

Égésállóak a XXI. század második évtizedének elején

A műanyagok éghetőségét alapvetően kétféle módon csökkentik: égésálló hatású elemek vegyületeinek, ill. ilyen töltőanyagoknak a bekeverésével vagy olyan anyagokkal, amelyek az égés hőmérsékletén felhabosodó-kokszosodó réteget képeznek, és ezáltal elzárják az éghető anyagot az égést tápláló oxigéntől. Mindkét fajta égésállótól elvárják, hogy alkalmazása ne károsítsa a környezetet. A védőrétegeket egy új ötlet szerint térhálósítással próbálják hatásosabbá tenni.

Tárgyszavak: égésálló; égésállóak; új termékek; új ötlet; biztonság; műszaki műanyagok; bioműanyagok.

Az égésálló piac az első évtized második felében

A műanyagipar a 2008-as válság idején erősen visszaesett, ami az égésálló gyártókat is érzékenyen érintette. 2009-ben a világ műanyagtermelése ismét emelkedett, elérte a 230 millió tonnát, ebből 55 millió tonnát Európában állítottak elő. 2010-ben a növekedés folytatódott, amelynek hajtóereje elsősorban Kína volt, ahol az első félévben 23%-kal több műanyagot gyártottak, mint az előző év első félévében és érték a 21,1 millió tonnát. A második félévben a lendület kissé visszaesett.

Még látványosabb volt az *elektronikai eszközök gyártásának 2010-es felfutása*, amelyek USD-ben számított értéke a világon 30%-kal nőtt és elérte a 453 milliárd USD-t. Az európai növekedés 25%, a termelési érték 63 milliárd USD volt. USD-ben számított 6%-os növekedéssel Európában 2011-ben ismét elérhetik a 2007-es szintet. A növekedést az ipari és az autóiipari elektronikai termékek iránti fokozott érdeklődés és az ipari országokban eddig késleltetett beruházások beindítása váltotta ki.

Ebből a fellendülésből az *égésálló ipar* is részesül. Az iparágban 2010 elején a szűk kapacitások okoztak gondot, emiatt gyártmányaikra bizonyos kontingenseket határoztak meg. *Az árak is mintegy 50%-kal vagy többel emelkedtek*, ami kiterjedt valamennyi foszfor-, nitrogén-, brómtartalmú égésállóra és szerves gyártmányra.

A világpiacon forgalmazott égésálló tömege 2009-ben 1,8 millió tonna volt, értéke 4,2 milliárd USD, *2010-ben kb. 2 millió tonna, ennek értéke 4,7 milliárd USD.* Előrejelzések szerint 2014-ben kb. 6,1 milliárd USD értékű égésállót fognak felhasználni, ami évi 7%-os növekedést jelent.

Az égésálló iránti rohamosan növekedő igény oka, hogy a mai magas fejlettségű technika fokozott biztonságot követel. Ez elsősorban az elektromos és elektronikai (E&E) termékekre, közöttük is főképpen az információs technikára (IT: audio- és videoberendezések, laptopok, nyomtatók, mobiltelefonok), a háztartási gépekre (kony-

hai eszközök, hűtőgépek, vasalók), a műszaki alkatrészekre (áramköri lapok, kapcsolók, csatlakozók, biztosítékrendszerek), továbbá a kábelekre és vezetésekre vonatkozik. Nagyon szigorúak a követelmények a közlekedésben is, a mai tömegközlekedés ugyanis nagy sebességű vasutakon, nagy befogadóképességű repülőgépeken zajlik. Egy 2008-as hamburgi autóbustűz húsz halálos áldozata a városi tömegközlekedés biztonságának növelésére hívta fel a figyelmet. A német építőiparban már régóta szigorú szabályok írják elő az építőanyagok éghetőség szerinti besorolását és alkalmazását, és ezt a rendszert azóta az EU más tagállamaiban is bevezették.

Az égésgátló rendszerek optimalizálásakor és fejlesztésekor a fő cél a jó hatásfok, továbbá az, hogy lehetőleg ne változtassák meg a műanyagok eredeti tulajdonságait, és hogy ne okozzanak kárt a környezetben és az emberi egészségben.

