

## 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, mindeneke előtt 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 penta-bróm-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 Elektrotechnikai Bizottság (International Electrotechnical Commission, IEC) pl. a tv-készülékekre vonatkozó szabványában nem számol külső gyújtóforrással. Ezért az európai tv-gyártók készülékeik házat „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 elektronikai 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	Cycloy C228900, Cycloy 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% üvegszálát 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 üvegszálak 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% üvegszálát 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 <sup>3</sup>	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 <sup>2</sup>	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 kiefeszültségű 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 márkanévű 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 aramidsszállal 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

Epoxygyanták éghetőségének csökkentéséhez használt  
reaktív és nem reaktív égésgátlók

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

Az epoxygyanták 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-biszfénol-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 epoxygyantákban, ha reaktív formában beépítik őket a gyantába. Struktol Polydis PD3710 márkanévű égésgátlóval bevitt 2-4% foszfor kielégítő éghetőségi tulajdonságokat ad. Más szerves foszforvegyületeket alkalmazva 3–5% foszforral lehet hasonló eredményt elérni.

Az említett égésgátlókat mindig 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	++	---	---	+	+
Halogénezett vegyületek	+	---	---	+	-
Al(OH) <sub>3</sub>	--	++	++	---	-
Mg(OH) <sub>2</sub>	--	++	++	---	-
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 Hulladékutató 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.

## Különböző epoxigyanta-rendszerek jellemzői

Jellemző	Egység	A	B	C	D
Epoxigyanta	tömegrész	95	100	100	1-komponensű kereskedelmi termék***
Térhálósító KOM-térhálósító DDS	tömegrész	5	stöchiometrikus	4	
DICY	tömegrész				
Térhálósítási paraméterek		2 h, 120 °C	2 h, 180 °C	0,5 h, 180 °C	2 h, 180 °C
Reakcióhő, $\Delta H$ (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.