Metody zvýšení odolnosti papírenských produktů proti hoření

Methods of increasing the fire resistance of paper products

Nováková M., Ďurovič M.

Ústav chemické technologie restaurování památek, VŠCHT Praha

E-mail: novakovq@vscht.cz

Rešerše pojednává o možnostech zvýšení požární odolnosti papíru, kartonu či lepenky. Zahrnuje principy retardace hoření i požadavky na vhodný přípravek. Uvádí příklady látek a směsí, které se podle odborné literatury používají či používaly při výrobě nebo dodatečném ošetřování papírenských výrobků. Článek je též průběžně doplněn příklady z patentové literatury.

The search deals with the possibilities of increasing the fire resistance of paper, cardboard or paperboard. The article includes the principles of fire retardancy as well as requirements for a suitable preparation and lists substances and mixtures which, according to the literature, are/were used in the manufacturing process or after-treatment of paper products. The article is also continuously supplemented by examples from the patent literature.

ÚVOD

Vlastnosti papírenských produktů se odvíjí od širokého spektra výrobních postupů a kombinací surovin (vláknina, klíždla, plniva, bělidla, barviva, opticky zjasňující látky atd.), v důsledku čehož je množství druhů komerčně nabízených papírů, kartonů či lepenek velmi vysoké. Tyto rozmanité produkty však sdílí společný materiálový základ, kterým je celulóza – polymer považovaný za velmi hořlavý v prostředí běžných atmosférických podmínek [1]. Tvrzení dokládají i mnohé požáry knihoven a archivů. Jen za posledních 30 let oheň zachvátil například Knihovnu Ústavu vědeckých informací pro společenské vědy Ruské akademie věd v Moskvě (r. 2015), Knihovnu vévodkyně Anny Amalie ve Výmaru (r. 2004), Iráckou národní knihovnu a archiv v Bagdádu (r. 2003), Městskou knihovnu v Linköpingu (r. 1996), Centrální knihovnu v Norwichi (r. 1994) či Národní a univerzitní knihovnu Bosny a Hercegoviny v Sarajevu (r. 1992) [2].

Rozklad celulózy probíhá intenzivně v poměrně úzkém teplotním rozmezí [3], přičemž nejvyšší rychlost úbytku hmotnosti se nachází v závislosti na parametrech vzorku a podmínkách měření termické analýzy přibližně v rozmezí 345–364 °C [4–6]. V oblasti mezi 270–400 °C probíhaly v experimentu Shafizadeha a Bradburyho [6] oxidační exotermní reakce s přerušením v okolí 330 °C, kdy se endotermním píkem patrně projevila intenzivnější tvorba a odpařování produktů rozkladu. Hlavním zástupcem těkavých primárních produktů je anhydrid levoglukosan (1,6-anhydro-β-D-glukopyranóza, viz Obr. 1) [1], jehož mnohé produkty rozkladu jsou hořlavé. Řetězce

makromolekul celulózy při tepelném rozkladu podléhají dvěma kompetitivním reakcím: a) depolymeraci produkující anhydridy sacharidů, b) dehydrataci vedoucí ke vzniku vody a alifatického zuhelnatělého zbytku [7, 8], který je následně řadou reakcí přeměňován na aromatický [9]. Rovnováha mezi těmito procesy určuje snadnost zapálení a posun ve prospěch dehydratace se využívá při retardaci hoření [8].

Obr. 1. Levoglukosan (1,6-anhydro-β-D-glukopyranóza) [10]
Fig. 1. Levoglucosan (1,6-anhydro-β-D-glucopyranose)

Ačkoliv myšlenka ztížení hoření papíru za účelem ochrany výrobku a zvýšení bezpečnosti není nová, představuje i dnes tento typ úpravy v papírenském průmyslu spíše okrajovou záležitost. Příčinou může být malá poptávka z důvodu navýšení ceny výrobků o náklady na další aditiva či reagenty, úzká oblast využití, jistá možnost dodatečného ošetření produktů komerčními univerzálními prostředky, obava z negativního dopadu na zdraví uživatelů či nedostupnost látky/směsi vyhovující všem požadavkům pro konkrétní účel. Snížení hořlavosti papíru tak nachází využití zejména při výrobě obalových materiálů pro leteckou a námořní dopravu, předmětů

určených do vysoce hořlavého prostředí, dekorací [11, 12], tapet [12], divadelních kulís, plakátů, stavební [13] a elektrické izolace [14], výplní dveří [15] apod. Vývoji retardérů hoření papíru věnují pozornost především komerční společnosti, které ovšem z obchodních důvodů výsledky svého výzkumu nezveřejňují s výjimkou patentové literatury.

Zpomalení hoření papírenských produktů

Ztíženého hoření papírenských výrobků může být z hlediska vnitřních faktorů dosaženo třemi metodami [11, 16]:

