

RETARDANTY HOŘENÍ, JEJICH POUŽITÍ A VLIV NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ

ŠÁRKA PETROVÁ, PETR SOUDEK a TOMÁŠ VANĚK

Laboratoř rostlinných biotechnologií, Ústavu experimentální botaniky Akademie věd České republiky v.v.i., Rozvojová 263, 166 00 Praha 6
petrova@ueb.cas.cz

Došlo 18.2.15, přijato 13.3.15.

Klíčová slova: retardanty hoření, životní prostředí, toxicita, kontaminace

Obsah

1. Úvod
2. Mechanismy retardace hoření
 - 2.1. Změna procesu pyrolýzy
 - 2.2. Reakce v plameni
 - 2.3. Omezení přístupu kyslíku a snížení teploty
3. Druhy retardantů hoření
 - 3.1. Halogenované retardanty
 - 3.1.1. Polybromované difenylethery
 - 3.1.2. Tetrabrombisfenol A
 - 3.2. Anorganické retardanty hoření
 - 3.2.1. Hydroxidy kovů alkalických zemin
 - 3.2.2. Zinek
 - 3.2.3. Antimon
 - 3.3. Retardanty na bázi fosforu
 - 3.3.1. Anorganické retardanty s fosforem
 - 3.3.2. Organické retardanty s fosforem
 - 3.3.3. Halogenované retardanty s fosforem
 - 3.4. Retardanty na bázi dusíku
 - 3.5. Ostatní retardanty
4. Budoucnost retardantů hoření

1. Úvod

Retardant 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

ku 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 bifenoly, 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.

2. Mechanismy retardace hoření

Retardanty hoření snižují hořlavost materiálů fyzikální či chemickou cestou, ale nejčastěji jde o kombinaci obou; mohou snižovat rychlost hoření či plamen uhasit pomocí chemické reakce, která je endotermní (dojde ke snížení teploty), nebo modifikací procesu pyrolýzy mohou snížit množství hořlavé těkavé látky a zvýšit tvorbu méně hořlavé látky, která působí jako bariéra chránící zbývající materiál. Retardanty mohou působit ještě před vznícením látky a to změnou v procesu pyrolýzy, dále mohou reagovat v plameni a snižovat hořlavost látky při hoření, či mohou zamezit přístupu kyslíku, či tepla k ohnisku hoření¹.

2.1. Změna procesu pyrolýzy

Během procesu pyrolýzy dochází ke štěpení organických sloučenin přítomných v materiálu, který je zahřátý nad mez své termické stability. Vznikající organické sloučeniny reagují s kyslíkem a při jejich hoření unikají plynné látky. Z hořícího materiálu vzniká popel, který tvoří bariéru mezi materiálem a ohniskem hoření.

Retardanty hoření mohou být zakomponovány do struktury materiálu, kde působí proti štěpení sloučenin a omezují tak vznik hořlavých látek. Dochází ke zvýšení termické stability materiálu.

Mechanismus reakce v pevné fázi je založen na dehydrataci nebo synergismu N-P, což vede ke vzniku popela. Retardanty na bázi fosforu za tepla vytvářejí polymery

a uvolňují kyselinu fosforečnou, která vytváří sklovitou vrstvu, která chrání materiál a brání přístupu kyslíku, takže vznikne spíše popel než těkavé plyny².

2.2. Reakce v plameni

Při hoření vznikají volné radikály, které podporují proces hoření. Hlavním procesem při hoření je reakce atmosférického kyslíku s radikálem vodíku, který se odštěpuje z paliva. Vzniká tak velmi reaktivní hydroxylový radikál.

Mechanismus v plynné fázi je založen na chemické reakci retardantů v plameni. Z bromovaných retardantů se při zahřátí uvolňuje dehydrogenací plynný bromovodík nebo se odštěpí volný radikál bromidu. Ty dále reagují s radikály v plameni, čímž inhibují hoření. Tento proces zvyšuje spékání polymeru na úkor těkavých hořlavých produktů. To přispívá také ke zpomalení hoření³.

2.3. Omezení přístupu kyslíku a snížení teploty

Přístupu kyslíku k plameni brání retardanty několika způsoby. Zpomalovače hoření, které v pevné fázi způsobují tvorbu uhlíkového popela, vytvářejí povlak na povrchu polymeru, který blokuje spalování omezeným přístupem vzduchu. Tento uhlík je mnohem méně hořlavý a chrání tak materiál proti dalšímu hoření. Další typ zpomalovačů způsobuje nabobtnání pod ochrannou vrstvou popela, čímž zajišťuje lepší tepelnou izolaci. Další využívají kromě tvorby popela i endotermní reakce. Příkladem je hydroxid hlinitý. Při jeho zahřívání se uvolňuje vodní pára (endotermní reakce), čímž se ochlazuje materiál, a zbytkový oxid hlinitý zároveň vytváří ochrannou vrstvu⁴.

3. Druhy retardantů hoření

Látky zpomalující hoření obsahují většinou jeden nebo více z následujících prvků: chlor, brom, hliník, bor, dusík, fosfor, nebo křemík⁵. Dále se používá celá řada alternativ a synergentů, které zvyšují jejich účinnost. Některé prvky, jako je například zinek nebo molybden, jsou účinné zejména jako látky potlačující kouř a používají se ve směsi se zpomalovači hoření^{6,7}. Kromě toho, oxid antimonitý nebo borát zinku může sloužit jako efektivní synergent v kombinaci s halogenovanými retardanty hoření⁸.

Podle chemického složení je možné retardanty rozdělit do čtyř skupin: anorganické, halogenované, na bázi fosforu nebo na bázi dusíku. Další dělení je založeno na druhu vazby s materiálem: aditivní (bez chemické vazby na polymer) a reaktivní (zakomponovány do struktury materiálu pomocí chemické vazby).

