

## Égésállóak a XXI. század második évtizedének elején

A műanyagok éghetőségét alapvetően kétféle módon csökkentik: égésálló hatású elemek vegyületeinek, ill. ilyen töltőanyagoknak a bekeverésével vagy olyan anyagokkal, amelyek az égés hőmérsékletén felhabosodó-kokszosodó réteget képeznek, és ezáltal elzárják az éghető anyagot az égést tápláló oxigéntől. Mindkét fajta égésállótól elvárják, hogy alkalmazása ne károsítsa a környezetet. A védőrétegeket egy új ötlet szerint térhálósítással próbálják hatásosabbá tenni.

*Tárgyszavak: égésálló; égésállóak; új termékek; új ötlet; biztonság; műszaki műanyagok; bioműanyagok.*

### Az égésálló piac az első évtized második felében

A műanyagipar a 2008-as válság idején erősen visszaesett, ami az égésálló gyártókat is érzékenyen érintette. 2009-ben a világ műanyagtermelése ismét emelkedett, elérte a 230 millió tonnát, ebből 55 millió tonnát Európában állítottak elő. 2010-ben a növekedés folytatódott, amelynek hajtóereje elsősorban Kína volt, ahol az első félévben 23%-kal több műanyagot gyártottak, mint az előző év első félévében és érték a 21,1 millió tonnát. A második félévben a lendület kissé visszaesett.

Még látványosabb volt az *elektronikai eszközök gyártásának 2010-es felfutása*, amelyek USD-ben számított értéke a világon 30%-kal nőtt és elérte a 453 milliárd USD-t. Az európai növekedés 25%, a termelési érték 63 milliárd USD volt. USD-ben számított 6%-os növekedéssel Európában 2011-ben ismét elérhetik a 2007-es szintet. A növekedést az ipari és az autóiipari elektronikai termékek iránti fokozott érdeklődés és az ipari országokban eddig késleltetett beruházások beindítása váltotta ki.

Ebből a fellendülésből az *égésálló ipar* is részesül. Az iparágban 2010 elején a szűk kapacitások okoztak gondot, emiatt gyártmányaikra bizonyos kontingenseket határoztak meg. *Az árak is mintegy 50%-kal vagy többel emelkedtek*, ami kiterjedt valamennyi foszfor-, nitrogén-, brómtartalmú égésállóra és szerves gyártmányra.

*A világpiacon forgalmazott égésálló tömege* 2009-ben 1,8 millió tonna volt, értéke 4,2 milliárd USD, *2010-ben kb. 2 millió tonna, ennek értéke 4,7 milliárd USD.* Előrejelzések szerint 2014-ben kb. 6,1 milliárd USD értékű égésállót fognak felhasználni, ami évi 7%-os növekedést jelent.

Az égésálló iránti rohamosan növekedő igény oka, hogy a mai magas fejlettségű technika fokozott biztonságot követel. Ez elsősorban az elektromos és elektronikai (E&E) termékekre, közöttük is főképpen az információs technikára (IT: audio- és videoberendezések, laptopok, nyomtatók, mobiltelefonok), a háztartási gépekre (kony-

hai eszközök, hűtőgépek, vasalók), a műszaki alkatrészekre (áramköri lapok, kapcsolók, csatlakozók, biztosítékrendszerek), továbbá a kábelekre és vezetésekre vonatkozik. Nagyon szigorúak a követelmények a közlekedésben is, a mai tömegközlekedés ugyanis nagy sebességű vasutakon, nagy befogadóképességű repülőgépeken zajlik. Egy 2008-as hamburgi autóbustűz húsz halálos áldozata a városi tömegközlekedés biztonságának növelésére hívta fel a figyelmet. A német építőiparban már régóta szigorú szabályok írják elő az építőanyagok éghetőség szerinti besorolását és alkalmazását, és ezt a rendszert azóta az EU más tagállamaiban is bevezették.

Az égésgátló rendszerek optimalizálásakor és fejlesztésekor a fő cél a jó hatásfok, továbbá az, hogy lehetőleg ne változtassák meg a műanyagok eredeti tulajdonságait, és hogy ne okozzanak kárt a környezetben és az emberi egészségben.