- Úprava složení vláken – papírovina se mísí s nehořlavými či obtížně hořlavými vlákny, jako jsou např. vlákna skleněná, minerální či kovová [11, 12, 17]. Touto metodou se sníží podíl paliva ve směsi, a tedy i množství uvolněného tepla. Zvýšena může být též tepelná vodivost materiálu, čímž se oddálí zapálení. Čistě anorganická vlákna mohou vytvořit struktury podobné papíru s vysokou tepelnou stabilitou. Například Dong a Zhu popsali přípravu anorganického „papíru“ tepelně stabilního až do teploty 1 000 °C složeného ze skleněných vláken a ultradlouhých hydroxyapatitových nanodrátů [18].
- Reaktivní retardéry hoření – chemická modifikace vláken se provádí nejpozději během výroby papíru [11]. Předchází jí zpřístupnění částí řetězců celulózy z krystalických oblastí. Díky početným hydroxylovým skupinám celulózy se využívá k tvorbě derivátů reakcí typických pro alkoholy [19]. Kovalentní vazba na polymerní řetězec zajišťuje jejich setrvání v materiálu při kontaktu s vodou a zamezuje migraci k povrchu. Nevýhodou jsou často vyšší náklady a obtížnější provedení této úpravy ve srovnání s aditivními retardéry hoření. Rovněž se předpokládá výrazná ztráta krystalinity polymeru [20].
- Aditivní retardéry hoření – aplikují se vmísením do suspenze vláken [11], impregnací [11, 12, 21], postřikem, nátěrem [11, 21] či společně s povrchovým klížením. Ve výrobním procesu se užívá především prvních tří způsobů [11], a to v závislosti na rozpustnosti sloučenin, typu výrobku aj. [22]. Zmíněné strategie lze použít i pro jiné polymerní materiály, ovšem při ošetřování papíru se využívá převážně retardérů hoření bez chemické vazby na polymer.

Retardéry hoření

Retardéry hoření jsou definovány jako látky, směsi či úpravy materiálu vedoucí k oddálení zapálení/vznícení nebo zpomalení hoření [23]. V odborné literatuře se však tento termín vztahuje spíše na sloučeniny a materiálové modifikace, které při vystavení jisté zvýšené teplotě aktivně zasahují do procesu tepelného rozkladu. Do

samostatné kategorie bývají proto vyčleněny materiály ve směsi pouze nastavující celulózová vlákna či zvyšující tepelnou vodivost [11, 16]. Ošetřený materiál může být spálen, neboť retardér hoření nezajišťuje plnou odolnost tepelnému rozkladu [23]. Samovolné zhasnutí po oddálení zdroje zapálení ovšem v principu vyloučeno není [24], neboť proces hoření silně závisí na podmínkách prostředí a obtížnost iniciace či propagace plamenného hoření je stanovena vždy v souvztáhnosti s příslušnou zkušební metodou. Pro zjišťování účinnosti retardérů hoření aplikovaných na papír byla vydána například dnes již neplatná norma ASTM D777-97(2002) [25].

Tesoro nastavuje požadavky na retardér hoření pro polymerní materiály následovně [22]:

- Snižuje hořlavost na určenou úroveň požadovanou pro podmínky užívání, což se měří odpovídající zkouškou.
- Snižuje, nebo alespoň nezvyšuje, tvorbu kouře za daných podmínek testování.
- Nezvyšuje toxicitu zplodin hoření.
- Neuvolňuje se z předmětu při používání výrobku.
- Má minimální či přijatelný vliv na další užité vlastnosti produktu.

K výčtu lze přiřadit i zdravotní nezávadnost pro uživatele předmětu, minimální dopad na životní prostředí, dlouhodobou efektivitu ošetření a ekonomičnost výroby. V reálných případech je však splnění veškerých těchto nároků stále nedosaženým cílem.

Retardéry hoření lze dělit podle chemického složení (anorganické, organické, směsné), síly vazby v materiálu (aditivní, reaktivní), fáze aktivity (plynná, kondenzovaná), způsobu účinku (fyzikální, chemický) apod. Bylo navrženo několik mechanismů působení retardérů hoření, přičemž nejčastěji se jich i u jedné látky uplatní několik:

- Ochlazovací efekt (též tepelná teorie) – při zahřívání podléhá retardér hoření endotermní reakci (rozkladu [26, 27], slučování, sublimaci či ztrátě krystalizační vody [26]), jež odčerpává teplo pod hranci hoření ošetřeného materiálu. Rovněž jsou do této kategorie řazeny látky schopné zvýšit tepelnou vodivost materiálu. Principem je rychlejší odvod tepla z povrchu, než je jeho příjem od zdroje iniciace hoření a následné oddálení zapálení [28].
- Vývoj nehořlavých plynů (též zředovací efekt či teorie plynů) – retardér hoření uvolňuje nehořlavé či obtížně hořlavé plyny (oxid uhličitý, amoniak, chlorovodík, vodní páru, oxid siřičitý aj.), čímž dochází ke snížení koncentrace kyslíku a těkavých hořlavých látek v okolní atmosféře [26, 27].
- Tvorba bariéry – působením tepla na retardér hoření dochází ke vzniku viskózní taveniny nebo pěnové vrstvy. Vzniklá bariéra na povrchu polymeru brání přístupu kyslíku do kondenzované fáze a přechodu těkavých hořlavých látek do fáze plyné.

- Tvorba radikálů – retardér hoření produkuje zahříváním částice schopné v plynné fázi deaktivovat radikály procesu hoření (např. $\text{H}\cdot$, $\text{HO}\cdot$, $\text{HOO}\cdot$) rekombinací nebo vznikem méně reaktivních částic, čímž dochází k uvolnění nižšího množství tepelné energie.
- Dehydratace – retardér hoření snižuje teplotu rozkladu celulózy a vykazuje dehydratační efekt podporující tvorbu zuhelnatělé vrstvy. Omezuje tím vznik těkavých hořlavých látek [26–28].