Celosvětová spotřeba retardantů hoření je asi 2 miliony tun ročně. Použití v plastech představuje přibližně 85 %, zbytek je použit v textiliích a pryžových výrobcích. Největší podíl má na trhu použití hydroxidu hlinitého (40,4 %), bromovaných (19,7 %), chlorovaných retardantů hoření (11,3 %) a oxidu antimonitého (8,4 %).

3.1. Halogenované retardanty

Typickými představiteli retardantů hoření jsou halogenované parafíny, halogenované alifatické a aromatické sloučeniny a halogenované polymery. Obecně platí, že tepelná stabilita látek se snižuje v řadě: bromované aromatické – chlorované alifatické – bromované alifatické (chlorované aromatické produkty jsou relativně stabilní, a proto nejsou příliš efektivní pro použití jako látky zpomalující hoření).

Jak již bylo uvedeno, halogenované retardanty hoření zasahují do klíčové reakce spalování, kdy volné radikály vodíku a hydroxyly reagují s kyslíkem. Účinnost bromovaných zpomalovačů hoření spočívá v jejich schopnosti uvolňovat aktivní atomy bromu (nazvané nízkenergetické volné radikály), do plynné fáze před tím, než materiál dosáhne zápalné teploty. Během hoření se z materiálu uvolňuje vodík, který se přednostně váže s bromovým radikálem za vzniku bromovodíku. Tento proces zvyšuje spékání polymeru na úkor vzniku těkavých hořlavých produktů. To přispívá ke zpomalení hoření polymeru.

V současnosti je známo přibližně 75 různých komerčních bromovaných zpomalovačů hoření (BFR)⁹. BFR jsou rozděleny do tří podskupin v závislosti na způsobu zabudování těchto látek do polymerů: monomery, reaktivní a aditivní přísady. Bromovaný monomer (bromovaný styren nebo bromovaný butadien) se používá při výrobě bromovaných polymerů, které jsou pak smíchány s nehalogenovanými polymery před polymerací, což vede k polymeru, který obsahuje jak brom, tak monomer. Reaktivní látky, jako je například tetrabrombisfenol A (TBBPA), jsou chemicky vázány na plasty. Aditivní látky zpomalující hoření, např. polybromované difenylethery (PBDE), jsou prostě smíchány s již vytvořenými polymery. Nejpoužívanějšími bromovanými retardanty hoření jsou penta-BDE (polyuretanové pěny), deca-BDE (polyvinylchlorid, textil) a tetrabrombisfenol A (elektronika).

3.1.1. Polybromované difenylethery

Většina kongenerů polybromovaných difenyletherů je lipofilní, odolná vůči kyselinám, zásadám, teplu, světlu, redukčním i oxidačním reakcím a představuje značné riziko pro životní prostředí, kde se akumuluje. Tyto organohalogenové aromatické sloučeniny lze rozdělit do tří skupin podle počtu vázaných bromových skupin: penta-, okta- a deka-bromované difenylethery (BDE).

Penta-BDE se vyrábělo v Izraeli, Japonsku, USA a EU. V roce 2001 bylo 98 % jeho poptávky (převážně používané do polyuretanové pěny) ze Severní Ameriky¹⁰. Nejuniverzálnějším bromovaným retardantem je deca-BDE neboli BDE-209. V roce 2001 deca-BDE představoval více než 83 % celosvětové poptávky PBDE.

Polybromované difenylethery byly první skupinou bromovaných zpomalovačů hoření, které byly detegovány v životním prostředí¹¹. Jejich schopnost akumulace v životním prostředí byla doložena v dalších studiích^{12,13}. Rozmach těchto retardantů byl ale postupně utlumen až po objevení jejich toxických vlastností. Velké množství expe-

rimentálních dat dokládá, že penta-BDE může narušit endokrinní systém ovlivněním štítné žlázy, vaječnicků i androgenních funkcí¹⁴. Expozice v prenatálním a novorozeneckém období má dopady na genetické exprese jaterních enzymů¹⁵, narušení endokrinního systému¹⁶, imunotoxicitu¹⁷ a neurotoxicitu¹⁸. Studie na myších a potkanech ukázaly, že deka-BDE ovlivňuje hormony štítné žlázy, způsobuje hypertyreózu, a je hepatotoxický^{19–22}.

Hlavní severoamerický výrobce penta- a okta-BDE ukončil jejich produkci v prosinci 2004 jako důsledek prokázané toxicity těchto látek²³. Prudký růst úrovní PBDE byl uveden ve zprávě o nebezpečných vlastnostech PBDE (cit.²⁴), což vedlo k zákazu používání některých PBDE. Evropská unie se rozhodla zakázat používání dvou tříd zpomalovačů hoření, polybromovaných difenyletherů (PBDE) a polybromovaných bifenyly (PBB) v elektrických a elektronických zařízeních v roce 2003 vydáním směrnice Evropského parlamentu²⁵. Na mezinárodní úrovni byly v květnu 2009 na základě Stockholmské úmluvy o perzistentních organických látkách (POPs) zařazeny penta-BDE a okta-BDE do kategorie POP látek²⁶.

Jako náhrady penta-BDE byly ve spolupráci vládních, nevládních organizací a chemického a nábytkářského průmyslu doporučeny látky trifenylfosfát, tribromoneopentyl alkohol, tris (1,3dichlor-2-propyl) fosfát, a dalších 12 patentovaných chemických látek²⁷.

