

Kurzbeschreibung zum FuE-Projekt

Reg.-Nr.: 1173/00
Kurztitel: „Flammfeste PP/Naturfaser-Verbunde“
Laufzeit: 01.07.2000 – 30.06.2002

Name und Anschrift der Forschungsstelle:

Ostthüringische Materialprüfgesellschaft für
Textil und Kunststoffe mbH
Breitscheidstr. 97
07407 Rudolstadt

Kurzfassung (Problemstellung, Ergebnis, Schlussfolgerung, wirtschaftliche Bedeutung)

Ausgehend vom Einzug der Naturfaser / Polymer - Kunststoffverbunde in verschiedene Bereiche des Automobilbaus, Bauwesens und der Elektronikbranche in den letzten Jahren und ihren Vorzügen als kostengünstiges Konstruktionsmaterial sind die Brandsicherheit und die Flammwidrigkeit dieser Compounds von zunehmender Bedeutung. Bekanntlich kann bei der Verarbeitung von naturfaserverstärkten Kunststoffen eine gewisse Brandgefährdung durch die leicht entzündlichen Composites nicht ausgeschlossen werden, da die heißen Schmelzen dieser Naturfaser / Polymer - Verbunde zur Ausbildung von Schwelbränden neigen.

Für das Projekt wurden aus der Klasse der Naturfaser / Polymer - Composites die Flachs / Polypropylen - Compounds für die Entwicklung brandsicherer und flammwidrig eingestellter Materialien ausgewählt, weil insbesondere für die flachsfaserverstärkten Polypropylene bereits zahlreiche Applikationen in der Praxis existieren.

Im experimentellen Teil der Arbeiten wurden Rezepturen von Spritzgußmaterialien und UD-Laminatplatten mit einem 30 Gew.-% Flachsfasergehalt entwickelt. Als Flammschutzmittel wurden Ammoniumpolyphosphat, Melamincyanurat, Zinkborat, Blähgraphit und andere in abgestuften Mengen eingesetzt. Die Eigenschaftscharakterisierung umfasst das Brennverhalten, Zug-, Biege- und Schlagzähigkeitsverhalten sowie ausgewählte thermische und elektrische Untersuchungen.

Die entwickelten flammwidrigen PP/ Flachsfaser-Compounds weisen wesentlich verbesserte Flammeigenschaften auf. Als Anwendungen für die brandsicheren naturfaserverstärkten Materialien kommen insbesondere der Innenbereich von Fahrzeugen aber auch die Baubranche in Frage.

Verbundene Industriepartner, Ergebnistransfer in kleinere und mittlere Unternehmen

Clariant GmbH, Nordmann Rassmann GmbH & Co.

Veröffentlichung:

- 1) Polypropylen-Flachs-Compounds flammfest ausgerüstet – Kunststoffe 92 (2002) 5
- 2) Verbesserung der Flammwidrigkeit von PP/Flachsfaser-Compounds
5. Internationale AVK-TV Tagung, Baden-Baden 17-18.09.2002

Patente: keine

Datum: 13.12.02

Projektleiter

Rechtsverbindliche Unterschrift

Sachbericht zum FuE-Vorhaben

Verbesserung der Brandsicherheit und Flammwidrigkeit von Polypropylen / Naturfaser – Compounds durch den Einsatz flammwidriger, halogenfrei modifizierter Kunststoffmatrizes

Kurztitel: Flammfeste PP / Naturfaser-Verbunde

Rudolstadt, den 13.12.02

Unterschrift des Projektleiters

1.	Einleitung und Problemstellung	4
2.	Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele	5
3.	Stand der Technik	5
4.	Versuchsmaterialien	8
	4.1. Matrixmaterial	8
	4.2. Naturfasermaterial	9
	4.3. Flammschutzmittel	9
	4.4. Versuchsplan	15
5.	Werkstoffprüfung	17
	5.1. Mechanische Eigenschaften	17
	5.2. Thermische Eigenschaften	17
	5.3. Brandprüfungen	18
	5.4. Elektrische Eigenschaften	19
	5.5. Sonstiges	19
6.	Herstellung	20
	6.1. Compound	20
	6.2. Laminat	21
	6.3. Probekörper	21
7.	Ergebnisse aus den Vorversuchen	23
8.	Untersuchung der Schwelbrandneigung	27
9.	Ergebnisse der Compoundentwicklung	30
	9.1. Auswertung der mechanischen Eigenschaften	30

9.2. Auswertung der thermischen Eigenschaften	33
9.3. Auswertung der Brandprüfungen	47
9.4. Auswertung der elektrischen Eigenschaften.....	57
10. Ergebnisse der Laminatentwicklung	61
10.1. Charakterisierung der Flammenschutzmittel-Batchfolien	62
10.2. Auswertung der mechanischen Eigenschaften	62
10.3. Auswertung der Brandprüfungen	64
10.4. Auswertung der elektrischen Eigenschaften u.a.	66
11. Zusammenfassung und Ausblick	68
12. Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrages ..	70
13. Einschätzung der Ergebnisse für das Unternehmen in technischer und wirtschaftlicher Hinsicht	72
14. Darlegung des Technologietransfers / Nutzen für KMU	72
15. Veröffentlichungen und Schutzrechte	73
16. Danksagung	73
17. Literaturverzeichnis	74

1. Einleitung und Problemstellung

Naturfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffe gewinnen in der Industrie bei der Fertigung von technischen Bauteilen immer mehr Bedeutung. Sie finden heute in vielen Teilen der Innenausstattung von Automobilen eine breite Anwendung, so zum Beispiel als Säulenverkleidung, Türseitenverkleidung, Sitzverkleidung u.a. . Durch die hohe spezifische Festig- und Steifigkeit bei niedrigem spezifischen Gewicht der nachwachsenden Werkstoffe eignen sie sich optimal als Verstärkungsmaterial für Verbundstoffe. Nicht nur im Automobilbau, auch in der Möbel- und Freizeitindustrie sowie beim Bau geht der Trend dahin, die natürlichen Vorteile der Naturfasern als Verstärkungsfaser zu nutzen [1].

Von zunehmender Bedeutung ist die Brandsicherheit und die Flammwidrigkeit dieser Compounds. Bekanntlich kann bei der Verarbeitung von naturfaser-verstärkten Kunststoffen eine gewisse Brandgefährdung durch die leicht entzündlichen Composites nicht ausgeschlossen werden, da die heißen Schmelzen dieser Naturfaser / Polymer - Verbunde zur Ausbildung von Schwelbränden neigen. Dieses ist bereits mehrfach bei der Spritzgussverarbeitung und dem Fließpressen von Cellulose / PP - Compounds bzw. Naturfaser / PP - Verbunden beobachtet worden.

Zur Erweiterung des Einsatzbereiches der Naturfaser-Polymer-Verbunde sind die genannten Eigenschaften zu optimieren. Über ein Mindestmaß an Flammwidrigkeit müssen Kunststoffe bei verschiedensten Anwendungen im Fahrzeugbau, im Baustoff- oder Elektroniksektor verfügen, um die Brandentstehung zu verhindern bzw. die Flammenausbreitung weitestgehend zu unterbinden.

Für das Projekt wurden aus der Klasse der Naturfaser / Polymer - Composites die Flachs / Polypropylen - Compounds für die Entwicklung brandsicherer und flammwidrig eingestellter Materialien ausgewählt, weil insbesondere für die flachsfaserverstärkten Polypropylene bereits zahlreiche Applikationen in der Praxis existieren.

2. Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele

Das Ziel des Forschungsvorhabens bestand in der Verbesserung der Brandsicherheit und Flammwidrigkeit von Polypropylen / Naturfaser – Compounds durch den Einsatz flammwidriger, halogenfrei modifizierter Kunststoffmatrizes. Folgende Aufgabenstellungen wurden im Rahmen des Forschungsprojektes verfolgt:

- 1) Verbesserung der Brandsicherheit bei der Verarbeitung der Polypropylen / Flachs – Verbunde durch den Einsatz verhältnismäßig niedriger bzw. mittlerer Gehalte von flammenhemmenden Mitteln oder Flammschutzmitteln
- 2) Anhebung der Flammfestigkeit der Polypropylen / Flachs - Composites für die Verbesserung der Brandsicherheit im Automobilbau, Bauwesen oder Elektronikbereich durch den Einsatz mittlerer bis hoher Gehalte hochwirksamer Flameretarder

Als Ergebnis des Vorhabens sollten Polypropylen / Flachs - Compounds mit einem verbesserten Brandverhalten resultieren, die aber trotz des hohen Füllstoffgehaltes über ein mittleres Niveau der Schlagzähigkeit verfügen.

3. Stand der Technik

Bei der Herstellung von Kunststoffen mit flammfesten Eigenschaften richtet sich die Art des Flammschutzmittels und dessen Gehalt in der Polymermatrix nach dem speziellen Einsatzzweck des Werkstoffes und damit nach der zu erwartenden Brand- oder Flammeinwirkung auf das Kunststoffmaterial.

Für den Flammschutz von Kunststoffmaterialien werden immer noch halogenhaltige Flammschutzmittel verwendet, wobei aber auch starke Bestrebungen zu Ersatz dieser Polymeradditive durch halogenfreie Flameretarder festzustellen sind.

Toxikologische Unbedenklichkeit der angestrebten Verbunde konnte daher ausschließlich mit halogenfreiem Flammschutzmittel erzielt werden.

Es werden bereits halogenfreie Flammschutzmittel für den Einsatz in Polyolefinen auf der Basis von Ammoniumpolyphosphaten verwendet. Diese wirken aufgrund einer Phosphor - Stickstoff - Synergie. Polypropylen mit Ammoniumpolyphosphat bildet bei der Einwirkung einer Flamme innerhalb weniger Sekunden eine Schaumschicht, die sehr schnell hart und undurchlässig wird. Der Schaum wirkt thermisch isolierend und verzögert die Ausbreitung des Brandes. Die Einarbeitung von Ammoniumphosphatprodukten beläuft sich derzeit auf Zugaben von 25 - 30 Gew.% [2].

Es existieren auch auf Polyolefine zugeschnittene, teilweise halogen - und antimonfreie ZnS - Flammschutzsysteme [3].

Speziell für den Einsatz in der Elektrotechnik / Elektronik kommen Kunststoffteile zum Einsatz, welche in direktem Kontakt zu stromführenden Teilen stehen. Hier wird versucht, über intumeszierende Flammschutz - Systeme eine verkohlte Kunststoff - oberfläche als Schutzschicht auszunutzen.

Flammschutzmittel auf Melaminbasis verhalten sich antikorrosiv und entstehendes Rauchgas ist aus toxikologischer Sicht vertretbar. Eingesetztes Melamincyanurat vermindert die Zufuhr brennbarer Stoffe und es entsteht weniger Rauchgas. Durch das halogenfreie Flammschutzmittel entsteht kein Dioxin. Des weiteren ist dieses Flammschutzmittel thermostabil, polymerverträglich, wasserunlöslich und als Synergist bekannt. Melamincyanurat wird häufig für Polyamide eingesetzt und soll auf seine Eignung in PP bzw. im PP / Naturfaser - Verbund getestet werden [4].

Als physikalisch wirkender Dämmschichtbildner ist expandierbarer Graphit bekannt, der bei 200 - 900 °C expandiert. Dieser Flammschutz zeichnet sich durch gute Wärmeisolation, geringe Rauchentwicklung, fehlendes Abtropfen brennender Partikel und seine Halogenfreiheit aus. Expandierbarer Graphit gilt als neuartig und interessant für die Einarbeitung in Kunststoffen [5].

Ein weiteres Flammenschutzmittel ist $Mg(OH)_2$. Es wirkt wasserabspaltend und ist ökologisch und ökonomisch unbedenklich. Die Zersetzungsreaktion beginnt bei $340^\circ C$. Die Kunststoffoberfläche wird gekühlt, die Flamme erlischt während dieses Prozesses. Magnesiumhydroxid verhindert auch, dass die Entzündungstemperatur des Kunststoffes erreicht wird. Allerdings muss hierzu 50 Gew.% $Mg(OH)_2$ als alleiniges Flammenschutzmittel eingesetzt werden. Man kombiniert deshalb mit Zinkborat oder nutzt gecoatete Flammenschutzmittel für den Einsatz in PP-Compounds [6].

Eine verbesserte Flammwidrigkeit der PP/ Naturfaserverbunde ist auch durch eine Flammfestausrüstung der cellulosischen Verstärkungsfaser erreichbar. Die Herstellung solcher flammwidrig ausgerüsteter cellulosischer Fasern ist aber sehr arbeitsintensiv und in diesem Zusammenhang auch mit einem starken Anstieg der Kosten verbunden. Wie eigene Untersuchungen des TITK belegen, werden bei dieser Faserbehandlung fast immer die Festigkeit und die Dehnung der Fasermaterialien abgemindert, was einen weiteren Nachteil von flammfest ausgerüsteten Naturfasern darstellt [7].

Als organische Naturfaser werden auch Holz- und Cellulosefasern in Verbundmaterialien mit Polyolefinmatrix eingesetzt. Bevorzugte Einsatzgebiete von 50% PP - 50% Holzfasern sind die tiefgezogenen Türseitenteile im Pkw.

Platten aus solchem HM - PP gelten als normal entflammbare Baustoffe (Baustoffklasse B 2 nach DIN 4102) mit Brenngeschwindigkeiten von ca. 50 mm/min laut Prüfvorschrift FMVSS 302. Formteile aus diesem Material entstehen im Pressverfahren oder durch Thermoformen [8].

Die kommerzielle Herstellung von Naturkurzfaser / Polypropylen - Compounds ist derzeit im industriellen Maßstab nicht bekannt, während die Herstellung von Flachsvlies / PP – Verbunden für Automobilinnenteile praxisüblich ist.

Über den Einsatz von Flammschutzmitteln für solche Anwendungen in PP / Naturfaser - Verbunden finden sich in der Literatur - bzw. Patentrecherche praktisch keine Hinweise.

4. Versuchsmaterialien

4.1. Matrixmaterial

Für die Rezepturentwicklung wurde das Polypropylen INSPIRE H715-12 (Fa. Dow Plastics) als Polymermatrix eingesetzt. Das INSPIRE H715-12 ist ein naturfarbendes Homopolymerisat für den Spritzguss mit durchschnittlichem bis hohem Materialfluss. Die Eigenschaften des Polymers (Datenblatt) sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Eigenschaften	Prüfmethode	Einheit	Wert
Physikalische			
Schmelzindex MFR (230°C / 2,16 kg)	ISO 1133	g / 10min.	12
Dichte	ISO 1183	g / cm ³	0,9
Shore-Härte D	ISO 868	Punkte	71
Mechanische			
Streckspannung	ISO 527	MPa	34
Dehnung an der Elastizitätsgrenze	ISO 527	%	12
Biege-E-Modul	ISO 178 / A	MPa	1450
Kerbschlagzähigkeit nach IZOD (23°C)	ISO 180 / 1A	kJ / m ²	3
Thermische			
Wärmeformbeständigkeit – HDT/B	ISO 75 / B	°C	113
VICAT-Erweichungstemperatur	ISO 306 / A	°C	155

Tabelle 1: Matrixeigenschaften Polypropylen

4.2. Naturfasermaterial

Für das Projekt wurde aus der Klasse der Naturfasern die Flachsfaser ausgewählt, weil insbesondere für die flachfaserverstärkten Polypropylene bereits zahlreiche Applikationen in der Praxis existieren.

Die Eigenschaften der verwendeten Flachsfaser sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Eigenschaften	Einheit	Wert
Dichte	g / cm ³	1,48
Feinheit	tex	4,4
Korr. Dehnung	%	1,9
feinheitsbezogene Reißkraft	cN / tex	40,5
Reißkraft	N / mm ²	559,4
Feinheitsbezogener E-Modul	cN / tex	2131
E-Modul	kN / mm ²	31,5

Tabelle 2: Eigenschaften Flachsfaser

4.3. Flammenschutzmittel

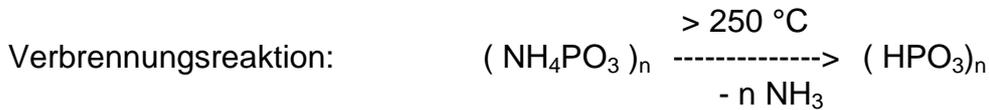
Für den Flammenschutz von Kunststoffmaterialien werden immer noch halogenhaltige Flammenschutzmittel verwendet, wobei der Trend zu halogenfreien Flammschutzkonzepten geht.

Bei den Arbeiten des Forschungsvorhabens wurde eine halogenfreie Ausrüstung der PP/Flachsfaser angestrebt, so dass Flammenschutzmittel wie Ammoniumpolyphosphat (APP), Melamincyanurat (MC), Zinkborat (ZB) und als Alternative hierzu Blähgraphit (BG), Kaolinton (K) und Zeolithsand (Z) eingesetzt wurden.

4.3.1. Ammoniumpolyphosphat (APP)

Ammoniumpolyphosphate wirken auf Grund einer Phosphor-Stickstoff-Synergie. Sie unterscheiden sich in der Wirkungsweise von chlor- oder bromhaltigen Flammenschutzmitteln durch ihren Intumeszenz-Charakter. In der Flamme schäumt das thermoplastische Material auf. Der gebildete Kohlenstoffschaum schützt durch seine

wärmeisolierende Wirkung das Polymer, verhindert den weiteren Sauerstoffzutritt und unterbindet ein Abtropfen des Thermoplasten.



Im Forschungsvorhaben kam EXOLIT AP751 zum Einsatz, welches sich bei der Einarbeitung in Thermoplaste durch eine hohe Verarbeitungsstabilität auszeichnet. EXOLIT AP 751 wurde für den Einsatz in verstärktem Polypropylen entwickelt und hat folgende Merkmale:

Lieferform:	weißes rieselfähiges Pulver
Phosphorgehalt (ISO 3706):	ca. 22,5 % (m/m)
Stickstoffgehalt (nach Kjeldahl):	ca. 13 % (m/m)
Zersetzungstemperatur (DSC):	> 250°C
Dichte (DIN 53 479-B):	ca. 1,8 g/cm ³
Wassergehalt (Karl-Fischer-Titration):	ca. 0,5 %

4.3.2. Blähgrafit (BG)

Blähgrafit ist als physikalisch wirkender Dämmschichtbildner bekannt. Zur Herstellung von expandierbarem Grafit wird der gereinigte Naturgrafit mit starken Säuren und Oxidationsmitteln behandelt. Durch Oxidation entstehen in den Schichtgittern wasserunlösliche Salze sowie flüchtige Bestandteile, die später auch für die Expansion im Brandfall verantwortlich sind. Die Volumenexpansion kann das 280-fache des Ausgangsvolumen erreichen (siehe Bild 1). Die eingesetzten Säuren und Oxidationsmittel haben großen Einfluss auf die späteren Eigenschaften von expandierbarem Grafit.