Tradičně se jako retardéry hoření polymerních materiálů včetně papíru používají vybrané látky či směsi obsahující atomy fosforu, halogenu (chlor, brom), dusíku, bóru nebo křemíku. Účinnost byla nalezena i u zástupců skupiny hydroxidů či uhličitánů [28]. Směsi látek využívají kombinace sloučenin pro dosažení synergického či aditivního efektu. Druhý zmíněný může zahrnovat vzájemnou doplňkovost z hlediska aktivity v kondenzované či plynné fázi. Intumescentní systémy obsahují kombinaci složek zajišťujících svým spolupůsobením vznik pěnové vrstvy. Dalším důvodem paralelního užití látek může být potlačení nežádoucího vlivu některé složky na materiál či zlepšení jiných vlastností přípravku [4]. Mnoho starších technologií se stále s úspěchem využívá [29], ovšem i osvědčené retardéry hoření se získáváním nových vědeckých poznatků prochází opětovným ověřováním vhodnosti aplikace, a to zejména z hlediska zdravotní nezávadnosti (toxická, kancerogenita, mutagenita, teratogenita) a vlivu na životní prostředí.

Účinnost retardéru hoření značně závisí na ošetřovaném polymeru. Vzhledem k celulóзовému základu papíru, dřeva i textilních rostlinných vláken jsou pro zmíněné materiály do jisté míry využívány tytéž sloučeniny. Je ovšem nutno přihlídnout ke specifickým možnostem aplikace, vhodnosti kombinace sloučenin s přítomnými látkami a následnému užití předmětu (údržba textilií, umístění do exteriéru apod.). Příklady aditivních retardérů hoření papíru jsou uvedeny v následujícím textu. Podstatná část komerčních produktů uváděných v odborné literatuře již dnes není dostupná v důsledku ukončení výroby či zániku producentů. Uvedeny jsou proto pouze obchodní názvy produktů stále aktuálních v době sepsání článku.

Látky a směsi s obsahem bóru

V odborné literatuře se poměrně často zmiňuje využití sloučenin bóru, jako je kyselina trihydrogenboritá [13, 17, 26, 30–33], borax (dekahydrát [13, 17] a pentahydrát tetraboritanu sodného), tetrahydrát oktaboritanu disodného [13, 30, 34], oktahydrát pentaboritanu amonného [34] či boritan barnatý [32, 33, 35]. Patentová literatura uvádí i použití hydratovaných zinečnatých boritanů [35]. V současnosti lze vybrané sloučeniny nalézt pod názvy uvedenými v Tab. 1.

Tab. 1. Příklady komerčně dostupných retardérů hoření s obsahem bóru / Examples of commercially available boron-containing flame retardants

Obchodní název	Chemické složení	Výrobce
Optibor®	H_3BO_3	20 Mule Team® – Rio Tinto
Neobor®	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
Polybor® [15, 36]	$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
Borax decahydrate	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	
Ammonium pentaborate [36]	$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	

Kyselina trihydrogenboritá se podle Shena et al. začíná při zahřívání endotermně rozkládat za teploty 70–75 °C, v rozmezí 120–130 °C vzniká kyselina hydrogenboritá a konečným produktem dehydratace je za teploty 260–270 °C oxid boritý [13], jenž posléze taje [34]. Ohledně počtu kroků rozkladu se ovšem v literatuře projevuje nesoulad. Nejnovější výzkumy se přiklání spíše ke třem fázím zahrnujícím vznik kyseliny dihydrogenotetraboritě a její dehydrataci [37]:

Voda uvolněná z ošetřovaného materiálu (teoreticky 43,7 hm. % kyseliny borité) se za spotřeby části tepla odpaří a sníží koncentraci kyslíku v okolní atmosféře. Hlavním mechanismem účinku je však tvorba bariéry na povrchu předmětu ve formě taveniny. Kyselina boritá může dále reagovat s hydroxylovou skupinou na uhlíku C6 za tvorby esteru celulózy a blokovat tak reakce vedoucí k uvolňování těkavých hořlavých látek. Zároveň může podporovat dehydrataci celulózy, ovšem v tomto ohledu není natolik účinná jako například kyselina fosforečná [13]. Kyselina boritá je efektivní v potlačování doutnání [28], zatímco boritany sodné působí proti plamennému hoření, ale doutnání mohou podporovat [13, 28]. Často se proto využívá kombinace obou látek [3, 28], zároveň se tímto způsobem zvyšuje rozpustnost [34].

Za účinné množství retardéru hoření v papíru se považuje 15–20% hmotnostní obsah, který ovšem vede ke zpevnění materiálu. Tento efekt může být potlačen přidávkou změkčujícího činidla, např. močoviny. Příkladem směsného retardéru hoření je 12% roztok boraxu, kyseliny trihydrogenborité a hexahydrátu chloridu hořečnatého v poměru 7 : 3 : 5 nebo 10% roztok boraxu, kyseliny trihydrogenborité a močoviny v poměru 7 : 3 : 4. Předpokládá se, že hořečnatý iont napomáhá síťování a tvorbě zuhelnatělého zbytku [13, 34, 38]. Pro stavební izolaci z recyklovaných surovin se používá 15–18% přídavek směsi kyseliny trihydrogenborité a pentahydrátu boraxu (~1 : 1) [13].

Kyselina trihydrogenboritá i tetraboritan sodný jsou od června 2010 vedeny na Kandidátském seznamu do přílohy XIV nařízení REACH jako *látky vzbuzující mimořádné obavy* z důvodu toxicity pro reprodukci. V červnu 2018 byla skupina navíc rozšířena o oktaboritan disodný [39, 40]. Kyselina trihydrogenboritá je navíc mírně korozivní pro ocel a tetraboritan sodný pro hliník [13]. Za výhodu sloučenin bóru se považuje biocidní účinek [41].

