

Charakterizace hořlavosti polymerních směsí s retardéry hoření

Ondřej Mertlík

Bakalářská práce
2020



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Ondřej Mertlík
Osobní číslo:	T17030
Studijní program:	B2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor:	Polymerní materiály a technologie
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Charakterizace hořlavosti polymerních směsí s retardéry hoření

Zásady pro vypracování

Cílem práce je příprava a charakterizace polymerních směsí s retardéry hoření. Hlavní náplní práce bude charakterizace retardačních vlastností připravených směsí dostupnými technikami na UTB, jako jsou testy hořlavosti dle normy ISO 5660-1.

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

Seznam doporučené literatury:

1. MORGAN, A., B., WILKIE CH.,A. The Non-halogenated Flame Retardant Handbook. John Wiley & Sons, 2014, 400. ISBN 978-1-118-93920-8
2. WILKIE CH., A, MORGAN, A., B. Fire retardancy of polymeric materials. CRC Press,, 2nd edition, 2010, ISBN 978-1-4200-8399-6

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Pavel Bažant, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2020**
Termín odevzdání bakalářské práce: **22. května 2020**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 19. února 2020

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

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

Prohlašuji,

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

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Teoretická část bakalářské práce se zabývá retardéry hoření, jejich rozdělením a mechanismy hoření a retardace. Hlavní náplní praktické části je pak příprava a charakterizace směsí polypropylenu s obsahem hydroxidu hořečnatého, boritanu zinečnatého, boritanu vápenatého a siliky. Charakterizována je pouze hořlavost.

Klíčová slova: retardéry hoření, kónický kalorimetr, silika, hydroxid hořečnatý, boritan vápenatý, boritan zinečnatý

ABSTRACT

The theoretical part of the Bachelor's thesis deals with flame retardants, their distribution and mechanisms of combustion and retardation. The main content of the practical part is the preparation and characterization of polypropylene mixtures containing magnesium hydroxide, zinc borate, calcium borate and silica. Practical part contains only characterization of flammability.

Keywords: flame retardants, cone calorimeter, silica, magnesium dihydroxide, calcium borate, zinc borate

Rád bych poděkoval vedoucímu své bakalářské práce Ing. Pavlu Bažantovi, Ph.D za pomoc a železnou trpělivost při vedení a tvorbě této práce. Dále bych rád poděkoval členům akademické obce, kteří se podíleli na mém vzdělávání, obzvláště těm, kteří mi umožnili se aktivně podílet na vědecké činnosti. Největší díky pak patří mé rodině, která mi byla a je oporou.

Motto:

„Nejlepší práci odvedu, když mi lidé nevěří.“

Michael Scott

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

OBSAH

ÚVOD.....	8
I. TEORETICKÁ ČÁST	9
1 MECHANISMUS HOŘENÍ	10
1.1 MECHANISMY RETARDACE HOŘENÍ	11
1.1.1 Změna procesu pyrolýzy	11
1.1.2 Reakce v plamenu	12
1.1.3 Snížení teploty a omezení přístupu oxidačního činidla.....	12
2 RETARDÉRY HOŘENÍ.....	13
2.1 RETARDAČNÍ SMĚSI.....	13
2.2 HALOGENOVANÉ RETARDÉRY	14
2.2.1 Chlorované retardéry.....	14
2.2.2 Bromované retardéry	15
2.3 RETARDÉRY NA BÁZI FOSFORU.....	15
2.4 RETARDÉRY NA BÁZI DUSÍKU	16
2.5 ANORGANICKÉ RETARDÉRY	17
3 RETARDÉRY V PRAKTICKÉ ČÁSTI	18
3.1 HYDROXID HOŘEČNATÝ (MDH)	18
3.1.1 Synergie MDH	18
3.2 BORITAN ZINEČNATÝ	19
3.2.1 Mechanismus.....	19
3.2.2 Synergie boritanu zinečnatého	19
3.2.3 Firebrake®	20
3.3 BORITAN VÁPENATÝ	21
3.3.1 Mechanismus a synergie	21
3.4 SILIKA	22
3.4.1 Synergie s MDH a ATH.....	22
4 TESTY HOŘLAVOSTI.....	24
4.1 ŠÍŘENÍ PLAMENE ČSN ISO 3795	24
4.2 LIMITNÍ KYSLÍKOVÉ ČÍSLO	24
4.3 HODNOCENÍ HOŘLAVOSTI UL-94	25
4.4 KÓNICKÝ KALORIMETR	25
II. PRAKTICKÁ ČÁST	27
5 CÍL PRÁCE.....	28
6 POPIS EXPERIMENTU	29
6.1 POUŽITÉ MATERIÁLY	29
6.1.1 Polypropylen PPR 6290	29
6.1.2 Magnifin® H-5 MV	29
6.1.3 SIDISTAR® T120	30

6.1.4	Firebrake® ZB	30
6.1.5	Portaflame® CA 13	31
6.2	PŘÍPRAVA SMĚSÍ	31
6.3	PŘÍPRAVA VZORKŮ	32
7	VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE	33
7.1	MĚŘENÍ HOŘLAVOSTI	33
7.2	PRŮBĚH MĚŘENÍ	33
7.3	VÝSLEDKY MĚŘENÍ	34
7.3.1	MARHE a pHRR směsí s MDH	37
7.3.2	TOC a TSR směsí s MDH	38
7.3.3	THR směsí s MDH	39
7.3.4	Srovná HRR směsí MDH s ZB a CB	40
7.3.5	Srovnání HRR směsí MDH se silikou	41
	ZÁVĚR	43
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	44
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	47
	SEZNAM OBRÁZKŮ	48
	SEZNAM TABULEK	49

ÚVOD

Díky technologickému vývoji se naše civilizace/společnost dostala do stavu, kdy plasty využíváme téměř ve všech možných aplikacích. Plastům vděčíme za komfort, bezpečí a moderní technologie, které dnešní doba nabízí. Avšak většina syntetických polymerů trpí nedostatkem ve smyslu vysoké hořlavosti, což je problém, který můžeme zmírnit nebo i odstranit pomocí retardérů hoření.

Samozřejmě, že ne vždy aplikace vyžaduje sníženou hořlavost (např. jednorázové plasty). Nicméně v oblastech jako je doprava, ať už automobilová, letecká ale i lodní, stavebnictví nebo elektroprůmysl je snížená hořlavost žádoucí.

Použití konkrétního retardéru pak závisí na vybrané matici a aplikaci. Retardéry, které skvěle fungují při jedné aplikaci, mohou být v jiné téměř neúčinné dokonce – s ohledem na zhoršování mechanických vlastí – nežádoucí. Jednotlivým aplikacím odpovídají různě přísné normy, od čehož se odvíjí množství a typ retardéru.

V současnosti je kladen velký požadavek na environmentální nezávadnost retardérů. To se projevuje velkým vývojem v oblasti minerálních inhibitorů hoření.

Tato bakalářská práce se zabývá rozdělením retardérů hoření v teoretické části, přičemž největší pozornost je věnována minerálním retardérům. Těmito se následně zabývá praktická část této bakalářské práce.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 MECHANISMUS HOŘENÍ

Hoření je chemicko-fyzikální proces, při kterém dochází k rychlé reakci mezi hořící látkou a oxidačním činidlem. Reakce je exotermická a podle toho jaké nám vznikají produkty, můžeme spalování/hoření dělit na: [4,5]

- A. Nedokonalé spalování** – v reakci je nedostatek oxidačního činidla, tím pádem vznikají produkty schopné dalšího hoření
- B. Dokonalé spalování** – v reakci je dostatek oxidačního činidla, takže vznikají produkty dále nespálitelné
- C. Explosivní spalování** – reakce probíhá formou výbuchu, tzn. velmi rychle a za uvolnění velké energie

Hoření provází jevy jako je uvolňování tepla, světla, kouře, nespálných plynů a nespálného tuhého zbytku (popel).

Můžeme rozlišovat typ **plamene**:

- Svítivý, nesvítivý nebo čadivý
- Difúzní x kinetický
- Nestacionární x stacionární
- Turbulentní x laminární
- Žhnutí x plamenné hoření

Samotný proces hoření má několik **fází**:

- Ohřev
- Rozklad (pyrolýza)
- Vzplanutí (jiskra, výboj)
- Hoření
- Propagace ohně
- Dohořívání (nedostatek materiálu)

Aby mohl proces hoření probíhat je zapotřebí splnit 3 podmínky tzv. Trojúhelník hoření:

- A. **Hořlavá látka** – látka schopná reakce s oxidačním činidlem při specifických podmínkách a tím se podílet na rozvoji hoření
- B. **Oxidační činidlo** – bývá jím povětšinou kyslík v plynném skupenství (O_2), kromě kyslíku zde můžeme zařadit vybrané kyseliny a látky, které kyslík uvolňují
- C. **Iničiační zdroj** – jiskra, plamen a jiné zdroje tepelné energie [4,5]



Obrázek 1 – Trojúhelník hoření [4]

1.1 Mechanismy retardace hoření

Zpomalovače mohou bránit hoření buď fyzikálním, nebo chemickým způsobem. Většinou v praxi jde o kombinaci obou způsobů. Chemický způsob funguje na principu modifikace procesu pyrolýzy nebo na vzniku nové reakce, která je endotermní, tím pádem snižuje teplotu v systému. Změna procesu pyrolýzy způsobí snížení množství těkavých látek a zvýší produkci méně hořlavých látek, které vytvoří ochrannou vrstvu na nespáleném materiálu. Retardanty se také mohou sami rozkládat zamezovat přístupu kyslíku k ohnisku hoření. [1,6]

1.1.1 Změna procesu pyrolýzy

Při přesáhnutí meze termické stability dochází k pyrolýze. Látka se rozkládá na těkavé organické látky reagující s kyslíkem (hoření). Hořící materiál se postupně přeměňuje na popel, který vytváří bariéru mezi ohniskem hoření a zbytkem materiálu. Zpomalovače mohou být zakomponovány ve struktuře materiálu a tam působit proti termickému rozkladu. Příkladem

může být mechanismus dehydratace inhibitoru nebo synergismus N-P (v případě retardačního systému obsahujícího fosfor), díky kterému vzniká popel s fosforem, který vytváří sklovitou vrstvu kolem nespáleného materiálu. [1]

1.1.2 Reakce v plamenu

Při spalování dochází k vývinu radikálů, které výrazně urychlují samotný proces hoření. Primární reakcí při hoření je spojování atmosférického kyslíku s radikálem vodíku za vzniku reaktivního hydroxylového radikálu. Pokud použijeme bromované retardéry hoření dojde při zahřátí k uvolnění bromovodíku nebo radikálu bromidu (nízkoenergetický volný radikál), které následně reagují s radikály podílející se na procesu hoření. [1]

1.1.3 Snížení teploty a omezení přístupu oxidačního činidla

Snížování teploty v průběhu hoření můžeme docílit přidáním retardéru, který se při zvýšené teplotě endotermně rozkládá. Ukázkovým případem je hydroxid hlinitý (ATH) rozkládající se na vodu a oxid hlinitý. [1]

Omezení přístupu vzduchu můžeme docílit vrstvou uhlíkového popela, kterou retardér při hoření vytváří. Tuto ochranu lze posílit, pokud má daný inhibitor schopnost bobtnat (intumescent). Bobtnání způsobí vývoj plynů, které pod vrstvou popela fungují jako izolace před plamenem. [1,2]

2 RETARDÉRY HOŘENÍ

Retardér hoření, jak už napovídá název, je látka, která zpomaluje nebo zabraňuje hoření. Má tedy v systému funkci samozhášecí a tím navyšuje tepelnou odolnost materiálů. [1,3]

