

# **Charakterizace hořlavosti polymerních směsí s přídavkem retardéru hoření na bázi křemíku**

Bc. Michaela Lišková

---

Diplomová práce  
2021

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2020/2021

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	<b>Bc. Michaela Lišková</b>
Osobní číslo:	<b>T19488</b>
Studijní program:	<b>N0722A130001 Inženýrství polymerů</b>
Studijní obor:	<b>Inženýrství polymerů</b>
Forma studia:	<b>Prezenční</b>
Téma práce:	<b>Charakterizace hořlavosti polymerních směsí s přídavkem retardéru hoření na bázi křemíku</b>

### Zásady pro vypracování

Cílem práce je příprava a charakterizace polymerních směsí s retardéry hoření na bázi křemíku. Retardační systém bude kombinován minimálně ze dvou složek, kterými jsou hydroxid hořečnatý a retardér na bázi křemíku s cílem snížení plnění při zachování stejných nebo lepších vlastností hořlavosti systému. Testy hořlavosti se budou charakterizovat pomocí normy ISO 5660-1.

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

**Seznam doporučené literatury:**

MORGAN, A., B., WILKIE CH., A. The Non-halogenated Flame Retardant Handbook. John Wiley & Sons, 2014, 400. ISBN 978-1-118-93920-8

TROITZSCH, J. Plastics Flammability Handbook. Munich: Hanser Publishers, 2004, 748 pages, ISBN 3-446-21308-2.

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

Datum zadání diplomové práce: **1. února 2021**  
Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2021**

L.S.

---

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

---

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

Ve Zlíně dne 1. dubna 2021

## **PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE**

Beru na vědomí, že:

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

### **Prohlašuji,**

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

Ve Zlíně dne: 12. 5. 2021

Jméno a příjmení studenta: Michaela Lišková

.....  
podpis studenta

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce se zabývá charakterizací hořlavosti kompozitu polypropylenu s hydroxidem hořečnatým s přidavkem třetí složky na křemíkové bázi. V teoretické části práce jsou shrnuty obecné informace o procesu hoření polymerů, principech a typech retardérů hoření, testech hořlavosti a vlivu modifikace retardérů hoření na výsledné vlastnosti kompozitu. Diskutovány jsou zejména retardéry hoření obsahující křemík a test hořlavosti pomocí kónického kalorimetru. Praktická část se věnovala samotné přípravě kompozitů a jejich následné charakterizaci pomocí kónického kalorimetru, termogravimetrické analýzy, elektronové mikroskopie, prvkové analýzy a reologických vlastností. Experimenty prokázaly, že pomocí modifikace povrchu hydroxidu hořečnatého silany je možné dosáhnout stejných či dokonce lepších vlastností kompozitů při nižším plnění.

Klíčová slova: polypropylen, hydroxid hořečnatý, silany, silanizace, polysiloxan, kónický kalorimetr

## **ABSTRACT**

This diploma thesis is focused on characterization of flammability of polypropylene and magnesium hydroxide composite with silicon-based additive. The theoretical study summarizes general information about polymer burning, types of flame retardants and their flame retardant mechanisms, flammability tests and influence of flame retardant modifications on final properties of composites. Mainly silicon-based flame retardants and cone calorimeter flammability test are discussed. The experimental part describes the preparation of composites themselves and their characterization using a cone calorimeter, thermo-gravimetric analysis, electron microscopy as well as element analysis and study of their rheological properties. Experiments showed that surface modifications of magnesium hydroxide by silanes may result in same or even better material properties of composites, while decreasing the content of flame retardant.

Keywords: polypropylene, magnesium hydroxide, silanes, silanization, polysiloxane, cone calorimeter

Chtěla bych poděkovat především svému vedoucímu práce Ing. Tomáši Plachému, Ph.D., za spousty cenných rad, odborné vedení a čas, který mi věnoval. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Pavlu Bažantovi, Ph.D., za ukázkou, jak mít pozitivní přístup za každé situace. Díky si také zaslouží má rodina a přítel, kteří mě po celou dobu studia podporovali.

„Opravdová moudrost je v poznání vlastní nevědomosti.“

Sókratés

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

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>10</b>
<b>1 PROCES HOŘENÍ</b> .....	<b>11</b>
1.1    DEGRADACE POLYMERŮ.....	12
1.2    PRODUKTY SPALOVÁNÍ .....	13
<b>2 RETARDÉRY HOŘENÍ</b> .....	<b>14</b>
2.1    PRINCIP RETARDÉRŮ HOŘENÍ.....	14
2.2    RETARDÉRY HOŘENÍ NA BÁZI KŘEMÍKU .....	16
2.2.1    Silikonové polymery .....	16
2.2.2    Polyhedrální oligomerní silsesquixany .....	19
2.2.3    Oxid křemičitý (silika) .....	20
2.2.4    Silany.....	21
2.2.5    Fylosilikáty.....	21
2.3    DALŠÍ TYPY RETARDÉRŮ HOŘENÍ .....	23
2.3.1    Anorganické retardéry hoření.....	23
2.3.2    Halogenové retardéry hoření.....	23
2.3.3    Retardéry hoření na bázi fosforu.....	24
2.3.4    Retardéry hoření na bázi dusíku.....	24
<b>3 TEST HOŘLAVOSTI</b> .....	<b>25</b>
3.1    NEBEZPEČÍ POŽÁRU.....	25
3.2    ZKOUŠKY HOŘLAVOSTI MATERIÁLU .....	25
3.2.1    Limitní kyslíkové číslo.....	26
3.2.2    Test UL – 94.....	27
3.2.3    Kónický kalorimetr .....	28
<b>4 MODIFIKACE ČÁSTIC A JEJICH VLIV NA VLASTNOSTI KOMPOZITU</b> .....	<b>32</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>36</b>
<b>5 MOTIVACE A CÍL PRÁCE</b> .....	<b>37</b>
<b>6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>38</b>
6.1    POUŽITÉ MATERIÁLY .....	38
6.1.1    Matrice .....	38
6.1.2    Retardéry hoření.....	38
6.1.3    Modifikátory povrchu .....	39
6.2    MODIFIKACE ČÁSTIC .....	40
6.2.1    Postup přípravy .....	40
6.3    PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ .....	42
6.4    CHARAKTERIZACE POMOCÍ KÓNICKÉHO KALORIMETRU .....	43

6.5	CHARAKTERIZACE POMOCÍ SEM A EDX .....	44
6.5.1	Popis metody .....	44
6.5.2	Postup vlastní analýzy .....	44
6.6	CHARAKTERIZACE POMOCÍ TGA.....	46
6.6.1	Popis metody .....	46
6.6.2	Postup vlastního měření .....	47
6.7	CHARAKTERIZACE REOLOGICKÝCH VLASTNOSTÍ.....	48
6.7.1	Popis metody .....	48
6.7.2	Postup vlastního měření .....	49
<b>7</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>51</b>
7.1	NAMĚŘENÉ HODNOTY NA KÓNICKÉM KALORIMETRU .....	51
7.2	NAMĚŘENÉ HODNOTY NA SEM A EDX.....	56
7.2.1	SEM.....	56
7.2.2	EDX.....	59
7.3	VÝSLEDKY TGA ANALÝZY .....	60
7.4	VÝSLEDKY REOLOGICKÉ ANALÝZY .....	63
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>65</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>67</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>72</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>74</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>76</b>



## ÚVOD

Plasty se v posledních letech velmi hojně využívají ve většině odvětví průmyslu. Díky jejich rozmanitým vlastnostem, zpracovatelnosti a příznivé ceně nahrazují materiály jako je kov, dřevo, papír aj. Pro určité aplikace (kabely, automobily, sedadla dopravních prostředků aj.) však není většina plastů díky své vysoké hořlavosti nejvhodnějším materiálem a je třeba do nich přidávat retardéry hoření, které se stávají stěžejní součástí vývoje a aplikace nových materiálů. Existuje celá řada retardérů hoření, dělených například dle jejich složení nebo mechanismu působení. Od spousty z nich se díky zpřísnujícím se legislativám začíná upouštět a hledají se nové alternativy, které nemají negativní dopad na životní prostředí či zdraví člověka.

Mezi levné, snadno dostupné, účinné a zdravotně nezávadné retardéry hoření se dají zařadit například některé z hydroxidů, z nichž se nejčastěji využívá hydroxid hlinitý a hydroxid hořečnatý. Retardační princip u obou hydroxidů je podobný, avšak hydroxid hlinitý není stabilní při vysokých teplotách a proto je pro polymery s teplotou zpracování nad 200 °C vhodnější hydroxid hořečnatý. Nevýhodou retardérů hoření na bázi hydroxidu je však jejich vysoká povrchová energie a silná hydrofilita, způsobující špatnou kompatibilitu s nepolárními polyolefiny. Nanočástice hydroxidu hořečnatého jsou v polymerní matrici náchylné k aglomeraci a je obtížné vytvářet homogenní a dobře stabilizované kompozity. Za účelem vylepšení kompatibility mezi částicemi a polymerní matricí a zajištění dobré dispergace a distribuce částic v kompozitu je vhodné povrch hydroxidu hořečnatého modifikovat pomocí vazebných činidel (titanáty, silany). Bylo prokázáno, že povrchová úprava hydroxidu hořečnatého pomocí silanů vede ke snížení povrchové energie, snížení aglomerace a zvýšení kompatibility částic s polymerní matricí, což vede ke zvýšení odolnosti kompozitu proti hoření a zvýšení jeho mechanických vlastností.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 PROCES HOŘENÍ

Hoření je exotermní oxidační proces, při kterém u polymerů dochází k rozpadu makromolekulárních řetězců na nižší oligomery až nízkomolekulární těkavé látky.

Při vystavení dostatečnému teplu se polymery postupně rozkládají a vytvářejí hořlavé plyny, které reagují s kyslíkem v okolním vzduchu, což může vést k následnému vznícení. Když je teplota dostatečně vysoká pro samovznícení, dojde k zapálení buď impulzivně, nebo v bodě vzplanutí. Při spalování se uvolňuje teplo, z něhož část se přenáší na substrát a tím dochází k podpoře dalšího rozkladu. Pokud vzniká dostatek tepla k udržení rychlosti rozkladu polymeru a zároveň koncentrace těkavých látek zůstává v mezích hořlavosti, vytvoří se soběstačný spalovací cyklus. [1, 2]

Molekulární struktura polymeru a jeho prvkové složení určují, zda jsou během termického rozkladu termodynamicky upřednostňovány reakce rekombinace (tvorba zuhelnatěných zbytků) nebo štěpení vazby (tvorba plynu). [3]

### Trojúhelník hoření

Spalování plastů je proces, který zahrnuje mnoho kroků a je v zásadě iniciován tepelným zdrojem, který zahájí rozklad polymeru. K udržení ohně jsou zapotřebí tři faktory (*Obr. 1*):

- teplo (iniciační zdroj hoření – jiskra, plamen či jiné zdroje tepelné energie),
- palivo (hořlavá látka v pevném, kapalném či plynném skupenství, která za specifických podmínek reaguje s kyslíkem a přispívá tak ke vzniku požáru).
- kyslík (oxidační činidlo nutné k hoření). [1, 4]



Obrázek 1: Požární trojúhelník [4]

Zdroj tepla zvyšuje teplotu polymeru, což závisí na síle zdroje tepla a vlastnostech materiálu. Toto zvýšení teploty podporuje pyrolýzu a tvorbu těkavých látek s nízkou molekulovou hmotností. Když se těkavé látky smísí s kyslíkem a koncentrace dosáhne kritické úrovně, plynný produkt (tj. směs paliv) se vznítí a výsledný plamen se stane zdrojem tepla pro udržení rozkladu polymeru. [1, 4]

Aby se zamezilo hoření materiálu, je třeba odstranit jeden (nebo několik) faktorů z trojúhelníku hoření. K prolomení tohoto trojúhelníku je k dispozici několik technik, uvedených v kapitole 2.1 *Princip retardérů hoření*.

## 1.1 Degradace polymerů

Polymery při spalování produkují stejně jako kapalná paliva těkavé látky, které hoří v plynné fázi. Tvorba těchto těkavých látek je však mnohem složitější, protože zahrnuje tepelný rozklad pevné látky. Některé polymery vytvářejí na exponovaném povrchu porézní vrstvu uhlíku, což zpomaluje rychlost pyrolýzy s postupem hoření. Polyolefiny při hoření netvoří zuhelnatělé zbytky a mají povrchovou teplotu téměř konstantní, podobně jako hořící kapaliny. Degradace je také ovlivněna konstitucí makromolekul polymeru, tedy zda je řetězec lineární, rozvětvený, nebo zesíťovaný. [5]

Čisté polymerní materiály degradují jedním nebo více způsoby z následujících procesů [2]:

### Štěpení na konci řetězce:

- jednotlivé monomerní jednotky se postupně odtrhávají z konce řetězce,
- typické pro polymethylmethakrylát (PMMA), polytetrafluorethylen (PTFE),
- produktem je 90% až 100% monomer.

### Náhodné štěpení řetězce:

- ke štěpení dochází na náhodných místech podél polymerního řetězce,
- typické pro polypropylen (PP), polyethylen (PE), polystyren (PS),
- produktem monomery a oligomery.

### Odizolování řetězce:

- atomy nebo skupiny, které nejsou součástí hlavního řetězce polymeru, jsou odštěpeny,
- typické pro polyvinylalkohol (PVA),

- produktem malé molekuly (např. voda) a degradační produkty (spáleniny).

#### Síťování:

- vytvoření vazeb mezi polymerními řetězci,
- typické pro polyakrylonitril (PAN),
- produktem velké množství degradačních produktů a malé množství těkavých produktů.

## 1.2 Produkty spalování

Polymery při hoření generují kouř a částice, což snižuje intenzitu procházejícího světla. Vzdálenost, na kterou lze vidět skrz tuto kouřovou vrstvu, je přímo úměrná koncentraci částic v kouři. [5]

Při hoření jsou také generovány toxické produkty, zejména v plynné formě. Toxické plyny dělíme na dva základní typy:

- narkotické plyny: např. oxid uhelnatý (CO) a kyanovodík (HCN),
- dráždivé plyny: např. chlorovodík (HCl) a bromovodík (HBr). [5, 6]

Narkotické plyny jsou absorbovány v krevním řečišti a snižují příjem kyslíku, což může vést ke ztrátě vědomí a smrti. Dráždivé plyny způsobují během vystavení jejich účinkům dýchací potíže a nepřímo přispívají ke ztrátě kapacity plic a smrtelnosti. Zánět dýchacích cest může mít za následek smrt během několika dnů nebo dokonce týdnů po požáru. Kyselé plyny mohou také způsobit korozní poškození konstrukční oceli a elektronických zařízení. [5, 6]

## 2 RETARDÉRY HOŘENÍ

Syntetické polymery jsou nedílnou součástí dnešního života. Rychle nahrazují tradičnější materiály, jako jsou kovy, keramika, přírodní polymery, dřevo, bavlna atd. Slabou stránkou syntetických polymerních materiálů, ve srovnání s jinými materiály, je však jejich vysoká hořlavost. Většina konečných produktů obsahujících polymery (např. kabely, koberce, automobily atd.) tedy musí mít uspokojivou míru požární odolnosti, aby byla zajištěna veřejná bezpečnost při požárech. [1, 7]

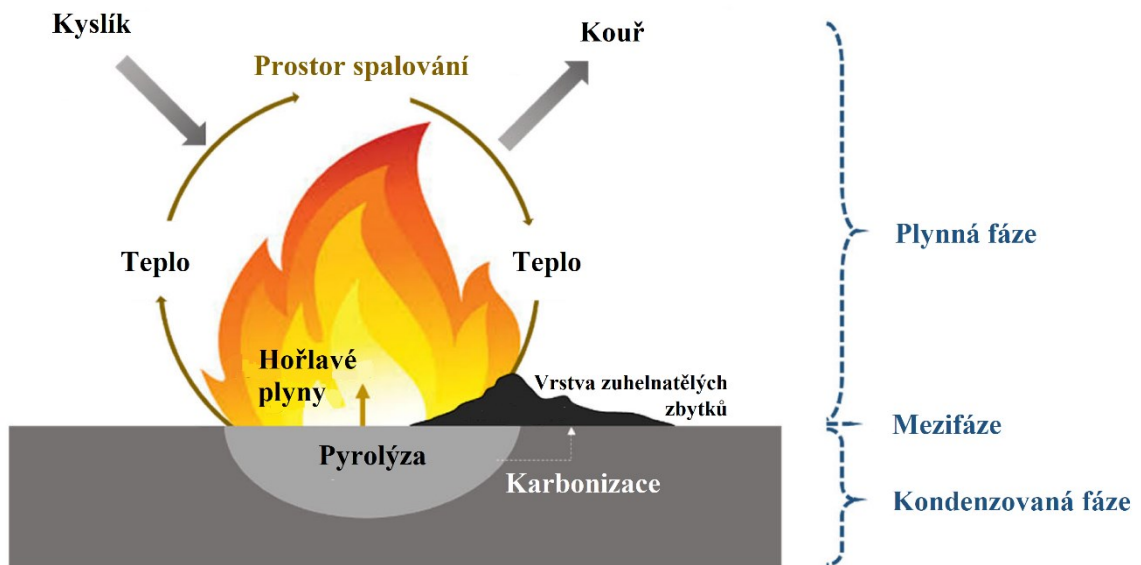
Existuje celá řada retardérů hoření, které jsou pro danou aplikaci voleny na základě ceny, materiálního složení atd. S ohledem na zpřísnující se legislativu a bezpečnost je odstupováno od celé řady retardérů hoření, např. od retardéru obsahujících halogeny, těžké látky, či nanočástice. V literární rešerši je proto hlavní část věnována látkám s obsahem křemíku, které je možné využít k potlačení hořlavosti u polymerů. Doplňkově jsou pak následně zmíněny i další stávající využívané retardéry hoření. [8]

### 2.1 Princip retardérů hoření

Retardéry hoření fungují na různých principech a obvykle se dělí do dvou tříd: aditivní (nereaktivní) a reaktivní typy. Aditivní typy se dále dělí na organické a anorganické retardéry hoření a jsou fyzikálním způsobem včleněny do matrice polymeru. Působí při vysokých teplotách, tj. tam, kde začíná spalování, a nejsou chemicky vázány s polymerem. Zpomalovače hoření reaktivního typu se chemicky začleňují do polymerních řetězců během polymerace nebo v post-polymeračním procesu. [1, 4]

Dle fáze, ve které dochází vlivem daného retardéru hoření k potlačování hořlavosti, lze definovat 3 fáze (viz *Obr. 2*):

- plynnou fází,
- mezifází,
- kondenzovanou fází. [1]



Obrázek 2: Spalovací cyklus se znázorněním fází, v kterých může dojít k potlačení hořlavosti [1]

### Retardéry hoření v plynné fázi

Mezi nereaktivní typy mohou být zařazeny retardéry hoření uvolňující při degradaci velký objem nehořlavých plynů. Koncentrace kyslíku a hořlavých spalin se tím sníží a systém se dostane pod mez hořlavosti. Je to typické například pro retardéry hoření na bázi halogenu. [2, 9]

Typy retardérů přímo reagující v plynné fázi s ostatními plyny fungují na principu inhibice  $\cdot\text{OH}$  a  $\cdot\text{H}$  radikálů. Během rozkladu produkují velké množství nehořlavých těkavých látek, které reagují s kyslíkem a zmíněnými radikály, čímž zpomalují proces hoření. Jako inhibitory mohou působit například oxidy kovů, radikály halogenu nebo deriváty fosforu. [9]

### Retardéry hoření v mezifázi

Retardéry hoření fungující v mezifázi patří nejčastěji mezi aditivní typy. Principem retardace je vytvoření ochranné vrstvy na povrchu kondenzované fáze, která zabraňuje toku pyrolytických plynů vznikajících při degradaci polymeru do okolí. Ochranná vrstva zároveň zamezuje průniku kyslíku k povrchu polymeru a vytváří tepelnou izolaci mezi polymerním materiálem a plynnou fází. Během spalování se stabilita zuhelnatělé vrstvy zvyšuje díky rozkládajícímu se polymeru. [1]

Na tomto principu fungují například retardéry hoření na bázi fosforu či bóru (tvorba skelné vrstvy na povrchu). [2]

### **Retardéry hoření v kondenzované fázi**

Retardéry hoření fungující v kondenzované fázi mohou být jak reaktivní, tak nereaktivní (aditivní). Mezi aditivní typy patří například retardéry hoření, které při svém rozkladu spotřebovávají teplo (endotermní reakce). Díky odebrání tepla dochází k ochlazení materiálu, čímž se sníží teplota systému a výrazně zpomaluje proces hoření. Tímto způsobem funguje například hydroxid hlinitý, při jehož rozkladu se navíc uvolňuje vodní pára, která ochlazuje materiál. Další retardéry hoření působící v kondenzované fázi mohou chemicky interagovat s polymerem při zvýšené teplotě. Těchto retardérů se přidává do systému velké množství. Katalytická reakce mezi nimi umožňuje rozklad polymeru při teplotách nižších, než je teplota pyrolytického rozkladu. [9, 10]

## **2.2 Retardéry hoření na bázi křemíku**

### **2.2.1 Silikonové polymery**

Silikonové materiály se komerčně vyrábějí od začátku 40. let. Dominantním polymerem v silikonovém průmyslu je polydimethylsiloxan (PDMS). Hlavní strukturní prvky polysiloxanů mají přímý nebo nepřímý vliv na jejich stabilitu při zvýšených teplotách:

- inherentní pevnost siloxanové (Si – O – Si) vazby,
- výrazná flexibilita segmentů – [Si – O]<sub>x</sub> – řetězce,
- entropicky vyšší stabilita proti tepelné degradaci u nízkomolekulárních cyklických siloxanů, ve srovnání s jejich vysokomolekulárními lineárními protějšky. [7, 11]

Silikonové polymery mají poměrně nízkou rychlost uvolňování tepla (HRR), minimální citlivost na vnější tepelný tok a uvolňují malé množství oxidu uhelnatého. HRR pro většinu silikonů spadá do rozmezí 60 – 150 kW m<sup>-2</sup>. Jejich velkou výhodou z pohledu jejich využití je pomalá rychlost hoření bez plamenů a při jejich hoření nevznikají žádné emise toxických plynů. [7] V případě, že jsou přimíchávány do jiných polymerů, dochází obecně k potlačení hořlavosti daného systému s ohledem na množství použitého silikonového polymeru ve směsi. [12]

PDMS byl díky své nízké hořlavosti zařazen do nejvyšší kategorie polymerů pro aplikace při vysokých teplotách, jako jsou elektrické dráty a kabely. Na rozdíl od organických



polymerů zanechávají silikony vystavené vysokým teplotám pod kyslíkem zbytek anorganického oxidu křemičitého, což slouží jako izolační vrstva. Vzniklá vrstva působí jako bariéra proti úniku vzniklých těkavých produktů, sníží tedy jejich přístupnost pro spalování v plynné fázi a tím i množství tepla přiváděného zpět na povrch polymeru. Zbytek oxidu křemičitého také slouží k izolaci povrchu polymeru od přicházejícího vnějšího tepelného toku. [7, 11]

### Tepelná degradace polysiloxanů

Rozdílná chování polysiloxanů při degradaci vyplývají ze dvou hlavních faktorů:

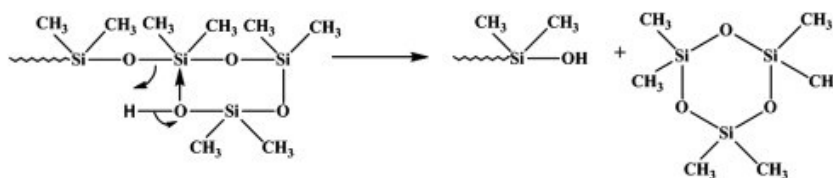
- typu a koncentrace koncových skupin polymeru,
- přítomnosti katalytického množství nečistot v polymeru. [7]

Proces depolymerace je spojením tří různých reakčních mechanismů, nazývaných a) rozepínání, b) náhodné štěpení a c) externě katalyzované reakce.

