

Két új termék a halogénmentes égésgátlók piacán

A kábel- és gumigyártásban nagy mennyiségben alkalmazott környezetkímélő szervesetlen égésgátló, az alumínium-hidroxid (ATH) hátránya, hogy csak 50-65%-ban adagolva fejt ki elfogadható védőhatást, ilyen magas arányban viszont hátrányosan befolyásolja a polimerkeverék tulajdonságait és nehezen feldolgozhatóvá teszi azt. Egy új ATH-típus – jó égésgátló hatását megőrizve – az utóbbi hátrányokat enyhíti. A töltetlen vagy kevés töltőanyagot elviselő rendszerekben a halogéntartalmú égésgátlókat gyakran foszfortartalmúakkal próbálják helyettesíteni. Ezek egy új képviselője jelent meg a piacon, amelyet elsősorban PP-hez ajánlanak, de a későbbiekben más hőre lágyuló anyagokba keverhető változatai is meg fognak jelenni.

Tárgyszavak: műanyagadalék; éghetőség; égésgátlók; ATH; foszfortartalmú; kábelgyártás; poliolefinok.

Az égésgátlókat gyártó és azokat alkalmazó vállalatok óriási erőfeszítéseket tesznek arra, hogy a nagyon jó hatásfokú, de a környezetre káros halogéntartalmú adalékokat halogénmentesekkel helyettesítsék. *Teljes értékű helyettesítőiket eddig nem sikerült megtalálni*, de bizonyos célra jól beváltak azok az alumínium- és magnézium-hidroxidok, amelyek az égés hőmérsékletén vízleadás kíséretében bomlanak. Legelterjedtebbek az olyan alumínium-hidroxidok, amelyeket alumínium-oxid-hidroxidnak, alumínium-trihidrátnak is neveznek és ATH betűkombinációval jelölnek. Az ATH-t csak erősen töltött rendszerekben, töltőanyagként lehet alkalmazni, mert 50–65%-ban kell az alappolimerhez keverni, hogy számottevő égésgátló hatást fejtsen ki. A magas töltőanyag-tartalom miatt megváltoznak az alappolimer tulajdonságai, a keverék pedig nehezen dolgozható fel.

A halogént, klórt és elsősorban brómot tartalmazó égésgátlók már viszonylag kis mennyiségben is nagyon jó hatásfokkal csökkentik az éghetőséget, de égés közben mérgező és korrozív sósavat, ill. hidrogén-bromidot adnak le, ezért korlátozzák alkalmazásukat, néhány típusuk alkalmazását pedig be is tiltották. Elsősorban foszfortartalmú vegyületekkel próbálják helyettesíteni őket, amelyeknek igen nagy számú változata kapható a piacon, de a halogéntartalmú égésgátlókat tökéletesen helyettesítő foszforvegyület megjelenése még várat magára.

Könnyebben feldolgozható, hőállóbb ATH

Az ATH-t nagy mennyiségben alkalmazzák környezetkímélő és nem mérgező égésgátlóként műanyag-, kaucsuk-, latexkeverékekben és papírokbán. Égésgátló hatása

elsősorban az alumínium-hidroxid [Al(OH)₃] 200–230 °C között meginduló endoterm bomlásán alapul (a bomlás eredményeképpen hőálló Al₂O₃ keletkezik). A bomlás közben felszabaduló vízgőz hígítja az éghető gázokat, egyúttal az oxigént is; az Al₂O₃ pedig védőréteget alkot a még nem égő anyagon és elzárja azt az oxigéntől és a közvetlen hőtől. A szerves fém-oxid-hidroxid magas részaránya egyúttal a gyújtóforrás hatókörében lévő szerves anyag mennyiségét is csökkenti. Nem elhanyagolható az ATH kedvező hatásai között az, hogy az égés közben sok kormot termelő anyagok (ilyen pl. a PVC) füstképzését is mérsékli.

