

Polystyrolplatten gelten seit über 60 Jahren als energieeinsparende Dämmstoffe für Neu- und Altbauten. XPS-Platten der Marken Styrofoam und Xenergy werden etwa auf Umkehrdächern verbaut. Dort wird die Abdichtung direkt auf die tragende Konstruktion aufgebracht, die Dämmebene liegt oben drauf (© Dow)



Flammschutz mit molekularem Anker

Nachhaltige Alternative zum untersagten HBCD für Dämmstoffe aus Polystyrol

Seit August 2015 darf das Flammschutzmittel Hexabromcyclododecan (HBCD) für Dämmstoffe nicht mehr eingesetzt werden. Durch langjährige Forschung und Entwicklung wurde ein adäquater Ersatzstoff entwickelt, der sowohl für extrudierte als auch expandierte Polystyrolschäume geeignet ist. Er ist entsprechend der europäischen REACH-Verordnung und der weltweiten POP-Liste der Stockholmer Konvention weder giftig noch bioakkumulierend.

Polystyrolschäume (PS) werden weltweit als Dämmstoffe in der Bauindustrie eingesetzt und unterliegen strengen Bauvorschriften, unter anderem Brandschutzstandards. Die gesamte Polystyrolschäumindustrie vermeidet mit ihren Produkten jährlich etwa 1,7 Gt CO₂ Treibhausgas Emissionen [1, 2]. In Deutschland werden über 60% der Energie in Gebäuden verbraucht. Entsprechend hoch sind dort auch Einsparpotenziale. Die Energieeinsparverordnung (EnEV) fordert daher für den Neubau von Gebäuden eine effektive Wärmedämmung, um den Energiebedarf zu verringern. Auch im Gebäudebestand können Wärmedämmverbundsysteme die Heizkosten und damit den Ausstoß klimaschädlicher Gase deutlich senken.

Polystyrolschaum, sowohl extrudierter (XPS) als auch expandierter (EPS), ist als Wärmeisoliermaterial ein weit verbreitetes Material, das sich wegen seiner speziellen Eigenschaften wie geringe Wasseraufnahme und hohe Formstabilität nicht durch andere Isoliermaterialien ersetzen lässt. Zur Brandverzögerung und -vermeidung wurde PS-Schäumen jahrzehntelang Hexabromcyclododecan (HBCD) in geringen Mengen als Flammschutzmittel zugesetzt. HBCD darf aber laut der europäischen Chemikalienverordnung REACH wegen seiner Einstufung als „SVHC“-Stoff (substance of very high concern) seit dem 21. August 2015 in der Europäischen Union (EU) nicht mehr wie bisher verwendet werden. Die Verwendung von HBCD in XPS ist seither

verboten, der EPS-Industrie wurde eine zweijährige Übergangsfrist zugestanden. Seit der Aufnahme des Flammschutzmittels HBCD in die „POP“-Liste (persistent organic pollutant, Umweltgift) durch die Stockholmer Konvention Ende Mai 2013 wird das weltweite Verbot von HBCD in PS-Schäumen thematisiert. Damit PS-Schaum weiterhin als effektiver Dämmstoff eingesetzt werden kann, benötigte er ein neues Flammschutzmittel. Dieses sollte einerseits ökologisch akzeptabel sein, andererseits die etablierten guten Eigenschaften des Produkts nicht nachteilig beeinflussen. Dafür hat die Dow Chemical Company, Midland, Michigan/USA, ein polymeres Flammschutzmittel mit dem Markenname Blueged polymeric flame retardant entwickelt.

Spagat zwischen Richtlinien, Umwelt und Brandschutz

Schon Anfang der 2000er-Jahre bemühte sich die PS-Schaumindustrie, eine nachhaltige Alternative zu dem über Jahrzehnte verwendeten Flammschutzmittel HBCD zu finden. Sie sollte ein signifikant besseres gesundheits- und umwelttoxikologisches Profil zu vergleichbaren Kosten sowie mit ähnlichen Eigenschaften wie HBCD kombinieren. Einem breitaufgestellten Team von Chemikern, Materialwissenschaftlern, Ingenieuren und Toxikologen gelang es 2011 nach langjährigen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten mit über hundert Ansätzen, diese Anforderungen zu erfüllen [3, 4, 5]. Ergebnis war ein polymeres Flammschutzmittel, dessen chemische Struktur in **Bild 1** dargestellt ist. Mit seiner kontrollierten Stabilität übersteht es den Schaumherstellungsprozess, ist aber chemisch und strukturell so gestaltet, dass es im Fall eines Feuers gezielt brandhemmende, aktive Bestandteile freigibt. Das von Dow entwickelte Flammschutzmittel wurde von der PS-Schaumindustrie, sowohl im XPS- als auch EPS-Schaum, als neuer Flammschutzstandard durch viele Testreihen bestätigt. Es schafft den Spagat zwischen immer strengeren Baurichtlinien im Bereich energieeffizienter Baustoffe, Umweltverträglichkeit und den bestehenden Brandschutzrichtlinien.