#### a) depolymerace „rozepínáním“

Nejčastěji u polysiloxanů obsahující koncové silanolové skupiny (Si – OH), v menší míře hydroxyalkyl (Si – R – OH).

Při zahřívání polymeru jeho molekulová hmotnost nejprve prudce stoupá, což je typické pro intermolekulární reakci mezi konci polymerního řetězce (silanolové kondenzační reakce). Další zvyšování teploty vede ke snížení molekulové hmotnosti polymeru. Silanolové skupiny se opět oddělí a dochází k intramolekulárním redistribučním reakcím, které generují nízkomolekulární cyklické siloxany, jak je znázorněno na Obr. 3. [7, 12]

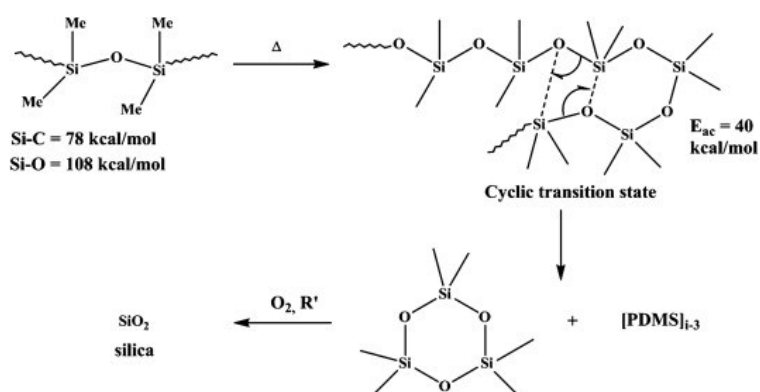


Obrázek 3: Intramolekulární mechanismus degradace rozepínání u PDMS ukončeného hydroxylovou skupinou [7]

### b) depolymerace „náhodným štěpením“

Polysiloxany zakončené inertními skupinami (nejčastěji trimethylsilylové skupiny) jsou degradovány buď inter- nebo intramolekulárními redistribučními reakcemi, které se vyskytují náhodně mezi siloxanovými vazbami hlavního řetězce polymeru. [7]

Mechanismus tepelné degradace PDMS vede k tvorbě nejmenšího cyklického produktu, hexamethylcyklotrisiloxanu, jak je znázorněno na *Obr. 4*. Náhodné štěpení vyžaduje dostatečnou flexibilitu segmentů polymerního řetězce, vysokou polaritu siloxanových vazeb a vyšší termodynamickou stabilitu produktů degradace než činidel (tj. makromolekul s otevřeným řetězcem). Tato reakce je možná, pokud jsou polymery vystaveny dostatečně vysokým teplotám. Na rozdíl od rozepínání vede mechanismus náhodného štěpení k dramatickému snížení molekulové hmotnosti polymeru od samého počátku degradace a současnému zvýšení distribuce molekulové hmotnosti. [7, 12]

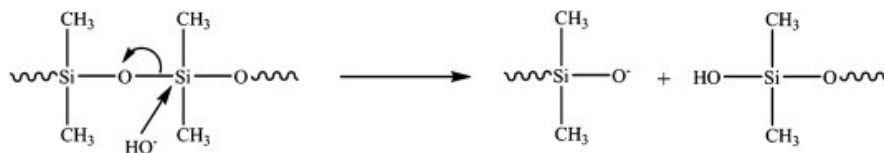


*Obrázek 4: Depolymerační mechanismus PDMS  
náhodným štěpením [7]*

### c) „externě katalyzované“ reakce

Nejčastěji u polysiloxanů, které obsahují iontové či polární nečistoty nebo přísady, a to i ve velmi malém množství.

Na rozdíl od rozepínání a náhodného štěpení zahrnuje tento mechanismus hydrolytické štěpení vazeb Si – O hlavního řetězce cizími ionty, které iniciují proces degradace, jak je znázorněno na *Obr. 5*. Přítomnost iontových nečistot v polysiloxanech může velmi výrazně snížit výjimečné tepelné vlastnosti PDMS. [7]



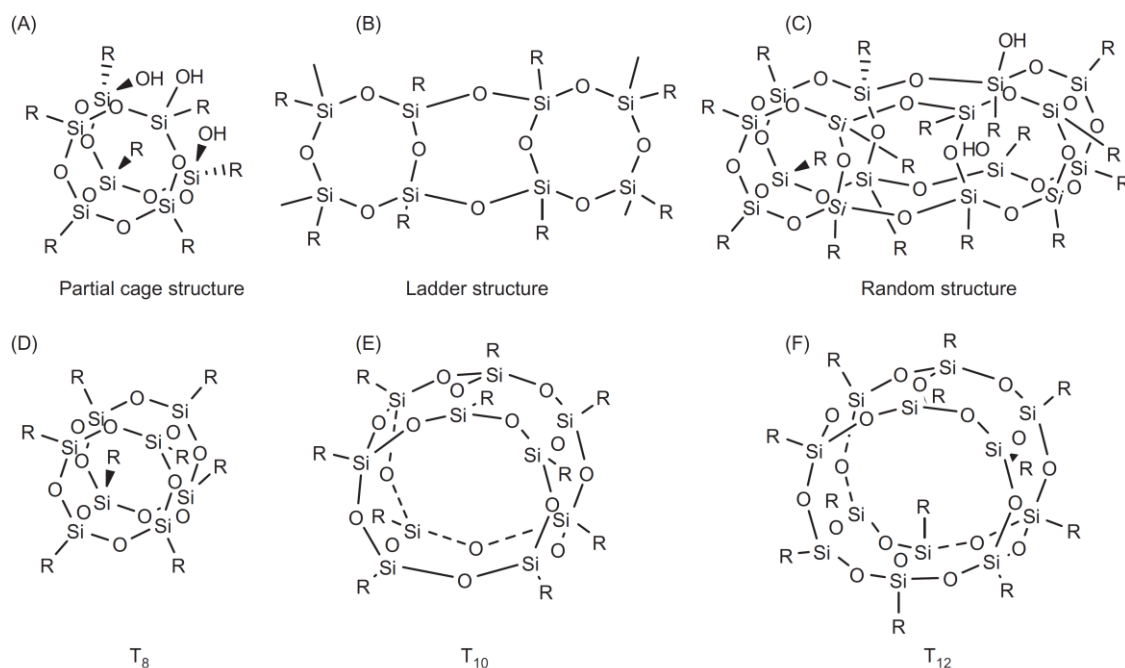
Obrázek 5 :Degradace PDMS externě katalyzovaným mechanismem  
- vyvolaná hydroxylovým aniontem [7]

### 2.2.2 Polyhedrální oligomerní silsesquixany

Jak již bylo zmíněno, polymerní materiály mohou při zahřívání procházet fyzikálními a chemickými změnami, jako je tepelný rozklad a degradace, což ohrožuje jejich specifický aplikační potenciál. Díky tomu je u nich často požadována zlepšená tepelná stabilita.

Plniva nanočástic, včetně polyhedrálních oligomerních silsesquixanů (POSS), se často začleňují do polymerů, aby se zvýšila jejich tepelná stabilita. Na rozdíl od organických plniv mají výhodu stability při vysokých teplotách. Jsou tedy často integrovány do polymerních materiálů, jako je polylaktid (PLA), polystyren (PS), polybenzoxaziny (PBZ) a grafenoxid (GO), aby se zlepšila jejich tepelná stabilita. [13, 14]

POSS je jedinečná 3D nanočástice a její první syntéza lze vysledovat již v 50. letech. Chemické struktury silsesquioxanu jsou charakterizovány obecným vzorcem  $(\mathbf{R}\text{SiO}_{1,5})_n$ , ve kterém  $\mathbf{R}$  označuje vodík nebo organickou skupinu, jako je alkyl, aryl nebo jakýkoli z jejich derivátů. Silsesquioxany mohou mít strukturu klecí nebo bez klecí. Ty bez klece se dále dají rozdělit do tří skupin, částečné klece, žebříku a náhodných struktur. Naproti tomu silsesquioxany v klecích se nazývají POSS, které vykazují dobře definované a vysoce symetrické struktury. Kubické typy označované  $T_8$  se vzorcem  $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  jsou nejoblíbenějším systémem pro akademické studium a průmyslové aplikace. Struktura silsesquioxanů je znázorněna na *Obr. 6*. [14]



Obrázek 6: Chemické struktury silsesquioxanů, kdy první řádek znázorňuje silsesquioxany bez klece: (A) částečná struktura klece, (B) žebříková struktura, (C) náhodná struktura a druhý řádek silsesquioxany v klecích: (D)  $T_8$ , (E)  $T_{10}$ , (F)  $T_{12}$  struktury. [14]

### 2.2.3 Oxid křemičitý (silika)

Nanočástice na bázi křemíku se široce používají v polymerních nanokompozitech ke zvýšení jejich mechanické pevnosti, teploty tání, tribologických vlastností, bioaktivity atd. Samy o sobě nemají významné retardační účinky, a proto se používají spíše jako synergent. Pouze dobře dispergovaná výztuž v polymerní matrici poskytuje výrazné zlepšení vlastností kompozitu i při velmi nízkém obsahu plniva (1 % – 5 %). Kromě vysokého stupně disperze nanoaditiv v polymerní matrici je zásadním problémem dobrá mezifázová interakce mezi anorganickým plnivem a organickou matricí. Pro vyřešení obou problémů je povrch křemičitých nanočástic modifikován organickými sloučeninami, jako například silany. [15]

Silika je tvořena velmi malými částicemi a má tedy velký měrný povrch, na kterém jsou kromě adsorbované a vázané vody siloxanové a silanolové skupiny. Siloxanové skupiny jsou nepolární a velmi stabilní, ale pro chemickou reaktivitu povrchu nejsou nějak významné. Naopak silanolové skupiny jsou kyslejší a mohou vytvářet vodíkové můstky s mnoha sloučeninami. Díky těmto skupinám se silika snadno modifikuje. [16, 17]

### 2.2.4 Silany

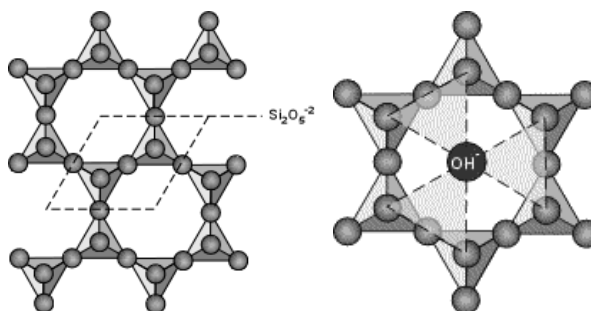
Organosilany jsou molekuly složené z jednoho centrálního atomu křemíku se čtyřmi vazbami, na které jsou vázány určité substituenty. Tyto substituenty mohou být téměř jakékoliv kombinace nereaktivních, anorganicky reaktivních nebo organicky reaktivních skupin. Silany jsou nejmenší molekuly na bázi křemíku, a jejich malá velikost zajišťuje dobrou hloubku průniku do substrátu a také fungují jako adhezní či kondenzační činidla. [16, 18]

Obecný vzorec můžeme napsat ve tvaru  $\text{X-R-Si(OR}^{\prime})_3$ . **X** představuje nehydrolyzovatelnou organickou skupinu (např. amino, epoxy, vinyl nebo alkyl skupina), **R** hydrolyzovatelnou skupinu (alkoxyskupina nebo acetoxyskupina) a **R'** je tzv. mezičlánek (arylový nebo alkylový řetězec). Díky své dvojité reaktivitě slouží organosilany jako můstky mezi anorganickými nebo organickými substráty (minerály, plniva, kovy, celulóza atd.) a organickou polymerní matricí (kaučuk, termoplasty, termosety atd.), kdy výrazně zlepšují adhezi mezi nimi. [16, 18, 19]

Samy o sobě nefungují jako retardér hoření. Aplikují se na částice retardéru a jejich funkcí je primárně snížit aglomeraci částic plniva a tím zvýšit jeho retardační účinek.

### 2.2.5 Fylosilikáty

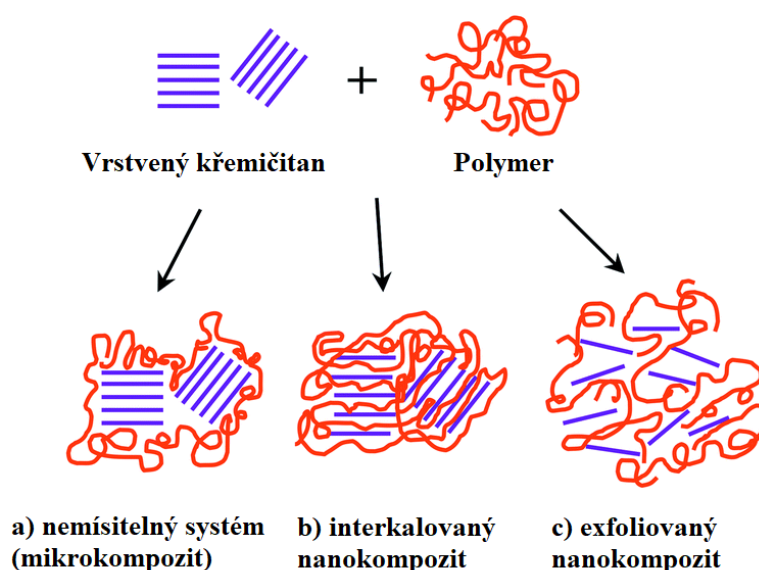
Jedná se o anorganické sloučeniny s vrstevnatou strukturou, spadající do skupiny jílových minerálů. Základní stavební jednotkou všech fylosilikátů je tetraedr  $\text{SiO}_4^{4-}$ , který se třemi kyslíky propojuje do dvojrozměrných nekonečných sítí (*Obr. 7*), které vychází z propojení šestičlenných kruhů s hydroxylový iontem ve svém středu. Z hlediska celkové struktury se rozlišují tzv. planární fylosilikáty, kde síť tetraedrů jsou skutečně rovinné (např. slídy, kaolinit) a neplanární fylosilikáty, ve kterých je periodicitu vrstev narušována nebo jsou vrstvy ohnuté, případně cylindricky stočené (např. antigorit, chrysotil). Obecnou vlastností fylosilikátů je dokonalá štěpnost podle báze. [20, 21]



Obrázek 7: Znárodnění dvojrozměrné periodické sítě tetraedrů  $\text{SiO}_4^{4-}$  [21]

Využívají se jako plniva do nanokompozitů. V současné době se nejvíc používá jako nanoplivo montmorillonit, a to díky jeho dostupnosti a nízké ceně. Dávkuje se v relativně malých množstvích, již 1 – 5% přídavek nanopliva zlepšuje mechanické vlastnosti a snižuje propustnost pro plyny a vodní páru. Dochází také ke snížení hořlavosti nanokompozitu, kdy se na povrchu při hoření vytváří uhlíkato-křemičitá zuhelnatělá vrstvička, která izoluje materiál pod povrchem a zpomaluje jeho rozklad. [22]

Díky vrstevnaté struktuře fylosilikátů dochází ke tvorbě interkalovaných a exfoliováných nanokompozitů (Obr. 8). Interkalace je proces, kdy se pro dosažení lepších vlastností kompozitu musí zabudovat polymer do mezivrstvy silikátů. Přítomností polymeru se vrstvy silikátů oddalují, ale zůstávají pohromadě. Exfoliace je interkalace dosahující takové míry, kdy silikátové vrstvy jsou již natolik vzdálené, že dojde k přetrhání sil, které je drží pohromadě a dojde k jejich rozptýlení. [22, 23]



Obrázek 8: Tvorba interkalovaných a exfoliováných nanokompozitů z vrstevnatých křemičitanů a polymeru [23]

## 2.3 Další typy retardérů hoření

Ostatní látky zpomalující hoření obsahují většinou jeden nebo více z následujících prvků: chlor, brom, hliník, bor, dusík nebo fosfor. Dále se používá celá řada alternativ a synergentů, které zvyšují jejich účinnost. Některé prvky (např. zinek, molybden) jsou účinné zejména jako látky potlačující kouř a používají se ve směsi s retardéry hoření. Kromě toho, oxid antimonitý nebo borát zinku může sloužit jako efektivní synergent v kombinaci s halogenovanými retardéry hoření. [24]

Dle chemického složení je možné retardéry rozdělit do čtyř skupin: anorganické, halogenované, na bázi fosforu nebo na bázi dusíku.

### 2.3.1 Anorganické retardéry hoření

Mezi hlavní zástupce anorganických retardérů hoření patří hydroxid hlinitý (ATH), hydroxid hořečnatý (MGH) a ze sloučenin bóru nejpoužívanější boritan zinečnatý. Řadí se mezi aditivní typy retardérů a jsou tedy založeny na fyzikálním tlumení hoření. Jejich rozklad probíhá endotermicky a uvolňují se při něm nehořlavé plyny jako oxid uhličitý a vodní pára. To způsobí celkové snížení teploty a ředění hořlavých plynů v plynné fázi hoření. U anorganických retardérů na bázi bóru se během rozkladu navíc na povrchu polymeru tvoří sklovité vrstvy, které zabraňují další oxidaci. [1]

Tento typ retardantů se však používá ve vysokém stupni plnění (až 60 hm. %), což má významný vliv na mechanické vlastnosti a zpracovatelnost směsí.

### 2.3.2 Halogenové retardéry hoření

Nejúčinnější, obecně použitelné komerční ohnivzdorné systémy, které jsou v současné době k dispozici, jsou založeny na sloučeninách obsahujících halogenové prvky. Používají se ve velmi malých množstvích, ale začíná se od nich díky jejich zdravotní závadnosti upouštět.

Jejich mechanismus účinku souvisí s rozštěpením vazby uhlík – halogen. Pořadí stability této vazby klesá v pořadí  $F > Cl > Br > I$ . Tepelná stabilita jodových sloučenin je nižší, než je nutné pro zpracování polymeru a může dojít k předčasnému uvolnění halogenových radikálů. Sloučeniny fluoru jsou naopak příliš stabilní na to, aby k uvolnění radikálů vůbec došlo. Některé sloučeniny fluoru je možné použít jako složky v synergických směsích. Typicky se k polymeru přidávají bromované nebo chlorované organické sloučeniny. Ve vhodných případech se zavádí halogenované struktury do polymerního řetězce kopolymerací za účelem přípravy nehořlavých polymerních materiálů. [2, 5]

Mezi hlavní zástupce halogenových retardérů hoření lze zařadit polybromované difenylethery nebo tetrabrombisfenol A. [25]

### 2.3.3 Retardéry hoření na bázi fosforu

Elementární fosfor a jeho různé sloučeniny se používají k zpomalení hoření nejrůznějších materiálů na bázi polymerů po několik desetiletí. V posledních letech se často využívají jako alternativa ke sloučeninám obsahujícím halogen. Ačkoli sloučeniny fosforu mohou být vysoce účinnými retardéry hoření, nejsou vhodné pro některé hlavní třídy polymerů, jako jsou styrenové pryskyřice a polyolefiny (vhodné pro polymery s obsahem kyslíku a dusíku). [2]

Používají se jak aditivní, tak reaktivní retardéry a jejich základní funkcí je potlačit účinnost spalovacích reakcí, které v plynné fázi probíhají radikálovým mechanismem (fosforové radikály reagují s radikály kyslíku a dusíku). Určité fosfáty v kombinaci s dalšími látkami vytváří při hoření ochrannou intumescentní vrstvu. Ta má funkci tepelného izolantu a ochranné bariéry, kdy zamezuje průchodu kyslíku k polymerní matici. [2, 5]

V porovnání s hydroxidy se dávkuje v menším množství, mají však vyšší cenu, vysokou citlivost na vlhkost a nejsou vhodné pro polymery zpracovávané za vysokých teplot. Skupina retardérů hoření na bázi fosforu zahrnuje anorganické (červený fosfor, polyfosforečnan amonný), organické (organofosfátové estery, fosfonáty a fosfináty) a halogenované fosfáty (tris(chlorpropyl)fosfát, tris(2-chlorethyl) fosfát) [24, 25].

### 2.3.4 Retardéry hoření na bázi dusíku

Nejdůležitějšími retardéry na bázi dusíku jsou látky obsahující melamin a jeho deriváty. Při vysoké teplotě se sloučeniny s melaminem endotermicky rozkládají, přičemž z melaminu se uvolňuje amoniak, který ředí kyslík a hořlavé plyny. [24]

Hlavní výhodou těchto typů retardérů je jejich účinnost při nízkých koncentracích a dobrá UV i tepelná stabilita. Některé z nich vykazují vynikající synergické efekty s běžnými retardéry hoření. Jednou z jejich hlavních nevýhod je, že se váží na specifické polymery. [24]

Mezi další zástupce patří například polyfosforečnan amonný či aloxyaminy [25].



