

Biogener Flammenschutz

Innovative biogene Flammschutzrüstung für naturfaserverstärkte Formteile mit biogener duroplastischer Matrix

Schlussbericht – Öffentliche Version

Förderkennzeichen	22022112
Zuwendungsbescheid vom	17.09.2014
Berichtszeitraum	01.10.2014 – 31.03.2017



ITB

Biogener Flammenschutz- Endbericht

Projektkoordination

Transferstelle Bingen (TSB) im ITB – Institut für Innovation, Transfer und Beratung gemeinnützige GmbH Berlinstraße 107a 55411 Bingen	Telefon: 06721 / 98 424 0 info@tsb-energie.de
---	--

Ansprechpartner

Joachim Walter	Telefon: 06721 / 98 424 250 walter@tsb-energie.de
----------------	--

Projektpartner

Fa. Bio-Composites and More GmbH (B.A.M.)	Dr. Klaus Dippon Marktplatz 12, 91472 Ipsheim Tel.: 09846 / 2403272 E-Mail: info@bio-comp-gmbh.com
--	---

Gefördert durch:



Das Projekt wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft unter dem Förderkennzeichen 22022112 gefördert.



Transferstelle für Rationelle und Regenerative Energienutzung • Berlinstr. 107a • 55411 Bingen
im
ITB - Institut für Innovation, Transfer und Beratung gGmbH

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	4
Tabellenverzeichnis.....	5
1 Ausgangssituation	6
1.1 Aufgabenstellung.....	6
1.2 Voraussetzungen.....	6
1.3 Planung und Ablauf	7
1.4 Wissenschaftlicher und technischer Anknüpfungspunkt	10
1.4.1 Verwendete Fachliteratur.....	11
1.4.2 Normen und Prüfvorschriften	12
1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen	13
1.5.1 Projektpartner	13
1.5.2 Kooperierende Industriepartner.....	13
2 Durchführung	14
2.1 Verwendung der Zuwendung.....	14
2.2 Darstellung der Ergebnisse.....	14
2.2.1 Teilprojekt 1 – Gewinnung, Aufarbeitung & Bereitstellung des partiell biogenen Flammschutzmittels.....	14
2.2.2 Teilprojekt 2 – Untersuchung NF-Halbzeuge Beaufschlagung mit Flammschutz... 15	15
2.2.3 Teilprojekt 3 – Einbringung Flammschutzmittel in biogene Matrix.....	19
2.2.4 Teilprojekt 4 – Herstellung Verbundwerkstoff-Halbzeuge mit Flammschutz	34
2.2.5 Teilprojekt 5 – Verarbeitung unter industriellen Bedingungen	43
2.2.6 Tagesseminar	68
3 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.....	69
4 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	69
5 Nutzen	70
6 Fortschritte von dritter Seite	71
7 Veröffentlichung	72
8 Literaturverzeichnis	73

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Arbeits- und Zeitplan Biogener Flammenschutz.....	9
Abbildung 2 Beaufschlagte Naturfaser	18
Abbildung 3 Feuchtebestimmung von Faserhalbzeug HBS/Apyrum.....	19
Abbildung 4 Schematische Darstellung zum Reaktionsablauf während der Vernetzung.....	21
Abbildung 5 Bekannte Wechselwirkungen zwischen Carboxylaten und Komponenten von Reaktionsharzen	21
Abbildung 6 Thermomechanisches Verhalten einer vernetzten PTP-Harz-Formulierung mit 30 m- % Apyrum 1002.12.....	22
Abbildung 7 Thermomechanisches Verhalten einer vernetzten PTP-Reinharzprobe	23
Abbildung 8 FTIR-Aufnahmen einer Apyrum 1002.12 Probe vor und nach dem Verkapseln mit EP-Harz sowie einer Probe der reinen Hüllmatrix in KBr	27
Abbildung 9 Mikroskopische Aufnahme des Flammenschutzmittels Apyrum 1002.12 nach dem Verkapseln mit PUR, Acryl- bzw. EP-Harz (Vergrößerung 200-fach)	28
Abbildung 10 Mikroskopische Aufnahme des Flammenschutzmittels Apyrum 1002.12 nach dem Verkapseln mit EP-Harz in Wasser di. (Vergrößerung 200-fach)	30
Abbildung 11 DSC-Aufnahmen für das Flammenschutzmittel Apyrum 1002.12 vor und nach der Mikroverkapselung mit EP-Harz in wässriger Lösung	32
Abbildung 12 Korngrößenverteilung einer Apyrum 1002.12 Charge vor und nach der Verkapselung mit EP-Harz in Wasser	33
Abbildung 13 Faserhalbzeug HBS/Apyrum.....	38
Abbildung 14 Verarbeitung des Halbzeugs HBS/Apyrum/PTP	39
Abbildung 15 Prüfkörper (Verbundwerkstoff) aus HBS/Apyrum/PTP	39
Abbildung 16 Kunststoffmühle	41
Abbildung 17 Kunststoffmühle	42
Abbildung 18 Fleischwolf mit Wurstaufsatz.....	42
Abbildung 19 Fleischwolf mit Lochscheiben-Aufsatz	43
Abbildung 20 DMA	44
Abbildung 21 DMA 3-Punkt Biegeversuch E' -Speichermodul (1 Hz).....	45
Abbildung 22 DMA 3-Punkt Biegeversuch E'' -Verlustmodul (1 Hz)	46
Abbildung 23 DMA 3-Punkt Biegeversuch Tangens Delta - Verlustfaktor	47
Abbildung 24 DSC-Wärmeströme von PTP-Harz, PTP-Harz mit 100 phr verkapseltem Apyrum 1002.12 und PTP-Harz mit 100 phr unverkapseltem Apyrum 1002.12 über einen Temperaturverlauf mit 10 K/min Steigerungsrate	48
Abbildung 25 TGA-Messung: prozentueller Masseverlust des pulverigen verkapselten und unverkapselten FSM in Abhängigkeit zur Temperatur	50
Abbildung 26 Rheometrische Messung des verkapselten und unverkapselten FSM-PTP Mischung und des reinen PTP-Harzes.....	51
Abbildung 27 Zug E-Modul Endkappen Verbundwerkstoffen	52
Abbildung 28 Zugfestigkeit – Endkappen Verbundwerkstoffe	53
Abbildung 29 Biege E-Modul Endkappen Verbundwerkstoffe.....	54

Abbildung 30 Biegefestigkeit – Endkappen Verbundwerkstoffe.....	55
Abbildung 31 Schlagzähigkeit – Endkappen Verbundwerkstoffe	56
Abbildung 32 Dichte – Endkappen Verbundwerkstoffe.....	57
Abbildung 33 Kristallbildung im ausgetrockneten FSM.....	60
Abbildung 34 Verkohlungs-schicht auf der Oberfläche des Verbundwerkstoffes	61
Abbildung 35 Mikroskopische Aufnahme: gebildete Verkohlungs-schicht	61
Abbildung 36 Matrize des Endkappen Werkzeugs	63
Abbildung 37 Stempel des Endkappen Werkzeugs	63
Abbildung 38 Verarbeitung unter industriellen Bedingungen	64
Abbildung 39 Emissionsmessung intern	65
Abbildung 40 Emissionsmessung intern (2).....	66
Abbildung 41 Emissionsgrad-Messung durchgeführt bei Pracht	67
Abbildung 42 Temperaturverlauf-Messung durchgeführt bei Pracht.....	67
Abbildung 43 Mittlerer Emissionsgrad durchgeführt bei Pracht.....	68

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Schlüsselerveranstaltungen im Projekt "Biogener Flamm-schutz"	7
Tabelle 2 Tabellarischer Überblick über die stofflichen Zusammensetzungen der Versuche zur Machbarkeit einer Mikroverkapselung fester Flamm-schutzmittel vom Typ Apyrum	25
Tabelle 3 Glasübergangstemperaturen vernetzter leinölbasierter PTP-Harz-Formulierungen mit und ohne unterschiedlich immobilisierter Flamm-schutzmittel-Anteile	28
Tabelle 4 Ergebnisse der Versuche zur Variation des Lösungsmittels bei der Mikroverkapselung fester Flamm-schutzmittel vom Typ Apyrum 1002.12 mit EP-Matrix.....	29
Tabelle 5 Einfluss von Rühr-geschwindigkeit und Anzahl der Harz-Zugabeintervalle auf den Umsatz zum Hüllpolymer und die Kornverteilung der Reaktionsprodukte nach dem Verkapseln mit EP-Harz in Wasser.....	31
Tabelle 6 Glasübergangstemperaturen flamm-schutztausgerüsteter vernetzter PTP-Harz-Proben mit verkapselten Apyrum 1002.12 Chargen, erhalten bei diversen Herstellungs- und Trocknungsbedingungen	34
Tabelle 7 - Eingesetzte Geräte	35
Tabelle 8 Charakteristika Pressverfahren der NF-flächigen Halbzeugen.....	37
Tabelle 9 Charakteristika Vorbereitung und Pressverfahren der BMC Halbzeugen (Nasspressen)	40
Tabelle 10 Messmöglichkeiten DMA.....	44
Tabelle 11 Mechanische Eigenschaften - Analysegeräte.....	51
Tabelle 12 V-Klassen der UL 94 / DIN EN 60695-11-10	58
Tabelle 13 Ergebnisse Emissionsmessung	66

1 Ausgangssituation

1.1 Aufgabenstellung

Gesamtziel des Vorhabens ist das Erreichen der Kompatibilität des biogenen Flammenschutzmittels (FSM) mit einer biogenen duroplastischen Harzmatrix auf Basis epoxidierter Pflanzenöle sowie die Möglichkeit der Herstellung industriell verwertbarer Verbundwerkstoff-Halbzeuge mit Naturfaserverstärkung, vorzugsweise für die Elektroindustrie.

1.2 Voraussetzungen

Mit dem Förderprogramm „Nachwachsende Rohstoffe“ verfolgt das Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) das Ziel, einen Beitrag für eine nachhaltige Rohstoff- und Energiebereitstellung zu leisten, indem die Umwelt durch Ressourcenschutz, insbesondere durch umweltverträgliche Produkte und CO₂-Emissionsverminderung, entlastet werden soll. Hierdurch soll u.a. die Wettbewerbsfähigkeit der deutschen Land- und Forstwirtschaft sowie der vor- und nachgelagerte Bereich gestärkt werden.

Verbundwerkstoffe mit petrochemischer duroplastischer Matrix zeichnen sich durch eine sehr große Bandbreite von Anwendungen im Markt aus, da Rezepturen über viele Komponenten verfügen und maßgeschneidert an verschiedene Anforderungen angepasst werden können [Sommer, Türk 2005; Türk 2008/1; Türk Semplici, Dainelli 2008/2, Türk 2008/3; Türk 2009; Türk 2010]. Auch Produkte für die Elektroindustrie wie Leuchtgehäuse oder Schaltergehäuse werden auf Basis von ungesättigten Polyesterharzen (UP-Harzen) hergestellt. Diese zeichnen sich auch bei erhöhten Temperaturen durch gute mechanische und flammfeste Eigenschaften aus. Die UP-Harze sind jedoch durch den radikalischen Polymerisationsmechanismus mit dem Reaktivmonomer Styrol für den Hersteller, Verarbeiter und sogar Endnutzer aus gesundheitlicher Sicht sehr bedenklich, da bei diesem Mechanismus am Ende der Reaktion immer unvernetzte Monomere verbleiben, die zu unerwünschten VOC-Emissionen führen [Vollmert 1985]. Biogene Verbundwerkstoffe, z.B. auf Basis epoxidierter Pflanzenöle ggf. mit Naturfaserverstärkung bieten hier eine gesundheitlich unbedenklichere Alternative. Die Kombination der biogenen Verbundwerkstoffe mit einem Flammenschutzmittel wurde bislang noch nicht untersucht.

Das Projekt „Biogener Flammenschutz“ widmet sich daher der Ausrüstung eines biogenen Verbundwerkstoffes mit einem biogenen Flammenschutzmittel und vor diesem Hintergrund auch dessen Kompatibilisierung mit dem biogenen Harzsystem auf Leinölbasis. Hieraus ergibt sich ein hoch innovativer Ansatz. Mit der zu entwickelnden Rezeptur für einen biogenen Verbundwerkstoff sollen u.a. nachhaltige und biobasierte Lösungen zur Herstellung von Produkten für die Elektroindustrie geschaffen werden.

Mit den Projektpartnern Bio-Composites And More GmbH (B.A.M.), Deflamo, Alfred Pracht Lichttechnik GmbH (kurz „Pracht“) und Fa. BYK Chemie flossen sich ergänzende Expertisen in das Projekt ein. Mit Pracht konnte so auch ein Industriepartner im Bereich der Elektroindustrie und Leuchtenherstellung gewonnen werden.

1.3 Planung und Ablauf

Die Zuwendungsbescheide gingen im September 2014 ein. Die Zusammenstellung des Projektteams war zu diesem Zeitpunkt schon abgeschlossen. Im Januar 2015 fand die Auftaktveranstaltung in der Fa. DEFLAMO in Malmö unter Beteiligung aller Projektpartner statt. Inhaltlich spielte vor allem die Darlegung der Herausforderungen und die Herangehensweise eine Rolle. Eine Übersicht über die Schlüsselveranstaltungen des Projektes kann Tabelle 1 entnommen werden.

Tabelle 1 Schlüsselveranstaltungen im Projekt "Biogener Flammenschutz"

Datum	Ort	Bezeichnung
12.01.2015	Deflamo, Schweden	Auftaktveranstaltung
02.09.2015	B.A.M. , Ipsheim	Projektgruppentreffen 2
01.12.2015	Transferstelle Bingen, Bingen	Projektgruppentreffen 3
19.01.2016	TH Bingen, Bingen	Workshop: „Flammenschutz für biobasierte Kunststoffe & Biobasierter Flammenschutz“
13.05.2016	Deflamo, Schweden	Brandversuche
07.09.2016	Pracht Group Dautphetal-Buchenau	Werksbesuch
05.10.2016	Transferstelle Bingen, Bingen	Projektgruppentreffen 4
12.10.2016	TITK Rudolstadt	Rudolstädter Kunststofftage „Flammenschutz von Kunststoffen in Automobil-, Bahn- und Elektroanwendungen“
25.10.2016	Düsseldorf	Kunststoffmesse „K“
18.01.2017	B.A.M. Ipsheim	Projektgruppentreffen 5

Die Projektgruppentreffen wurden in regelmäßigen Abständen durch die Transferstelle Bingen organisiert. Hierzu zählte sowohl die inhaltliche Vorbereitung als auch die Moderation, Protokollführung und die inhaltliche Nachbereitung. Gegenstand des jeweiligen Treffens war stets die Vorstellung des Arbeitsstandes der Projektpartner sowie die Diskussion aufgetretener Probleme und die gemeinschaftliche Erarbeitung von Lösungsansätzen. Die Inhalte der Projektgruppentreffen wurden in Protokollen festgehalten und unter den Projektpartnern verteilt.

Zusätzlich zu den Projektgruppentreffen wurden die kooperierenden Großunternehmen BYK Chemie, Pracht und Deflamo bezüglich der Verbundwerkstoffhalbzeug-Formulierung und –fertigung besucht. Darüber hinaus wurde das Projekt auf dem „Rudolstädter Kunststofftag“ am

12.10.2016 vorgestellt. Einige der im Projekt entwickelten Verbundwerkstoffe wurden zudem auf der „K 2016“ in Düsseldorf (19.-26.10.2016) am Messestand der Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) der Öffentlichkeit präsentiert.

Im Vorfeld des Projektes wurde ein Zeit- und Arbeitsplan erstellt, der gemeinsam mit den Projektpartnern abgestimmt und ausgearbeitet wurde. Das Projekt wurde in insgesamt fünf Teilprojekte eingeteilt. Der dem Projekt zugrunde liegende Arbeits- und Zeitplan kann entnommen werden. Die genaue Beschreibung des chronologischen Ablaufs kann den Ausführungen der Ergebnisse entnommen werden. Neben den genannten Teilprojekten wurde ein Meilenstein („Einbringung von Flammenschutzmittel in bestehende NF-Halbzeuge“) formuliert. Der genannte Meilenstein konnte planmäßig erreicht werden. Es wurden insgesamt zwei Zwischenberichte erstellt, die den Fortschritt der Projektinhalte dokumentieren.

Arbeits- und Zeitplan Biogener Flammschutz		1. Jahr												2. Jahr								TSB	BAM	Deflamo	BYK Chemie	pracht group																									
		Q1			Q2			Q3			Q4			Q5		Q6		Q7		Q8																															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20						21	22	23	24																					
Arbeitspakete/Aufgaben		Projektquartal																																																	
		Projektmonat																																																	
Teilprojekt 1: Gewinnung, Aufarbeitung & Bereitstellung des partiell biogenen Flammschutzmittels																																																			
1.1.	Bereitstellung Flammschutzmittel flüssig																																																		
1.2.	Bereitstellung Flammschutzmittel fest																																																		
1.3.	ggf. Variation Flammschutzmittel																																																		
Teilprojekt 2: Untersuchung NF-Halbzeuge Beaufschlagung mit Flammschutz																																																			
2.1.	Auswahl und Anschaffung NF-Halbzeuge																																																		
2.2.	Festlegung der Anforderungen an Flammschutzmittel																																																		
2.3.	Beaufschlagung der NF-Halbzeuge mit Flammschutzmittel																																																		
2.4.	Untersuchung der Flammschutzverträglichkeit, Aufnahmevermögen und -dauer																																																		
2.5.	Prüfung der mechanischen Eigenschaften / Abbrandverhalten																																																		
2.6.	Optimierung der Beaufschlagung																																																		
Teilprojekt 3: Einbringen Flammschutzmittel in biogene Matrix																																																			
3.1.	Auswahl geeigneter Agenzien																																																		
3.2.	Passivierung des Flammschutzmittels																																																		
3.3.	Optimierung des Beschichtungsverfahrens																																																		
Meilenstein: Einbringung von Flammschutzmittel in bestehende NF-Halbzeuge																																																			
Teilprojekt 4: Herstellung Verbundwerkstoff-Halbzeuge mit Flammschutz																																																			
4.1.	Herstellung der Verbundwerkstoff-Halbzeuge																																																		
4.2.	Verarbeitung der Verbundwerkstoff-Halbzeuge																																																		
4.3.	Prüfung der Mechanik, Emissionen und Brandklassifizierung																																																		
Teilprojekt 5: Verarbeitungsversuche unter industriellen Bedingungen																																																			
5.1.	Verarbeitungsversuche unter industriellen Bedingungen																																																		
5.2.	Untersuchung der mechanischen und thermischen Eigenschaften																																																		
5.3.	Brandschutz- und Emissionsprüfung																																																		
Projektabschluss: Zusammenfassung der Ergebnisse, Diskussion und Konzeption Anwendungsgebiete																																																			
Berichte nach Erfordernis, Zwischenbericht, Abschlussbericht																																																			

Abbildung 1 Arbeits- und Zeitplan Biogener Flammschutz

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Anknüpfungspunkt

Verbundwerkstoffe mit petrochemischer duroplastischer Matrix zeichnen sich durch eine sehr große Bandbreite von Anwendungen im Markt aus. Auch Produkte für die Elektroindustrie wie Leuchtgehäuse oder Schaltergehäuse werden z.B. aus Sheet Moulding Compounds (SMC) oder Bulk Moulding Compounds (BMC) auf Basis von ungesättigten Polyesterharzen (UP-Harzen) hergestellt. Diese zeichnen sich auch bei erhöhten Temperaturen durch gute mechanische Eigenschaften und flammfeste Charakteristika nach UL 94 (UL = Underwriter Laboratories) aus. Die UP-Harze sind jedoch durch den radikalischen Polymerisationsmechanismus mit dem Reaktivmonomer Styrol aus gesundheitlicher Sicht sehr bedenklich [Vollmert 1985]. Hier wurden insbesondere an SMC-Formulierungen für Automobilinnenraumteile Optimierungen durchgeführt [Stachel 2005; Türk, Neitzert 2008/4], die jedoch aus Gründen des Polymerisationsmechanismus an grundsätzliche Grenzen stoßen.

Viel gewichtiger sind jedoch die Emissionen des Reaktivmonomers Styrol beim Herstellungs- und Verarbeitungsprozess, da das Personal dort den Emissionen des noch unvernetzten Reaktivmonomers bei der Verarbeitung der Halbzeuge ausgesetzt sind. Die Verarbeitung erfolgt typischerweise bei einer Temperatur von 150 °C und einem Druck von ca. 100 bar in einem Pressverfahren, so dass vor der Vernetzung durch die thermische Beaufschlagung leichtflüchtige organische Bestandteile entweichen können. Styrol wird seit kurzen als „möglicherweise karzinogen“ eingestuft [NTP, 2011]. Schon länger wird diskutiert, dass die Enzyme, die Styrol in der Lunge von Mäusen zum tumor erzeugenden Styroloxid metabolisieren, auch beim Mensch vorhanden sind. Frühere Studien der Styrolhersteller wiesen auf das Gegenteil hin [BfR, 2006].

Biogene Verbundwerkstoffe, z.B. auf Basis epoxidierter Pflanzenöle ggf. mit Naturfaser-Verstärkung (NF), bieten hier eine gesundheitlich unbedenklichere Alternative [Türk, Schönfeld, Dippon, 2006], die auch für die Umwelt große Vorteile bringt, da sie auf jährlich nachwachsenden Rohstoffen aufbauen. Biogene duroplastische Systeme, die für viele anspruchsvolle Anwendungen eher die erforderliche Beständigkeit besitzen als biogene Thermoplaste [Türk, Schönfeld, Dippon, 2006; Türk 2006], sind im Gegensatz zu thermoplastischen Biokunststoffen nur sehr wenige bekannt. Im Wesentlichen reduzieren sich die im Markt verfügbaren Materialien auf Furfurylalkohol-basierte Materialien und die genannten Pflanzenöl-Systeme [Türk, 2013].

Epoxidierte Pflanzenöle können mit Polycarbonsäureanhydrid-Härtern (heute noch petrochemischen Ursprungs) und weiteren Additiven zu partiell biogenen Formteilen verarbeitet werden [Schönfeld 1996]. Auch Halbzeuge wie SMC können daraus hergestellt werden; diese wurden prototypisch z.B. zu Automobilinnenraumteilen weiterverarbeitet [Türk, Schönfeld, Dippon, 2006; Türk, Schönfeld, Dippon, 2011]. Auch Nutzfahrzeug-Außenhautteile wurden prototypisch aus im Labormaßstab hergestellten Laminaten gepresst und getestet [Müssig, Schönfeld, et al., 2006]. Für das Harzsystem aus epoxidiertem Leinöl und Polycarbonsäureanhydrid-Härter wurde eine Ökobilanz erstellt [Schmehl, 2006].

Was allerdings bislang noch nicht erforscht wurde, bzw. in der Anwendung umgesetzt wurde und Ziel dieses Projektes ist, ist die Ausrüstung dieser biogenen Verbundwerkstoffe mit Flamm- schutzmitteln. Im Zuge der Entwicklung möglichst weitgehend biogener Werkstoffsysteme wäre es wünschenswert, diese Flamm- schutzausrüstung gleich auf eine nachwachsende Basis zu stel- len. Flamm- schutzmittel auf Basis nachwachsender Rohstoffe sind bekannt und wurden bisher z.B. in PVC oder Holz- faserplatten eingesetzt [DEFLAMO, 2012]. Die weitgehend biogenen Flamm- schutzmittel der Fa. DEFLAMO beruhen wie beschrieben auf biogenen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, die in zahlreichen - auch heimischen - Pflanzen wie z.B. Zuckerrüben vorkom- men [DEFLAMO 2008]. Das Produkt besitzt nach Aussage von DEFLAMO ein Alleinstellungs- merkmal im Markt und wurde in einen Forschungsprojekt in Großbritannien in einem Screening von 40 Flamm- schutzmitteln als das nachhaltigste identifiziert [DEFLAMO 2014, Westin 2014].

Durch die Reaktionsfähigkeit der biogenen Flamm- schutzmittel z.B. auf Oxalat-Basis ist der Ein- satz in Epoxidharz-Systemen problematisch: Kurzkettige organische Säuren wie Oxalsäure, Weinsäure und andere fungieren bei der Vernetzung der epoxidierten Pflanzenöle als Initiator der Reaktion bzw. als Beschleuniger. Es wurde noch nicht untersucht, wie diese Problematik umgangen und das epoxidierte Pflanzenöl (Harz) mit Carbonsäureanhydrid-Härter und dem biogenen Flamm- schutzmittel auf Basis biogener Carbonsäuren zu einem ausreichend lagerstabi- len Verbundwerkstoff-Halbzeug verarbeitet werden kann. Solche Produkte, also biogene duro- plastische Verbundwerkstoffe mit Naturfaser-Verstärkung und biogenem Flamm- schutzmittel, sind bisher nicht bekannt und wären eine Bereicherung in diversen Marktsegmenten, in denen vermehrt nach Bio-Composites mit hohen biogenen Anteilen nachgefragt wird.

1.4.1 Verwendete Fachliteratur

Schönfeld, U.; Türk, O.; Vargiolu, G.; Dippon, K.; Busam, N.; Weber, S. (2008): Sheet Moulding Compounds (SMC) comprising thermosetting resins based on renewable resources; WO 2008/014931

Sommer, M.; Türk, O.; Gilliar, H.; Steinbach, H.; (2005): Composites shaping the train, JEC Composite Magazine, 21, 2005, 45 -47.

Türk, O.; Schönfeld, U.; Dippon, K. (2006): Ultra-Low-Emission Formteile für den Automobi- linneraum: Eine neue SMC-Generation auf der Basis von Epoxidharzen aus nachwachsenden Rohstoffen, Proceedings of the 9. Internationale AVK-Tagung, Essen, 09/2006

Türk, O.; (2006), Vegetable Oil for SMC, Polymotive, 4, (11/12 2006), 12-13

Türk, O.; (2008/1), Advanced Composites: SMC and BMC, Part 1: Almost no limits, Composite Materials, 1, 2008, 10-14

Türk, O.; Semplici, S.; Dainelli, M.; (2008/2), Compositi per applicazioni nei settori automotive e nautico, Composite solutions, 2, 2008, 28-32

Türk, O.; (2008/3), Almost no limits, Part 2, Applications for SMC and BMC, Composite Materi- als, 2, 2008, 14-17.

Türk, O.; Neitzert, M. (2008/4); Sheet Moulding compounds mit reduzierten Emissionen für Automobilanwendungen, Proceedings of the 10th Workshop Odour and Emissions of Plastic Materials, Kassel, 10.-11.3.2008

Türk, O.; (2009): An SMC-moulded ice axe; JEC Composite Magazine, 51, 2009, 52-54.

Türk, O.; (2010), Kohlenstofffaser-SMC für die Heckdeckel-Innenschale eines Sportwagens, lightweight design, 1, 26-32.

Türk, O.; Schönfeld, U.; Dippon, K. (2011): Duroplastische Materialien aus Pflanzenölen, 4. Biowerkstoffkongress, Köln, 03/2011

Türk, O.; (2013), Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe, Springer Vieweg, Wiesbaden.