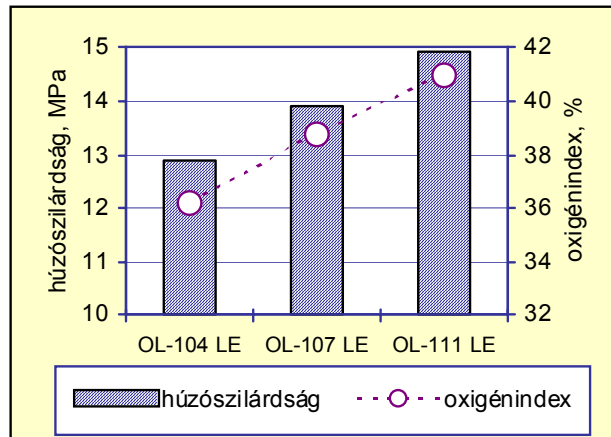
Az ATH-k kaphatók durvább ($d_{50} = 60\text{--}6\ \mu\text{m}$) és kicsapással kapott finom szemcsés ($d_{50} = 0,7\text{--}2,5\ \mu\text{m}$) változatban. (d_{50} a szemcseméret-eloszlás mediánértéke, amely azt fejezi ki, hogy a szemcsék 50%-a a megadott értéknél kisebb, ill. nagyobb. A részecskék méreteloszlását lézeres technikával határozzák meg.) A durvább szemcséjű ATH-kat hőre keményedő műanyaggyantákban és látexekben alkalmazzák, néha finomabb típusokkal keverve. A finomszemcséjű ATH-k fő felhasználója a kábelipar, amely ezeket szigetelőmasszába és köpenyanyagokba viszi be; az ún. kábelkitöltő anyagokba durvább szemcséjű típusokat is keverhetnek.

A nagy mennyiségű töltőanyagot nem könnyű egyenletesen elosztatni az alappolimerben, a nagy viszkozitású keveréket pedig nem könnyű áthajtani a kábelező extruderen. Emiatt csökken a kihozatal, de fennáll annak a veszélye is, hogy a súrlódás miatt túlmelegedő masszában megindul az ATH hőbomlása. A kábelmasszáktól elvárt fontos követelmény a nagy fajlagos ellenállás vizes közegben végzett öregítés után is. A finom szemcséjű, nagy fajlagos felületű ATH-t tartalmazó kábelmasszákat korábban nem tudták minden esetben kielégíteni az erre vonatkozó szabványos előírásokat. Ezeket a nehézségeket csökkentik a **Martinal** cég legújabb *LEO* jelzésű ATH-i. A jelzésben az „LE” kis elektrolittartalmat („low electrolyte”), az „O” optimált terméket jelent.

A Martinal cég finomszemcsés ATH-inak különböző fajlagos felülete van. Minél nagyobb a fajlagos felület, annál nagyobb a kábelmassza húzószilárdsága és az oxigénindexe. (Az utóbbi az éghetőséget jellemző érték, az a szabványos vizsgálatban mért legkisebb oxigénkoncentráció, amelyben a próbatest gyújtás után folyamatos égésre képes.) A cég hagyományos finomszemcsés típusainak (*Martinal OL-104 LE*, *OL-107 LE*, *OL-111 LE*) fajlagos felülete (BET értéke) ugyanilyen sorrendben 3-5, 6-8, ill. 10-12 m²/g, az *OL-104 LE* és az *OL-107 LE* d_{50} értéke 1,3–2,3, ill. 1,1–2,1 μm . Egy egyszerű műanyagkeverék (40% *Escorene Ultra UL00119* + 60% ATH + töltőanyagra számított 0,8% *Dynasylan AMEO* aminoszilán kapcsolóanyag + 0,75% *Ethanox 310* antioxidáns) húzószilárdsága és oxigénindexe az ATH típusának (fajlagos felületének) függvényében az 1. ábrán látható.

Az optimált *LEO* típusok (*OL-104 LEO*, *OL-107 LEO*) számos tulajdonsága azonos a hagyományos típusokéval. Al(OH)₃-tartalmuk ugyanúgy 99,4%, izzítási maradékuk 1200 °C-os kezelés után 35,5%, 105 °C-on 4 h szárítás után nedvességtartalmuk $\leq 0,35\%$, fajlagos felületük 3–5, ill. 6-8, törésmutatójuk 1,58, sűrűségük 2,4 g/cm³. Szűkebb viszont d_{50} -tartományuk, a fenti sorrendben 1,7–2,1, ill. 1,6–1,9 μm , azaz a hagyományos típusok 1, ill. 0,6 μm -es tartományával szemben 0,4, ill. 0,3 μm . Az op-

timált termékek egyenletesebb szemcsemérete a feldolgozáskor és a késztermék minőségében is előnyökkel jár. Jót tett az optimalítás a hőstabilitásnak is: termogravimetriás mérések szerint 1 K/min fűtési sebesség mellett 2%-os tömegveszteség az *OL-104 LE*-nél 220 °C-on, az *OL-104 LEO*-nál 225 °C-on; az *OL-107 LE*-nél 207 °C-on, az *OL-107 LEO*-nál 220 °C-on következik be, ami 5, ill. 13 °C-os különbség. A villamos vezetőképesség 10%-os vizes szuszpenzióban mérve a *104 LE* és *LEO* esetében egyformán $\leq 60 \mu\text{S/cm}$, a *107 LE* $\leq 150 \mu\text{S/cm}$ -es értékével szemben a *LEO 107-é* mindössze $\leq 70 \mu\text{S/cm}$.



