

Műanyagok éghetőségének csökkentése töltőanyaggal

Az általában jól égő műanyagok bizonyos felhasználási területeken csak akkor alkalmazhatók, ha éghetőségüket csökkentik. Az erre a célra jól bevált halogéntartalmú adalékok iránti idegenkedés miatt újabban megfelelő töltőanyagokkal próbálják meg az éghetőséget mérsékelni. Ígéretesek ezen a területen a közelmúltban felfedezett nanoagyagok, és már bizonyította kedvező hatását az alumínium-trihidrát. Az utóbbi mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hátrányos tulajdonságait kapcsolóanyaggal próbálják ellensúlyozni.

Tárgyszavak: műanyag; éghetőség; égésgátlás; nanokompozit; nanoagyag; alumínium-trihidrát; kapcsolóanyag; PVC; TPU; PP; EVA.

Ha egy zárt térben egy anyag égni kezd, égéshője további anyagokat melegít fel, amelyek meggyulladnak és ezek is hozzájárulnak környezetük felhevítéséhez. A térben végül kialakul egy olyan hőmérséklet, amelyen a térben lévő összes anyag hirtelen belobban (a jelenség angol neve: flash-over). Ennek bekövetkezése után kicsi az esélye a kimenekülésnek. *Az eléggő műanyagok tömegének kb. 20%-a szén-monoxidot képez, és ez az erősen mérgező gáz öli meg a tüzesetek áldozatainak 90%-át. A tüzet legtöbbször a menekülést nehezítő sűrű füst kíséri.*

Európában évente kb. 5000, az USA-ban 4000 ember lesz a tűz áldozata. Közvetlenül a bruttó nemzeti termék kb. 0,2%-a, összességében kb. 1%-a semmisül meg a tüzek következtében. Fontos tehát, hogy az anyagok éghetőségét mérsékeljék.

A műanyagok tűzveszélyességét kétféle módon lehet mérsékelni:

- PVC-t vagy fluorpolimert kell alkalmazni, amelyek kémiai felépítésük (halogéntartalmuk) révén kevésbé égnek,
- égésgátló adalékot (klórozott vagy brómozott vegyületeket, kristályvizet tartalmazó töltőanyagot – alumínium- vagy magnézium-hidroxidot –, ill. kokszos felhabosodó védőréteget képező anyagot) kell a műanyaghoz adni.

Néhány év óta nagy intenzitással fejlesztik az ún. nanokompozitokat, amelyekbe speciális, módosított agyagot, ún. szerves agyagot kevernek. Ez az adalék már kis, ~5%-os mennyiségben javítja a műanyagok számos tulajdonságát, és csökkenti az éghetőséget is.

A következőkben az éghetőség mérséklésére nanoagyagokkal és alumínium-hidroxiddal végzett néhány kísérlet eredményeit mutatjuk be.

TPU- és PVC-alapú nanokompozitok éghetősége

Az ún. szerves agyagokat úgy állítják elő, hogy bizonyos réteges szerkezetű agyagtípusokban – általában montmorillonitban – a Na^+ kationokat terjedelmes kvaterner alkil-ammóniumkationokra cserélik ki. Ezáltal az agyagrétegek között megnő a távolság, és ha az ilyen „szerves agyagokat” polimerömlékbe keverik, a polimer behatol az agyagrétegek közé, és kialakul az ún. *interkalált szerkezet*, amelyben agyagrétegek és polimer monorétegek váltakozva követik egymást. Ha a távolság a rétegek között tovább nő, azok között megszűnik a kapcsolat (delaminálódnak), és a nanoméretű rétegek statisztikusan homogén módon eloszlanak a polimermátrixban (exfoliáció). Az ilyen szerkezetű nanokompozitoknak már nagyon kis agyagtartalom hatására megnő a hőállósága és csökken az éghetősége. Feltehető, hogy az égés hőmérsékletén az agyaglemezek kéregszerű réteget képeznek a felületen, amelynek hőszigetelő hatása van, és nem engedi át a körülzárt polimerből bomlás útján keletkezett éghető gázokat.

