

2.1 | Műanyagok égésgátlása az új évezred 2.3 | első évtizedében 2.4 | 5.2 |

Tárgyszavak: EU; vizsgálati szabványok; követelmények; harmonizálás; égésgátlópiac; gyártáskoncentráció; új égésgátlók; új csökkentett éghetőségű műanyagok; kilátások.

Az éghetőségi szabványok harmonizálása az EU-ban

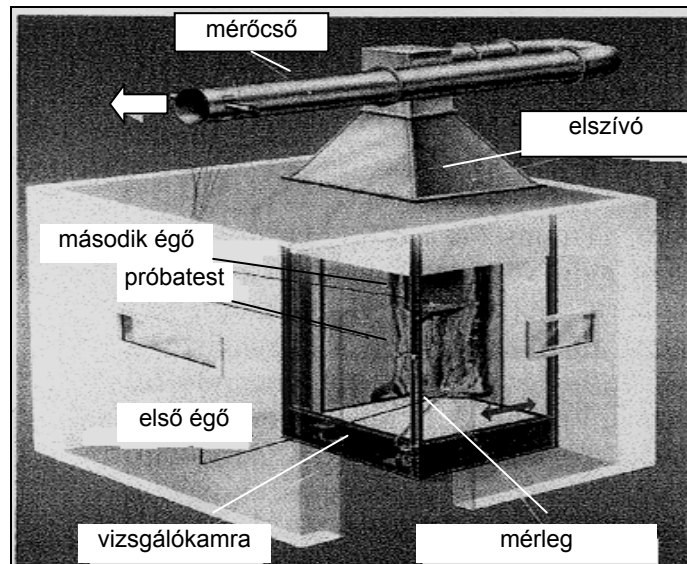
Más adalékokat azért kevernek a műanyagokba, hogy azok alapvető fizikai, kémiai vagy villamos tulajdonságait módosítsák. Az égésgátlók bekeverésének célja közvetve ugyancsak egy eléggé megfoghatatlan tulajdonság, az „éghetőség” csökkentése, elsődleges célja azonban valamelyik iparági (építőipari, közlekedési, villamos-, bútor-, textilipari stb.) szabvány követelményeinek kielégítése. Ezek a szabványok mind vizsgálati eljárásaikat, mind pedig követelményeiket tekintve rendkívül eltérőek, mégpedig nemcsak az iparágak között vannak nagy különbségek, hanem az azonos iparágak között is a különböző országokban.

Az Európai Unió egyik rendkívül fontos feladata, hogy a következő 5 évben harmonizálja az építőipari és a vasúti járművekre vonatkozó éghetőségi szabványokat. Az építőipari éghetőségi előírásokat az egyes országokban több évtizeddel ezelőtt alakították ki, és a vizsgálati módszerek elvükben, követelményeikben, osztályozási rendszerükben annyira különböznek, hogy közöttük semmiféle korreláció nem fedezhető fel. Emellett a nemzeti előírások mélyen beágyazódtak az adott ország műszaki szakembereinek gondolkodásába, a létesítmények az adott ország szabályainak megfelelően épültek fel, és az alkalmazott anyagokra és szerkezetekre vonatkozóan ebben a rendszerben mindenütt nagyon sok mérési adat áll rendelkezésre. Az átállás tehát különösen nehéz lesz, és rendkívül nagy munka- és költségráfordítással fog járni. Az új és közös építőipari vizsgálati eljárás valószínűleg az ún. „single burning item test” lesz (1. ábra). Csak valamivel lesz könnyebb az átállás a vasúti járművekre vonatkozó szabványok egységesítésében.

A gépkocsigyártásban szerencsésebb a helyzet, mert itt a nemzetközi gyakorlatban egységesen az MVSS 302 szabványt alkalmazzák. Ennek követelményei azonban már túlságosan enyhék, és a korszerű gépkocsik tömör

felépítése, a 42 V-os villamos rendszer, az elektronikusan nyíló ajtók mellett nagyobb biztonságot szavatoló szigorításra érettek.

A villamos és az elektronikai iparban számos nemzeti szabvány mellett általánosan alkalmazzák az UL 94 szabvány szerinti besorolást (HB, V0, V1, V2). Ebben az iparágban használják fel az összes égésgátló 40%-át, mindegyelőtt a szórakoztató elektronikus eszközökhöz, az irodatechnikai eszközökhöz, a háztartási gépekhez és a kábelgyártáshoz. Itt is szigorításra kell számítani, mindenekeelőtt az európai tv-gyártásban.



