

Önkioltó burkolatok I. rész.

CSAPÓ ZOLTÁNNÉ
REMIX, Rádiótechnikai Vállalat



ÖSSZEFOGLALÁS

A szerző ismerteti a villamos iparban alkalmazott szerves anyagok égése során kialakuló folyamatokat és zónákat, az égésgátló anyagok hatásmechanizmusait, műanyagok tűzveszélyességének csökkentésére alkalmazható eljárásokat, lánggátló anyagok alkalmazásának előnyeit és hátrányait a polimer rendszerekben.

1. Bevezetés

A villamos iparban mind nagyobb számban alkalmazott műanyagok hozzájárulnak a tüzek keletkezéséhez, valamint továbbterjedéséhez. Különösen olyan berendezésekben, ahol nagyfeszültségek vagy elektromos túlterhelések léphetnek fel. A tűz áldozatává esett anyagi javak figyelmeztetnek bennünket arra, hogy a tűzkatasztrófák elleni védelemmel intenzívebben kell foglalkozni. Különösen a közfogyasztási elektromos készülékeknél bír ez nagy jelentőséggel, ahol a készülékek kezelését, nem képesített személyek végzik. A tűzkárok csökkentésére fokozottabb mértékben kell megelőző intézkedéseket tenni ahhoz, hogy a tűz kiterjedését meggátolják, vagy legalább jelentősen megnehezítsék. Azért foglalkozunk mélyrehatóan a műanyagokban alkalmazható lánggátló anyagok ismertetésével, hogy a villamos berendezések gyártásához már a felhasznált alkatrészek — ellenállások, kondenzátorok, áramkörök — is lángálló kivitelben álljanak rendelkezésre.

A fáradozások, hogy a műanyagokat lángállóvá vagy nehezen éghetővé tegyünk oly régiak, mint a „műanyagszféra”. Azonban a műanyagokhoz adagolt lánggátló anyagok intenzívebben csak a 60-as években terjedtek el. Ma már elég nagyszámú lángálló műanyagtermék áll rendelkezésünkre. A villamos iparban hosszú ideig kizárólag szerkesztési rendszabályok képviselték a tűzkárok megelőzésének lényeges lehetőségét. Csupán néhány szigetelőanyag pl.: kerámiák, vagy szerves töltésű, hőre keményedő műanyagok álltak rendelkezésre, mint nehezen éghető anyagok. Mióta a vegyipar szerves anyagokat megnövelt lángálló kivitelben állít elő, a villamos ipar tervezőjének több lehetősége van a tűzvédelemre az anyag kiválasztás terén. A nehezen éghető műanyagok céltudatos alkalmazásával, az utóbbi években a készülékek és építési elemek égési kockázatát jelentősen csökkenteni lehetett. Mint jellemző példák tekercestestek és dugaszolószálok említhetők a televízió-készülékek nagyfeszültségű részében. Villamos készülékek tűzállósága növelhető a gyulladási források szerkezeti kiküszöbölésével, illetve megnövelt tűzbiztonságú anyagok al-

CSAPÓ ZOLTÁNNÉ

Az Étvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Karán szerzett vegyész diplomát. Előbb a Lakkipari Kutatóban kutatóvegyésként a különböző oldószermentes gyanták és nagy klmaállóságú lakkok kutatásával foglalkozott, majd a Mechanikai Laboratóriumában, mint felü-

letvődő szaktechnológus dolgozott. A Veszprémi Nehézipari Egyetemen Korrozíós szakmérnöki diplomát szerzett. Két évtizede a Remix Rádiótechnikai Vállalat, Kémiai Laboratóriumának osztályvezetőjeként a híradásipari alkatrészekkel kapcsolatos kémiai feladatok fejlesztésével foglalkozik.

kalmazásával. Mindkét eljárást alkalmazzák és ezek kiegészítik egymást.