Egy belgiumi kábelgyár (Kabelwerk Eupen AG) kutatócsoportja poliéterbázisú hőre lágyuló poliuretánban (TPU) és lágy PVC kábelmasszában vizsgálta szerves agyagok viselkedését és hatását a termikus tulajdonságokra. Kétféle TPU-t használtak; az egyik töltőanyag- és égésgátlómentes típus, a másik foszforsavészterrel égésgátló típus volt.

A PVC kábelmassza diizodecil-ftalát lágyítót, CaCO_3 töltőanyagot, antimontrioxid és cink-oxid égésgátlót, továbbá Ca/Zn stabilizátorrendszert tartalmazott. Az agyagokat a kísérletek egy részében közvetlenül, egy részében mesterkeverék formájában vitték be. Közvetlen bekeveréskor a CaCO_3 egy részét (5 phr azaz 100 rész alappolimerre számított 5 rész töltőanyag) nanoagyaggal helyettesítették. Mesterkeveréket EVA (*Scorene UL 00328*, gyártja **Exxon**, VA-tartalom 28%) és TPU (*Estane 58887*, gyártó **Noveon**, keménység 88 Shore A) mátrixszal készítettek.

Négyféle szerves agyagot alkalmaztak, amelyekben a Na^+ kationt a következő alkil-ammóniumcsoport helyettesítette:

- 1. agyag – dimetil-disztearil-ammónium,
- 2. agyag – dodecil-ammónium,
- 3. agyag – metil-dodecil-bisz(2-hidroxi-etil)-ammónium,
- 4. agyag – karboxi-dodecil-ammónium.

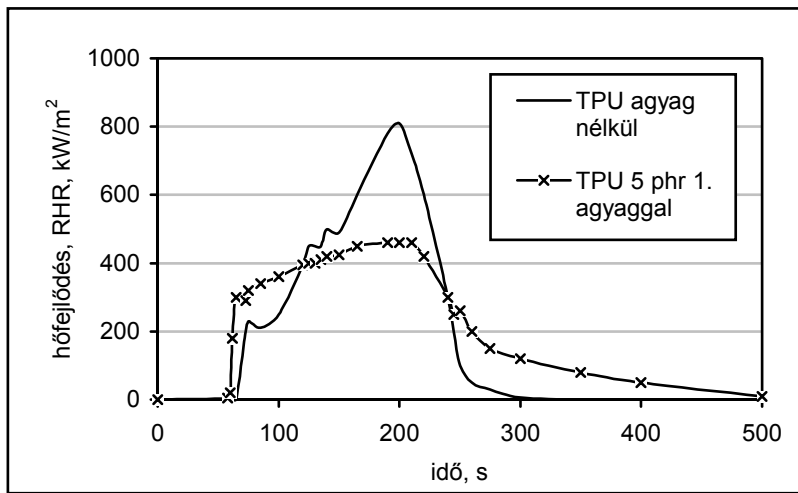
A bekeverést 180 °C-os hengerszéken, a vizsgálatokat sajtolt lapokból kivágott próbatesteken végezték.

TPU keverékek

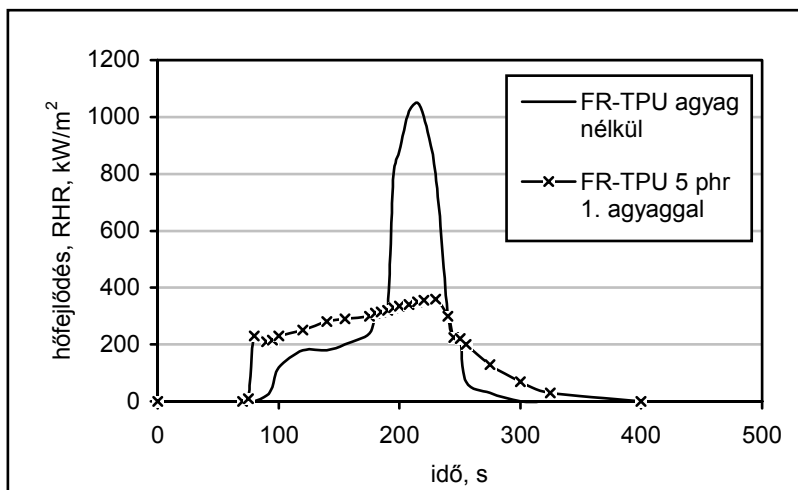
TPU keverékeket csak az 1. agyaggal készítettek. *Röntgendiffrakciós vizsgálatok* szerint az 1. agyagban mért 3,19 nm rétegtávolság az égésgátló nélküli TPU-ba keverés után 3,46 nm-re nőtt, ami interkalált szerkezetre utal. *Termogravimetriás vizsgálatok* szerint ugyanennek a keveréknek (5 phr agyagtartalom) a tömegvesztése 350 °C-ig csaknem azonos, ennél magasabb hőmérsékleten azonban ugyanolyan hőmérsékle-

