

Filtereffekte bei Flammschutzmitteln vermeiden

Faserverbundbauteile aus Epoxidharzen durchgehend halogenfrei flammeschützen

Um den hohen Flammschutzanforderungen im Elektronik- und Transportbereich gerecht zu werden, müssen Duromeren häufig Flammschutzmittel zugesetzt werden. Allerdings ist deren Beimischung bei Faserverbundwerkstoffen nicht ganz einfach. Aufgrund geringer Schichtdicken oder der Herstellung mit flüssigen Produkten sind dafür zunehmend lösliche, nicht pulverförmige Varianten notwendig. Zwei von Clariant entwickelte Flammschutzmittel erfüllen die notwendigen Voraussetzungen.

Aufgrund ihrer vielseitigen Eigenschaften werden Kunststoffe in vielen Bereichen eingesetzt. Neben Verpackungs-, Bau- und Transportanwendungen kommen sie in elektrischen und elektronischen Anwendungen (E&E) zum Einsatz. Durch das wachsende Augenmerk auf den Klimawandel und die damit verbundene Notwendigkeit der Reduktion von CO₂-Emissionen etwa durch eine Einsparung von Treibstoff wächst das Interesse an der Verwendung von Kunststoffen für Leichtbauanwendungen. Für die Innenverkleidungen von Zügen und Flugzeugen sowie in der E-Mobility kommen dafür häufig Faserverbundwerkstoffe zum Einsatz.

Aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung, insbesondere ihres hohen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts, sind die meisten Kunststoffe jedoch leicht entflammbar. Ein hoher Flammschutz ist allerdings eine notwendige Voraussetzung für viele Anwendungen [1]. Einige Kunststoffe, wie Polytetrafluorethylen (PTFE) und Phenolharze, sind zwar von sich aus schwer entflammbar, eignen sich aber nicht für jede Anwendung. Deshalb werden in den genannten Anwendungen oft Flammschutzmittel (FSM) verwendet.

Für Duromere kommen dabei häufig noch immer chlorierte und bromierte FSM zum Einsatz. Oft werden sie mit dem

Synergisten Diantimontrioxid (ATO) kombiniert. Allerdings stehen diese FSM bereits länger in der Kritik. Seit den 1990er-Jahren besteht ein Trend zur Substitution halogener Flammschutzmittel durch nachhaltigere nicht-halogenierte Produkte, wodurch deren Marktanteil steigt [2]. Ein Beispiel hierfür sind phosphorbasierte halogenfreie Flammschutzmittel.

Halogenfreie Flammschutzmittel für Faserverbundkunststoffe

Kunststoffe auf Basis von Thermoplasten oder Duromeren wie Epoxidharzen als Matrix führen in Verbindung mit Fasern zu hochbeanspruchbaren Faserverbundwerkstoffen. Insbesondere Epoxidharze werden wegen ihrer geringen Schrumpfung beim Aushärten sowie ihrer hohen Chemikalien- und Korrosionsbeständigkeit, hohen thermischen Stabilität, guten elektrischen Isolationseigenschaften, guten Adhäsion und Kompatibilität mit verschiedenen Materialien häufig für Elektronik- oder Hochleistungsanwendungen eingesetzt. Außerdem lassen sich Epoxidharze mit verschiedenen Härtern kombinieren, was eine breite Spanne von Materialparametern für eine Vielzahl von Anforderungen ermöglicht [2].

Als Verstärkung kommen hauptsächlich Kohlenstoff- oder Glasfasern zum Einsatz. Die hieraus resultierenden Faserverbundwerkstoffe werden für Gewichtseinsparungen anstelle von herkömmlichen Stahl- oder Aluminiumbauteilen verwendet. Das macht sie attraktiv für Transportanwendungen, aber auch die Elektroindustrie nutzt glasfaserverstärkte Verbundwerkstoffe z. B. für Leiterplatten (PCB). Wei-