Viele Flammschutzmittel sind wegen ihrer langlebigen, bioakkumulativen und giftigen Eigenschaften (persistent, bioaccumulative, toxic: PBT-Substanz) nur eingeschränkt einsetzbar.

Das entwickelte polymere Flammschutzmittel hat ein Molekulargewicht von über 60000 g/mol und ist somit 100-mal größer als niedermolekulare Flammschutzmittel wie z. B. HBCD (**Bild 2**). Damit besteht ein geringes Risiko, durch Zellmembranen zu wandern, was generell zu einem niedrigeren Toxizitätspotenzial führt. Dies macht das polymere Flammschutzmittel von Natur aus nachhaltiger als kleine Moleküle, es ist somit keine PBT-Substanz.

Die Mikrostruktur des polymeren Flammschutzmittels ist so gestaltet, dass es mit der PS-Schaummatrix mischbar ist. Dafür kam ein Styrol-Butadien-Styrol (SBS) Blockcopolymer mit PS-Endgruppen als Rohmaterial zum Einsatz (**Bild 1**). Diese PS-Endgruppen ermöglichen gute mechanische sowie brandhemmende Eigenschaften des PS-Schaums. Sie sind außerdem stabil in die Schaummatrix eingebunden und können nicht herauswandern. Die Doppelbindungen des mittleren Polybutadien-Segments reagieren vollständig mit Brom ab und bilden die eigentlich flammhemmende Eigenschaft des polymeren Flammschutzmittels.

Während eines Feuers mit sehr hohen Temperaturen wird Brom freigesetzt, was die flammhemmende Wirkung erzielt und die Zersetzung des PS-Schaums im Falle eines Brands unterbindet oder zumindest verlangsamt. Die Verwendung von Bromchemie als flammhemmende aktive Spezies erfolgte nach zahlreichen erfolglosen Versuchen mit anderen nicht-halogenierten Wirkungsmechanismen, die etwa auf Phosphor-, Schwefel- oder Stickstoffverbindungen basieren.

Die Verwendung bestehender Prozesse und Anlagen war für die Markteinführung essenziell. Das polymere Flammschutzmittel ist das erste, das stabil genug ist, den Extrusionsprozess bei der Herstellung von XPS-Schaum zu überstehen, nur geringe Änderungen in der Suspensionspolymerisation bei der Herstellung von EPS-Schaum erfordert und sich durch sehr gute flammhemmende Eigenschaften im PS-Schaum auszeichnet [6].

Lizenznehmer und Produktion des Flammschutzmittels

Die drei weltweit tätigen Flammschutzmittelproduzenten Israeli Chemicals Ltd., Tel Aviv/Israel, Albemarle Corp., Charlotte, North Carolina/USA, und Great Lakes Solution, West Lafayette, Indi- ➤

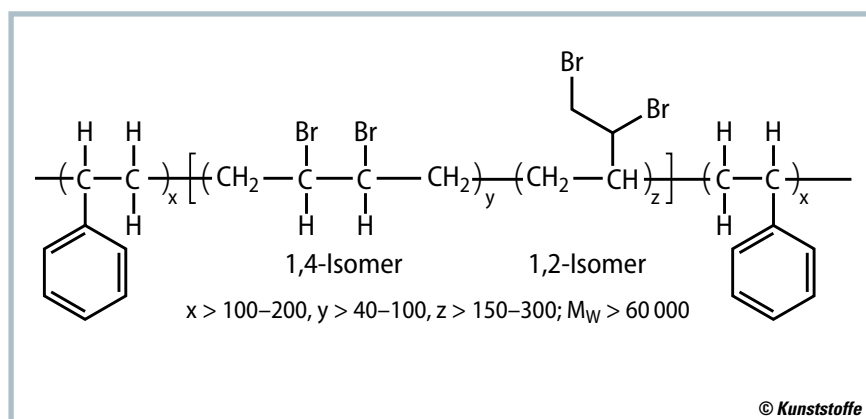


Bild 1. Die chemische Struktur des polymeren Flammschutzmittels ist ein bromiertes Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymer mit einem Molekulargewicht von über 60 000 g/mol und einem 1,2-Isomeranteil von > 50 %. Das höhere Molekulargewicht reduziert das Risiko, durch Zellmembrane zu wandern (Quelle: Dow)