Látky a směsi s obsahem křemíku

Pro ošetřování papíru za účelem potlačení hoření používal Charles H. O'Connor roztoky křemičitanu sodného o hustotě přibližně $1\,250\text{ kg m}^{-3}$ a nižší, které si ve Spojených státech amerických již roku 1880 pro tento účel patentoval (US225858A) [42, 43]. Později se roztoky křemičitanu sodného využívaly v kombinaci s chlorovanými aromatickými látkami či byly připravovány emulze křemičitan-asfalt pro papír využívaný ve stavebnictví. V potravinářství se při přípravě pečivních moučníků využívalo papírových nádob nasycených roztokem křemičitanu a kyseliny citronové či vinné. Rovněž bylo navrženo křemičitanem impregnovat divadelní kulisy [42]. Roku 2004 byl ve Spojených státech amerických vydán patent na ošetřování porézního hořlavého materiálu (testy např. na dřevu, textilu, papíru) pomocí roztoku křemičitanu s následným snížením nasákavosti formou vakuové depozice oxidu křemnatého na povrch předmětu [44, 45]. Tato úprava dále brání brzkému zvětrávání, které narušuje integritu vrstvy křemičitanu [45, 46]. M. F. Sailer navrhl směs křemičitého sol-gelu a oligomerních organofosforečnanů v alkoholovém rozpouštědle pro ošetřování voštinového papíru [15].

Materiály ošetřené křemičitany mohou být v průběhu hoření ochlazovány odpařováním vody, která v plynné fázi následně zředí okolní atmosféru. Dále je v kondenzované fázi vytvářena izolační vrstva [3, 22, 26, 47]. Retardéry hoření obsahující křemík jsou považovány za šetrné k životnímu prostředí [47, 48] a nezvyšují toxicitu zplodin [49]. Stejně jako většina ostatních zde zmíněných látek jsou však hygroskopické [47].

Látky a směsi s obsahem fosforu

Retardéry hoření na bázi fosforu vykazují v relativně malém množství dobrou efektivitu při ošetřování celulózy, a to díky zesilování její přirozené schopnosti uhlénatět [50]. U některých látek z této kategorie však bylo zaznamenáno i významné působení v plynné fázi deaktivací volných radikálů [26, 50–53]. Účinnost ošetření lze zlepšit synergickým efektem vybraných sloučenin fosforu a dusíku. Jinými komponentami směsí s fosforečnany mohou být sloučeniny halogenů

[20, 26, 50], síry [4] či bóru [22]. Fosforečnan nebo polyfosforečnan amonný bývá v kombinaci se zdrojem uhlíku, nadouvadlem a vedlejšími složkami používán jako zdroj kyseliny v intumescentních systémech, které tvorbou pěnové vrstvy izolují polymer od plynné fáze [4, 20, 50, 52].

Dihydrogen- a hydrogenfosforečnany a polyfosforečnany se teplem rozkládají za vzniku amoniaku a kyseliny fosforečné [4, 26, 51], která katalyzuje dehydrataci celulózy. Počátek dehydratace nastává při nižších teplotách za zvýšení výtěžku zuhelnatělého zbytku, což následně vede ke snížení množství produkovaných těkavých hořlavých látek [26]. Kyselina fosforečná reaguje přednostně s hydroxylovými skupinami na uhlících C6 glukopyranózových jednotek celulózy [20]. Následně se tepelně nestabilní fosforylovaná celulóza rozkládá za vzniku kyseliny fosforečné a zuhelnatělého zbytku. Kyselina fosforečná může působením tepla přecházet polykondenzací na polymerní formu – kyselinu polyfosforečnou [26] – schopnou do svého rozkladu tvořit bariéru v podobě viskózní kapaliny na povrchu předmětu [3, 26]. Za nevýhodu dihydrogen- a hydrogenfosforečnanů při aplikaci na celulóзовý materiál lze považovat zvýšenou tvorbu oxidu uhelnatého při tepelném rozkladu [49].

Polyfosforečnan amonný [32]

Komerčně dostupné produkty se liší rozpustností, molekulovou hmotností, velikostí částic atd. [20]. Polyfosforečnan amonný s nízkým polymeračním stupněm je dobře rozpustný ve vodě, čemuž též napomáhá případné větvení makromolekul. Pokud však polymerační stupeň přesahuje cca 1 000, rozpustnost klesá pod 1 g l^{-1} . Některé komerční přípravky s polyfosforečnanem obsahují též močovinu pro zlepšení odolnosti úpravy vůči vodě, synergický účinek s dusíkem a omezení poškození celulózy kyselostí [4]. Příkladem komerčně dostupného přípravku je FRCROS 484 (polyfosforečnan amonný, prášek, užití: 2–30 %) od společnosti Budenheim [32].

Hydrogen- a dihydrogenfosforečnan amonný [20, 21, 26]

Používání hydrogen- a dihydrogenfosforečnanu amonného se velmi rozšířilo [22], a to ve formě jednotlivých látek či směsí [26]. Výhodou jejich použití je nízká cena [20, 26], relativně vysoká efektivita (u bavlny 1–2 hm. % fosforu) [4] a účinnost i v potlačování žhnutí [20]. V komerčních prostředcích se často kombinují s bromidem amonným, amidosíranem amonným či boritany [26].

Soli kyseliny fosforečné a melaminu [32, 33, 51]

Soli kyseliny fosforečné a melaminu rovněž využívají synergického efektu sloučenin fosforu a dusíku. Během rozkladu dochází v několika fázích k ochla-

zování materiálu uvolňováním molekul vody. Vzniklý polyfosforečnan se rozkládá za vzniku kyseliny fosforečné podporující dehydrataci a melaminu [51], který uvolňuje amoniak [54], a jakožto nadouvadlo přispívá k intumescentnímu chování zuhelnatělého zbytku [51].