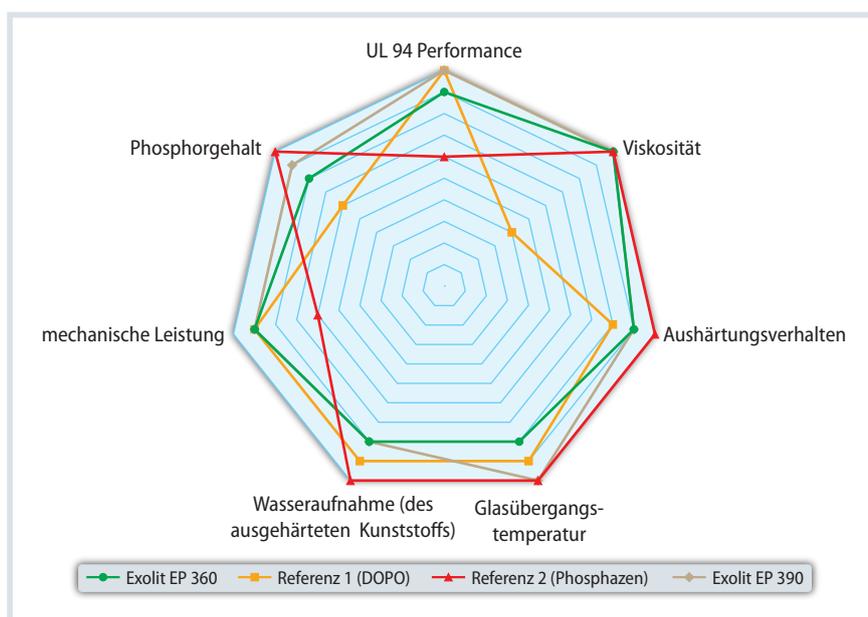


Bild 1. Basiseigenschaften der Exolit-Flammschutzmittel im Vergleich zu jeweils einer DOPO- und Phosphazen-basierten Referenz: Die FSM erreichen bei allen Eigenschaften ähnliche oder sogar bessere Werte als die Referenzen. Quelle: Clariant; Grafik: © Hanser



Bild 2. Bei dem gehärteten Epoxidharz mit 40 phr ATH (links) kommt es zu einer Trübung durch die beigemischten FSM-Partikel. Das Epoxidharz mit 100 phr Exolit EP 360 (rechts) weist keine Trübung auf © Clariant

tere gängige Anwendungsgebiete sind die Unterhaltungs- und Automobilelektronik, die Luft- und Raumfahrt- und die Rüstungsindustrie. Im Hinblick auf den bevorstehenden Übergang zu 5G-Kommunikationssystemen ist es notwendig, dass die Leistung der Faserverbundwerkstoffe weiter verbessert wird. Auch dafür spielen FSM eine wichtige Rolle.

Faserverbundwerkstoffe können auf vielfältige Weise hergestellt werden. Einige der üblichen Verfahren für Duomere erlauben dabei den Einsatz unlöslicher, klassischer pulverförmiger Flammenschutzmittel wie Aluminiumtrihydroxid (ATH), Ammoniumpolyphosphat (APP) oder Aluminiumdiethylphosphinat (DEPAL). Verfahrensbeispiele sind das traditionelle Nass- oder Handlaminiere, Prepreg-, Pultrusions- und Wickelverfahren sowie das Pressen von Sheet Molding Compounds, (SMC) und Bulk Molding Compounds (BMC).

Pulverförmige Flammenschutzmittel ungeeignet

Können komplexere Bauteile mit den genannten Prozessen nicht hergestellt wer-

den oder soll eine höhere Stückzahl in kürzerer Zeit produziert werden, sind auch andere Verfahren von Interesse. Werden Bauteile mit Vakuuminfusionsprozessen, Injektionstechniken wie Resin Transfer Molding (RTM), Liquid Compression Molding (LCM) oder Dynamic Fluid Compression Molding (DFCM) hergestellt, sind pulverförmige FSM kaum oder gar nicht geeignet. Da die Fasern zumeist vorgelegt werden und das Harz durch sie hindurchfließt oder hindurchgepresst wird, werden die FSM-Partikel an den Fasern herausgefiltert und damit ungleichmäßig verteilt. Es ergibt sich ein Filtereffekt. Das führt zu einem uneinheitlichen und deshalb nicht ausreichenden Flammenschutz.

Zu den aktuell erhältlichen phosphor-basierten FSM, die prinzipiell für das flüssige Verarbeiten genutzt werden können, zählen u.a. Produkte auf Basis von Phosphazenen oder Dihydro-oxa-Phosphaphenanthrenoxid (DOPO). Deren Einsatz ist jedoch je nach Anwendung und den erforderlichen Bearbeitungsparametern häufig nicht oder nur eingeschränkt möglich. Phosphazene zeigen teilweise keine ausreichende Löslichkeit oder Kompatibilität

im Trägerharz und die DOPO-modifizierten Harze haben unverdünnt eine sehr hohe Viskosität bei mäßigem Phosphorgehalt.

Alternative zu Phosphazenen und DOPO

Für diese Einsatzgebiete bieten die für Epoxidharze entwickelten, halogenfreien FSM Exolit EP 360 und Exolit EP 390 der Clariant AG, Pratteln/Schweiz, deutliche Vorteile. Das Netzdiagramm in Bild 1 zeigt, dass beide Produkte über sehr ausgewogene Eigenschaften verfügen, wie eine vergleichsweise niedrige Viskosität bei hohem Phosphorgehalt, mäßigen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur (T_g), keine große Beeinträchtigung des Aushärteverhaltens und eine gute Flammchutzleistung. Sie erreichen die Einstufung V0 im UL-94-Test. Dank ihrer breiten Epoxidharzverträglichkeit sind die FSM nach kurzer vorheriger Erwärmung mit den meisten Epoxidharzen gut mischbar und führen zu homogenen, partikelfreien Systemen.