3.1.2. Tetrabrombisfenol A

Tetrabrombisfenol A (TBBPA) je reaktivní retardant hoření a jeho světová spotřeba dosahuje 210 000 tun, z toho 15 % v Severní Americe a 75 % v Asii. Většina TBBPA se používá jako reaktivní meziproduct při výrobě epoxidových pryskyřic pro výrobu tištěných spojů. Zbývajících 10 % TBBPA je transformována do derivátů, které slouží jako retardér hoření pro papír, textilní lepidla a nátěrové hmoty. TBBPA se vyrábí bromací bisfenolu A v organickém rozpouštědle (kovalentní vazba na polymer). Komerčně je využíváno několik derivátů TBBPA – tetrabrombisfenol A-bis(2-hydroxyethyl) ether, tetrabrombisfenol-bisallyl ether, tetrabrombisfenol-bis(2,3-dibrompropyl ether) a tetrabrombisfenol-bis(glycidyl ether).

I přes jeho nízkou rozpustnost se ukazuje, že je akumulován v sedimentech, půdě i biologických matricích po celém světě^{28–30}. Do životního prostředí se dostává z výluhů skládek, kam se ukládají produkty obsahující TBBPA (cit.³¹). Zvýšená koncentrace TBBPA byla však zjištěna i v čistírenských kalesích³². Experimentální studie mikrobiální degradace ukázaly, že v sedimentech za anaerobních redukčních podmínek může být TBBPA zcela dehalogenované na bisfenol A, který může být v aerobním prostředí dále degradován pomocí bakterií na 4-hydroxybenzoovou kyselinu a 4-hydroxyacetofenon³³.

Již v roce 1986 Agentura pro ochranu životního prostředí v USA konstatovala, že je nutné sledovat vliv TBBPA na životní prostředí³⁴. Studie publikovaná Evropským úřadem pro bezpečnost potravin v prosinci 2011 uvádí závěr, že „současná potravinová expozice na TBBPA v Evropské unii nezvyšuje zdravotní riziko“³⁵. Podle

studie ministerstva životního prostředí Kanady z roku 2013 splňuje TBBPA kritéria perzistence, ale nesplňuje kritéria bioakumulace³⁶. Z analýzy dat dále vyplývá, že TBBPA představuje nízké riziko poškození organismu i integrity životního prostředí. Jeho možná toxicita byla hojně studována^{37–39}. Prozatím nebyla prokázána karcinogenita ani mutagenita. TBBPA však narušuje endokrinní systém⁴⁰. V toxicitě TBBPA hraje klíčovou roli jeho chemická struktura, která je podobná tyroxinu⁴¹. V současné době neexistuje žádný předpis na omezení TBBPA.

3.2. Anorganické retardanty hoření

Do kategorie patří široká škála anorganických látek, které zpomalují hoření nebo působí v synergismu s dalšími retardanty hoření (např. na bázi fosforu, dusíku nebo bromu). Anorganické sloučeniny zahrnují hydroxidy kovů alkalických zemin, oxidy antimonu, boritan zinečnatý, cínčitán, anorganické sloučeniny fosforu a grafit.

3.2.1. Hydroxidy kovů alkalických zemin

Tento typ retardérů hoření je založen na tepelném rozkladu hydroxidů kovů alkalických zemin. Nejběžnějšími jsou hydroxid hlinitý $\text{Al}(\text{OH})_3$ a hydroxid hořečnatý $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (cit.⁴²). Při jejich hoření dochází k uvolňování inertních plynů (vodní pára, která zředí směs palivo/kyslík a tím brání exotermní radikální reakci, ke které dochází ve spalovací zóně), absorpci energie díky endotermickému rozkladu (chlazení a zpomalení procesu pyrolyzy), vzniku nehořlavé a odolné vrstvy na povrchu materiálu (popel), která brání uvolňování hořlavých plynů z polymeru a přenosu tepla na polymer^{4,43}. Jejich výhodou jsou hlavně jejich relativně nízké výrobní náklady, netoxičnost a snadná manipulace. Hydroxidy však mají poměrně nízkou účinnost, a proto se musí přidávat v relativně velkých koncentracích (až 60 %), nebo častěji, v kombinaci s jinými typy látek zpomalujících hoření^{44–46}.

Anorganické zpomalovače hoření se používají k dosažení požární bezpečnosti v oblasti plastů, pěn, přírodních i umělých textilií, dřeva a dřevařských výrobků. Hydroxid hlinitý spolu s oxidem antimonu najdou využití ve výrobě elektrických kabelů, sedadel a panelů pro vozidla. K dispozici jsou prozatím omezené údaje o toxicitě anorganických retardantů. Biologická dostupnost hliníku závisí na jeho formě, která souvisí s pH prostředí. V kyselém prostředí se uvolňuje iont Al^{3+} , který negativně působí na růst a vývoj kořenů rostlin⁴⁷. Při teplotách nad 180 °C se rozkládá na vodu a oxidy hliníku. Při dlouhodobé expozici se hliník hromadí v kostech a mozku a ve vysokých dávkách je neurotoxický. Omezení použití hliníku je zatím řešeno pouze v potravinářství u přídatných látek⁴⁸.

