

Brände mit biobasierten Additiven verhindern

Nachhaltige Flammschutzmittel für Biokunststoffe

Nicht nur Kunststoffe, sondern auch Flammschutzmittel sollen nachhaltiger werden. Eine Möglichkeit dafür stellen biobasierte Flammschutzmittel dar. Solche am Fraunhofer LBF entwickelte Additive zeigen, dass sich damit ein effektiver Flammschutz erreichen lässt. Teilweise sind dafür dank synergistischer Effekte sogar nur geringe Gehalte notwendig.

Die im Projekt SusFireX hergestellten, biobasierten Flammschutzmittel besitzen einen geringen CO₂-Footprint und sind außerdem sehr effektiv

© Fraunhofer LBF



Für Kunststoffe, die leicht entflammbar und potenziell Hitzequellen ausgesetzt sind, ist eine Flammschutzrüstung erforderlich. Dafür kommen Flammschutzmittel (FSM) zum Einsatz. Diese flammhemmenden Zusatzstoffe müssen neben hoher Effizienz im Kunststoff die geforderten gesetzlichen Auflagen erfüllen, etwa hinsichtlich Flammenausbreitung, Wärmefreisetzung und Rauchgasdichte. Vielfach werden gegenwärtig noch halogenhaltige Additive verwendet, die jedoch aus ökologischer und toxikologi-

scher Sicht bedenklich sind. [1] Aufgrund strengerer Umwelt- und Gesundheitsauflagen wächst deshalb das Marktsegment für halogenfreie Flammschutzadditive, die diese Nachteile nicht aufweisen. Phosphorhaltigen FSM kommt dabei eine besondere Bedeutung zu, da sie ähnlich wirksam sein können wie halogenhaltige Additive. [2–4]

Beide Klassen von FSM werden fast ausschließlich aus fossilen Rohstoffen hergestellt. Der Wunsch nach einer höheren Nachhaltigkeit von Kunststoffen und

einer CO₂-neutralen Kunststoffindustrie hat in letzter Zeit allerdings deutlich an Bedeutung gewonnen. [5] Im Bereich des Flammschutzes betrifft das sowohl die Synthese der dafür zum Einsatz kommenden funktionalen Additive als auch die damit ausgerüsteten Kunststoffe. Das Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF hat deshalb in zwei Forschungsprojekten FSM mit hohem biobasierten Kohlenstoff-Anteil (Bio-C-Gehalt) entwickelt. Im Vorhaben „SusFireX“, das gemeinsam mit dem

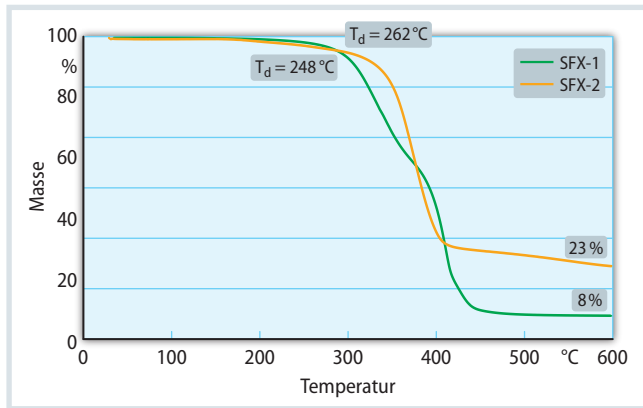


Bild 1. In der thermogravimetrischen Analyse lassen sich die verschiedenen Wirkmechanismen der Flammenschutzmittel ableiten. SFX-1 ist eher in der Gasphase aktiv, SFX-2 stärker in der kondensierten Phase

Quelle: Fraunhofer LBF;

Grafik: © Hanser

Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT kürzlich abgeschlossen wurde, sind biobasierte Plattformchemikalien Ausgangsbasis für FSM. Im Forschungsprojekt „Bio-Flammschutz“ gelang die Synthese von FSM mit Bio-C-Anteilen bis zu 75 %, ausgehend von nachwachsenden Makromolekülen wie Cellulose.

Baukastenprinzip für den Flammschutz

Das Kernziel des Vorhabens „SusFireX“ war die Entwicklung halogenfreier, polymerer und phosphorhaltiger FSM mittels atom- und energieeffizienter Synthese. Biobasierte Plattformchemikalien wie Acrylate wurden nach einem Baukastenprinzip mit unterschiedlichen Phosphorverbindungen zur Reaktion gebracht und anschließend polymerisiert. Das Konzept des Projekts beruht auf der Kombination von biobasiertem Kohlenstoff mit Komponenten, die je nach gewählten Bausteinen eine vorwiegende Flammschutzwirkung in der kondensierten Phase oder der Gasphase während der Verbrennung entfalten. Bei den ersten erfolgt die Bildung einer schützenden Verkohlungs-schicht, auch als Charring bezeichnet. Zweitens behindern die Verbrennungsprozesse in der Flamme. Der Anteil beider Wirkmechanismen kann mittels Variation der Syntheserouten sowie der funktionellen Gruppen eingestellt werden. Auf diese Weise lassen sich die Wirkmechanismen anwendungsspezifisch anpassen.

