnou podložku, zapálí se kahanem na dolní hraně vzorku (hrana kahanu je 10 mm od hrany vzorku). Testovaný vzorek se zahřívá $10 \pm 0,5$ s, pokud začne odkapávat, kahan se odsune a nakloní ne více jak 45°. Po uplynutí této doby se měří doba samovolného plamenného hoření t_1 , jakmile uhasne, postup opakujeme podruhé. Opět se měří doba samovolného plamenného hoření t_2 a následně doba samovolného žhnutí t_3 . Pro schematický popis viz Obr. 4 [10].



Obr. 5 Schéma zkoušky hořlavosti
vzorku ve svislé poloze [8]

Klasifikace:

Podle kritérií v Tab. 7, které vychází z chování zkušebních těles, se materiálu přiřazují stupně hořlavosti V-0, V-1, V-2.

Tab. 7 Tabulka stupňů hořlavosti pro zkoušku hořlavosti ve svislé poloze vzorku [10]

| Kritérium | Stupeň | | |
|---|-------------|--------------|--------------|
| | V-0 | V-1 | V-2 |
| Doba samovolného plamenného hoření pro jednotlivé vzorky (t_1 a t_2) | ≤ 10 s | ≤ 30 s | ≤ 30 s |
| Souhrnná doba plamenného hoření (t_1) | ≤ 50 s | ≤ 250 s | ≤ 250 s |
| Součet doby samovolného plamenného hoření a doby samovolného žhnutí po druhém přiložení plamene (t_2 a t_3) | ≤ 30 s | ≤ 60 s | ≤ 60 s |
| Dosáhlo samovolné žhnutí nebo hoření až k upínací svěrci | Ne | Ne | Ne |
| Zapálily hořící částičky nebo kapky bavlněnou podložku | Ne | Ne | Ano |

3 RETARDÉRY HOŘENÍ

Retardéry hoření reprezentují širokou skupinu chemikálií, které se primárně skládají z anorganických a organických sloučenin založených na bromu, chloru, fosforu, dusíku, boru, křemíku a kovových oxidech a hydroxidech [11].

Termín "retardér hoření" je používán pro všechny přídavné látky, které umožňují materiálu zpomalení hoření, nebo pro jakýkoliv polymer, který vykazuje schopnost zpomalovat růst ohně po zapálení. Nutno poznamenat, že u efektivních retardérů hoření se předpokládá jak schopnost zpomalovat hoření, tak taky omezení vzniku toxických zplodin a kouře při hoření materiálu.

Pro zpomalovače hoření by neměl být používán popis nehořlavý či odolný zapálení, neboť se jedná o velmi odlišné pojmy. Materiál, který je opravdu nehořlavý nebo odolný zapálení, nelze buď spalovat (nedochází k termo-oxidačnímu rozkladu), nebo nemůže být zapálen konkrétním zdrojem tepla/plamenem [3].

3.1 Retardace hoření

Retardaci hoření můžeme definovat jako proces, kdy při vystavení modifikovaného materiálu ohni dochází ke zpomalení (retardaci) růstu a šíření tohoto ohně nebo dochází ke zpomalení růstu a šíření ohně pocházejícího přímo z daného materiálu, který se vznítil [3].

3.1.1 Mechanismy retardace hoření

Jedním z možných rozdělení retardace hoření je dle jejího mechanismu, tj. způsobu, jakým zpomaluje hoření.

Ty mohou být obecně rozděleny na ty, které blokují požár fyzikálně, a ty, které používají alternativní chemické reakce k zastavení hoření materiálu [12].

3.1.1.1 Fyzikální způsob

Existuje několik způsobů, jak může být proces hoření zpomalován fyzikální cestou:

- Ochlazením: Endotermní reakce ochlazují materiál.

- Vytvořením ochranné vrstvy: Zabránění toku tepla a přísunu kyslíku k polymeru a zabráněním propagace paliva do plynné fáze.
- Ředěním: Uvolnění vodní páry a oxidu uhličitého, což může zředit radikály v plamenu [12].

3.1.1.2 Chemický způsob

Reakce v plynné fázi:

- Radikální reakce v plamenu mohou být přerušeny retardérem hoření tak, že koncentrace radikálů poklesne pod kritickou hodnotu a plamen zhasne. Procesy, které uvolňují teplo, jsou tedy zastaveny a systém se ochladí. Nicméně, zasahování do reakcí, které probíhají v plamenu, vede často k vysoce toxickým, dráždivým a částečně spáleným produktům, včetně oxidu uhelnatého (CO), které obecně zvyšují toxicitu plynů za současného redukování růstu ohně [12].

Reakce v pevné fázi:

- Retardéry hoření rozkládají polymer, takže taje jako kapalina a odtéká od plamene (stejně, jako když zapalujeme vosk svíčky bez knotu). Ačkoliv tato modifikace dovolí materiálu projít některými testy hořlavosti (např. ČSN EN 60695-11-10), tak je požární bezpečnost ohrožena vznikajícími hořlavými kapkami.
- Tvorba zuhelnatělé vrstvy na povrchu. Lepší retardéry hoření jsou ty, které formují zuhelnatělou vrstvu spalin na povrchu polymeru. Tato situace může například nastat, když retardér hoření odstraní postranní řetězce polymeru a tím vytvoří v polymeru dvojné vazby. Nakonec, tyto uhlíkové vrstvy vytvoří aromatické kruhy. Formace zuhelnatělé vrstvy obvykle snižuje tvorbu kouře a dalších produktů nedokonalého spalování.
- Intumescence, pěnotvorné systémy. Začlenění nadouvadla způsobuje bobtnání povrchové vrstvy a poskytuje mnohem lepší izolaci pod ochrannou bariéru. Stejná technologie se používá pro nátěry na ochranu dřevěných budov a ocelových konstrukcí [12].

3.2 Rozdělení retardérů hoření

3.2.1 Dle začlenění do polymerní matrice

Retardéry hořlavosti mohou být buď reaktivní, nebo aditivní:

- Reaktivní retardéry hoření jsou přidávány během samotné polymerace a stávají se tak nedílnou součástí polymeru. Výsledkem je modifikovaný polymer s vlastnostmi zpomalující hoření, ale odlišnou molekulovou strukturou v porovnání s původním polymerem.
- Aditivní retardéry hoření jsou začleněny do polymeru před, v průběhu, nebo častěji po polymeraci. Aditivní látky zpomalující hoření nejsou chemicky vázané na polymer, ale pouze fyzicky vmísené do něj. Mohou být proto, na rozdíl od reaktivní látky zpomalující hoření, uvolněny snadněji z polymeru a tím i vypuštěny do životního prostředí [11].

3.2.2 Dle chemického složení

Retardéry hoření lze rozdělit též na základě obsahu charakteristických prvků či skupin prvků. K dosažení lepšího retardačního účinku jsou retardéry hoření různého chemického složení kombinovány za vzniku synergických systémů. Zde budou jako ostatní zařazeny i retardéry na bázi nanočástic a intumescentní systémy, jejichž chemické složení není jednotné.

3.2.2.1 Retardéry hoření na bázi halogenů

Nejúčinnější a obecně používané komerční systémy retardačních činidel současné doby jsou založeny na sloučeninách halogenů. Jejich mechanismus účinku souvisí s rozštěpením vazby mezi uhlíkem a halogenem. Pořadí stability těchto vazeb v halogenových sloučeninách je $F > Cl > Br > I$, viz Tab. 3. Tepelná stabilita sloučenin jódu je nižší, než teploty, při kterých probíhá zpracování většiny polymerů, tudíž je jeho využitelnost omezena. Sloučeniny fluoru jsou naopak příliš stabilní, než aby byly použitelné jako retardéry hoření. Některé sloučeniny fluoru jsou však používány jako součásti synergických směsí.

Brómované nebo chlorované organické sloučeniny mohou být aditivně přimíseny do polymeru nebo mohou být ve vhodných případech halogenované struktury zavedeny do polymeru kopolymerizací [13].

Z chemického hlediska je dále můžeme rozdělit na:

- aromatické, např. tetrabromobisfenol A (TBBPA), polybrómované difenil étery (PBDE) a polybrómované bifenyly (PBB),
- alifatické, např. chloroparafiny s krátkými řetězci,
- cyklické, např. hexabromocyklohexan (HBCD) [11].

Mechanismus účinku:

Při hoření dochází ke spotřebě kyslíku plamenem z hořícího uhlovodíku



a hydroxilové radikály umožňují vysoce exotermickou oxidaci CO na CO₂:



Mechanismus účinku efektivního retardéru hoření by měl působit v plynné fázi inhibicí jedné nebo obou reakcí (1, 2), protože mají rozhodující vliv na zvýšení celkového stupně tepelné oxidace, k němuž dochází v plameni. Reakce reprezentovaná (1) zvyšuje koncentraci radikálů, zatím co reakce (2) zvyšuje teplotu.

