

Langzeit- und Witterungs- stabilität von halogenfreiem Flammschutz in Polymeren



Rebecca Schoch, Bernhard Schartel, Volker Wachtendorf, Yi Tan, Xuebao Lin,
Oliver Tröppner, Marieluise Lang, Thomas Hochrein, Martin Bastian

SKZ – Das Kunststoff-Zentrum (Herausgeber)

Langzeit- und Witterungs- stabilität von halogen- freiem Flammenschutz in Polymeren

1. Auflage

SKZ – Forschung und Entwicklung

SKZ – Das Kunststoff-Zentrum (Hrsg.)

**Langzeit- und Witterungsstabilität von
halogenfreiem Flammschutz in Polymeren**

Shaker Verlag
Düren 2021

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Die Autoren:

M. Sc. Rebecca Schoch
Prof. Dr. habil. Bernhard Schartel
Dr. Volker Wachtendorf
Ph.D. Yi Tan
Ph.D. Xuebao Lin
Dr. Oliver Tröppner
Dr.-Ing. Marieluise Lang
Dr. rer. Nat Thomas Hochrein
Prof. Dr.-Ing. Martin Bastian

Copyright Shaker Verlag 2021

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-7781-0

ISSN 2364-754X

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren
Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Danksagung

Das IGF-Vorhaben 18926 N wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschung (AiF) im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.



Die Forschungsstellen Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) und SKZ - KFE gGmbH danken dem BMWi und der AiF für die Förderung für die Unterstützung bei der Durchführung des Vorhabens. Darüber hinaus danken die Forschungsstellen den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses für ihre Unterstützung bei der Bearbeitung des Projektes und für die konstruktiven Diskussionen bei den unterschiedlichsten Fragestellungen.

Kurzfassung

Die Forderung, dass der Flammschutz von Kunststoffen nicht nur zum bei der Herstellung der jeweiligen Produkte, sondern auch über die gesamte Einsatzdauer im geforderten Maß wirksam ist, stellt eine große Aufgabe dar. Ferner ist die Anforderung für viele Produkte in der Praxis neu, da bisher vor allem der Einfluss der Flammschutzmittel auf die Stabilität der Polymerwerkstoffe, nicht aber die Stabilität des Flammschutzes untersucht wurde. Das Langzeitverhalten halogenfreier Systeme ist bis heute wenig untersucht, insbesondere weil Phosphor- und Stickstoff-basierte Systeme die oxidative Beständigkeit von Polymeren weniger zu beeinflussen scheinen als halogenhaltige FSM. Die Frage, wie zuverlässig der Flammschutz wirkt, wenn Kunststoffe einige Jahre im Innen- und Außenbereich im Einsatz sind und dabei wechselnden Beanspruchungen ausgesetzt waren, wurde bislang nur vereinzelt untersucht. Mögliche Auswirkungen von Witterungseinflüssen auf flammgeschützte Polymerwerkstoffe sind, dass die Flammschutzmittel selbst abbauen, ausgewaschen werden, oder auch durch Wechselwirkung mit den eingesetzten Additiven oder mit den Alterungsprodukten der Polymermatrix in ihrer Wirkung nachlassen. Hier bestand großer Forschungsbedarf, um an den Punkt zu gelangen, die Beständigkeit der Flammschutzeigenschaften eines Produktes über seine gesamte Lebensdauer zuverlässig garantieren zu können. Diese Fragestellung greift das durchgeführte Forschungsvorhaben auf.

Ziel war die Untersuchung der Langzeitstabilität der Flammschutzwirkung von halogenfrei flammgeschützten Polymerwerkstoffen unter diversen Witterungseinflüssen. Dazu wurden die Schädigungsmechanismen der Polymerwerkstoffe und der Flammschutzmittel sowie die auftretenden Wechselwirkungen analysiert, um ein Verständnis für die ablaufenden Prozesse zu entwickeln und Empfehlung für die Reduzierung der Alterung zu erarbeiten. Gegenstand der Untersuchungen waren anwendungsrelevante Flammschutz-Konzepte, die miteinander verglichen wurden. Die Erarbeitung von Struktur-Eigenchafts-Beziehungen ermöglichte die Beschreibung der Empfindlichkeiten und den Vergleich zwischen den Systemen. Darauf basierend wurden für die FSM spezifische Leitlinien für die Optimierung der Langzeitstabilität des Flammschutzes erstellt.

Abstract

The requirement that the flame retardancy of plastics is still effective to the required degree not only at the time of manufacture of the respective products, but also over the entire period of use, is a major challenge in view of the very long periods of time involved. In addition, the requirement is new for many products in practice, as up to now the influence of flame retardants on the stability of the polymer materials has been investigated, but not the stability of the flame retardant itself. The long-term behaviour of halogen-free systems has been little studied to date, especially because phosphorus- and nitrogen-based systems seem to have a much smaller influence on the oxidative stability of polymers than halogene containing flame retardants. The question of how reliable flame retardancy is when plastic products have been in use for several years indoors and outdoors and have been exposed to a wide range of climatic stresses has only been investigated in isolated cases. Possible effects of weathering on flame-retarded polymer materials are that the flame retardants themselves degrade, migrate or are washed out, or that their effect diminishes through interaction with other additives used or with the ageing products of the polymer matrix. At this point, there was a great need for research in order to reach the point where the stability of the flame retardant properties of a product can be reliably guaranteed over its entire service life. This question is taken up by the research project carried out.

