

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

BORITAN ZINEČNATÝ JAKO NÁHRADA BROMOVANÝCH RETARDÉRŮ HOŘENÍ V EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘICÍCH

ROBERT VÍK

*Katedra technologií a měření, Fakulta elektrotechnická, Západočeská univerzita v Plzni, Univerzitní 8, 306 14 Plzeň
rvik@ket.zcu.cz*

Došlo 12.5.09, přijato 22.10.09

Klíčová slova: retardéry hoření, epoxidové pryskyřice, elektronika, desky plošných spojů, bromované retardéry, Restriction of Hazardous Substances (RoHS), boritan zinečnatý, tetrabrombisfenol A

Úvod

Epoxidové pryskyřice patří v celé řadě průmyslových odvětví mezi nezastupitelné materiály. Mezi hlavní oblasti použití patří zalévací pryskyřice, lepidla, povrchové ochranné povlaky, konstrukční lamináty a mědi plátované lamináty, určené na výrobu desek plošných spojů. Epoxidové pryskyřice mají po vytvrzení velmi dobré elektroizolační vlastnosti, dobrou adhezi k nejrůznějším typům povrchů a nízkou hustotu. Ve srovnání s jinými běžnými polymery mají velkou odolnost vůči tepelnému namáhání či vůči působení chemikálií a v kombinaci s vhodnou výztuží vykazují také vynikající mechanické vlastnosti.

Velkou nevýhodou epoxidových pryskyřic (i všech ostatních polymerů) je jejich vysoká hořlavost. Tento nedostatek lze alespoň částečně odstranit přidáním látek, které nazýváme retardéry (zpomalovače) hoření. Jejich úkolem je snížit rychlost hoření materiálu a minimalizovat tak škody na lidských životech i škody majetkové¹. Z hlediska chemického složení se jedná zejména o hydroxidy a soli kovů a organické sloučeniny obsahující halogeny nebo fosfor.

Základním principem mechanismu působení retardérů hoření je fakt, že k jejich tepelnému rozkladu dochází dříve, než u chráněného polymeru a rozkladné produkty různými způsoby zabraňují vzniku i šíření hoření.

Mezi nejsledovanější a nejdiskutovanější skupinu retardérů patří v posledních letech bromované retardéry (brominated flame retardants – BFR). Existuje zhruba 70 látek, které řadíme mezi BFR. Jednou z nejpoužívanějších je tetrabrombisfenol A (TBBPA), k dalším patří hexabromcyklohexan (HBCD) nebo polybromované difenylethery (PBDE)^{2,3}.

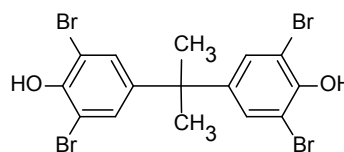
Tetrabrombisfenol A (2,2',6,6'-tetrabrom-4,4'-isopropylidendifenol nebo přesněji 2,2-bis(3,5-dibrom-4-hydroxyfenyl)-propan) je krystalická pevná látka s bodem tání 182 °C a bodem varu 316 °C. Spotřeba této látky činila v roce 2001 asi 120 000 tun (cit.³). Používá se nejčastěji jako retardér hoření v laminátech pro desky plošných spojů (asi 80 % vyrobeného TBBPA), zbytek se používá v konstrukčních plastech (např. kopolymer akrylonitril-butadien-styren (ABS), polyesterové pryskyřice, polykarbonát). Ve většině případů je TBBPA používán jako reaktivní retardér, což znamená, že je v polymeru vázán kovalentní vazbou. Existují však i aplikace, kdy je použit jako retardér aditivní a je tedy v polymeru obsažen jako volná složka.

Změny v souvislosti se směrnicí RoHS

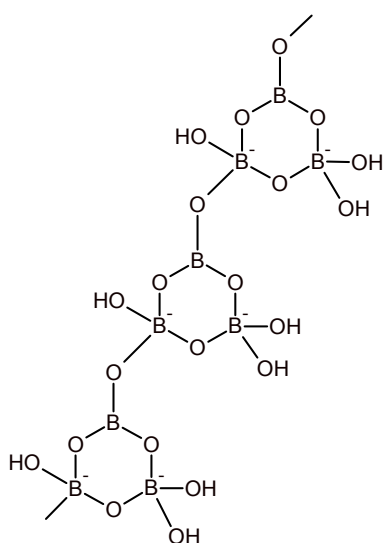
Velké změny v oblasti bromovaných retardérů hoření nastaly v souvislosti s direktivou 2002/95/EC Rady Evropské unie (označována také jako směrnice RoHS – Restriction of the use of Hazardous Substances). Tato směrnice zakazuje používání vyjmenovaných nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních. Jedná se o olovo, rtuť, kadmium, šestimocný chrom, polybromované bifenyly (PBB) a polybromované difenylethery (PBDE). Od 1. 7. 2008 je seznam doplněn o další z používaných bromovaných difenyletherů – dekabromdifenylether (DekaBDE), na který byla původně vystavena výjimka^{4,5}.