1. ábra A hagyományos finomszemcsés Martinal ATH-kkal készített EVA-keverékek húzószilárdsága és oxigénindexe

Az optimált és nem optimált ATH típusok között a legnagyobb a különbség a töltőtömegben és a por szórhatóságában (folyóképességében) észlelhető. Ha a port mechanikusan tömörítik, szórhatósága javul, de a felhasználás során, pl. pneumatikus szállításkor ismét fellazul. A különböző ATH típusok töltőtömegét egy 50 cm³-es hengerbe töltött por tömegével jellemezték, folyóképességét pedig 100 g por rezgő tölcserrel mért kifolyási idejével (*Retsch-féle módszer*). A két jellemzőt meghatározták a porokat tartalmazó zsákok felbontása után azonnal (tömörített állapotban), majd *Henscher* típusú keverőben 1000/min fordulatszámmal 10 percig végzett fellazítás után is. Az 1. táblázatból látható, hogy az *LEO* típusoknak nemcsak tömörített állapotban, hanem fellazítás után is nagyobb a töltési sűrűségük, és rövidebb idő alatt folynak ki a tölcserből, mint az *LE* típusok. A nagyobb töltési sűrűségű anyagok könnyebben diszpergálhatók a mátrixban. Az optimált típusok nagyobb töltési sűrűségének megvan az az előnye is, hogy a nem optimáltakkal szemben 25 kilós zsákokban és 1000 kg-os óriászsákokban is forgalmazhatók, ami a szállításban és a raktározásban is költségmegtakarítást eredményez.

A különböző ATH típusok felhasználásával kétféle receptúrával (2. táblázat) kábelmasszákat is készítettek, és az ezekből sajtolt 2 mm vastag lapokból kivágott próbatesteken mérték a keverékek tulajdonságait (3. táblázat). A keverékkészítéskor az *LEO*

ATH-kat tartalmazó ömledékek összedolgozása közben kisebb és egyenletesebb volt a motorteljesítmény, mint az *LE* ATH-kat tartalmazóknál. A keverékek mechanikai tulajdonságai és oxigénindexe gyakorlatilag azonosak voltak. Az *LEO-t* tartalmazó keverékek folyási száma valamivel nagyobb volt, mint a megfelelő *LE-tartalmú* keveréké. Az előbbieket kisebb viszkozitását a kapillárreométeres mérések is alátámasztották. Viszonylag nagy különbség mutatkozott a keverékek fajlagos ellenállásában a 70 °C-os vízben végzett 7 napos tárolás után az LEO-tartalmúak javára.

1. táblázat

Az LE és LEO típusú ATH porok töltési sűrűsége és folyóképesége eredeti állapotban és fellazítás után

Jellemző	Egység	OL-104 LE	OL-104 LEO	OL-107 LE	OL-107 LEO
Eredeti töltési sűrűség	g/cm ³	378	498	267	367
Eredeti kifolyási idő	s	19	12	18	14
Töltési sűrűség fellazítás után	g/cm ³	272	318	180	314
Kifolyási idő fellazítás után	s	33	21	35	26

2. táblázat

A különböző ATH típusokkal készített keverékek összetétele
[az adalékok mennyiségét 100 rész polimermátrixra (phr-ben) számították]

Komponens	1. receptúra	2. receptúra
EVA, 28% VA	80	67
mPE-LLD	20	–
PE-LLD	–	17
ATH	170	160
Vinil-szilán	1	–
Peroxid	0,07	–
Maleinsavas kapcsolóanyag	–	16
Primer antioxidáns	0,75	0,75

Az éghetőség inkább csak laboratóriumi válogató vizsgálatára alkalmazott oxigénindex-mérő mellett az *ISO 5660-1* szabványban leírt *kónuszos kaloriméterben* is végeztek méréseket. Ebben a berendezésben 3 mm vastag próbatesteket tettek ki 35 kW/cm²-es sugárzó hőnek, és mérték a hőfelszabadulás sebességét (HRR, heat release rate), annak maximális értékét (peak heat release rate) és a gyulladásig eltelt időt (time to ignition). A kapott görbét a 2. ábra mutatja. Az *LE* és *LEO* ATH-t tartalmazó keverékek között nem volt számottevő különbség.