Az európai vegyipari törvény, a REACH (Registrierung, Evaluierung und Autorisierung von Chemikalien) fokozza az égésgátlókra, különösen a halogéntartalmúakra nehezedő nyomást. Az EU elektronikai eszközök hulladékára vonatkozó rendelete és bizonyos anyagok alkalmazásának tiltása a villamos és elektronikai berendezésekben ugyancsak *a halogéntartalmú égésgátlók visszaszorulását fogja eredményezni*. Az égésgátló ipar ezért elsősorban a foszfor- és nitrogéntartalmú szerves és szervetlen vegyületeket, részben ezek szinergetikusan ható kombinációit fejleszti, a bizonyos esetekben nélkülözhetetlen brómot pedig polimerformában próbálja a környezetre és az emberi egészségre nézve „megszelídíteni”. A piacérett új termékeket különböző kiállításokon, pl. a düsseldorfi K'2010-es műanyag-kiállításon mutatták be.

## Új égésgátlók a K'2010-en

Az elektromos és elektronikus eszközöket gyártó ipar igényei erőteljesen megnövekedtek a jó hatásfokú de halogénmentes égésgátlók iránt. A **Clariant International Ltd** (Muttern, Svájc) ezért a K'2010-en bemutatta jelentősen kibővített kapacitású németországi gyártóüzemének (telephely: Hürth-Knapsack) legújabb fém-foszfinát típusú termékeit. A telephely kapacitását 2011-ben tovább növelik, 2012-ig megduplázzák, 2014 után pedig további bővítést terveznek.

Az *Exolit-OP* márkanevű fém-foszfinátokat poliamidokból, PA6-ból, PA66-ból (OP 1312) és egyre gyakrabban poli(butilén-tereftalát)-ból (PBT-ből, OP 1240) gyártott kapcsolók, csatlakozók, számítógépes alkatrészek éghetőségének csökkentésére alkalmazzák. További alkalmazási területeik a hőre keményedő gyanták, az új kábelköpenyanyagok, a hőre lágyuló elasztomerekből készített szigetelések. Jól ismert a fém-foszfinátok szinergetikus hatása melamin-polifoszfáttal (MPP) és cink-boráttal, amit üvegszálás PA6-ban és PA66-ban hasznosítanak.

A **Catena Additives GmbH & Co. KG** (Alsbach/Haehnlein) szerves-szervetlen polimer hibrid anyagai ugyancsak szinergetikus hatást mutatnak fém-foszfinátokkal PA-ban és PBT-ben. 5% melamin-poli(alumínium-foszfát) (*Safire 200*) vagy melamin-poli(cink-alumínium-foszfát) (*Safire 400*) hozzáadása után tűz esetén a polimer felületén üvegszerű védőréteg alakul ki, amely az UL94 szabvány szerinti vizsgálatban 0,8 mm-es vastagságú próbatesten V0 éghetőségi fokozatot biztosít cink-borát hozzáadása

nélkül. A *böhmít* [AlO(OH)] hasonló hatást fejt ki. Ha az Exolit OP 1312-höz 5% *Apryval AOH 180 E*-t (gyártja **Nabaltec AG**, Schwandorf) kevernek, a keverékkel égésgátolt PA és PBT ugyancsak 0,8 mm-es vastagságban eléri a V0 éghetőségi fokozatot, a polimerek izzóhuzalos próbában mért gyulladási hőmérséklete (GWIT értéke) 750 °C-ról 775 °C-ra növekszik.