Všichni výrobci a distributoři, uvádějící na trh Evropské unie elektrická a elektronická zařízení, musí garantovat, že tyto výrobky splňují požadavky uvedené směrnice. Ačkoliv direktiva RoHS platí pouze pro státy EU, výrobci elektrického a elektronického zařízení mimo EU mají stejnou povinnost, pokud jsou jejich výrobky do států EU importovány.

Tetrabrombisfenol A sice do omezení daných směrnicí RoHS nespadá, přesto i zde je patrný odklon a snaha o jeho nahrazení alternativním retardérem bez obsahu halogenových prvků. Tyto tendence jsou patrné zejména v evropských zemích a v Japonsku, kde je velká snaha nahradit TBBPA ve své majoritní aplikaci (desky plošných spojů) bezhalogenovým systémem^{6,7}.



Obr. 1. Tetrabrombisfenol A



Obr. 2. Molekulární struktura hydratovaného boritanu zinečnatého (atomy zinku nejsou zobrazeny), převzato z cit.¹²

Jednou z často využívaných možností je použití hydroxidů kovů (zejména $\text{Al}(\text{OH})_3$ nebo $\text{Mg}(\text{OH})_2$). Tyto sloučeniny při svém endotermickém rozkladu uvolňují vodu, která jednak ředí vznikající hořlavé pyrolyzní produkty, jednak díky vysoké tepelné kapacitě napomáhá absorbovat vznikající tepelnou energii při hoření a tím snižovat teplotu plamene⁶.

Perspektivními alternativami halogenovaných retardérů jsou také sloučeniny fosforu, např. 9,10-dihydro-9-oxa-10-fosfafenanthren-10-oxid (DOPO) nebo červený fosfor. Použití těchto sloučenin v epoxidových pryskyřicích je výhodné, protože epoxidy obsahují velké množství OH skupin, se kterými tyto sloučeniny za vysokých teplot ochotně reagují^{7,9,11}.

Další možností jsou retardéry na bázi sloučenin boru. Při jejich endotermickém rozkladu v rozsahu 290–450 °C dochází k uvolňování molekul vody, kyseliny borité a vzniku ochranné skelné vrstvy oxidu boritého B_2O_3 (cit.¹⁰).

Mezi nejčastěji používané sloučeniny boru patří boritany. Svým stechiometrickým složením odpovídají boritany solím kyseliny trihydrogenborité nebo hydrogenborité. Ve skutečnosti se však jedná o komplexní sloučeniny, v jejichž struktuře se objevují buď planární skupiny BO_3 nebo tetraedrické skupiny BO_4 , případně jejich kombinace. Jedním z nejvýznamnějších boritanů je sloučenina s funkčním vzorcem $2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, která se využívá nejen jako retardér hoření, ale i jako složka potlačující vznik dýmu¹². Struktura této komplexní sloučeniny, zjištěná pomocí rentgenové difrakční analýzy, je na obr. 2.

Experimentální část

Cílem experimentu bylo ověřit a srovnat vlastnosti epoxidového kompozitu obsahujícího nový bezhalogenový retardér hoření na bázi boritanu zinečnatého s konvenčním materiálem obsahujícím jako retardér tetrabrombisfenol A. Tento nový retardér se jeví jako velice perspektivní náhrada za používaný bromovaný typ. Složení obou kompozitů je uvedeno v tab. I.

Stávající materiál (označený jako A) byl tvořen epoxidovou pryskyřicí na bázi diglycidyletheru bisfenolu A (DGEBA), která obsahovala 20 hm.% bromu ve formě TBBPA. Jako tvrdidlo byl použit dikyandiamid (DCDA).

