

Retardéry hoření pro lehčený polystyren

Martin Karal

Bakalářská práce
2020

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Martin Karal**
Osobní číslo: **T19885**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Retardéry hoření pro lehčený polystyren**

Zásady pro vypracování

Teoretická práce se zaměří na přehled retardérů hoření používaných v pěnovém polystyrenu. Zejména bude kladen důraz na možné náhrady nejběžnějšího retardéru hexabromcyklododekanu, který již nesplňuje ekologické předpoklady.

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

Seznam doporučené literatury:

J. R. Wunsch, Polystyrene: Synthesis, Production and Applications, iSmithers Rapra Publishing, 2000, 170 s., ISBN: 1859571913, 9781859571910.

Edward D. Weil, Sergei V. Levchik, Flame Retardants Practical Applications, Hanser, 2015, ISBN: 9781569905784.

P. M. Visakh, Flame Retardants: Polymer Blends, Composites and Nanocomposites, Springer International Publishing AG, 2015, ISBN13: 9783319034669.

John Scheirs, Duane Priddy, Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers, Wiley, 2003, 792 s., ISBN: 978-0-471-49752-3.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

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

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

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

Ve Zlíně dne 19. února 2020

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

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

Prohlašuji,

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

Ve Zlíně, dne: 22. 4. 2020

Jméno a příjmení studenta: Martin Karal

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá retardéry hoření používanými v lehčeném polystyrenu. Důraz je kladen zejména na možné náhrady dříve značně používaného hexabromcyklododekanu, jenž v současnosti už nesplňuje ekologické předpoklady a byl legislativou zakázán. Jako alternativa k tomuto retardéru se nyní používá hlavně bromovaný kopolymer styrenu a butadienu. Avšak ani tento retardér hoření se nezdá být ekologicky nezávadný. Slibnými směry ve vývoji nových retardérů hoření pro lehčený polystyren by mohly být nanotechnologie, retardéry na bázi grafitu či bezhalogenové povlaky.

Klíčová slova: Tepelná izolace, požární odolnost, lehčený polystyren, retardéry hoření, hexabromcyklododekan, hoření, hořlavost.

ABSTRACT

The thesis deals with flame retardants used in expanded polystyrene. The emphasis is placed in particular on the possible replacement of previously extensively used hexabromocyclododecane, which currently does not meet the ecological assumptions and has been banned by legislation. As an alternative to this retarder is now used mainly brominated copolymer of styrene and butadiene. However, even this flame retardant does not appear to be environmentally friendly. Promising directions in the development of new flame retardants for expanded polystyrene could be nanotechnology, retardants based on graphite or halogen-free coatings.

Keywords: Thermal isolation, fire resistance, expanded polystyrene, flame retardants, hexabromocyclododecane, combustion, combustibility

Děkuji vedoucí mé bakalářské práce Ing. Janě Navrátilové, Ph.D. za pomoc a cenné rady při jejím vypracování. Dále jí děkuji za ochotu mi pomoci, milý přístup a povzbuzení při jejím psaní.

V neposlední řadě bych samozřejmě moc rád poděkoval své rodině, všem svým nejbližším a přátelům za podporu mi projevenou po celou dobu mého studia.

„Kdo sám v sebe doufá, ten nejlepší podporu nalezl.“

Karel Havlíček Borovský

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

OBSAH

ÚVOD	9
1 POLYSTYREN	10
1.1 VÝROBA.....	11
1.2 STRUKTURA, VLASTNOSTI, ZPRACOVÁNÍ A POUŽITÍ.....	12
1.3 TYPY STYRENOVÝCH POLYMERŮ A KOPOLYMERY.....	13
2 LEHČENÝ POLYSTYREN	15
2.1 VÝROBA.....	15
2.1.1 Suspenzní polymerace.....	15
2.1.2 Výroba technologií vytlačování.....	16
2.2 PŘÍSADY.....	17
2.3 ZPRACOVÁNÍ.....	17
2.3.1 Suspenzní EPS.....	17
2.3.2 Vytlačovaný XPS.....	19
2.4 VLASTNOSTI.....	19
2.5 POUŽITÍ.....	21
3 OHEŇ A PROCES HOŘENÍ	22
3.1 POŽÁRNĚ TECHNICKÉ CHARAKTERISTIKY.....	22
3.2 HOŘENÍ.....	22
3.2.1 Vliv chemického složení na hořlavost látek.....	24
3.2.2 Vliv fyzikálních vlastností na hořlavost látek.....	24
3.2.3 Jevy provázející hoření.....	24
3.3 METODY TESTOVÁNÍ HOŘLAVOSTI.....	25
4 RETARDÉRY HOŘENÍ	28
4.1 PRINCIP RETARDACE HOŘENÍ.....	28
4.1.1 Změna procesu pyrolýzy.....	29
4.1.2 Reakce v plameni.....	29
4.1.3 Omezení přístupu kyslíku a snížení teploty.....	30
4.2 ZÁKLADNÍ DRUHY RETARDÉRŮ.....	30
4.2.1 Halogenové retardéry.....	31
4.2.1.1 Polybromované difenylétery.....	31
4.2.1.2 Tetrabrombisfenol A.....	32
4.2.2 Anorganické retardéry hoření.....	33
4.2.3 Ostatní retardéry.....	34
4.3 NEJPOUŽÍVANĚJŠÍ TYPY RETARDÉRŮ V EPS.....	34
4.3.1 Hexabromcyklododekan (HBCDD).....	35
4.3.2 Alternativy k HBCDD.....	36
ZÁVĚR	42

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	43
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	48
SEZNAM OBRÁZKŮ	51
SEZNAM TABULEK.....	52

ÚVOD

Pěnový polystyren (EPS) patří ve stavebnictví díky svým unikátním vlastnostem dlouhodobě k osvědčeným a prověřeným izolačním materiálům. V současné době se vyrábí celá řada pěnových typů polystyrenů lišících se svými vlastnostmi a postupem výroby. S tím následně souvisí způsob použití. Obecně se vyrábí dva typy. Jedním z nich je suspenzní EPS používaný na zateplení fasád a druhým pak vytlačovaný typ označovaný XPS, používající se do základů domů a míst se zvýšenou vlhkostí a zvýšeným tlakem.

Navzdory kladným vlastnostem, které u EPS převažují, má tento izolační materiál i jednu nežádoucí vlastnost, a to je jeho vysoká hořlavost, což ho činí nebezpečným v případě zapálení. Aby se předešlo ztrátám na majetku a lidských životech, byly vyvinuty retardéry hoření, které mají za úkol omezit hořlavost a šíření požárů, případně požár i zastavit.

Jedním z prvních retardérů hoření pro lehčený polystyren byl hexabromcyklododekan (HBCDD). Používal se řadu let i přes nejrůznější zpochybňování jeho zdravotní nezávadnosti a vlivu na životní prostředí. Od roku 2008 vše směřovalo k zakázání používání HBCDD jako retardéru hoření a v roce 2016 se tak i stalo. Proto byly a jsou hledány nové látky použitelné jako náhrada za zakázaný HBCDD.

Pro současnou vědeckou obec se stalo nalezení nejlepší náhrady za látku HBCDD velkou výzvou. V poměrně krátkém čase byli vědci nuceni nalézt a uvést do praxe adekvátní náhradu, která je srovnatelná vlastnostmi s HBCDD a zároveň pro všechny cenově dostupná. V neposlední řadě jsou vlivem nejnovějších ekologických trendů kladeny obrovské nároky na splnění limitů, které zaručí nejen zdravotní nezávadnost, ale i nehromadění těchto látek v přírodě.

V práci jsou popsány nepoužívanější a zároveň nejslibnější možné náhrady, které v současnosti nahrazují a v budoucnu plně nahradí zakázaný HBCDD.

1 POLYSTYREN

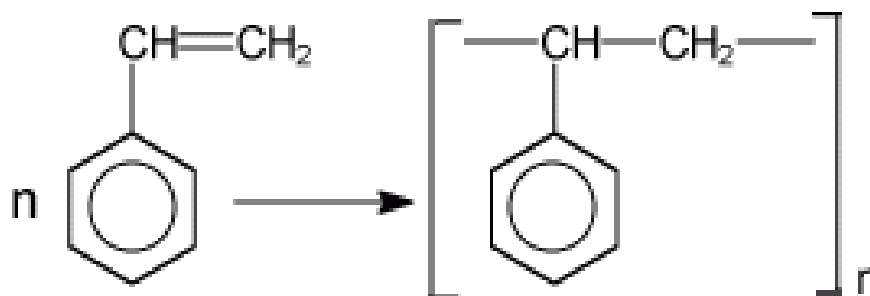
Polystyren patří mezi nejstarší syntetické polymery (1). Po objevení styrenu v roce 1831 byl následně popsán vznik polystyrenu (2). Eduard Simon, lékárník v Berlíně, destiloval pryskyřici získanou z tureckého stromu *Liquidambar orientalis* nazývanou Storax. Za pomoci roztoku uhličitánu sodného získal olej, který analyzoval a pojmenoval styrol, látku dnes nazývanou styren (3).

Po dalším zkoumání a odpařování onoho styrolu mu zůstal zbytek, který nebylo možné odpařit bez následného rozkladu. Simon věřil, že docházelo k oxidaci a produkt nazval oxidem styrolu. Později však zjistil, že produkt neobsahoval kyslík a tato látka vešla v povědomí jako metastyrol. To bylo poměrně matoucí pro rané chemiky, jelikož nedošlo k žádné změně empirického vzorce, avšak došlo k výrazným změnám jak chemickým, tak ke změně fyzikálních vlastností. Aniž by o tom věděl, tak dosáhl prvního zaznamenaného případu polymerace (3).

V roce 1845 chemici Blyth a Hofmann zkoumající styren došli k závěru, že pokud ho vystavili slunečnímu záření, pak došlo ke vzniku „metastyrolu“, zatímco když byl ve tmě, tak ke změně nedošlo (první záznam fotopolymerace) (3).

Za stěžejní a zcela zásadní lze považovat práci německého chemika Hermanna Staudingera, který zpochybnil představu, že polymerní látky drží pohromadě díky asociačním silám. Uvědomoval si, že pevná látka izolovaná Simonem z přírodní pryskyřice musela být složena z dlouhých řetězců styrenových molekul (3). Byl tedy tím, kdo zavedl termín makromolekula a jako první začal systematicky používat název „polystyren“ (2). Neméně důležitým pak bylo navržení strukturního vzorce pro polystyren v roce 1930 (Obr. 1) (3).

Staudinger v roce 1920 publikoval své představy o mechanismu řetězové polymerace. Roku 1934 Karl Ziegler zjistil, že polymerace styrenu může probíhat také iontově. Taková polymerace za přispění Zieglerových katalyzátorů byla provedena Giuliem Nattou roku 1955. Díky rychlému rozvoji fyzikálně chemických metod docházelo v pozdějších letech k poznání struktury, vlastností a nových modifikovaných styrenových polymerů (2).



Obr. 1 Vzorec styrenu a polystyrenu (4)

1.1 Výroba

Elementární sloučeninou pro výrobu styrenových plastů je styren (2). Čistý styren je bezbarvá olejovitá kapalina se sladkým zápachem. Je špatně rozpustný ve vodě, ale dobře rozpustný v organických rozpouštědlech. Patří mezi těkavé organické látky, snadno podléhá oxidačním procesům, při kterých vzniká peroxid, který dále působí jako katalyzátor jeho polymerace. Styren má využití jako rozpouštědlo (5).

Polystyren lze připravit radikálovou, iontovou i stereospecifickou polymerací. Je to způsobeno nízkou polaritou styrenové molekuly, dále také mimořádně silnou rezonanční stabilitou polystyrylového radikálu v přechodovém stavu (2).

V průmyslovém odvětví se polystyren nejvíce vyrábí za pomoci radikálové polymerace. Nevýhodou radikálových polymerací je zejména nízká selektivita tzn. nelze přesně regulovat molekulární strukturu, molekulární hmotnost ani distribuci molekulové hmotnosti (3).