3.2.2. Zinek

Hlavní skupinou retardantů hoření obsahující zinek jsou boritany. Nejvíce je používán $2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$, který má obchodní název FIREBRAKE ZB. Boritan zinečnatý působí především v kondenzované fázi, kde se v důsledku endotermického rozkladu uvolňuje voda, kyselina boritá

a oxidu boru. Hlavním materiálem, kde se využívají jeho samozhášecí vlastnosti, je PVC a halogenovaný polyester. Při jejich hoření se uvolňuje chlorovodík, který reaguje s boritanem za vzniku hydrochloridu zinečnatého, chloridu zinečnatého, oxidu boritého a chloridu boritého. Sloučení zinku v pevné fázi pak podporují tvorbu polymerních řetězců, což vede ke zvýšené tvorbě popela a zároveň k nižší produkci dýmu. Uvolněný oxid boritý stabilizuje popel tvorbou skleněné vrstvy na povrchu⁴⁹. V systémech obsahujících halogen se používá také v kombinaci s oxidem antimonitým či trihydrátem oxidu hlinitého. Katalyzuje tvorbu popela (vytváří ochrannou vrstvu) a zároveň katalyzuje uvolňování halogenů (tvoří halogenidy zinku a oxyhalogenidy zinku). V bezhalogenovém systému (polyamidy, polyolefiny), může být použit boritan zinečnatý společně s trihydrátem oxidu hlinitého, hydroxidem hořečnatým, červeným fosforem, nebo s polyfosfátem amonným^{50,51}. Při spalování materiálů pak vzniká porézní boritanová keramická izolační vrstva.

V současnosti se výzkumy zaměřují na použití nanoborátů zinku^{52,53}. Boritan zinečnatý má relativně nízkou toxicitu a prozatím nebyly prokázány nežádoucí dopady na veřejné zdraví.

3.2.3. Antimon

Oxid antimonitý nemá sám o sobě samozhášecí funkci. Využívá se jeho synergického efektu ve spojení s retardanty hoření, čímž se snižuje množství retardantů v materiálu. V případě halogenovaných sloučenin působí oxid antimonitý v plynné fázi, kde se váže s halogeny, kyslíkem, vodou či hydroxylovými radikály. Vzniklé halidy antimonu zároveň zpomalují uvolňování halogenů do ovzduší a brání přístupu kyslíku⁵⁴. Je-li synergistou polyfosforečnan amonný, vzniká v přítomnosti oxidu antimonitého stabilní vrstva (intumescence), která materiál chrání⁵⁵. Oxid antimonitý se používá jako aditivní retardant plastů, gum, textilu, papíru a barev.

Sloučeniny antimonu jsou spojovány s dermatitidou, podrážděním dýchacích cest a narušením normální funkce imunitního systému. Byla prokázána jeho karcinogenita a genotoxicita⁵⁶. V životním prostředí se vyskytuje v nízkých koncentracích a nesplňuje kritéria bioakumulace. Bylo však prokázáno, že antimon je středně toxický pro vodní organismy⁵⁷. Prozatím není jeho produkce omezena.

3.3. Retardanty na bázi fosforu

První použití fosforu jako retardantu hoření byl zaznamenán již v osmnáctém století (fosfát na plátně). Skupina retardantů hoření na bázi fosforu zahrnuje anorganické (červený fosfor, polyfosforečnan amonný), organické (organofosfátové estery, fosfonáty a fosfináty) a halogenované fosfáty (tris(chlorpropyl)fosfát, tris(2-chlorethyl)fosfát). Retardanty hoření na bázi fosforu mohou působit v obou fázích, pevné i plynné⁵⁸. Halogenované retardanty působí hlavně v plynné fázi, kde odchyťují volné radikály, čímž potlačují exotermní proces. V pevné fázi působí především nehalogenované retardanty, které iniciují vznik

popela díky tvorbě polymeru kyseliny fosforečné⁵⁹.

Studie zabývající se vlivem retardantů s fosfáty na životní prostředí však ukazují, že mohou být potenciální hrozbou, a to jak kvůli kyselé erozi, eutrofizaci, tak dokonce i kvůli potenciální karcinogenitě⁶⁰.

3.3.1. Anorganické retardanty s fosforem

Červený fosfor je velmi účinný u skleněných vláken, termosetů a polyolefinů pro dráty a kabely. Používá se ve formě polymeru, který se zahřátím štěpí na molekuly P₂, jež reagují v plynné fázi. Je účinný v materiálech s obsahem kyslíku a dusíku (tj. polyestery, polyamidy a polyuretany). V polymerech obsahujících pouze kyslík působí pouze v plynné fázi, kde odchyťává volné radikály. V polymerech obsahujících kyslík i dusík působí červený fosfor i v pevné fázi. Fosfor se nejprve oxiduje na oxid fosforečný, který hydrolyzuje na kyselinu polyfosforečnou, jež vytváří polymerní řetězce. Problematická je však jeho reaktivita s vlhkostí, kdy vzniká toxický fosfan. Předjetí vzniku toxických plynů lze jeho enkapsulací.

Hojně používaný je polyfosforečnan amonný. V systémech bez halogenů (např. polypropylen) slouží jako zuhelňující činidlo v barvivech, kabelech, polyuretanových pěnách, polyesterech a epoxidových pryskyřicích. Je účinný u polymerů s obsahem kyslíku a dusíku. Není-li přítomen jeden z těchto prvků, je třeba do systému přidat další přísadu. Příkladem je kombinace polyfosfátu amonného, pentaerythritolu a melaminu. V tomto systému, polyfosfát působí jako dehydratační katalyzátor, pentaerythritol působí jako zdroj popela a melamin se používá jako bobtnající prostředek, který expanduje tloušťku a objem popelové vrstvy a zvyšuje tím účinek tepelného štítu⁶¹.

Obecně nejsou anorganické fosforové retardanty hoření škodlivé, protože je fosfor vázán ve vznikajícím popelu⁶². Mezi nevýhody anorganických fosfátových retardantů ale patří špatná tepelná stabilita, nízká účinnost zhášení, špatná kompatibilita s matricí a vysoká citlivost na vlhkost. V současnosti se výzkumy zaměřují na zvýšení účinnosti pomocí mikroenkapsulace a kombinace s dalšími aditivami⁶³. Hlavním cílem je zvýšení odolnosti proti vodě, tepelné stability a zlepšení kompatibility s polymerní matricí⁶⁴.

