

Új utak keresése a műanyagok égésgátlásában

Ahhoz nem fér kétség, hogy a műanyagok éghetőségét csökkenteni kell. A jól bevált brómos égésgátlók helyett viszont jó lenne halogénmentes rendszereket alkalmazni. Ennek két viszonylag új útja lehet: a nanoanyagok bevezetése vagy a tűz hatására kokszosodó védőréteg kialakulása a műanyag felületén.

Tárgyszavak: éghetőség; tűzbiztonság; kábelek; EVA; PP; nanotechnika; nanoanyag; kokszosító adalék; PA6; PA11.

Európában évente kb. 5000, az USA-ban több mint 4000 ember válik a tüzek áldozatává; a közvetlen anyagi kár pedig az összes hazai termék (GDP) értékének 0,2%-a, a teljes anyagi veszteség pedig annak mintegy 1%-a. A tűzveszély különböző tényezők együttes hatásából adódik, amelyek között jelentős szerepe van a jelen lévő anyagok gyúlékonyságának, meggyulladás utáni önálló égésük megszűnési képességének („önkioltás”), az égéskor felszabaduló gázok éghetőségének (lángolás), az égéskor felszabaduló hőenergia nagyságának és felszabadulási sebességének, a lángterjedés sebességének, a sűrű füst miatti látásromlásnak, az égésgázok mérgező hatásának.

Az éghetőséggel foglalkozó szakembereknek egyre inkább az a véleménye, hogy nagy tüzek ott alakulnak ki, ahol rövid idő alatt szabadul fel nagy hőmennyiség (nagy a hőfelszabadulás sebessége), mert ilyenkor gyorsan meggyulladnak a tűzforrás közelében az anyagok, és gyorsan terjed a tűz. A hirtelen felszabaduló nagy hőmennyiség a menekülést is gátolja vagy lehetetlenné teszi. A sűrű füst a látási viszonyokat rontja, megnehezíti a tájékozódást, ezáltal a menekülést és a tűzoltóknak a mentést. Az égésgázok közül a minden szerves anyag égésekor képződő szén-monoxid a legveszélyesebb, *a tüzek áldozatainak 90%-a részben vagy egészben a szén-monoxid mérgező hatása miatt nem tud a helyszínről elmenekülni.*

A műanyagokat számos kitűnő tulajdonságuk (mechanikai, termikus, elektromos jellemzőik) miatt egyre nagyobb mennyiségben alkalmazzák életterünkben. A különböző műanyagok gyújtóforrás hatására eltérő módon viselkednek. A kemény PVC (magas klórtartalma miatt), a fluortartalmú polimerek (fluortartalmuk miatt) önállóan nem égnek. A legtöbb polimerhez azonban égésgátló adalékot kell keverni, hogy éghetőségét csökkentsék. A hagyományos égésgátlók az alumínium-trihidrát (nevezik alumínium-hidroxidnak is), a magnézium-hidroxid, a szerves brómvegyületek, a tűz hőmérsékletén habszerkezetű kokszos védőréteget képező adalékok. *Legújabbán a nanoanyagokat is be akarják vezetni az égésgátlásba.*

Az alumínium- és magnézium-hidroxid mint égésgátló előnye, hogy kielégíti a ma oly fontosnak tartott halogénmentességre vonatkozó igényt, hátránya, hogy csak nagyon nagy (>60%) mennyiségben fejt ki a gyakorlat számára elfogadható tűzvédő hatást. Az ilyen nagy arányban a polimerhez (pl. egy kábelmasszához) kevert töltőanyagtól viszont a műanyag rideggé, törékennyé, nagy sűrűségűvé válik, és kevésbé alkalmas hajlékony kábelek gyártására. A brómtartalmú égésgátlók nagyon hatásosan csökkentik a műanyagok éghetőségét, és a gyakorlatban széles körben alkalmazzák őket, de az ilyen adalékokat tartalmazó műanyagokból tűz esetén egészségre ártalmas anyagok szabadulhatnak fel, ezért nagy erővel keresik helyettesítésük lehetőségeit.