Složení druhého kompozitu (označeného jako B), obsahujícího bezhalogenový retardér, je chráněno patentem, podle něž je materiál tvořen modifikovanou epoxynovolakovou pryskyřicí, k vytvrzení bylo použito fenolické tvrdidlo¹³. Jako retardér hoření byl použit boritan zinečnatý (25 hm.%). V obou případech pak byla jako výztuž použita skleněná tkanina typu 7628 z E-skla, tloušťka kompozitů byla 1,5 mm.

Vzhledem k tomu, že pro experiment byly vybrány materiály používané pro desky plošných spojů, je třeba sledovat nejen vliv retardérů na hořlavost materiálů, ale také vliv na elektrické parametry laminátů. Soubor zkoušek byl zvolen tak, aby byly hodnoceny vlastnosti, kterými jsou tyto materiály nejčastěji charakterizovány.

U všech materiálů byla provedena zkouška hořlavosti dle normy UL 94. Dále byly vzorky podrobeny termickým analýzám metodami diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) a termogravimetrické analýzy (TGA). Z elektrických vlastností materiálů pak byla sledována relativní permitivita a ztrátový činitel kompozitů při frekvencích 50 Hz a 1 MHz.

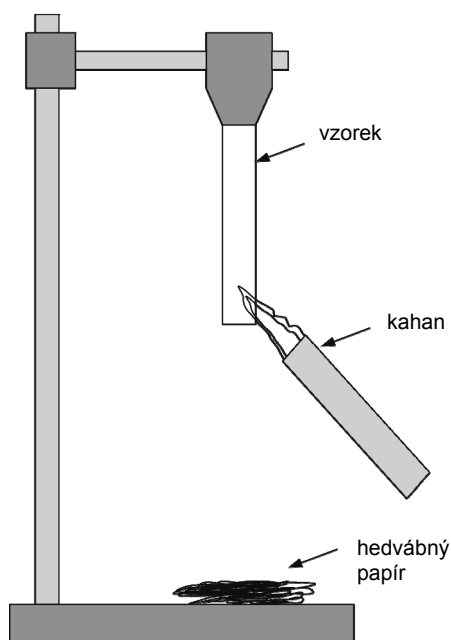
Hořlavost materiálů

Mezi nejrozšířenější metody pro určení hořlavosti materiálů patří metodika prováděná dle normy UL 94 americké organizace Underwriters Laboratories. V našem případě byla použita zkouška vertikální hořlavosti UL 94V.

Tabulka I
Složení experimentálního materiálu

Materiál	A ^a	B ^b
Pryskyřice	DGEBA	modifikovaná epoxynovolaková
Skleněná tkanina	7628	7628
Tvrdidlo	DCDA	fenolické
Použitý retardér hoření	TBBPA	$2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

^aA – materiál obsahující tetrabrombisfenol A, ^bB – materiál s novým retardérem na bázi boritanu zinečnatého (DGEBA – diglycidylether bisfenolu A, DCDA – dikyandiamid)



Obr. 3. Schéma uspořádání zkoušky vertikální hořlavosti dle normy UL 94

Její principiální schéma je na obr. 3. Na základě výsledků se dělí materiály podle jejich chování během hoření do tří tříd hořlavosti (V-0, V-1 a V-2).

Zkouší se sada pěti vzorků o rozměrech 13×130 mm. Vzorek je při zkoušce umístěn vertikálně s jedním koncem upnutým v držáku. Pod vzorkem je rozprostřena vrstva jemného hedvábného papíru nebo bavlněné tkaniny. Plamen hořáku kahanu se nastaví mimo vzorek tak, aby výška modrého plamene byla 20 mm. Hořák se umístí na 10 sekund do středu vzorku pod jeho spodní hranu, poté se oddálí do vzdálenosti alespoň 150 mm a měří se doba hoření v sekundách od okamžiku oddálení hořáku do uhasnutí vzorku. Když vzorek přestane hořet, plamen se znovu přiloží na 10 sekund pod vzorek a test se opakuje. Časy hoření zkušební vzorku po prvním i druhém přiblížení

Tabulka II
Tabulka hodnocení hořlavosti materiálu podle normy UL 94V

Hodnotící kritéria	V-0	V-1	V-2
Čas hoření pro každý vzorek	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
Čas hoření pro celou sadu 5 vzorků	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
Čas hoření a doutnání po 2. přiložení plamene	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s
Zapálení papíru	ne	ne	ano
Odhoření vzorku po držák	ne	ne	ne

plamene se sečtou a vyhodnocení se provede podle tab. II (cit.¹⁴).