Zpomalovače hoření nejsou univerzální pro všechny druhy polymerních matric. Můžeme zde narazit na problémy s kompatibilitou matrice-retardér nebo na potíže při zpracování. Například pokud směs zpracováváme při teplotách nad 200 °C, je naprosto nevhodné použít jako retardér hydroxid hlinitý (ATH), který se při této teplotě začíná rozkládat. Zpomalovače jsou používány nejen v plastikářském a gumárenském průmyslu, ale v průmyslu textilním. [2]

Současný trend v oblasti retardérů hoření je používání takových, které jsou přátelské k životnímu prostředí a k nám samotným. Znamená to, že požadavky na momentálně používané inhibitory jsou: nesmí být kumulativní a perzistentní (endokrinní disruptory) a nízká nebo žádná toxicita. Zde narážíme na problém, že ty méně toxické bývají dost často také výrazně méně účinné. Dříve nejpoužívanější hexabromocyklododekany nebo tetrabrombisfenol A (obojí bromované retardanty hoření) přestože velmi účinné jsou již dnes na ústupu, a to právě kvůli svým možným negativním vlivům na životní prostředí. [1,3]

Jako retardant hoření jsou používány látky s obsahem těchto prvků: hliník, bor, fosfor, chlór, brom, křemík. Jako synergenty jsou používány látky s obsahem zinku a molybdenu, tyto zároveň působí jako látky potlačující vývin kouře. [3]

Jako jedno z možných rozdělení retardérů hoření je možnost použít dělení dle obsahu prvků a celkového chemického složení. Dělíme tedy na halogenované, na bázi fosforu, na bázi dusíku a anorganické [1,7]

2.1 Retardační směsi

V použití retardantů hoření můžeme narazit na jejich použití jak samostatně, tak v kombinaci s jinými ve směsi. U retardační směsi je obvykle snaha o kompatibilitu jak směs-matrice tak i o kompatibilitu u jednotlivých složek retardérů. Směs by měla být také připravena tak, aby jednotlivé složky měly ideálně synergický efekt. Synergického efektu je dosahováno při konkrétním poměru jednotlivých inhibitorů. Samozřejmě je možné do směsi použít látku, která sama jako retardér nepůsobí, ale sama navyšuje efektivitu retardéru ve směsi obsaženém např. silika. [2,3]

2.2 Halogenované retardéry

Jak už bylo řečeno v kapitole 1.1.2, halogenové retardéry pracují na principu uvolňujícího se radikálu, který vstupuje do procesu spalování a vyvazuje reaktivní vodík za vzniku halogenvodíku. Běžně se používají pouze sloučeniny s chlorem, nebo častěji s bromem. Tato skutečnost se odvíjí od stability sloučenin s jednotlivými halogeny. Stabilita klesá ve směru $F > Cl > Br > I$. Sloučeniny s jódem se nepoužívají kvůli vysoké ceně a nevhodným vlastnostem (nízká stabilita na světle a při zvýšené teplotě). Fluor, pokud je zabudován ve struktuře materiálu jako například u PTFE nebo u fluorovaných elastomerů, zvyšuje tepelnou odolnost materiálu. Nicméně fluorované retardéry se nepoužívají z důvodu nízké reaktivity fluorových radikálů a tím pádem nízké retardační schopnosti těchto sloučenin. Jediné možné a používané využití sloučeniny fluoru je použití výše zmiňovaného PTFE ve formě prášku. Toto plnivo se používá v 0,1% koncentraci (a nižší) a snižujeme odkapávání termoplastu při hoření. [2,3]

Nejběžnější kombinace halogenových retardérů je s oxidem antimonitým za vytvoření silného synergického efektu. [2]

Podle toho, jakým způsobem se retardér přidává do matrice a jak je v ní umístěn (ve smyslu vazeb) můžeme halogenované retardéry dělit na:

- A. Aditivní přísady** – bez chemické vazby na matrici
- B. Reaktivní přísady** – chemicky vázány na řetězec např. TBBPA
- C. Monomery** – přidání halogenovaných monomerů do polymerační směsi a následná polymerace např. použití bromovaného styrenu nebo butadienu [1,4]

2.2.1 Chlorované retardéry

Převážnou většinu této skupiny tvoří chlorparafíny s optimální délkou řetězce 22C – 26C. Nejběžnější použití je v kombinaci s oxidem antimonitým. Chlorparafíny jsou ale schopné synergovat s poměrně velkým množstvím různých retardérů. Patří mezi ně: hydroxid hlinitý (ATH), hydroxid hořečnatý (MDH), nanojíly a expandující grafit. U chlorparafínů je sledována toxicita, která se ale snižuje s rostoucí délkou řetězce a rostoucím počtem navázaných atomů chlóru. [2]

2.2.2 Bromované retardéry

S ohledem na složení používaných bromovaných retardérů je můžeme rozdělit na:

A. Polybromované difenylethery

Jedná se o stabilní retardéry hojně používané v polyuretanových pěnach. Nejvíce používány jsou penta-bromované difenylethery. Naproti tomu nejuniverzálnější použití mají deka-bromované difenyl ethery (označení BDE-209). Polybromované difenylethery jsou také první skupinou retardérů hoření, která byla detekována v životním prostředí. [2,4]

B. Tetrabrombisfenol A

Můžeme zde zařadit samotný TBBPA a jeho deriváty jako například tetrabrombisfenol-bisallyl ether, tetrabrombisfenol A-bis(2hydroxyethyl) ether, tetrabrombisfenol-bis(2,3-dibrompropyl ether) a další. Právě poslední zmíněný je hojně používán v kombinaci s oxidem antimonitým, a to v poměru 3:1. [1,2,4]

2.3 Retardéry na bázi fosforu

Největší uplatnění nacházejí retardéry na bázi fosforu v polymerních matricích, které mají ve své struktuře zabudovány atom kyslíku (polyuretany, epoxidy, polyamidy nebo polyestery). Pokud matrice kyslík neobsahuje, dochází k problémům s kompatibilitou systému, která často bývá problematická i pokud je kyslík v matrici obsažen. Kvůli těmto problémům bývá využíváno retardačních systémů obsahujících látky zvyšující kompatibilitu retardérmatrice. Mezi další problémy patří: nízká tepelná stabilita, nízká odolnost proti navlhání a toxicita. Toxicita přímo souvisí s poměrně vysokou schopností těchto retardérů dispergovat do vodního prostředí, kde mohou být hrozbou pro životní prostředí (kyselá eroze, eutrofizace i možná karcinogenita). [1,4]

U retardéru na bázi fosforu můžeme pozorovat dva mechanismy retardace. První funguje na principu vychytávání hydroxylových radikálů (v plynné fázi), podobně jako v případě halogenovaných retardérů. Druhý mechanismus pracuje na principu vytváření ochranné vrstvy popela s obsahem kyseliny fosforečné (v pevné fázi). Právě proto je používáno retardačních systémů, které kromě fosforových retardérů obsahují i nadouvadlo pro zvětšení plochy ochranné vrstvy (intumescentní systém). Jako nadouvadlo je používán např. melamin. [1,2]

Podle chemického složení můžeme retardéry na bázi fosforu dělit na:

1. Organické

Převážně organofosfátové sloučeniny s dobrými retardačními vlastnostmi, zvláště při kombinaci těkavý a netěkavý organofosfát (synergický efekt). Používán je trifenylylfosfát (těkavý) nebo jeho netěkavá náhrada resorcinol-bis(difenylylfosfát) [1,4]

2. Anorganické

Do této skupiny patří červený fosfor a polyfosforečnan amonný. Využití červeného fosforu bychom našli převážně v systémech se skleněnými vlákny, u polyolefinů a u termosetů [3,4]

3. Halogenované fosfáty

Aktivní v plynné i pevné fázi (díky aktivnímu radikálu halogenu). Za nejpoužívanější halogenový fosfát bychom mohli označit tris(chlorpropyl) fosfát. [1,3]

2.4 Retardéry na bázi dusíku

Tato skupina retardérů disponuje velkou výhodou. K poměrně obstojným retardačním vlastnostem stačí i nízká koncentrace retardéru. Mezi další výhody patří vysoká UV odolnost, možnost recyklace, nízká korozivita a možnost kombinace s jinými retardéry za vzniku synergie. Nejvíce používány jsou: polyfosforečnan amonný viz 2.3, soli melaminu (kyanurát, polyfosfát, borát), močovina a močovinoformaldehydové pryskyřice. Až na polyfosforečnan amonný se všechny tyto látky přidávají do intumescentních systémů jako nadouvadla. K nadouvání dochází v důsledku rozkladu melaminu na málo hořlavý amoniak. Ten nadouvá materiál a tím zvětšuje plochu izolační vrstvy, zároveň amoniak uvolněný do okolí ředí vzduch a tím působí samozhášivě. Amoniak je samozřejmě toxický plyn, což při silném požáru může znesnadnit práci požárníků. [1,2,4]

2.5 Anorganické retardéry

Samotné anorganické retardéry zabírají až 50% celosvětové produkce. Podle současných trendů ve vědě a technologii, by se dalo čekat, že toto číslo ještě poroste. Je to z důvodu velmi nízké (nebo žádné) toxicity a absence jakékoliv bioakumulace nebo perzistence. Oproti jiným retardérům mají však menší účinnost, proto se také setkáváme s vysoce plněnými systémy. Naprosto běžné je plnění až 60 % což znatelně mění původní vlastnosti polymerní matrice. Mechanismus se liší podle použitého reatardéru. Obecně u anorganických retardérů můžeme pozorovat 3 typy mechanismů. [2,4]

1. Endotermická reakce

Rozklad hydroxidů (ATH, MDH) na oxidy a vodu.

2. Uvolnění nehořlavého plynu

Rozklad na CO₂ například u směsi hydrogenmagnesitu s huntitem

3. Vytvoření ochranné vrstvy

Retardéry s obsahem zinku vytvářejí nehořlavý popel chránící materiál. [1,2,8]

Směs hydromagnesitu s huntitem svým způsobem patří do všech tří skupin. Jedná se o více-
stupňovou retardaci. Kdy při 220°C je uvolňována voda, následně při 330°C začíná uvolňování CO₂, a následně pak při 560°C je vytvářen cementový uhlík jako ochranná vrstva popela. Tato směs je vyráběna pod komerčním názvem UltraCarb. [4,8]

Mechanismus retardace anorganických inhibitorů, včetně jejich synergie, bude podrobněji popsán v kapitole 3, která se bude zaměřovat primárně na retardéry použité při praktické části.

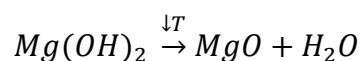
3 RETARDÉRY V PRAKTICKÉ ČÁSTI

Na přípravu směsí měřených v praktické části byly použity anorganické retardéry hoření. Hlavní složkou byl hydroxid hořečnatý. Dále byla pak použita silika a dva typy boritanu zinečnatého.

3.1 Hydroxid hořečnatý (MDH)

Jde o druhý nejvíce používaný hydroxidový retardér po hydroxidu hlinitém (ATH). Jeho výhodou je oproti ATH vyšší zpracovatelská teplota a to 300 °C – 330 °C (podle typu). Což nám umožňuje použití v polymerech jako jsou polypropylen nebo i polyamid bez ztráty funkčnosti. Nevýhodou oproti ATH je jeho vyšší cena. [3,10]

Co se týče chemismu a mechanismu retardace je velmi podobný tomu u ATH. Celý proces retardace se skládá ze čtyř různých mechanismů. První je již zmiňovaný endotermní rozklad na oxid hořečnatý a vodu.