3.3.2. Organické retardanty s fosforem

Organické sloučeniny fosforu poskytují dobré fyzikální vlastnosti, ale jsou dražší. Trifenylfosfát je aditivní retardant, který nachází využití v polymerech v automobilech, tištěných spojích a fotografických filmech. Jeho termální degradací vzniká kyselina fosforečná, která vytváří bariéru na povrchu materiálu. Vzhledem k jeho vysoké těkavosti se ale nahrazuje resorcinol-bis (difenylfosfátem), který má stejný mechanismus účinku⁶⁵. Kombinací těkavých a netěkavých fosfátů lze dosáhnout synergického účinku (kombinace kondenzované a plynné fáze).

Organické fosfáty mohou vstoupit do prostředí z jejich výroby i z používání předmětů, které je obsahují. Pro-

zatím nebyla identifikována rizika ani jejich bioakumulace v prostředí⁶⁶. Některé aromatické triestery jsou však hepatotoxické (triethylfosfát) a neurotoxické (trimethylfosfát) (cit.^{67,68}).

3.3.3. Halogenované retardanty s fosforem

Tris(2-chlorethyl)fosfát je aditivní retardant hoření, který je aktivní především v pevné fázi. Nicméně tato sloučenina má také mechanismus působení v plynné fázi, a to přes uvolněný chlor. Původně našel uplatnění v polyuretanových pěnach, v současnosti ho ale nahradily jiné látky. Nyní se používá jako retardant hoření pro plasty, textil a střešní izolace. Jedná se o látku dobře rozpustnou ve vodě, tudíž potenciálně nebezpečnou pro životní prostředí. V atmosféře je rychle degradován reakcí s fotochemicky vytvořenými hydroxylovými radikály⁶⁹. Ve vodním prostředí, kam tris (2-chlorethyl) fosfát vstupuje přes odpadní vody, je degradován velmi pomalu. Na základě dostupných dat byl fosfát identifikován jako látka toxická pro reprodukci s významným nepříznivým potenciálem na plodnost⁷⁰. V roce 2009 vydala Evropská unie zprávu o rizicích tris(2-chlorethyl)fosfátu. Byla potvrzena karcinogenita, chronická toxicita a vliv na plodnost⁷¹. Jeho výroba a distribuce zatím omezena není.

3.4. Retardanty na bázi dusíku

Různé sloučeniny dusíku prokázaly svou všestrannost a užitečnost jako zpomalovače hoření termoplastů a termosetů. Jejich hlavní výhodou je, že jsou účinné při nízkých koncentracích, při spalování netvoří dioxany a furany, jsou nekorozivní, vykazují dobrou UV stabilitu, jsou recyklovatelné díky jejich vysoké tepelné stabilitě a některé z nich vykazují vynikající synergické efekty s běžnými retardanty hoření. Jednou z jejich hlavních nevýhod je, že se váží na specifické polymery. Mezi nejpoužívanější retardanty na bázi dusíku patří: polyfosforečnan amonný (viz kapitola 3.3.1), soli melaminu (kyanurát, borát, polyfosfát) či aloxyaminy.

Nejdůležitějšími retardanty na bázi dusíku jsou látky obsahující melamin a jeho deriváty. Při vysoké teplotě se sloučeniny s melaminem endotermicky rozkládají, přičemž z melaminu se uvolňuje amoniak, který ředí kyslík a hořlavé plyny. Kyanurát je vhodným zpomalovačem hoření polyuretanů, polyesterů, epoxidů a polyamidů. Borát se používá často v kombinaci s fosfáty, kdy vznikne boritanová keramická izolační vrstva. Oblasti jejich využití jsou polyamidy a polyestery. Dalšími komerčně dostupnými látkami jsou melaminové polyfosfáty a pyrofosfáty, které nachází uplatnění v systémech, jako jsou intumescentní nátěry, tuhé polyuretanové pěny nebo nylon. Tepelný rozklad melaminového polyfosfátu vede k tvorbě polyfosforečnanu amonného a uvolnění melaminu. Kondenzace melaminu je tedy doprovázena tvorbou polymerních fosforečných struktur⁷².

Ze studií toxicit vyplývá, že vysoké dávky melaminu mají za následek močové kameny, krystalurii a akutní selhání ledvin⁷³. Melamin zatím není klasifikován jako karci-

nogenní pro člověka, s odkazem na skutečnost, že důkazy karcinogenity nejsou průkazné⁷⁴.

3.5. Ostatní retardanty

Vzhledem k omezení použití halogenovaných retardantů hoření jsou zkoumány sloučeniny, které by je mohly nahradit. Anorganická aditiva sice nevytváří toxické plyny, ale jejich účinnost je podmíněna velkým přídatkem (až 70 %). Z fosfátů se mohou uvolňovat toxické skupiny a melaminové retardanty jsou zkoumány pro své možné toxické účinky. Z těchto důvodů se výzkumy zaměřují na sloučeniny na bázi křemíku či nanomateriály na bázi uhlíku.

Organokřemičité sloučeniny, které se používají jako retardanty hoření, mají vynikající tepelnou stabilitu a vysokou tepelnou odolnost, s velmi omezeným uvolňováním toxických plynů během tepelného rozkladu. Na účinnost samozhášení má velký vliv typ silikonového řetězce (lineární, rozvětvený typ). Rozvětvené silikonové polymery se ukázaly jako neúčinnější⁷⁵. Při zahřátí se ze silikonu uvolňuje oxid křemičitý a hromadí se na povrchu materiálu, kde tvoří povrchovou bariéru⁷⁶. Silikonové deriváty nachází využití v aromatických termoplastech, v kombinaci s jinými retardanty jsou používány i v dalších materiálech. Příkladem je kombinace uhlíčitanu vápenatého, silikonového elastomeru a ethylenakrylátového kopolymeru. Polymerní produkty rozkladu tvoří bobtnající plyny, zatímco ionty vápníku v interakci s akrylátem na polymeru zesílují, což vede ke zvýšení viskozity taveniny a ke snížení tvorby hořlavých plynných látek⁷⁷.

