

**UNIVERZITA PARDUBICE**  
**FAKULTA CHEMICKO - TECHNOLOGICKÁ**  
**ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE MAKROMOLEKULÁRNÍCH**  
**LÁTEK**

**Studium nových retardérů hoření pro interiérové nátěry**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**Autor práce:** Bc. Tomáš Verner

**Vedoucí práce:** Ing. Miroslav Večeřa, CSc.

**2020**

**UNIVERSITY OF PARDUBICE**  
**FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF**  
**MACROMOLECULAR MATERIALS**

**Study of new flame retardants for interior coatings**

MASTER'S THESIS

**Author:** Bc. Tomáš Verner

**Supervisor:** Ing. Miroslav Večeřa, CSc.

**2020**

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2019/2020

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš Verner**  
Osobní číslo: **C18468**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Technologie výroby a zpracování polymerů**  
Téma práce: **Studium nových retardérů hoření pro interiérové nátěry**  
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

### Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši na téma použití retardérů hoření pro termoplastické i reaktoplastické polymery. Prostudujte modifikaci polymerů různými druhy retardérů. Zvýšenou pozornost věnujte fosfazenům, jejich historii, jejich derivátům a jejich použití v polymerní chemii. Dále se zaměřte na použití ligninu jako retardérů hoření. Do teoretické části diplomové práce zpracujte reakční mechanismy.
2. Připravte a charakterizujte derivát hexachlorocyklotrifosfazenu. Zvolte správný derivát ligninu a rovněž jej charakterizujte. Uvedené retardéry použijte ve vypočtených koncentracích pro vybrané nátěrové systémy.
3. Jako základní laky použijte jeden vodou ředitelný systém, a tři rozpouštědlová pojiva.
4. U všech připravených nátěrových systémů proveďte hodnocení lakařskými testy.
5. Zlepšení vlastností z pohledu snížení hořlavosti vyhodnoťte zkouškami (LKČ, DTA, DSC, TG, Kónický kalorimetr).
6. Výsledky vyhodnoťte a diskutujte.
7. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 „Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu“.

Rozsah pracovní zprávy:  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Miroslav Večeřa, CSc.**  
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Konzultant diplomové práce: **Ing. Vladimír Špaček, CSc.**  
SYNPO, a.s. Pardubice

Datum zadání diplomové práce: **20. prosince 2019**  
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2020**

L.S.

---

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

---

**Ing. David Veselý, Ph.D.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2020

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše. Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích, 10. července 2020

.....

Bc. Tomáš Verner

Rád bych poděkoval panu Ing. Miroslavu Večeřovi, CSc., vedoucímu mé diplomové práce, za ochotu, odborné vedení a cenné rady, Ing. Vladimíru Špačkovi, CSc. a všem, kdo se podílel na vzniku této diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat své rodině za podporu během studia.

# ANOTACE

V teoretické části této práce jsou zpracována témata týkající se hořlavosti dřeva a polymerních materiálů. Dále je popsána možnost snížení hořlavosti látek prostřednictvím retardérů hoření, jichž existuje celá řada. Jedná se například o retardéry hoření na bázi anorganických látek, halogenů, dusíku, fosforu, nanočástic nebo přírodních látek. Větší pozornost je věnována fosfazenům. U jednotlivých retardérů hoření je popsán i jejich mechanismus působení. V experimentální části je studována změna hořlavosti a tepelných vlastností nátěrových systémů vlivem přídavku retardérů hoření na bázi *cyklo*-fosfazenů. Konkrétně se jedná o hexachloro-*cyklo*-trifosfazen a hexaallylamino-*cyklo*-trifosfazen. Dále jsou zkoumány retardační vlastnosti ligninu jakožto retardéru hoření na přírodní bázi. Pro experimenty jsou použity dvě rozpouštědlové nátěrové hmoty a jedna vodou ředitelná nátěrová hmota. Konečná část práce je věnována hodnocení nátěrových systémů lakařskými testy a metodami termické analýzy.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Retardér hoření, fosfazen, lignin, nátěr, latex

# ANNOTATION

The theoretical part of the thesis deals with the topics related to the flammability of wood and polymeric materials. There is also described as a reduction in the flammability of substances through flame retardants. As an example, there are mentioned the flame retardants based on inorganic substances, halogens, nitrogen, phosphorus, nanoparticles or natural substances in the thesis. Further attention is focused on phosphazenes. The mechanism of action of individual flame retardants is also described in the thesis. The experimental part contains the change of flammability and thermal properties of coating systems due to the addition of flame retardants based on cyclophosphazenes. Specifically, there are described hexachloro-*cyclo*-triphosphazene and hexaallylamino-*cyclo*-triphosphazene. Furthermore, retarding properties of lignin as a natural-based flame retardant are investigated. For the experiment, it is used two solvent-based paints and one water-soluble system. The final part of the thesis is devoted to the evaluation of coating systems by paint tests and methods of thermal analysis.

# KEYWORDS

Flame retardant, phosphazene, lignin, coating, latex



# OBSAH

1. Úvod.....	21
1.1 Význam retardérů hoření.....	21
1.2 Historie retardérů hoření.....	22
2. Teoretická část.....	23
2.1 Význam funkčních povrchových úprav.....	23
2.2 Hořlavost dřevěných materiálů.....	24
2.2.1 Index šíření plamene.....	26
2.3 Hořlavost polymerních nátěrových filmů.....	27
2.3.1 Fáze a zóny hoření polymerů.....	27
2.3.1.1 Fáze hoření polymerů.....	28
2.3.1.2 Zóny hoření polymerů.....	28
2.3.2 Možnosti snížení hořlavosti.....	29
2.4 Retardéry hoření, jejich členění a mechanismus působení.....	30
2.4.1 Anorganické (minerální) retardéry hoření.....	32
2.4.1.1 Retardéry hoření na bázi boru.....	33
2.4.1.2 Retardéry hoření na bázi křemíku.....	34
2.4.2 Retardéry hoření na bázi halogenů.....	35
2.4.3 Retardéry hoření na bázi dusíku.....	36
2.4.4 Retardéry hoření na bázi nanočástic.....	37
2.4.5 Retardéry hoření na přírodní bázi.....	39
2.4.5.1 Retardéry hoření na bázi nano-ligninu.....	40
2.4.5.1.1 Vlastnosti ligninu.....	40
2.4.5.1.2 Chemické složení ligninu.....	40
2.4.5.1.3 Modifikovaný lignin.....	41
2.4.5.2 Retardéry hoření na bázi kyseliny polymléčné (PLA).....	45
2.4.5.2.1 Příprava kyseliny polymléčné s obsahem fosforu.....	45
2.4.6 Retardéry hoření na bázi fosforu.....	46
2.4.6.1 Fosfazený a jejich deriváty jako retardéry hoření.....	47
2.4.6.1.1 Historie fosfazenů.....	47
2.4.6.1.2 Struktura fosfazenů.....	48
2.4.6.1.3 Syntéza hexachloro- <i>cyklo</i> -trifosfazenu (HCCTP).....	49
2.4.6.1.4 Deriváty fosfazenů.....	50

2.4.6.1.5 Mechanismus působení cyklofosfazenů .....	51
2.4.6.1.6 Využití fosfazenů.....	52
3. Experimentální část .....	53
3.1 Charakteristika použitých retardérů hoření .....	54
3.1.1 Hexachloro- <i>cyklo</i> -trifosfazen (HCCTP) .....	54
3.1.2 Hexaallylamino- <i>cyklo</i> -trifosfazen (HAACTP) .....	55
3.1.2.1 Syntéza hexaallylamino- <i>cyklo</i> -trifosfazenu .....	55
3.1.2.2 Analýza hexaallylamino- <i>cyklo</i> -trifosfazenu.....	56
3.1.3 Lignin.....	58
3.2 Nátěrové hmoty a jejich aplikace .....	59
3.2.1 Nátěrová hmota ALEXIT-FST 404-12 .....	59
3.2.1.1 Aplikace nátěrové hmoty ALEXIT-FST 404-12 .....	60
3.2.1.1.1 Nanášení barvy ALEXIT na skleněné a ocelové podložky .....	60
3.2.1.1.2 Nanášení barvy ALEXIT na silikonový plát .....	62
3.2.1.1.3 Odlévání barvy ALEXIT do silikonové formy.....	63
3.2.2 Akrylátový lak – LV CC 100.....	66
3.2.2.1 Aplikace akrylátového laku LV CC 100 .....	66
3.2.2.1.1 Nanášení laku LV CC 100 na skleněné a ocelové podložky .....	67
3.2.2.1.2 Nanášení laku LV CC 100 na silikonový plát .....	68
3.2.2.1.3 Odlévání laku LV CC 100 do silikonové formy.....	70
3.2.3 Samosíťující latex .....	72
3.2.3.1 Příprava samosíťujícího latexu.....	72
3.2.3.2 Příprava samosíťujícího latexu se zabudovaným HAACTP ve své struktuře... 74	
3.2.3.3 Aplikace samosíťujícího latexu.....	75
3.2.3.3.1 Nanášení samosíťujícího latexu na skleněné a ocelové podložky.....	76
3.2.3.3.2 Nanášení samosíťujícího latexu na silikonový plát .....	77
3.2.3.3.3 Odlévání samosíťujícího latexu do silikonové formy .....	79
3.3 Použité metody .....	81
3.3.1 Stanovení obsahu sušiny .....	81
3.3.2 Stanovení obsahu koagulátu .....	81
3.3.3 Stanovení zdánlivé viskozity podle Brookfielda .....	81
3.3.4 Stanovení pH.....	82
3.3.5 Zkouška tvrdosti nátěrů tlumením kyvadla dle Persoze .....	82

3.3.6 Stanovení povrchové tvrdosti nátěrů tužkami.....	82
3.3.7 Stanovení vzhledu nátěrových filmů .....	83
3.3.8 Stanovení tloušťky nátěrových filmů.....	83
3.3.9 Stanovení minimální filmotvorné teploty (MFT) .....	84
3.3.10 Zkouška padajícím závažím.....	84
3.3.11 Mřížková zkouška.....	84
3.3.12 Zkouška hloubením.....	85
3.3.13 Odrhová zkouška přilnavosti .....	85
3.3.14 Stanovení odolnosti nátěru vůči methylethylketonu.....	86
3.3.15 Stanovení lesku nátěru leskoměrem.....	86
3.3.16 Stanovení odolnosti vůči kapalinám – kloboučková metoda.....	86
3.3.17 Stanovení extrahovatelného podílu.....	87
3.3.18 Absorpce vody .....	88
3.3.19 Dynamická mechanická analýza (DMA).....	88
3.3.20 Stanovení hořlavosti metodou kyslíkového čísla.....	89
3.3.21 Zkouška hořlavosti pomocí duálního kónického kalorimetru .....	90
3.3.22 Termogravimetrická analýza (TGA).....	91
3.3.23 Nukleární magnetická rezonanční spektrometrie.....	91
3.3.24 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) .....	92
3.3.25 Hmotnostní spektrometrie.....	92
3.3.26 Termomechanická analýza (TMA) .....	93
3.3.27 Stanovení obsahu nespalitelných složek.....	94
4. Výsledky a diskuze.....	95
4.1 Hodnocení aplikací nátěrové hmoty ALEXIT 404-12 .....	95
4.1.1 Charakterizace nátěrů barvy ALEXIT 404-12 na podložkách .....	95
4.1.1.1 Charakterizace nátěrů barvy ALEXIT na skleněných podložkách.....	95
4.1.1.2 Charakterizace nátěrů barvy ALEXIT na ocelových podložkách.....	98
4.1.2 Analýza sloupnutých nátěrů barvy ALEXIT 404-12.....	99
4.1.3 Analýza odlitků barvy ALEXIT 404-12 .....	100
4.2 Hodnocení aplikací akrylátového laku LV CC 100.....	106
4.2.1 Charakterizace nátěrů akrylátového laku LV CC 100 na podložkách.....	106
4.2.1.1 Charakterizace nátěrů laku LV CC 100 na skleněných podložkách.....	106
4.2.1.2 Charakterizace nátěrů laku LV CC 100 na ocelových podložkách.....	108

4.2.2 Analýza sloupnutých nátěrů akrylátového laku LV CC 100 .....	109
4.2.3 Analýza odlitků akrylátového laku LV CC 100 .....	111
4.3 Hodnocení aplikací samosíťujícího latexu .....	116
4.3.1 Charakterizace nátěrů samosíťujícího latexu na podložkách.....	116
4.3.1.1 Charakterizace nátěrů samosíťujícího latexu na skleněných podložkách.....	116
4.3.1.2 Charakterizace nátěrů samosíťujícího latexu na ocelových podložkách.....	118
4.3.2 Analýza sloupnutých nátěrů samosíťujícího latexu .....	119
4.3.3 Analýza odlitků samosíťujícího latexu .....	121
5. Závěr.....	126
6. Seznam použité literatury .....	128
7. Přílohy .....	136

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<b>Obrázek 1:</b> Schéma průběhu a rozvoje požáru .....	24
<b>Obrázek 2:</b> Uhelnatění dřevěného prkna vlivem působení ohně .....	25
<b>Obrázek 3:</b> Index šíření plamene v závislosti na druhu dřeviny .....	26
<b>Obrázek 4:</b> Schéma procesu hoření polymeru .....	27
<b>Obrázek 5:</b> Schematické znázornění zón hoření .....	29
<b>Obrázek 6:</b> Obecný chemický vzorec silikonu .....	34
<b>Obrázek 7:</b> Polyhedrální oligomer silsesquioxan .....	34
<b>Obrázek 8:</b> Chemická struktura tetrabrombisfenolu A (TBBPA) .....	35
<b>Obrázek 9:</b> Chemický vzorec dekabromdifenyl etheru .....	36
<b>Obrázek 10:</b> Vzorec melamin kyanurátu .....	36
<b>Obrázek 11:</b> Kategorie nanočástic .....	38
<b>Obrázek 12:</b> Schéma uhlíkové nanotrubičky .....	38
<b>Obrázek 13:</b> Mechanismus formování bariéry jílu .....	39
<b>Obrázek 14:</b> Prekuzory ligninu: p-kumarylalkohol a koniferylalkohol .....	41
<b>Obrázek 15:</b> Schematické zobrazení ligninu ve struktuře rostlin .....	41
<b>Obrázek 16:</b> Přehled možných aplikací ligninu ve velikosti mikro a nano částic .....	42
<b>Obrázek 17:</b> Chemická modifikace ligninu .....	43
<b>Obrázek 18:</b> Vliv přípravy nano-ligninu na jeho velikost a jeho tvar .....	44
<b>Obrázek 19:</b> Chemická struktura látky P-DDS-Ph .....	45
<b>Obrázek 20:</b> Schéma syntézy kyseliny polymléčné s obsahem fosforu .....	46
<b>Obrázek 21:</b> Struktura trifenylfosfátu .....	47
<b>Obrázek 22:</b> Chemický vzorec hexachloro- <i>cyklo</i> -trifosfazenu (HCCTP) .....	48
<b>Obrázek 23:</b> Způsoby syntézy trichlorofosfazo-N-fosforyldichloridu .....	50
<b>Obrázek 24:</b> Schéma syntézy hexacyklohexylamino- <i>cyklo</i> -trifosfazenu .....	51
<b>Obrázek 25:</b> Polyfosfazeny s tvarovou pamětí .....	52
<b>Obrázek 26:</b> Lahvička s hexachloro- <i>cyklo</i> -trifosfazem .....	54
<b>Obrázek 27:</b> Zjednodušené schéma syntézy HAACTP .....	55
<b>Obrázek 28:</b> Lahvička s vyrobeným HAACTP .....	55
<b>Obrázek 29:</b> Hmotnostní spektrum HAACTP .....	56

<b>Obrázek 30:</b> <sup>31</sup> P NMR spektrum HAACTP .....	57
<b>Obrázek 31:</b> Skleněná nádoba s ligninem.....	58
<b>Obrázek 32:</b> Nátěrová hmota ALEXIT-FST 404-12 .....	59
<b>Obrázek 33:</b> Nátěry barvy ALEXIT na skleněných a ocelových podložkách.....	61
<b>Obrázek 34:</b> Nanášecí pravítko.....	62
<b>Obrázek 35:</b> Nátěr barvy ALEXIT na silikonovém plátu.....	63
<b>Obrázek 36:</b> Nátěrová hmota ALEXIT odlitá v silikonové formě .....	64
<b>Obrázek 37:</b> Silikonová forma s nátěrovou hmotou ALEXIT.....	65
<b>Obrázek 38:</b> Akrylátový lak LV CC 100 .....	66
<b>Obrázek 39:</b> Nátěry laku LV CC 100 na skleněných a ocelových podložkách.....	68
<b>Obrázek 40:</b> Nátěr laku LV CC 100 na silikonovém plátu.....	69
<b>Obrázek 41:</b> Lak LV CC 100 odlitý v silikonové formě .....	70
<b>Obrázek 42:</b> Silikonová forma a odlitky laku LV CC 100 .....	71
<b>Obrázek 43:</b> Aparatura pro emulzní polymeraci .....	73
<b>Obrázek 44:</b> Princip zabudování HAACTP do struktury latexu .....	75
<b>Obrázek 45:</b> Lahvička s připraveným latexem .....	75
<b>Obrázek 46:</b> Nátěry samosíťujícího latexu na skleněných a ocelových podložkách.....	77
<b>Obrázek 47:</b> Nátěr samosíťujícího latexu na silikonovém plátu.....	78
<b>Obrázek 48:</b> Samosíťující latex odlitý v silikonové formě.....	79
<b>Obrázek 49:</b> Silikonová forma a odlitky ze samosíťujícího latexu .....	80
<b>Obrázek 50:</b> Dynamický mechanický analyzátor DMA DX04T .....	88
<b>Obrázek 51:</b> Přístroj na měření kyslíkového čísla .....	89
<b>Obrázek 52:</b> Duální kónický kalorimetr .....	90
<b>Obrázek 53:</b> Schéma duálního kónického kalorimetru.....	90
<b>Obrázek 54:</b> Schéma TG analyzátoru .....	91
<b>Obrázek 55:</b> TG analyzátor TGA Q500.....	91
<b>Obrázek 56:</b> Schéma měřicí komory DSC analyzátoru.....	92
<b>Obrázek 57:</b> Schéma TM analyzátoru .....	93
<b>Obrázek 58:</b> TM analyzátor TMA CX04R.....	93
<b>Obrázek 59:</b> Vliv přísady retardéru hoření na změnu hodnoty T <sub>g</sub> nátěru barvy ALEXIT .....	100

<b>Obrázek 60:</b> Rychlost uvolňování tepla při spalování odlitků barvy ALEXIT v závislosti na čase .....	102
<b>Obrázek 61:</b> Závislost míry absorpce destilované vody na čase – ALEXIT 404-12.....	103
<b>Obrázek 62:</b> Vliv přídavku retardérů hoření a množství tvrdidla na hořlavost odlitku barvy ALEXIT .....	105
<b>Obrázek 63:</b> Vliv přídavku retardéru hoření na změnu hodnoty $T_g$ nátěru laku LV CC 100 .....	110
<b>Obrázek 64:</b> Rychlost uvolňování tepla při spalování odlitků laku LV CC 100 v závislosti na čase .....	112
<b>Obrázek 65:</b> Závislost míry absorpce destilované vody na čase – LV CC 100.....	114
<b>Obrázek 66:</b> Vliv přídavku retardérů hoření na hořlavost odlitku laku LV CC 100 .....	115
<b>Obrázek 67:</b> Vliv přídavku retardéru hoření na změnu hodnoty $T_g$ nátěru samosíťujícího latexu.....	120
<b>Obrázek 68:</b> Rychlost uvolňování tepla při spalování odlitků latexu v závislosti na čase ..	122
<b>Obrázek 69:</b> Závislost míry absorpce destilované vody na čase – Samosíťující latex .....	124
<b>Obrázek 70:</b> Vliv přídavku retardérů hoření na hořlavost odlitku samosíťujícího latexu ...	125

## SEZNAM TABULEK

<b>Tabulka 1:</b> Odolnost některých dřev proti vzplanutí při různých teplotách .....	25
<b>Tabulka 2:</b> Klasifikace do tříd dle indexu šíření plamene .....	26
<b>Tabulka 3:</b> Komerčně využívané retardéry hoření na bázi boru.....	33
<b>Tabulka 4:</b> Parametry nátěrů barvy ALEXIT na podložkách.....	60
<b>Tabulka 5:</b> Parametry nátěrů barvy ALEXIT na silikonovém plátu.....	62
<b>Tabulka 6:</b> Parametry odlítků nátěrové hmoty ALEXIT .....	64
<b>Tabulka 7:</b> Parametry odlítků barvy ALEXIT pro metodu LKČ .....	65
<b>Tabulka 8:</b> Parametry nátěrů laku LV CC 100 na podložkách.....	67
<b>Tabulka 9:</b> Parametry nátěrů laku LV CC 100 na silikonovém plátu.....	69
<b>Tabulka 10:</b> Parametry odlítků laku LV CC 100.....	70
<b>Tabulka 11:</b> Parametry odlítků laku LV CC 100 pro metodu LKČ .....	71
<b>Tabulka 12:</b> Složení polymeračního systému .....	74
<b>Tabulka 13:</b> Parametry nátěrů samosíťujícího latexu na podložkách.....	76
<b>Tabulka 14:</b> Parametry nátěrů samosíťujícího latexu na silikonovém plátu .....	78
<b>Tabulka 15:</b> Parametry odlítků samosíťujícího latexu.....	79
<b>Tabulka 16:</b> Parametry odlítků samosíťujícího latexu pro metodu LKČ .....	80
<b>Tabulka 17:</b> Stupnice tvrdosti tužek KOH-I-NOOR .....	83
<b>Tabulka 18:</b> Kritéria pro klasifikaci vzhledu nátěrového filmu.....	83
<b>Tabulka 19:</b> Stupně přilnavosti nátěrových filmů hodnocené mřížkovou zkouškou .....	85
<b>Tabulka 20:</b> Stupně poškození nátěrových filmů hodnocené kloboučkovou metodou .....	87
<b>Tabulka 21:</b> Charakterizace nátěrové hmoty ALEXIT 404-12 .....	95
<b>Tabulka 22:</b> Charakterizace nátěrové hmoty ALEXIT na skleněných podložkách I.....	95
<b>Tabulka 23:</b> Charakterizace nátěrové hmoty ALEXIT na skleněných podložkách II.....	96
<b>Tabulka 24:</b> Chemická odolnost nátěrů barvy ALEXIT 404-12 .....	97
<b>Tabulka 25:</b> Charakterizace nátěrové hmoty ALEXIT na ocelových podložkách I.....	98
<b>Tabulka 26:</b> Charakterizace nátěrové hmoty ALEXIT na ocelových podložkách II .....	98
<b>Tabulka 27:</b> Výsledky termogravimetrické analýzy vzorku nátěru barvy ALEXIT .....	99
<b>Tabulka 28:</b> Výsledky analýzy vzorků nátěrů barvy ALEXIT stanovené pomocí DSC, TMA a DMA .....	99



<b>Tabulka 29:</b> Výsledky měření hořlavosti odlitků barvy ALEXIT kónickým kalorimetrem I .....	101
<b>Tabulka 30:</b> Výsledky měření hořlavosti odlitků barvy ALEXIT kónickým kalorimetrem II .....	101
<b>Tabulka 31:</b> Obsah nespalitelných složek a extrahovatelný podíl odlitku barvy ALEXIT .	102
<b>Tabulka 32:</b> Vývoj absorpce destilované vody – ALEXIT 404-12 .....	103
<b>Tabulka 33:</b> Hodnoty kyslíkového čísla – ALEXIT 404-12 .....	104
<b>Tabulka 34:</b> Charakterizace akrylátového laku LV CC 100.....	106
<b>Tabulka 35:</b> Charakterizace akrylátového laku LV CC 100 na skleněných podložkách I..	106
<b>Tabulka 36:</b> Charakterizace akrylátového laku LV CC 100 na skleněných podložkách II .....	106
<b>Tabulka 37:</b> Chemická odolnost nátěrů akrylátového laku LV CC 100.....	107
<b>Tabulka 38:</b> Charakterizace akrylátového laku LV CC 100 na ocelových podložkách I....	108
<b>Tabulka 39:</b> Charakterizace akrylátového laku LV CC 100 na ocelových podložkách II ..	108
<b>Tabulka 40:</b> Výsledky termogravimetrické analýzy vzorku nátěru laku LV CC 100 .....	109
<b>Tabulka 41:</b> Výsledky analýzy vzorků nátěrů laku LV CC 100 stanovené pomocí DSC, TMA a DMA .....	110
<b>Tabulka 42:</b> Výsledky měření hořlavosti odlitků laku LV CC 100 kónickým kalorimetrem I .....	111
<b>Tabulka 43:</b> Výsledky měření hořlavosti odlitků laku LV CC 100 kónickým kalorimetrem II .....	111
<b>Tabulka 44:</b> Obsah nespalitelných složek a extrahovatelný podíl odlitku laku LV CC 100 .....	113
<b>Tabulka 45:</b> Vývoj absorpce destilované vody – LV CC 100 .....	113
<b>Tabulka 46:</b> Hodnoty kyslíkového čísla – LV CC 100.....	114
<b>Tabulka 47:</b> Charakterizace samosíťujícího latexu bez retardéru hoření a s HAACTP ve své struktuře.....	116
<b>Tabulka 48:</b> Charakterizace samosíťujícího latexu na skleněných podložkách I.....	116
<b>Tabulka 49:</b> Charakterizace samosíťujícího latexu na skleněných podložkách II.....	116
<b>Tabulka 50:</b> Chemická odolnost nátěrů samosíťujícího latexu .....	117
<b>Tabulka 51:</b> Charakterizace samosíťujícího latexu na ocelových podložkách I .....	118

<b>Tabulka 52:</b> Charakterizace samosíťujícího latexu na ocelových podložkách II .....	118
<b>Tabulka 53:</b> Výsledky termogravimetrické analýzy vzorku nátěru samosíťujícího latexu .....	119
<b>Tabulka 54:</b> Výsledky analýzy vzorků nátěrů latexu stanovené pomocí DSC, TMA a DMA .....	119
<b>Tabulka 55:</b> Výsledky měření hořlavosti odlitků samosíťujícího latexu kónickým kalorimetrem I .....	121
<b>Tabulka 56:</b> Výsledky měření hořlavosti odlitků samosíťujícího latexu kónickým kalorimetrem II .....	121
<b>Tabulka 57:</b> Obsah nespalitelných složek a extrahovatelný podíl odlitku samosíťujícího latexu .....	122
<b>Tabulka 58:</b> Vývoj absorpce destilované vody – Samosíťující latex .....	123
<b>Tabulka 59:</b> Vývoj absorpce destilované vody – Samosíťující latex s HAACTP .....	123
<b>Tabulka 60:</b> Hodnoty kyslíkového čísla – Samosíťující latex .....	125

## Seznam použitých zkratek

DBDPE	Dekabromdifenylethan
BTBPE	1,2-bis(2,4,6-tribromfenoxy)ethan
TBPH	Bis(2-ethylhexyl) tetrabromftalát
$i_s$	Index šíření plamene
POSS	Polyhedrální oligomerní silsesquioxan
TBBPA	Tetrabrombisfenol A
PBB	Polybromované bifenyly
PBDE	Polybromované difenylethery
DekaBDE	Dekabromdifenylethery
MMT	Montmorillonit
LDH	Podvojně vrstevnaté hydroxidy
APP	Polyfosforečnan amonný
PP	Polypropylen
PBS	Polybutylen sukcinát
ABS	Akrylonitrilbutadienstyren
PET	Polyethylentereftalát
PLA	Kyselina polyléčná
HDI	Hexamethylen diisokyanát
HCCTP	Hexachloro- <i>cyklo</i> -trifosfazen
HAACTP	Hexaallylamino- <i>cyklo</i> -trifosfazen
NMR	Nukleární magnetická rezonanční spektrometrie
TGA	Termogravimetrická analýza
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
TMA	Termomechanická analýza
DMA	Dynamická mechanická analýza
LKČ	Limitní kyslíkové číslo
DAAM	Diacetonakrylamid
PE	Polyethylen
ADH	Dihydrazid kyseliny adipové
MMA	Methylmethakrylát
BA	Butylakrylát
KMA	Kyselina methakrylová

MFT	Minimální filmotvorná teplota
MEK	Methylethylketon
HRR	Rychlost uvolňování tepla (Heat Release Rate)
EHC	Efektivní spalné teplo (Effective Heat of Combustion)
TOC	Celková spotřeba kyslíku (Total Oxygen Consumed)
TSR	Celkové množství uvolněného kouře (Total Smoke Release)
MARHE	Maximální průměrná rychlost uvolňování tepla (Maximum Average Rate of Heat Emission)

# 1. Úvod

## 1.1 Význam retardérů hoření

Retardér hoření nebo samozhášecí přísada je látka, která zpomaluje nebo zabraňuje hoření, tj. zlepšuje tepelnou odolnost materiálu. Její použití je na vzestupu od konce padesátých let 19. století díky objevu nových polymerních materiálů. Polymery nahradily ve velké míře tradiční materiály díky snadnému zpracování, odolnosti, pružnosti, pevnosti, a dalším vlastnostem, jako jsou odolnost vůči kyselinám a zásadám. Výrazně zvyšují kvalitu dnešního života, ale při spalování dochází k jejich rozkladu za vzniku toxických plynů. Při snaze snížit rizika požárů vyvinuli vědci látky, které snižují hořlavost, a které lze aplikovat na různé povrchy, např. plasty, polyuretany i textilie.

Nejpoužívanější skupinou byly v minulosti bromované retardanty hoření (polybromované difenylethery a bifenyly, hexabromocyklohexany a tetrabrombisfenol A). Bylo ale zjištěno, že jsou tyto látky perzistentní a akumulují se v životním prostředí. Alternativou mohou být nové bromované látky (např. DBDPE, BTBPE nebo TBPH), aditiva na bázi křemíku (např. oxid křemičitý, silikáty), boru (např. kyselina boritá) či na bázi anorganických plniv (např. hydroxid hlinitý, hořečnatý). Tyto látky jsou pravděpodobně méně toxické, ale jejich problémem je nižší efektivita.

Další slibnou alternativou jsou materiály na bázi nanočástic (např. jíly, uhlíkové nanotrubičky). Všechny nové retardanty hoření by měly být účinnými zpomalovači hoření a zároveň by měly být méně toxické jak pro člověka, tak pro životní prostředí. V současné době stále chybí ucelené informace o životním cyklu těchto látek. Rozšíření znalostí o jejich toxicitě a ekotoxicitě tak může přispět k výběru takových látek, které budou účinné a zároveň šetrnější vůči životnímu prostředí. <sup>[1]</sup>

## 1.2 Historie retardérů hoření

Historie používání retardérů hoření sahá až do období okolo roku 450 před naším letopočtem, kdy Egypťané ke snižování hořlavosti dřeva aplikovali kamenec. Římané přidávali ke kamenci ještě vinný ocet; tato směs sloužila k ochraně obléhacích věží před vzplanutím.

První oficiální patent pro tento typ sloučenin byl popsán až v roce 1735, kdy Obadiah Wyld začal používat směs kamence, boraxu a síranu železnatého pro snížení hořlavosti tkanin. Na Wyldovy studie navázal Gay-Lussac, který v roce 1821 vydal seznam nových sloučenin, které efektivně vylepšují odolnost různých materiálů proti vzplanutí. Těmito sloučeninami byly např. fosforečnan a chlorid amonný, které spolu s boraxem našly své využití při ochraně textilií v divadlech. U této kombinace byla rovněž prokázána vysoká efektivita, což je hlavním důvodem, že je dodnes ještě používána.

Velký nárůst výroby retardérů hoření nastal v 70. letech minulého století, kdy se začaly používat materiály zabraňující hoření. Jednalo se zejména o plasty používané v elektronice a v jiném spotřebním zboží, o syntetické tkaniny, záclony, polyuretanovou pěnu a jiné nové materiály, které vytěsnilly tradičně používané dřevo a kov.

V současnosti je na trhu více než 175 strukturně odlišných látek zpomalujících hoření, které lze rozdělit do čtyř hlavních skupin, a to na sloučeniny anorganické, organofosforové, organické halogenované sloučeniny a dusíkaté sloučeniny. <sup>[2]</sup>

## **2. Teoretická část**

### **2.1 Význam funkčních povrchových úprav**

Povrchové úpravy představují matrici, přes kterou se uskutečňuje kontakt mezi vnějším prostředím a dokončovaným podkladem s ochrannou funkcí.

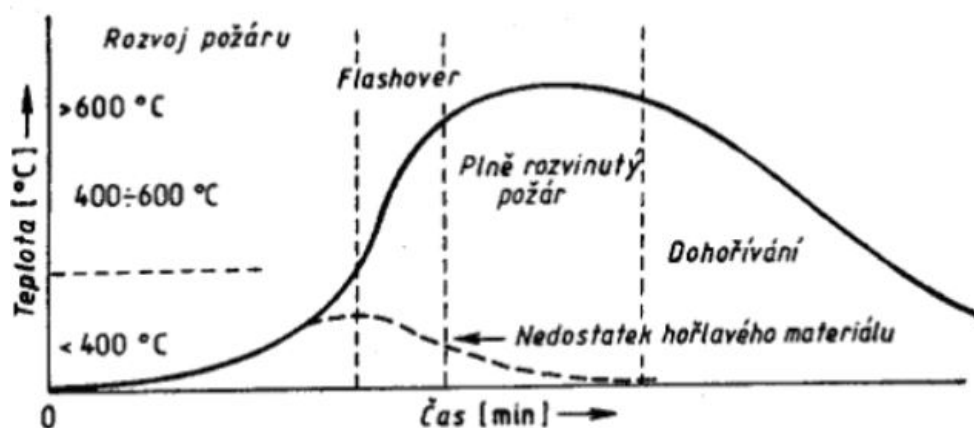
V současné době dochází k vývoji zejména funkčních povrchových úprav, které mimo splnění požadavku na ochranu podkladu mají i další přidanou funkci. Mezi jednu z nejvýznamnějších přidaných funkcí zejména při dokončování materiálů na bázi dřeva nebo masivního dřeva patří funkce zpomalující nebo vůbec potlačující hoření. Jedná se o funkci, která zvyšuje ochranu materiálů na bázi dřeva aplikovaných v dřevostavbách a v interiéru.

Požadavek na výzkum a vývoj nátěrových hmot zpomalujících hoření souvisí s významným růstem podílu staveb na bázi dřeva. Dřevo jako jeden ze základních materiálů aplikovaných v interiéru jako stavební materiál a základní materiál pro vybavení interiéru nábytkem a stavebně truhlářskými výrobky se vyznačuje významnou, avšak nevhodnou vlastností a to je snadná hořlavost organické hmoty dřeva v porovnání se stavebními materiály na bázi anorganických materiálů. Hořlavost dřeva v interiéru představuje problém, který je nutno řešit.

Proces hoření je chemická reakce, jež se skládá hned z několika fází. První fází je vůbec samotná iniciace požáru, kdy dochází k mísení kyslíku, vysoké teploty a hořlavé látky za vzniku ohně. Druhá fáze je uvolňování tepla a dochází k postupnému nárůstu teploty. V této části je možné požár uhasit a předejít tak dalšímu šíření. Pokud teplota tepelného toku přesáhne 20 kW/m<sup>2</sup> dochází k tzv. flashoveru. Během krátkého okamžiku teplota prudce stoupne na 400 - 600 °C a způsobí celkové vznícení hořlavých látek. Předposlední fází je plně rozvinutý požár, kdy je teplota ohně na maximu a drží se na konstantní hodnotě. Konečnou fází je dohořívání ohně pozvolným poklesem teploty až do úplného vyhasnutí. <sup>[3]</sup>

## 2.2 Hořlavost dřevěných materiálů

Maximální teoretická teplota při hoření dřeva je 1550 °C, ačkoli reálně se dosahuje nižších hodnot kolem 1000 až 1100 °C. Hoření lze charakterizovat pomocí několika mezních teplot. První se nazývá **bod vzplanutí**, což je nejnižší teplota dřeva, při které se zahříváním vyvine tolik plynů, že se vzduchem vytvoří takovou směs, která při přiblížení plaménku vzplane a opět zhasne. Jde o teplotu přibližně 180 až 275 °C. Dále hoření popisuje tzv. **bod hoření**, což je nejnižší teplota dřeva, při které se zahříváním vyvine tolik plynů, že se vzduchem vytvoří takovou směs, která při přiblížení plaménku vzplane a nejméně 5 sekund hoří. Jde o teplotu přibližně 260 až 290 °C. Poslední charakteristickou teplotou hoření je **bod zápalnosti**, který vyjadřuje nejnižší teplotu dřeva, při které se zahříváním vyvine tolik plynů, že se na vzduchu samovznítí a nadále hoří i po odstranění zdroje tepla. Jde o teplotu mezi 330 až 520 °C. [4]



Obrázek 1: Schéma průběhu a rozvoje požáru [5]

Ačkoliv jsou dřevěné materiály hořlavé, jejich teplota sklovitého tečení, kdy materiál měkne a snižují se jeho mechanické vlastnosti, je vyšší než u kovů. Nejnižší odolnost vůči termickému rozkladu mají hemicelulózy (170 – 240 °C), které se ve dřevě nacházejí v zastoupení asi od 25 do 40 %. Celulóza je odolnější, její rozklad je pozvolný a probíhá při teplotách 250 až 350 °C. Nejodolnější složkou tvořící dřevnou hmotu je lignin, jeho rozklad nastává mezi teplotami 300 až 400 °C.

Pro porovnání ocel měkne již při teplotě 550 °C a rychle ztrácí své mechanické vlastnosti. Ve výsledku jde o to, že tepelná vodivost dřeva je nižší a nedochází tak k rychlému



prohřátí celého objemu a měknutí konstrukce jako u kovů. V porovnání s kovy, kdy dochází k velmi rychlému prohřátí celého objemu, tak ztrácí konstrukce pevnost během chvíle. Z hlediska údajů uvedených v tabulce 1, představuje zpomalení hoření významný faktor, který může zamezit šíření plamene na dřevěném materiálu. [6,7]

Tabulka 1 představuje přibližné hodnoty a časy, za jaké různé druhy dřeva vzplanou a opět zhasnou.

**Tabulka 1:** Odolnost některých dřev proti vzplanutí při různých teplotách [6]

Teplota (°C)	Doba potřebná pro vzplanutí (min)						
	smrk	jedle	borovice	modřín	tisovec	lípa	dub
180	40,0	-	14,3	30,8	28,5	-	20,0
200	19,6	-	11,8	25,0	18,5	14,5	13,3
225	8,3	15,8	8,7	17,0	10,4	9,6	8,1
250	5,3	9,3	6,0	9,5	6,0	6,0	4,7
300	2,1	2,3	2,3	3,5	1,9	1,6	1,6
350	1,0	1,2	1,4	1,5	0,8	1,2	1,2
430	0,3	0,3	0,5	0,5	0,3	0,3	0,5

Rychlost šíření plamene dřevem závisí na více faktorech. Primárně to jsou (seřazeno sestupně od nejdůležitější): **anatomická stavba dřeva, hustota, kvalita povrchu a poměr objemu tělesa k jeho povrchu**. Sekundárními faktory jsou vlhkost dřeva a typ použitého lepidla (u aglomerovaných materiálů). Mimo zmíněné faktory sem také patří tzv. uhelnatění povrchu dřeva při hoření. Rychlost zuhelnatění dřeva je mezi 30 až 60 mm za hodinu a je spjato se ztrátou pevnosti. Uhelnatění má ale i pozitivní efekt, při hoření zpomaluje samotný postup ohně skrze dřevěný materiál, a to díky zvýšení odolnosti prostupu tepla. Jakmile se dřevěný materiál pod touto vrstvou zahřeje na teplotu potřebnou k rozkladu, začne hořet. [6,7]



**Obrázek 2:** Uhelnatění dřevěného prkna vlivem působení ohně [8]

Anatomická stavba dřeva má největší vliv na rychlost šíření plamene kvůli pórovitosti dřeva, velikosti mikro a makrokapilár, které ovlivňují přenos kyslíku do nitra dřeva a odvod plyných produktů pyrolýzy. Dále jde o procentuální podíl celulózy ve dřevě, tzn. čím nižší procento, tím hůře hoří.

Vyšší hustota potlačuje šíření plamene, protože v celém objemu dřeviny je menší množství vzduchových mezer a plamen tak má nižší přístup kyslíku. Plamen při hoření postupuje pomaleji díky většímu množství dřevní substance, které musí odhořet. Není vždy pravda, že s rostoucí hustotou klesá rychlost šíření plamene, záleží na podílu celulózy. [9]

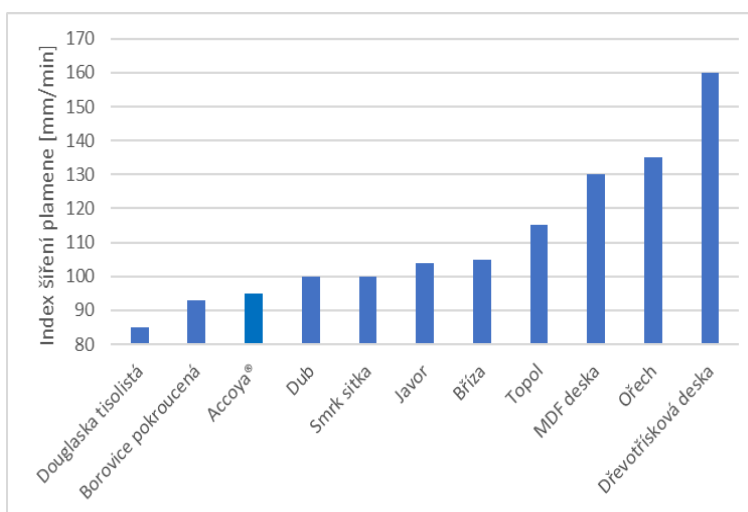
## 2.2.1 Index šíření plamene

Důležitým ukazatelem je index šíření plamene  $i_s$ . Ten charakterizuje rychlost šíření plamene v milimetrech za minutu po povrchu dřevěného nábytku. U některých staveb a prostorů s vysokou koncentrací lidí je vyžadován  $i_s = 0$ . Jednotlivé dřeviny můžeme klasifikovat do tříd podle rychlosti šíření plamene.

