

## Új égésgátlók és új csökkentett éghetőségű műanyagok az építőipar, az E/E ipar és a szálgyártás számára. 1. rész

A műanyagokat gyártó és feldolgozó vállalatok fejlesztéseinek egyik megoldandó feladata, hogy termékeik kielégítsék a tűzvédelem, a környezetvédelem és az egészségvédelem egyre szigorodó előírásait, emellett ezeknek a termékeknek meg kell őrizniük a különböző iparágakban szavatolt funkciós tulajdonságokat is. Az építőiparban alkalmazott polisztirolhabok, a szálgyártás és textilipar számára ajánlott néhány újdonságot a publikáció 1. részében, az elektromos és elektronikai iparnak szánt új anyagokat a 2. részben mutatjuk be.

*Tárgyszavak: műanyagok; éghetőség; égésgátlás; égésgátlók; építőipar; hőszigetelés; polisztirolhab; szálgyártás.*

### Új égésgátló a habosított polisztirol gyártásához

Az építőiparban a polisztirolhabot világszerte hőszigetelő anyagként alkalmazzák, de mindenütt szigorú tűzrendészeti előírásoknak kell megfelelnie. Mivel az ilyen hab könnyen meggyullad és rendkívül sok kormot termelve hevesen ég, az épületekbe csak égésgátlót tartalmazó és szabványokban rögzített vizsgálatoknak megfelelő változatait szabad felhasználni. *A polisztirolhab hőszigeteléssel évente 1,7 Gt CO<sub>2</sub> emisszióját lehet elkerülni.*

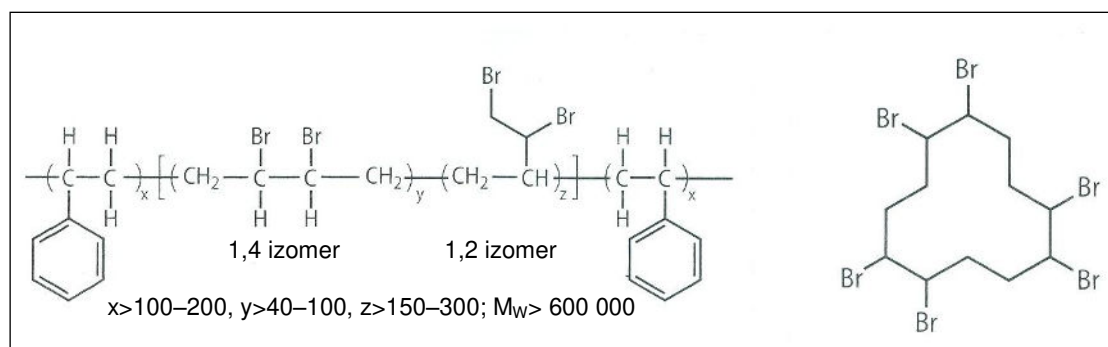
*Németországban a teljes energiamennyiség 60%-át az épületekben fogyasztják el.* Ezért új épületeket csak megfelelő hőszigeteléssel szabad használatba venni. A kisebb CO<sub>2</sub>-kibocsátás mellett a fűtési költségek is csökkennek. A polisztirol-gyöngyből expandálással gyártott (EPS) vagy extrudált (XPS) hab – más szigetelőanyagokkal ellentétben – további előnye, hogy nagyon kevés nedvességet képes felvenni, és hogy tetzés szerint formázható, formáját pedig stabilan megtartja.

A polisztirolhab hagyományos égésgátlója a hexabrom-ciklododekán (HBCD) volt, de az EU vegyipari törvénye, a REACH ezt a vegyi anyagot az SVHC minősítésű anyagok (substance of very high concern, erős aggodalomra okot adó anyagok) közé sorolta. 2015. augusztus 21-én – kétéves átmeneti időt hagyva – használatát az EU-ban betiltották. Az ún. Stockholmi Konvenció 2013-ban a HBCD-t a POP anyagok (persistent organic pollutant, nagyon hosszú idő alatt lebomló szerves szennyező anyag) listájára is felvette, és alkalmazásának tilalmát az egész világra kiterjesztette.

A HBCD helyettesítése már a 2000-es évek elején felmerült. Olyan égésgátlót szerettek volna kifejleszteni, amely nem károsítja a környezetet és az egészséget, nem dúsul fel a szervezetben, lehetőleg nem tartalmaz halogént, nem drágább, mint a HBCD, de égésgátló hatásában hasonló ahhoz, és természetesen nem változtatja meg a hab eredeti tulajdonságait. A halogénmentes, foszfor-, kén-, nitrogéntartamú csoportot vagy más égésgátló elemet tartalmazó készítményekkel nem sikerült a HBCD-hez hasonló hatást elérni.