Nagy reményeket fűznek a ma nagyon divatos nanoanyagokhoz, amelyek speciális szerkezetük révén már kis mennyiségben is jelentős tulajdonságváltozásokat idéznek elő a polimerkeverékekben. A másik, már ipari méretekben alkalmazott égésgátló eljárás olyan adalékok bekeverése a polimerekbe (mindenekelőtt a poliolefinokba és a poliamidokba), amelyek a tűz hőmérsékletén felduzzasztják a műanyag felületét, hab-szerkezetű kokszos réteget hoznak ott létre, amely egyrészt hőszigetelő hatása révén megvédi a belső rétegeket a hőbomlástól, másrészt áthatolhatatlan az illékony bomlás-termékek számára, ezért azok nem táplálhatják a tüzet. A következőkben mindkét égésgátlási technika fejlesztésére mutatunk be példát.

Az éghetőség csökkentése nanoagyaggal

Az elmúlt évtized egyik ígéretes eljárása a nanotechnológia, és ezen belül a nanotöltőanyagok alkalmazása. A műanyagiparban is sokat várnak tőlük. Többféle nanotöltőanyag létezik, a legjobban ismertek és a gyakorlat számára jelenleg legkönnyebben hozzáférhetőek az ún. nanoagyagok. Ezek módosított *réteges szilikátok*, *általában montmorillonitok*, amelyek a szokásos töltőanyagoktól eltérően már nagyon kis, 2–10%-os mennyiségben javítják a műanyagok mechanikai tulajdonságait (törési, húzó-, hajlító-, nyomószilárdság), de kedvező hatással vannak a záróképességre, a vegyszerállóságra, az optikai tulajdonságokra, emellett növelik a hőállóságot és csökkentik az éghetőséget. Ezt a hatást csak akkor fejtik ki, ha a keverékben optimális módon osztalják el őket.

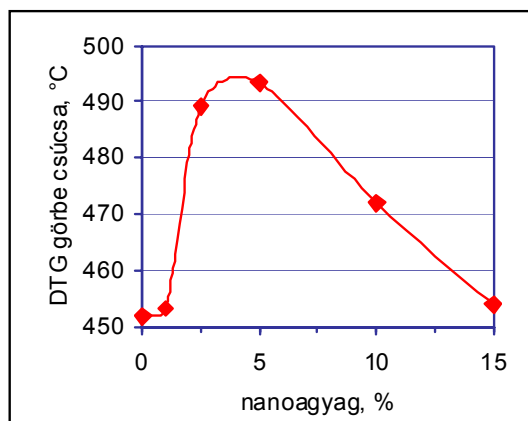
A montmorillonit agyagok egymással párhuzamos vékony szilikátrétegekből épülnek fel. Módosításkor a szilikátok Na-kationjait szerves kationnal, pl. dimetil-disztearil-ammónium kationnal cserélik ki. Ez a terjedelmes kation eltávolítja egymástól a szilikátrétegeket, ezért keverékkészítéskor a polimerömladék be tud hatolni a rétegek közé. Ha a behatolás olyan mértékű, hogy az eredeti szilikátszerkezet nem esik szét, de benne a szilikátrétegek polimerrétegekkel váltakoznak, ún. *interkalált szerkezet* jön létre. Ha a behatoló polimer annyira eltávolítja egymástól a szilikátrétegeket, hogy azok elválnak, és homogén eloszlásban vannak jelen a polimermátrixban, *exfoliált (delaminált) szerkezetéről* beszélünk.

Egy belgiumi kábelgyárban, a **Kabelwerk Eupen AG**-nél (Eupen) a nanoagyagot próbálták ki etilén/vinil-acetát (EVA) kopolimer alapú kábelmasszáik éghetőségének csökkentésére. Alapanyagként az **Exxon** cég *Escorene* típusú EVA-it használ-

ták fel. A keverékeket 160 °C-os **Buss** extruderben állították elő, amelyben a 46 mm átmérőjű, 11 L/D arányú keverőcsiga a forgás mellett oszcilláló mozgást is végez.

A keverékek morfológiáját transzmissziós elektronmikroszóppal (TEM) és röntgendiffraktométerrel (XDR) vizsgálták. A mátrixban exfoliált szilikátrégeket és interkalált montmorillonithalmazokat is találtak. A részben exfoliált, részben interkalált szerkezetet sem az EVA vinil-acetát-tartalma, sem a keverés paraméterei nem befolyásolták lényegesen.