Arshady R., Boh. B., (2003): Microencapsule Patents and Products- The Art of Science of Microencapsule, Patent and Database, in Arshady R., Boh B. (Hrsg.): Microcapsule Patens and Products (The MMC Seriesm V. 6), London, Citus books

Deflamo AB, Apyrum the natural way of preventing fire and saving lives, <http://deflamo.com>

Elias H. G. (1992): Makromoleküle, Bd 2 Technologie, 5. Auflage, Hütig u. Wepf 1992

Fraunhofer ISC, Ormocere als fubktionelle Schutzschichten, <http://www.ormocer.de>

Howes J. C. (1996): An Overview of Thermal Spray Processes, Journal Material Technology, Advanced Performance Materials, Vol. 11, 1996. Issue 5

Jaworek A. (2008): Electrostatic Micro- and Nanoencapsulation and Electroemuslification: A brief review, Journal of Microencapsulation, Micro and Nano Carriers, Vol 25, 2008, Issue 7, Taylor&Francis

Speiser P. (1976): Kolloidale Verteilungszustände in der pharmazeutischen Technologie: Koazervierung, Adsorption und Mizellpolymerisation, in: Kohlschütter H. W., Weiss A.. Kolloid Chemie heute I, Progress in Colloid&Science Vol. 59, Steinkopff

Thies C. (1996): Microencapsulation Methods and Industrial Applications, Vol2, Marcel Dekker Inc. New York, 1996

1.4.2 Normen und Prüfvorschriften

DIN EN ISO 62:2008: Kunststoffe – Bestimmung der Wasseraufnahme

ISO 527 -5 Plastics – Determination of tensile properties Part 5: Test conditions for unidirectional fibre-reinforced plastic composites

ISO 14125 – Fibre-reinforced plastic composites – Determination of flexural properties

ISO 179 Kunststoffe – Bestimmung der Charpy-Schlageigenschaften

DIN EN 60068-2-2 Umgebungseinflüsse – Teil 2-2: Prüfverfahren – Prüfung B. Trockene Wärme

DIN EN ISO 22088-3: Kunststoffe - Bestimmung der Beständigkeit gegen umgebungsbedingte Spannungsrisssbildung (ESC) - Teil 3: Biegestreifenverfahren

DIN EN 60695-11-10 – Prüfungen zur Beurteilung der Brandgefahr – Teil 11-10: Prüfflammen – Prüfverfahren mit 50-W-Prüfflamme horizontal und vertikal (Flammprüfung nach UL 94)

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

1.5.1 Projektpartner

Bio-Composites and More (B.A.M.) GmbH

Bei der Fa. Bio-Composites and More GmbH wurde bereits Anfang der neunziger Jahre mit den ersten Entwicklungsarbeiten im Bereich nachwachsender Rohstoffe begonnen. Im Jahre 1995 erfolgte dann eine Patentanmeldung für ein Epoxidharz (PTP[®]) auf Basis nachwachsender Rohstoffe (Erteilung 1996). Die ersten Anwendungen waren primär auf das Heißpressverfahren beschränkt. Aus verschiedenen weiteren Projekten und Forschungsaufträgen aus der Industrie, bei denen weitere mögliche Applikationen untersucht wurden, resultierte dann eine weitere Patentanmeldung (Erteilung 2008) für ein SMC (Sheet Moulding Compound)-System mit dem Namen BioDur[®].

Innerhalb des Projektes „Biogener Flammenschutz“ stellte die B.A.M. das auf epoxidiertem Leinöl basierende Matrixsystem bereit und nahm die Verkapselung (Passivierung) des Flammschutzmittels vor.

1.5.2 Kooperierende Industriepartner

DEFLAMO

Die schwedische Firma Deflamo ist seit einigen Jahren im Bereich der umweltfreundlichen Flammschutzadditive tätig und für die Markteinführung und Weiterentwicklung des von der Firma Trulstech entwickelten Produktes APYRUM[™]. Außerdem besitzt Deflamo für dieses Produkt die Schutzrechte für ganz Europa und weite Teile Asiens.

Innerhalb des Projektes wurde das Flammschutzmittel APYRUM[™] von der Fa. Deflamo sowohl in flüssiger Form, als auch pulverförmig bereitgestellt.

Fa. BYK Chemie

Die Fa. BYK Chemie aus Wesel, die als Additiv-Lieferant für die Verbundwerkstoffbranche über ein exzellent ausgestattetes Technikum und Laboratorien verfügt, erklärte sich innerhalb des Projektes bereit, die Musterfertigung von SMC-Pilotmengen (bis zu ca. 50 kg) zu übernehmen und ihr Wissen im Bereich der Verbundwerkstoff-Additive als einer der Marktführer einzubringen. Auf den Pilotanlagen der BYK Chemie konnten innerhalb des Projektes sowohl das Harzsystem mit Additiven ausgerüstet als auch die entstandenen SMC-Halbzeuge hergestellt wer-

den, die im Anschluss im Presswerk Köngen (Cambro) zu Verbundwerkstoff-Formteilen verpresst wurden.

Alfred Pracht Lichttechnik GmbH

Die Alfred Pracht Lichttechnik GmbH gehört zu den führenden, internationalen Herstellern von Leuchten für besondere Anwendungsgebiete. Das mittelständische Familienunternehmen hat seinen Sitz in der Nähe der Universitätsstadt Marburg an der Lahn (Alfred Pracht Lichttechnik GmbH, 2016). Im Rahmen des Projektes wurde die Verarbeitung der optimierten Verbundwerkstoff-Halbzeuge unter industriellen Bedingungen gemeinsam mit der Fa. Pracht umgesetzt.

2 Durchführung

Im nachfolgenden Kapitel werden sowohl die Verwendung der Zuwendung, als auch die Darstellung der Ergebnisse, der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweisen, die Notwendigkeit und Angemessenheit sowie der Nutzen der geleisteten Arbeit beschrieben und Angaben zur Fortschritten von Seiten Dritter und zur geplanten Veröffentlichung gemacht.

2.1 Verwendung der Zuwendung

Das Projekt „Biogener Flammenschutz“ wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft unter dem Förderkennzeichen 22022112 durch den beliebigen Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. gefördert. Die Beschreibung der Verwendung der Zuwendung kann den Sachberichten der jeweiligen Projektpartner entnommen werden.

2.2 Darstellung der Ergebnisse

Die Ergebnisse, die innerhalb des Projektes „Biogener Flammenschutz“ erzielt werden konnten, werden nachfolgend nach Teilprojekten aufgeschlüsselt beschrieben. Hierbei erfolgt sowohl die Darstellung des Ergebnisses als auch die Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele.

2.2.1 Teilprojekt 1 – Gewinnung, Aufarbeitung & Bereitstellung des partiell biogenen Flammenschutzmittels

Ziel des Arbeitspaketes 1 war die Gewinnung, Aufarbeitung und Bereitstellung des biogenen Flammenschutzmittels auf Basis biogener Carbonsäuren im Hinblick auf die zu untersuchende verbundwerkstoffliche Anwendung. Das biogene Flammenschutzmittel wurde von der Fa. Deflamo bereitgestellt, die auch im Verlauf des Projektes Optimierungen am Flammenschutzmittel vornahm. So wurde u.a. versucht, den biogenen Anteil der Formulierung zu steigern.

Ein Flammenschutzmittel wird einem System hinzugefügt, um im Falle einer Beflammung des Materials eine Entflammung oder eine Förderung und somit eine Ausbreitung des Brandes zu verhindern, oder zu minimieren. Zur Erreichung der Zielsetzung des Projektes, biogene Faserverbundwerkstoffe mit biogenen Flammenschutzmitteln auszurüsten, kamen zwei flüssige und ein pulveriges Apyrum-Flammenschutzmittel des schwedischen Projektpartners Deflamo zum Einsatz:

- Flüssiges Flammschutzmittel Apyrum® 201 Liquid Heavy
- Flüssiges Flammschutzmittel Apyrum® Bio-FR Canvas
- Flüssiges Flammschutzmittel Apyrum® XP101
- Festes pulverförmiges Flammschutzmittel Apyrum® 1002.12

Das pulverförmige Flammschutzmittel liegt neben der unbehandelten Form in einem verkapselten Zustand vor. Die Behandlungsmethode des Verkapselns (sog. „Coating“) erlaubt es, eine dünne Schutzschicht um die FSM-Partikel zu legen. So können unerwünschte Interaktionen des Additivs mit der Matrix des Verbundwerkstoffes eingeschränkt werden. Die Apyrum-Produkte, die in ihrem Grundaufbau aus Carboxylaten aus Natursalzen zusammengesetzt sind, haben alle einen natürlichen Ursprung. Die einzelnen Komponenten der Apyrum-FSM sind von ihrem gesundheitlichen Standpunkt aus theoretisch als Nahrungsmittel einzustufen, da sie als bestehende Produkte in der Nahrungsmittelindustrie eingesetzt werden. Das Persistenzproblem der herkömmlichen Flammschutzmittel besteht bei diesen biogenen FSM nicht. Im Falle einer Umweltfreisetzung zerfällt das Flammschutzmittel in die der Natur entnommenen natürlichen Bestandteile.

Voraussetzung für einen sehr effektiven Wirkmechanismus des eingesetzten Flammschutzmittels ist die Ausbildung einer speziellen Schicht (kohlenstoffhaltig, bildet sich durch thermische Degradation) an der Materialoberfläche. Die verkohlte Schicht bildet eine isolierende Schutzschicht zwischen dem reaktiven Luftsauerstoff und dem Material und ist demnach für die brandschützende Wirkung notwendig (Deflamo, 2016), (Schulte, 2016).

Die genannten Flammschutzmittel wurden der Transferstelle Bingen und der B.A.M. nach Bedarf durch die Fa. Deflamo bereitgestellt.

2.2.2 Teilprojekt 2 – Untersuchung NF-Halbzeuge Beaufschlagung mit Flamm- schutz

Fokus des Arbeitspakets 2 lag auf der Auswahl, Bereitstellung und Ausrüstung verschiedener Naturfasern, bzw. Naturfaserhalbzeugen mit den bereitgestellten biogenen Flammschutzmitteln der Fa. Deflamo.

Innerhalb des Projektes kamen sowohl Flächenhalbzeuge (Vliese) als auch lose Naturfasern zum Einsatz. Als Vlies wurde ein Hanf-Kenaf-Vlies der Fa. Dittrich J. und Söhne Vliesstoffe GmbH mit verschiedenen Flächengewichten eingesetzt (300 g/m², 650 g/m² und 1.900 g²). Als lose Fasern kamen vorwiegend Miscanthus-Halme (geschnitten) zum Einsatz, welche sich besonders zur Herstellung sogenannter „Bulk Moulding Compounds“ (BMC) eignen können. In der weiteren Phase des Projektes wurden auch andere lose Naturfasern ausprobiert, wie z.B. geschnittene Hanf Bastrinden Streifen (HBS), Weichholzfaser (ausgesuchtes Nadelholz), Holzmehl (Jelu, Haho), Sägemehl (Schreinerei) und Korkgranulat. Weitere Informationen zu den Herstellungsverfahren der biogenen Verbundwerkstoffe können den Ausführungen zu Teilprojekt 4 entnommen werden.

Innerhalb des Arbeitspakets 2 wurden die ausgewählten NF-Halbzeuge und losen Naturfasern wie Miscanthus-Halme, geschnittene Hanf Bastrinden Streifen (HBS), Weichholzfaser (Nadelholz), Holzmehl (Jelu, Haho), Sägemehl (Schreinerei) und Korkgranulat mit dem biogenen Flammschutzmittel beaufschlagt. Hier wurde sowohl eine händische, als auch eine Beaufschlagung unter Zuhilfenahme von Geräten (z.B. Foulard oder BMC-Knetter) vorgenommen. Eine Auflistung aller im Forschungsprojekt verwendeten Geräte kann Tabelle 7 entnommen werden.

Zur Tränkung der Vliese wurde ein allgemeines Schema der Fa. Deflamo angewendet, wobei das Vlies nach der Tränkung über einen spezifischen Druck mit einer angepassten Durchlaufgeschwindigkeit in einem Foulard gleichmäßigem Druck ausgesetzt wurde, um eine möglichst homogene Tränkung der Faserschichten und eine reproduzierbare Gewichtszunahme zu erreichen.

Die Vliese besaßen eine durchschnittliche Ausgleichs-Feuchte von 7,8 – 8,3 Gew.-%. In Trockenschränken bei einer Temperatur von 110 °C konnte diese Feuchtigkeit effektiv und schnell entfernt werden. Höhere Temperaturen führten zu einer deutlich schnelleren Trocknungsgeschwindigkeit, aber auch zu Verbrennungserscheinungen in Form eingedunkelter Fasern.

Die automatisierte Tränkung über den Foulard wurde in den ersten Arbeitsschritten durch eine händische Tränkung ersetzt. So konnten auch kleine Vliese für Prüfkörper angefertigt werden. Es zeigte sich bei der Tränkung mit dem flüssigen Apyrum ein kurzzeitiger hydrophober Effekt der Fasern. Durch eine längere Einwirkzeit und händische, gezielte Einarbeitung konnten die Fasern mit dem in Wasser gelösten und in Verdünnungsreihen mit Wasser verdünnten Flammschutzmittel beaufschlagt werden. Mit Hilfe der Verdünnungsreihen konnte ermittelt werden, welcher Verdünnungsgrad erforderlich ist, um die Brandklasse UL 94 VO zu bestehen.

Um den optimalen Einsatz des flüssigen Flammschutzmittels zu ermitteln, wurden innerhalb des Projektes zwei Verdünnungsreihen der flüssigen Flammschutzmittel Apyrum 201 Heavy und Apyrum Bio-FR Canvas zur Beaufschlagung der Vliese mit dem Foulard durchgeführt. Durch die linear angelegte Verdünnungsreihe, die in 10 %-Schritten ein Spektrum von 100 % bis 0 % der Ausgangslösung umfasste, sollte nach der Flammprüfung der Verbundwerkstoffe die Grenze der minimal nötigen FSM-Beaufschlagung der Vliese feststellbar sein. Für diese Versuchsreihe wurde das Hanf-Kenaf-Vlies mit einem Flächengewicht von 650 g/m² eingesetzt. Dieser relativ dünne Vliesstoff nimmt bei der Tränkung mit dem FSM die Tränkungslösung homogener auf als das zu Beginn verwendete und deutlich dickere 1.900 g/m²-Vlies. Die geringere Dicke des Vlieses erlaubte es, auch die innen liegenden Bereiche mit der FSM-Lösung zu tränken.

Die Hanf-Kenaf-Vliese mit einem Flächengewicht von 650 g/m² wurden für den Vorversuch in 130 cm lange und 12 cm breite Vliesbahnen geschnitten. Die Maße setzen sich aus dem Tränkungsablauf sowie aus den Maßen des Presswerkzeugs der eingesetzten Dunkes 10t-Laborpresse zusammen. Die Stempel und Matrize dieser Presse sind plan, in der Form eines Hohlraums, der ausgefüllt werden müsste, sondern bilden eine ebene Fläche mit den Maßen 12 cm x 25 cm.

Aufgrund des Aufbaus des Foulards und der damit einhergehenden Einspannung des Vliesstoffes in die Tränkungs Vorrichtung, konnte nicht das gesamte behandelte Vlies in einem Durchgang mit dem Foulard getränkt werden. Daher wurde das Ausgangsvlies auf eine Länge von 130 cm zugeschnitten. So konnte der Anfang händisch in die Walzen des Foulards „eingeklemmt“ und mittels querverstrebten Gestänge in der Tränklösung fixiert werden. Durch diese Vorgehensweise wurden die benötigten 100 cm des Vlieses mit gleichbleibender Geschwindigkeit durch die Tränklösung gezogen und homogen imprägniert. Um anhand des Trockengewichtes die Beladung mit dem Flammschutzmittel-Feststoff evaluieren zu können, wurden die Vliese nachfolgend bei 110 °C getrocknet.

Die Tränkungsparameter der Walzen des Foulards wurden bei 4,0 bar Systemdruck und die Umdrehungszahl so eingestellt, dass die Durchzugsgeschwindigkeit des Vlieses 1,0 m/min beträgt. Die Druckeinheit bezieht sich auf eine Strecke und nicht wie üblich auf eine Fläche, da bei den aufeinander laufenden Walzen im Idealfall nur eine Linie als Kontaktfläche entsteht. Mit dem Systemdruck von 4,0 bar wird der maximal noch justierbare Druck gewählt. Dieser hohe Bereich liegt darin begründet, dass bei einer starken Komprimierung auch die innen liegenden Bereiche des Vliesstoffes mit Flüssigkeit imprägniert werden. Mit dieser Einstellung wurde nach der Tränkung verhältnismäßig viel FSM wieder aus dem getränkten Vlies gepresst. Um hier eine ausreichende Beladung der Fasern mit FSM zu gewährleisten, kann aber über die Umdrehungsgeschwindigkeit und damit über die Zeit in der die Walzen Druck auf das Material ausüben können, die Feuchtebeladung nach dem Pressvorgang beeinflusst werden.

Das bei der Tränkung und in Verdünnungen vorhandene Wasser in der FSM-Lösung muss aus dem Vlies entfernt werden, da ansonsten in einem späteren Schritt Probleme bei der Aushärtung der Matrix hervorgerufen werden können. Auch hier wurde das Vlies in einem Trockenofen bei 110 °C getrocknet. Eine deutliche Überschreitung dieser Temperatur hat den bereits erwähnten Verbrennungseffekt und ein starkes Emittieren der im Flammschutzmittel enthaltenen Carboxylate zur Folge (starke Geruchsbildung). Für eine spätere Herstellung von BMC-Formmassen wurde ein BMC-Kneiter der Fa. Linden verwendet. Ein BMC-Kneiter kann zur Herstellung von Pasten und pastenähnlichen Massen eingesetzt werden und kam in diesem Fall zur Beaufschlagung der NF-Fasern mit dem flüssigen FSM zum Einsatz. Bei dem Flammschutzmittel handelt es sich um Apyrum 201 Liquid Heavy, das ein naturbasiertes Flammschutzmittel auf Wasserbasis ist. In etwa zu 50 % besteht die Lösung aus gelösten Natursalzen, welche bei der Tränkung der Vliese oder lose Faser in die Hohl- und Zwischenräume der Fasern gelangen. Eine Beschreibung der BMC-Technologie und der zugehörigen Gerätschaften findet sich in den Ausführungen zu Teilprojekt 4. Für die Beaufschlagung wurden die Naturfaser zunächst vorge trocknet, um eine exakte Beladung mit dem Flammschutzmittel ermitteln zu können. Anschließend wurden die vorge trockneten Fasern zusammen mit einer entsprechenden Menge an flüssigem Flammschutzmittel in den Knetraum des BMC-Kneiters gegeben. Um eine möglichst vollständige Durchmischung der Fasern mit FSM zu gewährleisten, wurden die Knetarme in zwei

Richtungen gefahren. Unter Beobachtung der Knetkammer wurden pro Drehrichtung drei Umdrehungseinstellungen von 10 bis 30 U/min für jeweils 10 Minuten gefahren bis optisch keine weitere Durchmischung erfolgt. Somit ist eine möglichst homogene und reproduzierbare Benetzung der Fasern mit dem flüssigen Flammschutzmittel gewährleistet. Im anschließenden Schritt werden die mit Flammschutzmittel beaufschlagten Naturfasern von dem im Apyrum 201 Heavy enthaltenen Wasser befreit. Hierzu werden diese für 2 bis 6 Stunden bei 100°C – 120°C in einem Trockenofen gelagert und in sinnvoll gewählten Abständen die Feuchte über ein Feuchtemessgerät bestimmt.



Abbildung 2 Beaufschlagte Naturfaser

Bei einer Feuchte von 0,28 % MC (moisture content) ist eine weitgehende Austrocknung erreicht. Anhand des Ausgangsgewichtes der Rohfasern kann die Beladung mit Trockensubstanzen bestimmt werden. Das Gewicht der kristallinen Form des ausgetrockneten FSM entspricht der 34 % des Gewichts der Ausgangsmenge. Nach der Beaufschlagung mit Hilfe der Knetmaschine wurde das Faserhalbzeug aus dem Knetraum herausgeholt und abgewogen, um zu prüfen, wie viel Prozent des flüssigen Flammschutzmittel von der Naturfaser absorbiert wurde. Nach genauer Kontrolle und Aufschreiben des Gewichtes des nassen Faserhalbzeuges, wurde das Faserhalbzeug in einen Trockenschrank bei 100°C - 110°C gestellt, solange, dass die Natursalze, die im FSM enthalten sind, auskristallisiert werden können. Während der Trockenphase wurde in regelmäßigen Abständen die Feuchtigkeit des Faserhalbzeuges gemessen um sicherzustellen, dass das Faserhalbzeug mindestens bei 1,5% Feuchtegehalt liegt. Ein Protokoll der Feuchtebestimmung vom HBS / Apyrum Heavy kann Abbildung 3 entnommen werden

METTLER TOLEDO

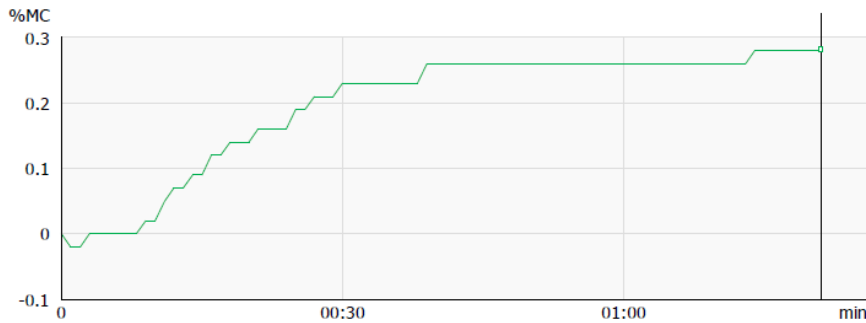
Feuchtebestimmung

Methode Name FEUCHTE STANDARD

Datum & Zeit 22.Mär 2017 / 10:52 Benutzername Administrator

Gemessene Werte und Trocknungskurve

Endergebnis 0.28%MC
Dauer 01:21 min



Kommentar:
Startgewicht 4.286 g Neigungssensor nivelliert
Trockengewicht 4.274 g
Feuchtegehalt 0.012 g

Methodenparameter und Gerätedaten

Hauptparameter		Handhabung der Arbeitsabläufe	
Trocknungsprogramm	Standard	Auflösung	Standard
Trocknungstemperatur	105 °C	Startmodus	Automatisch
Abschaltkriterium	3(1mg/50s)		

Handhabung der Ergebnisse und Messwerte

Gerätedaten

Typ	HX204		
SNR (Trockner)	B442154718	SNR (Terminal)	B442154718
SW (Trockner)	1.30	SW (Terminal)	2.11
Letzte Gewichtsjustierung	22.Mär 2017 10:01	Letzte Temperaturjustierung	16.Dez 2014 08:33

Abbildung 3 Feuchtebestimmung von Faserhalbzeug HBS/Apyrum

Dies ist zwingend notwendig, da sonst beim späteren Warmpressen die Restfeuchte im Faseranteil ausdampft. Die hierdurch erzeugten Blasen bilden im späteren Werkstück Hohlräume und somit Fehlstellen aus. Dies gilt es unbedingt zu vermeiden, da so die Eigenschaften des Werkstoffes geschwächt und die Messergebnisse erheblich verfälscht werden. Im Idealfall wird ein Tränkungsgrad erzielt, bei dem unter der mikroskopischen Betrachtung auf dem äußeren Bereich der Fasern keine Kristalle zu sehen sind. In diesem Falle befindet sich das kristallisierte Flammenschutzmittel lediglich in den Faserhohlräumen und nicht an der Oberfläche, was eine Interaktion mit der folgenden Matrix begünstigen könnte. Dieser Umstand ist in der Praxis jedoch nicht zu realisieren, da der Ort der Agglomeration der FSM-Kristalle im Trocknungsprozess der beaufschlagten Fasern nicht zu kontrollieren ist.

2.2.3 Teilprojekt 3 – Einbringung Flammenschutzmittel in biogene Matrix

Bei den im Rahmen der Arbeiten zum Verbundprojekt verwendeten Flammenschutzmitteln handelt es sich stofflich um Salze kurzkettiger Mono-, Di- und Polycarbonsäuren, welche aus einjährigen Nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden können und mit Pyrophosphaten kombiniert werden. Diese Flammenschutzmittel, welche unter der Bezeichnung Apyrum von der Fa. Deflamo

entwickelt und vertrieben werden, sind je nach Applikation in flüssiger Form als wässrige Lösung und in fester Form als Pulver erhältlich (Deflamo AB, 2017).

Zur Erzielung eines inerten chemischen Verhaltens des festen Flammenschutzmittels gegenüber den Harzkomponenten sind prinzipiell mehrere Wege denkbar. Die chemische Oberflächenmodifizierung fester Stoffe mit Hilfe von Schutzkolloiden oder reaktiven Monomeren zur Erzielung einer oberflächenaktiven Schutzschicht ist seit langem bekannt. Hierzu zählen beispielsweise der passive Korrosionsschutz oder die Modifikation silikatischer Oberflächen durch Reaktion mit Silanen (Fraunhofer ISC, 2017).

Durch Mikroverkapselung kann hingegen eine feste Harzhülle um die Kernsubstanz gelegt werden (Elias, 1992). Hierdurch erhält ein Feststoff-Korn zusätzlich einen Schutz gegenüber mechanischen Einwirkungen. Es sind mehrere Verfahrensprinzipien bekannt, die zur Erzielung einer solchen polymeren Hülle führen können. Zu den technisch wichtigsten Methoden zählt die Koazervierung, bei der ein kolloidal gelöster Stoff durch Änderung seiner Löslichkeit auf der Feststoffoberfläche abgeschieden wird (Speiser, 1976). Beim Sprühtrocknungsverfahren werden Feststoffpartikel in einer Bindemittellösung dispergiert und anschließend sprühgetrocknet (Howes, 1996). Im Gegensatz dazu erfolgt die Bildung des Hüllpolymers bei der Mikroverkapselung durch Grenzflächenpolymerisation im Dispersionsgemisch selbst. Dieses Verfahren eignet sich besonders für eine Feststoffmikroverkapselung mit einem Reaktionsharz. Zu diesem speziellen Themenkomplex finden sich zahlreiche aktuelle Literaturhinweise und Patentschriften. Den gegenwärtigen Stand der Technik hierzu enthält z.B. EP 988 107 B1, (Thies, 1996).

2.2.3.1 Wechselwirkungen Harz-Matrix-Flammenschutzmittel

Die im Rahmen des Verbundvorhabens gewählte Harzmatrix ist unter der Handelsbezeichnung PTP[®]-L kommerziell erhältlich und zählt aus chemischer Sicht zu den Epoxidharzen. In Kombination mit der zugehörigen Härter-Komponente wird das Reaktionsharz-Gemisch thermisch gehärtet. Durch die hierbei erfolgte Vernetzung erhält man Polymermassen mit duromeren Eigenschaften. Während die Harzkomponente aus epoxidierten Pflanzenölen besteht, beinhaltet die Härterkomponente spezielle Di- bzw. Polycarbonsäureanhydride. Die Vernetzungsreaktion wird durch Anwesenheit geringer Mengen Polycarbonsäure gestartet. Der Reaktionsablauf ist schematisch in Abbildung 4 dargestellt.

