

Miljøprojekt Nr. 875 2003

Halogenfri flammehæmning af pultruderede polyester profiler

Hasse Buus og Keld West
Forskningscenter Risø, Polymercentret

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	9
1 INDLEDNING	11
2 VALG AF HALOGENFRI FLAMMEHÆMMERE	13
2.1 FIBERLINE COMPOSITES PULTRUDERINGSPROCES	14
2.2 UDVALGTE FLAMMEHÆMMENDE ADDITIVER	15
3 FLAMMEHÆMNING AF POLYESTEREN	17
3.1 MATERIALER	17
3.2 APPARATUR	17
3.3 EKSPERIMENTELT	17
3.4 REOLOGI	18
3.4.1 <i>Reologiske målinger – udvælgelse af additiver</i>	18
3.4.2 <i>Omrøring og henstand</i>	23
3.5 BRANDTEST AF FLAMMEHÆMMEDE POLYESTER-PRØVER	24
3.5.1 <i>LOI (Limiting Oxygen Index)</i>	24
3.5.2 <i>UL-94</i>	25
3.5.3 <i>Resultater</i>	26
3.5.4 <i>Diskussion</i>	27
4 PULTRUDEREDE PROFILER	29
4.1 UDHÆRDNING AF POLYESTEREN	29
4.2 ANALYSE AF FREMSTILLEDE 'BUS-PROFILER'.	30
4.2.1 <i>Apparatur</i>	30
4.2.2 <i>Røntgenanalyse</i>	31
4.2.3 <i>XPS-analyse</i>	31
4.2.4 <i>Profiler indeholdende "expandable graphite"</i>	32
4.2.5 <i>SEM karakterisering</i>	32
4.3 MEKANISKE EGENSKABER	35
4.4 BRANDEGENSKABER AF FÆRDIGE PROFILER	36
4.4.1 <i>UL-94</i>	36
4.4.2 <i>LOI</i>	37
4.4.3 <i>Diskussion, brandtest af pultruderede profiler</i>	37
4.4.4 <i>Brændbarhed DIN 5510</i>	38
5 KONKLUSION	40
6 LITTERATURLISTE	42
7 FORKORTELSER OG HANDELSNAVNE	44
Bilag A Beskrivelse og tekniske data på flammehæmmende additiver	43

Forord

Denne rapport er udarbejdet i et samarbejde mellem Dansk Polymercenter (Forskningscenter Risø), Icopal Plastic Membranes A/S og Fiberline Composites A/S med støtte fra Miljøstyrelsens ”Program for renere produkter m.v”.

I forbindelse med dette projekt har Polymercentret opbygget en database indeholdende over 800 videnskabelige artikler, patenter og andre publikationer om emnet. Udgangspunktet i projektets faglige indhold er taget i denne database og i oplysninger fra producenter af halogenfri flammehæmmende additiver.

Halogenfri flammehæmmende additiver har ofte forskellig virkningsgrad afhængigt af produktets form og materiale. Et additiv der ikke har fungeret optimalt i dette projekt vil derfor godt kunne være egnet i andre applikationer.

Jeg vil gerne takke Eric S. Knudsen og Jørgen Helmich fra Fiberline Composites, Bjørn Marcher fra Icopal Plastic Membranes, programleder Kell Mortensen og seniorforsker Keld West fra Dansk Polymercenter, samt Kim Petersen fra Miljøstyrelsen for godt samarbejde. Jeg vil desuden gerne takke alle de virksomheder (producenter, agenter o. lign.) der har bidraget til projektet for jeres imødekommenhed og interesse.

August, 2003

Hasse Buus

Sammenfatning og konklusioner

Polyester beklædningsprofiler til tog og busser samt konstruktionsprofiler fremstillet ved en pultruderingsproces er blevet brandhæmmet ved tilsætning af halogenfri flammehæmmende additiver. Aluminiumhydroxid, ammoniumpolyfosfat, magnesiumhydroxid, nano-kompositter og expandable graphite er blevet afprøvet i forskellige koncentrationer.

Der er blevet udført reologiske målinger på de fremstillede polyesterblandinger for at sammenligne viskositeten af de forskellige blandinger med henblik på den videre forarbejdning på Fiberline Composites produktionsudstyr. Reologiske målinger er desuden blev benyttet til at bestemme viskositetens temperaturafhængighed, afhængighed af dispersionsmetoder samt polyesterblandingerens homogenitet som funktion af tiden ved henstand.

Der er blevet udført LOI (Limiting Oxygen Index) og UL-94 (vertikal) brandtest for at karakterisere de brandhæmmende egenskaber for de forskellige formuleringer.