Bild 2 zeigt links eine ausgehärtete faserfreie Epoxidharzprobe, die 40 phr (parts per hundred resin) ATH als FSM enthält. Es ist eine Trübung des Harzes durch die FSM-Partikel zu erkennen. In diesem Fall kann es bei den genannten Verarbeitungsverfahren bereits zu Filtereffekten kommen. Die FSM-Partikel werden durch die Fasern herausgefiltert, weshalb sich keine einheitlich flammgeschützten und somit sicheren Bauteile herstellen lassen. Auf der rechten Seite in Bild 2 ist eine Probe zu sehen, bei der Exolit EP 360 in einer mehr als doppelt so hohen Dosierung von 100 phr hinzugegeben wurde. Die gehärtete Probe ist glasklar, da keine Partikel vorhanden sind. Die Produktion von durchgehend flammgeschützten Bauteilen ist möglich.

Die in Exolit EP 360 enthaltenen Epoxidgruppen (Oxirangruppen) binden das FSM als integralen Bestandteil in die Harzmatrix ein. Exolit EP 390 ist hingegen kaum nennenswert reaktiv. Sein Poly- ➤

Komponente	Einheit	Mischung 1	Mischung 2	Mischung 3	Mischung 4	Mischung 5 (Referenzsystem)
Exolit EP 360	g	31,7	0	62,5	0	0
Exolit EP 390	g	0	22,8	0	43,5	0
Referenz (1)	g	0	0	0	0	100
DGEBA (2)	g	68,3	77,2	37,5	56,5	0
Gesamtmenge der Komponenten	g	100	100	100	100	100
Phosphorgehalt	Gew.-%	2,0	2,0	4,0	4,0	4,0
Viskosität (bei 45 °C, 5 s ⁻¹)	mPa·s	1000	5800	100000	41000	100000000
Viskosität (bei 80 °C, 5 s ⁻¹)	mPa·s	370	250	1900	900	100000

Legende: (1) Kommerziell verfügbares, multifunktionales, lösemittelfreies und DOPO-modifiziertes Epoxidharz, (2) DGEBA-Epoxidharz mit 1200 mPa·s bei 45 °C und 80 mPa·s bei 80 °C

Tabelle 1. Vergleich verschiedener Mischungen eines Epoxidharzes aus DGEBA mit unterschiedlichen FSM-Zugaben Quelle: Clariant

mercharakter bewirkt aber, dass das FSM im Gegensatz zu kleineren Molekülen wie Phosphatestern oder auch Phosphazenen nicht aus dem Material austritt, da das Migrationsverhalten durch die erhöhte Molmasse und die kompatible chemische Struktur minimiert wird. Aufgrund ihrer Vielseitigkeit können beide Produkte in Formulierungen für Bauteile eingesetzt werden, die in traditionellen Prepreg- und Wickel- sowie Infusions- und RTM-Verfahren hergestellt werden, und die strenge Brandschutzkriterien hinsichtlich Flammenausbreitung, Rauchentwicklung und Toxizität erfüllen müssen.

Durch sorgfältige Optimierung der Harzformulierung und der Verarbeitungstemperatur können Systeme mit niedriger Viskosität erzielt werden. **Tabelle 1** zeigt fünf unterschiedliche Mischungen mit Exolit EP oder einer Referenz als FSM und einem flüssigen Standardepoxidharz aus Bisphenol-A-Diglycidylether (DGEBA). Bei allen Mischungen wurde der gewünschte Phosphorgehalt eingestellt. Ein Härter, der oft die Viskosität noch weiter reduziert, kam nicht zum Einsatz.

Bei den Formulierungen 1 und 3 wurde Exolit EP 360 und bei den Formulierungen 2 und 4 Exolit EP 390 verwendet.