V oblasti nanoplňiv jsou nejvíce studovány přírodní nanojíly, zejména vrstevnaté silikáty, jako je montmorillonit. Vrstevnaté nanočástice (př. modifikované jíly) katalyzují tvorbu stabilního popela díky katalytickým místům uvolňujících se teplem⁷⁸. Chování polymerních nanokompozitů závisí na rozhraní mezi polymerní kondenzovanou a plynnou fází. Spontánní interakce mezi vrstvami silikátu je omezena na malé molekuly a hydrofilní polymery, jako je například polyethylenoxid. Je známo, že nanočástice rozptýlené v polymerní matici přispívají ke zvýšení vlastností, jako je tepelná, mechanická nebo požární odolnost. Částice se díky tepelné degradaci hromadí na povrchu hořícího materiálu, kde tvoří bariéru zpomalující uvolňování hořlavých plynů a zároveň působící jako tepelný štít.

Vláknitý materiál, jako jsou uhlíkové nanotrubičky (jednotlivé – s malým průměrem 1–2 nm a multi – s větším průměrem 10–100 nm), se používá jako alternativa konvenčních retardantů hoření, jelikož se přidává v malém množství (do 3 hm.%)⁷⁹. Nanotrubičky vytváří strukturovanou síť, která působí jako ochranný štít a přítomnost uhlíkových nanotrubiček zároveň zvyšuje tepelnou vodivost polymeru⁸⁰.

Hojně zkoumané jsou i sférické nanočástice oxidů kovů (např. oxid hlinitý, železitý, titaničitý), a to především v kombinaci s dalšími retardanty, aby se využilo synergického efektu látek^{81–84}.

4. Budoucnost retardantů hoření

Zvýšený zájem o životní prostředí vedl v posledních letech k výzkumům týkajících se životního cyklu již používaných chemických látek. Použití látek zpomalujících hoření je na základě výzkumů přehodnocováno. Využití této technologie má však zásadní význam pro požární bezpečnost, a proto se hodnotí jak výhody, tak rizika. Všeobecně používané halogenované retardanty hoření se sice vyznačují vysokou účinností a univerzálností při snižování nebezpečí požáru, ale jejich bioakumulace a potenciální toxicita vedla ke zvýšení regulace a omezení jejich výroby a použití. Spolu s předpisy sílí tlak spotřebitelů proti halogenovaným sloučeninám obecně, včetně těch, u kterých prozatím důkazy o nepříznivých účincích na životní prostředí a na zdraví nebyly prokázány. Postupně jsou halogenované retardanty nahrazovány nehalogenovanými alternativami. Anorganické přísady, jako hydroxid hlinitý a hořečnatý byly navrženy jako alternativy šetrné k životnímu prostředí. Nicméně, jejich použití je omezeno, protože k účinnému samozhášení je třeba k materiálu přidat až 70 % anorganického retardantu. Jedním z preferovaných mechanismů je v současnosti kombinace dusíkatých látek zpomalujících hoření a sloučenin fosforu. Dalšími alternativami jsou nanomateriály.

Autoři děkují Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy České republiky za finanční podporu v rámci projektu č. LD13028.

