

# Halogenfreier Flammenschutz für Kunststoffe

M. Ciesielski, M. Döring, C. Kollann, ITC

## Einleitung

Kunststoffe sind ein allgegenwärtiger und nicht mehr wegzudenkender Bestandteil des täglichen Lebens. Die Spannweite reicht von Textilien und Möbeln über Gehäuse für Elektrogeräte, Elektronikbauteile und Kabelisolierungen bis hin zu Verbundwerkstoffen für die Fahrzeug- und Luftfahrtindustrie.

Neben spektakulären Großbränden bergen auch die zahlreichen „kleinen“ Wohnungsbrände ein erhebliches Gefahrenpotential. Sie entstehen häufig durch Kurzschlüsse in Elektrogeräten oder durch von Zigaretten entzündete Textilien. Da Kunststoffe grundsätzlich brennbar sind, muss die Brennbarkeit durch flammhemmende Zusätze vermindert werden. Kunststoffe gelten dann als „ausreichend flammwidrig“, wenn sie schwer entflammbar sind, den Verbrennungsprozeß verzögern bzw. unterbinden und nach Entfernen der Zündquelle nicht weiterbrennen. Die Wahl des jeweils geeigneten Flammenschutzmittels hängt hauptsächlich vom Anforderungsprofil (Abb. 1), von der Art des Kunststoffes sowie von den Verarbeitungsbedingungen ab.

Generell sind reaktive und nichtreaktive Flammenschutzmittel zu unterscheiden [1]. Nichtreaktive Flammenschutzmittel werden dem Polymer während des Verarbeitungsprozesses beigemischt und lösen sich in diesem physikalisch, d.h. ohne chemische Bindungen zu den Makromolekülen des Polymers zu knüpfen. Reaktive Flammenschutzmittel sind über kovalente Bindungen fest mit den

➔ **ausreichende flammhemmende Wirkung für den jeweiligen Anwendungszweck, insbesondere Erfüllung gesetzlicher Brandschutznormen**

➔ **physiologisch unbedenkliche Handhabung der Flammenschutzmittel während der Verarbeitung**

➔ **geringe Rauchgasentwicklung und Vermeidung der Bildung von giftigen Gasen während des Verbrennungsvorgangs**

➔ **gute mechanische und optische Eigenschaften sowie Beständigkeiten des flammgeschützten Kunststoffs**

➔ **optimales Preis-/Leistungsverhältnis der Flammenschutzmittel in der Anwendung**

Abb. 1: Anforderungsprofil für Flammenschutzmittel.

Polymerketten bzw. dem Polymernetzwerk verbunden. Je nach Polymertyp kann diese Einbindung schon während der Polymerisation oder danach durch Reaktion von funktionellen Gruppen der Polymerkette mit geeigneten Reagenzien erfolgen.

Nichtreaktive Flammenschutzmittel sind in der Regel einfacher und billiger herzustellen und in der Anwendung nicht auf einen Polymertyp beschränkt. Nachteilig ist die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe, ihrer Licht- und Feuchtigkeitsbeständigkeit und der Verarbeitungsbeständigkeit. Bei einigen Additiven besteht außerdem die Gefahr, dass sie im Laufe der Zeit aus dem Werkstoff herausdiffundieren (sog. „Ausbluten“), was die Flammwidrigkeit des Materials langfristig verschlechtert.

Im Gegensatz dazu bilden reaktive Flammenschutzmittel einen Flammenschutz, der die mechanischen Eigenschaften des Polymers weit weniger beeinträchtigt als die Beimischung von Additiven. Daher

sind im Falle von hochbelasteten Konstruktionswerkstoffen reaktive Flammenschutzmittel vorzuziehen. Schwierigkeiten bereitet oftmals die Herstellung derartiger Verbindungen zu marktfähigen Preisen, verbunden mit dem Umstand, dass sie häufig nur für einen Polymertyp verwendbar sind. In Abb. 2 sind einige zur Zeit gebräuchliche Flammenschutzmittel dargestellt.