**Tabulka 2:** Klasifikace do tříd dle indexu šíření plamene [10]

Klasifikace šíření plamene	Index šíření plamene [mm/min]
Třída I (nebo A)	0 - 25
Třída II (nebo B)	26 - 75
Třída III (nebo C)	76 - 200

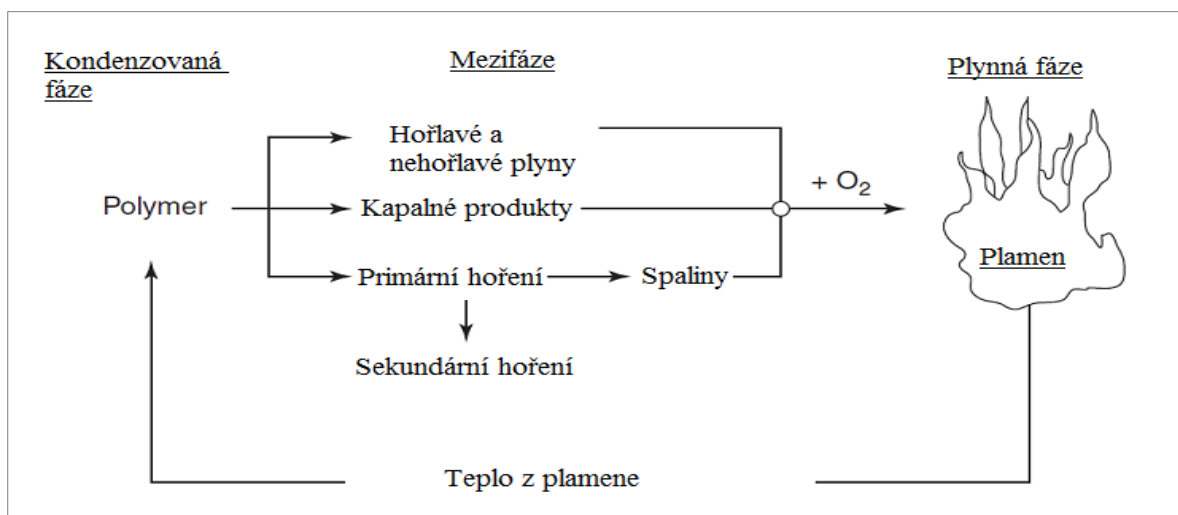
V odlišných dřevinách a materiálech na bázi dřeva se oheň šíří různými rychlostmi (viz obrázek 3 s hodnotami indexů  $i_s$ ). Můžeme vidět, že např. dřevotřísková deska má velmi vysoké hodnoty indexu šíření plamene, a tímto se řadí do kategorie „C“.



**Obrázek 3:** Index šíření plamene v závislosti na druhu dřeviny [10]

## 2.3 Hořlavost polymerních nátěrových filmů

Proces hoření polymerních materiálů je velmi komplikovaný a často probíhá v několika stupních. Lze jej rozdělit na fyzikální a chemické procesy, které probíhají v každé fázi. Tyto fáze se často označují jako plynná, mezifáze a kondenzovaná fáze.



Obrázek 4: Schéma procesu hoření polymeru <sup>[11]</sup>

K procesu hoření dochází pouze na povrchu polymeru, proto je plocha daného materiálu velmi rozhodující. Z toho vyplývá, že filmy a vlákna hoří mnohem lépe než totožné celistvé materiály <sup>[12,13,14]</sup>

### 2.3.1 Fáze a zóny hoření polymerů

Hoření tuhých (polymerních) látek je složitý stupňovitý proces zahrnující postupnou tepelnou degradaci materiálů, která je ve většině případů doprovázena také uvolňováním hořlavých plynných produktů (tzv. produktů pyrolýzy) do pásma hoření. Pokud je do pásma hoření zajištěn přísun vzdušného kyslíku, dochází při styku s pyrolýzními hořlavými produkty k autokatalytické (exotermické oxidačně-redukční) chemické reakci. <sup>[15]</sup>

### 2.3.1.1 Fáze hoření polymerů

Z časového hlediska lze hoření rozdělit na následující stádia:

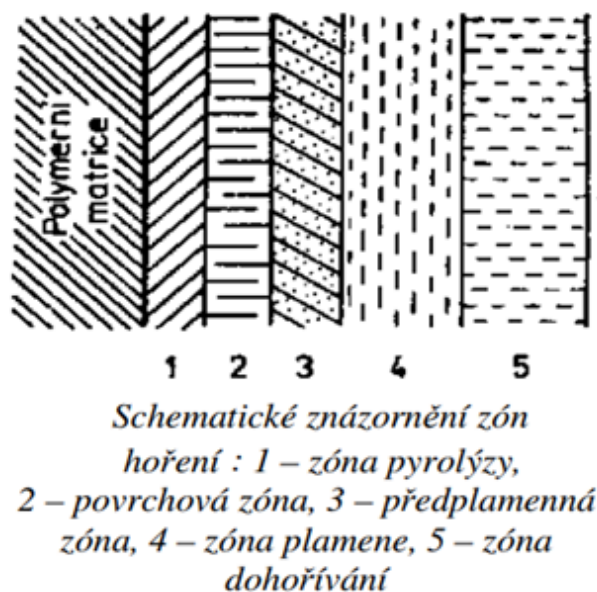
- 1) **Aktivace** – působení původce hoření - zahřívání materiálu - dochází k primárním chemickým a fyzikálním procesům (dotvrzování, odpařování vlhkosti)
- 2) **Pyrolýza** – rozklad způsobený zahříváním materiálů - dvoustupňový:
  - a) degradace původního materiálu
  - b) rozklad produktů destrukce – jsou produkovány hořlavé zplodiny a nehořlavý zbytek
- 3) **Vznícení** – je podmíněno dosažením teploty vznícení hořlavých sloučenin, vzniklých při rozkladu hmoty
- 4) **Hoření** – pokračuje pouze v případě, že je produkováno dostatečné množství tepla, dostatečná koncentrace hořlavých látek a okysličovadla
- 5) **Dohořívání** – a hasnutí nastává v okamžiku, kdy následkem velkých tepelných ztrát klesá rychlost hoření <sup>[16]</sup>

### 2.3.1.2 Zóny hoření polymerů

Hoření polymerního materiálu je možno rozdělit na procesy v kondenzované fázi a na procesy v plynné fázi, kde se rozprostírá plamen – rozlišujeme **5 zón hoření**:

- 1) **Zóna pyrolýzy** – vrstva polymerní hmoty přilehlá k povrchové úpravě - probíhá v ní pyrolýza a částečně oxidační reakce
- 2) **Povrchová zóna** – povrch kondenzované fáze - probíhá termooxidační destrukce
- 3) **Předplamenná zóna** – dochází v ní ke směšování nízkomolekulárních zplodin destrukce s ohřátým vzduchem

- 4) **Zóna plamene** – v místě dostatečné koncentrace produktů rozkladu pro vznik plamene (hlavní část tepelné energie, maximální teplota, maximální emise světla)
- 5) **Zóna dohořívání** – ukončení většiny oxidačních reakcí a mísení reakčních zplodin s chladným vzduchem <sup>[16]</sup>



**Obrázek 5:** Schematické znázornění zón hoření <sup>[17]</sup>

### 2.3.2 Možnosti snížení hořlavosti

Hořlavost polymerních materiálů či povlaků se obvykle snižuje pomocí fyzikálních i chemických mechanismů: přidáváním nehořlavých materiálů, retardérů hoření nebo inhibicí oxidačních reakcí v plynné fázi zachycováním vzniklých volných radikálů. Často se používá kombinace výše uvedených metod. Největší oblibu si však v posledních době získaly retardéry hoření neboli látky zmenšující nebo úplně zabraňující hoření. Kromě inhibice hoření musí ještě retardéry splňovat další podmínky, především by měly být minimálně toxické pro člověka i pro životní prostředí. <sup>[12]</sup>

## 2.4 Retardéry hoření, jejich členění a mechanismus působení

Retardéry hoření mohou potlačit nebo dokonce zastavit proces hoření. Retardéry hoření mohou působit chemicky nebo fyzikálně v pevné, kapalně a plynné fázi. Zasahují do jednotlivých částí hoření – od zahřívání přes rozklad a vznícení až po šíření ohně. <sup>[18]</sup>

V současnosti existuje 7 rozsáhlých kategorií retardérů hoření, které patří mezi nejčastěji používané. Jedná se o retardéry na bázi halogenů (brom, chlór), fosforu, intumescentních (zpěňujících) nátěrů, minerálů, nanokompozitů na bázi dusíku a křemíku. Rozmach těchto látek začal již ve 20. století, ale díky nově vznikajícím legislativám jsou trendem hlavně v 21. století. Prioritou použití těchto typů je bezpečnost především v interiéru. Této problematice se týká i ochrana životního prostředí, protože ve většině případů jde o anorganické látky, které nebudou v budoucnu mít již další využití. <sup>[19,20,21]</sup>

Retardéry hoření by měly být minimálně toxické a dále by měly splňovat některé požadavky a to především:

- Retardér musí být účinný v malých koncentracích a rozsah jeho použití musí být široký.
- Retardér se musí s polymerem dobře snášet a musí se v něm dobře rozpouštět či dispergovat.
- Retardér nesmí měnit vlastnosti polymeru.
- Retardér musí být ekonomicky výhodný.

V praxi se používají pro individuální polymer zpravidla různé druhy retardérů, protože žádný z retardérů nesplňuje všechny zmíněné požadavky. <sup>[21]</sup>

V České republice patří normy požární bezpečnosti staveb mezi jedny z nejkvalitnějších a nejpropracovanějších v celosvětovém měřítku. Co se nábytku týče, jde pouze o strohé informace. I do České republiky začátkem 21. století pronikla informace o škodlivosti bromových retardačních složek přidávaných do nábytku. Prozatím neexistují hygienické limity pro bromované zpomalovače hoření.

V současné době se nehořlavost všech použitých materiálů začíná prosazovat i v komerční sféře. Jedním ze způsobu ochrany a povrchové úpravy dřeva aplikovaného ve stavebních a ve výrobě nábytku je tedy aplikace povrchové úpravy zpomalující hoření. Účelem této povrchové ochrany je zamezit nebo alespoň zpomalit šíření ohně, zejména ochránit hořlavý podkladový materiál a současně redukovat množství vznikajícího kouře.

Primárními podmínkami při řešení povrchové úpravy nábytku a stavebně-truhlářských výrobků na bázi dřeva je splnění bezpečnostních a technických požadavků, mezi sekundární patří estetické a ekonomické. Splnění důležitého bezpečnostního požadavku na snížení nebo zpomalení hoření výrobků ze dřeva je použití protipožárních nátěrových hmot vyhovujícím nárokům na zdravotní nezávadnost pro použití do interiéru.

V současné době se aplikují retardéry hoření dřeva, jejichž posláním je zabránit poslední fázi hoření, a to vznícení hořlavých látek a plnému rozvinutí požáru. Retardéry zpomalují termický rozklad a hoření dřeva tímto způsobem:

- Brání v přístupu kyslíku k vnějšímu a vnitřnímu povrchu dřeva.
- Ředí hořlavé plyny nehořlavými plyny.
- Podporují zvýšenou rychlost uhelnatění povrchu.
- Vytvořením nehořlavé pěny izolují povrch od přímého zdroje tepla.
- Brání oxidaci uhlíku na oxid uhličitý, který může být zdrojem dalšího požáru. [22]

Nejčastěji se retardéry hoření dělí podle jejich účinku do dvou základních kategorií:

- I. Aditivní retardéry**, které se přidávají k polymernímu materiálu během procesu polymerace. S daným polymerem nereagují, takže jejich účinek retardace hoření je čistě fyzikální. Patří sem minerální pojiva, hydroxidy nebo organické sloučeniny.
- II. Reaktivní retardéry**, které jsou přidávány už během syntézy jako monomery nebo prekurzory polymerů, takže jsou obsaženy v řetězci daného polymeru.

Z praktického hlediska se retardéry hoření ještě dále zařazují podle složení do dalších kategorií:

### **2.4.1 Anorganické (minerální) retardéry hoření**

Minerální látky našly uplatnění jako retardéry hoření především kvůli jejich chování za vysokých teplot. Nejvíce se používají hydroxidy kovů, především hořčíku a hliníku, dále zinečnaté uhličitany, oxidy antimonu, boritan zinečnatý, cíničitan, anorganické sloučeniny fosforu a grafit. Mezi nejvýznamnější hydroxidy kovů patří hydroxid hlinitý a hydroxid hořečnatý.

#### **Hydroxid hlinitý**

Hydroxid hlinitý je zdaleka nejvíce prodáváný hydroxid, který se používá jako zpomalovač hoření. Je používán v celé řadě elastomerů, termoplastů, reaktoplastů a pryskyřic zpracovávaných při teplotách pod 200 °C. Při procesu hoření dochází k endotermické reakci (přibližná spotřeba je 1300 kJ/kg), která ochlazuje materiál, dále pak odpaření vody a oxidu uhličitého za zředění hořlavých plynů a vzniku ochranné bariéry z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mezi plamenem a polymerem. <sup>[23]</sup>

#### **Hydroxid hořečnatý**

Vzhledem k jeho vyšší tepelné stabilitě (nad 300 °C) může být použit v polymerech zpracovávaných při vyšších teplotách, včetně polypropylenu (PP) a technických termoplastů. S hydroxidem hlinitým jsou k dispozici v několika formách (rozdělení podle velikosti částic), které mohou kriticky určit jejich vhodnost jako retardéry hoření pro různé polymery. <sup>[23]</sup>

K retardačnímu účinku v jejich případě dochází fyzikální cestou. Při použití těchto retardérů dochází během hoření k uvolňování inertních plynů, které zmenšují koncentraci hořlavých plynů. Občas dochází k vytvoření keramické nebo skleněné vrstvy, která slouží jako nehořlavá bariéra na povrchu polymerního materiálu. <sup>[24,25]</sup>



### 2.4.1.1 Retardéry hoření na bázi boru

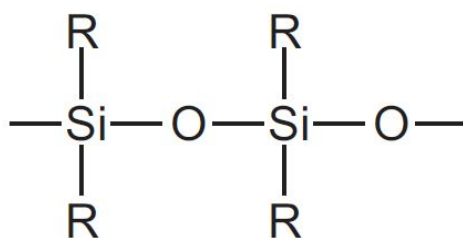
Sloučeniny boru jako je borax a kyselina boritá jsou známé retardéry hoření ve výrobcích z celulosy a v různých nátěrech. K retardaci hoření se využívá sloučenin boru od počátku roku 1980. Mezi významné sloučeniny boru patří boritan zinečnatý, pentaboritan amonný, melamin boritan, oxid boritý, bór fosfát a jiné kovové boritany. Tyto retardéry hoření mají široké spektrum aplikací (multifunkční retardéry hoření). Jejich efekt spočívá v retardaci plamene odbouráváním vody, snižováním množství kouře při hoření, tvorbou skelné vrstvy při povrchu (stabilizace materiálu). Kromě toho mají další užitečné vlastnosti jako vyrovnávání pH, inhibici koroze, konzervační schopnosti atd. [26]

**Tabulka 3:** Komerčně využívané retardéry hoření na bázi boru [26]

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

### 2.4.1.2 Retardéry hoření na bázi křemíku

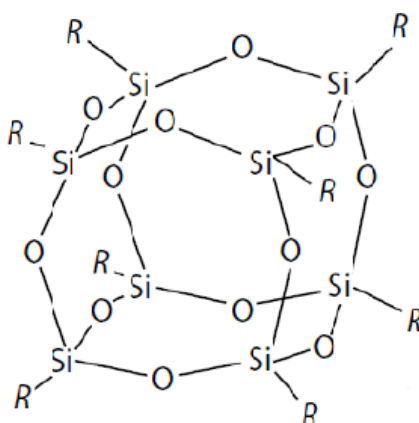
Polymerní materiály, které obsahují křemík, jsou méně hořlavé. Do této skupiny patří například silikony, které mají vynikající tepelnou stálost a odolnost proti žáru. Během tepelného rozkladu uvolňují minimální množství toxických plynů. Mohou se používat jako aditivní retardéry nebo mohou být naroubované na polymerní řetězec. [27]



Obrázek 6: Obecný chemický vzorec silikonu

### Polyhedrální oligomerní silsesquioxan

Pojem polyhedrální oligomerní silsesquioxany (POSS) odkazuje na křemíkovou strukturu s empirickým vzorcem  $\text{RSiO}_{3/2}$ , kde R je vodíkový atom nebo uhlíkatá složka, viz obrázek 7. Jedinečnost molekul POSS spočívá v tepelně stabilním křemíko-kyslíkovém skeletu a jejich flexibilním chemickém složení, kdy mohou být ke každému atomu křemíku připojeny různé organické substituenty a tím modelovat různé funkce sloučeniny. Při hoření materiálu ošetřeného POSS vzniká na povrchu vrstva amorfního křemičitanu. [28]



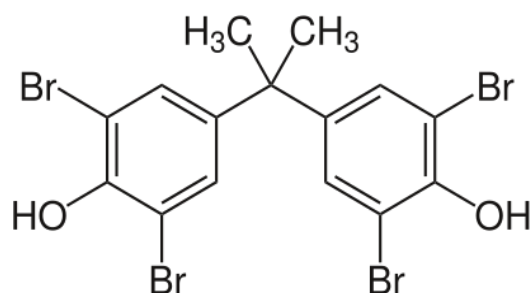
Obrázek 7: Polyhedrální oligomer silsesquioxan [28]

## 2.4.2 Retardéry hoření na bázi halogenů

V závislosti na obsaženém halogenu se mění retardační účinek těchto sloučenin. Retardéry obsahující fluor a jod se nepoužívají, protože hoření nezabraňují. Fluor je velmi silně vázán na uhlíkový atom, proto jsou jeho směsi více teplotně stabilní než většina polymerů a navíc neuvolňují halogenový radikál. Jod je velmi slabě vázán na uhlíkový atom, uvolňuje halogenovaný radikál, ještě než dojde k rozkladu polymeru, tudíž sloučeniny obsahující jod jsou méně teplotně stálé. Halogenované retardéry jsou sice levné, ale nesplňují podmínku minimální toxicity, navíc jsou biologicky neodegradovatelné. [27,29]

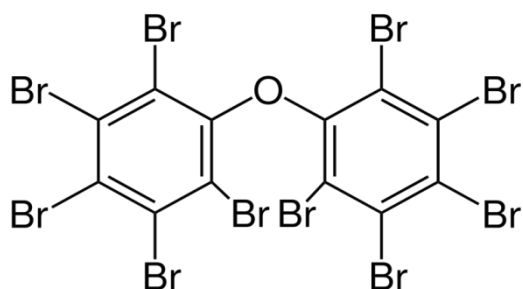
Studiem hořlavosti byla sestavena následující závislost efektivnosti halogenovodíků  $HI > HBr > HCl > HF$ . Bromované a chlorované organické sloučeniny jsou všeobecně používány, zatímco jodidy jsou tepelně nestálé při zpracování a efektivnost fluoridových sloučenin je velmi nízká. Bromované retardéry jsou dvakrát efektivnější než chlorované retardéry a alifatické halogenové sloučeniny jsou efektivnější než aromatické. 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 taková aditiva, která uvolňují halogenidy při stejné teplotě, jako je teplota, při které se rozkladem polymeru uvolňují hořlavé složky. [30,31]

Ke zmíněným retardérům patří halogenované parafiny, alifatické a aromatické sloučeniny s obsahem halogenu a polymery s obsahem halogenu. Mechanismus účinku halogenovaných retardérů spočívá ve spalovací fázi, kdy dochází k vývinu vodíku, který reaguje s radikálem příslušného halogenu za vzniku halogenovodíku, tímto procesem dochází ke zpomalení procesu hoření. Mezi nejvýznamnější retardéry s obsahem halogenu patří bromované retardéry hoření, které můžeme rozdělit na monomery (bromovaný styren), reaktivní (tetrabrombisfenol A) a aditivní přísady (polybromované difenylethery). [32]



**Obrázek 8:** Chemická struktura tetrabrombisfenolu A (TBBPA)

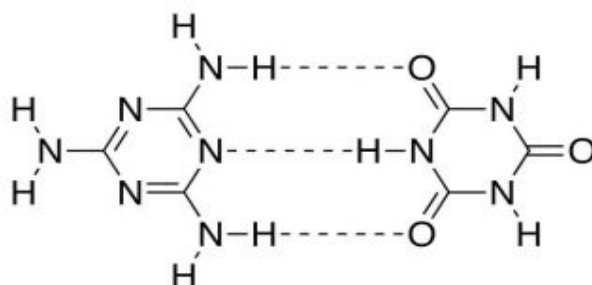
Velké změny v oblasti bromovaných retardérů hoření nastaly v souvislosti s direktivou 2002/95/EC Rady Evropské unie (označována také jako směrnice RoHS – Restriction of the use of Hazardous Substances). Tato směrnice zakazuje používání vyjmenovaných nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních. Jedná se o olovo, rtuť, kadmium, šestimocný chrom, polybromované bifenyly (PBB) a polybromované difenyletery (PBDE). Od 1. července 2008 je seznam doplněn o další z používaných bromovaných difenyletherů – dekabromdifenyletery (DekaBDE), na které byla původně vystavena výjimka. [33,34]



**Obrázek 9:** Chemický vzorec dekabromdifenyl etheru

### 2.4.3 Retardéry hoření na bázi dusíku

Mezi retardéry hoření na bázi dusíku patří soli melaninu jako je kyanurát, který nachází uplatnění jak pro termoplasty, tak pro reaktoplasty (hlavně epoxidové pryskyřice). K dalším retardérům této skupiny patří borát, polyfosfáty a pyrofosfáty melaninu. Mechanismus retardace hoření spočívá v endotermickém rozkladu za vývinu amoniaku, který ředí kyslík a hořlavé plyny. [35]



**Obrázek 10:** Vzorec melamin kyanurátu

## 2.4.4 Retardéry hoření na bázi nanočástic

Polymerní matrice, ve kterých jsou rozptýlené nanočástice (nanojíly, uhlíková nanoplňiva, křemenné nanometrické částice), vykazují lepší mechanickou i tepelnou odolnost proti ohni. V závislosti na chemické struktuře polymerního materiálu je do polymerní matrice zpravidla zabudováno malé množství nanočástic (řádově několik procent). [30,36]

Retardéry této skupiny můžeme rozdělit do 4 tříd dle prostorového rozložení:

### Nulový rozměr

Jde o nanočástice, které jsou rozptýleny v nátěru (disperze), zpravidla se jedná o oxid hlinitý, hydroxid hlinitý a nekovový oxid křemičitý. Na povrchu materiálu se hromadí oxid hlinitý a křemík a vytváří hustou keramickou bariéru. Hydroxidy kovů vytváří během tepelné degradace vodní páru, která ředí množství kyslíku a hořlavých spalin.

### Jednorozměrný prvek

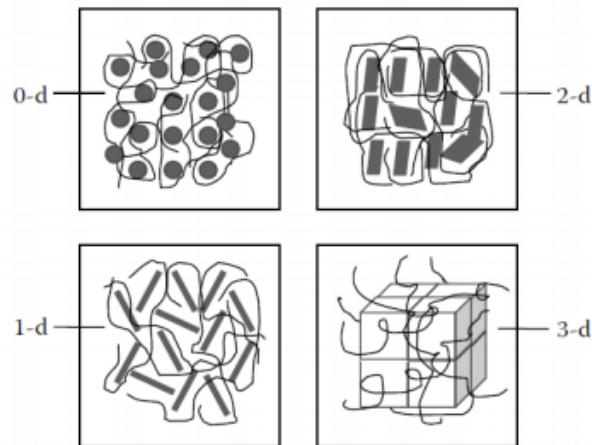
Jedná se o tvary, jako jsou nanotrubičky nebo nanovlákná. Patří sem např. nanočástice uhlíku, titanové nanotrubičky nebo uhlíková nanovlákná. Princip fungování jednorozměrných prvků je, že vytvářejí síťovou strukturu na polymerním povrchu a vzniká tak izolační bariéra.

### Dvojměrné prvky

Grafénový oxid, dvojný vrstvený hydroxid nebo jiné lamelární struktury jsou plošnými potahovými materiály, které vytvářejí ochranu podkladu.

### Trojrozměrné prvky

Mezi trojrozměrné prvky patří intumescentní (zpěňující) nátěry. Existuje také kombinace těchto nátěrů s anorganickými nanočásticemi. Nazýváme je hybridní organicko-anorganické botnavé nátěry. Díky tepelné izolaci anorganických částic a napěnění nátěru se účinek zvyšuje. Tento druh aplikace vrstvení a mísení protipožárních filmů má zkratku LbL (layer-by-layer). [37]

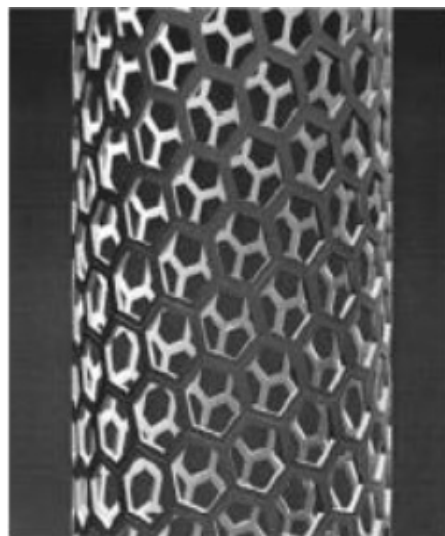


**Obrázek 11:** Kategorie nanočástic <sup>[38]</sup>

Nanomateriály lze obecně dále rozdělit na jíly a uhlíkové nanotrubičky:

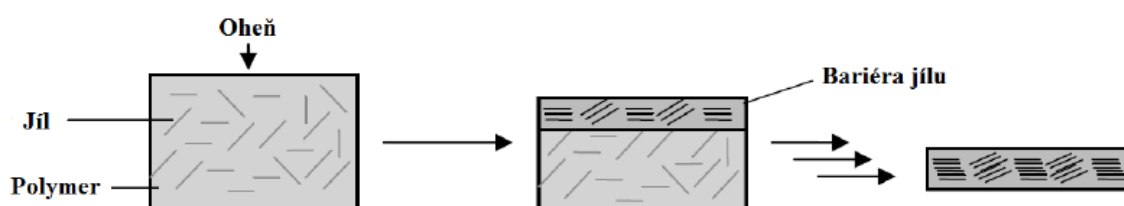
**Přírodní a syntetické jíly** jsou široce zkoumané nanoaditiva používané jako retardační činidla polymerů založené na technologii nanokompozitů, a to díky jejich unikátním vlastnostem, zejména snadné povrchové úpravě a aplikaci v polymerních matricích. Jíly mohou být povahy kationtové nebo aniontové, podle náboje na vrstvě. Mezi neznámější dva druhy jílu patří montmorillonit (MMT), přirozeně se vyskytující jíl kationtové povahy, který patří do skupiny smektitů, a LDH (vrstvené dvojité hydroxidy), jíl aniontové povahy, který se vyskytuje přirozeně ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), avšak jeho syntetická forma je v praxi více běžná.

**Uhlíkové nanotrubičky** jsou alotropy uhlíku s válcovou strukturou. Řadí se mezi fullereny. Poprvé byly objeveny v roce 1991. Na obrázku 12 je uvedena schematická ilustrace struktury uhlíkové nanotrubičky. <sup>[38]</sup>



**Obrázek 12:** Schéma uhlíkové nanotrubičky <sup>[38]</sup>

Mechanismus účinku nanoaditiv na tepelné chování matrice polymerů byl široce zkoumán, přičemž byly předloženy různé výklady, přesto ale do dnešní doby není zcela porozuměno tomuto chování. Vliv nanoaditiv na hořlavost polymerů vykazuje značné rozdíly, což je způsobeno charakterem polymeru a druhem použitého nanomateriálu. Například v případě jílu se předpokládá migrace jílovitých částic na povrch matrice polymeru během hoření. To může být vysvětleno tím, že nanočástice jílu jsou vytlačovány četnými stoupajícími bublinami produktů rozkladu souvisejícími s konvektivním prouděním taveniny zevnitř vzorku směrem k jeho povrchu, jak je znázorněno na obrázku 13. [38]



**Obrázek 13:** Mechanismus formování bariéry jílu [38]

#### 2.4.5 Retardéry hoření na přírodní bázi

Tento typ retardérů se vyznačuje nejmenším dopadem na životní prostředí. Snahou výrobců je v dnešní době prosazovat systémy snižující hořlavost využitím biopolymerů a bio surovin. Rozdíl mezi fosilními a bio palivy je druh výchozích surovin a jejich způsob zpracování. Lignin, čajový saponin, což je přírodní sacharid, který lze extrahovat ze skořápky ořechu a ve svém chemickém řetězci obsahuje deriváty triterpenu. Používá se jako nadouvadlo a zdroj uhlíku v intumescentním (zpěňujícím) systému na bázi polyfosforečnanu amonného (APP). Vysoký obsah uhlíku v saponinu podporuje tvorbu uhelnatění.

Rozsáhlou skupinou mohou být přírodní retardéry na bázi proteinů. Molekuly proteinu v mléce obsahují fosfor. Dále se v mléčné bílkovině vyskytuje nízké množství dusíku. Velkou skupinou proteinů bohatou na cystein jsou vláknité houby (plísňe). Obsahují také síru a dusík. Použitím takovýchto povlaků byl vyvolán předčasný tepelný rozklad celulózy a uvolňování kyselých látek jako je kyselina fosforečná nebo sírová. Tento mechanismus je opět založen na ředění zápalných plynů a rychlejší tvorby izolace na povrchu – uhelnatění. [35]

## **Retardéry hoření (na přírodní bázi) vytvářející pěny**

V tomto případě je v polymeru obsažena směs nadouvadec, monosacharidů nebo polysacharidů s katalyzátorem. Dojde-li ke zvýšení teploty, směs se začne rozkládat, vytvářet na povrchu materiálu pěnovou uhlíkatou vrstvu, která slouží jako ohnivzdorná bariéra a chrání materiál do doby, než dojde k její mechanické či tepelné destrukci. [30]

### **2.4.5.1 Retardéry hoření na bázi nano-ligninu**

V současné době jsou využívány retardéry hoření zejména na bázi halogenů. Avšak při reakci s ohněm dochází k vyvinutí zdraví škodlivých plynů. V kontextu výše uvedených poznatků je vývoj nových retardérů hoření cílen na vývoj retardérů bez obsahu halogenových prvků. Jedním ze směrů výzkumu a vývoje těchto retardérů představuje výzkum a vývoj retardérů na přírodní bázi.

Jednou z možností je využití modifikovaného ligninu jako retardéru hoření, který se přidává do nátěrových hmot určených k ochraně dřevěných materiálů.

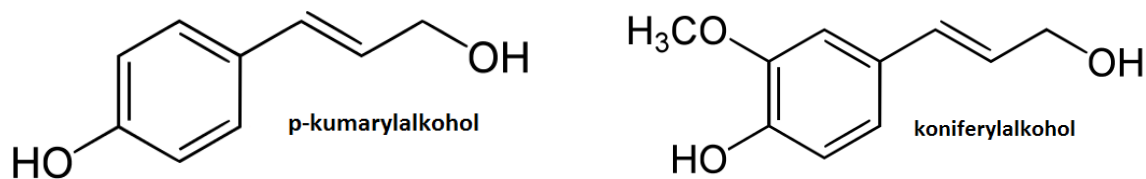
#### **2.4.5.1.1 Vlastnosti ligninu**

Lignin je důležitou stavební složkou dřeva zabezpečující dřevnatění jeho buněčných stěn. Obsah ligninu tvoří zhruba 26 až 35 procent hmotnosti dřeva a je nižší u jehličnanů než u listnatých stromů. Lignin je po celulóze druhou nejčastější organickou sloučeninou na Zemi, tvoří 25 % rostlinné biomasy. V největším množství se objevuje v sekundární buněčné stěně rostlinných buněk. Sekundární buněčnou stěnu tvoří především xylémové cévy a tracheidy. Vyskytuje se také v obilovinách, otruby obsahují kolem 8 % ligninu. [39]

#### **2.4.5.1.2 Chemické složení ligninu**

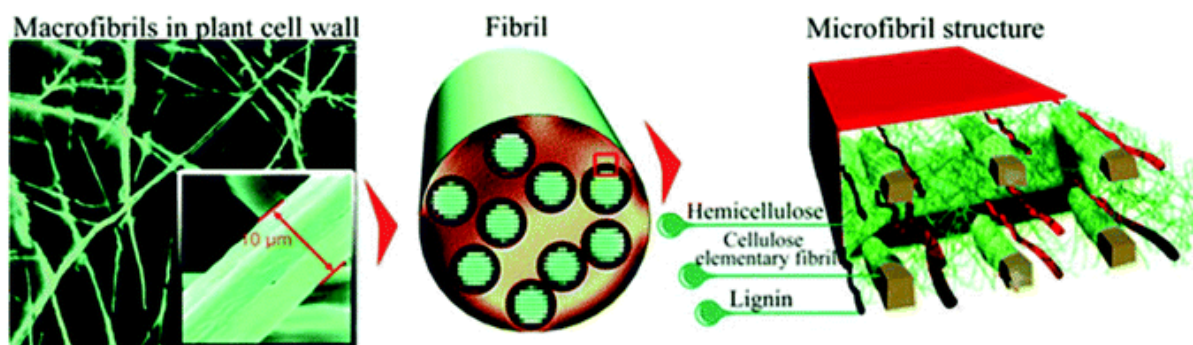
Lignin je vysokomolekulární polyfenolická amorfní látka. Základní stavební jednotkou jsou deriváty fenylypropanu (fenylypropanoidy), které označujeme jako prekurzory ligninu. Jsou to *p-kumarylalkohol*, *koniferylalkohol* a *sinapylalkohol*. Tyto prekurzory jsou vázány do trojrozměrných struktur etherovými vazbami nebo vazbami mezi dvěma uhlíky. Je kovalentně vázán na polysacharidy.





Obrázek 14: Prekursor ligninu: p-kumarylalkohol a koniferylalkohol [39]

Lignin postrádá pravidelnou strukturu a opakující se jednotky, které nacházíme u jiných přírodních polymerů jako je například celulóza. Z tohoto důvodu se na lignin pohlíží nikoliv jako na samostatnou sloučeninu, ale jako na směs fyzikálně a chemicky heterogenních látek, jejichž strukturu lze interpretovat modely. Takový model pak ilustruje typy jednotlivých složek a možné vazby mezi nimi. [39]



Obrázek 15: Schematické zobrazení ligninu ve struktuře rostlin [40]

### 2.4.5.1.3 Modifikovaný lignin

Lignin patří mezi jeden z nejvíce se vyskytujících bio-polymerů v přírodě, který může být extrahován z biomasy. Pro výrobu modifikovaného ligninu je použita močovina a kyselina ortofosforečná s obsahem fosforu (8,6 %) a dusíku (13,9 %). Tento biologicky modifikovaný průmyslový lignin zlepšuje tepelnou stabilitu a redukci plamene díky obsahu fosforu a dusíku. [40]

Současný výzkum ligninu je zaměřen na jeho vlastnosti a možnost zlepšení s cílem rozšíření jeho budoucího využití. Jeden ze směrů výzkumu budoucího využití ligninu je zaměřen na aplikaci ligninu jako pojivové báze lepidel.

Mezi vhodné vlastnosti, které předurčují použití ligninu (upraveného do formy nano-ligninu) ve směsi s nátěrovými hmotami jako retardéru hoření, patří:

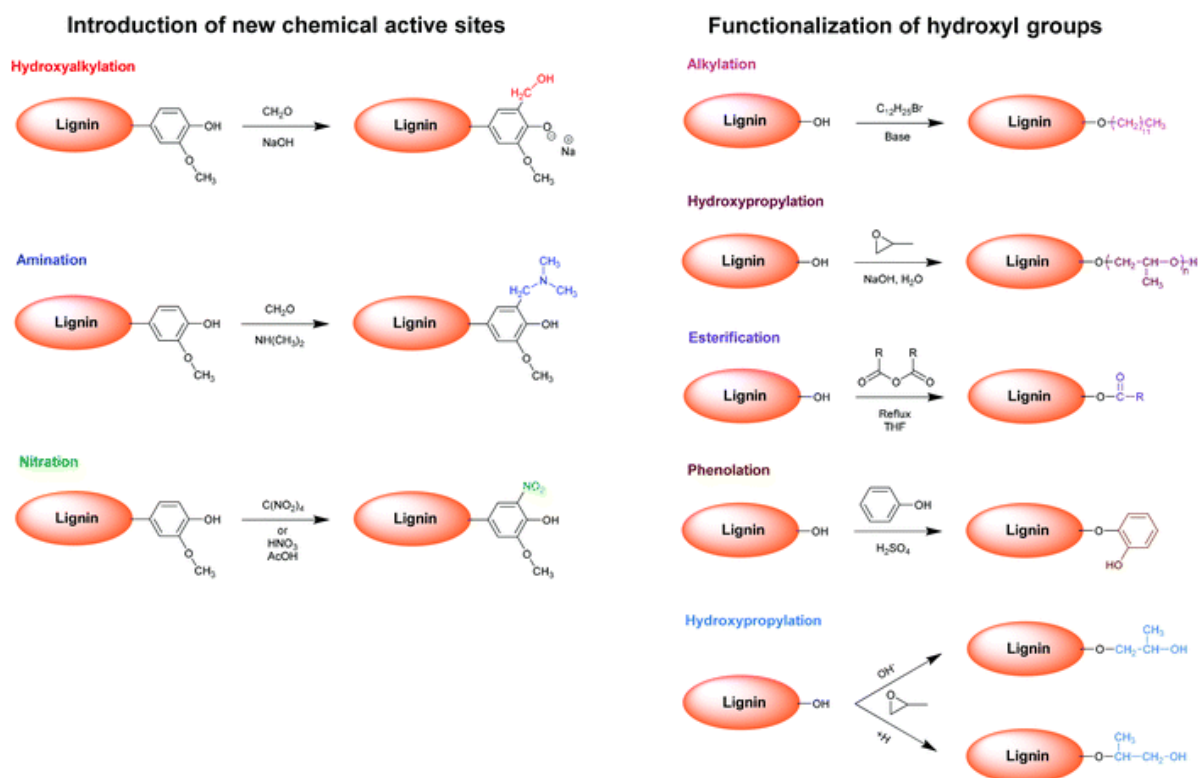
- Jeho velká schopnost udržet svůj tvar během tepelné degradace.
- Schopnost zpomalit nebo inhibovat oxidační reakce.
- Schopnost absorbovat UV záření.
- Schopnost vytvořit během hoření velké množství popela, které zpomalí hoření a následně chrání cílový materiál. Tento ochranný mechanismus spočívá ve shoření vrstvy ligninu, kdy vzniklý popel působí jako fyzikální bariéra, která snižuje teplo hmoty mezi plynnou a kondenzační vrstvou. Zvýšení efektu tohoto děje se dosahuje přidáním kyselin. [41]



**Obrázek 16:** Přehled možných aplikací ligninu ve velikosti mikro a nano částic [42]

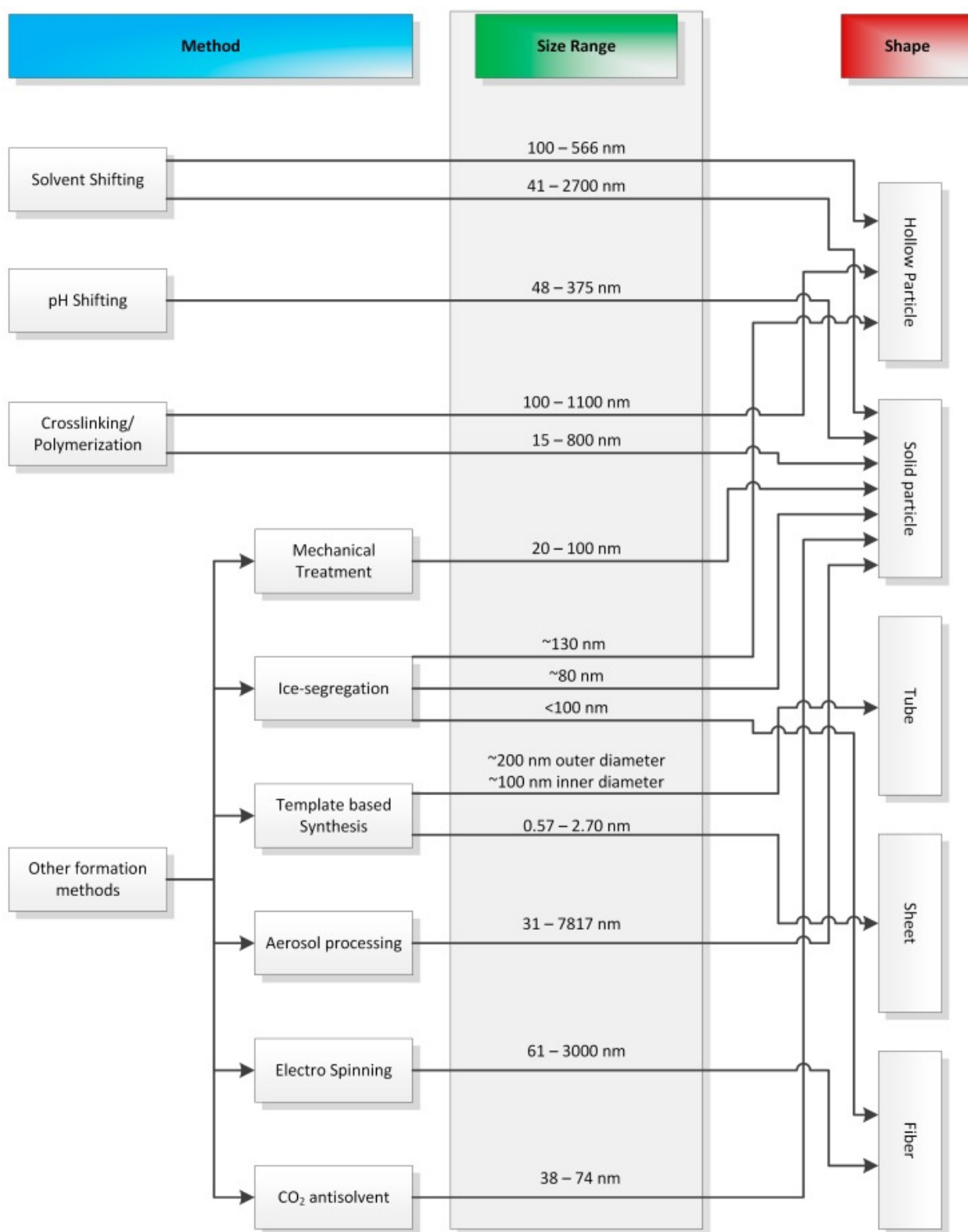
V současné době se již nano-lignin používá jako retardér hoření pro protipožární povrchovou úpravu textilií a přidává se také jako retardér hoření do plastů (PP, PBS, ABS, PET, PLA) s cílem zvýšit jejich tepelnou stabilitu.

Vliv nano-ligninu na zpomalování hoření je závislý především na způsobu přípravy ligninu.



Obrázek 17: Chemická modifikace ligninu [40]

## Vliv přípravy nano-ligninu na jeho velikost a jeho tvar



Obrázek 18: Vliv přípravy nano-ligninu na jeho velikost a jeho tvar <sup>[42]</sup>

### 2.4.5.2 Retardéry hoření na bázi kyseliny polymléčné (PLA)

Kyselina polymléčná (PLA), jedna z nejslibnějších biologických polyesterů, je používána v různých oborech (biomedicínské materiály, membrány, textilie, 3D tisk, atd.). Je to hlavně kvůli své biokompatibilitě, biologické rozložitelnosti, obnovitelnosti, vynikající zpracovatelnosti a mechanickým vlastnostem.

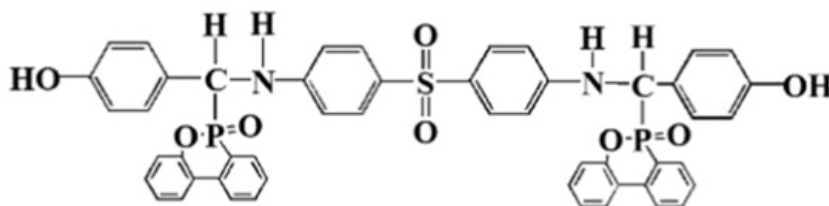
Bohužel v oblastech jako je automobilový průmysl, dekorační materiály nebo elektronika je použití kyseliny polymléčné limitováno hořlavostí, která je způsobena jejím elementárním složením a chemickou strukturou. V důsledku toho modifikace kyseliny polymléčné s cílem zpomalit hoření přitáhla pozornost akademické obce i průmyslového odvětví.