Az **FRX Polymers, Inc.** (Chelmsford, MA, USA) új polifoszfonát homopolimereket és kopolimereket mutatott be a K'2010-en. Ezek az égésgátoló polimerek átlátszóak, nagy a folyóképességük, és magas foszfortartalmuk (homopolimer: 10,8%) révén nagyon nehezen égnek (oxigénindexük 65%). Az *FRX homopolimer 100*-at lineáris poliészterekhez (PBT, PET), hőre lágyuló poliuretánokhoz (TPU) és biopolimerekhez, pl. politejsavhoz (PLA) ajánlják. Az *FRX CO35* erősen átlátszó, polifoszfonátból és polikarbonátból felépülő blokk-kopolimer, amely 0,75 mm-es vastagságban is eléri a V0 éghetőségi fokozatot. Az *FRX OL3100* és *OL5000* oligomer a reaktív égésgátlók sorába tartozik, telítetlen poliészterekhez, epoxigyantákhoz, poliuretánokhoz, polikarbamid-gyantákhoz szánják.

Új foszfor- és nitrogéntartalmú égésgátlókat dobott a piacra a **Thor GmbH** (Worms). Az *Aflammit PCO 700* és *800* nitrogén- és foszfortartalmú szerves vegyület, a *TL 1260* csak foszfort tartalmaz. Valamennyi önmagában is hatásos, de szinergetikus hatása van térben gátolt aminokkal (ilyen pl. a **BASF Flamestab NOR 116** vagy a **Clariant Hostavin NOW** márkanévű anyaga). PE-LD fóliák a DIN 4102 szabvány szerinti B2, ill. az európai osztályozás szerint E (közepesen éghető) besorolást pl. elérhetik 4–8% PCO 700 vagy 6–8% PCO 800 hozzákeverésével, de *Flamestab NOR 116*-tal együtt elegendő 2–3% PCO 700 vagy 3–4% PCO 800. (A PCO/NOR 116 szükséges aránya 90/10.)

Az **Adeka Palmarole SAS** (Saint Louis, Franciaország) poliolefinokhoz fejlesztett ki az égés hőmérsékletén felhabosodó, nitrogént és foszfort tartalmazó új készítményt. Az *ADK STAB FP2100J* jelzésű anyagból 28% a PP-t 1,6 mm-es vastagságban, 36% a PE-LD-t 0,8 mm-es vastagságban teszi V0 éghetőségi fokozatúvá.

A **Chemtura Corporation** (Philadelphia, PA, USA) befejezte pénzügyi és vállalati átszervezését, és a korábban beolvadó **Great Lakes Chemical Corporation** emlékére a K'2010-en kiállított égésgátlóit „*Great Lakes Solutions*” megjelöléssel mutatta be. A már eddig is forgalmazott bróm- és foszfortartalmú égésgátlók, szinergetikus hatású anyagok és füstcsökkentők között három egészen új termék is szerepel. Az *Emerald 1000* brómtartalmú polimer égésgátló, amely polimerszerkezete miatt biológiailag nem hozzáférhető (nem képes behatolni az élő szervezetbe), ezért dekabróm-difenil-éter és más brómtartalmú égésgátlókat helyettesíthet polisztirolban, poliolefinokban, lineáris és telítetlen poliészterekben. Az *Emerald 2000* egy foszfortartalmú égésgátló és egy térhálósító kombinációja, amelyet halogénmentes epoxigyantalaminátumokból készített nyomtatott áramköri lapokhoz ajánlanak. Az ilyen lapokra jellemző a nagy hő- és hidrolízisállóság. Az *Emerald NH-1* ugyancsak halogénmentes égésgátló, elsősorban az autó- és a bútorgyártásban alkalmazott lágy poliuretánhabok éghetőségének csökkentésére.

Az izraeli **ICL-Industrial Products Ltd** (Beer-Sheva) *Polyquel* márkanéven mutatott be egy sorozat brómtartalmú polimer égésgátlót. Ezeket pormentes, jól szóródó granulátum formájában állítják elő. Az éghetőségi követelmények teljesítéséhez kevesebb antimon-trioxidot igényelnek, mint más rendszerek. A *Polyquel 240*-et és *241*-et kifejezetten sztirolokopolimerekbe (HIPS) és ABS-be szánják. Egy új halogénmentes hőálló bifoszfátot, a *Fyroflex Sol-DP-t* PC-hez, (PC + ABS, PPO + HIPS) keverékekhez fejlesztették ki. Ez az égésgátló megolvad a feldolgozás hőmérsékletén, ezért nagyon könnyen bedolgozható a polimerbe. Magas, 10,8%-os foszfortartalma révén 9%-ban adagolva (PC+ABS) keverékhez V0 éghetőségi fokozatot ad az alappolimernek.