Retardační činidlo na bázi halogenu vstupuje do reakce za vzniku halogenového radikálu

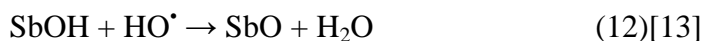


Tento radikál dále zaniká



RH reprezentuje hořlavý plyn nebo těkavou složku tepelné degradace polymeru. Reakce (4) odpovídá vysoké účinnosti inhibice plamene halogenovými retardéry, protože generuje v plamenu inhibitor HX, který není dále spotřebováván [13].

Ke zlepšení retardačních vlastností sloučenin na bázi halogenidů lze využít synergie s oxidem antimonitým Sb_2O_3 , který se sám na retardaci hoření nepodílí, nýbrž reaguje s halogenem za vzniku trihalogenidu antimonitého, jehož účinnost je oproti halogenidu o poznání vyšší. Reakce probíhající v synergickém systému jsou následující:



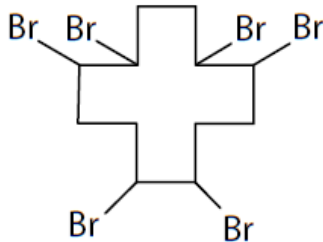
Aplikace halogenových retardérů hoření na konkrétní skupiny polymerů:

- *Styrenové homopolymery a kopolymery:*

Halogenové retardéry hoření nachází využití u dvou členů této skupiny: polystyrenové homopolymerní pěny a styrenové kopolymery, včetně houževnatého polystyrenu (HIPS) a akrylonitril-butadien-styrenu (ABS). Pěny používané ve stavebnictví pro tepelnou izolaci, dekorativní profily (vytlačovaný pěnový polystyren XPS) a pěnový polystyren používaný pro balení elektronického zboží je třeba modifikovat retardéry hoření. Hexabromocyklododekan (HBCD), viz Tab. 8, je nejběžněji používaný halogenovaný retardér hoření pro tyto aplikace, mechanismus zpomalení hoření štěpí řetězce, což způsobuje snížení molekulární hmotnosti a pomáhá ochladit plamen zvýšeným odkapáváním polymeru.

Další alternativy retardace jsou tribromofenylallyl éter a bisallyl éter tetrabromobisfenolu zavedené do polymeru kopolymerací. Množství těchto zpomalovačů hoření je obvykle mezi 0,8 a 4 hm. % [13].

Tab. 8 Hexabromocyklododekan [13]

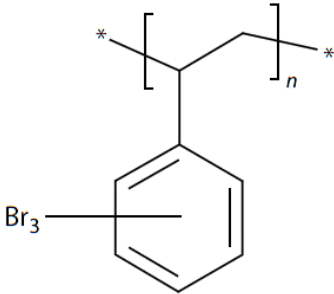
| Název (značka) | Strukturní vzorec | Fyzikální vlastnosti | Obsah (hm. %) | Použití |
|--|---|-------------------------|------------------|----------------|
| Hexabromo- cyklododekan (Saytex [®] HP- 900) |  | Bod tání 175–195 °C | 74,7 (Br) | PS pěna, PP |

- *Aromatické polyestery:*

Polymerní retardéry hoření, jako jsou poly(pentabromobenzyl akrylát) nebo fenoxi-ukončený uhličitan oligomer tetrabromobisfenolu A, mohou být použity v poly(butylem tereftalátu) při minimálním obsahu bromu 5 % až 6 %. Komerční produkty obvykle obsahují 7 % až 10 % bromu s cílem zajištění bezpečnostního faktoru.

U poly(ethylen tereftalátu) je obvykle použit jako retardér hoření bromovaný polystyren (viz Tab. 9), který má potřebnou tepelnou stabilitu a vydrží teploty zpracování, které mohou přesáhnout 300 °C [13].

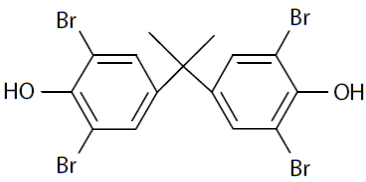
Tab. 9 Brómovaný polystyren [13]

| Název (značka) | Strukturní vzorec | Fyzikální vlastnosti | Obsah (hm. %) | Použití |
|--|---|------------------------------|------------------|--------------------|
| Brómovaný polystyren (PyroChek [®] 68PB) |  | Oblast měknutí 113–127 °C | 76 (Br) | PBT, PET, PA |

- *Polykarbonáty:*

Nejpoužívanější halogenový retardér hoření pro polykarbonáty je tetrabromobisfenol A (viz Tab. 10), který kopolymeruje do polykarbonátové pryskyřice v rozsahu koncentrací 3 až 5 hm. % [13].

Tab. 10 Tetrabromobisfenol A [13]

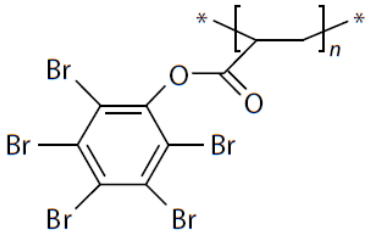
| Název (značka) | Strukturní vzorec | Fyzikální vlastnosti | Obsah (hm. %) | Použití |
|---|---|----------------------------|------------------|-----------------------------|
| Tetrabromo- bisfenol A (Saytex® CP-2000) |  | Bod tání 179–181 °C | 58,5 (Br) | Epoxy pryskyřice, ABS |

- *Polyamidy:*

Jako retardační činidlo pro polyamid 6 může být použit dekabromodifenyl éter. Jeho cena, vysoký obsah bromu a dobrá tepelná stabilita z něj dělají atraktivní produkt. Napříč tomu se jeho aplikace omezují jak v Evropě, tak ve Spojených státech. Většina z jeho aplikací byla nahrazena brómovanými polystyreny s cílem řešit otázku životního prostředí. Brómovaný polystyren je levnější než ostatní polymerní retardéry hoření a má velmi dobrou tepelnou stabilitu. Na druhou stranu má nižší účinnost jako zpomalovač hoření.

Poly(pentabromobenzyl akrylát) je další polymerní zpomalovač hoření (viz Tab. 11), který je vhodný zejména pro použití s polyamidy, ať jsou vyztuženy skelnými vlákny nebo ne. Jeho výhody oproti jiným retardérům hoření jsou výsledkem kombinace jeho polymerního charakteru, vysokého obsahu bromu a dobré tepelné stability [13].

Tab. 11 Poly(pentabromobenzyl akrylát) [13]

| Název (značka) | Strukturní vzorec | Fyzikální vlastnosti | Obsah (hm. %) | Použití |
|---|---|----------------------------|------------------|---------|
| Poly(penta- bromobenzyl akrylát) (DSB FR- 1025) |  | Bod tání 190–210 °C | 70 (Br) | PBT |

- *Polyolefiny:*

Pro zlepšení vlastností retardace hoření polypropylenu je nutné použít směsi aromatických brómovaných retardérů s oxidem antimonitým jako synergentem. Obvyklé plnění se pohybuje mezi 35 % až 40 %, ovšem vysoké náklady mohou negativně ovlivnit prodejnost. Mimo to, přítomnost aromatických brómovaných retardérů zvyšuje fotooxidaci polypropylenu. Chceme-li snížit náklady bez ztráty účinnosti, je nutné ke stávajícímu systému bromového retardéru a oxidu antimonitého přidat hydroxid hořečnatý. Obvyklé plnění by mohlo být 15% brómovaného retardéru hoření, 5 hm. % oxidu antimonitého a 20 hm. % hydroxidu hořečnatého. Pokud je hydroxid hořečnatý použit samostatně, je nezbytná koncentrace nejméně 60 hm. %, což silně ovlivňuje rázové vlastnosti a dloužení polymeru [13].

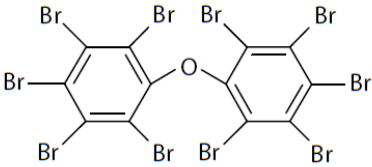
- *Poly(vinyl chlorid):*

Kapalné chlorované parafíny jsou hlavní halogenové retardéry hoření pro poly(vinyl chlorid), často v kombinaci s esterem fosfátu. V tomto případě mají chlorované parafíny sekundární funkci změkčovadla. Mechanismus tepelné degradace chlorovaných parafínů je podobný mechanismu poly(vinyl chloridu), takže stabilizátory poly(vinyl chloridu) mají také sekundární funkci pro stabilizaci chlorovaných parafínů.

Pro náročnější aplikace se hodí ester tetrabromoftalátu. Je to tepelně stabilní kapalný retardér hoření s obsahem bromu přibližně 45 hm. %. I když byly z důvodu

ochrany životního prostředí vyvinuty retardační systémy bez difenyl éterů, dekabromodifenyl éter (viz Tab. 12) se stále používá pro pěněné měkčené PVC pro tepelnou izolaci [13].