Termogravimetrická analýza a diferenční skenovací kalorimetrie

Měření bylo provedeno na simultánním termickém analyzátoru SDT Q600 firmy TA Instruments. Přístroj umožňuje provádět současně jak termogravimetrickou analýzu, tak i diferenční skenovací kalorimetrii nebo diferenční termickou analýzu. Přístroj má zabudované horizontální duální termováhy. Vzorková váha monitoruje skutečnou hmotnost vzorku, referenční váha koriguje pomocí speciálního algoritmu TGA měření.

Vzorky byly připraveny vyražením tabletek z laminátů, hmotnost každé tabletky byla přibližně 10 mg. Měření bylo provedeno v proudící vzduchové atmosféře s průtokem vzduchu 100 ml min⁻¹. Teplotní rozsah měření byl od pokojové teploty do 850 °C při lineárním teplotním ohřevu rychlostí 10 °C min⁻¹. Všechna měření probíhala v otevřených hliníkových kelímcích.

Ztrátový činitel a relativní permitivita

Měření ztrátového činitele $\tan \delta$ a relativní permitivity ϵ_r proběhlo při frekvencích 50 Hz a 1 MHz za použití RLC můstku Hioki 3532-50 HiTESTER s připojeným elektrodovým systémem Tettex 2914. Pro měření byly použity vzorky 100×100 mm, měřící napětí mělo hodnotu 1 V. Hodnota ztrátového činitele byla odečítána přímo, relativní permitivitu bylo třeba dopočítat podle vztahu, uvedeného výrobcem elektrodového systému $\epsilon_r = C_x \cdot h \cdot 0,5647$, kde C_x je kapacita měřeného vzorku [pF] a h je tloušťka vzorku [cm].

Výsledky a diskuse

Hořlavost materiálů

V případě laminátu obsahujícího TBBPA (A) došlo k uhasnutí plamene rychle, průměrný čas hoření vzorku byl 7,9 s. Splnil všechna kritéria pro zařazení do třídy V-0. Během hoření se však uvolňoval velice hustý černý dým a značné množství sazí, které navíc při delší expozici způsobovaly podráždění sliznice. Vzhledem k tomu, že hlavním účelem retardérů je poskytnout čas k evakuaci osob a tím i k záchraně životů, je krátký čas hoření jistě pozitivní vlastností. Na druhou stranu orientace v prostoru zaplněném hustým dýmem čas potřebný k opuštění ohroženého místa neúměrně prodlužuje.

U materiálu obsahujícího boritan zinečnatý (B) trvala fáze hoření o poznání déle (tab. III). Počáteční mohutnost plamene se po oddálení plamene sice velice rychle snížila, avšak hoření úplně neustalo a pokračovalo ještě několik vteřin se zmenšenou intenzitou, až postupně přešlo v doutnání. Průměrný čas hoření vzorku byl více než třikrát delší (27,8 s), než v případě materiálu s TBBPA a splnil proto

Tabulka III

Průměrný čas hoření vzorku a součet časů hoření 5 vzorků při zkoušce hořlavosti dle normy UL 94V

Vzorek	A	B
Průměrný čas hoření vzorku	7,9 s	27,8 s
Celkový čas hoření	39,5 s	138,8 s

pouze kritéria třídy V-1. Naopak výrazně nižší byla tvorba dýmu, který navíc nebyl zdaleka tak neprůhledný a dráždivý, jako tomu bylo v předchozím případě.

Termogravimetrická analýza a diferenční skenovací kalorimetrie

Jak je patrné z křivky TGA (obr. 4), probíhá tepelný rozklad kompozitu obsahujícího TBBPA ve dvou krocích. V rozsahu teplot 200–300 °C dochází k rozkladu TBBPA a k prvnímu výraznému úbytku hmotnosti (20 %). Jak uvádí např. Luda a spol., příčinou tohoto úbytku je vznikající bromovodík, který slouží jako účinná látka při zhášení plamene¹⁵:



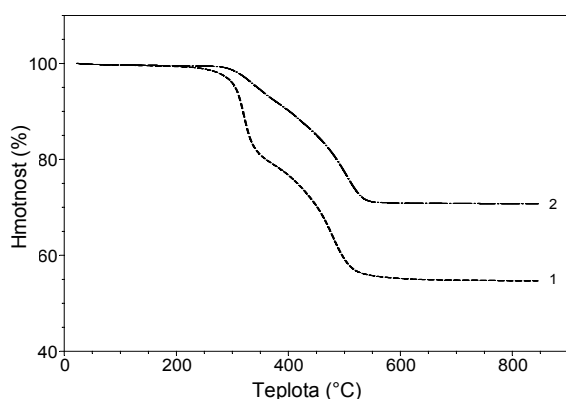
kde R představuje uhlovodíkový zbytek a R• je vzniklý radikál.