Zejména se používají tyto postupy radikálových polymerací:

- **Polymerace v homogenní fázi:**
 - polymerace v bloku
 - polymerace roztoková
- **Polymerace v heterogenní fázi:**
 - polymerace suspenzní
 - polymerace emulzní

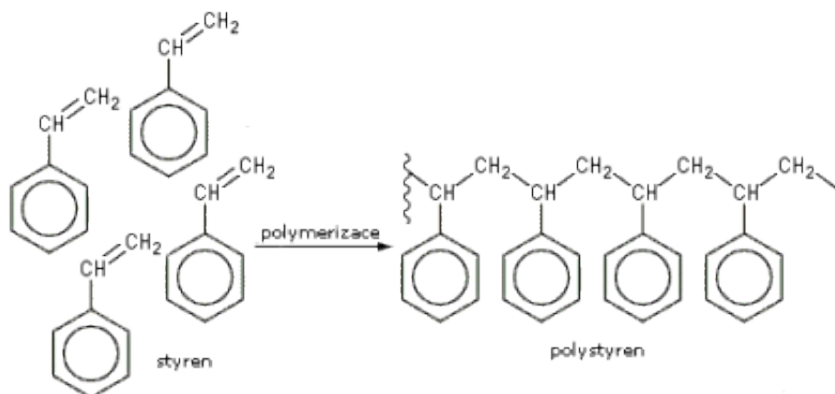
Při výrobě standardního polystyrenu je nejdůležitější výrobní technologií bloková a suspenzní polymerace. Při blokové polymeraci vzniká zvláště čistý produkt. Problémem však je odvod tepla z vysoce viskózního reakčního média. Navíc při vysokých konverzích dochází k poklesu rychlosti polymerace a vyrobený polystyren pak obsahuje zbytkový monomer. Tyto nevýhody vedly k využívání alternativních postupů výroby polystyrenu, zejména pak suspenzní polymerace (2).

Při suspenzní polymeraci dochází k dispergaci styrenu a v něm rozpuštěných pomocných látek (iniciátory, regulátory molekulové hmotnosti) v médiu, ve kterém se nerozpouští, za současného dávkování stabilizátoru suspenze. Suspenzním médiem bývá zpravidla voda. Zásadním problémem mnohdy bývá slepování kapek a následná tvorba větších aglomerátů, čemuž se dá zabránit stabilizací disperze kapek monomeru ve vodné fázi. Na druhou stranu jednoznačnou výhodou je především jednoduchost technologického postupu (2).

U techniky emulzní polymerace je rozptýlen monomer ve vodné fázi za přispění emulgátoru (2). Tímto technologickým postupem lze snadno dosáhnout přípravy polymeru s vysokou molekulovou hmotností a se zanedbatelným množstvím zbytkového monomeru, avšak vlastnosti a čistota vyrobeného polystyrenu nedosahují požadovaných kvalit (6).

1.2 Struktura, vlastnosti, zpracování a použití

Chemicky je polystyren považován za homopolymer styrenu (Obr. 2). Tvar jeho řetězce vykazuje lineární charakter, jelikož jedno rozvětvení připadá přibližně na 10^4 až 10^5 merů. Připraví-li se polystyren radikálovou polymerací, pak jednotlivé fenylové skupiny zaujímají statisticky náhodnou polohu k rovině řetězce, což ho činí ataktickým. Má amorfní strukturu (2).



Obr. 2 Struktura polystyrenového řetězce (7)

Fyzikální vlastnosti standardního polystyrenu závisí na polymeračním stupni a na technologii jeho přípravy (8). Za běžných podmínek je tvrdým, ale křehkým materiálem. Vyznačuje se průsvitností, propouští viditelné světlo až z 90 %. Při běžných podmínkách je dostatečně odolný vůči oxidaci, avšak není doporučován k venkovnímu užití, kde dochází k jeho žloutnutí a hlavně se stává křehčím. Charakteristický je rozpustností v aromatických a chlorovaných uhlovodících, esterech a ketonech. Odolný je vůči alkoholům, minerálním olejům, vodě a zásadám (1). Tepelnou stálost má do 80 až 90 °C, dalším zvýšením teploty dochází k měknutí a tečení. Při 160 °C nastává povrchová oxidace polystyrenu a při 280 až 300 °C se polymer rozkládá. Polystyren je nejen snadno zápalný, ale i značně hořlavý. Charakteristickým znakem po zapálení je odkapávání v podobě hořících kapek. Hoření je doprovázeno silně čadivým svítivým plamenem žluto červené barvy za doprovodu hustého černého dýmu, který má nasládlý zápach a obsahuje značné množství sazí (8).

Zpracovává se všemi technologickými postupy pro běžně používané termoplasty. Nejčastěji se vstříkuje a v menší míře vytlačuje (2). V průmyslu se vyskytuje pod různými obchodními názvy, např.: **Krasten, Styron, Polystyrol, Styrolux** a další (9).

V současné době patří polystyren spolu s polyolefiny a polyvinylchloridem k nejpoužívanějším polymerům. Největší využití má ve spotřebním průmyslu, kde se hojně využívá pro široké spektrum výrobků, např. sortiment jednorázového nádobí či kuchyňských potřeb, od čehož se v poslední době vlivem moderních ekologických trendů ustupuje. Nadále se využívá na výrobu hraček, v elektronice a elektrotechnice na různé kryty, bižuterie, pouzdra nebo jako fólie (dielektrikum) (9).

1.3 Typy styrenových polymerů a kopolymery

Značným omezením standardního polystyrenu je jeho křehkost a malá houževnatost, proto došlo k rozsáhlému rozvoji styrenových polymerů v kombinaci s butadienem, akrylonitrilem, metylmetakrylátem a dalšími (1).

Přehled styrenových polymerů a kopolymerů (10):

- **EPS** (lehčený polystyren) – Jeho vynikající tepelně-izolační vlastnosti jsou využívány v obalovém a stavebním průmyslu.
- **SAN** (kopolymer styren-akrylonitril) – Vyznačuje se zvýšenou odolností vůči praskání za napětí. Založen je na monomerech styrenu a akrylonitrilu.
- **HIPS** (houževnatý polystyren) – Má zvýšenou rázovou houževnatost.

- **SMMA** (kopolymer styren-methylmetakrylátu) – Vykazuje vyšší odolnost proti poškrábání a často se používá ve směsi s kopolymerem styren-butadienem.
- **ABS** (kopolymer akrylonitril-butadien-styren) – Je neprůhledný, pevný a odolný i při nízkých teplotách s širokým využitím. Odolný je také vůči teplu a chemikáliím.
- **MABS** (kopolymer methylmetakrylát-akrylonitril-butadien-styren) – Podobný **ABS**, má zlepšenou odolnost vůči tukům a olejům oproti styrenovým polymerům neobsahujícím akrylonitril.
- **ASA** (kopolymer akrylonitril-styren-akrylát) – Podobný **ABS**, ale díky butylakrylátovému kaučuku má vynikající odolnost vůči povětrnostním vlivům. Využití nachází zejména v automobilovém průmyslu (kryty zrcátek atd.).
- **SBC** (styren-butadien kopolymer) – Má široké využití v potravinářství jako obaly. Je tuhý, průhledný a houževnatý.
- **sPS** (syndiotaktický polystyren) – Vyrábí se specifickým katalytickým polymerizačním procesem, při kterém se získává semikrystalický materiál odolný vůči vysoké teplotě.
- **SMA** (kopolymer styren-maleinanhydrid) – Vykazuje vysokou tepelnou odolnost, obsahuje polární skupiny.

2 LEHČENÝ POLYSTYREN

Lehčený polystyren (EPS – expanded polystyrene) byl prvním lehčným termoplastem, který byl vyroben počátkem třicátých let minulého století ve Švédsku. Teprve až v době druhé světové války byl vyvinut proces výroby, který se komerčně využil (2).

2.1 Výroba

V současnosti se EPS vyrábí dvěma základními procesy. Výsledná surovina je ve formě kuliček, granulí nebo polotovaru či hotového výrobku (3).

- **Suspenzní polymerace styrenu (EPS – expandovaný polystyren)** – sycení nadouvadlem při suspenzní polymeraci.
- **Proces vytlačování (označuje se také jako XPS – extrudovaný polystyren)** – sycení nadouvadlem při vytlačování již hotového polystyrenu.

2.1.1 Suspenzní polymerace

Běžným způsobem výroby částic (kuliček) polystyrenu s nadouvadlem je radikálová polymerace v suspenzi (11).

Při tomto způsobu výroby se tekutý monomer (styren) disperguje ve vodě obsahující vhodný stabilizátor suspenze, uhlovodíkové nadouvadlo a iniciátor radikálové polymerace. Směs se zahřeje na vhodnou polymerační teplotu. Polymerace probíhá pod tlakem tak, aby došlo k začlenění asi 6 hm. % nadouvadla do vznikajících částic. Jako nadouvadlo se dají použít různé uhlovodíky, např. butan, propan či méně obvyklé estery či ketony. Nejběžnější je ale pentan, jelikož poskytuje nejlepší poměr cena/výkon (12; 13).

U takto komerčně vyrobeného EPS se velikost částic pohybuje v rozmezí 0,1 až 2 mm, ideálně pak 0,4 až 1,6 mm (3).

Tento způsob přípravy EPS je výhodný v tom, že je relativně snadné odvádět teplo, které vzniká při reakci a s tím spojenou regulaci teploty. Produkt obsahuje relativně malé množství nečistot a náklady na separaci nejsou vysoké. Avšak obzvlášť přínosné je to, že lze dosáhnout konečné roztažnosti produktu ve formě částic se zvláštními požadavky na morfologii, čehož nelze dosáhnout jinými polymeračními technologiemi (3).

2.1.2 Výroba technologií vytlačování

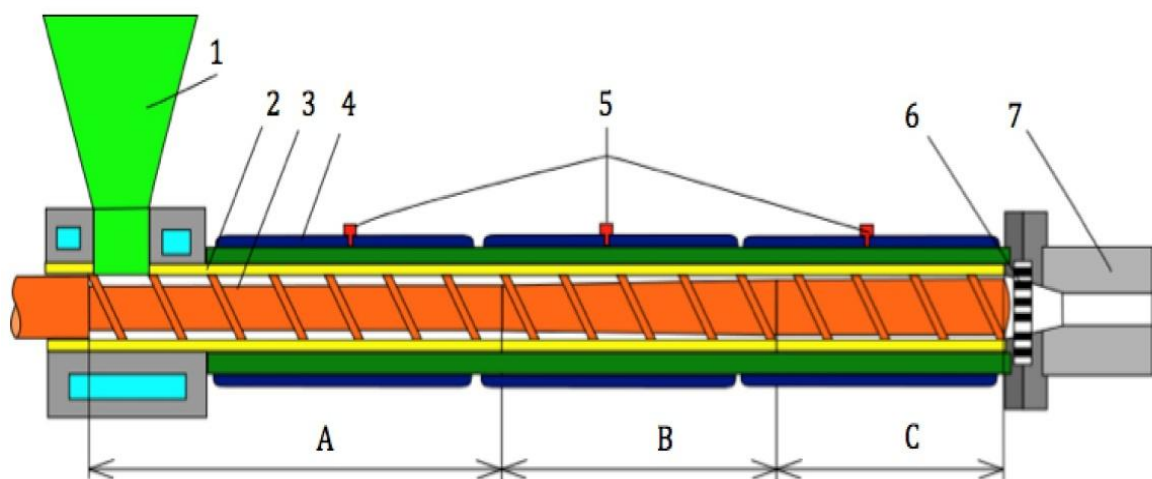
Vytlačování je technologický postup, kdy se tavenina plastu kontinuálně vytlačuje přes profilovací zařízení (vytlačovací hlavu) do volného prostoru. Využívá se buď k výrobě konečných tvarů nebo k výrobě polotovarů (14).

Počátečním materiálem pro tento způsob výroby může být suspenzně vyrobený homopolymer ve formě granulí nebo malých perliček. Nadouvadlo bývá rozptýleno na povrchu, případně se vstříkuje do taveniny polymeru. Do takto připraveného výchozího materiálu se dále přidávají nukleační činidla v koncentraci okolo 1 hm. %, obvykle směs kyseliny citronové a hydrogenuhličitanu sodného, případně další speciální přísady (2).

Technologie vytlačování se provádí na šnekových vytlačovacích strojích tzv. extruderech (Obr. 3). Tyto stroje nepracují samostatně, ale jsou součástí výrobních linek. Vyznačují se zvláštní konstrukcí dávkovacího zařízení pro udržení zvýšených tlaků ve válci, dále jsou opatřeny tryskami (hlavami) podle povahy výrobku (2).

Důležitými faktory celého procesu je dokonalá homogenizace všech složek v tavenině polymeru a dosažení teploty vypěnění. Toho se dosahuje uspořádáním dvou šneků za sebou, kde v prvním dochází k plastikaci a ve druhém k chlazení taveniny (2).

Tavenina opouští trysku při teplotě okolo 110 °C a ihned dochází k expandování do všech směrů, vzniká lehčená struktura (2).



