

# **Polymerní matrice se zvýšenou odolností proti ohni, pro výrobu kompozitu.**

Vilém Galbavý

---

Bakalářská práce  
2009



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství polymerů  
akademický rok: 2008/2009

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Vilém GALBAVÝ**  
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**  
  
Téma práce: **Polymerní matrice se zvýšenou odolností proti ohni,  
pro výrobu kompozitů.**

Zásady pro vypracování:

Rešerže:

1. přehled matric pro výrobu kompozitů
2. přehled možností snížení hořlavosti
3. normy pro zkoušení hořlavosti

Experimentální část:

1. příprava směsí polymerních matric
2. zkoušky hoření polymerních matric

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. **Plastics flammability handbook**, Jürgen Troitzsch, Hanser, Mnichov 2004
2. **Hořlavost výrobků z plastů a pryže**, ing. Jarmila Čechmánková, ing. Marie Jurajdová, Institut pro testování a certifikaci, Zlín 2002
3. **Substituting Environmentally Relevant Flame Retardants: Assessment Fundamentals**, Dr. André Leisewitz, Dr. Hermann Kruse, Dr. Engelbert Schramm German Federal Environmental Agency, Germany 2000.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Dr. Ing. Vladimír Pavlínek**  
Centrum polymerních materiálů

Datum zadání bakalářské práce: **11. února 2009**

Termín odevzdání bakalářské práce: **29. května 2009**

Ve Zlíně dne 11. února 2009

  
doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*vedoucí katedry*

## **ABSTRAKT**

Bakalářská práce je zaměřena na kvalitu retardace hoření kompozitu s matricí epoxidové pryskyřice v tenké vrstvě. Na zkoušky byly použity aditivní retardéry hoření na bázi fosforu. Byly použity dva typy epoxidových pryskyřic se skleněnou výztuží fólie LFX 056, EP 19-03 a jeden typ bez výztuže LH 161. Vzorky prošly zkouškou hořlavosti podle normy FAR 25 part F (i).

Klíčová slova: Retardér hoření, proces hoření, fosfor, epoxidová pryskyřice

## **ABSTRACT**

In this thesis, the quality of fire retardation of composite with matrix containing epoxy resin in thin film is studied. Additive fire retarders based on phosphorus were used for tests. Two types of epoxy resins with vitreous foil reinforcement and one type without reinforcement were used: LFX 056, EP 19-03 and LH 161 (without reinforcement). Flammability tests in accordance with standard FAR 25 part F (i) we performed on prepared samples.

Keywords: Fire retardant, combustion process, phosphorus, epoxy resin

Poděkování, motto

Chtěl bych poděkovat Ing. Richardu Pavlicovi, Ph.D. a doc. Dr. Ing. Vladimíru Pavlínkovi za vedení a konzultace při zpracování bakalářské práce a rodičům za podporu při psaní.

Prohlašuji, že jsem na bakalářské/diplomové práci pracoval(a) samostatně a použitou literaturu jsem citoval(a). V případě publikace výsledků, je-li to uvolněno na základě licenční smlouvy, budu uveden(a) jako spoluautor(ka).

Ve Zlíně 20.5.2009

.....

Podpis diplomanta

<b>ÚVOD</b> .....	<b>8</b>
<b>I. TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>9</b>
<b>1. PROCES HOŘENÍ</b> .....	<b>10</b>
<b>1.1 OHEŇ V OHRANIČENÉM PROSTORU</b> .....	<b>10</b>
1.1.1 VZPLANUTÍ.....	11
1.1.2 OHNIVÝ OBLAK A VÝŠKA PLAMENŮ.....	11
1.1.3 TEPLOTA PLYNŮ A HORKÁ VRSTVA.....	11
1.1.4 TEPelný PŘENOS A VENTILAČNÍ PROUD .....	12
1.1.5 CELKOVÉ VZPLANUTÍ A PLNĚ ROZVINUTÝ OHEŇ .....	12
<b>1.2 HOŘENÍ PLASTŮ</b> .....	<b>13</b>
1.2.1 OHŘEV .....	14
1.2.2 ROZKLAD .....	16
1.2.3 ŠÍŘENÍ PLAMENE.....	18
<b>2. KOMPOZITY REAKTOLASTICKÉ POLYMERNÍ MATRICE</b> .....	<b>20</b>
<b>2.1 CHARAKTERIZACE KOMPOZITU</b> .....	<b>20</b>
<b>2.2 PŘEHLED MATRIC</b> .....	<b>21</b>
<b>2.3 PŘEHLED VÝZTUŽÍ</b> .....	<b>23</b>
<b>3. RETARDÉRY HOŘENÍ PRO PLASTY</b> .....	<b>24</b>
<b>3.1 FYZIKÁLNÍ AKCE</b> .....	<b>24</b>
<b>3.2 CHEMICKÁ AKCE</b> .....	<b>25</b>
<b>3.3 SÍŤOVÁNÍ</b> .....	<b>26</b>
<b>3.4 ZDUŘENÝ A ZUHELNATĚLÝ ZBYTEK</b> .....	<b>26</b>
<b>3.5 PŘEHLED RETARDÉRŮ HOŘENÍ</b> .....	<b>28</b>
3.5.1 RETARDÉRY HOŘENÍ NA BÁZI HALOGENIDŮ.....	28
3.5.2 RETARDÉRY HOŘENÍ NA BÁZI FOSFORU .....	32
<b>4. NORMY PRO VYHODNOCENÍ HOŘLAVOSTI</b> .....	<b>36</b>
<b>4.1 SLEDOVANÉ PARAMETRY</b> .....	<b>36</b>
<b>4.2 VYBRANÉ NORMY</b> .....	<b>36</b>
<b>II. PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>41</b>
<b>5 ZKOUŠKY HOŘLAVOSTI</b> .....	<b>42</b>
<b>5.1 POUŽITÉ MATERIÁLY</b> .....	<b>42</b>
<b>5.2 PŘÍPRAVA LAMINÁTU</b> .....	<b>42</b>
<b>5.3 METODA MĚŘENÍ</b> .....	<b>44</b>
<b>5.4 VÝSLEDKY</b> .....	<b>45</b>

---

<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>51</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>52</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>54</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>55</b>
<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>56</b>

## ÚVOD

Díky, dnes již, obrovské šíři využití polymerních materiálů je třeba dbát na bezpečnost jejich použití. Jednou z důležitých vlastností při výběru použití polymerních materiálů je jejich hořlavost, zejména v aplikacích v leteckém průmyslu

Smyslem této bakalářské práce je přiblížit princip vzniku a šíření ohně v jednotlivých fázích, které se na hoření podílejí, nejen při hoření plastů, ale při hoření všeobecně, a dále možnosti jak hoření předejít nebo ho zastavit. Každý polymer má své jedinečné vlastnosti dané jeho strukturou, složením, přípravou a proto existuje také mnoho cest jak se bránit proti ohni. Důležitou částí práce je retardace hoření, přehled nejznámějších retardérů hoření a princip jejich působení a vliv struktury reaktoplastů na proces hoření. Je zde uveden přehled norem pro charakterizaci hořlavosti plastu pro různá odvětví použití.

Praktická část práce je zaměřena na retardaci kompozitu s reaktoplastickou maticí se skleněnou výztuží a bez výztuže.

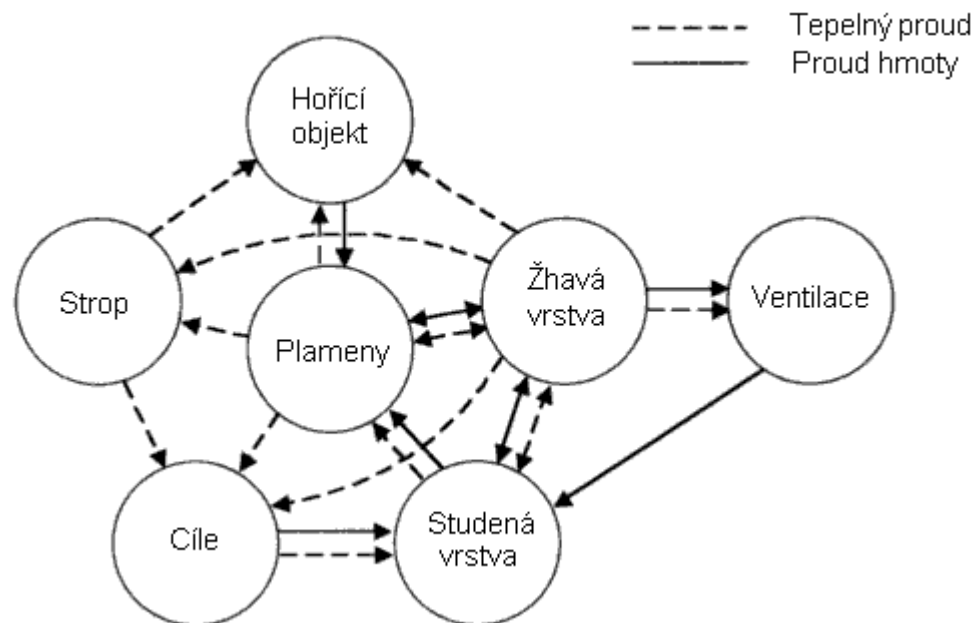


## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 PROCES HOŘENÍ

Hoření je definováno jako rychlý samo akcelerovaný exotermický redukční proces, který je schopen šířit se prostředím a je doprovázen sáláním a tvorbou plamene. Hoření může být buď řetězové nebo tepelné povahy, což záleží na podmínkách iniciace a vývoji (akumulace aktivních částí v systému a uvolňování tepla). [1]

Oheň je chemický a fyzikální jev, který je přirozeně vysoce interaktivní. Interakce je mezi plameny a palivem. Procesy hoření v ohraničeném prostoru zahrnují hlavně proud hmoty a proud tepla z paliva do okolního prostředí. obr.1 ukazuje schéma těchto interakcí, komplexnost přenosu hmoty a tepla. [1]



Obr.1 Schematické znázornění proudění hmoty a tepla při hoření v ohraničeném prostoru [1]

### 1.1 Oheň v ohraničeném prostoru

Model ohně v ohraničeném prostoru představuje popis komplexu dějů, které vznikají při hoření. Oheň v ohraničeném prostoru se může vyvinout několika rozdílnými směry. Většinou to záleží na geometrii ohraničení, typu a množství paliva, ventilaci a velikosti povrchu. [2]

### 1.1.1 Vzplanutí

Zdroj pro vzplanutí je chemická, elektrická nebo mechanická energie. Čím vyšší množství energie, tím je rychlejší následující růst ohně z paliva. Po zapálení začne růst oheň, který zvyšuje produkci energie a tím šíření plamenů. V prvních fázích nemá ohraničení prostoru významnější vliv na oheň, při kterém je palivo pod kontrolou. Kromě uvolnění energie se uvolňuje množství toxických a netoxických plynů a tuhých částic. Vývin energie a produkty hoření představují složitý komplex dějů. [3]

### 1.1.2 Ohnivý oblak a výška plamenů

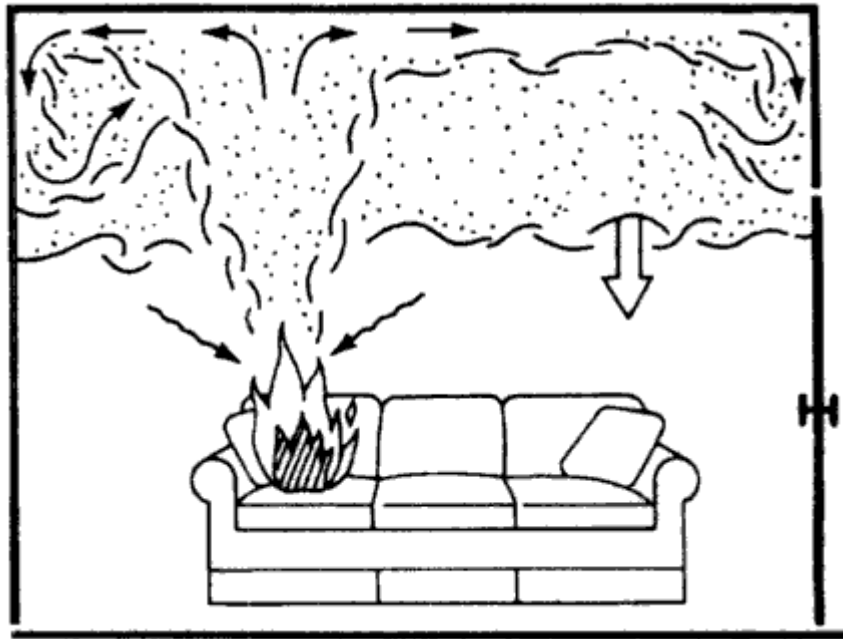
Horké plyny v plameni jsou obklopeny studenými plyny okolního prostředí, méně hustá hmota stoupá vzhůru. Rozdíl hustot způsobuje vzcnost. Vzcnosný proud, zahrnující i plameny, je označován jako plamenný chochol.

Jak horké plyny stoupají, chladný vzduch se dostává do chocholu. Tato směs hořlavých plynů a vzduchu zahrnuje horní mez hořícího úseku. V této části je zahrnuto jen malé množství částic z paliva, větší část představují částice chladného vzduchu, které se později dostaly do plamenů a pokračovaly ve stoupaní s plyny nahoru ke stropu. Jako výsledek tohoto začlenění se zvětší celkový tok částic do plamenů, přičemž teplota a koncentrace produktů hoření se prudce zvýší. [1]

### 1.1.3 Teplota plynů a horká vrstva

Když proud plynů narazí na strop, plyny se rozšíří okolo něj díky setrvačnosti hnané cirkulujícím proudem. Rychlost a teplota tohoto proudu je důležitá, protože znalost těchto změn dovoluje odhadnout správnou odezvu detektorů kouře a tepla u stropu. Stropní proud dosáhne ohraničujících stěn a pokračuje směrem dolů. Proud plynů je však stále teplejší než teplota okolního vzduchu a proto se vznáší zpět nahoru. Vrstva horkých plynů tak bude koncentrována pod stropem, jak je schématicky vidět na obr.2.