Součástí rozkladu je i druhý mechanismus, a to uvolňování vodní páry, která ředí plynnou fázi. Třetím mechanismem je oddělování materiálu od ohniska hoření nehořlavou vrstvou popela. Poslední mechanismus je spíše fyzikálního charakteru, jde o ředění hořlavého materiálu plnivem, takže v konečném důsledku bude ve stejném objemu nižší objem hořlavé látky (matrice). [3,10]

Podle výroby a s ní související velikosti a distribuci částic můžeme dělit retardéry MDH typu na dvě skupiny srážené („syntetické“) a minerální. Srážené (z angl. precipitated) jako například Magnifin® nebo MagShield® jsou vyráběny vysrážením z roztoku. Díky tomuto procesu je distribuce velikosti částic velmi úzká. S tím souvisí i dobrá mísitelnost a absence nerovnoměrného rozmístění různě velikých částic. Oproti tomu minerální MDH jako Eco-piren® (přírodní, mletý) mají distribuci velikosti částic větší. Na druhou stranu jejich cena je kvůli snazší výrobě nižší. [2,3,11,12]

3.1.1 Synergie MDH

MDH vykazuje synergii s nanojíly, organojíly a silikou. Synergický efekt byl dokázán i u boritanu zinečnatého, a to v poměru 1:5 až 1:10 ZB ku MDH. [2,3]

3.2 Boritan zinečnatý

Sloučeniny obsahující bor jsou látky nejen zpomalující hoření, ale i potlačující produkci kouře při hoření. Znamé použití je u boritanu sodného a kyseliny borité v celulózových výrobcích. Dále používané retardéry jsou oxid boritý, pentaboritan amonný, boritan vápenatý a nejpoužívanější boritan zinečnatý. [1,3]

3.2.1 Mechanismus

Obecný vzorec pro boritan zinečnatý (ZB) je $x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Přičemž efektivita jednotlivých typů se poměrně liší. Mechanismem retardace je endotermní rozklad retardéru za vzniku vodní páry, kyseliny borité a oxidů bóru a zároveň tvorba skleněné vrstvy na povrchu hořícího materiálu. Za tvorbou vrstvy stojí oxid boritý. Toto platí pro bezhalogenové systémy. Pokud systém obsahuje halogeny, jako například PVC pasty, halogenovaný polyester nebo jen halogenovaný retardér, k mechanismu se přidává reakce ZB s halogenvodíkem za vzniku hydrochloridu zinečnatého nebo chloridu boritého, které opět přispívají k tvorbě ochranné vrstvy. ZB zároveň také díky obsahu zinku v pevné fázi při spalování zvyšuje tvorbu polymerních řetězců, a tím snižuje tvorbu kouře na úkor zvýšení tvorby popela. Samozřejmě díky tvorbě vrstvy zabraňuje i odkapávání a s tím souvisejícímu nekontrolovatelnému šíření. [3,4,14]

Komerčně známé a používané retardéry jsou Firebrake® od firmy Rio Tinto Minerals nebo C-TEC® CT ZB400 od firmy Marshall Additive Technologies. [2]

3.2.2 Synergie boritanu zinečnatého

Boritan zinečnatý je často používán jako substitute za oxid antimonitý, u kterého byly prokázány negativní vlivy na člověka (karcinogenita) i na životní prostředí (toxický pro vodní organismy). Běžně užívaná je například kombinace je s ATH a MDH, právě jako náhrada za oxid antimonitý, přičemž doporučený poměr je stejný u obou viz kapitola 3.1.1. V retardačních systémech se také dost často objevuje ZB v synergické kombinaci spolu s oxidem antimonitým. Dobré výsledky vykazuje ZB i při použití v systémech obsahující halogeny viz kapitola 3.2. Toto platí i pro použitou matici. Dobré výsledky vykazuje kombinace s polymery obsahující halogeny. Nicméně u PVC narážíme na potíže se zpracováním při vyšších

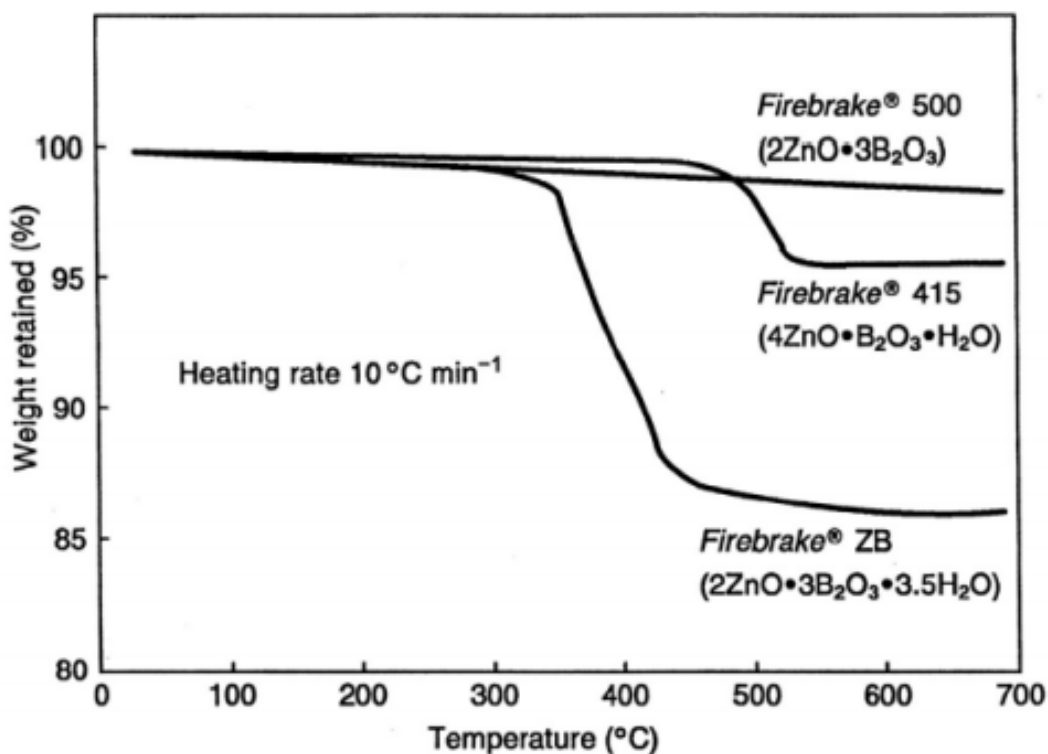
teplotách vlivem dehydrochlorace, takže použití ZB nacházíme spíše u aplikací s nižší zpracovatelskou teplotou (pasty). Mezi další synergenty ZB patří i uhličitan vápenatý. [2,3,4,14,15]

3.2.3 Firebrake®

Firebrake® je označení pro komerčně využívané retardéry hoření obsahující boritany zinku od firmy Rio Tinto Minerals. Je vyráběn synteticky. Podle typu se liší i složení.

- Firebrake® 500 – $(2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3)$
- Firebrake® 415 – $(4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$
- Firebrake® ZB – $(2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O})$

Nejvíce používán (nejlepší retardační vlastnosti) je Firebrake® ZB. Je to z důvodu největšího obsahu vody. Což ostatně můžeme vidět i srovnání výsledků TGA analýzy všech typů. [3,13]



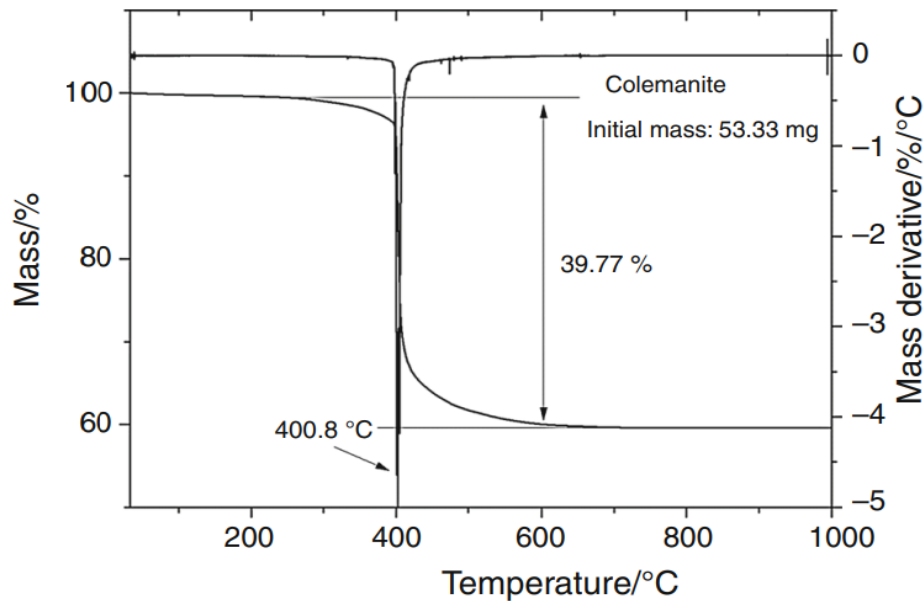
Obrázek 2 - Firebrake® TGA analýza [3]

3.3 Boritan vápenatý

Boritan vápenatý (CB) je svými vlastnostmi i použitím velmi podobný boritanu zinečnatému. Obecný vzorec je velmi podobný ZB $x\text{CaO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Avšak oproti ZB je CB výrazně méně znám a používán. Zatímco ZB je vyráběn pouze syntetický, CB je převážně těžen ve formě minerálu colemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). [16,17]. Tato skutečnost ovlivňuje distribuci velikosti a tvar částic, s tím související zpracovatelnost a cenu. Ve srovnání se syntetickým ZB je distribuce částic CB výrazně širší. Distribuce je ovlivněna zpracováním colemanitu (drcení, mletí), u kterého není technologicky možné dosáhnout tak malé distribuce velikostí a ustáleného tvaru částic. Nahodilý ostrohranný tvar mletých plniv má za důsledek větší abrazi k přístrojovým povrchům, ale vzhledem k nízké tvrdosti (Mohs 4) to při zpracování nečiní výrazné problémy. Paradoxně se můžeme setkávat s problémem při zpracovávání srážených (precipitated) retardérů. Problém tkví ve snazší tvorbě agregátů a aglomerátů, které mohou činit zpracovatelské problémy. Aby se předcházelo těmto problémům, většina retardérů bývá povrchově upravována tak, aby nedocházelo ke shlukování částic. [2,16,17]

3.3.1 Mechanismus a synergie

Mechanismus retardace je téměř identický se ZB. Opět dochází k endotermnímu rozkladu za vývinu vodní páry (úplný rozklad při 400 °C viz Obrázek 3) [18]. Nicméně colemanit se začíná rozkládat už při nižších teplotách. Materiálový list udává tepelnou stabilitu ≈ 330 °C [17]. Dále stejně jako u ZB dochází k tvorbě ochranné vrstvy. Stejně jako u ZB je možnost použití CB v kombinaci s oxidem antimonitým nebo jako jeho substituce v systémech s halogenovými retardanty, MDH nebo ATH. [2,16,17]



Obrázek 3 - Colemanit TGA analýza [18]