### 3 TEST HOŘLAVOSTI

#### 3.1 Nebezpečí požáru

Požáry lze rozdělit do několika stádií od doutnajícího spalování a raného dobře větraného plamene až po plně rozvinuté nedostatečně větrané plameny (*Tab. 1*). Užitečným konceptem při charakterizaci podmínek spalování plamenem v plynné fázi a předpovídání vzniklých produktů, jako je oxid uhelnatý, oxid uhličitý, kyanovodík a uhlovodíky, je uvedený poměr ekvivalence  $\phi$  v *Rovnici 1*. [6]

$$\phi = \frac{\text{skutečný poměr paliva se vzduchem}}{\text{stechiometrický poměr paliva se vzduchem}} \quad (1)$$

a platí, že když:

- $\phi = 1$ , jedná se o „stechiometrické“ spalování,
- $\phi \ll 1$ , jedná se o dobře větrané požáry (oheň má málo paliva),
- $\phi > 1$ , jedná se o špatně větrané požáry (oheň má hodně paliva).

*Tabulka 1: Stupně požáru [6]*

Požární stupeň	Maximální teplota [°C]		Typické hodnoty	
	Palivo	Kouř	Poměr ekvivalence $\phi$	Poměr CO/CO <sub>2</sub>
<b>Nehořící</b>	450 – 800	25 – 85	–	0,1 – 1
A) Samovolná pyrolýza (např. doutnání)				
<b>Dobře větraný oheň</b>	350 – 650	50 – 500	0,5 – 0,7	< 0,05
B) Dobře větraný oheň				
<b>Špatně větraný oheň</b>	300 – 600	50 – 500	1,5 – 2	0,2 – 0,4
C) Málo ventilovaná místnost				

#### 3.2 Zkoušky hořlavosti materiálu

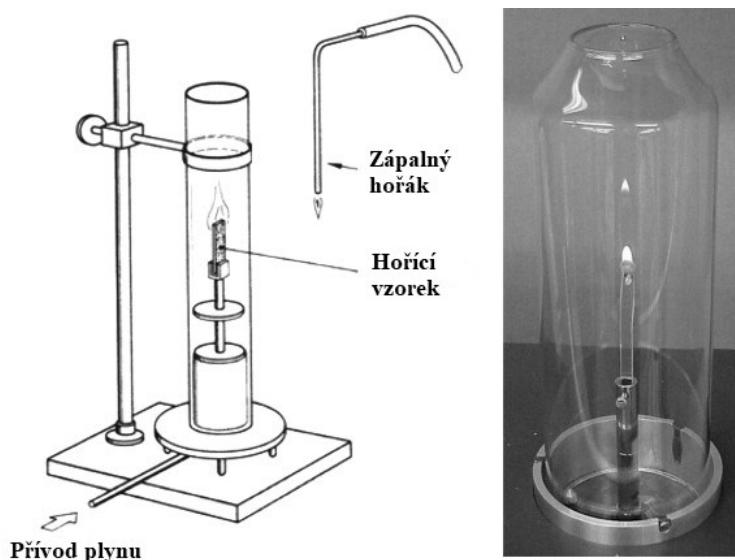
Pro hodnocení hořlavosti systému se používá řada metod, které jsou voleny s ohledem na požadovanou aplikaci produktu, případně požadované parametry hoření. Mezi hlavní zkoušky hořlavosti patří:

- zkoušky zápalnosti,

- zkouška šíření plamene,
- množství uvolněného tepla (kónický kalorimetr),
- limitní kyslíkové číslo (LOI),
- kouřové testy (hustota kouře, toxicita zplodin). [26]

### 3.2.1 Limitní kyslíkové číslo

Limitní kyslíkové číslo (LOI) nebo index kyslíku (OI) je metoda pro hodnocení hořlavosti materiálů, při které se měří minimální koncentrace kyslíku (v proudící směsi kyslíku a plynného dusíku), při které ještě, za standardních podmínek, dojde k zapálení vzorku. Aby byl vzorek klasifikován jako samozhášivý, je zapotřebí LOI větší než 28. Polymery s hodnotou LOI menší než 21 se dají označit jako silně hořlavé plasty. Vyšší hodnoty LOI tedy představují větší odolnost proti hoření. Tato metoda je vhodná jako semikvalitativní ukazatel účinnosti retardérů hoření ve fázi výzkumu a vývoje, protože zařízení je ekonomicky dostupné a s využitím malých zkušebních vzorků. Ke skutečné požární odolnosti materiálu nelze přistupovat pouze na základě hodnoty LOI, a to díky nízkému přívodu tepla a simulované vysoké koncentraci kyslíku. Princip metody stanovení LOI je zachycen na *Obr. 9*. [1, 7, 26]



Obrázek 9: Schéma a fotografie testovacího zařízení LOI

[7]

### 3.2.2 Test UL – 94

Společnost Underwriters Laboratories (UL) tento test nezavedla za účelem odrážet nebezpečí materiálu za skutečných podmínek požáru. Má sloužit jako předběžný údaj o přijatelnosti plastů pro použití v zařízeních, s ohledem na jeho hořlavost. [27]

Jedná se o horizontální, vertikální nebo povrchový test hořlavosti, který se používá ke stanovení hořlavosti a požární bezpečnosti plastových materiálů. Norma klasifikuje plasty podle způsobu hoření v různých orientacích a tloušťkách. [7]

V Tab. 2 je stručný souhrn kritérií k jednotlivým testům, které musí materiál splňovat, aby byl zařazen do dané kategorie. Testovacími tělísky jsou myšleny výrobky jako plechy, tyče, trubky, filmy apod.

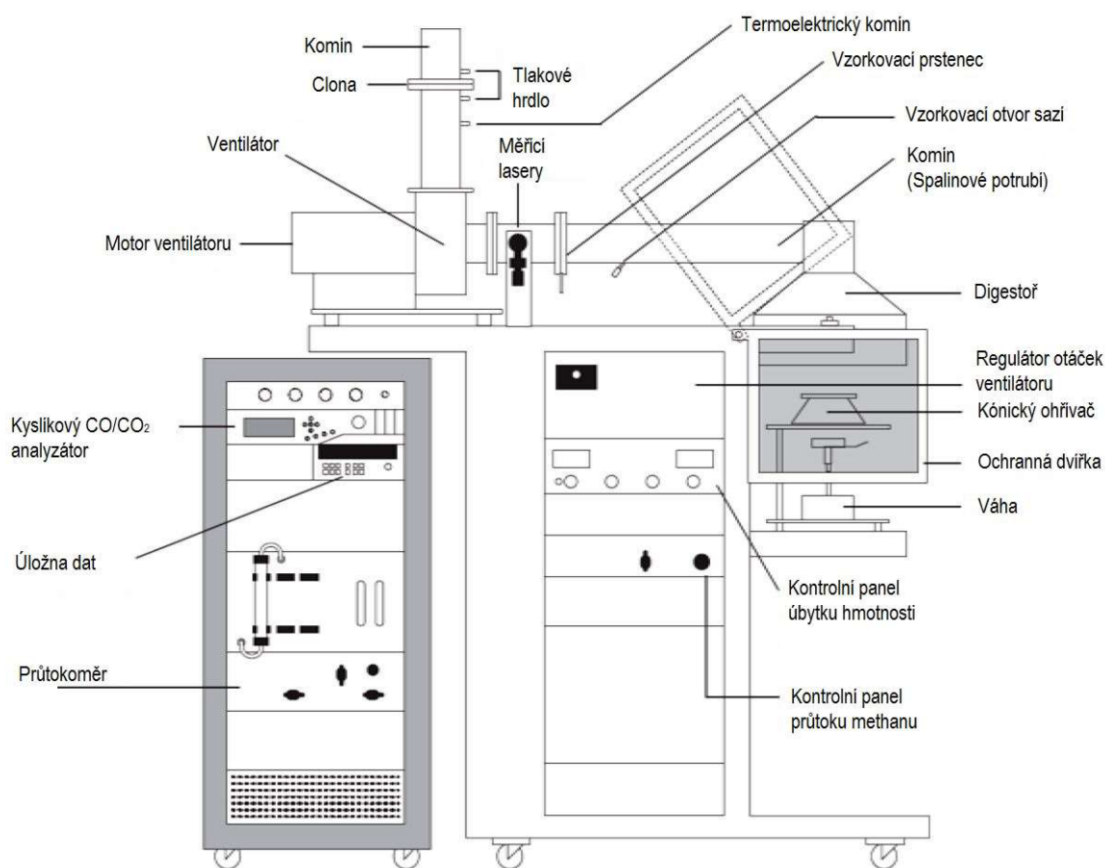
Tabulka 2: Souhrn kritérií pro jednotlivé testy UL – 94 [7, 27]

<b>5VA</b> Povrchové hoření	Hoření zkušebního tělíska se zastaví do 60 sekund po pěti pětisekundových aplikacích plamene. Zkušební vzorky nesmí mít propálení. <b>Nejvyšší hodnocení UL94.</b>
<b>5VB</b> Povrchové hoření	Hoření zkušebního tělíska se zastaví do 60 sekund po pěti pětisekundových aplikacích plamene. Zkušební vzorky mohou mít propálení.
<b>V-0</b> Vertikální hoření	Hoření zkušebního tělíska se zastaví do 10 sekund po dvou desetisekundových aplikacích plamene. Žádné hořící kapky nejsou povoleny.
<b>V-1</b> Vertikální hoření	Hoření zkušebního tělíska se zastaví do 60 sekund po dvou desetisekundových aplikacích plamene. Žádné hořící kapky nejsou povoleny.
<b>V-2</b> Vertikální hoření	Hoření zkušebního tělíska se zastaví do 60 sekund po dvou desetisekundových aplikacích plamene. Hořící kapky jsou povoleny.
<b>HB</b> Horizontální hoření	Rychlost hoření nesmí překročit 76 mm/min (u zkušebního tělíska s tloušťkou stěny nad 3 mm 38 mm/min). Materiály s hodnocením HB jsou považovány za samozhášivé. <b>Nejnižší hodnocení UL94.</b>

### 3.2.3 Kónický kalorimetr

Měření na kónickém kalorimetru specifikuje norma ISO 5660-1. Je to důležitá zkušební metoda pro klasifikaci materiálu a charakterizaci jeho chování při vznícení a hoření. [28]

Kónický kalorimetr se skládá z mnoha základních částí a zařízení, které společně měří, zaznamenávají, nastavují a upravují několik parametrů, jako jsou teploty, hmotnost, průtok plynu a koncentrace. Na *Obr. 10* jsou tyto části popsány ve schematické nákrese. [15, 29]



Obrázek 10: Schématické znázornění kónického kalorimetru [30]

Vzorek se při měření umísťuje na kovový držák a ten poté na siloměr, který zaznamenává hmotnost vzorku po celou dobu experimentu. V závislosti na vzorku může mít kovový držák otevřené nebo uzavřené okraje. V případě vzorku, u které lze předpokládat poletování plniva ze vzorku (např. sklená vlákna a jiné), lze použít drátěnou mřížku, která plnivu zabrání ve vznosu. Drátěná mřížka se vždy používá při testování v horizontální poloze a s držákem vzorku s hranami rámu. [15, 31]

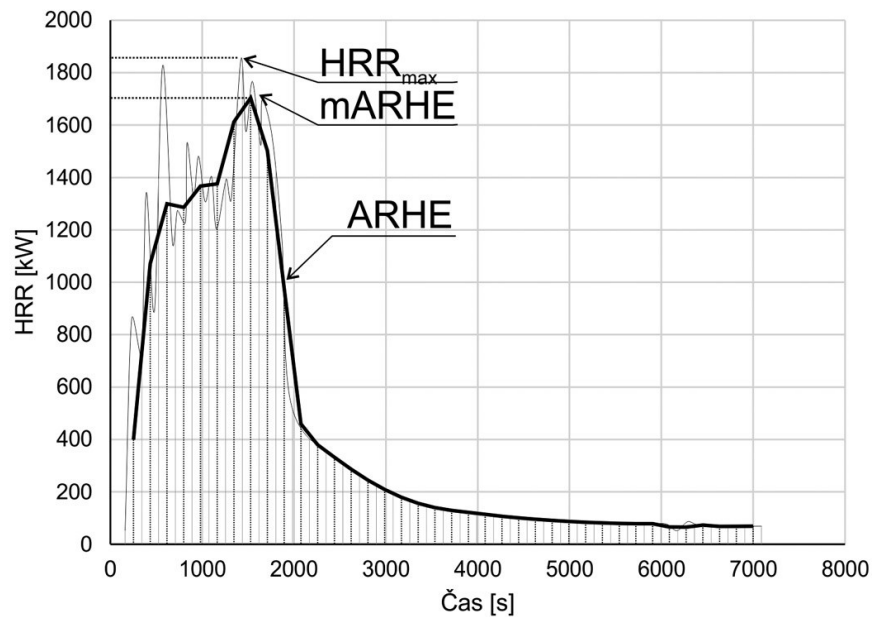
Nad vzorkem je kónický ohřivač, odsávací digestoř a komín (spalinové potrubí), kudy prochází plyny a provádí se analýza O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> a CO. Produkce kouře se hodnotí měřením útlumu laserového paprsku ve výfukovém potrubí. HRR se počítá kalorimetrií spotřeby kyslíku a vyjadřuje se jako normalizovaná hodnota k exponované oblasti vzorku. [7, 28, 31]

Jako výstupní parametry z testu jsou nejčastěji používány čas do zapálení ( $t_{\text{ign}}$ ), maximální HRR ( $\text{HRR}_{\text{max}}$ ), celkové uvolnění tepla (THR), mARHE a celková produkce kouře (TSP), vše vyjádřeno na jednotku plochy. [7, 28, 29]

### **Hodnota HRR**

Rychlost uvolňování tepla, neboli HRR (z ang. *Heat Release Rate*), je nejdůležitější proměnnou při určování nebezpečí požáru. Vyjadřuje míru hořlavosti materiálu a zároveň může sloužit jako důležitý nástroj při modelování rozvoje požáru a simulaci požárních scénářů. Tato charakteristika neuvádí pouze celkové množství uvolněného tepla, nýbrž vyjadřuje i jeho časovou závislost v průběhu rozvoje požáru. Křivka průběhu měření na kónickém kalorimetru, ukazující závislosti rychlosti uvolňování tepla na čase, je znázorněna na *Obr. 11* a *12*. [21, 32]

Lze ji při různých tepelných tocích měřit stolním kalorimetrem. Zařízení pracuje na principu spotřeby kyslíku, tedy na skutečnosti, že u široké škály materiálů se při úplném spalování uvolňuje na jednotku spotřebovaného množství kyslíku téměř konstantní množství tepla. Průměrná hodnota uvolňovaného tepla je 13,1 kJ na gram spotřebovaného kyslíku. K měření rychlosti uvolňování tepla při hoření větších zkušebních vzorků a hořících předmětů, jako je nábytek a jiné komodity, lze použít velké kalorimetry. [5]



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

Z parametru HRR vychází další důležité veličiny, jako celkové uvolněné teplo, průměrná rychlost emise tepla nebo například index rozvoje hoření. [32]

### Hodnota $ARHE$

Průměrná rychlost emise tepla, neboli  $ARHE$  (z ang. *Average Rate of Heat Emission*), vyjadřuje průměrné množství uvolněného tepla v určitém časovém kroku a ve vztahu k HRR se tím pádem jedná o průměrnou hodnotu uvolněného tepla mezi dvěma body na časové ose. Jak jde vidět na *Obr. 11*, křivka  $ARHE$  částečně vyrovnává výkyvy na křivce HRR a zlepšuje tak orientaci v grafu. Na křivce tedy zůstanou viditelné jen hlavní změny vývinu tepla v čase. [32]

Přesnost  $ARHE$  závisí na zvoleném časovém kroku. Když se zvolí limitně malý časový interval,  $ARHE$  bude odpovídat HRR. Pokud se naopak zvolí příliš dlouhý časový interval, může dojít k přílišnému zjednodušení a ochuzení o významné informace. [29, 32]

### Hodnota $mARHE$

Maximální rychlost emise tepla, neboli  $mARHE$  (z ang. *maximal Average Rate of Heat Emission*), odpovídá maximální zjištěné hodnotě  $ARHE$ . Limity hodnot parametru  $mARHE$

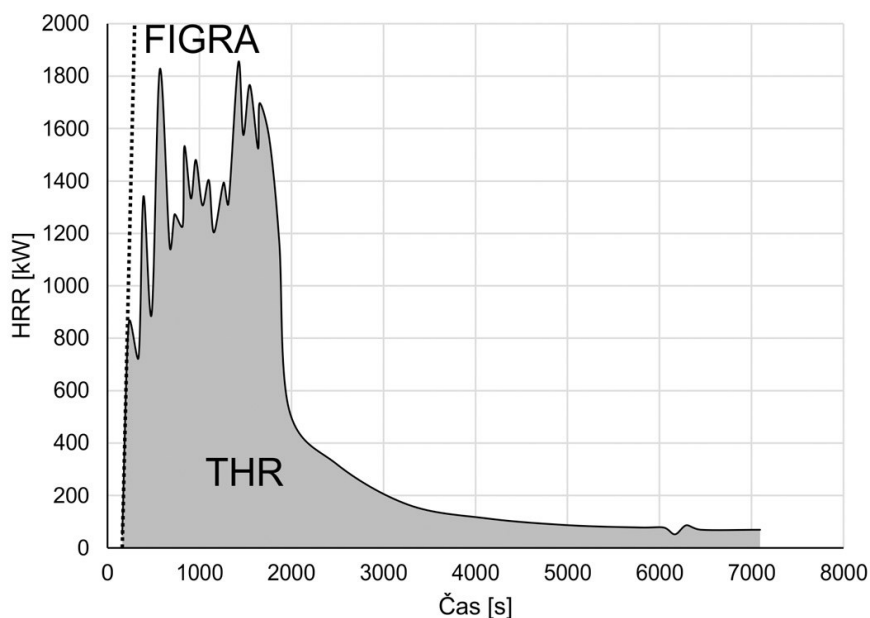
jsou definovány normami pro řadu aplikací a jde proto o významný parametr plynoucí z měření na kónickém kalorimetru. [29]

### Hodnota THR

Celkové uvolněné teplo, neboli THR (z ang. *Total Heat Release*), vyjadřuje množství uvolněného tepla během celého procesu hoření. Z křivky závislosti rychlosti uvolňování tepla na čase se celkové uvolněné teplo vypočítá jako plocha pod křivkou, viz *Obr. 12*. [32]

### Hodnota FIGRA

Index rozvoje hoření, neboli FIGRA (z ang. *Fire Growth Rate*), vyjadřuje rychlost nárůstu uvolněného tepla z hořícího výrobku při požární zkoušce, neboli jak rychle se zvyšuje intenzita hoření. Ve vztahu k HRR jde o tangentu proloženou křivkou HRR. [32]

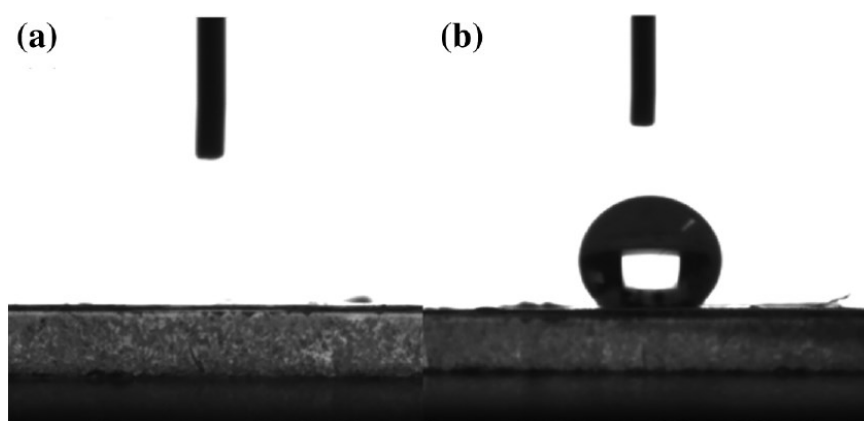


Obrázek 12: Graf závislosti rychlosti uvolňování tepla na čase s vyznačením THR a FIGRA [32]

## 4 MODIFIKACE ČÁSTIC A JEJICH VLIV NA VLASTNOSTI KOMPOZITU

Výhodou MGH je jeho šetrnost k životnímu prostředí, nízká cena a relativně vysoká tepelná stabilita. Jeho polarita a hydrofilní vlastnosti naopak vedou v určitých kompozitech ke špatné kompatibilitě. To způsobuje zhoršení mechanických vlastností kompozitu a zároveň MGH může migrovat na povrch materiálu, čímž se odpovídajícím způsobem sníží odolnost hoření. K dosažení vyšší kompatibility MGH s polymerní matricí se využívá velké množství chemicko-fyzikálních metod, jako je použití titaničitých vazebných činidel, mastných kyselin nebo silanových vazebných činidel.