Am Fraunhofer LBF wurden die Synthesen für die FSM zunächst im kleinen Laborkolben entwickelt und anschließend in den Kilogramm-Maßstab übertragen. Sie wurden so optimiert, dass sie

als Eintopfsynthesen mit hohen Ausbeuten durchgeführt werden können, was den Zeit- und Kostenaufwand sowie Abfall- und Nebenprodukte erheblich reduziert.

Insgesamt wurden auf diese Weise mehrere strukturell neue FSM hergestellt. Ihre Glasübergangstemperaturen liegen zwischen 28 und 91 °C. **Bild 1** zeigt die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse (TGA) beispielhaft für zwei der neuen FSM, bezeichnet als SFX-1 und SFX-2. Ihr Zersetzungsbeginn liegt bei 262 °C für SFX-1 und bei 248 °C für SFX-2. Die unterschiedliche Menge des Rückstands nach Zersetzung in der TGA weist auf verschiedenen ausgeprägte Wirkmechanismen der beiden Verbindungen hin: SFX-2 indiziert mit 23 % Rückstand eine deutlich höhere Aktivität in der kondensierten Phase als SFX-1 mit einem Rückstand von nur 8 %, welches eher gasphasenaktiv ist.

V-O-Klassifizierung bereits bei geringen Gehalten

Die synthetisierten FSM wurden mit einem Laborextruder in Polylactid (PLA) und verschiedene Polyamide (PA) wie PA 1010 und PA 6 eingearbeitet und hinsichtlich ihres Einflusses auf die Materialeigenschaften sowie des Brandverhaltens untersucht. [6] Der Schwerpunkt dieser Untersuchungen lag im Besonderen auf Co-Formulierungen mit gegenwärtig kommerziell eingesetzten FSM und dem Ziel, die Gesamtbelastung sowie den Einfluss auf die übrigen Eigenschaften durch die FSM möglichst gering zu halten. Dabei kamen standardisierte Prüfverfahren wie der UL94-Vertikalbrandtest und Zug-Dehnungsprüfungen zum Einsatz.

Beim Einsatz der FSM in hochviskosem PLA wurde festgestellt, dass bereits geringe Gehalte genügen, um in synergistischer Formulierung mit kommerziell verfügbaren FSM eine effiziente Flammschutzwirkung hervorzurufen (**Tabelle**). »

Die Autoren

Dr. Frank Schönberger leitet die Abteilung Polymersynthese im Bereich Kunststoffe des Fraunhofer LBF in Darmstadt; frank.schoenberger@lbf.fraunhofer.de

Dr. Michael Ciesielski arbeitet im Bereich Kunststoffe des Fraunhofer LBF an der Entwicklung umweltverträglicher Flammschutzmittel und leitete das Projekt „Bio-Flammschutz“.

Jacob Sag, M.Sc., war von 2017 bis 2020 in der Abteilung Polymersynthese des Fraunhofer LBF als Teilprojektleiter von „SusFireX“ tätig.

Daniela Goedderz, M.Sc., ist seit November 2019 am Fraunhofer LBF wissenschaftliche Mitarbeiterin mit dem Schwerpunkt Flammschutz in der Abteilung Polymersynthese.

Dr. Stephan Kabasci leitet seit 2013 die Abteilung Zirkuläre und Biobasierte Kunststoffe beim Fraunhofer UMSICHT in Oberhausen.

Dr. Daniel Maga ist seit 2016 Leiter der Gruppe Nachhaltigkeitsbewertung in der Abteilung Nachhaltigkeit und Partizipation des Fraunhofer UMSICHT.

Dank

Die vorgestellten Entwicklungen des Vorhabens „SusFireX“ wurden unter der Fördernummer WISA 833 908 im Rahmen der internen Programme der Fraunhofer-Gesellschaft gefördert. Die Entwicklung der auf Cellulose basierenden FSM erfolgte im Rahmen des Projekts „Bio-Flammschutz“ und wurde durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) unter dem Förderkennzeichen 031B0719 gefördert. Die Autoren bedanken sich für die Unterstützung.

