

IGF-Vorhaben-Nr. 19078 N

Laufzeit: 01.04.2016 – 31.12.2018

Schnelle Entwicklung von flammgeschützten Formulierungen für thermoplastische Polyurethane

Projektleiter: Michael Großhauser (LBF), Bernhard Schartel (BAM)

Zusammenfassung

Im Rahmen des vorliegenden Forschungsvorhabens wurde anhand von Untersuchungen an thermoplastischen Polyurethanen (TPU) eine Methode erarbeitet, die eine beschleunigte Entwicklung von flammgeschützten Kunststoffen ermöglicht. Hierfür wurden sowohl beschleunigte Verfahren in der Verarbeitung als auch bei der Charakterisierung des Brandverhaltens vorgeschlagen, die eine ausreichende Korrelation in den wesentlichen Eigenschaften Mechanik und Flammenschutz dieser Polymerklasse aufweisen. Die umfangreichen Untersuchungen an systematisch variierten, flammgeschützten thermoplastischen Polyurethanen, z. B. die Betrachtung unterschiedlicher Flammenschutzmechanismen und verschiedener Flammschutzkonzepte, stellen darüber hinaus einen wertvollen Datensatz dar, der insbesondere von KMU für die Optimierung ihrer eigenen Entwicklungsarbeiten genutzt werden kann.

Polyurethane im Allgemeinen gehören zu den besonders leicht entflammaren Kunststoffen, wobei die unterschiedlichen Monomer-Komponenten wie Diisocyanate und Diole, zwangsläufig auch das Brandverhalten beeinflussen. Weiterhin ist die Urethanbindung im TPU eine vergleichsweise schwache Bindung, d. h. eine thermische Zersetzung führt wieder zu den niedermolekularen Ausgangsverbindungen. Diese Depolymerisation findet bereits wenig oberhalb von 200°C statt. Durch die thermische Instabilität und die leichte Entflammbarkeit ist die Entwicklung von Flammschutzmitteln für Polyurethane eine besonders anspruchsvolle Aufgabe. Die Verarbeitung von thermoplastischen Polyurethanen sticht durch eine hohe Scherempfindlichkeit, den Aufbau von Scherspannung, die einen gleichmäßigen Austrag verhindern, eine geringe Formstabilität der Polyurethanschmelze und eingeschränkte Kalibriermöglichkeiten durch einen hohen Reibungskoeffizienten hervor. Diese Empfindlichkeiten begrenzen eine Standardverarbeitung des Materials.

Mit dem kombinatorischen Compounding und High Throughput Screening System (CC/HTS-System) wurde eine schnelle und aussagefähige Charakterisierung, der hergestellten

flammgeschützten TPU Formulierungen, direkt online angestrebt. Das CC/HTS-System besteht aus einem Doppelschneckenextruder (ZSK 18), einer Flachfolienanlage und integrierten Prüfeinrichtungen. Die Compoundentwicklung sollte deutlich beschleunigt und ressourcenschonender werden. Die Ergebnisse können mit den klassisch erarbeiteten Werten korreliert werden.

Als schnelles Analytikverfahren für das Brandverhalten wurde das Rapid-Mass-Kalorimeter evaluiert. Alle Rapid-Mass-Kalorimeter Ergebnisse wurden mit den entsprechenden Messungen im Cone Kalorimeter verglichen, die Korrelation im Detail diskutiert. Es konnte gezeigt werden, dass das Rapid Mass Kalorimeter geeignet ist, den erreichten Flammschutz beliebig flammgeschützter TPU zu bewerten; Abweichungen ergeben sich im Detail, wenn die Flammschutzmechanismen variieren. Vergleiche innerhalb von Materialsets, die auf den gleichen Flammschutzkonzepten sprich Wirkprinzipien basieren, ergaben hingegen exzellente Korrelationen mit Korrelationskoeffizienten > 0.95 zwischen Rapid Mass Kalorimeter und Cone Kalorimeter Ergebnissen. Zur Vergleichbarkeit mit einem Cone Kalorimeter, wurden die hergestellten Formulierungen in dicken Schichten (>2 mm) produziert. Im Verlauf dieser Arbeit zeigte sich, dass aufgrund der Materialeigenschaften dieser dicken Schichten die mechanische Online-Prüfung nicht reibungslos verlief, was die Bestimmung der mechanischen Kennwerte simultan bei der Herstellung erschwerte. Dies führte letztendlich dazu, dass die Konzentration der Additive nicht kontinuierlich (Gradientenzugabe), sondern batchweise erfolgte. Für die Verarbeitung wurden direkt aus der Extrusion dicke Bahnen hergestellt. Die Prüfkörper für alle Analysen wurden hieraus ausgestanzt.