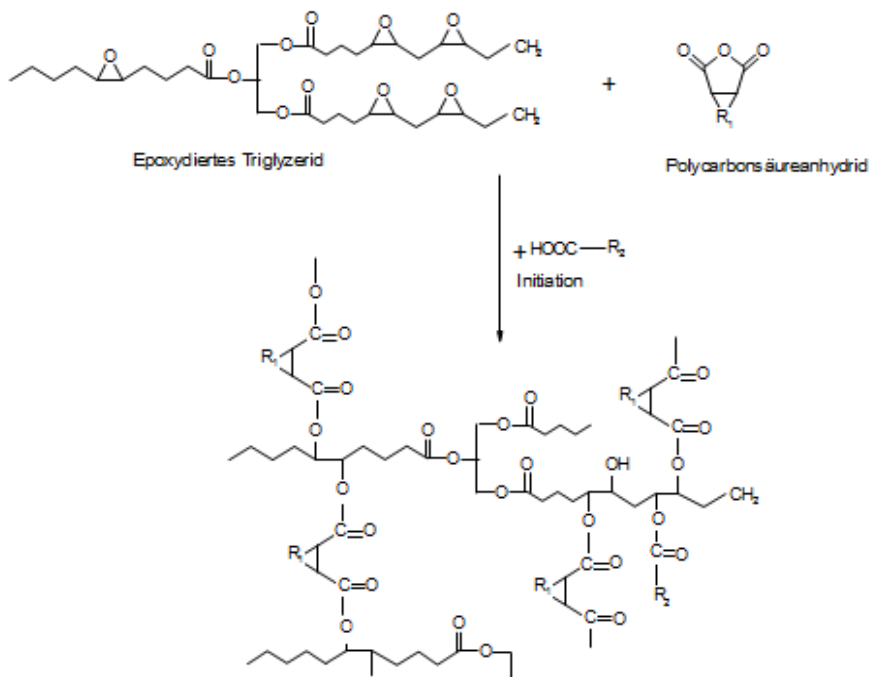


Abbildung 4 Schematische Darstellung zum Reaktionsablauf während der Vernetzung

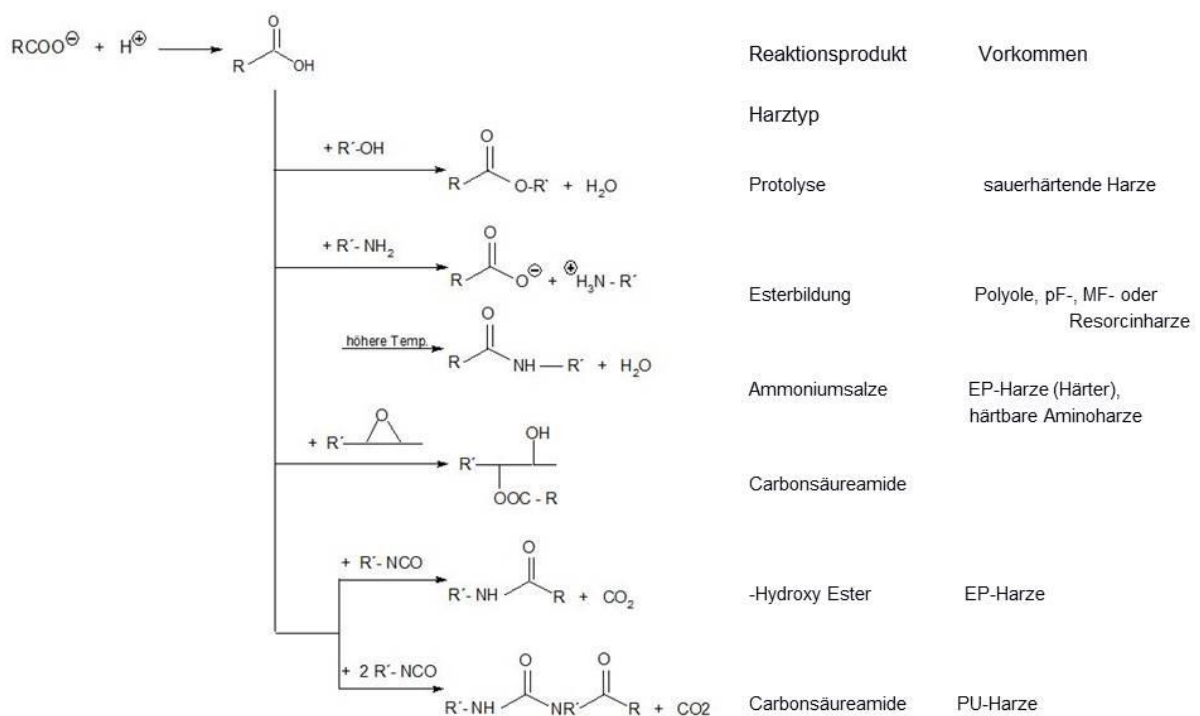


Abbildung 5 Bekannte Wechselwirkungen zwischen Carboxylaten und Komponenten von Reaktionsharzen

Da die stoffliche Grundlage der Flammschutzmittel der Fa. Deflamo vom Typ Apyrum zu einem großen Teil aus Citraten besteht, sind Wechselwirkungen zwischen einzelnen Flammschutzmittel-Bestandteilen und den Harzkomponenten beim Härtungsvorgang zu erwarten. Citrate, welche zu den Tricarboxylaten gehören, können in vielfältiger Weise Reaktionen mit Umgebungsmedien eingehen. Neben Alkoholen, Aminen, und Isocyanaten reagieren auch Epoxide mit diesen. Hierbei bilden sich α -Hydroxyester. Die Entstehung größerer Mengen hiervon führt bei anhydridisch vernetzten EP-Harzen grundsätzlich zur Verringerung der Vernetzungsdichte und damit zur Veränderung des Eigenschaftsprofils der duromeren Polymermassen. Dabei kann insbesondere eine Degradation der mechanischen bzw. thermomechanischen Eigenschaften festgestellt werden.

Die bekanntesten Wechselwirkungen von Carboxylaten mit Reaktionsharzen bzw. deren Komponenten enthält Abbildung 5.

Zur Untersuchung des Flammschutzmittel-Einflusses auf eine gehärtete PTP- Harzmatrix wurden Probekörper hergestellt, die 30 m-% Flammschutzmittel mit der Bezeichnung Apyrum 1002.12 enthielten. Die gehärteten polymeren Probekörper wurden anschließend auf ihr thermomechanisches Verhalten hin untersucht und einer Reinharzprobe vergleichbarer Formulierung gegenüber gestellt. Während die Glasübergangstemperatur für das Reinharz bei ca. 110 °C liegt, verringert sich diese, wie in Abbildung 6 und Abbildung 7 graphisch dargestellt, bei den flamm-schutztauglichen Harzproben um ca. 40 K auf einen Wert von 70 °C.

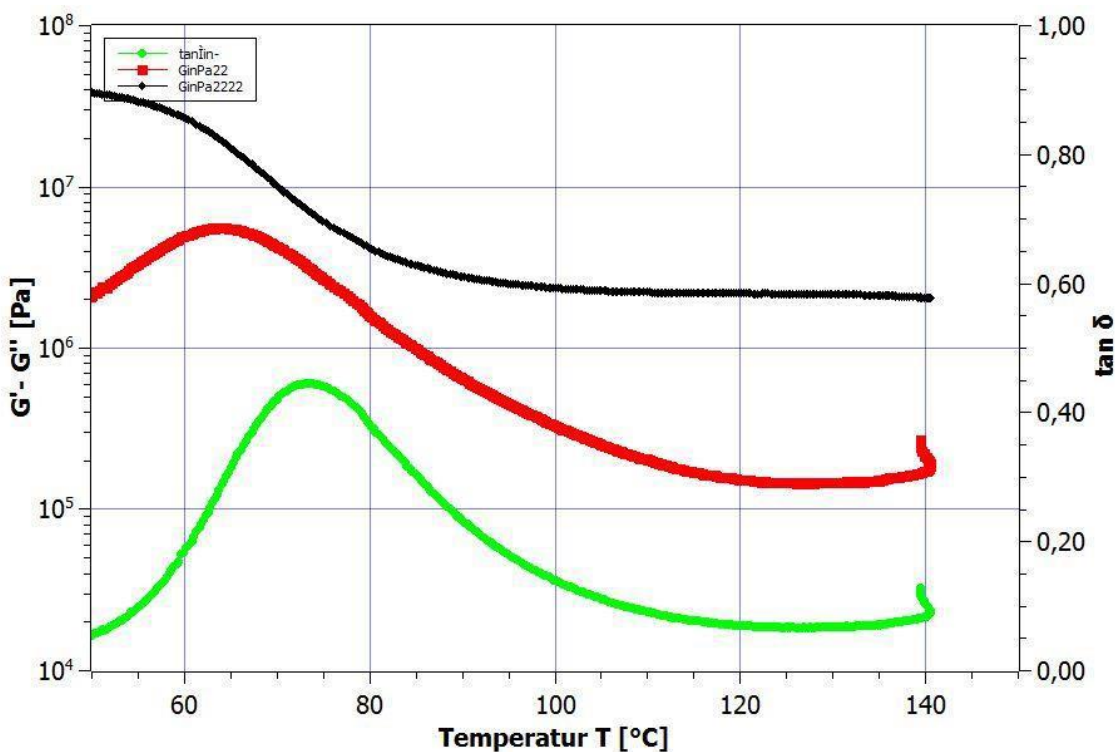


Abbildung 6 Thermomechanisches Verhalten einer vernetzten PTP-Harz-Formulierung mit 30 m-% Apyrum 1002.12

2.2.3.2 Methoden zur Immobilisierung

Zur Vermeidung von Wechselwirkungen zwischen Additiven und Substraten können unterschiedliche Maßnahmen getroffen werden. Hierzu sind mehrere Verfahrensprinzipien bekannt, die aktuell in Laboratorien und in der Technik zur Anwendung kommen. In der Organischen Synthese ist die Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen durch Einführung von Schutzgruppen beispielsweise in der Proteinsynthese gut bekannt. Dabei werden die betreffenden funktionellen Gruppen mit speziellen chemischen Verbindungen durch gezielte Reaktion blockiert, um diese an einer Reaktionsbeteiligung während des Synthesevorgangs zu hindern. Zur Wiederherstellung der ursprünglich vorhanden funktionellen Substituenten lassen sich die Schutzgruppen nachträglich wieder abspalten. Die Übertragung einer solchen Methode auf das für das Vorhaben gewählte Flammenschutzmittel führt zu chemischen Modifikationen, die mit möglichen Einbußen oder gar dem Verlust seiner flammhemmenden Wirkung verbunden sind. Ein weiteres Prinzip zur Verhinderung unerwünschter Wechselwirkungen findet man in der Kolloid-Chemie durch Bildung von Schutzkolloiden. Hierbei können unter geeigneten Bedingungen stark solvatisierte makromolekulare Verbindungen wie Proteine, Alginate oder CMC die Oberfläche von Substraten teilweise belegen und nach außen hin abschirmen. Vor dem Hintergrund der umgebenden mittel bis gering polaren Verhältnisse in den Harzkomponenten scheint es jedoch schwierig ein geeignetes Schutzkolloid-System für das pulverförmige Flammenschutzmittel zu finden. Zudem besteht auch hier die Gefahr, dass sich ungünstig auswirkende Wechselwirkungen, diesmal zwischen der Kolloidschicht und den Harzkomponenten, bilden.

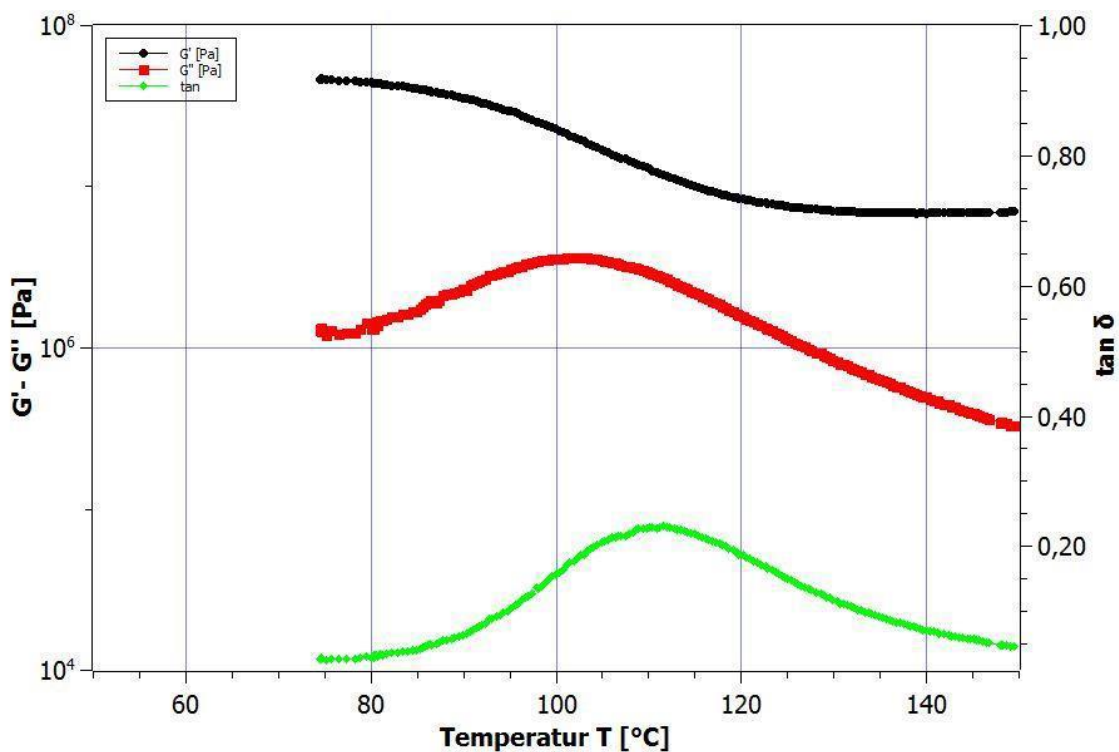


Abbildung 7 Thermomechanisches Verhalten einer vernetzten PTP-Reinharzprobe

Schließlich lassen sich Stoffe durch Einführung einer festen unreaktiven Hüllschicht vor Einflüssen aus der Umgebung schützen. Eine solche Inertisierung von Stoffdispersionen durch Mikroverkapselung ist seit geraumer Zeit bekannt und wird technisch heutzutage in vielfältiger Weise angewendet. Durch das Verschließen des Flammschutz-Korns mit Hilfe einer inerten Hüllschicht scheint prinzipiell die Möglichkeit gegeben zu sein, dieses chemisch zu immobilisieren. Bei geeigneter Wahl des Wandmaterials könnte sowohl ein mechanischer Schutz als auch die Vermeidung von Wechselwirkungen zwischen der Flammschutzoberfläche und den Harzkomponenten erreicht werden.

2.2.3.3 Mikrokapselform und Wahl des Herstellungsverfahrens

Unter dem Begriff Mikrokapselform versteht man heutzutage sphäroide Gebilde, die aus einem Kernmaterial bestehen, welche von einer Hüllwand eingeschlossen sind. Das Wandmaterial wird im Allgemeinen als Kapsel, Matrix, Beschichtungsmaterial, Hülle oder Träger bezeichnet. Mikrokapselform sind in ihrer Größe limitiert, wobei der Kapsel-Durchmesser aktuell auf einen Bereich von 5 – 2000 [μm] festgelegt ist (Arshady, 2003). Nach dieser modernen Definition zählen auch Mizellen und getränkte Stoffe, welche in diesem Größenbereich liegen, formal zu den Mikrokapselform.

Zu den wichtigsten Techniken im Zusammenhang mit der Immobilisierung von Kernmaterialien durch Hüllwände zählt das Vertropfungsverfahren, bei dem Kern- und Hüllmaterial als Lösung, Sol oder Schmelze in Schwingungen versetzt und dabei in feine Tropfen zerlegt werden. Zusätzliche elektrostatische Aufladung hilft, das Agglomerieren der erzeugten Tropfen zu verhindern. Im freien Fall tritt dann durch Abkühlen eine Gelierung des Hüllmaterials ein (Jaworek, 2008). Dem Vertropfungsverfahren verwandt ist das Sprühtrocknungsverfahren, welches insbesondere für thermisch labile Stoffe geeignet ist (Howes, 1996). Feststoffe hingegen können mit einem vergleichsweise geringeren technischen Aufwand durch Ausfällen oder Grenzflächenreaktion des Wandmaterials umschlossen werden.

Zur geplanten Immobilisierung der in Rahmen des Projekts eingesetzten festen Varianten des Flammschutzmittels wurden diverse Reaktionsharz-Typen gewählt, welche an der Oberfläche des Flammschutzkorns vernetzen und eine feste inerte Hüllschicht bilden können. Für die Versuche wurde ein Verfahren zur Mikroverkapselung mit Hilfe der Grenzflächenpolymerisation gewählt, da diese für die vorliegende Aufgabenstellung am geeignetsten erschien. Zur Bildung des Wandmaterials wurde die Eignung folgender Reaktionsharzsyste m e untersucht:

- PMMA/Polyacryl (Acrylharz)
- Polyisocyanat/Polyol (PUR)
- Polyepoxyd/Polyamin (EP)

Zusätzlich erfolgten die Versuche mit diversen Lösungsmitteln variierender Polaritäten, sowie ausgewählten Additiven als mögliche Verkapselungshilfen. Diese waren spezielle Silane sowie geeignet erscheinende Tenside.

Tabelle 2 Tabellarischer Überblick über die stofflichen Zusammensetzungen der Versuche zur Machbarkeit einer Mikroverkapselung fester Flammschutzmittel vom Typ Apyrum

Flammschutzmittel Bezeichnung	Reaktionsharz	Lösungsmittel	Silan	Tensid	
Apyrum 1000.12	Acrylharz	Toluol/Ethac			
		Toluol	Vinylsilan	Anion. Tensid	
	PUR (Poly-TDI/EG)	Toluol/Ethac/Leinöl	Aminosilan	Anion. Tensid	
		DCM			
	EP (DGBA/Polyamin)	Toluol		Epoxyasilan	Anion. Tensid
				Aminosilan	
			Ethac	Epoxyasilan	
			Acetonitril	Epoxyasilan	
			Wasser		Anion. Tensid
				Epoxyasilan	
	Leitungswasser		Anion. Tensid		
Apyrum Bio-FR	PUR (MDI/Ricinusöl)	Toluol/Ethac/Aceton		Anion. Tensid	
	PUR (Poly-TDI/EG)				
	Acrylharz	Toluol/Ethac			
Apyrum CANVAS	PUR (Poly-TDI/EG)	Toluol/Ethac/Leinöl		Anion. Tensid	
	Acrylharz	Toluol/Ethac	Vinylsilan	Aniom. Tensid	

Je nach Flammschutzmittel-Typ wurden mit den einzelnen Reaktionsharz-Formulierungen deutliche Unterschiede im Erzielen einer Mikroverkapselung des Flammschutzkorns erhalten. Bei den Flammschutz-Typen mit der Bezeichnung Bio-FR und CANVAS konnten durch Einsatz einer PUR-Formulierung jeweils erkennbare Hüllmatrices gebildet werden. Dabei lag der Umsatz zu dem gewünschten Wandmaterial zwischen 60 – 82 % der während des Versuchs zugegebenen Reaktionsharzmenge.

Im Gegensatz dazu wurde unter ähnlichen Versuchsbedingungen eine Mikroverkapselung des Flammschutz-Typs Apyrum 1002.12 nur nach Änderung der PUR-Formulierung und mit Hilfe einer Verkapselungshilfe erreicht. Hier bildeten sich 15 % der zugegebenen Reaktionsharzmengen.

ge zu einer Hüllmatrix. Die unterschiedlichen Ergebnisse beim Einsatz von Polyisocyanaten lassen sich mit der chemischen Zusammensetzung des jeweiligen Flammschutzmittel-Typs erklären. Nach Rücksprache mit der Fa. Deflamo besitzen sowohl das Bio-FR als auch das CANVAS einen vergleichsweise hohen Anteil an Carboxylaten, welche durch Reaktion mit den zugegebenen Isocyanaten an der Grenzfläche den Wandaufbau der Hüllmatrix begünstigen können. Das Apyrum 1002.12 hingegen enthält größere Mengen Pyrophosphate und durchläuft einen anderen Herstellungsprozess. Wegen der hieraus resultierenden geänderten Gefügezusammensetzung ist zu erwarten, dass das Verhalten des Flammschutz-Typs Apyrum 1002.12 bei Grenzflächenwechselwirkungen gegenüber den beiden anderen Flammschutz-Typen signifikant abweicht. Zudem ist dieses Produkt laut Hersteller bei kurzfristiger Einwirkung in Wasser nur sehr gering löslich. Dieses für viele Carboxylate untypische Verhalten grenzt diese Variante von den beiden anderen Apyrum-Typen klar ab.

Das abweichende Grenzflächenverhalten des Apyrum 1002.12 von den anderen Flammschutzmittel-Varianten bestätigt sich bereits beim Einsatz von Acrylharz zur Generierung der Hüllmatrix. Mit dem Bio-FR konnte im Gegensatz zu Polyisocyanaten keine erfolgreiche Verkapselung und mit dem CANVAS nur nach Zugabe einer entsprechenden Verkapselungshilfe ein Wandaufbau erreicht werden. Im Gegensatz dazu wurde das Apyrum 1002.12 unter vergleichbaren Bedingungen ohne weiteres mit 50% der zugegebenen Harzmenge umhüllt. Auch die beiden innerhalb der Versuchsreihe gewählten Epoxidharz-Formulierungen zeigen unter vergleichbaren Bedingungen ein signifikant unterschiedliches Verhalten. Während sich beim Einsatz des Systems BADGE/Fettsäurepolyaminoamid (FPAA) kein Hüllpolymer bildete, konnte mit einem kommerziell erhältlichen EP-Harz auf der Basis vom Bisphenol A und Polyaminen ein nachweisbarer Wandaufbau erhalten werden.

Wesentliche Einflüsse auf das Versuchsergebnis wurden zudem mit der Wahl des jeweiligen Lösungsmittels sowie dem Einsatz von Verkapselungshilfen beobachtet. In Toluol setzten sich 9 % der EP-Harzmenge zur Hüllmatrix um. Diese geringe Ausbeute konnte mit einer Verkapselungshilfe, einem speziellen Epoxysilan, auf 50 % gesteigert werden. In Acetonitril hingegen wurden 76 % der zugegebenen Reaktionsharzmenge zu polymerem Wandmaterial umgesetzt.

Darüber hinaus scheint der Einsatz eines anionischen Tensids im Reaktionsgemisch eine notwendige Voraussetzung für die erfolgreiche Bildung einer Hüllmatrix zu sein. In keinem der erfolgten Versuche konnte ohne Zugabe eines anionischen Tensids im Reaktionsgemisch die Bildung eines Hüllpolymers erzielt werden.

Die in den Reaktionsprodukten gebildeten Wandpolymere konnten mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie und der Mikroskopie an den getrockneten pulverförmigen Produkten nachgewiesen werden.

Abbildung 8 enthält beispielhaft die FTIR-Aufnahmen einer Apyrum 1002.12 Probe vor und nach dem Verkapselungsvorgang mit EP-Harz sowie das Spektrum des Reinharzes. Man erkennt an der verkapselten Probe deutlich Absorptionsmaxima im Bereich von 3500 [1/cm], 1600 [1/cm] und 1300 [1/cm], welche mit denen des Reinharzes übereinstimmen und beim Flammschutzmittel selbst nicht auftreten.

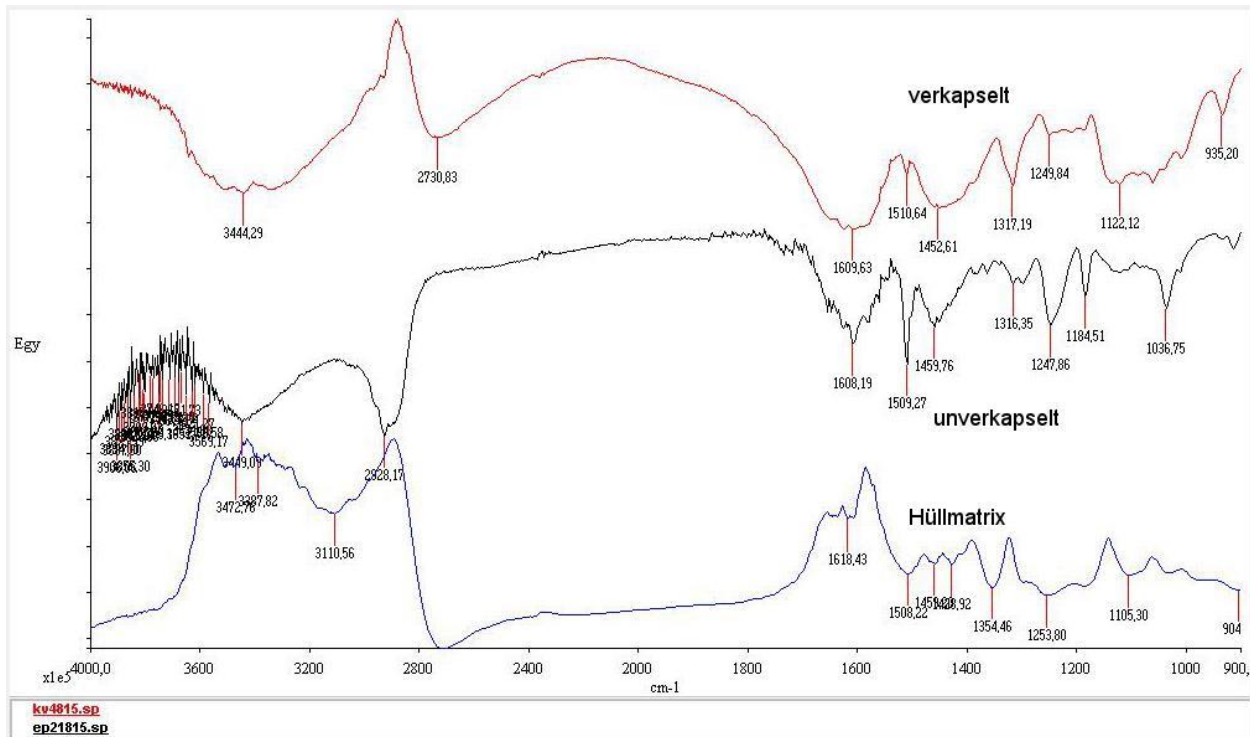


Abbildung 8 FTIR-Aufnahmen einer Apyrum 1002.12 Probe vor und nach dem Verkapseln mit EP-Harz sowie einer Probe der reinen Hüllmatrix in KBr

Daneben wurden die erhaltenen mikroverkapselten Flammschutzmittelproben mikroskopisch untersucht und dem unbehandelten Flammschutzmittel gegenüber gestellt. Dabei erkennt man zunächst für alle mikroverkapselten Proben im Vergleich zum reinen Flammschutzmittel eine Zunahme der Partikelgröße, welche auf die Bildung polynuklearer Kapseln hindeutet. Während beim Einsatz von PUR als Hüllmatrix vornehmlich sphärolitische Strukturen herausgebildet werden, erhält man mit dem verwendeten Acryl- und EP-Harz polygonale Mikro kapseln, wie aus Abbildung 9 zu ersehen ist.

Zur Untersuchung des Einflusses der verkapselten Flammschutzmittel-Proben gegenüber dem leinölbasierten EP-Harz PTP wurden hiervon größere Anteile zur Harz-Formulierung gegeben. Nach der Herstellung entsprechender Probekörper erfolgte die Untersuchung der thermomechanischen Eigenschaften. Ein Vergleich mit den Kennwerten einer Harz-Formulierung mit un- behandeltem Flammschutzmittel ergab einen Anstieg der Glasübergangstemperatur zwischen 15 und 25 Kelvin, wie aus Tabelle 3 zu ersehen ist.