V současné době je nejběžnějším postupem k výrobě kyseliny polymléčné s retardačními vlastnostmi technologie mísení, kde dochází k zavedení různých typů retardérů hoření do čisté PLA pryskyřice, včetně organického fosforu, anorganických a intumescentních retardérů hoření. [43]

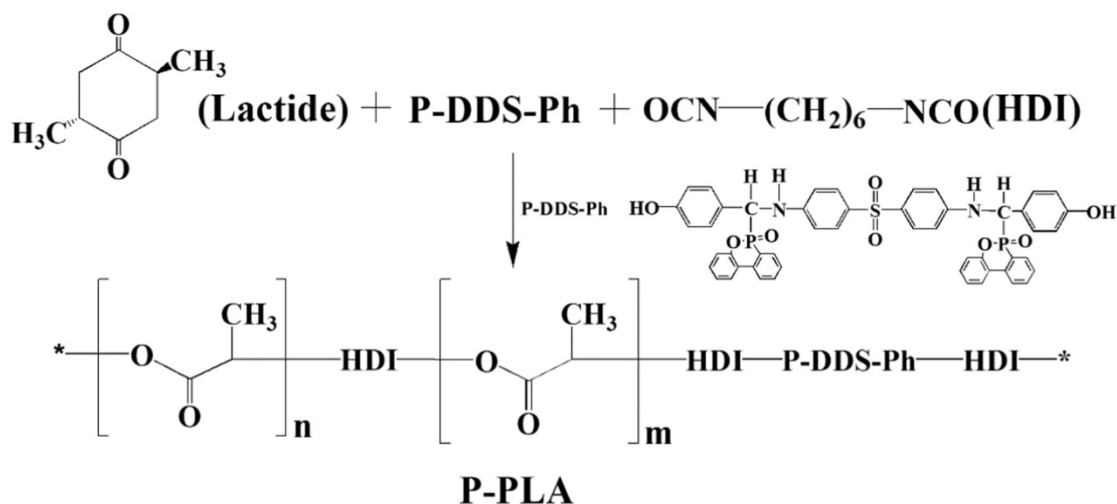
#### 2.4.5.2.1 Příprava kyseliny polymléčné s obsahem fosforu

Syntetický způsob výroby PLA s obsahem fosforu je znázorněn na obrázku 20. Jeden z možných postupů syntézy je následovný:

Do 250ml tříhrdlé baňky s kulatým dnem (vybavené magnetickým míchadlem) byly přidány 2 moly L-laktidu a 0,1 molů P-DDS-Ph (derivát diaminodifenyl sulfonu). Poté bylo do reakčního systému přidáno vypočtené množství katalyzátoru  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  a HDI (hexamethylen diisokyanát), směs byla udržována při teplotě 150 °C po dobu 8 hodin. Nakonec byl získaný polymer vyčištěn a vysušen do konstantní hmotnosti. [43]



Obrázek 19: Chemická struktura látky P-DDS-Ph [44]



**Obrázek 20:** Schéma syntézy kyseliny polylactické s obsahem fosforu <sup>[43]</sup>

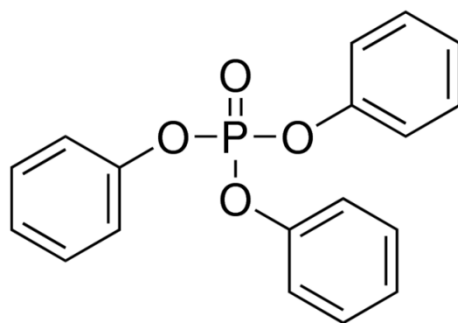
### 2.4.6 Retardéry hoření na bázi fosforu

Rozpětí fosforovaných retardérů je velice široké. Jedná se o nejčastěji používané retardéry hoření. Splňují toxikologická kritéria a biologicky jsou zcela odbouratelné. Lze je použít jako aditivní i reaktivní retardéry. Jejich nevýhodou je, že se občas vylučují na povrchu výrobku, světlem se rozkládají a snižují odolnost polymerních materiálů vůči vodě. Škála těchto retardérů je značně široká včetně fosfátů  $(RO)_3PO$ , fosfitů  $(RO)_3P$ , fosfinů  $R_3P$ , fosfinoxidů  $R_3PO$ , červeného fosforu a fosfazenů. <sup>[24,30]</sup>

Retardéry hoření na bázi fosforu nachází uplatnění jak v pevné, tak v plynné fázi procesu hoření. V plynné fázi působí hlavně retardéry s obsahem halogenu, kdy dochází k vychytávání volných radikálů, a tím dochází k omezení exotermního procesu. Opakem jsou retardéry bez obsahu halogenu, které působí v pevné fázi za vývinu popela. <sup>[36,45]</sup>

Mezi zástupce anorganických retardérů hoření na bázi fosforu patří červený fosfor nebo polyfosforečnan amonný. Mezi hlavní nevýhody červeného fosforu patří jeho přeměna na velmi toxický fosfan v důsledku přístupu vlhkosti. Tomuto problému lze zabránit enkapsulací. <sup>[27,46]</sup>

K organickým retardérům hoření na bázi fosforu patří trifenylfosfát, který vytváří ochrannou bariéru na povrchu polymerního materiálu, a difenylfosfát. [47]



**Obrázek 21:** Struktura trifenylfosfátu [48]

#### 2.4.6.1 Fosfazeny a jejich deriváty jako retardéry hoření

Za posledních 40 let byly fosfazeny široce studovány. Výzkum se zaměřoval na přípravu a charakterizaci lineárních i cyklických fosfazenů. Fosfazeny jsou jednou z nejrozsáhlejších skupin lineárních a heterocyklických sloučenin s velkou škálou průmyslových aplikací – jako retardéry hoření, v oblasti dobíjecích lithiových baterií, biomedicínských materiálů a mnoha dalších. Jsou jedněmi z nejvýznamnějších zástupců dusíkofosforečných sloučenin, v jejichž struktuře se opakuje vazba P–N. Obecný vzorec fosfazenu je  $(R_2P=N)_n$ . V jejich struktuře je obsažen anorganický hlavní řetězec tvořený atomy dusíku a fosforu a dvě boční skupiny (R), jako jsou například alkoxy-, aryloxy-, alkyl-, aryl-, amino-, halogeno- a karbonylové skupiny, které jsou připojeny ke každému atomu fosforu. Prostřednictvím bočních skupin mohou být připraveny fosfazeny přímo na míru tak, aby splňovaly různé požadavky na funkčnost celé molekuly. Navázané substituenty na atomech fosforu velice ovlivňují výsledné vlastnosti sloučeniny fosfazenu. [49]

##### 2.4.6.1.1 Historie fosfazenů

Historie fosfazenů sahá až do roku 1834, kdy nezávisle na sobě připravili J. von Liebig a F. Wöhler první cyklické sloučeniny obsahující fosfor a dusík. Cyklické sloučeniny se jim podařilo připravit reakcí chloridu fosforečného s amoniakem. [50]

Velkým přínosem chlorofosfazenové chemie byly práce Stokesovy, v nichž se zabýval hydrolytickými reakcemi, amonolýzou a termickým chováním chlorofosfazenů. [51]

Na základě svých experimentů zjistil, že amonolýzou chloridu fosforečného  $\text{PCl}_5$  vzniká řada chloro-cyklo-fosfazenů s obecným vzorcem  $(\text{NPCl}_2)_n$ , kde  $n = 3 - 7$ . Detailní studium této reakce je však spojeno až se jménem M. Becke – Goehringová. [52]

Do začátku 50. let 20. století se chemikové zabývali především syntézou nových, zejména organických derivátů fosfazenů, propracováním reakčních postupů a výkladem reakčních mechanismů. Počátkem 60. let 20. století se výzkum obrátil k substitučním reakcím základních chlorofosfazenů a možnostem přípravy jejich derivátů. [52]

V průběhu následujících let se výzkum v oblasti chemie fosfazenů soustřeďuje převážně na studium vlastností a možnosti praktického využití jednotlivých derivátů. [52]

#### 2.4.6.1.2 Struktura fosfazenů

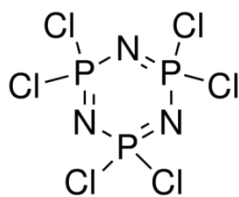
Podle typu řetězce lze fosfazený rozdělit na lineární a cyklické nebo lze rozdělit podle počtu skupin P-N v jejich struktuře:

##### Lineární:

- Monofosfazený s obecným vzorcem  $(\text{X}_3\text{P}=\text{NR})$ .
- Difosfazený s obecným vzorcem  $(\text{X}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{X}_2)$  nebo lépe pomocí rezonanční formy zápisu  $[\text{X}_3\text{P}=\text{N}-\text{PX}_3] + [\text{PX}_6]^-$ .
- Polyfosfazený, jejichž řetězce bývají složeny z 5 000 – 15 000 monomerních jednotek a jejich relativní molekulová hmotnost se pohybuje okolo 4 000 000. Strukturou jsou blízké silikonům.

##### Cyklické:

Nejvýznamnějšími zástupci jsou chloro-cyklo-fosfazený a to především hexachloro-cyklo-trifosfazen  $(\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6)$ . [36,45,46,47]

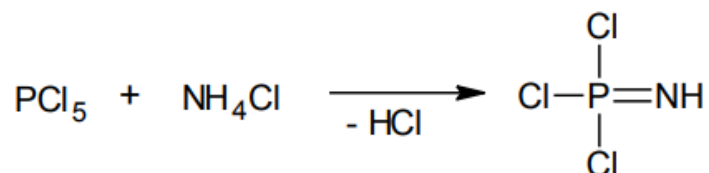


**Obrázek 22:** Chemický vzorec hexachloro-cyklo-trifosfazený (HCCTP) [53]

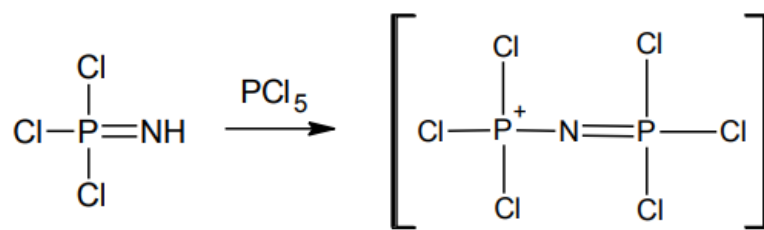


### 2.4.6.1.3 Syntéza hexachloro-cyklo-trifosfazenu (HCCTP) <sup>[47]</sup>

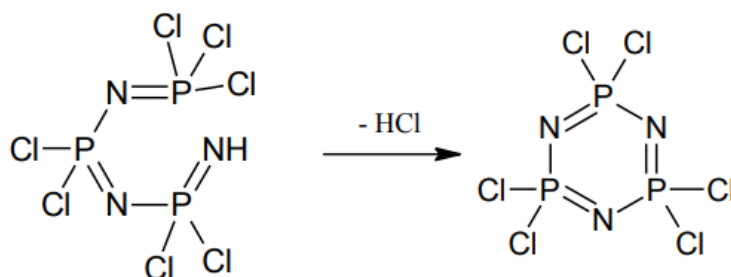
Syntéza hexachloro-cyklo-trifosfazenu začíná nejprve samotnou přípravou monofosfazenu. Ten se připravuje reakcí chloridu fosforečného ( $\text{PCl}_5$ ) s chloridem amonným ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).



Takto připravený monofosfazen je dále polymerován za vzniku lineárního fosfazenu.

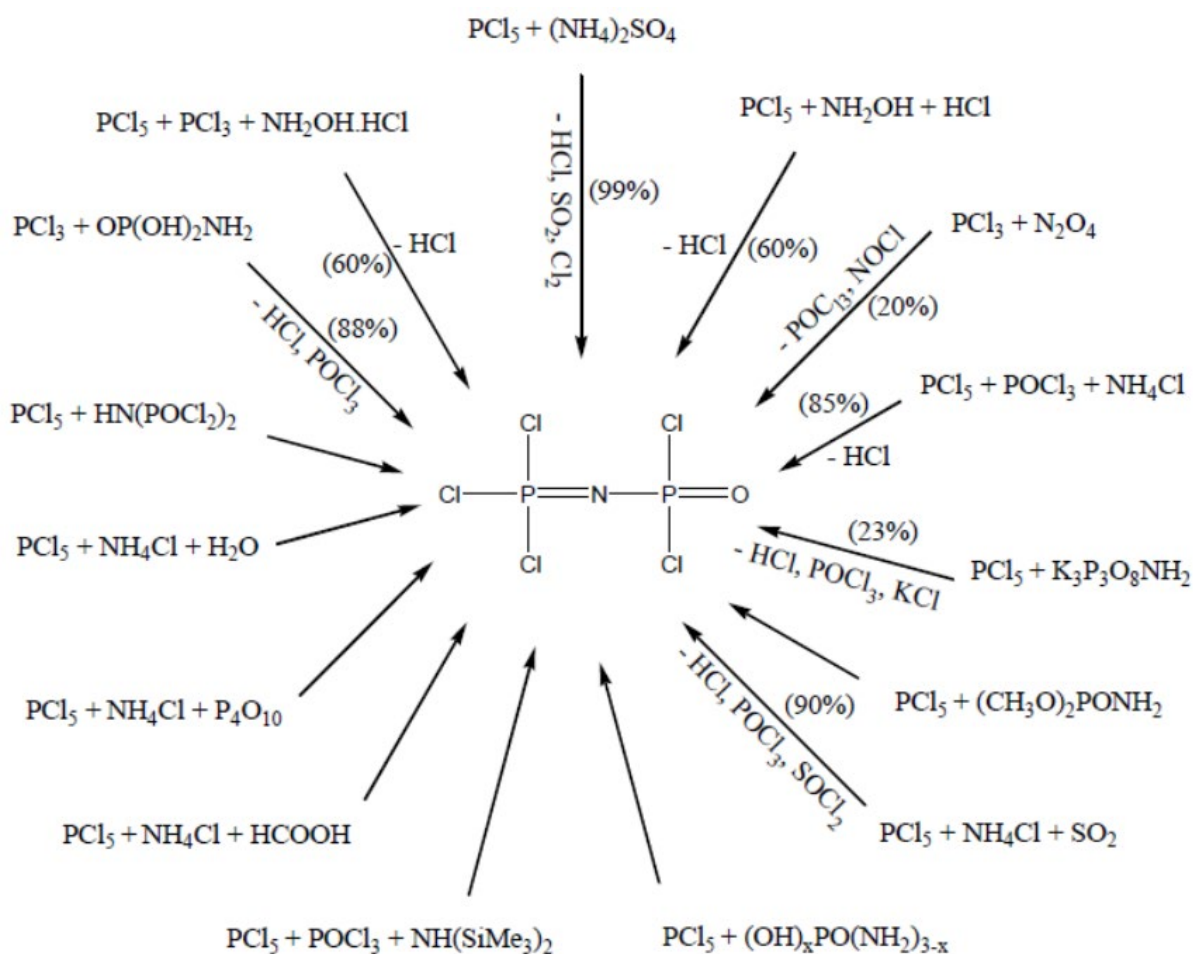


Závěrečným krokem je cyklizace lineárního fosfazenu. Výsledným produktem je cyklický chlorfosfazen.



#### 2.4.6.1.4 Deriváty fosfazenů

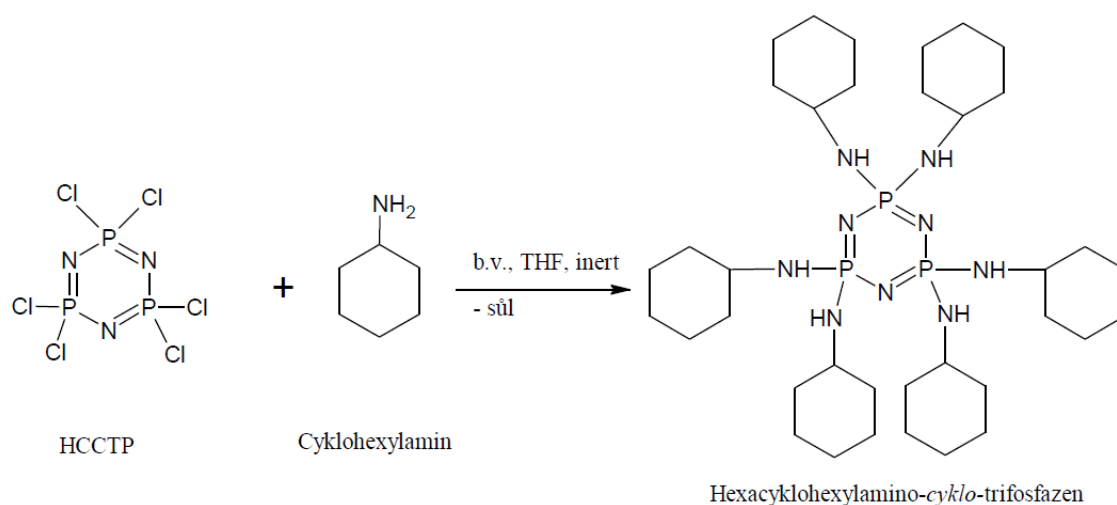
Trichlorofosfazo–N–fosforyldichlorid je jedním z nejjednodušších lineárních kyslíkatých chlorofosfazenů. Je to bílá krystalická látka, která snadno hydrolyzuje. Bylo vyvinuto a zkoumáno mnoho způsobů syntéz trichlorofosfazo–N–fosforyldichloridu, avšak nejvíce používanou metodou je v současné době reakce chloridu fosforitého, respektive chloridu fosforečného s amonnou solí. Trichlorofosfazo–N–fosforyldichlorid našel uplatnění jako přísada do olejů, mazadel, plastických hmot a benzínu. [49]



Obrázek 23: Způsoby syntézy trichlorofosfazo–N–fosforyldichloridu [49]

Vhodné deriváty hexachloro-cyklo-trifosfazenu mohou sloužit jako retardéry hoření. O většině derivátů hexachloro-cyklo-trifosfazenu se předpokládá, že jsou hygienicky nezávadné, na rozdíl od některých jiných typů.

Jedním z derivátů HCCTP využívaným jako retardér hoření je hexacyklohexylamino-cyklo-trifosfazen.



**Obrázek 24:** Schéma syntézy hexacyklohexylamino-cyklo-trifosfazenu <sup>[54]</sup>

V současnosti je věnována velká pozornost vysokomolekulárním organofosfazenům, kterých bylo syntetizováno a charakterizováno více než 700 druhů. Jedním z nejjednodušších polymerních fosfazenů je poly(dichlorofosfazen). Poly(dichlorofosfazen) je bezbarvý elastický polymer, který se často nazývá „anorganický kaučuk“. Rozpouští se v organických rozpouštědlech, například v tetrahydrofuranu, dioxanu, benzenu a dalších. Při pokojové teplotě se vyskytuje v amorfni podobě a za nízkých teplot je krystalický. Je relativně nestálý vůči hydrolyze, kdy v silně kyselém i zásaditém prostředí může hydrolyzovat na amoniak a kyselinu fosforečnou. Dobře odolává oxidačním činidlům. Do teplot 300 – 350 °C je tepelně stálý, nad touto teplotou pak probíhá jeho depolymerace. Slouží jako prekurzor pro řadu substitučních modifikací. <sup>[31,32,33]</sup>

#### 2.4.6.1.5 Mechanismus působení cyklofosfazenů

Mechanismus působení cyklofosfazenů souvisí se synergickým účinkem mezi fosforem a dusíkem, které jsou obsaženy ve struktuře fosfazenů. U polymerů s obsahem fosfazenů dochází během hoření k tepelnému rozkladu fosfazenů za vzniku fosfátů, metafosfátů a polyfosfátů, přičemž se na povrchu polymeru vytváří netěkavý ochranný film. Zároveň dochází k vývinu plynů jako je CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> a N<sub>2</sub> a k omezení přístupu kyslíku. <sup>[55-58]</sup>

Cyklotrifosfazen zároveň může produkovat fosfynylidynové radikály ( $\text{PO}\cdot$ ), které způsobují zpomalení procesu hoření polymerního materiálu. [59]

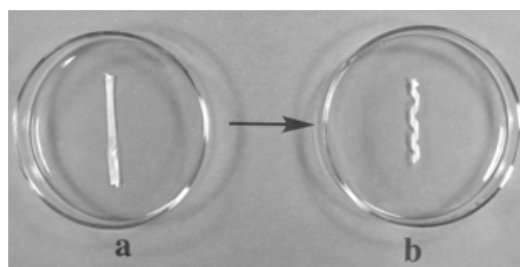
#### 2.4.6.1.6 Využití fosfazenů

Fosfazeny se pro své vlastnosti v posledních letech staly velmi oblíbenými sloučeninami a našly uplatnění v mnoha průmyslových odvětvích, zemědělství i lékařství. Jelikož ve své struktuře obsahují velké množství fosforu a dusíku, používají se fosfazeny v malé míře jako hnojiva, insekticidy, herbicidy a také jako pesticidy (především na hubení komárů, mšic, mouchy domácí a myši).

Patrně nejširší uplatnění fosfazeny našly v průmyslu. V textilním průmyslu se používají jako impregnační činidla přírodních či syntetických vláken, protože snižují jejich hořlavost a zvyšují jejich užitné vlastnosti. Používají se jako katalyzátory, aktivátory, stabilizátory a především jako retardéry hoření v polymerních sloučeninách. V mazadlech a olejích působí proti jejich stárnutí. Uplatňují se i při přípravě a výrobě lithiových baterií a akumulátorů.

V medicíně se fosfazeny využívají jako nosiče léčiv. Vhodně substituované fosfazeny mají speciální aplikace. Například fosfazeny obsahující navázaný aziridin vykazují protinádorové vlastnosti a jsou mutagenní. Některé nacházejí uplatnění jako léčiva trávicího traktu. [36,45,46]

Některé specifické bioerodovatelné (rozkládající se v organismu i bez enzymatické podpory) polyfosfazeny mají vlastnost tvarové paměti. Tyto materiály mohou být naprogramované tak, aby se při zahřátí na určitou teplotu vrátily do předem určeného tvaru. Jejich potenciální uplatnění se nachází ve výrobě materiálů, které zesilují tkáň, dále se mohou používat k výrobě stentů. [60]



**Obrázek 25:** Polyfosfazeny s tvarovou pamětí [60]

### **3. Experimentální část**

Pro snížení hořlavosti nátěrových hmot byly použity následující retardéry hoření:

- **Hexachloro-*cyklo*-trifosfazen (HCCTP)**
- **Hexaallylamino-*cyklo*-trifosfazen (HAACTP)**
- **Lignin**

Pro experimentální část diplomové práce byly použity tyto nátěrové hmoty:

Rozpouštědlové nátěrové hmoty:

- **ALEXIT- FST 404-12**
- **2K-PUR akrylátový transparentní lak – LV CC 100**

Vodou ředitelná nátěrová hmota:

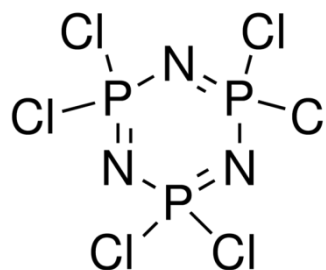
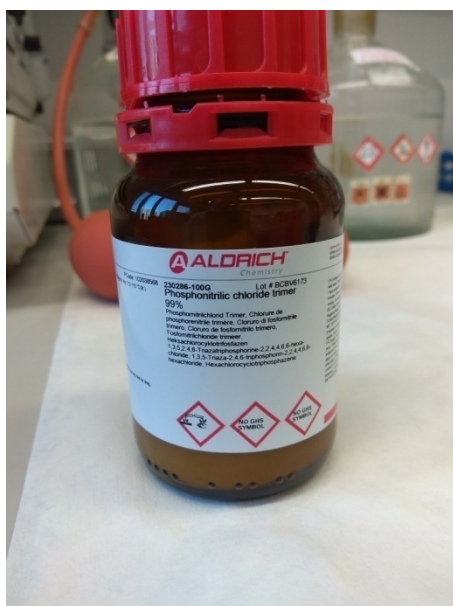
- **Samosít'ující latex**

## 3.1 Charakteristika použitých retardérů hoření

### 3.1.1 Hexachloro-cyklo-trifosfazen (HCCTP)

Jeho obliba je především díky jeho snadné dostupnosti a také tím, že slouží jako výchozí látka pro syntézy ostatních organických i anorganických substitučních derivátů fosfazenů. Atomy chloru, které jsou navázané na fosforech, se snadno substituují za jiné funkční skupiny. HCCTP je bílá krystalická látka s bodem tání 113–115 °C a s molekulovou hmotností 347,7 g/mol. Dobře se rozpouští v nepolárních nebo málo polárních rozpouštědlech. Pokud jsou ve struktuře HCCTP všechny atomy chloru nahrazeny různými substituenty, je na vzduchu relativně stálý a nepohlcuje vzdušnou vlhkost. Jsou-li však v jeho struktuře přítomné některé atomy chloru, je na vzduchu nestálý, rozkládá se a je proto nutné pracovat v inertní atmosféře. [30,47]

Použitý hexachloro-cyklo-trifosfazen byl zakoupen od společnosti Sigma-Aldrich.

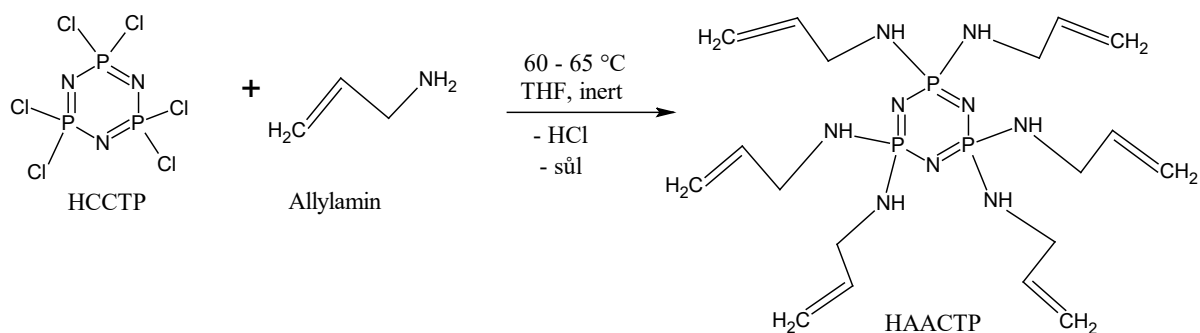


**Obrázek 26:** Lahvička s hexachloro-cyklo-trifosfazenem

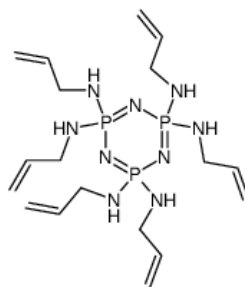
### 3.1.2 Hexaallylamino-cyklo-trifosfazen (HAACTP)

#### 3.1.2.1 Syntéza hexaallylamino-cyklo-trifosfazenu

Do Schlenkovy baňky bylo předloženo 100,67 g (0,289 mol) hexachloro-cyklo-trifosfazenu a 300 ml tetrahydrofuranu (sušený pomocí molekulových sít). Baňka byla vytemperována na teplotu 50 °C. Do baňky se dále zavedl přívod inertního plynu (argon) a chladič se sušicí trubicí. Poté bylo pozvolna dávkováno 200,35 g (3,51 mol) allylaminu. Po přikapu allylaminu následovalo zvýšení reakční teploty na 60 – 65 °C. Reakce byla ukončena po 2 dnech. Následovala filtrace vzniklé soli, která se poté promyla tetrahydrofuranem. Vlastní produkt byl vysrážen pomocí destilované vody, po izolaci produktu následovalo sušení ve vakuové sušárně při 50 °C. Výsledný produkt byl charakterizován pomocí  $^{31}\text{P}$  NMR a hmotnostní spektrometrie.



Obrázek 27: Zjednodušené schéma syntézy HAACTP

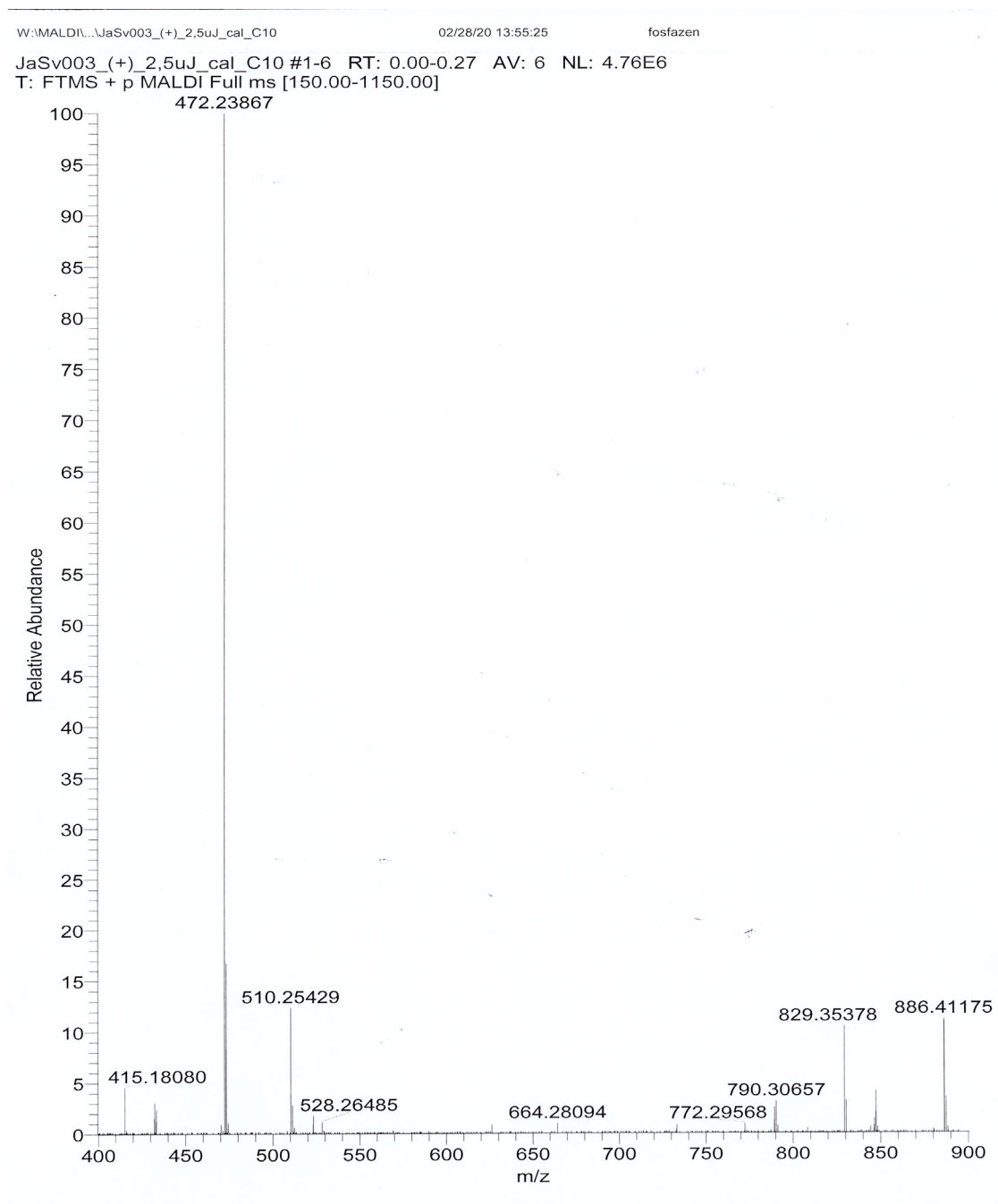


Obrázek 28: Lahvička s vyrobeným HAACTP

### 3.1.2.2 Analýza hexaallylamino-cyklo-trifosfazenu

#### Hmotnostní spektrometrie

Molární hmotnost HAACTP byla stanovena pomocí hmotnostní spektrometrie. Teoretická hodnota molární hmotnosti 471,5 g/mol je téměř identická s experimentální hodnotou 472,24 g/mol.

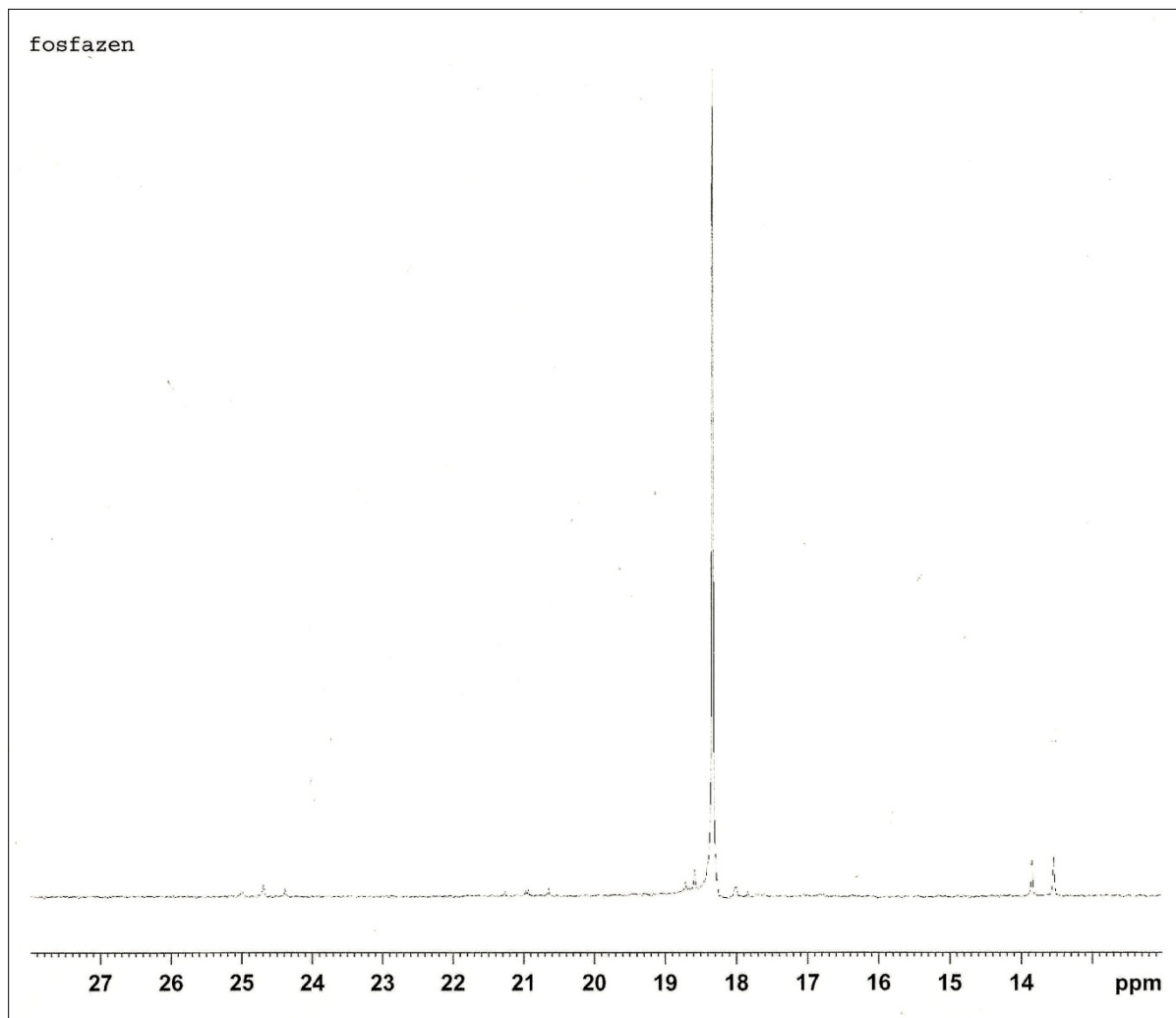


Obrázek 29: Hmotnostní spektrum HAACTP



## Nukleární magnetická rezonanční spektrometrie

Struktura HAACTP byla potvrzena pomocí  $^{31}\text{P}$  NMR, kdy je ve spektru možné sledovat pík s hodnotou  $\delta = 18,3$  ppm, který odpovídá plné substituci.

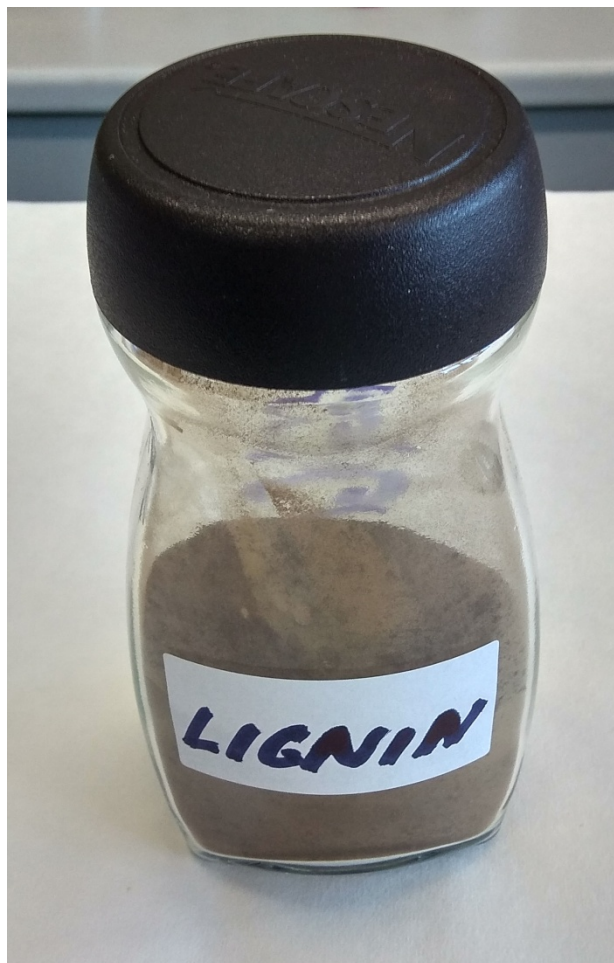


Obrázek 30:  $^{31}\text{P}$  NMR spektrum HAACTP

### 3.1.3 Lignin

Použitý lignin pocházel z Finska, kde byl extrahován z jehličnatých dřevin. Pomocí přístroje Litesizer 500 byla změřena velikost částic ligninu, která činila přibližně  $322,3 \pm 17,35$  nm.

Lignin poskytla Fakulta lesnická a dřevařská, která se nachází na Mendelově univerzitě v Brně.



**Obrázek 31:** Skleněná nádoba s ligninem

## 3.2 Nátěrové hmoty a jejich aplikace

Pro experimentální zhodnocení míry hořlavosti a tepelné stability v závislosti na přítomnosti retardérů hoření byly použity tři nátěrové hmoty: **ALEXIT-FST 404-12**, **2K-PUR akrylátový transparentní lak – LV CC 100**, **samosíťující latex**. Uvedené nátěrové hmoty byly dále hodnoceny lakařskými testy. Veškeré použité metody jsou uvedeny v kapitole 3.3.

### 3.2.1 Nátěrová hmota ALEXIT-FST 404-12

ALEXIT-FST 404-12 je dvousložková nátěrová hmota na polyuretanové bázi, která se především používá pro nátěry vysoce zatížených objektů vystavených nepříznivým povětrnostním vlivům. [61]

Nátěrový systém ALEXIT byl poskytnut společností Aircraft Industries, a.s., Kunovice.



**Obrázek 32:** Nátěrová hmota ALEXIT-FST 404-12

### 3.2.1.1 Aplikace nátěrové hmoty ALEXIT-FST 404-12

Nejprve byl stanoven obsah sušiny nátěrové hmoty ALEXIT podle vzorce uvedeném v kapitole 3.3.1. Ze třech měření byl aritmetickým průměrem vypočten obsah sušiny, který činil přibližně 62 hm.%.

V kádince se smíchala nátěrová hmota ALEXIT a příslušné množství tvrdidla. V jiné kádince byl poté v malém množství xylenu rozpuštěn příslušný fosfazen. Obsah kádinky s fosfazenem se následně přelil do kádinky se smíchanou barvou a tvrdidlem. Množství přidaného fosfazenu odpovídalo přibližně 5 % hmotnosti sušiny. Ve stejném množství se přidával i lignin, který se v kádince přímo smíchal s nátěrovou hmotou a tvrdidlem.

Pro vytvrzení nátěrové hmoty ALEXIT bylo použito tvrdidlo ALEXIT 400. Také byla sledována závislost tepelných vlastností na množství tvrdidla, které se do nátěrové hmoty přidávalo v poměrech 4:1 a 20:1 (počet hmotnostních dílů barvy : počet hmotnostních dílů tvrdidla).

#### 3.2.1.1.1 Nanášení barvy ALEXIT na skleněné a ocelové podložky

Skleněné podložky byly umyty v proudu destilované vody a následně se jejich povrch vyleštil pomocí acetonu. Ocelové podložky byly položeny do menší skleněné vany naplněné chloroformem, kde byly zbaveny nečistot. Po úpravě skleněných a ocelových podložek došlo k nanesení barvy ALEXIT na jejich povrchy. Toho se docílilo pomocí nanášecího pravítka s velikostí šterbiny 200  $\mu\text{m}$ . Nátěry se nechaly zaschnout při laboratorní teplotě a následně se podložky vložily do vakuové sušárny, kde byly ponechány několik hodin při teplotě 50 °C. V tabulce 4 jsou uvedeny parametry nanesených nátěrů.

