1.1 Szigorodó éghetőségi előírások – új csökkentett éghetőségű műanyagok

Tárgyszavak: éghetőség; előírások; égésgátlók; korlátozás; követelmények; csökkentett éghetőségű műanyagok.

A Frost & Sullivan cég tanulmányt jelentetett meg a műanyagok éghetőségéről és az égésgátlókról. Ebben jelzi, hogy az éghetőségre vonatkozó előírások szigorodása várható. Ez jó hír az égésgátlót gyártó cégek számára, mert termékeik forgalma meg fog nőni. 2000-ben 509,5 M USD volt a világon felhasznált égésgátlók forgalma, de 2007-re 671,7 M USD forgalomra számítanak.

Az égésgátlók 80%-át a műanyagipar használja fel. Fő típusaik:

- klórozott szerves vegyületek,
- brómozott szerves vegyületek,
- nitrogéntartalmú szerves vegyületek, elsősorban melaminbázisú készítmények,
- foszfortartalmú szerves vagy szervetlen vegyületek, amelyben néha klór is van,
- szervetlen fém-hidroxidok, mindenekelőtt alumínium-hidroxid és magnézium-hidroxid.

A legolcsóbb és legjobb hatásfokú égésgátlók a szerves brómvegyületek, amelyek kiiktatását ugyanakkor sokan szorgalmazzák, mert feltételezik, hogy az ilyen égésgátlót tartalmazó műanyagok hulladékának elégetésekor dioxinok képződnek. Ezt eddig egyértelműen nem bizonyították, de ennek az ellenkezőjét sem. A brómozott difenil-éterek közül a penta- és oktadifenil-éterről azt is feltételezik, hogy beépülhet a táplálékláncba.

Becslések szerint a villamosipari és elektronikai eszközök alapanyagába bekevert égésgátlók 12%-a brómvegyület. Az elhasználódott elektromos eszközökből keletkező hulladék mennyisége az EU adatai szerint háromszor olyan gyorsan növekszik, mint a háztartási hulladék. Az EU azt tervezi, hogy 2004-től kezdődően előírja a brómtartalmú hulladék elkülönítését és külön kezelését a többi „elektromos” hulladéktól, és 2003 júliusa után tilos lesz a pentabróm-difenil-éter alkalmazása égésgátlóként. 2001-ben az Európai Parlament megpróbálkozott a tilalom kiterjesztésével az oktabróm- és dekabróm-difenil-éterre, ezt a javaslatot azonban leszavazták, mert – különösen az utóbbinak –

jelenleg nincs megfelelő helyettesítője, és alkalmazásának megtiltása nehéz helyzetbe hozná az ipart.

Miközben az égésgátlókat korlátozni kívánják, a műanyagtermékek éghetőségének további csökkentését várják el. A Nemzetközi Elekrotechnikai Bizottság (International Electrotechnical Commission, IEC) pl. a tv-készülékekre vonatkozó szabványában nem számol külső gyujtóforrással. Ezért az európai tv-gyártók készülékeik házát „közönséges" polisztirolból fröccsöntik, amelynek éghetőségi fokozata UL 94 szabvány szerint HB. (Az alapanyagból készített vízszintes pálca meggyújtás után mérsékelt sebességgel végigég.) Az USA és számos ázsiai tv-gyár ezzel szemben V-0 éghetőségi fokozatú házakkal szállítja berendezéseit. (V-0: a függőleges pálca gyújtás után kialszik, égés közben nem csepeg.) A Sony cég, Európa második legnagyobb tv-szállítója, versenyképessége megőrzése érdekében 2001-től készülékei hátoldalát a GE Plastics cég V-0 éghetőségi fokozatú polisztirol/poli(fenilén-oxid) kopolimerjéből, Noryl-ból, elülső részét egy V-2 éghetőségi fokozatú (a függőleges pálca gyújtás után kialszik, de égés közben csepeghet) polimerből gyártja. A Noryl kg-onként 1 euróval drágább a PS-nél. A 4 kg tömegű háznál a különbség elviselhető. A Panasonic hamarosan az egész házat V-0 éghetőségi fokozatú műanyagból fogja fröccsönteni. Az IEC ugyancsak lépni kíván: szabványában kötelezően elő fogja írni a V-2 fokozatot.

Az égés elleni fokozott védelem és a halogéntartalmú adalékok mellőzése közötti ellentmondás csak akkor oldható fel, ha a műanyaggyártók részére megfelelő hatásfokú halogénmentes égésgátlók állnak rendelkezésre. Ilyenek kifejlesztésére igen nagy energiákat fordítanak. Erre mutatunk be mind hőre lágyuló, mind hőre keményedő műanyagokra vonatkozó példákat.