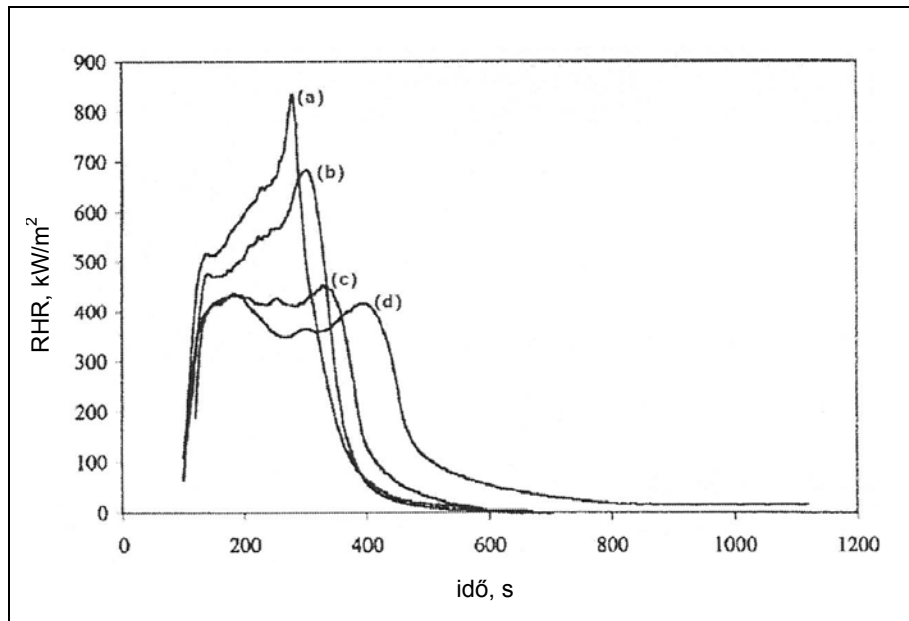
A keverékek termogravimetriás elemzését (TG) inert atmoszférában (hélium) és levegőben is elvégezték. Az EVA tömegveszteségét jelző első lépcső 350–400 °C között inert és oxidatív atmoszférában egyformán megfigyelhető, ez az ecetsav elillanását jelzi. A második lépcső az ecetsav leszakadásának eredményeképpen kialakuló, telítetlen kettős kötések tartalmazó főlánc hőbomlását mutatja, amely oxigénmentes közegben gyökös láncszakadással, levegőben égéssel (oxidatív dekompozíció) megy végbe. Héliumban a töltetlen és a nanoagyagot tartalmazó EVA hőstabilitása között alig volt különbség. Levegőben végezve a vizsgálatot ezzel szemben a differenciál termogravimetriás (DTG) görbe csúcsa (a hőbomlás legnagyobb sebességénél mért hőmérséklet) optimális összetétel (2,5–5,0% nanotöltőanyag) mellett 40 °C-kal feljebb jelent meg (1. ábra). A hőállóság növekedése az oxidatív környezet hatására képződő kokszos rétegnek köszönhető.



1. ábra Az EVA DTG csúcsnál mért hőmérséklete a hozzákevert nanoagyag mennyiségének függvényében (közeg: levegő, fűtés 20 °C/min, EVA – *Escorene UL 00328* – vinil-acetát-tartalma 28%)

A keverékek éghetőségének összehasonlítására az *ASTM D 1354* és az *ISO 5660 szabványban* leírt vizsgálati eljárást és vizsgálóeszközt, az ún. *kónuszos kalorimétert* alkalmazták. Az eljárás lényege egy 100x100x5 mm-es lapból sugárzó hőforrás (szokásos hőáram 35 vagy 50 kW/m²) hatására felszabaduló teljes hőmennyiség és a hőtermelés sebességének mérése. A kapott görbéről leolvasható a gyulladás és a maximális hőtermelés időpontja, a berendezés ezenkívül méri a tömegcsökkenést, a füstszűrőséget és a gázok CO-tartalmát. Néhány keverék hőtermelésének görbéje a 2. ábrán látható. A szerves ammóniumkationnal nem módosított agyag hőtermelésének (a) görbéje gyakorlatilag azonos volt a töltőanyag nélküli EVA-éval. 5% módosított nanoagyag hatására viszont (c görbe) a hőfelszabadulás maximuma 47%-kal csökkent, az