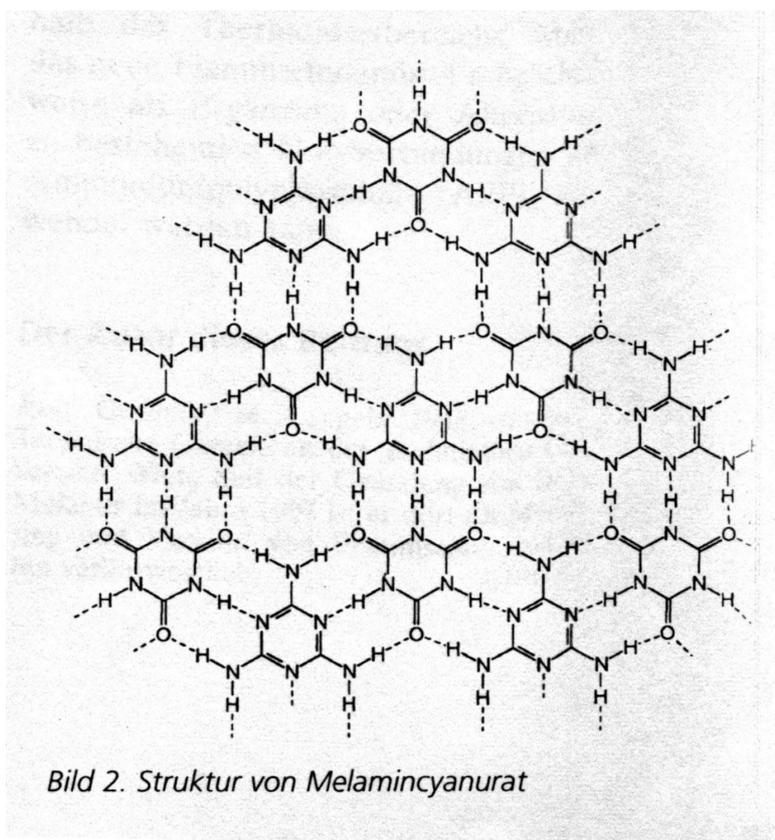


BG wirken im Brandfall endotherm und hauptsächlich in der Festphase durch Verkohlung der Oberfläche. Dadurch wird die Rauchentwicklung sowie die Bildung von toxischen Gasen und die Wärmeleitfähigkeit verringert.

Im Vorhaben wurde der Typ NORD-MIN 250 verwendet. Alle NORD-MIN-Typen werden nach der Säureeinlagerung neutralisiert, anschließend gewaschen und maschinell getrocknet. Der freie Wassergehalt liegt unter 1%, die Säurezahl unter 0,1 mg KOH/g, pH-Wert zwischen 6 und 7, Teilchengröße 80% über 300 Micron/50Mesh.

4.3.3. Melamincyanurat (MC)

Melamincyanurat gehört zu den intumeszierenden Flammenschutz-Systemen. Hier wird die Bildung einer Kohlenstoffkruste als Schutzschicht ausgenutzt, die letztendlich dazu führt, dass die Zufuhr an brennbaren Stoffen vermindert wird und weniger Rauchgase entstehen. MC ist thermostabil, polymerverträglich, wasserunlöslich und wird häufig für Polyamid eingesetzt. Das Bild 2 zeigt die Struktur von MC.



1

Das im Projekt verwendete MC war Melapur MC50 mit folgenden Kennwerten:

Lieferform:	feines weißes Pulver
Melamincyanuratgehalt:	min. 99,5 Gew.-%
Wassergehalt:	max. 0,2 Gew.-%
Partikelgröße ($D_{99\%}$):	max. 50 μ m
Dichte:	1,7 g/cm ³

4.3.4. Zinkborat (ZB)

Zinkborat mit der Molekularformel



bildet im Brandfall eine Glasschicht auf der Oberfläche, so dass Nachglimmen und Weiterbrennen behindert werden. Das abgegebene Kristallwasser unterstützt den Prozess thermodynamisch über Aufnahme von Verdampfungsenthalpie.

Das im Forschungsvorhaben eingesetzte Zinkborat ist ein Firebrake ZB – ein multifunktionales Flammenschutzmittel und Rauchunterdrücker, das in Polyolefinen häufig zum Einsatz kommt. Es setzt bis zu einer Temperatur von 290 bis 300°C kein Wasser frei. Im Gegensatz zu anderen Boraten ist es praktisch wasserunlöslich. Der Brechungsindex ist ähnlich den meisten Polymeren, so dass die Farbveränderungen sehr gering sind.

4.3.5. Einsatz von Silikaten

Alternativ wurde auch die Wirksamkeit von schwach brandhemmenden mineralischen Zusätzen in den PP/Flachsfaser-Compounds zur Unterdrückung von Schwelbränden getestet. Hierfür wurden Silikate mit hohem Wassergehalt und relativ niedriger Zersetzungstemperatur bzw. hoher Wasserdesorptionsneigung wie Kaolinton und Gerüstsilikat vom Typ $\text{NaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times n \text{SiO}_2 \times m \text{H}_2\text{O}$ (Zeolith) verwendet.

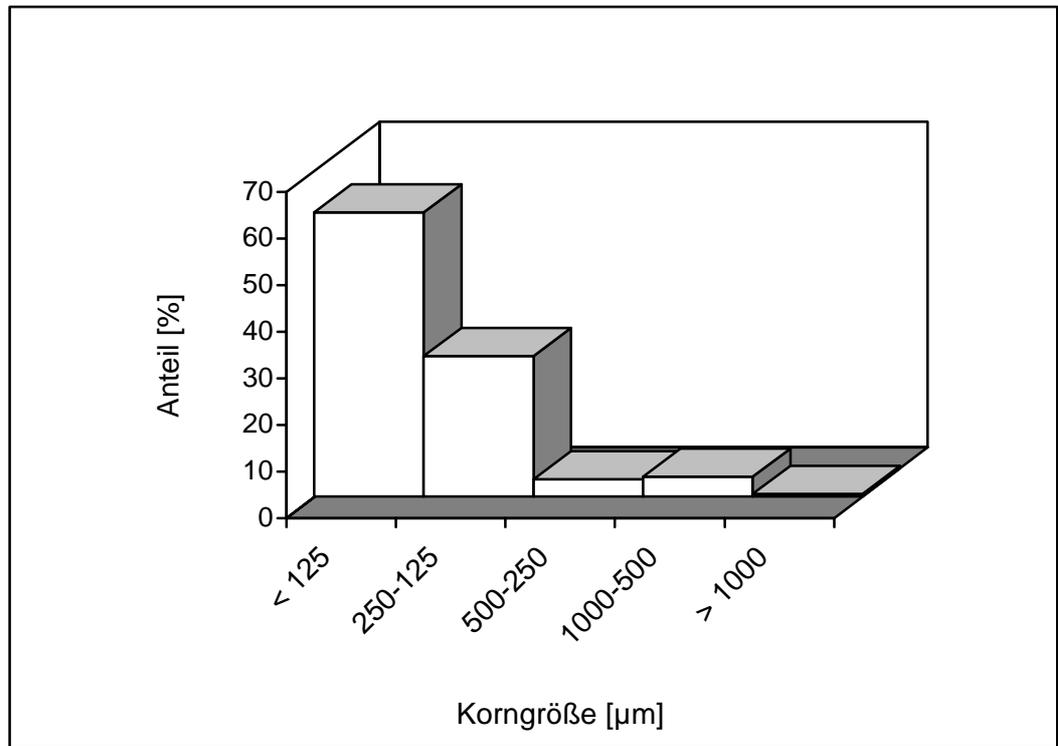
Kaolinton und Zeolithesand wurden vor dem Einsatz durch Sieben bzw. Mahlen vorbehandelt, um entsprechende Korngrößen zu realisieren.

Nachfolgend sind die Temperaturbereiche, bei denen Wasser durch Strukturumwandlung oder Desorptionsvorgänge aus der Silikatverbindung freigesetzt wird, sowie Wassergehalte und andere Merkmale der eingesetzten Materialien aufgeführt (Tabelle 3) [9].

Kennwert	Einheit	Kaolinton	Zeolith
Typ		562	Clinoptilolith
Farbe		Gelb	Hellgrau
Wassergehalt	%	14	10-25
Temp. Wasserabspaltung	°C	500-600	200-500
Korngröße bei Anlieferung	mm	70 Gew.-%: > 1	65 Gew.-%: >0,5

Tabelle 3: Eigenschaften von Kaolinton und Zeolith

Vor der Extrusion wurde Kaolinton gesiebt. Zum Einsatz kam die Siebfraction kleiner 1mm. Der Zeolithsand wurde mittels Planetenkugelmühle PM400 und Zirkonoxidkugeln vermahlen. Die Korngrößenverteilung nach der Vermahlung ist im Bild 3 dargestellt.



.1

.2

Bild 3: Korngrößenverteilung Zeolith

4.4. Versuchsplan

Unter Verwendung der in 4.3. aufgeführten Flammschutzmittel ergaben sich folgende Versuchskomplexe und Probenbezeichnungen:

Tabelle 4: Aufstellung Compoundrezepturen

Komplex	Bezeichnung	Flachsgehalt [Gew.-%]	Flachsart	Art des Flammschutzmittel	Menge Flammschutz z [Gew.-%]
0 (Vorver- such)	VV PP0	0	Schnittfaser	ohne	-
	VV PP20	20			
	VV PP30	30	Schnittfaser		
	VV PP40	30	Band		
I	V1FL20	20	Band	ohne	-
	V1FL30	30			
	V1FL40	40			
II	V2AP10	30	Band	Ammonium- polyphosphat	10
	V2AP15				15
	V2AP20				20
	V2AP25				25
III	V3M5	30	Band	Melamincyanurat	5
	V3M10				10
	V3M15				15
	V3M20				20
	V3M25				25
IV	V4B10	30	Band	Zinkborat	10
	V4B15				15
	V4B20				20
	V4B25				25

Komplex	Bezeichnung	Flachsgehalt [Gew.-%]	Flachsart	Art des Flammschutzmittel	Menge Flammschutz z [Gew.-%]
V	V5 G10	30	Band	Blähgraphit	10
	V5 G15				15
	V5 G20				20
	V5 G25				25
	V5 G30				30
VI	V6 K5	30	Band	Kaoliniton	5
	V6 K10				10
	V6 K15				15
VII	V7 Z5	30	Band	Zeolithsand	5
	V7 Z10				10
	V7 Z15				15
VIII	V8 APS 25	30	Band	Ammonium- Polyphosphat + Synergist	25

In Tabelle 5 sind die Versuche der Rezepturen der UD-Laminat zusammengestellt:

Tabelle 5: Aufstellung UD-Laminat-Rezepturen

Komplex	Bezeichnung	Flachsgehalt [Gew.-%]	Flachsart	Art des Flammschutzmittel	Menge Flammschutz z [Gew.-%]
IX	UD 0	30	Band	ohne	-
X	UD 10BG	30	Band	Blähgraphit	10
	UD 20BG				20
XI	UD 30MC	30	Band	Melamincyanurat	30
XII	UD 30APP	30	Band	Ammonium- polyphosphat	30

5. Werkstoffprüfungen

5.1. Mechanische Prüfungen

1. Zugversuch: Gerät der Fa. Instron Corporation, Serie IX mit automatischem Prüfsystem 1.26
Zugfestigkeit, Streckspannung, Streckdehnung, Reißfestigkeit, Reißdehnung nach DIN EN ISO 527
Zug E-Modul, mit Extensometer gemessen nach DIN EN ISO 527 (Young-Modul)
2. Pendelschlagwek: Gerät der Fa. Zwick, Typ 5101
Schlagzähigkeit nach Charpy
Kerbschlagzähigkeit nach Charpy
nach DIN EN ISO 179/ 1eAU bei 23°C
3. Biegeversuch: Gerät der Fa. Instron Corporation, Serie IX mit automatischem Prüfsystem 1.26
Biegespannung, -dehnung und –E-Modul nach DIN EN ISO 178
4. Härte: Fa. Amsler Otto Wolpert, K-Testor 2524
Kugeldruckhärte
nach ISO 2039, Teil1, Auflage geschliffen

5.2. Thermische Eigenschaften

1. Wärmeformbeständigkeit (HDT): CEAST HDT 3 Vicat-Prüfgerät der Fa. KARG Industrietechnik, Neuried
nach DIN EN ISO 75
2. Vicat-Erweichungstemperatur: Vicat-HDT-Tester der Fa. Coesfeld, Dortmund

nach DIN EN ISO 306

3. DSC:

NETZSCH DSC 204 der Fa. Netzsch, Selb
N₂ - Atmosphäre ,Heiz- bzw. Kühlrate 10°C/min,
Aufheizen, Abkühlung, 2. Aufheizen
nach DIN EN ISO 3146

4. Thermogravimetrie:

Mettler Toledo STAR System der Fa. Mettler
Luft-Atmosphäre mit 30 ml/min.
Heizrate 20°C/min.
nach DIN 51 006

5. Längenausdehnungskoeffizient:

Dilatometer TMA 202 der Fa. Netzsch , Selb
Heiz- bzw. Kühlrate 5°C/min,
Aufheizen, Abkühlung, 2. Aufheizen
nach DIN 53 752

5.3. Brandprüfungen

1. Brennverhalten für KFZ-Innenausstattung: Brennkasten nach DIN 75 200 der Fa.
WAZAU, Berlin
nach DIN 75 200 bzw. FMVSS 302

2. UL 94:

Brennkasten nach UL 94 der Fa. ATLAS USA
nach UL94

3. Sauerstoff:

LOI-Kammer der Fa. Atlas, USA
Zündverfahren A, Gasflussrate 4cm³/s
nach ISO 4589 bzw. ASTM D2863

4. Cone-Calorimeter:

Gerät der Fa. Fire Testing Technology UK,
Externer heat flux 30, 40, 50 und 70 kW/m²

nach ISO 5660 bzw. ASTM E 1354

5.4. Elektrische Eigenschaften

1. Kriechwegbildung: Gerät Typ M-31.06 der Fa. PTL Dr. Grabenhorst,
Kriechwegbildung bei 300 V und 600 V
nach DIN IEC 112, VDE 0303, Teil 1
2. Glühdrahtprüfung: Fa. PTL Dr. Grabenhorst, Typ T-03.14
Beurteilung der Brandgefahr
nach DIN IEC 695, VDE 0471, Teil 2-1

5.5. Sonstiges

1. Schmelzindex: Gerät Typ MPD der Fa. Göttfert,
Volumen Fließindex - MVI -,
nach DIN 53 735, Verfahren B
2. Glührückstand: CEM-Mikrowellenveraschungssystem der Fa. CEM
GmbH, Kamp-Lintfort bei 625°C nach DIN EN 60
3. Dichtebestimmung: Accupyc 1330 (Gaspycnometer) der Fa.
Micromeritics, Prüfmedium Helium
nach DIN EN ISO 1183 Verfahren 3

6. Herstellung

Die Herstellung der Verbunde erfolgte auf zwei Wegen:

- A) Compoundierung
- B) Handlaminierung

6.1. Compound

Die Compoundherstellung wurde mit einem Doppelschneckenextruder ZSK 25 der Firma Werner & Pfleiderer, Stuttgart durchgeführt. Der Extruder weist eine Verfahrenslänge von 40D auf und ist als gleichläufige, dichtkämmende Doppelschnecke ausgeführt.



Bild 4: Doppelschneckenextruder (Compoundierung PP-Flachsband)

Bei der Extrusion wurde das Flachsband über Seitenextruder, Polymer und Additive über Polymerwaagen an der Einzugszone eingespeist. Die Extrudereinstellungen waren folgende:

Flachsfaser-Zugabe:	Flachsband unbehandelt
Extruderdrehzahl:	300 U / min.
Durchsatz:	30 kg / h
Vakuum:	ein

Temperaturprofil: 200/200/190/170/180/170/180/180/210°C
(Einzug ⇒ Düse)

6.2. Laminat

Zur Herstellung von UD-Laminaten auf Basis von Polypropylen und Flammschutzmittel wurden zunächst auf einem ZSK 40 über eine 500 mm- Breitschlitzdüse flammgeschützte Flachfolien extrudiert. Diese wurden anschließend mit Flachfasern zu UD-Laminaten verpresst. Die UD-Laminat setzen sich aus 8 Lagen Flachfolie und 6 Lagen Flachfaser zusammen.

6.3. Probekörper

Die hergestellten Compounds wurden zu Normprüfkörpern verspritzt. Zum Einsatz kam ein CAMPUS-Stammwerkzeug mit auswechselbaren Einsätzen. Die Spritzgussverarbeitung erfolgte auf einem Schneckengießautomaten des Typs Allrounder 320M 500-210 der Fa. Arburg, Loßburg. Bei der verwendeten Spritzgussmaschine handelt es sich um eine vollhydraulische und geregelte Ausführung.

Folgende Prüfkörper wurden für die einzelnen Prüfungen hergestellt:

Prüfkörper	Einsatz für
CAMPUS-Zugstab , Typ 1A	Zugversuch
ISO-Normstab , 80 x 10 x 4mm ³	Schlagzähigkeit Biegeversuch Dichte Längenausdehnungskoeffizient Sauerstoffindex HDT-Formbeständigkeit Vicat-Erweichungstemperatur
Platten, 80 x 80 x 4 mm ³	Härteprüfung Glühdrahtprüfung Elektrische Oberflächen- und Durchgangs- Widerstandsprüfung Kriechstromprüfung
UL-94-Stäbe, 125 x 10 x 1,6 mm ³ 125 x 10 x 3,2 mm ³	UL94-Brennprüfung horizontal / vertikal

Die Brennprüfung für KFZ-Innenausstattung wurde an gepressten Platten mit einer Dicke von 2 mm durchgeführt. Für die Cone-Calorimeter-Messungen wurden Platten mit den Maßen 100 x 100 x 5 mm³ durch Pressen hergestellt.

Aus den UD-Laminaten wurden die Probekörper durch Sägen herausgearbeitet.

7. Ergebnisse aus den Vorversuchen

Zur Festlegung der Extrusionsbedingungen sowie der Art der Einarbeitung des Flachses wurden Vorversuche durchgeführt. Dabei wurde der Flachs geschnitten über Faserdosierung und als Endlosband über den Seitenextruder zugegeben. An den erhaltenen Compounds wurden die mechanischen Eigenschaften bestimmt, welche in Tabelle 6 aufgeführt sind.

Eigenschaft	Einheit	VV PP0	VV PP20	VV PP30	VV PP30-Band
Zugfestigkeit	MPa	32	37	41	48
Zug-E-Modul	MPa	1481	3081	3759	4340
Biegespannung	MPa	32	49	58	63
Biege-E-Modul	MPa	1347	2473	3086	3454
Charpy-Schlagzähigkeit	kJ / m ²	109	23	20	21
Charpy-Kerbschlagzähigkeit	kJ / m ²	2,2	2,8	3,4	3,7

Tabelle 6: Mechanische Eigenschaften der Vorversuchsrezepturen

Nach Auswertung der mechanischen Eigenschaften der Vorversuchsrezepturen haben wir uns für die Einarbeitung von Flachs als Band entschieden.

In einem weiteren Versuch wurden die Compound-Grundrezepturen für die Schwelbranduntersuchungen unter Berücksichtigung der optimierten Extrusionsparametern, wie in 6.1. beschrieben, hergestellt und ebenfalls die mechanischen Eigenschaften (Tabelle 7) untersucht.