**Tabulka 4:** Parametry nátěrů barvy ALEXIT na podložkách

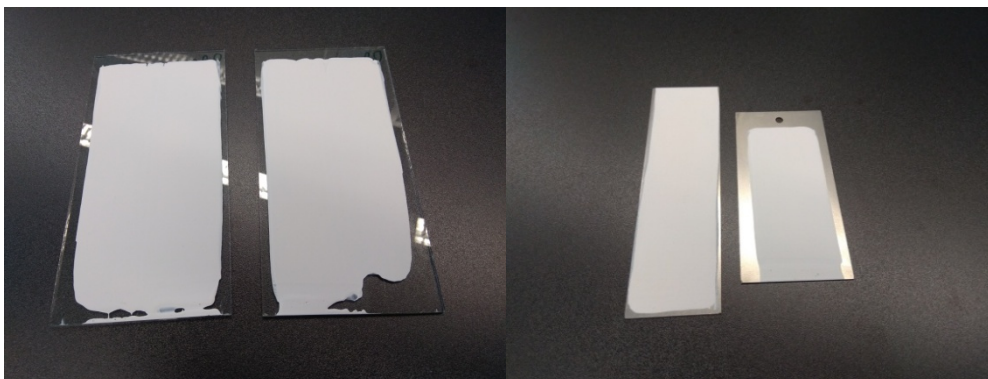
<b>Materiál podložky</b>	<b>Poměr nátěrové hmoty a tvrdidla</b>	<b>Retardér hoření</b>
sklo	4:1	–
sklo	20:1	–
sklo	20:1	HCCTP
ocel	4:1	–
ocel	20:1	–
ocel	20:1	HCCTP

Nátěry barvy ALEXIT na skleněných podložkách byly hodnoceny následujícími testy:

- Zkouška tvrdosti nátěrů tlumením kyvadla dle Persoze
- Stanovení lesku nátěru leskoměrem
- Stanovení povrchové tvrdosti nátěrů tužkami
- Mřížková zkouška
- Odtrhová zkouška přilnavosti
- Stanovení odolnosti nátěru vůči methylethylketonu
- Stanovení odolnosti vůči kapalinám – kloboučková metoda

Nátěry barvy ALEXIT na ocelových podložkách byly hodnoceny těmito testy:

- Stanovení tloušťky nátěrových filmů
- Mřížková zkouška
- Stanovení lesku nátěru leskoměrem
- Zkouška padajícím závažím
- Zkouška hloubením
- Odtrhová zkouška přilnavosti



**Obrázek 33:** Nátěry barvy ALEXIT na skleněných a ocelových podložkách

### 3.2.1.1.2 Nanášení barvy ALEXIT na silikonový plát

V kádince se smíchala nátěrová hmota ALEXIT společně s tvrdidlem a retardérem hoření. Silikonový plát se nejdříve očistil pomocí acetonu, aby se na jeho povrchu nenacházely nečistoty. Pomocí nanášecího pravítka s velikostí štěrbin 200 µm se nanasla první vrstva nátěru, která se nechala při laboratorní teplotě mírně zaschnout. Následně se silikonový plát vložil do vakuové sušárny s nastavenou teplotou 50 °C, aby vrstva nátěru řádně zaschla. Poté byl silikonový plát s nátěrem vyjmut ze sušárny a nechán zchladnout na laboratorní teplotu. Na první vrstvu nátěru se stejným postupem nanasla druhá vrstva barvy ALEXIT. Silikonový plát se opět vložil do sušárny k rychlejšímu zaschnutí vrstvy barvy. Poté byl silikonový plát vyjmut ze sušárny a nechán zchladnout na laboratorní teplotu. Posléze se tím samým způsobem nanasla třetí vrstva barvy ALEXIT. Nátěr se nechal několik dní zasychat při laboratorní teplotě a poté se ze silikonového plátu ručně sloupł. Následně se nátěr pomocí nůžek nastříhal na menší části, které byly podrobeny analýze.



Obrázek 34: Nanášecí pravítko

Byly vytvořeny další nátěry (s retardéry hoření i bez nich), jejichž parametry jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5: Parametry nátěrů barvy ALEXIT na silikonovém plátu

Počet vrstev nátěru	Poměr nátěrové hmoty a tvrdidla	Retardér hoření
3	4:1	–
3	4:1	HCCTP
3	4:1	HAACTP
3	4:1	Lignin

Nátěry vytvořené na silikonovém plátu byly hodnoceny těmito metodami:

- Termogravimetrická analýza (TGA)
- Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)
- Termomechanická analýza (TMA)
- Dynamická mechanická analýza (DMA)



**Obrázek 35:** Nátěr barvy ALEXIT na silikonovém plátu

### **3.2.1.1.3 Odlévání barvy ALEXIT do silikonové formy**

Do kádinky se nalila nátěrová hmota ALEXIT a přidalo se náležité množství tvrdidla. Barva s tvrdidlem se pomocí skleněné tyčinky promíchaly. Do kádinky se směs se poté podle potřeby přimíchala lignin nebo příslušný fosfazen, který se v jiné kádince nechal předem rozpustit v xylenu. Směs v kádince se poté odlila do silikonové formy, kde se nechala několik dní zaschnout při laboratorní teplotě. Vysušený odlitek se poté vyjmul z formy a byl podroben analýze. Tímto způsobem byly vytvořeny i další odlitky, jejichž parametry jsou uvedeny v tabulce 6.

**Tabulka 6:** Parametry odlitků nátěrové hmoty ALEXIT

Poměr nátěrové hmoty a tvrdidla	Retardér hoření
4:1	–
4:1	HCCTP
4:1	HAACTP
4:1	Lignin

Vysušené odlitky (nebo jejich zlomky) byly hodnoceny těmito metodami:

- Zkouška hořlavosti pomocí duálního kónického kalorimetru
- Stanovení obsahu nespalitelných složek
- Stanovení extrahovatelného podílu
- Absorpce vody



**Obrázek 36:** Nátěrová hmota ALEXIT odlitá v silikonové formě

Podobným způsobem se vytvořily odlitky, které byly analyzovány metodou kyslíkového čísla.

V kádince se smíchala nátěrová hmota s příslušným množstvím tvrdidla a retardérem hoření. Obsah kádinky se řádně promíchal skleněnou tyčinkou. Směs se poté pomocí plastové



pipety přenesla do silikonové formy (obrázek 37), ve které bylo možné vytvořit deset stejných odlitků, jejichž rozměry byly: délka 150 mm, šířka 10 mm, tloušťka 4 mm. Pro stanovení hořlavosti metodou kyslíkového čísla byly připraveny i další odlitky, jejichž parametry jsou uvedeny v tabulce 7.

**Tabulka 7:** Parametry odlitků barvy ALEXIT pro metodu LKČ

Poměr nátěrové hmoty a tvrdidla	Retardér hoření
4:1	–
4:1	HCCTP
4:1	HAACTP
4:1	Lignin
20:1	–
20:1	HCCTP
20:1	HAACTP
20:1	Lignin

Vysušené odlitky byly hodnoceny touto metodou:

- Stanovení limitního kyslíkového čísla (LKČ)



**Obrázek 37:** Silikonová forma s nátěrovou hmotou ALEXIT

### 3.2.2 Akrylátový lak – LV CC 100

LV CC 100 je dvousložkový akrylátový lak, který nachází uplatnění v průmyslové oblasti. Nátěry tohoto laku poskytují pružné a elastické vrstvy, které jsou vysoce odolné vůči povětrnosti a UV stabilní. [62]

Lak LV CC 100 byl poskytnut společností SYNPO, a.s., Pardubice.



Obrázek 38: Akrylátový lak LV CC 100

#### 3.2.2.1 Aplikace akrylátového laku LV CC 100

Nejprve byl stanoven obsah sušiny nátěrové hmoty LV CC 100 podle vzorce, který je uveden v kapitole 3.3.1. Ze třech měření byl aritmetickým průměrem vypočten obsah sušiny, který činil přibližně 55 hm.%.

V kádince se smíchal akrylátový lak LV CC 100 a příslušné množství tvrdidla. V jiné kádince byl poté v malém množství xylenu rozpuštěn příslušný fosfazen. Obsah kádinky s fosfazenem se následně přelil do kádinky se smíchaným lakem a tvrdidlem. Množství přidaného fosfazenu odpovídalo přibližně 5 % hmotnosti sušiny. Ve stejném množství se přidával i lignin, který se v kádince přímo smíchal s lakem a tvrdidlem.

K vytvrzení akrylátového laku se použilo tvrdidlo LV BU 45 N. Pro veškeré aplikace bylo použito množství nátěrové hmoty LV CC 100 a tvrdidla v poměru 3:1.

### 3.2.2.1.1 Nanášení laku LV CC 100 na skleněné a ocelové podložky

Skleněné podložky byly umyty v proudu destilované vody a následně se jejich povrch vyleštil pomocí acetonu. Ocelové podložky byly položeny do menší skleněné vany naplněné chloroformem, kde byly zbaveny nečistot. Po úpravě skleněných a ocelových podložek došlo k nanesení laku LV CC 100 na jejich povrchy. Toho bylo docíleno za pomoci nanášecího pravítka s velikostí štěrbin 200 µm. Nátěry se nechaly zaschnout při laboratorní teplotě a následně se podložky vložily do vakuové sušárny, kde byly ponechány několik hodin při teplotě 50 °C. V tabulce 8 jsou uvedeny parametry nanesených nátěrů.

**Tabulka 8:** Parametry nátěrů laku LV CC 100 na podložkách

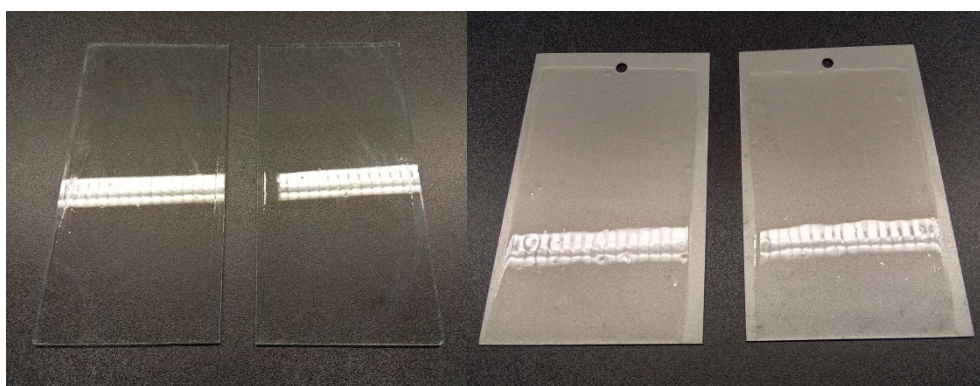
<b>Materiál podložky</b>	<b>Poměr laku a tvrdidla</b>	<b>Retardér hoření</b>
sklo	3:1	–
sklo	3:1	HCCTP
ocel	3:1	–
ocel	3:1	HCCTP

Nátěry laku LV CC 100 na skleněných podložkách byly hodnoceny následujícími testy:

- Stanovení vzhledu nátěrových filmů
- Zkouška tvrdosti nátěrů tlumením kyvadla dle Persoze
- Stanovení lesku nátěru leskoměrem
- Stanovení povrchové tvrdosti nátěrů tužkami
- Mřížková zkouška
- Odtrhová zkouška přilnavosti
- Stanovení odolnosti nátěru vůči methylethylketonu
- Stanovení odolnosti vůči kapalinám – kloboučková metoda

Nátěry laku LV CC 100 na ocelových podložkách byly hodnoceny těmito testy:

- Stanovení tloušťky nátěrových filmů
- Mřížková zkouška
- Stanovení lesku nátěru leskoměrem
- Zkouška padajícím závažím
- Zkouška hloubením
- Odtrhová zkouška přilnavosti



**Obrázek 39:** Nátěry laku LV CC 100 na skleněných a ocelových podložkách

### 3.2.2.1.2 Nanášení laku LV CC 100 na silikonový plát

V kádince se smíchal lak LV CC 100 společně s tvrdidlem a retardérem hoření. Silikonový plát byl pomocí acetonu zbaven veškerých nečistot. Pomocí nanášecího pravítka s velikostí štěrbiny 200  $\mu\text{m}$  se nanasla první vrstva nátěru, která se nechala při laboratorní teplotě mírně zaschnout. Následně se silikonový plát vložil do vakuové sušárny s nastavenou teplotou 50  $^{\circ}\text{C}$ , aby vrstva nátěru řádně zaschla. Poté byl silikonový plát s nátěrem vyjmut ze sušárny a nechán zchladnout na laboratorní teplotu. Na první vrstvu nátěru se stejným postupem nanasla druhá vrstva laku LV CC 100. Silikonový plát se opět vložil do vakuové sušárny k rychlejšímu zaschnutí vrstvy laku. Poté byl silikonový plát vyjmut ze sušárny a nechán zchladnout na laboratorní teplotu. Posléze se tím samým způsobem nanasla třetí vrstva laku LV CC 100. Nátěr se nechal několik dní zasychat při laboratorní teplotě a poté se ze silikonového plátu ručně sloupil. Následně se nátěr pomocí nůžek nastříhal na menší části, které byly podrobeny analýze.

Byly vytvořeny další nátěry (s retardéry hoření i bez nich), jejichž parametry jsou uvedeny v tabulce 9.

**Tabulka 9:** Parametry nátěrů laku LV CC 100 na silikonovém plátu

Počet vrstev nátěru	Poměr laku a tvrdidla	Retardér hoření
3	3:1	–
3	3:1	HCCTP
3	3:1	HAACTP
3	3:1	Lignin

Nátěry vytvořené na silikonovém plátu byly hodnoceny těmito metodami:

- Termogravimetrická analýza
- Diferenciální skenovací kalorimetrie
- Termomechanická analýza
- Dynamická mechanická analýza



**Obrázek 40:** Nátěr laku LV CC 100 na silikonovém plátu

### 3.2.2.1.3 Odlévání laku LV CC 100 do silikonové formy

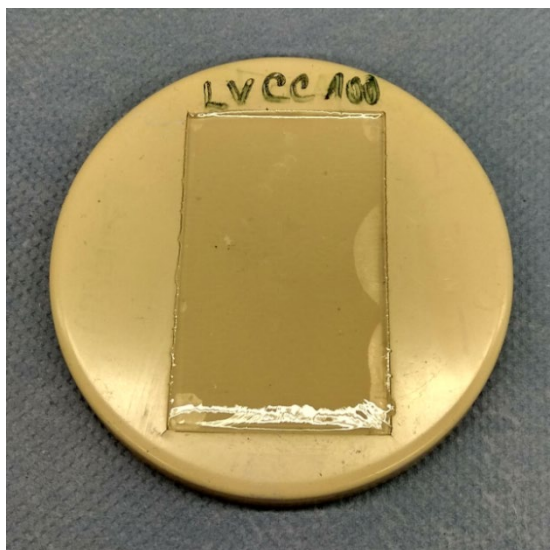
Do kádinky se nalil akrylátový lak LV CC 100 a přidalo se náležité množství tvrdidla. Lak s tvrdidlem se pomocí skleněné tyčinky promíchaly. Do kádinky se směs se poté podle potřeby přimíchal lignin nebo příslušný fosfazen, který se v jiné kádince nechal předem rozpustit v xylenu. Směs v kádince se poté odlila do silikonové formy, kde se nechala několik dní zaschnout při laboratorní teplotě. Vysušený odlitek se poté vyjmul z formy a byl podroben analýze. Tímto způsobem byly vytvořeny i další odlitky, jejichž parametry jsou uvedeny v tabulce 10.

**Tabulka 10:** Parametry odlitků laku LV CC 100

Poměr laku a tvrdidla	Retardér hoření
3:1	–
3:1	HCCTP
3:1	HAACTP
3:1	Lignin

Vysušené odlitky (nebo jejich zlomky) byly hodnoceny těmito metodami:

- Zkouška hořlavosti pomocí duálního kónického kalorimetru
- Stanovení obsahu nespalitelných složek
- Stanovení extrahovatelného podílu
- Absorpce vody



**Obrázek 41:** Lak LV CC 100 odlitý v silikonové formě

Podobným způsobem se vytvořily odlitky, které byly analyzovány metodou kyslíkového čísla.

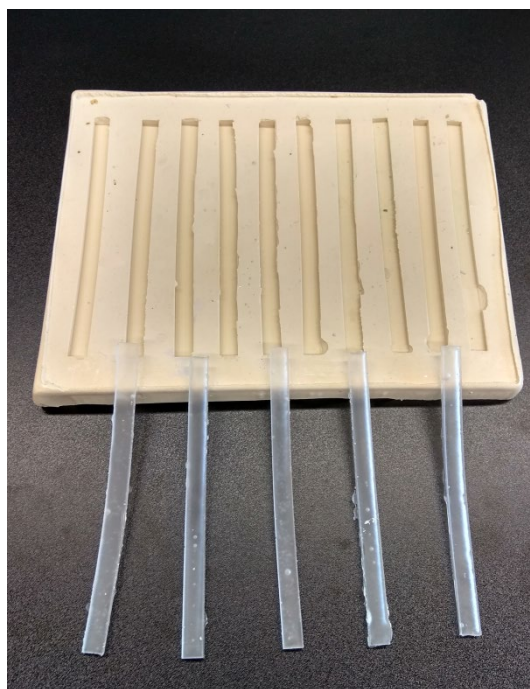
V kádince se smíchal lak LV CC 100 s příslušným množstvím tvrdidla a retardérem hoření. Obsah kádinky se řádně promíchal skleněnou tyčinkou. Směs se poté pomocí plastové pipety přenesla do silikonové formy, ve které bylo možné vytvořit deset stejných odlitků, jejichž rozměry byly: délka 150 mm, šířka 10 mm, tloušťka 4 mm. Pro stanovení hořlavosti metodou kyslíkového čísla byly připraveny i další odlitky, jejichž parametry jsou uvedeny v tabulce 11.

**Tabulka 11:** Parametry odlitků laku LV CC 100 pro metodu LKČ

Poměr laku a tvrdidla	Retardér hoření
3:1	–
3:1	HCCTP
3:1	HAACTP
3:1	Lignin

Vysušené odlitky byly hodnoceny touto metodou:

- Stanovení limitního kyslíkového čísla



**Obrázek 42:** Silikonová forma a odlitky laku LV CC 100

### 3.2.3 Samosít'ující latex

Pro sledování změn hořlavosti a tepelných vlastností byla také použita vodou ředitelná nátěrová hmota na bázi esterů kyseliny akrylové a methakrylové. Syntéza latexu byla provedena v laboratořích Univerzity Pardubice.

#### 3.2.3.1 Příprava samosít'ujícího latexu

Do reakční nádoby byla předložena destilovaná voda a emulgátor dle receptury uvedené v tabulce 12. Bylo zapnuto míchadlo a přívod inertního plynu ( $N_2$ ) byl nastaven tak, aby vodním uzávěrem zpětného chladiče procházely bubliny. Reaktor byl temperován na 85 °C.

Do emulgační baňky byly předloženy monomery I (tabulka 12), určené pro syntézu jádra latexových částic (core), dále se přidala destilovaná voda a emulgátor Disponil FES 993. Mícháním byla vytvořena emulze monomerů. Po ustálení teploty v reakční nádobě na 85 °C a zhomogenizování emulze v emulgační baňce byl přidán do reakční nádoby i emulgační baňky iniciátor  $(NH_4)_2S_2O_8$  a za stálého míchání reakční směsi bylo spuštěno přikapávání emulze monomerů. Doba přikapávání byla 60 minut. Po skončení příkapu byla udržována teplota reakční směsi na 85 °C po dobu 15 min.

Mezitím byla do emulgační baňky předložena emulze monomerů II (tabulka 12), určených pro syntézu obalu latexových částic (shell). Emulze byla připravena rozpuštěním 5 g diacetonakrylamidu (DAAM) v destilované vodě a následným přidáním monomerů II, emulgátoru Disponil FES 993 a iniciátoru  $(NH_4)_2S_2O_8$ . Po zhomogenizování emulze v emulgační baňce a uběhnutí 15 minut bylo ihned spuštěno její přikapávání do reaktoru. Doba přikapávání byla opět 60 min.

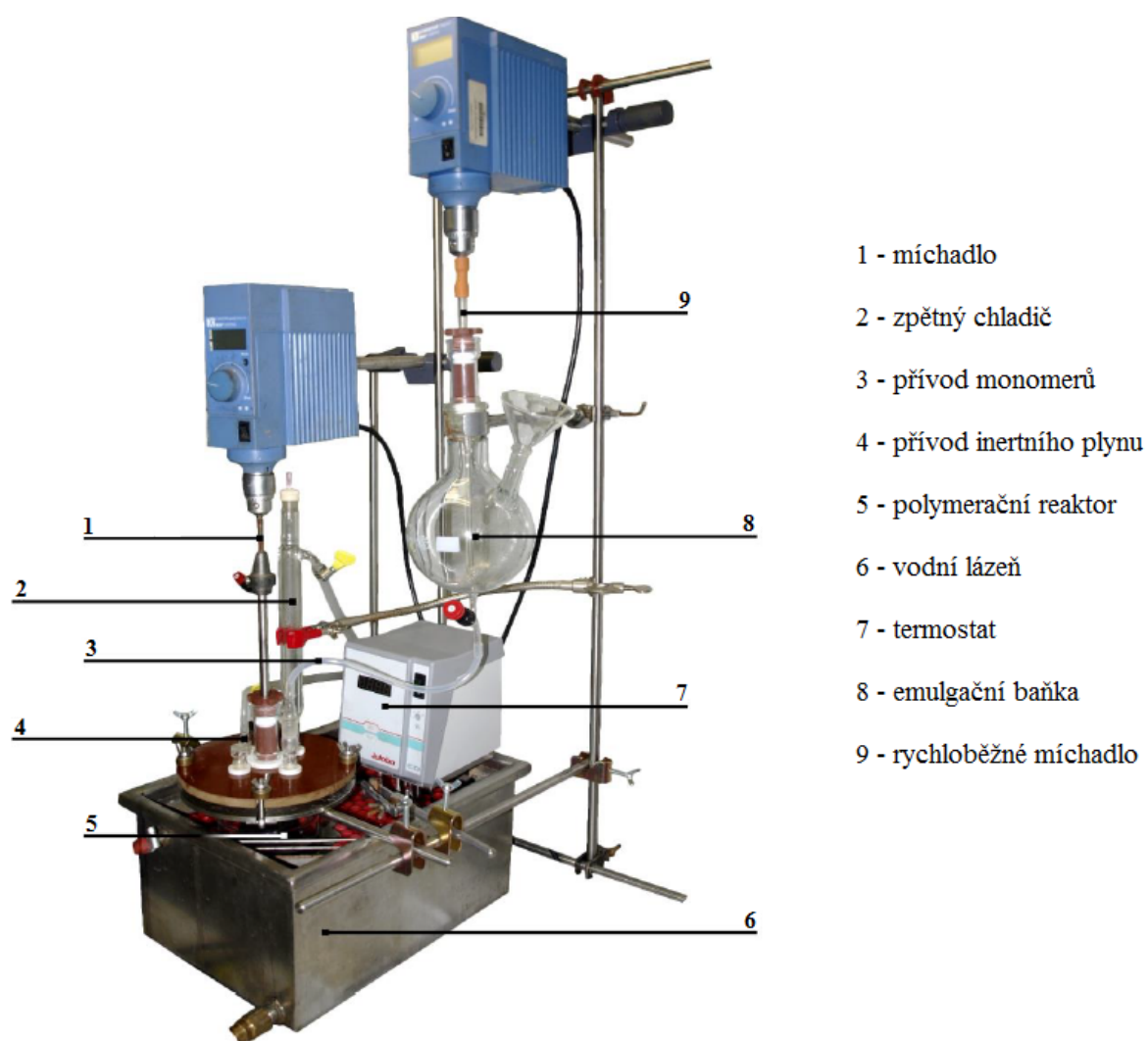
Po skočení příkapu emulze monomerů II byla udržována teplota reakční směsi na 85 °C po dobu 120 minut. Vzniklý latex byl za neustálého míchání ochlazen v reakční nádobě pod inertní atmosférou na teplotu 25 °C, přefiltrován a uložen v PE lahvi.

Latex byl alkalizován pomocí 10% roztoku amoniaku na pH 8,4 – 8,5 (hodnota pH byla měřena pomocí pH metru Toledo). Následně bylo přidáno síťující činidlo ADH (dihydrazid kyseliny adipové) ve formě cca 10% vodného roztoku.



Po přípravě samosíťujícího latexu následovala jeho charakterizace pomocí těchto stanovení:

- Stanovení obsahu sušiny
- Stanovení obsahu koagulátu
- Stanovení zdánlivé viskozity podle Brookfielda
- Minimální filmotvorná teplota



Obrázek 43: Aparatura pro emulzní polymeraci <sup>[63]</sup>

**Tabulka 12:** Složení polymeračního systému

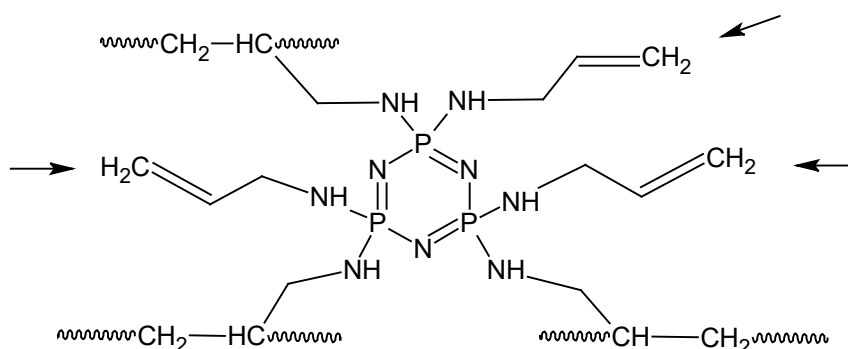
<b>Násada do reaktoru</b>	<b>[g]</b>
Voda	55
Disponil FES 993	0,5
Roztok peroxodisíranu amonného – 0,4 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> v 15 ml vody	15,4
<b>Emulze monomerů I</b>	<b>[g]</b>
Voda	80
Disponil FES 993	7,4
Monomery I – 43 g MMA, 53 g BA, 4 g KMA	100
Roztok peroxodisíranu amonného – 0,4 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> v 15 ml vody	15,4
<b>Emulze monomerů II</b>	<b>[g]</b>
Voda	130
Disponil FES 993	7,4
Monomery II – 39 g MMA, 52 g BA, 4 g KMA	95
Roztok peroxodisíranu amonného – 0,4 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> v 15 ml vody	15,4

### 3.2.3.2 Příprava samosíťujícího latexu se zabudovaným HAACTP ve své struktuře

Vzhledem k tomu, že oba zvolené fosfazeny nebylo možné rozpustit v připraveném latexu, přišla na řadu možnost zabudovat fosfazen do struktury latexu již během samotné emulzní polymerace. V důsledku toho byl syntetizován další samosíťující latex s obdobným složením reakční násady jako v předcházejícím případě, jen s tím rozdílem, že do emulgační baňky, která obsahovala monomery pro syntézu obalu latexových částic, byl přidán hexaallylamino-cyklo-trifosfazen. Tím došlo k zabudování tohoto fosfazenu do struktury latexu (viz obrázek 44).

Na základě odborných publikací, jenž se zabývají syntézami samosíťujících latexů s fosfazeny, bylo rozhodnuto použít pro kopolymeraci 0,75 g fosfazenu (HAACTP), což odpovídalo přibližně 0,37 hm.% celkové hmotnosti syntetizovaného latexu.

Samosít'ující latex se zabudovaným fosfazenem byl charakterizován stejně jako prvně syntetizovaný latex.



**Obrázek 44:** Princip zabudování HAACTP do struktury latexu

### 3.2.3.3 Aplikace samosít'ujícího latexu

Nejprve byl stanoven obsah sušiny samosít'ujícího latexu podle vzorce, který je uveden v kapitole 3.3.1. Ze třech měření byl aritmetickým průměrem vypočten obsah sušiny, který činil u samosít'ujícího latexu bez retardéru hoření přibližně 36 hm.%.

V kádince se přímo smíchal samosít'ující latex (bez retardéru hoření) s ligninem. Množství přidaného ligninu odpovídalo 5 % hmotnosti sušiny latexu. Samosít'ující latex se zabudovaným HAACTP se aplikoval bez dalšího upravování.



**Obrázek 45:** Lahvička s připraveným latexem

### 3.2.3.3.1 Nanášení samosít'ujícího latexu na skleněné a ocelové podložky

Skleněné podložky byly umyty v proudu destilované vody a následně se jejich povrch vyleštil pomocí acetonu. Ocelové podložky byly položeny do menší skleněné vany naplněné chloroformem, kde byly zbaveny nečistot. Po úpravě skleněných a ocelových podložek došlo k nanesení samosít'ujícího latexu na jejich povrchy. Toho bylo docíleno pomocí nanášecího pravítka s velikostí štěrbiny 200  $\mu\text{m}$ . Nátěry se nechaly zaschnout při laboratorní teplotě a následně se podložky vložily do vakuové sušárny, kde byly ponechány několik hodin při teplotě 50 °C. V tabulce 13 jsou uvedeny parametry nanesených latexových nátěrů.

**Tabulka 13:** Parametry nátěrů samosít'ujícího latexu na podložkách

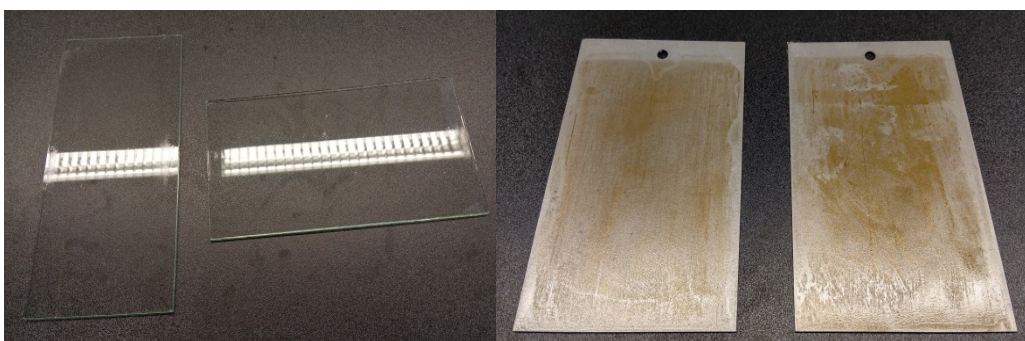
<b>Materiál podložky</b>	<b>Retardér hoření</b>
sklo	–
sklo	HAACTP
ocel	–
ocel	HAACTP

Nátěry samosít'ujícího latexu na skleněných podložkách byly hodnoceny následujícími testy:

- Stanovení vzhledu nátěrových filmů
- Zkouška tvrdosti nátěrů tlumením kyvadla dle Persoze
- Stanovení lesku nátěru leskoměrem
- Stanovení povrchové tvrdosti nátěrů tužkami
- Mřížková zkouška
- Odtrhová zkouška přilnavosti
- Stanovení odolnosti nátěru vůči methylethylketonu
- Stanovení odolnosti vůči kapalinám – kloboučková metoda

Nátěry samosít'ujícího latexu na ocelových podložkách byly hodnoceny těmito testy:

- Stanovení tloušťky nátěrových filmů
- Mřížková zkouška
- Stanovení lesku nátěru leskoměrem
- Zkouška padajícím závažím
- Zkouška hloubením
- Odtrhová zkouška přilnavosti



**Obrázek 46:** Nátěry samosít'ujícího latexu na skleněných a ocelových podložkách

### 3.2.3.3.2 Nanášení samosít'ujícího latexu na silikonový plát

Silikonový plát byl pomocí acetonu zbaven veškerých nečistot. Pomocí nanášecího pravítka s velikostí štěrby 200  $\mu\text{m}$  se nanasla první vrstva nátěru, která se nechala při laboratorní teplotě mírně zaschnout. Následně se silikonový plát vložil do vakuové sušárny s nastavenou teplotou 50  $^{\circ}\text{C}$ , aby vrstva nátěru řádně zaschla. Poté byl silikonový plát s nátěrem vyjmut ze sušárny a nechán zchladnout na laboratorní teplotu. Na první vrstvu nátěru se stejným postupem nanasla druhá vrstva samosít'ujícího latexu. Silikonový plát se opět vložil do vakuové sušárny k rychlejšímu zaschnutí vrstvy latexu. Poté byl silikonový plát vyjmut ze sušárny a nechán zchladnout na laboratorní teplotu. Posléze se tím samým způsobem nanasla třetí vrstva samosít'ujícího latexu. Nátěr se nechal několik dní zasychat při laboratorní teplotě a poté se ze silikonového plátu ručně sloupil. Následně se nátěr pomocí nůžek nastříhal na menší části, které byly podrobeny analýze.

Parametry nátěrů, které byly vytvořeny ze samosíťujícího latexu, jsou uvedeny v tabulce 14.

**Tabulka 14:** Parametry nátěrů samosíťujícího latexu na silikonovém plátu

Počet vrstev nátěru	Retardér hoření
3	–
3	HAACTP
3	Lignin

Nátěry vytvořené na silikonovém plátu byly hodnoceny těmito metodami:

- Termogravimetrická analýza
- Diferenciální skenovací kalorimetrie
- Termomechanická analýza
- Dynamická mechanická analýza



**Obrázek 47:** Nátěr samosíťujícího latexu na silikonovém plátu

### 3.2.3.3 Odlévání samosíťujícího latexu do silikonové formy

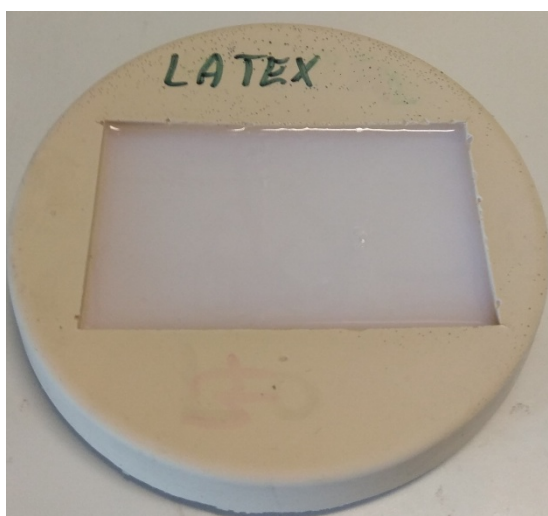
Samosíťující latex se zabudovaným HAACTP se bez dalších úprav odlil přímo do silikonové formy, kde se nechal zaschnout při laboratorní teplotě. Samosíťující latex bez retardéru hoření se nalil do kádinky a podle potřeby se k němu přimíchal i lignin. Obsah kádinky se poté odlil do silikonové formy, kde se také nechal několik dní zaschnout při laboratorní teplotě. Vysušené odlitky se poté vyjmuly z formy a byly podrobeny analýze. Parametry všech vytvořených odlitků jsou uvedeny v tabulce 15.

**Tabulka 15:** Parametry odlitků samosíťujícího latexu

Retardér hoření
–
HAACTP
Lignin

Vysušené odlitky (nebo jejich zlomky) byly hodnoceny těmito metodami:

- Zkouška hořlavosti pomocí duálního kónického kalorimetru
- Stanovení obsahu nespalitelných složek
- Stanovení extrahovatelného podílu
- Absorpce vody



**Obrázek 48:** Samosíťující latex odlitý v silikonové formě

Podobným způsobem se vytvořily odlitky, které byly analyzovány metodou kyslíkového čísla.

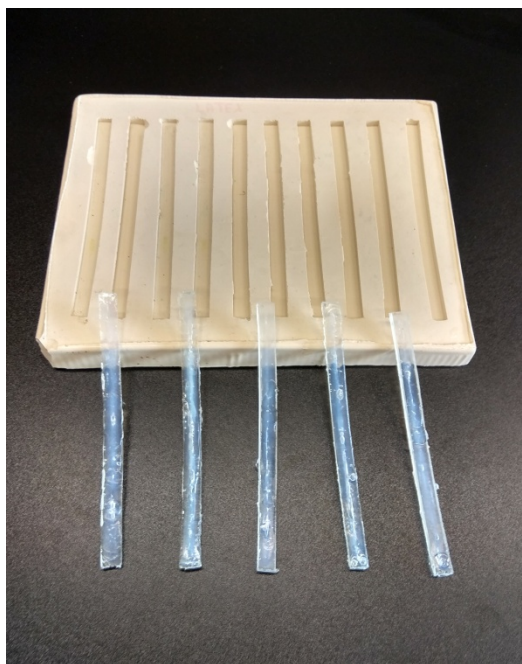
Do kádinky se nalil samosíťující latex bez retardéru hoření a podle potřeby se k němu přimíchal i lignin. Pomocí plastové pipety se obsah kádinky přenesl do silikonové formy, ve které bylo možné vytvořit deset stejných odlitků, jejichž rozměry byly: délka 150 mm, šířka 10 mm, tloušťka 4 mm. Stejně tak byly vytvořeny odlitky ze samosíťujícího latexu se zabudovaným HAACTP. Parametry všech odlitků, které byly analyzovány metodou kyslíkového čísla, jsou uvedeny v tabulce 16.

**Tabulka 16:** Parametry odlitků samosíťujícího latexu pro metodu LKČ

Retardér hoření
–
HAACTP
Lignin

Vysušené odlitky byly hodnoceny touto metodou:

- Stanovení limitního kyslíkového čísla



**Obrázek 49:** Silikonová forma a odlitky ze samosíťujícího latexu



### 3.3 Použité metody

#### 3.3.1 Stanovení obsahu sušiny

Obsah sušiny byl stanoven v souladu s normou ČSN EN ISO 3251. Stanovuje se hmotnostní obsah netěkavých složek v nátěrových hmotách, pryskyřicích či roztocích pryskyřic. Do čisté a vysušené Petriho misky byl navážen  $1 \text{ g} \pm 0,2 \text{ g}$  vzorku. Miska byla vložena do předem vyhřáté sušárny s nucenou cirkulací vzduchu na  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ . Po 60 minutách byla miska vyndána ze sušárny a vložena do exsikátoru, kde byla ponechána vychladnout na laboratorní teplotu. Potom byla miska zvážena. Stanovení bylo provedeno třikrát. Obsah sušiny byl vypočítán podle vzorce:

$$S = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100$$

S – obsah sušiny [%]

$m_0$  – hmotnost vzorku před vysušením [g]

$m_1$  – hmotnost vzorku po vysušení [g]

#### 3.3.2 Stanovení obsahu koagulátu

Množství disperze, které se v průběhu emulzní polymerace srazí, se nazývá koagulát. Koagulát byl po polymeraci zfiltrován a následně zvážen. Obsah koagulátu byl stanoven podle vzorce:

$$\text{Obsah koagulátu (\%)} = \frac{m_{\text{koagulátu}}}{m_{\text{koagulátu}} + \left( m_{\text{emulze}} \cdot \frac{\text{sušina (\%)}}{100} \right)} \cdot 100$$

#### 3.3.3 Stanovení zdánlivé viskozity podle Brookfielda

Měření bylo provedeno podle normy ČSN EN ISO 2555 na přístroji Brookfield LVDVE230, vybaveném sadou 4 vřeten LV 1 – 4. Tato norma se používá pro nenewtonské kapaliny a měřená viskozita závisí na rychlostním gradientu, kterému je kapalný vzorek během měření vystaven. Ve zkoumaném vzorku se otáčí válcovité vřeteno konstantní rychlostí. Vzniklé indukované síly jsou indikovány na číselníku. Zdánlivá viskozita podle Brookfielda se získá násobením údaje na číselníku koeficientem, který závisí na rychlosti

otáčení vřetene a jeho charakteristikách. Měření bylo provedeno při 25 °C a při konstantní rychlosti otáčení vřetene 100 otáček za minutu. Vždy byl volen takový typ vřetena, aby byla naměřená hodnota krouticího momentu v rozsahu 10 – 100 %. Naměřená hodnota zdánlivé viskozity byla odečítána přímo z displeje přístroje, vzorek byl měřen třikrát, poté byl vypočítán aritmetický průměr.

### **3.3.4 Stanovení pH**

Stanovení hodnoty pH bylo provedeno v souladu s normou ISO 1148. Vzorek byl měřen pomocí pH metru Toledo, který obsahuje skleněnou a srovnávací elektrodu. Rozdíl potenciálu mezi oběma elektrodami byl vyjádřen jako pH na stupnici přístroje. Před samotným měřením byl přístroj kalibrován pomocí tlumivých roztoků. Vzorek byl nejprve vytemperován na teplotu 25 °C a poté byl třikrát změřen.

### **3.3.5 Zkouška tvrdosti nátěrů tlumením kyvadla dle Persoze**

Zkouška tvrdosti nátěrů tlumením kyvadla dle Persoze byla provedena v souladu s normou ČSN EN ISO 1522 na přístroji Pendulum Hardness Tester SP0500. Podstata metody spočívá ve stanovení doby útlumu kyvadla spočívajícího na zkoušeném nátěrovém filmu. Nejprve byla provedena kalibrace přístroje na skleněné desce (standard). Poté bylo provedeno měření na zkoumaných vzorcích. Každý nátěr byl proměřen na třech odlišných místech. Měrnou jednotkou tvrdosti nátěrových filmů jsou procenta vztažená k tvrdosti skleněného standardu. Měření bylo prováděno vždy při 25 °C. Výsledná hodnota tvrdosti byla stanovena jako aritmetický průměr tří naměřených hodnot.

### **3.3.6 Stanovení povrchové tvrdosti nátěrů tužkami**

Stanovení povrchové tvrdosti nátěru tužkami bylo prováděno podle normy ČSN EN ISO 15184. Bylo zjišťováno číslo tužky, která jako první poruší nátěr. Tato zkouška je aplikovatelná pouze na lesklé nátěry. Zkouška byla provedena pomocí sady tužek Hardtmuth KOH-I-NOOR. Jako první byla použita nejměkčí tužka (3B). Při zkoušce bylo použito zařízení, které zajišťovalo konstantní sklon a zatížení tužky. První tužka, jejíž čára nebylo

možno seřít prstem, určovala tvrdost nátěru. Stanovení bylo provedeno vždy třikrát na různých místech nátěru.

**Tabulka 17:** Stupnice tvrdosti tužek KOH-I-NOOR

Číslo tužky	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Tvrdost tužky	3B	2B	B	HB	F	H	3H	4H	5H	6H	7H	8H	9H

### 3.3.7 Stanovení vzhledu nátěrových filmů

U nátěrů na skleněných podložkách byl hodnocen zákal povrchu (Z), množství bublin (B), množství cizích částic (Č) a charakter povrchu (P). V tabulce 18 jsou uvedeny kritéria hodnocení vzhledu nátěrových filmů.

**Tabulka 18:** Kritéria pro klasifikaci vzhledu nátěrového filmu

Zákal		Částice	
Z1	Bez zákalu	Č1	0 částic / cm <sup>2</sup>
Z2	Slabý zákal	Č2	3 částice / cm <sup>2</sup>
Z3	Silný zákal	Č3	10 částic / cm <sup>2</sup>
Z4	Zbělení	Č4	>10 částic / cm <sup>2</sup>
Bubliny		Povrch	
B1	Bez bublin	P1	Hladký, slitý
B2	Ojediněle bubliny	P2	Stopy po pravítku
B3	Bubliny po celé ploše	P3	Dolíčky, kráter, pomerančová kůra

### 3.3.8 Stanovení tloušťky nátěrových filmů

Stanovení tloušťky nátěrových filmů bylo prováděno v souladu s normou ČSN EN ISO 2808. Při měření na skleněných podložkách byl použit třibodový hloubkoměr. V prostředním bodě byl vytvořen v nátěrovém filmu otvor. Hloubkoměr stanovil na skleněných podložkách rozdíl mezi výškou krajních bodů a středního bodu jako tloušťku. Na ocelových podložkách byl při měření použit digitální elektromagnetický tloušťkoměr TE 1250 – 0,1 FN

s elektrodou reagující na železný povrch. Při přiložení elektrody na nátěr byla přímo změřena jeho tloušťka. Měření bylo provedeno třikrát na různých místech nátěru a z hodnot byl vypočten aritmetický průměr.

### **3.3.9 Stanovení minimální filmotvorné teploty (MFT)**

Stanovení minimální filmotvorné teploty bylo stanoveno v souladu s normou ASTM D2354 pomocí přístroje MFFT-60. Metoda je založena na vytvoření odpovídajícího teplotního gradientu (mezi ohřívanou a chlazenou částí) na kovové desce. Teplotní rozmezí bylo nastaveno tak, aby se předpokládaná teplota bodu zbělení nacházela ve střední části kovové desky. Na fólii, která byla umístěna na horní kovovou desku, byl vytvořen nátěr pomocí nanášecího pravítka o šířce 20 mm a tloušťce 0,1 mm. Po přikrytí víkem se disperze nechala sušit suchým vzduchem. Po vysušení byla dotykovým teploměrem změřena teplota na hranici mezi neprůhlednou částí bez trhlinek s průhlednou částí s trhlinkami. Tato hranice se nazývá minimální filmotvorná teplota.