## Der Verbrennungsprozess

Für eine Verbrennung sind drei Dinge erforderlich: Brennstoff, Luft und Energiezufuhr. Kunststoffe werden durch Hitze zunächst in kleine, gasförmige Bruchstücke zerlegt; diesen Vorgang nennt man Pyrolyse. Die Pyrolyseprodukte verbrennen mit der Umgebungsluft. Dadurch wird weitere Energie frei, welche die Pyrolyse beschleunigt [1]. So kann ein kleiner Brandherd in kurzer Zeit auf das gesamte Bauteil übergreifen und sich weiter in die Umgebung ausbreiten.

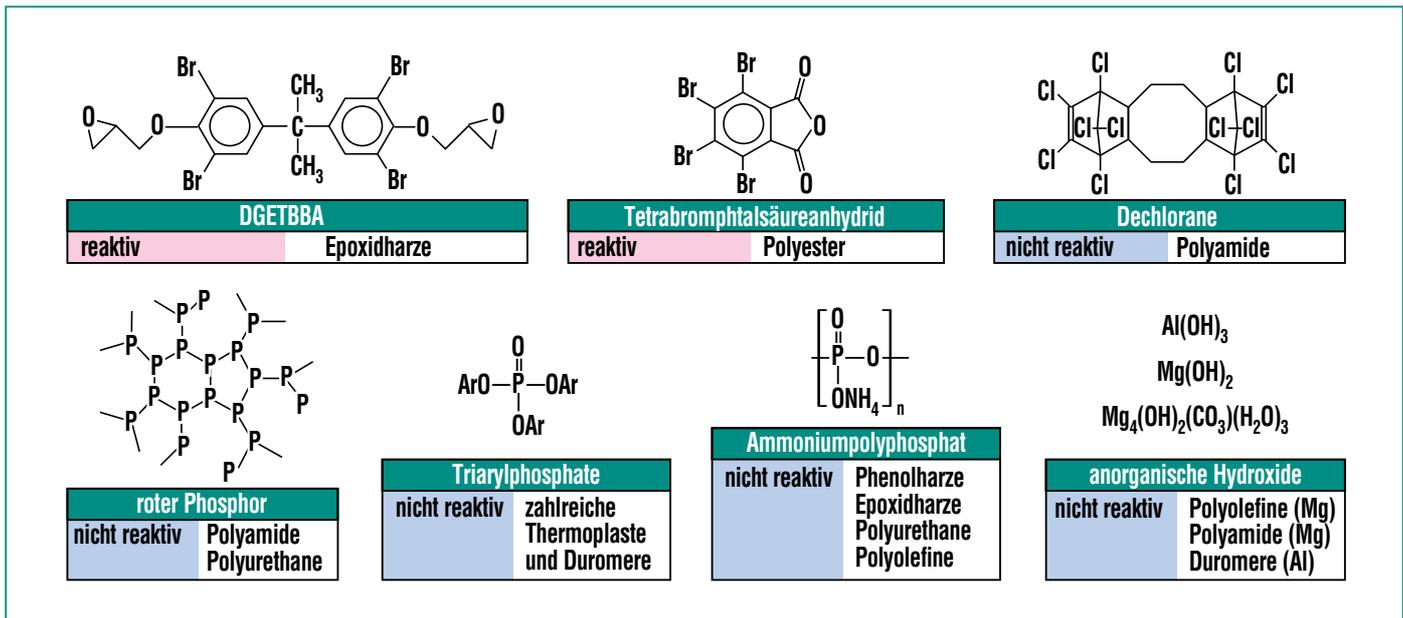


Abb. 2: Zur Zeit gebräuchliche Flammenschutzmittel.