Eigenschaft	Einheit	VV PP0	V1 FL20	V1 FL30	V1 FL40
Zugfestigkeit	MPa	32	41	47	48

Zug-E-Modul	MPa	1481	3447	4618	5296
Biegespannung	MPa	32	55	65	72
Biege-E-Modul	MPa	1347	2859	3618	4332
Charpy-Schlagzähigkeit	kJ / m ²	109	24	19	18
Charpy-Kerbschlagzähigkeit	kJ / m ²	2,2	2,6	3,0	3,1

Tabelle 7: Mechanische Eigenschaften des Versuchskomplexes I

Im Bild 5 sind Zug-E- und Biege-E-Modul in Abhängigkeit vom Flachsgehalt dargestellt.

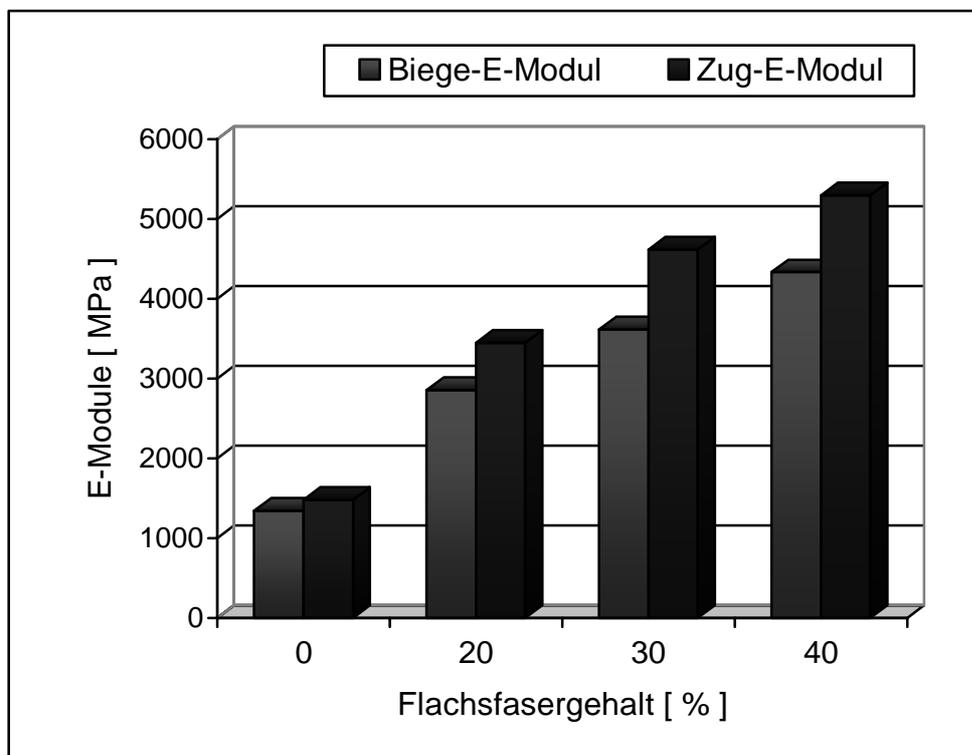


Bild 5: Darstellung der E-Module vom Flachsgehalt (Versuchskomplex I)

Der Flachsgehalt wurde mit einer intern entwickelten Methode überprüft. Dabei wurde das Material 8h in Xylol unter Rückfluss gekocht, so dass das Polypropylen

herausgelöst wurde und die Flachsfasern erhalten blieben. An den herausgelösten Flachsfasern wurde die Faserlängenverteilung mikroskopisch bestimmt.

Kennwert	V1 FL20	V1 FL30	V1 FL40
Fasergehalt [%]	20,2	33,0	40,7
Anzahl der Messungen	100	100	100
Mittelwert [mm]	0,4420	0,5590	0,2990
Minimum [mm]	0,07	0,08	0,06
Maximum [mm]	1,65	1,46	0,98

Tabelle 8: Zusammenstellung Flachsfasergehalte und –längen

Die Faserlänge ist bei dem Compound mit 40 Gew.-% Flachs vermutlich durch die zwangsläufig höhere Scherung beim Extrusionsprozess am geringsten. Bei 20 bzw. 30 Gew.-% Flachsfasergehalt sind die durchschnittlichen Faserlängen ähnlich. Die Faserlängenverteilungen sind in den Bildern 6-8 aufgeführt.

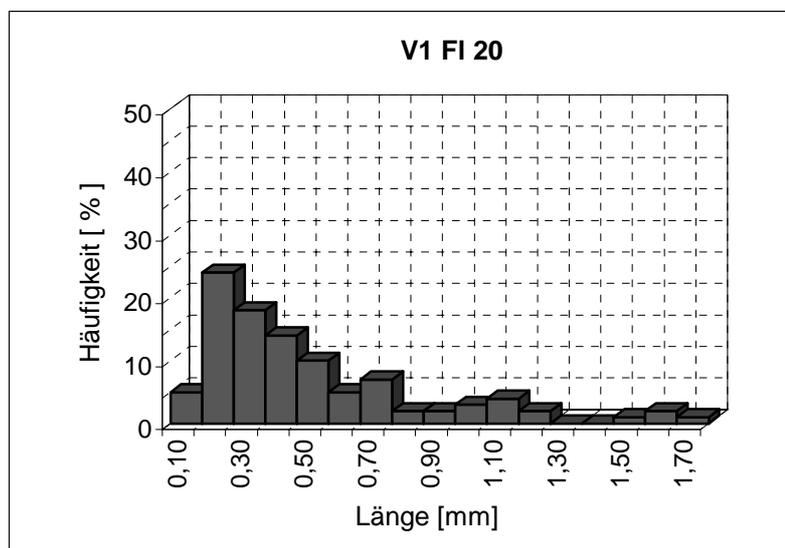


Bild 6: Faserlängenverteilung des herausgelösten Flachses der Probe V1 FI20

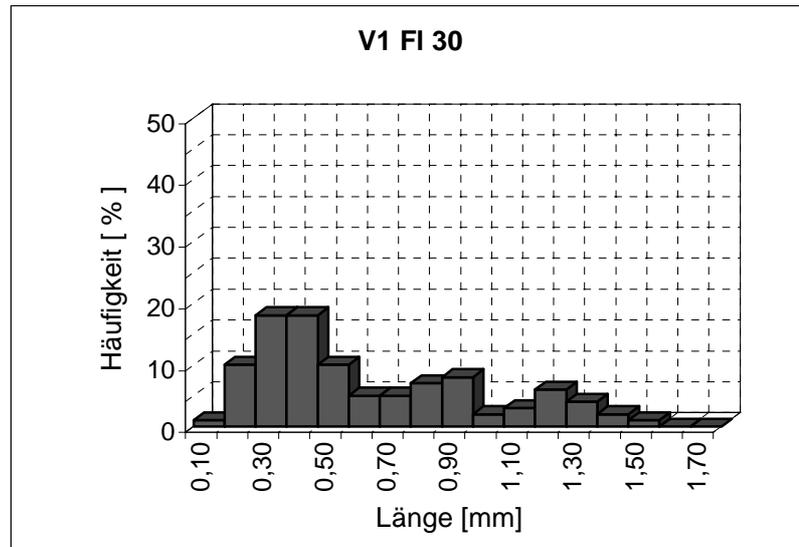


Bild 7: Faserlängenverteilung des herausgelösten Flachses der Probe V1 FI30

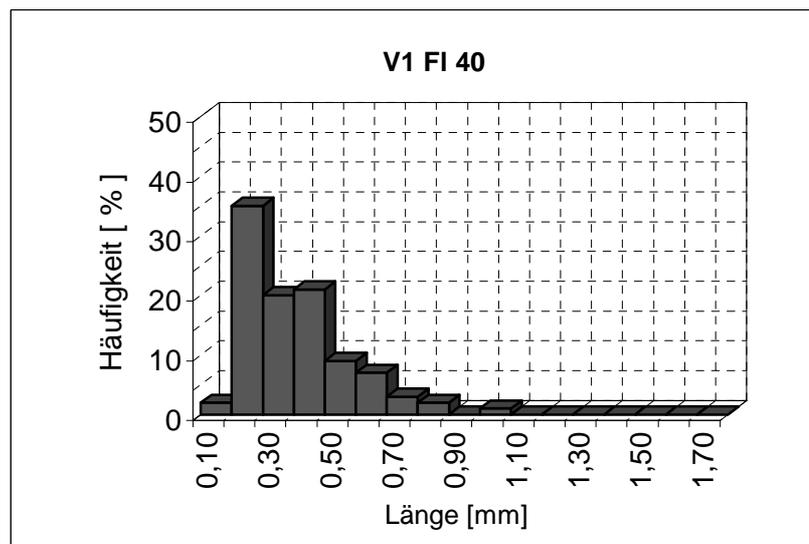


Bild 8: Faserlängenverteilung des herausgelösten Flachses der Probe V1 FI40

8. Untersuchung der Schwelbrandneigung

Zur Abschätzung der Schwelbrandneigung wurden die modifizierten Compounds einem Temperaturprogramm im Schmelzindexgerät unterzogen. Dabei wurden Temperatur und Aufschmelz- bzw. Verweilzeit variiert. Die Gewichtsbelastung betrug 5 kg. Es wurde der Gewichtsverlust und die Veränderungen hinsichtlich Farbe und Geruch registriert.

Da die Flachsfaser sehr hygroskopisch ist, wurden die untersuchten Materialien 6h bei 60°C Umluft vorgetrocknet, um Fehler durch Feuchteaufnahme auszuschließen. Für die Untersuchungen der Schwelbrandneigung wurden die PP/Flachs-Grundeinstellungen und die PP/Flachs-Flammschutz-Compounds mit geringen Flammschutzmittelgehalten verwendet. In Tabelle 9 sind die Beobachtungen aufgelistet.

Probe	Beobachtungen
V1FI 20 V1FI 30 V1FI 40	- Farbveränderungen ab 220 °C - Farbveränderungen ab 210°C - Farbveränderungen und Geruchsentwicklung ab 200°C
V2 AP 10 V2 AP 15	- Farbveränderungen ab 210°C - Farbveränderungen ab 210°C
V3 M 10 V3 M 15	- Farbveränderungen und Geruchsentwicklung ab 230°C - Farbveränderungen und Geruchsentwicklung ab 220°C
V4 B 10 V4 B 15	- Geruchsentwicklung ab 210°C - Farbveränderungen und Geruchsentwicklung ab 230°C
V5 G 10 V5 G 15	- Geruchsentwicklung ab 230°C - Geruchsentwicklung ab 230°C
V6 K 10 V6 K 15	- Farbveränderung und Geruch ab 220°C - Farbveränderung und Geruch ab 230°C
V7 Z 10 V7 Z 15	- Geruch ab 230°C - Farbveränderung und Geruch ab 240°C

Tabelle 9: Visuelle Beobachtungen bei der Schwelbranduntersuchung

Aus den Versuchen wurde die Registrierung der Gewichtsverluste in Abhängigkeit von der Verweilzeit und des Flachsfasergehaltes bei 210°C Verarbeitungstemperatur zur

grafischen Darstellung (Bild 9) ausgewählt. Die Temperatur 210°C ist eine realistische Temperatur, die in Extrusions- und Spritzgussmaschinen bei der Verarbeitung von PP/Flachsfaser-Compounds auftritt. Der Flachsfasergehalt in PP wurde von 20 bis 40 Gew.-% variiert.

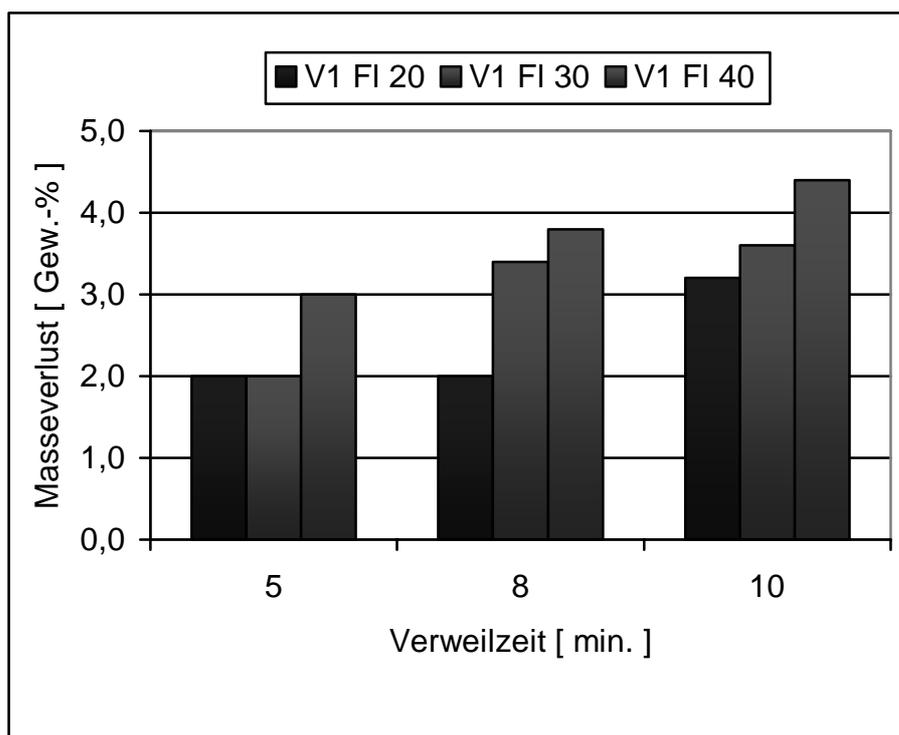


Bild 9: Gewichtsverluste in Abhängigkeit der Verweilzeit und Flachsgelhalt bei 210°C

Die Gewichtsreduzierung nimmt, wie nicht anders erwartet, mit steigendem Flachsgelhalt und steigender Verweilzeit zu.

In Bild 10 ist der Einfluss der verwendeten Flammschutzmittel auf die Schwelbrandneigung bei 210°C Verarbeitungstemperatur und 10-minütiger Verweilzeit dargestellt. Es wurden die Rezepturen mit 10 Gew.-% Flammschutzmittelgehalt ausgewählt, da die in der Praxis beobachteten Schwelbrände heißer Polymerschmelzen an Luft mit geringen Zugaben von flammhemmenden Mitteln unterdrückt werden sollten.

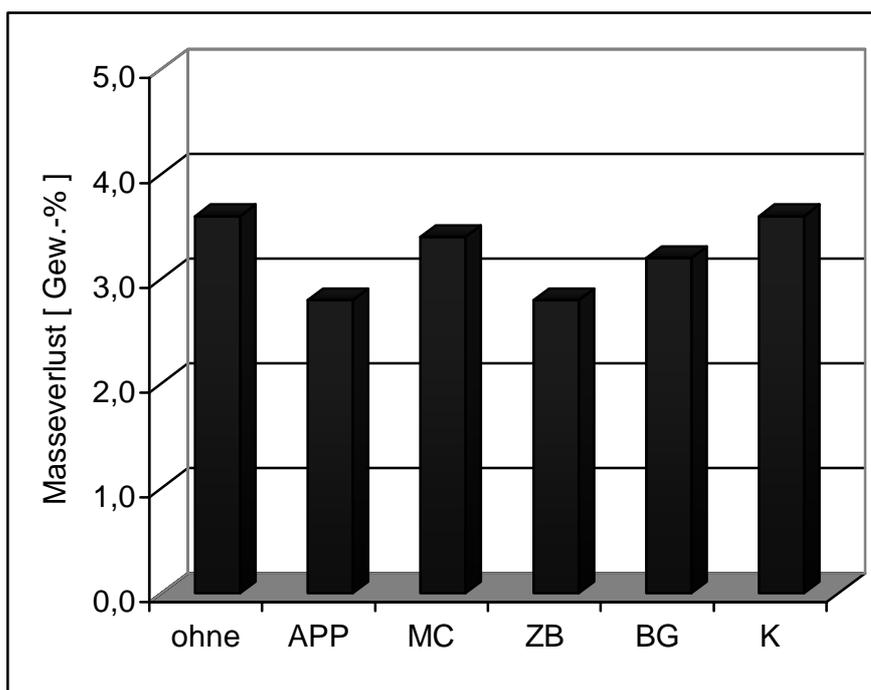


Bild 10: Gewichtsverluste in Abhängigkeit der Flammschutzmittel bei 210°C und 10 min. Verweilzeit

Zur besseren Einordnung der Ergebnisse wurden die Compoundrezepturen einer thermogravimetrischen Untersuchung unterworfen. Die Thermogravimetrie wurde mit der TGA-FDTA 851 der Fa. Mettler durchgeführt. Die Messungen wurden mit 10 K/min. von RT auf 600°C aufgeheizt. Die Gasatmosphäre war Luft (30ml/min.). Während des gesamten Temperaturverlaufes wurde das Gewicht bzw. die Gewichtsveränderung der Proben ermittelt.

Bei dem Vergleichscompound (PP + 30 Gew.-% Flachs) beginnt die Zersetzung unter diesen Bedingungen bei 210°C und ist bei 350°C vollständig abgeschlossen.

Betrachtet man nun wiederum die Ergebnisse der mit 10 Gew.-% Flammschutzmittel flammwidrig eingestellten Rezepturen, wird sichtbar, dass alle eingesetzten Mittel den Beginn der Verbrennung verzögern. Am geringsten fällt die Verschiebung bei MC mit 250°C und ZB mit 230°C aus. APP, BG, K und Z bewirken eine Verschiebung des Zersetzungspunktes auf ca. 300°C.

Entgegen der Versuchsergebnisse am Schmelzindexgerät, wo MC, BG und K nicht ganz so günstig abschneiden, kann eingeschätzt werden, dass die Schwel-

brandneigung durch den Einsatz von 10 Gew.-% der hier getesteten Flammschutzmittel verringert werden kann. APP und BG sind am wirkungsvollsten.

9. Ergebnisse der Compoundentwicklung

9.1. Auswertung der mechanischen Eigenschaften

Zur Beurteilung des Einflusses der eingearbeiteten Flammschutzmittel auf die mechanischen Eigenschaften der entwickelten Compounds, wurden in Tabelle 10 die Materialkennwerte der PP/Flachsfaser-Compounds mit 15 Gew.-% Flammschutzmittel und in Tabelle 11 die Materialkennwerte der PP/Flachsfaser-Compounds mit 25 Gew.-% Flammschutzmittel aufgeführt.

Matrixkennwert	Einheit	Flammschutzmittel (FM)						
		ohne	APP	MC	ZB	BG	K	Z
Dichte	g/cm ³	1,02	1,10	1,10	1,15	1,14	1,11	1,12
Zug-E-Modul	MPa	4618	4628	5007	4858	5567	5192	5436
Zugfestigkeit	MPa	47	34	42	39	40	47	46
Dehnung bei Zugfestigkeit	%	2,8	2,0	2,4	2,2	2,0	2,1	2,0
Biege-E-Modul	MPa	3618	3665	4527	4215	5018	4220	4561
Norm-Biegespannung	MPa	65	51	67	64	62	70	73
Schlagzähigkeit, 23°C	kJ/m ²	19,3	9,8	14,6	12,2	12,8	16,9	17,6
Kerbschlagz., 23°C	kJ/m ²	3,0	2,0	2,7	2,6	2,9	2,7	3,3

Tabelle 10: Eigenschaftskennwerte der PP/Flachsfaser - Compoundrezepturen mit 15 Gew.-% Flammschutzmittel

Matrixkennwert	Einheit	Flammschutzmittel (FM)				
		ohne	APP	MC	ZB	BG

Dichte	g/cm ³	1,02	1,17	1,18	1,25	1,28
Zug-E-Modul	MPa	4618	4493	5736	5410	6015
Zugfestigkeit	MPa	47	24	38	37	26
Dehnung bei Zugfestigkeit	%	2,8	1,9	2,0	1,9	1,2
Biege-E-Modul	MPa	3618	4486	3830	4685	6129
Norm-Biegespannung	MPa	65	45	69	61	47
Schlagzähigkeit, 23°C	kJ/m ²	19,3	7,3	10,2	12,6	6,5
Kerbschlagz., 23°C	kJ/m ²	3,0	2,0	2,4	2,5	2,5

Tabelle 11: Eigenschaftskennwerte der PP/Flachsfaser - Compoundrezepturen mit 25 Gew.-% Flammschutzmittel

Der Zug-E-Modul und der Biege-E-Modul steigen mit Zugabemenge von Flammschutzmittel an und bewegen sich auf sehr hohem Niveau. Die Steigerung bei Verwendung von BG fällt mit 30% im Vergleich zu PP/Flachsfaser (Referenz) am höchsten aus (siehe auch Bild 11 und 12).