Az európai vegyipari törvény, a REACH (Registrierung, Evaluierung und Autorisierung von Chemikalien) fokozza az égésgátlókra, különösen a halogéntartalmúakra nehezedő nyomást. Az EU elektronikai eszközök hulladékára vonatkozó rendelete és bizonyos anyagok alkalmazásának tiltása a villamos és elektronikai berendezésekben ugyancsak *a halogéntartalmú égésgátlók visszaszorulását fogja eredményezni*. Az égésgátló ipar ezért elsősorban a foszfor- és nitrogéntartalmú szerves és szervetlen vegyületeket, részben ezek szinergetikusan ható kombinációit fejleszti, a bizonyos esetekben nélkülözhetetlen brómot pedig polimerformában próbálja a környezetre és az emberi egészségre nézve „megszelídíteni”. A piacérett új termékeket különböző kiállításokon, pl. a düsseldorfi K'2010-es műanyag-kiállításon mutatták be.

Új égésgátlók a K'2010-en

Az elektromos és elektronikus eszközöket gyártó ipar igényei erőteljesen megnövekedtek a jó hatásfokú de halogénmentes égésgátlók iránt. A **Clariant International Ltd** (Muttern, Svájc) ezért a K'2010-en bemutatta jelentősen kibővített kapacitású németországi gyártóüzemének (telephely: Hürth-Knapsack) legújabb fém-foszfinát típusú termékeit. A telephely kapacitását 2011-ben tovább növelik, 2012-ig megduplázzák, 2014 után pedig további bővítést terveznek.

Az *Exolit-OP* márkanevű fém-foszfinátokat poliamidokból, PA6-ból, PA66-ból (OP 1312) és egyre gyakrabban poli(butilén-tereftalát)-ból (PBT-ből, OP 1240) gyártott kapcsolók, csatlakozók, számítógépes alkatrészek éghetőségének csökkentésére alkalmazzák. További alkalmazási területeik a hőre keményedő gyanták, az új kábelköpenyanyagok, a hőre lágyuló elasztomerekből készített szigetelések. Jól ismert a fém-foszfinátok szinergetikus hatása melamin-polifoszfáttal (MPP) és cink-boráttal, amit üvegszálás PA6-ban és PA66-ban hasznosítanak.

A **Catena Additives GmbH & Co. KG** (Alsbach/Haehnlein) szerves-szervetlen polimer hibrid anyagai ugyancsak szinergetikus hatást mutatnak fém-foszfinátokkal PA-ban és PBT-ben. 5% melamin-poli(alumínium-foszfát) (*Safire 200*) vagy melamin-poli(cink-alumínium-foszfát) (*Safire 400*) hozzáadása után tűz esetén a polimer felületén üvegszerű védőréteg alakul ki, amely az UL94 szabvány szerinti vizsgálatban 0,8 mm-es vastagságú próbatesten V0 éghetőségi fokozatot biztosít cink-borát hozzáadása

nélkül. A *böhmít* [AlO(OH)] hasonló hatást fejt ki. Ha az Exolit OP 1312-höz 5% *Apryval AOH 180 E*-t (gyártja **Nabaltec AG**, Schwandorf) kevernek, a keverékkel égésgátolt PA és PBT ugyancsak 0,8 mm-es vastagságban eléri a V0 éghetőségi fokozatot, a polimerek izzóhuzalos próbában mért gyulladási hőmérséklete (GWIT értéke) 750 °C-ról 775 °C-ra növekszik.