### **3.3.10 Zkouška padajícím závažím**

Zkouška padajícím závažím byla provedena podle normy ČSN EN ISO 6272-1 (67 3088) na přístroji Impact tester 1615. Metoda byla použita jako klasifikační zkouška minimální hmotnosti a výšky pádu závaží, při které nátěr praskl nebo se odloupl od podkladu. Vzorek byl zafixován na základní desce pomocí upínacího prstence. Závaží o hmotnosti 1 kg se nechalo spadnout z výšky, ze které se předpokládalo poškození nátěru. Nátěr se poté prohlédnul a bylo zaznamenáno, zda došlo k jeho porušení. Zkouška byla provedena pětkrát při teplotě 25 °C.

### **3.3.11 Mřížková zkouška**

Tato zkouška byla provedena v souladu s normou ČSN EN ISO 2409 (67 3085). Metoda určuje odolnost nátěru proti oddělení od podkladu při podmínkách, kdy je nátěr proříznut k podkladu. Jedná se o vizuální zkoušku poškození nátěru, která není vhodná pro příliš silné nátěry nebo nátěry s texturou. Na testovaném nátěru byla pomocí řezného nástroje vytvořena mřížka s pěti paralelními noži od sebe vzdálenými 2 mm. Řezy byly vedeny kolmo

k sobě. Bezprostředně po vytvoření mřížky bylo poškození vizuálně hodnoceno a pomocí klasifikační škály byla určena hodnota přilnavosti.

**Tabulka 19:** Stupně přilnavosti nátěrových filmů hodnocené mřížkovou zkouškou

Hodnocení přilnavosti	Projevy poškození
0	Hladké řezy, žádný čtverec není poškozený.
1	Nepatrné poškození v místech křížení řezů. Poškození do 5 %.
2	Nepatrné poškození podél řezů a při jejich křížení. Poškození 5 – 15 %.
3	Částečné poškození podél řezů a při jejich křížení na různých místech. Poškození 15 – 35 %.
4	Velké změny v rozích řezů a některé čtverečky částečně nebo zcela poškozeny. Poškození 35 – 50 %.
5	Větší změny než u stupně 4.

### 3.3.12 Zkouška hloubením

Zkouška hloubením byla provedena v souladu s normou ČSN EN ISO 1520 (67 3081). Norma hodnotí odolnost nátěru proti prasknutí nebo odloupení od kovového podkladu po vystavení postupné deformaci hloubením za standardních podmínek. Deformace se zvětšovala do té doby, dokud nedošlo k prasknutí nebo odloupení nátěru od podkladu nebo do předepsané hloubky. Zkušební vzorek byl připnut mezi upínací prstenec a matici tak, aby se vrchol polokulovitěho vtláčovacího tělesa dotýkal nenatřené strany zkušební vzorku. Poté se vrchol polokulovitěho tělesa přibližoval ke vzorku konstantní rychlostí, dokud nedošlo k viditelnému poškození nátěru. Pak byla zkouška zastavena a byla změřena hloubka vtlačeného tělesa.

### 3.3.13 Odtrhová zkouška přilnavosti

Odtrhová zkouška přilnavosti byla provedena v souladu s normou ČSN EN ISO 4624. Tato norma stanovuje postup provedení odtrhové zkoušky na jednovrstvém nebo vícevrstvěném nátěrovém systému připraveného z nátěrových hmot nebo podobných produktů. Hodnocení se provádí měřením minimálního napětí v tahu, které je nutné k oddělení nebo roztržení nátěru

ve směru kolmém k podkladu. Tato zkouška je aplikovatelná pro různé podklady. Výsledkem zkoušky je minimální tahové napětí, které se musí vynaložit k roztržení nejslabší mezifáze (adhezní lom) nebo nejslabší složky (kohezní lom) zkušebního uspořádání.

### **3.3.14 Stanovení odolnosti nátěru vůči methylethylketonu**

Tato zkouška byla provedena podle normy ASTM D 4752. Metoda je založena na principu schopnosti methylethylketonu účinně rozpouštět fyzikální shluky organických řetězců či způsobovat botnání polymerní sítě. Při zkoušce byla určována doba, za kterou došlo vlivem působení methylethylketonu k porušení nátěrového filmu. Tato doba závisí na chemickém složení pojiva a u chemicky zasychajících systémů je přímo úměrná stupni zesítnění. Na jeden konec skleněné tyčinky byla připevněna vata, která byla v průběhu měření namáčena do methylethylketonu. Touto tyčinkou bylo opakovaně doprava a doleva přejížděno po nátěru na skleněném podkladu rychlostí cca 1 tah/s. Porušení nátěru bylo sledováno na tmavém podkladu. Měření bylo provedeno třikrát na různých místech nátěru.

### **3.3.15 Stanovení lesku nátěru leskoměrem**

Stanovení lesku nátěru bylo provedeno v souladu s normou ČSN EN ISO 2813 pomocí přístroje Micro-TRI-gloss. Použitím leskoměru bylo určeno množství světla odraženého od nátěru za určitých podmínek osvětlení a pozorování. Tyto podmínky jsou určeny konstrukcí přístroje. Množství světla, které se odrazí, je hodnoceno relativně vůči světlu, které je odraženo od referenčního vzorku. Měřenou veličinou bylo číslo lesku ( $v\%$ ) neboli relativně vyjádřený činitel jasu měřeného nátěru vůči referenčnímu vzorku s hodnotou 100. Jako referenční vzorek sloužila černá skleněná destička s indexem lomu  $n_D = 1,567$ . Lesk byl měřen při úhlu pozorování  $60^\circ$ , pro který se používá index  $\check{C}L_{60}$ . Geometrie  $60^\circ$  je tzv. univerzální a lze ji použít pro měření matných i lesklých vzorků.

### **3.3.16 Stanovení odolnosti vůči kapalinám – kloboučková metoda**

Odolnost nátěrových filmů byla hodnocena v souladu s normou ČSN EN ISO 2812-3. Zkušební nátěr na skleněném podkladu byl vystaven působení kapalin pomocí svého materiálu. Účinky zkušebních kapalin byly posuzovány na základě předem dohodnutých

kritérií. Ke zkoušce byly použity skleněné kloboučky a savý materiál (nelínající vata), který byl dokonale nasáklý testovanou kapalinou. Byla sledována odolnost vůči následujícím kapalinám: 10% NaOH, 10% NH<sub>3</sub>, 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60% ethanol, 60% aceton a destilovaná voda. Pro každou sledovanou kapalinu byl test proveden dvakrát v dohodnutých časových intervalech (1 hodina, 2 hodiny, 4 hodiny, 1 den, 2 dny, 3 dny, 4 dny a 7 dní). Na konci každého časového intervalu byla hodnocena míra poškození nátěru podle kritérií uvedených v tabulce 20.

**Tabulka 20:** Stupně poškození nátěrových filmů hodnocené kloboučkovou metodou

Stupnice hodnocení	Projevy na filmu
0	Film beze změny
1	Slabý zákal, ztráta lesku, puchýře (< 2 mm)
2	Zřetelná změna zákalu, puchýře (2 – 3 mm)
3	Silný zákal, puchýře (3 – 4 mm)
4	Ztráta adheze, puchýře (> 5 mm)

### 3.3.17 Stanovení extrahovatelného podílu

Stanovení extrahovatelného podílu bylo provedeno v souladu s normou ČSN EN ISO 6427 pomocí extrakce v tetrahydrofuranu. Extrakce byla prováděna pomocí Soxhletova extraktoru po dobu 24 hodin při teplotě varu rozpouštědla. Vzorek byl extrahován v celulózové patroně. Do předem vysušené a zvážené patrony byl navážen cca 1 g vzorku. Po skončení extrakce byl vzorek s patronou vysušen při 90 °C do konstantní hmotnosti a následně zvážen. Podle níže uvedeného vzorce byl vypočítán obsah solů v hm.%. Každé měření bylo prováděno dvakrát.

$$sol (\%) = \left(1 - \frac{m_1}{m_0}\right) \cdot 100$$

$m_0$  – hmotnost vzorku před extrakcí [g]

$m_1$  – hmotnost vzorku po extrakci [g]

### 3.3.18 Absorpce vody

Tato metoda je založena na určování hmotnostního přírůstku vzorku, který je po určité době ponořen v destilované vodě. Absorpce vody byla měřena při laboratorní teplotě a při 60 °C. Rozměry připravených vzorků byly přibližně 20 x 20 mm. Měřeny byly 2 vzorky současně, výsledná hodnota byla vypočítána pomocí aritmetického průměru. Nejprve byl každý vzorek zvážen na analytických vahách a následně ponořen do kádinky s destilovanou vodou. Po 1, 2, 3, 7, 14 a 30 dnech byly vzorky vyjmuty z vody, osušeny a zváženy. Absorpce vody je vyjádřena v hmotnostních % a vypočítána dle vzorce:

$$A = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100$$

$m_0$  – hmotnost vzorku před absorpcí [g]

$m_1$  – hmotnost vzorku po absorpci [g]

### 3.3.19 Dynamická mechanická analýza (DMA)

Dynamická mechanická analýza patří k velmi využívaným technikám sloužícím k charakteristice polymerních materiálů. Principem této metody je aplikace mechanického působení o zvolené frekvenci a amplitudě v kombinaci se zvoleným teplotním programem na vzorek polymeru. Pomocí DMA lze sledovat vlastnosti v závislosti na teplotě. Vzorek polymeru lze namáhat v tahu, tlaku, ohybu nebo ve smyku. Pomocí DMA je možné zjistit modul pružnosti v tahu nebo modul pružnosti ve smyku v závislosti na teplotě. Zmíněnou technikou můžeme u materiálu vyhodnotit například teplotu skelného přechodu, teplotu měknutí nebo tání, vliv aditiv na vlastnosti a např. stupeň krystalizace.



**Obrázek 50:** Dynamický mechanický analyzátor DMA DX04T



### 3.3.20 Stanovení hořlavosti metodou kyslíkového čísla

Kyslíkové číslo (LKČ) bylo stanoveno v souladu s normou ČSN EN ISO 4589-2. Principem metody je, že stanovuje minimální koncentraci kyslíku ve směsi s dusíkem, při které ještě dochází k hoření vertikálně upevněných těles. Výsledky jsou zaznamenány jako hodnoty kyslíkového čísla. Podle velikosti kyslíkového čísla se hořlavé látky dělí na nehořlavé ( $KČ > 0,50$ ), samozhášivé ( $KČ = 0,27 - 0,50$ ), hořlavé ( $KČ = 0,20 - 0,27$ ), lehce hořlavé ( $KČ < 0,20$ ). Výsledky nesmí být použity pro hodnocení požární bezpečnosti určitého materiálu za podmínek skutečného požáru, mohou být využity pouze dílčím způsobem při hodnocení požárního rizika, kdy se berou v úvahu všechny faktory týkající se požárního nebezpečí. Těleso (o délce 150 mm, šířce 10 mm a tloušťce  $4 \pm 0,25$  mm) se nejprve upevnilo ve vertikální poloze, následně se vložila průhledná trubice (tak, aby obklopovala upevněné těleso), poté se do trubice reguloval průtok kyslíku a dusíku. Po nastavení průtoku obou plynů, byl zapálen vrchní konec tělesa a sledovaly se charakteristiky hoření. Byly porovnávány doby hoření nebo délky ohořelé části s limitními hodnotami, určenými pro daný typ hoření. Postupným zkoušením těles byla nalezena minimální koncentrace kyslíku, při které těleso ještě hořelo. Měření bylo provedeno ve společnosti Synpo, a.s., v Pardubicích.



**Obrázek 51:** Přístroj na měření kyslíkového čísla

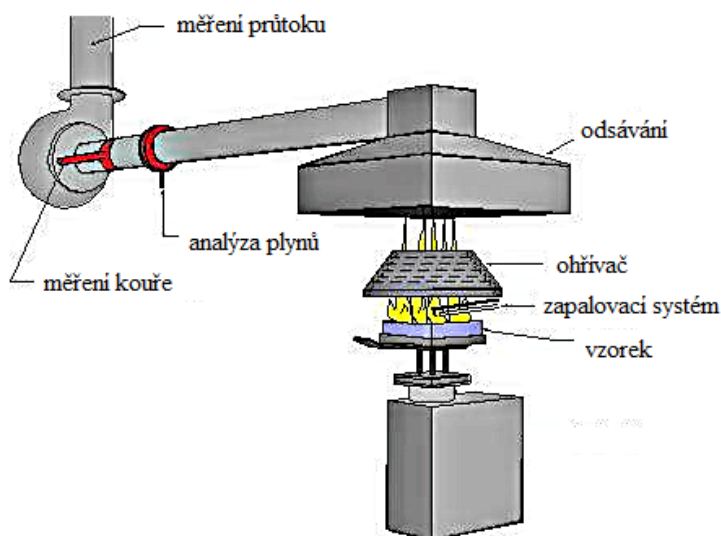
### 3.3.21 Zkouška hořlavosti pomocí duálního kónického kalorimetru

Touto velmi progresivní a komplexní metodou lze charakterizovat celkový proces hoření. Reprezentuje test hořlavosti polymerních výrobků, při kterém jsou simulovány skutečné podmínky požáru.

V kónickém kalorimetru je horizontálně umístěn kónický zářič o výkonu  $25 \text{ kW/m}^2$ , což odpovídá teplotě  $680 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vzorky se vkládají do speciálního držáku, který je umístěn 6 cm pod zářičem. Rychlost uvolňování tepla byla kalibrována spálením methanu. Pomocí duálního kónického kalorimetru lze u testovaných vzorků stanovit komplexní tepelné charakteristiky – např. rychlost uvolňování tepla (HRR – Heat Release Rate), což je základní parametr charakterizující intenzitu hoření za jednotku času, spotřeba kyslíku, vývin kouře, množství uvolněného  $\text{CO}/\text{CO}_2$  [30,36], maximální průměrná rychlost uvolňování tepla (MARHE), okamžik vzplanutí, efektivní výhřevnost, úbytek hmotnosti, apod.



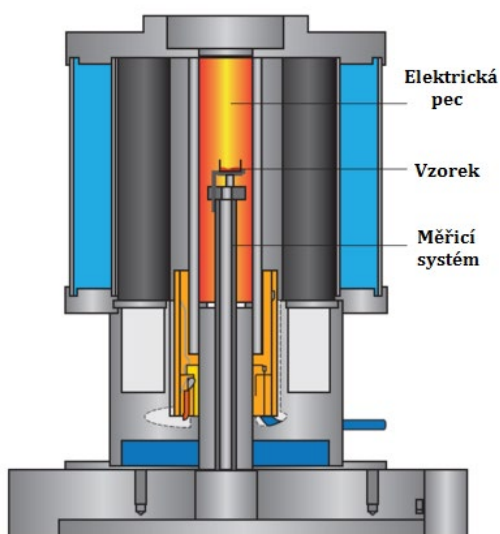
Obrázek 52: Duální kónický kalorimetr [64]



Obrázek 53: Schéma duálního kónického kalorimetru [65]

### 3.3.22 Termogravimetrická analýza (TGA)

Termogravimetrie patří mezi základní metody termické analýzy. Principem termogravimetrie je sledování změn hmotnosti analyzovaného vzorku v závislosti na teplotě. Tato metoda slouží pro určení teploty rozkladů, ke složení kopolymerů a směsí, k analýze aditiv. Lze pracovat jak v inertní atmosféře, tak aerobně. Měření probíhalo v rozmezí teplot 20 – 1000 °C s rychlostí ohřevu 10 °C za minutu.



Obrázek 54: Schéma TG analyzátoru <sup>[66]</sup>



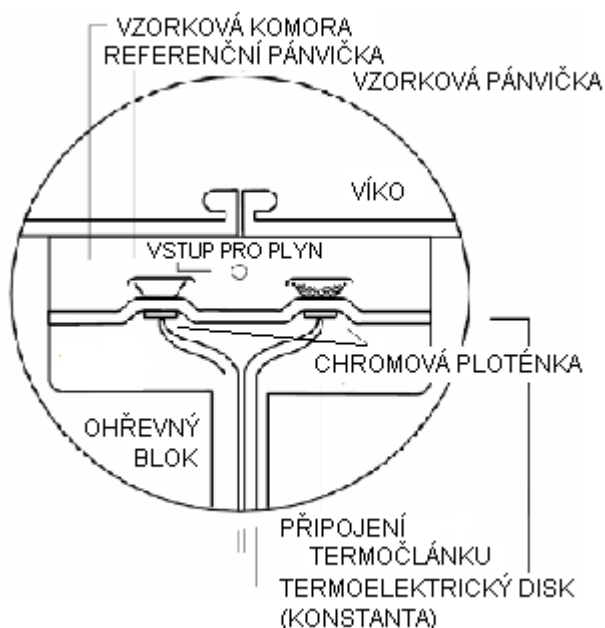
Obrázek 55: TG analyzátor TGA Q500

### 3.3.23 Nukleární magnetická rezonanční spektrometrie

Spektroskopie NMR je poměrně univerzální neradioaktivní metoda využívající magneticky aktivní atomová jádra vhodných izotopů jako lokální sondy v měřené látce. Podmínkou je, aby sledovaná atomová jádra měla nenulový vlastní moment hybnosti (jaderný spin), s nímž souvisí nenulový magnetický dipolární moment. Jedná se o neradioaktivní izotopy, např.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{55}\text{Mn}$  a mnoho dalších, volba pro experiment je dána tím, které prvky měřená látka obsahuje. <sup>[67]</sup>

### 3.3.24 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Diferenční skenovací kalorimetrie patří mezi termické metody. Princip diferenční skenovací kalorimetrie spočívá v přivádění tepelného toku do analyzovaného vzorku tak, aby rozdíl teplot mezi analyzovaným vzorkem a standardem byl nulový, realizováno v měřicí komoře. Zmíněnou metodu termické analýzy lze využít ke stanovení teploty tání nebo tuhnutí, studiu oxidační stability, hodnocení kvality polymerních materiálů. Pomocí DSC lze sledovat kinetiku reakcí a také stanovit teplotu skelného přechodu vzorků.



Obrázek 56: Schéma měřicí komory DSC analyzátoru [68]

### 3.3.25 Hmotnostní spektrometrie

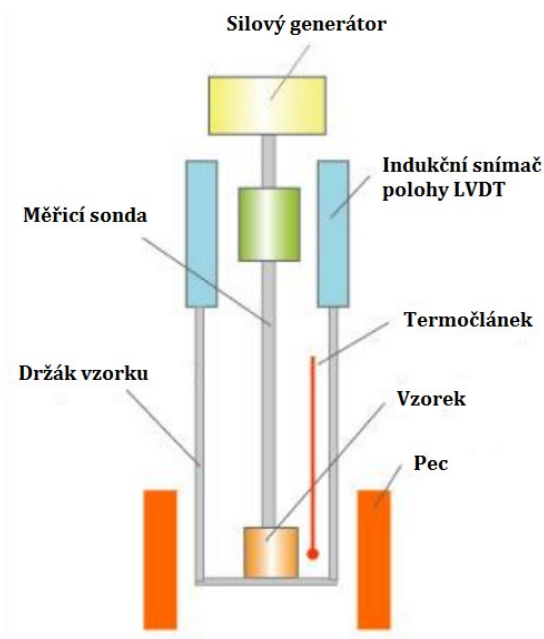
Hmotnostní spektrometrie je fyzikálně-chemická metoda, která stanovuje hmotnosti molekul a atomů po jejich převedení na ionty. Podstatou hmotnostní spektrometrie je separace iontů produkovaných v iontovém zdroji přístroje na základě jejich efektivní hmotnosti ( $m/z$ , kde  $m$ -hmotnost iontu a  $z$ -nábojové číslo) a jejich následná detekce. Všechny tyto procesy probíhají v uzavřeném prostoru, ve kterém je pomocí systému pump kontinuálně udržováno vakuum. [69]

### 3.3.26 Termomechanická analýza (TMA)

Používá se pro měření rozměrových změn materiálu jako funkce teploty. Je to jedna z nejdůležitějších technik termické analýzy, která doplňuje široce uznávané DSC, TGA a DMA techniky.

TMA umožňuje stanovení expanzních koeficientů teploty měknutí. Může také měřit relaxační efekty, které často nemohou být detekovány pomocí DSC.

Tradičně se metoda používá k charakterizaci bodu skelného přechodu a měknutí materiálů s použitím konstantní síly při různých teplotách. Pro měření roztažnosti je sonda přiložena na vzorek s minimálním tlakem. Měření s konstantní silou umožňují stanovení penetrace, ohybu, napětí, smršťování, botnání a creepu (vzorek je měřen v závislosti na čase při aplikovaném zatížení). Při dynamickém TMA (DTMA) je na vzorek aplikováno sinusové napětí a lineární teplotní náběh a měří se odpovídající odezva materiálu. [70]



Obrázek 57: Schéma TM analyzátoru [71]



Obrázek 58: TM analyzátor TMA CX04R

### 3.3.27 Stanovení obsahu nespalitelných složek

Princip stanovení obsahu nespalitelných složek spočívá v zjištění množství popela, který vznikne po spálení malého množství vzorku.

Nejprve se porcelánové kelímky nechaly v peci vyžít při teplotě 600 °C po dobu jedné hodiny. Po vyžítání byly kelímky přesunuty do exsikátoru, kde postupně chladly na laboratorní teplotu. Následně se kelímky zvážily na analytických vahách. Poté byly do nich naváženy vzorky o hmotnosti 1 – 2 g. Porcelánové kelímky se vzorky byly vloženy do pece při teplotě 600 °C. Po hodině se kelímky s popelem vložily opět do exsikátoru, kde vychladly na laboratorní teplotu. Kelímky s popelem byly poté zváženy a pomocí níže uvedeného vzorce se vypočítal procentuální obsah nespalitelných složek.

$$\text{Obsah nespalitelných složek (\%)} = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100$$

$m_1$  – hmotnost navážky vzorku [g]

$m_2$  – hmotnost popela [g]

Z každé nátěrové hmoty byly připraveny dva vzorky, pro které byl stanoven obsah nespalitelných složek. Výsledná hodnota byla určena jako aritmetický průměr obou hodnot.

## **4. Výsledky a diskuze**

Aplikace všech nátěrových systémů byly hodnoceny lakařskými testy a metodami termické analýzy, které jsou uvedeny v kapitole 3.3. Veškeré naměřené hodnoty jsou uvedeny v následujících podkapitolách.

### **4.1 Hodnocení aplikací nátěrové hmoty ALEXIT 404-12**

Tato kapitola je zaměřená na hodnocení aplikací nátěrové hmoty ALEXIT 404-12, která byla použita pro vytvoření nátěrů na skleněných a ocelových podložkách, nátěrů na silikonovém plátu a pro vytvoření odlitků.

**Tabulka 21:** Charakterizace nátěrové hmoty ALEXIT 404-12

<b>Poměr nátěrové hmoty a tvrdidla</b>	<b>Obsah sušiny [%]</b>
4:1	62

#### **4.1.1 Charakterizace nátěrů barvy ALEXIT 404-12 na podložkách**

##### **4.1.1.1 Charakterizace nátěrů barvy ALEXIT na skleněných podložkách**

U nátěrů barvy ALEXIT na skleněných podložkách byla změřena tvrdost podle Persoze, lesk, tvrdost pomocí tužek, přilnavost pomocí mřížkové zkoušky, přilnavost pomocí odtrhové zkoušky, odolnost vůči působení methylethylketonu, odolnost vůči kapalinám pomocí kloboučkové metody. Připravené nátěry byly tvořeny různými poměry nátěrové hmoty a tvrdidla (4:1 a 20:1). Měření byla provedena i u nátěrů, která obsahovala fosfazen.

**Tabulka 22:** Charakterizace nátěrové hmoty ALEXIT na skleněných podložkách I

<b>Poměr nátěrové hmoty a tvrdidla</b>	<b>Retardér hoření</b>	<b>Stanovení tvrdosti podle Persoze [rel. %]</b>	<b>Stanovení lesku [rel. %]</b>	<b>Stanovení povrchové tvrdosti tužkami [tvrdost tužky]</b>
4:1	–	45,84	3,67 ± 0,07	8H
20:1	–	31,83	3,73 ± 0,07	8H
20:1	HCCTP	33,97	3,90 ± 0,03	8H

**Tabulka 23:** Charakterizace nátěrové hmoty ALEXIT na skleněných podložkách II

Poměr nátěrové hmoty a tvrdidla	Retardér hoření	Stanovení přilnavosti mřížkovou zkouškou	Stanovení přilnavosti odtrhovou zkouškou	Stanovení odolnosti nátěru vůči MEK
		[stupeň přilnavosti]	[MPa]	[s]
4:1	–	0	3,92	> 300
20:1	–	0	3,05	86
20:1	HCCTP	0	2,06	72

Nátěry barvy ALEXIT na skleněných podložkách, které neobsahovaly retardér hoření a byly tvořeny barvou a tvrdidlem v poměru 4:1, vykazovaly oproti nátěrům tvořeným barvou ALEXIT a tvrdidlem v poměru 20:1 vyšší hodnotu tvrdosti (Persoze), vyšší přilnavost (odtrhová zkouška) a vyšší odolnost vůči methylethylketonu, kdy nátěry nejevily známky poškození ani po 300 sekundách působení MEK. Nátěry s HCCTP, které byly tvořeny barvou a tvrdidlem v poměru 20:1, vykazovaly přibližně o 2 % větší tvrdost (Persoze), o 1 MPa menší přilnavost (odtrhová zkouška) a menší odolnost vůči methylethylketonu oproti nátěrům bez retardéru hoření, které byly tvořeny barvou a tvrdidlem v poměru 20:1. Všechny typy nátěrů vykazovaly přibližně stejnou hodnotu lesku. Taktéž přilnavost, která se stanovila mřížkovou zkouškou, byla u všech typů nátěrů rovna stupni 0.

V tabulce 24 jsou uvedeny hodnoty chemické odolnosti nátěrových filmů barvy ALEXIT 404-12, jenž byly nanášené na skleněných podložkách. Kloboučková metoda byla provedena se šesti různými kapalinami, vůči kterým byly nátěrové filmy vystaveny po dobu 7 dní. Chemická odolnost byla stanovena pro nátěry bez retardéru hoření a pro nátěry s HCCTP. Hodnocené nátěry byly tvořeny barvou ALEXIT 404-12 a tvrdidlem ALEXIT 400 v poměru 4:1.



**Tabulka 24:** Chemická odolnost nátěrů barvy ALEXIT 404-12

Nátěrová hmota / retardér hoření	Prostředí	1 hod	2 hod	4 hod	1 den	2 dny	3 dny	4 dny	7 dní
ALEXIT	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	1	1	1	1
	NaOH	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ethanol	0	0	0	0	0	0	1	1
	Aceton	0	0	0	0	1	1	1	1
	NH <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	1	1
	H <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0	0	0
ALEXIT / HCCTP	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	1	3	3	4	4	4
	NaOH	0	0	0	0	1	1	1	1
	Ethanol	4	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4	4
	NH <sub>3</sub>	0	1	2	3	3	4	4	4
	H <sub>2</sub> O	0	0	1	2	2	3	4	4

Nátěr barvy ALEXIT bez retardéru hoření vykazoval velmi dobrou odolnost vůči všem použitým roztokům. Nejlepší odolnost vykazoval vůči roztoku NaOH a vodě, kdy vlivem jejich působení nedošlo k žádnému poškození nátěru. Menší odolnost nátěru se projevila vůči roztoku H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a roztoku acetonu, kdy tyto roztoky způsobily na nátěru během druhého dne experimentu mírné poškození (stupeň 1), stejný stupeň poškození způsobil roztok etanolu a roztok NH<sub>3</sub> během čtvrtého dne experimentu.

Nátěr barvy ALEXIT s HCCTP vykazoval oproti nátěru barvy ALEXIT bez retardéru hoření mnohem horší chemickou odolnost. Nejhorší stupeň poškození byl způsoben roztokem acetonu a roztokem etanolu již během první hodiny experimentu. Stejný stupeň poškození (stupeň 4) způsobil během třetího dne experimentu i roztok H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a roztok NH<sub>3</sub>, vlivem působení vody došlo k nejhoršímu stupni poškození nátěru během čtvrtého dne. Nejmenší poškození nátěru způsobil roztok NaOH, jehož vlivem došlo během druhého dne pouze k mírnému stupni poškození (stupeň 1), který přetrval až do konce experimentu.

#### 4.1.1.2 Charakterizace nátěrů barvy ALEXIT na ocelových podložkách

U nátěrů barvy ALEXIT na ocelových podložkách byla stanovena tloušťka nátěrů, přilnavost pomocí mřížkové zkoušky, lesk, dále byla provedena zkouška padajícím závažím, zkouška hloubením a odtrhová zkouška přilnavosti. Připravené nátěry byly tvořeny různými poměry nátěrové hmoty a tvrdidla (4:1 a 20:1). Měření byla provedena i u nátěrů, která obsahovala fosfazen.

**Tabulka 25:** Charakterizace nátěrové hmoty ALEXIT na ocelových podložkách I

<b>Poměr nátěrové hmoty a tvrdidla</b>	<b>Retardér hoření</b>	<b>Tloušťka nátěru [μm]</b>	<b>Stanovení přilnavosti mřížkovou zkouškou [stupeň přilnavosti]</b>	<b>Stanovení lesku [rel. %]</b>
4:1	–	90,9	0	3,90 ± 0,07
20:1	–	86,2	0	3,82 ± 0,03
20:1	HCCTP	87,5	0	3,85 ± 0,07

**Tabulka 26:** Charakterizace nátěrové hmoty ALEXIT na ocelových podložkách II

<b>Poměr nátěrové hmoty a tvrdidla</b>	<b>Retardér hoření</b>	<b>Zkouška padajícím závažím [cm]</b>	<b>Zkouška hloubením [mm]</b>	<b>Stanovení přilnavosti odtrhovou zkouškou [MPa]</b>
4:1	–	> 100	7,91	1,68
20:1	–	> 100	8,53	1,45
20:1	HCCTP	> 100	8,24	1,33

Nátěry barvy ALEXIT na ocelových podložkách, které neobsahovaly retardér hoření a byly tvořeny barvou a tvrdidlem v poměru 4:1, vykazovaly oproti nátěrům tvořeným barvou ALEXIT a tvrdidlem v poměru 20:1 o trochu vyšší hodnotu tloušťky a hodnotu přilnavosti (odtrhová zkouška). Nátěry bez retardéru hoření, které byly tvořeny barvou a tvrdidlem v poměru 20:1, vykazovaly vyšší přilnavost (odtrhová zkouška) a míru odolnosti vůči vtláčování tělesa (zkouška hloubením) oproti nátěrům s HCCTP, které byly tvořeny barvou a tvrdidlem v poměru 20:1. Všechny typy nátěrů vykazovaly přibližně stejnou hodnotu lesku. Taktéž přilnavost, která se stanovila mřížkovou zkouškou, byla u všech typů nátěrů rovna stupni 0. Všechny typy nátěrů také odolaly pádu kilového závaží z výšky přes 100 cm.

#### 4.1.2 Analýza sloupnutých nátěrů barvy ALEXIT 404-12

Vzorek nátěru barvy ALEXIT byl měřen pomocí termogravimetrické analýzy. Byly zaznamenány teploty (tabulka 27), u kterých došlo k 10% a 50% úbytku hmotnosti vzorku nátěru. Vzorek byl během analýzy ohříván rychlostí 10 °C/min od laboratorní teploty do 1000 °C v prostředí vzduchu. Vzorek nátěru byl tvořen barvou a tvrdidlem v poměru 4:1.

**Tabulka 27:** Výsledky termogravimetrické analýzy vzorku nátěru barvy ALEXIT

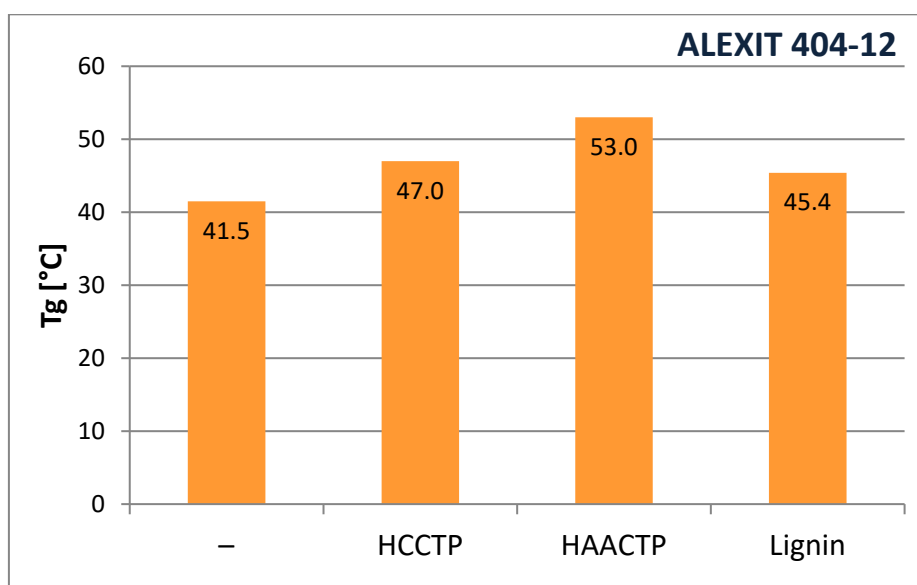
Retardér hoření	T <sub>10%</sub> ztráta hmotnosti [°C]	T <sub>50%</sub> ztráta hmotnosti [°C]
–	297,22	497,57

Vzorky nátěrů barvy ALEXIT (poměr barvy a tvrdidla 4:1) byly analyzovány metodou DSC, pomocí níž byly u vzorku nátěru bez retardéru hoření i u vzorků nátěrů s retardéru hoření stanoveny teploty skelného přechodu (tabulka 28). Vzorky byly během analýzy nejprve ohřívány rychlostí 20 °C/min do teploty 150 °C, poté byly ochlazeny na teplotu 0 °C a následně opět ohřívány rychlostí 20 °C/min do teploty 150 °C. Měření probíhalo v atmosféře dusíku. U vzorku nátěru barvy ALEXIT, který v sobě neobsahoval retardér hoření, byla stanovena teplota skelného přechodu také pomocí TMA a DMA. Teploty T<sub>1</sub> a T<sub>2</sub>, které byly stanoveny metodou DMA, odpovídají teplotě blízké T<sub>g</sub>.

**Tabulka 28:** Výsledky analýzy vzorků nátěrů barvy ALEXIT stanovené pomocí DSC, TMA a DMA

Retardér hoření	DSC	TMA	DMA	
	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>1</sub> [°C]	T <sub>2</sub> [°C]
–	41,5	49,4	41,01	49,20
HCCTP	47,0	–	–	–
HAACP	53,0	–	–	–
Lignin	45,4	–	–	–

Z výsledných hodnot je patrné, že nátěry barvy ALEXIT obsahující retardéry hoření vykazovaly vyšší hodnoty teplot skelného přechodu (DSC) oproti nátěru barvy ALEXIT bez retardéru hoření. Nátěrová hmota vytvořila s retardéry hoření heterogenní systém, a tím došlo k posunu  $T_g$  směrem k vyšším hodnotám. Největší posun hodnoty  $T_g$  byl zaznamenán u nátěru s HAACTP. Na obrázku 59 je porovnána teplota skelného přechodu nátěru barvy ALEXIT bez retardéru hoření s hodnotami  $T_g$  nátěrů barvy ALEXIT s retardéry hoření.



**Obrázek 59:** Vliv přidavku retardéru hoření na změnu hodnoty  $T_g$  nátěru barvy ALEXIT

#### 4.1.3 Analýza odlitků barvy ALEXIT 404-12

U odlitků barvy ALEXIT byly pomocí kónického kalorimetru sledovány parametry (tabulka 29), jako jsou například rychlost uvolňování tepla, efektivní spalné teplo, spotřeba kyslíku, apod. Kónickým kalorimetrem byly testovány odlitky barvy ALEXIT s retardéry hoření (HCCTP, HAACTP, lignin) a odlitek barvy ALEXIT bez retardéru hoření. Připravené odlitky byly tvořeny barvou ALEXIT 404-12 a tvrdidlem ALEXIT 400 v poměru 4:1. Pro lepší srovnání retardačních vlastností použitých retardérů hoření byly výsledné hodnoty vztaženy na 1 g organické složky výchozích vzorků (tabulka 30). Měření bylo provedeno na Ústavu polymérov Slovenské akademie věd v Bratislavě.

**Tabulka 29:** Výsledky měření hořlavosti odlitků barvy ALEXIT kónickým kalorimetrem I

Retardér hoření	Čas do vznícení / doba hoření [s]	Peak HRR [kW/m <sup>2</sup> ]	Efektivní spalné teplo (EHC) [MJ/kg]	Spotřeba kyslíku (TOC) [g]	Uvolnění kouře (TSR) [m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ]	MARHE [kW/m <sup>2</sup> ]
–	44 / 282	531,9	24,8	17,4	1027,3	283,0
HCCTP	61 / 176	669,4	24,0	8,8	1047,1	283,4
HAACTP	77 / 146	1057,4	25,4	5,0	565,8	254,9
Lignin	–	–	–	–	–	–

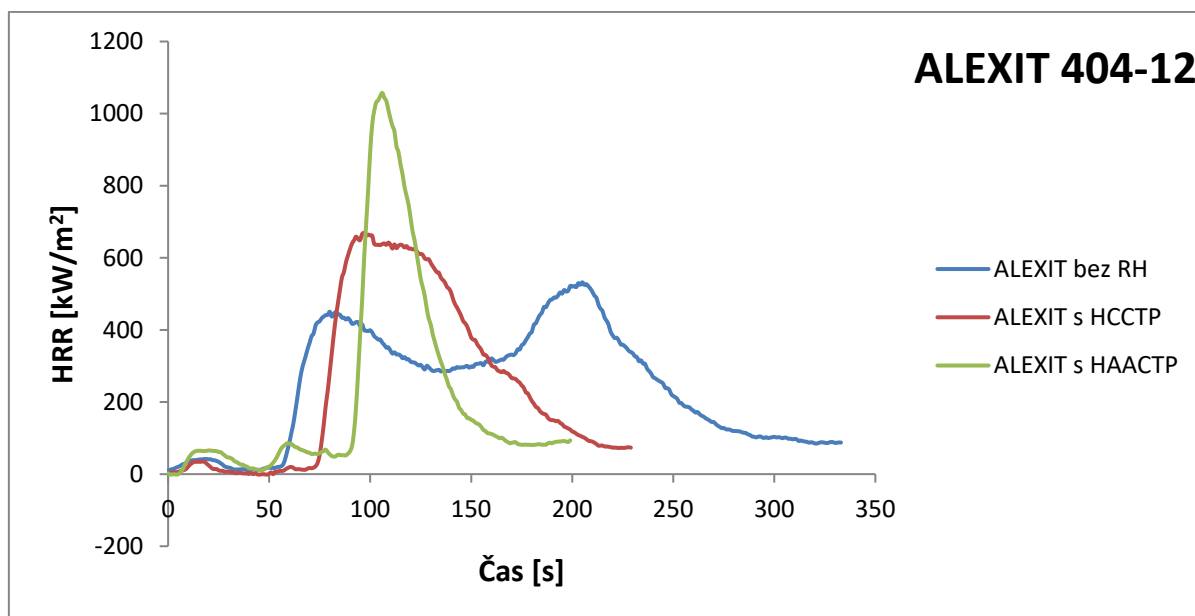
**Tabulka 30:** Výsledky měření hořlavosti odlitků barvy ALEXIT kónickým kalorimetrem II

Retardér hoření	Hmotnost vzorku / hmotnostní úbytek [g]	Peak HRR [kW/m <sup>2</sup> ·g]	Efektivní spalné teplo (EHC) [MJ/kg]	Spotřeba kyslíku (TOC) [g/g]	Uvolnění kouře (TSR) [m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ·g]	MARHE [kW/m <sup>2</sup> ·g]
–	21,6 / 11,5	46,25	24,8	1,51	89,33	24,61
HCCTP	11,9 / 6,0	111,57	24,0	1,47	174,52	47,23
HAACTP	8,5 / 3,2	330,44	25,4	1,56	176,81	79,66
Lignin	19,2 / –	–	–	–	–	–

Z výsledných hodnot je patrné, že odlitky barvy ALEXIT, které obsahovaly retardéry hoření, bylo možné zapálit podstatně hůře než odlitek barvy ALEXIT bez retardéru hoření. Čas vznícení odlitku bez retardéru hoření byl 44 sekund. U odlitku s HCCTP činil čas vznícení 61 sekund a odlitek s HAACTP se vznítil až po 77 sekundách. Odlitek, který v sobě obsahoval lignin, nebylo možné zapálit, což dokazuje účinnost tohoto retardéru hoření. Mírou účinnosti retardérů hoření je i jejich schopnost snížit množství uvolněného spalného tepla, zvýšit spotřebu kyslíku a snížit množství uvolněného kouře.

Spotřeba kyslíku byla u odlitků s fosfazeny a u odlitku bez retardéru hoření velmi podobná. Menší pokles spotřeby kyslíku byl zaznamenán u odlitku s HCCTP, odlitek s HAACTP vykazoval nepatrně vyšší hodnotu spotřeby kyslíku než odlitek bez retardéru hoření. Efektivní spalné teplo bylo taktéž menší u odlitku s HCCTP a vyšší u odlitku s HAACTP než u odlitku bez retardéru hoření. Odlitek s HCCTP a odlitek s HAACTP

uvolnily podstatně větší množství kouře než odlitek bez retardéru hoření, což je v rozporu s požadovanými vlastnostmi retardérů hoření. Podobně i hodnoty MARHE (maximální průměrná rychlost uvolňování tepla) a HRR (rychlost uvolňování tepla) byly vyšší u odlitků s fosfazeny než u odlitku bez retardéru hoření, což opět neodpovídá žádoucímu výsledku.



**Obrázek 60:** Rychlost uvolňování tepla při spalování odlitků barvy ALEXIT v závislosti na čase

Porcelánový kelímek se zlomkem odlitku barvy ALEXIT byl ponechán hodinu v peci při teplotě 600 °C, množství vzniklého popela poskytlo údaj pro výpočet obsahu nespalitelných složek. Jiný zlomek odlitku barvy ALEXIT byl extrahován v tetrahydrofuranu po dobu 24 hodin, ze znalosti hmotnosti odlitku před extrakcí a po extrakci se vypočítal obsah solů. Testované odlitky byly tvořeny barvou ALEXIT 404-12 a tvrdidlem ALEXIT 400 v poměru 4:1.