égés kevésbé hevesen ment végbe és az összes hőmennyiség (a görbe alatti terület) is kevesebb. Ez a felületen kialakuló kocszos rétegnek volt köszönhető. A töltőanyag mennyiségének további növelése nem okozott számottevő változást. Az UL 94 szabvány szerinti függőleges pálca gyújtásakor a tiszta EVA égő cseppeket hullatott, a módosított nanoagyagot tartalmazó keverékek ezzel szemben gyújtás és égés közben nem csepegtek, ami fontos követelmény bizonyos alkalmazásoknál, elsősorban a villamosiparban.



2. ábra Néhány EVA minta kónuszos kaloriméterben mért hőfelszabadulása (RHR, kW/m^2 , rate of heat release) az idő függvényében (sugárzó gyújtóforrás hőárama 35 kW/m^2 . Összetétel: a- töltőanyag nélküli, ill. 5% módosítatlan Na-montmorillonitot tartalmazó EVA; b- EVA + 3% módosított nanoagyag; c- EVA + 5% módosított nanoagyag, d- EVA + 10% módosított nanoagyag)

Az égésgátlás mechanizmusát tömegspektrométerrel és ^{13}C -NMR spektrométerrel vizsgálták. Ehhez 12% vinil-acetát kopolimert tartalmazó tiszta EVA-t (*Scorene UL 00112*) és ennek 5% nanoagyaggal töltött keverékét használták. A kónuszos kaloriméteres vizsgálat előtt a görbén megjelentek a főlánc $-\text{CH}_2-$ csoportjaira (33 ppm-nél), az acetát $-\text{CH}_3$ -csoportjaira (75 ppm-nél) és $-\text{C}=\text{O}$ csoportjaira (172 ppm-nél) jellemző csúcsok. A kónuszos kaloriméterben 50 kW/m^2 hőárammal sugározták be a próbatesteket, és 50, 100, 150, 200, ill. 300 s után elemezték őket. A tiszta EVA 50 s után vett mintájában megjelent egy új, a kocszos réteg aromás és poliaromás vegyületeire jellemző csúcs (130 ppm-nél) és a kezdődő oxidációt igazoló $-\text{C}=\text{O}$ csoportra jellemző csúcs (180 ppm-nél), továbbá az eredeti EVA-ra jellemző csúcsok. A 150 s után vett minta semmiféle csúcsot nem adott, mivel nem volt jelen szerves anyag. Az

5% módosított nanoagyagot tartalmazó minta 50 s után ugyanolyan jeleket adott, mint a tiszta EVA; 100 s és 200 s után a kocszos rétegre és a tiszta EVA-ra jellemző csúcsok voltak a minta spektrumában; >300 s után szerves anyag hiányában semmilyen jelet nem kaptak. Ezek az eredmények igazolják, hogy a minta nanokompozit jellege elősegíti a kocszréteg képződését és lassítja az EVA degradációját.

A nanokompozitok tanulmányozásakor többen azt figyelték meg, hogy ezek előnyös tulajdonságai annál kifejezettebbek, minél nagyobb arányú az exfoliált állapotú részecske. 5% módosított nanoagyagot tartalmazó *Escorene UL 00328* EVA mintákat ezért különböző nyíróhatással (300–1200 közötti csigafordulattal) állítottak elő. TEM és XRD vizsgálatok igazolták, hogy a nagyobb nyíróhatás nagyobb arányú exfoliált részecskét eredményezett. Ennek előnyét azonban a kónuszos kaloriméterben végzett éghetőségi vizsgálatok nem bizonyították; a maximális hőfejlődés csökkenésének egyes interkalált/exfoliált részecskékkal elért mértéke nagyobb exfoliált arány esetén nem csökkent tovább.