Obr. 3 Vytlačovací stroj (extruder) v řezu (schematicky): A – plnicí (vstupní) zóna, B – plastikační (kompresní, přechodová) zóna, C – vytlačovací (kompresní, výstupní) zóna, 1 – násypka, 2 – válec, 3 – šnek, 4 – elektrické odporové topení, 5 – termočlánky k měření teploty v zónách A, B, C, 6 – lamač, 7 – vytlačovací hlava (15)

2.2 Přísady

Při výrobě EPS se mohou kromě nadouvaděl přidávat přísady, které zlepšují nejrůznější vlastnosti, jak zpracovatelské tak i fyzikální, hotového výrobku. Mezi hojně používané přísady vedle nadouvaděl patří retardéry hoření, změkčovadla, pigmenty, stabilizátory, antistatická činidla atd. (3).

Přítomnost **retardérů hoření** v EPS podstatně zlepšuje požární chování daného výrobku (16).

Nadouvadla se používají za účelem vytvoření lehčené hmoty. Při zahřátí se rozkládají, uvolňují plyny, které ve výrobku vytvoří dutinky (póry). Jako **změkčovadla** se používají organické kapaliny s vysokým bodem varu. Jejich cílem je zlepšení zpracovatelnosti (tekutosti taveniny), dále ohebnosti či houževnatosti materiálu. Cílem přidání **pigmentů** je dodat výrobku požadovaný odstín. **Stabilizátorů** přidávaných do EPS může být celá řada. Používají se tepelné, světelné nebo stabilizátory se specifickými účinky. Zlepšují odolnost vůči zvýšeným teplotám a UV záření, zpomalují degradační procesy, zabraňují stárnutí vlivem působení povětrnostních vlivů včetně mikroorganismů. **Antistatika** přidávaná do polymeru zvyšují elektrickou vodivost (snižují povrchový odpor) (17).

2.3 Zpracování

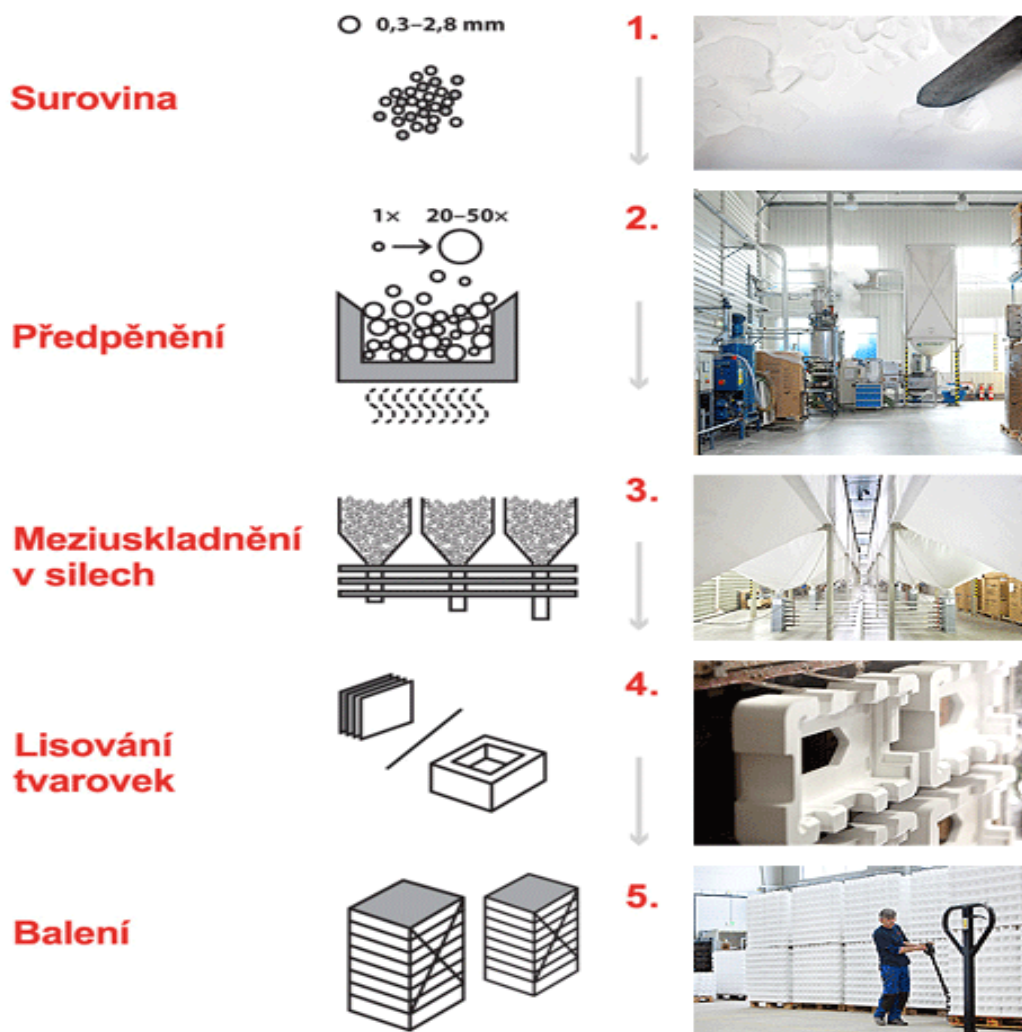
Zpracování lehčeného polystyrenu závisí na způsobu jeho výroby (18).

2.3.1 Suspenzní EPS

Zpracování suspenzního EPS probíhá ve třech po sobě jdoucích krocích: předpěnění, stabilizace (zrání) a dopěňování (Obr. 4) (6).

Pomocí syté vodní páry dochází k předpěnění zpěňovatelného polystyrenu. Díky tomuto procesu zvětší částice (kuličky, perle) svůj objem na dvacet až padesátinásobek původního objemu a uvnitř každé částice vznikne jemná buněčná struktura. Čerstvě vypěněné částice se chladí, čímž vzniká podtlak, který způsobuje vysokou citlivost částic na mechanické poškození. Z tohoto důvodu jsou částice uskladněny v provzdušňovacích sílech, kde za pomoci difuze vzduchu dochází k vyrovnání podtlaku a tím i zlepšení mechanických vlastností. Provzdušňováním dochází i k sušení. Jakmile jsou částice dostatečně vyztáhlé, mohou se dále zpracovávat na finální výrobky. V poslední fázi výroby jsou částice umístěny do formy ve tvaru kvádru s parními tryskami ve stěnách. Lze použít i jiné formy s dutinou ve tvaru hotového výrobku. Zde jsou částice vystaveny působení syté vodní páry při teplotách mezi 110 °C a 120 °C. Dochází k změknutí částic působením vzduchu a pentanu obsažených v buňkách. Částice opět expandují. V prostoru formy dojde ke vzájemnému slnutí a vytvoření kompaktního bloku (18).

Následné použití je závislé na době uskladnění. Za pomoci teplého odporového drátu se bloky řezou na desky (v případě použití kvádřové formy), které jsou konečným produktem. V době do 24 hodin dochází k dodatečnému smrštění o cca 0,3 až 0,5 %. Bloky uskladněné krátkou dobu se používají na podlahové desky. Při použití na fasádní desky, je nutné ho nechat stabilizovat 20 až 150 dní. U takových desek nedochází k rozměrovým změnám větším než 0,15 % (19).



Obr. 4 Technologický postup zpracování EPS (20)

2.3.2 Vytlačovaný XPS

Vytlačovaný polystyren se zpracovává technologií vytlačování (extruze). Tato technologie je založena na vytlačování taveniny polystyrenu za současného sycení nadouvadlem. Jakmile dojde k uvolnění tlaku na konci trubice, nadouvadlo způsobí napěnění hmoty, ta se následně chladí a upravuje do výsledného tvaru (21).

2.4 Vlastnosti

Díky své struktuře má lehčený polystyren velmi dobré tepelně izolační vlastnosti (až 98 % vzduchu a 2 % polystyrenu). Chemické vlastnosti jsou stejné jako u standardních PS, organickým rozpouštědlům však odolává méně. Je velmi hořlavý a má nízkou navlhavost (8).

Suspennzí typ se ve vlastnostech liší od vytlačovaného typu (Tab. 1). Vytlačovaný typ má právě díky vytlačování zlepšené fyzikální vlastnosti, zejména menší nasákavost, vyšší odolnost vůči zemině a vysokou pevnost v tahu. Oproti suspennznímu typu má zcela uzavřené póry a snese zatížení v tlaku 300 kPa a více. Je tedy předurčen k použití např. v místech, kde tepelná izolace přichází do styku se zeminou, vlhkostí a vodou (21).

Prakticky všechny organické stavební materiály jsou hořlavé, EPS není výjimkou. V praxi je důležité, jak se bude chovat při hoření. Chování EPS při hoření se řídí vlastnostmi materiálu a podmínkami použití. Zamezení této nežádoucí vlastnosti lze dosáhnout přidáním retardéru hoření (16).

Jakmile EPS hoří, tak se chová podobně jako dřevo či papír. Produkty hoření jsou oxid uhelnatý a styren. Styren se pak dále rozkládá na oxidy uhlíku, vodu a množství sazí (kouř) (16). Dnes se používá ve stavebnictví prakticky pouze polystyren s obsahem retardérů, tzv. samozhášivý typ, který hoří jen velmi špatně (7).

Tab. 1 Srovnání vlastností EPS a XPS (21)

Vlastnosti	Polystyren EPS	Polystyren XPS
Vysoká pevnost v tlaku	ne	ano
Nasákavost	minimální	prakticky nulová
Odolnost vůči teplotním výkyvům	ne*	ano
Odolnost vůči zemině	ne	ano
Odolnost vůči mechanickému poškození	ne	ano
Tepelně izolační vlastnosti	ano	ano
Akustické vlastnosti	ne**	ne

* Výjimkou je stabilizovaný polystyren EPS, s označením „S“ odolává teplotním výkyvům dlouhodobě

** Výjimkou je elastifikovaný polystyren EPS, kročejová izolace se schopností pohlcovat kročejový a strukturální hluk

2.5 Použití

EPS má široké uplatnění. Používá se zejména pro stavebnictví ve formě desek pro tepelnou a zvukovou izolaci, jako součást sendvičových panelových konstrukcí, střešní desky atd. (8).

Dále se osvědčil jako vynikající obalový materiál, hojně se využívá k ochraně drahého a křehkého zboží, které je náchylné k poškození (9).

3 OHEŇ A PROCES HOŘENÍ

Oheň lze definovat jako člověkem řízené a prostorem ohraničené hoření. Proces hoření je oxidační děj, který probíhá za současného vývoje světla a tepla (22).

3.1 Požárně technické charakteristiky

Základní vlastností materiálu (látky) je jeho struktura a hmota, ze které je materiál vytvořen. Každý materiál je z hlediska chemické reakce charakterizován hořlavostí. Pro tuhé látky je zaveden pojem reakce materiálu na oheň, pro látky kapalné tzv. třída nebezpečnosti (23).

Látky (materiály) se dělí podle hořlavosti na tři kategorie: nehořlavé (např. písek), nesnadno hořlavé (např. polyvinylchlorid) a hořlavé (např. dřevo) (24). Na základě požárně technické charakteristiky (PTCH) je možné posoudit, jak se budou chovat látky v závislosti na fyzikálních a chemických vlastnostech. Pro hořlavé látky jsou zejména důležité teploty vzplanutí a teploty vznícení. Teplota vzplanutí je nejnižší teplota kapalné látky, při které se uvolňuje ze zahřívaného vzorku nad její hladinu do vzduchu tolik par, že daná směs po přiblížení plamínku hoří a opět zhasne. Za teplotu vznícení je pak považována nejnižší teplota horkého vzduchu proudícího kolem hořlavého materiálu, při které dojde k jeho zapálení. K hoření dochází bez přítomnosti externího plamene, jiskry nebo jiného zdroje zapálení (23).

3.2 Hoření

K procesu hoření může vždy dojít pouze za určitých podmínek (Obr. 5). Aby k hoření došlo, musí být přítomna hořlavá látka (palivo, hořlavina), dále oxidační prostředek, tím bývá zpravidla kyslík a posledním důležitým faktorem je zdroj tepla (23; 25).



Obr. 5 Schematické znázornění podmínek procesu hoření (26)

Při působení tepla na hořlavé materiály dochází k postupným chemickým a fyzikálním dějům. Tepelným hořením se nazývá rychlý řetězový autokatalytický reakční mechanismus, který je spojený s uvolněním tepelné energie a také velmi často výrazným světelným efektem (23; 25).

Celý proces hoření se dá charakterizovat třemi fázemi. První fáze se nazývá iniciační, kde dochází ke vzplanutí či vznícení. Ve druhé fázi, tedy propagační, probíhá plamenné či bezplamenné hoření. A v poslední fázi terminační směs dohořívá (27).