Experimenty ukázaly, že oheň v ohraničeném prostoru se rozděluje na dvě rozdílné vrstvy. Horní horkou vrstvu obsahující směs hořlavých plynů a spodní chladnější vrstvu vzduchu. Postupně se mění vlastnosti plynných vrstev, ale předpokládá se zřetelné rozhraní mezi vrstvami. [1]



Obr.2 Schematické znázornění vývoje a spádu horké kouřové vrstvy [1]

#### 1.1.4 Tepelný přenos a ventilační proud

Jak horká vrstva klesá a zvyšuje svoji teplotu, přenos tepla se rozšiřuje. Ohřev je přenos sáláním a konvekcí z horké vrstvy plynů do stropu a stěn, které jsou v kontaktu s horkými plyny. Teplo z horké vrstvy se vyzařuje také směrem k podlaze a spodním stěnám a část tepla je absorbovaná chladnějším vzduchem ve spodní části. Teplo je navíc přenášeno do lože s palivem, ne jenom plameny, ale také zvyšujícím se rozsahem záření z horké vrstvy a horkým ohraničením. To vede ke zvyšování rychlosti hoření a ohřevu dalšího paliva.

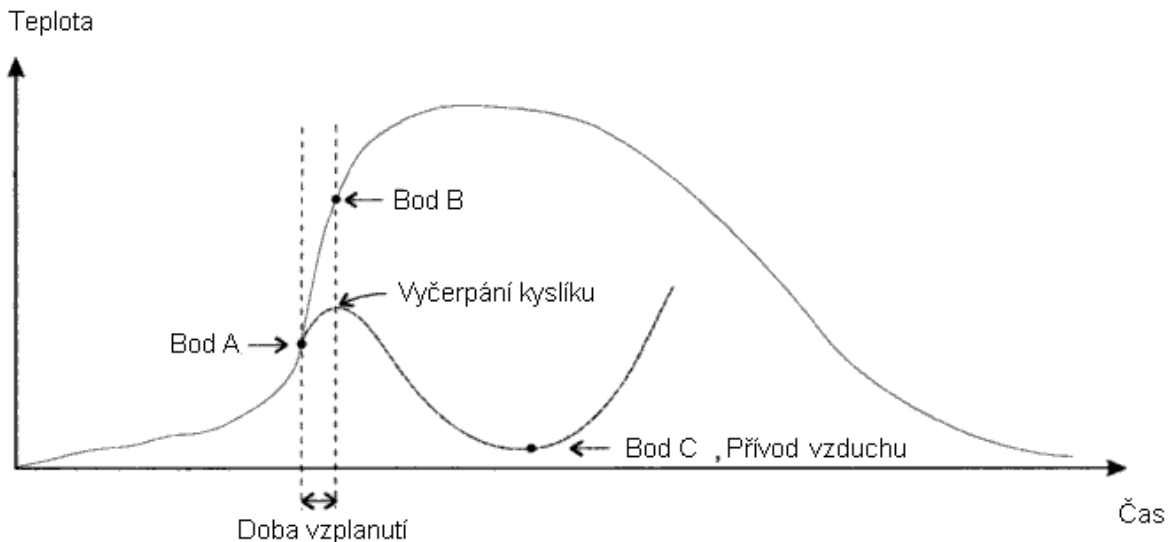
Jestliže se nacházíme v místnosti s otvorem, kouř začne proudit skrz tento otvor ven, jakmile jej horká vrstva dosáhne. Nejčastěji tento jev nastane při vysoké teplotě, kdy dojde k rozbití okna a vytvoření otvoru. [1]

#### 1.1.5 Celkové vzplanutí a plně rozvinutý oheň

Oheň může pokračovat v růstu buď zvýšením rychlosti hoření, šířením plamene, přes první zapálenou věc nebo zapálením dalšího svazku paliva. Horní vrstva vysoce zvyšuje svoji teplotu. Pokračováním sálání z horké vrstvy směrem k dalšímu hořlavému materiálu v prostoru, může dojít ke vznícení veškerého hořlavého materiálu a tak k rychlému vzrůstu teploty (viz. obr.3. A – iniciace tepelného přenosu, B – plně rozvinutý oheň, C – přidávek vzduchu). Tento velmi rychlý a náhlý přechod z rostoucího ohně do plně vyvinutého ohně

se nazývá celkové vzplanutí. Oheň může najednou skočit z relativně nezhoubného stádia do strašlivé síly a destrukce.

Při stádiu plně rozvinutého ohně se plameny rozšiřují skrz otvor a všechen hořlavý materiál je zapálen. Plně rozvinutý oheň může hořet několik hodin, dokud je k dispozici palivo a kyslík. [1]



Obr.3 Vývoj ohně v ohraničeném prostoru v závislosti na teplotě plynu. [1]

## 1.2 Hoření plastů

Spalování polymerních materiálů stejně jako spalování jiných hořlavých materiálů je kombinací složených chemických a fyzikálních procesů, které představují počáteční přeměnu produktu. Tento soubor procesů přeměny je rozdělen na několik fází, které specifikují fyzikální a chemické procesy, ke kterým dochází: hoření plynů, hoření kondenzované substance a především polymerní substance. Hořlavost přírodních a syntetických polymerních materiálů je určena jejich schopností vznítit se a umožnit šíření procesu hoření. [2]

Na základě své tepelné odezvy se mohou polymery rozdělit do tří kategorií:

1. Polymery, které zcela degradují trháním hlavního řetězce (termoplasty)
2. Polymery, u kterých dochází k odštěpení bočních segmentů a tvoří jak těkavé složky (aromatické) tak zuhelnatění
3. Síťované polymery jejichž hlavním degradačním produktem je zuhelnatění

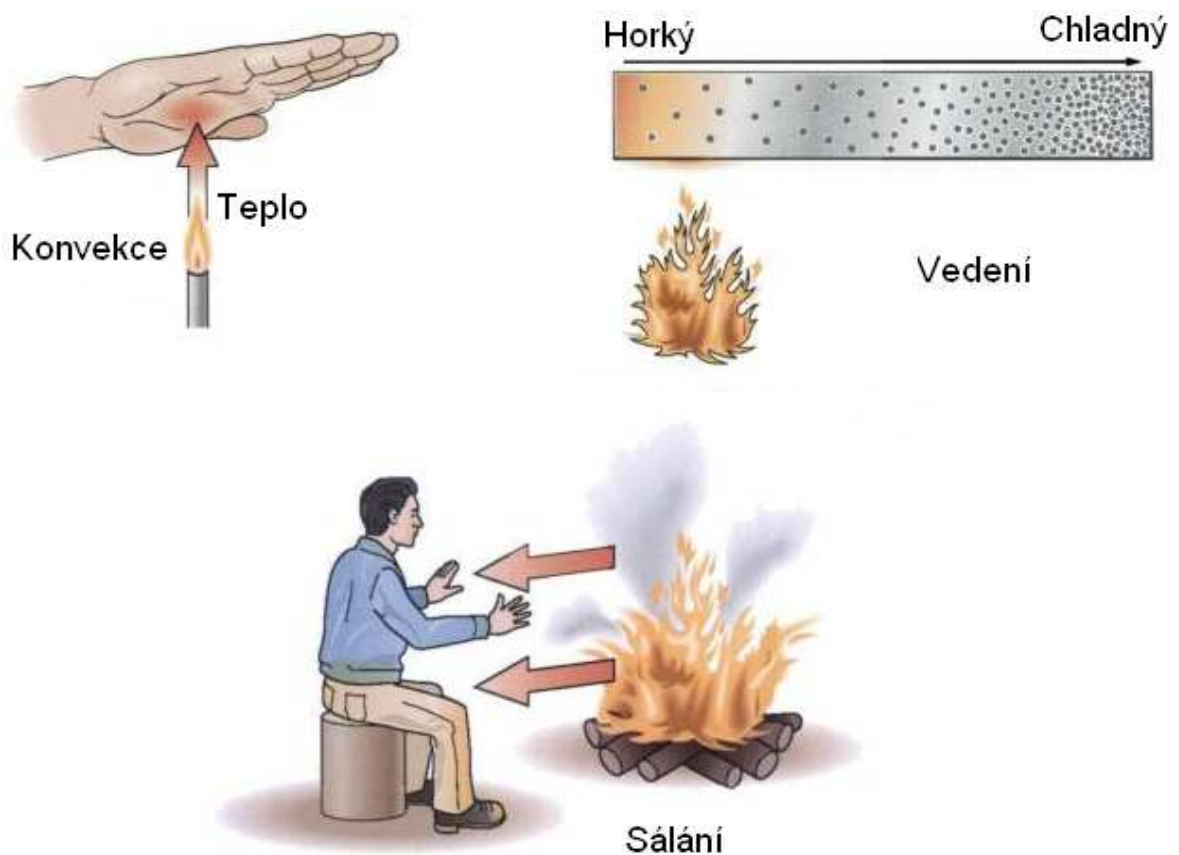
Pochopení kinetiky degradace polymeru je první krok ve vývoji základních výrobních technologií. Tepelná degradace materiálu je první bod při iniciaci a růstu ohně, systematické studium degradace za vysoké teploty je důležité pro:

- předpověď reakce konstrukčních materiálů při hoření
- pro syntézu méně hořlavých polymerů

Chování polymerů při hoření je definováno na několika základních procesech a parametrech, jako je spalovací rychlost (rychlost degradace materiálu a rychlost uvolněného tepla), rychlost šíření plamene (pyrolýza, vyhoření paliva, šíření dýmu), charakteristiky vzplanutí (doba zpoždění, teplota vzplanutí, kritický tok tepla potřebný pro vzplanutí), distribuce produktu (hlavně toxicita emisí vzorku) a produkce kouře. [1]

### 1.2.1 Ohřev

Teplu z externího zdroje, které zvyšuje teplotu, je aplikováno na materiál postupně. Zásoby tepla z externího zdroje jsou dodány přímým vystavením plamenům (sáláním a konvekcí) nebo je povrch vystaven teplu z horkých plynů (kondukcí a konvekcí) nebo z horké pevné hmoty (kondukcí) viz. obr.4.



Obr.4 Druhy přenosů tepla z externího zdroje [4]

Rychlost zvyšování teploty je funkcí velikosti toku tepla vyplývajícího z rozdílu teplot a následujících vlastností materiálů:

1. Měrné teplo neboli množství tepla potřebné pro zvýšení teploty jednoho kg látky o jeden stupeň °C.
2. Tepelná vodivost materiálu.
3. Latentní teplo tání, vypařování nebo dalších změn, které probíhají v materiálu během ohřevu. [17]

Hoření polymeru tvořícího zuhelnatělý zbytek, v prostředí s dobrým přístupem kyslíku (oxidační prostředí), může pokračovat dvěma různými cestami :

- hořením plamenem
- hořením dýmavým

Podmínek pro hoření s plamenem je dosaženo tehdy, když teplo uvolněné z plynné fáze hoření rozkládajícího se produktu poskytne dostatečný tepelný tok potřebný pro degradaci materiálu a zároveň šíření ohně. Když teplota nebo intenzita tepelného toku je pod určitou hladinou, oxidace zuhelnatělého materiálu může vyvolat dýmavé hoření. V porézním materiálu může vzduch, který se dostal difuzí do matrice způsobit pomalou oxidaci – teplo se uvolňuje pozvolněji, bez významnějších ztrát, poskytující tepelný tok potřebný pro další zuhelnatění a propagaci dalšího dýmavého hoření. Procesy v pevné fázi u termoplastů, jsou poněkud jednodušší, protože pyrolýza a vypařování jsou omezeny tenkou vrstvou vzorku paliva na rozhraní kondenzované a plynné fáze, která se kontinuálně obnovuje. Tepelným přenosem do nezreagovaného polymeru nastává u polymerů, které mají příliš velké molekuly pro přímé vypařování, první tepelná degradace látek s relativně malou molekulovou hmotností. Proces hoření s plamenem je výsledkem složených interakcí přenosového charakteru v plynné fázi a v pevné fázi (přenos hmoty, přenos tepla), tepelné degradace pevné fáze a chemické oxidace plynného paliva. Procesy, které vedou ke vznícení plynné fáze zahrnují vypařování z pevné fáze, nad povrchem pevné fáze se pak tvoří hořlavá směs, která vede k iniciaci a podpoře oxidační reakce. Charakteristika těchto procesů určí zda a s jakým zpožděním (kdy) nastane vznícení. Všeobecně musí být pro vznícení splněny tři podmínky:

1. Palivo a oxidační činidlo musí být přítomny v požadované koncentraci pro zápalnou směs.

2. Teplota plynné fáze se musí dostat na dostatečně vysokou teplotu pro zahájení a akceleraci zápalné reakce.
3. Velikost zápalné zóny musí být dostatečně velká pro obnovení tepelných ztrát.