teken teljes tömegvesztésig mindig lényegesen kisebb volt az agyagmentes TPU-éval, ami megnövekedett hőállóságra utal.

Mivel a tűz terjedéséért főképpen a hőfejlődés, annak is a maximális értéke a felelős, az éghetőség jellemzésére az ASTM E 1354 szabvány szerinti *kónuszos kaloriméter* alkalmazták, amelyben 100x100x3 mm-es lapot 35 kW/m² hőáramnak tettek ki, és mérték a hőfejlődést az idő függvényében (1–2. ábra). Látható, hogy a *töltőanyag és égésgátló nélküli TPU maximális hőfejlődése 44%-kal, a foszforsavészterrel készült TPU-é 70%-kal csökken 5 phr 1. anyag hatására*. Az agyagtartalmú keverékek égésgázai valamivel hamarabb gyulladnak meg, mint az agyag nélkülieké (megkezdődik a görbe meredek emelkedése).



1. ábra
Égésgátlómentes TPU és az 1. agyagot tartalmazó változatának égéshőfejlődése az idő függvényében kónuszos kaloriméterben mérve



2. ábra
Foszforsavészter égésgátlóval készített TPU (FR-TPU) és 1. agyagot tartalmazó változatának égéshőfejlődése az idő függvényében kónuszos kaloriméterben mérve

A gyulladási eltelt idő és a maximális hőfejlődés hányadosa (*FPI, fire performance index*) egy empirikus mérőszám, amellyel a belobbanásig (azaz a menekülés lehetőségéig) várható idővel arányos. *Minél nagyobb az FPI, annál több idő áll rendelkezésre a menekülésre*, amit repülőgép utasterében szimulált tüzekkel igazoltak. A vizsgált rendszerek FPI értékei a következők:

- TPU agyag nélkül 0,073,
- TPU 5 phr 1. agyaggal 0,130,
- FR-TPU agyag nélkül 0,071,
- FR-TPU 5 phr 1. agyaggal 0,199.

Az 1. agyagot tartalmazó TPU minták UL 94 szabvány szerint függőleges pálcán vizsgálva égés közben nem csepegtek, ami ugyancsak mérsékli a tűz elterjedésének veszélyét.

PVC keverékek

A PVC kábelmasszába mind a négy módosított agyagot bekeverték. A hengerlés során az anyagok egyre sötétebb színűek lettek; az 1. és 2. agyagot tartalmazók teljesen elfeketedtek, ami arra utalt, hogy *a nanoagyagok gyorsítják a PVC dehidroklórozását*. Ezt az IEC 60811-3-2 szabvány szerint indikátorpapírral végzett hőállósági próbák (sósavképződés megindulásáig eltelt idő mérése) is igazolták (1. táblázat).

1. táblázat

A PVC keverékek hőállósága

Vizsgált keverék	HCl-fejlődésig eltelt idő IEC 60811-3-2 szabvány szerint, min	Elszíneződés a hengerlés végén
Közvetlen bekeverés		
PVC agyag nélkül	118	–
PVC 1. agyaggal	<3	fekete
PVC 2. agyaggal	25	sötétbarna
PVC 3. agyaggal	44	világosbarnás
PVC 4. agyaggal	97	alig színeződött
Bekeverés mesterkeverék formájában		
PVC + EVA (agyag nélkül)	114	–
PVC + EVA (1. agyaggal)	15	sötétbarna
PVC + EVA (4. agyaggal)	102	enyhe elszíneződés
PVC + TPU (agyag nélkül)	97	–
PVC + TPU (1. agyaggal)	18	erősen elsárgult
PVC + TPU (4. agyaggal)	97	nem színeződött el