Tab. 12 Dekabromodifenyl éter [13]

| Název (značka) | Strukturní vzorec | Fyzikální vlastnosti | Obsah (hm. %) | Použití |
|---|---|-------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| Dekabromo- difenyl éter (SaytexR S- 102) |  | Bod tání 304–309 °C | 40–70 (Cl) 83 (Br) | PVC, HIPS, PBT, PP, PE |

- *Termosety, teplem tvrditelné pryskyřice:*

V případě tvrditelné pryskyřice zpomalovače hoření obvykle kopolymerují s pryskyřicí. Tetrabromobisfenol A (viz Tab. 10) je používán v epoxidových pryskyřicích, zejména pro sklolaminátové desky používané při výrobě plošných spojů. Jsou používány též nereaktivní směsi jako tetrabromoftalát ester, bis(tribromofenoxy)ethan a dekabromodifenyl.

Fenolové pryskyřice mají samy nízkou hořlavost kvůli vysokému obsahu aromatických struktur, což vede při tepelné degradaci k formaci nehořlavé vrstvy spalin na povrchu. Dekabromodifenyl éter v kombinaci s oxidem antimonitým je také používán [13].

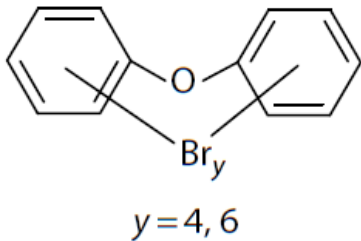
- *Polyuretany:*

Retardéry hoření tuhých a pružných polyuretanových pěn. Pro pružné pěnové hmoty se používá v Evropě nedávno zakázaný pentabromdifenyl éter (viz Tab. 13), zejména aby se zamezilo problému zežloutnutí uvnitř bloku pěny, když je polymer

vystaven horkému a vlhkému prostředí. Tribromoneopentyl alkohol, který reaguje s uretanovým polymerem, je též používán.

Brómované směsi retardačních činidel pro tuhé pěny jsou především reaktivního typu. Zahrnují smíšené tetrabromoftalát estery z diethylenu a propylen glykolu, polyethersulfonátu polyol vyrobený z brómovaného diolu a epichlorhydrinu, dále dibromoneopentyl glykolu a tribromoneopentyl alkoholu. Všechny tyto samozhášlivé produkty jsou reaktivní a obsahují isokyanátovou skupinu, a proto jsou začleněny do polymerního řetězce [13].

Tab. 13 Pentabromdifenyl éter [13]

| Název (značka) | Strukturní vzorec | Fyzikální vlastnosti | Obsah (hm. %) | Použití |
|----------------------------|--|--|------------------|---------|
| Pentabromdi- fenyl éter |  <p style="text-align: center;">$y = 4, 6$</p> | Bod tání $< 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 70,8 (Br) | PUR |

- *Textil:*

Existují tři základní metody kontroly hořlavosti textilních výrobků. Patří mezi ně následující: začlenění zpomalovače hoření do vláken během výroby, zpracování mokré textilie po výrobě a nanášení vrstvy na tkaninu. Úprava se týká pouze syntetických vláken. Základní polymer může být modifikován během výroby pomocí reaktivních monomerů na bázi bromu.

Při zpracování mokré textilie se používá jen jediného halogenovaného retardéru hoření a to bromidu amonného. Přesto, že je efektivní vzhledem k jeho vysokému obsahu bromu (80 hm. %), jeho vysoká rozpustnost znemožňuje jeho trvalé použití.

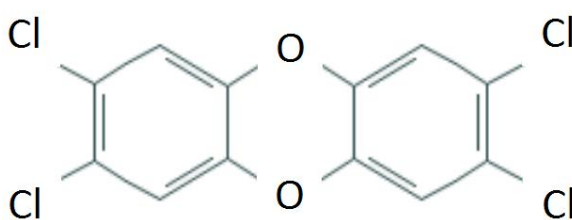
Nanášení vrstvy na tkaninu je hlavní oblast, kde jsou směsi brómovaných retardérů hoření používané pro textilní výrobky. Tato technika se používá především v aplikacích jako je čalounictví a výroba tapet [13].

Dopad na životní prostředí:

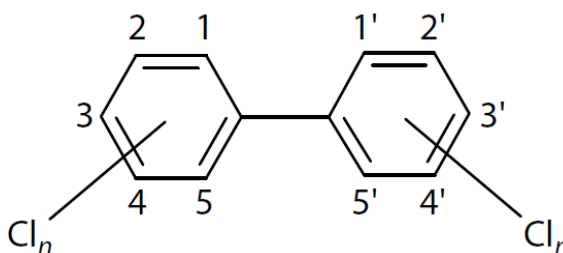
Již asi dvě desetiletí probíhá kampaň národních a mezinárodních organizací životního prostředí a skupin spotřebitelů proti používání halogenovaných retardérů hoření, což je důsledkem rostoucích obav z možných nežádoucích účinků těchto látek, když podléhají hoření.

Možný dopad halogenovaných retardérů hoření na životní prostředí v průběhu jejich celého cyklu života, včetně konečné likvidace na konci životnosti, jsou tu od globální kontaminace bioakumulativními syntetickými halogenovanými sloučeninami, jako jsou polychlorované bifenyly (např. PCB, viz Obr. 7), 1,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxin (dioxin, viz Obr. 6), a benzofurany.

PCB ($C_{12}H_{10-n}Cl_n$) byly široce používány jako retardační činidla, než byla objevena jejich vysoká toxicita v 60. letech dvacátého století [13].



Obr. 6 Struktura dioxinu [14]



Obr. 7 Struktura PCB [13]

Z důvodu jejich vysoké perzistence jsou PCB přítomné v životním prostředí po celém světě. Dochází k jejich redistribuci a ke zvyšování koncentrací v mořských ekosystémech. Protože těkavost a degradovatelnost se mezi jednotlivými kongenery liší, dochází v průběhu času ke změnám ve složení směsi PCB. Vodní ekosystémy jsou polychlorovanými bifenoly ohroženy nejvíce.

PCB mohou vstupovat do těla inhalačně a především orálně (kontaminovanou potravou). Potraviny mohou být kontaminovány příjmem PCB z prostředí organismy (ryby, ptáci, hospodářská zvířata). Další možností je přímá kontaminace potravin nebo migrace kontaminantu z obalu.

Expozice PCB ovlivňuje mozek, oči, srdce, imunitní systém, játra, ledviny, reprodukční systém a štítnou žlázu. Expozice těhotných žen může způsobovat snížení porodní váhy a neurologické poruchy dětí. Chronické inhalační expozice ovlivňují dýchací ústrojí (kašel), trávicí trakt (anorexie, ztráty hmotnosti, zvracení, bolesti břicha), játra, kůže (chlorakné, vyrážky) a oči. Expozice PCB může způsobovat rakovinu jater. Akutní expozice způsobují poškození kůže, poruchy sluchu a zraku a křeče.

Problémem při zneškodňování PCB je, že během jejich spalování při teplotách pod 1200 °C z nich vznikají polychlorované dibenzodioxiny a polychlorované dibenzofurany, které jsou ještě toxičtější než původní látky. Likvidace PCB je proto spojena s nutností využívání zcela speciálních technologických postupů [15].

3.2.2.2 *Retardéry hoření na bázi fosforu*

Elementární fosfor a jeho různé sloučeniny jsou používány jako retardační činidla pro širokou paletu polymerních materiálů již několik dekad. V posledních letech je zvýšené používání retardačních systémů na bázi fosforu, jako alternativy k halogenovaným retardérům hoření, důsledkem jejich relativní neškodnosti vůči životnímu prostředí. Tato skutečnost vede k aktivnímu výzkumu v oblasti nových retardérů na bázi fosforu a dalších možných synergických systémů s jinými retardéry hoření jako jsou kombinace s dusíkem či halogenovanými sloučeninami, nebo s anorganickými nanoplňivy (např. fylosilikáty a uhlíkové nanotrubičky).