Teplota směsi nad povrchem hraje hlavní roli. Zvýšení této teploty nad určitou hladinu může nastat přenosem tepla z horkého degradujícího povrchu anebo zařízením schopným vytvořit oblast vysoce horkého plynu, jako např. jiskru, zápalný plamen, vedení tepla. Vznícení také může být způsobeno horkým proudem vzduchu. Po zapálení, pak mohou příznivé podmínky vést k rozšíření ohně. [1, 22]

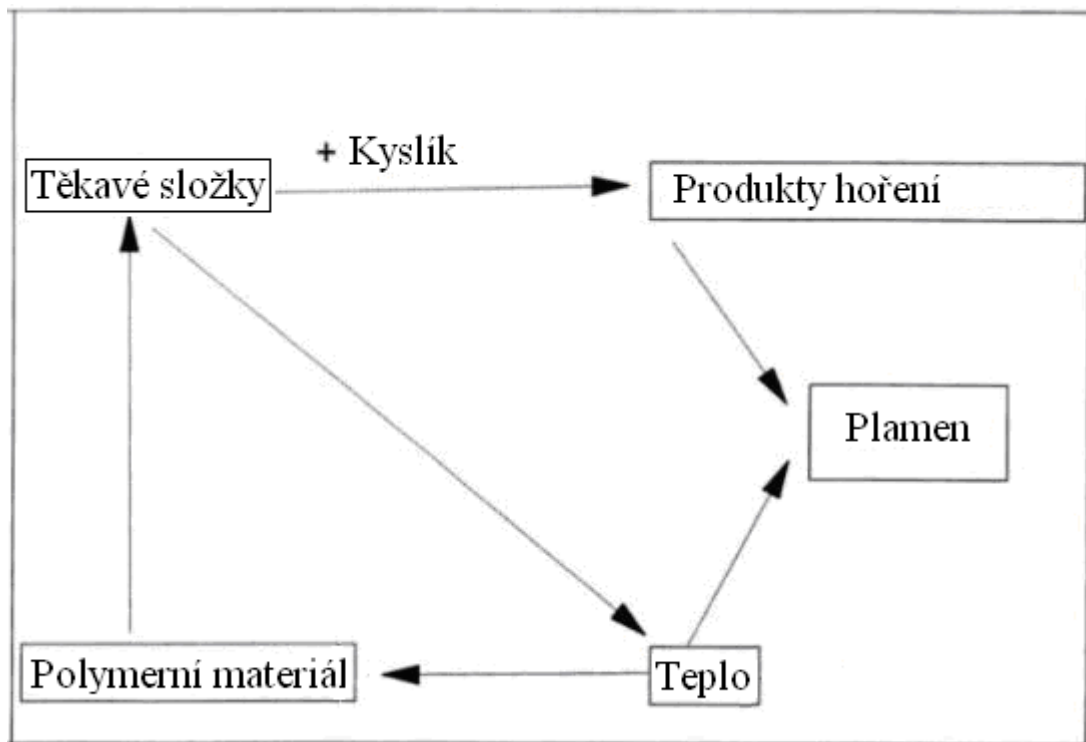
### 1.2.2 Rozklad

Aplikace intenzivního tepla na polymerní materiál způsobí chemické a fyzikální změny, které mají většinou nežádoucí efekt na vlastnosti materiálu. Je důležité rozlišovat mezi tepelným rozkladem a tepelnou degradací. Tepelný rozklad je definován jako proces rozsáhlých chemických změn vzorku způsobených teplem. Tepelná degradace je na druhou stranu definovaná jako proces, při němž vlivem tepla nebo zvýšením teploty na materiál nebo produkt je způsobena ztráta fyzikálních, mechanických nebo elektrických vlastností. [7]

Stupeň rozkladu a stupeň degradace můžeme rozlišit pouze v případě, kdy teplota při níž dochází k roztržení nejslabších vazeb je podstatně nižší než rozkladná teplota hlavních vazeb v řetězci. [6]

V podmínkách hoření, je důležitou změnou změna chemická tj. tepelný rozklad. Chemickým rozkladem pevného materiálu se vytváří plynné palivo, které může vzplanout nad pevným materiálem. Aby proces probíhal samostatně, musí hořící páry vyvinout dostatek tepla pro vznik dalšího plynného paliva. Proces hoření materiálu jako takový může pokračovat, vyvine-li se vzájemná interakce. V takovém případě tepelný přenos do polymeru způsobuje tvorbu zápalných těkavých složek. Těkavé složky reagují s kyslíkem ze vzduchu nad polymerem a proces pokračuje viz. obr.5.



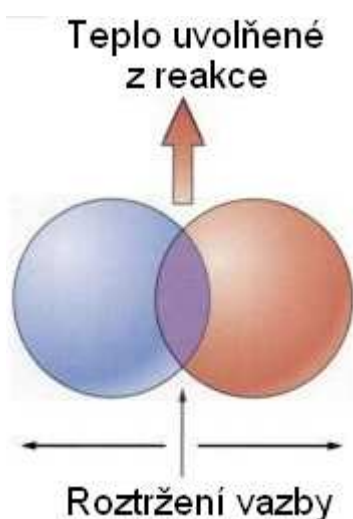


Obr.5 Efekty při zahřívání polymerního materiálu [1]

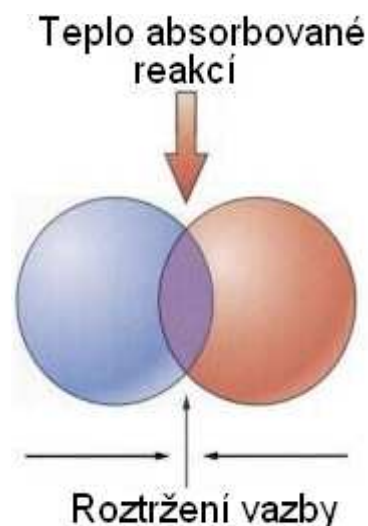
Chemické procesy jsou příčinou tvorby hořlavých těkavých složek a fyzikálních změn jako je tavení a degradace, které mohou významně ovlivnit charakter rozkladu a hoření materiálu. U polymerních materiálů je vytvoření hořlavých plynů nad povrchem mnohem složitější proces než u kapalin, kde je to jednoduše výsledkem vypařování. Kondenzovaná fáze materiálu se v principu sama neodpařuje a je tvořena velkými molekulami, které musí být nejprve rozloženy (tepelným rozkladem) na menší molekuly, které jsou pak schopny se odpařit. Ve většině případů se pevný polymer rozloží na velké množství různě zmenšených molekulárních fragmentů. Každý fragment tak má jiný rovnovážný tlak par. Lehčí molekulární fragmenty jsou vypařeny okamžitě po jejich vzniku, kdežto těžší molekuly zůstanou v kondenzované fázi (pevné nebo kapalné) nějaký čas. Některé polymery se rozpadají kompletně, takže prakticky žádný pevný zůstatek není. Častější případ je vypařování, protože materiál za sebou zanechá pevný zůstatek. Tyto pevné zůstatky mohou být uhlíkaté (tvořící zuhelnatělý zbytek), anorganické (z heteroatomů obsažených v originálním polymeru) nebo kombinace obou. Materiály tvořící zuhelnatělý zbytek vytváří na povrchu vrstvu. Pokud tepelný rozklad pokračuje do hlubších vrstev, vyprodukovaná těkavá složka musí projít skrz zuhelnatělou vrstvu a dosáhnout povrchu. Při průchodu horkou zuhelnatělou vrstvou může proběhnout další reakce v těkavé složce. Zuhelnatělý zbytek se může tvořit

ve formě botnající vrstvy, která značně zpomaluje tepelný rozklad. Anorganické složky, na druhou stranu, mohou tvořit sklovitou vrstvu, která se stane nepropustnou pro těkavou složku a bude tak chránit rozpadající se vrstvu před dalším rozpadem. Oxidací za vysoké teploty mohou být však nabobtnalá zuhelnatělá vrstva i anorganická ochranná vrstva spáleny. [7]

Endotermní rozklad absorbuje teplo a zpomaluje tak zvyšování teploty, naopak exotermní rozklad zásobuje proces teplem z rozkladu a akceleruje tak další zvyšování teploty jak je vidět na obr.6. a obr.7. [5]



Obr.6 Exotermický rozklad [5]



Obr.7 Endotermický rozklad [5]

### 1.2.3 Šíření plamene

Šíření plamene podél povrchu je jev, který byl studován ve velkém rozsahu jak experimentálně tak teoreticky. Šíření ohně je výsledkem komplexních interakcí, přenosu tepla a hmoty a chemických reakcí v plynné a kondenzované fázi. Rychlost šíření vlny plamene je charakterizovaná indexem šíření plamene. Základní vývoj šíření plamene objasňuje mechanismus, který kontroluje tento proces. Po iniciaci exotermní reakce v pevné a plynné fázi způsobí zvýšení teploty a tepelný tok do nezapáleného materiálu. Pro následné šíření plamene musí hořící oblast dostatečně zásobit teplem nezapálenou oblast a způsobit tak rozklad materiálu. Šíření plamene není ovlivněno pouze mechanismem rozkladu pevné fáze, ale i dalšími faktory, jako je konfigurace proudu, hodnota koncentrace kyslíku a pro-

storové uspořádání tuhého paliva. Šíření plamene přes tuhé palivo můžeme klasifikovat dvěma kategoriemi tokových podmínek. Jedna nastává, když šíření plamene nabírá stejný směr jako proud oxidačního činidla (proudem podporované šíření plamene). Druhý příklad nastává, když jde šíření plamene proti proudu oxidačního činidla (šíření plamene proti toku). V prvním případě, kdy je šíření proudem podporováno, konkurenční proud tlačí plameny před degradující povrch materiálu. Tepelný přenos ze směsi reagujících plynů a hořícího produktu nad degradujícím nepodpáleným povrchem paliva podporuje šíření plamene. Výsledné šíření plamene je velmi rychlé a vychází z něj důležité závěry pro požární bezpečnost. Avšak proudění je laminární jen v počáteční fázi (iniciační), v té době se tepelný přenos z paliva uskutečňuje pomocí konvekce. Když se intenzita plamenů zvýší, proudění začne být turbulentní a sálání se stane hlavním tepelným přenosovým mechanismem. V druhém případě šíření plamene proti proudění, kdy jsou plameny a pyrolýza ve stejném místě, je přenos tepla do nepodpáleného materiálu složitější. Protiproud tlačí plameny do oblasti hoření a přestup tepla do nezapáleného paliva, ke kterému dochází kondukcí v tuhé nebo plynné fázi, je velmi pomalý. Čelo plamene je dobře patrné, obvykle je velikost plamene snadno řízena. Tento jev vykazuje zajímavou závislost na okolních podmínkách. Za nízkých rychlostí protiproudu a vysoké koncentraci kyslíku je dominantní mechanismus přenosu tepla a při vysokých rychlostech a nízké koncentraci kyslíku dominuje chemická kinetika. Proces vzplanutí a šíření plamene silně závisí na přítomnosti gravitace a v normálním gravitačním prostředí na orientaci vzorku. Šíření plamene směrem vzhůru ve směru proti gravitaci je rychlejší než ve směru gravitace. V případě šíření směrem vzhůru je tepelný přenos z hořících plynů do paliva podporován přirozenými podmínkami vedení tepla, v opačném případě podmínky zpomalují proces, tím že odebírají teplo z nepodpáleného materiálu.

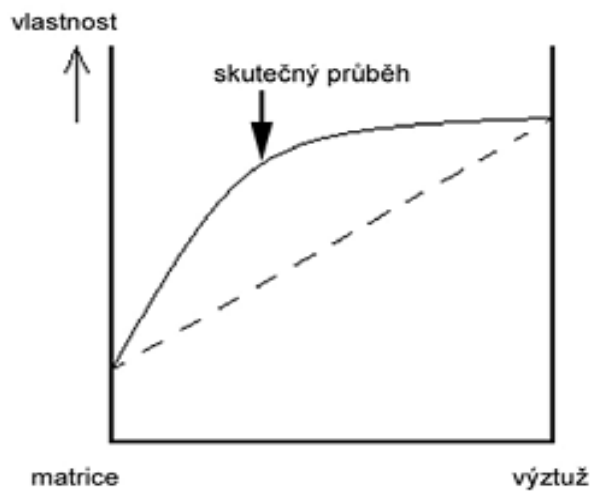
Dalším důležitým faktorem ovlivňujícím šíření plamene je tloušťka paliva. Všeobecně se používá definice tepelně tenká a tlustá. [1, 8]

## 2 KOMPOZITY REAKTOLASTICKÉ POLYMERNÍ MATRICE

### 2.1 Charakterizace kompozitu

Reaktoplasty (dříve termosety, duromery, duroplasty) jsou zesíťované polymery, které vytvářejí prostorovou trojrozměrnou síť. Zesíťování nastává až po tváření plastu vlivem teploty a tlaku, někdy působením katalyzátorů. Jakmile je zesíťování dokončeno, není další tváření možné, protože opětovným dodáváním tepelné energie není možno hmotu roztavit. Husté příčné zesíťování se také nazývá vytvrzování. [18]

Pod pojmem kompozitní materiály rozumíme heterogenní materiály složené ze dvou nebo více složek, které se vzájemně výrazně liší svými mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Pro kompozity je dále charakteristické, že se vyrábějí mechanickým mísením jednotlivých složek. Obvykle je jedna fáze kompozitu spojitá a nazývá se matrice. Fáze, která je nespojitá, nazýváme výztuž. V porovnání s matricí má výztuž obvykle výrazně vyšší mechanické vlastnosti (modul pružnosti, pevnost, tvrdost atd.). Mechanické vlastnosti kompozitních materiálů jsou funkcí řady parametrů, z nichž nejdůležitější jsou: délka výztuže, soudržnost matrice a výztuže, objemový podíl a uspořádání výztuže.