Při hoření či spalování může docházet buď k dokonalému hoření, nebo nedokonalému hoření. Látka je dokonale spalována, jestliže nevznikají zplodiny, které jsou schopné dalšího hoření. Konečnými produkty reakce jsou zpravidla oxid uhličitý a vodní pára. U nedokonalého hoření naopak tyto zplodiny vznikají. Látky, které vznikají při nedokonalém hoření, jsou velmi nebezpečné pro osoby bezprostředně zasažené. Nejčastějším produktem špatného spalování bývá oxid uhelnatý, který je jedovatý a ve směsi se vzduchem také výbušný. Jedná-li se o nedokonalé spalování plastů, pak mohou vznikat produkty jako je kyanovodík nebo různé karcinogenní a mutagenní látky, v závislosti na druhu spalovaných plastů (25; 28).

3.2.1 Vliv chemického složení na hořlavost látek

Zda a jak moc je látka hořlavá záleží na afinitě látky ke kyslíku. Hořlavost jednotlivých prvků je závislá na jejich schopnosti sloučit se s kyslíkem, případně jiným oxidačním činidlem. Hořlavé prvky tvoří s kyslíkem oxidy velmi snadno a za běžných podmínek. Do této kategorie patří například vodík, uhlík, síra, fosfor atd. nebo velké množství kovových prvků jako lithium, sodík, draslík, hořčík atd. Mezi nehořlavé prvky patří skupina vzácných plynů a také prvky, které sice oxidy tvoří, ale ty nevznikají za běžných podmínek. V této skupině jsou prvky jako dusík, chlor, brom nebo stříbro (22).

Hořlavost sloučenin je nutno posuzovat v závislosti na prvkové skladbě jejich molekul, tedy na množství a hmotnosti jednotlivých prvků obsažených v molekule a na typu vazeb mezi nimi. Z toho vyplývá, že sloučenina je hořlavá, pokud v jejích molekulách převládají prvky hořlavé, a to jak v množství, tak i v hmotnosti (22).

3.2.2 Vliv fyzikálních vlastností na hořlavost látek

Kromě chemického složení ovlivňují hořlavost látek také fyzikální vlastnosti. Těmi nejdůležitějšími a nejvýrazněji ovlivňujícími hořlavost jsou modifikace, skupenství, rozdílný obsah vnitřní energie, případně stupeň dělitelnosti a stupeň rozptýlení (22).

Skupenství má velký význam na to, jak se daná látka chová a ovlivňuje její ochotu vstupovat do oxidačních dějů (22).

Každé snížení teploty prostředí podporuje vliv přitažlivých sil mezi částicemi, které se shlukují až do vytvoření pevného stavu. Při zvyšování teploty je tomu naopak, uspořádanost se ruší, až se látka stává plynou. Z toho vyplývá, že nejlépe hoří látky ve stavu plyném (mají velikou pohyblivost částic, nejvyšší obsah energie atd.) (22).

3.2.3 Jevy provázející hoření

Samotné hoření doprovází hned několik jevů, které jsou spolu úzce spjaty. Při hoření dochází k přenosu tepla, uvolňování zplodin a dále ke světelnému záření, které je spojeno s existencí plamene. Plamen je projevem fyzikálně-chemické reakce (28).

Obzvláště nebezpečným pro lidské zdraví v případě vdechnutí bývá kouř a zplodiny v něm obsažené. Kouř je směsí mnoha látek. Nejčastěji obsahuje částice uhlíku, dehtu, prachu a hořlavé plyny a páry. To, jaké nebezpečí představují pro lidské tělo, závisí zejména na jejich velikosti a na tom, jak hluboko do plic se dostanou (29).

3.3 Metody testování hořlavosti

Hořlavost materiálu se posuzuje na základě vnějších projevů procesu hoření. Metod testování hořlavosti existuje celá řada. Je to způsobeno především tím, že žádná z metod není univerzální (30).

Podle evropských norem jsou stavební výrobky na základě kombinace několika laboratorních zkoušek zařazeny do jedné ze sedmi tříd s označením **A1, A2, B, C, D, E nebo F** (Tab. 2). Stupnice charakterizuje výrobky od třídy A1, jakožto zcela nepřispívající k požáru, po třídu F, jakožto výrobky výrazně se podílející na rozvoji a intenzitě požáru (31).

Tab. 2 Třídy reakce na oheň stavebních výrobků (31)

Třída reakce na oheň		Orientační příklad výrobku
Nehořlavé výrobky	A1	výrobky z keramiky, skla, kovu, betonu, tepelně izolační deska z minerálních vláken
	A2	sádrokartonová nebo sádrovláknitá deska
Hořlavé výrobky	B	kontaktní zateplovací systém s hořlavým tepelným izolantem (např. lehčený polystyren), vinylové podlahy, cementotřískové desky
	C	tepelně izolační deska z fenolické pěny
	D	konstrukční dřevo, desky na bázi dřeva
	E	tepelně izolační deska z polyuretanu nebo lehčeného polystyrenu (s retardéry hoření)
	F	výrobky, u kterých třída nebyla stanovena

Nejběžněji používanými metodami určujícími hořlavost jsou:

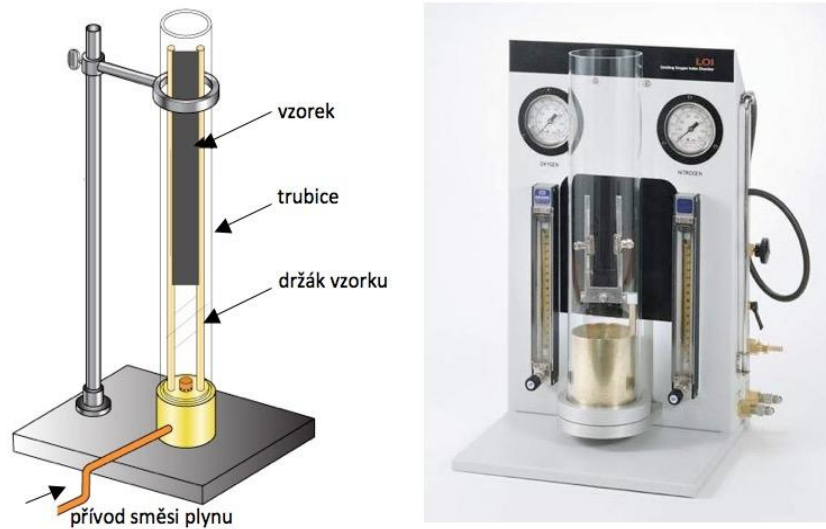
- metoda stanovení kyslíkového čísla (Oxygen Index) – ČSN EN ISO 4589-2 (640756)
- metoda UL-94

Kyslíkové číslo (OI) vyjadřuje minimální koncentraci kyslíku ve směsi s dusíkem, při které polymer ještě hoří za předepsaných podmínek. Zařízení pro stanovení OI je na Obr. 6. Kyslíková čísla vybraných polymerů za standardních teplot okolí jsou uvedena v Tab. 3 vzestupně (17).

Tab. 3 Hodnoty kyslíkového čísla polymerů (17)

	Polymer	Zkratka	IO [obj. %]
Termoplast	Polyoxymetylen	POM	15
	Polymethylmetakrylát	PMMA	16
	Polyetylen	PE	17
	Polypropylen	PP	17
	Standardní polystyren	PS-GP	18
	Polyethylentereftalát	PET	23
	Polyamid 6	PA-6	23
	Polyamid 66	PA-66	27
	Polykarbonát	PC	28
	Polysulfon	PSU	32
	Polyétereterketon	PEEK	35
	Polyéterimid	PEI	47
	Neměkčený polyvinylchlorid	PVC-U	47
	Chlorovaný polyvinylchlorid	PVC-C	65
Fenoplasty			35
Vulkanizát	Butadien-styrenový kaučuk	SBR	22
	Etylen-propylenový kaučuk	EPM	24
	Chloroprenový kaučuk	CR	37
	Metylsilikonový kaučuk s vinylovými skupinami	VMQ	26+42

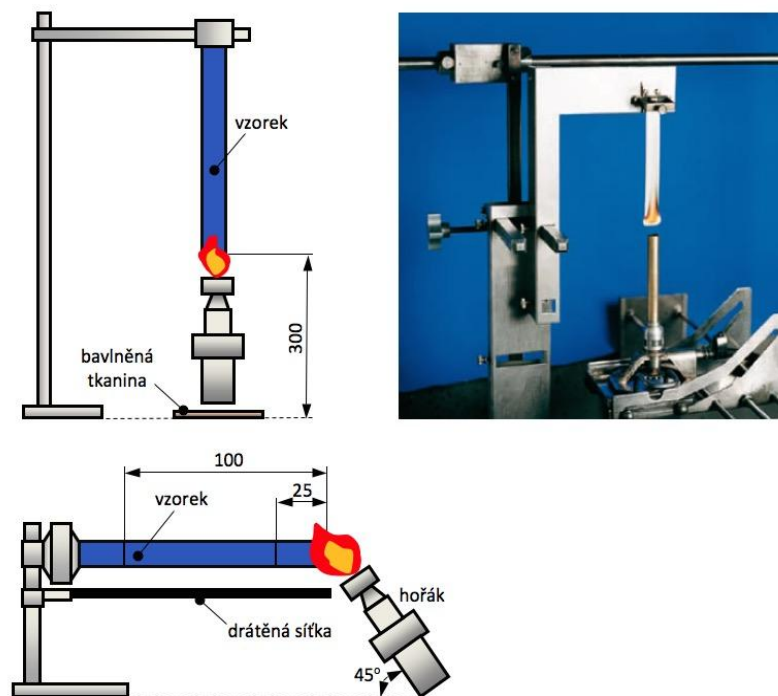
Polymery s $OI < 26$ obj. % lze označit za snadno hořlavé, polymery s $OI < 21$ obj. % dokonce za silně hořlavé, je-li $OI > 28$ obj. % lze tyto polymery považovat za samozhášivé (17).



Obr. 6 Zařízení pro stanovení kyslíkového čísla (17)

Podstatou metody UL-94 je zapálení zkušebního tělesa ve tvaru pravoúhlého trámku po určitý čas (Obr. 7). Sleduje se rychlost hoření mezi dvěma ryskami. Výsledky se poté porovnávají s normovanými kritérii stupňů hořlavosti (17).

UL-94 je mezinárodně uznávanou zkouškou. V roce 1999 byla vydána se zkouškou UL-94 shodná norma IEC 60695-11-10, kterou v roce 2000 následovala i ČSN EN 60695-11-10 jako zkouška plamenem (17).



Obr. 7 Zařízení pro stanovení hořlavosti dle UL 94 (17)

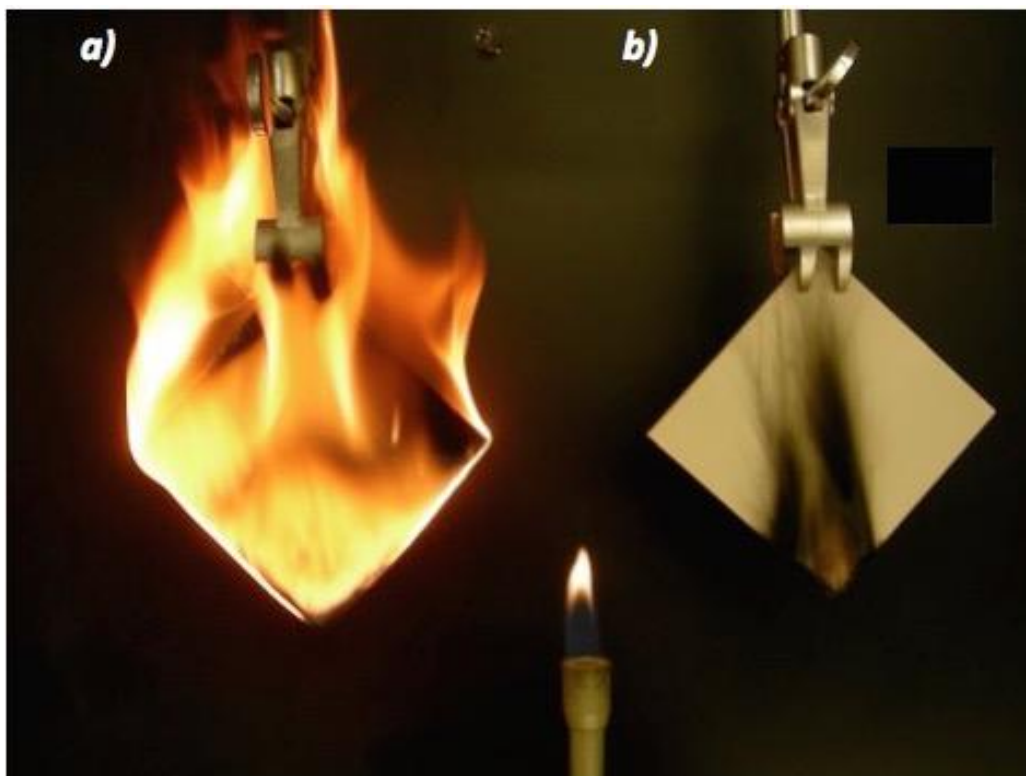
4 RETARDÉRY HOŘENÍ

Retardér hoření je přísada, jejímž účelem je zpomalovat nebo zabraňovat hoření, tzn. zlepšovat tepelnou odolnost materiálu. V minulosti hojně používanou skupinou retardérů byly látky obsahující brom (polybromované difenylétery a bifenyly, hexabromomonocyklododekany a tetrabrombisfenol A). Avšak u těchto látek byla zjištěna perzistivita a jejich akumulace v životním prostředí. Jako vhodná alternativa se dobře jeví nové bromované látky, např. dekabromdifenyletan, 1,2-bis(2,4,6-tribromofenoxy)etan, nebo bis(2-etylhexyl)-2,3,4,5-tetrabromoftalát, nebo přísady obsahující křemík, např. oxid křemičitý, silikáty atd. Dále se používají látky na bázi boru (např. kyselina boritá) nebo anorganická plniva (hydroxid hlinitý či hořečnatý). Nově používané látky by měly vykazovat nižší toxicitu, nicméně však zpravidla mají i nižší efektivitu. Slibnou alternativou by mohly být i materiály na bázi nanočástic (např. jíly, uhlíkové nanotrubičky) (32).