A Dow Chemical Company (Midland, Michigan, USA) *Bluedge* márkanévű polimer égésgátlójával várhatóan elérte ezt a célt. Ennek stabilitása – hasonlóan a HBCD-hez – elviseli a szokásos extrúziós habosítás körülményeit, és az EPS szuszpenziós technológiáját is csak csekély mértékben kell módosítani, de kémiai és szerkezeti felépítése révén tűz esetén égést gátló aktív bomlástermékeket képez. EPS és XPS habokban egyaránt jó hatásfokkal használható. Költségei hasonlóak a hagyományos égésgátlókéhoz. *Kémiai felépítése szerint sztírol-butadién-sztírol blokk-kopolimer, sztírol végcsoporttal*, amely szavatolja a polisztirol mátrixszal kialakítandó stabil kötetést, ezért nem képes kivándorolni belőle. A polibutadién szakasz kettős kötése könnyen reagálnak brómmal, de az esetleges tűz hőmérsékletén felszabadulnak, és gátolják vagy lassítják az égést.

A korábban alkalmazott égésgátlók közül számos vegyületről kiderült, hogy a környezetben nagyon hosszú idő kell a lebomlásához, felhalmozódhat az élő szervezetekben vagy mérgező hatása van, emiatt csak korlátozottan alkalmazható. A polimer *Bluedge* égésgátlónak ilyen hatása nincs, mert molekulatömege (>60 000 g/mol) százszorosa a kis molekulatömegű HBCD-ének (642 g/mol). (A két égésgátló kémiai felépítését az 1. ábra mutatja.) Emiatt az élő szervezetek sejtmembránján sem tud áthatolni, mérgező hatása tehát elhanyagolható.



1. ábra A Dow cég új brómozott sztírol-butadién kopolimerjének (balra) és a hagyományos HBCD (jobbra) égésgátlónak a kémiai felépítése

A Dow új *brómozott sztírol-butadién kopolimer* égésgátlójának gyártási licencét három égésgátlót gyártó globális cég is megvásárolta: az Israeli Chemical Ltd (Tel Aviv, Izrael), az Albemarle Corp. (Charlotte, Észak-Karolina, USA) és a Great Lakes Solution (West Lafayette, Indiana, USA; ez a cég időközben a németországi Lanxess,

Köln birtokába került) és világszerte forgalmazza. A licenctulajdonosok és a polimer égésgátlót forgalmazó cégek arra törekszenek, hogy minél több habosított PS-t gyártó cég térjen át ennek az égésgátlónak a használatára. Ezt a törekvést támogatja a PS-habot gyártók németországi ipari szövetsége (PS-Schaumindustrieverbände), az extrudált habokat gyártók szakmai szervezete (Fachvereinigung Polystyrol-Extruderschäumstoff, FPX), a keményhabokat gyártók ipari szövetsége (Industrieverband Hartschaum, IVH), továbbá számos végfelhasználó, közöttük a Dow, amely XPS típusú habokat gyárt.

Japánban a HBCD betiltásakor, 2014-ben vezették be az új égésgátlót a XPS gyártásába; Európában a REACH szabályozás nyomán 2015-ben, azóta itt az XPS habokban gyakorlatilag csak ezt, és az EPS habok nagy részében is ezt a polimer adalékot használják; Kanadában 2016-ban tértek át rá. Az átállást mindenütt erős ellenőrzés mellett végezték, és ügyeltek arra, hogy a habok minőségében és a felhasználók ellátásában semmiféle zavar ne keletkezzék.

A Downál kifejlesztett polimer égésgátlót nagyon alapos egészségügyi és környezettoxikológiai vizsgálatoknak vetették alá, és az eredményeket összevetették a HBCD és az ennek helyettesítésére ajánlott két tetrabrom-bisfenol A (TBBPA) alapú égésgátló eredményeivel. Az EPA (az USA környezetvédelmi ügynöksége) matematikai modelles számításokkal kiegészített laboratóriumi eredményeit az *1. táblázat* tartalmazza. (A kockázat nagyságát jelző kurzív számok a modellek alapján becsült értékek.) A toxikológiai vizsgálatok szerint az égésgátló kopolimer toxikus kockázata csekély, és semmiféle jel nem mutatott arra, hogy rákkeltő vagy mutagén, ill. genetikai hatása volna. A nagy molekulatömegű polimer ugyanis nem tud áthatolni a sejtmembránon, ezért nem is tud feldúsulni az élő szervezetben. Nem szabad azonban arról megfeledkezni, hogy bár a polimer jellegű égésgátlók csekély mértékben mérgezőek és kiürülnek a szervezetből, de nagyon stabilak, nagyon hosszú idő alatt bomlanak fel. A legalább 50 évi használatra szánt szigetelőanyagokban azonban ez nem tekinthető hátrányos tulajdonságnak, inkább előnyt jelent, mert teljes élettartamuk alatt megtartják csökkentett éghetőségüket. *Vannak, akik szívesebben alkalmaznának halogénmentes égésgátlókat a PS-habokban is. Kielégítő hatású ilyen égésgátló azonban egyelőre nincs a piacon.*

A brómozott sztírol-butadién kopolimert tartalmazó polisztirolhab újrafeldolgozható akár az EPS, akár az XPS habgyártásban. Ha ezt nem teszik meg, nem tekinthető veszélyes hulladéknak, és ezért a szokásos hulladékáramhoz hasonlóan kezelendő.

