

IGF-Vorhaben-Nr.: 18043 N

Laufzeit: 01.02.2014 – 31.12.2016

Durch Dispergiermittel optimierte Flammenschutzformulierungen für Kunststoffe

Dr. Markus Mazurowski, Dr. Bernd Steinhoff

Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF, Bereich Kunststoffe, Darmstadt

Zusammenfassung

Ziel des Projektes war es, die entscheidenden Parameter bei halogenfreien Flamm- schutzmittelsystemen (FSM) im Einflussbereich der Partikelgrößen, unter anderem durch den Einsatz der am besten geeigneten Dispergiermittel, zu identifizieren und damit Kosteneinsparungspotentiale für den Anwender zu generieren. Hierzu wurden kommerzielle Flammenschutzmittel und Flammenschutzmittelkomponenten (Ammoniumpolyphosphat, PPM Triazin, Melamincyanurat, Aluminiumtrihydroxid, Melaminpolyphosphat, Aluminiumdiethylphosphinat) nach Spezifikationen in mindestens zwei unterschiedlichen Partikelgrößen ausgewählt und vorab hinsichtlich Partikelgröße und Morphologie mittels REM-Aufnahmen charakterisiert. Die Flammenschutzmittel wurden in folgenden Compounds untersucht:

- Polypropylen/Ammoniumpolyphosphat/PPM Triazin
- Polyamid-6/Melamincyanurat
- Polyethylen/Aluminiumtrihydroxid
- Polyamid-66/Glasfaser/Aluminiumdiethylphosphinat/Melaminpolyphosphat

Für die vier Polymer/Flammschutzsysteme wurden Compounds mit jeweils mindestens zwei unterschiedlichen Partikelgrößen ohne Dispergiermittel und mit einem marktüblichen Dispergiermittel hergestellt. Um den Einfluss der Dispergiergüte auf das Brandverhalten in einem breiten Bereich abbilden zu können, wurden innerhalb eines marktüblichen Konzentrationsbereichs eine hohe und eine niedrige Einsatzkonzentrationen an Flammenschutzmittel (FSM) gewählt. Auf Basis des breiten Screenings der unterschiedlichen Polymer/Flammschutzsysteme hinsichtlich Partikelgröße, Morphologie und Einsatzkonzentration, wurden Flammenschutzmittel identifiziert, die aufgrund ihrer spezifischen Partikelgröße und Morphologie eine

verstärkte FlammSchutzwirkung zeigten. Beispielsweise gelang es bereits ohne Dispergiermittelzusatz mit einem bestimmten Melamincyanurat (MC)-Typ (Partikelgröße 15 μm), der eine ausgeprägte Heterogenität bezüglich Primärpartikelform und Größenverteilung aufwies, sogar bei einem niedrigen Massenanteil von 8 Gew.-% (statt üblichen eher 12-15 %) und dünnen (0.8 mm) Prüfkörpern im UL94-Test eine „sichere“ V0-Klassifizierung zu erzielen. Die übrigen MC-Typen, die einen großen Bereich an unterschiedlichen Partikelmorphologien und –größenverteilungen abdeckten, erreichten diese Klassifizierung nicht. Somit wurde unter Erhalt der FlammSchutzwirkung eine Kostenoptimierung durch Reduzierung des FSM-Anteils ermöglicht. Der für diesen MC-Typ spezifische gesteigerte FlammSchutz und ein überproportional hoher E-Modul des Compounds konnte auf eine verstärkte Wechselwirkung mit der Polyamid-6 (PA-6)-Matrix im Vergleich zu den übrigen MC-Chargen zurückgeführt werden.