Die Zugfestigkeit bleibt bei Zugaben bis 15 Gew.-% auf ähnlichen Niveau. Ein Ausnahme bildet hier APP. Bei Einarbeitung von 25 Gew.-% Flammschutzmittel verringern sich Zugfestigkeit und Dehnung.

Die Schlagzähigkeiten sinken durch die Zugabe von Flammschutzmittel. Bei den Rezepturen mit 15 Gew.-% differenzieren sich die Proben deutlich. Während APP einen ungünstigen Einfluss auf die Schlagzähigkeiten zeigt und ein Schlagzähigkeitsverlust deutlich wird, ist der Einfluss der anderen verwendeten Flammschutzmittel geringer.

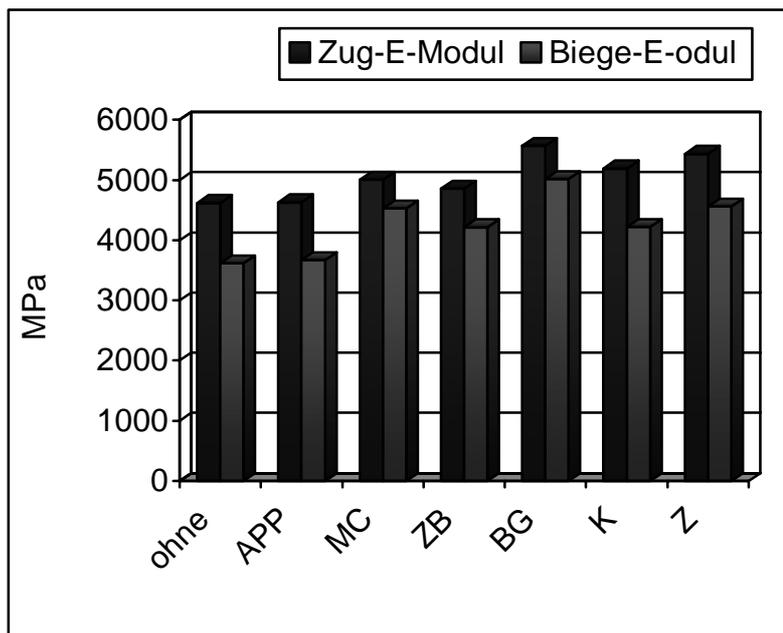


Bild 11: Elastizitätsmodul der PP/Flachsfaser-Compounds mit 15 Gew.-% Flammschutzmittel

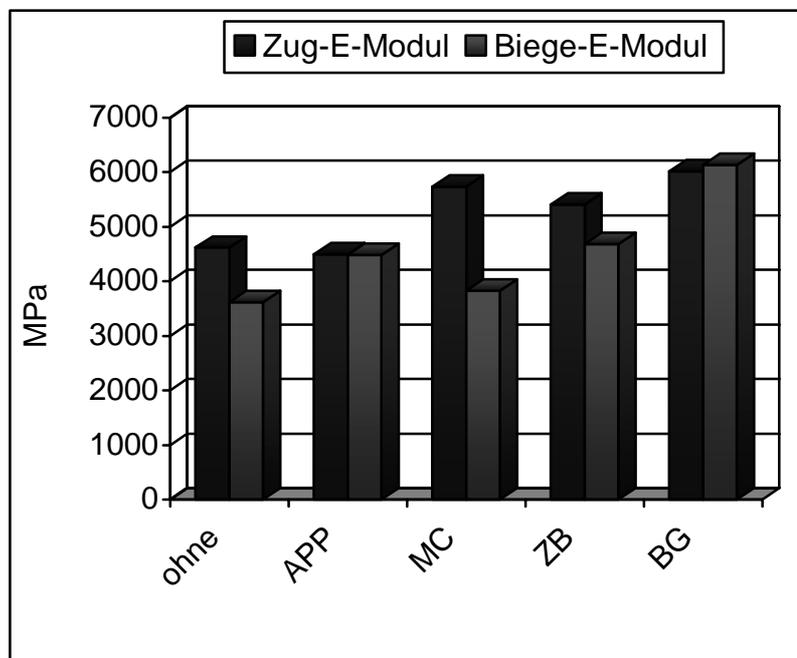


Bild 12: Elastizitätsmodul der PP/Flachsfaser-Compounds mit 25 Gew.-% Flammschutzmittel

9.2. Auswertung der thermischen Eigenschaften

9.2.1. DSC-Untersuchungen

Die DSC-Analyse gibt eine Aussage über die physikalisch-chemischen Eigenschaften eines Kunststoffes in Abhängigkeit von der Temperatur. Dabei wird die Probe einer kontrollierten Temperaturänderung unterworfen. Ergebnis einer solchen DSC-Analyse ist die Enthalpieänderung des Kunststoffes in Abhängigkeit der Temperatur, die in einer Kurve dargestellt ist. Die erste Aufheizung lässt Rückschlüsse auf die thermomechanische Vorgeschichte (z.B. hervorgerufen durch die Verarbeitung) eines Kunststoffes zu. Die definierte Abkühlung lässt Rückschlüsse auf das Kristallisationsverhalten zu. Die zweite Aufheizung gibt die stoffspezifischen Eigenschaften wieder.

In Bild 13 ist das Messprinzip des verwendeten Messgerätes DSC 204 dargestellt.

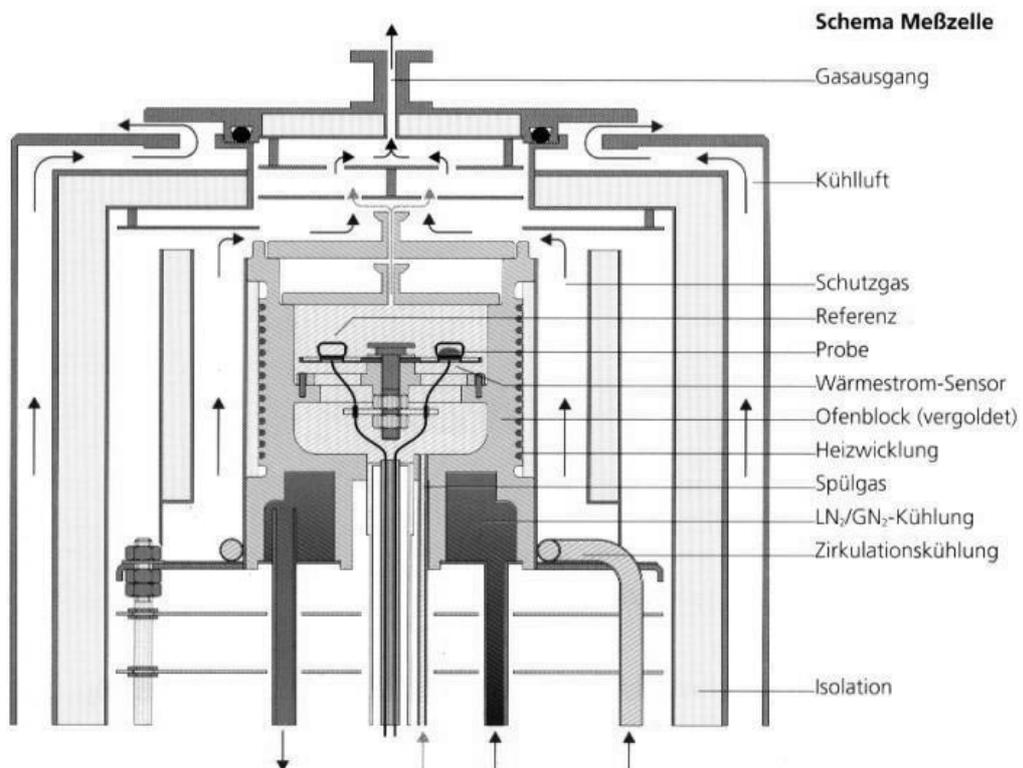


Bild 13: Messprinzip DSC 204

In der Tabelle 12 sind die Temperaturen und Flächen der Schmelz- und Abkühlkurven für die Compoundrezepturen zusammengestellt.

Als Beispiele für die grafische Darstellung wurden die DSC-Aufnahmen der Polymermatrix (Bild 14-1 und 14-2), der PP/Flachs-Compound ohne Flammschutzmittel (Bild 15-1 und 15-2) sowie übereinander gelegte DSC-Aufnahmen von PP/Flachs-Compounds mit 15 Gew.-% Flammschutzmittel und ohne (Bild 16-1 und 16-2) ausgewählt.

In Auswertung der Kurven ist ersichtlich, dass durch das Einbringen von 30 Gew.-% Flachs eine Verschiebung des Schmelzpunktes (2. Aufheizung) von 163,5°C (reine Matrix) auf 164,3°C erfolgt. Der Rekristallisationspunkt der Abkühlung verschiebt sich von 111,4°C auf 118,2°C.

Betrachtet man die Kurven mit Flammschutzmittel kommt es besonders beim MC zu einer Verschiebung auf 166,3°C bzw. 124,2°C. Zuzuschreiben ist dieser Effekt der Korngröße von MC ähnlich den bekannten Effekten beim Einbringen von Kaolinton. Die Verschiebung beim Kristallisieren wirkt sich positiv auf die Maschinentzyklen aus.

9.2.2. TG-Untersuchungen

Bei der thermogravimetrischen Analyse wird festgestellt, welchen Gewichtsverlust ein Material bei bestimmten hohen Temperaturen innerhalb kurzer Zeit erleidet. Der Aufbau des Gerätes ist in Bild 17 zu sehen.

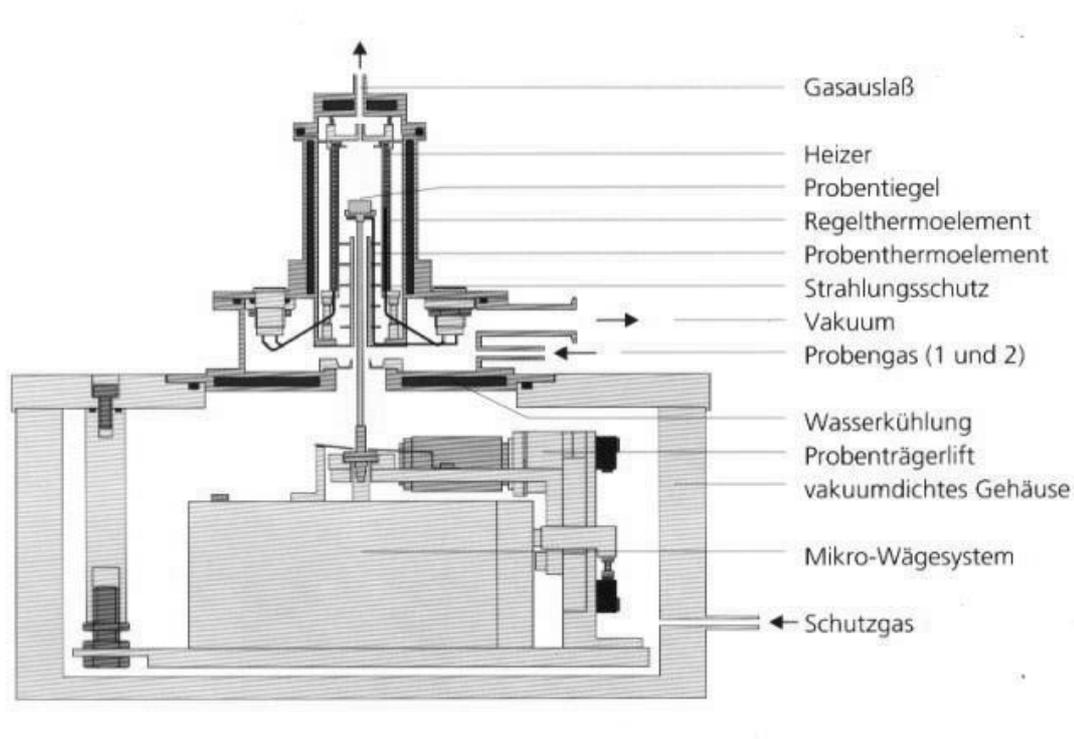


Bild 17: Messaufbau TG-Analyse

Die Messbedingungen der TG- Analyse der hergestellten Compounds waren folgende:

- Atmosphäre: 30ml/ min. Luft
- Heizrate: 20 K /min.
- Temperatur: 25-600°C
- Einwaage: ca. 15 mg

Die Ergebnisse der Messung sind der Tabelle 13 zu entnehmen.

9.2.3. TMA-Untersuchungen

Bei der TMA (thermomechanische Analyse) wird unter konstanter Krafteinwirkung die mechanischen Eigenschaften einer Probe gemessen, die einem Temperaturprogramm unterworfen wird. Die TMA kann je nach Anwendung Informationen über den thermischen Längenausdehnungskoeffizienten, Dimensionsänderungen (Ausdehnung, Schrumpfen), Glasumwandlungstemperatur, Anisotropieeffekte (z.B. bei Verbundwerkstoffen) und Erweichungs- und Aushärteverhalten geben. Das Messprinzip des verwendeten Gerätes ist in Bild 18 dargestellt.

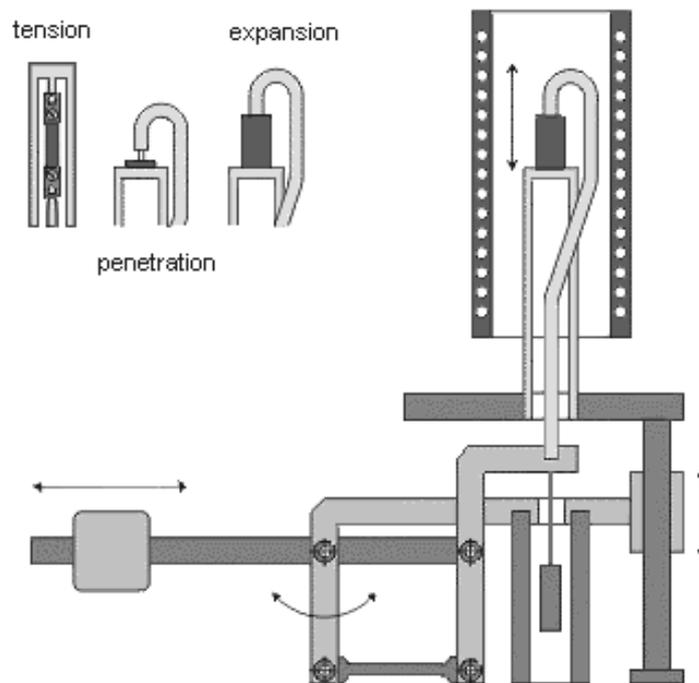


Bild 18: Messprinzip der TMA 202

Im Forschungsvorhaben wurde der thermische Längenausdehnungskoeffizient zwischen 23°C und 55°C , auch technischer Alpha-Wert genannt, in Längs- bzw. teilweise auch in Querrichtung gemessen. Die Messwerte sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Probe	Zusatz Flammschutz [%]	Techn. Längenausdehnungskoeffizient (Techn. ALPHA bei 23-55°C) in 10 ⁻⁵ 1/K	
		längs	quer
VV PP0	-	15,0	15,0
V1 FL20	-	13,0	7,8
V1 FL30	-	11,1	5,7
V1 FL40	-	10,9	6,0
V2 AP10	10	11,3	5,8
V2 AP15	15	11,8	5,9
V2 AP20	20	10,9	5,5
V2 AP25	25	9,7	5,2
V3 M5	5	11,6	6,0
V3 M10	10	11,4	5,9
V3 M15	15	10,7	5,8
V3 M20	20	10,4	5,6
V3 M25	25	9,7	5,5
V4 B10	10	10,9	6,3
V4 B15	15	10,7	5,8
V4 B20	20	10,9	5,6
V4 B25	25	10,3	5,6
V5 G10	10	12,3	5,8
V5 G15	15	11,3	5,4
V5 G20	20	11,3	5,4
V5 G25	25	9,9	5,3
V5 G30	30	9,6	5,4
V6 K 5	5	6,3	n.b.
V6 K 10	10	5,8	n.b.
V6 K 15	15	5,7	n.b.
V7 Z 5	5	6,0	n.b.
V7 Z 10	10	5,6	n.b.
V7 Z 15	15	5,3	n.b.

Tabelle 14: Messergebnisse der Längenausdehnung

9.2.4. Auswertung der Vicat- und HDT-Messungen

Durch das Vicat-Prüfverfahren kann das Erweichungsverhalten von thermoplastischen Kunststoffen bei Erwärmung bestimmt werden. Die Vicat-Erweichungstemperatur ist die Temperatur, bei welcher der Vicatstift (1+/- 0,1 mm) in den Probekörper eingedrungen ist.

Bei der HDT-Messung wird die Formbeständigkeit von Probekörpern ermittelt, die in einem Flüssigkeitsbad bei steigender Temperatur einer konstanten Biegebeanspruchung unterliegen. Die Formbeständigkeit in der Wärme (HDT) ist die Temperatur, bei welcher der Probekörper die vorgeschriebene Durchbiegung erreicht hat. Die vorgeschriebene Durchbiegung richtet sich nach der Dicke der Probe und ist in der in 5.2. zitierten Norm festgelegt.

Für die im Forschungsvorhaben untersuchten PP/Flachs-Compounds sind die Messergebnisse in Tabelle 15 aufgeführt.

Bei Betrachtung der Messergebnisse ist ersichtlich, dass die Vicat-Erweichungstemperatur durch die Zugabe vom Flammschutzmittel kaum beeinflusst wird. Anders verhält es sich mit der Wärmeformbeständigkeit. Diese wird durch das Einbringen von Flammschutzmittel teils stark herabgesenkt, wobei die Zugabemenge eine untergeordnete Rolle spielt. Deutlich wird dies in den Werten für die PP/Flachs-Compounds mit Ammoniumpolyphosphat, Kaolinton und Zeolithsand. Die Zugabe von Melamincyanurat, Zinkborat und Blähgrafit hatte keinen Einfluss auf die HDT-Temperatur.