### **Csökkentett éghetőségű poliamid molekulaszervezetbe épített égésgátlóval**

A poliamidok égésének csökkentésére többnyire vörös foszfort, halogén-, nitrogén- vagy foszfortartalmú vegyületeket, esetleg szervesetlen sókat kevernek a polimerhez. Ezeknek megvan az a hátránya, hogy legtöbbször elég nagy mennyiséget kell felhasználni a megfelelő hatásfok elérésére, ettől a műanyag merevvé válik, megváltozik a színe, romlanak a mechanikai tulajdonságai, az adalék pedig néha kivándorol a termék felületére. Poliamidból szálát is készítenek, amelynek végképpen nem szabad me-revnek lennie, de az extrudált és fröccsöntött poliamidtermékek között is vannak olyanok, amelyek éghetőségét mérsékelni kell.

1. táblázat

## A HBDC és a kiváltására ajánlott égésgátlók egészségügyi és környezeti kockázata

Égés- gátló	Humántaxikológiai hatás kockázata										Vizes közeg			Környezet	
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	
I.	2	3	2	3	4	3	3	2	1	1	5	5	4	5	
II.	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	5	2	
III.	2	3	3	3	3	2	3	2	2	2	2	2	4	4	
IV.	2	3	3	3	3	2	3	2	2	2	2	2	5	4	

## Az égésátlló típusa

- I. hexabrom-ciklododekán, HBDC  
 II. bromozott sztirol-butadién kopolimer  
 III. TBBPA-bisz(2,3-dibrom-propil)éterderivátum  
 IV. TBBPA bisz(2,3-dibrom-propil)éter

## A kockázat jellege

- A: akut  
 B : rákkeltő  
 C: mutagén, genetikai  
 D: szaporodás, fajfenntartás  
 E: fejlődési rendellenesség  
 F: idegrendszeri elváltozás  
 G: ismételt dózis  
 H: bőrirritáció  
 I: szemirritáció  
 J: bőrirritáció  
 K: akut  
 L: krónikus

## A kockázat mértéke

- 1 nagyon csekély  
 2 csekély  
 3 közepes  
 4 erős  
 5 nagyon erős

M: nehezen lebomló, perzisztens

N: bioakkumuláció, élő szervezetben feloldul

A korszerű égésgátlásban szívesen használnak kis molekulatömegű adalékok helyett oligomereket vagy polimereket, mert ezek kevésbé befolyásolják a mátrixanyag tulajdonságait, emellett kevésbé mosódnak ki és kevésbé migrálnak. Jó eredményeket értek el monofoszfín- vagy foszforsavak származékaival, különösen akkor, ha ezek kovalens kötással beépülnek a poliamid molekulaszervezetébe. Az ilyen kombinációk éghetősége már nagyon kevés, <1% foszfortartalommal is jelentősen csökken.

Egy németországi textil- és szálkutató intézetben ((DITF, Deutsches Institut für Textil- und Faserforschung, Denkendorf) poliamid 6 szintézisekor közvetlenül a reakcióelegybe keverték foszfortartalmú lánchosszat szabályozó vegyületeket. Az így kapott poliamidokból a Stuttgarter Egyetem műanyag-technikai intézetével (IKT, Institut für Kunststofftechnik) együttműködve ugyancsak a lánchosszúság beállításával különböző feldolgozási eljárásokhoz alkalmas viszkozitású alapanyagokat kaptak. A szálhúzáshoz ugyanis kis viszkozitású (kis molekulatömegű) polimerre van szükség, a többihez egyre nagyobb viszkozitású (és molekulatömegű) polimerre a következő sorrendben: fröccsöntés – extrudálás – hőformázás/fóliafűvés.

A reaktív eljárásban rövidebb vagy hosszabb láncú molekulákat adagoltak a reakcióelegybe, amelyek kovalens kötésekkel épültek össze. Ezzel az eljárással szabályozták a poliamid molekulatömegét és fajlagos tulajdonságait.