Der blev foretaget røntgenundersøgelse af glasfiberfordelingen i de fremstillede bus-profiler. Der blev ligeledes udført XPS-analyser og SEM¹ karakterisering af profilerne.

De bedste resultater blev opnået ved tilsætninger af aluminiumhydroxid (ca. 50 %) og ammoniumpolyfosfat (ca. 5 %). De bedst flammehæmmede beklædningsprofiler klarede kravene til brændbarhedsklasse S4 i DIN 5510 standarden. Der er ikke foretaget en brandklassificering for konstruktionsprofiler. Det høje fyldningsniveau, der er nødvendigt ved brug af disse additiver, forringede de mekaniske egenskaber i en sådan grad, at profilerne ikke ville kunne benyttes i konstruktionsapplikationer.

¹ En liste over benyttede forkortelser og handelsnavne er samlet i afsnit 7

Summary and conclusions

Unsaturated polyester profiles for electronic and construction applications have been flame retarded by addition of halogen free flame retardants. The profiles were produced by pultrusion. Aluminium hydroxide, ammonium polyphosphate, magnesium hydroxide, nano-composites and expandable graphite were tested in different concentrations and grades.

Developments in rheology and morphology by the addition of the flame retardants to the polyester matrix have been studied.

The efficiency of the halogen free flame retardants was determined by LOI (Limiting Oxygen Index) and UL-94.

X-ray analysis showed the distribution of the glass fibres in the profiles. XPS-analysis and SEM (Scanning Electron Microscope) were used to characterise the profiles.

The best flame retarded properties were achieved by addition of aluminium hydroxide (approx. 50 %) and ammonium polyphosphate (approx. 5 %). Profiles with this formulation passed the DIN 5510-S4 standard. The highly filled profiles could be used in electronic applications, but due to deterioration of the mechanical properties aluminium hydroxide and ammonium polyphosphate could not be used to flame retard profiles for construction applications.

1 Indledning

Denne rapport er skrevet i forbindelse med ”Bromfri” projektet, der har til formål at nedsætte brugen af halogenholdige flammehæmmere ved at demonstrere anvendelse af alternativer i konkrete produktteksempler. Produktteksemplerne er en tynd LDPE presenning fremstillet af Icopal Plastic Membranes A/S og polyester profiler fremstillet af Fiberline Composites A/S. Denne rapport omhandler halogenfri flammehæmning af profiler fremstillet af Fiberline Composites A/S.

Halogenholdige flammehæmmere (specielt bromerede) har en høj virkningsgrad, men udvikler under brandforhold røg og giftige gasser. Nogle af stofferne opkoncentreres desuden i fødekæden og er under mistanke for at være kræftfremkaldende og hormonforstyrrende.

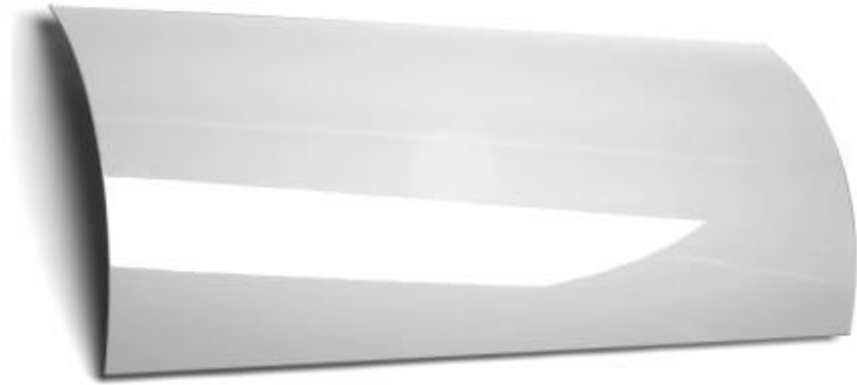
Produktteksemplerne som pt. flammehæmmes med halogenholdige (klor og brom) flammehæmmende additiver er beklædningsprofiler til busser og toge, der skal opfylde kravene til brandklassificeringen DIN 5510-S4, og en konstruktionsprofil der skal overholde brandklassificering BS 476-7.

Fiberline Composites profiler er fremstillet ved pultrudering, en kontinuerlig proces, hvor eksempelvis glasfibre trækkes gennem et lukket værktøj og bliver imprægneret med flydende hærdeplast. Profilerne benyttes bl.a. til isoleringsmateriale, riste, trapper, gangbroer, stiger, belysningsarmaturer, antenner og vejskilte. Profiler kan indeholde store mængde glasfibre, der ikke er brændbare. De primære brændbare produkter er en krydsbunden polyester og et termoplastisk additiv, der tilsættes for at nedsætte profilernes krympning under udhærdningen. Polyesters krydsbundne molekylestruktur gør produkterne mere varmestabile og inhiberer derved degradering af materialet og dannelse af brændbare gasser.