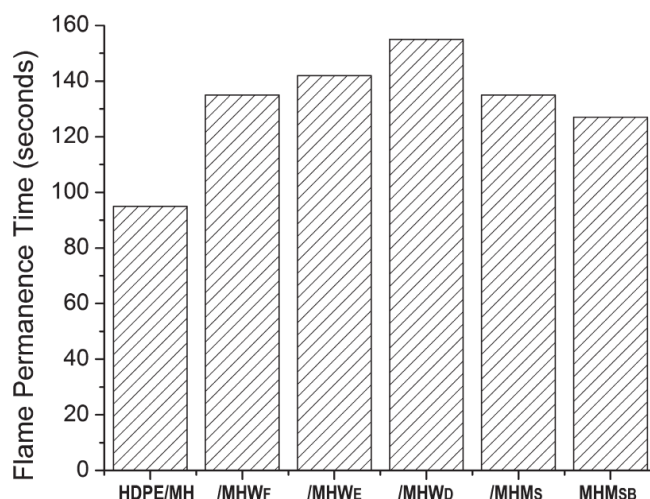
Liu a kol. modifikovali MGH triethoxysilanem pro jeho lepší kompatibilitu v nepolárním kompozitu polypropyleny. Odolnost hoření kompozitu s modifikovanými částicemi se nezměnila, zlepšily se však mechanické vlastnosti kompozitu. Prodloužení při přetržení se zvýšilo o 20,4 % a pevnost v tahu o 88,9 %. Ke zlepšení došlo v důsledku zvýšené kompatibility mezi modifikovanými částicemi a matricí. Změna polarity povrchu je jasně vidět z měření kontaktního úhlu vody na povrchu modifikovaných a nemodifikovaných částic, kdy na nemodifikovaných částicích došlo k rozlité kapky vody po povrchu vzorku (*Obr. 13a*). U modifikovaných částic v důsledku jejich hydrofobizace došlo k vytvoření kapky vody na povrchu vzorku (*Obr. 13b*). [33]



Obrázek 13: Měření kontaktního úhlu vody na povrchu  
a) nemodifikovaných, b) modifikovaných částic [33]



Cabrera-Alvarez a kol. modifikovali třemi různými metodami povrch MGH pomocí triethoxyvinylsilanu (VTES) a zkoumali změny hořlavosti a tahových vlastností v kompozitu vysokohustotního polyethylenu (HDPE). Pomocí modifikace bylo opět dosaženo nižší úrovně aglomerace částic. Hořlavost byla testována metodou horizontální UL-94 a všechny kompozity splnily kategorii HB. S použitím modifikovaných částic nebylo dosaženo vyššího UL hodnocení, byla však pozorována delší doba hoření vzorku (*Obr. 14*). To mohlo být zapříčiněno tím, že během modifikace VTES reaguje s OH skupinami MGH, čímž se snižuje počet dostupných OH skupin, které by se mohly transformovat na vodu a zpomalit hoření  $Mg(OH)_2$ . Přidáním nemodifikovaného MDH se u kompozitu zhoršila pevnost v tahu, protože byl materiál tvrdší a křehčí se sníženou pružností. Tento negativní účinek byl při použití silanem modifikovaného MDH snížen. [34]



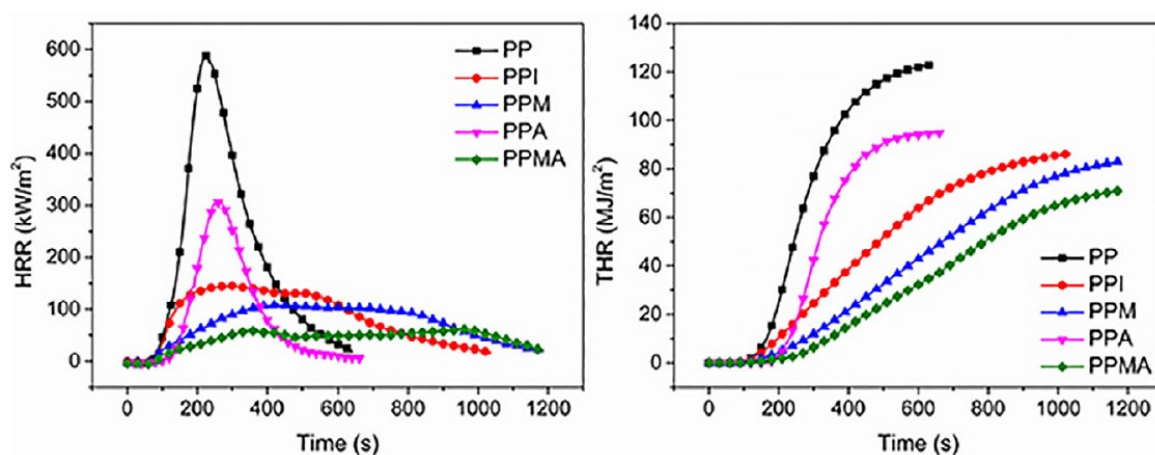
*Obrázek 14: Graf zobrazující délku hoření u kompozitů s modifikovanými částicemi oproti kompozitu s čistým MGH [34]*

Guo a kol. zvyšovali retardační účinek u PP s použitím modifikovaného intumescentního systému (MIFRs) v kombinaci s polysiloxanem. Intumescentní systém (IFRs) byl složen z melaminu, polyfosforečnanu amonného a pentaerythritolu. Pro zvýšení tepelné stability a disperze v PP byl IFRs modifikován titanátovým spojovacím činidlem. Polysiloxan byl do směsi přidáván za účelem zlepšení kompatibility MIFRs s PP matricí, což vedlo ke zvýšení mechanických vlastností PP kompozitů. Na křivkách z TGA jde vidět pomalý rozklad MIFRs v teplotním rozmezí od 200 °C do 500 °C, z čehož vyplývá, že povrchová modifikace

IFRs titanáty zlepšila jeho tepelnou stabilitu. U MIFRs se díky modifikaci opět zvýšila i hydrofobita, což bylo potvrzeno pomocí měření kontaktního úhlu. V *Tab. 3* jsou zaznamenány výsledky testů hořlavosti pomocí metody LOI a UL-94. U kompozitů s MIFRs (PPM a PPMA) byla oproti nemodifikovaným IFRs (PPI) naměřena vyšší hodnota LOI a při vertikálních testech UL-94 se zlepšilo hodnocení z V-2 na V-0. Z testů na kónickém kalorimetru vyplývá, že u kompozitů PPM (MIFRs) nastal pokles  $HRR_{max}$  o 25,1 % a THR o 3,6 %, oproti kompozitům PPI. Nejlepších hodnot bylo však docíleno u kompozitů PPMA, kde nastal pokles  $HRR_{max}$  o 57,7 % a u THR o 17,5 %, oproti PPI. K nejnižšímu potlačení hořlavosti došlo u kompozitu, ve kterém byl jako retardér hoření použit pouze polysiloxan (PPA). Grafické znázornění výsledků z kónického kalorimetru je zobrazeno na *Obr. 15*. [35]

*Tabulka 3: Výsledky z měření LOI a UL-94 [35]*

Samples	Contents of the blends (wt.%)				LOI (vol.%)	UL-94 (1.6 mm)	
	IFRs	MIFRs	APID	PP		Rating	Dripping
PP	0	0	0	100	17.6	NR	Yes
PPI	25	0	0	75	29.0	V2	Yes
PPM	0	25	0	75	31.2	V0	No
PPA	0	0	25	75	24.1	NR	Yes
PPMA	0	20	5	75	34.3	V0	No

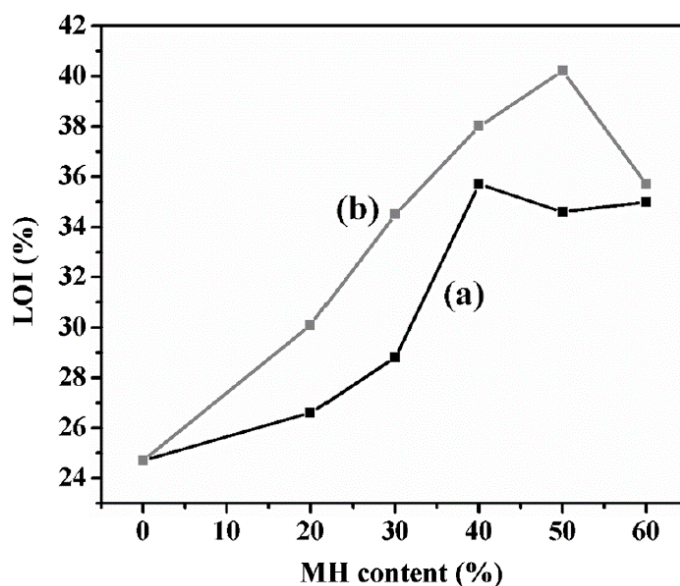


*Obrázek 15: Výsledky z kónického kalorimetru pro PP s různými typy retardačních systémů [35]*

Zhang a spol. modifikovali povrch MGH pomocí VTES za účelem zvýšení tepelné stability a kompatibility se silikonovým kaučukem (SR). Pro modifikaci použili mokrý proces, kdy byla v první fázi vytvořena suspenze MGH s vodou a následně byl při zvýšené teplotě k suspenzi přidán VTES. [36]

Lan a spol. jako v předchozím případě povrchově upravovali částice hydroxidů hořečnatého pomocí silanového vazebného činidla VTES. Použili však k modifikaci suchý proces, kdy se částice MGH nechaly vysušit, a poté se k nim ve vysokorychlostním mixéru přidal VTES. [37]

U obou způsobů modifikace bylo dosaženo snížení povrchové energie MGH, snížení aglomerace částic a zlepšení kompatibility částic s organickou fází. Tepelná stabilita částic byla testována pomocí TGA a v obou případech došlo ke zvýšení teploty rozkladu částic, což bylo způsobeno karbonizací organické vrstvy na povrchu modifikovaného MGH po zahřátí. Zhang a spol. testovali navíc i retardační účinek částic v matrici SR pomocí LOI (Obr. 16), přičemž vyšších hodnot při stejném plnění bylo dosaženo vždy kompozitu s modifikovaným MGH. Z výsledků také plyne, že nejlepších hodnot se docílilo u kompozitu SR/VTES-MGH při 50 % MGH. U kompozitu SR/MGH byly nejlepší výsledky při 40 % MGH, kdy srovnatelnou hodnotu LOI vykazoval kompozit s modifikovanými částicemi SR/VTES-MGH již při cca 33 % MGH. Modifikací částic lze tedy dosáhnout stejné retardace hoření při nižším plnění kompozitu. [36, 37]



Obrázek 16: Výsledky LOI pro (a) SR/MGH a (b) SR/VTES-MGH v různých procentech plnění [36]

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 MOTIVACE A CÍL PRÁCE

V dnešní době, kdy je snaha mít výsledné produkty cenově co nejdostupnější a zároveň i dostatečně odolné je velká pozornost věnována plastům.

Většina z komerčně používaných cenově dostupných plastů má však vysokou hořlavost a musí k nim být přidávány retardéry hoření. Od řady retardérů, které byly používány v nízkém plnění, se díky jejich zdravotní závadnosti ustupuje (např. halogenové) a jsou hledány nové, které by snížily cenu, zlepšily zpracovatelnost či neměly negativní vliv jak na zdraví člověka, tak na životní prostředí.

Levné a nezávadné retardéry hoření je často nutné používat ve vysokém stupni plnění ( $\text{Mg(OH)}_2$  minimálně 60 %) pro dosažení vysokých retardačních účinků, čímž se většinou zhoršují mechanické vlastnosti samotného polymeru a jeho zpracovatelnost. Vhodnou povrchovou úpravou plniva či využitím synergického efektu s jiným plnivem by bylo teoreticky možné dosáhnout nižšího stupně plnění při zachování stejné či lepší odolnosti hoření.

Cílem diplomové práce bylo porovnat účinek přídatku hydroxidu hořečnatého v kombinaci s látkami obsahujícími křemík do polypropylenové matrice. Byly použity nízkomolekulární silany vázající se na povrch použitého plniva a vybraný polysiloxan. Vhodná povrchová úprava hydroxidu hořečnatého by měla poskytnout jeho lepší dispergaci v polymerní matrici vedoucí ke zlepšení retardačního účinku.

Závěrem bylo zhodnocení získaných výsledků a určení směsi s nejlepšími parametry, kdy hlavní pozornost byla věnována testování hořlavosti na kónickém kalorimetru dle normy ISO 5660-1, a jako srovnávací parametr sloužila primárně hodnota mARHE, neboli hodnota maximální průměrné rychlosti emise tepla. Jako další srovnávací a charakterizační metody byly použity SEM, TGA a měření reologických vlastností.

## 6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V praktické části práce byly připraveny směsi polypropylenu a hydroxidu hořečnatého bez, případně s povrchovou modifikací pomocí silanů, které byly následně charakterizovány pomocí vhodně zvolených metod.

### 6.1 Použité materiály

#### 6.1.1 Matrice

Jako matrice byl zvolen PP. Je to odolný a pružný polymer s širokým aplikačním potenciálem. Využívá se například na flexibilní obaly, textilie, polymerní bankovky apod. Zpracovává se různými způsoby, např. pomocí vytlačování (folie pro balení), vyfukování (tlustostěnné výrobky: vany, palivové nádrže), vstřikování (ochranné přilby, skříň televizoru) apod. Oproti taktéž velmi často užívanému polyethylenu má nižší hustotu, vyšší teplotu tání ( $T_m > 160\text{ °C}$ ) a skvělou chemickou odolnost. [2, 38]

#### – Polypropylen PPR 6290

Použitý PP je statistický kopolymer s indexem toku taveniny 9 g/10 min a skvělými optickými vlastnostmi. Ohybový modul je 850 MPa a hustota 0,902 g/cm<sup>3</sup>.

#### 6.1.2 Retardéry hoření

Díky tomu, že byl za polymerní matrici zvolen polypropylen, nebyl jako retardér hoření vhodný hydroxid hlinitý. Jeho teplota rozkladu začíná kolem teploty 200 °C, což byla teplota, při které byl PP zpracováván a mohl by se začít rozkládat. Hydroxidy hořečnaté se rozkládají až okolo teploty 330 °C a při standardních teplotách užívaných pro zpracování polypropylenu tedy nedochází k jeho rozkladu.

#### – Hydroxid hořečnatý Securoc B 25

Tento typ Mg(OH)<sub>2</sub> byl vybrán pro modifikaci díky tomu, že jeho povrch není komerčně modifikován pomocí silanů.

Vyrábí se z pomletého brucitu, jeho měrný povrch je 7 m<sup>2</sup>/g, tepelná stabilita 340 °C a velikost částic  $d_{50} = 2,8\text{ }\mu\text{m}$ .

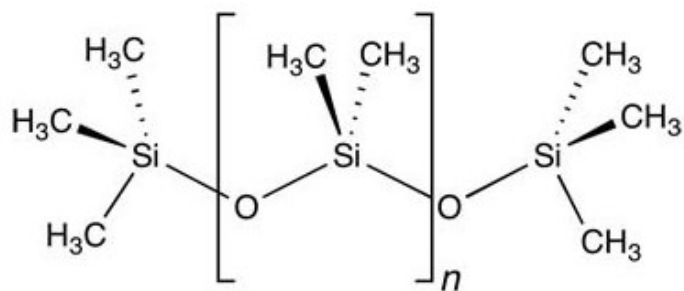
### – Hydroxid hořečnatý Magnifin H-5MV

Jako druhý byl zvolen komerčně modifikovaný  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  pro porovnání vlastností. Tento typ hydroxidu má vysokou čistotu, jeho povrch je modifikován pomocí vinyl silanu a tvoří pravidelnou krystalickou strukturu tvořenou hexagonálními destičkami.

Jeho měrný povrch je  $2 - 5 \text{ m}^2/\text{g}$ , má nízkou emisi kouře, tepelná stabilita je stejná jako u předchozího typu ( $340 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a velikost částic  $d_{50} = 1,6 - 2,0 \text{ }\mu\text{m}$ .

### – Dimethylpolysiloxane

Jako poslední retardér hoření byl vybrán typ řadící se mezi polysiloxany (chemický vzorec na *Obr. 17*). Jedná se o bezbarvou kapalinu bez zápachu s bodem varu  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  a bodem vzplanutí  $321 \text{ }^\circ\text{C}$ . Jeho hustota je  $0,965 \text{ g/cm}^3$ .



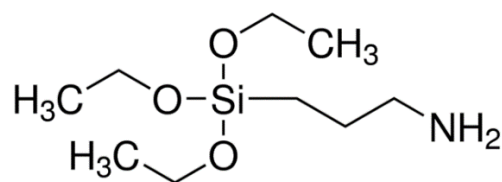
Obrázek 17: Chemický vzorec dimethylpolysiloxanu [39]

### 6.1.3 Modifikátory povrchu

Povrch hydroxidu Securoc B 25 byl modifikován pomocí dvou silanů a to:

#### – (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES):

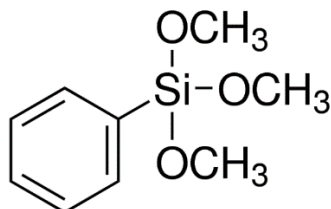
Jedná se o čirou bezbarvou kapalinu s charakteristickým zápachem po aminu a chemickým vzorcem viz *Obr. 18*. Bod varu je  $217 \text{ }^\circ\text{C}$  a bod vzplanutí  $93 \text{ }^\circ\text{C}$ . Jeho hustota je  $0,946 \text{ g/cm}^3$  a ve vodě dochází k jeho rozkladu.



Obrázek 18: Chemický vzorec silanu APTES [39]

– **Trimethoxyphenylsilane (PTMS):**

Bod varu PTMS je 208,5 °C a bod vzplanutí 29 °C. Jeho hustota je 1,062 g/cm<sup>3</sup> a prudce reaguje s vodou. Chemický vzorec trimethoxyphenylsilanu je uveden na *Obr. 19*.



*Obrázek 19: Chemický vzorec silanu PTMS [39]*

## 6.2 Modifikace částic

Pro modifikaci hydroxidu hořečnatého byly použity dva druhy silanů, APTES a PTMS.

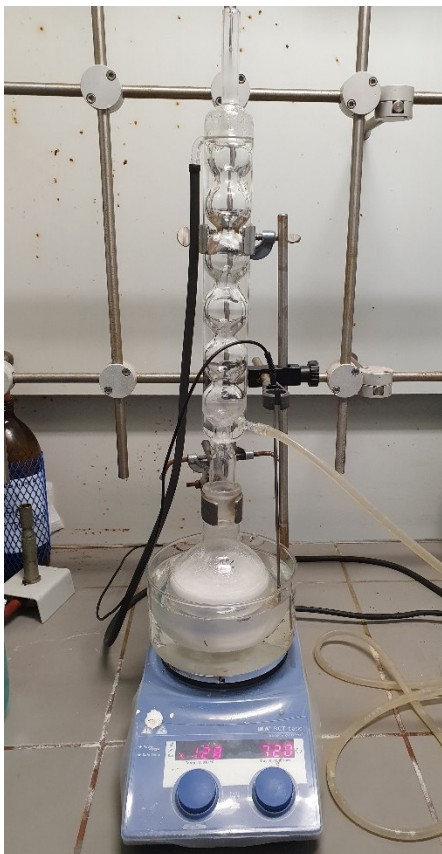
### 6.2.1 Postup přípravy

Byly připraveny 4 typy modifikovaných částic za použití dvou různých silanů o dvou procentuálních zastoupeních. Ve výsledné směsi kompozitu tvořily částice 60 hm. %. Procentuální zastoupení silanu bylo 2 a 5 hm. % z celkových 60 hm. % plniva. Hydroxid hořečnatý tvořil tedy zbylých 58 respektive 55 hm. %, viz *Tab. 4*.

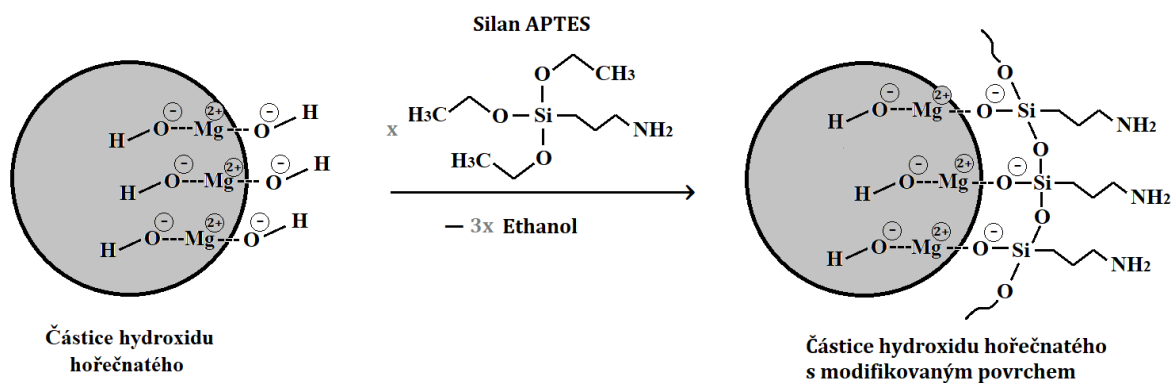
Průběh silanizace byl pro oba typy silanu stejným a probíhal dle následujícího postupu. Ve zmíněném hmotnostním poměru byl navážen hydroxid hořečnatý a silan, aby celková hmotnost činila 100 g. Hydroxid se rozetřel ve třecí misce, aby se předešlo velkému obsahu aglomerátů. Poté byl převeden do 500 ml varné baňky a rozmíchán s 350 ml toluenu. Ten byl jako vhodné reakční prostředí zvolen díky jeho hydrofobitě, abychom předešli nežádoucím reakcím silanu a reakce proběhla úspěšně. Jako poslední byl do baňky přidán silan. Baňka se umístila na vařič do olejové lázně a nechala se při 120 °C za intenzivního míchání vařit pod zpětným chladičem po dobu 6 hodin (viz *Obr. 20*). Během varu probíhala mezi hydroxidem hořečnatým a silanem reakce, která je pro silan APTES schematicky znázorněna na *Obr. 21*. [40]



Následně se směs nechala vychladnout. Část toluenu byla oddělena dekantací a tuhý podíl byl zfiltrován a několikrát promyt acetonem. Získané částice se nechaly 24 hodin při 80 °C při sníženém tlaku a před dalším použitím byly opět rozetřeny ve třecí misce.



Obrázek 20: Aparatura použitá k modifikaci částic



Obrázek 21: Schematicky znázorněný mechanismus modifikace povrchu MGH silanem APTES

### 6.3 Příprava zkušebních vzorků

Jako polymerní matrice byl ve všech vzorcích použit polypropylen v hmotnostním zastoupení 40 %. Směsi byly připravovány na mikrohnětiči Brabender následujícím způsobem. Mikrohnětič se nechal vyhřát na teplotu 200 °C. Při 15 ot/min byl do komory nadávkován všechn PP a následně plnivo. V případě směsi s polysiloxanem byl po PP první nadávkován hydroxid a následně po kapkách polysiloxan. V okamžiku kdy byl všechn materiál v komoře hnětiče, zvedly se otáčky na 50 ot/min a 5 minut probíhalo míchání. Po uplynutí pěti minut se směs vyndala z hnětiče a pro lepší dispergaci plniva v matrici se vrátila zpět do hnětiče na další 3 minuty při stejných podmínkách.

Výsledné směsi jsou zapsány přehledně v *Tab. 4*.

*Tabulka 4: Přehled připravených směsí*

Označení směsi	Složení [hm. %]		
	Matrice	Plnivo	
	PP	x	
PP-0	100	x	
	PP	Securoc B 25	
PP-SECUROC	40	60	
	PP	Securoc B 25	APTES
PP-S-APTES5	40	55	5
PP-S-APTES2	40	58	2
	PP	Securoc B 25	PTMS
PP-S-PTMS5	40	55	5
PP-S-PTMS2	40	58	2
	PP	Securoc B 25	Polysiloxane
PP-S-PS5	40	55	5
PP-S-PS2	40	58	2
	PP	Magnifin H-5MV	
PP-MAGNIFIN	40	60	

Pro zkoušky na kónickém kalorimetru byly ze směsí připraveny lisováním destičky o rozměrech 10x10x0,3 cm. Lisování probíhalo při 200 °C po dobu 3 minut po dotažení lisu.