The aim of the research project was the systematic investigation of the long-term stability of the flame-retardant effect of halogen-free flame-retardant polymer materials under various weather conditions. For this purpose, the predominant damage mechanisms of the polymers and the flame retardants as well as the interactions occurring were analysed in order to develop an understanding of the processes taking place and to work out recommendations for reducing ageing. Subject of the investigations were different application-relevant flame retardant concepts, which were compared with each other. The development of structure-property relationships enabled the description of the specific sensitivities and the comparison between the different systems. Based on this, specific guidelines for the optimisation of the long-term stability of the flame retardants were developed for the different flame retardants.

Abkürzungsverzeichnis	III
1 Einleitung.....	1
1.1 Anlass für das Forschungsvorhaben	1
1.2 Problemstellung	1
1.3 Zielsetzung.....	2
2 Stand der Technik.....	3
2.1 Halogenfreie Flammschutzmittel.....	3
2.2 Flammschutz und Brandprüfungen in EuE-Anwendungen	6
2.3 Witterungseinflüsse	7
3 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels	10
4 Durchgeführte Arbeiten.....	12
4.1 Eingesetzte Rezepturkomponenten	12
4.2 Rezepturen der einzelnen Modellsysteme	13
4.3 Verfahrenstechnik	16
4.3.1 Compoundierung	16
4.3.2 Prüfkörperherstellung	18
4.4 Bewitterungsszenarien	21
4.4.1 Szenario 1: Wasserlagerung (Temperatur, kondensiertes Wasser)	22
4.4.2 Szenario 2 Klimalagerung (Temperatur, Luftfeuchte)	23
4.4.3 Szenario 3 Bewitterung (UV, Temperatur, Luftfeuchte, Regenphasen)	26
4.4.4 Szenario 4: Salzsprühnebel (Temperatur, Luftfeuchte, Wasser, Salz)30	
4.4.5 Szenario 5: Autoklav (Temperatur, Wasser, erhöhter Sauerstoffdruck)	31
4.5 Charakterisierungsmethoden	32
4.5.1 Molekulare Struktur und Oberflächeneigenschaften.....	32
4.5.2 Brandtechnische Eigenschaften.....	36
4.5.3 Mechanische und thermische Eigenschaften.....	40
5 Diskussion der Ergebnisse	42
5.1 Modellsystem 1 – EVA/LLDPE.....	42
5.1.1 Szenario 2: Klimalagerung, Platten und Kabel	43
5.1.2 Szenario 3 Bewitterung, Platten und Kabel.....	46
5.1.3 Szenario 4 Salzsprühnebel, Kabel	50

5.1.4	Szenario 5 Autoklav, Platten.....	50
5.2	Modellsystem 2 – TPU (basierend auf Ether).....	53
5.2.1	Szenario 1 Wasserlagerung, Platten und Kabel	53
5.2.2	Szenario 2 Klimalagerung, Platten	56
5.2.3	Szenario 3 Bewitterung, Platten und Kabel	59
5.2.4	Szenario 4: Salzsprühnebel, Kabel	62
5.3	Modellsystem 3 – PA6.6/GF30.....	63
5.3.1	Szenario 1 Wasserlagerung, Platten.....	63
5.3.2	Szenario 2 Klimalagerung, Platten	66
5.3.3	Szenario 3 Bewitterung.....	69
5.4	Modellsystem 4 – TPU (basierend auf Ether).....	73
5.4.1	Szenario 2 Klimalagerung, Platten	73
5.4.2	Szenario 3 Bewitterung, Platten.....	77
5.5	Hauptaussagen, Handlungsempfehlungen / Verbesserungsvorschläge	81
5.5.1	Generelle Schlussfolgerungen	81
5.5.2	Spezifische Schlussfolgerungen.....	82
6	Zusammenfassung.....	84
7	Literaturverzeichnis.....	87
8	Abbildungsverzeichnis.....	88
9	Anhang	91
9.1	Verfahrensparameter Compoundierung und Extrusion.....	91
9.2	Ergebnisse Alterung und Brandverhalten	97

Abkürzungsverzeichnis

APP	Ammoniumpolyphosphat
ATH	Aluminiumtrihydrat
DSC	Dynamische Differenzialkalorimetrie
EuE	Elektronik und Elektrotechnik
EVA	Ethylenvinylacetat
FSM	Flammschutzmittel
GPC	Gelpermeationschromatografie
LOI	Sauerstoffindex
MAH	Maleinsäureanhydrid
MDH	Magnesiumdihydrat
PA 6.6	Polyamid 6.6
pbA	projektbegleitender Ausschuss
RDP	Resorcinol bis-diphenyl phosphat
TPU	Thermoplastisches Polyurethan
UWG	Unterwassergranulierung
PDI	Polydispersität
MC	Melamincyanurat