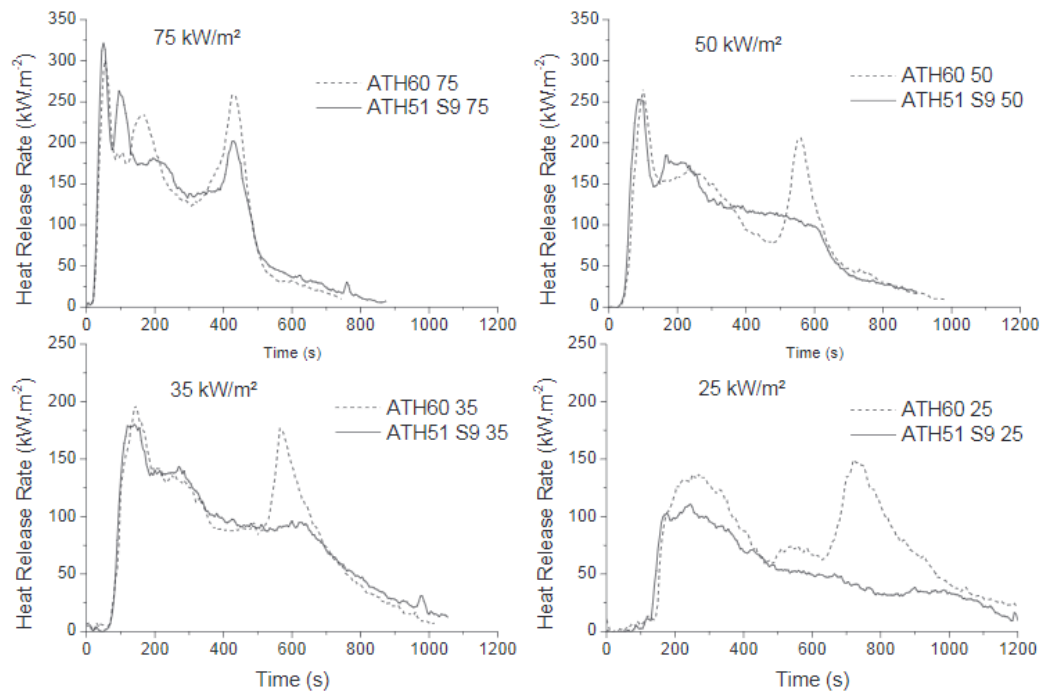
3.4 Silika

Amorfní oxid křemičitý (silika) nemá sám o sobě nějaké výrazné retardační vlastnosti. Silika je spíše používána jako synergent ve směsích s retardéry hoření, ale primárně jako modifikátor výrobního procesu. Díky sférickému tvaru částic dokáže silika rozbít shluky ostatních plniv a díky tomu má poměrný vliv na snižování viskozity taveniny plněného systému. Stejného principu je používáno ve větším měřítku u kulového mlýnu. Benefity tohoto snížení jsou například hladší povrch produktu a možnost vyšší vytlačovací rychlosti. Kromě těchto proces usnadňujících vlastností může silika stejně jako ZB a CB vytvářet ochrannou skleněnou vrstvu na povrchu hořícího materiálu vlivem spékání jednotlivých částic siliky společně s ostatními plnivy. [2,4,19,20]

3.4.1 Synergie s MDH a ATH

Při hoření systému s obsahem MDH a ATH vznikají oxidy příslušných kovů (podrobněji popsáno v kapitole 3.1), které také mohou tvořit ochrannou vrstvu popela. Nicméně po určité době se ochranná vrstva prolomí a dojde k nárůstu emitovaného tepla, jak prezentuje Obrázek 4. Při srovnání systému plněného z 60 % ATH a systému plněného 51 % ATH a 9 % silikou, je na křivkách vidět významný nárůst emitovaného tepla - poslední významný vrchol v případě systémů, které siliku neobsahují, právě z důvodu, že dochází k prasknutí ochranné vrstvy. [20]

Tato skutečnost je pravděpodobně způsobena nedostatečným spékáním ochranné vrstvy. Ovšem přidáním siliky, která má výrazně nižší teplotu tání než oxid hlinitý i hořečnatý, můžeme tento nedostatek zmírnit nebo i úplně odstranit. Teplota tání siliky se pohybuje okolo 1550 °C. Oproti tomu oxid hlinitý má teplotu tání ≈ 2050 °C a oxid hořečnatý dokonce ≈ 2800 °C. [20]



Obrázek 4 – HRR směs siliky a ATH [19,20]

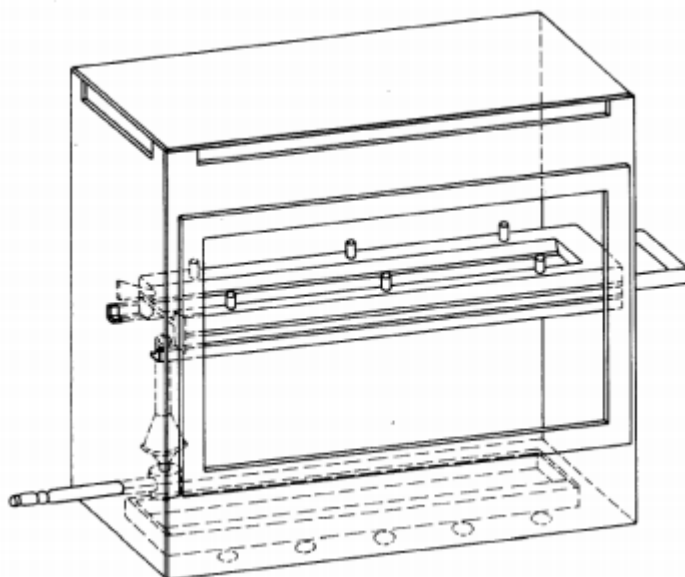
HRR (heat release rate) je rychlost uvolňovaného tepla více v kapitole 4.4.

4 TESTY HOŘLAVOSTI

Testy hořlavosti jsou prováděny v souladu s normami v akreditovaných laboratořích. V této pasáži najdeme souhrn testů hořlavosti, přičemž nejpodrobněji bude popsáno měření na kónickém kalorimetru, který byl použit k měření vzorků v praktické části.

4.1 Šíření plamene ČSN ISO 3795

Díky této zkoušce je možné zjistit rychlost vodorovného hoření fólií a desek do tloušťky 13 mm. Měření probíhá ve spalovací komoře (Obrázek 5), která je umístěna v digestoři po celou dobu měření. Vzorek je umístěn do držáku ve tvaru písmene U a vystaven plamenu po dobu 15 s. Pokud vzorek vzplane, je rychlost šíření měřena v případě, že ne je uváděna rychlost nulová. [3,4]



Obrázek 5 – Spalovací komora

4.2 Limitní kyslíkové číslo

Hořlavost stanovována metodou limitního kyslíkového čísla spadá pod normy ČSN EN ISO 4589-1, ČSN ISO 4589-2 a ČSN EN ISO 4589-3. Vzorek je umístěn do žáruvzdorné skleněné trubice ve svislé poloze. Měření se odehrává v dusíko-kyslíkové atmosféře. Po zapálení vzorku je měřen úbytek kyslíku. Čím je koncentrace kyslíku vyšší tím lépe si vzorek, co se týče odolnosti proti hoření, stojí. [3,4]

4.3 Hodnocení hořlavosti UL-94

Do této kategorie spadají testy povrchového, vertikálního a horizontálního hoření. Nejprísnější je metoda 94V, podle které je měřeno vertikální hoření. Podle úspěšnosti testu je materiálům přidělena třída, která charakterizuje jejich hořlavost. Horizontální hoření má pouze jednu kategorii HB. Pokud ji vzorek splňuje, je označen za samozhášecí. U vertikálního hoření je to jsou tři třídy V-0, V-1 a V-2, přičemž V-0 je třída s nejlepší odolností a V-2 naopak nejhorší. Materiály s hodnocením 5VB a 5VA prošly zkouškou povrchového hoření. 5VA na rozdíl od 5VB nesmí mít po testu vypálené díry, takže materiály takto označené mají vyšší rezistivitu proti plamenu. [4]

4.4 Kónický kalorimetr

Nejdůležitějším předpisem, který se zabývá kónickou kalorimetrií, je samotná mezinárodní norma ISO 5660-1. Norma se zabývá problematikou zkoušek hořlavosti. Předpis jasně stanovuje pojmy užívané při měření na kónickém kalorimetru, popisuje stejně tak metodu, princip měření i kalibrace, které je nutno provést před samotným měřením. Norma obsahuje i kalibrace prováděné jen v určitých časových intervalech. [22]

Měření probíhá pomocí zářiče ve tvaru komolého kužele. Jeho velkou výhodou je malá spotřeba materiálu (vzorky 3 mm destičky 10×10 cm). Nevýhodou je dlouhá doba měření (cca 20 min) a špatná manipulace při vyměňování vzorků, popřípadě i riziko popálení. Měření podléhá normě ISO 5660. Přístroj se skládá z těchto komponentů: váhy pro měření úbytku hmotnosti, upevňovací rám pro vzorek, piezoelektrický zdroj jiskry, kónická topná spirála, odvodní potrubí s analyzátory jednotlivých veličin (proudová rychlostní sonda, laserový fotometr, měření koncentrace O₂, CO a CO₂) [3,4,21,22]

Měření vzorku na kónickém kalorimetru nám poskytuje komplexní charakterizaci průběhu hoření materiálu. Postup měření je podrobněji popsán v praktické části. [4,21,22]

Primárně sledované veličiny

1. HRR (Heat Release Rate) [kW/m²]

Parametr uvolňování tepla je pravděpodobně nejpodstatnější požárně technická charakteristika. Charakterizuje velikost nebezpečí, udává míru hořlavosti a simuluje průběh požáru. Z HRR vycházejí i další veličiny popisující hoření. Například THR, ARHE nebo MARHE.

2. THR (Total Heat Release) [MJ/m²]

Celkové teplo uvolněné spálením vzorku. Jedná se o plochu pod křivkou HRR.

3. ARHE (Average Rate of Heat Emission) [kW/m²]

Hodnota ARHE vyjadřuje průměrnou hodnotu HRR v určitém časovém úseku.

4. MARHE (Maximal Average Rate of Heat Emission) [kW/m²]

Jedná se o maximální hodnotu parametru ARHE

Další měřené veličiny

Pro komplexní obraz o hoření vzorku nám poskytuje kónický kalorimetr data o spotřebě kyslíku (**Total oxygen consumed**), o vývinu kouře (**Total smoke release** a **Total smoke production**), o úbytku hmotnosti hořícího vzorku (**Mass lost**) a o produkci CO a CO₂ (**Carbon monoxide yield** a **Carbon dioxide yield**). Je uváděn také čas vzplanutí (**Time of ignition**). [4,21]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 CÍL PRÁCE

Cílem praktické části je příprava směsí polypropylenu (PP) s retardéry hoření a následná charakterizace vzorků. Bude sledován typ, množství a poměr retardérů v závislosti na výsledné hořlavosti materiálu.

6 POPIS EXPERIMENTU

6.1 Použité materiály

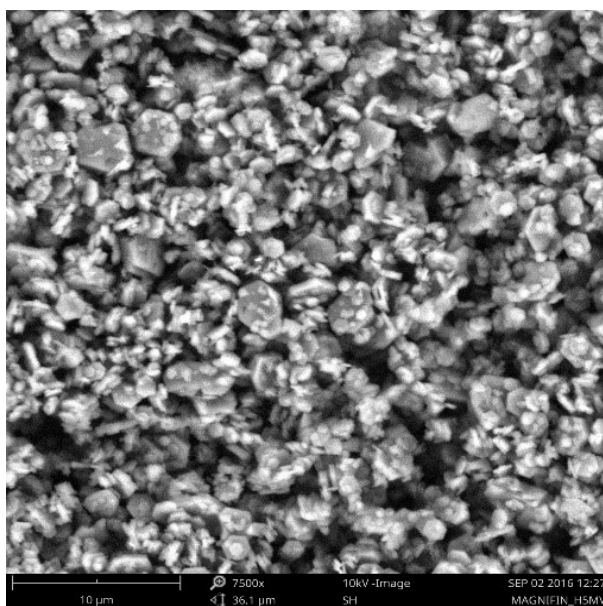
Jako polymerní matrice u všech směsí byl použit polypropylen PPR 6290 firmy Total Refining & Chemicals. Byly použity tyto retardéry hoření: Magnifin® H-5 MV (hydroxid hořečnatý) od firmy Huber Martinswerk, Firebrake® ZB (boritan zinečnatý) od firmy Rio Tinto Minerals, Portaflame® CA 13 (boritan vápenatý) od firmy Sibelco a SIDISTAR® T 120 od firmy Elkem.