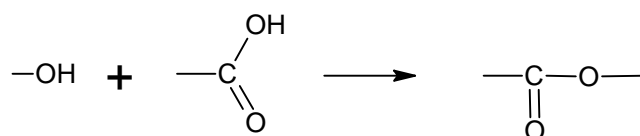


Obr.8 Synergické chování složek kompozitu [1]

Pro kompozitní materiály je charakteristický tzv. synergismus, což znamená, že vlastnosti kompozitu jsou vyšší než by odpovídalo pouhému poměrnému sečtení vlastností složek. Existence synergismu je velmi významná, neboť vede k získání materiálů kvalitativně zcela nových vlastností viz obr.8. [20]

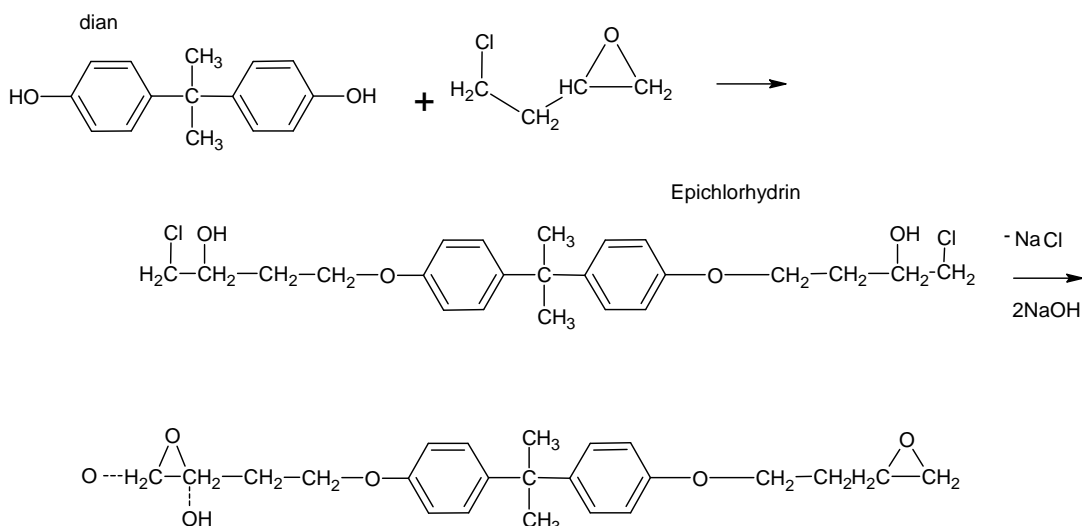
## 2.2 Přehled matric

1. Polyestery jsou polymery, které mají v makromolekule esterové skupiny viz. obr.9. Tvoří základ syntetických vláken a používají se k výrobě magnetofonových pásků, filmů a laků. Reaktoplasty vznikají reakcí nenasyčených polyesterových pryskyřic s vhodným nenasyčeným monomerem kopolymerací. Mají využití ve výrobě sklo-laminátů ( tj. vrstvených materiálů ze skelných tkanin). Používají se na stavbu lodí, karoserií automobilů, jako střešní krytiny, pro nábytkové dílce, ochranné přilby a na sportovní nářadí. [19]



Obr.9 Základní reakce alkoholové skupiny s karboxylovou skupinou za vzniku esterové vazby [19]

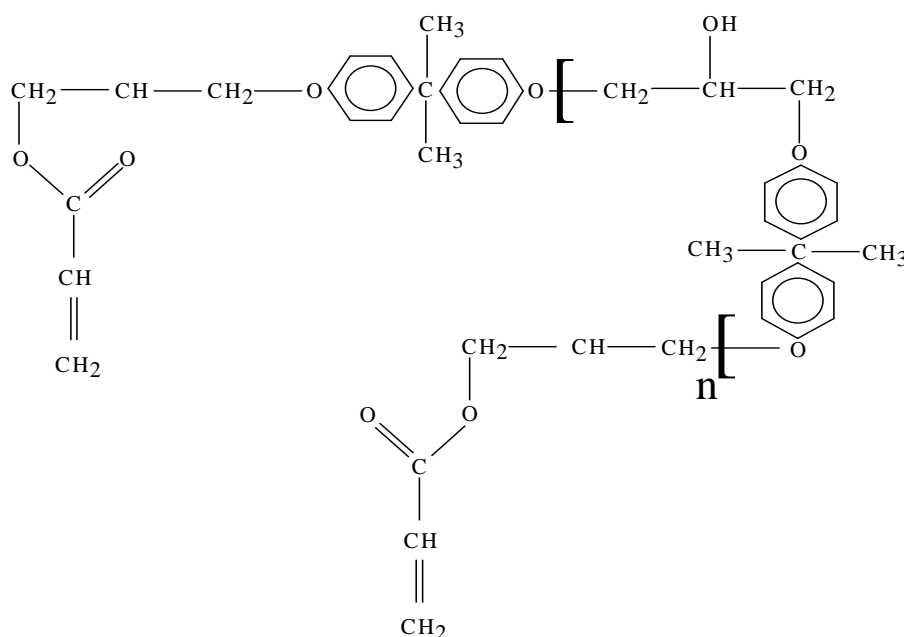
2. Epoxidové pryskyřice jsou makromolekulární látky, které vytvrzují působením tvrdidel, například polyaminů a anhydridů viz. obr.10. Epoxidové pryskyřice slouží též k výrobě nátěrových a laminačních hmot, používají se v elektrotechnickém průmyslu. [19]



Obr.10 Reakce epichlorhydrinu s dianem [22]

3. Vinylesterové polymery. Vinylester je v běžném názvosloví obecný název pro polymery s esterovou skupinou vzniklou esterifikací monomerní organické kyseliny obsahující vinylovou  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  skupinu (například kyseliny akrylové) s alkoholem viz. obr.11. Polymerace potom probíhá na vinylové skupině tohoto esteru. Příkladem klasického polyvinylesteru je polyvinylacetát, který

je lineárním termoplastem. Naproti tomu je pojem „vinylesterová“ pryskyřice, používán především v anglosaské literatuře, pojmem určujícím velmi úzké spektrum chemických sloučenin vzniklých na bázi dianových epoxydů a kyseliny akrylové. Někdy se také objevuje název epoxidové vinylestery nebo vinylestery na epoxidové bázi. Vinylestery jsou termosetické pryskyřice, velmi vhodné pro výrobu kompozitů vyztužených skleněnými i uhlíkovými vlákny. Hodí se výborně pro náročné aplikace, zejména do agresivního chemického prostředí a pro kompozity vystavené velkému mechanickému namáhání. Ve většině aplikací nevyžadujících speciální elektrické vlastnosti a dlouhodobé použití při vysokých teplotách je možno pomocí vinylesterů nahradit dražší a mnohými technologiemi hůře zpracovatelné epoxidové pryskyřice, které vyžadují v důsledku neradikálového charakteru vytvrzovacích reakcí delší dobu vytvrzování a vyšší teploty, než je běžné u technologie pultruze kompozitních profilů. Během řady let používání prokázaly sklem vyztužené vinylesterové roury, nádrže, podzemní zásobníky a další výrobky dobré dlouhodobé vlastnosti a vynikající trvanlivost v chemickém průmyslu, v těžbě a zpracování ropy nebo v průmyslu papírenském. Kompozity z vinylesterových pryskyřic se také osvědčily na lopatky větrných elektráren, v dopravě a při konstrukcích sanitárních. [22]



Obr.11 Řetězec zakončený reaktivními vinylovými  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  vazbami schopnými rychlé radikálové polyadiční reakce. [22]

### 2.3 Přehled výztuží

Podle geometrického tvaru výztuže dělíme kompozity následujícím způsobem.

**Částicové:** jeden rozměr útvarů výztuže nepřesahuje výrazně rozměry ostatní. Vyztužující částice pak mohou mít tvar kulovitý, destičkový, tyčinkový i nepravidelný viz obr.12.

**Vláknové:** Výztuž v jednom směru výrazně rozměrnější.

- s krátkými vlákny, délka vláken výrazně menší v porovnání s velikostí daného výrobku
- s dlouhými vlákny, délka vláken srovnatelná s velikostí daného výrobku



Obr.12 Rozdělení kompozitních materiálů [20]

Nejvýznamnějšími druhy vláken jsou vlákna skleněná a uhlíková. Dlouhá uhlíková vlákna jsou vyráběna pyrolýzou organických vláken v inertní atmosféře ( $N_2$ , Ar) za teploty více než  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ . Uhlíková vlákna se řadí mezi nejperspektivnější materiály pro výztuže kompozitů. Vyznačují se vynikajícími mechanickými vlastnostmi, nízkou hmotností a vysokou tepelnou stabilitou. Zajímavá je jejich anizotropie vlastností. Modul pružnosti E je ve směru osy vlákna řádově vyšší než ve směru kolmo k ose vlákna. [20]

### 3 RETARDÉRY HOŘENÍ PRO PLASTY

Retardéry hoření mohou potlačit nebo dokonce zastavit proces hoření, záleží na jejich povaze. Retardéry hoření mohou fungovat chemicky nebo fyzikálně v pevné, kapalně i plynné fázi. Zasahují do jednotlivých částí hoření, zahřívání, rozkladu, vznícení nebo šíření ohně. Neprobíhají jednotlivě, ale jako komplex procesů, které mají mnoho individuálních stupňů současně s jedním dominujícím (přídavek endotermních reakcí, zředění hořlavé plynné směsi, způsobují formaci inertních plynů). [1]

Retardéry jsou všeobecně doporučeny pro výrobu a distribuci těch plastů, od kterých je očekáváno zlepšení odolnosti proti ohni. Důležitou vlastností retardérů hoření, je nezbytnost zachování původních vlastností materiálů. Některé retardéry byly shledány jako efektivní pro určité plasty, ale neschopné vyrovnat další důležité vlastnosti. Retardace ohně zahrnuje přerušování procesu hoření v jednom nebo více stádiích, ve kterém je proces termínován v přípustném čase, nejlépe před zahájením vzplanutí. Při práci ve vztahu k hořlavosti polymerních materiálů jsou možné následující přístupy:

- Syntéza takového základního polymeru tak, že vystavením teplu a kyslíku nebude způsobovat podpálení. Toho se dosahuje výrobou tepelně stabilních polymerů s vysokými teplotami rozkladu. Takové polymery mohou vyžadovat vyšší teploty zpracování, což může komplikovat použití přísad upravujících jejich užité vlastnosti.
- Modifikuj se stávající polymery tak, aby vykazovaly uspokojivé vlastnosti při vystavení ohni. Příkladem takového postupu je chlorace PE, substituce chloridů, anhydridů kyseliny tetrabromftalové na složky polyesterů, polyolů obsahujících fosfor v polyuretanech. Takové materiály jsou nazývané jako reaktivní typy.
- Přidáním přísad, které umožní aby polymerní materiál uspokojivě odolával ohni. Příkladem takového postupu je přídavek tris(2,3-dibrompropyl)fosfátu. Takové typy se označují jako aditivní typy retardérů hoření. [2]

#### 3.1 Fyzikální působení

Existuje několik metod, které vedou k zastavení hoření fyzikální cestou:

1. Vytvořením ochranných vrstev. Aditiva formují pod externím tepelným tokem štít s malou tepelnou vodivostí, který redukuje přenos tepla ze zdroje do materiálu. Redukuje rychlost rozkladu polymeru a snižuje tok paliva, které využije plameny.



Takto funguje fosfor jako retardér hoření. Rozklad fosforu vede ke vzniku tepelně stabilní reakce pyrofosforických nebo polyfosforových směsí, které tvoří ochrannou bariéru. Stejný efekt nastává při využití kyseliny borité, anorganických sloučenin boru nebo lehce tavitelného skla. [1, 13]

2. Protekce ochlazením: Rozklad aditiv vede k reakcím, které odebírají teplo, mění energetickou bilanci spalování. Aditiva se rozkládají endotermicky a velkou spotřebou energie, tak dojde k ochlazení pod teplotu, která je potřebná pro udržení hoření. Chování hydroxidu hlinitého je založeno na tomto principu, záleží na jeho začlenění v polymeru. [1]
3. Začleněním inertní substance a aditiv, které vyvíjejí inertní plyny při rozkladu. Zředěním paliva v plynné a tuhé fázi nedojde ke vzniku limitní zápalné směsi. [1, 14]

### 3.2 Chemické působení

Nejvyšší podíl na chemické reakci při procesu hoření se nachází v kondenzované a plynné fázi.

**Reakce v kondenzované fázi** - Zde existují dva typy reakcí:

- Rozklad polymeru může být urychlen retardérem hoření, způsobující výrazný tok polymeru a proto ústup ze sféry vývoje ohně.
- Retardér hoření způsobí tvorbu vrstvy uhlíku na povrchu polymeru. To nastane např. při dehydrataci retardéru hoření tvorbou dvojných vazeb v polymeru. Formují se uhlíkové vrstvy pomocí procesů síťování a cyklizace. [1]

**Reakce v plynné fázi** - Radikálový mechanismus procesu zapálení, který zaujímá místo v plynné fázi, je přerušen retardéry hoření nebo produkty rozkladu. Exotermní proces, který hořením nastává je takto přerušen, systém se ochladí a zásoba zápalných plynů je redukována nebo kompletně potlačena. Především oxidy železa mohou působit jako inhibitory ohně. Aktivní radikály  $\text{HO}^\bullet$  jsou adsorbovány na povrchu zoxidovaných částí. Část kolizní energie je převedena na oxidy a  $\text{HCO}^\bullet$  radikály, které jsou méně reaktivní jak  $\text{HO}^\bullet$  radikály.

Dalším příkladem jsou horké radikály  $\text{HO}^\bullet$  a  $\text{H}^\bullet$ , které mohou v plynné fázi reagovat s jinými radikály, jako jsou halogenové radikály  $\text{X}^\bullet$  vzniklé z dehydratace retardérů hoření, k vytvoření méně energetických radikálů. [1]

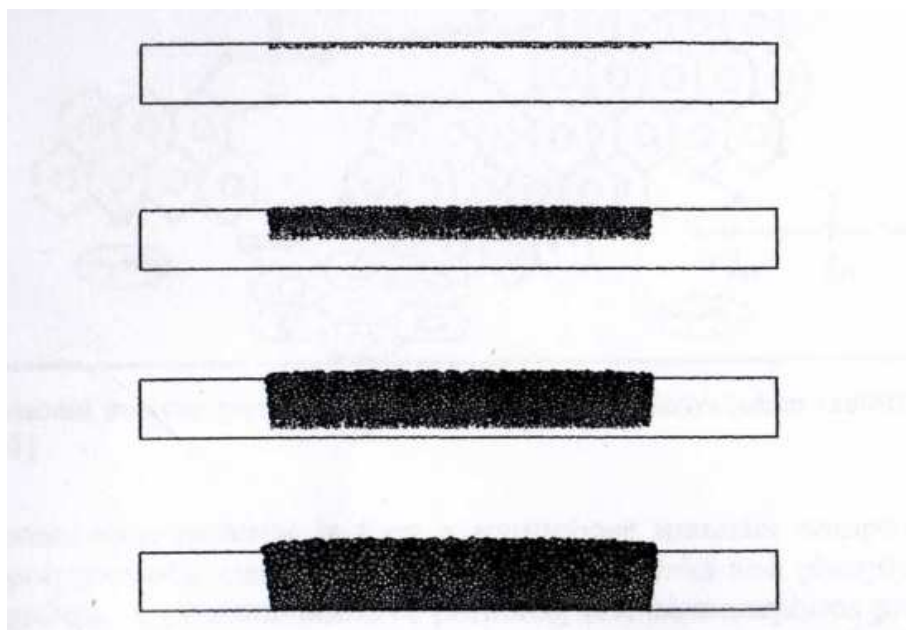
### 3.3 Síťování

Zesíťování polymeru redukuje hořlavost polymeru. Retardace hoření v polymerech je spojena s obojím, jak s hustotou zesíťování tak s pevností síťované vazby. Pokles hustoty zesíťování vede ke snížení teplotní stability a k prodloužení vzdálenosti mezi řetězci následkem slábnutí a rozrušením vodíkových vazeb. [1]

### 3.4 Zduřený a zuhelnatělý zbytek

Retardace hoření polymeru vlivem zduření je podstatou kondenzační reakce. Systém zduření přerušuje podporu hoření polymeru v nejranější fázi, což je tepelná degradace vlivem tvoření a hoření plynného paliva. Proces zduření je výsledkem kombinace zuhelnatění a pění povrchu polymeru (pozorované při 280°C – 430°C), používající PP- polyfosfát amonný, APP- pentaerythritol modelový systém. Výsledkem je pěnová pórovitá zuhelnatělá vrstva viz. obr.13. Jednodimenzionální model, který byl vyvinut pro výzkum podmínek zduření aplikuje rovnost zachování energie a hmoty do určité výchylky geometrie. Tloušťka čistého materiálu a vrstvy zuhelnatělého zbytku a poloha pyrolitické zóny jsou funkcí času a každá vrstva je popsána vlastními termodynamickými parametry. Všechny tyto jednodimenzionální modely jsou založeny na pozorování množství a rychlosti expanze. Jejich rozsah je limitován přenosem tepla. Nejsou tak schopny popsat samotný proces zduření.