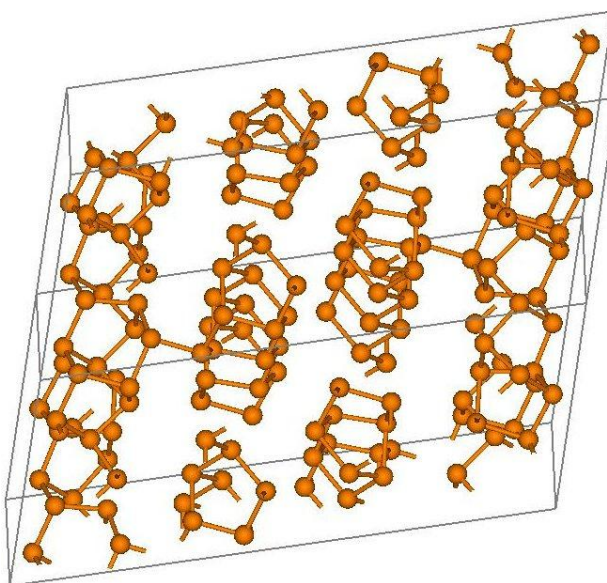
Ačkoliv jsou sloučeniny fosforu vysoce účinnými látkami zpomalující hoření, nejsou efektivní v některých hlavních skupinách polymerů, jako jsou styrenové pryskyřice a polyolefiny. Základním mechanismem retardace hoření materiálů obohacených o sloučeniny fosforu je potlačit účinnost radikálových reakcí vyskytujících se v plynné fázi při spalování. Toto ovšem vede ke snížení schopnosti oxidace uhlíkatého substrátu na oxid uhličitý, tím pádem vzniká více sazí/kouře a dochází ke zvýšení poměru vznikajícího CO/CO_2 . Netřeba dodávat, že zvýšená produkce kouře a toxických výparů (zejména CO) jsou velkým problémem, a to zejména v reálné situaci požáru.

Retardéry obsahující fosfor zahrnují červený fosfor, anorganické fosfáty, organofosforové sloučeniny a chlorfosforové sloučeniny [16].

Anorganické aditivní retardéry hoření na bázi fosforu:

- Červený fosfor:

Tato alotropická forma fosforu, jejíž krystalickou strukturu můžeme vidět na Obr. 8, je poměrně netoxická a navíc, na rozdíl od bílého fosforu není samovolně vznětlivá, avšak lze lehce zapálit. Elementární červený fosfor je vysoce účinný retardér, zejména pro polymery obsahující kyslík v řetězci, např. polykarbonát a poly(ethylen tereftalát). Červený fosfor je zvláště účinný ve sklem plněném polyamidu 66, kde vysoká teplota při zpracování (okolo $280\text{ }^\circ\text{C}$) vylučuje použití většiny sloučenin fosforu [16].



Obr. 8 Krystalová struktura červeného fosforu [17]

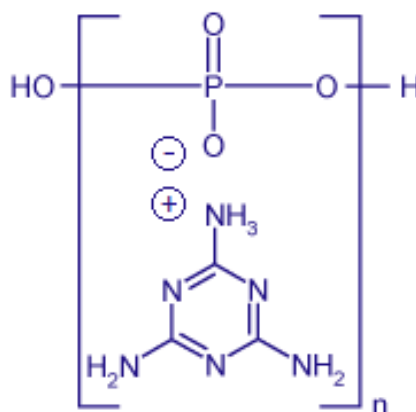
- *Fosforečnan amonný:*

Fosforečnan mono/diamonný, nebo směsi obou, jsou široce používány jako retardéry hořlavosti pro širokou škálu materiálů obsahujících celulosu, tj. papír, bavlna a dřevo. Tyto soli se ukázaly být velmi efektivní při relativně nízkých nákladech na využití. Nicméně, retardéry hoření založené na těchto solích nejsou zdaleka tak trvanlivé, protože jsou rozpustné ve vodě, a proto jsou náchylné k vyplavování z matrice materiálu [16].

Organické aditivní retardéry hoření na bázi fosforu:

- *Fosfáty a fosfonáty:*

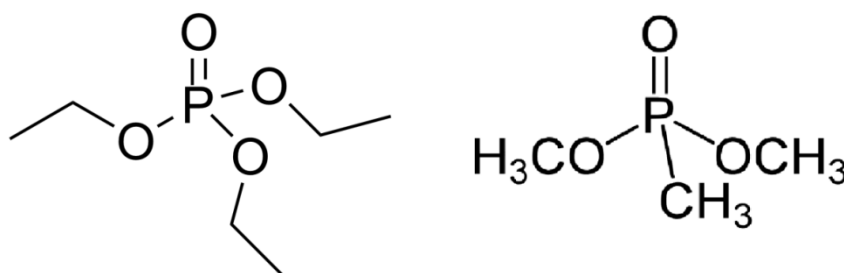
Existuje několik tříd amino fosfátů, které jsou komerčně dostupné jako retardéry hoření pro širokou škálu jak přírodních, tak syntetických polymerů. Klasickým příkladem jsou tři varianty melamin fosfátu: melamin orthofosfát, dimelamin orthofosfát a melamin pyrofosfát, strukturní vzorec viz Obr. 9. Nacházejí využití při povrchové úpravě hořlavosti materiálů a též jako retardéry v termoplastických směsích a termosetech. Z těchto tří retardérů je melamin pyrofosfát nejméně rozpustný a nejvíce tepelně stabilní [16].



Obr. 9 Melamin pyrofosfát [18]

Estery fosfátů (alkyly, aryly nebo jejich směsi) kyseliny fosforečné představují další skupinu retardérů hoření. Triethylfosfát (Obr. 10), bezbarvá kapalina s bodem varu mezi 209 °C a 218 °C, obsahující 17 hm. % fosforu, je komerčně používaná aditivní přísada pro polyesterové pryskyřice a lamináty, kde současně působí jako depresor viskozity a retardér hoření. Je též používán pro celulosu. Dalším retardérem z této skupiny je triarylfosfát, používaný s oxidem pentabromodifenylu jako aditivní zpomalovač hoření pružných polyuretanových pěn.

Do skupiny fosfonátů můžeme zařadit dimethyl methylfosfonát (Obr. 16), ve vodě nerozpustnou kapalinu s bodem varu při 185 °C a obsahem fosforu 25 hm. %. Jako retardér hoření má široké použití od tuhých polyuretanových pěn, přes syntetické pryže a celulózu, až po hydroxidem hlinitým plněné polyesterové pryskyřice [16].

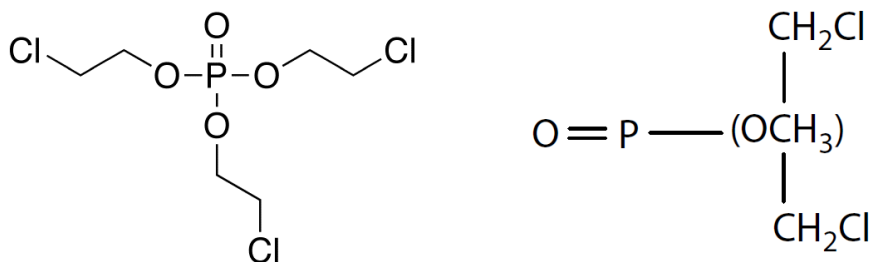


Obr. 10 Triethylfosfát [19] a dimethyl methylfosfonát [20]

- *Halogenované fosfáty a fosfonáty:*

Mezi hlavní členy této skupiny retardérů hoření patří tris(2-chloroethyl)fosfát (Obr. 11) a tri(1-chloroethyl)fosfát, které jsou používány jako retardéry pro tuhé polyuretanové a polyisokyanurátové pěny. 1,3-dichloro-2-propanol fosfát, jehož strukturní vzorec je znázorněn na Obr. 11, má v porovnání s mono-halogenovanými fosfáty vyšší bod varu a mnohem nižší rozpustnost ve vodě. Jako retardér hoření nachází uplatnění ve styren-butadienových a akrylových směsích.

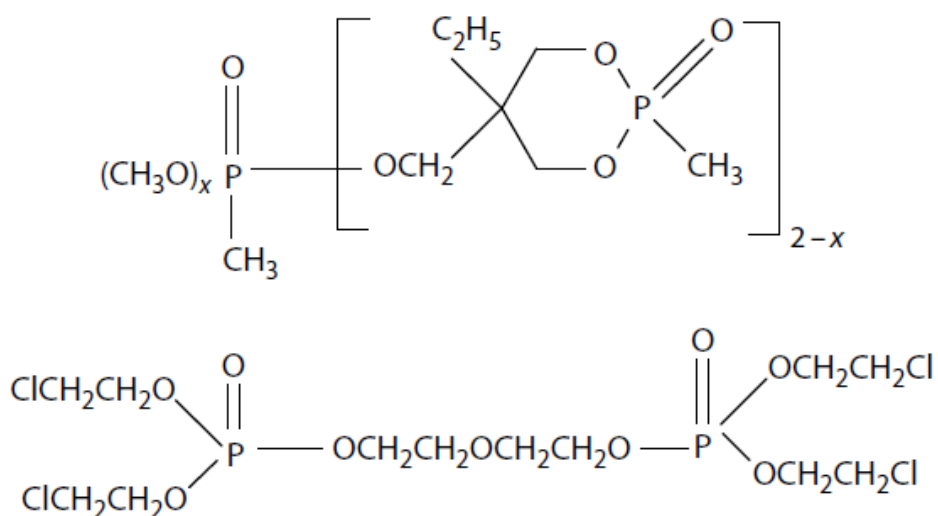
Bis(2-chloroethyl) 2-chloroethylfosfonát, komerčně dostupný ve směsi izomerů není tak stabilní, jako korespondující fosfát, přesto je široce používán jako aditivní retardační činidlo pro tuhé polyuretanové pěny [16].