6.1.1 Polypropylen PPR 6290

Jedná se o statistický polypropylen bez kluzných a antiblokových činidel. Index toku taveniny (ITT) je 9 g/min. Bod tání uvedený v materiálovém listu je 140 °C.

6.1.2 Magnifin® H-5 MV

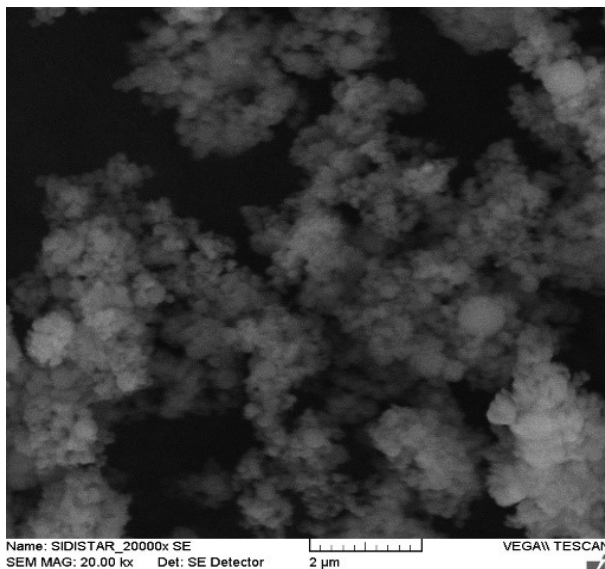
Magnifin® (hydroxid hořečnatý/MDH) řadíme mezi srážené (precipitated) minerální retardéry hoření. Jedná se o bílý prášek bez zápachu. Použitý typ disponuje vysokou čistotou a velikostí částic $D_{90} = 2,4 - 4,4 \mu\text{m}$. Částice jsou ve tvaru pravidelných šesterečných destiček. Díky povrchové úpravě nemá tendenci tvořit aglomeráty. Magnifin® dosahuje tvrdosti 2,5 na Mohsově stupnici a jeho měrný povrch částic je 2–5 m²/g. Materiálový list udává tepelnou stabilitu do 340 °C. [26]



Obrázek 6 – Magnifin® H-5 MV

6.1.3 SIDISTAR® T120

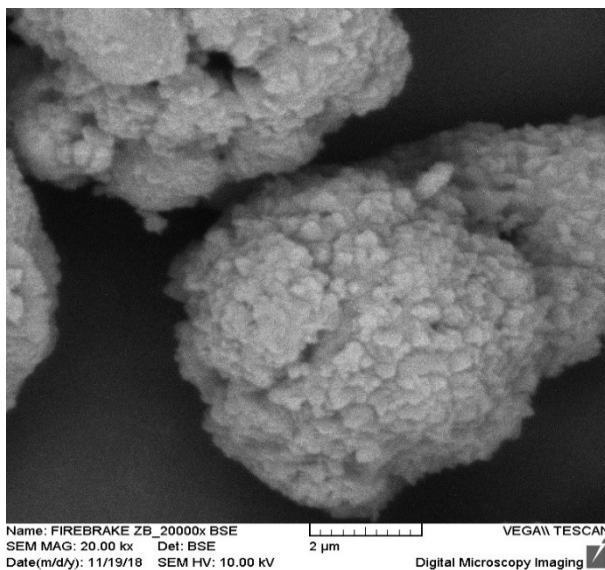
SIDISTAR® T120 je oxid křemičitý (silika) používaný jako modifikátor procesu snižující viskozitu plněných systémů. Jedná se o šedý prášek tvořený sférickými částicemi o mediánu průměru 0,15 μm a měrném povrchu 18 – 25 m^2/g . [19]



Obrázek 7 – SIDISTAR® T120

6.1.4 Firebrake® ZB

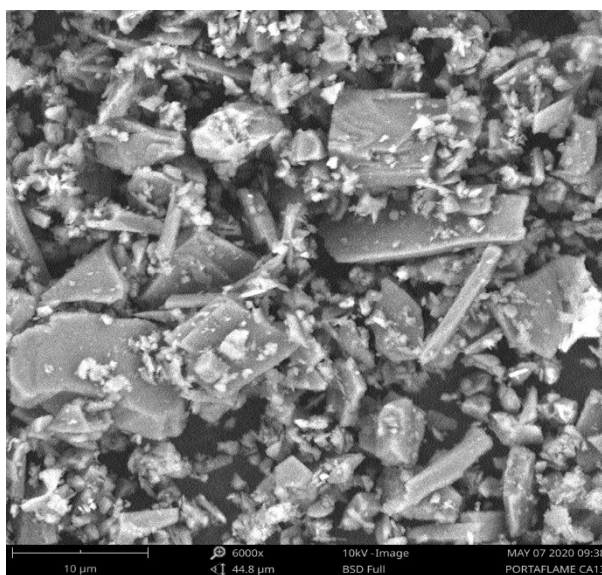
Jedná se o boritan zinečnatý (bílý prášek) obsahující ve své struktuře vodu (vzorec $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$). Firebrake® ZB je ze série retardérů Firebrake® nejúčinnější viz kapitola 3.2.3. Udávaná tepelná stabilita je do 290 $^\circ\text{C}$ a medián velikosti částic je 9 μm . [25]



Obrázek 8 – Firebrake® ZB

6.1.5 Portaflame® CA 13

Portaflame® CA 13 je přírodní boritan vápenatý vyráběný mletím minerálu colemanitu ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Kvůli výrobnímu procesu je distribuce částic poměrně široká ($D_{10} = 1,2 \mu\text{m}$, $D_{50} = 5,0 \mu\text{m}$, $D_{90} = 13,1 \mu\text{m}$, $D_{97} = 18,0 \mu\text{m}$). Udávaná tepelná stabilita je do $330 \text{ }^\circ\text{C}$ a tvrdost 4 na Mohsově stupnici. Vzhledem se jedná o bílý prášek. Je používán jako náhrada za oxid antimonitý nebo za boritan zinečnatý v synergii s hydroxidem hlinitým nebo hořečnatým. [17]



Obrázek 9 – Portaflame® CA 13

Snímky mikročástic retardérů byly pořízeny na stolním rastrovacím elektronovém mikroskopu Phenom Pro a Tescan Vega

6.2 Příprava směsí

Směsi matrice s retardéry byly míchány na dvoušnekovém extrudéru Brabender® Lab-Compounder Ketsse 20/40 při rychlosti otáčení 200 RPM (revolutions per minute/otáčky za minutu). Teplotní profil je uveden v tabulce 1.

Kromě vzorků obsahující jen čistou polymerní matrici PP, obsahovala směs vždy minimálně jednu složku retardačního systému zpravidla dvě. Složení směsí je uvedeno v Tabulce 2.

Tabulka 1 – Teplota jednotlivých pásem při míchání

Teplotní pásmo	T1	T2	T3	T4	T5	T6
T [$^\circ\text{C}$]	189	193	198	204	208	210

Tabulka 2 – Obsah retardérů v jednotlivých směsích a jejich značení

Označení směsi	Složení [%]	
	SIDISTAR®	Magnifin®
MDH60	0	60
S1MDH59	1	59
S3MDH57	3	57
S5MDH55	5	55
S7MDH53	7	53
S10MDH50	10	50
	Firebrake®	Magnifin®
ZB5MDH55	5	55
ZB10MDH50	10	50
ZBMDH45	15	45
	Portaflame®	Magnifin®
CB5	5	-
CB15	15	-
CB25	25	-
CB5MDH55	5	55
CB10MDH50	10	50
CB15MDH45	15	45

Každá směs až na CB5, CB10 a CB15 obsahovala celkem 60 % plniva a 40 % matrice (PP).

6.3 Příprava vzorků

Vzorky byly připraveny na hydraulickém lisu FONTIJNE LabEcon při teplotě 210 °C a přítlaku 300 MPa. Za pomoci lisovacího rámečku byly vyrobeny 3 mm destičky o rozměrech 100×100 mm. Kromě připravených směsí byl k přípravě destiček použit i čistý PP (vzorek je v tabulce výsledků označen jako PP – Tabulka 3). Celkově tedy bylo připraveno 16 vzorků.

7 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE

7.1 Měření hořlavosti

Primárním zdrojem zapálení testovaných vzorků je kónický zářič. Tepelný tok potřebný pro testování je nastavován v rozmezí 0 až 100 kW.m⁻². Nízké hodnoty hustoty tepelně radiačního toku kolem 30 kW.m⁻² představují malé požáry, hustota tepelného toku 50 kW.m⁻² znamená středně velký požár, 90 kW.m⁻² je pak hodnota tepelného toku při požáru v uzavřené místnosti blízko ohniska. Extrémních podmínek mohou dosahovat plyny, které mohou mít při teplotě přes 1000 °C hustotu tepelně radiačního toku 150 kW.m⁻². [22,23,24]

Měření hořlavosti probíhalo na kónickém kalorimetru Dual cone 2000 od firmy FTT podle normy ISO 5660-1. [22] Před začátkem měření byla provedena kalibrace analyzátoru plynů. Kalibrace byla prováděna po zapnutí ventilátoru (rychlost proudění 0,024 m³/s) čistým vzduchem pro kyslík (O₂), dále pak směsmi plynů o známé koncentraci pro dusík (N₂), oxid uhličitý (CO₂) a oxid uhelnatý (CO). Dále byla provedena kalibrace rychlosti uvolňování tepla pomocí metanového hořáku (opět se zapnutým ventilátorem).

Měřicí výkon topné spirály byl nastaven na 50 kW/m². Vzdálenost kónického zářiče od vzorku byla zvolena 25 mm. Měření započalo až po úplném nahřátí topné spirály a ustálení tepelného toku. Ventilátor byl zapnutý po celou dobu měření.

7.2 Průběh měření

Na začátku měření je zavřená clona, která chrání váhu, aby v důsledku vysoké teploty nedošlo k jejímu poškození. Na vytárovanou váhu je umístěn držák se vzorkem a clona se otevře (od tohoto okamžiku začíná měření). Přiloží se nad vzorek vysokonapěťová jiskra, která zapálí vzorek. Po vzplanutí vzorku je jiskra odebrána a do přístroje je tento moment označen jako čas zapálení.



Obrázek 10 – Průběh měření (vzorek CB5MDH55)

7.3 Výsledky měření

Výsledky měření hořlavosti prováděné pomocí kónického kalorimetru dle normy ISO 5560 jsou uvedeny v tabulce 3, kde jako hlavní parametry hodnocení účinnosti byly zvoleny hodnoty MARHE, pHRR, TSR, TOC, THR.

Tabulka 3 – Výsledky z měření na kónickém kalorimetru

Označení směsi	MARHE [kW/m ²]	pHRR [kW/m ²]	TSR [m ² /m ²]	TOC [g]	THR [MJ/m ²]
PP	779	1646	865	80,0	108
CB5	727	867	518	43,7	61,5
CB15	631	857	1229	70,7	98,3
CB25	629	865	1219	65,2	90,6
CB5MDH55	136	190	143	46,0	64,6
CB10MDH50	154	201	438	56,7	79,8
CB15MDH45	112	140	71	48,4	67,8
ZB5MDH55	217	285	1016	51,8	72,7
ZB10MDH50	143	185	393	36,3	51,2
ZB15MDH45	154	195	690	45,8	64,7
MDH60	149	209	706	61,5	82,4

S1MDH59	149	208	799	50,9	73,1
S3MDH57	152	227	810	53,3	76,6
S5MDH55	163	241	948	52,9	75,1
S7MDH53	140	204	822	53,2	74,9
S10MDH50	170	229	1010	46,7	65,6

Zelenou barvou zvýrazněny absolutně nejlepší výsledky

MARHE (Maximální průměrná rychlost uvolňování tepla)

pHRR (peak Heat Release rate – maximální hodnota rychlosti uvolňování tepla)

TSR (Total Smoke Release – Množství uvolněného kouře)

TOC (Total Oxygen Consumed – Celková spotřeba kyslíku)

THR (Total Heat Release – Množství uvolněného tepla)

První charakterizovanou skupinou vzorků (CB5, CB15, CB25) byly systémy s obsahem boritanu vápenatého (Portaflame® CA 13). Tyto systémy byly připraveny kvůli zjištění efektivity samotného uvedeného retardéru hoření.