Ein mit Flammenschutzmitteln ausgerüsteter Kunststoff benötigt eine längere und stärkere Hitzeeinwirkung bevor er in Brand gerät. Dadurch wird wertvolle Zeit gewonnen, Brandbekämpfungsmaßnahmen einzuleiten und Menschen sowie hochwertige Güter aus der unmittelbaren Umgebung des Feuers zu entfernen. Dieser Zeitgewinn ist der zentrale Aspekt des Flammenschutzes von Kunststoffen (Abb. 3).

Weiterhin bewirkt ein Flammenschutzmittel eine langsamere Verbrennung des in Brand geratenen Kunststoffs. Im günstigsten Fall ist die Wärmeentwicklung so gering, dass es zur Selbstverlöschung kommt. Ein nicht flammgeschütztes Bauteil brennt vollständig durch, ein flammgeschützter Kunststoff begrenzt den Brand örtlich und zeitlich und verhindert damit eine Ausbreitung in die Umgebung.

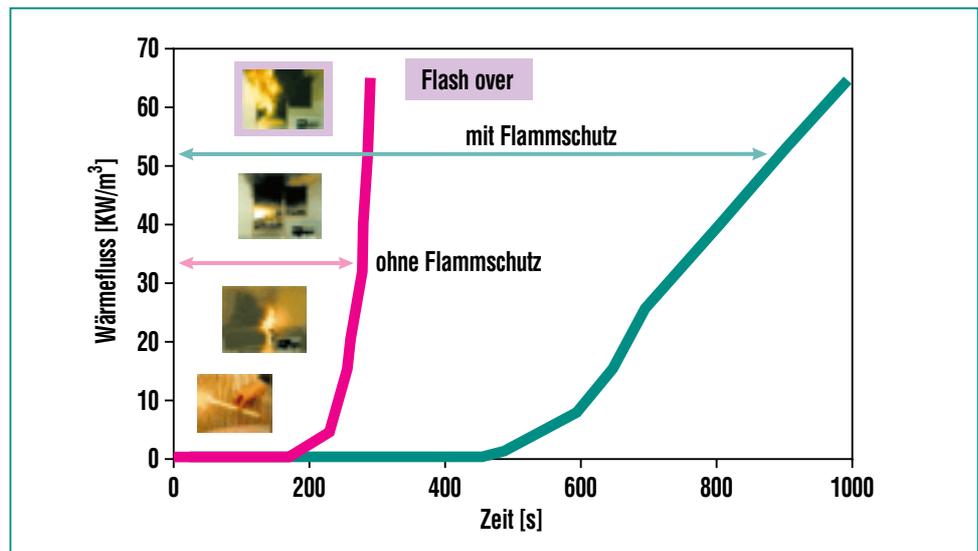


Abb. 3: Wärmefluss-/Zeitdiagramm (Kunststoffe mit/ohne Flammenschutz).

### Halogenhaltige Flammenschutzmittel

Der traditionelle Weg Kunststoffe flammwidrig auszurüsten besteht darin, halogenhaltige Additive beizugeben oder halogenhaltige Monomerbausteine in die Polymerstruktur einzubauen. Die

Wirksamkeit dieser Maßnahmen ist seit vielen Jahren bekannt und bewährt, weswegen sie auch heute noch, vor allem im Textil- und Elektrobereich, weit verbreitet sind. Beispielsweise werden jährlich noch ca. 50000 t bromierte Epoxidharze weltweit in elektronischen Bauteilen verarbeitet.