LITERATURA

- Lewis M., Weil E. D.: *Fire Retardant Materials* (Horrocks A. R., Price D., ed.), kap. 2, Woodhead Publishing, Abington 2001.
- van der Veen I., de Boer J.: *Chemosphere* 88, 1119 (2012).
- Hastie J. W., Bonnell D. W.: Molecular chemistry of inhibited combustion systems, National Bureau of Standards Reports NBSIR 80-2169, (Washington DC 1980). <http://fire.nist.gov/bfrlpubs/fire80/PDF/f80007.pdf>, staženo 10.12.2014.
- Hull T. R., Witkowski A., Hollingbery L.: *Polymer Degrad. Stabil.* 96, 1462 (2011).
- Liang S. N., Neisius M., Gaan S.: *Prog. Org. Coat.* 76, 1642 (2013).
- Zhang Z., Zhu M., Sun B., Zhang Q., Yan C., Fang S.: *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* 43, 1807 (2006).
- Li B., Wang J.: *J. Vinyl Addit. Techn.* 7, 37 (2001).
- Giúdice C. A., Benítez J. C.: *Prog. Org. Coat.* 42, 82 (2001).
- Alaee M., Arias P., Sjödin A., Bergman A.: *Environ. Int.* 29, 683 (2003).
- Hale R. C., Alaee M., Manchester-Neesvig J. B., Stapleton H. M., Ikonomou M. G.: *Environ. Int.* 29, 771 (2003).
- de Carlo V. J.: *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 320, 678 (1979).
- Law R. J., Allchin C. R., de Boer J., Covaci A., Herzke D., Lepom P.: *Chemosphere* 64, 187 (2006).
- de Wit C. A.: *Chemosphere* 46, 583 (2002).
- Legler J.: *Chemosphere* 73, 216 (2008).
- Szabo D. T., Richardson V. M., Ross D. G., Diliberto J. J., Kodavanti P. R. S., Birnbaum L. S.: *Toxicol. Sci.* 107, 27 (2009).
- Kuriyama S. N., Wanner A., Fidalgo-Neto A. A., Talness C. E., Koerner W., Chahoud I.: *Toxicology* 242, 80 (2007).
- Arkoosh M. R., Boylen D., Dietrich J., Anulacion B. F., Ylitalo G. M., Bravo C. F.: *Aquat. Toxicol.* 98, 51 (2010).
- Eriksson P., Jakobsson E., Fredriksson A.: *Environ. Health Persp.* 109, 903 (2001).
- Lee E., Kim T. H., Choi J. S., Nabanata P., Kim N. Y., Ahn M. Y.: *J. Toxicol. Sci.* 3, 535 (2010).
- Blum A., Ames B. N.: *Science* 195(4273), 17 (1977).
- Carr H. S., Rosenkranz H. S.: *Mutat. Res., Fundam. Mol. Mech. Mutagen.* 57, 381 (1978).
- Gold M. D., Blum A., Ames B. N.: *Science* 200 (4343), 785 (1978).
- Lorber M.: *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 18, 2 (2008).
- EHC-152. Polybrominated biphenyls. International Program on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 1994, <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc152.htm>, staženo 20.12.2014.
- Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:037:0019:0023:EN:PDF>, staženo 21.12.2014.
- Stockholm Convention to list nine new persistent organic pollutants SC-4/18. Reference: C.N.524.2009. <http://chm.pops.int/Convention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx>, staženo 21.12.2014.
- Environmental Profiles of Chemical Flame-Retardant Alternatives for Low-Density Polyurethane Foam. <http://www.epa.gov/oppt/dfe/pubs/flameret/altrep-v1/altrepv1-flc.pdf>, staženo 21.12.2014.
- Shi T., Chen S. J., Luo X. J., Zhang X. L., Tang C. M., Luo Y., Ma Y. J., Wu J. P., Peng X. Z., Mai B. X.: *Chemosphere* 74, 910 (2009).
- Harrad S., Abdallah M. A. E., Rose N. L., Turner S. D., Davidson T. A.: *Environ. Sci. Technol.* 43, 9077 (2009).
- Tanabe S., Ramu K., Isobe T., Takahashi S.: *J. Environ. Monit.* 10, 188 (2008).
- Osako M., Kim Y. J., Sakai S. I.: *Chemosphere* 57, 1571 (2004).
- Lee H. B., Peart T. E.: *Water Qual. Res. J. Can.* 37, 681 (2002).
- Ronen Z., Abeliovich A.: *Appl. Environ. Microbiol.*