Při porovnání naměřených dat pro tuto skupinu vzorků je vidět, že jejich hodnoty (až na pHRR) nevykazují významný pokles oproti čistému PP a zdaleka nedosahují takové úrovně jako vzorek MDH60. Z toho lze usoudit, že retardační účinnost směsi s retardérem Portaflame při jeho nízké koncentraci je nízká. Nejlepších vlastností ze série těchto vzorků vykazuje vzorek CB5. I přes vyšší MARHE, hodnoty jako TSR, TOC, THR poklesly.

V případě, že do polymerní matrice je zamíchán kromě retardéru Portaflame® i Magnifin® (CB5MDH55, CB10MDH50, CB15MDH45) je vidět u všech vzorků významné zlepšení retardačních vlastností (významný pokles pHRR) oproti hodnotám PP. Vzorky vykazují i celkové lepší vlastnosti než vzorek MDH60. Hodnoty pHRR se pohybují v rozmezí 140-201 KW/m² a hodnoty MARHE dosahují 112-154 KW/m². Nejlepších retardačních vlastností vykazuje vzorek CB15MDH45. U tohoto vzorku se významně snížila hodnota MARHE (112 kW/m²) oproti MDH60 (149 kW/m²). Tento vzorek vykazuje i významné zlepšení dalších parametrů. Především množství uvolněného kouře (TSR) významně poklesl na hodnotu 71 m²/m² a celková spotřeba kyslíku klesla na přibližných 48 g.

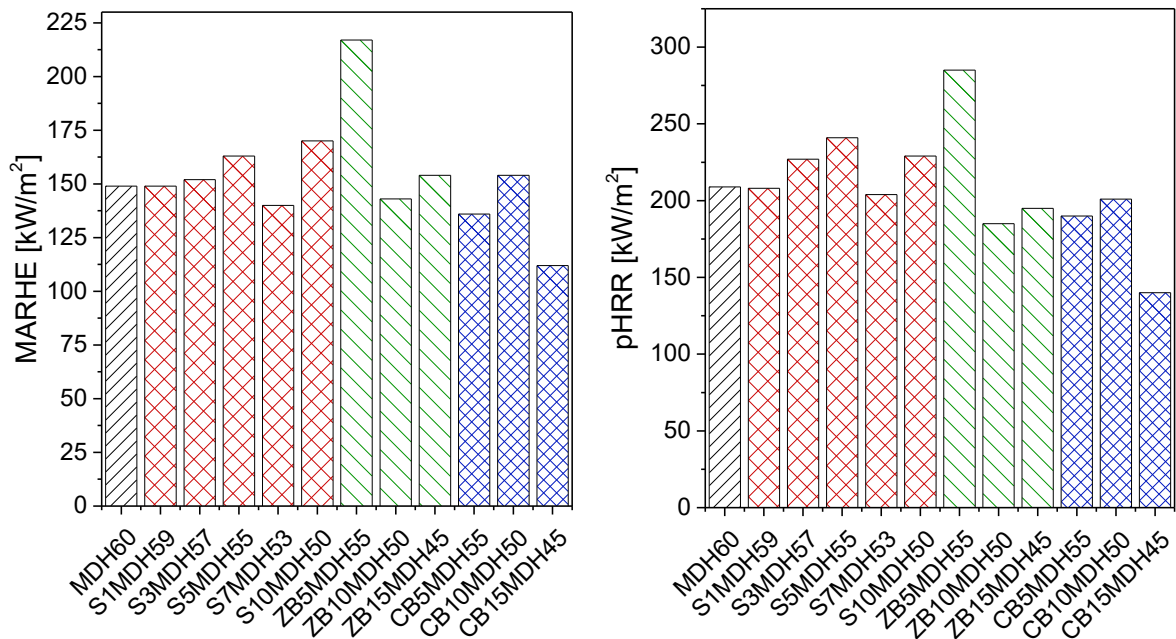
Tyto analyzované výsledky byly porovnány s výsledky obdobného retardačního systému jako předešlé, nahrazením boritanu vápenatého (Portaflame® CA13) boritanem zinečnatým (Firebrake® ZB).

I u těchto systémů (ZB5MDH55, ZB10MDH50, ZB15MDH45) je vidět významná redukce rychlosti uvolněného tepla (MARHE, pHRR) oproti samotnému PP a nepatrně i oproti MDH60 s vyšším obsahem ZB. Ale oproti systému, kde byl obsažen Portaflame® nevykazují tyto retardéry lepších retardačních vlastností (MARHE, pHRR). Nejlepších hodnot z této trojice vzorků vykazuje vzorek ZB10MDH50. U tohoto systému, můžeme pozorovat nejnižší množství uvolněného tepla ($51,2 \text{ MJ/m}^2$) a nejnižší spotřebu kyslíku ($36,3 \text{ g}$) ze všech analyzovaných vzorků. Na druhou stranu musíme konstatovat, že tento vzorek i vzorky zbylé dva vykazují významně vyšší celkové množství uvolněného kouře. U vzorku ZB5MDH55 je vygenerováno více kouře než u samotného PP.

Jako poslední zcela odlišnou sérií vzorků, která byla připravena a následně byla analyzována, byla skupina, která obsahovala kromě Magnifinu i částicovou siliku (SIDISTAR® T120) o koncentraci do 10 % hmot. včetně.

Jak je patrné z výsledků Tabulky 3 maximální průměrná rychlost uvolněného tepla (MARHE) varíruje okolo hodnot 150 kW/m^2 zatímco, pHRR vykazuje interval $208\text{--}241 \text{ kW/m}^2$. Přesto se dá určit, že nejlepších retardačních vlastností (MARHE 140 kW/m^2) z dané série vykazuje vzorek S7MDH53. Zatímco nejnižší množství uvolněného tepla vykazuje vzorek S10MDH50. Parametry TSR a TOC u těchto vzorků vykazují obdobných výsledku, i když je nutné poznamenat, že vzorky vykazují vysokou míru kouřivosti (TSR). Oproti vzorku MDH60 se výsledky významně neliší. Na druhou stranu se otevírá možnost nahradit čistě MDH za směs MDH+silika, za předpokladu, že použitím druhého zmíněného systému se docílí lepších mechanických či zpracovatelských vlastností, jak je uvedeno v kapitole 3.4.

7.3.1 MARHE a pHRR směsí s MDH

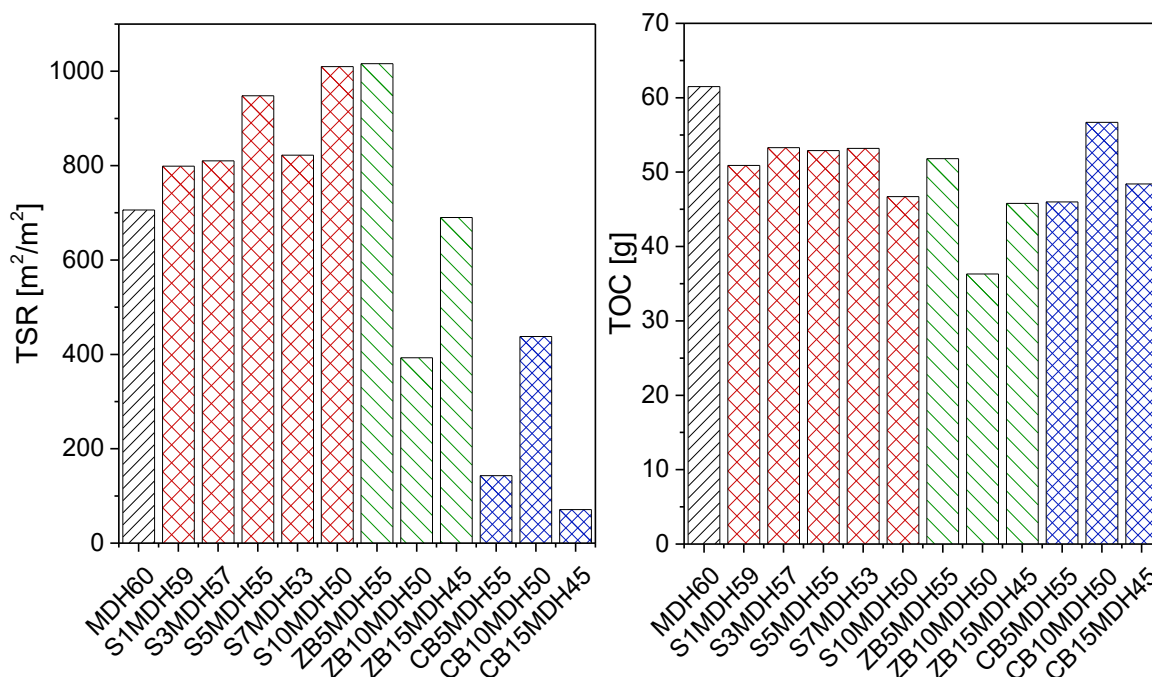


Obrázek 11 – Hodnoty MARHE a pHRR směsí s obsahem MDH

Na Obrázku 11 můžeme vidět srovnání hodnot MARHE a pHRR (peak Heat Release Rate). U siliky můžeme vidět trend, kdy hodnoty pHRR a MARHE s rostoucí koncentrací siliky rostou a pak následný propad u vzorku S7MDH53. Zde se jedná pravděpodobně o nejlepší synergický poměr ze všech směsí silika + MDH. Tento poměr je 1:7,5 silika:MDH. Tuto hypotézu mohou také podpořit hodnoty směsi S10MDH50, které jsou už o poznání vyšší.

Dobry synergický poměr je pravděpodobně také ve směsích ZB10MDH50 (1:5) a CB15MDH45 (1:3). V případě ZB10MDH50 můžeme hypotézu ověřit takříkajíc z obou stran (ZB5MDH55 a ZB15MDH45 mají hodnoty vyšší). U směsi CB15MDH45 není možné s určitostí říci, zda by zvýšení koncentrace CB vedlo ke zlepšení nebo zhoršení retardačních vlastností směsi. Nicméně pokud by trend byl stejný jako u siliky nebo ZB (zvýšení → prudký propad → lehké zvýšení) tak by se s největší pravděpodobností jednalo o nejlepší poměr CB ku MDH.