Service

Literatur & Digitalversion

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

Beispielsweise lässt sich bereits mit lediglich 1 % SFX-1 und 4 % des kommerziell verfügbaren FSM Ammoniumpolyphosphat (APP) in PLA die beste Klassifizierung V-0 im UL94-Vertikalbrandtest erreichen (**Bild 2**). Hingegen wurde bei Vergleichsproben aus PLA mit höheren Gehalten von bis zu 20 % APP ein brennendes Abtropfen nicht wirkungsvoll verhindert, woraus sich die UL94-Klassifizierung V-2 ergibt. Derart hohe Anteile an Additiven sind außerdem mit Nachteilen bei den mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe verbunden. Das PLA-Compound mit einem Gesamtgehalt von lediglich 5 % an FSM (1 % SFX-1 und 4 % APP) zeigte hingegen bei nahezu unverändertem E-Modul eine um 34 % erhöhte Zugfestigkeit und eine um 53 % erhöhte Bruchdehnung im Vergleich zu dem mit 20 % APP additivierten PLA. Mit dem strukturell modifizierten SFX-2 konnte in einer PA-6-Type in einer synergistischen Formulierung aus 0,5 % SFX-2 und 4,5 % des kommerziellen FSM Melamincyanurat (MC) ebenfalls bereits eine V-0 Klassifizierung erreicht werden. Ohne SFX-2 wird erst mit 10 % MC ebenfalls eine V-0 Klassifizierung erreicht.

Um 12 % reduzierter Carbon Footprint

Das Fraunhofer UMSICHT untersuchte einige der am Fraunhofer LBF hergestellten FSM in PLA sowie weiteren biobasierten Kunststoffen wie Polyhydroxybutyrat-co-hydroxyhexanoat (PHBH) und Celluloseacetat (CA). In PLA wurde die deutliche Verbesserung des Brandverhaltens bestätigt. Es konnte zudem gezeigt werden, dass sich die FSM im halbertechnischen Maßstab mit einem dichtkämmernden Doppelschneckenextruder einarbeiten lassen. Für die Versuche kam ein Extruder mit einem Schneckenaußendurchmesser (D) von 26 mm zum Einsatz. Es wurden flammenschutzmittelhaltige Biokunststoffgranulate erzeugt, die sich mittels Spritzgießen ebenso gut verarbeiten lassen, wie solche, die kommerziell erhältliche, nicht biobasierte FSM enthalten.

Am Fraunhofer UMSICHT wurde zudem die Klimawirkung der entwickelten FSM eingehend untersucht. Der Carbon Footprint, also die mit der Herstellung des Produktes verbundenen Treibhausgasemissionen, des SFX 1 betragen ca. 6,9 kg CO₂-Äquivalente pro kg FSM. Gegenüber dem Compound mit 20 % APP

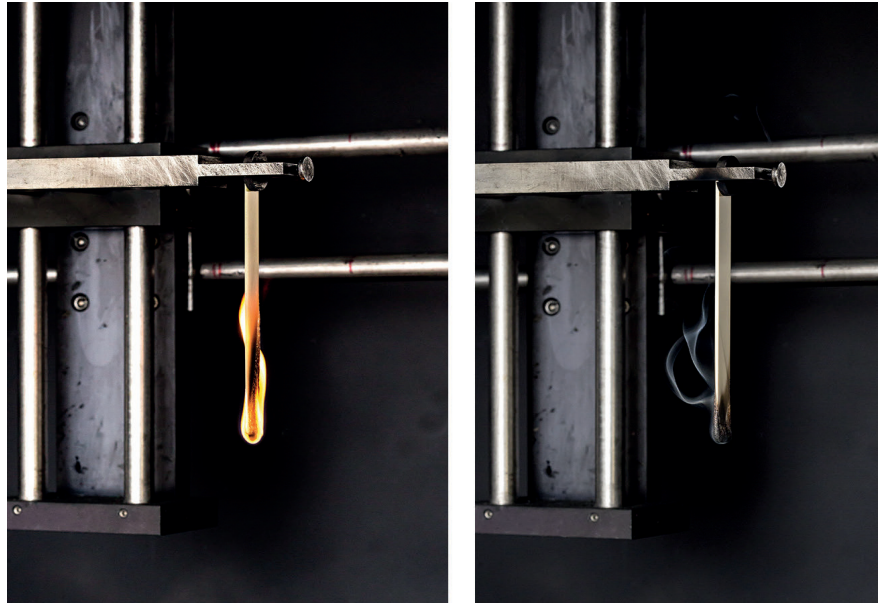


Bild 2. Prüfstab aus einem Compound mit den neu entwickelten Flammenschutzmitteln während (links) und nach (rechts) der UL-94-Vertikalbrandprüfung: Die biobasierten Flammenschutzmittel schneiden selbst bei geringeren zugesetzten Mengen besser ab, als verfügbare fossile Zusatzstoffe © Fraunhofer LBF