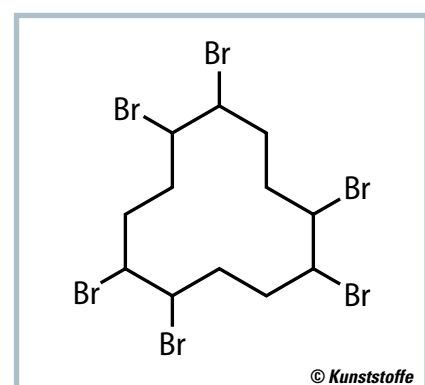


Bild 2. Das vormals verwendete und nicht mehr zulässige Hexabromocyclododecan (HBCD) weist im Vergleich zur Neuentwicklung ein wesentlich geringeres Molekulargewicht von 642 g/mol auf (Quelle: Dow)

Chemische Struktur	CAS-Nummer	Humantoxikologische Effekte										Aquatische Toxizität		Umwelttoxizität	
		Akute Toxizität	Krebserregend	Erbschädigend	Fortpflanzungsschädigend	Entwicklungsschädigend	Neurologisch	Wiederholende Dosis	Hautsensibilisierend	Augenreizend	Hautreizend	Akut	Chronisch	Persistent	Bioakkumulierend
Hexabromcyclododecan (HBCD)	3194-55-6	L	M	L	M	H	M	M	L	VL	VL	VH	VH	H	VH
Bromiertes Styrol-Butadien-Copolymer	1195978-93-8	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	VH	L
TBBPA-bis bromierte Ether-Derivate	97416-84-7	L	M	M	M	M	L	M	L	L	L	L	L	H	H
TBBPA bis (2,3-dibromopropyl) Ether	21850-44-2	L	M	M	M	M	L	M	L	L	L	L	L	VH	H

VL = sehr geringes Risiko; L = geringes Risiko; M = mittleres Risiko; H = hohes Risiko; VH = sehr hohes Risiko. Farbige Darstellungen beziehen sich auf empirische Daten. Kursiv schwarze Darstellungen beziehen sich auf modellierte Daten oder professionelle Beurteilungen.

Tabelle 1. Auszug aus dem Risikobericht der EPA [14] zu HBCD-Ersatzstoffen und ihren gesundheits- und umweltrelevanten Eigenschaften (Quelle: Dow)

ana/USA, (kürzlich übernommen von der Lanxess AG, Köln) stellen das polymere Flammenschutzmittel in Lizenz her und vermarkten es global [7–9]. Die Entwicklung und der Aufbau von Produktionskapazitäten sowie die hinreichende Versorgung liegen in den Händen der Flammenschutzmittelhersteller. Diese stehen in der Produktionskette noch vor den Rohstoffproduzenten, welche die EPS-Schaumindustrie mit Rohstoff versorgen bzw. vor den Compoundeuren, welche die XPS-Schaumindustrie beliefern.

Die Lizenznehmer und heutigen Produzenten sowie Vermarkter des polymeren Flammenschutzmittels waren und sind enge Partner bei der Kommerzialisierung des Produkts. Dazu gehören ebenso die deutschen PS-Schaumindustrieverbände, Fachvereinigung Polystyrol-Extruderschäumstoff (FPX) und Industrieverband Hartschaum (IVH), sowie die zahlreichen Endanwender inklusive Dow mit ihren XPS-Anlagen [10–13].

In Japan wird das polymere Flammenschutzmittel seit dem Verbot von HBCD im Jahr 2014 in XPS-Schaum eingesetzt. Seit

der REACH-Regulierung von HBCD im Jahr 2015 wird es in der Europäischen Union in XPS-Schaum und zum größten Teil in EPS-Schaum und in Kanada seit 2016 verwendet. Der überwiegende Anteil der PS-Schaumindustrie hat sich verpflichtet, HBCD gegen diese nachhaltigere Alternative in Dämmstoffen zu ersetzen. Diese Umstellung geschieht kontrolliert, sodass die Anforderungen an die Qualität und die Produktverfügbarkeit erfüllt werden und eine nahtlose Umstellung des Flammenschutzmittels für die Anwender sichergestellt wird.

Umfangreiche umwelttechnische Tests

Das von Dow entwickelte polymere Flammenschutzmittel (**Bilder 1 und 3**) wurde einem umfangreichen gesundheits- und umwelttoxikologischen Testprogramm unterzogen. Dieses ging über das hinaus, was von Polymeren gesetzlich gefordert wird, um den Nachhaltigkeitszielen gerecht zu werden. Laboruntersuchungen gestützt von Modellberechnungen zeigen, dass das polymere Flammenschutzmittel keine PBT-Substanz ist.

Die toxikologischen Untersuchungen ergeben ein geringes Risiko und keinen Hinweis auf giftige, erbschädigende oder kancerogene Eigenschaften (**Tabelle 1**). Die niedrige Toxizität liegt an dem hohen Molekulargewicht und der damit verbundenen geringen Bioverfügbarkeit, es kann sich nicht in Organismen anreichern [14]. Das Molekül wurde erfolgreich in Europa (EU), Japan, USA, Kanada, Korea, China und Taiwan registriert.