Probe	Vicat/A/50 [°C]	Ø Vicat/A/50 [°C]	HDT/A [°C]	Ø HDT/A [°C]
V1 FL30	161,3 / 159,8 / 160,9	160,7	106,8 / 113,6 / 95,5	105,3
V2 AP10	159,6 / 159,3 / 159,1	159,3	91,7 / 100,3 / 87,2	93,1
V2 AP15	156,5 / 156,0 / 155,2	155,9	77,8 / 76,7 / 82,6	79,0
V2 AP20	154,6 / 155,8 / 155,2	155,2	78,3 / 79,3 / 80,9	79,5
V2 AP25	154,1 / 156,0 / 154,0	154,7	78,9 / 81,6 / 81,3	80,6
V3 M5	160,8 / 159,9 / 160,3	160,3	102,9 / 108,2 / 100,2	103,8
V3 M10	160,0 / 159,8 / 159,5	159,8	97,9 / 102,8 / 104,9	101,9
V3 M15	161,1 / 160,9 / 160,0	160,7	101,1 / 98,1 / 109,6	102,9
V3 M20	161,7 / 161,7 / 161,3	161,6	102,0 / 110,5 / 108,1	106,9
V3 M25	162,0 / 161,5 / 161,0	161,5	112,9 / 112,6 / 106,3	110,6
V4 B10	160,8 / 160,5 / 160,4	160,6	94,1 / 103,9 / 100,4	99,5
V4 B15	162,0 / 161,6 / 160,5	161,4	103,4 / 102,3 / 104,5	103,4
V4 B20	161,8 / 160,3 / 161,3	161,1	102,2 / 110,6 / 115,5	109,4
V4 B25	159,9 / 159,8 / 160,3	160,0	103,1 / 106,3 / 108,0	105,8
V5 G10	161,8 / 161,7 / 161,9	161,7	103,8 / 101,2 / 105,6	103,5
V5 G15	160,8 / 161,4 / 160,7	161,0	111,8 / 109,3 / 109,7	110,3
V5 G20	160,5 / 159,8 / 160,1	160,1	103,9 / 106,3 / 100,4	103,5
V5 G25	160,9 / 159,9 / 158,7	159,8	106,4 / 104,6 / 106,5	105,8
V5 G30	160,8 / 159,9 / 160,8	160,5	106,3 / 105,0 / 106,8	106,0
V6 K5	157,9 / 156,2 / 159,4	157,8	73,6 / 63,5 / 87,3	74,8
V6 K10	154,6 / 154,3 / 155,8	154,9	91,0 / 88,1 / 88,5	89,2
V6 K15	155,4 / 152,8 / 156,2	154,8	84,3 / 69,9 / 73,2	75,8
V7 Z5	155,3 / 153,5 / 156,8	155,2	70,0 / 68,5 / 72,9	70,5
V7 Z10	158,7 / 159,3 / 157,0	158,3	91,3 / 108,3 / 78,7	92,8
V7 Z15	159,0 / 155,8 / 154,9	156,6	85,7 / 116,7 / 101,4	101,3

Tabelle 15: Zusammenstellung der Vicat- und HDT-Messergebnisse

9.3. Auswertung der Brandprüfungen

Unter dem Brandverhalten von Kunststoffen versteht man alle physikalischen und chemischen Veränderungen, wenn Kunststoffteile dem Feuer ausgesetzt sind und unkontrolliert brennen. Wenn solche Teile einer kontrollierten Beflammung ausgesetzt sind, dann spricht man vom Brennverhalten.

Das Brennverhalten der neuentwickelten PP/Flachsfaser-Compounds wurde durch die Bestimmung des Sauerstoffindex, der Brenngeschwindigkeit nach KFZ-Norm FMVSS 302, der Brennbarkeitsprüfung nach UL-94 und dem Cone-Calorimeter-Test charakterisiert.

9.3.1. Ergebnisse der Sauerstoffindexmessung und des Brennverhaltens nach KFZ-Norm für Innenausstattung DIN 75 200

Die Bestimmung des Sauerstoffindex (LOI) erfolgte nach ISO 4589. Der LOI drückt die minimale Sauerstoffkonzentration in einer Mischung von Sauerstoff und Stickstoff aus, welche gerade noch die Verbrennungsflamme bei Raumtemperatur unter den Prüfbedingungen hält. Bei dieser Messung wird ein Prüfsäule aufwärts vom definierten Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch durchströmt. Die Probe wird kerzenähnlich entzündet.

Die DIN 75200 dient dazu, die Brenngeschwindigkeit (B) von Werkstoffen, die im Insaanenraum in Kraftfahrzeugen verwendet werden, bei Einwirkung einer kleinen Zündflamme zu ermitteln. Die Brennprüfung wird in waagerechter Probenanordnung durchgeführt. In einem Brennkasten (Bild 19) wird ein waagrecht angeordneter, in einem U-förmigen Halterahmen eingespannter Probekörper über 15 s am offenen Ende des Probekörpers beflammt. Es wird festgestellt, ob die Flamme erlischt oder in welcher Zeit die Flammenfront die Brennstrecke durchläuft. Die Prüfung ist bestanden, wenn die Brenngeschwindigkeit unter 100 mm / min. ist.



Bild 19: Brennkasten nach DIN 75 200 bzw. FMVSS 302

Für die bessere Beschreibung des Brennverhaltens wurde die Einschätzung der GMI 60261 herangezogen, die sich auf die DIN 75 200 beruft, und folgende Einteilungen zulässt [13].

- DNI - nicht entflammbar (nach der 15 Sekunden dauernden Zündungsperiode keine Flamme erkennbar)
- SE - selbstverlöschend (Probekörper entzündet sich, brennt aber nicht bis zur ersten Messmarke (38mm).)
- SENBR - selbstverlöschend (Probekörper entzündet sich, brennt weniger als 60s und Brennstrecke < 50mm)
- SEB - selbstverlöschend (Probekörper entzündet sich, brennt aber nicht bis zur zweiten Messmarke bzw. zum Probenende.)
- B - Flamme legt den gesamten Brennweg bis zur zweiten Messmarke bzw. zum Probenende zurück.

Die Ergebnisse der beiden Brennprüfung für die PP/Flachs-Compounds sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Probe	Zusatz Flammschutz	LOI	DIN 75200
-------	-----------------------	-----	-----------

	[%]	[%]	Brenngeschwindigkeit [mm/min.]	Einschätzung
V1 FL30	-	21	35	B
V2 AP10	10	24	8	B
V2 AP15	15	24	8	B
V2 AP20	20	24	7	B
V2 AP25	25	25	7	B
V3 M5	5	22	29	B
V3 M10	10	23	22	B
V3 M15	15	25	15	B
V3 M20	20	26	11	B
V3 M25	25	27	6	B
V4 B10	10	22,5	29	B
V4 B15	15	23	34	B
V4 B20	20	23	35	B
V4 B25	25	24,5	30	B
V5 G10	10	28	0	SE
V5 G15	15	29	0	SE
V5 G20	20	30	0	SE
V5 G25	25	30	0	SE
V5 G30	30	31	0	SE
V6 K5	5	22	18	SEB
V6 K10	10	22	17	SEB
V6 K15	15	23	16	SEB
V7 Z5	5	22	21	SEB
V7 Z10	10	22	18	SEB
V7 Z15	15	23	16	SEB
V8- APS 25	25	26	0	SE

Tabelle 16: Zusammenstellung der Ergebnisse aus LOI- und KFZ-Innenausstattungsprüfung für PP/Flachs-Compounds

Eine Verbesserung des Brennverhaltens wird mit allen FM mit Ausnahme von Zinkborat erreicht. Beim Zinkborat ist bekannt, dass die wirkungsvolle Einsatzmenge allgemein

höher liegt. BG und APP erscheinen am besten geeignet. Bei BG wird mit 15 Gew.-% Zugabemenge bereits ein Selbstverlöschen nach KFZ-Norm DIN 75200 und eine Erhöhung des LOI um 35% bezogen auf den Ausgangswert erreicht (Bild 20).

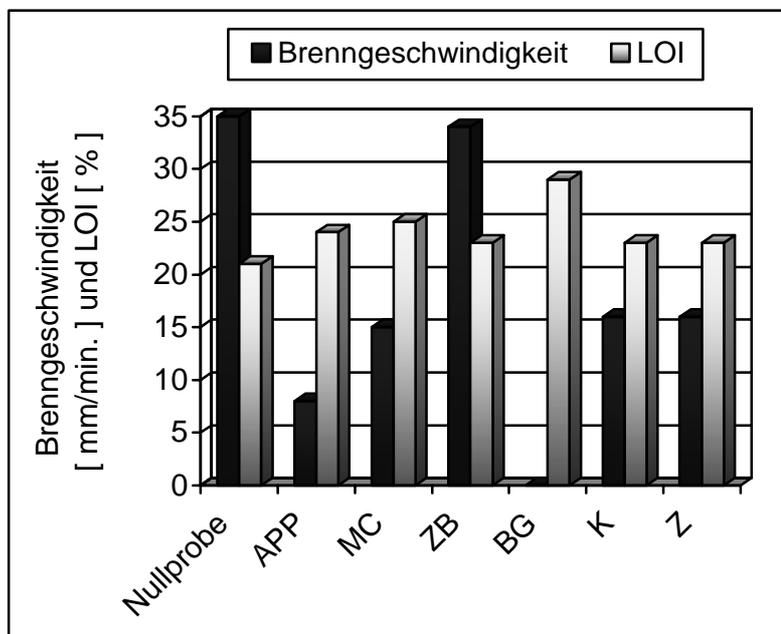


Bild 20: Sauerstoffindex und Brenngeschwindigkeit der Compoundrezepturen mit 15 Gew.-% Flammschutzmittel

In Bild 21 ist eine Aufnahme der Compoundrezeptur mit 15 Gew.-% BG zu sehen, wo das Aufblähen sichtbar wird.



Bild 21: Aufnahme einer abgebrannten Platte der Rezeptur V5 G15

Bei den Rezepturen mit 25 Gew.-% FM kamen K und Z nicht zum Einsatz, da diese Materialien lediglich zur Verringerung der Schwelbrandneigung verwendet wurden. Diese Materialien sind selber keine Flammschutzmittel.

Bei Zugabe von 25 Gew.-% FM bestätigt sich der Trend der vorher erwähnten Rezepturen (Bild 22). Der Compound mit APP ist jetzt ebenfalls selbstverlöschend nach KFZ-Norm. Der LOI erfuhr ebenfalls eine Steigerung.

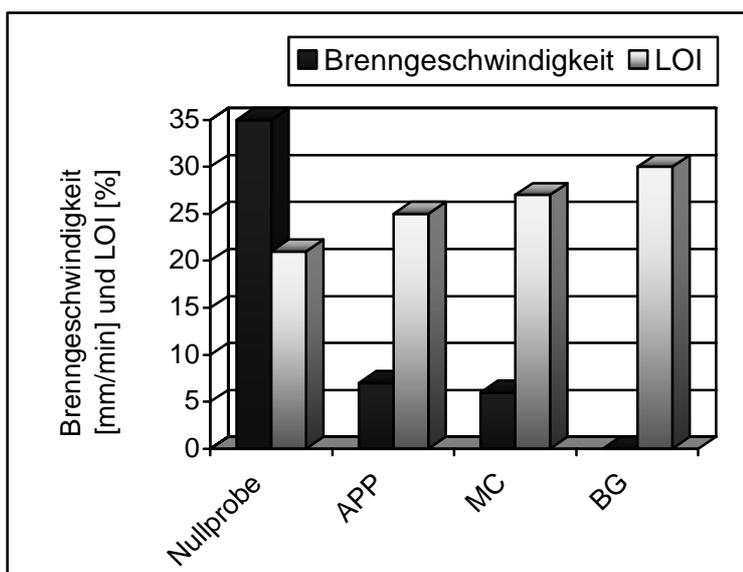


Bild 22: Sauerstoffindex und Brenngeschwindigkeit der Compoundrezepturen mit 25 Gew.-% Flammschutzmittel

9.3.2. Ergebnisse der UL94-Prüfung

Die UL94 wurde in den USA zusammengestellt. Sie gilt für alle Anwendungsbereiche insbesondere in der Elektrotechnik. Die Prüfung bei horizontaler Anordnung führt bei Bestehen zur Einstufung in die Klasse 94HB. Die Prüfung für UL94 horizontal gilt als bestanden, wenn die Flammfrontgeschwindigkeit kleiner als 40 mm/min bei Stabdicken von 3,2 mm bleibt. Bei Stäben von 1,6 mm Dicke darf die Flammfrontgeschwindigkeit 75 mm/min nicht überschreiten.

Die Prüfung bei vertikaler Anordnung ist härter, weil das im unteren Probenbereich brennende Material den oberen Probenbereich vorheizt und deshalb ein selbsttätiges Erlöschen der Probe erschwert.

Die Kriterien für die Einstufung der Proben nach UL 94 / vertikal sind:

Kriterium	Einheit	V0	V1	V2
Max. Brennzeit je Probe bei einer Beflammung	s	10	30	30
Gesamtzeit der 2 Beflammungen von 5 Prüfkörpern	s	50	250	250

Proben tropfen und entzünden die Cellulose		nein	nein	ja
Nachglühzeit	s	30	60	60

Für V0, V1 und V2 dürfen **keine** der Prüfkörper bis zur Klemmenhalterung brennen.

Die Prüfung für UL94 vertikal wird an 2 Probensätzen durchgeführt. Die 1. Messung findet nach 24h Lagerung bei 23°C/50%r.F. und die 2. Prüfung nach 7 Tage Lagerung bei 70°C statt.

Die UL94-Prüfung in horizontaler Richtung wird von allen Compounds bestanden. Die UL94-Prüfung in vertikaler Richtung wird nur von den PP/Flachsfaser-Compounds mit BG als Flammschutzmittel ab einer Zugabemenge von 25 Gew.-% mit V1 bei 3,2 mm - Dicke bestanden. Alle anderen Proben bestehen diese Prüfung aufgrund der langen Brennzeiten nicht. Das Abtropfverhalten konnte bei den Proben mit AP, MC und B verbessert werden. Die Proben tropften nicht ab.

Messergebnisse befinden sich in Tabelle 17.

Probe	Zusatz Flammschutz [%]	UL94 - horizontal	UL94 - vertikal (ohne Lagerung bei 70°C)	
			1,6mm	3,2mm
V1 FL30	-	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden
V2 AP10	10	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden
V2 AP15	15	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden
V2 AP20	20	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden
V2 AP25	25	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden
V3 M5	5	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden
V3 M10	10	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden
V3 M15	15	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden

V3 M20	20	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden
V3 M25	25	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden
V4 B10	10	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden
V4 B15	15	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden
V4 B20	20	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden
V4 B25	25	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden
V5 G10	10	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden
V5 G15	15	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden
V5 G20	20	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden
V5 G25	25	HB	Nicht bestanden	V1
V5 G30	30	HB	Nicht bestanden	V1
V6 K5	5	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden
V6 K10	10	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden
V6 K15	15	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden
V7 Z5	5	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden
V7 Z10	10	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden
V7 Z15	15	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden
V8- APS 25	25	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden

Tabelle 17: Messergebnisse der UL94-Prüfung für Compoundrezepturen

9.3.3. Auswertung der Messungen am Cone-Calorimeter

Die Messungen am Cone-Calorimeter wurden durch Herrn Dr. Schartel (BAM Berlin) durchgeführt. Es stand ein Gerät der Fa. Fire Testing Technology UK zur Verfügung. Cone-Calorimeter-Messungen dienen der Simulation von Brandsituationen mit unterschiedlichen Wärmeeinträgen. Die Messungen im Forschungsvorhaben wurden bei externen heat fluxes von 30, 50 und 70 kW/m² durchgeführt.

Aus kapazitiven Gründen konnten nicht alle Compoundvarianten untersucht werden, so dass aus den Komplexen nach Zugrundelegung der anderen Brandprüfungen die Rezepturen V1 FI30, V5 G15 und V5 G25 sowie V8 APS 25 zur Untersuchung ausgewählt wurden.

In den nachfolgenden Grafiken ist V1 FI30 **grün**, V5 G15 **hellblau**, V5 G25 **dunkelblau** und V8 APS 25 **rot** dargestellt. In Bild 23 ist die Endzündungszeit über den Wärmeeintrag dargestellt. Es ergibt sich kein signifikanter Unterschied für 50 und 70 kW/m², jedoch eine Verzögerung der Entzündung für 30 kW/m², das heißt, für die Brandentstehung typischen und damit relevanten niedrigen Wärmeeinträgen (z. B. brennender Papierkorb).

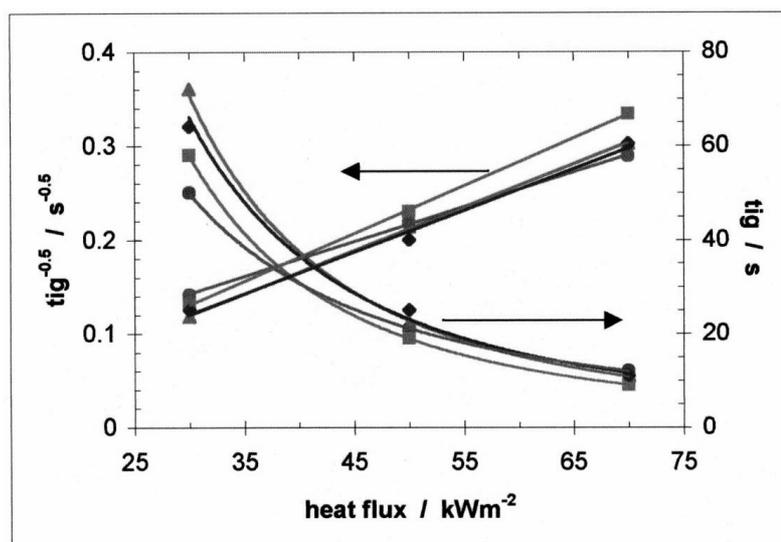


Bild 23: Darstellung des Endzündungszeit (time of ignition) über dem externen Wärmeeintrag (heat flux)

Der Masseverlust ist für das Grafitssystem bei höheren Wärmeeinträgen und dem Ammoniumpolyphosphatsystem nur um 5% verringert. Ein vergrößerter Umsatz zu Char der PP/Flachs-Matrix kann damit nicht nachgewiesen werden, so dass hauptsächlich von einem zusätzlichen Einbringen von charbildenden Material bzw. von einer Verdünnung der PP/Flachs-Matrix gesprochen werden muss. Ausnahme bildet das Grafitssystem bei niedrigen Wärmeeinträgen. Hier reicht die isolierende Wirkung des intumeszierenden Chars aus, um eine vollständige Pyrolyse zu verhindern (Bild24).

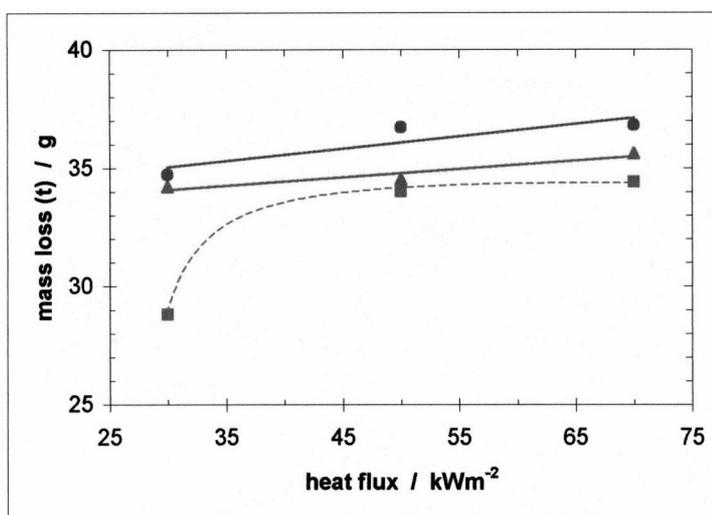


Bild 24: Darstellung des Masseverlustes über dem externen Wärmeeintrag (heat flux)

In Bild 25 ist die Wärmefreisetzungsrates über dem externen Wärmeeintrag dargestellt. Wie erwartet zeigt die maximale Wärmefreisetzungsrates des nicht flammgeschützten Systems eine lineare Abhängigkeit mit deutlich größerer Steigerung über dem externen Wärmeeintrag als die flammgeschützten System. Die Wärmefreisetzungsrates verringert sich um den Faktor 2 bis 3,5 in Abhängigkeit von dem externen Wärmeeintrag und dem System.