Sloučeniny fosforu a močoviny

Pro ošetřování papíru uvádí odborná literatura použití fosforečnanu močoviny [26]. V Kanadě byl roku 1973 patentován pro ošetřování papíru a dřeva vodný roztok produktu reakce oxidu fosforečného a močoviny v dimethylformamidu [28, 55].

Další sloučeniny

V souvislosti s protipožární ochranou papíru odborná literatura dále zmiňuje využití hydrogendifosforečnanu diamonného, hydrogendifosforečnanu triamonného, difosforečnanu tetraamonného, fosforečnanu diguanidinu či směs esterů t-butylnyldifenylfosforečnanu [32]

Látky a směsi s obsahem dusíku

Sloučeniny dusíku mají při ošetřování celulóзовých materiálů poměrně nízkou účinnost retardace hoření. Např. 17% obsah dusíku v bavlně zajišťuje pouze mírný účinek. Jejich hlavní přínos spočívá spíše v kombinaci se sloučeninami fosforu. Synergický efekt při retardaci hoření však závisí na vhodné struktuře vstupní sloučeniny, např. lepší výsledky byly v experimentech dosaženy s melaminem než s močovinou. Důsledkem nevhodně zvolené látky může být efekt opačný než zamýšlený, např. terciální aminoskupina vykazující v reakcích retardace hoření antagonismus [26].

Nátěrem lze aplikovat močovinoformaldehydové pryskyřice s přidavkem kyseliny fosforečné. Roku 1988 byl pro ošetření papíru jako retardér hoření patentován aminokomplex zinku v množství 15–40 hm. % (vztaheno na hmotnost vláknitých složek) [17].

Látky a směsi s obsahem síry

V souvislosti s ochranou papíru jsou zmiňovány amidosíran amoniaku či guanidinu a síran amonný [22, 32] či hořečnatý [17]. Síran jsou schopné uvolnit kyselinu a v kondenzované fázi tak dehydratovat celu-

lózu. Amidosíran amonný i síran amonný jsou aktivní i v plynné fázi ředěním okolní atmosféry amoniakem [26]. Síran amonný se rozkládá v teplotním rozmezí 204–260 °C. Jeho působením bylo zaznamenáno poškození mědi, pročež retardér hoření vyžaduje přidavek vhodného korozního inhibitoru. V retardérech hoření nastavuje kyselinu boritou za účelem snížení nákladů [13].

Látky a směsi s obsahem halogenu

V souvislosti s retardací hoření papíru jsou zmiňovány jak anorganické, tak organické sloučeniny halogenů: bromid amonný [32, 56], chlorid amonný, vápenatý, hořečnatý, hlinitý [17] a chlorované alkaný [17, 31, 32]. Látky s obsahem brómu v účinnosti předčí své analogy s chlórem. U polymerních materiálů se obvykle používá 15–30% hmotnostní obsah halogenu [3]. V současnosti lze vybrané sloučeniny nalézt pod názvy uvedenými v Tabulce 2.

Halogenidy mohou snižovat teplotu rozkladu celulózy, mírně zvyšovat tvorbu zuhelnatělého zbytku a omezovat vznik levoglukosanu [26]. Hlavním účinkem látek s obsahem halogenů je však deaktivace volných radikálů v plynné fázi. Tepelným rozkladem retardéru hoření se z materiálu uvolňuje chlorovodík/bromovodík (Rov. 4–5) následně reagující s částicemi procesu propagace hoření, jako je hydroxylový radikál (Rov. 6) či atomární vodík (Rov. 7) [49]. Během sérií reakcí je halogenovodík obnovován (Rov. 8) [26]. V Rovnici 4 a 5 značí písmeno *R* zbytek molekuly retardéru hoření. Pokud molekula neobsahuje vodík, vzniká radikál daného halogenu, který může kromě atomárního vodíku reagovat s polymerem za vzniku halogenovodíku [53]. Výsledkem je zhasení plamene a snížené množství uvolněného tepla.

Často se využívá silného synergického efektu s oxidy antimonu [26, 58] (např. emulze chlorovaných

Tab. 2. Příklady komerčně dostupných retardérů hoření s obsahem halogenu / Examples of commercially available halogen-containing flame retardants

Obchodní název	Chemické složení	Výrobce
FR-11 [32, 57]	NH ₄ Br	ICL Industrial Products
Doversperse A-1	vodná disperze chlorovaných alkanů	Dover Chemical Corporation – ICC Industries Inc.
Doversperse A-3-NR	vodná emulze chlorovaných alkanů	
Chlorez a Hordaresin [32, 59]	pevná látka, ze 70 % chlorovaný alkan	

polymerů s přísadkou oxidu antimonu [21]) a aditivního efektu s retardéry hoření působícími především v kondenzované fázi [26]. Retardéry hoření na bázi halogenů bývají ekonomicky dostupnější než sloučeniny fosforu, což je dáno dostupnější zdrojovou surovinou – solankou [29].

Nevýhodou použití halogenovaných sloučenin je zvýšení tvorby kouře v důsledku omezení spalování [29, 49], uvolňování toxických a korozivních plynů a v některých případech negativní dopad na životní prostředí související s jejich stabilitou, která je však z pohledu účelu užití vlastností pozitivní [49] (např. Mirex, dodekachlorpentacyklodekan omezený Stockholmskou úmluvou) [33, 60].