verbessert sich in synergistischer Formulierung in PLA (1 % SFX-1 und 4 % APP) nicht nur die Klimawirkung um etwa 12 %, sondern wie erwähnt erhöht sich auch die UL94-Klassifizierung von V-2 auf V-0. Bei Berücksichtigung des in den biobasierten Komponenten gebundenen Kohlenstoffs wird der Carbon Footprint sogar um fast 50 % reduziert.

Flammenschutzmittel aus Cellulose

Im zweiten Forschungsvorhaben „Bio-Flammschutz“ wurden Cellulose- und Zuckeralkohol-basierte FSM entwickelt sowie eine effiziente Synthesesequenz zu ihrer Herstellung erarbeitet. Dafür wurde zunächst Celluloseacrylat erzeugt und anschließend mit Phosphorderivaten von Zuckeralkoholen wie Erythrit umgesetzt. Bei der Entwicklung der Herstellungsmethode wurde ein ganzheitlicher Ansatz verfolgt: Die beiden Syntheseschritte sind derart gestaltet, dass sich Bio-C-Anteile bis 75 % bei gleichzeitig hoher Atomeffizienz realisieren lassen. Der Einsatz von Chlorverbindungen, giftigen Lösungsmitteln und die Entstehung von Neben- und Abfallprodukten wird vollständig vermieden.

Die FSM sind dem bekannten CA strukturverwandt und im Gegensatz zu anderen biobasierten Polymeren wie z.B. Cellulose, Stärke und Lignin schmelzbar.

Zudem weisen sie eine höhere Thermostabilität als diese auf, sodass sie mit Standardmethoden der kunststoffverarbeitenden Industrie verarbeitet werden können. Nach derzeitigem Entwicklungsstand erreichen die FSM thermische Stabilitäten bis zu 270 °C. Laborversuche zur Einarbeitung dieser FSM in Kunststoffe sowie Flammenschutztests wurden mit vollständig bzw. teilbiobasierten PA durchgeführt darunter mit PA 11. Erste Untersuchungen verliefen vielversprechend: Mit einem Gehalt von 18 % des neuen FSM waren 1,6 mm dicke Prüfkörper sofort selbstverlöschend im UL94-Test. Weitere Kunststoffe und Formulierungen sind Gegenstand laufender Arbeiten.

Zusammenfassung und Ausblick

Das Marktsegment halogenfreier FSM wächst aufgrund strenger werdender Umwelt- und Gesundheitsauflagen. Neben der Wirksamkeit der FSM werden immer öfter Anforderungen in Bezug auf nachhaltige Herstellung, Einsatz und Kreislaufführung gestellt. Einen wesentlichen Baustein in diesem Zusammenhang stellt die Entwicklung hochwirksamer FSM dar, die aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden. In den beiden Forschungsprojekten „SusFireX“ und „Bio-Flammschutz“ wurden, ausgehend von biobasierten Plattformchemikalien bzw.

	PLA	PLA + APP (20 %)	PLA + APP (4 %) + SFX-1 (1 %)	PA 6	PA 6 + MC (7,5 %)	PA 6 + MC (6,5 %) + SFX-1 (1 %)	PA 6 + MC (4,5 %) + SFX-2 (0,5 %)
t ₁ [s]	78	0	0	4,0	1,2	0,3	0,5
t ₂ [s]	-	0	0	3,2	0	0	0
Entzündung Baumwolle	ja	ja	nein	ja	ja	ja	ja
Klassifizierung UL-94-Test (bei 1,6 mm Dicke)	n.b.	V-2	V-0	V-2	V-2	V-2	V-0

Tabelle. Ergebnisse der UL-94V-Brandprüfung an Prüfkörpern mit 1,6 mm Dicke: Bei APP bzw. MC handelt es sich um kommerzielle Flammschutzmittel für PLA und PA 6, bei SFX-1 und SFX-2 um Flammschutzmittel aus dem Projekt „SusFireX“ Quelle: Fraunhofer LBF

Cellulose-Derivaten, entsprechende FSM entwickelt. Die FSM wurden mittels atom- und energieeffizienter Verfahren bereits bis in den Kilogramm-Maßstab skaliert. Sie lassen sich mit typischen Verarbeitungsverfahren wie der Extrusion in verschiedene PA und PLA einbringen. Die erzeugten Polymergranulate sind gut mittels Spritzgießen verarbeitbar. Die FSM zeigen alleine sowie in synergistischen Formulierungen eine sehr hohe Wirksamkeit. Durch die Reduzierung des Gesamtgehaltes in synergistischen Formulierungen wurde gezeigt, dass sich mit den FSM bei gleicher UL94-Klassifizierung