[1, 11, 12]



Obr.13 Bublinový model - vývoj 10000 bublin v čase, když na povrch působí teplo. [1]

Teplota jako funkce času je předpovídána uvnitř a podél ohraničeného prostoru konkrétní stěny trubky. Limity modelu jsou přibližně určeny kontrolou objemu, jednoduchou reprezentací expanze zduření a přesnými daty tepelných podmínek pro vznik zduřeného uhlíkatého zbytku.

Zduření je všeobecně způsobeno třemi typy aktivních aditiv – kyselý zdroj (předchůdce pro kysele katalyzované vzorky), uhlíkaté nebo alkoholové komponenty a pěnu tvořící činidla viz. obr. 14. V prvním kroku pod 280 °C reagují kyselé složky s uhlíkatými činidly a zabírají místo tvorbou esterové směsi. Proces zuhelnování nastává nad 280 °C. V druhém kroku se rozkládají zpěňovací činidla za vzniku plyných produktů, které způsobují zvětšení uhlíkatého zbytku ( $280 \leq T \leq 350$  °C). Zduřelý materiál ztrácí vlastnosti při teplotě kolem 430 °C a vyšší. [1, 11, 12]

a) Anorganické kyselé komponenty 1. Kyseliny - fosforečná - sírová - boritá	b) více mocné komponenty - škrob - dextrin - sorbitol - pentaerythritol, monomer, dimer, trimer - fenol-formaldehydové pryskyřice
2. Amonné soli - fosforečné, polyfosforečné - sulfidové - halogenové	
3. Fosfáty s aminy nebo amidy - melaminové fosfáty - produkty reakce čpavku s oxidem fosforečným	c) Aminy/amidy - Močovina - Močovino - formaldehydové pryskyřice - Dikyanidamidy - Melaminy - Polyamidy
4. Organofosforové komponenty - trikresol fosfát - alkyl fosfáty - halogenalkyl fosfáty	d) Ostatní - zuhelnatění ( PUR, PA6)

Obr.14 Příklad komponentů do zduřujících pěn [1]

Uhlíkaté materiály formované s aditivy hrají dvě rozdílné úlohy v retardaci hoření:

- obsahují vzorek s volným radikálem, který reaguje s plyným volným radikálem vznikajícím během degradace polymeru. Tyto vzorky mohou hrát určitou roli při terminaci volných radikálů během pyrolýzy polymeru a degradace ochranného materiálu v kondenzované fázi.

- Je to podpora pro kyselé katalyzátory, které reagují s oxidovanými produkty vytvořenými během termooxidativní degradace materiálu

Výsledný zduřený materiál při degradaci polymeru je heterogenní, složený z plynů zachycených ve fosforuhličkaté buničině, tedy kondenzované fázi. Kondenzovaná fáze je směsí pevné a kapalné fáze s proměnným složením, které jsou důležité pro zachycení plynných a kapalných produktů z výsledného rozkladu polymeru. [1, 11, 12]

### 3.5 Přehled retardérů hoření

Do skupiny retardérů hoření patří retardéry na organické i anorganické bázi obsahující fosfor, halogeny, dusík, hydroxid hlinitý, hydroxid hořečnatý, oxid antimonitý. Mohou působit v plynné nebo kondenzované fázi. Retardéry by měli splňovat následující vlastnosti:

- vysoká efektivita a minimální vliv na vlastnosti a cenu
- kompatibilita s polymerem a dalšími aditivy
- tepelná stabilita při zpracovatelské teplotě
- malá tendence k vypařování nebo migraci na povrch
- UV – stabilita
- odolnost proti stárnutí a hydrolyze
- nekorozivní
- netoxické
- recyklovatelné [1]

#### 3.5.1 Retardéry hoření na bázi halogenidů

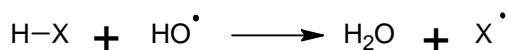
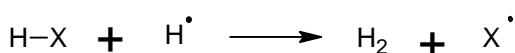
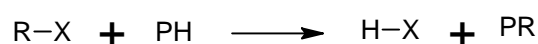
Ačkoli se v posledních letech se zvýšilo množství sloučenin používaných pro retardaci hoření, na komerčním trhu stále dominují přísady obsahující halogenidy a to hlavně brom a chlór. Mají výjimečné schopnosti a mohou být začleněny, buď mezi aditiva jako je etylen bis-(tetrabromftalimid), dekabromdifenyl, hexabromcyklo-dodekan nebo jako reaktivní, například tetrabrombisfenol-A, vinyliden chlorid. Složky obsahující brom jsou všeobecně účinnější než ty, které obsahují analogické složky s chlorem, ale brom je dražší a má menší tepelnou a fotochemickou stabilitu jako výsledek slabé vazby uhlík-brom. [10]

Nejefektivnější retardéry hoření jsou všeobecně ty, které obsahují halogeny často používané v kombinaci s železnými přísadami. Mechanismus retardace ohně probíhá chemickým působením v plynné a kondenzované fázi. [1, 10]

**Přenos radikálu:** V důsledku uvolnění halogenovodíku při rozkladu, halogenová směs přeruší řetězovou reakci hoření nahrazením vysoce reaktivního OH radikálu a H radikálu za méně reaktivní  $X^\bullet$  radikál viz.obr.15:

PH- retardér hoření

RX- polymer



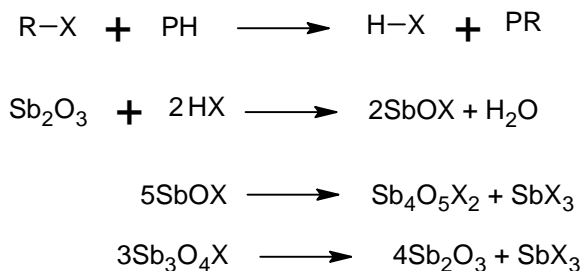
Obr.15 Radikálový přenos halogenidu [1]

Tento proces silně redukuje hoření. Studium hořlavosti byla sestavena v následující závislost efektivnosti halogenovodíků  $HI > HBr > HCl > HF$ . Bromované a chlorované organické komponenty jsou všeobecně používány, zatímco jodidy jsou tepelně nestálé při zpracování a efektivnost fluoridových je velmi nízká. Bromové retardéry jsou dvakrát tak efektivní jako chlorované retardéry a alifatické halogenové komponenty jsou efektivnější než aromatické produkty. Volba typu sloučenin závisí na typu polymeru, na míšicím poměru, na podmínkách reakce halogenových retardérů hoření (stabilita, tání, distribuce) anebo na vlastnostech materiálu při dlouhodobém vystavení teplotě. Všeobecně je nejlepší použít aditiva, které uvolňují halogenidy při stejné teplotě jako je teplota, při které se rozkladem polymeru uvolňují hořlavé složky. [1, 15, 16, 17]

Důležité je stanovení podmínek tepelného rozkladu retardovaného materiálu, kdy by se neměly stanovovat zvlášť podmínky při ohřevu polymeru a retardéru hoření. To proto, že mezi rozkládajícím polymerem a aditivem mohou nastat chemické interakce, které nejsou předpověditelné z rozklad čistého polymeru a samotného aditiva. [15]

**Radikálové rekombinace:** Příkladem radikálové rekombinace je zlepšení vlastností používaných halogenových retardérů hoření ve směsi s kovovými komponenty. Kovové komponenty samostatně nemají výrazný vliv na retardaci ohně, pokud jsou však použity současně s halogenovými komponenty mohou výrazně zlepšit vlastnosti retardace, při zahřátí

vznikají přenosem radikálů halogenidy kovů, které jsou výrazně efektivnější než samotné halogenové komponenty. Kovové halogenidy vytvářejí oxidy kovů v plameni, za současného vyloučení halogenovodíku. Nejčastěji používané synergické činidlo je oxid antimonitý. Do mechanismu reakce přibude reakce při níž je retardace hoření zajištěna  $\text{SbX}_3$  viz.obr.16.



Obr.16 Reakce oxidu kovů s halogenovodíkem [1]

Všechny vzorky vytvářejí  $\text{SbX}_3$ , HX a vodu při procesu hoření. Tyto látky hrají hlavní roli při inhibici v plynné fázi. [21]

**Retardéry hoření s obsahem chloru:** Jsou obsaženy jako chloridované cykloalifatické uhlovodíky. Všeobecný přínos těchto skupin spočívá v dobré světelné stabilitě kombinované s nízkou cenou. Nevýhodou je potřeba velkého množství retardérů hoření pro dosažení požadované úrovně ochrany, což nepříznivě ovlivňuje vlastnosti polymeru. [1]

- nejobvykleji používaný chlorovaný uhlovodík je chlorparafin, který je k dispozici v kapalně a pevně formě v závislosti na obsahu chloridu (mezi 40%-70%). Jejich nízká tepelná odolnost (dehydrochlorace nastává při 180 °C) omezuje jejich použití.
- Cykloalifatické chloridové komponenty mají lepší tepelnou stabilitu (nad 260 °C) a našly uplatnění pro retardaci hoření v širokém okruhu polymerů. Nejdůležitější produkt je kyselina 3,6-endomethylen-3,4,5,6,7, 7-hexachlor-.delta.(sup 4)-tetrahydroftalova (HET kyselina) a diadukt hexachlorcyclopentadien a cyclooktadien, který je známý jako Dechlorane plus<sup>TM</sup> s bodem tání okolo 350 °C. [1]

**Retardéry hoření s obsahem bromu:** Vykazují vyšší efektivnost než chloridové složky. Mohou být snadno zamíchány téměř do všech polymerů a mají malou tendenci vykvétat na povrch. Jejich efekt může být zvýšen přidávkem oxidu antimonitého. Nevýhodou je, že jsou méně stabilní na světle a jsou dražší než chloridové komponenty. Mohou být aplikovány jako reaktivní i jako aditivní retardéry hoření. Komerčně využívané bromové kompo-

nenty mohou být alifatické, cykloalifatické nebo aromatické v závislosti na teplotě a polymeraci.

- nejdůležitější zástupci jsou alifatické a cykloalifatické komponenty s hexabrombutanem, dibromethyl-dibromcyklohexanem a hexabromcyklododekanem s využitím v PS pěnách. Reaktivní alifatické retardéry hoření jsou dibromneopentyl glykol používaný pro nenasycené polyestery, tribromneopentyl alkohol v polyuretanových pěnách stejně jako bromovaný alifatický polyol a polyethertriol v tvrdých polyuretanových pěnách.
- pro retardaci hoření HIPS, PE, PP, inženýrských plastů se používaly polybromované bifenyl ethery obsahující dekabromodifenyl ether, s nejvyšším obsahem bromidu 83%. Je to jeden z nejvíce objemných retardrů hoření a dále pak oktabromdifenyl ether a pentabromdifenyl ether, od kterých se časem upustilo z důvodu ochrany životního
- Jako náhrada za dekabromodifenyl ether byl vyvinut (bis-pentabromofenyl)ethan a je používán na retardaci HIPS, polyolefiny a inženýrské plasty. Bromovaný trimethylfenylindan našel své uplatnění v polyolefinech, styrenech, inženýrských plastech, elastomerech a textilu.
- bromované deriváty fenolu zahrnují tetrabrombisfenol A (TBBA), nejobjemnější retardér hoření. Používá se jako aditivum pro ABS a někdy také jako reaktivní retardér hoření pro epoxidové pryskyřice. Existuje mnoho derivátů s jinou strukturou řetězce jako jsou TBBA polykarbonové oligomery a produkty reakce s ethylen oxidem a akrylovou kyselinou. TBBA (bis(2,3-dibromopropyl ether) se používá v PP a HIPS. Epoxidové pryskyřice na bázi TBBA s nízkou molekulovou hmotností může se může používat jako reaktivní komponent v nenasycených polyesterech (UP), fenolech (PF) a epoxidových pryskyřicích. Vysokomolekulární se doporučuje jako aditivum pro inženýrské termoplasty jako polyamidy (PA6), lineární polyestery (PBT), PC a PC-ABS a pro standardní termoplasty jako HIPS a ABS. Ostatní retardéry hoření v této skupině jsou bis-(tribromophenoxy)ethan používaný v ABS a HIPS stejně jako polydibromofenylen oxid pro aplikace v inženýrských plastech.
- tetrabromftalový anhydrid (pro retardaci nenasycených polyesterů) a jeho deriváty, 1,2-bis(tetrabromoftalamid) ethan (produkt z reakce s ethylen diaminem), jsou nejdůležitější reprezentanti. Výhodami bis-imidů jsou UV a tepelná stabilita. Toho se využívá například ve styrenech (HIPS, ABS), polyolefinech (PP) a inženýrských