Togbeklædningsprofiler fremstillet af Fiberline Composites A/S til Bombardier 'Øresund' tog

Projektets udvikling har taget udgangspunkt i formuleringer med alternative brandhæmmere, herunder formuleringer med aluminiumhydroxid (ATH), ammoniumpolyfosfat (APP) samt lagdelte blandingsminerale i nanostørrelse. Analyser af formuleringer har fastlagt reologiske og morfologiske udviklinger i kompositterne. Formuleringernes procesbarhed i Fiberlines produktion er blevet undersøgt.



Beklædningsprofil til togbeklædning

2 Valg af halogenfri flammehæmmere

En forbrænding kan simpelt forklares på følgende måde: Antændelse af polymeren resulterer i dannelse af flygtige forbrændingsprodukter. Når disse produkter brænder, afgiver de varme. Flammens varmeenergi ledes derefter tilbage til polymeren og opretholder derved forbrændingsprocessen. Brandsikkerheden af polymermaterialer kan derfor forbedres ved at øge antændelsesmodstanden, reducere flammespredningens hastighed samt reducere mængden af gift- og røgholdige produkter, helst samtidigt. De praktiske måder, hvorpå produktets brandhæmning kan øges, er: Brug af mere varmestabile polymerer, kemisk binding af flammehæmmende grupper til polymeren eller tilsætning af flammehæmmende additiver. Dette projekt har fokuseret på sidstnævnte løsning. Dette skyldes, at tilsætningen af additiver ofte er den billigste løsning, og at forarbejdningen kan ske på det eksisterende produktionsudstyr.

Halogenholdige flammehæmmere, dvs. flammehæmmere der indeholder klor (Cl) og brom (Br), virker ved at hindre radikal kæde-mekanismer i gasfasen. Høj-energi radikaler, der dannes ved reaktion med oxygen under opvarmning af polymeren, fjernes af den halogenholdige flammehæmmer, hvorved den exoterme (varmeafgivende) reaktion stoppes. Derved afkøles produktet, og dannelsen af brændbare gasser reduceres eller ophører helt.

De halogenholdige flammehæmmere indvirker kemisk på brandprocessen, mens de halogenfri flammehæmmers virkemåde i højere grad er fysisk. Fysisk hæmning af forbrændingsprocessen kan forgå ved:

Køling: Endoterme (varmeforbrugende) processer der virker ved, at additiverne køler polymersubstratet til en temperatur, der er lavere end hvad der kræves for, at forbrændingsprocessen kan forløbe.

Dannelse af beskyttende lag (coatning): Det faste brændbare materiale kan afskærmes fra gasfasen med et fast eller gasformigt beskyttende lag. Derved afkøles den kondenserede fase, og mindre mængder pyrolysegas dannes, samtidigt med at oxygen, som er nødvendig for at forbrændingsprocessen kan forløbe, ekskluderes, og varmeoverførelsen hindres.

Fortynding: Polymeren tilsættes inerte substanser og additiver, som udvikler inerte gasser ved dekomposition og fortynder "brændstoffet" i faststof og i gasfasen, så antændelsesgrænsen af gasblandingen ikke overskrides.

De halogenfri flammehæmmende additiver, der er benyttet i dette projekt, har en lavere brandhæmmende effekt pr. vægtenhed end de halogenholdige flammehæmmere, som forsøges erstattet. Dette betyder, at de skal tilsættes i større mængder for at have samme virkning. Da disse additiver derfor tilsættes i mængder, der vil influere på proceskonditioner og mekaniske egenskaber af slutproduktet, stilles der større krav til optimering af formuleringer og proceskonditioner. De flammehæmmere, der er blevet testet i dette projekt, er udvalgt efter følgende kriterier:

- Brandkrav skal overholdes.
- Lav røggas korrosivitet → reducerer skader på installationer og bygninger.
- Lav røggas densitet → øger flugttiden.
- Effektivitet, lav dosering → mindre indflydelse på mekaniske egenskaber.
- Inkorporering / kompatibilitet i polyester matricen → bedre procesbetingelser, migrerer ikke.
- Gode genbrugsmuligheder.
- God lysstabilitet (UV) og modstandsdygtig overfor ældning og hydrolyse.
- Skal kunne fremstilles på eksisterende procesudstyr.
- Produktions- og materiale omkostninger skal holdes på et realistisk niveau, for at sikre kommerciel levedygtighed.