Es wurden flammgeschützte Proben hergestellt, wobei die ausgewählten Flammschutzmittel verschiedene Mechanismen des Flammschutzes abbildeten. Die begleitenden Untersuchungen der Pyrolyse mit thermoanalytischen Methoden, wie der Thermogravimetrie gekoppelt mit der FTIR Pyrolysegasanalyse und der Pyrolyse-GC/MS, in Kombination mit dem Cone Kalorimeter lieferte ein tieferes Verständnis der Zersetzung, des Brandverhaltens und der Flammschutzmechanismen. Es konnte skizziert werden, wie der charakteristische zweistufige Abbau von TPU das Tropfverhalten in Entflammbarkeitstest sowie die Ausbildung von intensiven Lachenbränden im Cone Kalorimeter bestimmt. Damit belegte das Projekt auch die Notwendigkeit, dem TPU-spezifischen Brandverhalten Rechnung zu tragen und der Flammschutz spezifisch auf die jeweiligen Brandtests auszulegen. Für die verschiedenen ausgewählten mehrkomponentigen Flammschutzmittelkombinationen wurden die spezifischen Wechselwirkungen und Veränderung des Brandverhaltens konsistent beschrieben. Bei einem ternären System, bestehend aus Diethylaluminiumphosphinat, Melamincyanurat und Melaminpolyphosphat, wurden die Anteile der einzelnen Komponenten, bei einer Gesamtbeladung von 30%, variiert und so die synergistische Struktur-Eigenschafts-Beziehung über der Zusammensetzung des Mehrkomponentensystems beschrieben. Die UL 94V Klassifizierung von V-0 wurde erreicht, wobei einige Formulierungen sogar nichttropfend waren.

Ein Beladungsmaximum von 40% wurde für Formulierungen mit Böhmit unter den gegebenen Bedingungen erreicht und mit den Synergisten Diethylaluminiumphosphinat, einem Sepiolit und verschiedenen Schichtsilikaten verarbeitet. Während im Cone Kalorimeter eine drastische Reduktion in der maximalen Wärmeabgabensrate über die beabsichtigte verstärkte Krustenbildung auftrat, wurde in diesen Zusammensetzungen kein geeigneter Synergismus für die Verbesserung in der UL 94 Klassifizierung gefunden. Eine Projektvorgabe lag im Erreichen einer UL-Klassifizierung mit einer Beladung von 10% und einer Bruchdehnung über 500 %. Aus diesem

Grund wurden Radikalgeneratorsysteme, die z.B. in Polyolefinen als eine vielversprechende Möglichkeit für derart gering beladene Systeme gut charakterisiert sind, eingesetzt. Als Radikalgeneratoren wurden unterschiedliche Oxyimide und ein gehindertes N-Alkoxy-Amin eingearbeitet. Als Synergisten wurde Diethylaluminiumphosphinat, ein oligomeres Polyphosphonat und Melamincyanurat hinzugefügt. Die niedrigste untersuchte Konzentration lag bei 12 %, die höchste bei 25 %. Generell zeigte sich ein guter Flammenschutz, allerdings führen die Radikalgeneratoren auch zu einem erhöhten Fließen beim Brennen. In Kombination mit dem oligomeren Polyphosphonat konnte aber auch dieses Problem reduziert und eine stabile V-0 Klassifizierung erreicht werden.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden Compounds mit 68 verschiedenen Formulierungen für die drei Basismaterialien hergestellt. Auf die etherbasierten TPU Typen mit unterschiedlicher Härte entfielen 34 Proben für TPU mit der Shore A Härte 85 und 17 Proben für Shore D 54. Weitere 16 verschiedene Formulierungen wurden für die esterbasierte Type mit der Shore A Härte 85 hergestellt. Die verschiedenen TPU-Typen zeigen nur wenige signifikante, teilweise auch deutliche Unterschiede, z.B. im Massenverlust der einzelnen Abbaustufen der Pyrolyse und natürlich in der Mechanik, verhalten sich aber im Brandverhalten und Flammenschutz überraschend ähnlich.

Klassisch extrudierte und spritzgegossene Proben zeigten aufgrund des zusätzlichen thermischen Verarbeitungsschrittes größere Probleme. Der Spritzguss ermöglichte nicht die Herstellung aller Probengeometrien. Die Brandeigenschaft dieser Proben war aber vergleichbar, wenn auch eine stärkere Tendenz zum Tropfen wahrgenommen wurde. Dieser Vergleich zeigt, dass auf der bestehenden Anlage eine geeignete Verarbeitungsmethode entwickelt wurde, welche schonend genug ist, um die anspruchsvollen Verarbeitungseigenschaften von thermoplastischen Polyurethanen einzuhalten.

Die Ergebnisse aus diesem Vorhaben können vom Markt und vor allem von kleinen mittelständischen Unternehmen als Grundlage zur Entwicklung eigener flammgeschützter Formulierungen herangezogen werden. Die gezeigten Synergien der getesteten Flammenschutzmittel können auf bestehende Systeme angepasst werden und so zu sicheren Produkten am Markt führen.

Danksagung

Das IGF-Vorhaben 19078N der Forschungsvereinigung Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V., Haardtring 100 in 64295 Darmstadt, zum Thema

„Schnelle Entwicklung von flammgeschützten Formulierungen für thermoplastische Polyurethane“

Wurde über die



**Forschungsnetzwerk
Mittelstand**

im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsförderung und-entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



**Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie**

**aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages**

Für diese Förderung sei gedankt.

Ebenso gilt der Dank der Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V.

Weiterhin danken wir den im projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Unternehmen für ihre fachliche Unterstützung.