Die Autoren

Dr. Christian Battenberg ist seit 2017 als Global Segment Manager Thermosets bei Clariant Plastics & Coatings in Sulzbach tätig; christian.battenberg@clariant.com

Dr. Frank Osterod arbeitet seit 2010 im Bereich TM & Development Flame Retardants bei Clariant Plastics & Coatings in Hürth Knapsack; frank.osterod@clariant.com

Dr. Adrian Beard ist seit 2010 Head of Segments BL FR bei Clariant Plastics & Coatings in Hürth Knapsack; adrian.beard@clariant.com

Service

Literatur & Digitalversion

➤ Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/onlinearchiv

English Version

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

Komponente	Einheit	System 1	System 2	System 3	System 4
DGEBA (EEW* 180 g/mol)	g	48,8	0	44,9	59,2
Epoxy Novolac (EEW 185 g/mol)	g	0	63,1	0	0
Exolit EP 360 (EEW 510 g/mol)	g	46,9	0	46,8	0
Exolit EP 390 (EEW > 3000 g/mol)	g	0	32,6	0	32,6
Dicyandiamid (DICY) (1)	g	4,3	4,3	0	0
TETA	g	0	0	8,3	8,2
Gesamt	g	100	100	100	100
Resultat					
Phosphorgehalt	Gew.-%	3,0	3,0	3,0	3,0
UL-94-Einstufung (bei 3 mm Wanddicke) (2)		V 0 (6 s)	V 0 (20 s)	V 0 (4 s)	V 0 (12 s)
T _g (max. tan δ)	°C	130	160	108	105

Legende: *Epoxid-Äquivalentgewicht; (1) DICY wurde in Kombination mit einem Harnstoffkatalysator eingesetzt; (2) Gesamtbrandzeit von 5 Proben in Sekunden

Formulierung 5 enthält ein Referenz-FSM. Der Phosphorgehalt der ersten beiden Formulierungen betrug 2 Gew.-%, der der letzten drei Formulierungen 4 Gew.-%, was für viele Anwendungen eine sehr hohe Beladung darstellt. Oft genügen schon geringere Mengen, um z. B. die Einstufung V 0 im UL-94-Test zu erreichen.

Niedrigere Viskosität als mit anderen Flammschutzmitteln

Formulierungen mit Exolit EP 390 zeigen bei vergleichbarem Phosphorgehalt und einer Temperatur von 80 °C eine niedrigere Viskosität als Formulierungen mit Exolit EP 360. Das liegt daran, dass Exolit EP 390 selbst einen höheren Phosphorgehalt hat und deshalb weniger FSM benötigt wird. Alle Formulierungen mit den beiden neuen Produkten haben bei 45 und 80 °C eine deutlich niedrigere Viskosität im Vergleich zu Mischungen mit der Referenz.

Die benötigte Menge an Exolit EP 360 oder EP 390 hängt entscheidend vom Epoxidharz und Härter ab, bei höherem aliphatischen Anteil ist auch die Brennbarkeit höher, sowie von der erforderlichen Flammschutzleistung und dem gesamten Flammschutzmittelsystem, das in der Formulierung verwendet wird. **Tabelle 2** zeigt vier unterschiedliche Systeme bestehend aus Epoxidharz, Härter und Exolit-EP-FSM. Die ersten beiden Systeme wurden mit pulverförmigem Dicyandiamid (DICY) und die letzten beiden mit flüssigem aliphatischem Triethylentetramin (TETA) gehärtet.

Die V-0-Einstufung im UL-94-Test bei 3 mm Wanddicke lässt sich bei einer Dosierung von 3 Gew.-% Phosphor mit allen vier Systemen problemlos erreichen. Der Phosphorgehalt kann bei gleicher Flamm-schutzbewertung zur Systemoptimierung und Kostenreduzierung auch noch weiter gesenkt werden. Die in **Tabelle 2** gelistete Summe der Nachbrennzeiten zwischen 4 und 20 s zeigt, dass eine weitere Absenkung des FSM-Gehalts möglich ist, bis das System an die maximal nach UL 94 zulässige V-0-Grenze von 50 s stößt. Die Glasübergangstemperatur (T_g) wird dabei nur mäßig beeinflusst und die T_g-Absenkung liegt in einem Bereich, der auch bei DOPO-basierten Systemen zu beobachten ist. Die Formulierungen wurden nach vollständiger Aushärtung und ohne Verstärkungsfasern getestet. Bei faserverstärkten Verbundwerkstoffen sind Anpassungen erforderlich.

Die Tests zeigen, dass sich Exolit EP 360 und EP 390 sehr gut für das flüssige, füllstofffreie Verarbeiten von Epoxidharzsystemen mit Flammschutzanforderungen eignen. Neben einer vergleichsweise niedrigen Viskosität in der Formulierung lässt sich auch die V-0-Einstufung bei der UL-94-Prüfung leicht erreichen. Die Produkte können auch in Kombination mit anderen Co-Flammschutzmitteln verwendet werden, um anspruchsvolle Brandschutzkriterien zu erfüllen, wie sie z. B. bei Transportanwendungen laut EN 45545, FAR 25.853 und GB/T 31467.3 erforderlich sind. Entsprechende Formulierungen befinden sich noch in der Entwicklung. ■

Tabelle 2. Vergleich verschiedener Systeme aus Epoxidharz, Härter und Exolit-FSM

Quelle: Clariant