A kábelek tűzállóságának *IEC 60332-3-24* szabvány szerinti követelményeit többnyire olyan kábelekkel lehet kielégíteni, amelyek felső rétege (kábelköpeny) 65% alumínium-trihidrátot és 35% polimert (pl. EVA-t) tartalmaz. A **Kabelwerk Eupen AG**-nél ezért két keveréket készítettek, az egyiket 35% *Escorene UL 00328* EVA-ból és 65% ATH-ból, a másikat 35% EVA-ból, 60% ATH-ból és 5% módosított nanoagyagból. A TGA vizsgálatok itt is igazolták, hogy a *csekély mennyiségű nanoagyag késlelteti a kábelmassza degradációját*.

A keverékekből készített próbatesteket kónuszos kaloriméterben 50 kW/m² hőárammal vizsgálták. Az EVA/ATH keverékek kocszos felülete mechanikailag gyengének bizonyult és durva repedéseket tartalmazott. A nanoagyagot tartalmazó minták kocszos rétege ezzel szemben kemény, rideg volt, és csak kevés kis repedést figyeltek meg rajta. Ezért érthető, hogy az előbbinél 200 kW/m², azt utóbbinál csak 100 kW/m² volt a felszabaduló hőmennyiség csúcserőértéke. Az utóbbi értéket nanotöltőanyag nélkül 78% ATH-val lehetne elérni; 5% nanoagyag hozzáadása mellett viszont 45% ATH is elég volna (az elfogadható) 200 kW/m²-es max. hőfejlődéshez. A kevesebb töltőanyag jobb mechanikai szilárdságú, rugalmasabb kábelmasszát eredményezne.

A belső térben alkalmazható kábelek éghetőségének vizsgálatát a meglehetősen szigorú *UL 1666* szabvány írja elő. A vizsgálóberendezés két emelet magas, a gyújtóforrás egy 145 kW-os égő. A vizsgálat alatt a lángok nem érhetik el a 3,66 m (12 láb) magasságot, és ugyanitt a hőmérséklet nem lehet magasabb 454 °C-nál. Ezt általában csak halogéntartalmú égésgátlókkal tudják elérni. A Kabelwerk Eupen AG kutatói kóaxiális kábelek külső köpenyét EVA/ATH keverékből, ill. 5% nanoagyagot tartalmazó, azonos arányú EVA/ATH keverékből készítették. Az előző kábelek vizsgálata alatt a lángok magassága meghaladta a 3,66 m-t, a hőmérséklet pedig ebben a magasságban 1054 °C volt. A nanoagyagot tartalmazó köpenyanyaggal gyártott kábelek lángmagassága kb. 1,8 m, a hőmérséklet 3,66 m-es magasságban 327 °C volt, azaz a kábelek magasan kielégítették a követelményeket.

A PP felületi kokszosodásának segítése PA11-gyel

A halogénmentes csökkentett éghetőségű polipropilének előállításakor is a felületi kokszosodás elősegítésére törekszenek. A tűz hatására ilyen duzzadó-szenesedő felületű védőréteget képező PP-k égésgátló rendszere savas katalizátorból, kokszosodást kiváltó anyagból, habosítószerből és ammónium-polifoszfát (APP) égésgátlóból áll. A ma használt kokszosító anyagok lehetnek kismolekulájúak [pentaeritrit (PER), dipentaeritrit (DPER)] vagy nagymolekulájúak [poliamid 6 (PA6), poliuretán (PUR)]. A kismolekulájú vegyületek előnye az erőteljesebb kokszosító hatás, hátránya a kisebb hőstabilitás, a migrációs hajlam, a gyenge vízállóság; a makromolekulák előnyei és hátrányai ezzel ellentétesek.

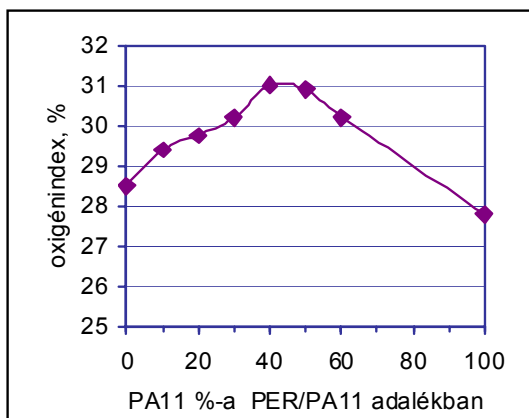
A PA6 gyakran szerepel a csökkentett éghetőségű PP-k összetevői között. Ennek a polimernek az amidcsoportjai magas hőmérsékleten térhálós kötéseknek hoznak létre, amelyek szilárdítják a kokszos réteget. A PA6 hátránya az erős polárosság, ami rontja az összeférhetőséget a PP-vel és a PP olvadáspontjánál (180 °C) jóval magasabb (235 °C) olvadási hőmérséklete, ami megnehezíti az ömledékek egymással való összedolgozását.