Csökkentett éghetőségű, halogénmentes hőre lágyuló műanyagok

Annak eldöntése, hogy melyik műanyag tekinthető halogénmentesnek, nem is olyan egyszerű, mert erre többféle definíció és irányelv létezik. Néha csak azt fejezik ki ezzel a minősítéssel, hogy a polimer nem tartalmaz halogéntartalmú égésgátlót. (Találkoztam már „halogénmentes PVC"-vel... A tömörítő megjegyzése.) Általában hiányzik a minősítéshez szükséges alsó koncentrációhatár megadása. Viszonylag széles körben fogadják el a VDE 0472 szabvány 815. része szerinti minősítést.

A GE Plastics cég viszonylag nagy választékban kínál a VDE 0472/815 szabvány szerinti halogénmentes csökkentett éghetőségű műanyagokat.

Amorf polimerekből könnyebb az ilyen változatokat elkészíteni. Hőre lágyuló műszaki műanyagkeverékekhez (PC+ABS, PS+PPE) bőséges választékban és méltányos áron kínálnak kielégítő hatásfokú halogénmentes égésgátlókat. Még a hőálló poli(éter-imid) éghetőségének csökkentése is megoldható általuk. A polimerek tulajdonságai kiegyensúlyozottak, kielégítik a villa

mosipar és az elekronikai ipar követelményeit, beleértve az éghetőséget is, és áruk is versenyképes. A GE Plastics választékát az *1. táblázat* tartalmazza.

1. táblázat

A GE Plastics cég kínálata halogénmentes csökkentett éghetőségű amorf és részlegesen kristályos műanyagokból

Amorf polimerek		**Részlegesen kristályos polimerek**	
Típus	**Márkanév**	**Típus**	**Márkanév**
PC+ABS	Cycoloy C228900, Cycoloy C3650 (extrudálható)	PA6, PA66	Gelon AFR200Y, BFR200Y, AFR450X1, AFR470X1
PC	Lexan (szinte valamennyi)	PA6, PA66	GelonBFR552Y3 (GF/MF)*
PS+PPE	Noryl (valamennyi)	PA66+PPO	Noryl GTX 4110
PEI	Ultem (valamennyi)	PET+PBT	Valox V9760NH

Valamennyi típus éghetőségi fokozata V-0, kivéve a *-gal jelöltet, amely V-2, de kielégíti a 960 °C-os izzóhuzalos próba követelményeit

Az újabb fejlesztés eredménye egy (PC+ABS), amelyből kábelcsatornákat extrudálnak, és amely a VDE 0472/815 mellett kielégíti két „öko”minősítő rendszer (TCO, Kék Angyal) követelményeit is. Ugyancsak új halogénmentes termék a 10% üvegszálat tartalmazó Lexan RL7535, amely 2,5 mm-es vastagságban eléri a V-0 éghetőségi fokozatot.

Nehezebb feladat a részlegesen kristályos polimerekből halogénmentes csökkentett éghetőségű műanyagokat készíteni. A GE Plastics ezekbe pl. vörös foszfort és melamin-cianurátot kever. A vörös foszforral gazdaságosan lehet jó műszaki tulajdonságú anyagot készíteni, de a foszfor erőteljes színe miatt csak sötét színű műanyagokhoz használható. A melamin-cianurát is jó hatásfokú égésgátló, de csekély hőállósága miatt nem viseli el az üvegszálas PA66 feldolgozási hőmérsékletét. Ezért csak PA6-ban és erősítetlen PA66-ban alkalmazható.

A Valox V9760NH-val a GE Plasticsnak a világon elsőként sikerült a piacon halogénmentes csökkentett éghetőségű PET-tel megjelennie. A 30% üvegszálat tartalmazó polimerben nincs sem halogén, sem vörös foszfor, és kielégíti mind a VDE 0472/815, mind pedig a TCO és a Kék Angyal követelményeit. Tulajdonságait a *2. táblázat* tartalmazza.

Az 1. táblázatban felsorolt részlegesen kristályos polimereket kiegészíti egy újabb termék, egy hő- és vegyszerálló (PA66+PPE) keverék, amelyben szabadalommal védett különleges égésgátló van, és nem tartalmaz sem vörös foszfort, sem melamint, sem magnézium-hidroxidot. Az égésgátló csekély mennyisége miatt a polimer rendkívül rugalmas. Tulajdonságai ugyancsak a 2. táblázatban láthatók. Jelenleg sötétzöld és fekete színű erősítetlen és 10%

üvegszállal erősített változata kapható. A 10% üvegszálat tartalmazó változat éghetőségi fokozata 1 mm-es vastagságban V-1, 2 mm vastagságban V-0.