Obr. 11 Tris(2-chloroethyl)fosfát [21] a 1,3-dichloro-2-propanol fosfát [16]

- Fosfátové a fosfonátové dimery, oligomery a cyklické sloučeniny:

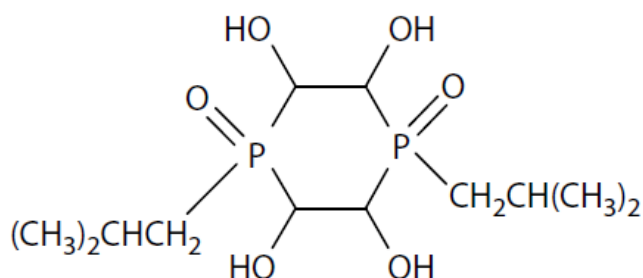
Mezi komerčně využívané retardéry hoření tohoto typu patří tetrakis(2-chloroethyl) ethylenoxyethylendifosfát (Obr. 12) se zvýšenou tepelnou odolností a cyklický fosfonát oligomer (Obr. 12) široce používaný jako retardér hořlavosti polyesterových vláken [16].



Obr. 12 Cyklický fosfonát oligomer (nahore) a tetrakis(2-chloroethyl) ethylenoxyethylendifosfát (dole) [16]

- Fosfinové oxidy:

Obecně mají tyto sloučeniny vyšší obsah fosforu než korespondující estery aromatických fosfátů, tudíž jsou považovány za účinnější retardéry hoření. Fosfin oxid (Obr. 13), obsahující hydroxylové skupiny, byl navržen jako retardér hoření pro polypropylen. Navzdory vysokému obsahu hydroxylových skupin je relativně stabilní s vysokým bodem tání [16].



Obr. 13 Fosfin oxid [16]

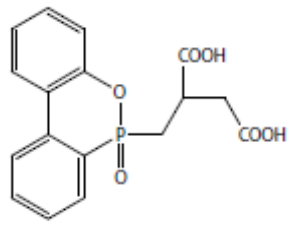
Reaktivní retardéry hoření na bázi fosforu:

Reaktivní retardéry mají řadu výhod oproti aditivním, a to zejména lepší distribuci v polymerní matici, s čímž pak souvisí i menší koncentrace použitého retardačního činidla potřebného k účinné retardaci, pokud je materiál vystaven ohni [16].

Reaktivních retardérů na bázi fosforu je celá řada, v Tab. 14 jsou uvedeny dva zástupci těchto retardérů, jejich strukturní vzorec a příklady jejich využití.

Tab. 14 Reaktivní retardéry na bázi fosforu [16]

| Název | Strukturní vzorec | Použití |
|-------------------------------------|-------------------|---------|
| Bis(4-carboxyfenyl)fenylfosfin oxid | | PA 66 |

| | | |
|---|--|---------------------|
| 9,10-dihydro-9-oxa-10-fosfafenantrenyl-10-oxid (DOPO) |  | PET, PBT, PEN |
|---|--|---------------------|

3.2.2.3 Retardéry na bázi anorganických plniv

Anorganické hydroxidy představují více než 50% z látek zpomalujících hoření prodáváných na celém světě. Je to důsledkem jejich nízké ceny vzhledem k antimon-halogenovaným systémům a retardérům hoření na bázi fosforu, jejich nízké toxicity a minimální korozivitu. Kromě jejich retardačních vlastností mohou také přispět ke snížení emisí kouře při spalování polymeru.

Existuje také řada dalších hydroxidů a hydroxy uhličitánů, které jsou stále více používány jako alternativa k retardérům hoření na bázi halogenů a fosforu, protože jsou vnímány jako méně nebezpečné vůči životnímu prostředí [22].

Komerčně využívané retardační plniva by měly vykazovat následující vlastnosti:

- Endotermický rozklad v rozmezí teplot 100 až 300 °C, uvolnění nejméně 25 hm. % vody/oxidu uhličitého (závisí na polymeru, jeho mechanismu dekompozice a jeho vlastnímu odporu vůči spalování).
- Snadná dostupnost a nízká cena.
- Nízká toxicita.
- Dostupnost ve formě částic o malé velikosti s definovanou morfologií a ideálně malým povrchem.
- Nízká úroveň rozpustnosti a vysoká čistota (potenciální nečistoty způsobují předčasnou degradaci polymeru).
- Bezbarvé [22].

Příklady retardérů hoření na bázi anorganických plniv:*- Hydroxid hlinitý:*

Zdaleka nejvíce prodáváný hydroxid používaný jako zpomalovač hoření. Je používán v celé řadě elastomerů, termoplastů, reaktoplastů a pryskyřic zpracovávaných při teplotách pod 200 °C. Při procesu hoření dochází k endotermické reakci (spotřeba cca 1300 kJ/kg), která ochlazuje materiál, dále pak odpaření vody a oxidu uhličitého za zředění hořlavých plynů a vzniku ochranné bariéry z AlO₃ mezi plamenem a polymerem [22].

- Hydroxid hořečnatý:

Vzhledem k vyšší tepelné stabilitě hydroxidu hořečnatého (nad 300 °C) může být použit v polymerech zpracovávaných při vyšších teplotách, včetně polypropylenu (PP) a technických termoplastů. S hydroxidem hlinitým jsou k dispozici v několika formách (rozdělení podle velikosti částic), které mohou kriticky určit jejich vhodnost jako retardéry hoření pro různé polymery [22].

V Tab. 15 je uveden souhrn retardačních plniv, jejich rozsah tepelného rozpadu, entalpie rozpadu a složení odparku.

Tab. 15 Retardéry hoření na bázi anorganických plniv [22]

| Název/vzorec | Teplota rozpadu | Entalpie rozpadu | Složení odparku (%w/w) | | |
|--|-----------------|----------------------|------------------------|------------------|-----------------|
| | °C | kJ/g.10 ³ | Celkové | H ₂ O | CO ₂ |
| Uhličitan hořečnatý trihydrát MgCO ₃ · 3H ₂ O | 70–100 | 1750 | 71 | 39 | 32 |
| Hydroxid hlinitý Al(OH) ₃ | 180–200 | 1300 | 34,5 | 34,5 | 0 |
| Hydromagnezit | 220–240 | 1300 | 57 | 19 | 38 |

| | | | | | |
|--|---------|------|------|------|------|
| $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | | | | | |
| Dawsonit sodný $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ | 240–260 | - | 43 | 12,5 | 30,5 |
| Hydroxid hořečnatý $\text{Mg}(\text{OH})_2$ | 300–320 | 1450 | 31 | 31 | 0 |
| Uhličitan hořečnatý subhydrát $\text{MgO} \cdot \text{CO}_{2(0,96)}\text{H}_2\text{O}_{(0,30)}$ | 340–350 | - | 56 | 9 | 47 |
| Hydroxid vápenatý $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | 430–450 | 1150 | 24 | 24 | 0 |
| Boehmit $\text{AlO}(\text{OH})$ | 340–350 | 560 | 15 | 15 | 0 |
| Fosforečnan hořečnatý oktahydrát $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 140–150 | - | 35,5 | 35,5 | 0 |
| Síran vápenatý dihydrát $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 60–130 | - | 21 | 21 | 0 |

3.2.2.4 Retardéry hoření na bázi boru

Sloučeniny boru jako je borax a kyselina boritá jsou známé retardéry hoření ve výrobcích z celulosy a v různých nátěrech. K retardaci hoření se využívá sloučenin boru od počátku roku 1980. Mezi významné sloučeniny boru patří boritan zinečnatý, pentaboritan amonný, melamin boritan, oxid boritý, bór fosfát a jiné kovové boritany.

Tyto retardéry hoření mají široké spektrum aplikací (multifunkční retardéry hoření). Jejich efekt spočívá v retardaci plamene odbouráváním vody, snižováním množství kouře při hoření, tvorba skelné vrstvy při povrchu (stabilizace materiálu). Kromě toho mají další užitečné vlastnosti jako vyrovnávání pH, inhibici koroze, konzervační schopnosti atd. [23].

V Tab. 16 jsou uvedeny hlavní komerčně využívané retardéry hoření na bázi boru spolu s jejich vlastnostmi a možnými aplikacemi.