1. ábra A „single burning item test” vizsgálóberendezése

Az égésgátlók piaca

Az égésgátlók piacát nem csak az éghetőségi előírások, hanem a felhasznált műanyagok minősége és mennyisége, ezenkívül a környezetvédelmi szempontok is erősen befolyásolják. A szórakoztató elektronikából és az irodaberendezésekből Európában pl. szinte teljesen kiszorították a halogéntartalmú égésgátlókat, amelyeket főképpen foszfortartalmúakkal helyettesítenek. A kábeliparban is egyre inkább halogénmentes égésgátlót tartalmazó poliolefinet alkalmaznak PVC helyett. A brómtartalmú égésgátlók ár/teljesítmény aránya miatt azonban ezek a rendszerek egyelőre számos műanyagban pótolhatatlanok.

Európában 2000-ben kb. 380 E t égésgátlót használtak fel 275 M euró értékben. Ebből 160 E t (42%) az alumínium-hidroxid, 75 E t (20%) a foszfortartalmú rendszer, 70 E t (18,5%) a brómtartalmú vegyület. Minden más égésgátló felhasználása 10% alatt maradt. A következő 5 évben Európában az égés-

gátlók felhasználásának évi 4%-os növekedését jósolják. Az USA felhasználását az 1. táblázat mutatja.

1. táblázat

Égészátló-felhasználás az USA-ban 2000-ben és várhatóan 2005-ben

Égészátló típusa	2000, E t	2005, E t	Éves növekedés, %
Alumínium-hidroxid	156	177	2,5
Brómvegyület	120	147	4,2
Foszforvegyület	70	86	4,3
Antimon-trioxid	33	43	5,4
Klórvegyület	27	29	1,6
Bórvegyület	23	27	3,7
Más vegyület	26	34	5,3
Összesen	455	543	3,7

Gyártáskoncentráció

Akárcsak a többi iparágban, az égészátlók gyártásában is folynak a vállalati egyesülések, a kisebb gyártók megszűnése figyelhető meg. Az Albemarle Corporation (Baton Rouge, USA) megvásárolta a Pyro-Chek cég brómozott polisztirolt előállító chicagói gyárát és a Ferro Corporation franciaországi üzemét. Ezenkívül együttműködési szerződést kötött a Borax céggel (Valencia, USA), a cink-borát legnagyobb előállítójával égészátló rendszerek közös kifejlesztésére és forgalmazására. Az Albemarle megszerezte a kanadai Alcan cég leányvállalatát, az Alusuisse Martinswerk GmbH-t is, és ezáltal egyúttal a vezető szerepet is a világ alumínium- és magnézium-hidroxid-gyártásában.

2002 májusában a Ciba Specialty Chemicals (Basel, Svájc) kültéri alkalmazásra szánt poliolefinokhoz ajánlott Flamstab technológiája mellé megvásárolta a DSM cég Melapur égészátlóinak gyártását. Az utóbbiakat elsősorban poliamidokban alkalmazzák.

Új égészátlók

Az égészátlók piacán nincsenek alapvetően új termékek, de az eddigi típusok jó néhány javított változatát fejlesztették ki. Ilyenek elsősorban az új halogéntartalmú készítmények. Erőteljes kutatásokat végeznek a jobb hatásfokú és gazdaságosabb halogénmentes égészátlók előállítására, de ezek valószínűleg még hosszú ideig nem lesznek valódi versenytársai a halogénes égészátlóknak.

A Dead Sea Bromine Group (Beer Sheva, Izrael) és kereskedelmi szervezete, az Eurobrom B. V. (Rijswijk, Hollandia) több új brómtartalmú és halo-

génmentes égésgátlót hozott forgalomba. Ilyen a FR 803P jelű brómozott polisztirol, amelyet elsősorban PBT-hez, továbbá PA 6-hoz és PA 66-hoz ajánlanak. Ezzel az égésgátlóval a PBT-nek nagy a kúszóáram-szilárdsága (CTI-értéke), a poliamidokban pedig nem tapasztalható migráció, és jó a polimerek hőállósága. Mindkét polimertípusban elérhető az UL 94 szabvány szerinti V0 éghetőségi fokozat. A cég a düsseldorfi műanyag-kiállításon, a K2001-en állította ki új Safron márkanévű égésgátlóit. Közülük a Safron 5261, 5371 és 5721 jelzésűt PP-hez, a Safron 5261-et ütésálló és habosítható PS-hez, a Safron 5251-5254 és 5241-et PA-hoz ajánlja. Jellemző rájuk a csekély korróziós hatás, a jó folyóképesség, a fény- és UI-állóság. A termékek pormentesek, és nem tartalmaznak antimon-trioxidot. A cég V0 éghetőségi fokozatú üvegszálas poliamidhoz FR-6120 jelzéssel melamin-cianurátot is kínál. Fejlesztés alatt áll egy szilárd aromás oligofoszfát, amelyet PFR-221 néven V0 éghetőségi fokozatú (PC+ABS) keverékek előállításához hamarosan forgalmazni kezdenek. Az Eurobrom B.V. európai kínálatába felvette a Daihachi cég CR-733S jelű rezorcin-difoszfátját és CR-741 jelű aromás polifoszfátját is.