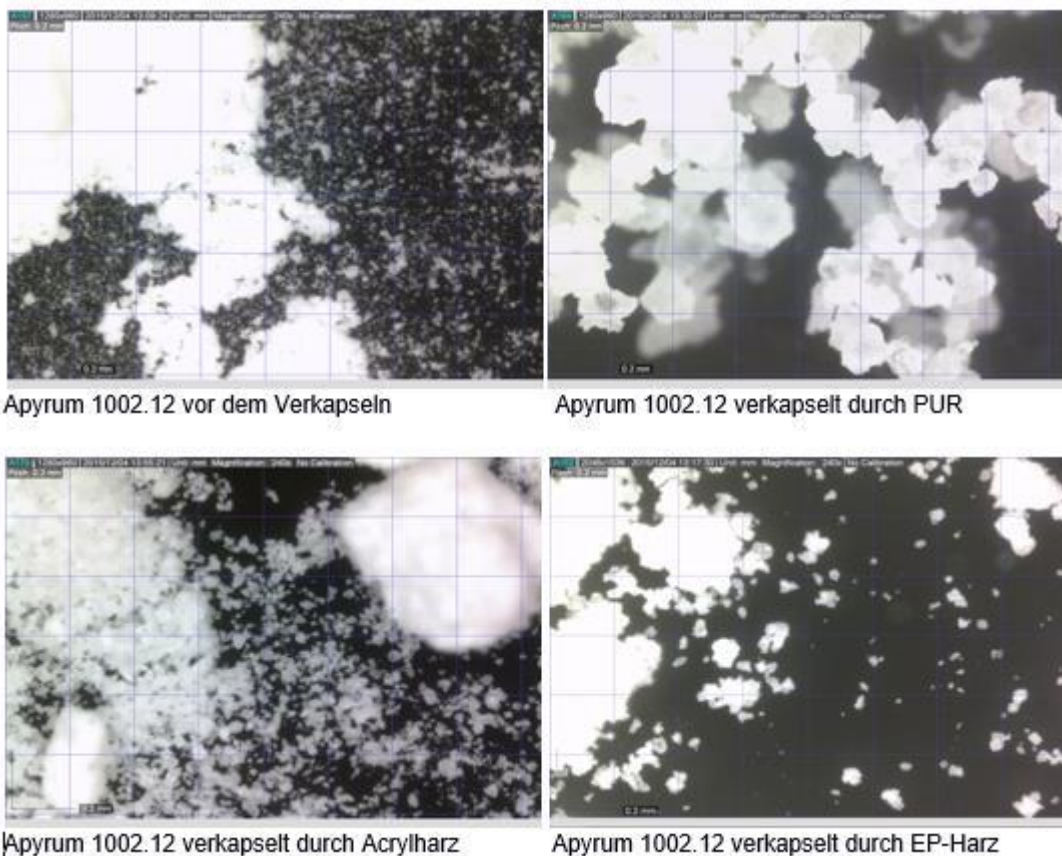


Abbildung 9 Mikroskopische Aufnahme des Flammschutzmittels Apyrum 1002.12 nach dem Verkapseln mit PUR, Acryl- bzw. EP-Harz (Vergrößerung 200-fach)

Tabelle 3 Glasübergangstemperaturen vernetzter leinölbasierter PTP-Harz-Formulierungen mit und ohne unterschiedlich immobilisierter Flammschutzmittel-Anteile

Hüllpolymer/ Herstellung	Anteil FM in Probe [%]	Harzmatrix	Tg [°C]	Onset [°C]
		PTP-L	115	ca. 75
	50	PTP-L	70	< 50
Acrylharz/PMMA Toluol/Ethac/ Leinöl/ Vinylsilan	38,4	PTP-L	87	< 70
PUR, Toluol/Ethac/ Leinöl/Aminosilan	38,4	PTP-L	85	< 60
EP, Toluol/Epoxy- silan	50	PTP-L	93	>70
EP, Acetonitril/ Epoxyasilan	50	PTP-L	95	>70

Für weitergehende Untersuchungen wurden nun aus dieser Versuchsreihe die Matrix-Systeme gewählt, welche den geringsten Einfluss auf die thermomechanischen Eigenschaften der gehärteten PTP-Harzproben auszuüben schienen. Die anschließenden Versuche zur Optimierung des Umsatzes zur Hüllmatrixbildung sowie der Kornverteilung des immobilisierten Flammschutzmittels, erfolgten beispielhaft am Einsatz der EP-Hüllmatrix durch Variation der Lösungsmittel, Verkapselungshilfe, Rührgeschwindigkeit und Zugabeintervall des Reaktionsharzes während der Verkapselungsversuche.

2.2.3.4 Arbeiten zur Optimierung des angewandten Mikroverkapselungs-Verfahrens

Hüllmatrix und Reaktionsharzumatz

Zunächst wurden die eingesetzten Lösungsmittel innerhalb einer ersten Versuchsreihe variiert. Neben Acetonitril kam Ethylacetat (Ethac), Wasser di., sowie Leitungswasser zum Einsatz. Die Wahl von Wasser als flüssige Phase im Reaktionsgemisch konnte vor dem Hintergrund der bereits erwähnten geringen Löslichkeit des Apyrum-Typs getroffen werden.

Für den jeweiligen Versuch wurde zunächst eine konstante Rührgeschwindigkeit von 300 U/min gewählt wobei die Matrix-Zugabe in 5 gleichgroßen Intervallen erfolgte. Die Versuchsergebnisse enthält Tabelle 4.

Tabelle 4 Ergebnisse der Versuche zur Variation des Lösungsmittels bei der Mikroverkapselung fester Flammschutzmittel vom Typ Apyrum 1002.12 mit EP-Matrix

Lösungsmittel/ flüss. Phase	Verkapselungs- hilfe	Methode/ Reaktionsverlauf	Ergebnis
Acetonitril/ anion. Tensid	Aminosilan	Grenzflächen- polymerisation	10 % der Polymerzugabe ist Wandmaterial
	Epoxyasilan		76 % der Polymerzugabe ist Wandmaterial
Ethylacetat/ anion. Tensid	Epoxyasilan	Grenzflächen- polymerisation	28 % der Polymerzugabe ist Wandmaterial
Toluol/ anion. Tensid	Epoxyasilan	Grenzflächen- Polymerisation	50 % der Polymerzugabe ist Wandmaterial
Wasser di./ anion. Tensid		Grenzflächen- polymerisation	73 % der Polymerzugabe ist Wandmaterial
Leitungswasser/ anion. Tensid		Grenzflächen- polymerisation	72 % der Polymerzugabe ist Wandmaterial

Mit zunehmender Polarität des gewählten Lösungsmittels steigt die Tendenz zur Hüllwandbildung deutlich. Während in Acetonitril noch mit einer Verkapselungshilfe gearbeitet werden muss, kann auf diese im wässrigen Reaktionsgemisch verzichtet werden. Hier setzte sich 73 %

der eingesetzten Reaktionsharz-Menge ohne Änderung der übrigen Versuchsparameter zum Wandpolymer um. Der Einsatz von Verkapselungshilfen auf Silanbasis scheint in wässriger Umgebung ohnehin nur dann sinnvoll, wenn diese vor dem Kontakt mit Wasser auf das Flamm- schutzmittel einwirken.

Die mikroskopische Untersuchung des Reaktionsprodukts lässt, wie bereits bei den vorhergehenden Versuchsreihen beobachtet, die Bildung polynuklearer Mikrokapseln vermuten (vergl. Abbildung 10). Eine Siebanalyse der Korngrößenverteilungen des Apyrum 1002.12 mit und ohne EP-Verkapselung ergab eine deutliche Verschiebung der Sieblinie des verkapselten Produkts zu höheren Korngrößen hin und bestätigte die aus der mikroskopischen Untersuchung vermutete polynukleare Zusammensetzung des verkapselten Gefüges.

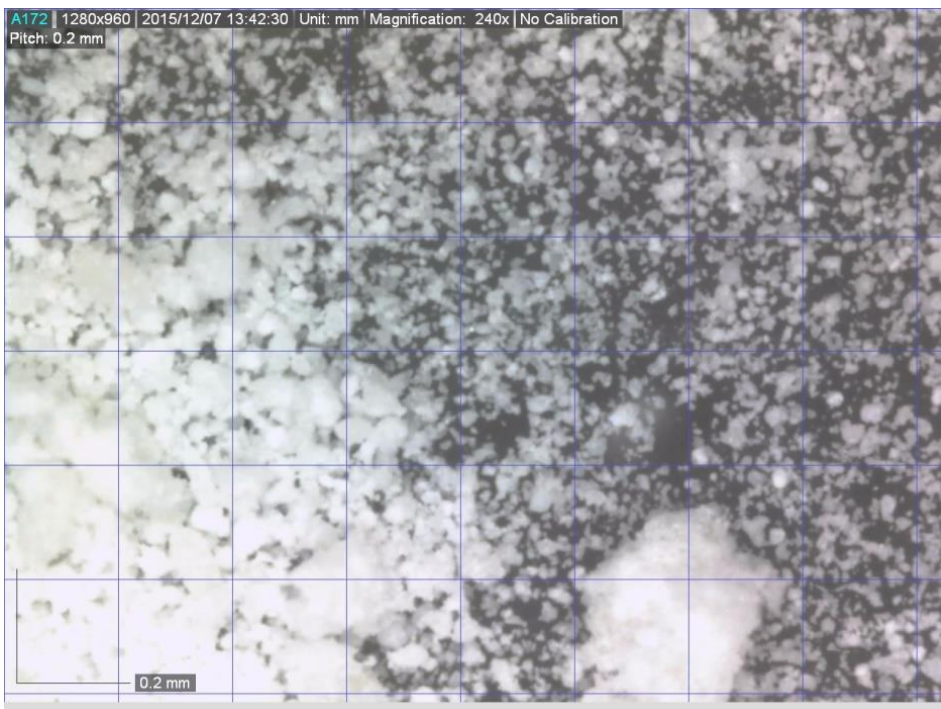


Abbildung 10 Mikroskopische Aufnahme des Flammenschutzmittels Apyrum 1002.12 nach dem Verkapseln mit EP-Harz in Wasser di. (Vergrößerung 200-fach)

2.2.3.5 Kornverteilung

Zur Steigerung des mononuklearen Anteils wurde nun zunächst versucht, das Agglomerieren der umhüllten Flammenschutzmittel-Partikel im Lösungsmittel während der Verkapselungsversuche mit mechanischer Hilfe zu unterbinden. Hierfür wurden die Rührgeschwindigkeit sowie die Anzahl der Zugabeintervalle unter Beibehaltung der übrigen Versuchsparameter variiert. Nach Erhöhung der Rührgeschwindigkeit von 300 U/min auf 700 U/min konnte schließlich ein Produkt erhalten werden, dessen Korngrößenverteilung von der des unbehandelten Flamm- schutzmittels vergleichsweise gering differiert. Bei zusätzlicher Steigerung der Zugabeintervalle für die eingesetzten Reaktionsharz-Komponenten von 5 auf 10 gleichmäßige Portionen während

des Versuchs konnte zudem ein Anstieg des Umsatzes zum Hüllpolymer von 73 % auf 93 % beobachtet werden.

Der Anteil des Hüllpolymers am verkapselten Produkt lag nun nach der Trocknung bei 13 m-%. Tabelle 5 enthält die Ergebnisse zur Optimierung der Kornverteilung.

Tabelle 5 Einfluss von Rührgeschwindigkeit und Anzahl der Harz-Zugabeintervalle auf den Umsatz zum Hüllpolymer und die Kornverteilung der Reaktionsprodukte nach dem Verkapseln mit EP-Harz in Wasser

Parameter	Anzahl/Einheit	Verkapselungstyp	Harz-Umsatz zu Hüllmatrix
Rührgeschwindigkeit	300 U/min	Überwiegend poly-nuklear	
	700 U/min	Überwiegend mononuklear	
Anzahl Harzzugabe-Intervall	5		73 %
	10		93 %

2.2.3.6 Trocknungstemperatur und Wechselwirkung zur PTP-Harzmatrix

Die bisher nach Versuche erhaltenen verkapselten Flammenschutzmittel-Produkte wurden vor ihrer weiteren Untersuchung bzw. ihrem Einsatz je nach verwendetem Lösungsmittel bei 90 °C bzw. 100 °C thermisch getrocknet. Mit vernetzten Polymeren aus Kombinationen verkapselter Flammenschutzmittelproben mit PTP-Harzen konnten bisher Glasübergangstemperaturen erzielt werden, die eine deutliche Verbesserung gegenüber Probekörpern mit unbehandeltem Flammenschutzmittel aufwiesen. Sie lagen dennoch mit 85 – 95 °C unterhalb der Glasübergangstemperatur des Reinharzes. Dies kann unter anderem durch die Anwesenheit geringer Lösungsmittelreste oder Feuchte auf der polymeren Hüllwand begründet sein, welche trotz erfolgter thermischer Trocknung im Siedepunktbereich adsorptiv bestehen bleibt.

Um solche Lösungsmittelsorptionen an den Hüllwänden so gut wie möglich auszuschließen, wurden diese nun bei Temperaturen oberhalb des Lösungsmittel-Siedepunkts getrocknet. Dabei ist die Wahl der Trocknungstemperatur auf einen bestimmten Bereich eingeschränkt. Die obere Grenze wird bestimmt durch die unter Wärmeinwirkung stattfindenden chemischen und physikalischen Veränderungen des Flammenschutzmittels, welche auch einen Teil seiner flammhemmenden Wirkung hervorrufen. Die DSC-Untersuchung des Flammenschutzmittels Apyrum 1002.12 ergibt einen geringen exothermen Anstieg des Wärmefflusses oberhalb 145 °C mit nachfolgender stärker ausgeprägter endothermer Änderung, welche ab 177 °C beginnt. Die EP-gekapselte Flammenschutzmittelprobe verhält sich mit zunehmender Temperatur qualitativ weitgehend ähnlich.

Abbildung 11 enthält die DSC-Aufnahmen für das Flammenschutzmittel Apyrum 1002.12 vor und nach der Mikroverkapselung mit EP-Harz in wässriger Lösung. Berücksichtigt man einen Sicher-

heitsabstand von ca. 10 K zur beginnenden exothermen Änderung beim Flammenschutzmittel, so darf die Trocknungstemperatur maximal 130 °C betragen.

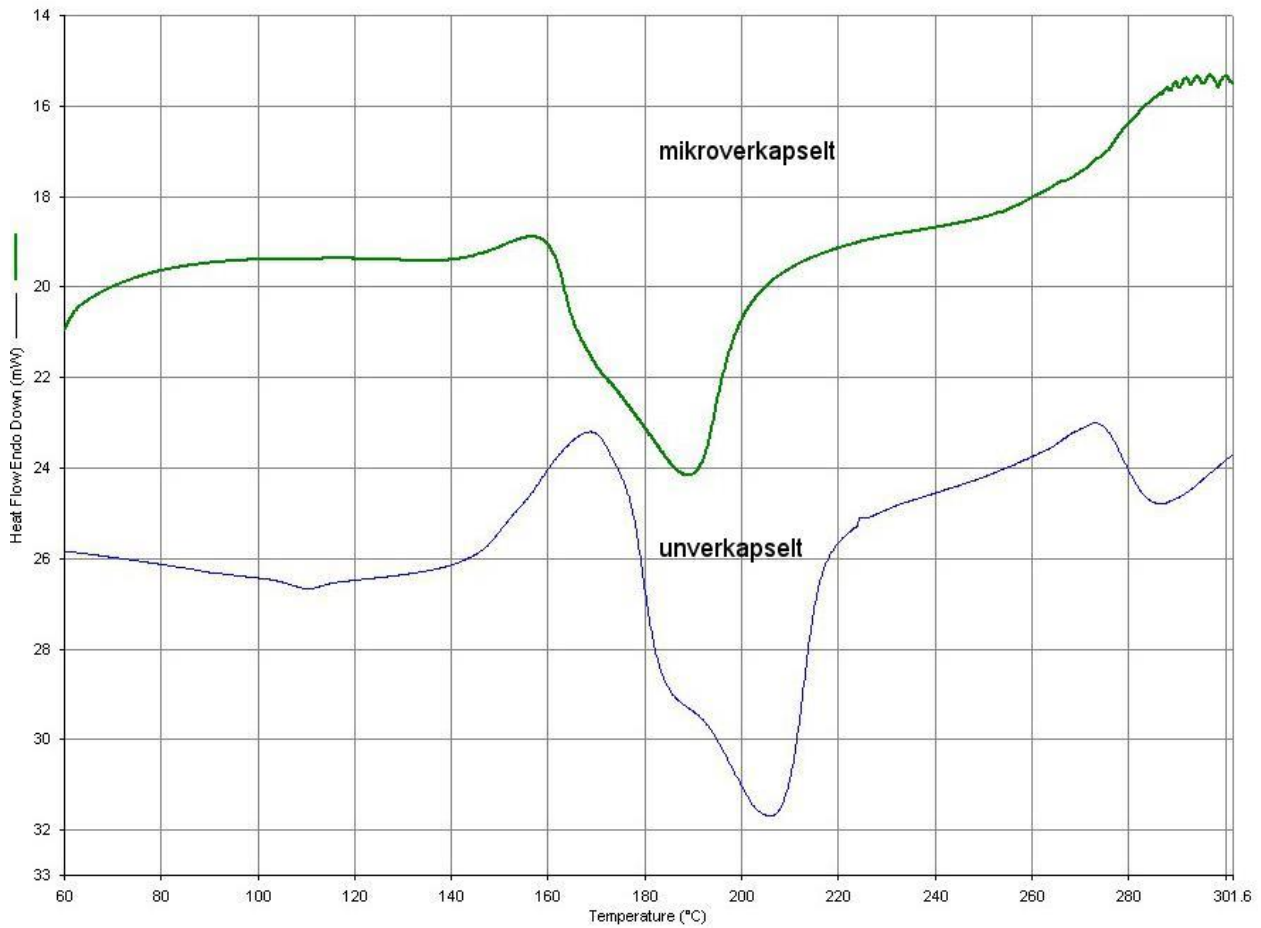


Abbildung 11 DSC-Aufnahmen für das Flammenschutzmittel Apyrum 1002.12 vor und nach der Mikroverkapselung mit EP-Harz in wässriger Lösung

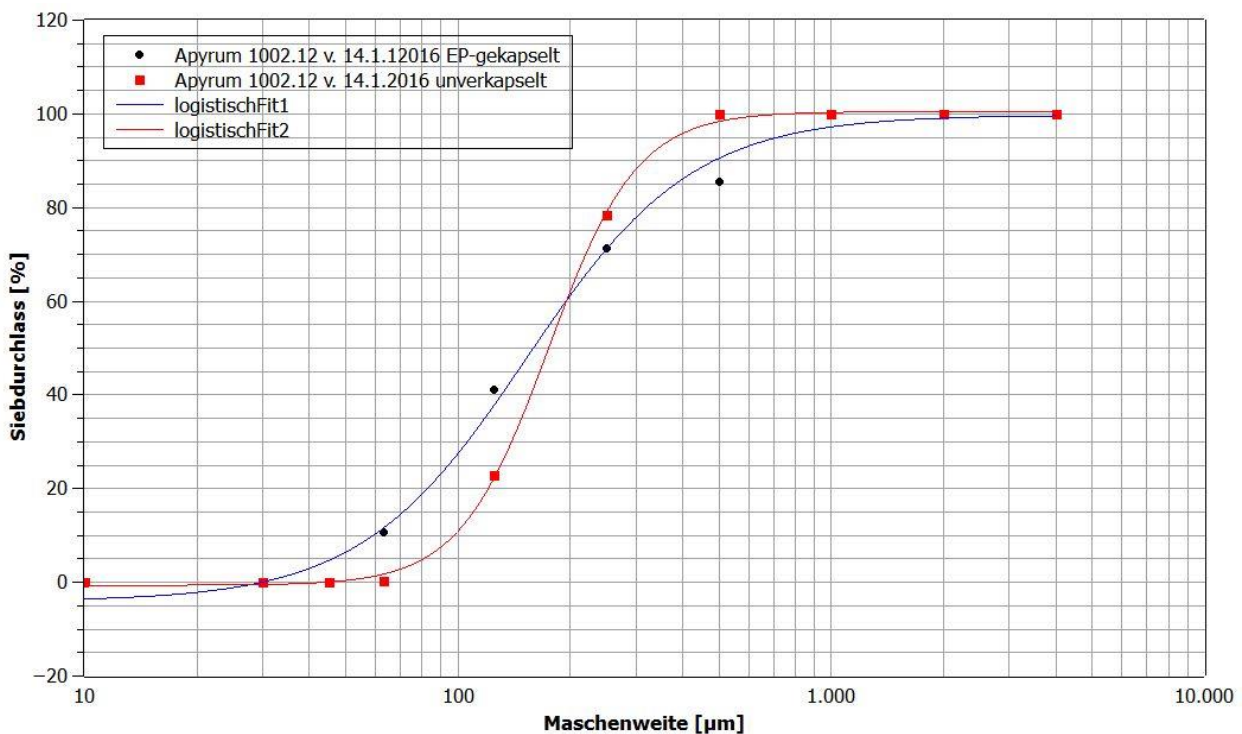


Abbildung 12 Korngrößenverteilung einer Apyrum 1002.12 Charge vor und nach der Verkapselung mit EP-Harz in Wasser

Die Untersuchung eines möglichen indirekten Zusammenhangs zwischen der Trocknungstemperatur der verkapselten Flamschutzmittel-Proben und der Glasübergangstemperatur vernetzter, mit diesen Substanzen ausgerüsteter PTP-Harz-Muster, erfolgte an Hand von Acryl- und EP-Harz verkapselten Apyrum 1002.12-Proben. Hierfür wurden diese zunächst bei unterschiedlich gewählten Temperaturen zwischen 100 °C und 130 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend zu einer PTP-Harz-Formulierung gegeben. Nach der Herstellung entsprechender Probekörper aus diesen Formulierungen wurde schließlich ihr thermomechanisches Verhalten untersucht. Dabei konnten sowohl beim Einsatz der Acryl- als auch der EP-Harz-verkapselten Flamschutzmittel-Proben je nach Trocknungstemperatur signifikante Änderungen der Glasübergänge der vernetzten PTP-Matrices beobachtet werden.

Für die polymeren PTP-Probekörper mit Acrylharz-gekapseltem Apyrum 1002.12 wurde unter Einsatz der bei 115 °C getrockneten Charge eine Glasübergangstemperatur von 85 °C erhalten. Trocknungsbedingungen von 1 h bei 120 °C führten hingegen bei Probekörpern vergleichbarer Zusammensetzung zu einer Glasübergangstemperatur von 95 °C. Deutlicher zeigte sich dieser Effekt am Beispiel der EP-verkapselten Apyrum-Proben, welche in wässriger Lösung hergestellt wurden. Hier lag die Glasübergangstemperatur der flamschutztausgerüsteten Probekörper je nach Wahl der Trocknungsbedingungen für das verkapselte Apyrum zwischen 68 °C und 102 °C. Die Ergebnisse zu dieser Versuchsreihe enthält Tabelle 6.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass unpolare Lösungsmitteladsorbate im Vergleich zu Wasser von den Hüllwänden mit einem erkennbar geringeren Energieaufwand entfernt werden können. Andererseits waren die verkapselten Produkte, welche in unpolaren Lösungsmitteln hergestellt wurden, relativ schwierig aus den Reaktionslösungen zu isolieren und zu reinigen.

Tabelle 6 Glasübergangstemperaturen flammgeschüttausgerüsteter vernetzter PTP-Harz-Proben mit verkapselten Apyrum 1002.12 Chargen, erhalten bei diversen Herstellungs- und Trocknungsbedingungen

Verkapselung	Trocknung [h/°C]	Anteil in PTP-Harz [m-%]	Tg [°C]
Acrylharz/Toluol/ Ethylacetat/Vinylsilan	1/100	40	87
Acrylharz/Toluol Vinylsilan	1/115	50	85
Acrylharz/Toluol Vinylsilan	1/120	50	95
EP-Harz/Wasser	1/100	50	68
EP-Harz/Wasser	1/120	50	85
EP-Harz/Wasser	1/130	50	102

2.2.4 Teilprojekt 4 – Herstellung Verbundwerkstoff-Halbzeuge mit Flammenschutz

Ziel des Arbeitspakets 4 war die Herstellung biogener duroplastischer Verbundwerkstoff-Halbzeuge mit Naturfaserverstärkung und biogenem Flammenschutzmittel. Die Halbzeuge sollten vorrangig als BMC und SMC verarbeitet werden. Die Arbeiten erfolgten im Labor- und Technikumsmaßstab. Danach sollten Tests der wichtigsten mechanischen Eigenschaften und der Brandschutzeigenschaften durchgeführt werden.

Innerhalb des Projektes Biogener Flammenschutz wurden zahlreiche Geräte, sowohl zur Herstellung von Formteilen und Prüfkörpern, als auch zu deren Analyse eingesetzt. Eine Auflistung aller im Forschungsprojekt verwendeten Geräte kann Tabelle 7 entnommen werden.

Tabelle 7 - Eingesetzte Geräte

Bezeichnung	Hersteller	Typ
100 t Presse	Lauffer und Butscher	Universal-Tiefziehmaschine, VSZU 100
10 t Presse	Dunkes	HZ 10
Laborpresse	Netzsch (P/O/Weber)	PW 2 PH
Laborknetter	Linden	Universal doppelschauflige Labor-, Misch- und Knetmaschine, LK II 5 2428
Foulard	Werner Mathis AG	Laborfoulard horizontal und vertikal, Typ HVF
Fleischwolf	Bosch	CNFW 78
Kunststoff-Granulator	k.A.	k.A.
DSC	Netzsch	DSC 200 F3 Maia
DMA	Netzsch	DMA 242 E Artemis
TGA	Perkin Elmer	TGA 7, Thermogravimetric Analyzer
Rheometer	Haake	RT 20, Rotovisco
Universalprüfmaschine	Zwick	Z020
Schlagpendel	Galdabini	Impact 25
Klimakammer	Feutron	KPK 400
Trockenschrank	Binder	WTB Binder, Typ E 115
Feuchtwaaage	Mettler Toledo	HX/HS
Emissionsmessgerät	Ansyco	2020Combo PRO
Exsikkator	Sicco	Borosilikat 3.3

Innerhalb des Projektes wurden Verbundwerkstoffe mittels verschiedener Herstellungsverfahren produziert. So konnten diverse Typen von Verbundwerkstoffen mit FSM-Ausrüstung generiert und auf ihre Brandschutzeigenschaften hin getestet werden. Die Herstellungsverfahren sowie die daraus hervorgegangenen Arten von Verbundwerkstoffen werden nachstehend beschrieben.

Zur Vorbereitung der Naturfaserhalbzeuge wurden diese entsprechend den Ausführungen zu Teilprojekt 2 vorbereitet. Im Anschluss an die Imprägnierung der Fasern mit dem Flamm-
schutzmittel erfolgte die Beaufschlagung der Vliese mit dem biogenen Harzsystem.

Für einen höchstmöglichen Verbund zwischen Matrix und Fasern ist eine gute Imprägnierung der Fasern mit dem Harzsystem essentiell. Bei SMC und BMC-Schnipseln kann dies über Misch-
vorgänge, beispielsweise in Knetern oder SMC-Anlagen erfolgen.

Für die Beaufschlagung der flächenförmigen NF-Halbzeuge wurde das Prinzip der SMC-
Herstellung angewendet. Hierdurch sollte sichergestellt werden, dass das Harzsystem auch in
die tiefen Schichten der mitunter dicken Vliese gelangt. Innerhalb des Forschungsprojektes Bio-
gener Flammenschutz wurden per se keine SMCs hergestellt. Das nachstehend beschriebene Ver-
fahren konnte bei der Fa. BYK Additives & Instruments in Wesel durchgeführt werden, jedoch

wurden im Vorfeld der industriellen Tränkung Vorversuche in Form einer studentischen Abschlussarbeit in der Transferstelle Bingen durchgeführt, siehe hierzu auch die Ausführungen in zu Teilprojekt 2 (Tränkung der Hanf-Kenaf-Vliese).