Tab. 16 Retardéry hoření na bázi boru [23]

| Název/vzorec | Obsah B ₂ O ₃ | Teplota dehydratace | Použití |
|---|-------------------------------------|------------------------|--|
| | hm. % | °C | |
| Borax pentahydrát Na ₂ O . 2B ₂ O ₃ . 5H ₂ O | 49 | 65 | Dřevo, celulóza, bavlna, povrstvování |
| Borax dekahydrát Na ₂ O . 2B ₂ O ₃ . 10H ₂ O | 37,5 | - 45 | Dřevo, celulóza |
| Kyselina boritá B ₂ O ₃ . 3H ₂ O | 56,6 | 70 | Dřevo, celulóza, bavlna, polymery, povrstvování |
| Oxid boritý B ₂ O ₃ | 98,5 | - | Technické plasty |
| Pentaboritan amonný (NH ₄) ₂ O . 5B ₂ O ₃ . 8H ₂ O | 64,6 | 120 | Epoxidy, uretany, povrst- vování |
| Melamin diboritan | 22 | 130 | Epoxidy, bavlna |

3.2.2.5 Retardéry hoření na bázi křemíku

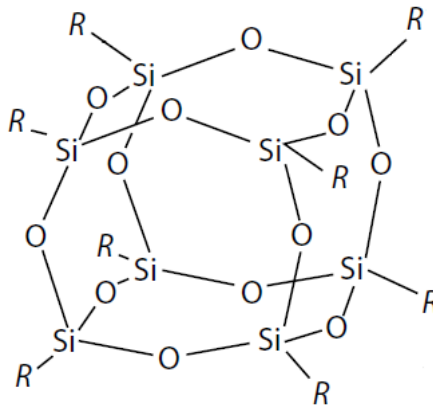
Křemík je jeden z nejvíce využívaných prvků na zemi. Mezi jeho četná využití patří i možnost retardace hoření v polymerních materiálech a to jak aditivní, tak reaktivní formou retardérů. Výzkum posledních let ukázal, že i malé množství specifických sloučenin křemíku dokáže významně ovlivnit retardační schopnosti takto ošetřených materiálů. Mezi tyto sloučeniny přednostně patří silikony, silany, silsesquioxany, oxid křemičitý a silikáty [24].

- *Silikony a silany:*

Silikony jsou skupina syntetických polymerů s obecným vzorcem $(R_mSi(O)_{4-m/2})_n$, kde $m = 1-3$ a $n \geq 2$. Jedna z příčin, proč tyto látky způsobují zpomalení hoření, je akumulace křemičitého popelu na povrchu materiálu. Nejběžnějším příkladem je polydimetylsiloxan (PDMS), ve kterém se opakuje skupina $(CH_3)_2SiO$. Tento polymer nachází využití hlavně v polyuretanu (PUR) [24].

- *Polyhedrální oligomerní silsesquioxany:*

Pojem polyhedrální oligomerní silsesquioxany (POSS) odkazuje na křemíkovou strukturu s empirickým vzorcem $RSiO_{3/2}$, kde R je vodíkový atom nebo uhlíkatá složka, viz Obr. 14. Jedinečnost molekul POSS spočívá v tepelně stabilním křemíko-kyslíkovém skeletu a jejich flexibilním chemickém složení, kdy mohou být ke každému atomu křemíku připojeny různé organické substituenty a tím modelovat různé funkce sloučeniny. Při hoření materiálu ošetřeného POSS vzniká na povrchu vrstva amorfního křemičitanu [24].



Obr. 14 Polyhedrální oligomer silsesquioxan [24]

- *Oxid křemičitý a silikáty:*

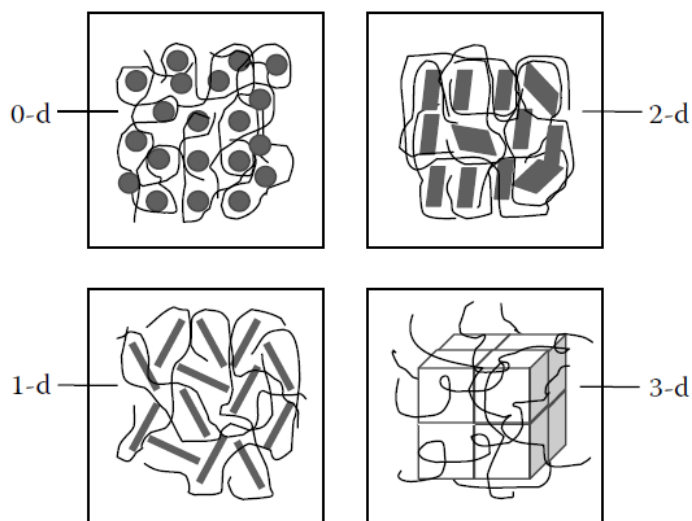
Silikagel kombinovaný s uhličitanem draselným je efektivním retardérem hoření pro celou řadu běžných polymerů, jako jsou polypropylen, nylon, polymethylmetakrylát, poly(vinyl alkohol), celulóza, polystyren a styren-akrylonitril [24].

3.2.2.6 Ostatní retardéry hoření

- *Retardéry hoření na bázi nanočástic:*

Nanočástice používané pro výrobu polymerních nanokompozitů mohou být připraveny z obrovského množství anorganických nanomateriálů, kde se alespoň jeden rozměr daných částic pohybuje v řádech 100 nm. Obecně jsou klasifikovány do čtyř kategorií podle jejich rozměrů, jak je znázorněno na Obr. 15, a to na nanočástice (0-d), nanovlákná (1-d), nanovrstvy (2-d) a nanosítě (3-d).

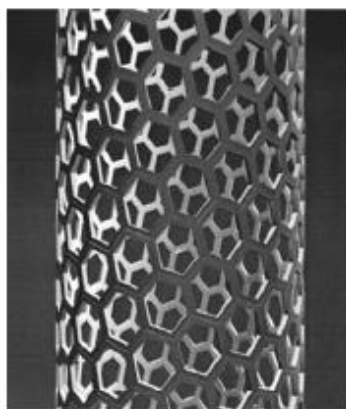
0-d nanočástice mohou být oxidy kovů (např. křemene, titanu, oxidu hlinitého), karbidy kovů a polyhedrální oligomerní silsesquioxany (POSS). 1-d nanovlákná mohou být z uhlíkových nanovláken a uhlíkových nanotrubic (CNT), které mohou dále být jednovrstvé (SWCNT) nebo vícevrstvé (MWCNT) atd. 2-d nanovrstvy zahrnují vrstvené silikáty, vrstvené dvojité hydroxidy (LDH), vrstvené fosfáty zirkonia, vrstvené titaničitany atd. 3-d nanosítě jsou používány jen zřídka [25].



Obr. 15 Kategorie nanočástic [25]

Nanomateriály můžeme dále obecně rozdělit na jíly a uhlíkové nanotrubičky:

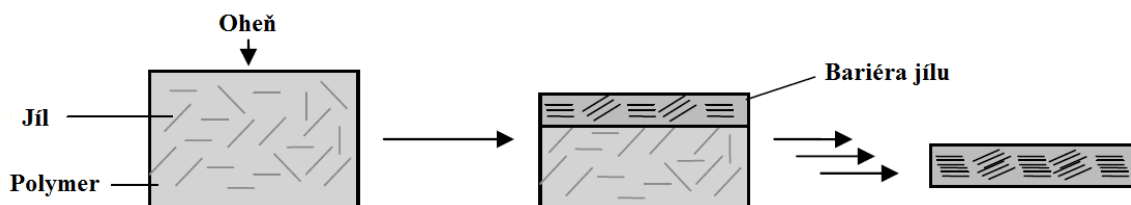
- Přírodní a syntetické jíly jsou široce zkoumané nanoaditiva používané jako re-tardační činidla polymerů založené na technologii nanokompozitů, a to díky jejich unikátním vlastnostem, zejména snadné povrchové úpravy a aplikace v polymerních matricích. Jíly mohou být povahy kationtové nebo aniontové, podle náboje na vrstvě. Mezi nejznámější dva druhy jílu patří montmorillonit (MMT), přirozeně se vyskytující jíl kationtové povahy, který patří do skupiny smektit silikátů a LDH, jíl aniontové povahy, který se vyskytuje přirozeně ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), avšak jeho syntetická forma je v praxi více běžná.
- Uhlíkové nanotrubičky jsou alotropická forma skupiny fullerenů poprvé zaznamenaných v roce 1991. Obr. 16 zobrazuje schematickou ilustraci struktury uhlíkových nanovláken [25].



Obr. 16 Schéma uhlíkového nanovlákná [25]

Mechanismus účinku nanoaditiv na tepelné chování matrice polymerů byl široce zkoumán, přičemž byly předloženy různé výklady, ale úplné porozumění tohoto chování není dosud k dispozici. Vliv nanoaditiv na hořlavost polymerů vykazuje značné rozdíly, což je způsobeno charakterem polymeru a druhu použitého nanomateriálu. Například v případě jílu se předpokládá migrace jílovitých částic na povrch matrice polymeru během hoření. To může být vysvětleno tím, že nanočástice

jílu jsou vytlačovány četnými stoupajícími bublinami produktů rozkladu souvisejícími s konvektivním prouděním taveniny zevnitř vzorku směrem k jeho povrchu, jak je znázorněno na Obr. 17 [25].