Cílem nových retardérů hoření je účinně zpomalovat hoření a zároveň být co nejméně toxické pro člověka a životní prostředí. Stále však chybí kompletní informace o životním cyklu těchto látek (32).

4.1 Princip retardace hoření

Snížení hořlavosti lze dosáhnout fyzikální, případně chemickou cestou, avšak ve většině případů jde o kombinaci obou (Obr. 8). Po přidání retardéru do materiálu dochází ke snížení rychlosti hoření, respektive je plamen uhašen pomocí chemické reakce, která je endotermní (dojde ke snížení teploty). Dále je možná modifikace procesu pyrolýzy, kde je sníženo množství hořlavých těkavých látek a naopak zvýšení tvorby méně hořlavých látek, které plní funkci bariéry chránící zbývající materiál. Retardéry mohou také působit ještě před vznícením látky, to se děje změnou pyrolýzy nebo reagují v plameni a snižují tak hořlavost látky při hoření. V neposlední řadě mohou bránit přístupu kyslíku či tepla k ohnisku hoření (32; 33).



*Obr. 8 Vliv retardérů hoření na hořlavost polymeru
a) polymer bez retardérů hoření; b) polymer s retardéry hoření (17)*

4.1.1 Změna procesu pyrolýzy

Při pyrolýze dochází ke štěpení organických sloučenin přítomných v materiálu, jež je zahřátý nad mez své tepelné stability. Při tomto procesu vznikající organické sloučeniny reagují s kyslíkem a při následném hoření dochází k úniku plynné látky. Hořící materiál produkuje popel, který představuje bariéru mezi materiálem a ohniskem hoření (32).

Retardéry hoření mohou být začleněny přímo do struktury materiálu, kde působí proti štěpení sloučenin, a tím zamezují vzniku hořlavých látek, což vede ke zvýšení tepelné stability materiálu. Retardéry obsahující fosfor vytvářejí za tepla polymery a uvolňují kyselinu fosforečnou, která je příčinou vzniku sklovité vrstvy. Tato vrstva zabraňuje přístupu kyslíku a chrání tedy materiál (32).

4.1.2 Reakce v plameni

Hořením materiálů vznikají volné radikály, ty podporují proces hoření. Při tomto procesu reaguje atmosférický kyslík s radikálem vodíku, který je odštěpován z paliva, za vzniku hydroxylového radikálu (32; 34).

V plynné fázi je mechanismus postaven na chemické reakci retardérů v plameni. U bromovaných retardérů se při zahřátí uvolňuje bromovodík, nebo se odštěpuje radikál bromidu. Ty následně reagují s radikály obsaženými v plameni, čímž zapříčiňují inhibici hoření. Ke zpomalení hoření také přispívá spékání polymeru (32; 34).

4.1.3 Omezení přístupu kyslíku a snížení teploty

Přístupu kyslíku k plameni lze zabránit několika způsoby. Jedním ze způsobů může být přidání retardéru hoření, který způsobuje v pevné fázi tvorbu uhlíkového popela, jenž na povrchu polymeru vytváří povlak blokující spalování. Další typy retardérů mohou způsobovat nabobtnání nebo využívají endotermní reakce. Typickým příkladem je hydroxid hlinitý. Při zahřívání se uvolňuje vodní pára, která ochlazuje materiál a zbytkový oxid hlinitý vytváří ochrannou vrstvu (32; 35).

4.2 Základní druhy retardérů

Látky používající se ke zpomalování hoření většinou obsahují jeden, případně i více z následujících prvků: křemík, chlor, fosfor, brom, dusík, hliník nebo bor. Pro zvýšení jejich účinnosti se přidává celá řada alternativ a synergentů. Prvky jako zinek nebo molybden jsou látky potlačující kouř (32; 36).

Retardéry lze rozdělit podle chemického složení do čtyř skupin: anorganické, na bázi dusíku, na bázi fosforu, halogenové. Podrobněji se dělí podle druhu vazeb s materiálem na aditivní (bez chemické vazby na polymer) a reaktivní (zabudovány ve struktuře materiálu chemickými vazbami) (32; 36).

Spotřeba retardérů hoření ve světě neustále vzrůstá. V současné době činí asi 2 miliony tun ročně. Retardéry přidávané do plastů tvoří přibližně 85 % spotřeby. Dále se také přidávají do textilií a pryžových výrobků. Nejpoužívanějším retardérem je hydroxid hlinitý (40,4 %), dále bromované retardéry (19,7 %), chlorované (11,3 %) a oxid antimonitý (8,4 %) (32).

4.2.1 Halogenové retardéry

Retardéry hoření obsahující halogen působí primárně v plynné fázi. K jejich rozkladu musí docházet ve stejném teplotním rozmezí, ve kterém dochází i k pyrolyze polystyrenu. Tato teplota by měla být větší než 300 °C. Dalším důležitým aspektem je dostatečně tepelně stabilní samozhášecí přísada, aby se mohla současně tavit s polystyrenem. Účinnost halogenů je uváděna v následujícím pořadí I – Br – Cl – F (3; 37).

Jod a fluor nejsou ideálními prvky pro tvorbu sloučenin omezující hoření. Je to způsobeno příliš velkou tepelnou nestabilitou u jodu a naopak příliš velkou tepelnou stálostí u fluoru. Nejsou tedy využívány pro sloučeniny omezující hoření (3).

Nejúčinnějšími a používanými halogeny jsou brom a chlor. Využívají se aromatické sloučeniny bromu a alifatické sloučeniny chloru. Pro styrenové polymery se nejvíce používají aromatické sloučeniny bromu. V dnešní době je známo přibližně 75 různých komerčně vyráběných bromovaných retardérů. Nejčastěji používanou látkou je hexabromcyklododekan (HBCDD) (3; 35).

Schopnost zpomalovat hoření závisí na uvolňování aktivních atomů bromu do plynné fáze ještě před dosažením zápalné teploty materiálu. Při hoření je z materiálu uvolňován vodík, jenž je dále vázán na bromový radikál za vzniku bromovodíku. Následkem tohoto procesu dochází k zuhelnatění povrchu polymeru, a tím k omezení vzniku hořlavých produktů, což vede ke zpomalení hoření polymeru (32).

4.2.1.1 Polybromované difenylétery

Obecný vzorec polybromovaných difenyléterů (PBDE) je $C_{12}H_{(9-0)}Br_{(1-10)}$. PBDE tvoří 209 kongenerů (příbuzných látek). Za normálních podmínek jsou pevné nebo kapalné a jejich bod varu se pohybuje nad 300 °C. PBDE jsou vysoce hydrofobní látky, což vede k jejich sorpci na pevné částice např. zemina, sedimenty nebo prachové částice. Těkavost těchto látek je nepřímě úměrná počtu atomů bromu v molekule (38).

Tyto organohalogenové aromatické látky se dělí do tří skupin v závislosti na počtu navázaných bromových skupin: penta-, okta- a deka-bromované difenylétery (dále jen BDE). Nejvíce variabilním bromovaným retardérem pro použití v průmyslu je deka-BDE. Látky PBDE byly jako první retardéry detekovány v životním prostředí. Po zjištění jejich toxických vlastností postupně docházelo k útlumu jejich výroby. Mnohé studie dokládají vliv těchto látek na endokrinní systém, ovlivnění štítné žlázy, vaječnicků a androgenních funkcí (32; 39).

Evropská unie (dále jen EU) vydáním směrnice z roku 2003 zakazuje používání dvou tříd retardérů hoření, PBDE a polybromovaných bifenyliů (PBB) v elektrických a elektronických zařízeních. Za pomoci mnoha institucí byly doporučeny náhradní látky jako trifenylofosfát, tribromoneopentyl alkohol a 13 dalších látek (32).

Chování PBDE v životním prostředí je závislé na konkrétní sloučenině. Tyto látky prakticky nepodléhají biologickému rozkladu. V půdě jsou málo pohyblivé, u některých může docházet ke zpětnému odparu do ovzduší. Velmi často jsou vázány v sedimentech. V EU jsou silně regulovány Stockholmskou úmluvou a evropskou legislativou (1907/2006 REACH) (39; 40)

4.2.1.2 Tetrabrombisfenol A

Tetrabrombisfenol A (dále jen TBBPA) je látkou aromatického charakteru a celosvětově jedním z nejpoužívanějších bromovaných retardérů hoření. Nejvíce se TBBPA používá při výrobě epoxy a polykarbonátových polymerů. Využívá se také pro některé druhy polystyrenů (39).

Malá rozpustnost ve vodě a vysoký rozdělovací koeficient oktanol/voda způsobuje tendenci TBBPA k bioakumulaci. Výskyt v přírodních zdrojích je zapříčiněn únikem z průmyslové výroby, kde nejrizikovější operací je balení TBBPA a jeho míchání s konečným polymerem. K únikům také dochází při používání výrobků s obsahem TBBPA, jelikož nikdy nedochází k úplnému navázání všech molekul retardéru do polymerní matrice. Nenavázané molekuly poté mohou snadněji pronikat do prostředí (39).

V roce 2013 byla vypracována studie ministerstvem životního prostředí Kanady a bylo zjištěno, že TBBPA splňuje kritéria perzistence, ale nesplňuje kritéria bioakumulace. Karcinogenita ani mutagenita zatím prokázána nebyla a v současné době neexistuje předpis omezující používání TBBPA (32).

4.2.2 Anorganické retardéry hoření

Skupina anorganických retardérů zahrnuje velké množství látek, které zpomalují hoření nebo působí v synergismu s jinými retardéry hoření. Jsou zde zahrnuty látky na bázi fosforu, dusíku nebo bromu, hydroxidy kovů alkalických zemin, oxidy antimonu, boritan zinečnatý, grafit atd. (32; 41).

- **Hydroxidy kovů alkalických zemin**

Hydroxid hlinitý (Al(OH)_3) a hydroxid hořečnatý (Mg(OH)_2), oba tyto retardéry mají malou účinnost, a proto se musí používat ve vysokých koncentracích, které se pohybují v rozmezí 50 až 60 %. Tyto vysoké koncentrace retardéru v polymeru vedou k výrazným změnám vlastností původního polymeru. Oba hydroxidy se využívají v kabelové technice. Při jejich hoření se uvolňují inertní plyny a dochází k tvorbě ochranné vrstvy na povrchu materiálu. Negativní vlastností hliníku je jeho hromadění v kostech a mozku, což může způsobit neurotoxicitu (32; 35).

- **Retardéry na bázi zinku**

Nejvíce používanými retardéry obsahujícími zinek jsou boritany, konkrétně **boritan zinečnatý**. Využívá se v kombinaci s polyvinylchloridem (PVC). Nejnovější výzkumy a technologie se v současnosti zaměřují na využití **nanoborátů zinku**. Nežádoucí dopady na životní prostředí způsobené boritanem zinečnatým nebyly doposud prokázány (32; 35).