Udfra disse kriterier blev det vurderet, at ammoniumpolyfosfat (APP), aluminiumhydroxid (ATH), magnesiumhydroxid, melamin, melaminfosfat, nano-kompositter og expandable graphite (EG) kunne være mulige additiver. (kort beskrivelse af den flammehæmmende virkemåde og udvalgte tekniske data for benyttede additiver kan ses i bilag A).

Inden for de enkelte additiv grupper blev de foretrukne typer udvalgt, dels udfra deres flammehæmmende virkning og forenelighed med polyester-matricen, dels udfra at de skulle passe til Fiberlines pultruderingsproces.

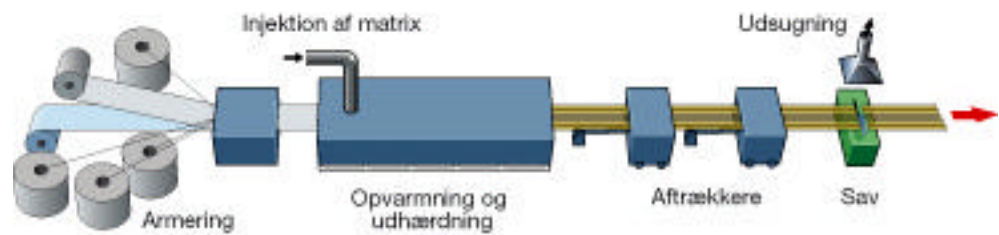
2.1 Fiberline Composites pultruderingsproces

Pultrudering hos Fiberline Composites A/S foregår ved, at kontinuerligt armeringsmateriale trækkes gennem et styr, hvor fibrene placeres præcist i forhold til profiltværsnittet. Derefter ledes fibrene igennem et værktøj, hvor fibrene imprægneres med matrixmaterialet. Den samlede pakke af fibre og matrix trækkes videre gennem det opvarmede værktøj, hvor profilet hærdes i sin endelige geometri. Via aftrækkere føres det fuldt udhærdede profil frem til en flydende „ophængt“ sav, som afskærer profilerne i definerede længder.

Profilets aktuelle armeringssammensætning, dvs. type og antal af kontinuerte fibre samt type og dimension af komplekst væv og måtter arrangeres på et reolsystem på en sådan måde, at overskueligheden bliver bedst mulig. Det er således lettere at foretage visuel kontrol, når fibrene styres på plads i profilet. En nøjagtig placering af fibre og måtter i forhold til profilets tværsnit er af stor betydning for det færdige produkts egenskaber og kvalitet.

Når armeringen i tør tilstand er trukket ind i værktøjet, tilføres matricen ved injektionsmetoden. Pultrudering ved injektion giver fordele med hensyn til styring og kontrol af armeringen, omstilling fra et profil til et andet kan foregå hurtigere, og matrixtypen kan let ændres undervejs i processen. Fibrenes imprægneringsgrad er en anden afgørende faktor for det færdige produkts egenskaber, og ved injektion som den foregår hos Fiberline Composites A/S, sikres altid den bedst mulige imprægnering. Injektionsmetoden giver en lukket proces som gør, at afdampning af opløsningsmidlerne fra matricen er meget ringe. Hermed sikres et godt arbejdsmiljø sammenlignet med traditionel pultrudering, hvor armeringen ledes gennem et åbent kar med matrix.

Efter imprægnering af fibrene med den injicerede matrix føres den samlede pakke frem til næste zone i værktøjet, hvor opvarmning finder sted, og hvor hærkning af profilet fremskyndes. I den sidste del af værktøjet sker den endelige udhærkning. Profilet er således fuldt udhærdet og formstabil, når det forlader værktøjet. Trækraften til overvindelse af friktion i værktøjet - og dermed drivkraften i processen - leveres af aftrækkere placeret efter værktøjet. Aftrækning kan foregå enten ved hjælp af bælteaftrækkere eller reciprokerende aftrækkere. I processens sidste fase afkortes profilerne ved hjælp af en sav, der er monteret således, at den kan bevæge sig med samme hastighed som profilet trækkes ud af værktøjet. Herved sikres en kontinuerlig proces.



Figur 1. Skematisk tegning af Fiberline Composites pultruderingsproces.