Obr. 17 Mechanismus formování bariéry jílu [25]

- *Intumescentní retardační systémy:*

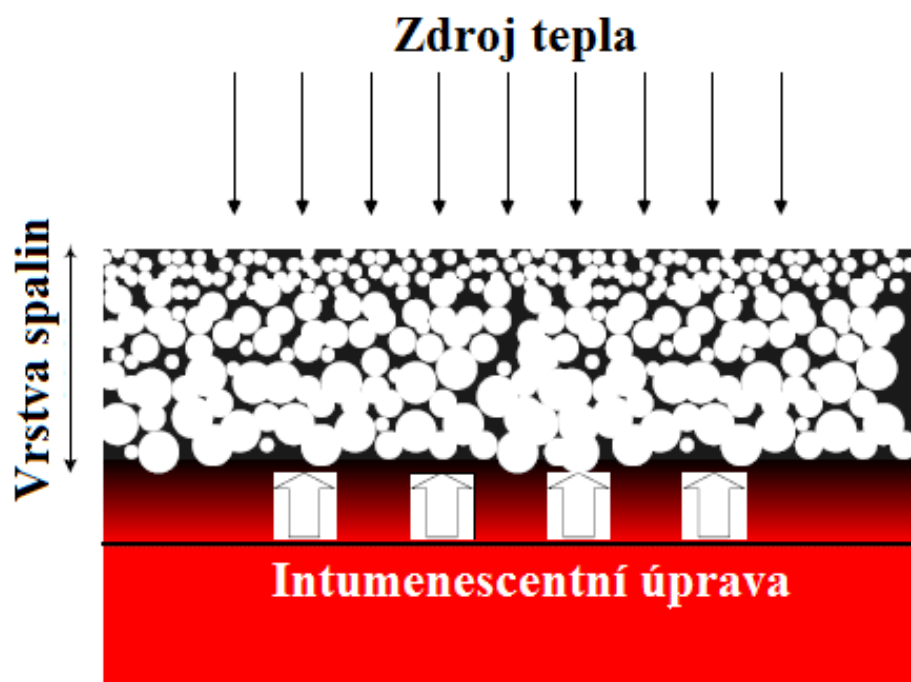
Při zahřátí nad kritickou teplotu začne materiál bobtnat a pak expandovat. Výsledkem tohoto procesu je zpěněná spálená vrstva na povrchu, která chrání materiál proti zpětnému toku tepla a plamenům [26].

V Tab. 17 jsou uvedeny jednotlivé příklady možných komponentů v intumescentních systémech. Dále je pak uvedeno stručné schéma intumescence na Obr. 18.

Tab. 17 Příklady komponentů v intumescentních systémech [26]

| | | |
|----------------|-------------------------------|--|
| Zdroj kyselina | Anorganické kyseliny | Fosforečná, sírová, boritá |
| | Amonné soli | Fosfáty, polyfosfáty, boritany, polyboritany, sulfáty, halogenidy |
| | Fosforečnany aminů nebo amidů | Produkty močoviny nebo guanidylu, močovina s kyselinou fosforečnou, melamin fosfát |
| | Organofosforové sloučeniny | Trikresyl fosfát, alkyl fosfát, haloalkyl fosfát |

| | |
|----------------------|--|
| Karbonizační činidlo | Škrob, dextrin, sorbitol, mannitol, monomer, dimer, trimer pentaerythritolu, fenol formaldehydové pryskyřice, methyol melamin, polymery vytvářející nehořlavou vrstvu spalin (PA, nanokompozity) |
| Nadouvadla | Močovina, močovino formaldehydové pryskyřice, dicyandiamid, melamin |



Obr. 18 Schéma retardace na bázi intumescentního systému [11]

ZÁVĚR

V této bakalářské práci jsem se obecně zabýval retardéry hoření, jejich vlastnostmi a případným využitím. Se studiem retardérů hoření pak úzce souvisí hodnocení jejich efektivity neboli zkoušky hořlavosti.

Nejprve bylo nutno nastínit základní definice, schémata a pojmy týkající se samotného procesu hoření polymerních materiálů, jako jsou teploty vznícení/vzplanutí, dekompozice/degradace a hlavně hořlavost materiálu, která úzce souvisí s limitním kyslíkovým číslem. Jedná se o normalizovanou zkoušku hořlavosti metodou limitního kyslíkového čísla, kdy tato metoda definuje procento kyslíku ve směsi s dusíkem, při kterém ještě daný materiál hoří. Z její hodnoty můžeme odhadnout, jak se bude daný materiál chovat při situaci reálného požáru. Je ovšem nutno podotknout, že pro podrobnější určení požárních charakteristik je zapotřebí více různých zkoušek, které právě testují chování materiálu při hoření. Jednou z dalších možných základních zkoušek tohoto typu je zkouška plamenem o výkonu 50 W, kdy se materiál testuje při vodorovné a svislé poloze. Výstup hodnocení materiálu z těchto zkoušek jsou stupně hořlavosti, které opět napomáhají definovat jeho hořlavost a efektivitu použitých retardačních systémů.

V další kapitole jsem se zaměřil na retardéry hoření, které můžeme rozdělit podle jejich začlenění do polymerní matrice na aditivní a reaktivní. Dále je pak lze rozdělit dle jejich chemického složení. Retardéry na bázi halogenů jako je chlor a brom jsou zdaleka nejúčinnější, co se týče retardace hoření, kdy ke zpomalování hoření dochází v plynné fázi. Navíc lze jejich účinnost posílit synergickým efektem s oxidem antimonitým. Ačkoliv jsou tyto retardéry velmi účinné, jejich dopad na životní prostředí (perzistence) a zdraví člověka je značný, proto je již celá řada těchto sloučenin na bázi halogenů zakázána (např. PCB). Retardéry na bázi fosforu jsou další skupinou, která svým retardačním mechanismem zasahuje do plynné fáze hoření. Mezi nejčteněji používané retardéry se pak řadí retardéry na bázi anorganických plniv (např. hydroxid hlinitý a hydroxid hořečnatý). Jejich výhody spočívají v jejich bezpečnosti vůči životnímu prostředí, snadné dostupnosti a nízké ceně. Mechanismus retardace probíhá hned třemi cestami, a to ochlazením materiálu endotermickou reakcí retardéru, odpařením vody a oxidu uhličitého a formováním bariérové vrstvy. Retardéry na bázi boru, křemíku, nanomateriálů a intumescentní retardační systémy obvykle tvoří při povrchu ochrannou bariéru. Do budoucnosti se jeví jako efektivní kombinovat více retardérů pro zvýšení retardačního efektu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ČSN 64 0149. *Stanovení vznětlivosti materiálů*. Praha : Český normalizační institut, 1977. 8 s.
- [2] ČSN ISO 8421-1 . *Požární ochrana - Slovník - Část 1: Obecné termíny a jevy požárů*. Praha : Český normalizační institut, 1996. 20 s.
- [3] MORGAN, Alexander B.; WILKIE, Chlarel A. *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Second edition. Boca Raton, Fla : CRC Press, 2010. An introduction to Polymeric Flame Retardancy, Its role in Materials Science, and the Current State od the Field, 853 s. ISBN 1420083996.
- [4] CHARVÁTOVÁ, Hana; JANÁČOVÁ, Dagmar; KOLOMAZNÍK, Karel. *Termofyzikální vlastnosti vybraných látek*. Zlín : Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2009. 122 s. ISBN 978-80-7318-787-3.
- [5] PRICE, Dennis; ANTHONY, Geoffrey; CARTY, Peter. *Fire retardant materials*. Boca Raton, Fla : CRC Press, 2001. Introduction: polymer combustion, condensed phase pyrolysis and smoke formation, 444 s. Dostupné z WWW: <<http://www.knovel.com/knovel2/Toc.jsp?BookID=808>>. ISBN 0-8493-3883-2.
- [6] PRICE, Dennis; HORROCKS, Richard A. *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Second edition. Boca Raton, Fla : CRC Press, 2010. Polymer Degradation and the Matching of FR Chemistry to Degradation, 853 s. ISBN 1420083996.
- [7] ČSN EN ISO 4589-1. *Plasty - Stanovení hořlavosti metodou kyslíkového čísla - Část 1: Návod k aplikaci zkoušek*. Praha : Český normalizační institut, 2000. 11 s.
- [8] Zeus inc [online]. 2005 [cit. 2011-05-26]. Flammability of Polymers. Dostupné z WWW: <http://www.zeusinc.com/UserFiles/zeusinc/Documents/Zeus_Flammability.pdf>.
- [9] ČSN ISO 4589-2. *Plasty - Stanovení hořlavosti metodou kyslíkového čísla - Část 2: Zkouška při teplotě okolí*. Praha : Český normalizační institut, 1998. 26 s.
- [10] ČSN EN 60695-11-10. *Zkoušení požárního nebezpečí - Část 11-10: Zkoušky plamenem - zkouška plamenem o výkonu 50 W při vodorovné a při svislé poloze vzorku*. Praha : Český normalizační institut, 2000. 26 s.
- [11] POSNER, Stefan; ROOS, Sandra; OLSSON, Elisabeth. *UNECE* [online]. 2010 [cit. 2011-05-12]. Exploration of management options for HBCD. Dostupné z

WWW:

<http://www.unece.org/env/lrtap/TaskForce/popsxg/2010/Updated%20documentns_June2010/Exploration%20of%20management%20options%20for%20HBCD.pdf>.