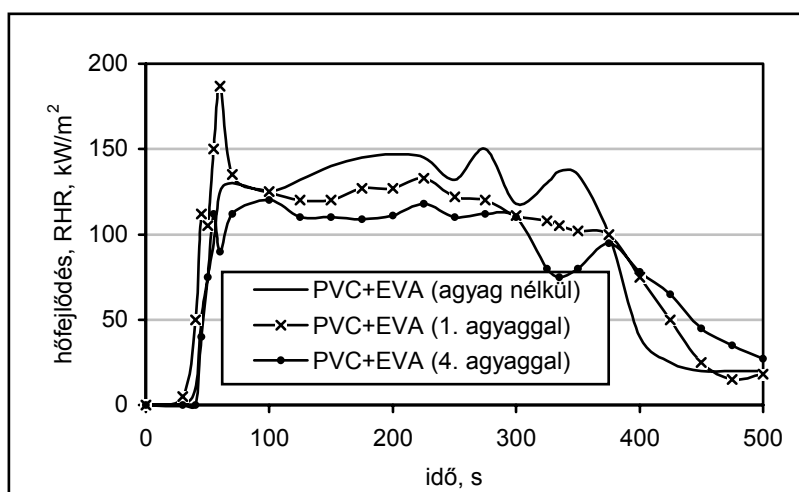
Az 1–3. agyag hasonlóan viselkedett, egyedül a 4. agyag mutatott enyhébb hatást, amit a karboxilcsoportnak tulajdonítanak, mert az a pH csökkentésével mérsékelt a dehidroklórozás reakciósebességét. *Feltételezték, hogy ha az agyagot a PVC-vel jól összeférő etilén/vinil-acetát (EVA) vagy TPU mátrixban viszik be (ezt a két polimert*

lágítás céljából is szokták hozzákeverni), mérséklődik a sósavlehasadás. A mesterkeveréket 30 rész 1. vagy 4. agyagból és 70 rész EVA-ból, ill. TPU-ból hengerszéken készítették el, és ebből annyit adtak a PVC alapkeverékhez, hogy polimerre számítva (PVC + EVA, ill. PVC + TPU) 7,4 phr agyag legyen benne. Az így elkészített keverékek hőállóságát ugyancsak az 1. táblázat tartalmazza. Látható, hogy az 1. agyag mindkét mesterkeverékben jobb eredményt adott a direkt bekeveréshez képest, de az elszíneződés mértéke így is elfogadhatatlan. A 4. anyaggal viszont csekély vagy semmi elszíneződést, a sósavfejlődés megindulásának időtartamát mérve pedig az agyag nélküli keverékeket megközelítő értékeket kaptak. A termogravimetriás mérések eredményeit a 2. táblázat foglalja össze. Látható, hogy a 4. agyagot tartalmazó keverékek bomlása lassúbb.

2. táblázat

Az 1. és 4. agyagot tartalmazó PVC keverékek tömegvesztesége termogravimetriás mérések alapján, %(m/m)

Hőmérséklet, °C	1. agyag	4. agyag
180	0,5	0,5
300	5	3
350	16	6
500	25	12



3. ábra
EVA-alapú nanoagyag mesterkeverékekkel készített PVC kábelmasszák égéshőfejlődése az idő függvényében kónuszos kaloriméterben mérve

A 3. ábra mutatja az EVA-alapú mesterkeverékekkel készített PVC hőfejlődését kónuszos kaloriméterben. Az 1. agyaggal készített keverékből képződik a legrövidebb időn belül a legnagyobb hőmennyiség. 100 s után a görbék lefutásában nincs jelentős különbség. A TPU-alapú mesterkeverékkel készített PVC-k hasonló jellegű görbéket adnak. Itt is észlelhető volt az 1. agyagot tartalmazó minta kezdeti kiugró csúcsa, maga az égés kb. az 50.–200. s között ment végbe, és a „lecsengő szakasz” kb. a 400. s-ig tartott. Az égés alatt az RHR értékek 150–200 kW/m² között voltak. A nanoagyag tehát nem csökkentette érzékelhetően a PVC kábelmassza éghetőségét.