**Tabulka 31:** Obsah nespalitelných složek a extrahovatelný podíl odlitku barvy ALEXIT

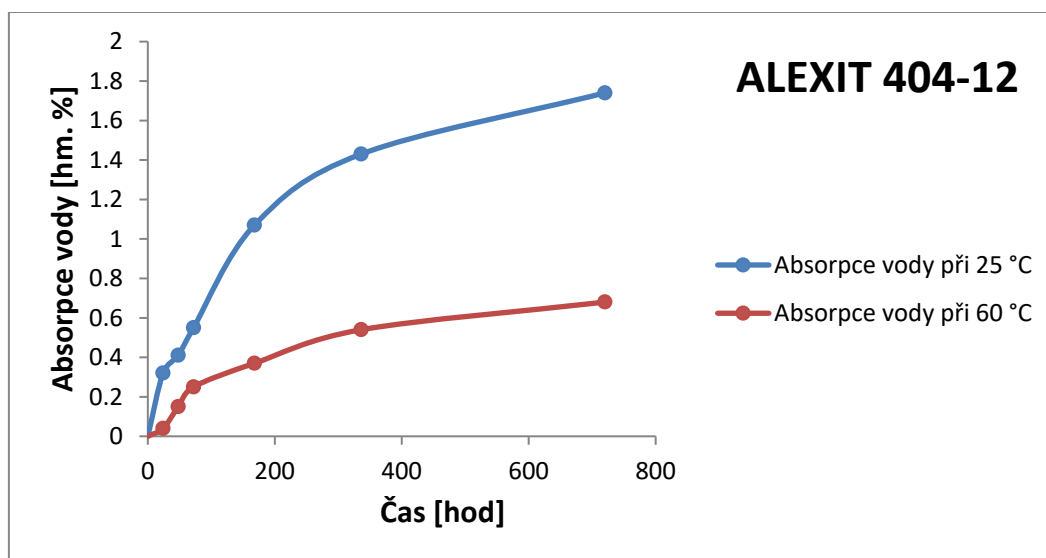
Retardér hoření	Obsah nespalitelných složek [hm. %]	Obsah solů [hm. %]
–	44,62	16,34

Po dobu jednoho měsíce byla u odlitků barvy ALEXIT sledována míra absorpce destilované vody při laboratorní teplotě a při teplotě 60 °C. Zlomky odlitků byly po určitých časových intervalech vyjmuty z kádinky s destilovanou vodou, osušeny a zváženy na analytických vahách. Hodnoty hmotnostních přírůstků odlitků barvy ALEXIT (bez retardéru hoření, poměr barvy a tvrdidla 4:1) jsou uvedeny v tabulce 32.

**Tabulka 32:** Vývoj absorpce destilované vody – ALEXIT 404-12

Doba expozice vzorku ve vodě [hod]	Absorpce vody při 25 °C [hm. %]	Absorpce vody při 60 °C [hm. %]
24	0,32	0,04
48	0,41	0,15
72	0,55	0,25
168	1,07	0,37
336	1,43	0,54
720	1,74	0,68

Zlomek odlitku, který byl ponořen v kádince s destilovanou vodou při laboratorní teplotě (25 °C), absorboval během jednoho měsíce 1,74 hm.% destilované vody. U zlomku odlitku ponořeného v kádince s destilovanou vodou při 60 °C byl po měsíci zaznamenán hmotnostní přírůstek pouze 0,68 hm.%. Důvodem nižší hodnoty hmotnostního přírůstku u tohoto odlitku může být skutečnost, že při vyšší teplotě vody došlo ve větší míře k nežádoucímu rozpuštění solů a tím k úbytku hmotnosti odlitku. Grafické znázornění hmotnostního přírůstku obou odlitků v závislosti na čase je uvedeno na obrázku 61.



**Obrázek 61:** Závislost míry absorpce destilované vody na čase – ALEXIT 404-12

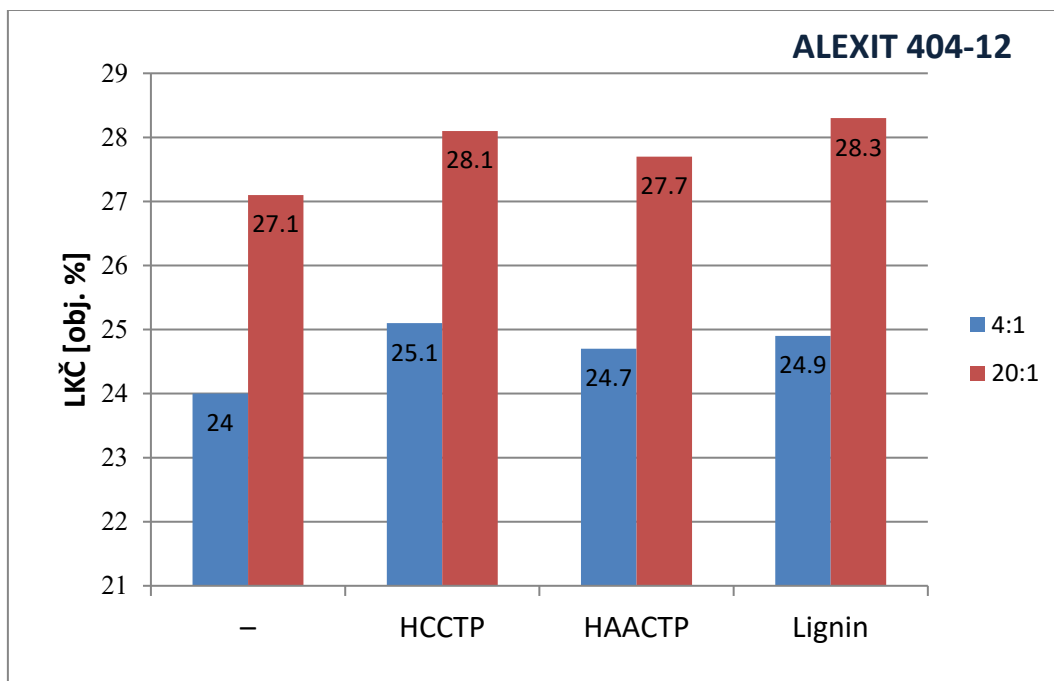
Odlitky barvy ALEXIT (délka 150 mm, šířka 10 mm, tloušťka 4 mm) byly hodnoceny metodou kyslíkového čísla, kde došlo ke stanovení minimální koncentrace kyslíku ve směsi s dusíkem, při které ještě docházelo k hoření vertikálně upevněných odlitek. Připravené odlitky byly tvořeny barvou ALEXIT 404-12 a tvrdidlem ALEXIT 400 v poměrech 4:1 a 20:1. Hodnoty LKČ byly stanoveny pro odlitky s retardéry hoření (HCCTP, HAACTP, lignin) a pro odlitky bez retardéru hoření.

**Tabulka 33:** Hodnoty kyslíkového čísla – ALEXIT 404-12

<b>Poměr nátěrové hmoty a tvrdidla</b>	<b>Retardér hoření</b>	<b>Limitní kyslíkové číslo [obj. %]</b>
4:1	–	24,0
4:1	HCCTP	25,1
4:1	HAACTP	24,7
4:1	Lignin	24,9
20:1	–	27,1
20:1	HCCTP	28,1
20:1	HAACTP	27,7
20:1	Lignin	28,3

Z hodnot kyslíkových čísel (tabulka 33) je patrné, že všechny použité retardéry hoření způsobily snížení hořlavosti odlitek barvy ALEXIT. U odlitek tvořených barvou a tvrdidlem v poměru 4:1 byl největší retardační účinek způsoben přidavkem HCCTP. U odlitek, které byly tvořeny barvou a tvrdidlem v poměru 20:1, byl největší retardační účinek způsoben přidavkem ligninu. Odlitky barvy ALEXIT s vyšším obsahem tvrdidla (4:1) vykazovaly celkově vyšší hořlavost než odlitky tvořené barvou a tvrdidlem v poměru 20:1, neboť obsahovaly vyšší koncentraci hexamethylendiisokyanátu, který podporuje hoření. Účinnost jednotlivých retardérů hoření a vliv množství tvrdidla je znázorněn na obrázku 62.





**Obrázek 62:** Vliv přídavku retardérů hoření a množství tvrdidla na hořlavost odlitku barvy ALEXIT

## 4.2 Hodnocení aplikací akrylátového laku LV CC 100

Tato kapitola je zaměřená na hodnocení aplikací akrylátového laku LV CC 100, který byl použit pro vytvoření nátěrů na skleněných a ocelových podložkách, nátěrů na silikonovém plátu a pro vytvoření odlitků.

**Tabulka 34:** Charakterizace akrylátového laku LV CC 100

Poměr laku a tvrdidla	Obsah sušiny [%]
3:1	55

### 4.2.1 Charakterizace nátěrů akrylátového laku LV CC 100 na podložkách

#### 4.2.1.1 Charakterizace nátěrů laku LV CC 100 na skleněných podložkách

U nátěrů akrylátového laku LV CC 100 na skleněných podložkách byl stanoven vzhled nátěrových filmů, tvrdost podle Persoze, lesk, tvrdost pomocí tužek, přilnavost pomocí mřížkové zkoušky, přilnavost pomocí odtrhové zkoušky, odolnost vůči působení methylethylketonu, odolnost vůči kapalinám pomocí kloboučkové metody. Měření byla provedena i u nátěrů, která obsahovala fosfazen.

**Tabulka 35:** Charakterizace akrylátového laku LV CC 100 na skleněných podložkách I

Poměr laku a tvrdidla	Retardér hoření	Stanovení vzhledu nátěrových filmů	Stanovení tvrdosti podle Persoze [rel. %]	Stanovení lesku [rel. %]	Stanovení povrchové tvrdosti tužkami [tvrdost tužky]
3:1	–	Z1 Č2 B2 P1	39,58	150,7 ± 0,13	3H
3:1	HCCTP	Z1 Č2 B2 P1	44,96	154,5 ± 0,17	3H

**Tabulka 36:** Charakterizace akrylátového laku LV CC 100 na skleněných podložkách II

Poměr laku a tvrdidla	Retardér hoření	Stanovení přilnavosti mřížkovou zkouškou [stupeň přilnavosti]	Stanovení přilnavosti odtrhovou zkouškou [MPa]	Stanovení odolnosti nátěru vůči MEK [s]
3:1	–	0	2,72	94
3:1	HCCTP	0	2,24	85

Z hodnocení nátěrů laku LV CC 100 na skleněných podložkách lze usoudit, že vlastnosti nátěrů obsahující HCCTP se lišily jen nepatrně od nátěrů, které neobsahovaly retardér hoření. U nátěru s HCCTP bylo možno oproti nátěru bez retardéru hoření pozorovat zvýšení tvrdosti (Persoze) téměř o 5,5 %, zato hodnota přilnavosti, stanovená odtrhovou zkouškou, byla menší přibližně o 0,5 MPa. Nátěr s HCCTP rovněž vykazoval oproti nátěru bez retardéru hoření mírný pokles odolnosti vůči methylethylketonu. Hodnoty povrchové tvrdosti, stanoveny tužkami, byly u nátěru bez retardéru hoření a s HCCTP identické. Taktéž přilnavost, která se stanovila mřížkovou zkouškou, byla u obou typů nátěrů rovna stupni 0, což odpovídá nejvyššímu stupni přilnavosti.

V tabulce 37 jsou uvedeny hodnoty chemické odolnosti nátěrových filmů laku LV CC 100, jenž byly nanesené na skleněných podložkách. Kloboučková metoda byla provedena se šesti různými kapalinami, vůči kterým byly nátěrové filmy vystaveny po dobu 7 dní. Chemická odolnost byla stanovena pro nátěry laku bez retardéru hoření a pro nátěry laku s HCCTP. Hodnocené nátěry byly tvořeny lakem LV CC 100 a tvrdidlem LV BU 45 N v poměru 3:1.

**Tabulka 37:** Chemická odolnost nátěrů akrylátového laku LV CC 100

Nátěrová hmota / retardér hoření	Prostředí	1 hod	2 hod	4 hod	1 den	2 dny	3 dny	4 dny	7 dní
LV CC 100	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ethanol	0	0	0	1	1	1	1	1
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4	4
	NH <sub>3</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1
	H <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0	0	1
LV CC 100 / HCCTP	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	1	1	1	1	1
	NaOH	0	0	0	1	1	1	1	1
	Ethanol	4	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4	4
	NH <sub>3</sub>	1	2	3	4	4	4	4	4
	H <sub>2</sub> O	0	1	1	2	4	4	4	4

Nátěr laku LV CC 100 bez retardéru hoření vykazoval velmi dobrou odolnost vůči roztokům H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH a vodě. Relativně dobrou odolnost vykazoval i vůči roztokům

ethanolu a amoniaku. Avšak nátěr neodolal roztoku acetonu, který již v průběhu první hodiny experimentu způsobil nejhorší stupeň poškození.

Nátěr laku LV CC 100 s HCCTP vykazoval stejně jako nátěr laku LV CC 100 bez retardéru hoření velmi dobrou odolnost vůči roztokům H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a NaOH, avšak nátěry laku LV CC 100 s HCCTP vykazovaly mnohem horší odolnost vůči roztoku NH<sub>3</sub> a vodě, kdy roztok amoniaku způsobil na nátěru nejhorší stupeň poškození již v průběhu prvního dne, voda způsobila nejhorší stupeň poškození během 48 hodin. Roztok acetonu a roztok ethanolu způsobily na nátěru laku LV CC 100 s HCCTP nejhorší stupeň poškození již během první hodiny.

#### 4.2.1.2 Charakterizace nátěrů laku LV CC 100 na ocelových podložkách

U nátěrů akrylátového laku LV CC 100 na ocelových podložkách byla stanovena tloušťka nátěrů, přilnavost pomocí mřížkové zkoušky, lesk, dále byla provedena zkouška padajícím závažím, zkouška hloubením a odtrhová zkouška přilnavosti. Měření byla provedena i u nátěrů, která obsahovala fosfazen.

**Tabulka 38:** Charakterizace akrylátového laku LV CC 100 na ocelových podložkách I

Poměr laku a tvrdidla	Retardér hoření	Tloušťka nátěru [μm]	Stanovení přilnavosti mřížkovou zkouškou [stupeň přilnavosti]	Stanovení lesku [rel. %]
3:1	–	59,2	0	102,34 ± 1,12
3:1	HCCTP	56,8	0	97,97 ± 0,13

**Tabulka 39:** Charakterizace akrylátového laku LV CC 100 na ocelových podložkách II

Poměr laku a tvrdidla	Retardér hoření	Zkouška padajícím závažím [cm]	Zkouška hloubením [mm]	Stanovení přilnavosti odtrhovou zkouškou [MPa]
3:1	–	> 100	> 10	1,49
3:1	HCCTP	> 100	> 10	1,95

U nátěrů laku LV CC 100 na ocelových podložkách lze pozorovat pouze malé rozdíly ve vlastnostech mezi nátěry s HCCTP a nátěry bez retardéru hoření. Tloušťka nátěru s HCCTP se od nátěru bez retardéru hoření lišila pouze minimálně, stejně tak i hodnoty lesku, které se navzájem lišily přibližně o 4,5 %. Nátěry s HCCTP i nátěry bez retardéru hoření vykazovaly stejný stupeň přilnavosti (mřížková zkouška), což byl stupeň 0. Nátěry s HCCTP a bez retardéru hoření odolaly pádu kilového závaží z výšky přes 100 cm a ve zkoušce hloubením odolaly vtlačování tělesa do hloubky více jak 10 mm. Hodnoty přilnavosti (odtrhová zkouška) se u obou typů nátěrů vzájemně lišily téměř o 0,5 MPa.

#### 4.2.2 Analýza sloupnutých nátěrů akrylátového laku LV CC 100

Vzorek nátěru laku LV CC 100 byl měřen pomocí termogravimetrické analýzy. Byly zaznamenány teploty (tabulka 40), u kterých došlo k 10% a 50% úbytku hmotnosti vzorku nátěru. Vzorek byl během analýzy ohříván rychlostí 10 °C/min od laboratorní teploty do 1000 °C v prostředí vzduchu. Vzorek nátěru byl tvořen barvou a tvrdidlem v poměru 3:1.

**Tabulka 40:** Výsledky termogravimetrické analýzy vzorku nátěru laku LV CC 100

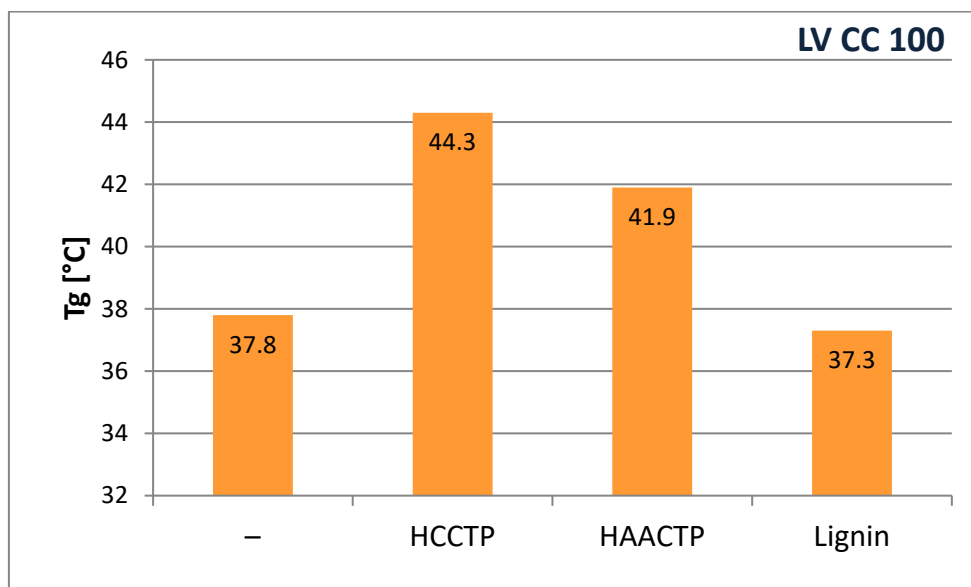
Retardér hoření	T <sub>10% ztráta hmotnosti</sub> [°C]	T <sub>50% ztráta hmotnosti</sub> [°C]
–	265,45	354,27

Vzorky nátěrů laku LV CC 100 (poměr barvy a tvrdidla 3:1) byly analyzovány metodou DSC, pomocí níž byly u vzorku nátěru bez retardéru hoření i u vzorků nátěrů s retardérem hoření stanoveny teploty skelného přechodu (tabulka 41). Vzorky byly během analýzy nejprve ohřívány rychlostí 20 °C/min do teploty 150 °C, poté byly ochlazeny na teplotu 0 °C a následně opět ohřívány rychlostí 20 °C/min do teploty 150 °C. Měření probíhalo v atmosféře dusíku. U vzorku nátěru laku LV CC 100, který v sobě neobsahoval retardér hoření, byla stanovena teplota skelného přechodu také pomocí TMA a DMA. Teploty T<sub>1</sub> a T<sub>2</sub>, které byly stanoveny metodou DMA, odpovídají teplotě blízké T<sub>g</sub>.

**Tabulka 41:** Výsledky analýzy vzorků nátěrů laku LV CC 100 stanovené pomocí DSC, TMA a DMA

Retardér hoření	DSC	TMA	DMA	
	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>1</sub> [°C]	T <sub>2</sub> [°C]
–	37,8	35,6	4,87	36,10
HCCTP	44,3	–	–	–
HAACTP	41,9	–	–	–
Lignin	37,3	–	–	–

Z výsledných hodnot je patrné, že nátěry laku LV CC 100 obsahující HCCTP a HAACTP vykazovaly vyšší hodnoty teplot skelného přechodu (DSC) oproti nátěru laku LV CC 100 bez retardéru hoření. I v tomto případě platí, že nátěrová hmota vytvořila s retardéry hoření heterogenní systém, což mělo za následek zvýšení hodnot T<sub>g</sub>. Největší posun hodnoty T<sub>g</sub> byl zaznamenán u nátěru s HCCTP. U nátěru s ligninem je však hodnota T<sub>g</sub> menší než u nátěru bez retardéru hoření, což může mít souvislost s plastifikačním efektem ligninu. Na obrázku 63 je porovnána teplota skelného přechodu nátěru laku LV CC 100 bez retardéru hoření s hodnotami T<sub>g</sub> nátěrů laku LV CC 100 s retardéry hoření.



**Obrázek 63:** Vliv přidavku retardéru hoření na změnu hodnoty T<sub>g</sub> nátěru laku LV CC 100

### 4.2.3 Analýza odlitků akrylátového laku LV CC 100

U odlitků laku LV CC 100 byly pomocí kónického kalorimetru sledovány parametry (tabulka 42), jako jsou například rychlost uvolňování tepla, efektivní spalné teplo, spotřeba kyslíku, apod. Kónickým kalorimetrem byly testovány odlitky laku LV CC 100 s retardéry hoření (HCCTP, HAACTP, lignin) a odlitek barvy laku LV CC 100 bez retardéru hoření. Připravené odlitky byly tvořeny lakem LV CC 100 a tvrdidlem LV BU 45 N v poměru 3:1. Pro lepší srovnání retardačních vlastností použitých retardérů hoření byly výsledné hodnoty vztaženy na 1 g organické složky výchozích vzorků (tabulka 43). Měření bylo provedeno na Ústavu polymérov Slovenské akademie věd v Bratislavě.

**Tabulka 42:** Výsledky měření hořlavosti odlitků laku LV CC 100 kónickým kalorimetrem I

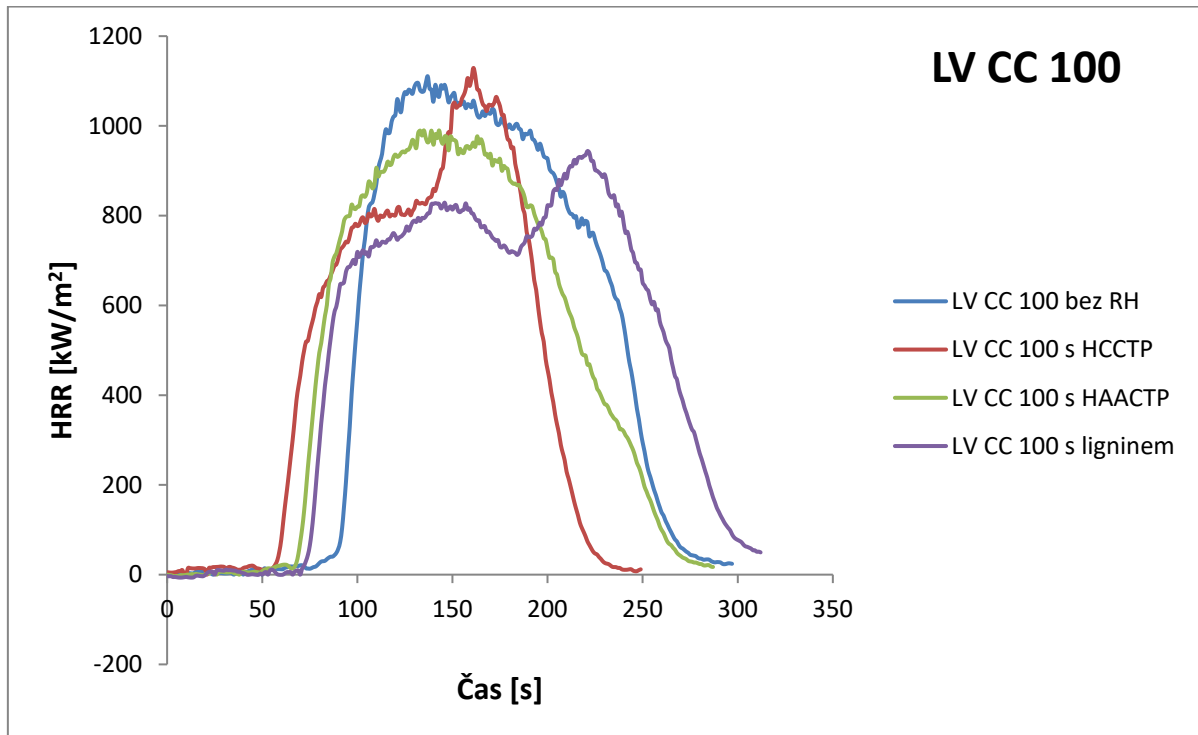
Retardér hoření	Čas do vznícení / doba hoření [s]	Peak HRR [kW/m <sup>2</sup> ]	Efektivní spalné teplo (EHC) [MJ/kg]	Spotřeba kyslíku (TOC) [g]	Uvolnění kouře (TSR) [m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ]	MARHE [kW/m <sup>2</sup> ]
–	74 / 247	1110,6	31,5	26,2	2548,9	559,1
HCCTP	41 / 198	1129,0	27,7	22,4	3696,7	556,1
HAACTP	46 / 238	990,1	29,4	25,8	3921,0	549,9
Lignin	53 / 262	944,0	31,4	28,9	3129,4	531,7

**Tabulka 43:** Výsledky měření hořlavosti odlitků laku LV CC 100 kónickým kalorimetrem II

Retardér hoření	Hmotnost vzorku / hmotnostní úbytek [g]	Peak HRR [kW/m <sup>2</sup> ·g]	Efektivní spalné teplo (EHC) [MJ/kg]	Spotřeba kyslíku (TOC) [g/g]	Uvolnění kouře (TSR) [m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ·g]	MARHE [kW/m <sup>2</sup> ·g]
–	14,0 / 13,5	82,27	31,5	1,94	188,81	41,41
HCCTP	13,9 / 13,2	85,53	27,7	1,70	280,05	42,13
HAACTP	14,7 / 14,4	68,76	29,4	1,79	272,29	38,19
Lignin	15,6 / 15,0	62,93	31,4	1,93	208,63	35,45

U odlitků laku LV CC 100 s retardéry hoření byly zaznamenány menší hodnoty efektivního spalného tepla než u odlitku laku LV CC 100 bez retardéru hoření, což dokládá kladnou vlastnost těchto retardačních látek. U odlitku s HAACTP a u odlitku s ligninem byla

zaznamenána nižší hodnota HRR (rychlost uvolňování tepla) oproti odlitku bez retardéru hoření, což je opět žádoucí výsledek, nicméně u odlitku s HCCTP stejný efekt nenastal. Podobně i hodnoty MARHE byly nižší pouze u odlitku s HAACTP a u odlitku s ligninem oproti odlitku bez retardéru hoření. Z hodnot spotřeby kyslíku je patrné, že použité retardéry hoření nezpůsobily žádoucí zvýšení množství kyslíku. Podobný výsledek nastal i v množství uvolněného kouře, kdy odlitky s retardéry hoření uvolnily podstatně více kouře než odlitek bez retardéru hoření.



**Obrázek 64:** Rychlost uvolňování tepla při spalování odlitků laku LV CC 100 v závislosti na čase



Porcelánový kelímek se zlomkem odlitku laku LV CC 100 byl ponechán hodinu v peci při teplotě 600 °C, množství vzniklého popela poskytlo údaj pro výpočet obsahu nespalitelných složek. Jiný zlomek odlitku laku LV CC 100 byl extrahován v tetrahydrofuranu po dobu 24 hodin, ze znalosti hmotnosti odlitku před extrakcí a po extrakci se vypočítal obsah solu. Testované odlitky byly tvořeny lakem LV CC 100 a tvrdidlem LV BU 45 N v poměru 3:1.

**Tabulka 44:** Obsah nespalitelných složek a extrahovatelný podíl odlitku laku LV CC 100

<b>Retardér hoření</b>	<b>Obsah nespalitelných složek [hm. %]</b>	<b>Obsah solu [hm. %]</b>
–	0,00	12,91

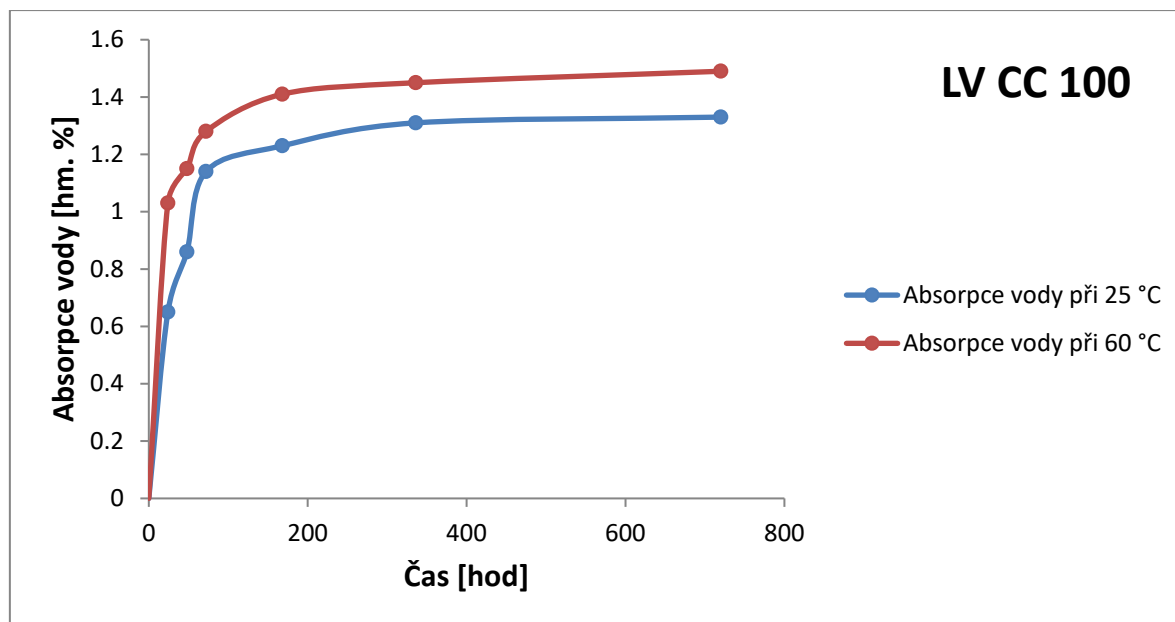
Po dobu jednoho měsíce byla u odlitků laku LV CC 100 sledována míra absorpce destilované vody při laboratorní teplotě a při teplotě 60 °C. Zlomky odlitků byly po určitých časových intervalech vyjmuty z kádinky s destilovanou vodou, osušeny a zváženy na analytických vahách. Hodnoty hmotnostních přírůstků odlitků laku LV CC 100 (bez retardéru hoření, poměr laku a tvrdidla 3:1) jsou uvedeny v tabulce 45.

**Tabulka 45:** Vývoj absorpce destilované vody – LV CC 100

<b>Doba expozice vzorku ve vodě [hod]</b>	<b>Absorpce vody při 25 °C [hm. %]</b>	<b>Absorpce vody při 60 °C [hm. %]</b>
24	0,65	1,03
48	0,86	1,15
72	1,14	1,28
168	1,23	1,41
336	1,31	1,45
720	1,33	1,49

Zlomek odlitku laku LV CC 100, který byl ponořen v kádince s destilovanou vodou při laboratorní teplotě, absorboval během jednoho měsíce 1,33 hm.% destilované vody. U

zlomku odlitku ponořeného v kádince s destilovanou vodou při 60 °C byl po měsíci zaznamenán hmotnostní přírůstek 1,49 hm.%. I zde platí skutečnost, že při vyšší teplotě vody mohlo dojít k nežádoucímu rozpuštění solů a tím i k nepřesnému určení míry absorpce. Grafické znázornění hmotnostního přírůstku obou odlitků v závislosti na čase je uvedeno na obrázku 65.



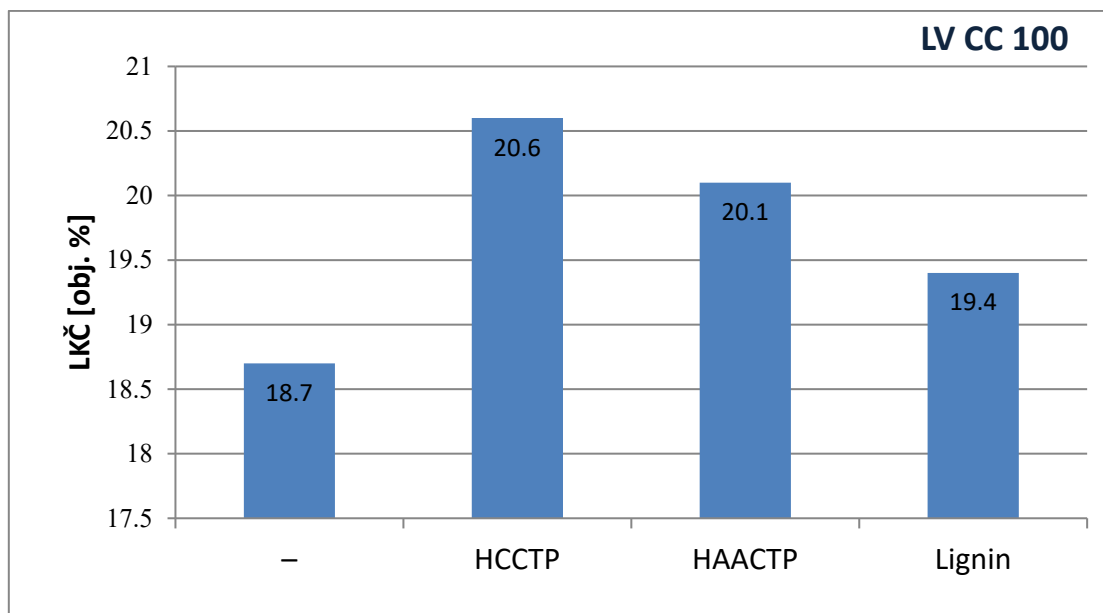
**Obrázek 65:** Závislost míry absorpce destilované vody na čase – LV CC 100

Odlitky laku LV CC 100 (délka 150 mm, šířka 10 mm, tloušťka 4 mm) byly hodnoceny metodou kyslíkového čísla, kde došlo ke stanovení minimální koncentrace kyslíku ve směsi s dusíkem, při které ještě docházelo k hoření vertikálně upevněných odlitků. Připravené odlitky byly tvořeny lakem LV CC 100 a tvrdidlem LV BU 45 N v poměru 3:1. Hodnoty LKČ (tabulka 46) byly stanoveny pro odlitky s retardéry hoření (HCCTP, HAACTP, lignin) a pro odlitek bez retardéru hoření.

**Tabulka 46:** Hodnoty kyslíkového čísla – LV CC 100

Poměr nátěrové hmoty a tvrdidla	Retardér hoření	Limitní kyslíkové číslo [obj. %]
3:1	–	18,7
3:1	HCCTP	20,6
3:1	HAACTP	20,1
3:1	Lignin	19,4

Všechny použité retardéry hoření způsobily snížení hořlavosti odlitků akrylátového laku LV CC 100. Největší schopnost retardace hoření byla způsobena přidavkem HCCTP. Naopak nejmenší retardační účinek byl způsoben ligninem. Účinnost jednotlivých retardérů hoření je znázorněna na obrázku 66.



**Obrázek 66:** Vliv přidavku retardérů hoření na hořlavost odlitku laku LV CC 100

## 4.3 Hodnocení aplikací samosít'ujícího latexu

Tato kapitola je zaměřená na hodnocení aplikací samosít'ujícího latexu, který byl použit pro vytvoření nátěrů na skleněných a ocelových podložkách, nátěrů na silikonovém plátu a pro vytvoření odlitků.

**Tabulka 47:** Charakterizace samosít'ujícího latexu bez retardéru hoření a s HAACTP ve své struktuře

Retardér hoření	Obsah sušiny [%]	pH	Obsah koagulátu [%]	Viskozita po alkalizaci [mPa·s]	MFT [°C]
–	36	1,95	0,2	16,14	10,7
HAACTP	36	2,05	0	10,08	7,3

### 4.3.1 Charakterizace nátěrů samosít'ujícího latexu na podložkách

#### 4.3.1.1 Charakterizace nátěrů samosít'ujícího latexu na skleněných podložkách

U nátěrů samosít'ujícího latexu na skleněných podložkách byl stanoven vzhled nátěrových filmů, tvrdost podle Persoze, lesk, tvrdost pomocí tužek, přilnavost pomocí mřížkové zkoušky, přilnavost pomocí odtrhové zkoušky, odolnost vůči působení methylethylketonu, odolnost vůči kapalinám pomocí kloboučkové metody.

**Tabulka 48:** Charakterizace samosít'ujícího latexu na skleněných podložkách I

Retardér hoření	Stanovení vzhledu nátěrových filmů	Stanovení tvrdosti podle Persoze [rel. %]	Stanovení lesku [rel. %]	Stanovení povrchové tvrdosti tužkami [tvrdost tužky]
–	Z1 Č1 B2 P1	21,61	140,67 ± 0,12	H
HAACTP	Z1 Č2 B1 P1	17,32	145,05 ± 0,20	H

**Tabulka 49:** Charakterizace samosít'ujícího latexu na skleněných podložkách II

Retardér hoření	Stanovení přilnavosti mřížkovou zkouškou [stupeň přilnavosti]	Stanovení přilnavosti odtrhovou zkouškou [MPa]	Stanovení odolnosti nátěru vůči MEK [s]
–	0	3,46	21
HAACTP	0	4,43	30

Nátěry samosíťujícího latexu na skleněných podložkách, které neobsahovaly retardér hoření, vykazovaly větší tvrdost (Persoze) než nátěry samosíťujícího latexu se zabudovaným fosfazenem, rozdíl činil přibližně 4,3 %. Nátěr latexu se zabudovaným fosfazenem vykazoval o 4,4 % vyšší hodnotu lesku než nátěr latexu bez retardéru hoření. Hodnota přilnavosti (odtrhová zkouška) byla u nátěru latexu se zabudovaným HAACTP větší o 1 MPa než u nátěru latexu bez retardéru hoření, stejně tak i odolnost vůči methylethylketonu byla u latexu s HAACTP větší než u latexu bez retardéru hoření. Nátěry obou typů samosíťujícího latexu vykazovaly stejnou hodnotu přilnavosti (mřížková zkouška), což byla hodnota 0. Tužka s tvrdostí H jako první poškodila jak nátěr latexu bez retardéru hoření, tak i nátěr latexu se zabudovaným HAACTP.

V tabulce 50 jsou uvedeny hodnoty chemické odolnosti nátěrových filmů samosíťujícího latexu, jenž byl nanesené na skleněných podložkách. Kloboučková metoda byla provedena se šesti různými kapalinami, vůči kterým byly latexové filmy vystaveny po dobu 7 dní. Chemická odolnost byla stanovena pro nátěry latexu bez retardéru hoření a pro nátěry latexu se zabudovaným HAACTP ve své struktuře.

**Tabulka 50:** Chemická odolnost nátěrů samosíťujícího latexu

Retardér hoření	Prostředí	1 hod	2 hod	4 hod	1 den	2 dny	3 dny	4 dny	7 dní
-	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	0	0	0	1	1	1	1
	Ethanol	2	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4	4
	NH <sub>3</sub>	4	4	4	4	4	4	4	4
	H <sub>2</sub> O	1	1	1	1	2	2	2	3
HAACTP	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	1	1	1	1	1	1	1
	NaOH	0	1	1	1	1	1	4	4
	Ethanol	2	3	3	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4	4
	NH <sub>3</sub>	4	4	4	4	4	4	4	4
	H <sub>2</sub> O	1	1	1	2	2	3	3	4

Nátěr samosíťujícího latexu bez retardéru hoření vykazoval velmi dobrou odolnost vůči roztokům H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a NaOH. O něco horší odolnost vykazoval vůči vodě, kdy v průběhu sedmi dnů vznikl na nátěru silný zákal a puchýře. Roztok amoniaku, roztok acetonu a roztok etanolu způsobily na nátěru nejhorší stupeň poškození již v prvních hodinách experimentu.

Nátěr samosít'ujícího latexu se zabudovaným HAACTP vykazoval dobrou odolnost pouze vůči roztoku H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Roztok acetonu a roztok amoniaku způsobily nejhorší stupeň poškození již během první hodiny experimentu. Malá chemická odolnost nátěru latexu se zabudovaným HAACTP se projevila i vůči roztoku ethanolu, roztoku NaOH a vodě.

#### 4.3.1.2 Charakterizace nátěrů samosít'ujícího latexu na ocelových podložkách

U nátěrů samosít'ujícího latexu na ocelových podložkách byla stanovena tloušťka nátěrů, přilnavost pomocí mřížkové zkoušky, lesk, dále byla provedena zkouška padajícím závažím, zkouška hloubením a odtrhová zkouška přilnavosti.

**Tabulka 51:** Charakterizace samosít'ujícího latexu na ocelových podložkách I

Retardér hoření	Tloušťka nátěru [μm]	Stanovení přilnavosti mřížkovou zkouškou [stupeň přilnavosti]	Stanovení lesku [rel. %]
–	55,61	2	88,57 ± 0,07
HAACTP	52,76	1	94,60 ± 0,37

**Tabulka 52:** Charakterizace samosít'ujícího latexu na ocelových podložkách II

Retardér hoření	Zkouška padajícím závažím [cm]	Zkouška hloubením [mm]	Stanovení přilnavosti odtrhovou zkouškou [MPa]
–	> 100	> 10	1,53
HAACTP	> 100	> 10	2,15

U nátěrů samosít'ujícího latexu na ocelových podložkách lze pozorovat jen malé rozdíly ve vlastnostech mezi nátěry latexu se zabudovaným HAACTP a nátěry latexu neobsahující retardér hoření. Tloušťky nátěrů obou typů latexů se od sebe lišily pouze nepatrně. Lesk byl přibližně o 6 % vyšší u nátěru latexu se zabudovaným HAACTP. U zkoušky přilnavosti (mřížková zkouška) dopadl lépe nátěr latexu se zabudovaným HAACTP, který vykazoval stupeň přilnavosti 1, kdežto nátěr latexu bez retardéru hoření vykazoval stupeň přilnavosti 2. Nátěr latexu se zabudovaným HAACTP také vykazoval větší přilnavost

(odtrhová zkouška) než nátěr latexu bez retardéru hoření. Nátěry obou typů latexů odolaly pádu kilového závaží z výšky přes 100 cm, stejně tak odolaly i vtlačování tělesa do hloubky více jak 10 mm.

#### 4.3.2 Analýza sloupnutých nátěrů samosíťujícího latexu

Vzorek nátěru samosíťujícího latexu byl měřen pomocí termogravimetrické analýzy. Byly zaznamenány teploty (tabulka 53), u kterých došlo k 10% a 50% úbytku hmotnosti vzorku nátěru. Vzorek byl během analýzy ohříván rychlostí 10 °C/min od laboratorní teploty do 1000 °C v prostředí vzduchu.

**Tabulka 53:** Výsledky termogravimetrické analýzy vzorku nátěru samosíťujícího latexu

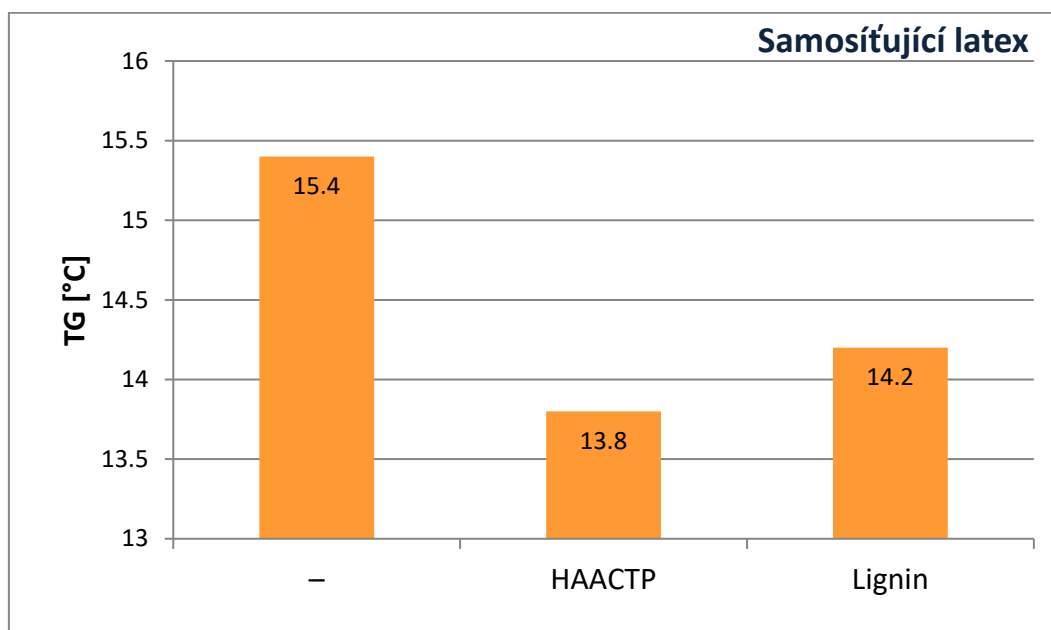
Retardér hoření	T <sub>10%</sub> ztráta hmotnosti [°C]	T <sub>50%</sub> ztráta hmotnosti [°C]
–	306,11	360,06

Vzorky nátěrů samosíťujícího latexu byly analyzovány metodou DSC, pomocí níž byly u vzorku nátěru bez retardéru hoření i u vzorků nátěrů s retardéry hoření stanoveny teploty skelného přechodu (tabulka 54). Vzorky byly během analýzy nejprve ohřívány rychlostí 20 °C/min do teploty 150 °C, poté byly ochlazeny na teplotu 0 °C a následně opět ohřívány rychlostí 20 °C/min do teploty 150 °C. Měření probíhalo v atmosféře dusíku. U vzorku nátěru samosíťujícího latexu, který v sobě neobsahoval retardér hoření, byla stanovena teplota skelného přechodu také pomocí TMA a DMA. Teploty T<sub>1</sub> a T<sub>2</sub>, které byly stanoveny metodou DMA, odpovídají teplotě blízké T<sub>g</sub>.