Molekuly bromovodíku pak eliminují vodíkové a hydroxylové radikály podle reakcí:

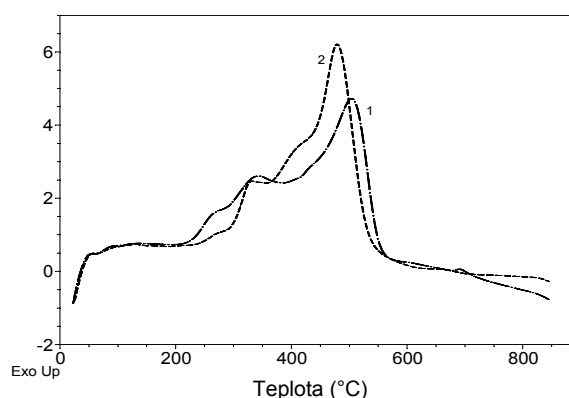


Ve druhé oblasti pak dochází již k degradaci vlastní polymerní matrice (300–500 °C). Na křivce DSC (obr. 5) lze najít pak dva výrazné píky, korespondující s křivkou TGA.

Degradace materiálu obsahujícího boritan zinečnatý probíhá ve třech krocích a úbytek hmotnosti je mnohem



Obr. 4. Průběhy křivek TGA; 1 – TBBPA, 2 – 2 ZnO · 3 B₂O₃ · 3 H₂O



Obr. 5. Průběhy křivek DSC; 1 – TBBPA, 2 – 2 ZnO · 3 B₂O₃ · 3 H₂O

pomalejší. Teplota nástupu první reakce na DSC křivce je 220 °C, druhý výraznější pik se objevuje na 290 °C. Při této teplotě začíná boritan uvolňovat vázanou vodu¹⁶. Třetí, nejvýraznější reakce, počínající na teplotě 400 °C, odpovídá počátku hoření pojiva a celkové degradaci materiálu.

Ztrátový činitel a relativní permitivita

Z výsledků měření ztrátového činitele při obou frekvencích (tab. IV) je zřejmé, že materiál obsahující 2 ZnO · 3 B₂O₃ · 3 H₂O měl menší hodnotu ztrátového činitele. Hodnota relativní permitivity byla naopak nepatrně vyšší, což je nejspíše způsobeno vyšší polaritou sloučeniny a také tím, že není kovalentně vázána v makromolekule epoxidové pryskyřice jako TBBPA¹⁷.

Lze tedy říci, že při téměř shodné hodnotě relativní permitivity dosahoval materiál s novým retardérem nižších dielektrických ztrát a celkově tedy lepších výsledků, než materiál s bromovaným retardérem.

Tabulka IV

Hodnoty rel. permitivity a ztrátového činitele materiálů při frekvencích 50 Hz a 1 MHz

	50 Hz		1 MHz	
	ϵ_r	$\text{tg } \delta$	ϵ_r	$\text{tg } \delta$
A	4,68	$2,40 \cdot 10^{-2}$	3,97	$3,81 \cdot 10^{-2}$
B	4,95	$1,57 \cdot 10^{-2}$	4,21	$2,88 \cdot 10^{-2}$

Závěr

V souvislosti se všeobecnou snahou o snížení dopadů průmyslové výroby na životní prostředí a s počátkem platnosti řady omezujících směrnic v oblasti elektrotechnických výrobků (WEEE, RoHS, REACH) vystupuje proble-

matika retardérů hoření stále častěji do popředí zájmu. Vzhledem k široké škále aplikací, kde jsou tyto látky využívány, je znalost jejich chování v různých prostředích nezbytným klíčem k úspěchu.