## 6.4 Charakterizace pomocí kónického kalorimetru

Jako hlavní metoda testování vzorků byla zvolena charakterizace pomocí kónického kalorimetru. Všechny vzorky byly měřeny s krytkou na zastínění okrajů. U nevyztužených vzorků může docházet k jejich deformaci a k nežádoucímu uvolňování tepla z okrajů vzorků, a tím zkreslení výsledků. Při skutečném požáru s velkými plochami výrobku zpočátku nedochází k přidavku tepla z okrajů, protože jsou chráněny například tmely nebo proužky.

### Vlastní měření

Měření na kónickém kalorimetru bylo prováděno dle normy ISO 6550-1. Jako vzorky byly použity lisované destičky o rozměrech 100x100x3 mm.

Při měření byl použit držák vzorku s ochrannou krytkou, skládající se ze dvou částí – držáku vzorku a přídržného rámu. Krytka slouží jako ochrana okrajů před ozářením. Přídržný rám měl rozměry 111×111×54 mm se čtvercovým otvorem 94×94 mm. Exponovaná povrchová plocha vzorku byla tedy 0,0088 m<sup>2</sup>. Držák vzorku měl rozměry 106×106×25 mm. Obě části byly vyrobeny z nerezové oceli. Přídržný rám měl tloušťku 1,9 mm a držák vzorku 2,4 mm.

Vzorek s držákem byl vodorovně položen na vytárované váhy. Po odstranění clony bylo zapnuto měření, vysokofrekvenční jiskra zapříčinila vznícení vzorku, který byl po celou dobu měření vystaven tepelnému záření z kuželového ohříváče, kdy intenzita tepelného toku byla 50 kW/m<sup>2</sup>.

## 6.5 Charakterizace pomocí SEM a EDX

### 6.5.1 Popis metody

#### Popis SEM

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) použitý pro charakterizaci je vybaven detektorem sekundárních elektronů (SE) a zpětně odražených elektronů (BSE). Zdrojem elektronů je termoemisioní katoda z wolframu. Elektrony z elektronové trysky vstupují do tubusu vybaveného elektromagnetickými čočkami. Soustava centrovacích cívek vycentruje elektronový proud do středu tubusu, pomocí clon jsou ořezány jeho okrajové oblasti a silné magnetické clony kondenzorů jej dále zúží. Poslední magnetickou čočkou zařazenou v tubusu je objektiv, který formuje výsledný elektronový paprsek a určuje tzv. pracovní vzdálenost. [41]

Vakuová komora je vybavena manipulačním stolem, na nějž se upevňují vzorky, je automaticky ovládán v osách x, y a manuálně v ose z. Manuálně lze stůl také naklápět. [41]

#### Popis EDX

Energeticky disperzní rentgenová analýza (EDX) je rentgenová technika používaná k identifikaci elementárního složení materiálů [42].

Systémy EDX jsou připojeny k přístroji s elektronovou mikroskopií (SEM, případně TEM), kde zobrazovací schopnost mikroskopu identifikuje požadovaný vzorek. Data generovaná EDX analýzou se skládají ze spekter, ve kterých jsou vyobrazeny vrcholy odpovídající prvkům, které tvoří skutečné složení analyzovaného vzorku. [42]

Výhodou je, že se nejedná o destruktivní metodu charakterizace a analýza je velmi rychlá.

### 6.5.2 Postup vlastní analýzy

Analýza pomocí SEM byla provedena jak u výsledných kompozitů, tak pro samotné částice. EDX analýza byla použita pouze pro modifikované prášky, abychom ověřili úspěšnou silanizaci částic. Pro charakterizaci pomocí SEM byly vzorky kompozitů připraveny lisováním a následným lomem po zchlazení v kapalném dusíku. Před samotným měřením byly pokoveny směsí kovů Au/Pd, aby během měření nedocházelo k nabíjení a snížené detekci povrchu.

Měření bylo provedeno na přístroji Vega LMU od firmy Tescan viz *Obr. 22*.

Základní parametry nastavené při měření byly:

- urychlovací napětí 20 kV,
- SE, BSE detektor,
- pro EDX: pracovní vzdálenost 27 mm,
- zvětšení 500 až 7000 x (dle vzorku).

Byly zkoumány lomy vzorků za účelem porovnání dispergace částic hydroxidu hořečnatého v polymerní matici.



*Obrázek 22: Použitý skenovací elektronový mikroskop*

## 6.6 Charakterizace pomocí TGA

### 6.6.1 Popis metody

Termogravimetrická analýza (TGA) se řadí mezi termodynamické metody. Je to proces, při kterém je měřena změna hmotnosti analyzovaného vzorku, při jeho rovnoměrném zahřívání nebo ochlazování, případně lze provést i izotermní měření. Využití této techniky je založeno především na stanovení složení polymerů a jejich tepelné stability. Měření se provádí převážně se vzorky o hmotnosti maximálně 1 g a může probíhat do teploty až 1000 °C. [43, 44]

Metodu můžeme využít pro materiály, které vykazují ztrátu či zisk hmotnosti v důsledku rozkladu, oxidace nebo dehydratace. Změna hmotnosti může nastat také díky adsorpci plynů (kyslík, vlhkost apod.). [16]

Obecně jsou z měření k dispozici dva typy grafů, a to graf hmotnosti vzorku proti teplotě (křivka TGA) a derivace křivky TGA [43]. Lze z nich získat informace jako:

- teploty rozkladu,
- tepelnou stabilitu v inertní atmosféře,
- oxidační stabilitu,
- obsah popela, inertního plniva, vlhkosti a zbytkového rozpouštědla. [16]

Získané grafy lze také použít k odvození dalších parametrů, jako je například kinetika reakce [43]. Při spojení TGA s infračervenou nebo hmotnostní spektroskopií lze velmi přesně identifikovat neznámý materiál [16].

### Parametry ovlivňující měření

Termogravimetrickou analýzu ovlivňuje řada faktorů. Jejich volba má zásadní vliv na výsledek analýzy, resp. na tvar TG-křivky. Je tedy nutné těmto parametrům věnovat před spuštěním experimentu pozornost. [44]

Mezi zmíněné faktory patří:

- příprava vzorku (navážka, velikost částic, homogenita, napěchování vzorku),
- prostředí v pícce (atmosféra, tlak a vlhkost),
- tvar a velikost pánvičky (držáku vzorku),

- zvolený teplotní režim. [16, 44]

### 6.6.2 Postup vlastního měření

Termogravimetrické měření bylo prováděno na přístroji TGA Q500 (viz Obr. 23). Touto metodou byly měřeny modifikované částice a pro srovnání i čistý hydroxid hořečnatý. Navážky vzorků se pohybovaly v rozmezí 15 mg až 23 mg.

Vzorky byly během měření umístěny na platinové pánvičce. Měření probíhalo s teplotním gradientem 10 °C/min z teploty 25 °C do teploty 700 °C. Měření probíhalo v prostředí vzduchové atmosféry přiváděné z tlakové láhve, kdy kolem vah k proudil vzduch rychlostí 20 ml/min a kolem vzorku 30 ml/min.



Obrázek 23: Použitý přístroj pro měření termogravimetrické analýzy

## 6.7 Charakterizace reologických vlastností

### 6.7.1 Popis metody

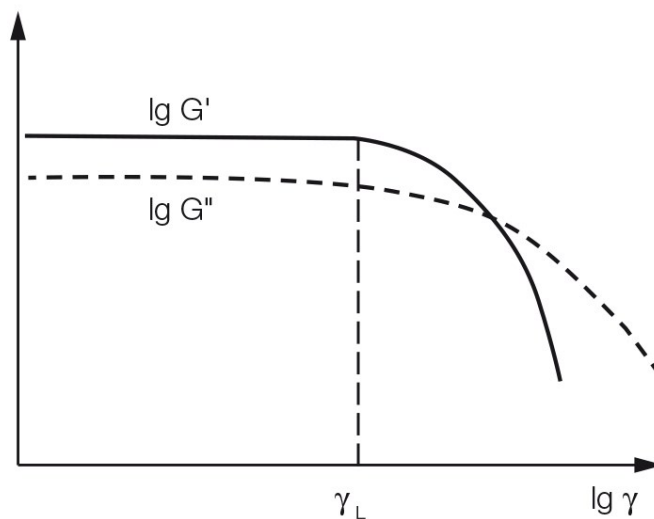
Reologie je studium toho, jak materiály tečou nebo se deformují působením síly. Polymery vykazují mnoho složitých a zajímavých tokových vlastností, které ovlivňují jejich zpracování. [45]

Reologické testy se standardně užívají k:

- kontrole kvality polymerů (např. stanovením viskozity, viskoelastických parametrů a molární hmotnosti),
- optimalizaci chování při zpracování polymerů (např. pro vstřikování, vytlačování, zvlákňování),
- optimalizaci konečného produktu (např. plastové materiály v automobilové výrobě). [38]

Polymerní taveniny se při rotační reometrii standardně charakterizují měřením v oscilačním módu. Při měření se nejprve změní za konstantní frekvence tzv. amplitude sweep. Výsledky měření jsou obvykle prezentovány jako závislost elastického modulu  $G'$  vyneseno na ose y na deformaci vyneseno na ose x viz *Obr. 24*. Z této závislosti se stanoví limit lineární viskoelastické oblasti (zkráceně oblast LVE). Oblast LVE označuje rozsah, ve kterém lze provést test, aniž by došlo ke zničení struktury vzorku. Je to oblast znázorněná na levé straně *Obr. 24*. Pro vyhodnocení se často využívá křivka funkce  $G'$ , v oblasti LVE má tato funkce konstantní hodnotu (hodnota  $G'$  je v této oblasti nezávislá na deformaci). Mezní hodnota oblasti LVE, nazývaná také mez linearity, se vyznačuje prudkým poklesem hodnoty  $G'$  a určuje se pomocí pravítka, analytického softwarového programu nebo datové tabulky. [38, 45]





Obrázek 24: Výsledky amplitude sweep pro tuhý vzorek - funkce  $G'$  a  $G''$  ukazují konstantní hodnoty v oblasti LVE [38]

Následně se při konstantní amplitudě z oblasti LVE změní tzv. frequency sweep. Frekvenční test obecně slouží k popisu časově závislého chování vzorku v rozsahu nedestruktivní deformace. Vysoké frekvence se používají k simulaci rychlého pohybu v krátkých časových intervalech, zatímco nízké frekvence simulují pomalý pohyb v dlouhých časových intervalech nebo v klidu. V praxi je to osvědčená metoda pro shromažďování informací o chování a vnitřní struktuře polymerů a také o dlouhodobé stabilitě disperzí. [38]

Výsledky měření jsou obvykle prezentovány v grafu závislosti elastického a ztrátového modulu na úhlové frekvenci [38].

### 6.7.2 Postup vlastního měření

Reologické chování vzorků bylo měřeno na reometru Anton Paar MCR 502 (viz Obr. 25). Použila se geometrie deska-deska s průměrem 20 mm a teplotní cela CTD 600. Měření probíhalo při 200 °C.

Tokové vlastnosti byly měřeny pouze u vzorků, které vyšly dle testů hořlavosti nejlépe, tedy vzorky PP s obsahem hydroxidu hořečnatého modifikovaného silanem APTES. Poté byly změřeny 2 vzorky pro porovnání a to PP bez plniv a s obsahem čistého hydroxidu hořečnatého.

Jako první byl proveden amplitudový test (amplitude sweep) pro zjištění limitu lineární viskoelastické oblasti. Poté byl proveden frekvenční test (frequency sweep) ve frekvenčním intervalu 0.01–100 Hz.



*Obrázek 25: Použitý přístroj pro měření reologických vlastností*

## 7 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 7.1 Naměřené hodnoty na kónickém kalorimetru

Jako první a hlavní metoda charakterizace vzorků byla provedena zkouška hořlavosti na kónickém kalorimetru. V *Tab. 5* jsou uvedeny výsledné hodnoty vybraných parametrů získaných z dané zkoušky pro všechny typy kompozitů a pro porovnání i hodnoty čistého PP. Sledovanými parametry byly hodnoty  $mARHE$ ,  $HRR_{max}$ ,  $THR$  a  $t_{ign}$ .

*Tabulka 5: Hodnoty naměřené na kónickém kalorimetru*

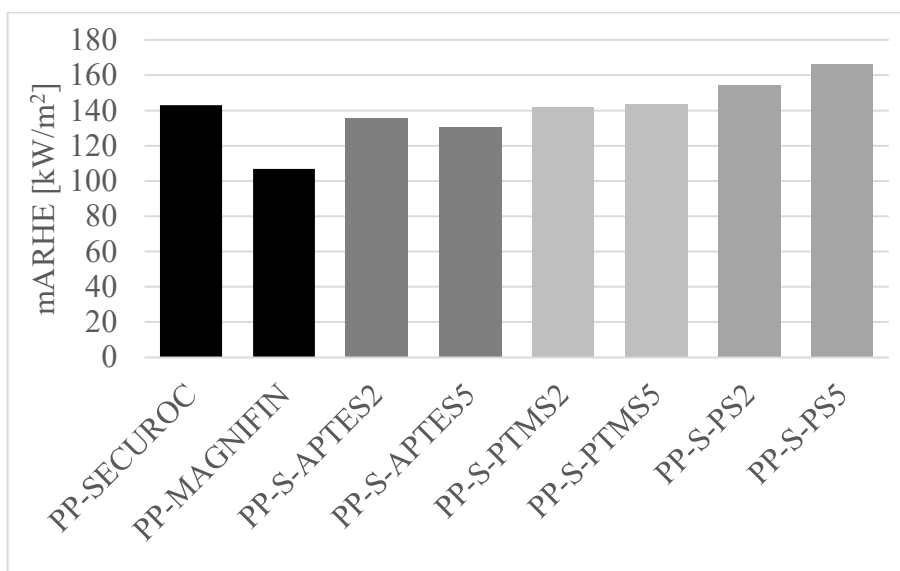
Směs	$mARHE$ [kW/m <sup>2</sup> ]	$HRR_{max}$ [kW/m <sup>2</sup> ]	$THR$ [MJ/m <sup>2</sup> ]	$t_{ign}$ [s]
PP-0	405,7	1013,52	64,1	26
PP-SECUROC	143,0	206,91	70,8	42
PP-MAGNIFIN	106,9	161,72	71,0	52
PP-S-APTES2	135,6	199,07	71,2	44
PP-S-APTES5	130,7	202,60	69,9	44
PP-S-PTMS2	141,8	198,28	68,1	41
PP-S-PTMS5	143,6	217,77	75,2	42
PP-S-PS2	154,6	239,69	71,3	37
PP-S-PS5	166,6	243,44	69,8	32

U všech připravených kompozitů je oproti čistému PP vidět vysoký retardační účinek. Nejvyšší snížení hořlavosti vykazoval kompozit s přidavkem komerčních částic MGH MAGNIFIN. Má nejnižší hodnotu  $mARHE$  (106,9 kW/m<sup>2</sup>),  $HRR_{max}$  (161,72 kW/m<sup>2</sup>) a nejdelší čas do zapálení (52 s).

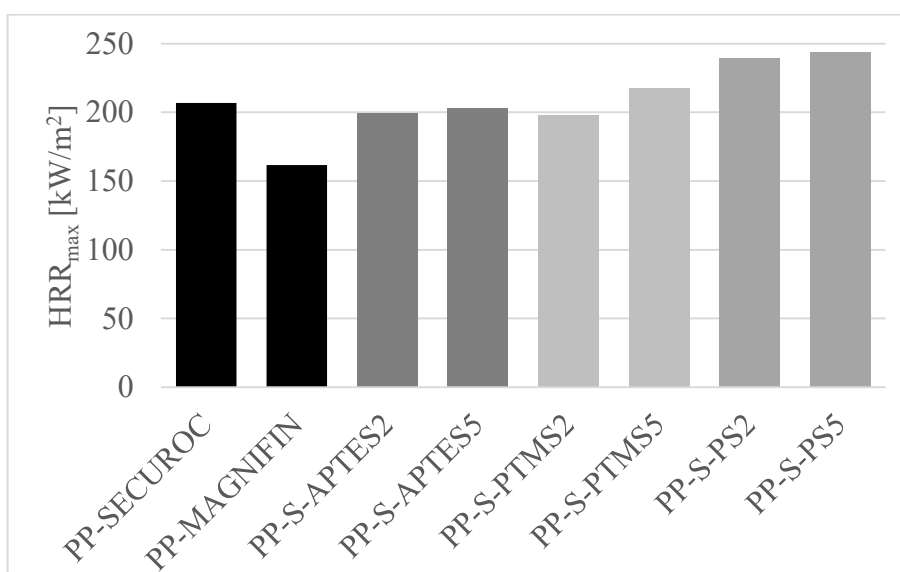
Nejhorších výsledků bylo dosaženo u kompozitu s přidavkem polysiloxanu. Byl u nich nejkratší čas do zapálení a nejvyšší hodnoty  $mARHE$  i  $HRR_{max}$ . Špatných výsledků mohlo být dosaženo díky nedostatečnému promísení polysiloxanu v kompozitu, jeho nevhodným začleněním do směsi či špatným, případně nízkým dávkováním.

U kompozitů s modifikovanými částicemi byla již míra retardačního účinku významnější, přičemž pro kompozity PP-S-APTES vyšly výsledky dokonce lépe, než pro kompozit PP-SECUROC. Modifikace povrchu částic plniva způsobí zvýšení dispergace a distribuce MGH v kompozitu, což zapříčiní zlepšení jeho odolnosti hoření. U kompozitu s nemodifikovanými částicemi může dojít lokálně k dřívějšímu vzniku plamene, a to díky nerovnoměrnému rozptýlení částic v systému a jejich špatné kompatibilitě s polymerní maticí.

S uvážením sníženého zastoupení hydroxidu hořečnatého ve směsi jsou i výsledky pro kompozit s částicemi modifikovanými silanem PTMS výborné. Hodnoty  $HRR_{max}$  u PP-S-PTMS jsou oproti kompozitu PP-SECUROC vyšší jen o jednotky  $kW/m^2$  a hodnoty  $mARHE$  s  $t_{ign}$  jsou téměř srovnatelné. Lze tedy říct, že modifikací povrchu hydroxidu hořečnatého pomocí vhodného silanu lze při nižším plnění dosáhnout stejných vlastností kompozitu. Pro lepší orientaci jsou hodnoty  $mARHE$  a  $HRR_{max}$  shrnuty ve sloupcových grafech na Obr. 26 a 27.

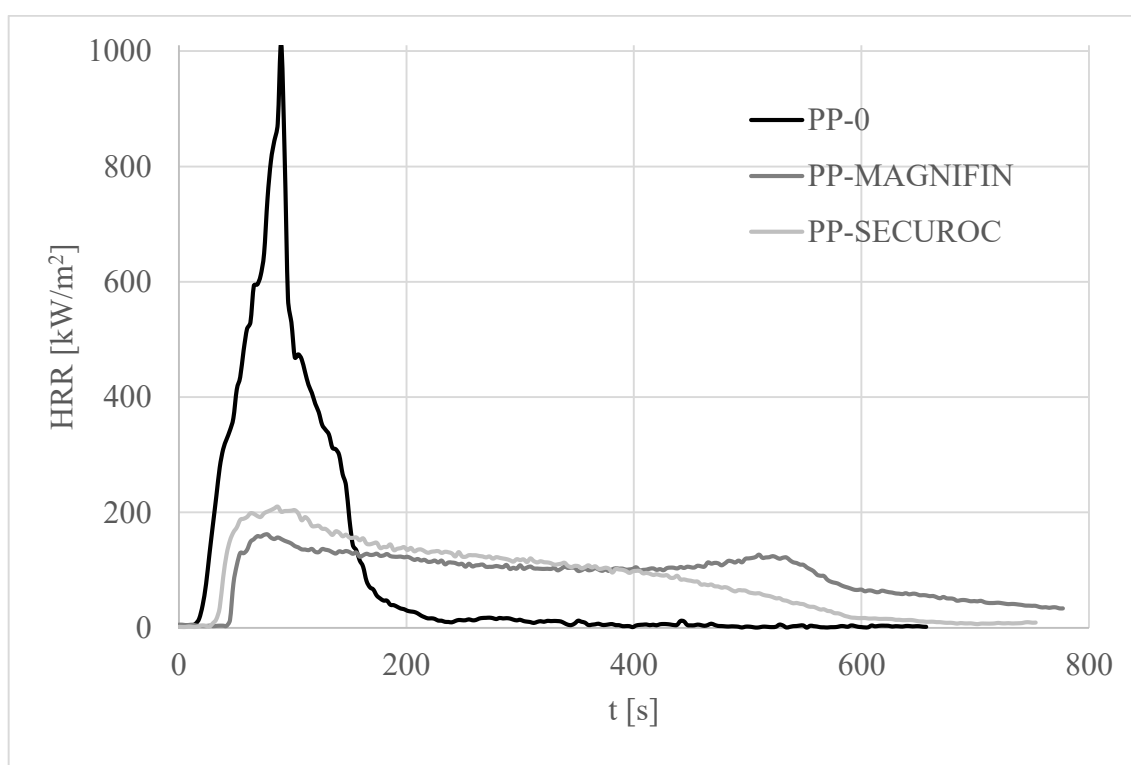


Obrázek 26: Sloupcový graf zobrazující hodnoty  $mARHE$  pro všechny kompozity



Obrázek 27: Sloupcový graf zobrazující hodnoty  $HRR_{max}$  pro všechny kompozity

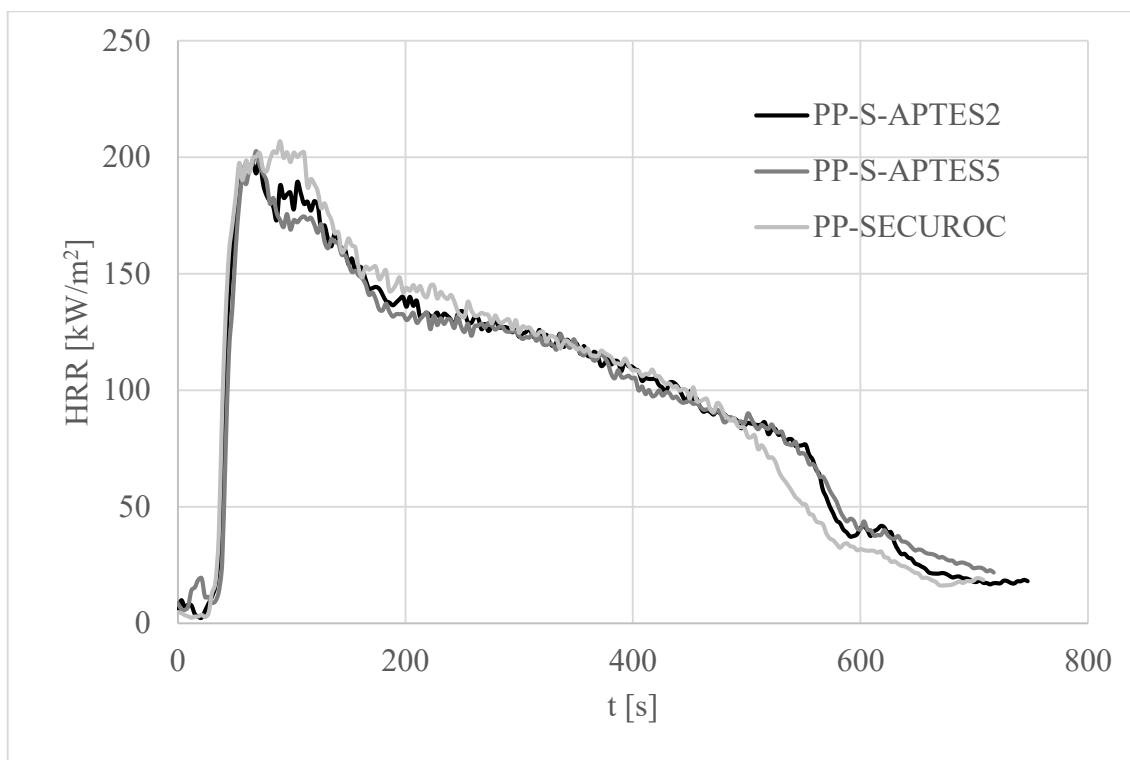
Grafické znázornění výsledků z kónického kalorimetru je vykresleno na *Obr. 28 – 31*. V prvním grafu závislosti rychlosti uvolňování tepla na čase (*Obr. 28*) jsou znázorněny výsledky pro čistý PP a kompozity PP-SECUROC a PP-MAGNIFIN. Je zde vidět velký rozdíl při hoření polymeru s retardérem a bez retardéru hoření. U čistého PP došlo velmi rychle k jeho zapálení i následnému shoření (během 3,5 minut vzorek téměř kompletně shořel). Při použití retardéru hoření dosahovala hodnota maximální rychlosti uvolňování tepla zhruba pětinové hodnoty a hoření bylo pozvolnější. Kompozit PP-MAGNIFIN měl dle výsledků nižší hodnotu  $HRR_{max}$  a zároveň bylo jeho hoření rovnoměrnější a delší, oproti kompozitu PP-SECUROC.