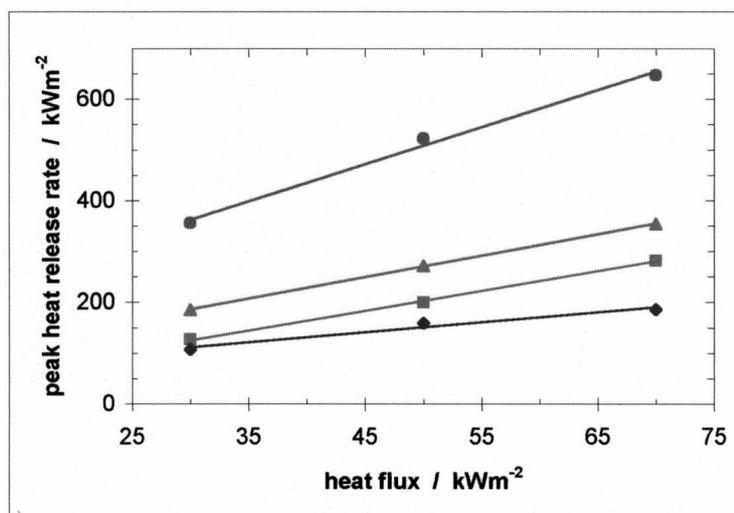


Bild 25: Darstellung der Wärmefreisetzungsrates (heat release rate) über dem externen Wärmeeintrag (heat flux)

Die Rauchentwicklung und CO-Produktion pro Masseverlust sind für das Ammoniumpolyphosphatsystem erhöht. Da der Masseverlust nicht in derselben Größenordnung abnimmt, verschlechtert sich auch die totale Rauchentwicklung und CO-Produktion. Für dieses System muss für die Verringerung der Brandrisiken die Erhöhung der Brandnebenerscheinungen in Kauf genommen werden. Das Graphitsystem zeigt deutliche Verringerung der Rauchentwicklung und ähnliche CO-Produktion (Bild 26/27).

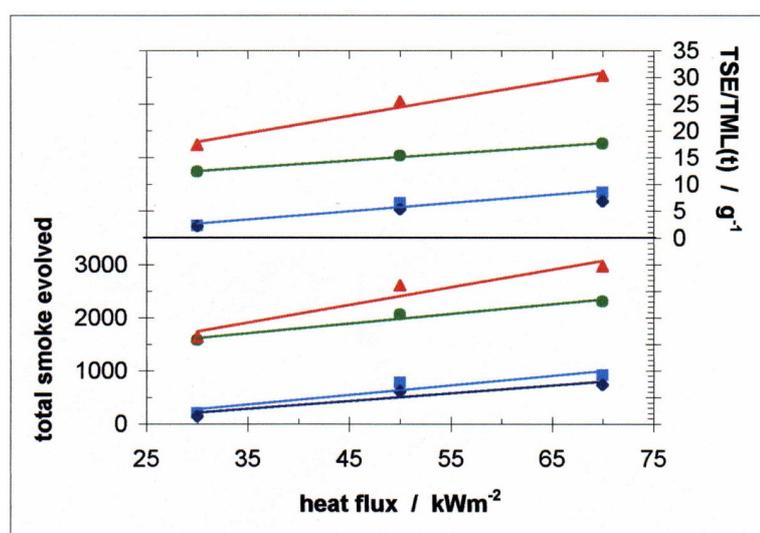


Bild 26: Darstellung der Rauchentwicklung über dem Wärmeintrag

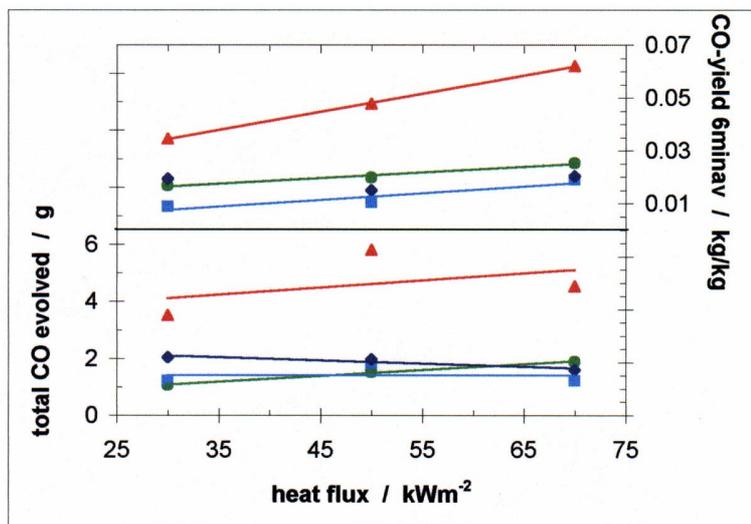


Bild 27: Darstellung der CO-Produktion über dem Wärmeintrag

9.4. Elektrische Prüfungen

Zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften wurden Kriechstrom- und Glühdrahtfestigkeit gemessen.

Die Kriechstromfestigkeit eines Stoffes ist seine Widerstandsfähigkeit gegen die Bildung von Kriechspuren. Als Kriechspur bezeichnet man örtliche, thermische Zersetzung der Oberfläche infolge eines Kriechstromes. Kriechstrom ist der Strom, der zwischen zwei unter Spannung stehenden Elektroden auf der Oberfläche eines Materials fließt infolge von leitfähigen Verunreinigungen.

Die Glühdrahtfestigkeit nach DIN IEC 695 T2 dient zur Beurteilung der Brandgefahr bei elektrotechnischen Erzeugnissen, ihren Baugruppen und Teilen. Die Prüfung mit dem Glühdraht ahmt thermische Beanspruchung nach, die von Wärme- oder Zündquellen, z.B. von glühenden Elementen oder überlasteten Widerständen, kurzzeitig ausgehen können (Bild 28).

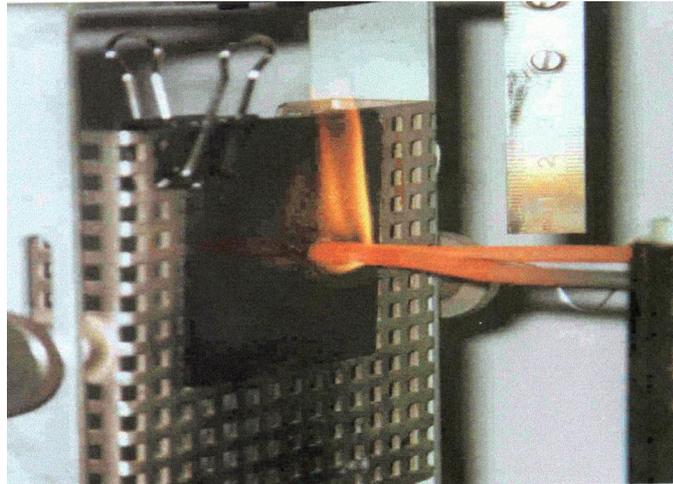


Bild 28: Glühdrahttest

Die Messergebnisse der Kriechstrom- und Glühdrahtfestigkeit sind in der Tabelle 18 zusammengefasst.

Die Kriechstromfestigkeit (PTI-Wert) wird durch das Einbringen von Flammenschutzmittel nicht verändert. Die Glühdrahtfestigkeit wird durch den Zusatz von APP (Steigerung auf 850°C von 650°C) und BG (Steigerung auf 960°C von 650°C) positiv beeinflusst. MC und ZB beeinflussen diese Größe in der hier zugegebenen Menge nicht.

Probe	Zusatz Flammenschutz [%]	Glühdrahtfestigkeit [° C]	Kriechstromfestigkeit [V]
V1 FL30	-	650	450
V2 AP10	10	650	450
V2 AP15	15	650	450
V2 AP20	20	650	450
V2 AP25	25	650	450
V3 M5	5	650	450
V3 M10	10	650	450
V3 M15	15	650	450
V3 M20	20	650	450
V3 M25	25	650	450
V4 B10	10	650	450
V4 B15	15	650	450
V4 B20	20	650 (1 x 750)	450
V4 B25	25	650	450
V5 G10	10	750	450
V5 G15	15	850	450
V5 G20	20	850	450
V5 G25	25	960	450
V5 G30	30	960	450
V6 K5	5	650	450
V6 K10	10	650	450
V6 K15	15	650	450
V7 Z5	5	650	450
V7 Z10	10	650	450
V7 Z15	15	650	450

Tabelle 18: Messergebnisse der Kriechstrom- und Glühdrahtfestigkeit der Compoundrezepturen

Zur Vervollständigung der Charakterisierung der Compoundrezepturen wurden Dichte und Kugeldruckhärte (Tabelle 19) bestimmt.

Probe	Zusatz Flammschutz [%]	Dichte am Probekörper	
		[g / cm ³]	Kugeldruckhärte Prüfkraft 358 N/5mm [N / mm ²]
V1 FL30	-	1,024	99
V2 AP10	10	1,075	90
V2 AP15	15	1,104	96
V2 AP20	20	1,136	96
V2 AP25	25	1,174	99
V3 M5	5	1,041	110
V3 M10	10	1,077	119
V3 M15	15	1,105	117
V3 M20	20	1,140	118
V3 M25	25	1,175	118
V4 B10	10	1,104	114
V4 B15	15	1,151	115
V4 B20	20	1,195	115
V4 B25	25	1,253	125
V5 G10	10	1,145	93
V5 G15	15	1,106	91
V5 G20	20	1,190	88
V5 G25	25	1,227	82
V5 G30	30	1,272	84
V6 K5	5	1,0472	78
V6 K10	10	1,0773	74
V6 K15	15	1,1056	91
V7 Z5	5	1,0442	89
V7 Z10	10	1,0738	93
V7 Z15	15	1,1181	97

Tabelle 19: Dichte und Kugeldruckhärte der Compoundrezepturen

Das Bild 29 zeigt die Abhängigkeit der Kugeldruckhärte von der Art und der Menge des Flammschutzmittels.

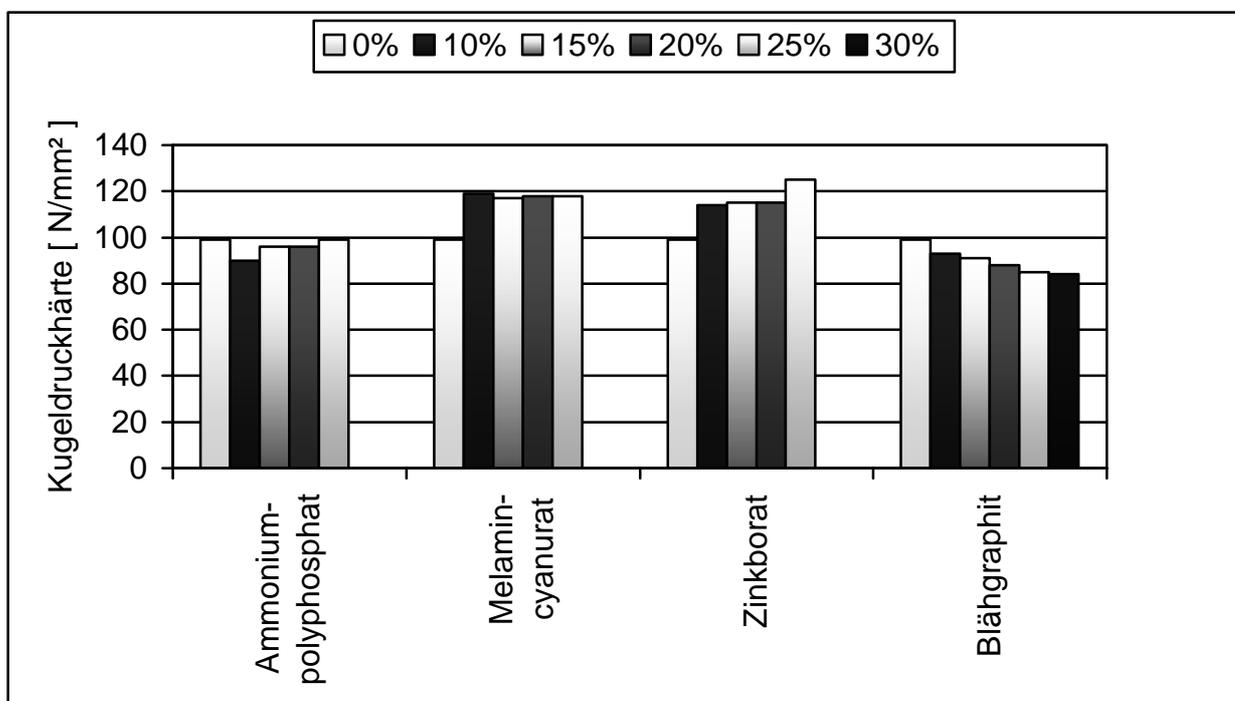


Bild 29: Abhängigkeit der Kugeldruckhärte vom Flammschutzmittel

10. Ergebnisse der Laminatentwicklung

In Auswertung der Compoundrezepturen kamen bei der Herstellung der UD-Laminat APP, MC und BG zum Einsatz. BG wurde auf Grund seiner Wirksamkeit hinsichtlich Flammschutz mit deutlich verminderten Gehalten eingearbeitet. Es wurden nur die aussagekräftigen Prüfungen für die Eigenschaftscharakterisierung herangezogen.

10.1. Charakterisierung der Flammenschutzmittel-Batchfolien

Es wurden, wie in 6.2 beschrieben, ca. 200 µm dicke Folien hergestellt, in denen das Flammenschutzmittel in sehr hoher Konzentration eingebracht wurde. An den Folien wurden die Dichte und der Schmelzindex bestimmt (Tabelle 20).

Batch	Flammschutzmittel	Zusatz Flammenschutz [%]	Dichte [g/cm³]	Schmelzindex (190°C / 5kg)	
				MVI (ccm/10min.)	MFI (g/10min.)
0	ohne	-	0,90	36	28
30 MC	Melamincyanurat	30	1,05	18	17
30 APP	Ammoniumpolyphosphat	30	1,07	33	31
10 BG	Blähgraphit	10	0,94	21	19
20 BG	Blähgraphit	20	0,95	13	12

Tabelle 20: Charakterisierung der Batchfolien

Bei dem in Abschnitt 6.2. beschriebenen UD-Laminataufbau ergaben sich für die hergestellten UD-Lamine folgende Flammenschutzmittelkonzentrationen:

Flammenschutzmittelkonzentration [%]	
Batchfolie	UD-Laminat
10	7
20	15
30	23

10.2. Auswertung der mechanischen Eigenschaften

Die Elastizitätsmoduln der UD-Lamine (Tabelle 21, Bild 30) liegen erwartungsgemäß höher als die der Compoundrezepturen. Die Schlagzähigkeiten verringern sich in geringerem Umfang im Vergleich zu den entwickelten Compounds. Dies ist dem Laminataufbau und der größeren Flachsfaserlänge zuzuschreiben.

Matrixkennwert	Einheit	Flammschutzmittel (FM)				
		ohne	30 APP	30 MC	10 BG	20 BG
Gehalt an FM	%	-	23	23	7	15
Dichte	g/cm ³	1,04	1,17	1,19	1,02	1,03
Zug-E-Modul	MPa	7279	9127	7152	6641	6936
Zugfestigkeit	MPa	74	72	47	54	54
Dehnung bei Zugfestigkeit	%	2,4	1,7	1,6	1,5	1,2
Biege-E-Modul	MPa	5691	6298	5268	5257	3930
Norm-Biegespannung	MPa	92	110	90	78	68
Schlagzähigkeit, 23°C	kJ/m ²	26,0	17,4	16,1	17,0	16,0
Kerbschlagz., 23°C	kJ/m ²	20,0	14,3	13,4	14,5	14,2

Tabelle 21: Mechanische Eigenschaftskennwerte der PP/Flachsfaser – Laminat-rezepturen

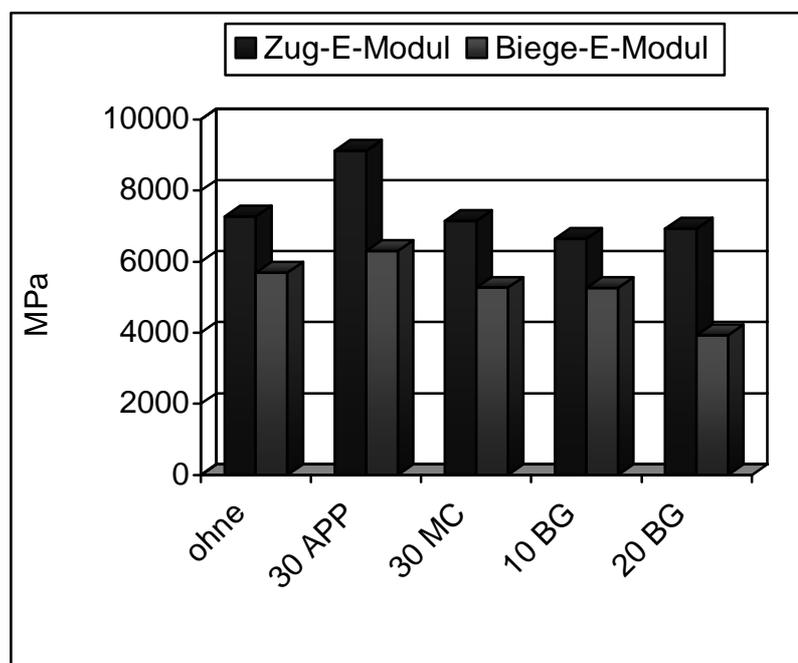


Bild 30: Elastizitätsmodul der PP/Flachsfaser-Lamine

10.3. Auswertung der Brandprüfungen

Das Brandverhalten der neuentwickelten PP/Flachsfaser-UD-Lamine wurde, wie bereits im Abschnitt 9.3. beschrieben, durch die Bestimmung des Sauerstoffindex, der Brenngeschwindigkeit nach KFZ-Norm FMVSS 302 und der Brennbarkeitsprüfung nach UL-94 charakterisiert.

Die Brenngeschwindigkeit nach KFZ-Norm und der Sauerstoffindex verhalten sich ähnlich wie bei den Compoundrezepturen. Die Brenngeschwindigkeit beginnt auf niedrigerem Niveau. Die Ergebnisse der Brandprüfungen sind in Tabelle 22 zusammengefasst und grafisch im Bild 31 dargestellt.

