

Nebezpečné a zneužitelné organické peroxidy

Vlastnosti organických peroxidů bývají často zneužívány

Pro svůj chemismus - vysokou reaktivitu, kterou způsobuje snadnost rozpadu vazby mezi oběma kyslíky (peroxoskupinou) na radikály $R-O-O-R$ \rightarrow $2R-O\cdot$ našly organické peroxidy uplatnění v technologických postupech jako akcelerátory, aktivátory, katalyzátory, tvrdidla, iniciátory a promotory v řadě průmyslových odvětví. Jedná se např. o plastikářství a gumárenství (k iniciaci vytvrzovací reakce - nejpoužívanější jsou dibenzoylperoxid, butylperbenzoát nebo methylethylketonperoxid, k polymerizaci termoplastů, vulkanizaci), jako vysoce účinné a citlivé výbušniny vyráběné průmyslově (např. TATP - triaceton-triperoxid).

Bohužel jejich vlastnosti bývají zneužívány ve prospěch podomácku vyráběných třaskavin a také teroristy. Jedním z oblíbených organických peroxidů mezi amatéry je tzv. HMTD (hexamethylentriperoxidiamin) - bílá jemně krystalická látka nerozpustná ve vodě. Svými vlastnostmi se řadí mezi iniciační třaskaviny a jeho brizance neboli tříštivost označuje

schopnost výbušiny rozdrtit materiál ve svém okolí. Brizance, která působí v tzv. pásmu drcení (obvykle několik centimetrů bezprostředně u výbušiny), je dosti vysoká. Obecně platí, že čím větší detonační rychlost, tím vyšší brizance.

Detonační rychlost dosahuje hodnoty až 4511 m/s. Na volném prostranství (již v množství do 2g) po přiblížení plamene prudce hoří. Ve větším množství (nebo za zvýšeného tlaku) přechází hoření okamžitě v silnou explozi. HMTD se dříve používal pro plnění rozbušek. Poprvé byl tento peroxid vyroben již v roce 1885. V současnosti není na světě znám jediný výrobce, který by průmyslově vyráběl organické peroxidy k přípravě rozbušek. Malá množství se vyrábějí ve zkušebních ústavech pro testy citlivosti výbušných směsí a zejména ke studiu zneužívaných látek pro teroristické útoky. Pozitivnější stránku představuje uplatnění organických peroxidů v lékařství. Např. účinnou látkou pro léčbu různých forem akné je benzoylperoxid.

Nebezpečí zvyšuje nároky na kvalitu obalů

Co je na jedné straně přínosem, to na straně druhé může vyvolávat velké problémy. Rozpad vazby je provázen silně exotermní (uvolnění velkého množství tepla a také plynů) reakcí, která může mít i charakter výbuchu. Jsou nestálé, vysoce hořlavé a výbušné. Jakákoli neopatrnost (náraz, tření, okolní teplota, styk s nečistotami - např. kyselinami, sloučeninami těžkých kovů nebo aminy) při skladování, manipulaci a přepravě může mít pro okolí fatální následky. Z těchto důvodů jsou klade vysoké nároky na kvalitu a zkoušky obalů (viz. Zákon o obalech č. 477/2001 sb., vyhláška č. 389/2008 Sb., kapitola 6.1 a 6.5 ADR). Vhodnými materiály pro balení jsou sklo, nerezová ocel, polyetylén nebo teflon. Použití správného typu obalu se řídí dle ADR pokynem

pro balení (P 520, IBC 520) a jeho značení dle kapitoly 5.2. a 2.2.52.4 ADR.

Distribuce a prodej některých zvláště nestálých organických peroxidů se řídí příslušnými zákony a normami. Manipulace s nimi vyžaduje zkušené a proškolené osoby. Bohužel je lze někdy získat nenáročnou syntézou tzv. „na koleně“ z běžně v prodeji dostupných chemických látek.



Čidlo v prostoru nákladu snímá teplotu a hodnoty přenáší na display teploměru.