A Great Lakes Chemical Corporation (West Lafayette, USA) Firemaster 2100 elnevezéssel bisz-(pentabrom-fenil)-etánt hozott forgalomba, amelyet a környezetre károsnak ítélt dekabrom-difenil-éter helyettesítésére ajánl. Ezáltal versenytársává vált az Albemarle cégnek, amely ezt a vegyületet évek óta gyártja Saytex 8010 márkanéven. A versenytárs megjelenése máris erősen csökkentette ennek az égésgátlónak az árát. A Great Lakes másik új terméke a Fireblock 500, amely 75% brómvegyületből (PE68) és 25% antimon-trioxidból álló, pormentes, könnyen feldolgozható keverék PP éghetőségének csökkentésére.

A Clariant GmbH (Sulzbach, Németország) Exolit OP 1310 nevű szerves foszfinátvegyületjével 1,6 mm-es vastagságban V0 éghetőségi fokozatú üvegszálas poliamidot lehet készíteni, amelynek CTI értéke eléri a 450 V-ot. Ez az égésgátló helyettesítheti az erre a célra alkalmazott brómtartalmú vagy a cikloalifás klórtartalmú vegyületeket.

Az Adeka Palmarole cég (St. Louis La Chaussée, Franciaország) oligomer foszfátjainak márkaneve ADK STAB PFR, amelyek közül a FP-500 szilárd termék, a FP-700 hosszú szénláncú, biszfenol-A-difoszfát-alapú készítmény (PC+ABS) és (PS-HI+PPE) keverékekhez. Fejlesztései között szerepel egy halogénmentes, foszfort és nitrogént tartalmazó égésgátló, amelynek jelzése T-946, és amellyel a PP homo- és kopolimerek éghetőségi fokozata elérheti a V0-t.

A Süd-Chemie AG (Moosburg, Németország) rétegszilikáton (montmorillonit) alapuló nanokompozitot kínál, amelynek rétegei hosszú láncú karbon-savakkal vagy ezek származékaival fellazíthatók. A Nanofil 15 nevű termék alumínium-hidroxiddal együtt az eddigieknél kevésbé éghető, halogénmentes PE-LD/EVAc kábelek gyártására alkalmas. Az égésgátlás mechanizmusának

lényege, hogy a kábelmasszában stabil elszenesedett réteg képződik, amely nemcsak az égést, hanem az ömledék csepegését is megakadályozza.

A Süd-Chemie az Alcan Chemicals Europe céggel együtt (Burntisland, Nagy-Britannia) fejlesztette ki a Flamtard AN családot a kábelgyártás számára. Ezekből az égésgátlókból az eddigiéknél kevesebbet kell az alappolimerhez keverni, és adagolásuk révén növelhető a termelékenység.

A Nordmann, Rassmann cég (Hamburg, Németország) Nord-Min SF-FR jelű halogénmentes polimer égésgátlója [poli(szulfonil-difenil-fenil-foszfónát)] ként és foszfort tartalmaz. Lineáris poliészterhez (PET, PBT) és poliamidhoz ajánlják. Szál anyagába is bekeverhető. A füstképzést is csökkenti. 5–12%-os mennyiségben V2 éghetőségi fokozat érhető el vele. V0 éghetőségi fokozatú polimer előállítására nem alkalmas. A Fakuma kiállításon a Nordmann, Rassmann cég is mutatott be nanotechnológián alapuló megoldásokat.

A Gabriel-Chemie (Gumpoldskirchen, Ausztria) egy mesterkeveréke égésgátlót és UI-stabilizátort tartalmaz. Vastag falú, fröccsöntött vagy extrudált PP-termékekhez, pl. stadionülésekhez ajánlják.

A csökkentett éghetőségű polimerek új generációja

A Bayer cég (Leverkusen, Németország) nanotechnológiával a (PC+ABS) keverékek egy új generációját fejlesztette ki. A klór- és brómentes égésgátló rendszer a feldolgozás során nem károsodik. A polimerek folyási tulajdonságai jók, és éghetőségük 0,75 mm-es vastagságban kielégíti az UL 94 szabvány V0 éghetőségi fokozatra megadott feltételeit.