Elvégezték a kábeliparban előírt *IEC 60332-3* szabvány C-típusú vizsgálatát is. Ebben a vizsgálatban égetőaknában függőleges kábelköteget tesznek ki propángázláng hatásának 20 percig 5 m³/min levegőáramban. A kábelköteg kielégíti a szabvány köve-

telményeit, ha az égés a kábelköteg aljától számított 250 cm-nél tovább nem terjed. A vizsgálatokhoz egy olyan 1,5 mm² keresztmetszerű vezetővel készült háromerű kábelt választottak, amelyben az ereket térhálós polietilénnel szigetelik, a köpenyanyagba pedig *Martinal OL-104 LE* ATH-t kevernek. Ezek a kábelek kielégítik a szabvány követelményeit. Elkészítették a kábel olyan változatát, amelynek köpenyanyaga *Martinal OL-104 LEO*-t tartalmazott. A belőlük álló kábelkötegen az égés 195 cm magasságig terjedt, tehát ezek is megfeleltek a szabvány követelményeinek.

3. táblázat

Az 1. és 2. receptúrával készített keverékek tulajdonságai

Tulajdonság	Egység	OL-104 LE	OL-104 LEO	OL-107 LE	OL-107 LEO
1. receptúra					
Húzószilárdság	MPa	11,9	11,8	14,3	14,1
Szakadási nyúlás	%	185	183	157	163
Folyási szám (150 °C)	g/10 min	0,3	0,6	0,1	0,4
Oxigénindex	%	33,8	33,7	34,3	34,3
Fajlagos ellenállás vizes tárolás után*	ohm.cm	2.10 ⁸	4.10 ¹⁰	3.10 ⁷	2.10 ¹⁰
Vízfelvétel*	%	4,8	2,9	10,7	3,3
2. receptúra					
Húzószilárdság	MPa	11,0	11,1	13,1	13,0
Szakadási nyúlás	%	208	205	202	217
Folyási szám (150 °C)	g/10 min	4,4	4,8	2,8	4,6
Oxigénindex	%	35,2	35,1	37,1	37,3

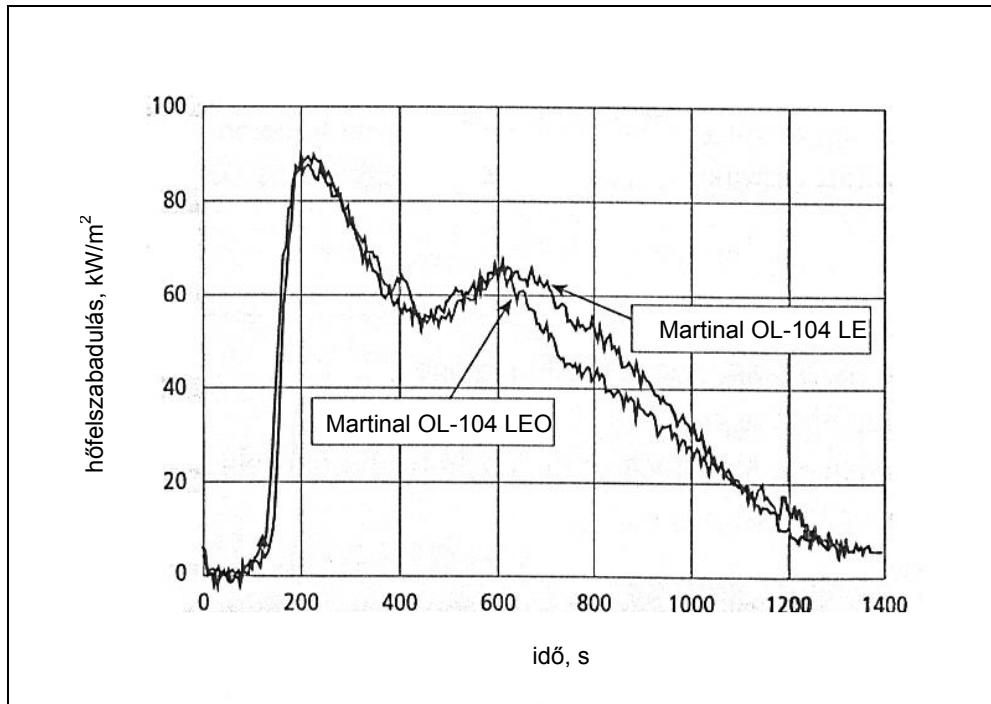
*70 °C-os vízben 7 napig tárolva.