- [12] HULL, Richard T.; STEC, Anna A. *Fire Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms*. Cambridge : RCS Publishing, 2009. Polymers and Fire, 456 s. ISBN 978-0-85404-149-7.
- [13] BOCCHINI, Sergio; CAMINO, Giovanni. *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Second edition. Boca Raton, Fla : CRC Press, 2010. Halogen-Containing Flame Retardants, 853 s. ISBN 1420083996.
- [14] *Chemindustry* [online]. 1999 [cit. 2011-05-18]. Dioxin, CAS Number: 9014-42-0. Dostupné z WWW: <<http://www.chemindustry.com/chemicals/887507.html>>.
- [15] *Irz.cenia.cz* [online]. 2001 [cit. 2011-05-18]. Polychlorované bifenyly (PCB). Dostupné z WWW: <<http://www.irz.cz/node/87>>.
- [16] JOSEPH, Paul; EBDON, John R. *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Second edition. Boca Raton, Fla : CRC Press, 2010. Phosphorus-Based Flame Retardants, 853 s. ISBN 1420083996.
- [17] Phosphorus. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 30 July 2001, last modified on 17 May 2011 [cit. 2011-05-18]. Dostupné z WWW: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Phosphorus>>.
- [18] *Specialchem* [online]. 2000 [cit. 2011-05-19]. Melamine derivatives - Flame Retardant Center - Melamine Compounds. Dostupné z WWW: <<http://www.specialchem4polymers.com/tc/melamine-flame-retardants/index.aspx?id=4004>>.
- [19] Triethyl phosphate. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 7 October 2005, last modified on 22 April 2011 [cit. 2011-05-19]. Dostupné z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Triethyl_phosphate>.
- [20] Dimethyl methylphosphonate. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 14 November 2005, last modified on 14 December 2010 [cit. 2011-05-19]. Dostupné z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Dimethyl_methylphosphonate>.

- [21] *Chemical Book* [online]. 2008 [cit. 2011-05-19]. Tris(2-chloroethyl) phosphate CAS 115-96-8. Dostupné z WWW: <http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB4731557_EN.htm>.
- [22] HORNSBY, Peter. *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Second edition. Boca Raton, Fla : CRC Press, 2010. Fire-Retardant Fillers, 853 s. ISBN 1420083996.
- [23] SHEN, Kelvin K.; KOCHESFAHANI, Saied H.; JOUFFRET, Frederic. *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Second edition. Boca Raton, Fla : CRC Press, 2010. Boron-Based Flame Retardants and Flame Retardancy, 853 s. ISBN 1420083996.
- [24] AWAD, Walid H. *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Second edition. Boca Raton, Fla : CRC Press, 2010. Recent Developments in Silicon-Based Flame Retardants, 853 s. ISBN 1420083996.
- [25] JIANG, David D. *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Second edition. Boca Raton, Fla : CRC Press, 2010. Polymer Nanocomposites, 853 s. ISBN 1420083996.
- [26] BOURBIGOT, Serge; DUQUESNE, Sophie. *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Second edition. Boca Raton, Fla : CRC Press, 2010. Intumescence-Based Fire Retardants, 853 s. ISBN 1420083996.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

| | |
|--------------|--|
| ABS | Akrylonitril-butadien-styren |
| CNT | Uhlíkové nanotrubičky |
| ΔH_c | Spalné teplo |
| DOPO | 9,10-dihydro-9-oxa-10-fosfafenantrenyl-10-oxid |
| HBCD | Hexabromocyklododekan |
| HIPS | Houževnatý polystyren |
| LDPE | Nízkohustotní polyetylen |
| LDH | Vrstvené dvojité hydroxidy |
| LKČ | Limitní kyslíkové číslo |
| MMT | Montmorillonit |
| MWCNT | Vícevrstvé uhlíkové nanotrubičky |
| PA | Polyamid |
| PBB | Polybromované bifenily |
| PBDE | Polybromované difenil étery |
| PBT | Poly(butylen tereftalát) |
| PC | Polykarbonát |
| PCB | Polychlorované bifenily |
| PDMS | Polydimethylsiloxan |
| PE | Polyetylen |
| PET | Poly(ethylen tereftalát) |
| PEN | Polyethylen naftalát |
| PEO | Polyethylen oxid |
| PIB | Polyisobutylene |
| PMMA | Polymethylmetakrylát |

| | |
|-------|-------------------------------------|
| POM | Polyoxymetylen |
| POSS | Polyhedrální oligomer silsesquioxan |
| PP | Polypropylen |
| PS | Polystyren |
| PTFE | Polytetrafluoroethylen |
| PUR | Polyuretan |
| PVC | Poly(vinyl chlorid) |
| SAN | Styren-akrylo-nitril |
| SWCNT | Jednovrstvé uhlíkové nanotrubičky |
| TBBPA | Tetrabromobisfenol A |
| XPS | Vytlačovaný pěnový polystyren |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|---|----|
| Obr. 1 Jednoduché zobrazení cyklu hoření polymerů [5]..... | 14 |
| Obr. 2 Vznik volných radikálů při spalování etanu [5] | 15 |
| Obr. 3 Schematická reprezentace šíření plamene [5] | 17 |
| Obr. 4 Schéma zkoušky hořlavosti vzorku ve vodorovné poloze [8]..... | 21 |
| Obr. 5 Schéma zkoušky hořlavosti vzorku ve svislé poloze [8]..... | 23 |
| Obr. 6 Struktura dioxinu [14] | 34 |
| Obr. 7 Struktura PCB [13] | 35 |
| Obr. 8 Krystalová struktura červeného fosforu [17]..... | 36 |
| Obr. 9 Melamin pyrofosfát [18]..... | 37 |
| Obr. 10 Triethylfosfát [19] a dimethyl methylfosfonát [20]..... | 38 |
| Obr. 11 Tris(2-chloroethyl)fosfát [21] a 1,3-dichloro-2-propanol fosfát [16]..... | 39 |
| Obr. 12 Cyklický fosfonát oligomer (nahore) a tetrakis(2-chloroethyl) ethylenoxy- ethylendifosfát (dole) [16]..... | 39 |
| Obr. 13 Fosfin oxid [16] | 40 |
| Obr. 14 Polyhedrální oligomer silsesquioxan [24] | 45 |
| Obr. 15 Kategorie nanočástic [25]..... | 46 |
| Obr. 16 Schéma uhlíkového nanovlákná [25] | 47 |
| Obr. 17 Mechanismus formování bariéry jílu [25] | 48 |
| Obr. 18 Schéma retardace na bázi intumescentního systému [11] | 49 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|---|----|
| Tab. 1 Stupně hořlavosti vybraných polymerů [4] | 12 |
| Tab. 2 Teploty vzplanutí a teploty rozpadu společně se spalným teplem některých běžných termoplastických polymerů a celulosy [5] | 13 |
| Tab. 3 Disociační energie některých kovalentních vazeb [5] | 15 |
| Tab. 4 Faktory ovlivňující tepelnou stabilitu polymeru [6] | 16 |
| Tab. 5 LKČ některých běžných polymerů [8] | 18 |
| Tab. 6 Rozměry zkušebních těles [9] | 19 |
| Tab. 7 Tabulka stupňů hořlavosti pro zkoušku hořlavosti ve svislé poloze vzorku [10] | 23 |
| Tab. 8 Hexabromocyklododekan [13] | 29 |
| Tab. 9 Brómovaný polystyren [13] | 29 |
| Tab. 10 Tetrabromobisfenol A [13] | 30 |
| Tab. 11 Poly(pentabromobenzyl akrylát) [13] | 31 |
| Tab. 12 Dekabromodifenyl éter [13] | 32 |
| Tab. 13 Pentabromodifenyl éter [13] | 33 |
| Tab. 14 Reaktivní retardéry na bázi fosforu [16] | 40 |
| Tab. 15 Retardéry hoření na bázi anorganických plniv [22] | 42 |
| Tab. 16 Retardéry hoření na bázi boru [23] | 44 |
| Tab. 17 Příklady komponentů v intumescentních systémech [26] | 48 |