Für die Tränkung im Labormaßstab wurden SMC-Trägerfolien sowie Hanf-Kenaf-Vliese auf bestimmte Größen zugeschnitten. Auf den SMC-Trägerfolien wird in definierten und markierten Bereichen jeweils die Hälfte der festgelegten PTP-Menge aufgetragen. Bezogen auf das finale Gewicht des Verbundwerkstoffes werden die Fasern mit 30 % Matrix beaufschlagt. Für eine Verbundprüfplatte wird dabei nur eine kleine Menge an PTP benötigt. Die homogene Verteilung auf der Folie, welche im industriellen Maßstab durch ein Rakelsystem automatisiert ist (siehe hierzu auch die Ausführungen zur Tränkung bei der Fa. BYK Additives & Instruments), wurde im Labor für nachwachsende Rohstoffe händisch mit einem Spatel durchgeführt. Die Oberfläche der Folie bietet ausreichende adhäsive Eigenschaften, so dass die verteilte Matrix-Schicht eine homogene Beschichtung bildet und sich keine Agglomerate ausbilden können. Diese würden zu einem punktuellen Matrixauftrag auf dem Vlies führen.

Zwischen den beiden mit Harz benetzten SMC-Folien wurden die mit FSM beaufschlagten Vliese platziert. Im folgenden Schritt der Halbzeugherstellung wurde die Imprägnierung mit dem Harzsystem mittels Foulard bei 2,5 bar Systemdruck und einer Walzenumdrehung von 0,1 m/min durchgeführt. Diese Einstellungen erlaubten ein Maximum an Eindringtiefe des Harzsystems in die Fasern bei gleichzeitig minimalem Verlust durch zu starke Druckausübung und damit einhergehendem Herausdrücken der Matrix aus dem Vlies.

Nach der Beaufschlagung des mit FSM getränkten NF-Halbzeugs wurden diese präpolymerisiert, sprich vorvernetzt. Dieser Schritt wird unternommen, weil ohne Vorvernetzung das Harz die Fasern nicht bis zum Rand der Form „mitnimmt“ und somit das Werkzeug nicht ausgefüllt wird. Im Nachgang an die Beaufschlagung der vorbereiteten NF-Halbzeuge (flächige Halbzeug) erfolgte deren Verarbeitung zu Verbundwerkstoffen im Pressverfahren. Hierbei wurden die Halbzeuge in der 10t-Dunkes Laborpresse und einer Temperatur von 160 °C ausgehärtet.

Der Pressvorgang erfolgt innerhalb von 8 min und führt aufgrund der hohen Temperatur und Druck zu einer sehr guten Konsolidierung des Faser-Matrix-Verbundes. Die Charakteristika des Pressverfahrens können Tabelle 8 entnommen werden.

Tabelle 8 Charakteristika Pressverfahren der NF-flächigen Halbzeugen

Präpolymerisationszeit	3	H
Präpolymerisationstemperatur	80	°C
Druck	220- 240	bar
Aushärtetemperatur	160	°C
Aushärtezeit	8	min

Zusätzlich wurden mittels der 10t-Laborpresse Prüfkörper hergestellt, die bei den späteren Versuchen nach UL 94 auf ihre Brandschutzeigenschaften hin getestet wurden.

Die Prüfstäbe wurden zur Vorbereitung für die Analysemethoden gemäß den normativen Vorgaben der DIN EN 60695-11-10 in Prüfstreifen vorgegebener Länge und Breite zersägt. Aus einer Prüfplatte ergeben sich 5-6 Prüfkörper. Der Prüfkörper hat die Maße 125 mm (± 5 mm) x 13 mm ($\pm 0,5$ mm) und darf eine Maximaldicke von 13 mm nicht überschreiten (Schulte, 2016).

Parallel zur Tränkung der flächenförmigen NF-Halbzeuge wurde eine Beaufschlagung der losen Naturfasern mittels BMC-Kneten für die spätere Verarbeitung zu BMCs vorgenommen.

Bei einem BMC handelt es sich um ein vorgefertigtes Faser-Matrix-Gemisch mit einer sauerkraut-artigen Konsistenz mit Faserlängen zwischen drei und 24 mm. Die losen und ungeordneten Fasern sind von der noch viskosen Matrix umgeben. Die Herstellung einer BMC-Masse erfolgt in Knetern zur homogenen Imprägnierung der Fasern mit der Matrix. Ein solcher Kneten wurde für das Projekt Biogener Flammenschutz angeschafft und erfolgreich eingesetzt. Als Faser wurde Miscanthus-Halme, geschnittene Hanf Bastrinden Streifen (HBS), Weichholzfaser (Nadelholz), Holzmehl (Jelu, Haho), Sägemehl (Schreinerei) und Korkgranulat als Verstärkungsfaser eingesetzt sowie Versuchsreihen mit diversen Typen des biogenen Flammenschutzmittels (fest/flüssig, passiviert, nicht passiviert) durchgeführt. Der BMC-Kneten des Herstellers Linden ermöglichte sowohl das Mischen, als auch das Kneten der Formmassen. Nach der Beaufschlagung der Verstärkungsfaser mit dem biogenen FSM wurde das getränkte Faserhalbzeug im Laborkneten mit dem biogenen Harzsystem PTP beaufschlagt. Um eine möglichst vollständige Durchmischung der BMC-Masse zu gewährleisten, wurden die Knetarme in zwei Richtungen und unter Beobachtung der Knetkammer pro Drehrichtung drei Umdrehungseinstellungen von 10 bis 30 U/min für jeweils 10 Minuten gefahren. Hierdurch wurde eine homogene Verteilung des biogenen Harzsystems PTP und den mit FSM beaufschlagten losen Naturfasern gewährleistet. Die Fasern werden durch die gegenläufige Knetbewegung schichtweise in- und untereinander gehoben und im unteren Knetbereich zwischen Knetflügel und Kammerbodenzusammengedrückt. Somit ist eine möglichst homogene und reproduzierbare Benetzung der Fasern mit dem Harzsystem gewährleistet. Das Gemisch wurde zwischen 10 und 30 min bei 10 bis 30 Umdrehungen pro Minute durchmengt, bis optisch keine weitere Durchmischung erfolgt. Der hohe Faseranteil von 50 – 70 Gew% macht die Masse sehr trocken und typisch sauerkrautartig. Nach dem

durchgeführten Kneten wurde das BMC Halbzeug im Hinblick auf Gewicht kontrolliert, um das Faser/Matrix Verhältnis festzustellen.



Abbildung 13 Faserhalbzeug HBS/Apyrum

Die Verarbeitung der zuvor imprägnierten Formmasse wurde mittels eines Warmpressenverfahrens (Fließpressen) direkt nach der Beendigung der Knetzeit begonnen. Die BMC-Masse, die eine gewisse Fließfähigkeit aufweisen muss, wurde in die Form eingebracht und verpresst. Das Pressverfahren wurde mit einer hydraulischen 10 Tonnen Presse der Fa. Dunkes mit einem Presswerkzeug (Prüfkörperwerkzeug), das aus Stempel und Matrize besteht, durchgeführt. Das Presswerkzeug muss zwischen 160 – 170°C temperiert werden, sodass beim Warmpressvorgang die notwendige Temperatur, also das erforderliche Energieniveau, für die anschließende Polymerisation erreicht werden kann. Der Pressdruck lag in im Durchschnitt zwischen 200 – 240 bar. Durch das Pressen und die Erwärmung wird zunächst die Viskosität der Formmasse herabgesetzt wodurch eine endgültige Ausfüllung der Pressform erreicht werden kann. Durch die weitere Wärmezufuhr in der Warmpresse wird die vollständige Aushärtung der Formmasse erreicht und der Faserverbund-Kunststoff in seine endgültige Form gebracht. Die Dosierung der Formmasse erfolgte dabei manuell.



Abbildung 14 Verarbeitung des Halbzeugs HBS/Apyrum/PTP

Die BMC-Masse lässt sich im Versuchsmaßstab unter Laborbedingungen sehr gut verarbeiten. Hierdurch ist die PTP-Harz-Matrix sehr gut im Fasergemenge gebunden und es findet kaum Verlust der Matrix statt. Die Verhältnisse bleiben also ungestört. Das Resultat dieses Vorversuchs ist ein formstabiler Verbundwerkstoff. Nach mehrtägiger Lagerung ist bei dem FSM beaufschlagten Verbundwerkstoff kein Austritt einer Flüssigkeit an der Oberfläche des Verbundwerkstoffes zu erkennen, was gleichzeitig bedeuten kann, dass die beaufschlagte Naturfaser mit dem PTP Harzsystem eine homogene, gut vermischte BMC-Masse gegeben hat.



Abbildung 15 Prüfkörper (Verbundwerkstoff) aus HBS/Apyrum/PTP

Die Charakteristika der Vorbereitung und des Pressverfahrens der BMC-Halbzeuge kann Tabelle 9 entnommen werden.

Tabelle 9 Charakteristika Vorbereitung und Pressverfahren der BMC Halbzeugen (Nasspressen)

Faser – Vortrocknen	100°C	2-3 h
Faser - FSM Beaufschlagen	21-23°C	20 – 30 min
Beaufschlagte Faser Austrocknen	100 - 120°C	2 – 4 h
Feuchtebestimmung	105°C	1-10 min
BMC Halbzeug Herstellung (BMC Knetter)	21-23°C	20 – 30 min
Präpolymerisationszeit	Keine	Nasspressverfahren
Druck	220-240	bar
Aushärtetemperatur	160	°C
Aushärtezeit	5	min

Nach der durchgeführten Verarbeitung der BMC-Masse war zu ermitteln, wie gut und repräsentativ die mechanischen und thermischen Eigenschaften sind. Es wurden ungefähr 50 verschiedene Verbundwerkstoffe hergestellt und untersucht. Hierzu wurde eine Vergleichstabelle der Versuchsreihen erzeugt, in der die wichtigsten mechanischen und thermischen Werte erhalten sind. Aus der Versuchsreihe konnten drei zufriedenstellende flammgeschützte Naturfaserverbundwerkstoffe ausgewählt werden könnten.

Zusätzlich zu den Versuchen wurden auch BMC auf Basis epoxidierter Triglyceride, Härter (cycloaliphatische Basis), Eindickungspaste und Trennmittel, angefertigt und auf die Anwendung im Pressverfahren hin getestet. Um dem BMC Harzsystem für den Pressvorgang mehr Stabilität zu verleihen, wurde in die Rezeptur Doublemer hinzugefügt, um einerseits eine bessere Eindickung zu erreichen, was den Fließzustand während des Pressvorgangs beeinflusst und andererseits dadurch das Aufreißen der eigentlichen Werkzeugform beim Auseinanderfahren der Presse zu beeinflussen. Durch den Einsatz des Doublemer wurde der Eindickvorgang deutlich beschleunigt und eine zusätzliche Vernetzungsdichte in das Netzwerk gebracht. Die Verwendung von Doublemer zeigte, dass der Zusatz von Doublemer die Eindickgeschwindigkeit deutlich steigert.

Die BMC-Masse mit der Eindickungspaste wurde auf gleichem Wege hergestellt wie die BMC-Masse für das Nasspress-Verfahren. In der Versuchsreihe zur Herstellung einer BMC Masse mit Eindickungspaste ging es in erster Linie darum, sich mit dem Zusammenmischen solcher Formmassen vertraut zu machen. Zudem konnte mit dieser Formmasse mit einem Ansatz in dem Knetter bereits problemlos eine große Menge hergestellt werden. Diese Formmasse wurde direkt nach ihrer Herstellung portioniert, um handgerechte Stücke zur Weiterverarbeitung in der Kunststoffmühle zur Verfügung zu haben. Die portionierten Teile wurden in einem Exsikkatorschrank bei Raumtemperatur für mehrere Tage (10-20) zur weiteren Verarbeitung in einer Kunststoffmühle eingedickt.



Abbildung 16 Kunststoffmühle

Im Projektverlauf sollte eine industrielle Verarbeitung der entwickelten Halbzeuge auf den Anlagen des Projektpartners Pracht erfolgen. Hier musste jedoch festgestellt werden, dass die Fa. Pracht das Pressverfahren auf Spritzgussverfahren umgestellt hat, wodurch die entwickelten Halbzeuge auf deren Anlagen nicht verarbeitet werden konnten. Hieraus entwickelten sich zwei alternative Wege, um dennoch unter industriellen Bedingungen verarbeiten zu können:

1. Entwicklung einer rieselfähigen duroplastischen Formmasse
2. Herstellung eines eigenen Presswerkzeuges für die Herstellung einer Leuchten Endkappe der Fa. Pracht (Reihe APOLLO)

Die Herstellung der rieselfähigen duroplastischen Formmasse wird nachfolgend beschrieben, die Erläuterungen zum Alternativweg „Presswerkzeug Endkappe können Kapitel 2.2.5.3 entnommen werden.

Für die Entwicklung der rieselfähigen Formmasse wurde die eingedickte BMC-Masse eingesetzt. Die rieselfähige duroplastische Formmasse wurde unter Verwendung der Kunststoffmühlen in Granulatform hergestellt, mit der allerdings die Herstellung größerer Granulatsmengen für einen Versuch bei der Fa. Pracht problematischer und aufwendig war.

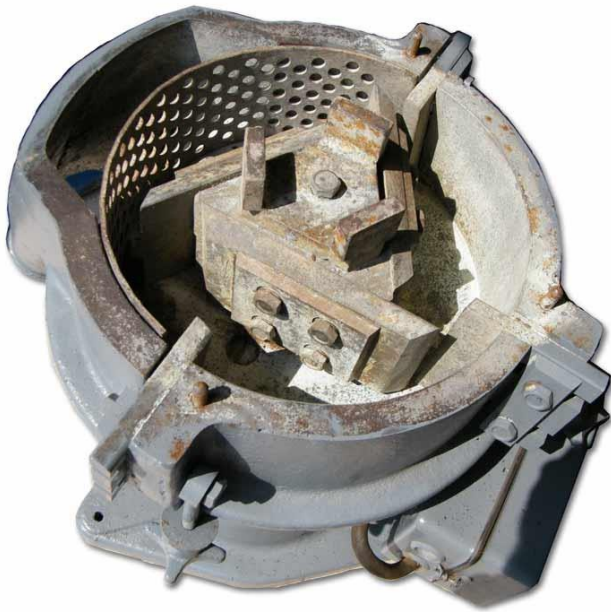


Abbildung 17 Kunststoffmühle

Eine alternative Idee das PTP Granulat zu entwickeln, war, ein kontinuierlicher Strang mit Hilfe eines „Fleischwolfs“ herzustellen. Zu diesem Zweck wurde innerhalb des Projektes Biogener Flammenschutz ein Fleischwolf gekauft. Das „Fleischwolf-Verfahren“ sollte hierbei die Extrusionstechnik simulieren und damit ermöglichen, bei Raumtemperatur ein duroplastisches Extrudat zu produzieren. Es wurden mehrere Versuche gefahren, sowohl mit zufriedenstellenden als auch schlechten Ergebnissen. Das Problem bei der Kaltverarbeitung (Raumumgebung) war, die Masse durch den „Wurstaufsatz“ rauszupressen.



Abbildung 18 Fleischwolf mit Wurstaufsatz

Auch bei der Arbeit mit anderen Aufsätzen (z.B. Kreuzmesser oder Lochscheibe) wurde die BMC-Harz/Faser-Masse so zerkleinert, dass sie schlechte mechanische Eigenschaften aufgewiesen hat.



Abbildung 19 Fleischwolf mit Lochscheiben-Aufsatz

Das „Fleischwolf-Verfahren“ wurde auf Grund der Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften nicht weiter entwickelt und damit auch keine weiteren Untersuchungen im Hinblick auf eine industrielle Verarbeitung durchgeführt.

2.2.5 Teilprojekt 5 – Verarbeitung unter industriellen Bedingungen

Ziel des Teilprojekts 5 war die Prüfung der im Teilprojekt 4 entstandenen, am vielversprechendsten Verbundwerkstoffe sowie der biogenen duroplastischen Verbundwerkstoffe, die unter industriellen Bedingungen in Zusammenarbeit mit der Pracht Group entstanden sind. Die Verbundwerkstoffe sollen in Hinblick auf die folgenden Parameter geprüft werden:

- Herstellung
- Verarbeitung
- Mechanische/thermische Eigenschaften
- Brandschutzprüfung
- Emissionsprüfung

2.2.5.1 Durchgeführte Analysen

Die Halbzeuge und Formteile, die im Labor nachwachsende Rohstoffe im Zuge des Projektes Biogener Flammenschutz angefertigt wurden, unterscheiden sich sowohl in ihrer Zusammensetzung als auch in ihrer Herstellungsmethode. Diese Unterschiede wurden bereits in den vorangestellten Kapiteln erläutert. Dieses Kapitel enthält die Analysemethoden, denen die hergestellten Prüfkörper unterzogen wurden.

Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)

Mit Hilfe der Dynamisch –Mechanischen Analyse (DMA) der Firma Netzsch werden die viskoelastischen Eigenschaften meist polymerer Werkstoffe während eines kontrollierten Temperatur- und/oder Frequenzprogramms gemessen. Während der Messung wird eine sinusförmige Kraft (Spannung σ , engl. stress) auf die Probe aufgebracht, die eine sinusförmige Deformation (Dehnung ϵ , engl. strain) zur Folge hat. Polymere zeigen ein viskoelastisches Verhalten. Sie weisen sowohl elastische als auch viskose Eigenschaften auf. Aufgrund dieses viskoelastischen Verhaltens ist die Deformation gegenüber der Kraft zeitlich verschoben. Diese Abweichung bezeichnet man als Phasenverschiebung δ . Mittels Fourier-Transformation wird das Antwortsignal in einen „In-Phase“- und einen „Außer-Phase“-Anteil aufgeteilt.

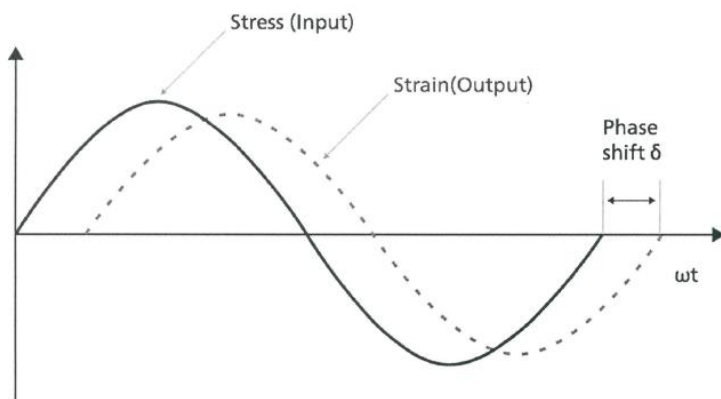


Abbildung 20 DMA

Die Messungen, die mit Hilfe der DMA möglich sind, können Tabelle 10 entnommen werden.

Tabelle 10 Messmöglichkeiten DMA

Tan δ	Verlustnachgiebigkeit D''
Speichermodul E'	Komplexe Nachgiebigkeit $ D^* $
Verlustmodul E''	Statische Kraft auf Probe
Komplexer Modul $ E^* $	Dynamische Kraft auf Probe
Komplexe Viskosität $ n^* $	Statische Auslenkung dL
Dynamische Viskosität n'	Dynamische Auslenkung
Speichernachgiebigkeit D'	

Der mittig angesetzte Stempel der DMA wird mit einer voreingestellten statischen Kraft auf der Probe platziert. Diese Kraft bleibt während der gesamten Messung konstant, so hat der Fühlstempel einen gleichbleibenden Kontakt zur Probe. Mit einer dynamischen Kraft fährt der Messstempel während der Messung in einer vorgegebenen Amplitude (also einer Strecke) und einer Schwingung von 1 Hz auf die Probe. Er drückt also immer wieder in 1 Sekunden-Abständen auf die Probe. Dabei erhält der Stempel eine „Antwort“ von der Probe die als Speichermodul (E') bezeichnet wird. Dieser Wert gibt die Steifigkeit des Materials an. Je höher die Steifigkeit des Materials, umso höher ist die Energie die es in Form elastischer Verformung aufnimmt und als Antwort wieder an den Stempel zurückgibt. Die Probe „federt“ also unter der Be- und Entlas-

tung der dynamischen Kraft des Stempels. Die Probekörper verhalten sich nach dem „linear-elastischen-Verhalten“ des Hookeschen Gesetzes. Demnach verhält sich die elastische Verformung proportional zur einwirkenden Kraft.

Eine zweite wichtige Größe bei der DMA-Messung ist der Verlustmodul (E''). Diese Größe gibt an wie stark das Material unter der thermo-mechanischen Belastung verformt werden kann. Die aufgenommene mechanische Energie wird in thermische Energie umgewandelt, so erfährt das Material durch ein teilthermoplastisches Verhalten eine Verformung.

Eine dritte ermittelte Größe der DMA Messung ist der Verlustfaktor (Tangens Delta). Dieser Wert gibt das Verhältnis an, welches sich zwischen dem elastischen und dem mechanischen Materialverhalten einstellt. Diese drei Größen E' , E'' sowie $\tan \delta$ ermöglichen die Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g des Materials. Der Glasübergang ist in Bezug auf die thermische Belastbarkeit der untersuchten Epoxidharze sehr wichtig. Im Bereich des Glasübergangs wechseln die Moleküle des dreidimensional vernetzten Harz-Systems von einem elastisch/sprödem Verhalten in ein viskoelastisches/teilthermoplastisches Verhalten.

Im Zuge der Untersuchungen werden vier den gesamten Bereich der Verdünnungsreihe umfassenden Prüfkörper der Verbundwerkstoffe dem DMA-Drei-Punkt-Biege-Versuch unterzogen (Maschinenbau-Wissen, 2016).

Zum direkten Vergleich ist das Speichermodul E' der untersuchten Verbundwerkstoffe in Abbildung 21 dargestellt.

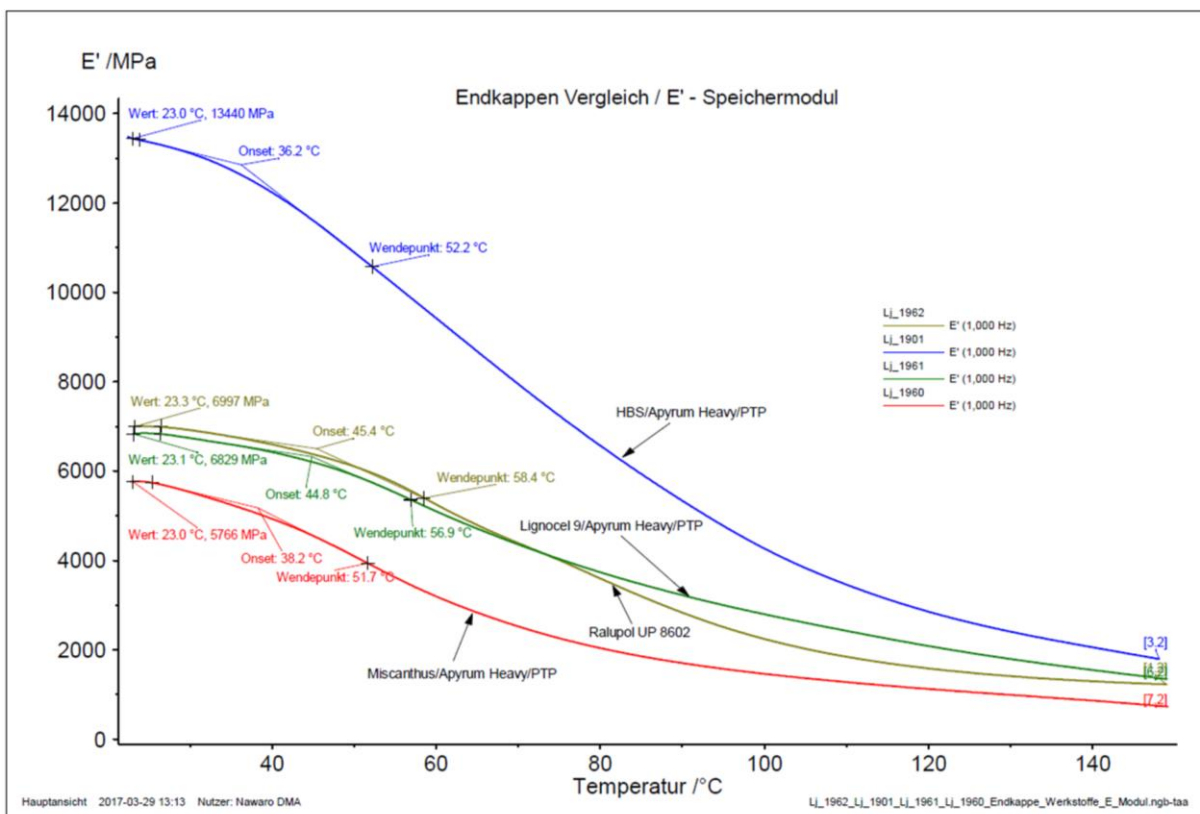


Abbildung 21 DMA 3-Punkt Biegeversuch E'-Speichermodul (1 Hz)

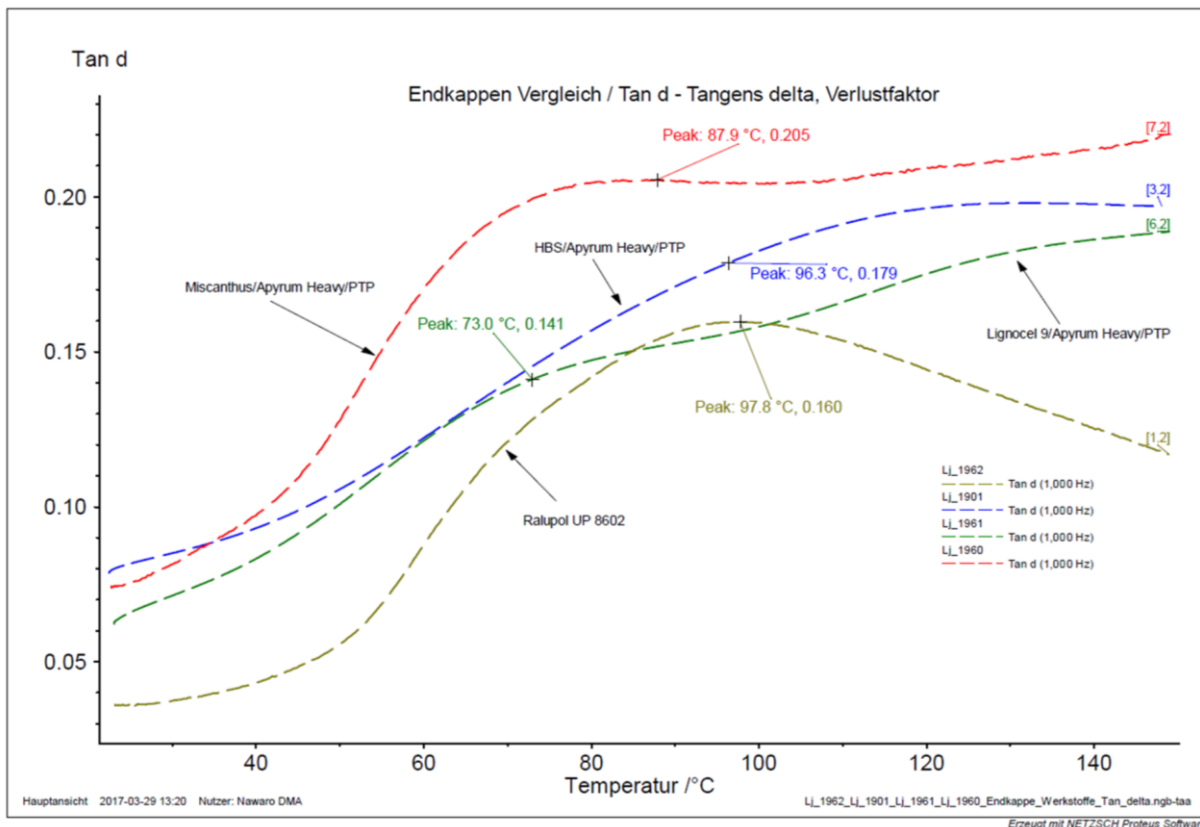


Abbildung 23 DMA 3-Punkt Biegeversuch Tangens Delta - Verlustfaktor

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die DSC (Differential Scanning Calorimetry) misst die Wärmeströme einer Probe und einer Referenz unter Wärmeeinwirkung. Sie misst die Enthalpieänderung und kann so verschiedene Phasen eines Stoffes, der endotherme und exotherme Reaktionen durchläuft, aufzeigen.