Újabb tagokkal bővültek a foszfortartalmú égésgátlók

Az **Italmatch Chemicals** (Genova, Olaszország) új gyártási eljárással szervesetlen foszforvegyületekből olyan keveréket állított elő, amelyet szinergetikus hatása a vörös foszforéhoz tesz hasonlónak, de azzal ellentétben bármilyen színű keverék készíthető vele. A *Phoslite* elnevezésű égésgátlókat poliolefinokhoz, elsősorban töltött polipropilénhez ajánlják, de folyamatban van más hőre lágyuló műanyagokhoz alkalmas változataik kifejlesztése. Előnyük, hogy nagyon kis adalékmennyiséggel lehet általuk halogénmentes vagy nagyon kevés halogént tartalmazó UL-V2 éghetőségi fokozatú PP-ket előállítani.

A *Phoslite B* sorozat többféle anyag fizikai keveréke, kevés nitrogént, esetenként nagyon kevés brómsót is tartalmaz. A keveréket egyenletes nagyságú szemcsékké őrlik, felületüket homogén réteggel vonják be. A *Phoslite B631C* kifejezetten PP-be

szánt termék, amely szagmentes, finom szemcséjű fehér por formájában kapható. Kb. 10% nem aromás brómot és 22% foszfort tartalmaz. A felhasznált brómvegyület nem igényel antimon-trioxidot vagy savlekötő adalékot. A különféle PP homo- és kopolimerekben, talkummal vagy üvegszállal erősített PP-kben 1–2,5% *Phoslite B631C*-vel 24-25% közötti oxigénindexeket, 3,2 és 1,6 mm vastagságú pálcákkal egyöntetűen UL94 szerinti V2 éghetőségi fokozatot értek el. A végtermék halogéntartalma 0,1–0,25% között volt.



2. ábra Az 1. receptúrával készített próbatestek hőfelszabadulásának sebessége kónuszos kaloriméterben mérve

Nitrogénben végzett termogravimetriás vizsgálatok szerint a *Phoslite B631C* 270-290 °C között bomlik, de PP-be keverve a mátrixra nézve stabilizáló hatása van. A PP eredeti folyási számát némileg megnöveli. Csekély halogéntartalma miatt nem képes az amintartalmú fénystabilizátorok (HALS vegyületek) hatását gátolni. Öregítési próbák alatt nem észlelték sem kivándorlását, sem a felület ragacsossá válását.

A műanyagok égésekor keletkező füst átlátszóságát az ún. *maximális fajlagos optikai sűrűséggel* (D_{max}) jellemzik, és az *ASTM E 662*, ill. a francia *NF X 10-702* szabvány szerint NBS (National Bureau of Standards) füstkamrában mérik. Ha a próbatestet láng nélkül, csak sugárzó hővel pirolizálták, a tiszta PP D_{max} értéke 457, az 1% *Phoslite-t* tartalmazóé 297 volt; lánggal égetve ugyanilyen sorrendben 133, ill. 117. (D_{max} 0–900 közötti érték lehet). A mérgező égésgázokra vonatkozóan megállapították, hogy az adalék nélküli és a *Phoslite-t* tartalmazó PP között ebben semmi különbség nincs.

A villamosipari alkalmazáshoz szükséges, *IEC 60695-2-13* szabványban leírt izzóhuzalos próba GWIT értéke (az izzóhuzalnak az a legalacsonyabb értéke, amelynek a minta ellenáll) 1% *Phoslite-t* tartalmazó 3,2 mm vastag PP próbatesten 775 °C, 1,6 mm vastag próbatesten 875 °C, 0,8 mm vastag próbatesten 925 °C.

Annak vizsgálatára, hogy nedves környezetben nem csökken-e az égésgátló hatása, három hétig forró vízben tartottak próbatesteket, és hetenként elvégezték 6–6 próbatesten az UL94 szerinti V2 éghetőségi fokozat ellenőrzését. A függőleges próbatestet kétszer egymás után gyújtják meg, és mérik a kialvásig terjedő égés időtartamát, amelynek maximális hossza 250 s lehet. A vizsgált próbatestek égése gyújtás után kivétel nélkül 0–9 s-on belül megszűnt.

Összeállította: Pál Károlyné

Herbiet, H.: Martinal LEO – neue Aluminiumhydroxide mit verbesserten Eigenschaften = GAK, 61. k. 12. sz. 2008. p. 794–800.

Zucchelli, U.: Innovative Flammhemmer für Polyolefine mit neuartiger Phosphortechnologie = GAK, 61. k. 11. sz. 2008. p. 710–714.