## Az égés hőmérsékletén térhálósodó védőbevonat

Az égésgátlók nagy része olyan elemet tartalmaz (pl. halogént), amely az égés oxidációs mechanizmusát zavarja meg, „lángoltó” hatása van. Ez jellemző pl. a halogénekre, közöttük a legjobb hatásfokú brómos égésgátlókra, amelyeket környezeti és egészségkárosító hatásuk miatt igyekeznek más rendszerekkel helyettesíteni.

A halogénmentes égésgátlók legtöbbje egészen más mechanizmus szerint fejti ki hatását. Az ilyen rendszert tartalmazó polimereknek a felülete az égés hőmérsékletén felhabosodik, a habos réteg akár el is kokszosodik, és ez a réteg megakadályozza, hogy egyéjszt a lezárt felület alól felszínre jussanak az éghető bomlástermékek és táplálják a lángot, másrészt elzárják az oxigént az alsó éghető anyagtól.

A drezdai IPF műanyagkutató intézet (**Leibnitz-Institut für Polymerforschung**) kutatói az ilyen rendszerek hatásfokát próbálják növelni azzal, hogy a védőréteghez az égés hőfokán térhálósodó anyagokat adagolnak. Az ötlet abból a megfigyelésből adódott, hogy a térhálós hőre keményedő anyagok általában kevésbé égnek, mint a lineáris oligo- vagy makromolekulák.

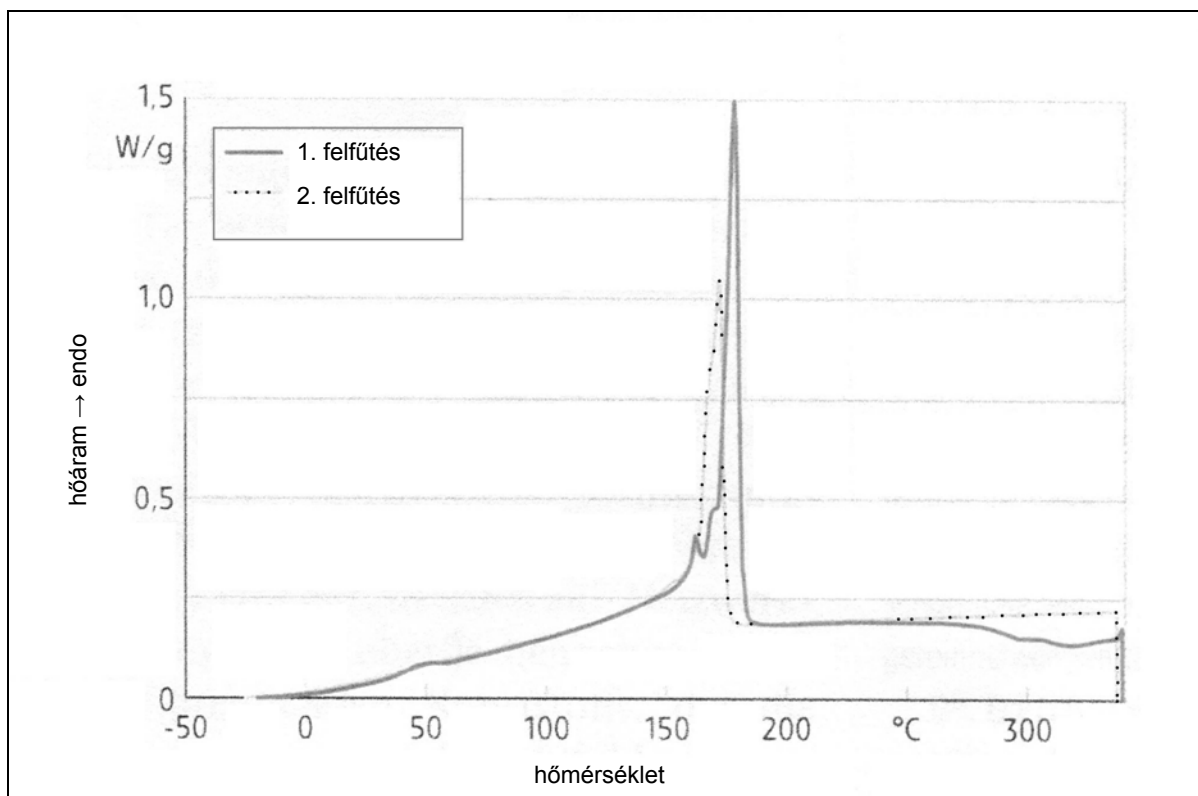
A megvalósítás érdekében visszanyúltak az 1950-es évek fenol-formaldehid gyantáihoz. Ha ezeket <1:1 formaldehid:fenol aránnyal állítják elő, ún. novolakot kapnak, amelyben a sztöchiometrikusnál jóval kisebb formaldehidtartalom miatt nem alakul ki a térhálós szerkezet. Ha viszont magas hőmérsékleten a novolak további formaldehiddel reagálhat, kialakul a szilárd, merev térhálós fenol-formaldehid (bakelit) záróréteg.