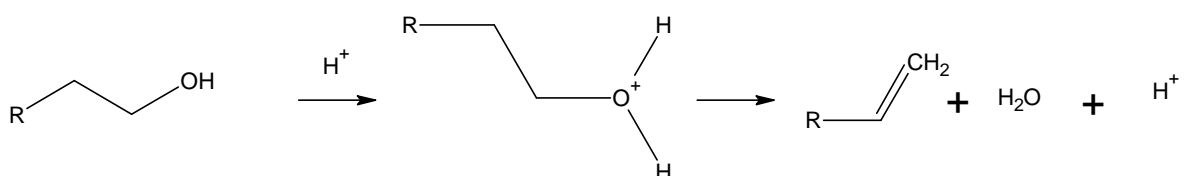
plastech (obzvláště PBT). Ostatní retardéry hoření jako jsou tetrabromftal dioly používané jako komponenty polyolu v tuhých polyuretanových pěnách a tetrabromftalové estery, tekuté retardéry hoření se změkčujícími vlastnostmi uplatňované v PVC, elastomerech, adhezivech a nátěrových hmotách Bromované oligomery a polymery jako je tetrabrombisfenol-A polycarbonát, polydibromfenyl oxid, bromový polystyren a poly(pentabrombenzyl)akrylát jsou vylepšené netěkavé retardéry hoření. [1]

### 3.5.2 Retardéry hoření na bázi fosforu

Použití retardérů hoření na bázi fosforu je mnohostranné, patří sem například několik oxidovaných stavů fosforu, elementární červený fosfor, fosforové komponenty. Retardéry na bázi fosforu jsou efektivní v polymerech obsahující kyslík. Aktivují se v plynné fázi nebo kondenzované fázi, a někdy mohou pracovat v obou fázích zároveň. Oxidy fosforu a estery fosforu jsou schopny působit v plynné fázi díky tvorbě  $\text{P}^{\cdot}\text{O}$  radikálů, které reagují s vysoce aktivními radikály OH a H jež způsobují hoření. [1]

Mechanismus v kondenzované fázi vzniká jako důsledek tepelného generování kyseliny fosforové z retardérů hoření, např. kyselina fosforová nebo polyfosforová. Tyto kyseliny se chovají jako dehydratační prostředek měnící tepelnou degradaci v polymeru, propagují vznik zuhelnatělého zbytku z nestálých produktů hoření (plamene). Vodní pára uvolněná při dehydrataci, ochlazuje plamen. Polymery, kterých se to týká jsou obvykle s obsahem kyslíku, nejčastěji polyoly nebo deriváty celulózy.

Zuhelnatělá formace se může taky vyskytovat pomocí kyseliny katalyzované eliminací vody z alkoholu. Tento mechanismus poskytuje základ pro nabotnění a tvorbou pěnového zuhelnatělého zbytku viz. obr.17. [10]



Obr.17 Kyselí katalyzovaná eliminace vody z alkoholu [10]

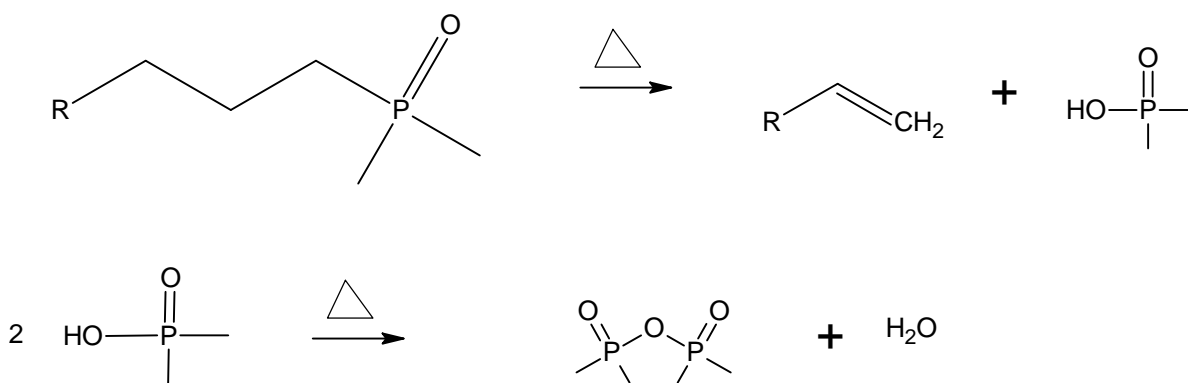
Poté co nastalo větší omezení v používání halogenových retardérů hoření, začal stoupat zájem o systém tvorby zuhelnatělého zbytku. Hlavní složkou retardéru hoření je vytvoření



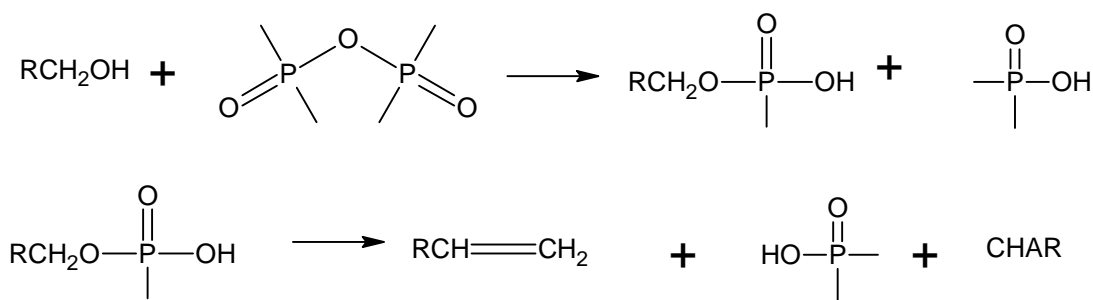
zuhelnatění (obvykle anorganickou kyselinou) komponenty bohaté na vícemocné uhlíky a organické aminy nebo amidy tvořící pěny. Iniciátor katalyzátoru zduření se tepelně rozpadá na formu anorganické polykyseliny nebo minerální kyseliny, které esterifikují a dehydratují směs tvořící zduření pro vznik zuhelnatělé uhlíkaté vrstvy. [10]

Pěněním a následným tepelným rozkladem, produkuje plyny, které způsobí zvětšení zuhelnatění. Polykyseliny dále postupují na povrch zuhelnatělého polymeru, na kterém se akumulují jako viskózní kapaliny a poskytují tak ochranný. Kombinace povlaku polykyseliny a zuhelnatělého zduření má dvojitou účinnost působení jako tepelná bariéra proti přenosu tepla z plamene na povrch a také jako bariéra proti hromadné oxidaci paliva viz. obr.18 a obr.19.

[10]



Obr.18 Vznik kyseliny fosforečné a poly(fosforečné kyseliny) z fosfátového esteru



Obr. 19 Esterifikace a dehydratace polyolu [10]

Fosforečnan amonný, a složky na jeho bázi, jsou obvykle používány jako zdroj anorganických kyselin formující velmi silně fosforující činidlo polyfosforové kyseliny při rozkladu. Skoro každý vzorek obsahující fosfor je schopný rozkladu do formy kyselého katalyzátoru. Příležitostně se tak dají použít i další kyseliny, jako sírová a boritá. Zuhelňující složky mo-

hou být polyoly nebo fenol formaldehydové pryskyřice a zpěňovač je obvykle melamin, močovina nebo další blízce příbuzné aminy nebo amidy.

Retardéry hoření na bázi fosforu mohou mít aditivní nebo reaktivní složky. Aditivní forma zahrnuje nízko molekulární složky, např červený fosfor, trialkylfosfor, a polymerní aditiva jako je polyfosforový ester.

Pro polymery jsou dominující aditivní retardéry hoření. V poslední době se však výzkumná aktivita zaměřuje na chemické modifikace polymeru dodávající odolnost proti hoření. Očekává se, že malou modifikací může být dosaženo stejného efektu jako přidáním velkého množství aditiv. Modifikace polymerů se jeví efektivní ve dvou směrech:

- změnou struktury hlavního polymeru se začleněním retardéru hoření modifikací funkční skupiny
- jednoduchou adiční reakcí do nenasyceného polymeru V současné době se používají oba postupy zavedení fosforu do polymerního materiálu. [10]

Aditiva obsahující fosfor jsou nejčastěji aktivní v kondenzované fázi, ovlivňují pyrolýzu a formování zuhelnatělého zbytku. V kondenzované fázi se tvoří fosforečné a jí příbuzné kyseliny, které působí jako chladič díky endotermní reakci. Vytvářejí tenký sklovitý potah, který slouží jako bariéra, snižující vývoj hořlavých plynů, přenos tepla a omezující přístup kyslíku. V plynné fázi zastaví proces radikálové oxidace uhlíku na oxid uhelnatý a tím se brání silně exotermické reakci na oxid uhličitý. [1]

Jeden g/mol uhlíku vyprodukuje 110500 J tepla při hoření na oxid uhelnatý a 400000 J tepla při hoření na oxid uhličitý. Toto teplo není vyprodukováno, když je uhlík držen ve formě zuhelnatělého zbytku. [2]

Červený fosfor je doporučovaným retardérem hoření pro polymery obsahující kyslík jako PA, PET, PC, ale může se použít i u polyolefinů, ABS, epoxidových pryskyřic, HIPS a PBT. Červený fosfor reaguje nejčastěji s kyslíkem za vzniku kyseliny fosforečné nebo dimer oxidu fosforečného, která působí jako ochranná bariéra při rozkladu polymeru. Při ohřevu kyselina fosforečná katalyzuje dehydrataci organických složek a tvorbu zuhelnatělého zbytku. [1]

Výskyt retardérů hoření obsahujících fosfor je výjimečně všestranný, ale méně univerzální než retardéry hoření na bázi bromu, protože je omezuje použití jen pro určité skupiny polymerů. Efekt retardace se může zlepšit, pokud fosforové složky obsahují i halogenové složky (nejlépe bromid). Synergický efekt s brómovaným fosforem se používá v radě polymerních systémů. Mnoho retardérů hoření na bázi fosforu je tekutých nebo mají nízký

bod tání a mohou fungovat jako plastifikátory polymerní matrice. Mezi komerčně používané retardéry na bázi fosforu patří:

- bez halogenů v aromatickém ester fosforu s trifenylfosfátem, jejich alkyl-substituované deriváty (izopropyl a t-butyl), trikresol, kresol difenyl fosfát RDP a méně těkavé složky resorcin bis-(difenyl fosfát- ) BDP a bisfenol A, bis bifenyl fosfát. Všechny jsou komerčně používány hlavně v PVC a směsích PC-ABS.
- chlorovaný fosforový ester jako je tris-(2-chlorpropyl)fosfát, tris-(1,3-dichlor-2-propyl)fosfát a deriváty tris-(chlorethyl) fosfátu spojeny s pentarythritolem nebo diethylen glykolem reprezentují druhou největší skupinu složek fosforu užívané jako retardéry hoření pro polyuretanové pěny
- anorganické složky fosforu jako polyfosfát amonný jsou komerčně využívány jako zdroj kyseliny v systému zduření (v kombinaci s formovačem zuhelnatění a nabotnávajícím činidlem) pro plasty. Nejlepších výsledků je dosaženo u PP. Červený fosfor se používá v inženýrských termoplastech, hlavně v PA66, polyuretanech, v nenasyčených polyesterových pryskyřicích, pryži a lepidlech. [1]

## 4 NORMY PRO VYHODNOCENÍ HOŘLAVOSTI

### 4.1 Sledované parametry

Při stanovení hořlavosti materiálu podle vybrané normy FAR 25 part (i) byly sledovány tyto parametry: Shořená délka na zkušebním vzorku za dobu expozice, délka hoření po odstranění vzorku z přímého plamene a doba odkapávání při hoření. Pro materiál, který má být označen za nehořlavý, musí sledované parametry splňovat požadavky příslušné technické normy

### 4.2 Vybrané normy

Přehled používaných norem stanovení hořlavosti materiálu rozdělené podle odvětví použití a země.