2. Égési zónák

Tudjuk azt, hogy tűz keletkezéséhez és az égés fenntartásához állandóan jelen kell lenni *hőnek, éghető anyagnak és oxigénnek*. Ezért az égésgátló anyagok alkalmazása azon alapszik, hogy az említett három — az égési folyamathoz szükséges — komponens egyikét, vagy azok közül többet kiiktasson. Mivel a szerves anyagok elégeése több fázisban megy végbe, ezért ismernünk kell, hogy az égésgátló anyag melyik égési zónában fejt ki hatását. Az égés folyamán kialakuló zónák a következők.

a) Szilárd anyag degradációjának zónája

Hőenergia hatására a szerves polimer degradálódik, bomlik. A termikus disszociáció és oxidáció következtében kis molekulájú termékek keletkeznek, amelyek gáz-, illetve gőzfázisba mennek át.

b) Láng előtti gázzóna

A keletkezett kis molekulájú anyagok kezdenek összekeveredni a meleg légtérrel, a degradáció és oxidáció tovább folyik.

c) Lángzóna

Intenzív energiakibocsátás folyik, fényjelenség kíséretében, a hőmérséklet maximális értéket ér el.

d) Égéstermékek zónája

Ebben a zónában, valamint a lángzónában felszabaduló energia visszaáramlik a még meg nem támadott anyagba és előidézi annak bomlását. Ez mindaddig tart, míg el nem bomlott szerves anyag van a rendszerben.

Beérkezett: 1985. VIII. 1. (Δ)

3. Lánggátlás hatásmechanizmusa

Az égés folyamán kialakuló zónák alapján a lánggátló anyagok hatásmechanizmusuk szerint osztályozhatók.

Szilárd fázisban kifejtett hatás

Ha az anyag lángálló kikészítésű, akkor a szilárd fázisban a pirolízis reakciók megváltoznak.

a) Kémiai hatásmechanizmus áll elő, ha a polimer bomlását úgy irányítják, hogy

— a rendszerben levő hidrogén és oxigén víz formájában válik le

— a szén visszamarad erős elszenesedéssel

— nem éghető gázok keletkeznek

b) Mechanikai hatásmechanizmusról beszélünk, ha a hő hatására a

— lánggátló anyag megolvad, a védendő anyag felületét védőréteggel bevonja és így elzárja az égéshez szükséges oxigéntől.

Ugyanez a hatás elérhető akkor is, ha a lánggátló anyag nem éghető gázok képződése közben bomlik el, és így egy időtartamra védőréteggé meggátolja az oxigén hozzáférést a felülethez.

c) Termikus hatásmechanizmus érvényesül akkor, ha a — lánggátló anyag endoterm módon bomlik, a rendszerből hőt von el, és így csökkenti a láng hőmérsékletét.

Gázfázisban kifejtett hatás

— Nagy reaktivitású hidroxid gyökök az égési folyamatot fenntartják, részben blokkolják és ezzel a láncreakció lefutását megnehezítik.

— Halogén-hidrogénsavak képződnek, amelyek az égő anyag éghető pirolízisgázait hígítják, és az így képződött gázelegy a még sértetlen felületet a levegő kizárásával elszigeteli az égési zónától.

Szinergikus hatásmechanizmus

Hatásos gyulladás késleltetés és jó gyúlékonyság csökkentés érhető el, ha mind a szilárdfázisban, mind a gázfázisban ható lánggátló alkalmazásával. Ennek a kombinációnak az az előnye, hogy jelentősen kisebb összkoncentrációban felhasznált lánggátló anyag segítségével azonos mértékű gyulladásgátló hatás érhető el.

4. Alkalmazott eljárások

Műanyag tűzveszélyességének csökkentésére *indirekt* és *direkt* védekezés ismert.

Indirekt eljárások

a) *Felületburkolás*

A műanyag felületét alumíniumlemezzel, azbesztlemezzel vagy más szervesetlen anyaggal burkolják. Az ily módon burkolt műanyagok tűzveszély szempontjából különböző módon viselkednek, ami függ a felhasználási helytől, alakváltozástól, rétegek sorrendjétől stb.

b) *Felületi bevonatok*

A könnyen lángallobbanó anyag felületét egy önmagában oltóhatású vagy nem éghető fedőréteggel látják el, pl. lángálló festékbevonatot alkalmaznak. Ezzel a tűz továbbterjedését nehezítik meg. Ez a bevonat kisebb hatékonyságú, mint a burkolóanyagé. Hátránya még, hogy könnyen sérül a bevonat továbbá, ha a bevonat a védendő műanyaggal ellentétben nem plasztikus, akkor tűz esetén korán lepattogzik a felületről. Ennek következtében a műanyag felülete kisebb — nagyobb mértékben szabaddá válik.