(V-0 bei 1,6 mm Dicke) deutlich bessere materialtypische mechanische Eigenschaften des PLA wie Zugfestigkeit und Bruchdehnung ergeben und der Carbon Footprint geringer ausfällt im Vergleich zu den Proben mit den deutlich höheren Konzentrationen kommerzieller FSM. Die Arbeiten im Rahmen des Projektes „Bio-Flammschutz“ ergaben Cellulose-basierte FSM mit einem Bio-C-Anteil von bis zu 75 %. Erste Tests, die mit teil- bzw. vollständig biobasierten PA durchgeführt wurden, zeigen eine effiziente Flamm-schutzwirkung: Es konnte die V-0-Klassifizierung erreicht werden. Die im derzeiti-

gen Entwicklungsstand erzielte thermische Stabilität von 270 °C ist eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz in weiteren Kunststoffen.

Die Ergebnisse zeigen beispielhaft das Potenzial biobasierter FSM gegenüber Kunststoffadditiven aus fossilen Quellen. Künftige Herausforderungen liegen in der anwendungsspezifischen Bewertung weiterer relevanter Eigenschaften der Compounds, eines damit verbundenen Upscaling sowie der Entwicklung weiterer synergistischer Formulierungen in unterschiedlichen Kunststoffen und Anwendungsformen. ■

Bauen mit CO₂

Dämmplatten für Gebäude binden Treibhausgase

Kohlendioxid langfristig zu binden, ist ein wichtiger Schritt hin zu einer Begrenzung des Klimawandels. Eine Möglichkeit dafür ist, das Treibhausgas als Rohstoff beispielsweise für die Kunststoffproduktion zu verwenden. Das bindet einerseits CO₂ und sorgt andererseits für nachhaltigere Polymere. Entsprechende Technologien werden gegenwärtig unter anderem von **Covestro** entwickelt. Seit 2016 arbeitet das Unternehmen gemeinsam mit Partnern aus Forschung und Entwicklung im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Verbundvorhabens „DreamResource“ beispielsweise an der Erforschung von umweltfreundlicheren Polyolen, die in Form von Polyurethan-Hartschaum in Dämmstoffen für den Bausektor eingesetzt werden könnten. Nun wurde ein erster Prototyp einer Dämmplatte gemeinsam mit dem Projektpartner Puren

GmbH entwickelt, der Polyole basierend auf herkömmlichen Ethylenoxiden und CO₂ enthält.

Mithilfe der CO₂-Technologie stellt Covestro bereits das CO₂-basierte Vorprodukt Cardyon her, das zur Herstellung von Matratzen, Sportböden, Textilfasern und Komponenten für den Fahrzeuginnenraum genutzt wird. Die Technologie soll nun auch auf die Herstellung von Kunststoffen für den Bausektor übertragen werden. Dem Unternehmen ist es gelungen, das Erdöl-Derivat Ethylenoxid mit CO₂ in einer chemischen Reaktion erst zu Polyolen und danach zu Polyurethan-Hartschaum (PUR) zu verbinden. Bis zu 20 % der erdölbasierten Rohstoffe sollen auf diese Weise in Zukunft ersetzt werden können. „Mit der Entwicklung dieser Materialien geben wir dem Treibhausgas CO₂ einen neuen Verwendungszweck mit vielseitigen Einsatzmöglichkeiten“, erklärt

Dr. Christoph Gürtler, Head of Catalysis and Technology bei Covestro.

Nach mehr als drei Jahren gemeinsamer Forschung im Verbundvorhaben konnten erfolgreich über 400 kg des CO₂-basierten Polyols an Puren ausgeliefert und dort weiterverarbeitet werden. „Diese ersten Hartschaumdämmplatten unter Verwendung eines CO₂-basierten Hartschaumpolyols sind normkonform und in den wesentlichen technischen Spezifikationen bereits mit dem Marktstandard vergleichbar. In der weiteren Zusammenarbeit planen wir, zusätzliche Prototypen herzustellen und die Eigenschaften zu verbessern, um so der Nutzung von CO₂ als alternativen Rohstoff in Hartschaumdämmplatten einen großen Schritt näher zu kommen und eine zügige Entwicklung zur Marktreife sicherzustellen“, erklärt Dr. Andreas Huther, Geschäftsführer von Puren.