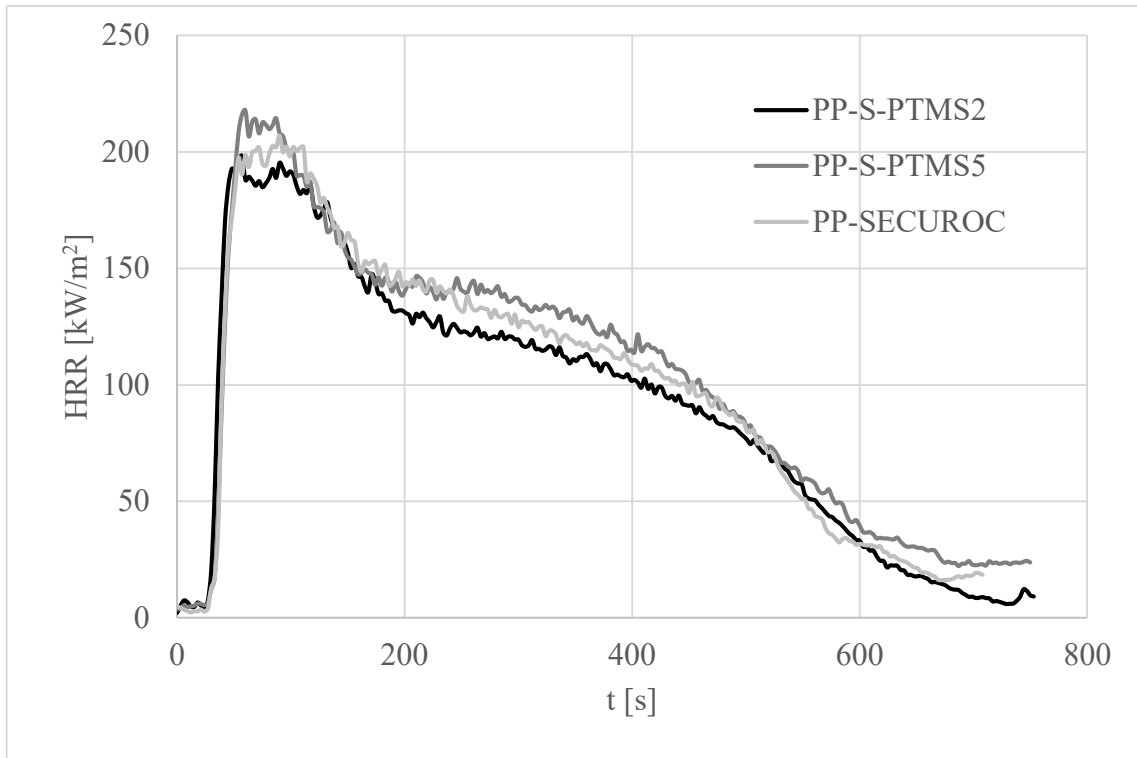
*Obrázek 28: Graf závislosti rychlosti uvolňování tepla na čase pro čistý PP a kompozity PP-SECUROC a PP-MAGNIFIN*

V následujících grafech jsou znázorněny rozdíly v průběhu hoření pro kompozity s použitím silanu či polysiloxanu ve srovnání s kompozitem obsahujícím pouze hydroxid hořečnatý. Graf na *Obr. 29* vykresluje rozdíl mezi množstvím použitého silanu APTES v kompozitu. Mezi kompozity s různým procentuálním zastoupením silanu není dle grafu příliš velký rozdíl. Ve srovnání s kompozitem PP-SECUROC je však vidět zvýšení plochy pod křivkou, neboli hodnoty THR, což zde souvisí s delším časem hoření vzorků. Taktéž je u PP-SECUROC vidět vyšší hodnota  $HRR_{max}$ .

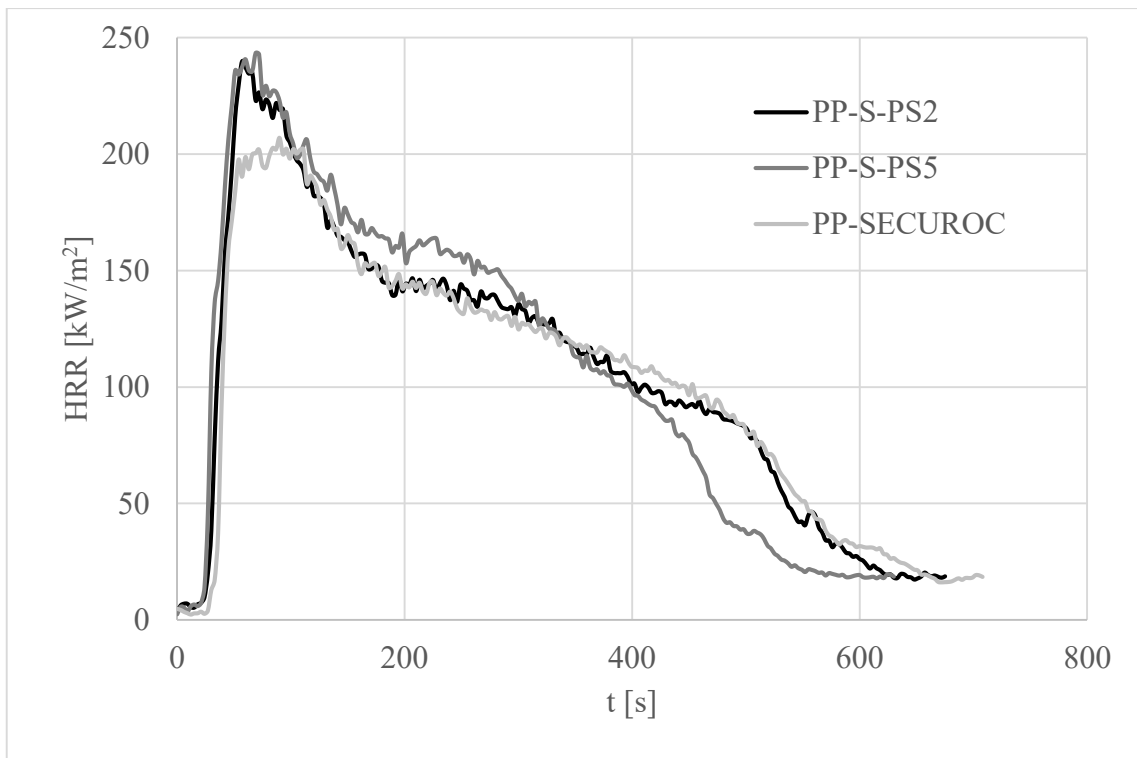
Na *Obr. 30* a *31* jsou vidět podobné závislosti. U kompozitu PP-S-PTMS není ani u jedné koncentrace viditelné přílišné zlepšení, což je patrné i z výsledků v *Tab. 5*. Na posledním grafu s křivkami pro kompozity PP-S-PS je naopak vidět zhoršení oproti PP-SECUROC. Došlo k rychlejšímu shoření vzorku a hodnoty  $HRR_{max}$  jsou viditelně vyšší.



*Obrázek 29: Graf závislosti rychlosti uvolňování tepla na čase pro kompozity PP-S-APTES2, PP-S-APTES5 a pro srovnání PP-SECUROC*



Obrázek 30: Graf závislosti rychlosti uvolňování tepla na čase pro kompozity PP-S-PTMS2, PP-S-PTMS5 a pro srovnání PP-SECUROC



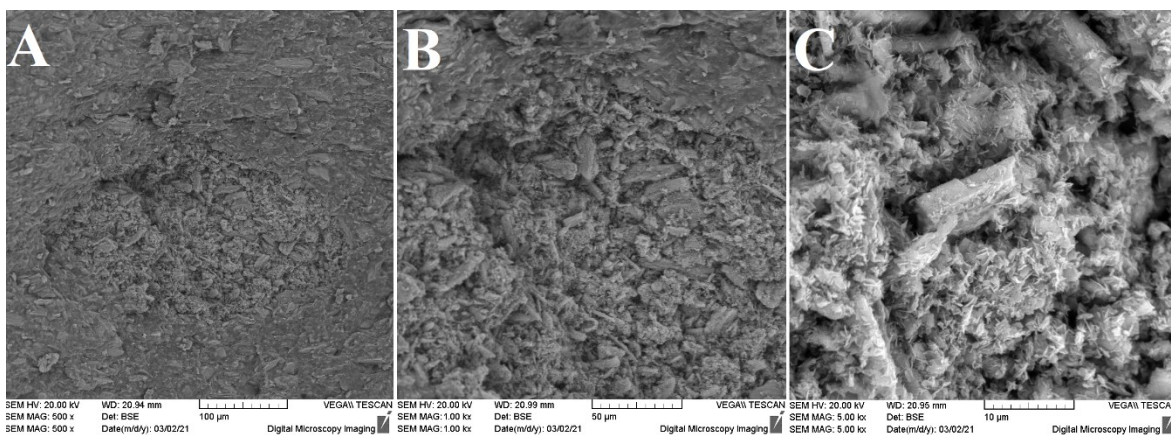
Obrázek 31: Graf závislosti rychlosti uvolňování tepla na čase pro kompozity PP-S-PS2, PP-S-PS5 a pro srovnání PP-SECUROC

## 7.2 Naměřené hodnoty na SEM a EDX

### 7.2.1 SEM

Na následujících *Obr. 32 až 36* jsou znázorněny snímky ze SEM jak pro samotné částice, tak pro kompozity.

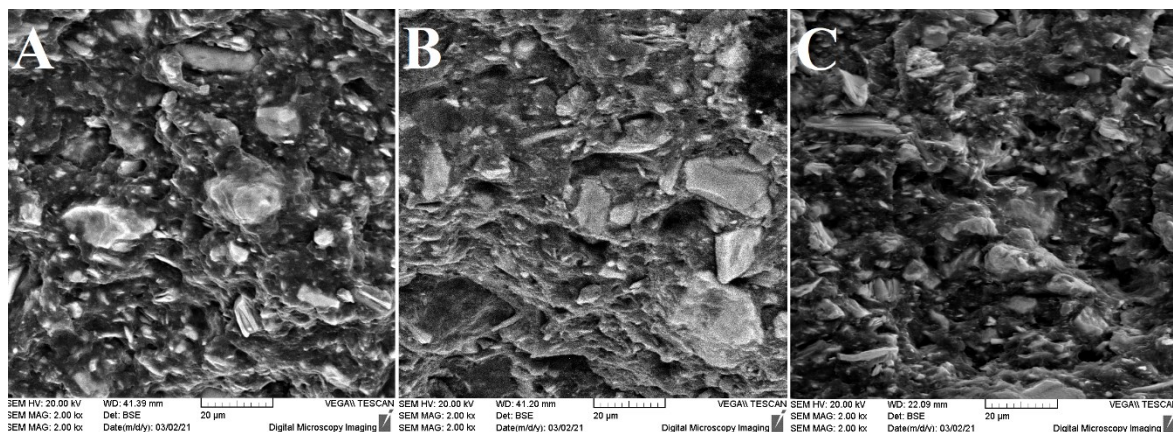
Díky tomu, že byly vzorky kompozitů připraveny lámáním po zmrazení v dusíku, nastal u nich křehký lom. U kompozitu PP-SECUROC bylo možné pozorovat místa, kde nedošlo k dokonalému promísení matrice a plniva. Na *Obr. 32* je vidět část vzorku, ve které tento jev nastal a díky nedostatečné homogenitě kompozitu došlo ke vzniku „ostrůvků“, ve kterých nejsou částice hydroxidu hořečnatého dostatečně zabudovány do matrice. Na *Obr. 32 C* jsou u částic jasně viditelné ostré hrany, z čehož je patrné, že nedošlo ke smáčení jejich povrchu a nejsou spojeny s polymerní matricí.



*Obrázek 32: Snímky nehomogenního místa v lomu u vzorku PP-SECUROC při zvětšení: A) 500x, B) 1000x, C) 5000x*

Aby se dosáhlo lepší kompatibility mezi plnivem a PP matricí, povrch použitého hydroxidu hořečnatého se modifikoval silanem. Snímky při zvětšení 2000x pro všechny typy kompozitů s 5% přídatkem silanu či polysiloxanu jsou znázorněny na *Obr. 33*.

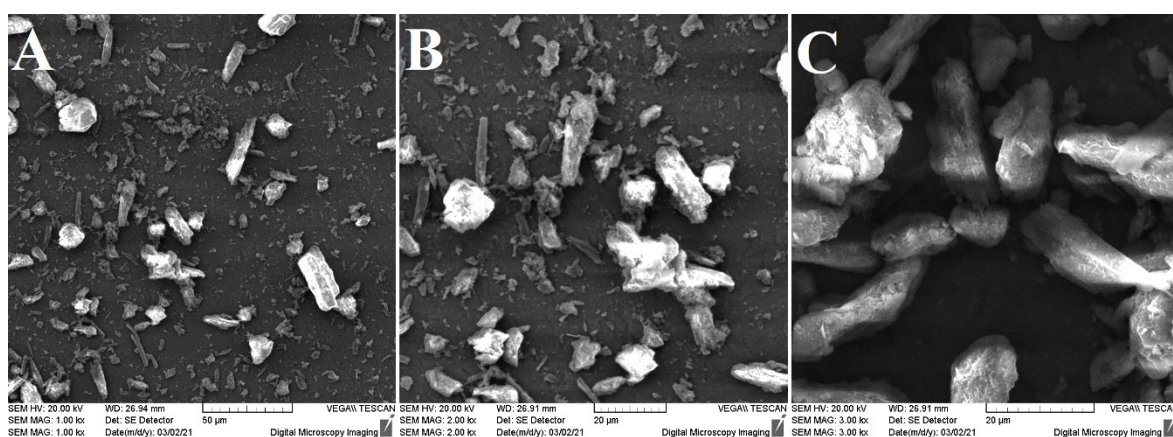




Obrázek 33: Snímky lisované destičky v lomu při zvětšení 2000x, kdy: A) PP-S-APTES5, B) PP-S-PTMS5, C) PP-S-PS5

U vzorků, ve kterých byly jako plnivo použity modifikované částice, či se ke směsi přidal polysiloxan, nebyla na povrchu viditelná žádná místa s koncentrací částic nezabudovaných do matrice. Na snímcích jsou viditelná světlá místa, která odpovídají částicím zabudovaným v matrici. V porovnání se vzorkem PP-SECUROC je patrné, že jsou zde částice dobře rozdispergovány, zabudované do matrice a dochází k jejich smáčení (nejsou viditelné téměř žádné ostré hrany částic).

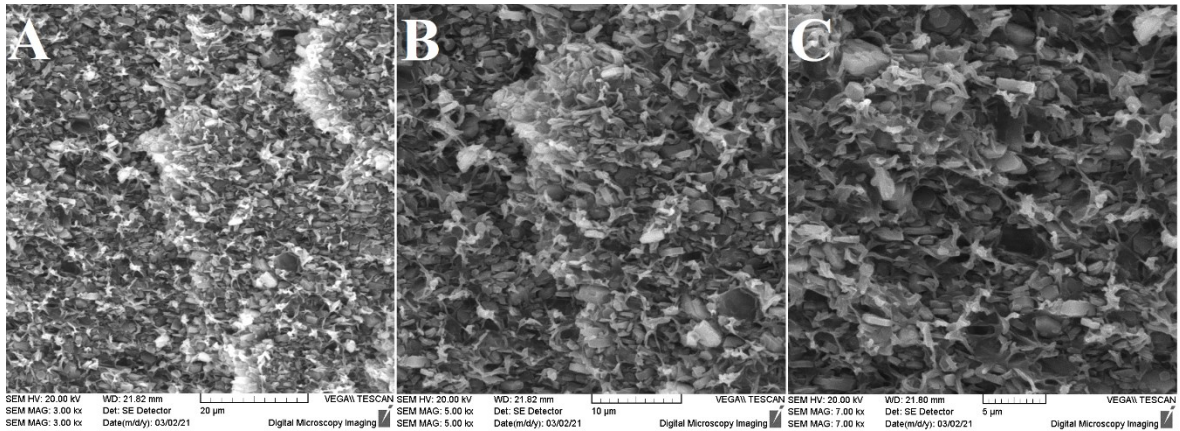
Hydroxid hořečnatý použitý pro modifikaci má širokou distribuci částic, které mohou tvořit aglomeráty a nemají uniformní morfologii. Jejich snímky jsou při různých zvětšeních zachyceny na Obr. 34. Ze snímků lze vyčíst, že mimo částice s velikostí v jednotkách mikrometrů plnivo obsahuje i aglomeráty s velikostí až 20 µm.



Obrázek 34: Snímky částic plniva SECUROC B 25 při zvětšení: A) 1000x, B) 2000x, C) 3000x

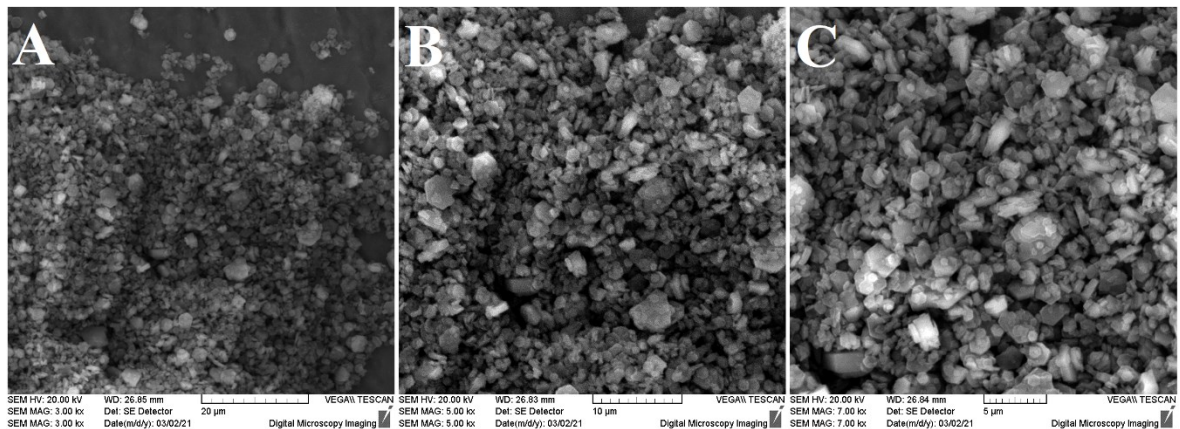
Pro porovnání byly vytvořeny snímky kompozitu PP-MAGNIFIN. Na Obr. 35 lze vidět, že v tomto případě jsou částice dokonale rozdispergovány v matrici. Snímky byly

pořizovány při větším zvětšení, než u vzorků s plnivem SECUROC, a to z důvodu že použitý komerčně modifikovaný hydroxid hořečnatý MAGNIFIN příliš netvoří aglomeráty.



Obrázek 35: Snímky vzorku PP-MAGNIFIN v lomu při zvětšení: A) 3000x, B) 5000x, C) 7000x

Na snímcích je viditelné, jak je každá částice jednotlivě zabudována v matrici PP a tvoří téměř uniformní vrstvu. Z toho lze vyvodit, jak je důležitá modifikace povrchu pro dobrou dispergaci a kompatibilitu částic s polymerní matricí. Na následujícím Obr. 36 jsou pro srovnání zachyceny částice MAGNIFINU. Na snímcích jde vidět pravidelný hexagonální destičkový tvar částic a jejich reálná velikost se pohybovala v rozmezí 0,5 – 5  $\mu\text{m}$ .



Obrázek 36: Snímky částic plniva Magnifin H-5 MV při zvětšení: A) 3000 x, B) 5000 x, C) 7000 x

### 7.2.2 EDX

Prvková analýza byla provedena pouze na modifikovaných částicích, za účelem potvrzení úspěšné modifikace povrchu částic patřičným silanem. Samotný hydroxid hořečnatý má ve své chemické struktuře pouze hořčík, kyslík a vodík. Oproti nemodifikovanému MGH se v prvkovém složení modifikovaných částic vyskytovaly ještě prvky uhlíku, křemíku a v případě částic modifikovaných APTES i dusíku (viz *Tab. 6 a 7*). Obsah uhlíku se u modifikovaných částic pohyboval mezi 15 – 21 hm. % a obsah křemíku byl mezi 0,44 – 0,48 hm. %. Dusík se vyskytoval pouze u částic modifikovaných 5 % silanu APTES v množství 3 hm. %. Důvodem, proč nebyl dusík obsažen i ve vzorku částic modifikovaných 2 % silanu APTES může být, že bylo použité množství silanu příliš nízké.