2. táblázat

A Valox V9760NH és a Noryl GTX 4110 tulajdonságai

Tulajdonság	**Egység**	**PET-GF30 (Valox V9760NH)**	**PA66+PPE-GF10 (Noryl GTX 4110)**
Sűrűség	g/cm^3	1,6	1,2
Nedvességfelvétel telítésig, 23 °C 50% rel. nedv.	%	0,03...0,08	0,7...1,1
Húzómodulus	MPa	8500	4300
Szakítószilárdság	MPa	95	80
Szakadási nyúlás	%	>2	6,0
Hajlítómodulus	MPa	7500	4000
Izod ütésállóság hornyolatlan próbatesten	kJ/m^2	40 (23 °C)	45...30 (23 °C...-30 °C)
Éghetőségi fokozat (UL94)	–	V-0 (1,6 mm)	V-1...V-0 (1,0...2,0 mm)
Izzóhuzalos próba, 960 °C		1, 2, 3 mm megfelel	1, 2, 3 mm megfelel
Kúszóáram-szilárdság	V	300	350
Golyóbenyomásos keménység, 125 °C	–	megfelel	megfelel
Hőalaktartóság (0,45 MPa)	°C	225	190

A Siemens Automation & Drives cég kisfeszültségű villamos elosztópaneleket gyárt, amelyekhez eddig egy 25% üvegszálat és halogénes égésgátlót tartalmazó PA66-ot használt. Ezt az anyagot kívánta halogénmentes és vörös foszfort sem tartalmazó változatra cserélni. A németországi Vamp Tech cég Vampamid 6.6 3028.V1.LSFT márkanevű poliamidját ajánlotta erre a célra. Ez a műanyag 30% üvegszálat tartalmaz, éghetőségi fokozata V-1, jó mechanikai és hőállósági tulajdonságai vannak. Ezt az anyagot több feldolgozó használja, és tapasztalataik szerint ez merevebb más poliamidoknál, ütésállósága viszont nem kisebb azokénál. V-0 éghetőségi fokozatú változata is kapható.

Égésgátló térhálósító epoxigyantához

Az üveg-, szén- vagy aramidszállal erősített epoxigyanták ma már általánosan használt szerkezeti anyagok a légi és földi járművekben és számos más területen. Ezek csekély éghetősége és égésgázaik nem mérgező hatása szó szerint életbe vágóan fontos. A különböző iparágak egymástól erősen el

térő vizsgálati módszereinek és követelményeinek ugyanakkor nem könnyű eleget tenni.

3. táblázat

Epoxigyanták éghetőségének csökkentéséhez használt reaktív és nem reaktív égésgátlók

Reaktív égésgátlók	tetrabróm-biszfenol-A (TBBA)
	reaktív szerves foszforvegyületek
	reaktív halogénvegyületek
	melaminszármazékok
Nem reaktív égésgátlók	klórozott és brómozott szerves vegyületek
	alumínium-hidroxid
	magnézium-hidroxid
	ammónium-polifoszfát (APP)
	mikrokapszulázott vörös foszfor
	cink-borát

Az epoxigyanták éghetőségének csökkentésére hagyományosan reaktív és nem reaktív (additív) égésgátlókat alkalmaznak *(3. táblázat).* Ezek különböző tulajdonságokra gyakorolt hatását a *4. táblázat* érzékelteti. A töltőanyag jellegű nem reaktív égésgátlókból (fém-hidroxidokból) a jó hatásfok érdekében nagy mennyiséget kell bekeverni, ami rontja a gyanta mechanikai tulajdonságait. Emiatt inkább a reaktív égésgátlókat részesítik előnyben. A szénszállal erősített laminátumokban vagy a szerkezeti ragasztókban elsősorban tetrabróm-biszfenol-A-t (TBBA) használnak, amely beépül a gyantamolekulába. 10–15% Br és 2–3% antimon-trioxid a gyantában kielégítő éghetőségi tulajdonságokat ad. Az ilyen égésgátlót tartalmazó gyanta égésekor azonban dioxinok képződését feltételezik, emiatt hulladékuk elégetésekor az égési termékeket ki kell szűrni a füstgázokból. A halogéntartalmú égésgátlók másik komoly hátránya, hogy égésgázaik savasak, ezért korrodáló hatásuk van.

A foszforvegyületek csak akkor hatásosak az epoxigyantákban, ha reaktív formában beépítik őket a gyantába. Struktol Polydis PD3710 márkanevű égésgátlóval bevitt 2-4% foszfor kielégítő éghetőségi tulajdonságokat ad. Más szerves foszforvegyületeket alkalmazva 3–5% foszforral lehet hasonló eredményt elérni.

Az említett égésgátlókat mindíg a térhálósítatlan gyantába vitték be. Újabban azzal próbálkoznak, hogy az égésgátlót a térhálósítóval vigyék be a rendszerbe. Ciklusos szerves foszforvegyületekre alapozva fejlesztették ki az ún KOM (kombinációs) térhálósítókat, amelyek molekulájában egymást követő szakaszok felelnek a térhálósodásért, az égésgátlásért, a rugalmasság növe

léséért. A szakaszok a gyanta kívánt tulajdonságainak megfelelően, modulszerűen építhetők fel.