Látky a směsi s obsahem antimonu

Oxidy antimonu jako takové retardaci hoření polymerů téměř nevykazují. Využívá se jich především pro synergický účinek s halogeny [32]. Přídavek bývá 25–50 % na množství halogenovaného materiálu [21]. Pro ošetření papíru uvádí literatura použití oxidu antimonitého, případně antimoničného [32]. Oxid antimonitý reaguje s halogenovodíkem (nejčastěji bromovodík a chlorovodík) za tvorby halogenidu antimonitého, viz Rovnici 9 [21, 54], který v plynné fázi vytlačuje kyslík z čela plamene [21] a zároveň zpomaluje únik brómu/chlóru z plamene [54]. Vodou uvolňovanou během hoření může být chemická rovnováha posouvána zpět k výchozím látkám [21].

Nevýhodou oxidu antimonitého je toxicita srovnatelná s oxidy arsenu (prahová hodnota odpovídá 0,5 mg m⁻³) [52].

Hydroxidy

V souvislosti s retardací hoření papíru se literatura zmiňuje o využití hydroxidu hlinitého [32, 53]. Tato sloučenina se působením tepla endotermně rozkládá při 180–200 °C podle Rov. 10 na oxid hlinitý (65,4 %) a vodu (34,6 %), [61] čímž je kondenzovaná fáze ochlazována a tepelný rozklad polymeru zpomalen [49].

Vzniklá vodní pára v plynné fázi snižuje koncentraci těkavých hořlavých látek v okolní atmosféře až do vyčerpání krystalizační vody [28, 49]. Rovněž je příměsí hydroxidu sníženo množství hořlavého polymeru [63]. Rozklad může probíhat ve dvou fázích přes stabilnější intermediát oxidu-hydroxidu hlinitého [62], což vede k poklesu účinnosti [63]. Hydroxid hlinitý ve formě vhodných pro papír lze opatřit například jako produkt Hydrad[™] F [32, 64], Hydral[®] 710 či Martifin[®] OL-005 od společnosti Huber Engineered Materials [64].

V případě hydroxidů se synergického účinku příliš nevyužívá, lze je ovšem kombinovat s jinými sloučeninami, neboť omezují tvorbu kouře. Tento efekt vzniká patrně jako důsledek oxidace uhlíku na velkém povrchu částic vzniklého oxidu. Další předností je nízká toxicita, cena a šetrnost k životnímu prostředí. Nevýhodou bývá vysoká dávka (40–60 hm. %) potřebná pro zajištění efektivity a s ní spojená nežádoucí změna vlastností materiálu [63].

Uhličitany a hydrogenuhličitany

V retardaci hoření se využívá uhličitany a hydrogenuhličitany pro jejich schopnost zředovat atmosféru nehořlavými plyny. Jedná se o látky jako uhličitany a hydrogenuhličitany sodný [26], mletý dolomit [17] či hydrotalcit [12]. Poslední zmíněný se sice účinkem a tepelnou stabilitou blíží hydroxidu hlinitému, je ovšem ekonomicky nákladnější [52]. Výhodou je šetrnost pro životní prostředí a nízká toxicita. Uhličitany se používají například k regulaci hoření cigaretového papíru [17].

ZÁVĚR

Článek rámcově shrnul současné možnosti zvýšení odolnosti papírenských výrobků proti ohni. Pomocí některých metod lze za vhodných podmínek dosáhnout až samozhášivosti papírenských produktů, ovšem aplikace aditiv či chemická modifikace vláken s sebou přináší též nežádoucí efekty a rizika, v jejichž důsledku se ošetření celulóзовého materiálu stává otázkou priorit a kompromisů. Při užití retardérů hoření je vždy nezbytné přihlídnout k účelu ošetřeného materiálu. Například pro aplikaci na materiály v přímém kontaktu s dlouhodobě uloženými knihami a archivními dokumenty nejsou vhodné látky obsahující či vytvářející kyseliny. Další komplikace přináší životnost ošetření, jehož účinnost se stárnutím patrně snižuje [2, 16]. Výzkum a vývoj v této oblasti materiálů však stále pokračuje, přičemž jako perspektivní se jeví sloučeniny křemíku.

LITERATURA

1. Joseph, P.; Treisiakova-McNally, S.: Chemical modification of natural and synthetic textile fibres to improve flame retardancy. In *Handbook of Fire Resistant Textiles*, 1st ed.; Kilinc, F. S., Ed.; Woodhead Publishing: Cambridge, 2013; pp 37–67.
2. Nováková, M.: Retardéry hoření pro archivní lepenky. diplomová práce, VŠCHT Praha, 2016.
3. Rowell, R. M.; LeVan-Green, S. L.: Thermal Properties. In *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, 1st ed.; Rowell, R. M., Ed.; Taylor & Francis: Boca Raton, 2005; pp 121–138.