Normy		FAR 25, Part F (i)	FAR 25, Part F (ii)	FAR 25, Part F (iv)	FAR 25, Part F (v)
Oblast		Letectví	Letectví	Letectví	Letectví
Stát		Mezinar.	Mezinar.	Mezinar.	Mezinar.
Plamen	Výška (mm)	40	40	40	40
	Plyn	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>
	Zdroj tepla, výkon	Hořák Bunsen - 10 mm			
	Sklon kahanu	0°			
	Referenční výška (mm)	38			
	Referenční teplota °C	843			

<b>Vzorek</b>	<b>Délka (mm)</b>	305			
	<b>Šířka (mm)</b>	75			
	<b>Tloušťka min (mm)</b>	----	----	3	3
	<b>Tloušťka max (mm)</b>	----	----	----	----
	<b>Poloha</b>	Svisle	Svisle	Horizontálně	Horizontálně
	<b>Výška v plameni (mm)</b>	20	20	20	20
	<b>Počet vzorků</b>	3	3	3	3
	<b>Doba v plameni (s)</b>	12	60	12	12
	<b>Zhořená délka (mm)</b>	152	203	----	----
<b>Dovolené poškození</b>	<b>Rychlost hoření (mm/min)</b>	----	----	62,5	100
	<b>Doba hoření (s)</b>	15	15	----	----

Tabulka 1. Srovnání norem

<b>Normy</b>		<b>NF P 92-507 Epiradiateur Test</b>	<b>NF P 92-507 Electrical Burner Test</b>	<b>NF P 92-507 Rate of Spread of Flame Test</b>	<b>NF P 92-504 Rate of Spread of flame test</b>
<b>Oblast</b>		Stavebnictví	Stavebnictví	Stavebnictví	Stavebnictví
<b>Stát</b>		Francie	Francie	Francie	Francie
<b>Plamen</b>	<b>Výška (mm)</b>	----	30	----	20
	<b>Plyn</b>	butan	butan, 20x0.5	----	----
	<b>Zdroj tepla, výkon</b>	Elektrické topení 500W, dva hořáky	Elektrické topení 500W	metody NF P 92-501(505)	Malý hořák

	<b>Sklon ka- hanu</b>	45°	----	----	----
	<b>Referenční výška(mm)</b>	----	----	----	50-300 paralel. ke konci vzorku
	<b>Referenční teplota °C</b>	----	----	----	----
<b>Vzorek</b>	<b>Délka (mm)</b>	300	600	----	400
	<b>Šířka (mm)</b>	400	180	----	35
	<b>Tloušťka min (mm)</b>	5	----	----	5
	<b>Tloušťka max (mm)</b>	120	----	----	----
	<b>Vzdálenost od topení, ohně (mm)</b>	30	30	----	----
	<b>Poloha</b>	45°	30° Horizontál- ně	----	Strana 400mm Horizontálně
	<b>Počet vzor- ků</b>	4	4	----	----
	<b>Doba (s)</b>	20min	5min	----	----

Tabulka 2. Srovnání norem

<b>Normy</b>		<b>NF P 92- 501 Epiradiateur test</b>	<b>NF P 92- 505 Dripping test</b>	<b>NF P 92-506 Radiant panel test</b>	<b>NF P 92- 510 Calorific poten- tial</b>	<b>DIN 4102 part 1 Small burner test - noncombustible</b>	<b>DIN 4102 part 1 Small burner test - noncombustible</b>
<b>Oblast</b>		Stavebnictví	Stavebnictví	Stavebnictví	Stavebnictví	Stavebnictví třída A1	Stavebnictví třída A2
<b>Stát</b>		Francie	Francie	Francie	Francie	Německo	Německo
<b>Plamen</b>	<b>Výška (mm)</b>	----	----	40	----	20	----
	<b>Plyn</b>	butan	----	----	----	----	----

	<b>Zdroj tepla, výkon</b>	Elektrické topení 500W, dva hořáky	Elektrické topení 500W	Záříč (305x305), plynový hořák	Válcový elektrický záříč	Elektrická pec, hořák	Plotna
	<b>Sklon kahanu</b>	45°	horizontálně	----	----	----	----
	<b>Referenční výška(mm)</b>	----	----	----	----	----	----
	<b>Referenční teplota °C</b>	----	----	850	750	750	----
<b>Vzorek</b>	<b>Délka (mm)</b>	300	70	400	50	40	190
	<b>Šířka (mm)</b>	400	70	95	průměr 45	40	1000
	<b>Tloušťka min (mm)</b>	5	----	----	----	----	----
	<b>Tloušťka max (mm)</b>	120	----	55	----	50	80
	<b>Poloha</b>	45°	Horizontálně	400mm 90°k topení	Svisle v centru píčky	Svisle	Svisle
	<b>Počet vzorků</b>	4	4(4x2g)	----	----	5	3x4
	<b>Doba (s)</b>	20 min	10 min	10 min	----	15-30min	10min
<b>Dovolené poškození</b>	<b>Doba hoření, ohřevu (s)</b>	----	----	----	----	----	----
	<b>Vzdálenost od topení, ohně (mm)</b>	30	30	----	----	----	----

Tabulka 3. Srovnání norem

<b>Normy</b>		<b>BS 476 part 6 Fire propagation test</b>	<b>BS 476 part 7 Surface spread of flame test</b>	<b>face spread of flame test</b>	<b>DIN 54 837</b>	<b>UL 94 HB class</b>	<b>UL 94 class 94 VTM-0, VTM-1, VTM-2</b>
<b>Oblast</b>		Stavebnictví	Stavebnictví	Stavebnictví	Doprava	Elektrické inženýrství	Elektrické inženýrství
<b>Stát</b>		Velká Británie	Velká Británie	Velká Británie	Německo	Severní Amerika	Severní Amerika

				nie			
<b>Plamen</b>	<b>Výška (mm)</b>	----	----	----	20	20 nezářivý	----
	<b>Plyn</b>	----	----	----	----	----	----
	<b>Zdroj tepla, výkon</b>	2x100W Elektrické elementy 1800W 165s 1500W 300s	Plynem ohřívavý zářič	Plynový hořák	Hořák Bunsen	Laboratorní hořák	Hořák Bunsen
	<b>Sklon kahanu</b>	----	----	----	45°	45°	----
	<b>Referenční výška (mm)</b>	45	75	75-100	----	25 a 100 od konce zapálení	----
	<b>Referenční teplota °C</b>	----	----	----	850	----	----
<b>Vzorek</b>	<b>Délka (mm)</b>	225	885	885	190	125	200
	<b>Šířka (mm)</b>	225	263	263	500	13	vnitřní průměr 12,7
	<b>Tloušťka min (mm)</b>	----	----	----	----	----	----
	<b>Tloušťka max (mm)</b>	50	50	50	----	13	----
	<b>Vzdálenost od topení, ohně (mm)</b>	----	75	75	----	----	----
	<b>Poloha</b>	Svisle	Svisle	Svisle	Svisle	45° Horizontálně	Svisle 125mm nad koncem vzorku
	<b>Počet vzorků</b>	3 až 5	6 až 9		5	----	2 - pět vrstev
	<b>Doba (s)</b>	20min	10min	10min	3x3min	30s	2x3s
	<b>Test unit (m)</b>	----	1,7x1,83x2	----	----	----	----

Tabulka 4. Srovnání norem



## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 ZKOUŠKY HOŘLAVOSTI

### 5.1 Použité materiály

#### Skupina č.1

- epoxidová fólie LFX 056 ve směsi s vytvrzovacím systémem (jedna vrstva 200 g/m<sup>2</sup>), výrobce 5M s.r.o., Kunovice, ČR
- skleněná výztuž UTE 163 T (jedna vrstva 160 g/m<sup>2</sup>), výrobce Unique textiles s.r.p, ČR
- retardér hoření fosfor ve formě dispergovaného aditiva, výrobce Schill + seilacher, Německo

#### Skupina č.2

- epoxidová pryskyřice EP 19-03, výrobce 5M s.r.o., Kunovice, ČR
- tvrdidlo EM 100, výrobce 5M s.r.o., Kunovice, ČR
- retardér hoření Luvogard ABR 70 TX V2
- skleněná výztuž UTE 163 T (jedna vrstva 160 g/m<sup>2</sup>), výrobce Unique textiles s.r.p, ČR

#### Skupina č.3

- tmel LH 161 na bázi lehčené epoxidové pryskyřice ve směsi s vytvrzovacím systémem, výrobce 5M s.r.o., Kunovice, ČR
- retardér hoření fosfor ve formě aditiva, výrobce Schill + Seilacher, Německo

### 5.2 Příprava laminátu

#### Skupina č.1

- naseparovaná plechová deska o rozměrech 400x300mm, separátor pro snadné oddělení vzorku od plechu
- na desku se nejprve položí fólie LFX 056 nastříhaná na rozměr 370x270mm (počet vrstev dle skladby viz. tabulka 5.)

- nastříhá se skleněná tkanina UTE 163 T o délce 370mm a šířce a počtu vrstev dle skladby viz. tabulka 5.
- připravenou skladbu vzorku se položí děrovaný silikonový papír a na něj odsávací tkanina
- celý vzorek se hermeticky uzavře polypropylénovou fólií s ventilem pro odsátí vzduchu
- vzorek se nechá 10 min odsát a poté při 120 °C po dobu 90 min vytvrdit pod vakuem
- hotový vzorek se nařeže na požadovaný tvar pro normu FAR 25 part(i) viz. metody měření

1x UTE 163 T + 200 g/m <sup>2</sup> LFX 056
2x UTE 163 T + 200 g/m <sup>2</sup> LFX 056
3x UTE 163 T + 400 g/m <sup>2</sup> LFX 056

Tabulka 5. Skladba vzorku

## Skupina č.2

- naseparuje se plechová forma o rozměrech 400x300mm
- nastříhá se skleněná tkanina UTE 163 T o délce 370mm a šířce a počtu vrstev dle skladby vzorku viz. tabulka 6.
- namíchá se směs epoxidové pryskyřice a tvrdidla v poměru 100:37
- na separovanou desku se postupně klade tkanina a každá vrstva se pomocí štětečku dobře naimpregnuje
- takto připravený vzorek se nechá vytvrdit v první fázi 2h za laboratorní teploty a v druhé fázi v peci při 60 °C 2h
- hotový vzorek se nařeže na požadovaný tvar pro normu FAR 25 part(i) viz. metody měření

3x	2x	1x
UTE	UTE	UTE
163 T	163 T	163 T
Směs EP 19-03, EM100		
Luvogard ABR 70TXV2		

Tabulka 6. Skladba vzorku

### Skupina č.3

- naseparovaná plechová forma o rozměrech 400x100x3mm
- po aklimatizaci tmelu na laboratorní podmínky se rozetře do formy, tak aby vysoce viskózní tmel neobsahoval uvnitř bubliny
- forma se přiklopí deskou a zalisuje
- zalisovaný vzorek se vytvrdí v první fázi při teplotě 80 °C po dobu 2h a v druhé fázi při teplotě 120 °C po dobu 0,5h

### 5.3 Metoda měření

Vzorky byly zkoušeny dle FAR 25 příloha F část 1 (i) – svislý test

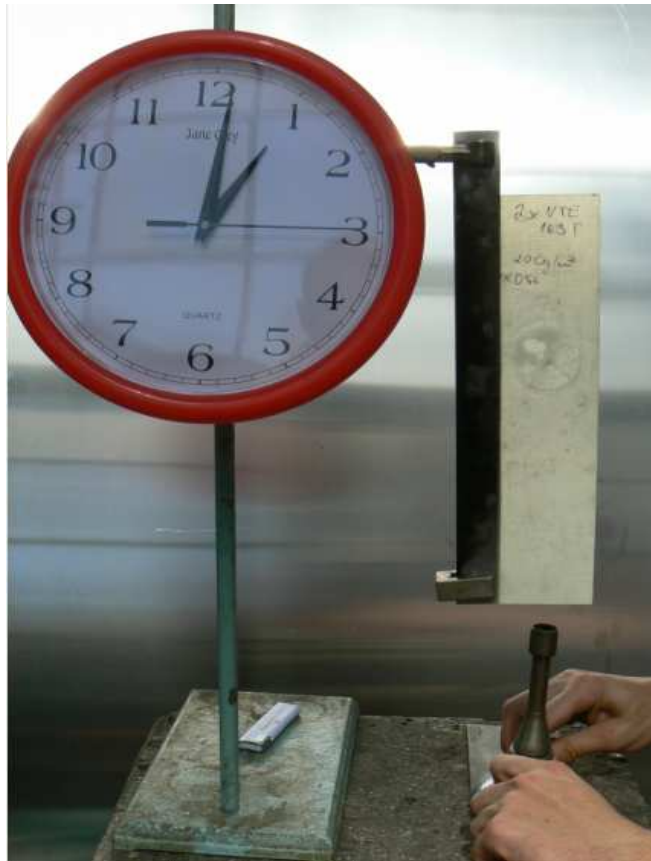
Požadované hodnoty:

Shořená délka: méně než 152 mm

Doba dohoření: méně než 15s

Doba odkapávání: méně než 3s

Vzorek pro zkoušku hořlavosti se upevnil po delší straně do dvou držáků, uchycených na laboratorním stojanu, do svislé polohy a požadované výšky viz. obr. 20. Po zapálení laboratorního kahanu se nastaví výška a kahan se nastaví tak, aby plamen působil doprostřed spodního kraje zkoušeného vzorku. Zapne se časomíra a po době expozice dle normy se odstraní kahan. Zkouška se provádí v místnosti s ventilací pro bezpečnost práce, kvůli vzniku toxických látek při spalování viz. obr. 20.



Obr. 20 Uchycení vzorku pro zkoušku hořlavosti

## 5.4 Výsledky a diskuze

U první skupiny se pozorovala hořlavost matrice LFX technologie, kdy je matrice s tvrdidlem ve formě fólie o definované tloušťce, se skleněnou výztuží. Druhou skupinu tvořila směs epoxidové pryskyřice EP 19-03 a tvrdidla EM100 se skleněnou výztuží. Směs matrice a tvrdidla se impregnovala štětcem a drénovaným ocelovým válečkem do skleněné výztuže. Třetí skupina byl tmel vytvrzený ve formě bez skleněné výztuže.

### Skupina č.1

Vzorek číslo	1	2	3
Vrstev UTE 163T	1	2	3
Tloušťka skla (mm)	0,057	0,114	0,171
Tloušťka (mm)	0,28	0,36	0,6

Tloušťka EP (mm)	0,223	0,246	0,429
Hmotnost EP (g/m <sup>2</sup> )	277	266	523
Hmotnost vzorku (g/m <sup>2</sup> )	437	586	1003
Obsah EP (%)	63	45	52
Tloušťka skla (mm)	0,057	0,114	0,171

Tabulka 7. Složení vzorku



Obr. 21 Vzorky po zkoušce hořlavosti

Vzorek číslo	1	2	3
Délka prohoření (mm)	305	80	25
Čas dohoření (s)	25	2	1
Odkapávání (s)	0	0	0
Třída hořlavosti	N	S	S

Tabulka 8. Výsledky zkoušky hořlavosti

S Samozhášivý

N Nevyhověl

Vzorek 1 prohořel celý, vyhořela téměř veškerá pryskyřice. Vzorek č. 1. tak nevyhověl požadovaným parametrům pro normu FAR 25 part(i), nebyly splněny dva základní parametry pro určení materiálu jako samozhášivého a to délka prohoření, která obsáhla délku celého zkoušeného vzorku a čas dohoření, který byl po srovnání povolených hodnot překročen o 10s. Vzorek 2 prohořel, byl poškozen středně. Vzorek č.2 tím vyhověl požadovaným parametrům pro normu FAR 25 part(i). Délka prohoření činila větší polovinu povolené hodnoty v normě. Doba dohoření byla téměř zanedbatelná, materiál po oddálení z přímého plamene okamžitě dohořel. Vzorek č. 3 byl poškozen nejméně, prohořená délka i doba dohoření vyhovuje požadovaným parametrům pro normu FAR 25 part(i). Ani u jednoho ze vzorků při hoření nedocházelo k odkapávání degradovaného materiálu viz. obr. 21 a tabulka 8.