1. táblázat

A PP keverékek összetétele és mechanikai tulajdonságai

| Összetétel: APP 18% PER/APP együtt 12% PP-g-MA 5% | Oxigén- index | Húzó- szilárdság | Szakadási nyúlás | Izod ütésállóság |
|---|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | % | MPa | % | kJ/m ² |
| PER/APP/PP | 28,2 | 24,1 | 14,3 | 5,4 |
| PA6/PER/APP/PP | 28,9 | 20,5 | 9,4 | 4,3 |
| PA11/PER/APP/PP | 30,7 | 27,9 | 16,4 | 6,8 |
| PA6/PER/APP/PP-g-MA/PP | 31,8 | 23,5 | 12,2 | 5,6 |
| PA11/PER/APP/PP-g-MA/PP | 31,0 | 28,8 | 16,6 | 7,1 |

A poliamidok előnyeit megtartva, hátrányait csökkentve kínai kutatók PA6 helyett PA11 adagolásával próbálkoztak. Ennek a polimernek az alkidláncja jóval hosszabb, ezért jobban összefér a PP-vel, olvadáspontja (190 °C) pedig közel áll a PP-éhez. A keverékek egy részében összeférhetőséget javító adalékot [maleinsav-anhidriddel ojtott PP-t (PP-g-MA)] is alkalmaztak. Kokszosító adalékként PA6-ot vagy PA11-et és PER-t különböző arányokban együttesen adalékolnak. Az éghetőséget az oxigénindexszel jellemezték, mérték a mechanikai tulajdonságokat. Termogravimetriás analízis alapján ítélték meg a hőállóságot, pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgálták a keverékek morfológiáját. Az összetételeket, az oxigénindexeket és a mechanikai tulajdonságokat az 1. táblázat tartalmazza, az oxigénindex változása a PA11 részarányának függvényében a 3. ábrán látható.



3. ábra A PA11/PER/APP/PP keverékek oxigénindexének változása a kokszosító adalék (PER+PA11) PA11 arányának függvényében

A PA11-gyel készített keverékek finomabb szerkezetűek, jobb mechanikai tulajdonságúak voltak, mint a PA6-ot tartalmazók. PA11 és PER együttes alkalmazásakor a termogravimetriás görbék tanúsága szerint lassabb volt a degradáció, mintha a kokszosító adalékokat külön-külön használták. A 3. ábrán látható, hogy optimális oxigénindexet optimális PA11/PER aránnyal lehet elérni. Az eredmények igazolták a PA11 mint kokszosító adalék előnyeit a PA6-tal szemben.

Összeállította: Pál Károlyné

Beyer, G.: Nanocomposites – a new class of flame retardants. = *Plastics Additives & Compounding*, 11. k. 2. sz. 2009. p. 16–21.

Yuan Liu; Zhiqiang Feng; Qi Wang: The investigation of intumescent flame-retardant polypropylene using a new macromolecular charring agent polyamide. = *Polymer Composites*, 30. k. 2. sz. 2009. p. 221–225.

Röviden...

Többrétegű fólia kávé csomagolására

A **Nabenhauer Verpackungen GmbH** kávé csomagolására kombinált csomagolófóliát vezetett be. A kávé aromáját tökéletesen megőrző termék nem szakad be, és ezért kiválthatja a jelenleg elterjedt alumíniumfóliát, melynek nagy hátránya, hogy könnyen szakad. A termék környezetbarát és égetőműben is előnyösen megsemmisíthető. Az új gyártmányt a **Di Mauro** cég (Cava de'Tirni, Olaszország) fejlesztette ki.

Kunststoff Information, KI (210373) 2009. 03. 07.

P. K-né