Direkt eljárások

Kémiaileg módosított műanyagokat alkalmazunk, amelyek kedvezőbb tulajdonságokkal rendelkeznek, mint az indirekt módszerrel kialakított lángálló anyagok. Ezek a műanyagok

— alacsony kalória-értékű tűzforrások segítségével *nem*,

— nagyobb kalória-értékű tűzforrások segítségével csak *nehezen gyűjthetők meg*, továbbá

— csekély égési sebességük miatt a keletkezett tüzet a gyulladás közvetlen környezetéből *nem* vagy

— csak *jelentéktelen mértékben vezetik tovább*.

Ebből következik, hogy olyan lánggátló anyagokat kell alkalmazni, amelyekkel az éghetetlen, nehéz gázok

— gyökfogó anyagok

— hűtés

— bevonás

— felhabosodás

hatása egyszerre érvényesülhet.

5. Lánggátolt anyagok

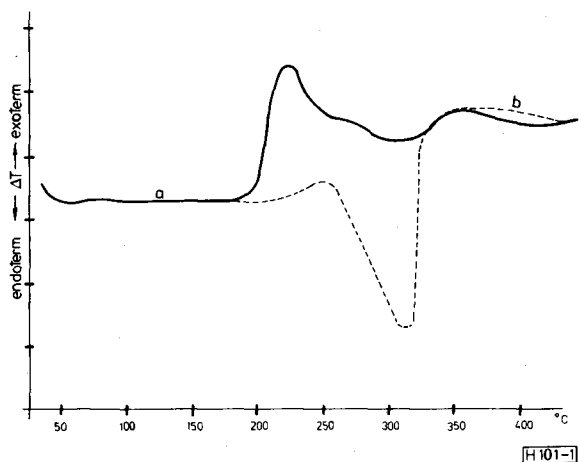
A kitűzött cél elérhető addíciós és reaktív lánggátoló anyagokkal, önmagukban nehezen éghető polimerek felépítésével, vagy töltőanyagokkal.

Addíciós és reaktív lánggátoló anyagok

Ezek az anyagok hő hatására lejátszódó pirolízisreakcióba és égési folyamatba kémiai úton avatkoznak be. Ilyenek a *foszfor-, nitrogén-, halogén vegyületek, antimon-sók, ammonium-vegyületek*. A halogén és antimon vegyületek főleg gázfázisban fejtik ki hatásukat azzal, hogy láncszakadást idéznek elő (gyökfogók), valamint hidrogén-halogenidek keletkezése közben bomlanak (nehezen éghető gázok). Ezek egyedül vagy egymással kombinálva alkalmazhatók. Sajnos a műanyag tulajdonságoknak egy sorát nem kívánatos módon befolyásolják, ezért csak korlátozott területeken használhatók. (pl. hidrogénhalogenidek korróziós károkat okoznak)

Önmagukban nehezen éghető polimerek felépítése

Ezek az anyagok előállításuk miatt általában drágák, mivel a polimer előállítása során a szén és hidrogén arányt változtatják, a hidrogén helyébe imid vagy szilícium csoportot építenek be (szilikonok, poliimidek).

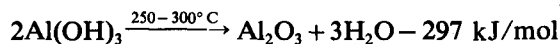


Ezzel az előállítással elérhető, hogy a műanyag bomlási hőmérséklete az 500 °C-t is eléri.

Töltőanyag, mint lánggátló

Túlnyomórészt szerves anyagokat alkalmaznak (palaiszt, üvegliszt, csillám, alumíniumoxid, agyag-ásványok, azbeszt, magnézium-oxid, kalcium-karbonát, bór-oxid, kalcium-foszfát stb.)