Az **FRX Polymers, Inc.** (Chelmsford, MA, USA) új polifoszfónát homopolimereket és kopolimereket mutatott be a K'2010-en. Ezek az égésgátoló polimerek átlátszóak, nagy a folyóképességük, és magas foszfortartalmuk (homopolimer: 10,8%) révén nagyon nehezen égnak (oxigénindexük 65%). Az *FRX homopolimer 100*-at lineáris poliészterekhez (PBT, PET), hőre lágyuló poliuretánokhoz (TPU) és biopolimerekhez, pl. politejsavhoz (PLA) ajánlják. Az *FRX CO35* erősen átlátszó, polifoszfónátból és polikarbonátból felépülő blokk-kopolimer, amely 0,75 mm-es vastagságban is eléri a V0 éghetőségi fokozatot. Az *FRX OL3100* és *OL5000* oligomer a reaktív égésgátlók sorába tartozik, telítetlen poliészterekhez, epoxigyantákhoz, poliuretánokhoz, polikarbamid-gyantákhoz szánják.

Új foszfor- és nitrogéntartalmú égésgátlókat dobott a piacra a **Thor GmbH** (Worms). Az *Aflammit PCO 700* és *800* nitrogén- és foszfortartalmú szerves vegyület, a *TL 1260* csak foszfort tartalmaz. Valamennyi önmagában is hatásos, de szinergetikus hatása van térben gátolt aminokkal (ilyen pl. a **BASF Flamestab NOR 116** vagy a **Clariant Hostavin NOW** márkanévű anyaga). PE-LD fóliák a DIN 4102 szabvány szerinti B2, ill. az európai osztályozás szerint E (közepesen éghető) besorolást pl. elérhetik 4–8% PCO 700 vagy 6–8% PCO 800 hozzákeverésével, de *Flamestab NOR 116*-tal együtt elegendő 2–3% PCO 700 vagy 3–4% PCO 800. (A PCO/NOR 116 szükséges aránya 90/10.)

Az **Adeka Palmarole SAS** (Saint Louis, Franciaország) poliolefinokhoz fejlesztett ki az égés hőmérsékletén felhabosodó, nitrogént és foszfort tartalmazó új készítményt. Az *ADK STAB FP2100J* jelzésű anyagból 28% a PP-t 1,6 mm-es vastagságban, 36% a PE-LD-t 0,8 mm-es vastagságban teszi V0 éghetőségi fokozatúvá.

A **Chemtura Corporation** (Philadelphia, PA, USA) befejezte pénzügyi és vállalati átszervezését, és a korábban beolvadó **Great Lakes Chemical Corporation** emlékére a K'2010-en kiállított égésgátlóit „*Great Lakes Solutions*” megjelöléssel mutatta be. A már eddig is forgalmazott bróm- és foszfortartalmú égésgátlók, szinergetikus hatású anyagok és füstcsökkentők között három egészen új termék is szerepel. Az *Emerald 1000* brómtartalmú polimer égésgátló, amely polimerszerkezete miatt biológiailag nem hozzáférhető (nem képes behatolni az élő szervezetbe), ezért dekabróm-difenil-éter és más brómtartalmú égésgátlókat helyettesíthet polisztirolban, poliolefinokban, lineáris és telítetlen poliészterekben. Az *Emerald 2000* egy foszfortartalmú égésgátló és egy térhálósító kombinációja, amelyet halogénmentes epoxigyantalaminátumokból készített nyomtatott áramköri lapokhoz ajánlanak. Az ilyen lapokra jellemző a nagy hő- és hidrolízisállóság. Az *Emerald NH-1* ugyancsak halogénmentes égésgátló, elsősorban az autó- és a bútorgyártásban alkalmazott lágy poliuretánhabok éghetőségének csökkentésére.

Az izraeli **ICL-Industrial Products Ltd** (Beer-Sheva) *Polyquel* márkanéven mutatott be egy sorozat brómtartalmú polimer égésgátlót. Ezeket pormentes, jól szóródó granulátum formájában állítják elő. Az éghetőségi követelmények teljesítéséhez kevesebb antimon-trioxidot igényelnek, mint más rendszerek. A *Polyquel 240*-et és *241*-et kifejezetten sztirolokopolimerekbe (HIPS) és ABS-be szánják. Egy új halogénmentes hőálló bifoszfátot, a *Fyroflex Sol-DP-t* PC-hez, (PC + ABS, PPO + HIPS) keverékekhez fejlesztették ki. Ez az égésgátló megolvad a feldolgozás hőmérsékletén, ezért nagyon könnyen bedolgozható a polimerbe. Magas, 10,8%-os foszfortartalma révén 9%-ban adagolva (PC+ABS) keverékhez V0 éghetőségi fokozatot ad az alappolimernek.