- **Retardéry na bázi fosforu**

Fosforové retardéry jsou účinné jak v plynné fázi, tak i ve fázi pevné. Častější jsou reakce v pevné fázi, kde se významně podílejí na tvorbě popela. Nejčastěji používanými jsou **červený fosfor, organické a halogenové fosfáty** (41).

Jako nevýhody fosforových retardérů se uvádějí nízká účinnost, špatná tepelná stabilita, špatná kompatibilita s matricí nebo vysoká citlivost na vlhkost. Nejnovější studie uvádějí, že retardéry s fosfáty mohou být potenciální hrozbou pro životní prostředí, a to zejména z důvodu eutrofizace, kyselé eroze a potenciální karcinogenitě (32; 36).

- **Retardéry na bázi dusíku**

Největší výhodou této skupiny retardérů je jejich poměrně vysoká účinnost i při nízké koncentraci. Jedním z nejvíce používaných retardérů obsahujících dusík je **melamin**, dále také **polyfosforečnan amonný**. Vykazují dobrou UV stabilitu a jsou recyklovatelné. Používají se zejména pro polyamidy a polyestery. Studie toxicit dokazují při vysokých dávkách melaminu akutní selhání ledvin, močové kameny nebo krystalurii (32; 37).

4.2.3 Ostatní retardéry

Z důvodu omezování používání halogenových retardérů se zkoumají alternativní sloučeniny, které by se měly stát jejich náhradou. Nejslibněji se jeví sloučeniny křemíku a nanomateriály, ve kterých je obsažen uhlík (32; 41).

Organokřemičité sloučeniny mají vynikající tepelnou stabilitu a odolnost. Účinnost je ovlivněna tvarem silikonového řetězce. Bylo prokázáno, že polymer s rozvětveným řetězcem je jako retardér neúčinnější. Při zahřívání silikonu se uvolňuje oxid křemičitý, který na povrchu tvoří ochrannou bariéru. Mezi nanomateriály se nejvíce studují přírodní **nanojíly**. Nejlépe se jeví použití vrstevnatých silikátů, zejména pak **montmorillonitu** (32).

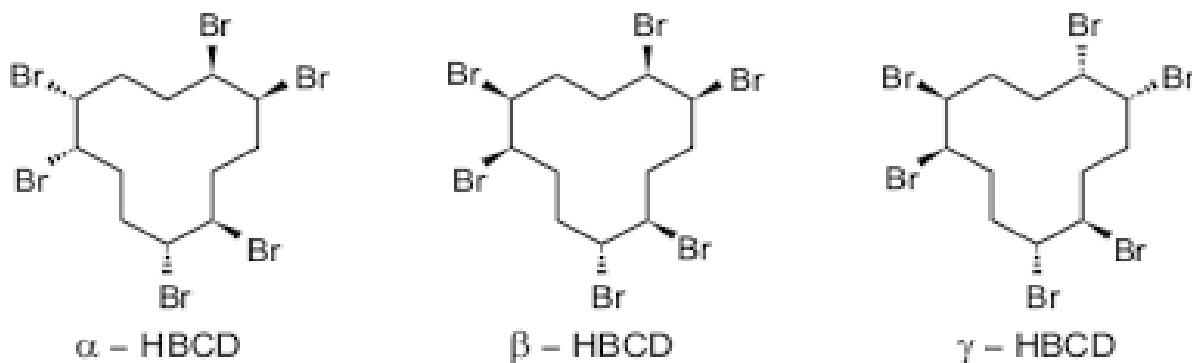
Nanočástice, jež jsou rozptýleny v polymerní matrici, zlepšují tepelnou, požární a mechanickou odolnost. Dále se používají **nanotrubičky**, které vytvářejí v polymeru strukturovanou síť. Ta je příčinou zvýšení tepelné vodivosti a také působí jako ochranný štít (32).

4.3 Nejpoužívanější typy retardérů v EPS

Pro snížení hořlavosti u EPS se dříve hojně využívaly halogenové retardéry. Nejčastěji se používaly látky jako hexabromcyclododekan (HBCDD), pentabromfenylallyléter, dibrommetyldibromcyklohexan nebo pentabromchlorcyklohexan. Na základě nových zjištění a výzkumů o perzitivitě, akumulaci daných látek v přírodě a vlivu na lidské zdraví se od některých dříve používaných látek ustupuje a mnoho z nich bylo i zakázáno (2; 42).

4.3.1 Hexabromcyklododekan (HBCDD)

HBCDD je alifatický cyklický uhlovodík substituovaný šesti atomy bromu (Obr. 9). V průmyslu se používá produkt, který je směsí α -, β - a γ -isomerů. Má složení 10–13 % α -, 1–12 % β - a 75–89 % γ -isomeru. Při zvýšení teploty nad 160 °C dochází k přeskupení isomerů do následujícího poměru: 78 % α -, 13 % β - a 9 % γ -isomeru. Vyšší množství α -isomeru dokládá vyšší tepelnou stálost HBCDD (39; 43).



Obr. 9 Strukturální vzorce tří diastereomerů hexabromcyklododekanu (34)

Používá se nejen jako retardér hoření v pěnových plastech, ale i v průmyslových textiliích. V konečném polymeru není vázán chemickými vazbami, ale pouze vazbami fyzikálními a tudíž se jedná o aditivní retardér, který by se mohl při dlouhém používání uvolňovat do prostředí. V suspenzním PS se dává v koncentraci do 0,7 hm. % a u vytlačovaného PS (XPS) až 3 hm. % (43).

Látka HBCDD se používá v EPS polymerech bezmála 50 let. V 70. letech dvacátého století byl požádán švédský chemický institut KEMI o vypracování komplexní zprávy o možných rizicích při výrobě, použití a aplikacích této látky. Výsledky studií byly diskutovány a bylo polemizováno nad škodlivostí HBCDD na životní prostředí a zdraví člověka. Po dlouhou dobu a řadě měření nebylo zcela jasno (42).

Až v roce 2008 byl HBCCD navržen pro přednostní autorizaci v rámci evropského chemického zákona REACH. Následně v roce 2013 byl HBCDD zařazen na seznam látek Stockholmské úmluvy o perzistentních organických polutantech a zároveň mezi perzistentní organické znečišťující látky (POPs). Pro snadnější přechod na nové technologie bylo vyhlášeno pětileté přechodné období pro možné používání HBCDD v suspenzím i vytlačovaném PS. V lednu 2016 byla ukončena autorizace a pro deset výrobců EPS udělena výjimka do 21. 8. 2017 s ohledem na nedostatek alternativních materiálů na trhu. Udělení výjimky bylo podmíněno čtvrtletními hlášeními o postupu náhrady HBCDD (42).

Na základě nařízení EU z roku 2019 jsou výroba HBCDD, použití, uvádění na trh včetně dovozu v EU zakázány (44).

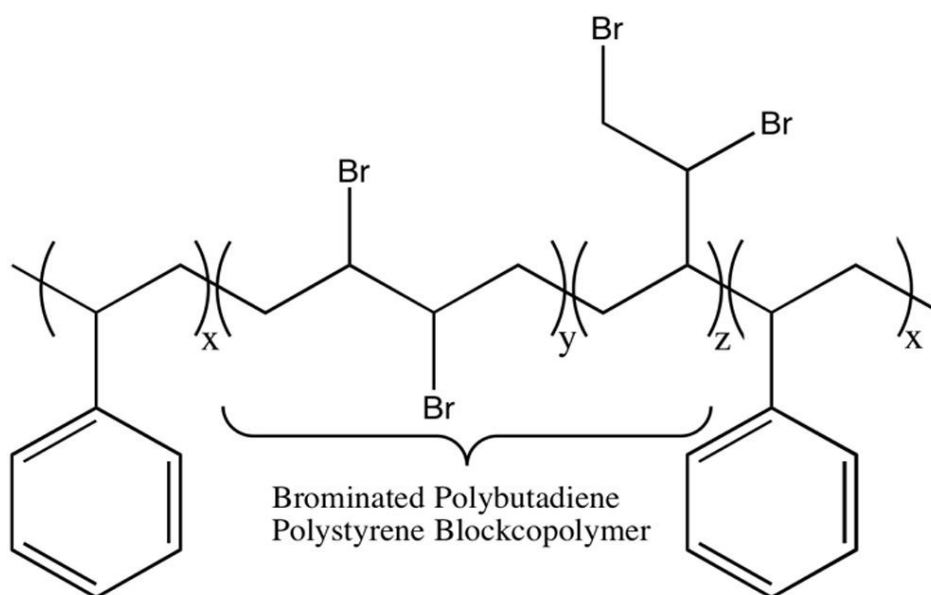
4.3.2 Alternativy k HBCDD

- Polymerní retardér hoření na bázi kopolymerace butadienu a styrenu

Byl vyvinut jako alternativa k HBCDD a od roku 2014 se používá jako součást izolačních produktů. Tento bromovaný retardér je založen na kopolymeru styrenu a butadienu, jehož polybutadienová část je bromována na 1,2 a 1,4 isomerní jednotky za vzniku bromovaného polybutadienu. Nový typ bromovaného retardéru se používá a je schválen ve Spojených státech i v EU a mnoha dalších zemích světa (45; 46; 47).

Při vývoji nových bromovaných retardérů bylo cílem se co nejvíce přiblížit vlastnostem HBCDD a zároveň eliminovat nežádoucí vlastnosti působící na člověka a životní prostředí. Při výrobě se používá tzv. tribloková stavba styren-butadien-styren (SBS), kde přítomný styren zvyšuje tepelnou stabilitu a zároveň dává kopolymeru lepší kompatibilitu při míchání s polystyrenem (Obr. 10). Výsledným produktem je polymerní retardér hoření na bázi polybutadienu a polystyrenu (BrPBPS), který obsahuje podobný alifatický brom jako HBCDD, ale jeho struktura má mnohem vyšší molekulovou hmotnost (48).

Byly však vydány i publikace zpochybňující bezpečnost tohoto nového bromovaného retardéru (46). Autoři v práci (46) podrobili retardér vlivu UV záření a dlouhodobé teplotě 60 °C po dobu 36 týdnů. Degradací došlo ke vzniku řady produktů, které by potenciálně mohly mít negativní vliv na životní prostředí. Při působení UV záření bylo zjištěno až 75 různých produktů rozkladu. Vznikaly látky jako kyselina 2,4,6-tribromo-3-hydroxybenzoová. Vlivem působícího tepla vzniklo mnohem méně produktů. Tudíž se nedá s jistotou říci, že tento typ retardéru je pro životní prostředí zcela bezpečný a nehrozí žádná rizika (46).



Obr. 10 Strukturální vzorec nového typu retardéru BrPBPS (46)

- Retardéry hoření na bázi nanotechnologie

Zákaz využívat HBCDD jako retardéru hoření vedl k širokému rozvoji nových technologií, které jsou postupně zaváděny do praxe. Retardéry hoření, které neobsahují halogenový prvek, se musí obecně používat v mnohem větším množství, aby měly stejnou účinnost jako dříve používaný HBCDD. Zakomponování takového množství samozhášecí přísady do EPS pěny může bránit samotnému zpracování. Z tohoto důvodu se začíná používat technologie, kdy je na povrch EPS pěny nanesen samozhášecí povlak (49).

Většina doposud používaných povlaků obsahovala halogenové sloučeniny. Nově se používá polyvinylalkohol (dále jen PVOH), ve směsi s nanočásticemi boehmitu (oxid-hydroxid hlinitý). PVOH je šetrnější k životnímu prostředí a zároveň vyniká dobrou přilnavostí k substrátu. V procesu potahování nepotřebuje rozpouštědlo. Obě tyto látky jsou hydrofilní a není nutná žádná složitá úprava, plně dostačující je rozptýlení obou látek ve vodě. Bylo prokázáno, že boehmitové nanočástice velmi dobře dispergují v PVOH a tím výrazně zlepšují jeho retardaci hoření. Tyto nanočástice navíc zvyšují zuhelnatění PVOH (49).

- Retardéry hoření na bázi bezhalogenových povlaků

Velmi oblíbeným a slibným způsobem jak ochránit EPS materiál je potažení jeho povrchu tenkou vrstvou bezhalogenového retardéru hoření jako v případě již zmíněné kombinace PVOH a nanočástic boehmitu. Schéma přípravy EPS pěny s povlakem obsahujícím retardér je na Obr. 11. Jedná se o velmi účinnou a zároveň levnou možnost, jak materiál chránit před ohněm díky rozmanitosti retardérů hoření a jednoduchosti jejich zpracování (50; 51).