**Tabulka 54:** Výsledky analýzy vzorků nátěrů latexu stanovené pomocí DSC, TMA a DMA

Retardér hoření	DSC	TMA	DMA	
	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>1</sub> [°C]	T <sub>2</sub> [°C]
–	15,4	-3,8	-11,75	-7,80
HAACP	13,8	–	–	–
Lignin	14,2	–	–	–

Z výsledných hodnot je patrné, že nátěry samosíťujícího latexu obsahující retardéry hoření vykazovaly nižší hodnoty teplot skelného přechodu (DSC) oproti nátěru samosíťujícího latexu bez retardéru hoření. Oproti nátěrové hmotě ALEXIT a laku LV CC 100 je HAACTP zabudovaný do struktury latexu, tudíž nevznikl heterogenní systém a hodnota  $T_g$  se proto nezvýšila. U nátěru s ligninem je nižší hodnota  $T_g$  pravděpodobně způsobena plastifikačním efektem ligninu. Na obrázku 67 je porovnána teplota skelného přechodu nátěru samosíťujícího latexu bez retardéru hoření s hodnotami  $T_g$  nátěrů samosíťujícího latexu s retardéry hoření.



**Obrázek 67:** Vliv přídavku retardéru hoření na změnu hodnoty  $T_g$  nátěru samosíťujícího latexu



### 4.3.3 Analýza odliťkú samosíťujícího latexu

U odliťkú samosíťujícího latexu byly pomocí kónického kalorimetru sledovány parametry (tabulka 55), jako jsou například rychlost uvolňování tepla, efektivní spalné teplo, spotřeba kyslíku, apod. Kónickým kalorimetrem byly testovány odliťky samosíťujícího latexu s retardéry hoření (HAACTP, lignin) a odliťek samosíťujícího latexu bez retardéru hoření. Pro lepší srovnání retardačních vlastností použitých retardérů hoření byly výsledné hodnoty vztaženy na 1 g organické složky výchozích vzorků (tabulka 56). Měření bylo provedeno na Ústavu polymérov Slovenské akademie věd v Bratislavě.

**Tabulka 55:** Výsledky měření hořlavosti odliťkú samosíťujícího latexu kónickým kalorimetrem I

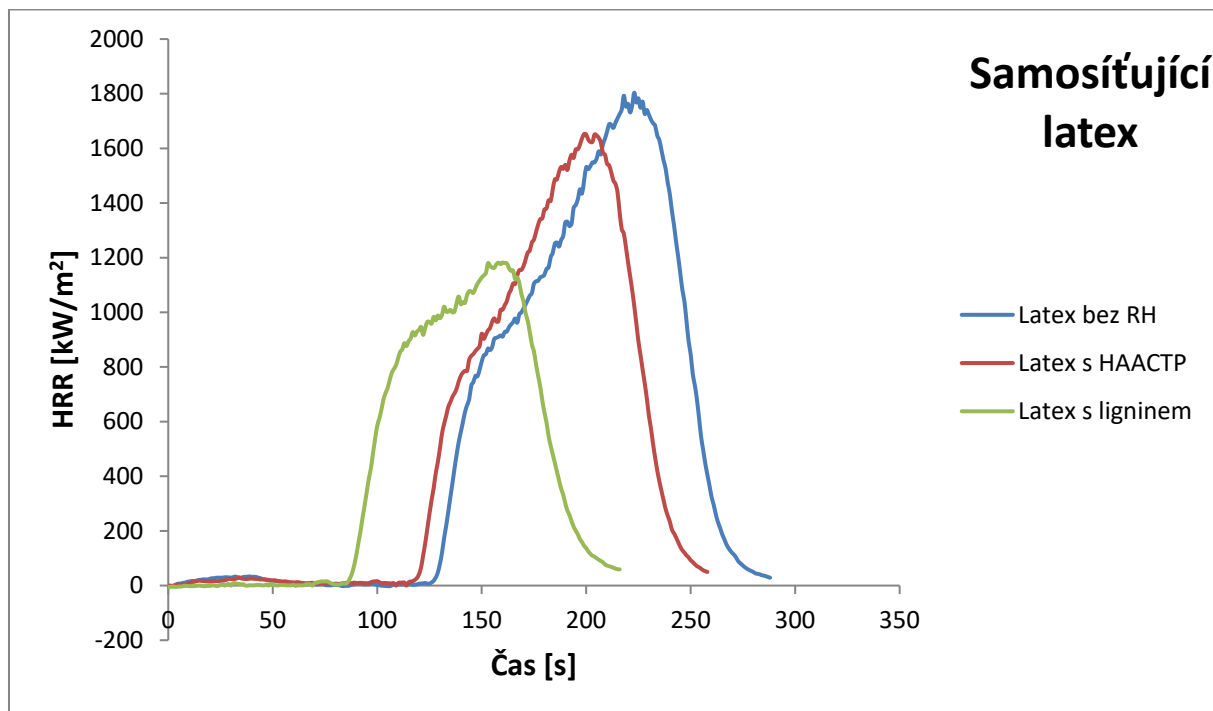
Retardér hoření	Čas do vznícení / doba hoření [s]	Peak HRR [kW/m <sup>2</sup> ]	Efektivní spalné teplo (EHC) [MJ/kg]	Spotřeba kyslíku (TOC) [g]	Uvolnění kouře (TSR) [m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ]	MARHE [kW/m <sup>2</sup> ]
–	103 / 235	1803,0	31,1	28,7	1399,0	584,1
HAACTP	98 / 209	1652,0	31,7	23,9	1111,0	531,6
Lignin	68 / 164	1182,0	31,4	17,4	1012,0	457,8

**Tabulka 56:** Výsledky měření hořlavosti odliťkú samosíťujícího latexu kónickým kalorimetrem II

Retardér hoření	Hmotnost vzorku / hmotnostní úbytek [g]	Peak HRR [kW/m <sup>2</sup> ·g]	Efektivní spalné teplo (EHC) [MJ/kg]	Spotřeba kyslíku (TOC) [g/g]	Uvolnění kouře (TSR) [m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ·g]	MARHE [kW/m <sup>2</sup> ·g]
–	15,6 / 15,0	120,20	31,1	1,91	93,27	38,94
HAACTP	12,3 / 12,2	135,41	31,7	1,96	91,06	43,57
Lignin	9,5 / 9,0	131,33	31,4	1,93	112,44	50,87

U odliťkú samosíťujícího latexu s retardéry hoření byla zaznamenána vyšší spotřeba kyslíku oproti odliťku bez retardéru hoření. Odliťek s HAACTP uvolnil méně kouře než odliťek bez retardéru hoření, což sice svědčí o kladném vlivu tohoto retardéru hoření, nicméně u ostatních parametrů (HRR, EHC, MARHE) již zlepšení nenastalo. Důvodem bylo pravděpodobně malé množství HAACTP v odliťku. Použití většího množství HAACTP by

nemělo význam, neboť by nedošlo k jeho zabudování do struktury latexu. Rovněž i lignin téměř nezpůsobil žádnou kladnou změnu v odlitku samosíťujícího latexu.



**Obrázek 68:** Rychlost uvolňování tepla při spalování odlitků latexu v závislosti na čase

Porcelánový kelímek se zlomkem odlitku samosíťujícího latexu byl ponechán hodinu v peci při teplotě 600 °C, množství vzniklého popela poskytlo údaj pro výpočet obsahu nespalitelných složek. Jiný zlomek odlitku samosíťujícího latexu byl extrahován v tetrahydrofuranu po dobu 24 hodin, ze znalosti hmotnosti odlitku před extrakcí a po extrakci se vypočítal obsah solů.

**Tabulka 57:** Obsah nespalitelných složek a extrahovatelný podíl odlitku samosíťujícího latexu

Retardér hoření	Obsah nespalitelných složek [hm. %]	Obsah solů [hm. %]
–	0,187	11,92
HAACP	0,280	7,44

Po dobu jednoho měsíce byla u odlítků samosít'ujícího latexu sledována míra absorpce destilované vody při laboratorní teplotě a při teplotě 60 °C. Zlomky odlítků byly po určitých časových intervalech vyjmuty z kádinky s destilovanou vodou, osušeny a zváženy na analytických vahách. Hodnoty hmotnostních přírůstků odlítků samosít'ujícího latexu (bez retardéru hoření a s HAACP) jsou uvedeny v tabulkách 58 a 59.

**Tabulka 58:** Vývoj absorpce destilované vody – Samosít'ující latex

<b>Doba expozice vzorku ve vodě [hod]</b>	<b>Absorpce vody při 25 °C [hm. %]</b>	<b>Absorpce vody při 60 °C [hm. %]</b>
24	4,42	12,43
48	6,58	19,23
72	8,00	24,81
168	13,44	43,59
336	21,47	71,41
720	31,36	110,69

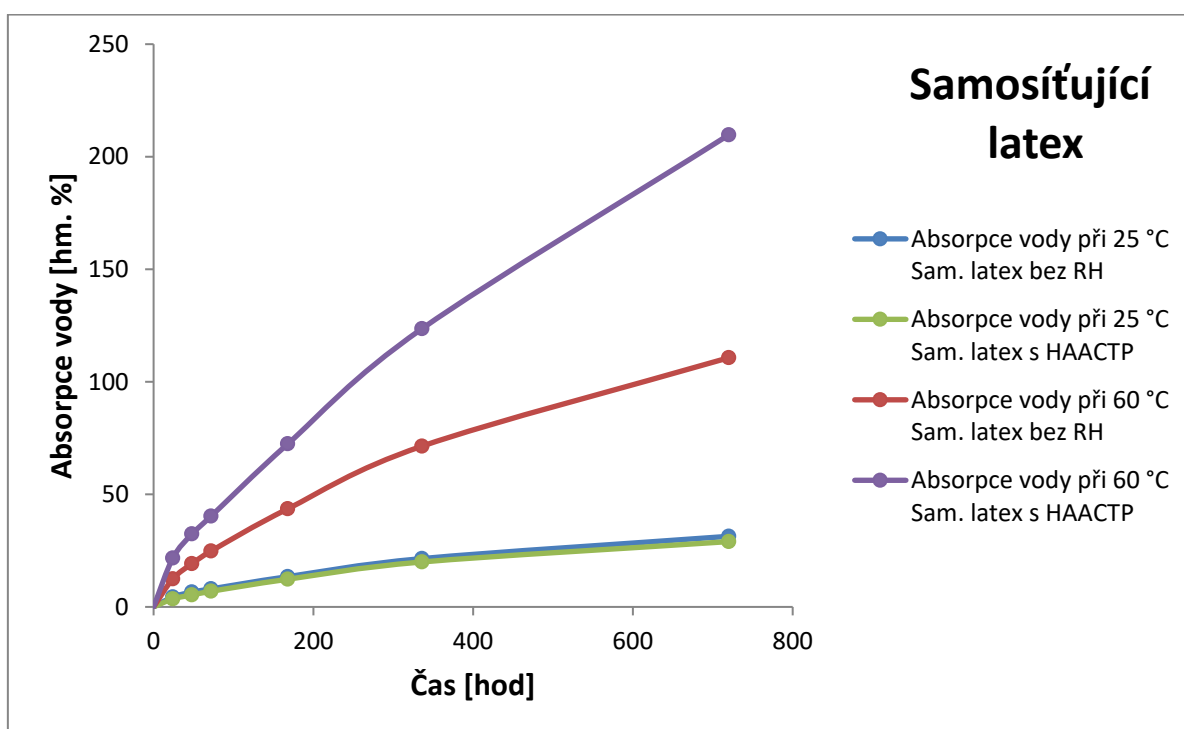
**Tabulka 59:** Vývoj absorpce destilované vody – Samosít'ující latex s HAACP

<b>Doba expozice vzorku ve vodě [hod]</b>	<b>Absorpce vody při 25 °C [hm. %]</b>	<b>Absorpce vody při 60 °C [hm. %]</b>
24	3,57	21,65
48	5,30	32,39
72	6,95	40,32
168	12,29	72,42
336	19,97	123,61
720	29,01	209,71

Zlomky odlítků samosít'ujícího latexu bez retardéru hoření, tak i se zabudovaným HAACP ve své struktuře vykazovaly mnohem větší schopnost absorbovat destilovanou vodu než odlítky nátěrové hmoty ALEXIT či odlítky akrylátového laku LV CC 100. Zlomek odlítku samosít'ujícího latexu bez retardéru hoření, který byl ponořen v kádince s destilovanou vodou při laboratorní teplotě, absorboval během jednoho měsíce 31,36 hm.% destilované

vody. Zlomek odlitku samosítujícího latexu s HAACTP absorboval při stejných podmínkách 29,01 hm.% destilované vody.

U zlomku odlitku samosítujícího latexu bez retardéru hoření ponořeného v kádince s destilovanou vodou při 60 °C byl po měsíci zaznamenán hmotnostní přírůstek 110,69 hm.%, v případě zlomku odlitku samosítujícího latexu s HAACTP byl při stejných podmínkách zaznamenán hmotnostní přírůstek 209,71 hm.%. Grafické znázornění hmotnostního přírůstku všech odlitků v závislosti na čase je uvedeno na obrázku 69.



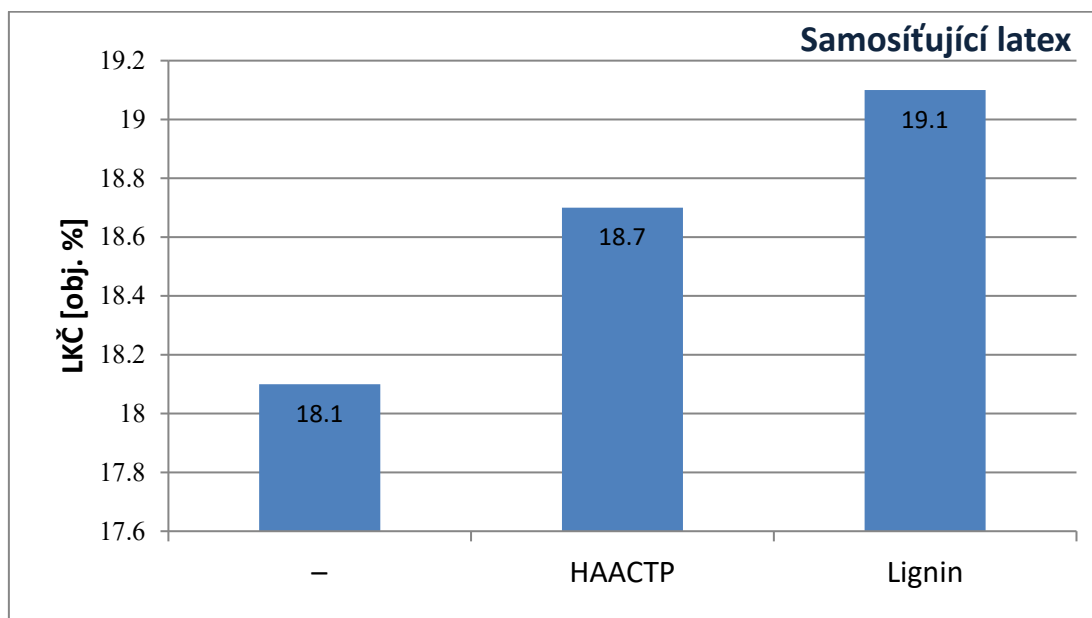
**Obrázek 69:** Závislost míry absorpce destilované vody na čase – Samosítující latex

Odlitky samosíťujícího latexu (délka 150 mm, šířka 10 mm, tloušťka 4 mm) byly hodnoceny metodou kyslíkového čísla, kde došlo ke stanovení minimální koncentrace kyslíku ve směsi s dusíkem, při které ještě docházelo k hoření vertikálně upevněných odlitků. Hodnoty LKČ (tabulka 60) byly stanoveny pro odlitky s retardéry hoření (HAACTP, lignin) a pro odlitky bez retardéru hoření.

**Tabulka 60:** Hodnoty kyslíkového čísla – Samosíťující latex

Retardér hoření	Limitní kyslíkové číslo [obj. %]
–	18,1
HAACTP	18,7
Lignin	19,1

Oba použité retardéry hoření způsobily snížení hořlavosti odlitků samosíťujícího latexu. Největší schopnost retardace hoření byla způsobena přidavkem ligninu. Menší retardační účinek způsobil HAACTP, jenž byl zabudován ve struktuře latexu. Účinnost jednotlivých retardérů hoření je znázorněna na obrázku 70.



**Obrázek 70:** Vliv přidavku retardérů hoření na hořlavost odlitku samosíťujícího latexu

## 5. Závěr

V teoretické části této diplomové práce byla rešeršním způsobem zpracována témata týkající se hořlavosti dřeva a polymerních materiálů. Dále byly zmíněny retardéry hoření na bázi anorganických látek, halogenů, dusíku, nanočástic, přírodních látek a fosforu. Větší pozornost byla věnována fosfazenům. U jednotlivých retardérů hoření byl popsán i jejich mechanismus působení.

V experimentální části byla studována změna hořlavosti a tepelných vlastností nátěrových systémů vlivem přídavku retardérů hoření. Byly vybrány dva retardéry hoření na bázi *cyklo*-fosfazenů. Jednalo se o hexachloro-*cyklo*-trifosfazen a hexaallylamino-*cyklo*-trifosfazen. Dále byly zkoumány retardační vlastnosti ligninu jakožto retardéru hoření na přírodní bázi. Retardéry hoření byly přidávány do dvou rozpouštědlových nátěrových hmot a do jedné vodou ředitelné nátěrové hmoty. Připravené nátěrové filmy byly hodnoceny z hlediska jejich mechanických vlastností a chemické odolnosti. Vzorky nátěrových filmů byly analyzovány pomocí TGA, DSC, TMA a DMA. Pomocí metody kyslíkového čísla a kónického kalorimetru byla hodnocena hořlavost připravených odlitků.

U vzorků nátěrových filmů bez retardéru hoření i s retardéry hoření byla pomocí DSC určena hodnota  $T_g$ . Byl sledován vliv retardéru hoření na změnu hodnoty  $T_g$ . U vzorků nátěrů barvy ALEXIT s retardéry hoření bylo zaznamenáno zvýšení hodnoty  $T_g$  oproti nátěru barvy ALEXIT bez retardéru hoření, což značí o kladném vlivu retardérů hoření. Zvýšení hodnoty  $T_g$  bylo způsobeno vznikem heterogenního systému mezi nátěrovou hmotou a retardérem hoření. U vzorků nátěrů laku LV CC 100 s retardéry hoření došlo k podobnému výsledku, jen s tím rozdílem, že nátěr s ligninem nevykazoval vyšší hodnotu  $T_g$  oproti vzorku nátěru laku LV CC 100 bez retardéru hoření, což mohlo být způsobeno plastifikačním efektem ligninu. Vzorek nátěru samosíťujícího latexu s HAACTP vykazoval nižší hodnotu  $T_g$  než vzorek nátěru samosíťujícího latexu bez retardéru hoření. Důvodem byl fakt, že HAACTP byl zabudovaný do struktury latexu, tudíž nevznikl heterogenní systém a nemohlo dojít ke zvýšení hodnoty  $T_g$ . Rovněž i vzorek nátěru samosíťujícího latexu s ligninem vykazoval nižší hodnotu  $T_g$  oproti nátěru samosíťujícího latexu bez retardéru hoření, což stejně jako u laku LV CC 100 mohlo být způsobeno plastifikačním efektem ligninu.

Kónickým kalorimetrem bylo zjištěno, že u odliťků barvy ALEXIT obsahující retardéry hoření byl potřeba delší čas k jejich zapálení než u odliťku barvy ALEXIT bez retardéru hoření. Odliťek s obsahem ligninu se nepodařilo zapálit ani po delší době. Odliťek barvy ALEXIT s HCCTP uvolnil méně spalného tepla než odliťek barvy ALEXIT bez retardéru hoření. Další zlepšení bylo možné sledovat u odliťku barvy ALEXIT s HAACTP, který oproti odliťku bez retardéru hoření spotřeboval při spalování více kyslíku. Odliťky laku LV CC 100 s retardéry hoření uvolnily méně spalného tepla než odliťek laku LV CC 100 bez retardéru hoření. Odliťky laku LV CC 100 s HAACTP a s ligninem vykazovaly nižší hodnoty HRR a nižší hodnoty MARHE, což dokazuje kladný efekt těchto retardérů hoření. Odliťek samosíťujícího latexu se zabudovaným HAACTP ve své struktuře uvolnil méně kouře a spotřeboval více kyslíku při spalování oproti odliťku samosíťujícího latexu bez retardéru hoření. Odliťek samosíťujícího latexu s ligninem spotřeboval při spalování více kyslíku než odliťek samosíťujícího latexu bez retardéru hoření, což byla jediná kladná změna.

Připravené odliťky byly hodnoceny metodou kyslíkového čísla, kde došlo ke stanovení minimální koncentrace kyslíku ve směsi s dusíkem, při které ještě docházelo k hoření vertikálně upevněných odliťků. Odliťky barvy ALEXIT s retardéry hoření vykazovaly vyšší hodnoty LKČ než odliťek barvy ALEXIT bez retardéru hoření. Odliťky laku LV CC 100 s retardéry hoření opět vykazovaly vyšší hodnoty LKČ v porovnání s odliťkem laku LV CC 100 bez retardéru hoření. Rovněž i odliťky samosíťujícího latexu s retardéry hoření měly vyšší hodnoty LKČ než odliťek samosíťujícího latexu bez retardéru hoření.

Na základě výsledků experimentální části této práce je závěrem možné konstatovat, že použité retardéry hoření vykazují schopnost snižovat hořlavost a být tak přínosnou složkou interiérových nátěrů.

## **6. Seznam použité literatury**

- [1] PETROVÁ, Šárka, SOUDEK, Petr, VANĚK, Tomáš. *Flame Retardants, Their Use and Environmental Impact*, Chemické listy 109, 679-686, 2015
- [2] CHYTIL, Václav. *Retardéry hoření a jejich průnik do terestrického ekosystému*. Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, 2014
- [3] REINPRECHT, Ladislav. *Ochrana dřeva*, vysokoškolská učebnice. Vo Zvolene: Technická univerzita, 2008. ISBN 978-80-228-1863-6
- [4] HORÁČEK, Petr. *Fyzikální a mechanické vlastnosti dřeva I*. Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, 1998. ISBN 80-7157-347-7
- [5] *Požární minimum pro vzduchotechniku (I)* [online]. [cit. 2020-02-27]. Dostupné z: <https://www.tzb-info.cz/2725-pozarni-minimum-pro-vzduchotechniku-i>
- [6] *Požární odolnost dřeva* [online]. [cit. 2020-02-27]. Dostupné z: <http://www.n-i-s.cz/cz/pozarni-odolnost-dreva/page/493/>
- [7] MATOVIČ, Anton. *Fyzikální a mechanické vlastnosti dřeva a materiálů na bázi dřeva*. Brno: Vysoká škola zemědělská, 1993. ISBN 80-7157-086-9
- [8] *Shou Sugi Ban* [online]. [cit. 2020-02-28]. Dostupné z: <http://shousugiban.com/overview/>
- [9] ZEJDA, J., TIPPNER, J., SEBERA, V., KOŇASOVÁ, E., DÁNIEL, V. *Fyzikální a mechanické vlastnosti dřeva* [online]. Brno: Mendelova univerzita v Brně, [cit. 2020-02-28]. Dostupné z: [https://is.mendelu.cz/eknihovna/opory/zobraz\\_cast.pl?cast=9182](https://is.mendelu.cz/eknihovna/opory/zobraz_cast.pl?cast=9182)
- [10] ACCOYA<sup>®</sup>, *Performance testing summary* [online]. [cit. 2020-02-28]. Dostupné z: [https://www.accoya.com/wp-content/uploads/2016/09/Accoys\\_Performance\\_EN.pdf](https://www.accoya.com/wp-content/uploads/2016/09/Accoys_Performance_EN.pdf)



- [11] RAWLINS, James W., MENDON, Sharathkumar K. In coatings, adhesives and laminates. *Polymer Grafting and Crosslinking* [online]. 2008, 18, 273-308, [cit. 2020-02-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/9780470414811.ch11>
- [12] MLEZIVA, Josef, KÁLAL, Jaroslav. *Základy makromolekulární chemie*. Státní nakladatelství technické literatury, 380s, 1986. ISBN 978-80-7080-662-3
- [13] MERCURIO, Antonio. Advances in Waterborne Coatings for the 1990s. *American Paint and Coatings Journal*. 1992, 36–45. ISSN 0884-3848
- [14] ESLINGER, Delano R. Aliphatic epoxy emulsion crosslinker for waterborne coatings. *JCT, Journal of coatings technology*, 1995, 67.850: 45-50. ISSN 0361-8773
- [15] *Parametry požáru* [online]. [cit. 2020-02-28]. Dostupné z: <http://pozarniochrana.netstranky.cz/temata/45-parametry-pozaru.html>
- [16] JARUŠEK, Jaroslav. *Metody zkoumání polymerů*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická Pardubice, 1984. ISBN 80-85113-01-5
- [17] KUPILÍK, Václav. *Vliv struktury na vlastnosti a zpracovatelnost plastů* [online]. Praha: ČVUT, [cit. 2020-02-29]. Dostupné z: [http://fire.fsv.cvut.cz/vzdelavani/specialiste/4/4-2\\_Vliv\\_struktury\\_plastu.pdf](http://fire.fsv.cvut.cz/vzdelavani/specialiste/4/4-2_Vliv_struktury_plastu.pdf)
- [18] TROITZSCH, J. *Plastics Flammability Handbook: Principles, Regulations, Testing, and Approval*. 3rd edition, Hanser Gardner. 748, (2004). ISBN 1569903565
- [19] MORGAN, A. B. *Flame retardant design for the future* [online]. [cit. 2020-02-29]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/287578847\\_Flame\\_retardant\\_design\\_for\\_the\\_future](https://www.researchgate.net/publication/287578847_Flame_retardant_design_for_the_future)
- [20] COSTES, L., LAOUTID, F., BROHEZ, S., DUBOIS, P. Bio-based flame retardants: When nature meets fire protection, *Materials Science and Engineering* [online]. [cit. 2020-02-29]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X16301516>

- [21] LYON, Richard E., JANSSENS Marc L. Polymer Flammability. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2002, 2015-12-15, s. 1-70 [cit. 2020-02-29]. DOI: 10.1002/0471440264.pst135.pub2  
Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/0471440264.pst135.pub2>  
ISBN 9780471440260
- [22] ŽÁK, Jaroslav, REINPRECHT, Ladislav. *Ochrana dřeva ve stavbě: odborná příručka pro stavebníky, investory, projektanty a architekty*. Praha: ABF, 1998.  
ISBN 80-86165-00-0
- [23] HORNSBY, Peter. *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Second edition. Boca Raton, Fla : CRC Press, 2010. Fire-Retardant Fillers, 853 s. ISBN 1420083996
- [24] ČAUČÍK, Pavol a kol. *Prísady do plastov*. Bratislava: Alfa, vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry, 1985
- [25] FILIPI, Bohdan. *Plasty*. Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství. 1. vydání, Ostrava, 2003, 48s. ISBN 80-86634-13-2
- [26] SHEN, Kelvin K., KOCHESFAHANI, Saied H., JOUFFRET, Frederic. Boron-Based Flame Retardants and Flame Retardancy. *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Second edition. Boca Raton, Fla : CRC Press, 2010., 853 s. ISBN 1420083996
- [27] BABRAUSKAS, Vytenis, PEACOCK, Richard D. Heat release rate: The single most important variable in fire hazard. *Fire Safety Journal*. 1992, 18, 255–272.  
ISSN 0379-7112
- [28] AWAD, Walid H. Recent Developments in Silicon-Based Flame Retardants. *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Second edition. Boca Raton, Fla : CRC Press, 2010, 853 s. ISBN 1420083996
- [29] CD/ISO 5660-1:1999. *Reaction to fire tests – Part 1: Heat release rate (Cone calorimeter method)*

- [30] KULSHRESHTHA, Kumar A., VASILE, Cornelia. *Handbook of Polymer Blends and Composites*. Ismithers Rapra Publishing, 2002, 558 s. ISBN 1859572782
- [31] KOČÍ VOZNICOVÁ, Radka. *Syntéza a charakterizace nových fosfazenových derivátů*. Brno, 2009. Disertační práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc.
- [32] BAČOVSKÁ, Radka. *Reakce lineárních chlorofosfazenů s adamantany*. Brno, 2008. Bakalářská práce. Masarykova univerzita. Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc.
- [33] BAČOVSKÁ, Radka. *Příprava a studium monomerních a polymerních struktur – materiálů budoucnosti*. Brno, 2017. Disertační práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc.
- [34] ZÁRYBNICKÁ, Lucie. *Polymerní fosfazeny*. Pardubice, 2017. Disertační práce, Univerzita Pardubice, FCHT. Vedoucí práce Ing. Miroslav Večeřa, CSc.
- [35] LAOUTID, Fouad, et al. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2009, 63(3), 100-125. ISSN 0927-796X
- [36] ZANETTI, Marco, et al. Cone calorimeter combustion and gasification studies of polymer layered silicate nanocomposites. *Chemistry of Materials*. 2002, 14(2), 881-887. ISSN 0897-4756
- [37] JIANG, J., LI, J., HU, J., FAN, D. Effect of nitrogen phosphorus flame retardants on thermal degradation of wood. *Construction and Building Materials*. College of Materials Science and Technology. 2010, s. 2633-2637, [cit. 2020-03-02]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061810002126>
- [38] JIANG, David D. *Polymer Nanocomposites. Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Second edition. Boca Raton, Fla : CRC Press, 2010, 853 s. ISBN 1420083996
- [39] *Lignin* [online]. [cit. 2020-03-06]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Lignin>

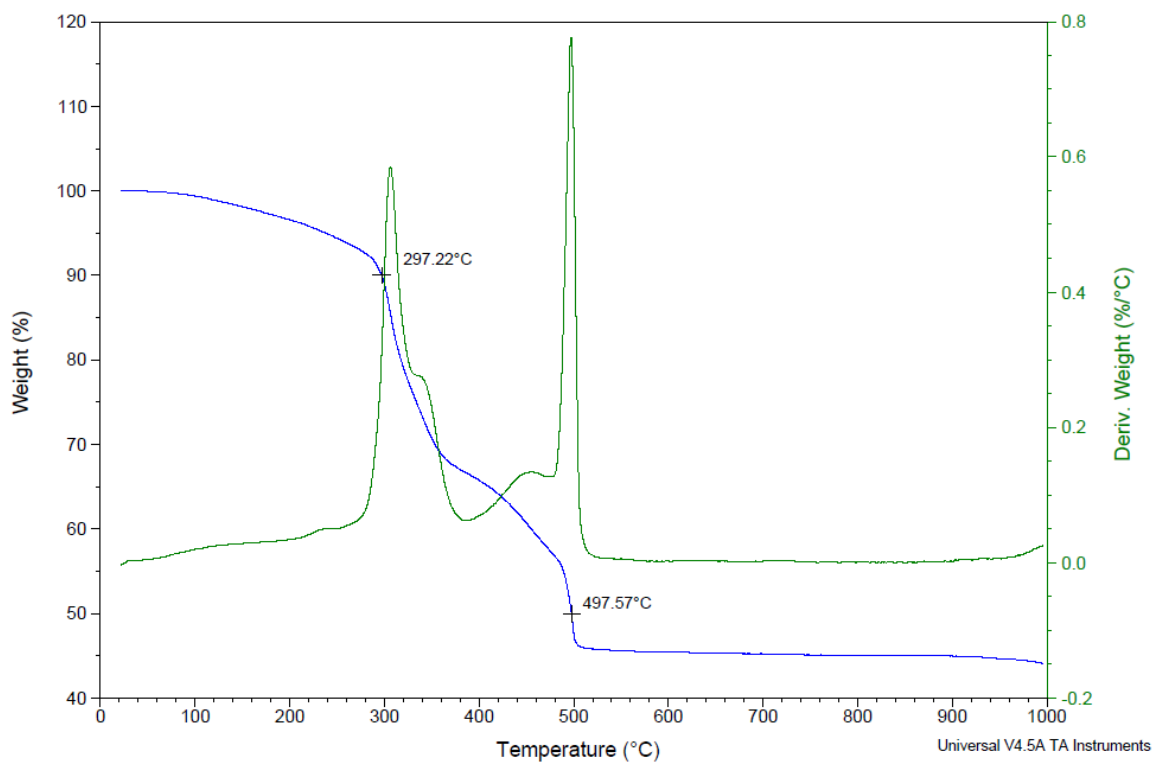
- [40] DAN, Kai, MEIN, Jin Tan, PEI, Lin Chee, YUN Khim Chua, YONG, Liang Yap, XIAN, Jun Loh. Towards lignin-based functional materials in a sustainable World. *Green Chemistry*. 2016, 18, 1175-1200. DOI: 10.1039/C5GC02616D
- [41] MISHRA, Pawan Kumar, EKIELSKI, Adam. The Self-Assembly of Lignin and Its Application in Nanoparticle Synthesis: A Short Review. *Nanomaterials*, 2019, 9, 243. DOI: 10.3390/nano9020243
- [42] BEISL, S., FRIEDL, A., MILTNER, A. Lignin from Micro- to Nanosize: Applications. *International Journal of Molecular Sciences*. 2017, Nov; 18(11): 2367. DOI: 10.3390/ijms18112367
- [43] YU, Senlong, XIANG, Hengxue, ZHOU, Jialiang, ZHU, Meifang. Enhanced flame-retardant performance of poly (lactic acid) (PLA) composite by using intrinsically phosphorus-containing PLA. *Progress in Natural Science: Materials International* [online]. 2018, 28(5), 590-597, [cit. 2020-03-08]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2018.09.002>
- [44] SINHA RAY, Suprakas, KURUMA, Malkappa. *Halogen-Free Flame-Retardant Polymers, Next-generation Fillers for Polymer Nanocomposite Applications*. Springer. 2020, 113 s. ISBN 9783030354909
- [45] BRUNNEROVÁ, Petra. *Fosfazenové sloučeniny pro modifikace procesů síťování epoxidových pryskyřic*. Brno, 2012. 70s. Bakalářská práce. Masarykova univerzita v Brně. Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce RNDr. Milan Alberti, CSc.
- [46] RICHTERA, Lukáš. *Studium reakcí  $P_3N_3Cl_6$  a jeho amidoderivátů s  $SeOCl_2$  a  $SeCl_4$* . Brno, 2004. 74s. Diplomová práce. Masarykova univerzita v Brně. Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Doc. RNDr. J. Toužín, CSc.
- [47] BILGE, Selen. Studies on the mechanism of phosphazene ring-opening polymerization (ROP). *Turkish Journal of Chemistry*, 2011, 35(5), 745-756. ISSN 1300-0527

- [48] TRIPHENYL PHOSPHATE. Sigma-Aldrich® [online]. Sigma-Aldrich Co., ©2020 [cit. 2020-03-09]. Dostupné z:  
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/241288?lang=en&region=CZ>
- [49] MEDUNOVÁ, Michaela. *Studium vlivu hexaamino-cyklo-trifosfazenu na vlastnosti latexových nátěrů*. Diplomová práce, Univerzita Pardubice, 2018
- [50] LIEBIG, J., WÖHLER, F. *Annalen der Chemie*, 1834
- [51] STOKES, H. N. *Am. Chem. J.* 18, 780, 1896
- [52] BAČOVSKÁ, Radka. *Studium reakce lineárního chlorofosfazenu  $Cl_3PNP(O)Cl_2$  s deriváty adamantanaminu*. Diplomová práce, Brno: Masarykova univerzita, 2010
- [53] PHOSPHONITRILIC CHLORIDE TRIMER. Sigma-Aldrich® [online]. Sigma-Aldrich Co., ©2020 [cit. 2020-03-09]. Dostupné z:  
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/230286?lang=en&region=CZ>
- [54] ZÁRYBNICKÁ, Lucie. *Tvrdidla na bázi derivátů hexachloro-cyklo-trifosfazenu pro epoxidové pryskyřice*. Disertační práce, Univerzita Pardubice, 2018
- [55] LEVCHIK, G. F., GRIGORIEV, Y. V., BALABANOVICH, A. I., LEVCHIK, S. V. *Polym Int.*, 49, 1095 (2000)
- [56] GLERIA, M., BOLOGNESI, A., PORZIO, W. *Macromolecules*, 20, 469 (1987)
- [57] ALLEN, C. W. *Fire Sci.*, 11, 320 (1993)
- [58] GU, J. W., ZHANG, G. C., DONG, S. L., ZHANG, Q. Y., KONG, J. *Surf. Coat. Technol.*, 201, 7835 (2007)
- [59] SHIN, Y. J., HAM, Y. R., KIM, S. H., LEE, D. H., KIM, S. B. Application of cyclophosphazene derivatives as flame retardants for ABS. *Journal of industrial and Engineering Chemistry*, 16 (3), 364-367 (2010)

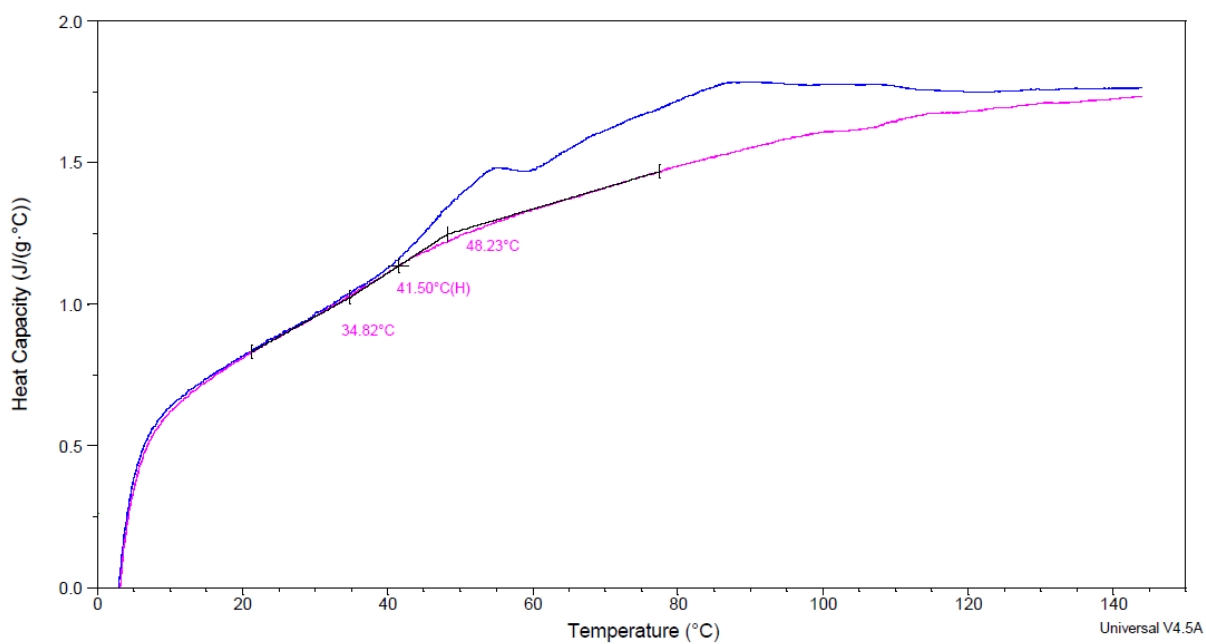
- [60] Applications. *Allcock Research Group* [online]. ©2006 [cit. 2020-03-13]. Dostupné z: <http://www.personal.psu.edu/hra1/applications1.htm>
- [61] EBEL<sup>®</sup>, *ALEXIT – Strukturní lak 404*. Technický list [online]. [cit. 2020-04-01]. Dostupné z: <http://www.ebel.cz/cs/bezpecnostni-a-technicke-listy>
- [62] SYNPO, a. s., *LV CC 100 – Transparentní lak 2K-PUR akrylátový*. Technický list [online]. [cit. 2020-04-26]. Dostupné z: <https://www.akrylmetal.cz/lv-cc-100>
- [63] Zvýšení odolnosti polymerních nátěrů pomocí nano/mikrogelů. *MM publishing* [online], Praha, ©2020 [cit. 2020-04-17]. Dostupné z: <http://firmy.mmspektrum.com/clanek/zvyseni-odolnosti-polymernich-nateru-pomoci-nano-mikrogelu.html>
- [64] Oddelenie syntézy a charakterizácie polymérov. *Ústav polymérov SAV* [online]. [cit. 2020-03-22]. Dostupné z: <http://www.polymer.sav.sk/OSCHP-Equipments>
- [65] ASTM E1354 BS 476-15 Fire Testing Equipment Building Material Cone Calorimeter ISO 9705. *Firetesting-equipment* [online]. ©2020 [cit. 2020-03-22]. Dostupné z: <https://www.firetesting-equipment.com/sale-11998823-astm-e1354-bs-476-15-fire-testing-equipment-building-material-cone-calorimeter-iso-9705.html>
- [66] Termogravimétrie TGA. *RMI* [online]. ©2020, [cit. 2020-03-22]. Dostupné z: <http://www.rmi.cz/termogravimetrie-tga>
- [67] *Jaderná magnetická rezonance* [online]. Katedra fyziky nízkých teplot. Praha: Univerzita Karlova. Matematicko-fyzikální fakulta, 2020. [cit. 2020-03-24]. Dostupné z: <https://physics.mff.cuni.cz/kfnt/pec/NMR.pdf>
- [68] SRI SYAMALA, Urmila. Calculation of MTDSC signals, factors effecting the signals and applications in drug development. *Bioequivalence & Bioavailability*. 2018, 5(3), 144-152. DOI: 10.15406/mojbb.2018.05.00095