A kutatók formaldehidforrásként egy hőbomláskor formaldehidet leadó polimert, poli(oxi-metilén)-t (POM) választottak. Ennek homopolimerjét a **DuPont** (*Delrin*), kopolimerjeit a **Ticona** (*POM-A: Hostaform T 1020; POM-B: Hostaform S 9224; POM-C: Hostaform C 27021*) gyártja. A novolakot a **Hexion Specialty Chemicals** cégtől szerezték be (molekulatömege,  $M_w = 1943$  g/mol). Katalizátorként *oktadecilamint* alkalmaztak. A felsorolt komponensekből porkeveréket készítettek, és ezt keverték be a polimerbe.

Mivel az égésgátló rendszer a feldolgozás hőmérsékletén nem indulhat bomlásnak, előkísérletekben egyenként termogravimetriáisan vizsgálták a komponensek, ill. a különböző POM típusok novolakokkal készített keverékeinek bomlását. A POM homo-

polimer alacsonyabb hőmérsékleten bomlott a kopolimereknél, a kopolimerek közül a POM-C volt a legstabilabb (10 °C/min fűtési sebesség mellett nitrogénatmoszférában tömegének 5%-át 348 °C-ig, 10%-át 364 °C-ig, 50%-át 403 °C-ig veszítette el, 700 °C-nál a maradék tömege 0,6% volt. A POM/novolak keverékek bomlása kb. 100 °C-kal alacsonyabb hőmérsékleten kezdődött, a POM-C/novolakk keverék tömegvesztése 5% 224 °C-nál, 10% 248 °C-nál, 50% 483 °C-nál, a maradék 700 °C-nál 35,9% volt. A katalizátor tovább csökkentette a bomlás kezdeti hőmérsékletét, a POM-C/novolak/katalizátor keverék tömegvesztése: 5% 181 °C, 10% 203 °C, 50% 458 °C; maradék 700 °C-on 31,5%. Ebből következően feltételezték, hogy a rendszer elviseli a feldolgozás hőmérsékletét, és hogy a viszonylag nagy maradék tömeg a térhálósodásnak köszönhető.

A továbbiakban PA12:POM-C:novolak:katalizátor keveréket készítettek 1:0,025:0,05:0,0025 arányban, és ezt Haase-féle gyúrókamrában 190 °C-on 5 percig 100/min fordulatszámmal dolgozták össze. A kapott anyag termikus tulajdonságait dinamikus differenciál kaloriméterben (DSC berendezésben) 10 °C/min fűtési sebességgel vizsgálták. Az első kísérletben a mintát csak 240 °C-ig melegítették fel, a második kísérletben a melegítést 340 °C-ig folytatták, és lehűtés után mindkét esetben megismételték a felfűtést és a lehűtést.