Probe	Zusatz Flammschutz [%]	LOI [%]	DIN 75200	
			Brenngeschwindigkeit [mm/min.]	Einschätzung
UD-0	-	21	18	B
UD 10BG	7	24	11	B
UD 20BG	15	23	0	SE
UD 30MC	23	23	7	B
UD 30APP	23	24	0	SE

Tabelle 22 : Zusammenstellung der Ergebnisse aus LOI- und KFZ-Innenausstattungs-Prüfung für PP/Flachsfaser-Lamine

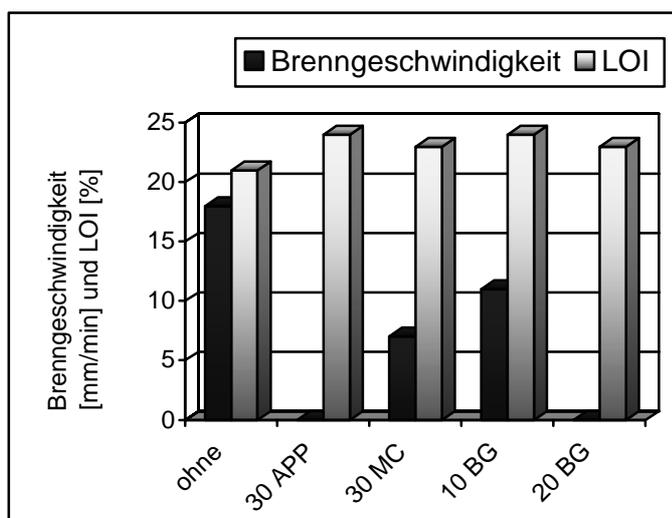


Bild 31 : Sauerstoffindexindex und Brenngeschwindigkeit der PP/Flachsfaser-Laminare

Die UL94-Prüfung in horizontaler Richtung wird von allen UD-Laminaten bestanden (Tabelle 23).

Probe	Zusatz Flammenschutz [%]	UL94 - horizontal	UL94 - vertikal (ohne Lagerung bei 70°C)	
			1,6mm	3,2mm
UD-0	-	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden
UD 10BG	7	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden
UD 20BG	15	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden
UD 30MC	23	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden
UD 30APP	23	HB	Nicht bestanden	Nicht bestanden

Tabelle 23: Messergebnisse der UL94-Prüfung für UD-Laminare

10.4. Auswertung der elektrischen Eigenschaften und anderer

Zur Charakterisierung des elektrischen Verhaltens wurde bei den UD-Laminaten die Glühdrahtfestigkeit gemessen. Da sich bei Compoundrezepturen herauskristallisierte, dass die Kriechstromfestigkeit von den zugegebenen Flammenschutzmittel nicht beeinflusst wird, wurde diese Messung nicht durchgeführt.

Der Einfluß der verwendeten Zusätze auf die Glühdrahtfestigkeit ist in Bild 32 dargestellt.

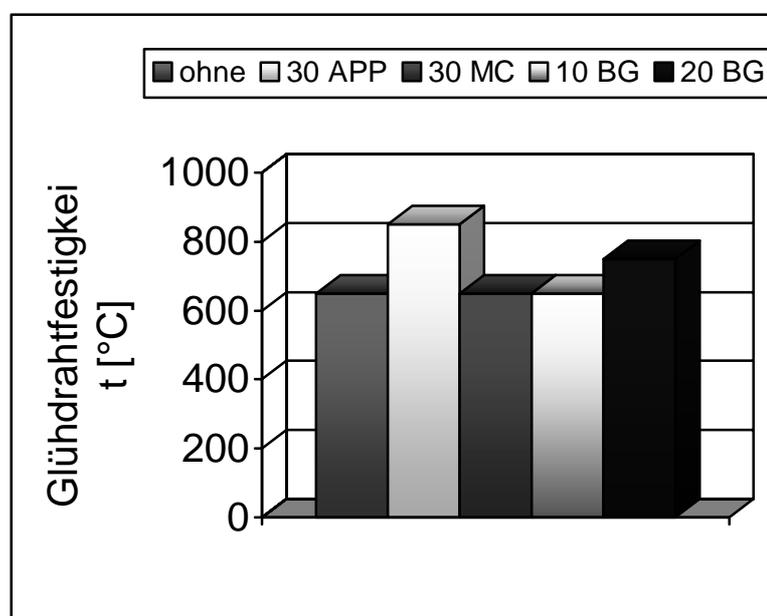


Bild 32: Glühdrahtfestigkeit der modifizierten UD-Lamine

Das Eigenschaftsprofil wurde durch die Bestimmung der Dichte, der Kugeldruckhärte und dem thermischen Längenausdehnungskoeffizienten (Längsrichtung) ergänzt. Die Messergebnisse befinden sich in der Tabelle 24.

Probe	Zusatz Flammschutz [%]	Dichte [g / cm ³]	Kugeldruckhärte Prüfkraft 358 N/5mm [N / mm ²]	Techn. Längenaus- dehnungskoeffizient (Techn. ALPHA bei 23-55°C) [10 ⁻⁵ 1 / K]
UD-0	-	1,049	115	1,7
UD 10BG	7	1,023	109	2,6
UD 20BG	15	1,033	95	4,0
UD 30MC	23	1,190	124	3,6
UD 30APP	23	1,167	120	2,0

Tabelle 24: Messergebnisse der Dichte, Kugeldruckhärte und Längenausdehnungskoeffizienten an UD-Laminaten

Der Längenausdehnungskoeffizient, in Längsrichtung gemessen, fällt erwartungsgemäß durch den Laminataufbau bzw. durch die längeren Fasern geringer aus. Die Kugeldruckhärten der UD-Lamine liegen höher als bei den PP/Flachsfaser-Compounds.

11. Zusammenfassung und Nutzen

Das Ziel des Forschungsvorhabens bestand in der Verbesserung der Brandsicherheit und Flammwidrigkeit von Polypropylen / Naturfaser – Compounds durch den Einsatz flammwidriger, halogenfrei modifizierter Kunststoffmatrizes. Als Ergebnis sollten Polypropylen / Flachs - Compounds mit einem verbesserten Brandverhalten resultieren, die aber trotz des hohen Füllstoffgehaltes über ein mittleres Niveau der Schlagzähigkeit verfügen.

Aufbauend auf den Ergebnissen der Vorversuche für die Optimierung der Extrusionsbedingungen wurde ein technisch praktikabler Weg zur Herstellung von flammfest ausgerüsteten PP/Flachsfaser-Compounds erhalten, wobei durch den Einsatz von Flachs als Band Verarbeitungsprozesse, die sich mit dem Schneiden und Vorbereiten der Fasern befassen, wegfällen und sich kostengünstig auf den Compoundpreis auswirken wird.

In Auswertung der Compoundrezepturen kristallisieren sich APP und MC neben BG als die wirksamen Flammenschutzmittel für die Verbesserung der Flammwidrigkeit von Polypropylen / Flachsfaser-Compounds heraus. Durch die Zugabe von APP und MC lassen sich der Sauerstoffindex (LOI) und die mechanischen Eigenschaften wie Zug-E-Modul, Zugfestigkeit und der Biege-E-Modul erhöhen. Nach KFZ-Norm werden selbstverlöschende bzw. sehr langsam brennende Materialien erhalten.

Die Versuchsreihen mit BG zeigten, dass durch die Wirkungsweise des Grafits – Volumenexpansion ab 250°C und gleichzeitige Sauerstoffreduktion am Brandherd – eine wesentlich geringere Zugabe nötig ist, um entsprechende Brandeigenschaften zu erzielen. Bei einer Zugabemenge von 10 Gew.-%. BG erhöht sich bereits der Sauerstoffindex (LOI) von 21% auf 28%. Die Materialien sind selbstverlöschend.

Die Verringerung der Schwelbrandneigung konnte durch alle hier verwendeten FM erzielt werden. Dazu sind je nach Einsatz Zugabemengen bis 15 Gew.-% ausreichend.

Durch den Einsatz von APP im UD-Laminat sind Platten mit sehr guten mechanischen Eigenschaften und guten Brandverhalten herstellbar. Die UD-Lamine ab 20 Gew.-%

Zugabemenge werden selbstverlöschend bei Prüfung der Brennbarkeit nach KFZ-Norm FMVSS 302. Gleichzeitig werden Zug-E-Modul, Biege-E-Modul und Biegespannung bei geringfügiger Abnahme der Charpy-Schlagzähigkeiten gesteigert.

Die entwickelten flammwidrigen PP/ Flachsfaser-Compounds weisen wesentlich verbesserte Flammeigenschaften auf. Als Anwendungen für die brandsicheren naturfaserverstärkten Materialien kommt insbesondere der Innenbereich von Fahrzeugen aber auch die Baubranche in Frage.

12. Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrages

Im Rahmen des Forschungsprojektes waren folgende Arbeitsetappen geplant und folgende Ergebnisse erzielt:

- Beschaffung der Silikate, Flammenschutzmittel, Flachsfasern und Polypropylen, Auslösung der Gerätebestellung, Durchführung einer Literatur- und Patentrecherche

Zur Bearbeitung des Vorhabens wurden handelsübliche Produkte als Ausgangsstoffe ausgewählt, um eine maximale Verfügbarkeit zu gewährleisten. Eine Charakterisierung der Ausgangsmaterialien erfolgte durch die Prüfung von ausgewählten Eigenschaften der einzelnen Datenblätter. Die Gerätebestellung wurde nicht ausgelöst, da eine andere Möglichkeit der Herstellung der UD-Lamine gefunden wurde, so dass diese finanziellen Mittel nicht abgerufen wurden.

- Untersuchung der Bedingungen für die Entstehung von Schwelbränden bezüglich Temperatur, Masse und Fasergehalt der Naturfaser/Polypropylen-Schmelzen
- Rezeptentwicklung zur Unterdrückung von Schwelbränden durch die extrusive Einarbeitung kleiner und mittlerer Gehalte halogenfreier Flammenschutzmittel
- Versuche zur Verminderung der Schwelbrandgefahr durch die extrusive Einarbeitung stark wasserhaltiger und thermisch leicht zersetzlicher Silikate

Für die Untersuchung der Entstehung von Schwelbränden wurden PP/Flachs-Compounds mit abgestuften Flachsgehalt hergestellt. Diese Materialien und die neu entwickelten extrudierten Compounds wurden einem Temperaturprogramm am Schmelzindexgerät unterzogen. Die Schwelbrandneigung konnte unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus der Thermogravimetrie abgeschätzt und in den entwickelten Compounds verringert werden.

- Untersuchung der Schwelbrandfestigkeit nach der Ausrüstung mit brandhemmenden Zusätzen durch Beflammungsprüfungen sowie Untersuchung der mechanischen Eigenschaften

Die erhaltenen Compounds mit max. 15 Gew.-% Flammschutzmittel wurden umfangreichen Prüfungen zur Eigenschaftscharakterisierung unterzogen. Einen großen Anteil nahmen die Untersuchungen des Brandverhaltens und der thermischen Eigenschaften ein. Insgesamt kann eingeschätzt werden, dass es gelungen ist, die Schwelbrandfestigkeit bei guten mechanischen Eigenschaftsniveau zu verbessern.

- Entwicklung von PP/Flachsfaser-Rezepturen mit verbesserter Flammfestigkeit im Extrusionsverfahren unter Einsatz halogenfreier Flammschutzmittel
- Herstellung von Spritzgussprobekörpern, Beflammungsprüfungen und Messung der mechanischen Eigenschaften

Innerhalb dieser beiden Pakete wurden die Compoundrezepturen mit Flammschutzmittelgehalten ab 15 Gew.-% entwickelt und mittels Extrusion hergestellt. Die Materialien wurden anschließend mittels Spritzguss und Pressen zu Probekörpern verarbeitet und umfangreichen Prüfungen unterzogen. Im Mittelpunkt stand das Brandverhalten sowie spezielle Prüfungen für die Elektroindustrie. Ausgewählte Rezepturen wurden mittels Cone-Calorimetrie untersucht.

- Herstellung flammwidriger PP/Flachs-Plattenware - Beflammungsprüfung, Prüfung der mechanischen Eigenschaften sowie ausgewählter elektrischer Eigenschaften

Bei der Herstellung der Plattenware wurde das UD-Handlaminieren angewandt. Die erhalten UD-Lamine wurden analog den Compoundrezepturen geprüft und deren Eigenschaftsprofil ermittelt.

13. Einschätzung der Ergebnisse für das Unternehmen in technischer und wirtschaftlicher Hinsicht

Die Forschungsarbeiten führten zu einer erfolgreichen Fortsetzung der Entwicklungen zur Optimierung der Werkstoffeigenschaften von naturfaserverstärkten Kunststoffen. Die Ergebnisse der Laboruntersuchungen zeigen den Anwendern Möglichkeiten der Flammfestausrüstung von Naturfaserverbunden auf.

Es wurde ein technisch praktikabler Weg zur Herstellung von flammfest ausgerüsteten PP/Flachs-Compounds erhalten, wobei durch den Einsatz von Flachs als Band Verarbeitungsprozesse, die sich mit dem Schneiden und Vorbereiten der Fasern befassen, wegfallen und sich kostengünstig auf den Compoundpreis auswirken wird.

Aus wirtschaftlicher Sicht ergeben sich für das Unternehmen Möglichkeiten des Know-How-Transfers im Bereich der naturfaserverstärkten Kunststoffe. Die Ergebnisse sollen in der Produktentwicklung kleiner- und mittelständiger Unternehmen einfließen.

14. Darlegung des Technologietransfers / Nutzen für KMU

Durch die Forschungsarbeiten zur Verbesserung der Brandsicherheit und Flammwidrigkeit von Polypropylen/Flachsfaser-Compounds können Anwendungsmöglichkeiten dieser Werkstoffgruppe erweitert werden. In der Industrie wurde bereits Interesse an der Entwicklung flammwidriger Naturfaserverbunde bekundet. Diese Ansätze sollen nach Abschluss des Projektes weiterverfolgt werden.

15. Veröffentlichung und Schutzrechte

Die Forschungsergebnisse werden wie folgt veröffentlicht:

- 1) Polypropylen-Flachs-Compounds flammfest ausgerüstet – Kunststoffe 92 (2002) 5
- 2) Verbesserung der Flammwidrigkeit von PP/Flachsfaser-Compounds
5. Internationale AVK-TV Tagung, Baden-Baden 17-18.09.2002
- 3) Postervortrag zu Verbesserung der Brandsicherheit und Flammwidrigkeit von Polypropylen/Flachsfaser-Compounds durch den Einsatz flammwidriger, halogenfrei modifizierter Kunststoffmatrizes
Internationalen Fachtagung „Polymerwerkstoffe 2002“, Merseburg 25.9.2002
- 4) Fire Retarded Polypropylene/Flax Biocomposites
14th BCC Conference Stamford
- 5) Flammwidrige PP/Flachsfaser-Compounds
8. Rudolstädter Kunststofftag, 21.5.03

Im Rahmen der Forschungsarbeiten wurden keine Schutzrechte angemeldet.

16. Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) für die Förderung des Forschungsvorhabens mit der Reg.-Nr. 1173/00.

Dipl.- Ing. Ute Schwarz
Projektleiter

17. Literaturverzeichnis

- [1] Mühlmeier: Naturfasern – Ihre Einsatzmöglichkeiten
(Produktbeschreibung)

- [2] Naß B., Walz R., Wanzke W., Gohl A.: Halogenfreies Flammenschutzmittel
für PP, Kunststoffe 87, Hanser-Verlag, 1997

- [3] Uhlenbroich T., Amirzadeh-Asl D.: Flammwidrig ohne Halogene und
Antimon, Kunststoffe 88, Hanser-Verlag, 1998

- [4] Grabner R.: Halogenfreier Flammenschutz auf Melaminbasis, Kunststoffe 88,
Hanser-Verlag, 1998

- [5] Schilling B.: Expandierbarer Graphit, Kunststoffe 87, Hanser-Verlag, 1997

- [6] Schmidt R., Amberg M.: In situ Feuerlöscher, Kunststoffe 88, Hanser-
Verlag, 1998

- [7] Nechwatal A.: Bericht zum Forschungsvorhaben „Erhöhung der
Temperaturbeständigkeit von cellulosischen Naturfasern“, TITK, 1996

- [8] Holl M.: Organische Naturfasern in Kunststoffen, GAK 5 / 1994

- [9] Rösler H. J.: Lehrbuch der Mineralogie, VEB Deutscher Verlag für
Grundstoffindustrie, 1981, Leipzig, 2. Auflage, Kapitel: 3.2.5.

- [10] Verbund-Projekt des TITK und des IKV Aachen BMFT 0310027 A, 1991-
94, Einsatz von Flachs in naturfaserverstärkten Kunststoffen /
Biopolymeren

- [11] Unveröffentlichte Ergebnisse des TITK, Bericht zum Entwicklungsauftrag „Mineralgefülltes halogenfrei flammgeschütztes PA 6“ Teil 1, 1996
- [12] Schwarz U., Pflug G., Reinemann S.: Polypropylen-Flachs-Compounds, Kunststoffe 92, Hanser-Verlag, 2002
- [13] Unveröffentlichte Ergebnisse des TITK, Bericht zum Entwicklungsauftrag „Mineralgefülltes halogenfrei flammgeschütztes PA 6“ Teil 2, 1997
- [14] TITK: Literaturrecherche der IVS, 2000
- [15] BML-Projekt FKZ 031 0027 A „Flachs in faserverstärkten Kunststoffen“
- [16] Brandnorm – GMI 60261

Probe	Flammschutz %	1. Aufheizung		2. Aufheizung		Abkühlung	
		Tm [°C]	F [J/g]	Tm [°C]	F [J/g]	Tm [°C]	F [J/g]
VV PP0	0	163,8	88,6	163,5	97,7	111,4	95,0
V1 FL30	0	170,1	64,2	169,8	80,7	113,4	85,0
V2 AP10	10	167,8	46,3	165,9	52,2	117,4	58,9
V2 AP15	15	167,8	33,2	165,5	38,0	117,3	43,0
V2 AP20	20	166,8	43,6	165,3	54,4	116,4	57,4
V2 AP25	25	166,6	40,9	165,2	50,3	116,4	52,9
V3 M5	5	167,8	53,0	165,2	65,1	121,8	66,5
V3 M10	10	167,6	52,8	165,7	65,2	123,0	69,2
V3 M15	15	167,0	51,6	166,3	62,2	124,2	65,2
V3 M20	20	167,2	46,6	165,1	53,9	125,0	58,2
V3 M25	25	167,2	40,6	166,9	50,0	125,3	51,7
V4 B10	10	168,7	51,2	165,9	58,8	118,3	63,5
V4 B15	15	168,2	51,76	164,8	61,7	118,0	63,5
V4 B20	20	167,5	46,8	165,3	56,3	118,1	63,2
V4 B25	25	167,1	38,2	165,1	45,8	119,5	47,7

Tabelle 12: Zusammenstellung der Peaktemperatur und –flächen der DSC-Kurven

Probe	Flammschutz %	3. Aufheizung		4. Aufheizung		Abkühlung	
		Tm [°C]	F [J/g]	Tm [°C]	F [J/g]	Tm [°C]	F [J/g]
VV PP0	0	163,8	88,6	163,5	97,7	111,4	95,0
V5 G10	10	167,4	49,9	165,4	56,8	118,8	57,5
V5 G15	15	166,9	43,8	164,6	53,7	119,8	52,9
V5 G20	20	166,8	39,6	164,1	49,8	121,6	49,4
V5 G25	25	166,1	42,9	163,9	48,7	122,2	49,6
V5 G30	30	165,4	36,9	163,0	43,6	122,1	47,1
V6 K5	5	169,2		165,0	65,5	118,9	69,43
V6 K10	10	171,8		166,6	60,58	117,6	68,68
V6 K15	15	170,3		164,1	62,54	119,8	63,13
V7 Z5	5	171,9		167,6	63,54	117,8	69,54
V7 Z10	10	167,1		166,8	56,37	118,1	64,11
V7 Z15	15	171,4		167,0	52,28	119,0	55,99