Der wesentliche Teil des Aufbaus einer DSC ist die Kammer, in welcher sich die Probe und die Referenz in Aluminiumtiegel befinden. Als Referenz muss sich zu jeder Messung eine neutrale Probe (meist leer) in der Kammer befinden. Diese erhitzt sich proportional zur zugeführten Wärmemenge. Die Probe selbst verhält sich während der Wärmezufuhr nicht konstant, sondern weist je nach Reaktionstyp (endotherm / exotherm) Peaks oder Tiefpunkte im Kurvenverlauf auf. Hierdurch können Zustandsänderungen wie Schmelz-, Zerfalls-, oder Glasübergangspunkt identifiziert werden (Schulte, 2016). Mit Hilfe der DSC sind die folgenden Messungen möglich:

- Glasübergangstemperatur
- Schmelz- und Umwandlungsenthalpien und -temperaturen
- Phasendiagramme
- Kristallisationsgrad und -temperatur
- Spezifische Wärmekapazität
- Zersetzungseffekte
- Reaktionskinetik

Für die Polymerisationsreaktion von Epoxidharzen und allgemein für Duroplaste sind exotherme Peaks von Bedeutung. Hier sind optimale Vernetzungs- und somit Aushärtungstemperaturen abzuleiten, die für die Verbundherstellung essentiell sind.

Die DSC-Messung des duroplastischen PTP-Harzsystems dient als Referenz (grüne Kurve auf der Grafik) zu den Harzsystemen, sowohl mit verkapseltem als auch unverkapseltem Flammenschutzmittel. Hierbei wurde ein Messprogramm bestimmt, welches auch bei den folgenden Harzsystemen zum Einsatz kam. Die Proben wurden mit einer linearen Heizrate von 10 K behandelt. Die Durchflussrate des Spülgases beträgt 20 ml/min. In Abbildung 24 sind die Graphen des Harzsystems mit 100 phr verkapseltem Apyrum 1002.12 und PTP-Harz mit 100 phr unverkapseltem Apyrum 1002.12 dargestellt.

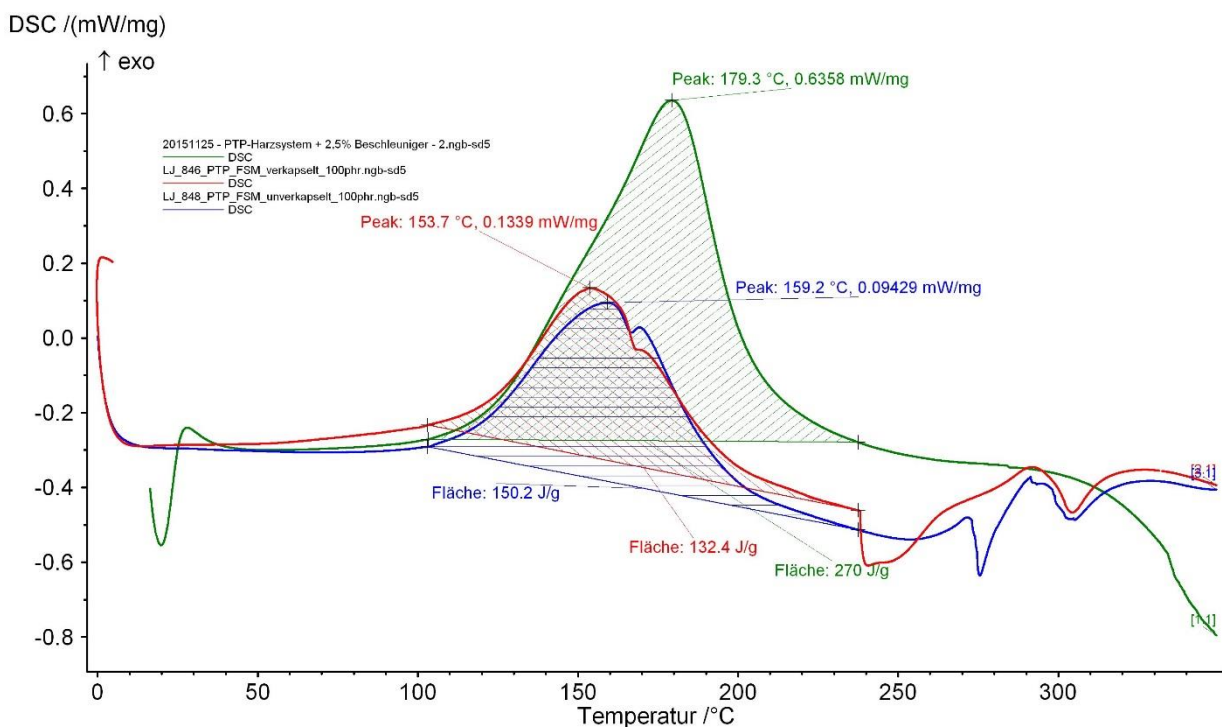


Abbildung 24 DSC-Wärmeströme von PTP-Harz, PTP-Harz mit 100 phr verkapseltem Apyrum 1002.12 und PTP-Harz mit 100 phr unverkapseltem Apyrum 1002.12 über einen Temperaturverlauf mit 10 K/min Steigerungsrate

Es zeigte sich, dass das pulverige Flammenschutzmittel eine Auswirkung auf das Härungsverhalten des Harzsystems hat.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Mit einer TGA (Thermogravimetrische Analyse) lassen sich zeit- und temperaturabhängig Masseänderungen eines Materials untersuchen. Diese Masseänderungen können bei Prozessen wie Verdampfung, Zersetzung (Masseabnahme), oder chemischen Reaktionen wie Oxidation (Massezunahme) beobachtet werden.

Die Probe befindet sich in einem Platin-Tiegel an einer Feinwaage und wird kontinuierlich bis auf Temperaturen um 800 °C aufgeheizt. Im Laufe der steigenden Temperatur kommt es mate-

rialbedingt zu Masseänderungen. Bei höheren Temperaturen können sich organische Materialien zersetzen und führen so ebenfalls zu Masseverlusten (Ehrenstein, 2003).

Während der Messung werden Stickstoff und Sauerstoff als Spülgase eingesetzt, um oxidative und pyrolytische Vorgänge simulieren zu können. Stickstoff wird zusätzlich als Schutzgas eingesetzt, um sicherzustellen, dass die Messsysteme oberhalb des Ofens von den Pyrolysegasen frei gehalten werden. Bei der Pyrolyse werden Bindungsbrüche zwischen großen Molekülen herbeigeführt. Mit Hilfe der TGA sind die folgenden Messungen möglich:

- Massendifferenz über Temperatur und Zeit
- Massendifferenz durch Oxidation
- Massendifferenz sonstigen chem. Reaktionen

Das Ergebnis der TGA gibt Aufschluss über die Zusammensetzung und, in Kombination mit Ergebnissen aus anderen Messverfahren, über die temperaturabhängigen Reaktionen im System.

Der Anteil des Flammenschutzmittels wirkt sich besonders auf die Temperatur des Härtingspeaks aus. Die thermogravimetrische Messung wurde wie die der DSC an den Proben mit verkapselten als auch unverkapseltem Flammenschutzmittel durchgeführt. In Abbildung 25 ist der Verlauf der prozentualen Gewichtsabnahme im Verhältnis zur Temperatur dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Messungen der Proben eine Abweichung im Bereich zwischen 300°C und 700°C aufweisen. Hier beträgt der Gewichtsunterschied maximal 10 %. Dies könnte auf den Inhaltsstoff der Hüllmatrix, die zur Herstellung der Mikrokapseln verwendet war, zurückzuführen sein. Es wurde eine Hüllmatrix aus der Gruppe der Reaktionsharze ausgewählt, welche zu duromeren Harzmassen mit hohen mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften vernetzen.

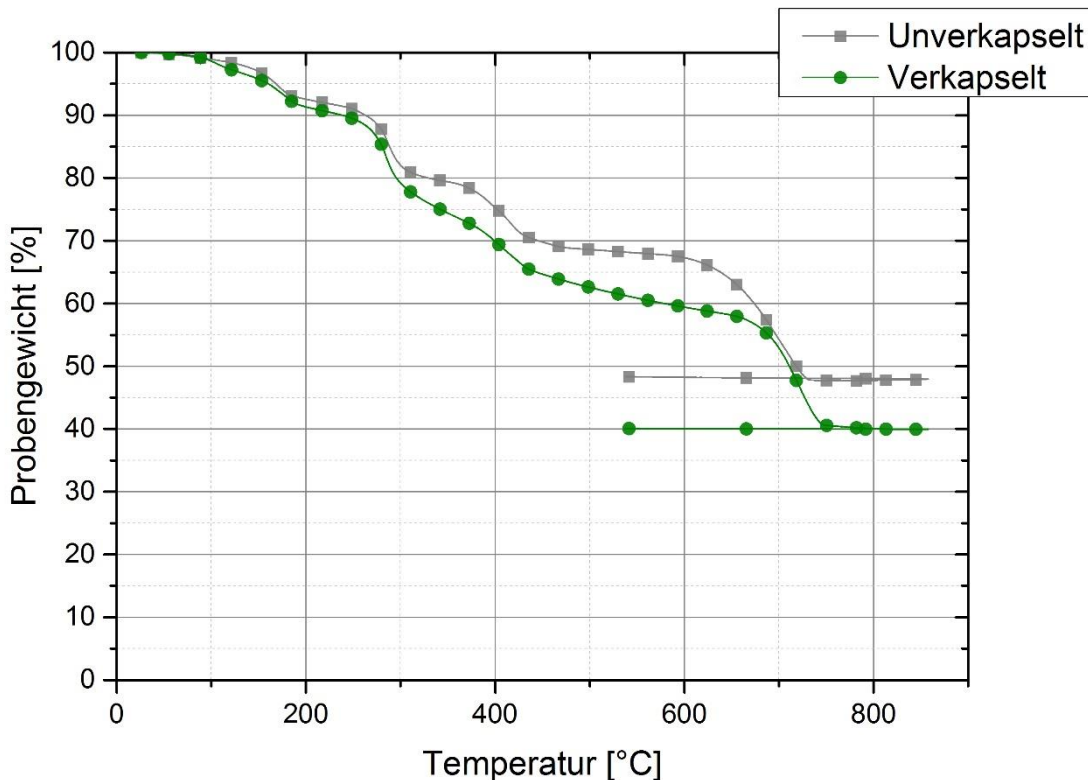


Abbildung 25 TGA-Messung: prozentueller Masseverlust des pulverigen verkapselten und unverkapselten FSM in Abhängigkeit zur Temperatur

Rheometrie

Mit einem Kegel-Platte Rheometer kann die Viskosität eines Fluids gemessen werden. Das zu analysierende Fluid wird zwischen einem flachen Kegel und einer Platte positioniert. Gemessen wird das für die Rotation erforderliche Drehmoment des Stempels. So kann über die steigende Viskosität die Vernetzung eines Harzsystems in einem angelegten Temperaturprofil über eine gewisse Zeit gemessen werden. Das für die Rotation erforderliche Drehmoment gibt Aufschluss über den Grad der Vernetzung (TU Dresden, 2016).

Für die Rheologische Untersuchung des PTP-Harzsystems mit verkapselten und unverkapselten Flammschutzmittel wurde eine Temperatur von 80 °C gewählt. Als Messprogramm wurde in der Steuersoftware des Messgerätes der Oszillationsmodus (CD) mit der Rotations-Frequenz von 1 Hz und der Winkelgeschwindigkeit von 6,2832 rad/s gewählt. Die Zeitspanne der Messung wurde auf den maximalen Wert eingestellt. Als Abbruchkriterium zum Beenden der Messung diente der Maximalwert von 5×10^6 mPas. In Abbildung 26 sind die Graphen der Proben wie bei der DSC – Messung aufgetragen. Deutlich ist der Unterschied des Harzsystems ohne Flammschutzmittel zu erkennen. Die Messung zeigt, dass das Harzsystem ohne Flammschutzmittel mehr Zeit zum Aushärten benötigt. Bis zur Messdauer von ca. 8.000 s (ca. 2 h 10 min) ist keine signifikante Viskositätsänderung festzustellen. Ab etwa 8.200 s (ca. 2 h 20 min) steigt der Graph des

Harzsystems mit FSM rapide an und erreicht das Abbruchkriterium nach 12.500 s (ca. 3 h 30 min).

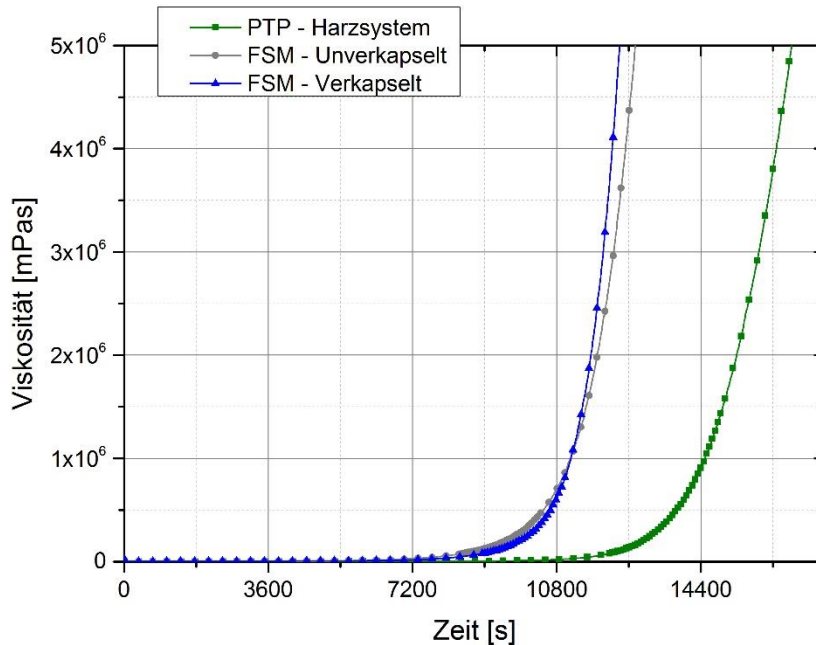


Abbildung 26 Rheometrische Messung des verkapselten und unverkapselten FSM-PTP Mischung und des reinen PTP-Harzes

Zug-, Biege- und Schlagfestigkeitsversuche

Um eine Aussage über die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Verbundwerkstoffe treffen zu können, müssen Untersuchungen bezüglich deren Zug-, Biege- und Schlagfestigkeitsversuche unternommen werden. Die im Zuge des Projektes eingesetzten Geräte können Tabelle 11 entnommen werden.

Tabelle 11 Mechanische Eigenschaften - Analysegeräte

Untersuchungsmethode	Verwendetes Gerät	Zugehörige Norm
Zugfestigkeit	Universalprüfmaschine	ISO 527 -5
Biegefestigkeit	DMA	ISO 14125
Schlagfestigkeit	Schlagpendel	ISO 179

Zur werkstofflichen Bewertung der Zugfestigkeit, Biegefestigkeit, Schlagzähigkeit oder Brennbarkeit der Faser-Harz-Kombinationen wurden drei meist zufriedenstellende Kombinationen ausgewählt. Zur Bewertung wurden unterschiedliche Kennzahlen herangezogen. Jede dieser Kennzahlen, bspw. E-Modul, Zug-Modul oder Schlagbiegefestigkeit, wird unter Berücksichtigung von Normen an geeigneten Prüfgeräten ermittelt. Im Rahmen des Projektes wurden Werkstoffanalysen an einem Schlagpendel, einer dynamischen Materialprüfmaschine (DMA), sowie einer herkömmlichen statischen Materialprüfmaschine durchgeführt. Die statischen Werkstoffprüfun-

gen unterteilen sich in Zug- und Biegeversuche. Beide Versuchsarten wurden an einer „Z020“ der Firma ‚Zwick und Roell‘ durchgeführt und drei Fasermatrix-Kombination plus Ralupol 8602 als Referenz mindestens fünffach geprüft. Im Unterschied zur dynamischen Prüfung wird der Temperaturverlauf nicht betrachtet, bzw. die Temperatur nicht variiert, sondern die Prüfung bei Raumtemperatur durchgeführt. Zusätzlich zum ermittelten E-Modul wird jedoch gleichzeitig die Festigkeit (σ_M) ermittelt. Die Festigkeit, die in MPa oder N/mm² angegeben wird, ist die Kraft pro Fläche, die der Prüfkörper maximal reversibel kompensieren kann und bei deren Erreichen es zum Materialversagen kommt. In Abbildung 27 sind die Ergebnisse der Messreihe grafisch dargestellt.

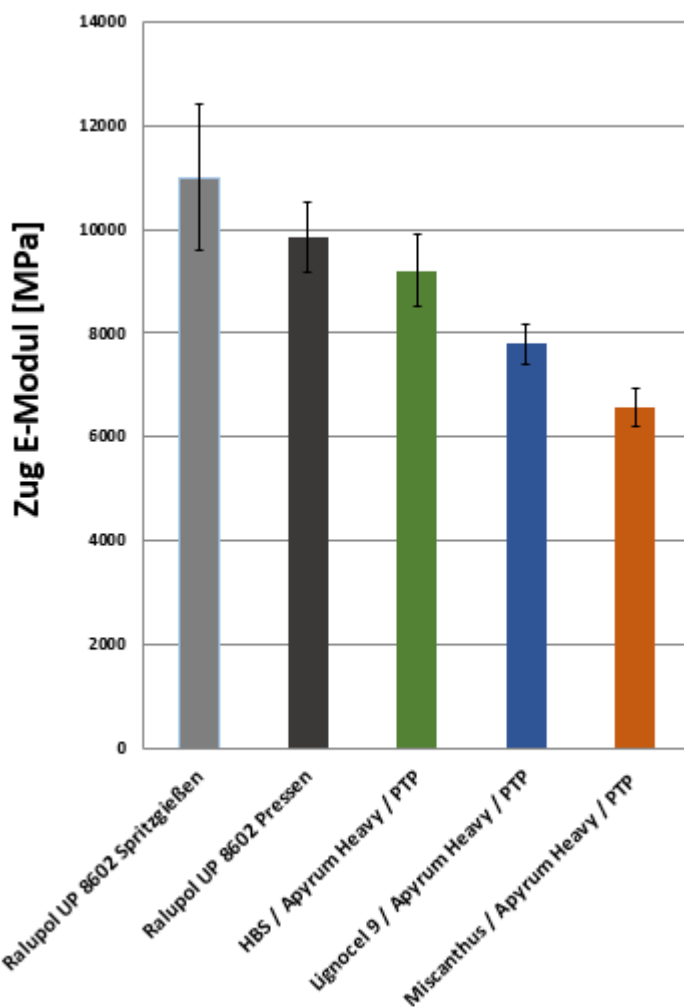


Abbildung 27 Zug E-Modul Endkappen Verbundwerkstoffen

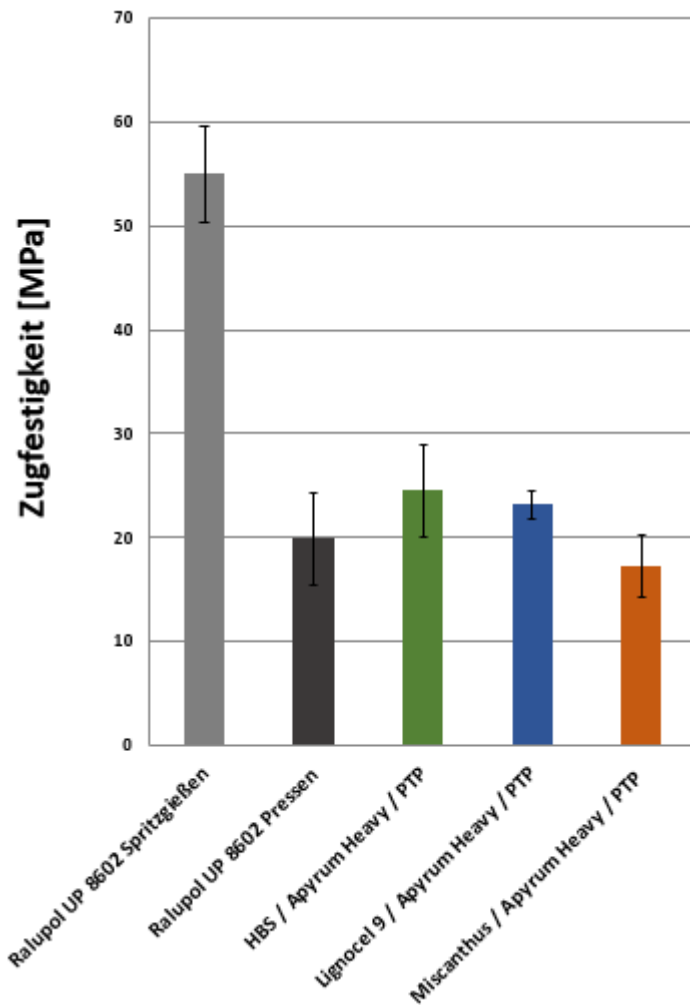


Abbildung 28 Zugfestigkeit – Endkappen Verbundwerkstoffe

Die Ergebnisse der 3-Punkt Biegemessung an Werkstoffen, der Schlagzähigkeit und der Dichte können Abbildung 29 bis Abbildung 32 entnommen werden.