Zur direkten Bestimmung der Dispergiertüte während der Verarbeitung durch Extrusion wurde eine Methode entwickelt, die schnell verlässliche Daten bei einer großen Anzahl von potentiellen Zusammensetzungen lieferte. Die Partikelgrößenverteilung von mittels Ammoniumpolyphosphats (APP) flammgeschützten PP-Formulierungen wurde in der Schmelze durch inline Ultraschallmessung ermittelt. Dazu wurde an die gemessenen Ultraschalldämpfungsspektren ein Satz für verschiedene Partikelgrößen theoretisch berechneter Dämpfungsspektren „angefittet“ (Software am LBF entwickelt). Eine Bestimmung der Dispergiertüte war via inline Ultraschallmessung für die übrigen Polymer/FlammSchutzsysteme entweder aufgrund eines zu geringen akustischen Kontrasts (MC flammgeschütztes PA-6) oder zu starker Dämpfung bedingt durch einen hohen FSM-Anteil (ATH flammgeschütztes Polyethylen) nicht möglich. Vergleichend zur inline Methode wurde die Dispergiertüte im spritzgegossenen UL94-Stab mittels Mikro-Computertomographie (μCT) von Formulierungen mit APP-Chargen unterschiedlicher Partikelgröße in Polypropylen überprüft. Anhand der vergleichenden Analysen zeigte sich eine gute Übereinstimmung der sowohl mit Inline-Ultraschall in der Schmelze als auch der offline im festen Compound mit $\mu\text{-CT}$ ermittelten Zahlenanteile. Durch die offline Morphologieanalysen der unterschiedlichen Polymer/FlammSchutzsysteme lässt sich ein wesentliches Erkenntnis festhalten: Kleine Partikel führen zu einer feineren Partikelverteilung in der Polymerschmelze als große Partikel. Folglich wird die Dispergiertüte hauptsächlich durch die Primärpartikelgröße des eingesetzten FlammSchutzmittels bestimmt, während die Dispergiermittel im Vergleich hierzu nur einen geringen Einfluss auf die Dispergiertüte aufweisen.

Durch eine gezielte Auswahl geeigneter Dispergiermittel, die eine große Bandbreite unterschiedlichster chemischer Strukturen aufwiesen, ist es gelungen, die Materialeigenschaften der unterschiedlichen Polymer/FlammSchutzsysteme in einem breiten Bereich maßgeschneidert zu optimieren. Hierbei wurden sowohl das Flammverhalten als auch die mechanischen Eigenschaften der Formulierungen berücksichtigt. Wie innerhalb dieser Forschungsarbeit gezeigt, lassen sich die Materialeigenschaften nicht ausschließlich auf die Dispergiertüte reduzieren, stattdessen handelt es sich um einen komplexen Parameterraum der unterschiedlichen Einflussgrößen: Füllgrad, Polymerviskosität, Anbindung an die Polymermatrix, Inhibierung von FlammSchutzmittel induzierter Polymerdegradation. Spezifisch für das jeweilige Polymer/FlammSchutzsystem wurde aus dem gewonnenen Verständnis der gegenseitigen Einflüsse der Komponenten eine Lösung für kostenoptimierte flammgeschützte Kunststoff-Formulierungen mit einem ausbalancierten Eigenschaftsprofil erarbeitet.

Verglichen mit einer Standard Polyethylen/Aluminiumtrihydroxid (PE/ATH)-Formulierung, bei der Maleinsäureanhydrid gepfropft PE als Phasenvermittler zugesetzt wurde, konnte beispielsweise eine signifikante Verbesserung des Brandverhaltens sowie der mechanischen Eigenschaften durch Pfropfung eines Vinylsilan modifizierten ATHs (Apyral 40VS1) an die Matrix mit einem geringen Zusatzes an Peroxid (0.03 Gew. %) erreicht werden. Hierdurch gelang eine Reduzierung des ATH-Anteils um 5 Gew.-%, darüber hinaus konnte auf einen Phasenvermittlerzusatz verzichtet werden.

Im Fall des Polyamid-66/Glasfaser/Aluminiumdiethylphosphinat/Melaminpolyphosphat (PA-66/GF/DEPAL/MPP)-Systems konnte der FSM-Anteil um 4 Gew.-% durch die Kombination eines geeigneten Dispergiermittels mit einer FSM-Formulierung aus MPP und einem DEPAL-Typ mit 2-3 µm großen Körnern (Exolit OP 935) reduziert werden. Das identifizierte Dispergiermittel war außerdem in der Lage, die vom Flammenschutzmittel induzierte Polymerdegradation zu inhibieren, ohne gleichzeitig eine negative Beeinträchtigung der FlammSchutzwirkung zu bewirken.

Danksagung

Das IGF-Vorhaben 18043 N der Forschungsvereinigung Forschungsgesellschaft Kunststoffe e. V., Haardtring 100, 64295 Darmstadt, zum Thema

„Durch Dispergiermittel optimierte FlammSchutzformulierungen für Kunststoffe“

wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Für diese Förderung sei gedankt.

Auch für die Unterstützung der Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V. sei gedankt.

Weiterhin danken wir den im projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Unternehmen für ihre fachliche Unterstützung.

Die gesamten Forschungsergebnisse können einem umfangreichen Forschungsbericht entnommen werden, der zum Selbstkostenpreis beim Fraunhofer LBF bestellt werden kann. Die Rechnung wird mit dem Bericht zugesickt.

Kontakt: Dr. Rudolf Pfaendner, Tel.: +49 6151 705-8605; rudolf.pfaendner@lbf.fraunhofer.de