Die Wirkung halogenhaltiger Verbindungen entfaltet sich in der Gasphase. Während des Pyrolysevorgangs entstehen Halogenwasserstoffe (HCl, HBr), die mit den hochreaktiven Radikalen OH• und H•, welche maßgeblich für eine schnelle Verbrennung sind, zu den wesentlich reaktionsträgeren Produkten H<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub>O reagieren. Dadurch wird die Reaktionsgeschwindigkeit um mehrere Größenordnungen herabgesetzt, die Wärmefreisetzung wird drastisch geringer, und im günstigen Fall erlischt das Feuer. Die freigesetzten Halogenwasserstoffe wirken jedoch nicht nur flammhemmend; sie sind auch starke Atemgifte, die Lungengewebe und Schleimhäute schon nach kurzer Einwirkung zerstören. Des Weiteren entstehen bei der Pyrolyse halogenhaltiger, organischer Materialien hochgiftige, halogenierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane, deren Konzentration stark von der Art der eingesetzten Flammschutzmittel und den Verbrennungstemperaturen abhängt. Der 4. Entwurf der europäischen Elektronikschrotterverordnung enthält daher ein Verwendungsverbot für Flammschutzmittel auf der Basis polybromierter Biphenyle (PBB) und polybromierter Diphenylether (PBDE). Ab 1. 7. 2006 müssen Elektro- und Elektronikgeräte mit anderen halogenierten Flammschutzmitteln, wie z. B. Tetrabrombisphenole (TBBA), getrennt entsorgt werden. Während deren Entsorgung in Sondermüllverbrennungsanlagen gefahrlos möglich ist, sind die meisten Hausmüllverbrennungsanlagen überfordert, weil die aggressiven Halogenwasserstoffe eine starke

Korrosion der Anlagen bewirken und entstehende Dioxine nicht vollständig zurückgehalten werden.

Die Ausrüstung von Kunststoffen mit halogenierten Flammschutzmitteln bewirkt also einerseits den gewünschten Effekt, birgt aber andererseits große gesundheitliche Risiken und steht einer gefahrlosen Entsorgung bzw. Wiederverwertung der damit ausgerüsteten Materialien entgegen. Beide Nachteile gaben und geben Forschern reichlich Motivation, um nach gefahrloseren und umweltverträglicheren Alternativen zu suchen.

### Halogenfreier Flamm- schutz auf Phosphor- basis

Die Nachteile halogenhaltiger Flammschutzmittel eröffnen dem Flammenschutz auf Phosphorbasis ein weites Feld, da dieses Element in einer Vielzahl von verschiedenen „Verpackungen“

dem Polymer beigemischt bzw. als reaktives Flammschutzmittel in die Polymerstruktur einreagiert werden kann [2]. Der Wirkmechanismus des Phosphors unterscheidet sich grundlegend von dem halogenhaltiger Flammschutzmittel. Während diese chemisch in der Gasphase aktiv sind, wirken phosphorhaltige Flammschutzmittel chemisch und physikalisch in der Festphase (Abb. 4).

Ein Phosphorgehalt von 0,5 bis 10 Masseprozent im Polymer (optimal sind Gehalte zwischen 2 und 6 %) bewirkt im Fall einer Hitzeeinwirkung eine beschleunigte Verkohlung des Polymers an der Oberfläche zur Hitzequelle. Die entstehende Koks-schicht schützt das darunter liegende Polymer, da sie wesentlich schlechter brennbar ist als das Polymer und zusätzlich durch die entstehenden Poly- und Metaphosphorsäuren stabilisiert wird. Diese Koks-bildung kann durch sog. Carbonifizierungsmittel (z. B.