4. Yang, C. Q.: Flame resistant cotton. In *Handbook of Fire Resistant Textiles*, 1st ed.; Kilinc, F. S., Ed.; Woodhead Publishing: Cambridge, 2013; pp 177–220.
5. Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, Ch.: Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* **2007**, 86 (12–13), 1781–1788.
6. Shafizadeh, F.; A. G. W. Bradbury: Thermal degradation of cellulose in air and nitrogen at low temperatures. *Journal of Polymer Science* **1979**, 23 (5), 1431–1442.
7. Pielichowski, K.; Njuguna, J.: *Thermal Degradation of Polymeric Materials*, 1st ed.; Rapra Technology Limited: Shawbury, 2005.
8. Alongi, J.; Malucelli, G.: Cotton flame retardancy: state of the art and future perspectives. *RSC Advances* **2015**, 5 (31), 24239–24263.
9. Shafizadeh, F.: The Chemistry of Pyrolysis and Combustion. In *The Chemistry of Solid Wood*; Rowell, R., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 1984; Vol. 207, pp 489–529.
10. Krčma, L.: *Degradace textilních vláken a ochrana proti ní*, 1st ed.; SNTL: Praha, 1976.
11. Netopilová, M.: *Materiály: Stavební materiály*, 1st ed.; Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství v Ostravě: Ostrava, 2004.
12. Bajpai, P.: *Pulp and Paper Industry – Chemicals*, 1st ed.; Elsevier, 2015.
13. Shen, K. K.; Kochesfahani, S. H.; Jouffret, F.: Boron-Based Flame Retardants and Flame Retardancy. In *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, 2nd ed.; Wilkie, Ch. A., Morgan, A. B., Eds.; CRC Press: Boca Raton, 2009; pp 207–237.
14. Alongi, J.; Malucelli, G.: Thermal Degradation of Cellulose and Cellulosic Substrates. In *Reactions and Mechanisms in Thermal Analysis of Advanced Materials*; Tiwari, A., Raj, B., Eds.; John Wiley & Sons: USA, 2015; pp 301–332.
15. Shen, K. K.: Review of Recent Advances on the Use of Boron-based Flame Retardants. In *Polymer Green Flame Retardants*, 1st ed.; Papaspyrides, C. D., Kiliaris, P., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2014; pp 367–388.
16. Kuplík, V.: *Stavební konstrukce z požárního hlediska*; Grada Publishing a.s.: Praha, 2006.
17. Rodová, N.; Fišer, S.; Skalický, Č.; Suchitra, Z.; Šimůnková, J.; Kacafírek, S.; Nevečeřal, K.; Kopp, J.: Samozhášivý papír. Popis vynálezu k autorskému osvědčení 252437, Aug 22, 1988.
18. Dong, L. Y.; Zhu, Y. J.: A New Kind of Fireproof, Flexible, Inorganic, Nanocomposite Paper and Its Application to the Protection Layer in Flame-Retardant Fiber-Optic Cables. *Chemistry – A European Journal* **2017**, 23 (19), 4597–4604.
19. Kozłowski, R. M.; Muzyczek, M.; Walentovka, J.: Flame Retardancy and protection against Biodeterioration of Natural Fibers: State-of-Art and Future Prospects. In *Polymer Green Flame Retardants*, 1st ed.; Papaspyrides, C. D., Kiliaris, P., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2014; pp 801–836.
20. Joseph, P.; Ebdom, J.: Phosphorus-Based Flame Retardants. In *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, 2nd ed.; Wilkie, Ch. A., Morgan, A. B., Eds.; CRC Press: Boca Raton, 2009; pp 107–127.
21. Sutker, B. J.: Flame Retardants. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2012; Vol. 15, pp 53–71.
22. Tesoro, G. C.: Chemical Modification of Polymers with Flame-Retardant Compounds. *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews* **1978**, 13 (1), 283–353.
23. ČSN EN ISO 13943. *Požární bezpečnost – Slovník*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011. 84 p.
24. Morgan, A. B.; Wilkie, Ch. A.: An Introduction to Polymeric Flame Retardancy, Its Role in Material Science, and the Current State of the Field. In *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, 2nd ed.; Wilkie, Ch. A., Morgan, A. B., Eds.; CRC Press: Boca Raton, 2009; pp 1–42.
25. ASTM D777-97. *Standard Test Methods for Flammability of Treated Paper and Paperboard*. West Conshohocken: ASTM International, 2002.
26. Kandola, B. K.; Horrocks, A. R.; Price, D.: Flame-Retardant Treatments of Cellulose and Their Influence on the Mechanism of Cellulose Pyrolysis. *Journal of Macromolecular Science, Part C* **1996**, 36 (4), 721–79.
27. Rouette, H. K.: *Encyclopedia of Textile Finishing: A-F*; Springer: Berlin, 2001.
28. Levan, S. L.: Chemistry of Fire Retardancy. In *The Chemistry of Solid Wood*; Rowell, R., Ed.; American Chemical Society: Washington D. C., 1984; Vol. 207, pp 531–574.
29. Morgan, A. B.: The Future of Flame Retardant Polymers – Unmet Needs and Likely New Approaches. *Polymer Reviews* **2018**, 59 (1), 25–54.
30. Shen, K. K.: Boron compounds as fire retardants. In *Flame Retardants 101: Basic Dynamics: Past efforts create future opportunities*, Baltimore Marriott Inner Harbor Hotel, Maryland, 24.–27. 3. 1996; CRC Press: Lancaster, 1998; pp 137–143.
31. Ash, M.; Ash, I.: *Handbook of Food Packaging Chemicals and Materials*, 2nd ed.; Synapse Information Resources, Inc.: Endicott, 2008.
32. Ash, M.; Ash, I.: *Handbook of Paper and Pulp Chemicals*, 2nd ed.; Synapse Information Resources, Inc.: Endicott, 2013.
33. Ash, M.; Ash, I.: *Specialty Chemicals – Source Book*, 4th ed.; Synapse Information Resources, Inc.: Endicott, 2009.
34. Shen, K. K.: Boron-based Flame Retardants in Non-Halogen-based Polymers. In *Non-Halogenated Flame Retardant Handbook*, 1st ed.; Morgan, A. B., Wilkie, Ch. A., Eds.; Wiley-Scrivener: US, 2014; pp 201–241.
35. Humphrey, S. B.: Fire retardant paper and paper board. US patent US3770577A, Sept 23, 1969.
36. U.S. BORAX PRODUCTS. 20 MULE TEAM BORAX. <https://www.borax.com/products> (accessed May 26, 2020).
37. Huber, C.; Jahromy, S. S.; Birkelbach, F.; et al.: The multistep decomposition of boric acid. *Energy Science & Engineering* **2020**, 8 (5), 1650–1666.
38. Borates for fire retardancy in cellulosic materials. Technical Bulletin, 2019. 20 Mule Team® Borax. <https://www.borax.com/BoraxCorp/media/Borax-Main/Resources/Technical-Bulletin/borates-fire-retardancy-cellulosic-materials.pdf?ext=.pdf>. (accessed May 25, 2020).
39. Seznam látek vzbuzujících mimořádné obavy podléhajících povolení – Disodium octaborate. ECHA. <https://echa.europa.eu/cs/candidate-list-table/-/dislist/details/0b0236e18260bc78> (accessed May 03, 2020).
40. Seznam látek vzbuzujících mimořádné obavy podléhajících povolení – Tetraboron disodium heptaoxide, hydrate. ECHA. <https://echa.europa.eu/cs/candidate-list-table/-/dislist/details/0b0236e1807d9fd3> (accessed May 03, 2020).