- [69] *Hmotnostní spektrometrie* [online]. Brno: Masarykova univerzita. Přírodovědecká fakulta, 2020. [cit. 2020-03-29]. Dostupné z:  
[https://is.muni.cz/el/1431/podzim2015/F3380/um/ZAKLADy\\_MALDI\\_TOF\\_MS.pdf](https://is.muni.cz/el/1431/podzim2015/F3380/um/ZAKLADy_MALDI_TOF_MS.pdf)
- [70] ŠPRINGL, Radomír. Amorfnní a krystalické polymery, termické analýzy DSC, TGA, TMA. *Nanoed.tul* [online]. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2019.  
[cit. 2020-04-28]. Dostupné z:  
[https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/9320/mod\\_resource/content/0/9.pdf](https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/9320/mod_resource/content/0/9.pdf)
- [71] Principle of Thermomechanical Analysis (TMA). *Hitachi High-Tech Corporation* [online]. ©2020, [cit. 2020-30-04]. Dostupné z: <https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/tma.html>

## 7. Přílohy

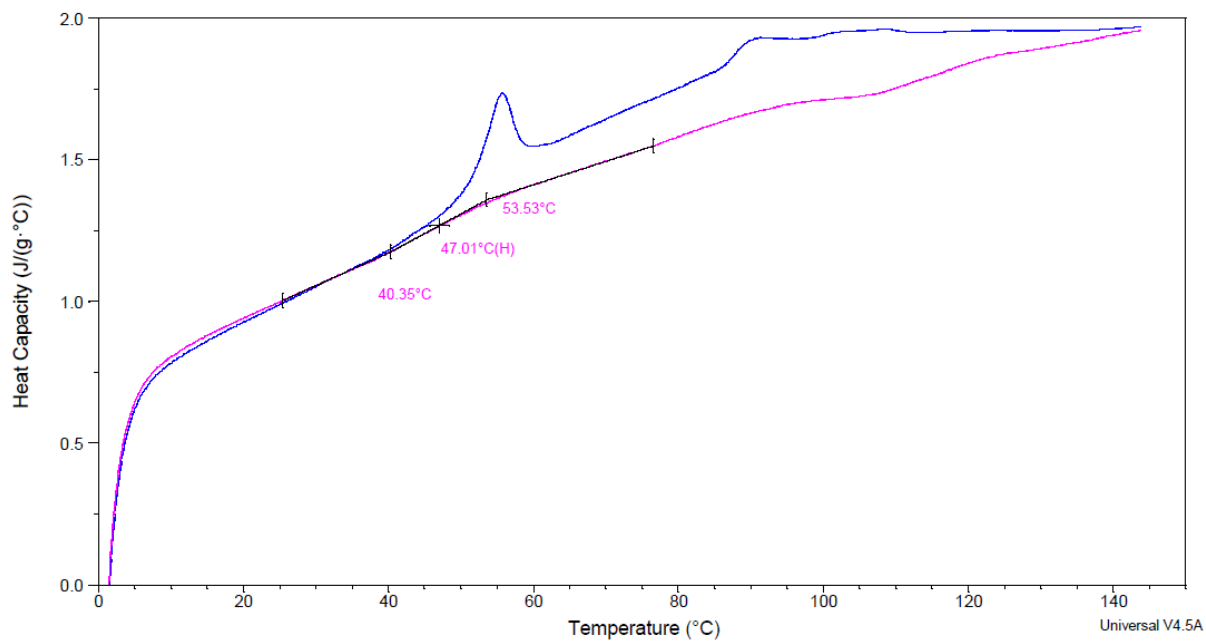


**Příloha 1:** TG analýza vzorku nátěru barvy ALEXIT 404-12 bez retardéru hoření

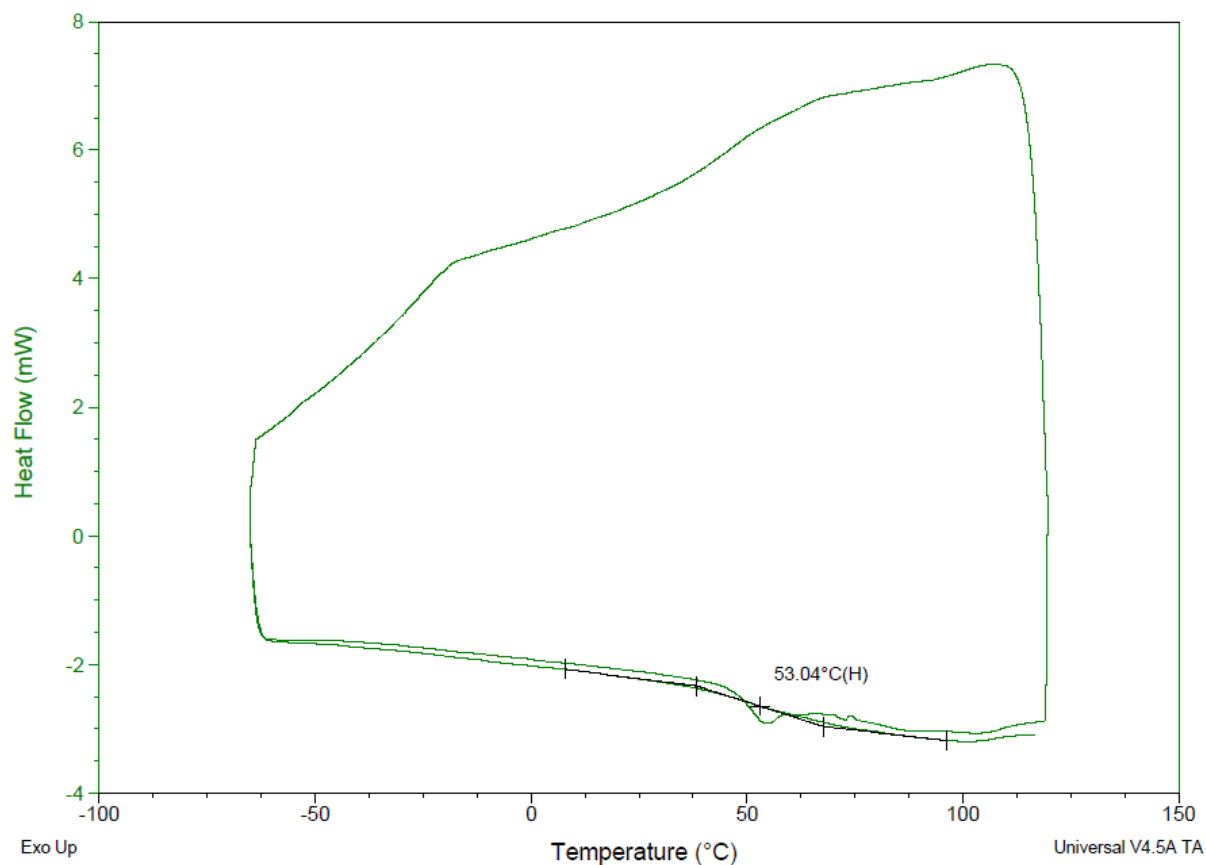


**Příloha 2:** DSC analýza vzorku nátěru barvy ALEXIT 404-12 bez retardéru hoření

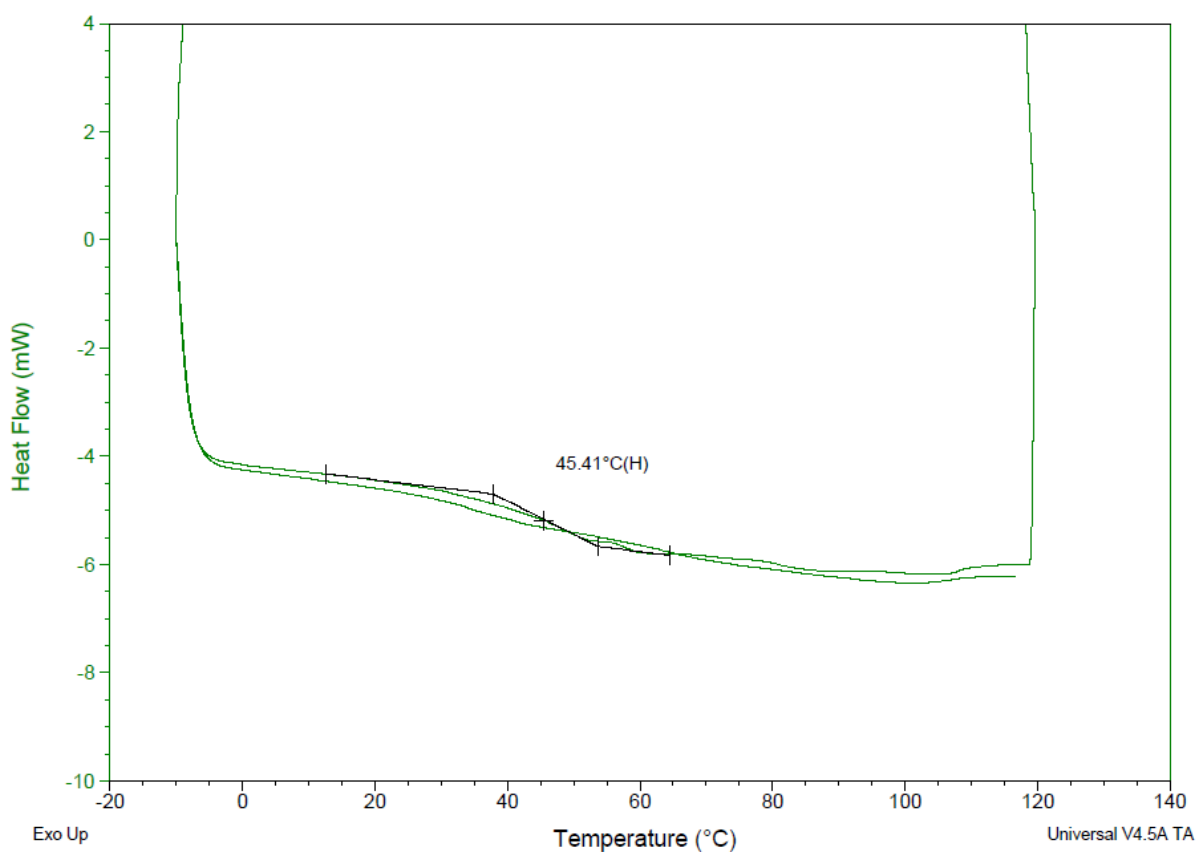




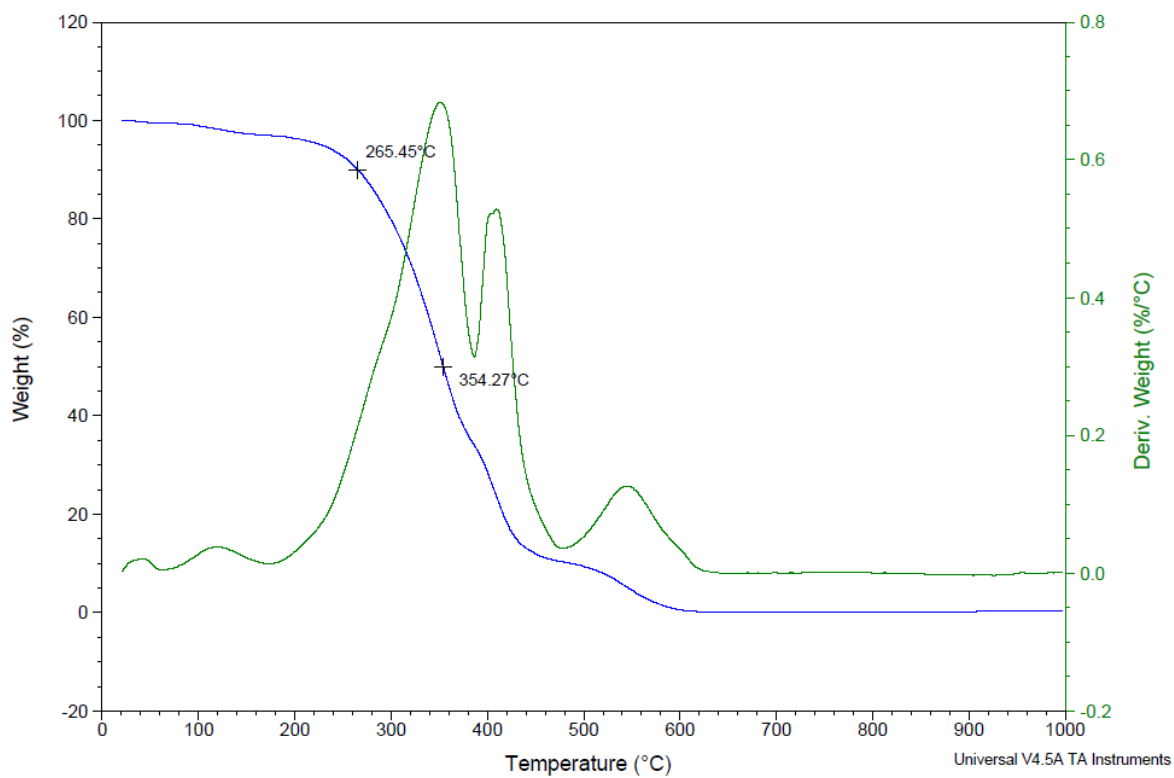
**Příloha 3:** DSC analýza vzorku nátěru barvy ALEXIT 404-12 s HCCTP



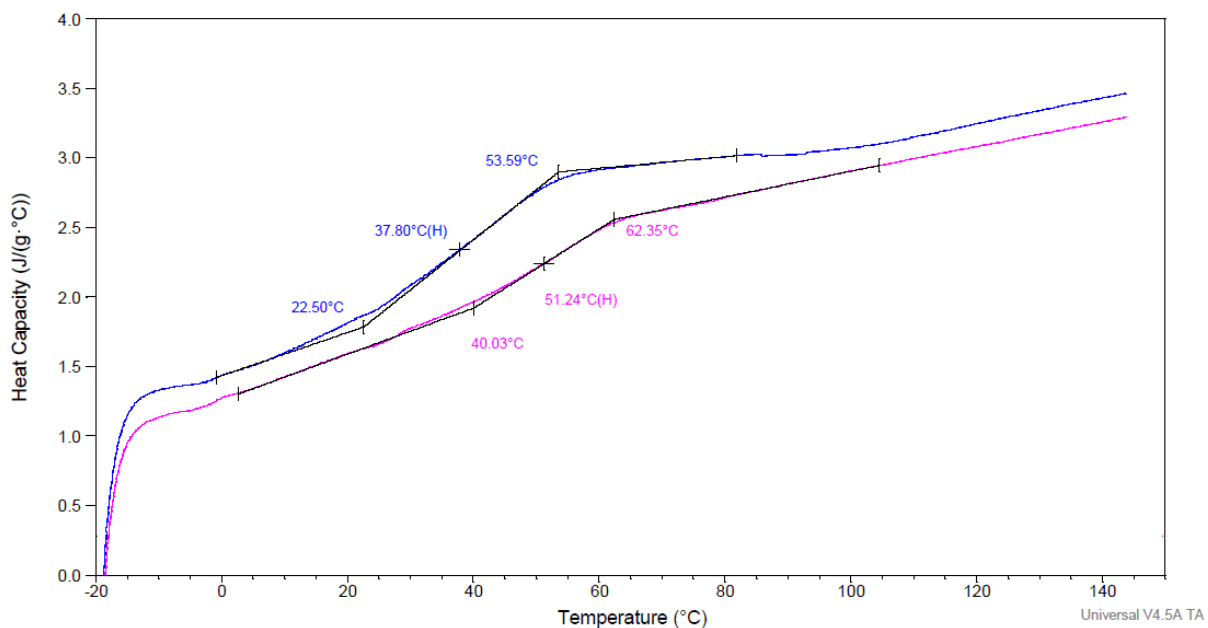
**Příloha 4:** DSC analýza vzorku nátěru barvy ALEXIT 404-12 s HAACP



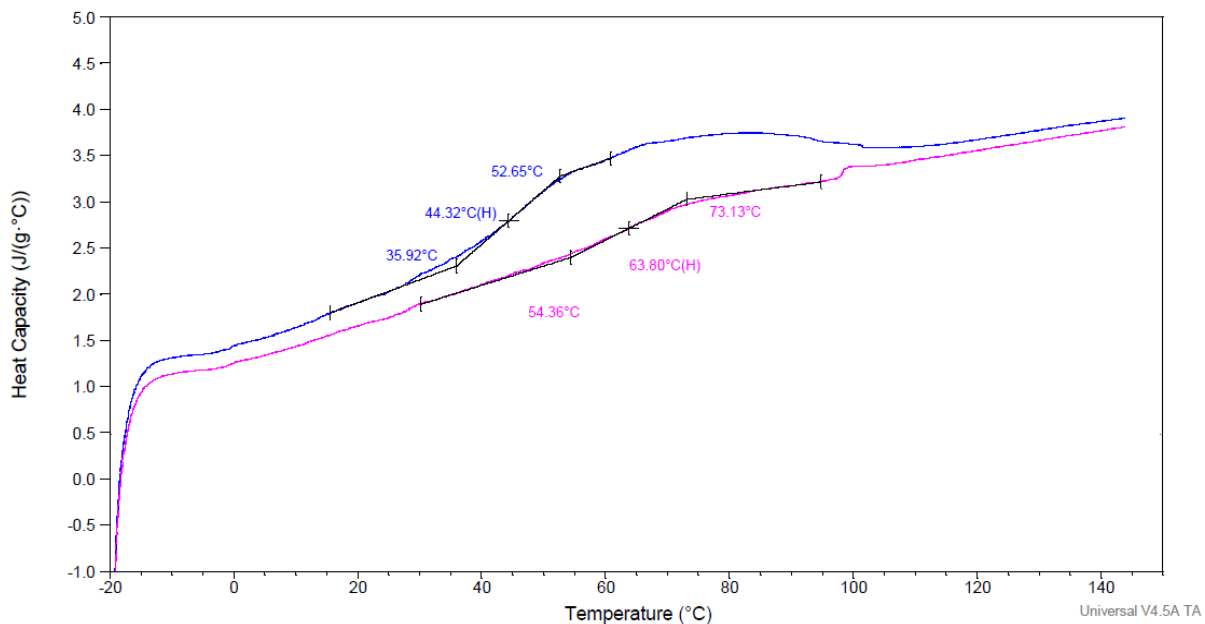
**Příloha 5:** DSC analýza vzorku nátěru barvy ALEXIT 404-12 s ligninem



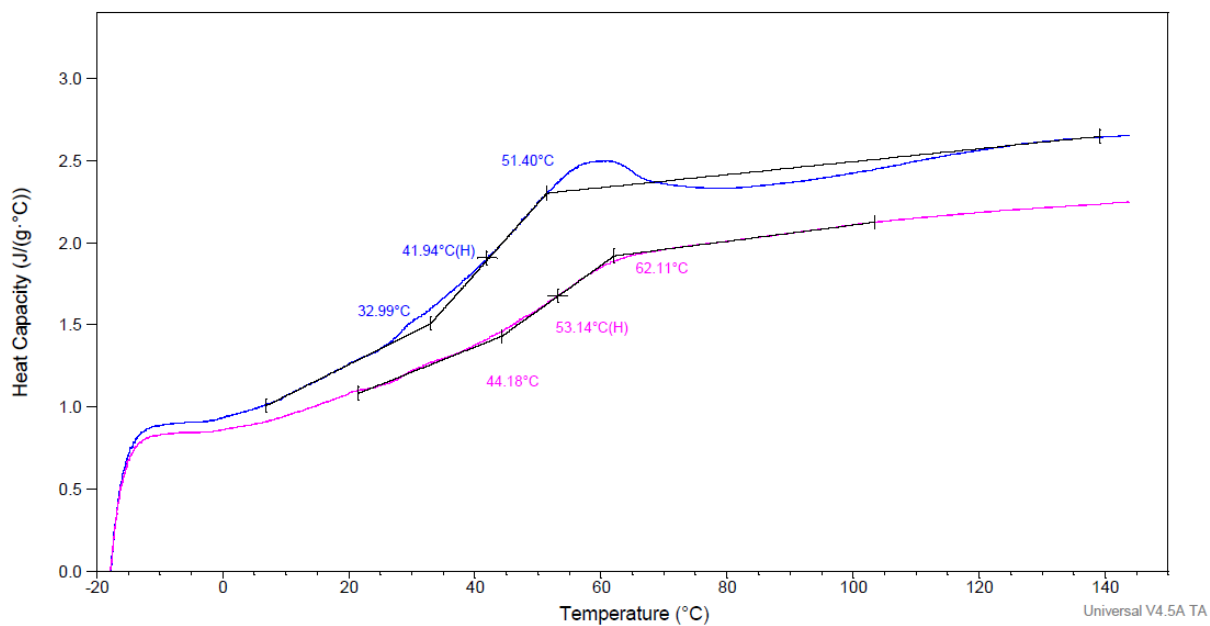
**Příloha 6:** TG analýza vzorku nátěru laku LV CC 100 bez retardéru hoření



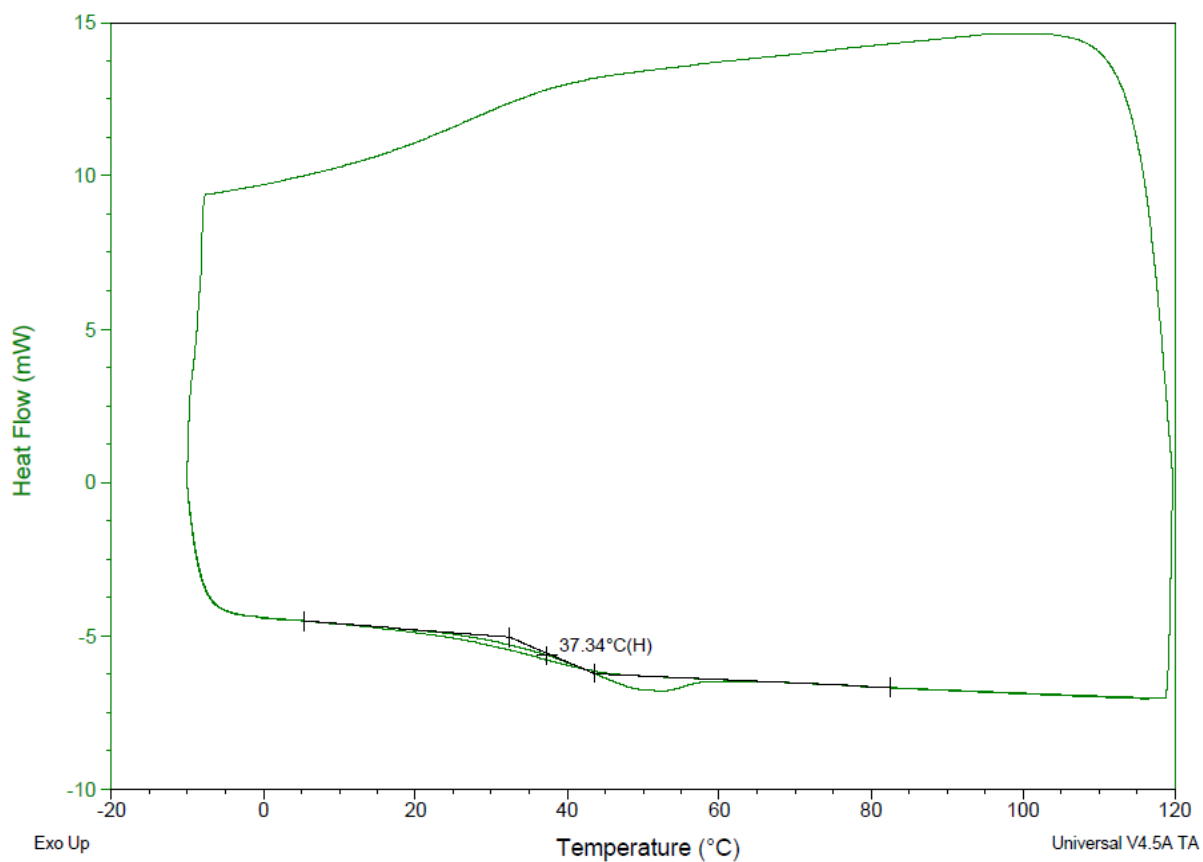
**Příloha 7:** DSC analýza vzorku nátěru laku LV CC 100 bez retardéru hoření



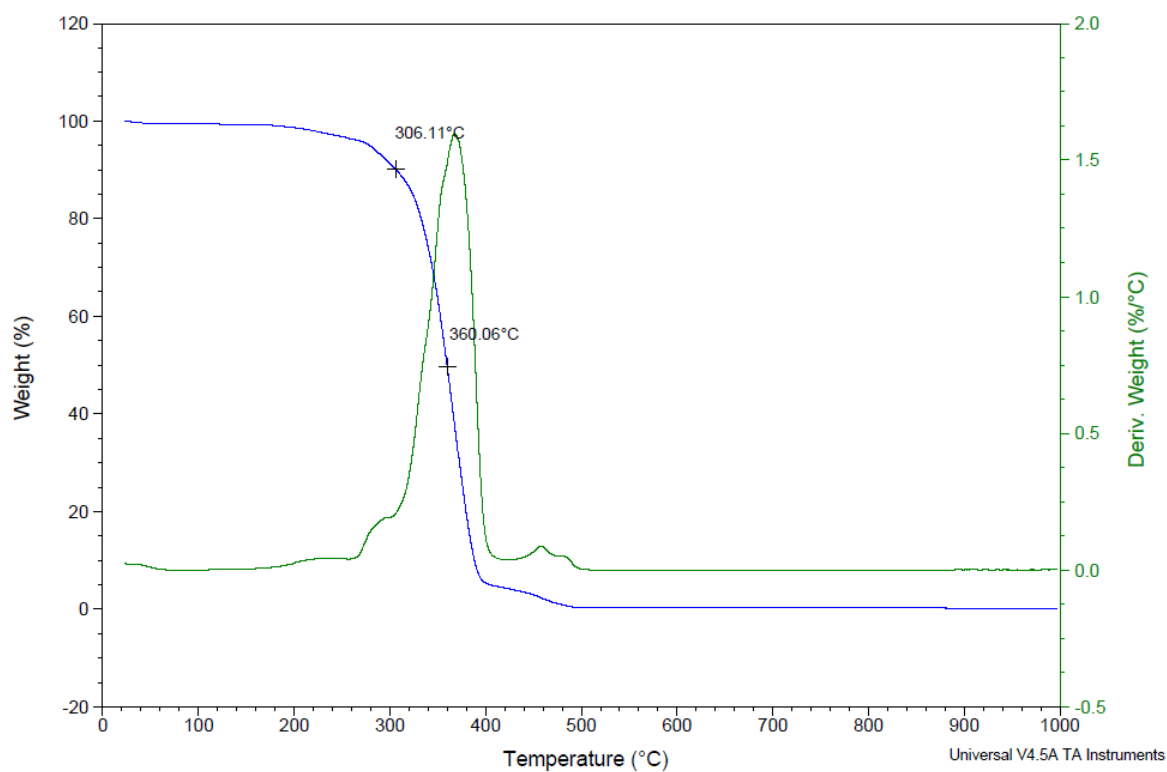
**Příloha 8:** DSC analýza vzorku nátěru laku LV CC 100 s HCCTP



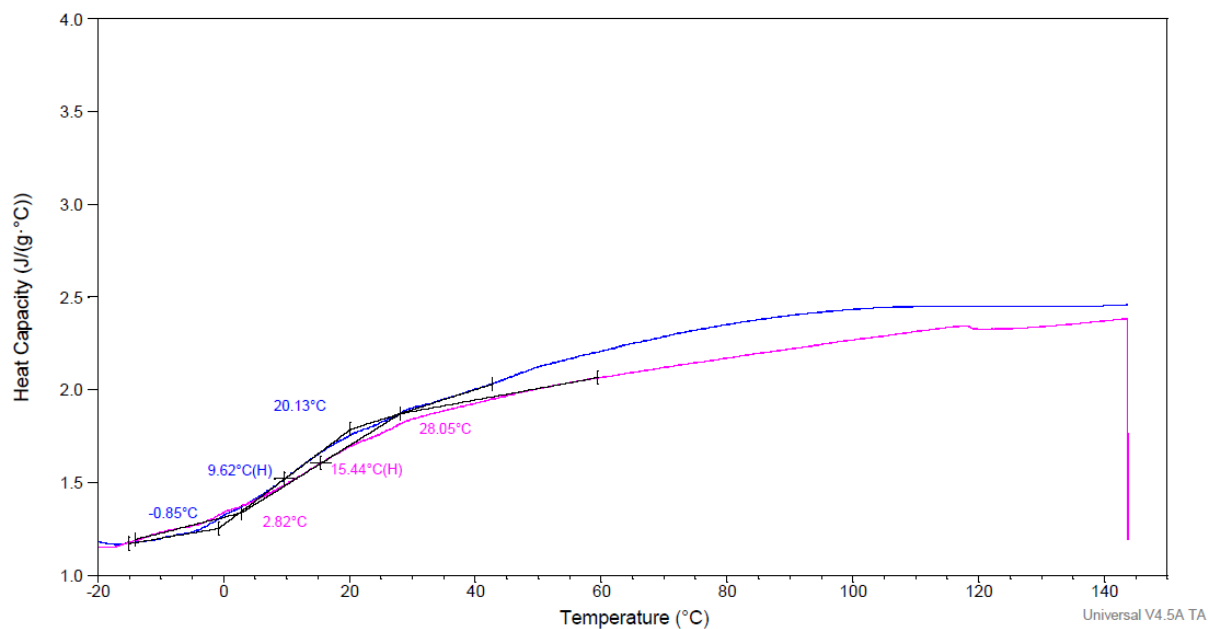
**Příloha 9:** DSC analýza vzorku nátěru laku LV CC 100 s HAACTP



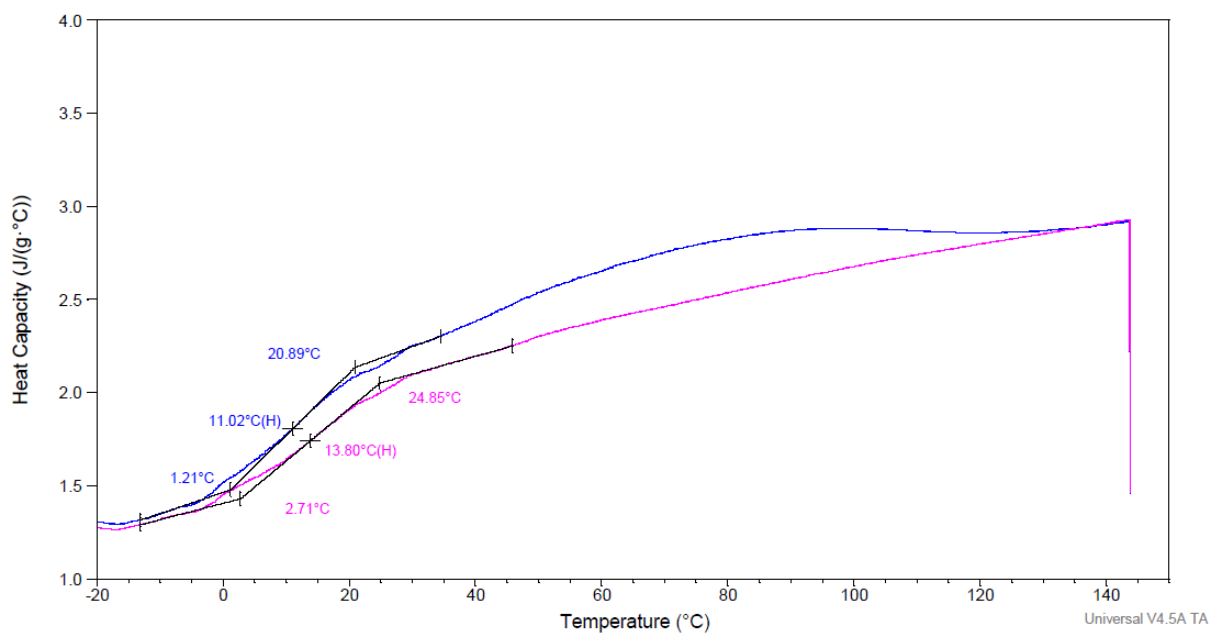
**Příloha 10:** DSC analýza vzorku nátěru laku LV CC 100 s ligninem



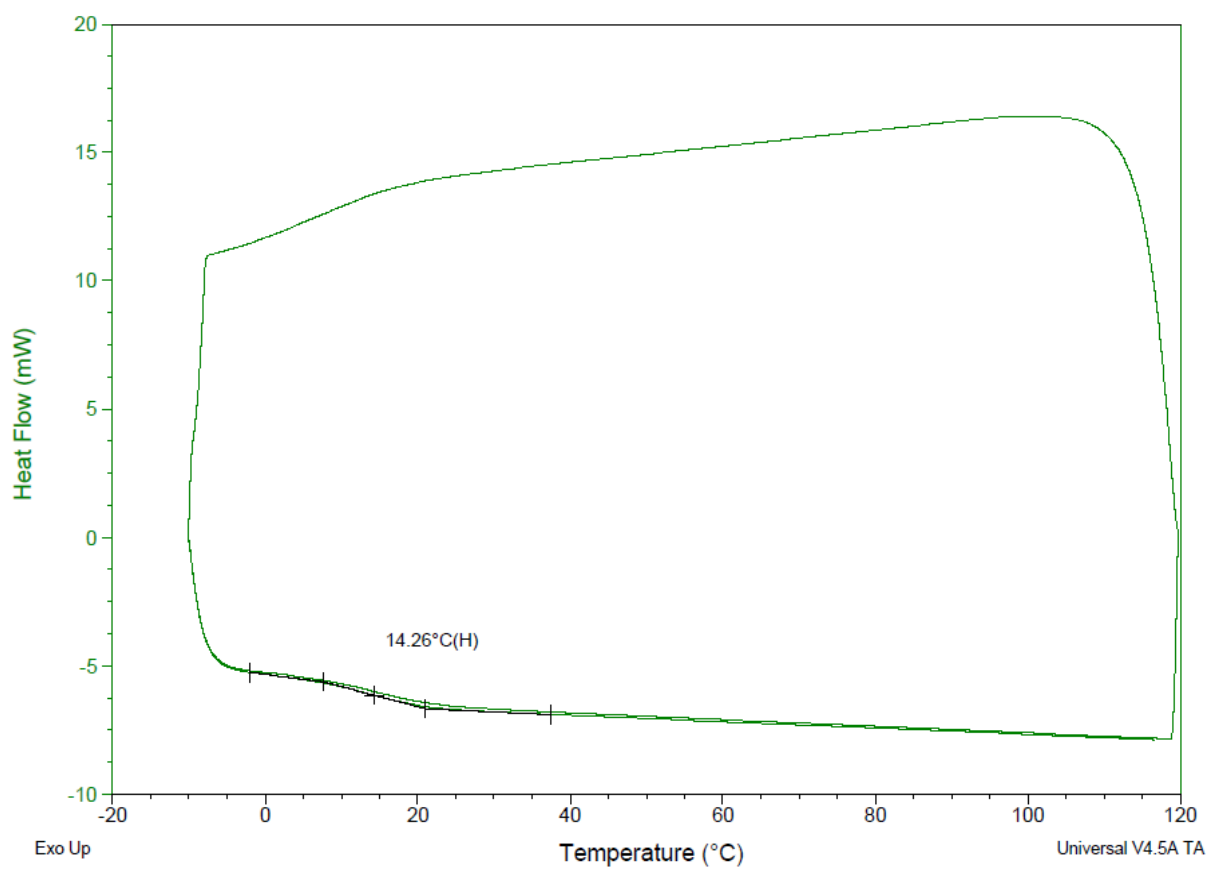
**Příloha 11:** TG analýza vzorku nátěru samosíťujícího latexu bez retardéru hoření



**Příloha 12:** DSC analýza vzorku nátěru samosíťujícího latexu bez retardéru hoření



**Příloha 13:** DSC analýza vzorku nátěru samosít'ujícího latexu s HAACTP



**Příloha 14:** DSC analýza vzorku nátěru samosít'ujícího latexu s ligninem

## Příloha 15: Analýza velikosti částic ligninu

Standard report

Created by: uživatel  
Created at: 20.8.2020 11:13:08



### General

<b>Measurement name</b>	Untitled 3	<b>User</b>	uzivatel
<b>Method</b>	Velikost částic pro latexy	<b>Time</b>	3.8.2020 11:45:31
<b>Status</b>	Succeeded	<b>Instrument type</b>	Litesizer 500
<b>Measurement type</b>	Particle size series		

### Settings

<b>Measurement cell</b>	Disposable	<b>Equilibration time</b>	0h 00m 10s
<b>Angle</b>	Back scatter	<b>Analysis model</b>	General
<b>Target temperature</b>	25,0 °C	<b>Cumulant model</b>	Advanced

### Quality

<b>Quality mode</b>	Automatic	<b>Measurement time</b>	0h 00m 10s
<b>Number of runs</b>	60		

### Filter

<b>Attenuation mode</b>	Automatic	<b>Attenuation</b>	0
-------------------------	-----------	--------------------	---

### Focus

<b>Focus mode</b>	Automatic	<b>Focus position</b>	0,0 mm
-------------------	-----------	-----------------------	--------

### Material

<b>Name</b>	Polystyrene Latex	<b>Refractive index Laser 1</b>	1,5850
<b>Absorption Laser 1</b>	0,0010		

### Solvent

<b>Name</b>	Water	<b>Refractive index</b>	1,3303
<b>Viscosity</b>	0,0008903 Pa.s		

### Series parameter

#### Repetition

0h 00m 10s  
0h 00m 10s  
0h 00m 10s  
0h 00m 10s  
0h 00m 10s  
0h 00m 10s

Kalliope version: 2.10.5  
Serial number: 82973230

Measurement completed successfully  
Page 1 of 3

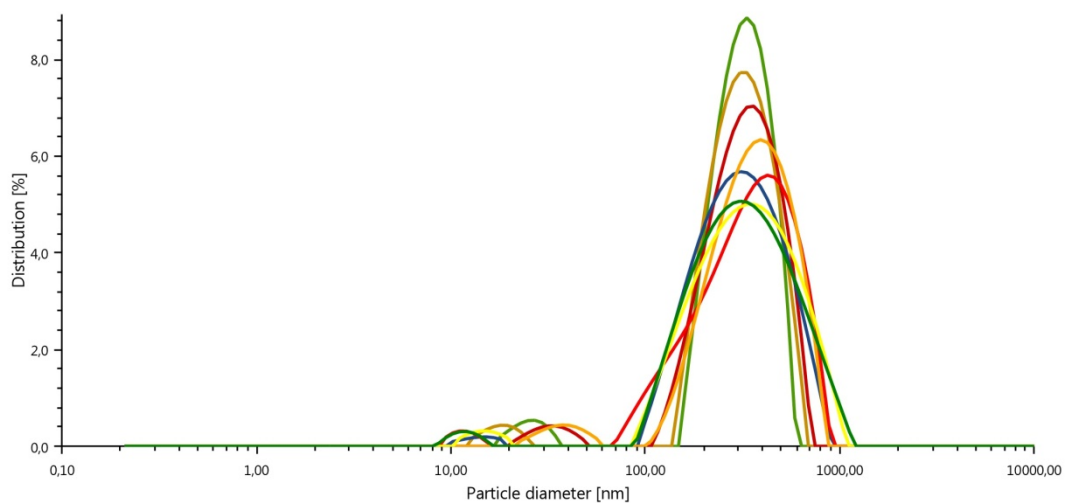
Created by: uzivatel  
 Created at: 20.8.2020 11:13:08

0h 00m 10s  
 0h 00m 10s

**Measurements**

Index	Repetition	Hydrodynamic diameter [nm]	Polydispersity index [%]	Focus position [mm]	Processed runs	Diffusion Coefficient [ $\mu\text{m}^2/\text{s}$ ]	Color
1	0h 00m 10s	309,9	23,7	0,0	6	1,6	—
2	0h 00m 10s	311,6	20,3	0,0	6	1,6	—
3	0h 00m 10s	335,4	25,9	0,0	6	1,5	—
4	0h 00m 10s	352,3	21,3	0,0	6	1,4	—
5	0h 00m 10s	324,9	29,5	0,0	6	1,5	—
6	0h 00m 10s	331,9	24,8	0,0	6	1,5	—
7	0h 00m 10s	315,5	26,8	0,0	6	1,6	—
8	0h 00m 10s	297,3	26,9	0,0	6	1,7	—

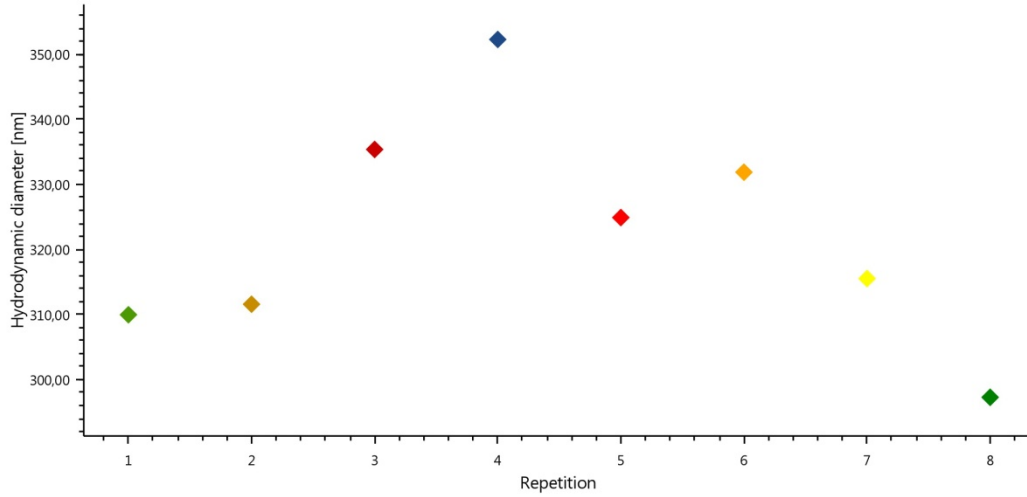
**Particle size distribution by intensity**





---

**Result over series parameter**



---

**Instrument information**

<b>Serial number</b>	82973230	<b>Laser wavelength</b>	658 nm
----------------------	----------	-------------------------	--------

---

**Comment**

## Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	Studium nových retardérů hoření pro interiérové nátěry
Autor práce	Bc. Tomáš Verner
Obor	Technologie výroby a zpracování polymerů
Rok obhajoby	2020
Vedoucí práce	Ing. Miroslav Večeřa, CSc.
Konzultant	Ing. Vladimír Špaček, CSc.
Anotace	<p>V teoretické části této práce jsou zpracována témata týkající se hořlavosti dřeva a polymerních materiálů. Dále je popsána možnost snížení hořlavosti látek prostřednictvím retardérů hoření, jichž existuje celá řada. Jedná se například o retardéry hoření na bázi anorganických látek, halogenů, dusíku, fosforu, nanočástic nebo přírodních látek. Větší pozornost je věnována fosfazenům. U jednotlivých retardérů hoření je popsán i jejich mechanismus působení. V experimentální části je studována změna hořlavosti a tepelných vlastností nátěrových systémů vlivem přídavku retardérů hoření na bázi <i>cyklo</i>-fosfazenů. Konkrétně se jedná o hexachloro-<i>cyklo</i>-trifosfazen a hexaallylamino-<i>cyklo</i>-trifosfazen. Dále jsou zkoumány retardační vlastnosti ligninu jakožto retardéru hoření na přírodní bázi. Pro experimenty jsou použity dvě rozpouštědlové nátěrové hmoty a jeden vodou ředitelný systém. Konečná část práce je věnována hodnocení nátěrových systémů lakařskými testy a metodami termické analýzy.</p>
Klíčová slova	Retardér hoření, fosfazen, lignin, nátěr, latex