PP/Al(OH)₃ kompozitok funkcionált PP kapcsolóanyaggal

A PP éghetőségét halogénvegyületekkel lehet a legjobb hatásfokkal csökkenteni, de a halogének környezeti veszélyei és az irántuk emiatt fokozódó ellenszenv miatt keresik a halogénmentes égésgátlás lehetőségeit. *Poliolefinekhez sok év óta kevernek alumínium- vagy magnézium-hidroxidot, mert ezek a töltőanyagként bekeverhető anyagok az égés hőmérsékletén vizet adnak le. A vízleadás egyrészt endoterm reakció, másrészt a víz elpárolgása is hőt von el, ami csökkenti a polimer hőmérsékletét az égés közelében, másrészt a vízgőz hígítja az éghető bomlástermékeket. A visszamaradó fém-oxid ezenkívül záróréteget képez, ezáltal nem engedi oda az oxigént a még ép polimerhez, az éghető bomlástermékeket pedig a tüztérbe. Hátránya viszont ezeknek a fém-oxidoknak, hogy csak igen nagy, 60% feletti arányban bekeverve igazán hatásosak, és az ilyen erősen töltött polimerek nehezen feldolgozhatók és gyenge mechanikai tulajdonságaik vannak. Ezt különböző adalékokkal, pl. kapcsolóanyagokkal próbálják meg ellensúlyozni.*

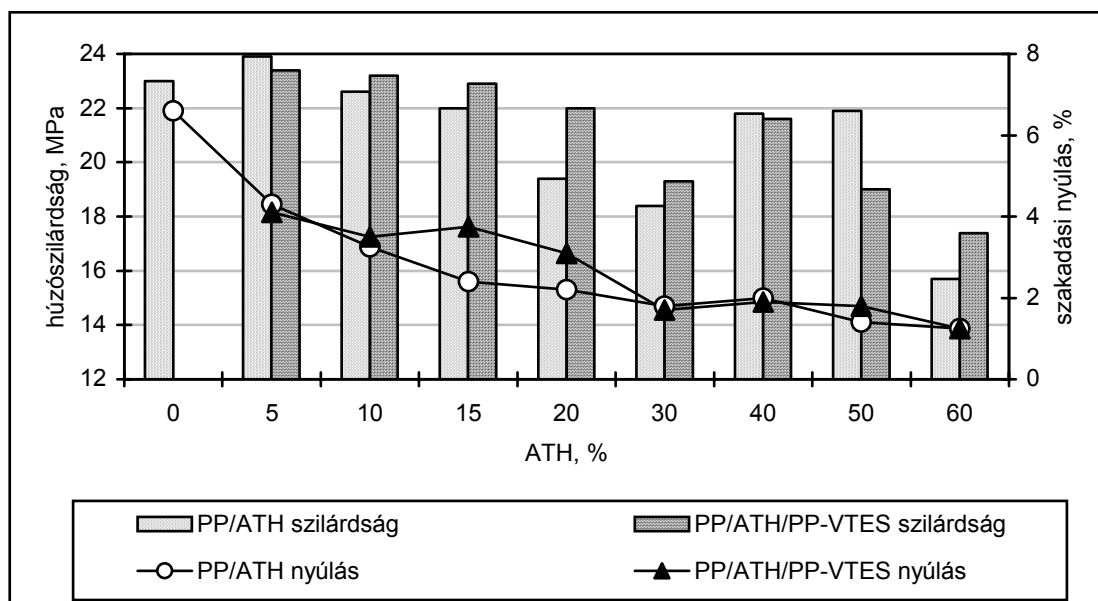
A viszonylag olcsó alumínium-hidroxid [Al(OH)₃] – ezt szokták alumínium-oxid-trihidrátnak (Al₂O₃·3H₂O, ATH) is nevezni – alkalmazása különösen kedvező volna a műanyagipar számára, ezért nagy erőfeszítéseket tesznek arra, hogy jó hatásfokú kapcsolóanyagot találjanak a magas töltőanyag-tartalmú keverékek hátrányának kiküszöbölésére. Ezeknek az adalékoknak az a feladata, hogy javítsák a töltőanyag-részecskék és a polimermátrix közötti tapadást. Erre eddig a *funkcionális csoportokat tartalmazó PP-k váltak be a legjobban*. Próbálkoztak akrilsavval, sztearinsavval, maleinsavval ojtott polipropilénnel. *Egy brazil kutatócsoport vinil-trietoxi-szilánnal (VTES) ojtott PP-vel készített ATH-tartalmú keverékeket, mert korábbi kutatási eredmények alapján azt remélte, hogy maga a szilántartalmú kapcsolóanyag tapadást növelő funkciója mellett az éghetőség csökkentéséhez is hozzá fog járulni.* A kutatócsoport gyúrókamrában maga készítette el az ojtott PP-t.