7.3.2 TOC a TSR směsí s MDH



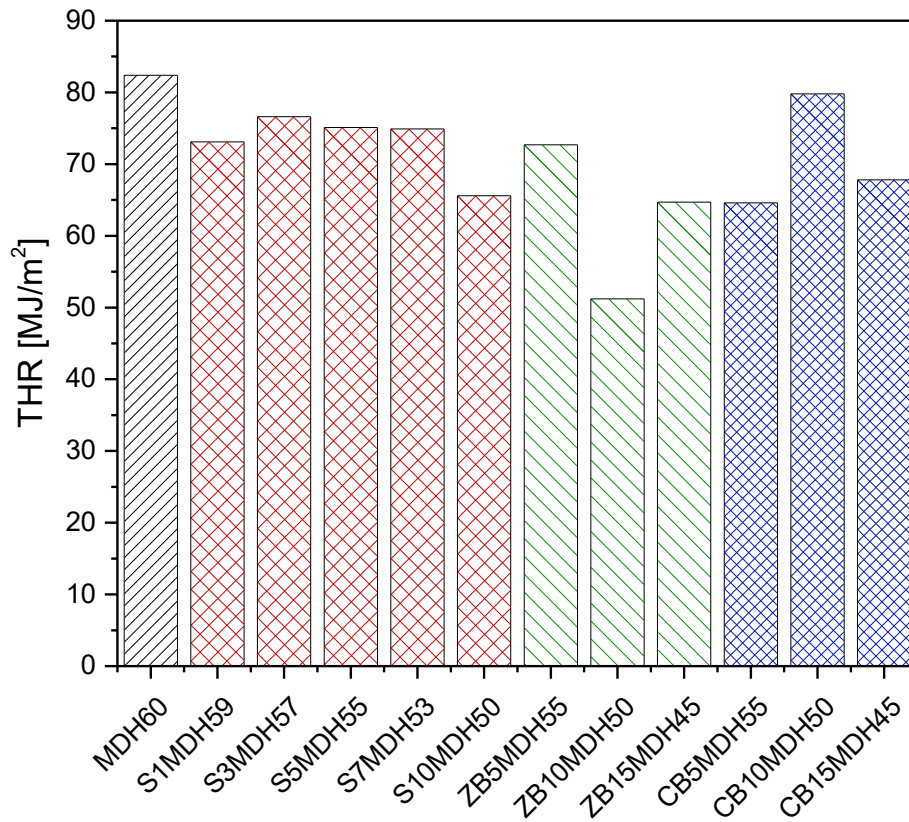
Obrázek 12 –TSR a TOC směsí s obsahem MDH

Pokud bychom sledovali podobnosti trendu u Spotřeby kyslíku (TOC) a Množství uvolněného kouře (TSR) s trendy u MARHE a pHRR našli bychom několik podobností.

Hodnoty TOC a TSR směsí ZB + MDH a CB + MDH kopírují trend, který je vidět v Obrázku 10. V případě ZB + MDH snížení a následný nárůst a v případě CB nárůst a následné prudké snížení. Pokud budeme sledovat absolutní hodnoty TOC a TSR těchto dvou směsí, můžeme vidět, že hodnoty TOC u směsí s CB jsou vyšší než u směsí s ZB. U TSR je tomu právě naopak (TSR CB < TSR ZB). Je vysoce pravděpodobné, že mezi těmito výsledky je úzká souvislost z důvodu dokonalého/nedokonalého spalování. Hypotéza je založena na faktu, že při dokonalém spalování je větší spotřeba kyslíku než při nedokonalém. Naopak produkce kouře (saze, krátké uhlíkové řetězce) je při dokonalejším spalování nižší (vzniká více plynného oxidu uhličitého).

Hodnoty TOC u směsí se silikou jsou poměrně odlišné od trendu MARHE a pHRR. Je zde vidět lehký nárůst, téměř nezatelné snížení, podobně malé zvýšení a následné patrné snížení. U hodnot TSR směsí se silikou se setkáváme spíše s reverzním trendem. Opět by se tato skutečnost dala odůvodnit dokonalostí procesu spalování. U směsí S10MDH50 způsobuje s největší pravděpodobností poměr siliky a MDH (1:5) výraznější narušení procesu spalování. Tato hypotéza by mohla platit i pro směs S5MDH55, avšak v poměrně menší míře.

7.3.3 THR směsí s MDH

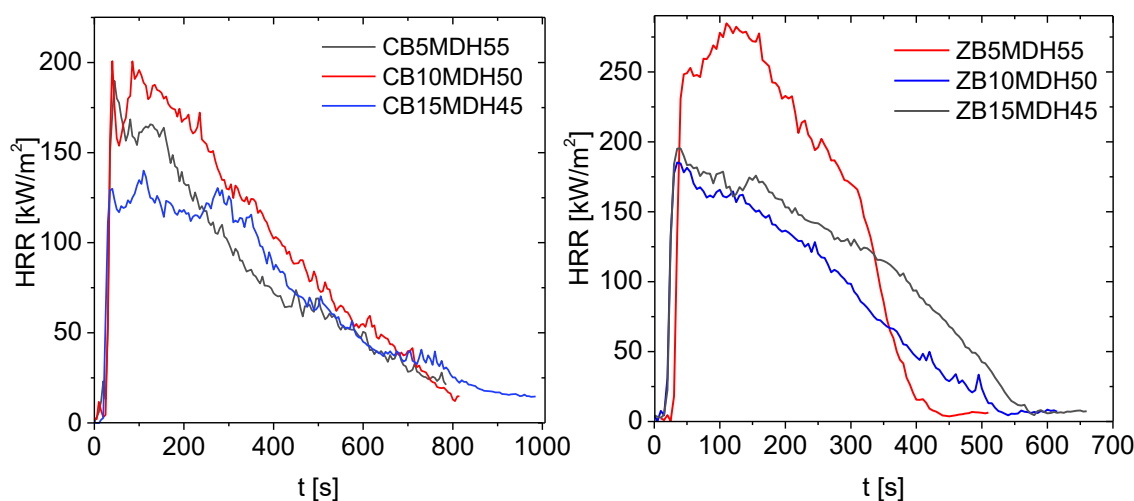


Obrázek 13 – THR směsí s obsahem MDH

Na Obrázku 13 můžeme vidět celkovou spotřebu tepla (THR) směsí s MDH.

Pozorovaný trend (včetně absolutních hodnot) THR je velmi podobný tomu u Celkové spotřeby kyslíku na Obrázku 11. Stejně jako v případě TSR se s vysokou pravděpodobností jedná o přímou souvislost (nedokonalé/dokonalé spalování). Při dokonalejším spalování je uvolněno více tepla a spotřebováno více kyslíku.

7.3.4 Srovná HRR směsí MDH s ZB a CB

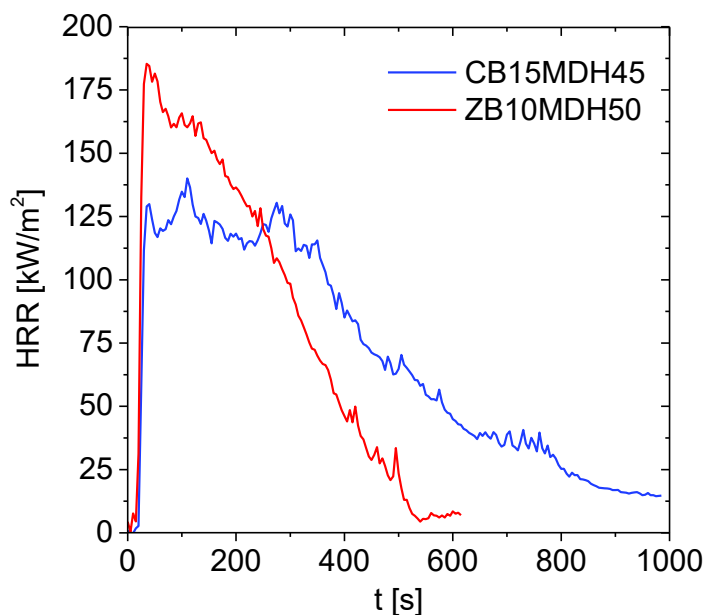


Obrázek 14 – HRR směsí s obsahem MDH s CB a ZB

Na Obrázku 14 můžeme vidět průběh zkoušky hořlavosti v čase, kde na ose Y je vyneseno množství uvolněného tepla (HRR) vzorků s obsahem boritanu vápenatého (CB) a boritanu zinečnatého (ZB) v kombinaci s hydroxidem hořečnatým (MDH).

Mezi vzorky s obsahem CB má nejlepší průběh vzorek CB15MDH45. Je to z důvodu největšího „zploštění“ křivky. To znamená, že oproti ostatním vzorkům v sérii více zpomaluje hoření. Nicméně je nutné vzít v potaz i THR (celkově uvolněné teplo – v tomto případě je to plocha pod křivkou), které je u vzorku CB5MDH55 nejnižší viz Obrázek 13. Nižší THR může být způsobeno předčasným ukončením měření. Rozdíl THR není však výrazný, výpočetní software už pravděpodobně nezapočítal dosvit vzorku.

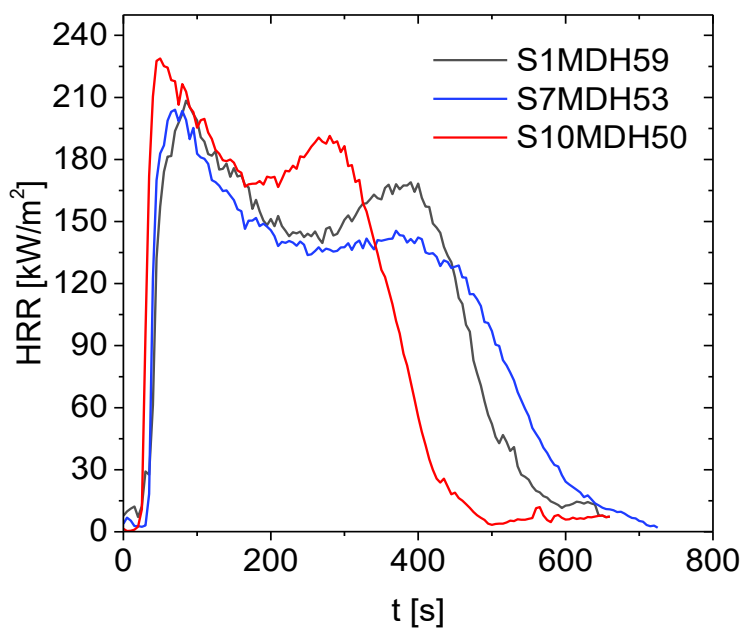
U vzorků s obsahem ZB můžeme jednoznačně říci, že nejhorší průběh HRR má vzorek ZB5MDH55. Pokud však srovnáme průběh křivek ZB10MDH50 a ZB15MDH45, tak zjistíme, že je velmi podobný. Pravděpodobně v obou případech dochází k synergickému efektu. Ten je však u směsi ZB10MDH50 patrně silnější.



Obrázek 15 – Srovnání HRR nejlepších vzorků

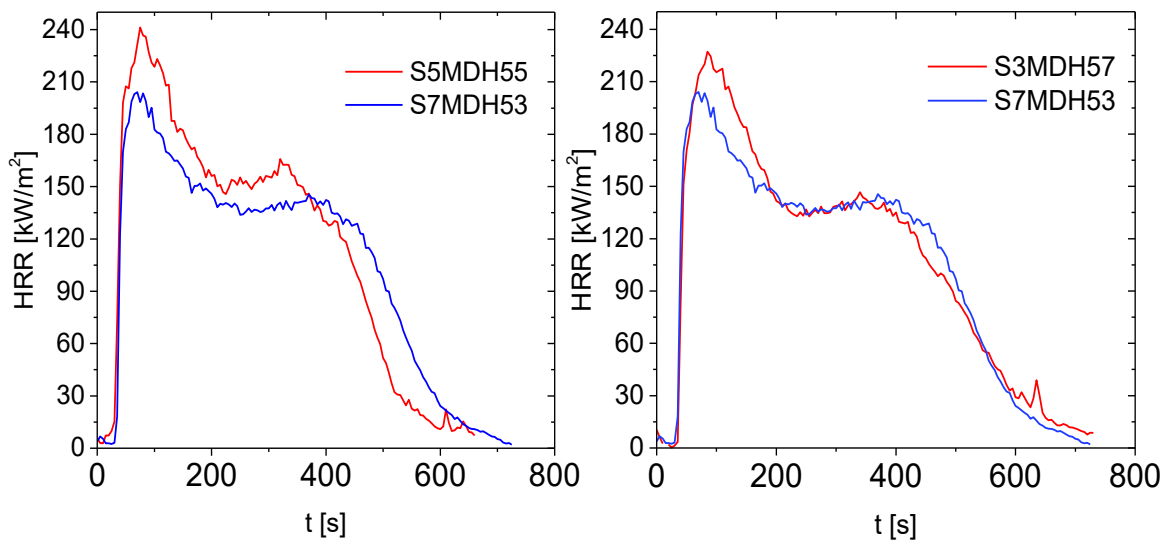
Na obrázku 15 můžeme vidět srovnání vzorků s nejlepšími výsledky ze série CB + MDH (CB15MDH45) a ZB + MDH (ZB10MDH50). Navzdory vyššímu THR u vzorku CB15MDH45 viz Obrázek 13 bychom za lepší systém označili právě tuto směs. Je to z důvodu téměř dvojnásobného času hoření než u vzorku ZB10MDH50 a kvůli nižšímu pHRR (maximální hodnota HRR).