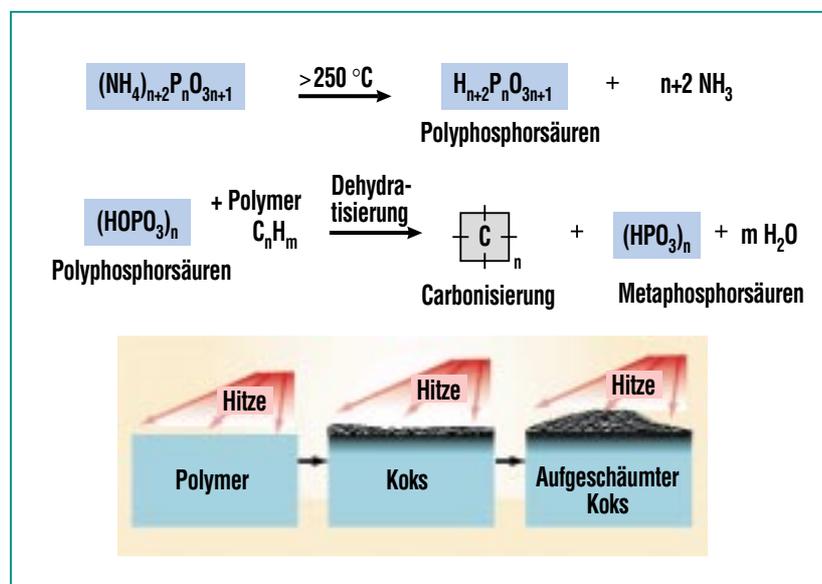


Abb. 4: Wirkmechanismus phosphorhaltiger Flammschutzmittel.

Pentaerythrol) zusätzlich gefördert werden. Die Beigabe von Treibmitteln (z. B. Melamin, sog. Intumeszensflammschutz, lat. intumescere = anschwellen [3]) bewirkt eine Aufschäumung der Koksschicht, die damit ein noch besserer Wärmeisolator wird. Jedoch auch ohne diese Hilfsstoffe bewirkt ein entsprechender Phosphorzusatz einen Flammenschutz, der in der Effektivität mit dem der halogenhaltigen Substanzen vergleichbar ist.

Der einfachste Weg den nötigen Phosphorgehalt einzubringen, ist die Beimischung von elementarem roten Phosphor. Fein pulverisiert und mit verschiedenen Hilfsstoffen ergänzt (sog. „Masterbatches“) lässt er sich mehreren Kunststofftypen zusetzen; technisch gut etabliert ist dieser Flammenschutz bei Polyurethan-Gießharzen. Schwierigkeiten bereitet oftmals die Verarbeitung, da roter Phosphor bei erhöhten Temperaturen mit der im Polymer enthaltenen Restfeuchte zu hochgiftigem Phosphin reagiert. Außerdem haben die fertigen Werkstücke eine unschöne olivgrüne Farbe. Ein Gegenfärben mit einem Farbstoff gelingt nicht. Das ist nicht nur ein ästhetisches Problem, weil z.B. Kabelisolierungen zwingend mit eindeutigen Farben gekennzeichnet sein müssen.

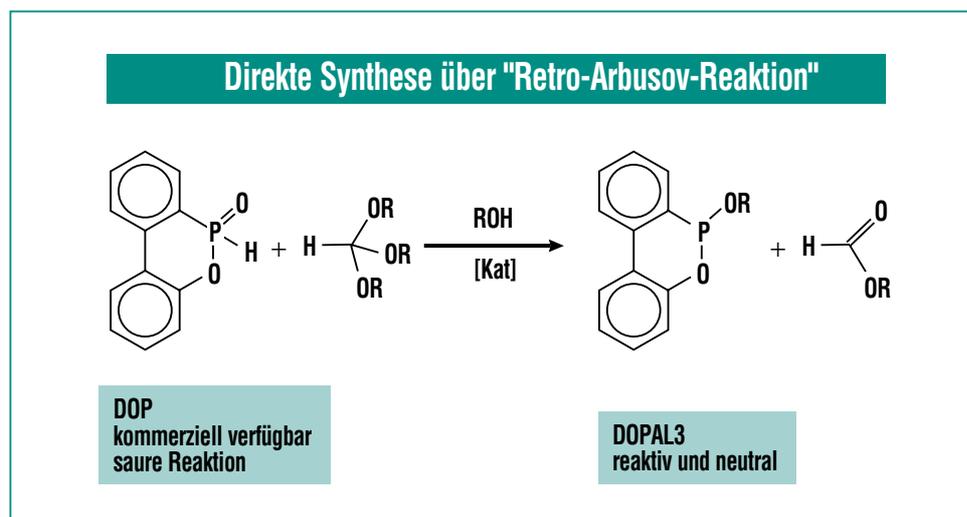
Das in den letzten Jahrzehnten hauptsächlich verwendete Material für Kabelisolierungen ist Polyvinylchlorid (PVC). Wird diesem preisgünstigen und vielseitig verwendbaren Kunststoff das giftige Antimontrioxid ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) als sog. Synergist zugesetzt, erhält man einen guten Flammenschutz; der