Az égés hőmérsékletén térhálósodó védőbevonat

Az égésgátlók nagy része olyan elemet tartalmaz (pl. halogént), amely az égés oxidációs mechanizmusát zavarja meg, „lángoltó” hatása van. Ez jellemző pl. a halogénekre, közöttük a legjobb hatásfokú brómos égésgátlókra, amelyeket környezeti és egészségkárosító hatásuk miatt igyekeznek más rendszerekkel helyettesíteni.

A halogénmentes égésgátlók legtöbbje egészen más mechanizmus szerint fejti ki hatását. Az ilyen rendszert tartalmazó polimereknek a felülete az égés hőmérsékletén felhabosodik, a habos réteg akár el is kokszosodik, és ez a réteg megakadályozza, hogy egyéjszt a lezárt felület alól felszínre jussanak az éghető bomlástermékek és táplálják a lángot, másrészt elzárják az oxigént az alsó éghető anyagtól.

A drezdai IPF műanyagkutató intézet (**Leibnitz-Institut für Polymerforschung**) kutatói az ilyen rendszerek hatásfokát próbálják növelni azzal, hogy a védőréteghez az égés hőfokán térhálósodó anyagokat adagolnak. Az ötlet abból a megfigyelésből adódott, hogy a térhálós hőre keményedő anyagok általában kevésbé égnek, mint a lineáris oligo- vagy makromolekulák.

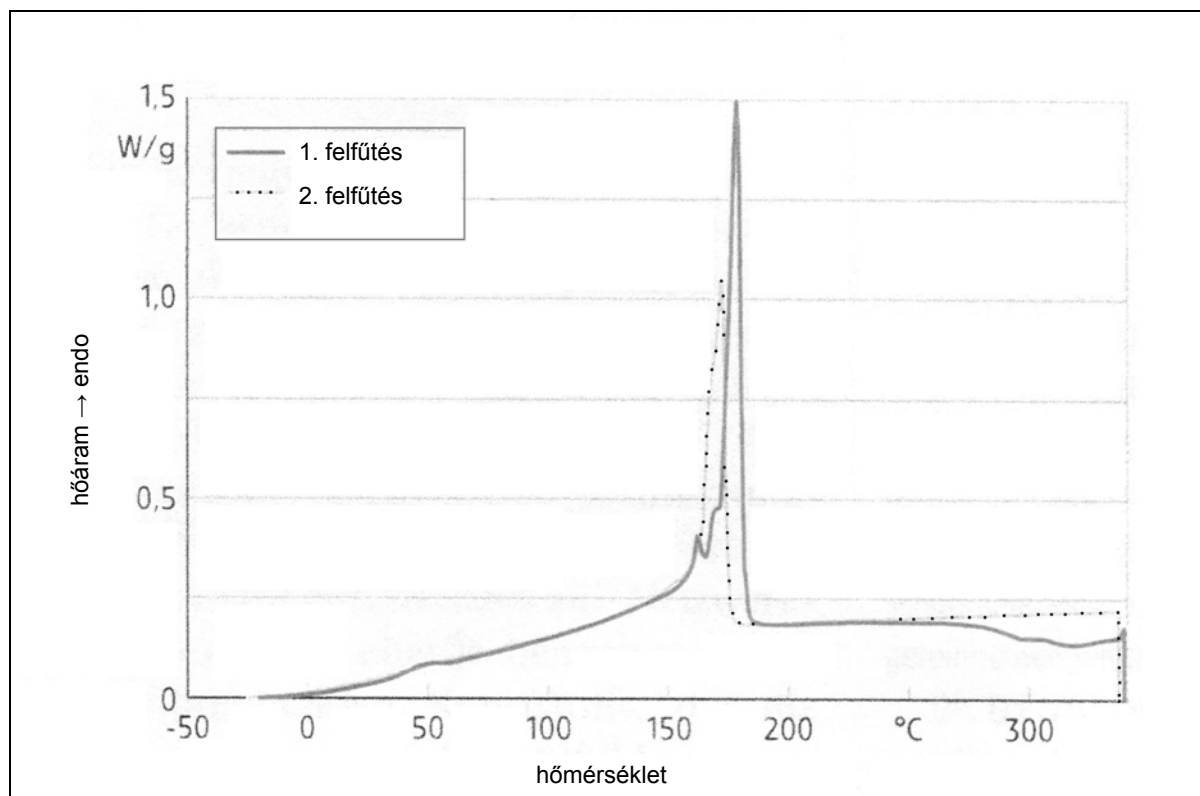
A megvalósítás érdekében visszanyúltak az 1950-es évek fenol-formaldehid gyantáihoz. Ha ezeket <1:1 formaldehid:fenol aránnyal állítják elő, ún. novolakot kapnak, amelyben a sztöchiometrikusnál jóval kisebb formaldehidtartalom miatt nem alakul ki a térhálós szerkezet. Ha viszont magas hőmérsékleten a novolak további formaldehiddel reagálhat, kialakul a szilárd, merev térhálós fenol-formaldehid (bakelit) záróréteg.