*Tabulka 6: Prvkové složení částic modifikovaných 2 a 5 % silanu PTMS*

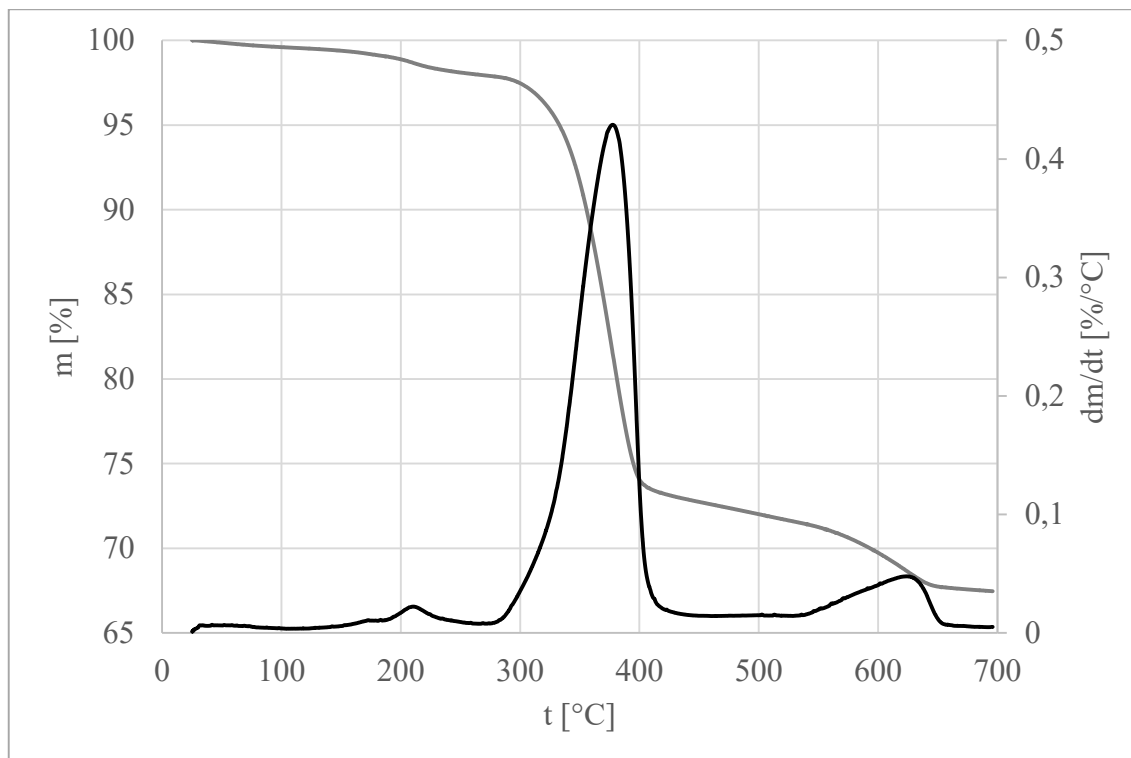
Prvek	2 % PTMS		5 % PTMS	
	Hmotnostní %	Atomová %	Hmotnostní %	Atomová %
C	19,99	27,34	21,39	28,82
O	53,05	54,48	52,97	54,37
Mg	26,52	17,92	25,17	16,53
Si	0,45	0,26	0,47	0,28
Celkem	100	100	100	100

*Tabulka 7: Prvkové složení částic modifikovaných 2 a 5 % silanu APTES*

Prvek	2 % APTES		5 % APTES	
	Hmotnostní %	Atomová %	Hmotnostní %	Atomová %
C	20,73	26,06	16,51	22,59
O	44,64	46,99	55,52	57,05
Mg	34,15	23,66	24,53	16,58
Si	0,48	0,29	0,44	0,26
N	-	-	3,00	3,52
Celkem	100	100	100	100

### 7.3 Výsledky TGA analýzy

Termogravimetrická analýza byla provedena pro vyhodnocení teplotní stability připravených vzorků a pro nepřímé potvrzení úspěšné modifikace částic hydroxidu hořečnatého silany. Na *Obr. 37 až 39* jsou znázorněny křivky pro vybrané částice při sledované teplotě v rozmezí 25 – 700 °C. Úbytek hmotnosti během měření byl u všech vzorků cca 32 %.

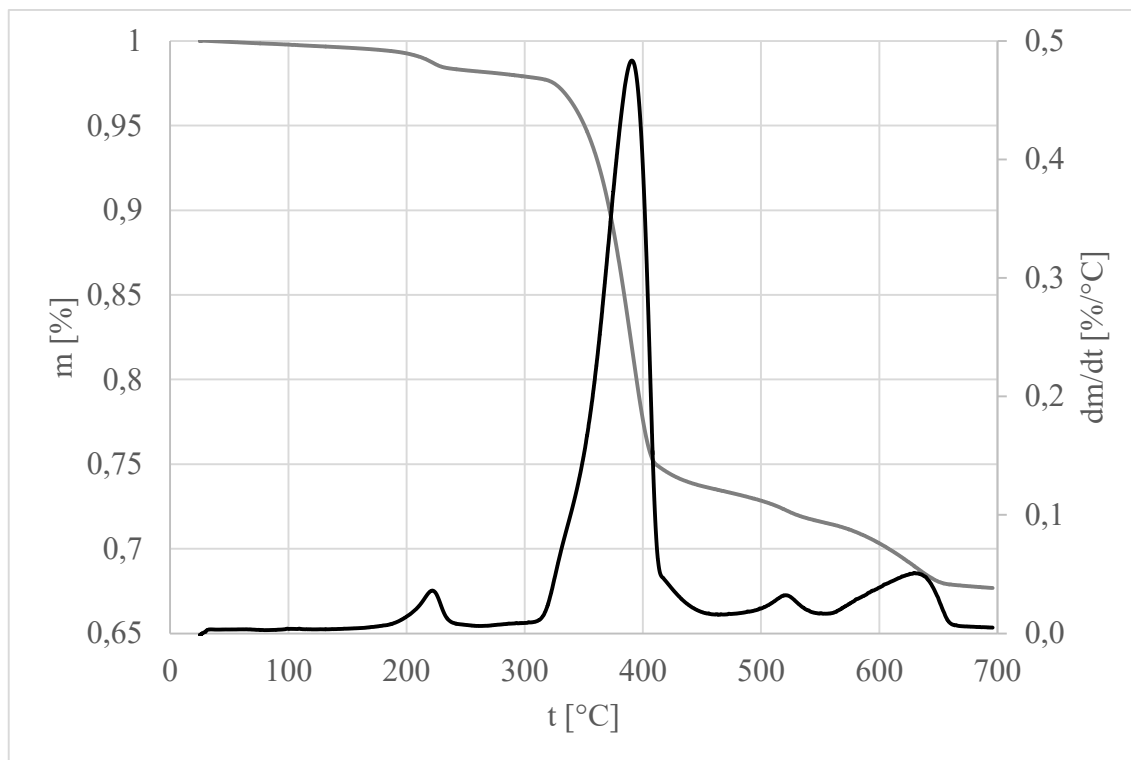


*Obrázek 37: Graf závislosti úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě a jeho derivace pro částice hydroxidu hořečnatého SECUROC*

Na křivce v *Obr. 37* jsou vyobrazeny změny hmotnosti se zvyšující se teplotou pro částice čistého MGH SECUROC. Jsou zde patrné 3 píky. První pík nacházející se v teplotě zhruba 200 °C by mohl odpovídat ztrátě vlhkosti částic, protože před měřením nedošlo k jejich vysušení. Druhý a nejvyšší pík, s maximem v hodnotě 369 °C, odpovídá endotermickému rozkladu hydroxidu hořečnatého na vodu a oxid hořečnatý, dle *Rovnice 2*.



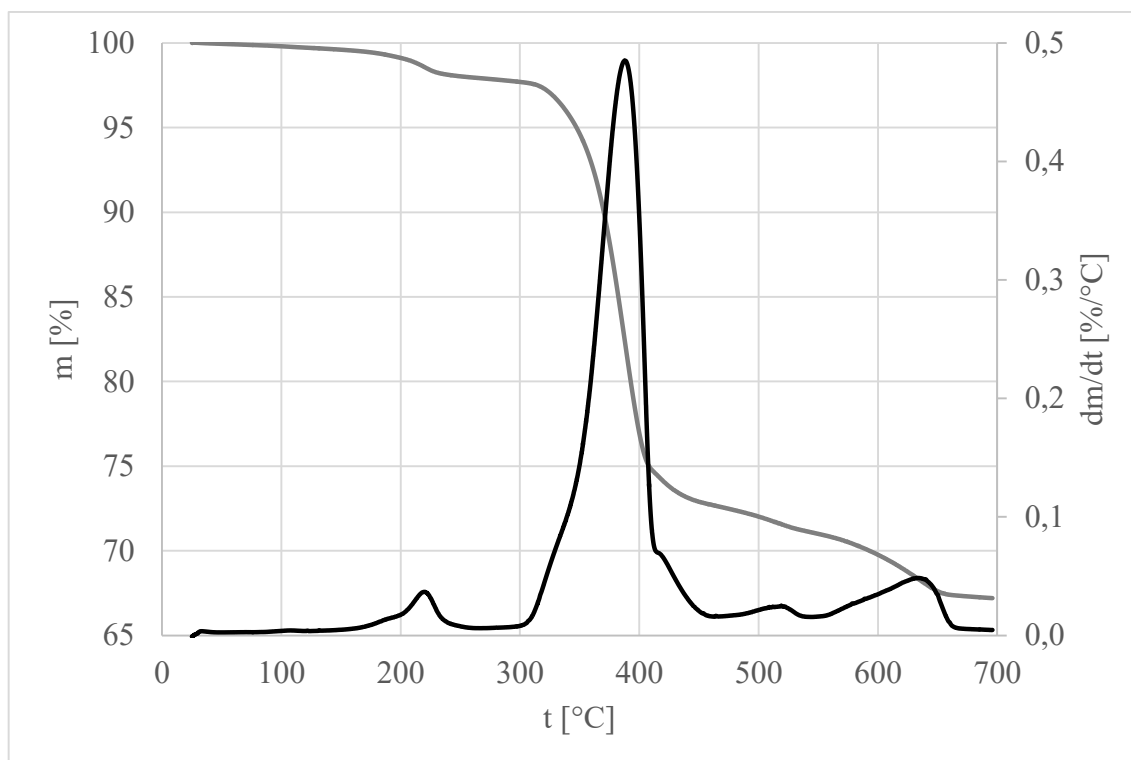
Poslední pík nacházející se v teplotě zhruba 600 °C může odpovídat eliminaci CO<sub>2</sub> z uhličitanu hořečnatého, vzniklého reakcí hydroxidu hořečnatého s atmosférickým oxidem uhličitým během měření [46].



Obrázek 38: Graf závislosti úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě a jeho derivace pro částice hydroxidu hořečnatého modifikovaného 5% silanu APTES

Na křivce v Obr. 38 jsou vyobrazeny změny hmotnosti se zvyšující se teplotou pro částice MGH SECUROC modifikované 5% silanu APTES. V derivaci změny hmotnosti se nachází 4 samostatné píky.

První pík je opět přisuzován odpaření vlhkosti. Díky modifikaci se lehce posunula hodnota maxima druhého píku k vyšší teplotě (381 °C). Na pravé straně tohoto píku je viditelné rameno, které by mohlo souviset s modifikací částic silanem a postupným uvolňováním rozložených látek. Třetí pík v teplotě okolo 500 °C by mohl odpovídat eliminaci silanu a poslední pík je opět přisuzován eliminaci CO<sub>2</sub> z uhličitanu hořečnatého.



Obrázek 39: Graf závislosti úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě a jeho derivace pro částice hydroxidu hořečnatého modifikovaného 5% silanu PTMS

Na křivce v Obr. 39 jsou vyobrazeny změny hmotnosti se zvyšující se teplotou pro částice MGH SECUROC modifikované 5% silanu PTMS. Nachází se zde opět 4 samostatné. Všechny píky mají stejné odůvodnění jako v předchozím případě u částic modifikovaných silanem APTES. I u těchto částic se lehce posunula hodnota nejvyššího píku k vyšší teplotě (379 °C). Souhrn teplot při maximální hodnotě  $dm/dT$  je sepsán v Tab. 8. Je z ní patrné, že díky modifikaci pomocí obou typů silanů se zvedla tepelná stabilita částic MGH. Po modifikaci pomocí silanu APTES nastal nárůst o 12 °C a u silanu PTMS o 10 °C.

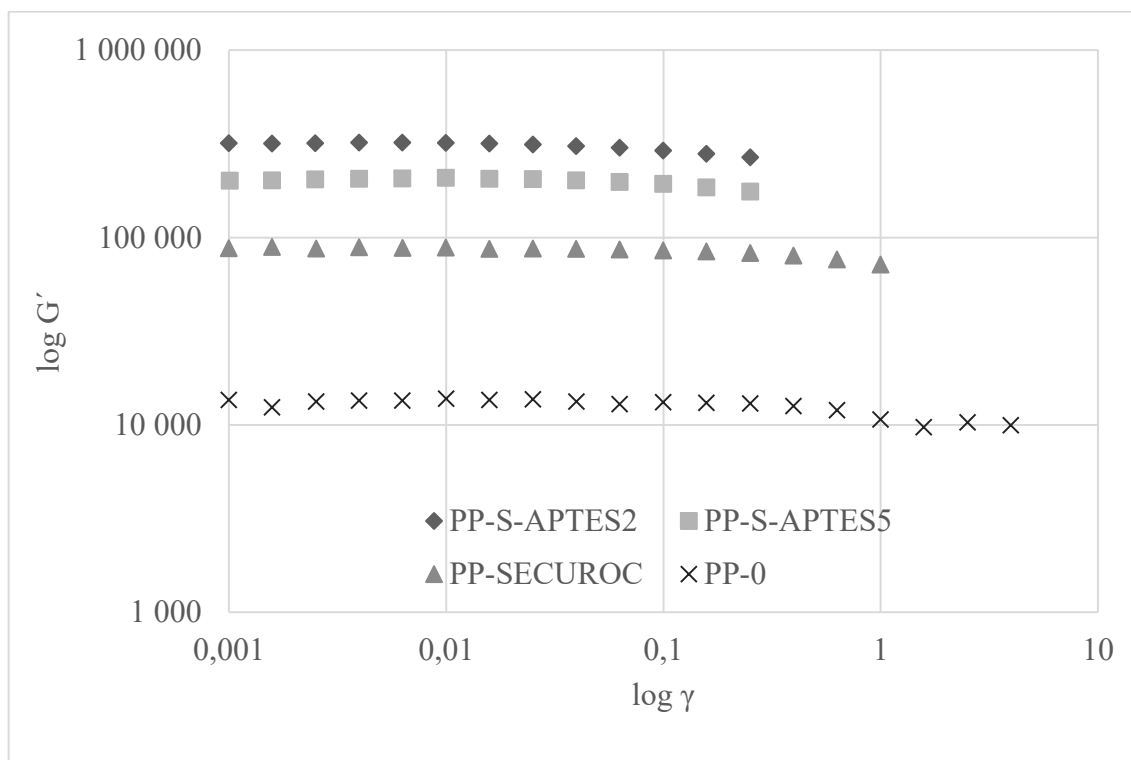
Tabulka 8: Souhrnné výsledky měření TGA pro čistý MGH SECUROC a částice SECUROCU modifikované 5% silanu – při maximální hodnotě  $dm/dT$

Typ částic	$(dm/dT)_{\max}$ [%/°C]	T [°C]
MGH SECUROC	1,30	369
SEC. + 5 % APTES	1,46	381
SEC. + 5% PTMS	1,44	379

## 7.4 Výsledky reologické analýzy

Poslední testovací metodou byla zkouška tokových vlastností. Byla provedena pouze na vzorcích s největším potenciálem, tedy těch modifikovaných silanem APTES. Poté byl pro porovnání změřen vzorek čistého polypropylenu PP-0 a kompozitu PP-SEKUROK.

V prvním grafu na *Obr. 40* je zobrazena závislosti elastického modulu na deformaci, ze které se získala mezní hodnota oblasti LVE, neboli mez linearity. Dosažená hodnota deformace poté byla použita pro měření ve frekvenčním testu.



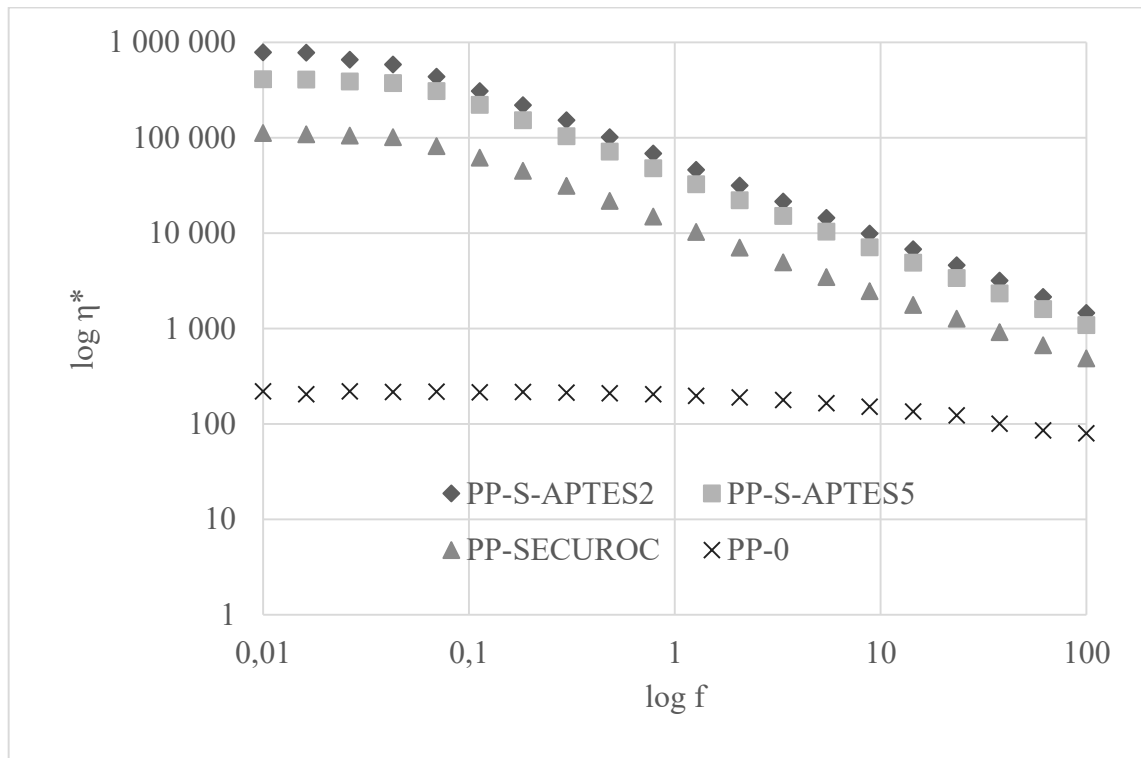
*Obrázek 40: Graf závislosti elastického modulu na deformaci pro vzorky PP-S-APTES2, PP-S-APTES5, PP-0 a PP-SEKUROK*

Na *Obr. 41* jsou vidět výsledky z frekvenčního testu, vyneseny v závislosti komplexní viskozity na frekvenci. U plněných systémů se při nízké frekvenci objevuje u všech měřených kompozitů newtonské plató. Následuje pokles, který je zapříčiněn pseudoplastickým chováním materiálu a má pro všechny měřené kompozity velmi podobný průběh (počátek při podobné frekvenci a stejný sklon).

V porovnání hodnot komplexní viskozity kompozitu PP-SEKUROK s hodnotami pro PP-S-APTES je vidět u kompozitů s modifikovanými částicemi posun k vyšším hodnotám. To je zapříčiněno již zmíněným snížením aglomerace částic, což způsobí vyšší tření mezi částicemi a s tím související zvýšení viskozity kompozitu.



Hodnoty pro čistý PP jsou výrazně nižší (o několik řádů), než hodnoty plněných systémů. To souvisí s absencí částic, které mají v měřených kompozitech hlavní podíl na vzniku tření a tedy výrazném zvýšení jejich viskozity.



Obrázek 41: Graf závislosti komplexní viskozity na frekvenci pro vzorky PP-S-APTES2, PP-S-APTES-5, PP-0 a PP-SECUROC



## ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala problematikou snížení hořlavosti polypropylenových kompozitů za použití bezhalogenových retardérů hoření. Jako hlavní retardér hoření byl zvolen hydroxid hořečnatý pro jeho snadnou dostupnost, nízkou cenu a tepelnou stabilitu při teplotách zpracování PP. Cílem práce byla snaha zvýšit retardační účinek MGH pomocí silanového vazebného činidla či pomocí příměsi polysiloxanu.

Před praktickou částí byla zpracována teoretická rešerše, kdy první část tvoří základní informace o procesu hoření. Druhá kapitola se zabývala retardéry hoření, jejich principem a druhy, přičemž největší pozornost byla věnována retardérům hoření na bázi křemíku. Třetí část popisuje základní zkoušky hořlavosti a prioritní v této kapitole byl test pomocí kónického kalorimetru, jakožto hlavní zkoušky experimentální části práce. Závěrečná část rešerše byla věnována soupisu výsledků a poznatků ze studií, zabývajících se stejnou problematikou.

Experimentální část popisuje nejprve přípravu modifikovaných částic hydroxidu hořečnatého a následně přípravu kompozitů PP, které byly charakterizovány pomocí kónického kalorimetru, SEM + EDX, TGA a měření reologických vlastností.

MGH byl modifikován pomocí dvou silanů, APTES a PTMS. Modifikace částic byla potvrzena pomocí EDX a TGA, kdy termogravimetrická analýza dále ukázala posun stability modifikovaných částic k vyšší teplotě (o 12 °C u PP-S-APTES5 a o 10 °C u PP-S-PTMS5).