A BASF AG (Ludwigshafen, Németország) Ultradur B4400 márkanévű terméke halogén- és antimon-trioxid nélkül is eléri 1,6 mm-es vastagságban a V0 éghetőségi fokozatot. Ilyen éghetőségi fokozatú PS-HI-t, ABS-t és PBT-t eddig csak brómos égésgátlóval tudtak előállítani. Hasonló megoldáson a DSM, a DuPont és a Ticona cég is dolgozik, de PBT-i még nem kerültek forgalomba.

Az Elastogran cég (Lemförde, Németország) halogénmentes termoplasztikus poliuretánjai (TPU) kielégítik az IEC-332-1 és 332-2 szabvány követelményeit. Gépkocsikba és feldolgozógépekbe épített értékes kábelek bevonására alkalmasak.

A PolyOne cég (Gaggenau, Németország) a Fakuma kiállításon bemutatta Bergamid PA 6 és PA 66 jelű üvegszálás poliamidkeverékeit, amelyek nem tartalmaznak halogént és foszfort, mégis jó a lángállóságuk, és kitűnőek a villamos tulajdonságaik. A poliamidok könnyen feldolgozhatók, jól színezhetők, kevésbé korrodálják a feldolgozó szerszámot. Villamosipari alkatrészek (kapcsoló, relé, ventilátorlapát, sztátor stb.) és autóalkatrészek (pl. motorfedél) fröccsöntésére ajánlják őket.

Az EP Kunststofftechnik GmbH (Freiberg, Németország) és a Pohl-Textil- und Thermoplast GmbH (Forst, Németország) közösen fejlesztett ki egy repü-

lőgépekben is alkalmazható, foszfor- és nehézfémmentes üvegszálalás poliamid 6 keveréket. A repülőgépgyártásban nagyon szigorúak a követelmények az alkalmazott anyagok éghetőségével és füstképzésével szemben. Az alapanyaghoz (Foramid GM 96/30-1) a rugalmasság növelésére etilén/propilén kaucsukot, 15% üvegszálat és 12,5% melamin-cianurátot (Melapur MC 25, DSM termék) kevertek. A keverék V1 éghetőségi fokozatú, ami kielégíti a követelményeket. Ebből az alapanyagból az üléseket működtető elemeket fröccsöntik. Az elemeket korábban polikarbonátból készítették, de ennek feszültségrepedéssel szembeni ellenállása a környezetben előforduló anyagok (ételnyomok, tisztítószerek, kézkrémek stb.) miatt nem volt megfelelő.

Kilátások

Az égésgátlók felhasználása részben az éghetőségi szabványok és az előírások szigorodása, részben pedig a világ egyes térségeinek fejlődése következtében tovább nő. Az ázsiai országokban, mindenekelőtt a Kínában is bevezetendő tűzvédelmi szabályozás, a gépkocsikban általánossá váló 42 V-os villamos rendszer ugrásszerűen növelheti az égésgátlók iránti igényt. Hasonló következménye lehet annak, ha az USA valamennyi államában megszigorítják a kárpitozott bútorok éghetőségére vonatkozó előírásokat.

A jól bevált brómos égésgátló rendszereket kevés kivétellel a jövőben is alkalmazzák. A nyomtatott áramkörü lemezek döntő többségét – mindenekelőtt Európában – ezután is főképpen tetrabrom-biszfénol A alapú gyantából készítik majd, bár léteznek halogénmentes reaktív és additív rendszerek, amelyek megfelelnek erre a célra. Ázsiában kissé bizonytalanabb a helyzet, mert a Sony cég elkötelezte magát a halogénmentes lemezek mellett.

Európában és Ázsiában egyaránt erősen dolgoznak az újabb halogénmentes rendszerek fejlesztésén, és középtávon bizonyára valamennyi polimertípusnak lesz halogénmentes csökkentett éghetőségű változata. Valódi újdonság a kábelgyártásban és a (PC+ABS) keverékekben már alkalmazott nanotechnika, amelynek további fejlesztése várható.

(Pál Károlyné)

Troitsch, J.: Flammschutzmittel. Trends und Innovationen. = Kunststoffe, 92. k. 9. sz. 2002. p. 41–44.

Additive und Flammschutzmittel. Schwerpunkt Nano-Bereich. = Plastverarbeiter, 53. k. 9. sz. 2002. p. 37.

Polyamide – Flammgeschützte Spezialitäten. = Plastverarbeiter, 53. k. 9. sz. 2002. p. 37.

Pohl, G.; Nachtsheim, E.: Polyamid für die Luftfahrtindustrie. Brandschutz im Visier. = Plastverarbeiter, 53. k. 8. sz. 2002. p. 62, 64.