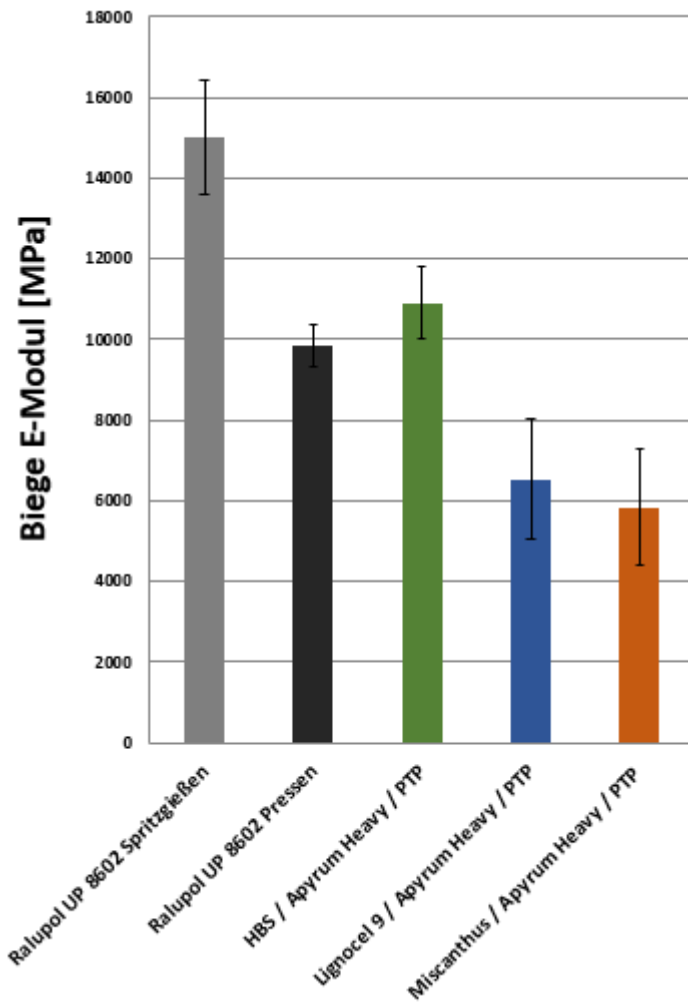


Abbildung 29 Biege E-Modul Endkappen Verbundwerkstoffe

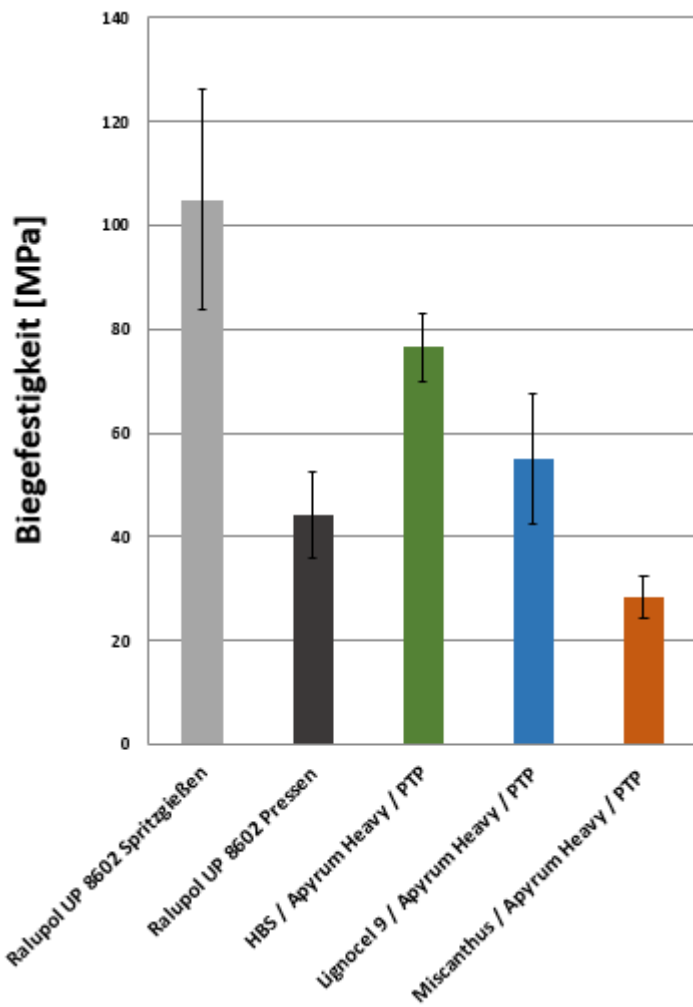


Abbildung 30 Biegefestigkeit – Endkappen Verbundwerkstoffe

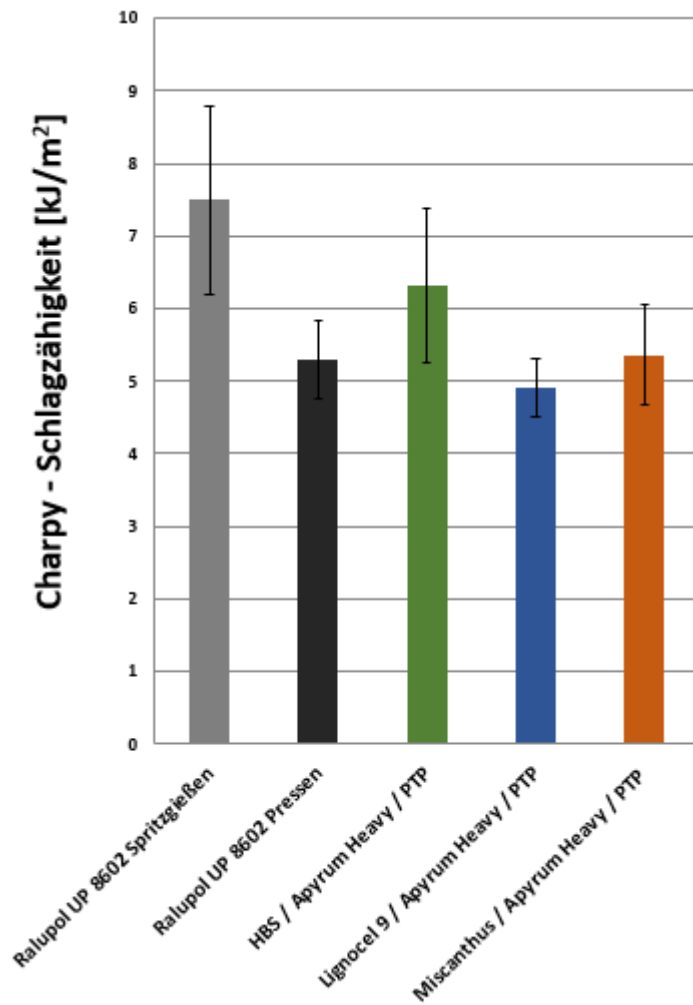


Abbildung 31 Schlagzähigkeit – Endkappen Verbundwerkstoffe

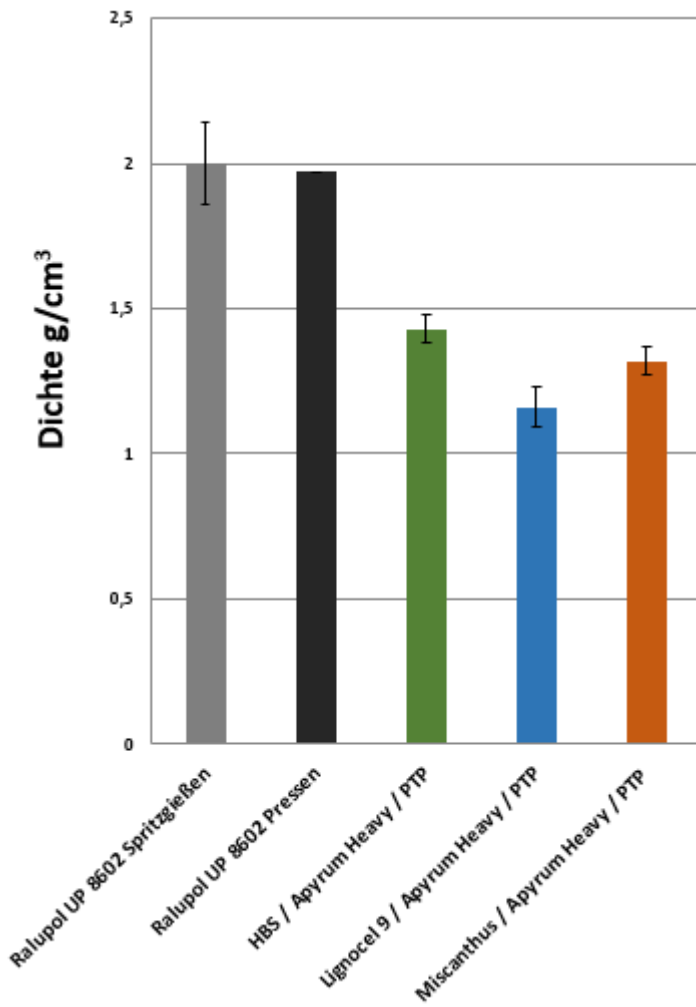


Abbildung 32 Dichte – Endkappen Verbundwerkstoffe

2.2.5.2 Flammversuche nach UL 94 / DIN EN 60695-11-10

Die Brandversuche der im Laufe des Projektes hergestellten Prüfkörper bilden einen wesentlichen Aspekt des Forschungsprojektes Biogener Flammenschutz. Alle Prüfkörper wurden nach dem Standard der Verordnung UL 94 der Firma „Underwriters Laboratories“, die inhaltsgleich in die DIN EN 60695-11-10 übernommen wurde, auf ihre Flammseigenschaften hin geprüft. Der Prüfkörper hat die Maße 125 mm (± 5 mm) x 13 mm ($\pm 0,5$ mm) und darf eine Maximaldicke von 13 mm nicht überschreiten. Beflammt wird der Prüfkörper mit einer blauen Flamme eines Bunsenbrenners mit 20 mm Flammhöhe.

Je nach Brandverhalten wird das untersuchte Material in verschiedene Klassen eingeteilt, oder, soll das Material eine der Klassen erfüllen, auf die jeweilige Klasse hin geprüft. Die Prüfkörper können einer horizontalen oder einer vertikalen Beflammung ausgesetzt werden. Innerhalb des Forschungsprojektes wurde ausschließlich die vertikale Beflammung getestet. Der Prüfkörper wird zwei Mal für jeweils zehn Sekunden beflammt. Die Nachbrennzeit nach beiden Beflammungen, die Nachglühzeit des Probekörpers nach der zweiten Beflammung, ein Abtropfen von brennendem Material sowie das Abbrennen der Probe bis zum Probenhalten sind wesentliche Parameter für die Klassifizierung. Je nach Flammwidrigkeit des Werkstoffes kann er einer der V-Klassen der UL 94 zugeordnet werden: Die vertikale Prüfung unterteilt sich in drei Hauptklassen V-0, V-1 und V-2. Tabelle 12 im Anhang „Tabellen“ enthält die Kriterien der genannten Hauptklassen. Kann ein Satz von Prüfkörpern die Voraussetzungen keiner Kategorie erfüllen, so erhält er keine Klassifizierung in der vertikalen Brennprüfung.

Tabelle 12 V-Klassen der UL 94 / DIN EN 60695-11-10

	V-0	V-1	V-2
Nachbrennen	Max. 10 s	Max. 30 s	Max. 30 s
Nachglimmen	Max. 30 s	Max. 60 s	Max. 60 s
Abtropfen des Materials	Nicht zulässig	Nicht zulässig	Zulässig

Nach Vorgabe der Norm werden fünf Prüfstäbe in einer Behandlungskammer bei 50 % (± 5 %) bei 23 °C für mindestens 48 Stunden gelagert. Nach der Entnahme aus der Behandlungskammer müssen die Prüfkörper innerhalb von einer Stunde geprüft werden. Der zweite Satz von fünf Prüfstäben desselben Materials wird für 168 Stunden (± 2 Stunden) in einer Trockenkammer bei 70 °C (± 2 °C) gealtert und anschließend mindestens vier Stunden in einer Trockenkammer (Exsikkator) abgekühlt. Nach der Entnahme aus dem Exsikkator müssen die Prüfkörper innerhalb von 30 Minuten geprüft werden. Die Norm gibt vor, dass alle Prüfkörper bei einer Labortemperatur von 15 °C bis 35 °C und einer relativen Luftfeuchte von 45 % bis 75 % geprüft werden müssen. Diese Vorgaben konnten im Rahmen des Forschungsprojektes nicht eingehalten werden, daher wurde die Prüfung in Anlehnung an die Norm durchgeführt.

Die Probe wird 300 mm über dem Boden der Prüfkammer an einer flammfesten Halteklammer auf einer Länge von 6 mm befestigt. Der Bunsenbrenner wird mit Hilfe einer Hebebühne auf

einer Höhe angeordnet, so dass er mit einem Abstand von 10 mm zwischen Brennerausgang und Prüfkörperende platziert werden kann. Die blaue Flamme des Brenners wird mit einer Höhe von 20 mm eingestellt. Unterhalb des Prüfkörpers wird Baumwollwatte angebracht, um das etwaige abtropfende Material aufzufangen.

Das untere Ende der Prüfkörper wird zwei Mal für zehn Sekunden beflammt. Im Falle einer Entflammung des Prüfkörpers wird die Dauer der Nachbrennzeit für beide Beflammungen notiert. Nach der zweiten Beflammung wird zudem die Nachglühzeit erfasst. Dieser Wert wird so genau wie möglich erfasst, bleibt aber mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet, da eine visuelle Erfassung stattfindet.

Im Falle einer zu intensiven Flammausbildung wird der Prüfkörper aus Sicherheitsgründen vorzeitig gelöscht. Hier wird die Zeit bis zum Löszeitpunkt notiert. Die Nachbrennzeit, die Nachglühzeit und sowie die Abtropfverhalten ist sehr wichtig für einzustufen in eine der drei Kategorien V-0, V-1 oder V-2 der vertikalen Brennprüfung.

Die Verbundwerkstoffe, die nach erster Einschätzung, mittels DMA – Messung, zufriedenstellende mechanische Eigenschaften bewiesen haben, wurden als nächstes im Hinblick auf ihre Brennbarkeit (UL94-V) untersucht. Die Ergebnisse der Prüfung - beispielsweise Brandzeit, Nachglühzeit oder endgültige Einstufung des Werkstoffes - wurden in Tabelle „FNR Schlussbericht („Brandversuch UL 94“)" zusammengefasst. Die auf ihr Brandverhalten hin getesteten Verbundwerkstoffe zeigen, dass der phr-Wert (parts per hundred resin) niedriger als 39 und der phf-Wert (parts per hundred fiber) geringer als 71 ist und damit die vertikale Brandprüfung nach DIN EN 60695-11-10 nicht bestanden wird. Es wurden ca. 30 unterschiedliche Verbundwerkstoffe nach UL 94, für die Einstufung in die Kategorie V-0, im Labor der TSB getestet. Für die Herstellung der Verbundwerkstoffe wurden diverse lose Naturfasern eingesetzt, die mittels unterschiedlicher Techniken mit Flammschutzmittel beaufschlagt wurden.

In der ersten Phase des Projektes wurde die lose Naturfaser mit flüssigem Flammschutzmittel händisch in einer Aluschale, mit Hilfe eines Holzspachtels, eingearbeitet und anschließend in einem Trockenschrank getrocknet. Diese Methode hatte Auswirkung auf der Flammschutzverträglichkeit der losen Faser, was bedeutet, dass die Faser nicht vollständig durchgetränkt war. Dies wiederum hatte Einfluss auf die dreidimensionale, engmaschige Vernetzungsreaktion, mechanische Eigenschaften und auch Untersuchungen des Abbrandverhaltens. Daher führte diese Methode in den meisten Fällen zu unerwünschten Resultaten, was zur Folge hatte, dass in der Brandklassifikation nach UL 94 V entweder Klasse V-1, V-2 oder keine Einstufungsklasse erreicht wurde.

Darüber hinaus wurden in dieser Versuchsreihe Verbundwerkstoffe hergestellt, die zusätzlich zum flüssigen Flammschutzmittel auch verkapseltes Flammschutzmittel im Harzsystem haben. Beträgt der Anteil des verkapselten Flammschutzmittels in der Matrix weniger als 25 %, sowie

der Anteil von flüssigem Flammschutzmittel in der Faser geringer als 14 %, erfüllen diese die Anforderungen der vertikalen Bandprüfung nach UL 94 V-0 nicht.

Bei der Verarbeitung des Flammschutzmittels muss darauf geachtet werden, dass das verkapselte pulverige Flammschutzmittel in der Matrix im richtigen Verhältnis zum flüssigen Flammschutzmittel auf und in der Faser steht. Der Grund hierfür ist, dass dieses Verhältnis einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung der Netzwerkdicke während des Aushärtungsprozesses hat. Andernfalls werden die mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoff drastisch verschlechtert und erfüllen die Anforderungen, beispielsweise bei der Verwendung als Endkappe, nicht (siehe auch Excel-Tabelle „FNR Schlussbericht“).

Um eine bestmögliche duroplastische Netzwerkdicke (Harzmatrix) in Verbindung mit dem beaufschlagten natürlichen Salzkomplexen (FSM) und der Naturfaser sicherzustellen, wurde die BMC-Technik (Bulk Moulding Compound) angewandt. Bei der dieser Technik wird eine ausreichende Sättigung der Fasern erreicht, indem zwei gegenläufige drehende Knetflügel das Flammschutzmittel verteilen. Diese Imprägnierungsmethode hat den Vorteil, dass sich das flüssige Flammschutzmittel nicht nur auf der Oberfläche des Verbundwerkstoff konzentriert, sondern auch in das Innere der Faser vordringen kann und somit letztendlich im gesamten Verbundwerkstoff vorhanden ist.

Die Verteilung des Flammschutzmittels sowohl auf dem Verbundwerkstoff, als auch auf und in der Faser, hat einen großen Einfluss auf die späteren Arbeitsschritte bei der Entwicklung des Verbundwerkstoff, z.B. bei der Herstellung eines Halbzeuges. Ausgetrocknetes Flammschutzmittel bildet Kristalle (siehe Abbildung 33) sowohl auf der Oberfläche als auch im Inneren der Faser. Diese Kristalle sind Natursalze, die im Flammschutzmittel vorhanden sind.

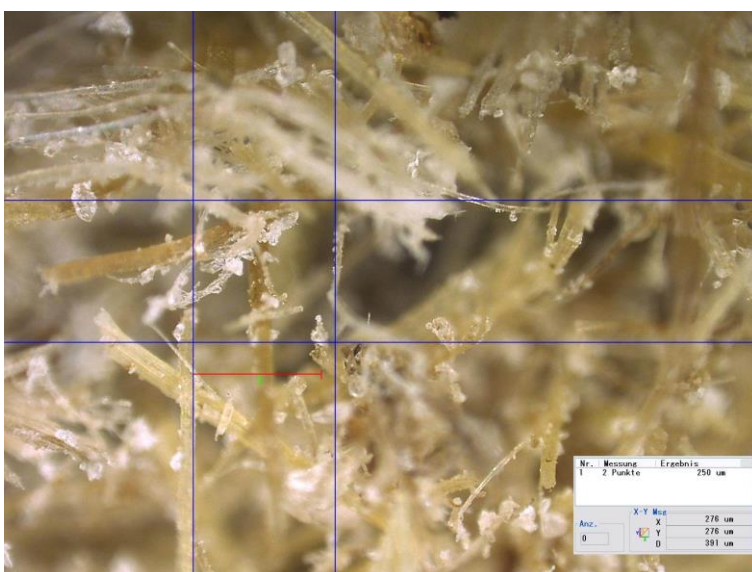


Abbildung 33 Kristallbildung im ausgetrockneten FSM

Während des Verbrennungsprozesses bildet sich eine krustenartige Verkohlungsschicht auf der Oberfläche des Verbundwerkstoffes. Diese Schicht entsteht durch ein komplexes Zusammenspiel zwischen dem Natursalz und dem im Verbundwerkstoff vorhandenen Kohlenstoff, was den gewünschten Flammschutz bewirkt (char-foam barrier, siehe Abbildung 34).

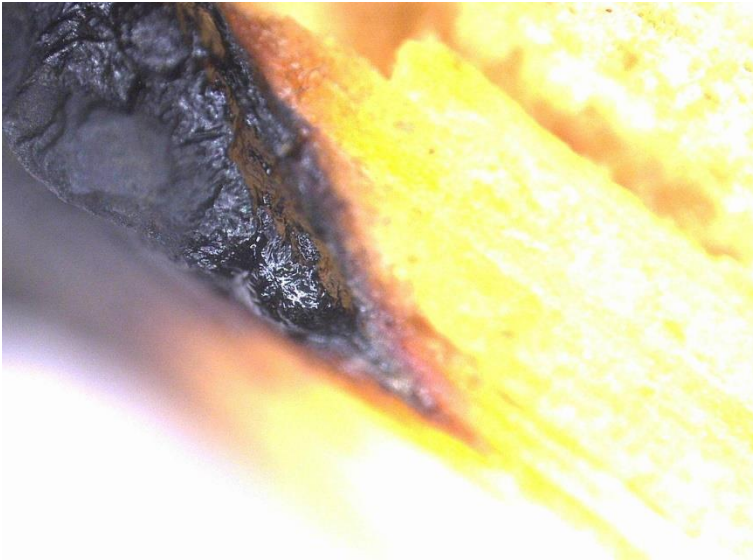


Abbildung 34 Verkohlungsschicht auf der Oberfläche des Verbundwerkstoffes

Bei der „char-foam barrier“ handelt es sich um eine Trennschicht, die bei einwirkender Wärme entstehenden brennbaren Gase am Austreten hindert sowie die Sauerstoffzufuhr abschneidet. Darüber hinaus verhindert diese Schicht ein Schmelzen und damit einhergehend eine Tropfenbildung des Verbundwerkstoffes. Außerdem besitzt die „char-foam-barrier“ eine kühlende Funktion. Eine mikroskopische Aufnahme dieser Barriere ist in Abbildung 35 dargestellt.

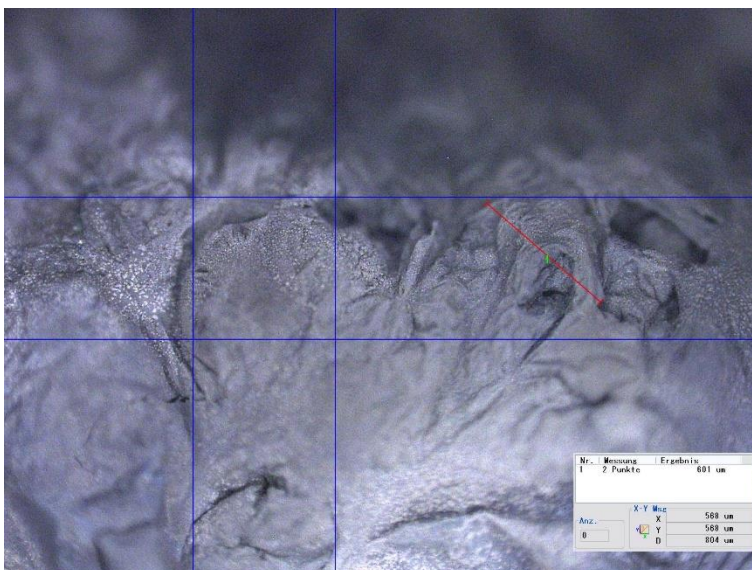


Abbildung 35 Mikroskopische Aufnahme: gebildete Verkohlungsschicht

Für die Beurteilung und Bewertung des Brandverhaltens wurde die, für die Elektroindustrie, erforderliche Brandprüfung nach UL 94 V durchgeführt. Durch das Einbringen der entsprechenden Menge des Flammschutzmittels in den Verbundwerkstoff wird die gewünschte Brandklasse UL 94 V0 erreicht. Diese Einstufung hat eine besonders große Bedeutung für die bereits genannte Elektroindustrie.

Die Brennbarkeitsklasse UL 94 V0 richtet sich nach Brenngeschwindigkeit, Verlöschungszeit, Tropfen- (brennend/nicht brennend) und Nachglimmdauer. Entscheidend ist neben der Brenn- und Glimmzeit, ob sich brennende Tropfen bilden und ob diese die unter der Prüfanordnung liegende Watte entzünden, was nur im Fall von V-2 zulässig ist. Brennende Tropfen gelten als eine der Hauptursachen für die Flammenausbreitung im Brandfall.

Ziel dieses Forschungsprojektes war, die Kompatibilität des biogenen Flammschutzmittels mit der biogenen duroplastischen Harzmatrix auf Basis epoxidierter Pflanzenöle herzustellen. Darauf aufbauend sollten Verbundwerkstoffe mit Naturfaser-Verstärkung für die Elektroindustrie hergestellt werden. Diese Ziele konnten erfolgreich umgesetzt sowie im Labormaßstab indikativ nach Brandprüfung UL94 (Underwriter Laboratories) bestätigt werden. Um dies zu erreichen, war es zunächst notwendig, die Zusammensetzung des Verbundwerkstoffs anzupassen und anschließend im Hinblick auf das Brandverhalten und Mechanik zu testen.

Ausgewählte Verbundwerkstoff - Rezepturen mit biogener Brandschutzausrüstung, die bei der Verarbeitung im Technikumsmaßstab das Erreichen der erforderlichen Brandschutzklasse UL 94 V-0 erfüllt haben, wurden auch einer externen UL94-Prüfung durch Prüflaboratorien unterzogen. Durch die feuerlöschende Eigenschaft, verzögerte Zündungszeit, Verzögerung der Brandausbreitung sowie reduzierte Wärme- und Rauchfreisetzung, wird das Brandverhalten des Verbundwerkstoffs verbessert und damit die Brandklasse UL 94 V-0 eingehalten.

2.2.5.3 Verarbeitungsversuche unter industriellen Bedingungen

Wie bereits unter Kapitel 2.2.4 beschrieben, wurden für die Verarbeitungsversuche unter industriellen Bedingungen zwei Wege eingeschlagen – Herstellung eines biogenen Granulats und die Herstellung einer biogenen Endkappe durch das Pressverfahren.

Für die Simulation der industriellen Fertigung wurde durch die Transferstelle Bingen ein neues Presswerkzeug für die Endkappe der Fa. Pracht (Produktreihe APOLLO) konstruiert und im Labor für nachwachsende Rohstoffe der Technischen Hochschule Bingen gefertigt (siehe hierzu auch Abbildung 36 und Abbildung 37).

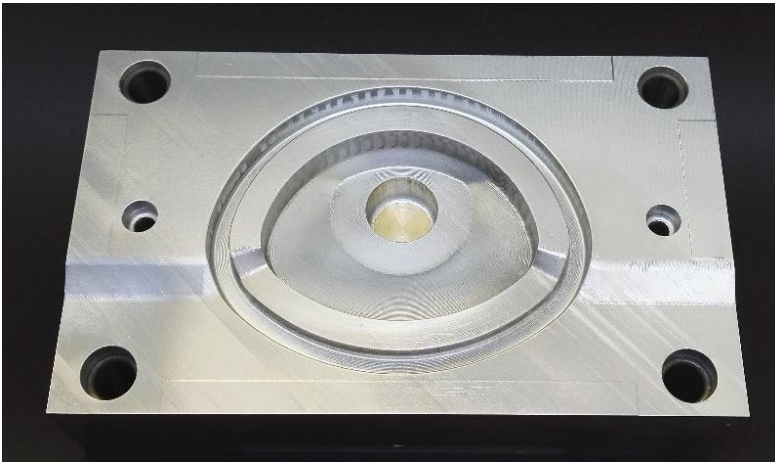


Abbildung 36 Matrize des Endkappen Werkzeugs



Abbildung 37 Stempel des Endkappen Werkzeugs

Die Verarbeitung unter industriellen Bedingungen wurde mittels eines Warmpressenverfahrens (Fließpressen) durchgeführt. Die BMC-Masse, die eine gewisse Fließfähigkeit aufweisen muss, wurde in die Form eingebracht und verpresst. Das Pressverfahren wurde mit einer 10 Tonnen hydraulischen Presse HZ10 Fa. Dunkes mit einem Endkappe-Presswerkzeug durchgeführt. Das Presswerkzeug muss auf 160°C temperiert werden, sodass beim Warmpressvorgang die notwendige Temperatur, für die Aushärtung erreicht werden kann. Der Pressdruck in meisten Fällen war zwischen 200 – 240 bar. Durch das Pressen und die Erwärmung wird zunächst die Viskosität der Formmasse herabgesetzt und somit eine endgültige Ausfüllung der Pressform erreicht. Durch die weitere Wärmezufuhr in der Warmpresse wird die vollständige Aushärtung der Formmasse erreicht und der Faserverbund-Kunststoff in seine endgültige Form gebracht. Die Dosierung der Formmasse erfolgte dabei manuell (siehe Abbildung 38).

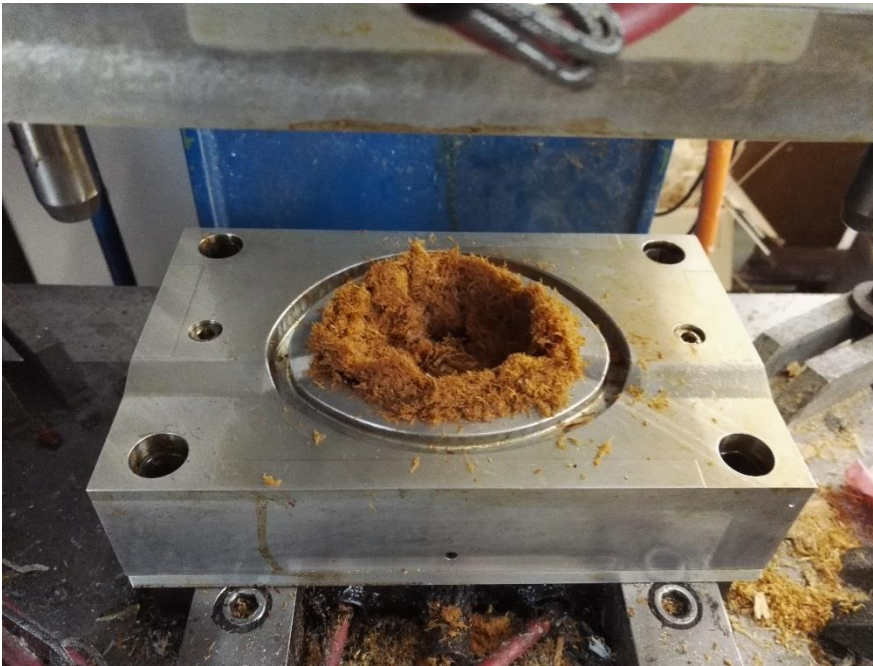


Abbildung 38 Verarbeitung unter industriellen Bedingungen

2.2.5.4 Externe Messungen

Externe Flammenschutz-Messungen nach UL 94

Die Flammversuche nach UL 94 wurden während des Projektes unter Laborbedingungen im Labor für nachwachsende Rohstoffe der Technischen Hochschule Bingen durch die Transferstelle Bingen durchgeführt. Die Ausführungen hierzu können Kapitel 2.2.5.2 entnommen werden. Um zu verifizieren, dass die erarbeitete Formulierung auch unter Nicht-Laborbedingungen eine flammhemmende Wirkung nach UL 94 besteht, wurden im Anschluss an die endgültigen Formulierungen zwei Materialien für eine externe Messung ausgewählt.

Hierbei wurden Prüfkörper sowohl aus Hanfbastrinde (HBS), als auch aus Holzfasern gefertigt. Die Naturfaserverstärkung war jeweils mit flüssigem Flammenschutzmittel (Apyrum Liquid 201 Heavy) sowie PTP-Harzsystem beaufschlagt.

Die externe Messung wurde von der „DAS“ akkreditierten Prüfstelle der BASF SE in Ludwigshafen nach UL 94 (vertikal) getestet. Die Entflammbarkeitsprüfung ergab bei beiden Materialien die Klasse V0. Der von der BASF SE angerfertigte Prüfbericht kann dem Anhang entnommen werden. Hier zeigt sich, dass die Flammchutzformulierung auch unter strengsten Bedingungen den Anforderungen der UL 94 V0 gerecht wird.

Externe Emissionsmessung

Zusätzlich zur externen Flammschutz-Messung wurde eine externe Emissionsmessung durch das IMAT durchgeführt. Das IMAT ist durch die Deutsche Akkreditierungsstelle (DAkkS) nach DIN EN ISO/IEC 17025 akkreditiert.

Geprüft wurde ein biogener Duroplast mit Naturfaserverstärkung bezüglich seiner Emissionen organischer Verbindungen (TVOC mittels HS-GC-FID/MSD). Die Gesamt TVOC-Emissionen lagen bei 83,2 µgC/g (gegen Aceton). Dieser Wert ist als „gut“ einzustufen. Der vom IMAT angerfertigte Prüfbericht kann dem Anhang entnommen werden.