7.3.5 Srovnání HRR směsí MDH se silikou



Obrázek 16 – HRR směsí MDH se silikou (1)

Na Obrázku 16 vidíme srovnání HRR některých směsí MDH + silika. V případě směsí S1MDH59 a S10MDH50 je patrné, že křivky dosahují dvou vrcholů (peaků). Toto je pravděpodobně způsobeno nevhodným poměrem siliky ku MDH. Jak je uvedeno v kapitole 3.4.1 druhý vrchol zpravidla vzniká u systémů, u kterých se při hoření vytvoří izolační vrstva na povrchu vzorku, která brání prostupu kyslíku a tím pádem i brání hoření. Pokud není tato vrstva dostatečně pevná a praskne (vzorky S1MDH59 a S10MDH50), je tento jev patrný na křivce nárůstem HRR v podobě druhého vrcholu. Oproti tomu u směsi S7MDH53 není druhý vrchol téměř pozorovatelný. Podobné zmenšení druhého vrcholu můžeme pozorovat i u směsi S3MDH57 a v menší míře i u směsi S5MDH55 viz Obrázek 17. Tyto dvě směsi víceméně kopírují křivku HRR směsi S7MDH53, avšak mají znatelně vyšší první vrchol (pHRR).



Obrázek 17 – HRR směsí MDH se silikou (2)

ZÁVĚR

V rámci praktické části bakalářské práce bylo termoplastickým mícháním připraveno 16 polymerních směsí s obsahem rozličných retardérů hoření. Obsah se lišil v typu, poměru jednotlivých retardérů a v několika případech i v celkovém množství.

U směsí byly charakterizovány reatardační parametry na kónickém kalorimetru. Nejprve byly připraveny a charakterizovány směsi CB5, CB15 a CB25, které nevykazovaly nikterak významný reatardační potenciál. Dále pak byly připraveny a změřeny směsi s obsahem boritanu vápenatého (CB) a boritanu zinečnatého (ZB) v kombinaci s hydroxidem hořečnatým (MDH). Po srovnání výsledků byla vyhodnocena jako výhodnější kombinace CB s MDH, a to konkrétně ve směsi CB15MDH45. V této směsi při poměru 1:3 CB ku MDH můžeme hovořit o možném synergickém efektu. Nicméně pro potvrzení hypotézy o tom zda-li se jedná o nejlepší poměr CB s MDH by byla potřeba připravit a změřit směs o obsahu 20 % CB a 40 % MDH.

U směsí s obsahem ZB můžeme též pozorovat synergický efekt. Dochází k němu ve směsi ZB10MDH50 při poměru 1:5 ZB ku MDH. Tato směs dosahuje z celé série směsí s obsahem ZB nejlepších výsledků.

Jako poslední byly připraveny a změřeny směsi MDH se silikou, včetně směsi, která obsahovala pouze MDH. Kombinace MDH se silikou nepřináší nikterak významné zlepšení reatardačních vlastností oproti směsi s obsahem samotného MDH. Nicméně můžeme pozorovat synergický efekt u směsi S7MDH53, který způsobuje větší pevnost ochranné vrstvy, a tím zlepšení průběhu hoření. Poměr siliky ku MDH je v této směsi 1:7,5.

Výsledky nám otevírají další možnosti a cesty, kterými se můžeme v této oblasti ubírat. Do budoucna by stálo za zvážení příprava směsí obsahem tří prvků. Jednalo by se kombinaci MDH s CB nebo ZB (ve vhodném poměru) s přídatkem siliky. Tyto systémy by mohly mít menší plnění a také by pravděpodobně díky silice dosahovaly i lepších tokových vlastností.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] PETROVÁ, Šárka, Petr SOUDEK a Tomáš VANĚK, *Retardanty hoření, jejich použití a vliv na životní prostředí*. Chem. Listy, Laboratoř rostlinných biotechnologií, Ústavu experimentální botaniky Akademie věd České Republiky v.v.i., 2015(109), 679-686. DOI: http://www.chemickelisty.cz/docs/full/2015_09_679-686.pdf
- [2] WEIL, E. D. a S. V. LEVCHIK, *Flame retardants for Plastics and Textiles*, Hanser Publication, 2009, ISBN 978-3-446-41652-9, s. 3-30
- [3] LUDVÍKOVÁ VIZETOVÁ, Denisa, *Příprava a vlastnosti polymerních směsí s obsahem retardéru hoření na bázi bóru*, Zlín, 2019, Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati, Vedoucí práce Ing. Pavel Bažant, Ph. D.
- [4] MACHANCOVÁ, Lucie, *Příprava a charakterizace polymerních směsí s obsahem minerálních retardérů hoření*, Zlín, 2019, Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati, Vedoucí práce Ing. Pavel Bažant, Ph. D.
- [5] HOLOPÍREK M. *Speciální chemie v požární ochraně a hasební látky* Vyd. 1. Praha: Ministerstvo vnitra – generální ředitelství Hasičského záchranného sboru ČR, 2003, ISBN 80-86640-15-9
- [6] LEWIS M., WEIL E. D., *Fire Retardant Materials (Horrocks A. R., Price D. edition)*, Woodhead publishing, Abington 2001
- [7] LIANG S. N., NEISIUS M., GAAN S., *Progress in Organic Coatings*, Elsevier, 2013, s. 1642
- [8] <https://www.lkabminerals.com/en/products/ultracarb/>
- [9] ROTHON, R. a P. HORNSBY, *Polymer Green Flame Retardants*, 2014, s. 289-321
- [10] TOLINSKI M., *Additives for Polyolefins - Getting the Most Out of Polypropylene, Polyethylene and TPO (2nd Edition)*, Elsevier, 2015, Přístupné z <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpAPGMOPP2/additives-polyolefins/additives-polyolefins>, s. 44-56

- [11] FLICK Ernest W., *Plastics Additives Database*, William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 2014, Přístupné z <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPAD00004/plastics-additives-database/plastics-additives-database>, s. 260
- [12] materiálový list MagShield®-S, Přístupné z <https://magnesiumspecialties.com/wp-content/uploads/MagShield-S.pdf>
- [13] SHEN K. Kelvin, *Polymer Green Flame Retardants*, 2014, s. 367-388
- [14] WYPYCH G., *Handbook of Fillers (4th Edition) – References*. ChemTec Publishing, 2016, Přístupné z <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0111B1I3/handbook-fillers-4th/zinc-borat-references>, s.242
- [15] PŘIKRYLOVÁ Jana, *Využití polymerních materiálů v moderních prostředcích hromadné dopravy*, Zlín, 2019, Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati, Vedoucí práce doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph. D.
- [16] CEVDET K., NIHAT A. I., *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, 2011, s. 798-807
- [17] materiálový list Portaflame® CA
- [18] FROST R., SCHOLZ R., XIUXIU R., LIMA R., *Thermal analysis and infrared emission spectroscopy of the borate mineral colemanite (CaB3O4(OH)3·H2O)*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2015), Přístupné z https://www.researchgate.net/publication/284360036_Thermal_analysis_and_infrared_emission_spectroscopy_of_the_borate_mineral_colemanite_CaB3O4OH3H2O
- [19] materiálový list Sidistar® T120, Přístupné z https://www.elkem.com/globalassets/silicon-materials/sidistar/product-datasheets-2020/pds_sidistar_t120_v200401.pdf
- [20] SONNIER R. aj., *Fire retardant benefits of combining aluminum hydroxide and silica in ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA)*, Polymer Degradation and Stability 2016, svazek 128, s. 228-236
- [21] ANTOŠOVÁ Andrea, *Stanovení rychlosti uvolněného tepla metodou kónické kalorimetrie*, Ostrava, 2017, Bakalářská práce, Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Vedoucí práce doc. Ing. Petr Kučera, Ph. D.

- [22] ISO 5660-1: 2015 Reaction-to-fire tests — Heat release, smoke production and mass loss rate, Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method)
- [23] BABRAUSKAS V., *The Cone Calorimeter, SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, New York: Springer; Society of Fire Protection Engineers, 2016. ISBN 978-1-4939-2564-3.
- [24] MORGAN A. B., BUNDY M., *Cone calorimeter analysis of UL-94 V-rated plastics. Fire and Materials*, 2007, Vol. 31, s. 257-283
- [25] materiálový list Firebrake® ZB, Přístupné z <https://www.borax.com/BoraxCorp/media/Borax-Main/Resources/Data-Sheets/firebrake-zb.pdf?ext=.pdf>
- [26] materiálový list Magnifin® H-5, Přístupné z <http://sejongchemfr.com/shop/images/manual/1102015.pdf>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ATH	Aluminum trihydroxide/Hydroxid hlinitý
PTFE	Polytetrafluorethylen.
MDH	Magnesium dihydroxide/ Hydroxid hořečnatý
TBBPA	Tetrabrombisphenol A/Tetrabrombisfenol A
UV	Ultraviolet/Ultrafialové
ZB	Zinc borate/Boritan zinečnatý
PVC	Polyvinylchlorid
TGA	Thermogravimetric analysis/Termogravimetrická analýza
CB	Calcium borate/Boritan vápenatý
HRR	Heat release rate/Rychlost uvolňování tepla
pHRR	peak Heat release rate/Maximální rychlost uvolňování tepla
THR	Total heat release/Celkové uvolněné teplo
ARHE	Average Rate of Heat Emission/Průměrná hodnota rychlosti uvolňování tepla
MARHE	Maximal Average Rate of Heat Emission/Maximální průměrná hodnota rychlosti uvolňování tepla
PP	Polypropylen
TSR	Total smoke release/Množství uvolněného kouře
TOC	Total oxygen consumed/Celková spotřeba kyslíku

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – Trojúhelník hoření.....	13
Obrázek 2 – Firebrake® TGA analýza	22
Obrázek 3 – Colemanit TGA analýza.....	23
Obrázek 4 – HRR směs siliky a ATH.....	25
Obrázek 5 – Spalovací komora.....	26
Obrázek 6 – Magnifin® H-5 MV	31
Obrázek 7 – SIDISTAR® T120	32
Obrázek 8 – Firebrake® ZB	32
Obrázek 9 – Portaflame® CA 13	33
Obrázek 10 – Průběh měření (vzorek CB5MDH55)	36
Obrázek 11 – Hodnoty MARHE a pHRR směsí s obsahem MDH	39
Obrázek 12 – TSR a TOC směsí s obsahem MDH.....	40
Obrázek 13 – THR směsí s obsahem MDH.....	41
Obrázek 14 – HRR směsí s obsahem MDH s CB a ZB.....	42
Obrázek 15 – Srovnání HRR nejlepších vzorků.....	43
Obrázek 16 – HRR směsí MDH se silikou (1)	43
Obrázek 17 – HRR směsí MDH se silikou (2)	44

SEZNAM TABULEK

Obrázek 1 – Teplota jednotlivých pásem při míchání	33
Obrázek 2 – Obsah retardérů v jednotlivých směsích a jejich značení	34
Obrázek 3 – Výsledky z měření na kónickém kalorimetru	35