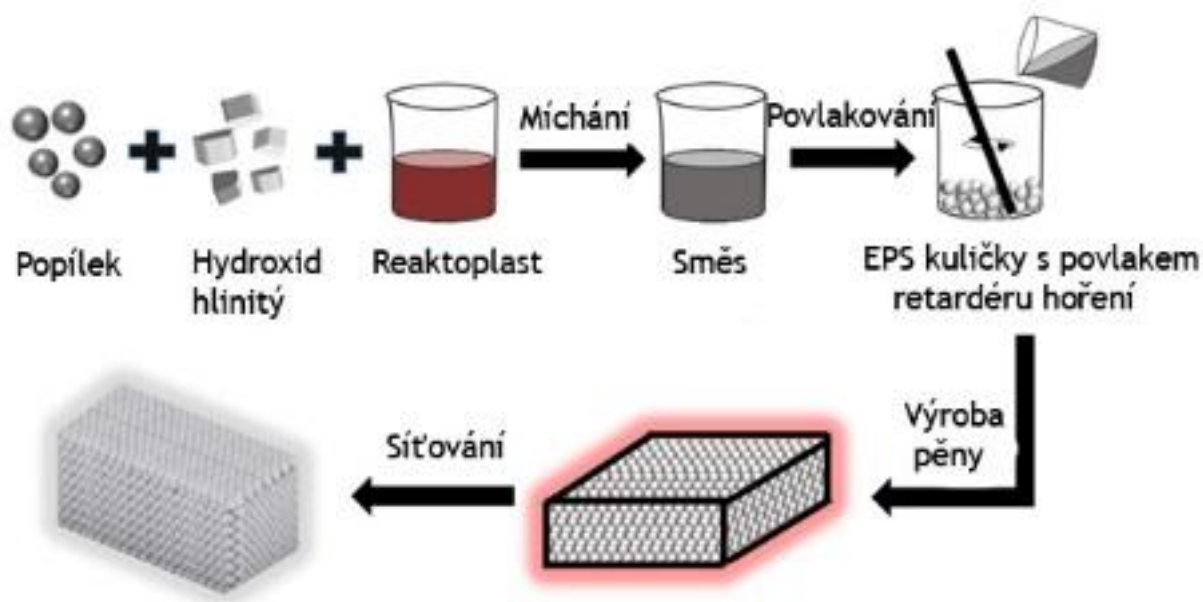
Jako pojivo se v tomto případě využívají reaktoplastické pryskyřice, tím mohou být například aminové pryskyřice, epoxydové pryskyřice, fenolové pryskyřice nebo pryskyřice melaminové. Používají se z důvodu jejich vlastní odolnosti proti plamenům a dobré kompatibility s EPS mikrokuličkami a anorganickými plnivy (50).

Fenolové pryskyřice se hojně používají, protože jsou odolné vůči teplu, mají samozhášecí vlastnosti, jsou odolné proti pronikání plamene a vůči kouři. Dále se také vyznačují dobrými mechanickými vlastnostmi, zejména vynikající odolností při vysokých teplotách (50).

Nejpoužívanějšími minerálními retardéry hoření jsou hydroxid hlinitý a hydroxid hořečnatý. Hydroxid hlinitý je charakteristický endotermickou dehydratační reakcí, která způsobuje ředění hořlavých plynů a současně chlazení plamenné zóny. Avšak aby došlo k účinnému snížení nebezpečí požáru, musí dojít k velmi vysokému plnění, což způsobuje značné zhoršení mechanických vlastností (50).

Při degradaci EPS pěny během spalování se vytváří bariérová vrstva. To je zapříčiněno agregací hydratovaného minerálu na povrchu. Tato vrstva následně brání přívodu plamene a chrání polymer před hořením. Přidáním jediného minerálního retardéru hoření většinou nelze úspěšně splnit požadavky na zpomalení hoření, a proto se používá více retardérů hoření současně, které fungují jako synergisté. Většinou jsou to látky jako oxid siřičitý (SiO_2), oxid železitý (Fe_2O_3), jííl atd. Tyto látky používané v kombinaci s retardéry mohou usnadnit tvorbu kompaktních zbytků a tím zvýšit protipožární účinky (50).

I přes účinnost těchto látek je jejich použití finančně nákladné. Proto se spekuluje o využití levnějších činidel. Jednou z možností by mohlo být využití popílku, který se vytváří v tepelných elektrárnách během spalování uhlí. Tento odpadní produkt, který je složen převážně z již zmíněných SiO_2 a Al_2O_3 , se využívá v zemědělství, přidává se do betonu a dalších materiálů, ale jako retardér se dosud nevyužívá (50).



Obr. 11 Schéma postupu přípravy EPS pěny s povlakem obsahujícím retardéry hoření (50)

- Retardéry hoření na bázi grafitu

Expandovatelný grafit (dále jen EG) je běžným uhlíkovým materiálem, který lze použít jako retardér hoření. Tato látka je výjimečná tím, že při zahřátí na $200\text{ }^\circ\text{C}$ je nadouvavá. Jako nadouvací činidla se používají kyselina octová, dusičná a sírová. Tyto sloučeniny rychle zplyňují mezi grafitovými vrstvami a rozptýlený EG expanduje až na stonásobek původního objemu. Díky této vlastnosti je ideální jako bezhalogenový retardér hoření. Nevýhodou EG je dosažení stabilní a homogenně smíšené fáze. Tento problém je způsoben nedostatkem interakčních sil mezi grafitem a maticí podpořený sklonem grafitu k vytváření aglomerátů v matici (52).

Byly navrženy různé způsoby, které by mohly pomoci zvýšit interakce mezi grafitovými materiály a polymerní matricí. Jedním z mnoha řešení je oxidace povrchu EG silnými oxidačními činidly za vzniku epoxylových, hydroxylových a karbonylových skupin. Funkční chemikálie obsahují aromatické, allylové nebo alkylové skupiny, které jsou kompatibilní s polymerní matricí. Následně mohou být naroubovány na oxidovaný povrch pomocí éterových nebo esterových skupin. Další možností jak překonat problém nedostatku interaktivních sil je využití polymeračních reakcí a následný růst molekul na povrchu grafitu (52).

V odborném článku (52) se uvádí, že homogenní kompozit grafit – PS by mohl být vyroben za předpokladu, že velikost prášku bude pod 50 μm . U větších částic by docházelo k tendenci aglomerovat ve styrenovém monomeru. Nové studie uvádějí, že snižování velikosti částic pro EG nemá praktické řešení, protože zmenšením částic klesá i expanzní objem a tím i retardační výkon (52).

- Látka UiO-66

Při spalování polystyrenu dochází k uvolnění značného množství jedovatého a vysokoteplotního kouře, což značně znemožňuje použití PS pro některé aplikace. V nové studii (53) byla testována organická látka se zabudovaným kovovým prvkem na bázi zirkonia (označována je UiO-66). Tato a podobné látky tvoří úplně novou třídu porézních materiálů, které se využívají v mnoha oblastech průmyslu a medicíny (53).

UiO-66 byla připravena solvotermální syntézou a přidána do PS k potlačení emisí kouře. Částice UiO-66 vykazovaly velmi dobrou kompatibilitu s PS matricí. Největšími přednostmi této látky se zdají být fyzikálně-chemická stabilita, nastavitelnost velikosti pórů a její strukturální rozmanitost (53).

Z publikovaných výsledků vyplývá, že látka UiO-66 zlepšuje schopnosti PS potlačovat tvorbu kouře. Během procesu pyrolýzy vznikala uhlíková vrstva a spolu se vznikajícím ZrO_2 vytvořila bariéru, která bránila přenosu produktů rozkladu a tepla. Do plynné fáze bylo uvolněno mnohem menší množství produktů pyrolýzy, což mělo za následek snížení množství kouře. Kompozit PS/UiO-66 vykazoval výbornou retardaci hoření a potlačení množství kouře ve srovnání s čistými materiály PS (53).

ZÁVĚR

Zákazem použití HBCDD jako retardéru hoření došlo k obsáhlému zkoumání alternativních látek, které by bylo možné používat jako retardéry hoření v lehčeném polystyrenu. Důležitými kritérii bylo splnění nejnovějších ekologických trendů a zároveň se co nejvíce přiblížit k pozitivním vlastnostem předchozího retardéru HBCDD za dostupnou cenu.

V současné době existuje již řada alternativ HBCDD, avšak vyvíjejí se stále další typy. EPS pěny s obsahem retardéru se vyrábějí dvěma různými způsoby.

Jednou z možností je zakomponování retardéru hoření přímo do EPS pěny. Touto metodou zpracování se vyrábí výrobky obsahující halogenový retardér hoření. Tyto látky jsou přímými pokračovateli zakázaného HBCDD. Jsou doposud nejrozšířenější a nejúčinnější skupinou retardérů hoření v EPS.

Druhým možným způsobem výroby je nanesení povlaku (tzv. povlaková technologie) obsahujícího retardér na povrch EPS částic (kuliček). Takový povlak či nátěr bývá tvořen samotným retardérem hoření či kombinací více typů retardéru hoření a pojivem, což bývá látka s dobrou přilnavostí k EPS. Většinou se jako pojivo používá pryskyřice (např. fenolová atd.) a jako retardér hoření minerální plniva (např. hydroxid hlinitý, hydroxid hořečnatý atd.), která mnohdy pro zvýšení účinnosti využívají synergického efektu dalších sloučenin.

Nové technologie se jednoznačně ubírají směrem bezhalogenových typů retardéru. Tyto nové postupy nejčastěji využívají kombinaci nanesení tenkého filmu na povrchu polymeru s poměrně širokou škálou látek, které lze využít jako retardéry. Cílem je používat co nejšetrnější látky k životnímu prostředí. Nejvíce se pozornost zaměřuje na využití grafitu, grafenu, látek na bázi křemíku a nanotechnologie.

Prozatím jsou bezhalogenové retardéry hoření použitelné pro EPS ve fázi vývoje a jejich uvedení do praxe v globálním měřítku ještě chvíli potrvá. Avšak v tomto nastoleném trendu, se bude pokračovat. Bude docházet k omezování halogenových retardérů a k jejich postupnému nahrazování jinými ekologičtějšímými látkami šetrnějšímými k životnímu prostředí.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. **Ducháček, Vratislav.** *Polymery: Výroba, vlastnosti, zpracování, použití.* 3. přepracované vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2011. ISBN:9788070807880.
2. **Švec, Petr, a další.** *Polystyren a jeho modifikace.* 1. vydání. Praha: Statní nakladatelství technické literatury, 1985.
3. **Scheirs, John a Priddy, Duane.** *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers.* Wiley series in polymer science. Chichester: Wiley, 2003. ISBN: 9780471497523.
4. **Stoklasa, Karel.** *Makromolekulární chemie I.* Zlín: Univerzita Tomáše Bati – Fakulta technologická, 2005.
5. **Integrovaný registr znečišťování.** Informace o látkách ohlašovaných do IRZ. [Online] Ministerstvo životního prostředí České republiky, 11. 01. 2019. [Citace: 04. 03. 2020.] https://www.irz.cz/sites/default/files/latky/Styren_Karta_latky_11012019.pdf.
6. **Mleziva, Josef.** *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití.* 1. vydání. Praha: Sobotáles, 1993. ISBN: 8090157041.
7. **Styrotrade, a.s.** *Co je polystyren?* [Online] Okenní centrum, Jihlava. [Citace: 08. 03. 2020.] <http://stavimednes.cz/cs/content/39--co-je-polystyren>.
8. **Filipi, Bohdan.** *Plasty.* 1. vydání. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2003. ISBN: 80-86634-13-2.
9. **Masařík, Ivo.** *Plasty a jejich požární nebezpečí.* 1. vydání. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2003. ISBN: 80-86634-16-7.
10. **Portal Plastics.** PlasticsEurope. [Online] [Citace: 09. 03. 2020.] www.plasticseurope.org.
11. **Snijders, E.A.** *Water expandable polystyrene (WEPS) : computational and experimental analysis of bubble growth.* Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2003. Diplomová práce. ISBN: 90-386-2934-6.

12. **EUMEPS**. Expanded Polystyrene (EPS) Foam Insulation. *Environmental Product Declaration*. [Online] EUMEPS – European Association of EPS , 28. 06. 2011. [Citace: 21. 04. 2020.]

file:///C:/Users/Uzivatel/Downloads/EPD_environmental_declaration_EUMEPS_15_en.pdf.