Zusatz von Flammschutzadditiven ist wegen des ohnehin vorhandenen hohen Halogenanteils nicht erforderlich. Die oben diskutierten Nachteile halogenhaltiger Polymere lösten eine intensive Suche nach einem gleichwertigen Ersatzmaterial aus. Polyamid 12 erwies sich als ein ebenbürtiger Ersatz betreffend der Verarbeitbarkeit und der mechanischen sowie elektrischen Eigenschaften. Reines Polyamid 12 besitzt jedoch keine flammwidrigen Eigenschaften. Um die geforderten Brandschutznormen zu erfüllen, wird diesem Material das Additiv Dechlorane (siehe Abb. 2) beigegeben. Das entbehrt nicht einer gewissen Ironie, gelangt dadurch doch erneut ein Halogenanteil in ein Material, dessen Basispolymer aus oben genannten Gründen gewollt halogenfrei ist.

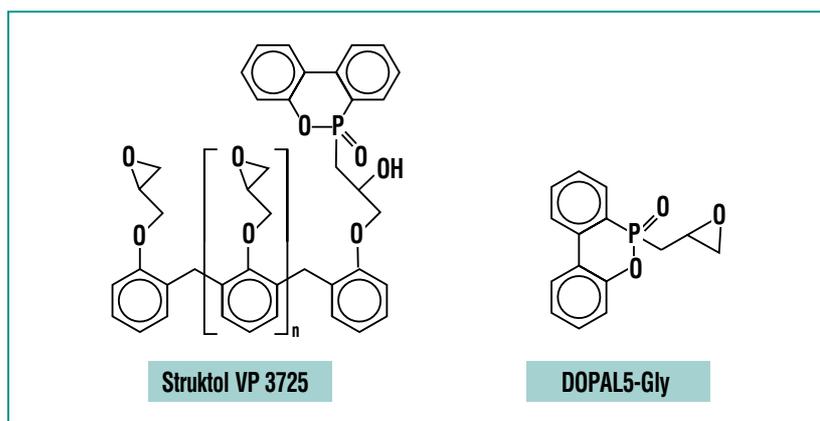
Das ITC-CPV hat in Zusammenarbeit mit dem Chemieunternehmen Schill + Seilacher AG und dem Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoffforschung e. V. für Polyamid 12 einen alternativen, halogenfreien Flamm-

schutz auf Phosphorbasis entwickelt. Aus der kommerziell verfügbaren, ungiftigen Organophosphorverbindung DOP wird über eine zum Patent angemeldete Reaktion [4] das reaktive Flammenschutzmittel DOPAL3 synthetisiert (Abb. 5).

Die Synthese vermeidet die Verwendung halogener Substanzen und ist für den industriellen Einsatz geeignet. Die bei der Reaktion anfallenden Nebenprodukte stellen keine Umweltgefährdung dar. Das reaktive Flammenschutzmittel DOP ist für Polyamide ungeeignet, da seine sauren Eigenschaften zu einem Kettenabbau führen. DOPAL3 ist dagegen neutral und lässt sich gut mit Polyamid 12 umsetzen. Ein Massenanteil von ca. 10% DOPAL3 ist ausreichend, um die geforderte Brandschutznorm zu erfüllen. Diese hohe Effizienz wird durch eine nanochemische Verteilung des Flammschutzmittels im Polyamid erklärt. Gleichzeitig werden durch synergistische Effekte die mechanischen Eigenschaften verbessert.