3. táblázat

Az ATH-tartalmú keverékek éghetősége

PP, %	ATH, %	VTES, %	LOI, %	UL 94 fokozat
100	0	0	18	–
70	30	0	22	–
60	40	0	22	–
56,6	40	3,4	21	–
50	50	0	22	–
46,6	50	3,4	24	V2
40	60	0	25	V2
36,6	60	3,4	25	V0

A keverékek húzószilárdságát és szakadási nyúlását az ATH-tartalom függvényében a 4. ábra mutatja. Az éghetőséget az ASTM D 2863 (oxigénindex, LOI) és az UL 94 szabvány (V2, V1, VO éghetőségi fokozat) szerint mérték (3. táblázat).



4. ábra A keverékek húzószilárdsága és szakadási nyúlása

Megállapították, hogy a PP-VTES adagolása nincs szignifikáns hatással a keverékek mechanikai tulajdonságaira, bár a közepes ATH-koncentrációknál enyhén pozitív hatást fejt ki. A legkedvezőbb V0 éghetőségi fokozatot (nincsenek égő cseppek) viszont csak VTES-sel érték el.

Összeállította: Pál Károlyné

Beyer, G.: Flammwidrigkeit von TPU- und PVC-Nanocomposites. = Gummi Faser Kunststoffe (GAK), 59. k. 8. sz. 2006. p. 493–498.

Plentz, R. S.; Nachtigall, S. M. B.: Effect of a macromolecular coupling agent on the properties of aluminium hydroxide/PP composites. = Journal of Applied Polymer Science, 101. k. 3. sz. 2006. p. 1799–1805.

Röviden...

Megalakult a MÜKI LABOR Műanyag Vizsgáló és Fejlesztő Kft.

Független ipari vizsgáló és fejlesztő céggént – 2004-ig a Pannonplast csoporton belül működő MÜKI Műanyagipari Kutatóintézet kft. alapjaira építve – megalakult a MÜKI LABOR Kft. (Budapest, XXII. ker. Háros u. 7., tel./fax: 1-226-2819).

A cég munkatársainak szakmai tapasztalata, nyelvtudása, kapcsolatai, valamint a laboratórium műszaki felszereltsége biztosítja, hogy az ipar bármely területéről érkező, a műanyagok feldolgozásával és alkalmazásával kapcsolatos problémát rövid idő alatt megoldjanak.

Bővebb információ: www.mukilabor.hu

O. S.

MŰANYAG ÉS GUMI
a Gépipari Tudományos Egyesület, a Magyar Kémikusok Egyesülete és a magyar műanyag- és gumiipari vállalatok havi műszaki folyóirata
A 2006. októberi szám tartalma
<i>Gyimesi Györgyné: A műanyag csomagolóanyag-gyártás helyzete Magyarországon</i> <i>Pelcz A. és munkatársai: A DR-PAck extruder</i> <i>Egyre népszerűbb a szelektív hulladékgyűjtés</i> <i>WorldStar díjas műanyag-csomagolások</i> <i>ATLASZ MTT készülékek és vizsgálati szabványok</i> <i>Buzási Lajosné: Svájc műanyagipara</i> <i>Bruder, u., Ewering, J., Schepper, B.: Optimális fröccsöntés X. Poliészterek fröccsöntésénél az előszárítás nélkülözhetetlen</i> <i>Egyesületi hírek; Műanyagipari hírek; Műanyagipari újdonságok; Gumiipari hírek; Iparjogvédelmi hírek; Zöld szemmel a nagyvilágban; Kiállítások, konferenciák.</i>
Szerkesztőség: 1371 Budapest, Pf. 433. Telefon: +36 1 201-7818, 201-7580 Fax: +36 1 202-0252