A kutatók formaldehidforrásként egy hőbomláskor formaldehidet leadó polimert, poli(oxi-metilén)-t (POM) választottak. Ennek homopolimerjét a **DuPont** (*Delrin*), kopolimerjeit a **Ticona** (*POM-A: Hostaform T 1020; POM-B: Hostaform S 9224; POM-C: Hostaform C 27021*) gyártja. A novolakot a **Hexion Specialty Chemicals** cégtől szerezték be (molekulatömege, $M_w = 1943$ g/mol). Katalizátorként *oktadecilamint* alkalmaztak. A felsorolt komponensekből porkeveréket készítettek, és ezt keverték be a polimerbe.

Mivel az égésgátló rendszer a feldolgozás hőmérsékletén nem indulhat bomlásnak, előkísérletekben egyenként termogravimetriáisan vizsgálták a komponensek, ill. a különböző POM típusok novolakokkal készített keverékeinek bomlását. A POM homo-

polimer alacsonyabb hőmérsékleten bomlott a kopolimereknél, a kopolimerek közül a POM-C volt a legstabilabb (10 °C/min fűtési sebesség mellett nitrogénatmoszférában tömegének 5%-át 348 °C-ig, 10%-át 364 °C-ig, 50%-át 403 °C-ig veszítette el, 700 °C-nál a maradék tömege 0,6% volt. A POM/novolak keverékek bomlása kb. 100 °C-kal alacsonyabb hőmérsékleten kezdődött, a POM-C/novolakk keverék tömegvesztése 5% 224 °C-nál, 10% 248 °C-nál, 50% 483 °C-nál, a maradék 700 °C-nál 35,9% volt. A katalizátor tovább csökkentette a bomlás kezdeti hőmérsékletét, a POM-C/novolak/katalizátor keverék tömegvesztése: 5% 181 °C, 10% 203 °C, 50% 458 °C; maradék 700 °C-on 31,5%. Ebből következően feltételezték, hogy a rendszer elviseli a feldolgozás hőmérsékletét, és hogy a viszonylag nagy maradék tömeg a térhálósodásnak köszönhető.

A továbbiakban PA12:POM-C:novolak:katalizátor keveréket készítettek 1:0,025:0,05:0,0025 arányban, és ezt Haase-féle gyúrókamrában 190 °C-on 5 percig 100/min fordulatszámmal dolgozták össze. A kapott anyag termikus tulajdonságait dinamikus differenciál kaloriméterben (DSC berendezésben) 10 °C/min fűtési sebességgel vizsgálták. Az első kísérletben a mintát csak 240 °C-ig melegítették fel, a második kísérletben a melegítést 340 °C-ig folytatták, és lehűtés után mindkét esetben megismételték a felfűtést és a lehűtést.