Tabelle 12: Fortführung der Zusammenstellung der Peaktemperatur und –flächen der DSC-Kurven

Probe	Flamm- schutzmittel [%]	Stufe1			Stufe2			Endstufe		
		Verlust [%]	Rückstand [%]	Mittelpkt. [°C]	Verlust [%]	Rückstand [%]	Wendepkt. [°C]	Verlust [%]	Rückstand [%]	Wendepkt. [°C]
V1 FL30	0	99,4	0,6	351,5				99,9	0,1	351,5
V2 AP10	10	89,1	10,9	333,9				93,5	6,5	354,5
V2 AP15	15	80,8	19,2	306,7				88,6	11,4	315,7
V2 AP20	20	77,8	22,2	314,1				86,1	13,9	323,8
V2 AP25	25	70,3	29,7	310,7				82,2	17,8	320,9
V3 M5	5	98,9	1,1	326,8				99,9	0,1	346,5
V3 M10	10	99,4	0,6	339,6				99,8	0,2	339,8
V3 M15	15	99,5	0,5	347,1				99,8	0,2	367,8
V3 M20	20	98,8	1,2	317,4				99,9	0,1	323,3
V3 M25	25	97,3	2,7	294,8				99,8	0,2	305,6
V4 B10	10	65,6	34,4	331,5	20,8	14,4	398,0	89,6	10,4	401,1
V4 B15	15	47,6	52,4	319,4	32,8	19,5	392,7	84,4	15,6	400,25
V4 B20	20	48,0	52,0	323,8	32,3	20,4	404,3	82,5	17,5	408,6
V4 B25	25	16,6	83,4	275	31,3 26,7	52,3 26,1	343,4 396,4	77,7	22,3	399,2

Tabelle 13: Zusammenstellung der Ergebnisse aus thermogravimetrischen Untersuchungen

Probe	Flamm- schutzmittel [%]	Stufe1			Stufe2			Endstufe		
		Verlust [%]	Rückstand [%]	Mittelpkt. [°C]	Verlust [%]	Rückstand [%]	Wendepkt. [°C]	Verlust [%]	Rückstand [%]	Wendepkt. [°C]
V1 FL30	0	99,4	0,6	351,5				99,9	0,1	351,5
V5 G15	15	81	19,0	379,2	86,2	13,8	376,7			
V5 G20	20	78,8	21,2	376,4	86,5	13,5	375,4			
V5 G25	25	76,9	23,1	382,2	83,4	16,6	377,0			
V5 G30	30	66,4	33,5	361,8	74,4	25,6	500,0			
V6 K5	5	23,3	76,7	366,9	97,3	2,7	457,0			
V6 K10	10	23,8	76,2	363,4	64,7	11,4	456,0	93,4	6,6	456,0
V6 K15	15	29,4	70,6	362,1	55,5	15,2	456,8	90,5	9,5	456,8
V7 Z5	5	24,8	75,2	363,6	97,1	2,9	461,2			
V7 Z15	15	28,5	71,5	363,9	90,7	9,3	457,0			
V8- APS 25	25	21,6	78,3	319,9	72,5	27,5	434,1			

Tabelle 13: Fortführung der Zusammenstellung der Ergebnisse aus thermogravimetrischen Untersuchungen

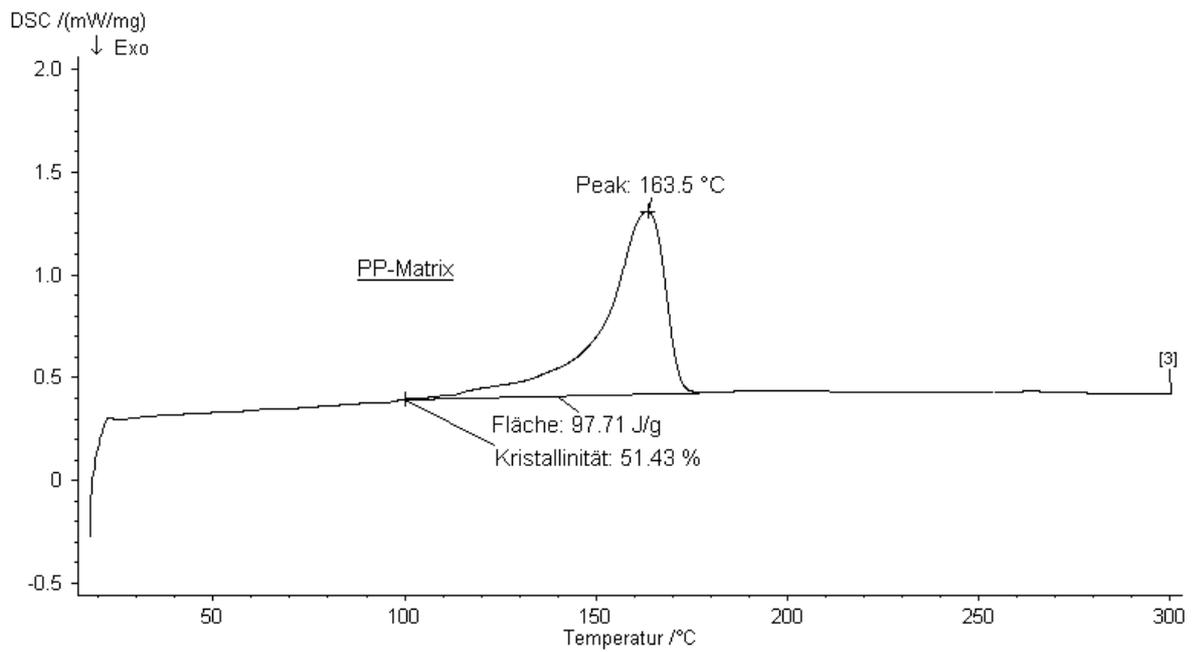


Bild 14-1: DSC-Aufheizkurve (2. Aufheizung) der Polymermatrix

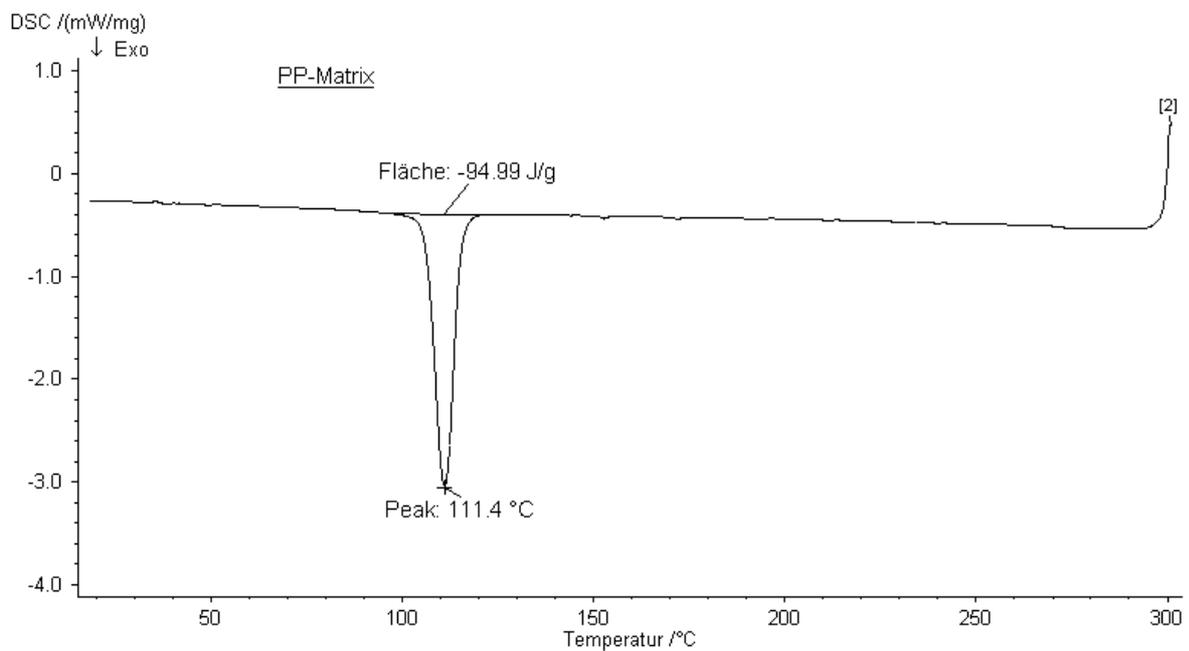


Bild 14-2: DSC-Abkühlkurve der Polymermatrix

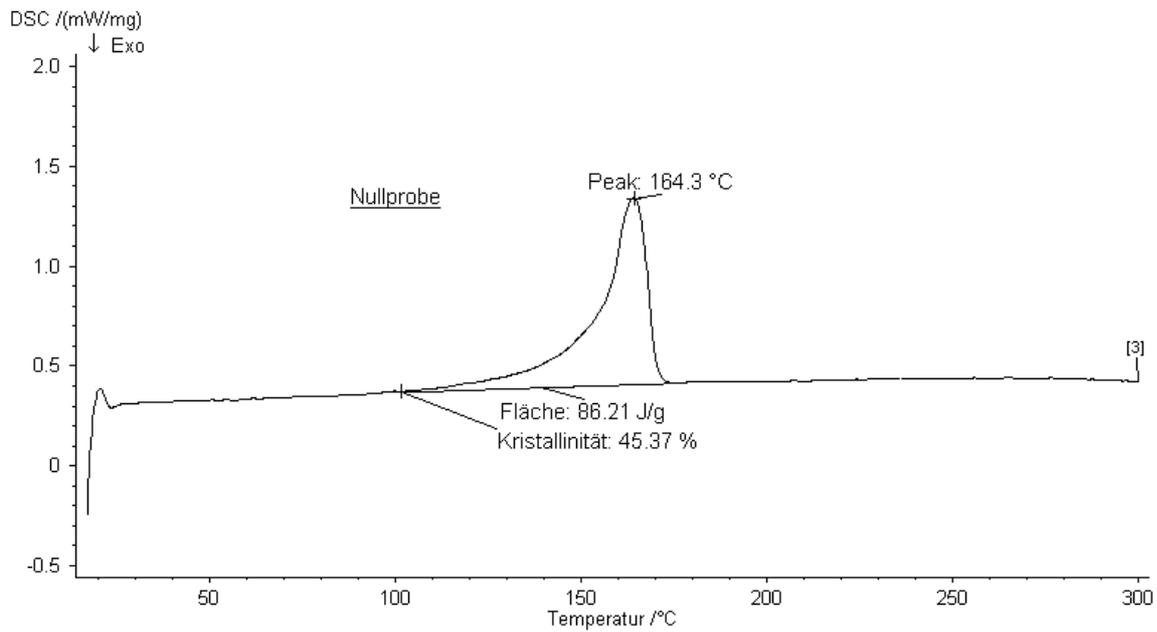


Bild 15-1: DSC-Aufheizkurve (2. Aufheizung) der PP/Flachs-Compound ohne Flammschutzmittel

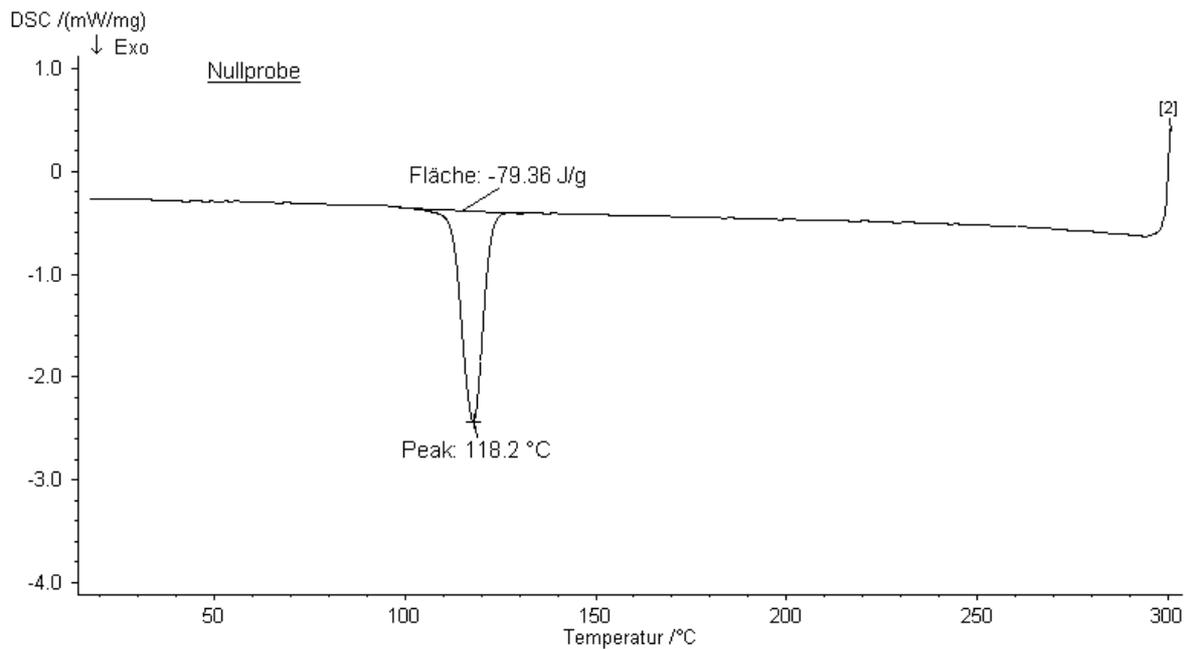


Bild 15-2: DSC-Abkühlkurve der PP/Flachs-Compound ohne Flammschutzmittel

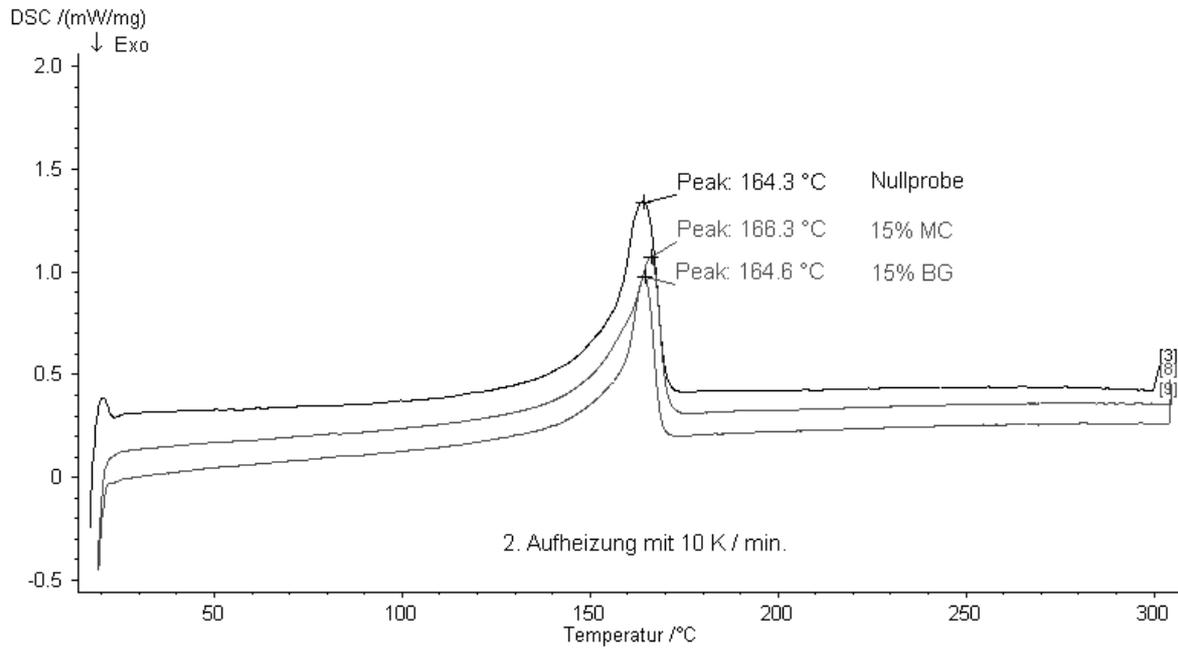


Bild 16-1: DSC-Aufheizkurve (2. Aufheizung) der PP/Flachs-Compounds mit 15 Gew.-% Flammschutzmittel

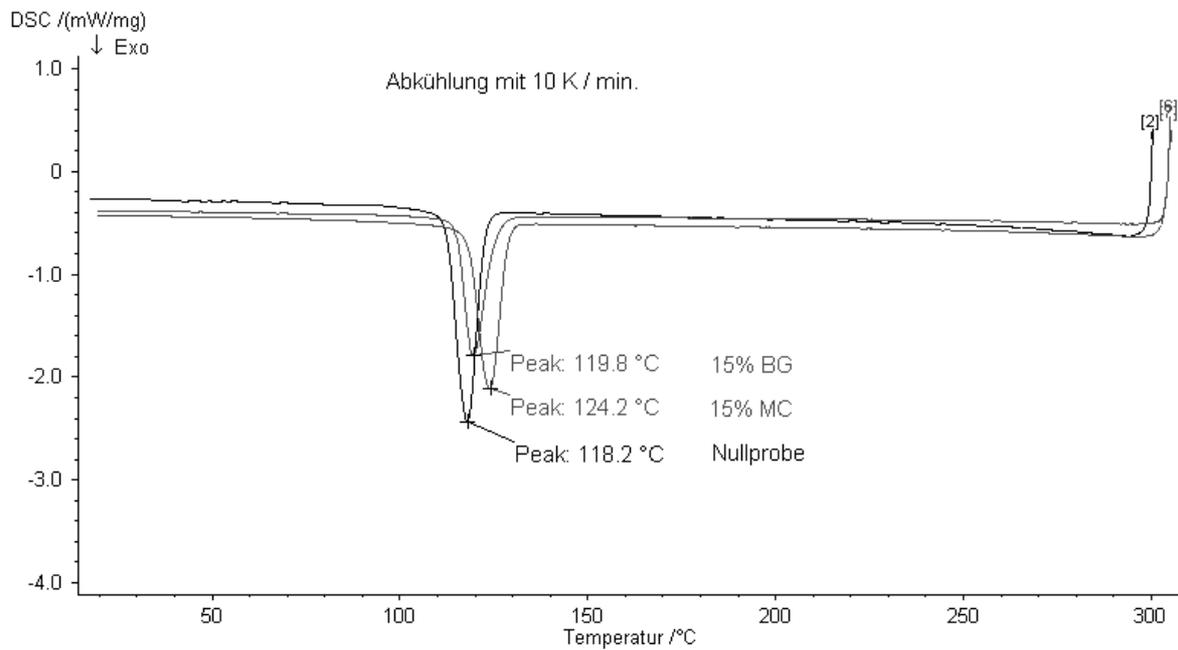


Bild 16-2: DSC-Abkühlkurve der PP/Flachs-Compounds mit 15 Gew.-% Flammschutzmittel