13. **Poletto, Matheus, Ornaghi, Heitor a Zattera, Ademir**. *Expanded Polystyrene: Thermo-mechanical Recycling, Characterization and Application*. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2014. ISBN: 978-1-63321-356-2.

14. **Lenfeld, Petr**. Vytlačování. *Technologie zpracování plastů*. [Online] Technická univerzita Liberec. [Citace: 20. 03. 2020.]

http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/06.htm.

15. **Ausperger, Aleš**. Technologie zpracování plastů. *Podpora přírodovědného a technického vzdělávání v Pardubickém kraji*. [Online] Code Creator, s.r.o.; distribuce publi.cz, 2016. [Citace: 20. Březen 2020.] <https://publi.cz/books/183/Impresum.html>. ISBN: 978-80-88058-77-9.

16. **EUMEPS**. *Chování EPS v případě požáru*. Kralupy nad Vltavou: Sdružení zpracovatelů zpěňovatelného polystyrenu ČR, 2001. Brožura.

17. **Běhálek, Luboš**. *Polymery*. Liberec: Code Creator, s.r.o.; distribuce publi.cz, 2016. ISBN: 978-80-88058-68-7.

18. **Isover Saint-Gobain**. Výroba pěnového polystyrenu. *Výroba izolace*. [Online] Isover, Saint-Gobain, 02. 09. 2016. [Citace: 15. 03. 2020.] Odborný článek. <https://www.isover.cz/aktuality/vyroba-penoveho-polystyrenu>.

19. **Thermomur**. Technologie. [Online] Thermomur Praha s.r.o. [Citace: 15. 03. 2020.] <http://www.thermomur.cz/technologie.html>.

20. **Hita Plast**. Výroba polystyrenu pod lupou. *Výroba expandovaného polystyrenu*. [Online] HITA plast s.r.o. [Citace: 15. 03. 2020.] <https://www.hitaplast.cz/vyroba-polystyrenu>.

21. **Cifrain, Josef**. Polystyren EPS a extrudovaný polystyren XPS – srovnání. *Tepelné izolace*. [Online] CJ izolace, s.r.o. , 09. 05. 2013. [Citace: 16. 03. 2020.] <http://www.tepelna-izolace.cz/polystyren-eps-a-extrudovany-polystyren-xps-srovnani.html>.

22. **Orlíková, Kateřina a Petr, Štroch.** *Chemie procesů hoření*. 1. vydání. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 1999. ISBN: 8086111393.
23. **Kvarčák, Miloš.** *Základy požární ochrany*. 1. vydání. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2005. ISBN:8086634760.
24. **Růžička, František.** *Požární taktika*. 1. vydání *Rozdělení hořlavých látek a jejich požárně technické charakteristiky*. [Konspekt]. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 27. 04. 2020. ISBN: 80-86111-46-6.
25. **Hoffmann, Tomáš.** *Možnosti ochrany příslušníků Hasičského záchranného sboru ČR – vyšetřovatelů požárů před nebezpečnými látkami, vznikajícími při požáru*. Kladno: ČVUT, 2017. Diplomová práce.
26. **Strakoš, Jiří.** *Možnosti využití matematického modelování při zjišťování příčin požáru*. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2013. Diplomová práce.
27. **Šenovský, Michail.** *Základy požárního inženýrství*. 1. vydání. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2004. ISBN: 8086634507.
28. **Volf, Oldřich.** *Požární taktika-Proces hoření*. Sokolov: Ředitelství záchranného hasičského sboru ČR, 2017. Konspekt.
29. **Lukeš, Miroslav.** *Požární taktika*. Ostrava: MV- Ředitelství záchranného hasičského sboru ČR, 2005. Konspekt.
30. **Filipi, Bohdan.** *Nauka o materiálu*. 1. vydání. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2003. ISBN: 80-86634-11-6.
31. **Hejtmánek, Petr, Najmanová, Hana a Pokorný, Marek.** *Vybrané požárně technické charakteristiky stavebních výrobků a hmot. Požární bezpečnost staveb*. [Online] Fakulta stavební ČVUT v Praze, 25. 01. 2016. [Citace: 27. 04. 2020.] <https://www.tzb-info.cz/pozarni-bezpecnost-staveb/13649-vybrane-pozarne-technicke-charakteristiky-stavebnich-vyrobku-a-hmot>.
32. **Petrová, Šárka, Soudek, Petr a Vaněk, Tomáš.** *Retardanty hoření, jejich použití a vliv na životní prostředí. Chemické listy*. 2015, stránky 679–686.
33. **Máca, Josef.** *Kapalné elektolyty pro lithno-iontové akumulátory s vyšší požární bezpečností*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2017. Doktorská práce.

34. **Chytil, Václav.** *Retardéry hoření a jejich průnik do terestrického ekosystému.* Fakulta chemická. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2014. Diplomová práce.
35. **Ploc, Adam.** *Retardéry hoření v kabelové technice.* Katedra technologií a měření. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2015. Bakalářská práce.
36. **Ludvíková Vizentová, Denisa.** *Příprava a vlastnosti polymerních směsí s obsahem retardéru hoření na bázi bóru.* Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2019. Diplomová práce.
37. **Münster, Lukáš.** *Modifikace hořlavosti polymerních materiálů a hodnocení efektivnosti těchto modifikací.* Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2011. Bakalářská práce.
38. **Vrkoslavová, Jana at al.** Bakteriální degradace polybromovaných difenylů. *Chemické listy.* 2011, stránky 654–660.
39. **Poustka, Jan, Hajšlová, Jana a Radek, Kazda.** *Bromované retardátory hoření: environmentální xenoestrogeny.* Vědecký výbor fytoosanitární a životního prostředí. Praha: Výzkumný ústav rostlinné výroby, 2005.
40. **Lanková, Darina, Pulkrabová, Jana a Válek, Petr.** Chemické látky. *Polybromované difenylethery (PBDE).* [Online] Arnika, 2014. [Citace: 06.. 04. 2020.] <https://arnika.org/pbde-polybromovane-difenylethery>.
41. **Urbánek, Tomáš.** *Studium možností modifikace izolantů na bázi přírodních vláken pro zlepšení jejich reakce na oheň.* Brno: VUT Brno, 2017. stránky 26–30, Bakalářská práce.
42. **Vörös, František.** *Využití EPS odpadů s důrazem na systém ETICS.* 2016.
43. **Kočí, Vladimír.** Hexabromcyklododekan a životní prostředí. *Chemické listy.* 2012, stránky 1116–1121.
44. *Předkládací zpráva pro Parlament ČR. Evropský parlament a Rada EU.* Ženeva: autor neznámý, 2020.
45. **Koch, Christoph a Sures, Bernd.** Ecotoxicological characterization of possible degradation products of the polymeric flame retardant “Polymeric FR” using algae and Daphnia OECD tests. *Science of The Total Environment.* 2019. Sv. 656, stránky 101–107. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.207.

46. **Koch, Christoph at al.** Degradation of the Polymeric Brominated Flame Retardant "Polymeric FR" by Heat and UV Exposure. *Environmental Science & Technology*. 2019. Sv. 53, stránky 1453–1462. DOI: 10.1021/acs.est.8b03872.

47. **DuPont.** BLUEDGETM Polymeric FR: A Sustainable Flame Retardant. *Insulation Values*. [Online] 23. 03. 2019. [Citace: 14. 04. 2020.]
<https://www.insulationvalues.com/accountability/2019/3/29/bluedgetm-polymeric-fr-a-sustainable-flame-retardant>.

48. **Beach, Mark at al.** Development of a new class of brominated polymeric flame retardants based on copolymers of styrene and polybutadiene. *Polymer Degradation and Stability*. 2016. Sv. 135, stránky 99–110. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2016.11.008.

49. **Hamdani-Devareennes, Siska at al.** Water-based flame retardant coating using nano-boehmite for expanded polystyrene (EPS) foam. *Progress in Organic Coatings*. 2016. Sv. 99, stránky 32–46. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.04.036.

50. **Wang, Luyao at al.** The flame resistance properties of expandable polystyrene foams coated with a cheap and effective barrier layer. *Construction and Building Materials*. 2018. Sv. 176, stránky 403–414. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.05.023.

51. **Li, Meng-En at al.** A facile and efficient flame-retardant and smoke-suppressant resin coating for expanded polystyrene foams. *Composites Part B: Engineering*. 2020. Sv. 185. 107797, DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.107797.

52. **Huang, Jian at al.** Preparation of highly dispersed expandable graphite/polystyrene composite foam via suspension polymerization with enhanced fire retardation. *Carbon*. 2019. Sv. 146, stránky 503–512. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.02.029.

53. **Chen, Wenling at al.** Investigation of UiO-66 as Flame Retardant and Its Application in Improving Fire Safety of Polystyrene. *Macromolecular Research*. 2019. Sv. 28, stránky 42–50. DOI: 10.1007/s13233-019-7165-6.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

EPS	Pěnový polystyren
XPS	Extrudovaný polystyren
HBCDD	Hexabromcyklododekan
PS	Polystyren
SAN	Kopolymer styren-akrylonitril
HIPS	Houževnatý polystyren
SMMA	Kopolymer styren-methylmetakrylátu
ABS	Kopolymer akrylonitril-butadien-styren
MABS	Kopolymer methylmetakrylát-akrylonitril-butadien-styren
ASA	Kopolymer akrylonitril-styren-akrylát
SBC	Styren-butadien kopolymer
sPS	Syndiotaktický polystyren
SMA	Kopolymer styren-maleinanhydrid
UV	Ultrafialové
PTCH	Požárně technické charakteristiky
ČSN	Česká technická norma
UL-94	Standard pro bezpečnost hořlavosti plastových materiálů
OI	Oxygen index – kyslíkové číslo
POM	Polyoxymetylen
PMMA	Polymethylmetakrylát
PE	Polyetylen
PP	Polypropylen
PS-GP	Standardní polystyren
PET	Polyethyltereftalát
PA-6	Polyamid 6

PA-66	Polyamid 66
PC	Polykarbonát
PSU	Polysulfon
PEEK	Polyétereterketon
PEI	Polyéterimid
PVC-U	Neměkčený polyvinylchlorid
PVC-C	Chlorovaný polyvinylchlorid
SBR	Butadien-styrenový kaučuk
EPM	Etylen-propylenový kaučuk
CR	Chloroprenový kaučuk
VMQ	Metylsilikonový kaučuk s vinylovými skupinami
IEC	International Electrotechnical Commission – Mezinárodní elektrotechnická komise
I	Jod
Br	Brom
Cl	Chlor
F	Fluor
PBDE	Polybromované difenylétery
BDE	Bromované difenylétery
EU	Evropská Unie
PBB	Polybromované bifenyly
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
TBBPA	Tetrabrombisfenol A
PVC	Polyvinylchlorid
α	Alfa
β	Beta

γ	Gama
POPs	Perzistentní organické znečišťující látky
SBS	styren-butadien-styren
BrPBPS	Bromovaný kopolymer butadien-styren
PVOH	Polyvinylalkohol
FA	Létající popílek
ATH	Hydroxid hlinitý
PF	Fenolové pryskyřice
EG	Expandovatelný grafit

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Vzorec styrenu a polystyrenu (4).....	11
Obr. 2 Struktura polystyrenového řetězce (7).....	12
Obr. 3 Vytlačovací stroj (extruder) v řezu (schematicky): A – plnicí (vstupní) zóna, B – plastikační (kompresní, přechodová) zóna, C – vytlačovací (kompresní, výstupní) zóna, 1 – násypka, 2 – válec, 3 – šnek, 4 – elektrické odporové topení, 5 – termočlánky k měření teploty v zónách A, B, C, 6 – lamač, 7 – vytlačovací hlava (15)	16
Obr. 4 Technologický postup zpracování EPS (20)	19
Obr. 5 Schematické znázornění podmínek procesu hoření (26).....	23
Obr. 6 Zařízení pro stanovení kyslíkového čísla (17).....	27
Obr. 7 Zařízení pro stanovení hořlavosti dle UL 94 (17)	27
Obr. 8 Vliv retardérů hoření na hořlavost polymeru a) polymer bez retardérů hoření; b) polymer s retardéry hoření (17)	29
Obr. 9 Strukturní vzorce tří diastereomerů hexabromcyklododekanu (34)	35
Obr. 10 Strukturní vzorec nového typu retardéru BrPBPS (46)	37
Obr. 11 Schéma postupu přípravy EPS pěny s povlakem obsahujícím retardéry hoření (50)	40

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Srovnání vlastností EPS a XPS (21).....	20
Tab. 2 Třídy reakce na oheň stavebních výrobků (31)	25
Tab. 3 Hodnoty kyslíkového čísla polymerů (17)	26