Z uvedených výsledků je zřejmé, že nový bezhalogenový typ retardéru hoření na bázi $2 \text{ ZnO} \cdot 3 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ je schopen v epoxidových pryskyřicích konvenční retardér TBBPA plně nahradit a jeho použití lze jen doporučit. Mírnou nevýhodou je nutnost použití vyšších množství retardéru než v případě TBBPA, vzhledem k jeho nižší účinnosti. Toto negativum se naštěstí při používaných koncentracích neprojeví na zhoršení mechanických vlastností kompozitu¹⁷. Na druhou stranu se při jeho aplikaci sníží riziko vzniku nebezpečných polybromovaných aromatických sloučenin, které mohou vznikat při hoření TBBPA.

Otázkou tedy zůstávají zejména vlastnosti nutné pro technologické zpracování laminátů, jako je rozměrová stabilita materiálu (jeho délková teplotní roztažnost), kvalita vrtaných otvorů a adheze mědi k povrchu substrátu, které v tomto experimentu nebyly sledovány.

Příspěvek vznikl v rámci řešení výzkumného záměru MSM 4977751310 – Diagnostika interaktivních dějů v elektrotechnice.

LITERATURA

- Čaučík P., Krivošík I., Náplava A., Ondrejmiška K., Špidla I., Špírk E., Vöröšová M.: *Prísady do plastov*. Alfa, Bratislava 1985.
- Poustka J., Hajšlová J., Kazda R.: *Bromované retardátory hoření: environmentální xenoestrogeny*. VÚRV, Praha 2004.
- Georlette P., v knize: *Fire Retardant Materials* (Horrocks A. R., Price D., ed.), kap. 8. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge 2001.
- WHO/IPCS, *Environmental health criteria 192, Flame Retardants: A General Introduction*, 1997, <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc192.htm>, staženo 9. září 2005.
- Směrnice 2002/95/EC, 2003, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=DD:13:31:32002L0095:CS:PDF>, staženo 25. února 2009.
- Weill E., Levchik S.: *J. Fire Sci.* 22, 25 (2004).
- Levchik S., Piotrowski A., Weil E., Yao Q.: *Polym. Degrad. Stabil.* 88, 57 (2005).
- Leisewitz A., Kruse H., Schramm E.: *Substituting Environmentally Relevant Flame Retardants: Assessment Fundamentals*, Umweltbundesamt, Berlin 2001, <http://www.oekorecherche.de/english/berichte/volltext/Flame%20Retardants.pdf>, staženo 10. října 2005.
- Joseph P., Ebdon J. R., v knize: *Fire Retardant Materials* (Horrocks A. R., Price D., ed.), kap. 7. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge 2001.
- Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J.-M., Dubois P.: *Mater. Sci. Eng. R* 63, 100 (2009).
- Mauerer O.: *Polym. Degrad. Stabil.* 88, 70 (2005).
- Shen K. K., Kochesfahani S., Jouffret F.: *Polym. Adv. Technol.* 19, 469 (2008).
- Janowitz O., Walter P. (Isovolta AG): WO9511272 (C08K3/38, C08L63/00, C08J5/24).
- Underwriters Laboratories standard UL 94: *Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances*, Underwriters Laboratories, Northbrook 1996.
- Luda A., Balabanovich I., Hornung A., Camino G.: *Polym. Adv. Technol.* 14, 741 (2003).
- Gao Y.-H., Liu Z.-H., Wang X.-L.: *J. Chem. Thermodyn.* 41, 775 (2009).
- Vik R.: *Disertační práce*. Západočeská univerzita v Plzni, Plzeň 2007.

R. Vik (Department of Technologies and Measurement, Faculty of Electrical Engineering, University of West Bohemia, Plzeň, Czech Republic): **Zinc Borate as an Alternative Non-Halogen Flame Retardant System in Epoxy Resins**

The most important disadvantage of epoxy resins is their low thermal resistance and fire behavior. Flame retardants (FR) of various types are therefore used. Tetrabromobisphenol A (TBBPA) is the retardant frequently used in epoxy resins. However, TBBPA may pose an environmental risk and so efforts appear to replace it with a non-halogen alternative. The aim of this work is to compare two epoxy/glass composites containing different flame retardants – conventional TBBPA and a novel halogen-free retardant based on zinc borate ($2\text{ZnO} \cdot 3 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Thermal stability of both composites was studied by TGA and DSC and the UL 94 test was used to evaluate their flammability. In addition, dissipation factor and dielectric permittivity at 50 Hz and 1 MHz were measured. The new retardant can be recommended for substitution of TBBPA in conventional epoxy resins even though it is used in larger amounts.