1. ábra A PA12/novolak/katalizátor keverék DSC görbéi, amelyek igazolják, hogy a PA olvadáspontja felett a rendszerben térhálósodás megy végbe

A 2. kísérlet két görbéje az *1. ábrán* látható. A POM és a PA erőteljes endoterm olvadási csúcsa után 260 °C felett észlelhető az első felmelegítés görbéjén egy exoterm csúcs, amely a térhálósodást jelzi és amelynek lapossága valószínűleg az ugyanebben a hőmérséklet-tartományban bekövetkező endoterm folyamatok (formaldehid, víz, katalizátor elpárolgása) átfedő hatásából következik. A második felfűtés görbéjén ez az exoterm csúcs nem látszik, feltehetően a korábbi felmelegedéskor befejeződött a térhálósodás.

A kutatók úgy gondolják, ezek az eredmények igazolták feltételezéseik helyességét, és joggal remélhető, hogy a térhálósodó védőréteg kifejlesztése révén lényegesen kisebb mennyiségű halogénmentes felhabosodó égésgátlóval is el lehet érni majd a műanyagok előírt mértékű égésgátlását.

## Új csökkentett éghetőségű műanyagok

A műanyagokat gyártó cégek a K'2010-en elsősorban új csökkentett éghetőségű műszaki műanyagaikat mutatták be.

A **BASF SE** (Ludwigshafen) eddig is meglévő és a villamos- és elektronikai (E&E) ipar számára kifejlesztett *Ultramid* és *Ultradur FRee* sorozatát bővítette ki újabb égésgátló PA és PBT típusokkal. A sorozat tagjai halogénmentesek és jól színezhetők. Az egyik bemutatott újdonság az *Ultramid A3U40G5* jelzésű, 25% üvegszállal erősített PA66, amelynek éghetőségi fokozata 0,4 mm-es vastagságban is V0, GWIT értéke 775 °C, kúszóáram-szilárdsága (CIT értéke) 600 V. Kapcsolók, vékony falú készülékházak gyártásához ajánlják. Az *Ultradur B 4440 G5* és a *B 4450 G5 LS* 25% üvegszálat tartalmazó PBT, éghetőségi fokozatuk 0,4 mm-es vastagságban ugyanilyen sorrendben V0, ill. V2, GWIT értékük 775, ill. 675 °C, CTI-értékük 525, ill. 600 V. Dugaszoló csatlakozók, lámpafoglalatok készülhetnek belőlük.

A **Lanxess Deutschland GmbH** (Leverkusen) ugyancsak az E&E ipart kívánja kiszolgálni halogéntől és vörös foszfortól mentes csökkentett éghetőségű műanyagai-val. *Durethan DP AKV 30 FN00* márkanévű, 30% üvegszálat tartalmazó PA66-ja különösen az ázsiai piacon népszerű, ahol villamosipari fogyasztási cikket gyártanak belőle. Éghetőségi fokozata 0,4 mm vastagságban V0, CTI-értéke 600 V. A cég *Pocan DP BFN 4230* jelzésű terméke csökkentett éghetőségű PBT, amelynek éghetőségi fokozata 0,75 mm vastagságban V0, GWIT értéke 775 °C, CTI-értéke 600 V. Lámpafoglalatokhoz, dugaszoló csatlakozókhoz, háztartási gépek elemeihez alkalmazható.

A **DSM Engineering Plastics Europe** (Sittard, Hollandia) *Stanyl ForTii* márkanévű termékeinek gyártókapacitását négyszeresére növelte. Ez termék égésgátló, erősen hőálló poliamid, alapanyaga azonos a PA46 alapanyagaival (tetrametilén-diamin és adipinsav), amelyeket tereftálsavval egészítenek ki. A termékcsaládnak jelenleg 15 tagja van, amelyek tulajdonságait a feldolgozók igényeinek megfelelően alakították ki. Az E&E ipar számára az *F11* és *F12* jelű típust ajánlják. Az *F11* 0,2 mm-es, az *F12* 0,4 mm-es vastagságban elégíti ki az UL94 szabvány V0 éghetőségi fokozatának követelményeit, mindkettő GWIT értéke 750 °C, CTI értéke 600 V. Jelenleg a *Stanyl ForTii* az egyetlen poliamidcsalád, amelyet a VDE az ún. „fehér áru” (hűtőgép, mosó-

gép, mosogatógép) gyártásában engedélyez. Több típust más villamos és elektronikus termék, pl. nyomtatott áramköri lapok előállításában is használnak.