Ezek nagyrésze a hőt a felületről elvezeti, ezáltal a lokális túlmelegedést csökkenti, és a hőtorlódás által kiváltott gyulladást megakadályozza. Az éghetőség tekintetében a felsorolt töltőanyagok mindegyike inert. Egyrésznél magasabb hőmérsékleten égést gátló gáz vagy gőz szabadul fel, (pl. karbonátokat, hidroxidokat, kristályvizet tartalmazó anyagok), továbbá az endoterm bomlásuk folytán hőenergiát abszorbeálnak (hűtőhatás). A foszfátok és borátok az üvegesedésükkel gátolják az égészona további kiterjedését (bevonóhatás). Ha a bór-oxidot — mely 260–270 °C-on viszkózus-plasztikus állapotba kerül — együtt alkalmazzák ammóniumsóval vagy kalcium-karbonáttal, akkor a hő hatására felszabaduló ammónia vagy a szén-dioxid gáz, felhabosítja a plasztikus állapotban levő bór-oxidot (felhabosodás). További hevítésre az alsó rétegek habosodnak. Tehát minél nagyobb a lánggátlók koncentrációja, annál tovább tart a habosodási folyamat, és így a tűz nem terjed tovább, valamint a keletkezett égéstermékek részben megvédik a felületet a láng további hatásától. Ezt a felhabosodással egybekötött védekezést, főleg festékbevonatok formájában alkalmazzák (ellenállások burkolása). A legutóbbi években olyan termékkel bővült a lánggátló anyagok köre, amely aktív töltőanyagként ismert; ez az alumínium-hidroxid. Régen $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ képletet használták jelölésére, itt azonban a víz nem kristályvíz formájában van jelen, hanem hidratált alumínium-hidroxidról van szó: $\text{Al}(\text{OH})_3$. Így kb. 35% hidratvizet tartalmaz, amit 250–300 °C körüli hőmérsékleten lead a következő egyenlet értelmében



Kettős hatás nagy jelentősége, hogy a keletkezett Al_2O_3 az elszénesedett termékkel együtt kiegészítőleg, mint szigetelő hővédőréteg hat, miközben a keletke-

zett vízgőz oxigént kiszorító védőgázt alkot. A bomlási reakció endoterm, így hőt von el az égő rendszertől, ezáltal a jelenlevő szerves anyag nem lobban lángra csak elszénesedik.

Az alumínium-hidroxid endoterm bomlását az 1. sz. ábra mutatja.

Az „a” görbe, az epoxigyanta parciális bomlását mutatja, mely 200–220 °C-on megy végbe. Ez exoterm folyamat. A „b” görbe 60% alumínium-hidroxiddal töltött epoxigyanta, mely 250–300 °C-on bomlik, de itt az alumíniumhidroxid dehidratálása válik hatásos-sá, ezért ez endoterm folyamat.

Az alumíniumhidroxid mint lánggátló anyag, még a további előnyökkel rendelkezik:

- füstképződést csökkenti
- bomlásterméke nem mérgező
- a keletkezett Al_2O_3 inaktív töltőanyag
- egyszerre lánggátló és töltőanyag
- javítja a műanyag zsugorodási viselkedését
- feszültségsegény kikeményedést segíti.

Villamosiparban még ki kell emelni, hogy

- megjavítja az átütési szilárdságot
- javul a kúszóáram-szilárdság
- bomlásterméke nem okoz korróziót, ami fontos

a villamos berendezések másodlagos kárainak megakadályozása szempontjából.

A hőelnyelés mértéke fokozható, ha az $\text{Al}(\text{OH})_3$ szemcseméretet csökkentjük, ezzel nő az $\text{Al}(\text{OH})_3$ bomlásának sebessége.

A víz eltávozási sebessége lassított, mivel az $\text{Al}(\text{OH})_3$ szemcsék polimer kötőanyaggal van körülvéve.