Z testů hořlavosti pomocí kónického kalorimetru plyne, že při použití modifikovaných částic MGH je možné dosáhnout stejné či lepší hořlavosti, při nižším plnění kompozitu částicemi hydroxidu hořečnatého. Nejlepších výsledků při použití částic MGH SECUROC bylo dosaženo u kompozitu s 5 % silanu APTES (PP-S-APTES5). Hodnota  $mARHE$  byla 130,7 kW/m<sup>2</sup>, tedy o 12,3 kW/m<sup>2</sup> nižší, než u kompozitu s nemodifikovanými částicemi PP-SECUROC. Zvýšil se i čas do zapálení a hodnota  $HRR_{max}$  se snížila. Ke snížení hořlavosti došlo díky lepší kompatibilitě částic s PP maticí a jejich lepší dispergaci a distribuci v polymeru. Při použití polysiloxanu ke snížení hořlavosti nedošlo. Mohlo to být způsobeno jeho nedostatečným začleněním do matrice, nebo špatným či nízkým dávkováním.

Na snímcích kompozitů ze SEM byl vidět rozdíl mezi kompatibilitou částic s polymerní maticí před a po modifikaci silanem. Při plnění nemodifikovaným MGH se u kompozitu vyskytovala místa s velkou koncentrací částic nezabudovaných do matrice. Tento jev byl

pomocí úpravy povrchu eliminován. Díky změně polaritý částic došlo k lepšímu smáčení jejich povrchu a zapojení do polymerní matrice. Zvýšení kompatibility částic s PP matricí bylo viditelné i při přidavku polysiloxanu.

U kompozitů s nejlepšími výsledky dle testování na kónickém kalorimetru (PP-S-APTES) byly změřeny reologické vlastnosti. Bylo u nich pozorováno zvýšení komplexní viskozity, oproti kompozitu PP-SECUROC, způsobené ve velké míře díky snížení aglomerace a tedy zvýšení tření mezi částicemi MGH a polymerní matricí.

Z výsledků je tedy patrné, že se pomocí silanizace dosáhne lepší dispergace, distribuce a kompatibility modifikovaných částic v polymerní matrici, což může vést ke snížení hořlavosti výsledných kompozitů, případně ke zlepšení mechanických vlastností, při současném snížení množství hydroxidu hořečnatého v kompozitu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u kompozitů plněných částicemi modifikovanými silanem APTES.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] KIM, Y.; LEE, S.; YOON, H.: Fire-Safe Polymer Composites: Flame-Retardant Effect of Nanofillers. *Polymers*. 2021, vol. 13, 4, p. 49. DOI: 10.3390/polym13040540
- [2] WILKIE, CH. A.; MORGAN, A. B.: *Fire retardancy of polymeric materials*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press. 2010, p. 853. ISBN 978-1-4200-8399-6
- [3] LYON, R. E.; SAFRONAVA, N.; CROWLEY, S.; WALTERS, R. N.: *A molecular-level fire growth parameter*. *Polymer Degradation and Stability*. 2021, vol. 186. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109478
- [4] FLAMERETARDANTS-ONLINE: *Fire initiation and combustion proces*. [online] [cit. 2021-04-13]. Dostupné z: <https://www.flameretardants-online.com/fires/fire-initiation>
- [5] KUTZ, M.: *Handbook of Environmental Degradation of Materials*. 3rd ed. William Andrew. 2018, pp. 255 – 272. ISBN 978-0-323-52472-8
- [6] MOLYNEUX, S.; STEC, A. A.; HULL, R.: *The effect of gas phase flame retardants on fire effluent toxicity*. *Polymer Degradation and Stability*. 2014, vol. 106, pp. 36 – 46. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.013
- [7] HAMDANI, S.; LONGUET, C.; PERRIN, D.; LOPEZ-CUESTA, J. M.; GANACHAUD, F.: *Flame retardancy of silicone-based materials*. *Polymer Degradation and Stability*. 2009, vol. 94, 4, pp. 465 – 495. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.11.019
- [8] QI, F.; TANG, M.; WANG, N.; LIU, N.; CHEN, X.; ZHANG, Z.; ZHANG, K.; LU, X.: *Efficient organic–inorganic intumescent interfacial flame retardants to prepare flame retarded polypropylene with excellent performance*. *RSC Advances*. 2017, vol. 7, pp. 31696 – 31706. DOI: 10.1039/C7RA04232A
- [9] AHMED, L.; ZHANG, B.; HATANAKA, L. C.; MANNAN, M. S.: *Application of polymer nanocomposites in the flame retardancy study*. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 2018, vol. 55, pp. 381 – 391. DOI: 10.1016/j.jlp.2018.07.005

- [10] SCHARTEL, B.; PERRET, B.; DITTRICH, B.; CIESIELSKI, M.; KRÄMER, J.; MÜLLER, P.; ALTSTÄDT, V.; ZANG, L.; DÖRING, M.: *Flame Retardancy of Polymers: The Role of Specific Reactions in the Condensed Phase*. Macromolecular Materials and Engineering. 2016, vol. 301, 1, pp. 9 – 35. DOI: 10.1002/mame.201500250
- [11] INDULEKHA, K.; THOMAS, D.; SUPRIYA, N.; RAJEEV, R. S.; MATHEW, D.; NINAN, K. N.; GOURI, C.: *Inherently flame retardant vinyl bearing hyperbranched polysiloxanes having improved thermal stability-Ceramization and analysis of associated thermal properties*. Polymer Degradation and Stability. 2018, vol. 147, pp. 12 – 24. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.11.007
- [12] ZHOU, W.; YANG, H.; GUO, X.; LU, J.: *Thermal degradation behaviors of some branched and linear polysiloxanes*. Polymer Degradation and Stability. 2006, vol. 91, 7, pp. 1471 – 1475. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.10.005
- [13] FINA, A.; TABUANI, D.; CARNIATO, F.; FRACHE, A.; BOCCALERI, E.; CAMINO, G.: *Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) thermal degradation*. Thermochemica Acta. 2006, vol. 440, 1, pp. 36 – 42. DOI: 10.1016/j.tca.2005.10.006
- [14] ZHOU, H.; CHUA, M. H.; XU, J.: *Functionalized POSS-Based Hybrid Composites*. Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles. 2019, pp. 179 – 210. DOI: 10.1016/B978-0-12-814064-2.00006-8
- [15] KRÓL-MORKISZ, K.; PIELICHOWSKA, K.: *Thermal Decomposition of Polymer Nanocomposites With Functionalized Nanoparticles*. Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles. 2019, pp. 405 – 435. DOI: 10.1016/B978-0-12-814064-2.00013-5
- [16] LIŠKOVÁ, M.: *Charakterizace modifikovaných částic siliky pomocí malouhlového rozptylu rentgenových paprsků*. Bakalářská práce, Fakulta technologická, UTB ve Zlíně, Zlín, 2019
- [17] GRINENVAL, E., BASSET, J. a LEFEBVRE, F.: *A Novel Approach to Prepare Well-Defined Silica-Supported Polyoxometalate Species by Reaction with a Chlorinated Support*. Journal of Inorganic Chemistry. 2013. DOI: 10.1155/2013/902192
- [18] EBNESAJJAD, S.: *Handbook of Adhesives and Surface Preparation - Technology, Applications and Manufacturing*. Elsevier. 2011, p. 427. ISBN 978-1-4377-4461-3

- [19] WEBER, W. P.: *Silicon reagents in organic synthesis*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1983, p. 430. ISBN 978-3-642-68663-4
- [20] HOLMANOVÁ, K.: *Příprava hlinitokřemičitanových xerogelů dopovaných katalyticky aktivními kovy*. Diplomová práce. Fakulta přírodovědecká, Masarykova univerzita, Brno. 2018
- [21] NELSON, S. A.: Phyllosilicates (Micas, Chlorite, Talc, & Serpentine). Mineralogy. Tulane University. 2015 [online] [cit. 2021-05-01]. Dostupné z: <https://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/phyllsilicates.htm>
- [22] VÁVRA, V.; LOSOS, Z.: *Fylosilikáty*. Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium. Ústav geologických věd, Fakulta přírodovědecká, Masarykova univerzita, Brno. 2006
- [23] JAFARBEGLOU, M.; ABDOUSS, M.; SHOUSHARI, M. A.; JAFARBEGLOU, M.: *Clay nanocomposites as engineered drug delivery systems*. RSC Advances. 2016, vol. 6, 55. DOI: 10.1039/C6RA03942A
- [24] PETROVÁ, Š.; SOUDEK, P.; VANĚK, T.: *Retardanty hoření, jejich použití a vliv na životní prostředí*. Chemické listy. 2019, vol. 109, 9, pp. 679 – 686. ISSN 1213-7103
- [25] MACHANCOVÁ, L.: *Příprava a charakterizace polymerních směsí s obsahem minerálních retardérů hoření*. Diplomová práce. Fakulta technologická, UTB ve Zlíně, Zlín. 2019
- [26] LU, S. Y.; HAMERTON, I.: *Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers*. Progress in Polymer Science. 2002, vol. 27, 8, pp. 1661 – 1712. DOI: 10.1016/S0079-6700(02)00018-7
- [27] Flame Retardants. *UL-94*. 2012 [online] [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: <http://fr.polymerinsights.com/testing/flammability/ul94>
- [28] SANDINGE, A.; BLOMQUIST, P.; RAHM, M.: *A modified specimen holder for cone calorimeter testing of composite materials to reduce influence from specimen edges*. Fire and materials. 2021, pp. 1-15. DOI: 10.1002/fam.2949
- [29] BABRAUSKAS, V.: *The Cone Calorimeter*. SFPE Handbook of Fire Protection Engineering. Springer. 2016, pp. 952 – 980. ISBN: 978-1-4939-2565-0

- [30] LINDHOLM, J.; BRINK, A., HUPA, M.: *Cone calorimeter – A tool for measuring heat release rate*. ResearchGate. 2009. [online] [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: [http://ffrc.fi/FlameDays\\_2009/4B/LindholmPaper.pdf](http://ffrc.fi/FlameDays_2009/4B/LindholmPaper.pdf)
- [31] BUCHNAROVÁ, H.: *Experimentální zjišťování požárně a tepelně technických charakteristik stavebních výrobků a implementace dat do CFD modelů*. Diplomová práce. Fakulta stavební, ČVUT v Praze, Praha. 2018
- [32] NAJMANOVÁ, H.; HEJTMÁNEK, P.; ŠEVČÍK, L.: *Rychlost uvolňování tepla jako parametr pro hodnocení chování materiálů při požáru*. I-Materialy, Business Media One, s. r. o. [online] [cit. 2021-04-30]. Dostupné z: [https://www.imaterialy.cz/rubriky/materialy/rychlost-uvolnovani-tepla-jako-parametr-prohodnoceni-chovani-materialu-pri-pozaru\\_42776.html](https://www.imaterialy.cz/rubriky/materialy/rychlost-uvolnovani-tepla-jako-parametr-prohodnoceni-chovani-materialu-pri-pozaru_42776.html)
- [33] LIU, L.; XU, M.; HU, Y.; XU, Y.; ZHANG, Z.; LI, B.: *Surface modification of magnesium hydroxide and its application in flame-retardant oil-extended styrene–ethylene–butadiene–styrene/polypropylene composites*. Journal of Applied Polymer Science. 2019, vol. 136, 9, p. 11. DOI: 10.1002/app.47129
- [34] CABRERA-ÁLVAREZ, E. N.; RAMOS-DEVALLE, L. F.; SÁNCHEZ-VALDES, S.; CANDIA-GARCÍA, A.; SORIANO-CORRAL, F.; RAMÍREZ-VARGAS, E.; IBARRA-ALONSO, M. C.; PATIÑO-SOTO, P.: *Study of the silane modification of magnesium hydroxide and their effects on the flame retardant and tensile properties of high density polyethylene nanocomposites*. Polymer Composites. 2014, vol. 35, 6, pp. 1060 – 1069. DOI: 10.1002/pc.22753
- [35] GUO, X.; GENG, J.; SUN, B.; XU, Q.; LI, Y.; XIE, S.; XUE, Y.; YAN, H.: *Great enhancement of efficiency of intumescent flame retardants by titanate coupling agent and polysiloxane*. Polymers for advanced technologies. 2021, vol. 32, 1, pp. 41 – 53. DOI: 10.1002/pat.5059
- [36] ZHANG, W.; LI, X.; SHAN, Z.; WANG, S.; XIAO, Y.: *Surface modification of magnesium hydroxide by wet process and effect on the thermal stability of silicone rubber*. Applied Surface Science. 2019, vol. 465, pp. 740 – 746. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.09.212

- [37] LAN, S.; LI, L.; ZENG, Z.; ZHU, D.; LIU, Z.; SONG, F.: *Surface modification of magnesium hydroxide particles using silane coupling agent by dry proces*. Surface and interface analysis. 2018, vol. 50, 3, pp. 277 – 283. DOI: 10.1002/sia.6363
- [38] MEZGER, T. G.: *Applied Rheology*. Anton Paar. 2015, p. 191. ISBN 978-3-9504016-0-8
- [39] Sigmaaldrich: *Products*. Merck KGaA. 2021 [online] [cit. 2021-05-03]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search>
- [40] BELYAVSKII, S. G.; MINGALYOV, P. G.; GIULIERI, F.; COMBARRIEAU, R.; LISICHKIN, G. V.: *Chemical Modification of the Surface of a Carbonyl Iron Powder*. Protection of Metals. 2006, vol. 42, 3, pp. 244 – 252. DOI: 10.1134/S0033173206030064
- [41] KOPECKÁ, J.: *Laboratoř charakterizace nano a mikrosystémů: Elektronová mikroskopie*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemicko-inženýrská. [online] [cit. 2021-04-13]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/EM.pdf?redirected>
- [42] Intertek Group plc: *Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX)*. [online] [cit. 2021-04-13]. Dostupné z: <https://www.intertek.com/analysis/microscopy/edx/>
- [43] JAWAID, M.; THARIQ, M.; SABA, N.: *The flammability of biocomposites*. Durability and Life Prediction in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites. Woodhead Publishing. 2019, pp. 335 – 365. ISBN 978-0-08-102290-0
- [44] CROMPTON, T. R.: *Polymer Reference Book*, Rapra Technology Limited. 2006. ISBN 1-85957-526-0
- [45] MORRIS, B. A.: *Rheology of Polymer Melts*. The Science and Technology of Flexible Packaging. 2017, pp. 121 – 147. DOI: 10.1016/B978-0-323-24273-8.00005-8
- [46] Mettler Toledo: *TGA of Aluminum Trihydrate and Magnesium Hydroxide*. Thermal Analysis Applications. [online] [cit. 2021-05-04]. Dostupné z: [https://www.mt.com/es/es/home/supportive\\_content/matchar\\_apps/MatChar\\_HB484.html](https://www.mt.com/es/es/home/supportive_content/matchar_apps/MatChar_HB484.html)

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

PP	Polypropylen
PMMA	Polymethylmethakrylát
PS	Polystyren
PE	Polyethylen
PVA	Polyvinylalkohol
PAN	Polyakrylonitril
PLA	Polylaktid
PBZ	Polybenzoxaziny
POSS	Polyhedrální oligomerní silsesquixany
GO	Grafenoxid
CO	Oxid uhelnatý
HCN	Kyanovodík
HCl	Kyselina chlorovodíková
HBr	Kyselina bromovodíková
PDMS	Polydimethylsiloxan
MGH	Hydroxid hořečnatý
ATH	Hydroxid hlinitý
LOI	Limitní kyslíkové číslo
HRR	Rychlost uvolňování tepla
THR	Celkové uvolněné teplo
$t_{ign}$	Čas do zapálení
TSP	Celková produkce kouře
ARHE	Průměrná rychlost emise tepla
mARHE	Maximální rychlost emise tepla
FIGRA	Index rozvoje hoření



---

APTES	(3-Aminopropyl)triethoxysilane
PTMS	Trimethoxyphenylsilane
SE	Detektor sekundárních elektronů
BSE	Detektor zpětně odražených elektronů
EDX	Energeticky disperzní rentgenová analýza
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
TGA	Termogravimetrická analýza
LVE	Lineární viskoelastická oblast

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Požární trojúhelník [4] .....	11
Obrázek 2: Spalovací cyklus se znázorněním fází, v kterých může dojít k potlačení hořlavosti [1] .....	15
Obrázek 3: Intramolekulární mechanismus degradace rozepínání u PDMS ukončeného hydroxylovou skupinou [7] .....	17
Obrázek 4: Depolymerační mechanismus PDMS náhodným štěpením [7] .....	18
Obrázek 5: Degradace PDMS externě katalyzovaným mechanismem - vyvolaná hydroxylovým aniontem [7] .....	19
Obrázek 6: Chemické struktury silsesquioxanů, kdy první řádek znázorňuje silsesquioxany bez klece: (A) částečná struktura klece, (B) žebříková struktura, (C) náhodná struktura a druhý řádek silsesquioxany v klecích: (D) T8, (E) T10, (F) T12 struktury. [14] .....	20
Obrázek 7: Znázornění dvojrozměrné periodické sítě tetraedrů $\text{SiO}_4^{4-}$ [21] .....	22
Obrázek 8: Tvorba interkalovaných a exfoliováných nanokompozitů z vrstevnatých křemičitanů a polymeru [23] .....	22
Obrázek 9: Schéma a fotografie testovacího zařízení LOI [7] .....	26
Obrázek 10: Schématické znázornění kónického kalorimetru [30] .....	28
Obrázek 11: Graf závislosti rychlosti uvolňování tepla na čase s vyznačením hodnot $\text{HRR}_{\text{max}}$ , ARHE a $\text{mARHE}$ [32] .....	30
Obrázek 12: Graf závislosti rychlosti uvolňování tepla na čase s vyznačením THR a FIGRA [32] .....	31
Obrázek 13: Měření kontaktního úhlu vody na povrchu a) nemodifikovaných, b) modifikovaných částic [33] .....	32
Obrázek 14: Graf zobrazující délku hoření u kompozitů s modifikovanými částicemi oproti kompozitu s čistým MGH [34] .....	33
Obrázek 15: Výsledky z kónického kalorimetru pro PP s různými typy retardačních systémů [35] .....	34
Obrázek 16: Výsledky LOI pro (a) SR/MGH a (b) SR/VTES-MGH v různých procentech plnění [36] .....	35
Obrázek 17: Chemický vzorec dimethylpolysiloxanu [39] .....	39
Obrázek 18: Chemický vzorec silanu APTES [39] .....	39
Obrázek 19: Chemický vzorec silanu PTMS [39] .....	40
Obrázek 20: Aparatura použitá k modifikaci částic .....	41
Obrázek 21: Schematicky znázorněný mechanismus modifikace povrchu MGH silanem APTES .....	41
Obrázek 22: Použitý skenovací elektronový mikroskop .....	45
Obrázek 23: Použitý přístroj pro měření termogravimetrické analýzy .....	47

Obrázek 24: Výsledky amplitude sweep pro tuhý vzorek - funkce $G'$ a $G''$ ukazují konstantní hodnoty v oblasti LVE [38] .....	49
Obrázek 25: Použitý přístroj pro měření reologických vlastností .....	50
Obrázek 26: Sloupcový graf zobrazující hodnoty $mARHE$ pro všechny kompozity .....	52
Obrázek 27: Sloupcový graf zobrazující hodnoty $HRR_{max}$ pro všechny kompozity .....	52
Obrázek 28: Graf závislosti rychlosti uvolňování tepla na čase pro čistý PP a kompozity PP-SECUROC a PP-MAGNIFIN .....	53
Obrázek 29: Graf závislosti rychlosti uvolňování tepla na čase pro kompozity PP-S-APTES2, PP-S-APTES5 a pro srovnání PP-SECUROC .....	54
Obrázek 30: Graf závislosti rychlosti uvolňování tepla na čase pro kompozity PP-S-PTMS2, PP-S-PTMS5 a pro srovnání PP-SECUROC .....	55
Obrázek 31: Graf závislosti rychlosti uvolňování tepla na čase pro kompozity PP-S-PS2, PP-S-PS5 a pro srovnání PP-SECUROC .....	55
Obrázek 32: Snímky nehomogenního místa v lomu u vzorku PP-SECUROC při zvětšení: A) 500x, B) 1000x, C) 5000x .....	56
Obrázek 33: Snímky lisované destičky v lomu při zvětšení 2000x, kdy: A) PP-S-APTES5, B) PP-S-PTMS5, C) PP-S-PS5 .....	57
Obrázek 34: Snímky částic plniva SECUROC B 25 při zvětšení: A) 1000x, B) 2000x, C) 3000x .....	57
Obrázek 35: Snímky vzorku PP-MAGNIFIN v lomu při zvětšení: A) 3000x, B) 5000x, C) 7000x .....	58
Obrázek 36: Snímky částic plniva Magnifin H-5 MV při zvětšení: A) 3000 x, B) 5000 x, C) 7000 x .....	58
Obrázek 37: Graf závislosti úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě a jeho derivace pro částice hydroxidu hořečnatého SECUROC .....	60
Obrázek 38: Graf závislosti úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě a jeho derivace pro částice hydroxidu hořečnatého modifikovaného 5% silanu APTES .....	61
Obrázek 39: Graf závislosti úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě a jeho derivace pro částice hydroxidu hořečnatého modifikovaného 5% silanu PTMS .....	62
Obrázek 40: Graf závislosti elastického modulu na deformaci pro vzorky PP-S-APTES2, PP-S-APTES5, PP-0 a PP-SECUROC .....	63
Obrázek 41: Graf závislosti komplexní viskozity na frekvenci pro vzorky PP-S-APTES2, PP-S-APTES-5, PP-0 a PP-SECUROC .....	64

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tabulka 1: Stupně požáru [6] .....</i>	<i>25</i>
<i>Tabulka 2: Souhrn kritérií pro jednotlivé testy UL – 94 [7, 27] .....</i>	<i>27</i>
<i>Tabulka 3: Výsledky z měření LOI a UL-94 [35] .....</i>	<i>34</i>
<i>Tabulka 4: Přehled připravených směsí .....</i>	<i>42</i>
<i>Tabulka 5: Hodnoty naměřené na kónickém kalorimetru .....</i>	<i>51</i>
<i>Tabulka 6: Prvkové složení částic modifikovaných 2 a 5 % silanu PTMS .....</i>	<i>59</i>
<i>Tabulka 7: Prvkové složení částic modifikovaných 2 a 5 % silanu APTES .....</i>	<i>59</i>
<i>Tabulka 8: Souhrnné výsledky měření TGA pro čistý MGH SECUROC a částice SECUROCU modifikované 5% silanu – při maximální hodnotě dm/dT .....</i>	<i>62</i>