41. Šimůnková, E.; Kučerová, I.: *Dřevo*, 2nd ed.; Společnost pro technologie ochrany památek: Praha, 2008.
42. Vail, J. G.: *Soluble Silicates - Their Properties and Uses: Chemistry*; American Chemical Society Monograph Series, 1–2; Reinhold Publishing Corporation: New York, 1952.
43. *Official Gazette of the United States Patent Office*, volume 17; Government Printing Office: Washington, 1880.
44. Lowden, L. A.; Hull, T. R.: Flammability behaviour of wood and a review of the methods for its reduction. *Fire Science Reviews* **2013**, 2 (4), 1–19.
45. Slimak, K. M.; Slimak, R. A.: Process of using sodium silicate to create fire retardant products. patent US 6,827,984 B2, Dec 07, 2004.
46. Svatoň, J.: *Ochrana dřeva*, 1st ed.; Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně: Brno, 2000.
47. Pélégri, Ch.; Rivenet, M.; Traisnel, M.: Intumescent Silicates: Synthesis, Characterization and Fire Protective Effect. In *Fire Retardancy of Polymers: New Applications of Mineral Fillers*, 1st ed.; Le Bras, M., Bourbigot, S., Duquesne, S., Jama, Ch., Wilkie, Ch., Eds.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2005; Chapter 5, pp 68–78.
48. Awad, W. H.: Recent Developments in Silicon-Based Flame Retardants. In *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, 2nd ed.; Wilkie, Ch. A., Morgan, A. B., Eds.; CRC Press: Boca Raton: 2009; pp 187–206.
49. Han, Z.; Fina, A.; Camino, G.: Organosilicon compounds as Polymer Fire Retardants. In *Polymer Green Flame Retardants*, 1st ed.; Papaspyrides, C. D., Kiliaris, P., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2014; pp 389–418.
50. Morgan, A. B.; Gilman, J. W.: An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions. *Fire and Materials* **2013**, 37 (4), 259–279.
51. Hörold, S.: Phosphorus-based and Intumescent Flame Retardants. In *Polymer Green Flame Retardants*, 1st ed.; Papaspyrides, C. D., Kiliaris, P., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2014; pp 221–254.
52. Hull, T. R.; Law, R. J.; Bergman, Å.: Environmental Drivers for Replacement of Halogenated Flame Retardants. In *Polymer Green Flame Retardants*, 1st ed.; Papaspyrides, C. D., Kiliaris, P., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2014; pp 119–179.
53. Jadhav, S. D.: A review of non-halogenated flame retardant. *The Pharma Innovation Journal* **2018**, 7 (5), 380–386.
54. Kiliaris, P.; Papaspyrides, C. D. Polymers on Fire. In *Polymer Green Flame Retardants*, 1st ed.; Papaspyrides, C. D., Kiliaris, P., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2014; pp 1–43.
55. Clermont, L. P.: Fire retardants for wood and paper. Patent Document 934105, Sept 25, 1973.
56. Ash, M.; Ash, I.: *Handbook of Green Chemicals*, 2nd ed.; Synapse Information Resources, Inc.: Endicott, 2008.
57. FR-11. ICL Industrial Products. <http://www.icl-ip.com/product/fr-11/> (accessed May 06, 2020).
58. Bocchini, S.; Camino, G.: Halogen-Containing Flame Retardants. In *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, 2nd ed.; Wilkie, Ch. A., Morgan, A. B., Eds.; CRC Press: Boca Raton: 2009; pp 75–105.
59. Doversperse water dispersed chlorinated alkanes. Dover Chemical Corporation. <https://www.doverchem.com/doversperse-water-dispersed-chlorinated-alkanes> (accessed May 06, 2020).
60. The 12 initial POPs under the Stockholm Convention. Stockholm Convention. <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/The12InitialPOPs/tabid/296/Default.aspx> (accessed May 27, 2020).
61. Sauerwein R.: Mineral Filler Flame Retardants. In *Non-Halogen-based Polymers*. In *Non-Halogenated Flame Retardant Handbook*, 1st ed.; Morgan, A. B., Wilkie, Ch. A., Eds.; Wiley-Scrivener: US, 2014; pp 75–141.
62. Rothon, R.; Hornsby, P.: Fire Retardant Fillers for Polymers. In *Polymer Green Flame Retardants*, 1st ed.; Papaspyrides, C. D., Kiliaris, P., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2014; pp 289–321.
63. Hornsby, P.: Fire-Retardant Fillers. In *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, 2nd ed.; Wilkie, Ch. A., Morgan, A. B., Eds.; CRC Press: Boca Raton: 2009; pp 163–185.
64. Product Finder. Huber Engineered Materials. <https://www.hubermaterials.com/products/product-finder.aspx?navigationid=8> (accessed May 26, 2020).