2.2.5.5 Emissionsprüfung

Zusätzlich zu den externen Emissionsmessungen wurden innerhalb der Transferstelle Bingen interne Emissionsmessungen mit Hilfe eines Photoionisationsdetektors (PID) INFICON 2020ppbPRO bei der Verarbeitung von BMC-Formmassen durchgeführt (siehe hierzu auch Abbildung 39 und Abbildung 40). Die zu untersuchende Umgebungsluft bzw. die gasförmigen Proben werden der Ionisationskammer des PID entweder passiv durch Diffusion oder aktiv durch eine Pumpe bzw. einen Ventilator zugeführt. Vor dem UV-Lampenfenster wird in einem ca. 1 cm³ großen Volumen ionisiert und der Ionenstrom mit einer Anstiegszeit von ca. einer Sekunde gemessen. Befinden sich Substanzen in der Luft, die durch das ultraviolette Licht der Lampe ionisierbar sind, entsteht im elektrischen Feld der Messkammer ein Stromfluss, der auf dem Display des Gerätes als Konzentration angezeigt wird. Der PID arbeitet kontinuierlich und liefert ein Summensignal, d. h. es wird die Summe aller ionisierbaren Luftbestandteile angezeigt. Typische nachweisbare Stoffgruppen sind: aromatics, olefins, ketones, ethers, amines, organic sulfides. Der Photoionisationsdetektor erfasst alle Moleküle, deren Ionisationspotential niedriger ist als die UV-Energie der Lampe. Das führt zu einem weiten Bereich von Stoffen, für den der PID empfindlich, aber auch querempfindlich ist (ABGS GmbH, 2015).



Abbildung 39 Emissionsmessung intern



Abbildung 40 Emissionsmessung intern (2)

Die Ergebnisse der Messung können Tabelle 13 im Anhang Tabellen entnommen werden.

Tabelle 13 Ergebnisse Emissionsmessung

Material	Unit	Values
Labor	ppm	3,5 – 4,2
HBS/Apyrum apply – BMC Kneader	ppm	6 – 12
Misc./Apyrum/PTP – BMC Kneader	ppm	30 – 60
Ralupol (compression molding)	ppm	5 – 8
Misc./Apyrum/PTP (compression molding)	ppm	4 – 5
HBS/Apyrum/PTP– BMC Kneader	ppm	8 – 20
Acetone	ppm	5 - 840

Emissionsgrad-Messung der Fa. Pracht

Der Emissionsgrad beschreibt die Fähigkeit eines Messobjektes, die von ihm aufgenommene (absorbierte) Wärmestrahlung wieder abzugeben. Die Höhe der Strahlung hängt neben der Temperatur auch von dem Messobjekt selbst ab. Ein idealer oder sogenannter „Schwarzer Strahler“ emittiert die gesamte von ihm aufgenommenen Strahlung. Ein realer Strahler gibt bei gleicher Temperatur eine geringere Strahlung ab als ein „Schwarzer Strahler“. Der Emissionsgrad ist das Verhältnis der Wärmestrahlung eines realen Messobjektes zur Strahlung eines „Schwarzen Strahlers“. Somit ist der Emissionsgrad eine dimensionslose physikalische Größe zwischen 0 und 1 oder 0 und 100 %. Der Emissionsgrad eines Messobjektes ist maßgeblich vom Werkstoff bzw. von der Oberfläche des Werkstoffes abhängig. Nichtmetallische und nichttransparente Objekte sind üblicherweise gute Wärmestrahler mit einem Emissionsgrad > 80 % (Book, 2016).

Die vom Messkopf erfasste Strahlung besteht aus der Emission des Messkörpers sowie aus Fremdstrahlung durch Reflexion auf den Messkörper und Transmission durch den Messkörper. (Leitfaden zur Infrarot-Messtechnik, 2016).

Die Emissionsgrad-Messung wurde mittels eines Infrarotthermometers (Testo 835) durchgeführt. Die Emissionsmissionsgrade von Kunststofffolien variieren mit der Wellenlänge und verhalten sich proportional zu ihren Dicken. Für die im Projekt durchgeführte Messung wurde eine

Wellenlänge zwischen 8 und 14 μm gewählt. Der Abstand zwischen Infrarot-Messgerät und Messobjekt betrug 4 cm. Abbildung 41 zeigt Emissionsgrad in Bezug auf Zeitindex.

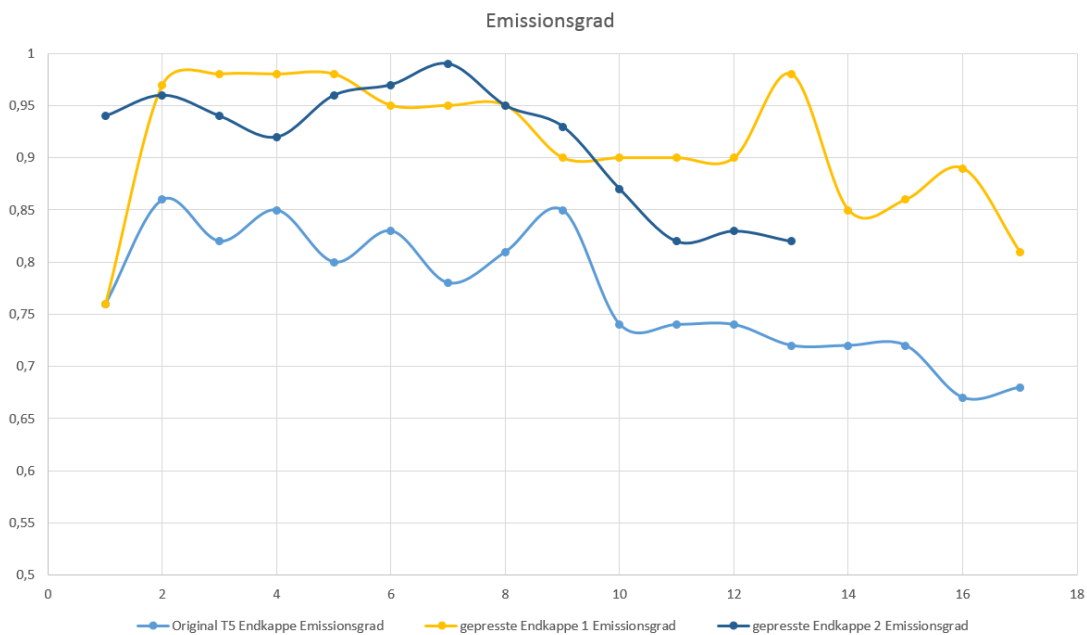


Abbildung 41 Emissionsgrad-Messung durchgeführt bei Pracht

Parallel zur Bestimmung des Emissionsgrades wurde auch Temperaturverlauf zu gewählten Zeitpunkten registriert. In Abbildung 42 wurden die Kurven von getesteten Endkappen vorgestellt.

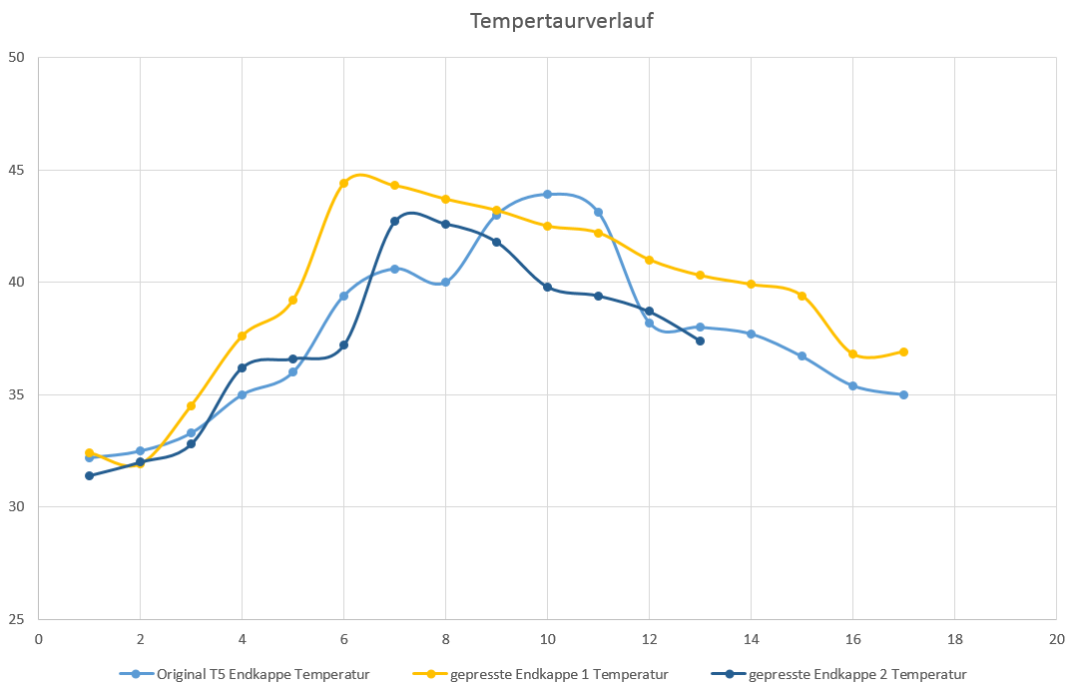


Abbildung 42 Temperaturverlauf-Messung durchgeführt bei Pracht

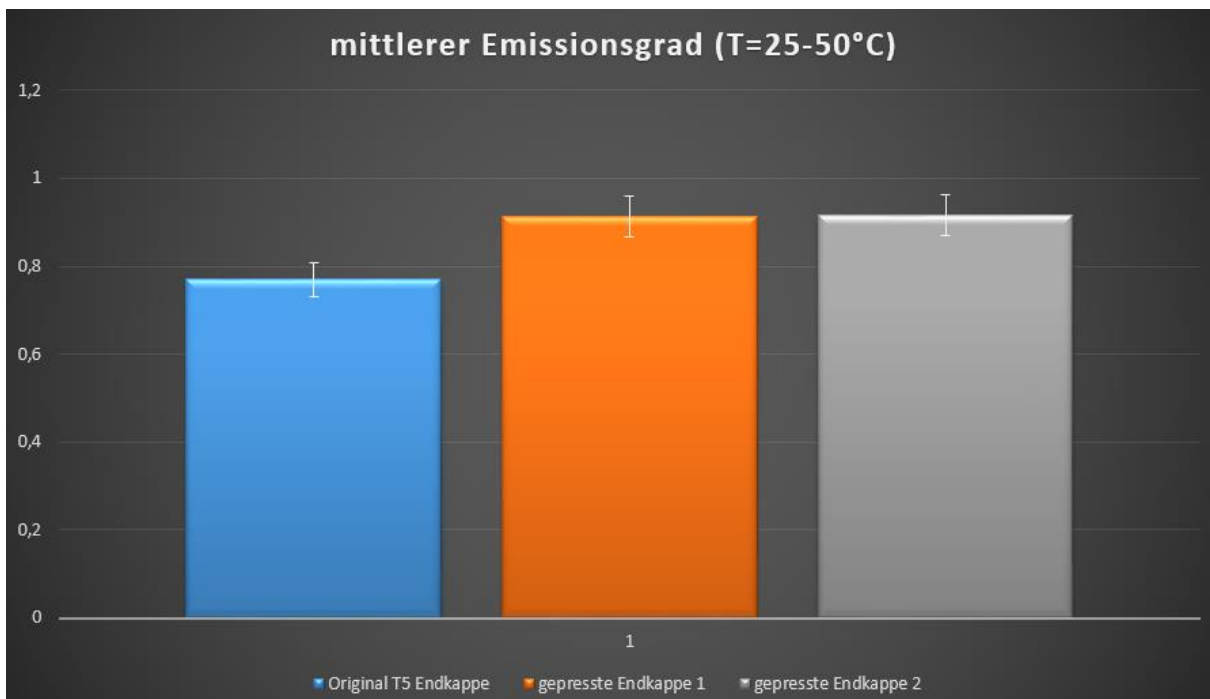


Abbildung 43 Mittlerer Emissionsgrad durchgeführt bei Pracht

Abbildung 43 zeigt die Ergebnisse des mittleren Emissionsgrades der gepressten Endkappen im Vergleich zum Original. Die biogenen Endkappen besitzen einen höheren Emissionsgrad als die Originale und sind somit grundsätzlich besser geeignet, die Wärme der LEDs über das Gehäuse abzuführen. Dies trägt zu einer Erhöhung der Lebensdauer der LEDs bei.

2.2.6 Tagesseminar

Um die Interessen aller fachverbunden Branchen abzufragen, einen Überblick über die heutige Nutzung biogener Kunststoffe zu geben und neue Entwicklungen im Bereich biogener, bzw. partiell biogener Flammschutzmittel sowie Flammschutz bei Biokunststoffen vorzustellen, fand am 19.01.2016 an der Fachhochschule Bingen (jetzt Technische Hochschule Bingen) ein projektzugehöriges Tagesseminar mit dem Titel „Flammschutz für biobasierte Kunststoffe & Biobasierter Flammschutz“ statt. Die Referenten der Veranstaltung deckten mit ihren Vorträgen sowohl aktuelle Entwicklungen und Projekte als auch industrielle Anwendungen im Bereich des (biogenen) Flammschutzes ab. Auf dem Workshop waren die folgenden Institutionen vertreten:

- Transferstelle Bingen
- Bio-Composites And More GmbH
- Fraunhofer Institut für Holzforschung WKI
- Deflamo
- Kleinmann Büro für Brandschutz
- BASF Labor für Brandschutztechnik
- Alfred Pracht Lichttechnik GmbH

- Romay AG
- Tehalit GmbH

Im Anschluss an die Vorträge bot die Veranstaltung eine Führung durch das Labor für nachwachsende Rohstoffe an der TH Bingen an. Highlight der Veranstaltung war eine Brandversuchsdemonstration, die von Mitarbeitern der Projektgruppe live durchgeführt wurde. Hierbei wurde ein Kaminblech, welches auf einer Hälfte mit dem biogenen Flammschutzmittel ausgerüstet war und auf der anderen Hälfte unbehandelt blieb, mittels Starkbrenner abgeflammt. Während des Brandtests konnte gezeigt werden, dass die unbehandelte Seite des Blechs stark abbrannte – die behandelte Seite blieb von den Flammen verschont. So konnte den teilnehmenden Firmen und dem Fördermittelgeber, der mit Frau Dr. Annett Wascher und Frau Maria Spittel vertreten war, ein erfolgreicher Projektfortschritt demonstriert werden. Der Flyer der Veranstaltung kann dem Anhang entnommen werden.

3 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises können den Sachberichten der jeweiligen Projektpartner entnommen werden.

4 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Biogene Verbundwerkstoffe („Biocomposites“) besitzen für die zukünftige Kunststoff-, bzw. Verbundwerkstoffwelt ein großes Potential.

Innerhalb des Projektes sollten styrolhaltige Verbundwerkstoff-Halbzeuge (SMC und BMC) auf Basis ungesättigter Polyesterharze (UP-Harze) durch den beschriebenen Verbundwerkstoff am Beispiel von Produkten für die Elektroindustrie substituiert werden. Hier stand insbesondere der Einsatz eines biogenen Flammschutzmittels zum Erreichen der in diesem Anwendungsbereich notwendigen Brandschutzstandards (UL 94) im Vordergrund. Darüber hinaus sollte überprüft werden, ob der neue Werkstoff und das daraus entwickelte Produkt die notwendigen chemischen, mechanischen und thermischen Anforderungen der Elektroindustrie in den Anwendungen erfüllen.

Innerhalb des Projektes hat sich die Einbringung des biogenen Flammschutzmittels in die biogene Matrix auf Leinöl-Basis als überaus herausfordernd herausgestellt. Es zeigte sich, dass die Oxalsäure innerhalb des verwendeten pulverförmigen biogenen Flammschutzmittels die Epoxidringe des biogenen Harzsystems angreift und das System damit instabil macht. Aus diesem Grund muss eine Verkapselung des Flammschutzmittels vorgenommen werden, die darin besteht, eine Epoxidschicht um die einzelnen Partikel zu legen. So konnten unerwünschte Interaktionen verhindert werden.

Auch die Verarbeitungsversuche unter industriellen Bedingungen stellten sich als eine besondere Herausforderung heraus. Die für die ursprünglich geplante Verarbeitungsweise angedachte Fertigungsart konnte leider beim Projektpartner Fa. Pracht Group nicht eingesetzt werden, wes-

halb zusätzlich zur Entwicklung flächiger Verbundwerkstoffhalbzeuge ein biogenes Granulat entwickelt wurde. Dieses biogene Granulat sollte auf den Spritzgussanlagen der Fa. Pracht Group verarbeitet werden und stellt zusätzlich zur Innovation des ursprünglichen Projektansatzes eine absolute Neuheit dar. Aus Gründen, die in Kapitel 2.2.4 erläutert wurden, führte dieser Ansatz innerhalb des Projektes zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis. Über die Alternative - Herstellung einer Form für das Presswerkzeug und Verpressen der Halbzeuge – konnten hingegen erfolgreich Endkappen für die APOLLO Leuchte der Fa. Pracht hergestellt werden.

Die innovativen Endkappen besitzen ein geringeres Gewicht und zudem einen höheren Emissionsgrad als die aktuell vertriebenen Endkappen, was bedeutet, dass die durch die Leuchte aufgenommene Energie besser wieder an die Umgebung abgegeben werden kann. Dieser Umstand trägt zu einer Kühlung der Leuchte bei und kann eine Verlängerung der Lebensdauer der LED ermöglichen.

5 Nutzen

Innerhalb des Projektes Biogener Flammenschutz wurde ein nahezu biogenes Flammenschutzmittel sowohl in flüssiger als auch in Pulverform in einen Verbundwerkstoff eingebracht und erfolgreiche Brandtests nach den Vorgaben der UL 94 absolviert. Durch die erfolgreiche Brandprüfung in Anlehnung an die genannte Norm, ist der Verbundwerkstoff insbesondere für die Elektrobranche interessant.

Handelsübliche und weit verbreitet eingesetzte Flammenschutzmittel erfüllen in erster Linie angepasst an das jeweilige Produkt den Zweck, im Falle einer Beflammung des Objektes effektiv eine Entflammung oder eine Brandbeschleunigung zu verhindern. Diese gut funktionierenden Flammenschutzmittel haben jedoch im Falle der Freisetzung ein hohes Persistenzpotential (Anreicherung in der Umwelt) und können bei halogenierten FSM im Falle des zu verhindernden Brandes für den Menschen giftige Gase oder Reaktionsprodukte wie Dioxine und Furane bilden.

Die Bestandteile der in diesem Projekt verwendeten Apyrum-Produkte, die in ihrem Grundaufbau aus Carboxylaten aus Natursalzen zusammengesetzt sind, besitzen einen natürlichen Ursprung. Die einzelnen Komponenten der Apyrum-Flammenschutzmittel sind von ihrem gesundheitlichen Standpunkt theoretisch als Nahrungsmittel einzustufen, da sie als bestehende Produkte in der Nahrungsmittelindustrie eingesetzt werden. Das Persistenzproblem der herkömmlichen Flammenschutzmittel besteht bei diesen biogenen FSM nicht. Im Falle einer Umweltfreisetzung zerfällt das FSM in die der Natur entnommenen natürlichen Bestandteile.

Auch konventionelle petrochemische Matrices weisen bei Ihrer Verarbeitung häufig hohe Styrol-emissionen auf. Im Projekt konnte gezeigt werden, dass bei der Verarbeitung der biogenen Verbundwerkstoffe, auch in Verbindung mit dem biogenen Flammenschutzmittel, nahezu keine Emissionen entstehen (siehe hierzu auch Tabelle 13). bei der Produktion von konventionellen Verbundwerkstoffen emittiert wird, vermieden werden. Dies bringt insbesondere den produktionsintegrierten Umweltschutz (PIUS) voran, da die Werker bei der Herstellung und Verarbei-

tung keinerlei Styrolemissionen aus dem Harzsystem, bzw. dem Verbundwerkstoff-Halbzeug ausgesetzt sind. Durch den Einsatz der biogenen Flammschutzmittel in Verbindung mit der biogenen Matrix ergeben sich also deutliche Gesundheitsvorteile für den Verarbeiter.

Weiterentwicklungsmöglichkeiten ergeben sich im Bereich der mechanischen Eigenschaften. Hier zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den mechanischen Eigenschaften der flächenförmigen Verbundwerkstoffe und derer, die aus Granulat gepresst wurden. Da das Granulat innerhalb des Projektes ein zusätzlicher neuer Ansatz für die Herstellung von verspritz/-verpressbaren biogenen Verbundwerkstoff-Halbzeugen darstellt, konnten bislang noch keine Optimierungen der mechanischen Eigenschaften vorgenommen werden. Das Granulat bietet jedoch ein hohes Potential für weitere Anwendungsfelder, da es sowohl verpresst als auch mittel Spritzgießen in Form gebracht werden kann.

Insbesondere für den Projektpartner Alfred Pracht Lichttechnik GmbH sind die Entwicklungen im Projekt Biogener Flammschutz interessant. Das Firmenunternehmen vertreibt insbesondere Industrieleuchten für die unterschiedlichsten Einsatzbereiche und schlägt mit der Leuchtenserie „NawaRoh[®]“ einen nachhaltigen Weg ein.

Das Tagesseminar „Flammschutz für biobasierte Kunststoffe & Biobasierter Flammschutz“, das am 19.01.2016 an der Technischen Hochschule durchgeführt wurde, diente u.a. dem Zweck, neben Information der Teilnehmer und Erfahrungsaustausch insbesondere einen Handlungsbedarf im Bereich Flammschutz für biobasierte Kunststoffe abzuleiten. Um neue Anwendungen und Märkte für biobasierte Kunststoffe im Bereich Flammschutz erschließen zu können, gilt es im ersten Schritt diesen Bedarf abzufragen und zu diskutieren. Die darauf aufbauende Diskussion mit Vertretern des Kompetenznetzwerks zur Verarbeitung von Biopolymeren (KNVB) legte den Fokus auf dem F&E-Bedarf für die weitere Markterschließung biobasierter Kunststoffe und der Herausarbeitung von bestehenden Hemmnissen. Als Ergebnis des Seminars wurden Empfehlungen für die zukünftige Förderstrategie im Bereich des biogenen Flammschutzes herausgearbeitet, die dazu dienen sollen, F&E-Vorhaben voranzutreiben und Märkte zu erschließen.

6 Fortschritte von dritter Seite

Patent der Fa. Miraculum Applications: Flame Retardant and fire extinguishing product for fires in solid materials – WO2014115038

Die Fa. cleanMAT hat zwei Patentanmeldungen zu einem umweltfreundlichen Flammschutzmittel getätigt. Nach Rücksprache mit der B.A.M. mit cleanMAT sind derzeit keine marktrelevanten Aktivitäten zu erwarten.

7 Veröffentlichung

Die erzielten Ergebnisse wurden bislang noch nicht in renommierten Fachzeitschriften vorgestellt. Neben der Präsentation im Rahmen von Fachtagungen (Tagesseminar „Flammschutz für biobasierte Kunststoffe & Biobasierter Flammschutz“ am 19.01.2016 & „Rudolstädter Kunststofftag“ am 12.10.2016) erfolgten verschiedene Vorstellungen auf einschlägigen Messen. So wurde das Projekt auf dem Messestand der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. auf der „K 2016“ in Düsseldorf präsentiert.

Im Anschluss an den Berichtszeitraum wurde das Projekt und die Projektergebnisse am 07.04.2017 auf der Konferenz „10th Jubilee Scientific-Technical Conference: Carbon Materials and Polymer Composites“ in Polen im Rahmen einer Präsentation vorgestellt.

Es ist geplant, die Forschungsergebnisse auch in renommierten Fachzeitschriften zu veröffentlichen. Hierfür kommen die folgenden Magazine in Frage:

- Bioplastics Magazine (<http://www.bioplasticsmagazine.com>)
- Kunststoff-Magazin (www.kunststoff-magazin.de)
- Composite Materials
- Kunststoff-Trends
- Composite Manufacturing (<http://compositesmanufacturingmagazine.com/>)
- Spektrum der Wissenschaft (<http://www.spektrum.de>)
- Konstruktionspraxis (www.konstruktionspraxis.de)
- Lightweight Design (<http://www.lightweight-design.de>)

8 Literaturverzeichnis

- ABGS GmbH. (26. Januar 2015). *Photoionisationsdetektor (PID)*. Von <http://abgs-gmbh.de/2015/01/26/fachartikel-photoionisationsdetektor-pid/> abgerufen
- Alfred Pracht Lichttechnik GmbH. (2016). *Unternehmensportrait*. Abgerufen am 09. November 2016 von <http://www.pracht.com/index.php?id=21>
- Arshady, R. B. (2003). Microencapsulate Patents and Products - The Art of Science of Microencapsulate, Patent and Database. In R. B. Arshady, *Microencapsulate Patents and Products (The MMC Series)*. London: Citus Books.
- Book, A. (2016). *Definition und Einfluss des Emissionsgrades bei der berührungslosen Temperaturmessung*. Von <http://www.keller-msr.de/applikation/definition-und-einfluss-emissionsgrad.php> abgerufen
- Deflamo. (2016). *About Apyrum*. Abgerufen am 22. August 2016 von <http://deflamo.com/en/apyrum/about-apyrum/>
- Deflamo AB. (2017). *Apyrum - the natural way of preventing fire and saving lives*. Von <http://deflamo.com> abgerufen
- Ehrenstein, G. W. (2003). *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*. München: Carl Hanser Verlag.
- Elias, H. (1992). Makromoleküle. Hütig u. Wepf.
- Fraunhofer ISC. (2017). *Ormocere als funktionelle Schutzschichten*. Von <http://www.ormocer.de> abgerufen
- Howes, J. (1996). An Overview of Thermal Spray Processes. *Journal Material Technology, Advanced Performance Materials*, 11(5).
- Jaworek, A. (2008). Electrostatic Micro- and Nanoencapsulation and Electroemulsification: A brief review. *Journal of Microencapsulation, Micro and Nano Carriers*, 25(7).
- Leitfaden zur Infrarot-Messtechnik*. (2016). Von <https://media.testo.com/media/2c/fd/b14e053ad700/Fibel-infrarot-messtechnik.pdf> abgerufen
- Maschinenbau-Wissen*. (2016). Von <http://maschinenbau-wissen.de/skript3/werkstofftechnik/metall/26-das-hookesche-gesetz> abgerufen
- Neitzel, M., & Breuer, U. (1997). *Die Verarbeitungstechnik der Faser-Kunststoff-Verbunde*. Wien: Hanser.
- Schulte, H. (2016). *Bachelorarbeit: Biogene Faserverbundwerkstoffe - Untersuchungen zum Einsatz biogener Flammenschutzmittel*. Bingen.
- Speiser, P. (1976). Kolloidale Verteilungszustände in der pharmazeutischen Technologie: Koazervierung, Adsorption und Mizellpolymerisation. In H. Kohlschütter, & A. Weiss, *Kolloid Chemie heute, Progress in Colloid & Science* (Bd. 59). Steinkopff.
- Thies, C. (1996). *Microencapsulation Methods and Industrial Applications* (Bd. 2). New York: Marcel Dekker Inc.
- TU Dresden. (2016). *Rheologie und Rheometrie*. Abgerufen am 23. August 2016 von <https://tu-dresden.de/mn/chemie/mc/ressourcen/dateien/studium/master-chemie/skripte/rheologie?lan>