- 66, 2372 (2000).
34. Tetrabromobisphenol A (TBBPA) Test Results. Federal Register / Vol. 52, No. 128. 25219-25336. <http://www.epa.gov/opptintr/chemtest/pubs/note2.pdf>, staženo 22.12.2014.
 35. EFSA Scientific Opinion on Tetrabromobisphenol A (TBBPA) and its derivatives in food (2011) <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/2477.pdf>, staženo 22.12.2014.
 36. Screening Assessment Report. Environment Canada Health Canada. Environment Canada Inquiry Centre. 2013. ISBN: 978-1-100-22898-3, http://www.ec.gc.ca/ese-ees/BEE093E4-8387-4790-A9CD-C753B3E5BFAD/FSAR_TBBPA_EN.pdf, staženo 22.12.2014.
 37. Lee S. K., Freitag D., Steinberg C., Kettrup A., Kim Y. H.: Water Res. 27,199 (1993).
 38. Sun F., Kolvenbach B. A., Nastold P., Jiang B., Ji R., Corvini P. F. X.: Environ. Sci. Technol. 48, 14291 (2014).
 39. Kuiper R. V., van den Brandhof E. J., Leonards P. E., van der Ven L. T., Wester P. W., Vos J. G.: Arch. Toxicol. 81, 1 (2007).
 40. Reistad T., Mariussen E., Fonnum F.: Toxicol. Sci. 96, 268 (2007).
 41. Meerts I. A., van Zanden J. J., Luijckx E. A., van Leeuwen-Bol I., Marsh G., Jakobsson E., Bergman A., Brouwer A.: Toxicol. Sci. 56, 95 (2000).
 42. Rothon R. N., v knize: *Particulate filled polymer composites* (Rothon R.N. ed.), kap. 6, Rapra Technology Ltd., Shrewsbury 2003.
 43. Khalturinskii N. A., Berlin A. A.: Int. J. Polym. Mater. 14, 363 (1990).
 44. Khattab M. A.: J. Appl. Polym. Sci. 78, 2134 (2000).
 45. Fei G. X., Liu Y., Wang Q.: Polym. Degrad. Stab. 93, 1351 (2008).
 46. Harashina H., Tajima Y., Itoh T.: Polym. Degrad. Stab. 91, 1996 (2006).
 47. Poschenrieder C., Gunse B., Corrales I., Barcelo J.: Sci. Total Environ. 400, 356 (2008).
 48. Nařizení komise (EU) č. 380/2012, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:119:0014:0038:CS:PDF>, staženo 27.12.2014.
 49. Yang Z., Shi X., Zhao R.: J. Fire Sci. 17, 355 (1999).
 50. Genovese A., Shanks R. A.: Polym. Degrad. Stab. 92, 2 (2007).
 51. Ramazani S. A. A., Rahimi A., Frounchi M., Radman S.: Mater. Design 29, 1051 (2008).
 52. Chen T., Deng J. C., Wang L. S., Feng G.: J. Mater. Process. Tech. 209, 4076 (2009).
 53. Gao X., Guo Y., Tian Y., Li S., Zhou S., Wang Z.: Colloids Surf., A 384, 2 (2011).
 54. Klein J., Dorge S., Trouvé G., Venditti D., Durécu S.: J. Hazard. Mater. 166, 585 (2009).
 55. Li N., Xia Y., Mao Z., Wang L., Guan Y., Zheng A.: Polym. Degrad. Stab. 97, 1737 (2012).
 56. De Boeck M., Kirsch-Volders M., Lison D.: Mutat. Res. 533, 135 (2003).
 57. Waaijers S. L., Hartmann J., Soeter A. M., Helmus R., Kools S. A. E., de Voogt P., Admiraal A., Parsons J. R., Kraak M. H. S.: Sci. Total Environ. 463–464, 1042 (2013).
 58. Maiti S., Banerjee S., Palit S. K.: Prog. Polym. Sci. 18, 227 (1993).
 59. Schmitt E.: Addit. Compd. 9, 26 (2007).
 60. U.S. Environmental Protection Agency: Furniture flame retardancy partnership: environmental profile of chemical flame-retardant alternatives for low-density polyurethane foam – Volume 1. 2005. <http://www.epa.gov/dfe/pubs/flameret/altrep-v1/altrepv1-flc.pdf>, staženo 27.12.2014.
 61. Chiang W. Y., Hu H. C. H.: J. Appl. Polym. Sci. 82, 2399 (2001).
 62. Joseph P., Edbon J. R., v knize: *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, 2. vyd. (Wilkie C. A., Morgan A. B., ed.), kap. 5. CRC Press, London 2009.
 63. Le Bras M., Bugajny M., Lefebvre J. M., Bourbigot S.: Polym. Int. 49, 1115 (2000).
 64. Dittrich B., Wartig K. A., Mülhaupt R., Scharrel B.: Polymers 6, 2875 (2014).
 65. Pawlowski K. H., Scharrel B.: Polym. Int. 56, 1404 (2007).
 66. Environmental risk evaluation report: Triphenyl phosphate (CAS no. 115-86-6). (2009) https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/290862/scho0809bquk-e-e.pdf, staženo 27.12.2014.
 67. Gumbmann M. R., Gagne W. E., Williams S. N.: Toxicol. Appl. Pharmacol. 12, 360 (1968).
 68. Bomhard E. M., Krinke G. J., Rossberg W. M., Skripisky T.: Fundam. Appl. Toxicol. 40, 75 (1997).
 69. Ruan X. C., Ai R., Jin X., Zeng O. F., Yang Z. Y.: Water Air Soil Poll. 2012, 224.
 70. Beth-Hübner M.: Int. Arch. Occup. Environ. Health 72, M17 (1999).
 71. European Union Risk Assessment Report. Tris(2-chloroethyl)phosphate, TCEP. CAS 115-96-8 (2009) http://ecb.jrc.ec.europa.eu/DOCUMENTS/ExistingChemicals/RISK_ASSESSMENT/REPORT/tcepreport068.pdf, staženo 27.12.2014.
 72. Laoutida F., Bonnauda L., Alexandreb M., Lopez-Cuestac J. M., Dubois P.: Mater. Sci. Eng. 63, 100 (2009).
 73. Hau A. K., Kwan T. H., Li P. K.: J. Am. Soc. Nephrol. 20, 245 (2009).
 74. U.S. Environmental Protection Agency. Draft Report Flame Retardants in Printed Circuit boards 2008. kap. 4.2.9., http://www.epa.gov/dfe/pubs/projects/pcb/full_report_pcb_flame_retardants_report_draft_11_10_08_to_e.pdf, staženo 27.12.2014.
 75. Iji M., Serizawa S.: Polym. Adv. Technol. 9, 593 (1998).
 76. Hshieh F. Y.: Fire Mater. 22, 69 (1998).
 77. Hermansson A., Hjertberg T., Sultan B. A.: Fire Mater. 27, 51 (2003).

78. Song R., Wang Z., Meng X., Zhang B., Tang T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 106, 3488 (2007).
79. Kashiwagi T., Du F., Winey K. I., Groth K. M., Shields J. R., Bellayer S. P., Kim H., Douglas J. F.: *Polym.* 46, 471 (2005).
80. Kashiwagi T., Du F., Douglas J. F., Winey K. I., Harris R. H., Shields J. R.: *Nat. Mater.* 4, 928 (2005).
81. Laachachi A., Cochez M., Leroy E., Ferriol M., Lopez-Cuesta J. M.: *Polym. Degr. Stabil.* 92, 61 (2007).
82. Fina A., Abbenhuis H. C. L., Tabuani D., Camino G.: *Polym. Degrad. Stabil.* 91, 2275 (2006).
83. Kashiwagi T., Du F., Winey K. I., Groth K. M., Shields J. R., Bellayer S. P., Hansoo K., Douglas J. F.: *Polym.* 4, 471 (2005).
84. Poon C. K., Kan C. W.: *Carbohydr. Polym.* 121, 457 (2015).

Š. Petrová, P. Soudek, and T. Vaněk (*Laboratory of Plant Biotechnologies, Institute of Experimental Botany, Academy of Sciences of the Czech Republic*): **Flame Retardants, Their Use and Environmental Impact**

Fire is a common cause of damage to people and property. The fires also cause a wide variety of acute and chronic pollution due to acid gases and persistent organic chemicals. Flame retardants are highly required chemicals that improve thermal resistance of materials. Main types of fire retardants used in polymers are phosphines, phosphonates, phosphates, silanes, siloxanes, boric acid, borates, carboranes, melamine derivatives, Al and Mg hydroxides as well as nanomaterials. Generally used halogenated flame retardants are characterized by high efficiency but, due to their toxicity and bioaccumulation, are of limited use. Currently are preferred combinations of N flame retardants and P compound. Nanomaterials seem prospective in future.