Lánggátló hatás növelhető azzal is, ha rendszerben az $\text{Al}(\text{OH})_3$ koncentrációját növeljük. Ha a töltőanyag teljes mennyiségét $\text{Al}(\text{OH})_3$ -al helyettesítjük, akkor még különleges követelménynek is eleget lehet tenni. Az $\text{Al}(\text{OH})_3$ égésgátló hatása tovább fokozható, más égésgátló anyag együttes alkalmazásával.

Itt kell megemlíteni hogy az $\text{Al}(\text{OH})_3$ bevétele a fröccsölhető műanyagokban előnyösen befolyásolja a folyásviselkedést mind az extrudálásnál, mind a sajtolásnál, mivel az $\text{Al}(\text{OH})_3$ kristálystruktúrája nem gömbszemcsés, hanem apró lapocskákból áll.

6. Terminológia

Említést kell még tenni a lánggátló anyagok, illetve az anyagok éghetőségének leírására vonatkozó fogalom meghatározásra, jelölésre. Gyakran alkalmaznak olyan fogalmakat mint nem-lángoló, lánggátló, magától elalvó, nehezen gyulladó. Ezek jelentése nem egyértelmű, gyakran vezettek hibás értelmezésre. Az anyagok éghetőségét csak a megfelelő vizsgálati eljárással együtt lehet megadni, pl.:

nehezen lobbanó DIN 4102 szerint.

Azonban a vizsgálati szabványokban gyakran le is mondanak az éghetőség mindenféle kifejezésbeli leírásáról. Ehelyett az éghetőséget betűkkel és számokkal való osztályozással adják meg, pl.:

KI éghetőségi osztály DIN 53438 szerint.

Műanyagok villamos gyártmányokban való alkalmazásánál legáltalánosabban az USA-ban kidolgozott UL-94 előírás a mértékadó. Ennek a magyar megfelelője az MSZ 10383

7. Alkalmazások

Szerves anyagok esetében a kémiai szerkezet és összetétel miatt teljes éghetetlenséget elérni lánggátló anyagok segítségével sem lehet. Elérhető azonban a gyújtás hatásával szembeni behatárolható ellenállóképesség és önkioltó képesség a tűzforrás eltávolítása után. Azonban a lánggátló anyagok csak akkor tudják hatásukat kielégítő mértékben és kívánt irányban kifejteni, ha

- a polimerizátum nem tartalmaz nagymennyiségű erősen illékony, éghető segédanyagokat (pl. lágyítókat)

- a lánggátló anyagok és a műanyag néhány termikus tulajdonsága tekintetében jól illeszkednek egymáshoz (pl. bomlási hőmérséklet, bomlási sebesség)

- a lánggátló anyag jó eloszlása biztosítva van a polimerizátumban.

Végül figyelembe kell venni, hogy a műanyagok gyuladási hajlamának lánggátló anyagokkal történő csökkentésénél egy sor nem kívánatos mellékhatás lép fel, amelyek a technikailag fontos tulajdonságokat befolyásolják. Ezért a felhasznált lánggátló anyagok-

kal szemben meghatározott követelményeket kell támasztani. Ilyenek a

- tartós lángvédelem
- a lánggátló bomláshőmérséklete 220 °C fölött legyen
- kémhatása semleges ($\text{pH} = 7$) legyen, semmi esetre sem savas, ami zavarja a habképződést
- hidrolízisálló legyen
- nem okozhat lényeges duzzadási és kötési időváltozást
- nem gyorsíthatja a térhálósodás beindulását
- nem ronthatja lényegesen a mechanikai tulajdonságokat
- a polimerekkel jól összeférhetőnek kell lenni
- magas öregedésállósággal kell rendelkezni
- fémekkel történő érintkezésnél korrózió nem léphet fel
- sűrű füst és toxikus égéstermékek képződését kiiktassa
- elfogadható költségeket igényeljen.

Ezen követelmények alapján nem lehet várni, hogy ezt egyetlen anyaggal el lehet érni. Ezért több lánggátló anyagot együttesen adagolnak szem előtt tartva, hogy milyen alkatrészt akarunk lángálló burkolattal ellátni.