Az eljárásban a DITF-nél szintetizált és égésgátlót tartalmazó poliamidhoz kétcsigás extruderben az L. Brüggermann GmbH & Co. KG (Heilbronn) *Bruggolon M1253* jelzésű lánchosszabbító (más megnevezés szerint kapcsoló) anyagából 1%-ot adagoltak közvetlenül a behúzó zónába. Ez lineáris molekulákat tartalmazó lánchosszabbító, amely megakadályozza, hogy a polimermolekulák között keresztkötések létesüljenek. A kétcsigás extruder az olaszországi OMC Srl (Cassina de Pecchi) *EBVP25* márkájú gépe volt, amelynek felső hengerfala felnyitható, és a reakció lefolyása a csiga teljes hossza mentén közvetlenül megfigyelhető, ill. a polimerből a csiga mentén kijelölt helyeken a viszkozitásméréshez minta vehető. A csiga fordulatszáma 100 ford/min, kihozatala 5 kg/h volt.

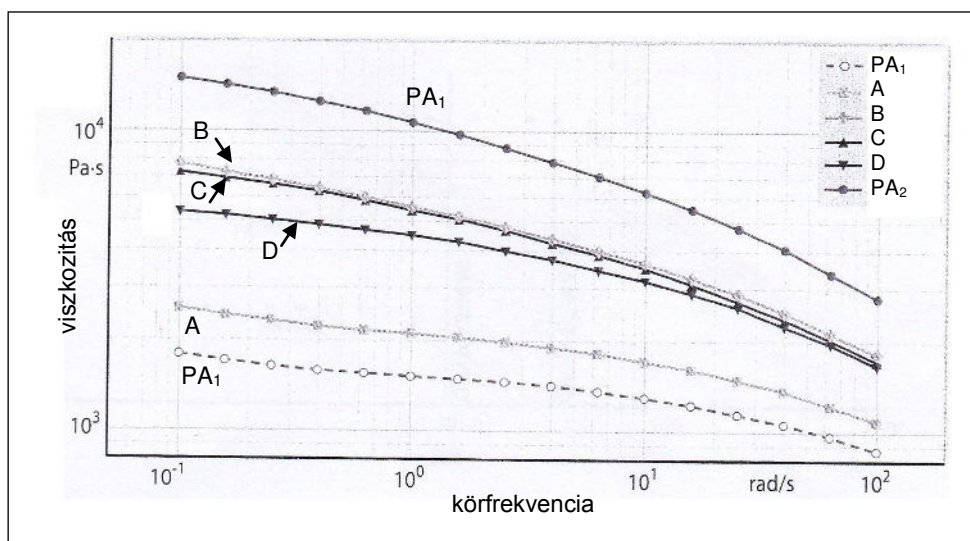
A viszkozitást a Rheometric Scientific GmbH (München) kéttárcsás *SR200* típusú reométerén mérték. A tárcsák átmérője 250 mm, a közöttük lévő távolság 1 mm volt.

A polimer viszkozitását az extrudálás előtt és után, emellett a csiga keverőszakaszán kijelölt négy ponton vett mintán mérték (2. ábra). Látható, hogy az A pontnál a viszkozitás még alig növekedett, mert itt a granulátum még nem is ömlött meg tökéletesen. A B és C pontnál a viszkozitás nagyon hasonló volt, D pontnál kis csökkenés is bekövetkezett. A folyamat végére azonban az eredeti érték mintegy tízszeresére nőtt.

Megfigyelték azt is, hogy a molekulába beépített égésgátlót tartalmazó poliamidok viszkozitása kisebb volt, mint az égésgátló nélküli poliamidoké. Ennek oka az, hogy az égésgátló bizonyos mértékben gátolta a polimerláncok hosszúságának növekedését. Reaktív extrúzióval azonban elérhető az a molekulatömeg (és viszkozitás), amely a szokásos PA6 feldolgozásához szükséges.

A polimerek éghetőségét az *UL94* szabvány szerint mérték. A szabvány szerinti vízszintes pálca az első gyújtás és a második gyújtás után is a megengedett 10 s-nál

jóval rövidebb idő alatt kialudt, de ugyanúgy hullottak róla égő cseppek, mint az égés-gátlót nem tartalmazó poliamid gyújtásakor. Ezt a kutatók egy második lánchosszabbító adagolásával próbálják megszüntetni.



2. ábra A poliamid viszkozitásnövekedése a mintavétel helyének függvényében. (PA<sub>1</sub>, PA<sub>2</sub> a poliamid viszkozitása a reaktív extrudálás előtt és annak befejezése után; A, B, C, D a viszkozitás a keverőszakaszban, az ömledék folyásirányában haladva)

Összeállította: Pál Károlyné

Beutlich, I.; Lukas, Ch.: Flammenschutz mit molekularem Anker = Kunststoffe, 107. k. 12. sz. 2017. p. 76–79.

Benz, J.; Mourgas, G. stb.: Nach dem Vorbild der Faser = Kunststoffe, 108. k. 7. sz. 2018. p. 80–82.