1. ábra A PA12/novolak/katalizátor keverék DSC görbéi, amelyek igazolják, hogy a PA olvadáspontja felett a rendszerben térhálósodás megy végbe

A 2. kísérlet két görbéje az *1. ábrán* látható. A POM és a PA erőteljes endoterm olvadási csúcsa után 260 °C felett észlelhető az első felmelegítés görbéjén egy exoterm csúcs, amely a térhálósodást jelzi és amelynek lapossága valószínűleg az ugyanebben a hőmérséklet-tartományban bekövetkező endoterm folyamatok (formaldehid, víz, katalizátor elpárolgása) átfedő hatásából következik. A második felfűtés görbéjén ez az exoterm csúcs nem látszik, feltehetően a korábbi felmelegedéskor befejeződött a térhálósodás.

A kutatók úgy gondolják, ezek az eredmények igazolták feltételezéseik helyességét, és joggal remélhető, hogy a térhálósodó védőréteg kifejlesztése révén lényegesen kisebb mennyiségű halogénmentes felhabosodó égésgátlóval is el lehet érni majd a műanyagok előírt mértékű égésgátlását.

Új csökkentett éghetőségű műanyagok

A műanyagokat gyártó cégek a K'2010-en elsősorban új csökkentett éghetőségű műszaki műanyagaikat mutatták be.

A **BASF SE** (Ludwigshafen) eddig is meglévő és a villamos- és elektronikai (E&E) ipar számára kifejlesztett *Ultramid* és *Ultradur FRee* sorozatát bővítette ki újabb égésgátolt PA és PBT típusokkal. A sorozat tagjai halogénmentesek és jól színezhetők. Az egyik bemutatott újdonság az *Ultramid A3U40G5* jelzésű, 25% üvegszállal erősített PA66, amelynek éghetőségi fokozata 0,4 mm-es vastagságban is V0, GWIT értéke 775 °C, kúszóáram-szilárdsága (CIT értéke) 600 V. Kapcsolók, vékony falú készülékházak gyártásához ajánlják. Az *Ultradur B 4440 G5* és a *B 4450 G5 LS* 25% üvegszálat tartalmazó PBT, éghetőségi fokozatuk 0,4 mm-es vastagságban ugyanilyen sorrendben V0, ill. V2, GWIT értékük 775, ill. 675 °C, CTI-értékük 525, ill. 600 V. Dugaszoló csatlakozók, lámpafoglalatok készülhetnek belőlük.

A **Lanxess Deutschland GmbH** (Leverkusen) ugyancsak az E&E ipart kívánja kiszolgálni halogéntől és vörös foszfortól mentes csökkentett éghetőségű műanyagai-val. *Durethan DP AKV 30 FN00* márkanévű, 30% üvegszálat tartalmazó PA66-ja különösen az ázsiai piacon népszerű, ahol villamosipari fogyasztási cikket gyártanak belőle. Éghetőségi fokozata 0,4 mm vastagságban V0, CTI-értéke 600 V. A cég *Pocan DP BFN 4230* jelzésű terméke csökkentett éghetőségű PBT, amelynek éghetőségi fokozata 0,75 mm vastagságban V0, GWIT értéke 775 °C, CTI-értéke 600 V. Lámpafoglalatokhoz, dugaszoló csatlakozókhoz, háztartási gépek elemeihez alkalmazható.

A **DSM Engineering Plastics Europe** (Sittard, Hollandia) *Stanyl ForTii* márkanévű termékeinek gyártókapacitását négyszeresére növelte. Ez termék égésgátolt, erősen hőálló poliamid, alapanyaga azonos a PA46 alapanyagaival (tetrametilén-diamin és adipinsav), amelyeket tereftálsavval egészítenek ki. A termékcsaládnak jelenleg 15 tagja van, amelyek tulajdonságait a feldolgozók igényeinek megfelelően alakították ki. Az E&E ipar számára az *F11* és *F12* jelű típust ajánlják. Az *F11* 0,2 mm-es, az *F12* 0,4 mm-es vastagságban elégíti ki az UL94 szabvány V0 éghetőségi fokozatának követelményeit, mindkettő GWIT értéke 750 °C, CTI értéke 600 V. Jelenleg a *Stanyl ForTii* az egyetlen poliamidcsalád, amelyet a VDE az ún. „fehér áru” (hűtőgép, mosó-

gép, mosogatógép) gyártásában engedélyez. Több típust más villamos és elektronikus termék, pl. nyomtatott áramköri lapok előállításában is használnak.