## **Bioműanyagok éghetőségének csökkentése**

A K'2010-en bemutatott ricinusolajból előállított poliamidokat. Ilyenek az **Arkema** (*Rilsan, PA11*), a **BASF** (*Ultramid Balance, PA610*), a **DSM** (*EcoPaXX, PA410*), a **DuPont** (*Zytel RS, PA610 és PA 1010*) és az **Evonik** (*Vestamid Terra DS, PA1010*) választékában is szerepelnek. Legtöbbjüket olyan alkalmazásra szánták, ahol nem követelmény a csökkentett éghetőség.

A **DSM** azonban 2010-ben mutatta be *EcoPaXX Q-KGS6* jelzésű, 30% üvegszállal erősített termékét, amely 0,75 mm-es vastagságban eléri a V0 éghetőségi fokozatot, és amelyet „elektroszürke” színben dugaszoló csatlakozók és kapcsolók gyártására ajánlanak. 2011-ben újabb típusok piaci forgalmazását is megkezdték.

100%-ban megújuló növényi alapanyagból, baktériumok közreműködésével állítják elő a *poli(hidroxi-alkanoát)*-okat. A baktériumok a növények glükóz- és keményítőtartalmát alakítják át polimerré. Ugyancsak baktériumok képesek a kukoricakeményítéssel kapott cukorból *poli(butilén-borostyánkősavészter)* (PBS) termelni.

Biomassza (burgonya, kukorica) erjesztése útján nyerik ki a *politejsavat* (PLA), amelyet az USA-ban, Kínában és Japánban már kereskedelmi mennyiségben gyártanak.

*Japánban törvény írja elő, hogy 2020-ig az ott alkalmazott műanyagok 20%-ának biopolimernek kell lennie.* Ez megnyitja az utat a hagyományos és a bioműanyagok keverékei előtt is, amivel csökkenthető a CO<sub>2</sub>-kibocsátás. Egy japán cég politejsav és polikarbonát 50:50 arányú keverékéből készített laptopoz csökkenített éghetőségű alkatrészeket. A keverék kielégítette az adott célra előírt feldolgozhatósági, hőalaktartósági és éghetőségi követelményeket. Több más japán cég is kifejlesztett multifunkcionális irodagépek gyártásához csökkentett éghetőségű bioműanyagot. Az alapanyag 25%-a politejsav, és kielégíti az UL94 szabvány 5V éghetőségi fokozatra vonatkozó (V0-nál szigorúbb) követelményeit. A PLA éghetőségének csökkentésére többféle égésgátló rendszert alkalmaznak, amelyekben lehet szilikon, fém-hidroxid, fém-foszfínát, foszfonát vagy foszfort és nitrogént tartalmazó, égés hőmérsékletén felhabosodó adalék. Számításaik szerint a csökkentett éghetőségű PLA iránti igény a világon elérheti az évi 100 t-t. Alkalmazása révén a CO<sub>2</sub>-emisszió 20%-kal csökkenthető. Kérdéses azonban, hogy képesek lesznek-e ezek a bioműanyagok a piac hidrolízisállóságra, hőállóságra és csökkentett éghetőségre vonatkozó követelményeit hosszú távon kielégíteni úgy, hogy emellett alkalmazásuk még gazdaságos is legyen.

Összeállította: Pál Károlyné

Troitsch, J.: Flammenschutzmittel: Gebremstes Boomen = Kunststoffe, 101. k. 4. sz. 2011. p. 70–74.

Taeger, F.; Häussler, L.; Lehmann, D.: Chemische Vernetzung im Brandfall = Kunststoffe, 101. k. 4. sz. 2011. p. 75–78.