### Skupina č.2

Vzorek číslo	4	5	6
Tloušťka (mm)	0,28	0,518	0,708
Obsah EP (%)	63	45	52
Délka prohoření (mm)	263	305	55
Čas dohoření (s)	11	22	20
Odkapávání (s)	0	0	0
Třída hořlavosti	N	N	N

Tabulka 9. Výsledky zkoušky hořlavosti

S Samozhášivý

N Nevyhověl



Obr. 22 Vzorky po zkoušce hořlavosti

Z obr. 22 je patrné, že vzorek č. 4 prohořel téměř celý. Čas dohoření po odstavení z plamene splnil požadavky normy, ale délka prohoření nevyhověla požadovaným parametrům pro normu FAR 25 part(i). Celkově tak vzorek č. 4 byl vyhodnocen jako N-neyhověl. U vzorku č. 5 je vidět kompletní prohoření přes celou jeho délku. Normě FAR 25 part(i) nevyhověl ani čas dohoření. Nejlépe dopadl vzorek č. 6, v porovnání se vzorky č. 4 a č. 5, je délka prohoření minimální. Vzorek č. 6 vyhověl požadavkům normy délkou prohoření, nevyhověl však délkou doby dohoření. I když je délka prohoření u vzorku č. 6 malá, což dokazuje jistou míru samozhášivosti, celkově vzorek nevyhovuje požadavkům normy FAR 25 part(i) viz. obr. 22 a tabulka 9.



## Skupina č.3

Vzorek číslo	7	8	9
Tloušťka (mm)	2,917	2,917	2,917
Výška (mm)	400	400	400
Šířka (mm)	100	100	100

Tabulka 10. Rozměry zkušebních těles



Obr. 23 Vzorky po zkoušce hořlavosti

Vzorek číslo	7	8	9
Délka prohoření (mm)	8	6	138
Čas dohoření (s)	2	2	6
Odkapávání (s)	0	0	0
Třída hořlavosti	S	S	S

Tabulka 11. Výsledky zkoušky hořlavosti

S Samozhášivý

N Nevyhověl

Vzorek č. 7 vyhověl požadavkům normy FAR 25 part(i), jak délkou prohoření, tak délkou času dohoření. Délka i čas prohoření dosahovaly u vzorku č. 7 velmi malých hodnot proti požadavkům normy, stejně jako výsledné hodnoty u vzorku č. 2. U vzorku č. 3 byla zvýšena doba expozice v plameni až na hodnoty odpovídající normě FAR 25 part(ii), která je identická s normou FAR 25 part(i) až na zmíněnou délku expozice, která činila 60 s a dovolenou délku prohoření, která se zvyšuje ze 152 mm na 203 mm. Vzorek č. 3 vyhověl požadavkům obou norem FAR 25 part(i) a FAR 25 part(ii) viz. obr.23 a tabulka 11.

## ZÁVĚR

Retardér hoření fosfor ve formě aditiva je použitelný pro snížení hořlavosti epoxidové fólie LFX 056 až na požadavky normy FAR 25 part(i), při počtu nejméně dvou vrstev skleněné tkaniny 160 g/m<sup>2</sup>. Z výsledků je patrné, že pryskyřice velmi dobře odolává šíření plamene, neboť doba potřebná k uhašení plamene dosahuje minimálních hodnot, a to 3 s u vzorku č. 2 a 1 s u vzorku č.3. Nevyhovující je použití pouze jedné vrstvy tkaniny, kdy retardér hoření nezastavil šíření ohně a vzorek shořel celý.

Vzorky obsahující retardér hoření Luvogard ABR 70TXV2 (skupina 2) nevyhověly podmínkám normy FAR 25 par(i). Důvodem prohoření velké délky vzorku č. 4 a č. 5 byla zejména malá tloušťka materiálu a nedostatek retardéru hoření ve směsi pro dosažení samozhášivosti. Vzorky č. 4 a č. 5 obsahovaly málo materiálu pro vytvoření zuhelnatělého zbytku. Vzorek č. 6 ve výsledku nevyhověl době potřebné k samozhašení materiálu. Luvogard ABR 70TXV2 jako retardér ve formě aditiva se ukázal jako poměrně málo účinný. Pro dosažení lepšího účinku je potřeba výrazně zvýšit dodané množství retardéru do směsi.

Retardér hoření fosfor ve formě aditiva se ukázal vhodným pro snížení hořlavosti epoxidové pryskyřice LH 161 až na požadavky normy FAR 25 par(i). Dosažené výsledky ukázaly, pryskyřice velmi dobře odolává šíření plamene, protože doba potřebná k uhašení plamene dosahuje minimálních hodnot, např. 1 s u vzorků č.7 a č. 8. Při retardaci se tvoří zuhelnatělý zbytek, který omezuje tok a vznik nového paliva pro hoření.

Z výsledných hodnot lze usoudit, že jedním z důležitých parametrů retardace hoření je také tloušťka vzorku, která silně ovlivňuje rychlost a snadnost šíření ohně, jak je vidět u vzorků č. 1, č. 5 a č. 6, které měly nejmenší tloušťku a kde došlo k vyhoření veškeré pryskyřice a zůstala jen skleněná výztuž. Hoření se u nich rychle rozšířilo, protože retardéry hoření, které jinak při vyšší tloušťce materiálu dokázaly plnit svoji funkci a hoření zpomalovaly a následně i zastavily, neměly významně pozorovatelný vliv a oheň se šířil nekontrolovatelně. Dalším parametrem, který ovlivňuje účinnost retardace hoření je množství použitého retardéru ve směsi. S rostoucí koncentrací retardéru ve směsi se zvyšuje účinnost zpomalení až zastavení hoření nebo se dokonce může zabránit vzplanutí. Jako nejúčinnější z použitých retardérů hoření se ukázaly aditivní retardéry hoření na bázi fosforu, které byly použity ve vzorcích č.1-3 a č.7-9.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] TROITZSCH, J., *Plastics Flammability Handbook: Principles, Regulations, Testing, and Approval*. 3rd edition. [s.l.] : Hanser Gardener, 2004. 748 s. ISBN 1569903565.
- [5] LOMAKIN, S. M., ZAIKOV, G.E., *Modern Polymer Flame Retardancy*. [s.l.] : VSP, 2003. 265 s. Dostupný z WWW: <books.google.com>. ISBN 9067643904.
- [6] KARLSSON, B., QUINTIERE, J. G., *Enclosure fire dynamics*. [s.l.] : CRC Press, 2000. 315 s. Dostupný z WWW: <books.google.com>. ISBN 0849313007.
- [7] KASHIWAGI, T., *Fire Safety Journal*. Vol. 3. ScienceDirect (Online service), International Association for Fire Safety Science, International Association for Fire Safety Science, ScienceDirect (Online service. [s.l.] : Elsevier Sequoia, 1981. Radiative Ignition Mechanism of Solid Fuels, 185 s.
- [8] *Fundamentals of Fire Fighter Skills*. 2nd edition. [s.l.] : International Association of Fire Chiefs, National Fire Protection Association, 2008. 1068 s. Dostupný z WWW: <books.google.com>. ISBN 9780763771454.
- [9] HILADO, C. J., *Flammability handbook for plastics*. 5th edition. [s.l.] : CRC Press, 1998. 326 s. Dostupný z WWW: <books.google.com>. ISBN 1566766516.
- [10] GRAND, A. F., WILKIE, Ch. A., *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. [s.l.] : CRC Press, 2000. 592 s. Dostupný z WWW: <books.google.com>. ISBN 0824788796.
- [11] PREVORSEK, D. C., *Recent Advances in Polymer Chemical Physics: Contributions of the Russian Academy of Sciences*. Rossiskaia akademie nauk. [s.l.] : CRC Press, 1998. 372 s. Dostupný z WWW: <books.google.com>. ISBN 9056995863.
- [12] GRANT, C. E., PAGNI, P. J., *Fire Safety Science: Proceedings of the August International Symposium*. [s.l.] : Taylor & Francis, 1986. 1226 s. Dostupný z WWW: <books.google.com>. ISBN 0891164561.
- [13] SALAMONE, J. C., *Polymeric Materials Encyclopedia*. [s.l.] : CRC Press, 1996. 9600 s. Dostupný z WWW: <books.google.com>. ISBN 084932470X.

- [14] LE BRAS, M., CAMINO, G., *Fire retardancy of polymers: the use of intumescence*. Royal Society of Chemistry (Great Britain). Information Services, Serge Bourbigot, R. Delobel. [s.l.] : Royal Society of Chemistry Information Services, 2007. 466 s. ISBN 0854047387.
- [15] HIRSCHLER, M. M., *Fire retardants 94*. London : Interscience communications, 2000. Fire retardance, smoke toxicity and fire hazard, s. 225-239.
- [13] VANDERSALL, H.R., *J.Fire flank 2*, 1971, str.97
- [14] MAROSI, G., TOLDY, A., ZIMONYI, E., *Flame retardant mechanism and application of synergistic combinations of phosphinates*. Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials. 2004, no. 16, s. 79-87.
- [15] CULLIS, C. F., HIRSCHLER, M. M., *The Combustion of Organic Polymers*. [s.l.] : Oxford University Press, 1981. 419 s. ISBN 0198513518.
- [16] KURYLA, W. C, PAPA, A. J., *Flame retardancy of polymeric materials*. [s.l.] : M. Dekker., 1979. ISBN 0824767780.
- [17] RYS J.A., Chem. Ind., London str. 187, 1969
- [18] *Cs.wikipedia.org* [online]. 2002 [cit. 2008-12-27]. Dostupný z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/reaktoplast> >.
- [19] *Anyzek.blog.cz* [online]. [2007] [cit. 2007-12-23]. Dostupný z WWW: <<http://anyzek.blog.cz/0712/reaktoplasty>>.
- [20] *delta.fme.vutbr.cz* [online]. [2003] [cit. 2007-11-20]. Dostupný z WWW:<[delta.fme.vutbr.cz/mikromechanika/kompozitya4.pdf](http://delta.fme.vutbr.cz/mikromechanika/kompozitya4.pdf) >.
- [21] GRASSIE, N., *Developments in polymer degradation*. [s.l.] : Applied Science Publ, 1984. 240 s. ISBN 0853342385.
- [22] *Wood.mendelu.cz* [online]. 2007 [cit. 2007-05-10]. Dostupný z WWW: <[http://wood.mendelu.cz/cz/sections/Props/files/verejny/MVD/Jancar%20-%20Uvod%20do%20materialoveho%20inzenyrstvi%20kompozitu/skripta\\_2.doc](http://wood.mendelu.cz/cz/sections/Props/files/verejny/MVD/Jancar%20-%20Uvod%20do%20materialoveho%20inzenyrstvi%20kompozitu/skripta_2.doc)>
- .7

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

PS	Polystyren
HIPS	Vysoce impaktní polystyren
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
TBBA	Bis(2,3-dibrompropyl ether)
ABS	Akrylobutadienstyren
UP	Nenasycené polyestery
PF	Fenolové pryskyřice
PBT	Polybutyraltereftalát
PC	Polykarbonát
PVC	Polyvinylchlorid
UV	Ultrafialové záření
PA	Polyamid
PET	Polyethylenterftalát
EP	Epoxidová pryskyřice
RDP	Bifenyl fosfát
BDP	Bis-(bifenyl fosfát)
Obr	Obrázek
Např	Například
HET	Hexachloroendomethylenetetrahydroftalát
Tj	To jest

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

- Obr. 1 Schematické znázornění proudění hmoty a tepla při hoření v ohraničeném prostoru
- Obr. 2 Schematické znázornění vývoje a spádu horké kouřové vrstvy
- Obr. 3 Vývoj ohně v ohraničeném prostoru v závislosti na teplotě plynu
- Obr. 4 Druhy přenosů tepla z externího zdroje
- Obr. 5 Efekty při zahřívání polymerního materiálu
- Obr. 6 Exotermická rozklad
- Obr. 7 Endotermický rozklad
- Obr. 8 Synergické chování složek kompozitu
- Obr. 9 Základní reakce alkoholové skupiny s karboxylovou skupinou za vzniku esterové vazby
- Obr. 10 Reakce epichlorhydrinu s dianem
- Obr. 11 Řetězec zakončený reaktivními vinylovými  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  vazbami schopnými rychlé radikálové polyadiční reakce
- Obr. 12 Rozdělení kompozitních materiálů
- Obr. 13 Bublinový model - vývoj 10000 bublin v čase, když na povrch působí teplo
- Obr. 14 Příklad komponentů do zduřujících pěn
- Obr. 15 Radikálový přenos halogenidu
- Obr. 16 Reakce oxidu kovu s halogenovodíkem
- Obr. 17 Kyselá katalyzovaná eliminace vody z alkoholu
- Obr. 18 Vznik kyseliny fosforečné a poly(fosforečné kyseliny) z fosfátového esteru
- Obr. 19 Esterifikace a dehydratace polyolu
- Obr. 20 Uchycení vzorku pro zkoušku hořlavosti
- Obr. 21 Vzorky po zkoušce hořlavosti
- Obr. 22 Vzorky po zkoušce hořlavosti
- Obr. 23 Vzorky po zkoušce hořlavosti

**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1. Srovnání norem

Tabulka 2. Srovnání norem

Tabulka 3. Srovnání norem

Tabulka 4. Srovnání norem

Tabulka 5. Skladba vzorku

Tabulka 6. Skladba vzorku

Tabulka 7. Složení vzorku

Tabulka 8. Výsledky zkoušky hořlavosti

Tabulka 9. Výsledky zkoušky hořlavosti

Tabulka 10. Rozměry zkušebních těles

Tabulka 11. Výsledky zkoušky hořlavosti