Bioműanyagok éghetőségének csökkentése

A K'2010-en bemutatott ricinusolajból előállított poliamidokat. Ilyenek az **Arkema** (*Rilsan, PA11*), a **BASF** (*Ultramid Balance, PA610*), a **DSM** (*EcoPaXX, PA410*), a **DuPont** (*Zytel RS, PA610 és PA 1010*) és az **Evonik** (*Vestamid Terra DS, PA1010*) választékában is szerepelnek. Legtöbbjüket olyan alkalmazásra szánták, ahol nem követelmény a csökkentett éghetőség.

A **DSM** azonban 2010-ben mutatta be *EcoPaXX Q-KGS6* jelzésű, 30% üvegszállal erősített termékét, amely 0,75 mm-es vastagságban eléri a V0 éghetőségi fokozatot, és amelyet „elektroszürke” színben dugaszoló csatlakozók és kapcsolók gyártására ajánlanak. 2011-ben újabb típusok piaci forgalmazását is megkezdték.

100%-ban megújuló növényi alapanyagból, baktériumok közreműködésével állítják elő a *poli(hidroxi-alkanoát)*-okat. A baktériumok a növények glükóz- és keményítőtartalmát alakítják át polimerré. Ugyancsak baktériumok képesek a kukoricakeményítéssel kapott cukorból *poli(butilén-borostyánkősavésztert)* (PBS) termelni.

Biomassza (burgonya, kukorica) erjesztése útján nyerik ki a *politejsavat* (PLA), amelyet az USA-ban, Kínában és Japánban már kereskedelmi mennyiségben gyártanak.

Japánban törvény írja elő, hogy 2020-ig az ott alkalmazott műanyagok 20%-ának biopolimernek kell lennie. Ez megnyitja az utat a hagyományos és a bioműanyagok keverékei előtt is, amivel csökkenthető a CO₂-kibocsátás. Egy japán cég politejsav és polikarbonát 50:50 arányú keverékéből készített laptopoz csökkenített éghetőségű alkatrészeket. A keverék kielégítette az adott célra előírt feldolgozhatósági, hőalaktartósági és éghetőségi követelményeket. Több más japán cég is kifejlesztett multifunkcionális irodagépek gyártásához csökkentett éghetőségű bioműanyagot. Az alapanyag 25%-a politejsav, és kielégíti az UL94 szabvány 5V éghetőségi fokozatra vonatkozó (V0-nál szigorúbb) követelményeit. A PLA éghetőségének csökkentésére többféle égésgátló rendszert alkalmaznak, amelyekben lehet szilikon, fém-hidroxid, fém-foszfát, foszfát vagy foszfort és nitrogént tartalmazó, égés hőmérsékletén felhabosodó adalék. Számításaik szerint a csökkentett éghetőségű PLA iránti igény a világon elérheti az évi 100 t-t. Alkalmazása révén a CO₂-emisszió 20%-kal csökkenthető. Kérdéses azonban, hogy képesek lesznek-e ezek a bioműanyagok a piac hidrolízisállóságra, hőállóságra és csökkentett éghetőségre vonatkozó követelményeit hosszú távon kielégíteni úgy, hogy emellett alkalmazásuk még gazdaságos is legyen.

Összeállította: Pál Károlyné

Troitsch, J.: Flammenschutzmittel: Gebremstes Boomen = Kunststoffe, 101. k. 4. sz. 2011. p. 70–74.

Taeger, F.; Häussler, L.; Lehmann, D.: Chemische Vernetzung im Brandfall = Kunststoffe, 101. k. 4. sz. 2011. p. 75–78.