Es soll hier auch darauf hingewiesen werden, dass das polymere Flammenschutzmittel zwar als nicht giftig und nicht bioakkumulierend eingestuft ist, wohl aber sehr stabil und somit persistent ist. Dies ist bewusst so gewählt, da diese Eigenschaft in einer Langzeitanwendung wie der Gebäudedämmung nötig ist, um die flammhemmende Wirkung im PS-Schaum auch noch nach mehr als 50 Jahren im Gebäude sicherzustellen.

Manche mögen auch die Verwendung einer bromierten Substanz als nicht wünschenswert bezeichnen. Wir wollen darauf hinweisen, dass auch nach intensiver Suche kein nicht-halo-

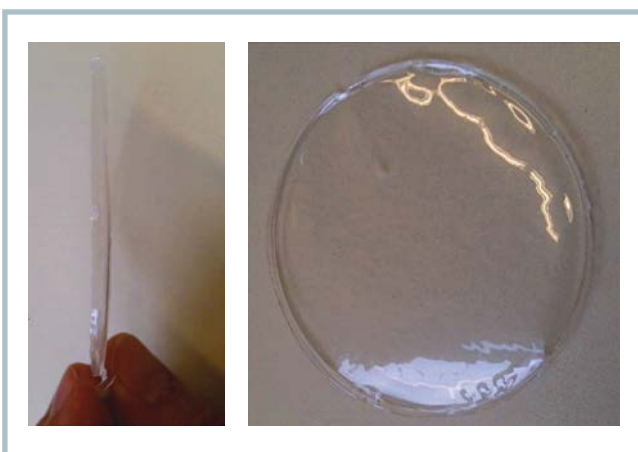


Bild 3. Das neue nachhaltige Flammenschutzmittel, hier dargestellt in reiner Form als Folie, ist selbst ein Kunststoff oder Polymer mit thermoplastischen Eigenschaften (© BASF)

genierter Stoff mit verbessertem Umwelt- und toxikologischen Profil für den PS-Schaumprozess und die Produkthanforderungen identifiziert werden konnte.

Die Environmental Protection Agency (EPA) bestätigte 2014 in ihrem Bericht „Design for the Environment report on FR alternatives for HBCD“ das nachhaltige Profil des neuen polymeren Flammschutzmittels [15]. Eine Übersicht der gesundheits- und umweltrelevanten Eigenschaften kann **Tabelle 1** entnommen werden. Das von Dow entwickelte Flammschutzmittel setzt sich signifikant von anderen HBCD-Alternativen ab, die auf niedermolekularen Bromstrukturen beruhen und vergleichend aufgeführt sind. Auch dieser Bericht bestätigt, dass bisher keine nicht-brominierten Alternativen in PS-Schaum identifiziert wurden.

PS-Schaum mit dem polymeren Flammschutzmittel kann wiederverwertet werden, entweder in der EPS- und XPS-Schaumherstellung, in anderen Anwendungen oder als nicht giftiger Abfall im gängigen Abfallmanagement entsorgt werden. All diese Eigenschaften unterstreichen nachhaltige PS-Dämmmaterialien unter Verwendung des von Dow entwickelten polymeren Flammschutzmittels.

Fazit

Das neue Flammschutzmittel wird mit einem Anteil von lediglich ca. 1–3 Gew.-% im PS-Schaum eingesetzt. Umfangreiche Prüfprogramme der Industrie zusammen mit den deutschen Industrieverbänden (Fachvereinigung Polystyrol-Extruderschäumstoff (FPX) und Industrieverband Hartschaum (IVH)) und der europäischen Vereinigung der PS-Schaumproduzenten (Exiba) sowie dem Forschungsinstitut für Wärmeschutz (FIW), München, unter Einbeziehung des Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBt), Berlin, zeigten: Die Substitution von HBCD durch das polymere Flammschutzmittel hat keinerlei Auswirkungen auf die wärmedämmenden und physikalischen Eigenschaften von XPS- und EPS-Dämmstoffen. Das Brandverhalten von EPS- und XPS-Dämmstoffen bleibt in voller Wirksamkeit erhalten. Die gesamte Europäische PS-Schaumindustrie ist seit spätestens August 2017 HBCD-frei. ■

Die Autorinnen

Dr. Inken Beulich ist R&D Director Building & Construction bei Dow Europe GmbH in Horgen/Schweiz.

Dr. Christine Lukas ist Product Stewardship Manager Building & Construction bei Dow Chemical Services UK Limited, Staines/Großbritannien.

Service

Literatur & Digitalversion

- » Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/4527275

English Version

- » Read the English version of the article in our magazine *Kunststoffe international* or at www.kunststoffe-international.com