4. táblázat

Az epoxigyantákban alkalmazott különböző égésgátlók előnyei és hátrányai

Égésgátló	Hatásfok	Mérgező hatás	Környezeti hatás	Mechanikai tulajdonságok	Kezelhetőség
TBBA	+	---	---	++	+
TBBA + Sb_2O_3	++	---	---	+	+
Halogénezett vegyületek	+	---	---	+	-
$Al(OH)_3$	--	++	++	---	-
$Mg(OH)_2$	--	++	++	---	-
APP	+	++	++	---	-
Szerves foszforvegyületek	++	++	++	++	-
Foszfortartalmú epoxigyanták	+	++	++	++	++

- rossz, -- nagyon rossz, --- rendkívül rossz, + jó, ++ nagyon jó.

A Schill+Seilacher GmbH a bayreuth-i egyetemmel közösen KOM-térhálósítóval egykomponensű epoxigyanta-rendszert hozott létre. Ennek térhálósodása 141 °C-on indul meg (a repülőgépgyártásban használt, aminnal térhálósított gyanták 180 °C-os térhálósodási hőmérsékletével szemben). Tulajdonságait más epoxigyanta-rendszerekével összehasonlítva a *5. táblázat* tartalmazza. Az új gyanta foszfortartalma néhány éghetőségi szabvány előírásainak kielégítéséhez nem elegendő. Az UL94V-0 éghetőségi fokozat pl. csak további reaktív égésgátló, pl. a már említett PD3710 hozzáadásával érhető el. Ehhez a gyantának <3% foszfort kell tartalmaznia. Az új gyantából készített laminátum az ASTM E 1345 szabványban előírt ún. kónuszos kaloriméterben vizsgálva nem elégítette ki a légi járművekre felállított éghetőségi követelményeket.

A Bajor Hulladékkutató Intézetben (Bayrisches Institut für Abfallforschung, BIfA) azt vizsgálták, hogy veszélyes-e a foszfortartalmú epoxigyantából készített áramköri lapok hulladékának elégetése. A Stuktol Polydis PD3710 égésgátlóval készített lapok foszfortartalma foszfor-oxid formájában a szilárd maradékban jelenik meg. Az ilyen lapok elégetését a környezetre veszélytelenebbnek ítélték, mint a halogéntartalmú lapokét. A KOM-térhálósítóval készített lapok vizsgálata folyamatban van.

5. táblázat

Különböző epoxigyanta-rendszerek jellemzői

Jellemző	Egység	A	B	C	D
Epoxigyanta	tömegrész	95	100	100	1-komponensű kereskedelmi termék***
Térhálósító KOM-térhálósító DDS DICY	 tömegrész tömegrész	 5 	 stöchiometrikus 	 4	
Térhálósítási paraméterek		2 h, 120 °C	2 h, 180 °C	0,5 h, 180 °C	2 h, 180 °C
Reakcióhő, ΔH (DSC)*	J/g	–660	–614	–617	–442
Térhálósodás kezdete*, T_{cure}	°C	141	193	145	212
Üvegesedési hőmérséklet**, T_g	°C	132	205	134	224
Üvegesedési hőmérséklet 2 h 180 °C-os hőkezelés után, T_g**	°C	200			
Húzómodulus	MPa	3326	3410	4590	3185

* Differenciál pásztázó kaloriméterben (DSC) mérve.
** Differenciál mechanikai-termikus analízis (DMTA) alapján meghatározva.
*** A Hexcel cég repülőgépgyártásban használt gyantája.

(Pál Károlyné)

Flame retardants. = Macplas International, 2001. 4. sz. dec. p. 20–21.

Mapleston, P.: New regulations put heat on European flame retardants industry. = Modern Plastics International, 32. k. 4. sz. 2002. p. 50.

de Bie, F.: Die Gretchenfrage beim Brandschutz. = Kunststoffe, 92. k. 2. sz. 2002. p. 70–73.

Halogen free. = Macplas International, 2001. 4. sz. dec. p. 70.

Lengsfeld, H.; Altstädt, V. stb.: Flammgeschützt härten. = Kunststoffe, 91. k. 11. sz. 2001. p. 94–97.

EGYÉB IRODALOM

Warmington, A.: Performance ratios. (Nagy teljesítményű műszaki műanyagok.) = European Plastics News, 31. k. 2. sz. 2002. p. 35.

On your bike. (Egy olaszországi kerékpár-gyártó fémalkatrészeket nagy teljesítményű poliamid-alkatrészekkel helyettesít.) = European Plastics News, 31. k. 2. sz. 2002. p. 36.