Peroxidy jsou dodávány ve formě past, prášků nebo roztoků podle typu technologie. Do České republiky jsou organické peroxidy dováženy zahraničními producenty (Německo, Francie, USA, Čína) a jejich distribuci zajišťují většinou zahraniční dopravci. Chemickou klasifikaci určuje zákon č. 356/2003 Sb. o chemických látkách a chemických přípravcích a jeho pozměňovací zákon č. 371/2008 Sb. (nově dle GHS 2007/0121 (COD)).

Z pohledu dohody ADR je klasifikace uvedena v oddíle 2.2.52 a postupuje se podle Příručky zkoušek a kritérií části II a části III. Zařazení organických peroxidů, které nejsou uvedeny v pododdílu 2.2.52.4, 4.1.4.2 a 4.2.5.2 dohody ADR musí být pro silniční přepravu provedeno příslušným orgánem země původu (v České republice je to **Český lodní a průmyslový registr**) na základě laboratorních výsledků (zkušebních kritérií dle Příručky zkoušek a kritérií), které provádějí akreditované laboratoře (v České republice např. **Výzkumný ústav organických syntéz** v Pardubicích). Za těchto podmínek



Teploměr na palubní desce mnoho místa nezabírá.

musí mít dopravce v přepravním dokladu uvedenu poznámku „Převrava podle 2.2.52.1.8“.

Jen důsledný monitoring zajistí bezpečnou přepravu

Pro silniční přepravu má prioritní význam rozdělení dle 2.2.52 dohody ADR na organické peroxidy typu P1 - nevyžadující řízení teploty a typu P2 - vyžadující řízení teploty. Zatímco první typ neklade obzvláště vysoké nároky na dopravce, u druhého typu (pod řízenou teplotou) je situace jiná. Režim jejich přepravy je možný pouze jako kusový.

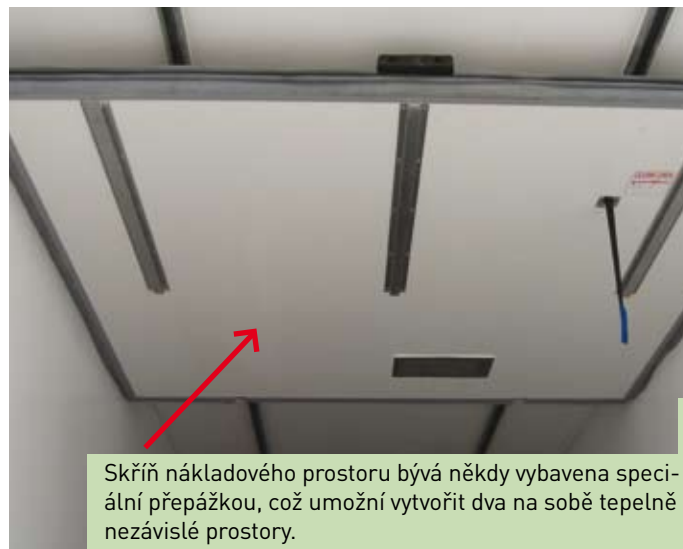
Vozidla musí být technicky uzpůsobena k udržení a kontrole požadovaných rozmezí teplot (izotermické skříně s vnitřním prostorem z nehořlavých materiálů) a vybavena vhodným přístrojem, který umožní kdykoliv zjistit aktuální teplotu v ložném prostoru z kabiny řidiče. Řidič musí v určených intervalech sledovat teplotu nákladu a dodržovat zvláštní režim při parkování vozidla. Hodnoty řízené a kritické teploty jsou uvedeny v přepravních dokladech a řidič s nimi musí být obeznámen stejně jako s postupem při mimořádných událostech. V České republice není mnoho dopravců, jejichž vozidla splňují výše uvedené

podmínky pro přepravu organických peroxidů (k jednomu z mála patří například **Frost Logistic**). Příjemci při skladování organických peroxidů postupují dle příslušných norem (ČSN 65 0211 Bezpečnost při skladování a manipulaci s organickými peroxidy, 650201 Hořlavé kapaliny - Prostory pro výrobu, skladování a manipulaci). ■

Bohumila Egertová,
DEKRA Automobil



Teploměr v kabině řidiče umožňuje sledování a regulaci teploty nákladového prostoru.



Skříň nákladového prostoru bývá někdy vybavena speciální přepážkou, což umožní vytvořit dva na sobě tepelně nezávislé prostory.