**Abb. 5: Synthese des Flammenschutzmittels DOPAL 3.**



**Abb. 6: Phosphorhaltige Epoxidharze auf der Basis von DOP.**

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeiten des ITC-CPV liegt auf dem Gebiet der Epoxidharze. Dabei wurden in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe der Universität Bayreuth, ausgehend von der Basischemikalie DOP, zwei Zielrichtungen verfolgt: Erstens der Ersatz von Tetrabrombisphenol A in Epoxidharzen, aus denen elektrische Leiterplatten gefertigt werden. Zweitens die Ausrüstung von Hochleistungsepoxydharzen für Kohlefaser-Verbundwerkstoffe mit einem reaktiven Flammenschutz. (Abb. 6).

Struktol VP 3725 gehört zum Harztyp der Novolake und ist für Elektrovergussmassen und Leiterplatten gut geeignet. Dieses Material wird von der Firma Schill + Seilacher AG produziert und steht unmittelbar vor der Markteinführung. Der Flammenschutz ist

im Molekül fest integriert und erfüllt die gesetzlich vorgeschriebenen Normen. Novolake sind kostengünstig, besitzen jedoch keine herausragenden mechanischen Eigenschaften, die für den vorgesehenen Zweck allerdings auch nicht notwendig sind. DOPAL5-Gly ist ein reaktives Flammenschutzmittel, welches sich kommerziellen Hochleistungsepoxydharzen beimischen lässt. Da es sich um eine monofunktionelle Verbindung handelt, sind der Einsatzmenge Grenzen gesetzt, denn Monomermoleküle von Epoxidharzen enthalten üblicherweise zwei, drei oder vier Epoxidgruppen, die durch Zusatz eines Härters zu einem sehr festen, dreidimensionalen Netzwerk verknüpft werden. Ein zu hoher Anteil eines Moleküls mit nur einer Epoxidgruppe schwächt dieses Netzwerk. Brandtests in jüngster Vergangenheit haben gezeigt,

dass schon der Zusatz von DOPAL5-Gly in Mengen, die einen Phosphorgehalt von ca. 3 % im Gesamtpolymer ergeben, zu einer erheblichen Verbesserung des Brandverhaltens der daraus hergestellten Kohlefaser-Verbundwerkstoffe führt. Es sei an dieser Stelle ausdrücklich betont, daß alle genannten Organophosphorverbindungen nicht toxisch sind und nicht mit chemischen Kampfstoffen auf Phosphorbasis verwechselt werden dürfen! Die Entwicklungstätigkeit des ITC-CPV wird sich in nächster Zukunft in Richtung eines multifunktionalen Epoxidharzes unter Einbindung der DOP-Struktur bewegen. Der Beweis für die gute flammhemmende Wirkung dieser phosphorhaltigen Struktur in Epoxidharzen konnte erbracht werden, nun gilt es, den Weg von DOPAL5-Gly zu einem Molekül mit besseren Vernetzungseigenschaften zu gehen. Die damit möglichen Materialien werden die herausragenden mechanischen Eigenschaften von derzeitigen Hochleistungsepoxydharzen mit einer für diesen Materialtyp bisher nicht gekannten Flammfestigkeit verbinden und somit deren Anwendungsbereiche im Fahrzeug- und Flugzeugbau beträchtlich erweitern.

## Literatur

- [1] S. Al-Malaika, A. Golovkov; C. A. Wilkie (Hrsg.), *Specialty Polymer Additives*, 2001, Blackwell Science, Oxford.
- [2] S. Y. Lu, I. Hamerton, *Prog. Polym. Sci.* 2002, 27, 1661-1712.
- [3] H. Horacek, S. Pieh, *Polym. Int.* 2000, 49, 1106-1114.
- [4] M. Ciesielski, M. Döring, C. Kollann, S. Sprenger, *DE 10206982*, zum Patent angemeldet 20. 2. 2002.