Alle de udvalgte flammehæmmende additiver var faste stoffer i partikelform eller formet som flager. Dette betyder at følgende faktorer vil have betydning:

- *Partikelstørrelse.* Større partikler vil blive 'filtreret' fra under indsprøjtningen af den indlagte overfladematte. Kun det yderste lag indeholder derfor det flammehæmmende additiv. Profilerne udseende påvirkes desuden negativt.
- *Reologi.* Hvis viskositeten af polyestern bliver for høj, vil det ikke være muligt i værktøjet at sprøjte blandingen gennem fibrene.
- *Sedimentation.* Faseseparation og partikel sedimentation i blandetanken, inden indsprøjtningen af matrixen, vil medføre en uens flammehæmning af profilerne.

De reologiske egenskaber af polyestermatricerne og optimering af dispergeringen blev derfor bestemt, inden blandingerne blev forsøgt pultruderet.

2.2 Udvalgte flammehæmmende additiver

Følgende typer halogenfri additivs flammehæmmende virkning er blevet afprøvet:

Ammoniumpolyfosfat: Exolit AP 423 og Exolit AP 740 fra Clariant. Budit FR Cros 484 fra Budenheim blev ikke afprøvet, men skulle være identisk med Exolit AP 423.

Aluminiumhydroxid: Apyral 22 og Apyral 33 fra Nabaltec, Martinal ON-901 og Martinal ON-904 fra Martinswerk, samt Portaflam fra Ankerport NV.

Magnesiumhydroxid: Zerogen 50 fra Huber, samt Magnifin H3, Magnifin H5 og Magnifin H5GC fra Martinswerk.

Melamin: Melamin 003 fra DMS.

Melaminfosfat: Melapur PM fra Ciba.

Nano-kompositter (Montmorillonite): Closite 10A og Closite 25A fra Southern Clay Products.

Expandable graphite: Extremely fine expandable graphite (Ex Cx-325 HMY) og Coarse expandable graphite powder (Ex EF-80 SC) fra NGS Naturgraphit GmbH.

3 Flammehæmning af polyesteren

Der er blevet udført reologiske målinger på de fremstillede polyesterblandinger for at sammenligne viskositeten af de forskellige blandinger med henblik på den videre forarbejdning på Fiberlines produktionsudstyr. Reologiske målinger er desuden blevet benyttet til at bestemme viskositetens temperaturafhængighed, afhængighed af dispersionsmetoder samt polyesterblandingernes homogenitet som funktion af tiden ved henstand.

Der er blevet udført LOI (Limiting Oxygen Index) og UL-94 (vertikal) brandtest for at karakterisere de brandhæmmende egenskaber for de forskellige formuleringer efter udhærdning. Brandtestene blev udført for at kunne vurdere hvilke formuleringer der var bedste flammehæmmet og sammenholde disse data med resultaterne af de reologiske test, inden egentligt glasarmerede prototyper blev forsøgt pultruderet på Fiberline Composites procesudstyr.

3.1 Materialer

Udover de flammehæmmende additiver (afsnit 2.2) bestod blandingerne af en polyester resin, et termoplastisk 'low-profile' additiv, proces additiver og initiatorer.

3.2 Apparatur

Viskositetsmålingerne blev udført på et Rheometrics Fluids Spectrometer Model 8400. Målingerne blev foretaget med en couette ($r=16$ mm) i en kop med en radius på 17 mm.

En 2 HK lab. Turbomølle fra Micodur blev benyttet ved enkelte dispergeringsforsøg.

3.3 Eksperimentelt

De forskellige polyesterformuleringer blev blandet i en rundbundet kolbe under mekanisk omrøring. Der blev dog foretaget dispersionsforsøg med henholdsvis magnetomrøring, kuglemølle og en turbomølle.

Reologiske målingerne blev foretaget på 10 ml af polyesterblandingerne ved 20-60°C (usikkerhed 0,1°C) i vandbad. Forskydningshastigheden blev indstillet til intervallet 100 til 0,1 s⁻¹ og der blev målt 5 punkter pr. dekade, og der blev foretaget 3 aflæsninger pr. hastighed. Måletiden og ligevægtstiden blev begge sat til 30 sekunder.

De fremstillede formuleringer blev udhærdet i en petriskål under atmosfærisk tryk ved en temperatur, der lå i intervallet 120-200°C, alt efter hvilke parametre der blev undersøgt. Udhærdningstiden blev varieret som følge af den benyttede temperatur.

Efter udhærdning blev profilerne skåret i prøveemner der var 127 mm lange, 13 mm brede og 3,0 mm tykke. Emnernes hjørner og kanter blev slebet som beskrevet i UL-94 af 8 juni, 2000. Derefter blev der foretaget LOI målinger og UL-94 brandtest.

3.4 Reologi

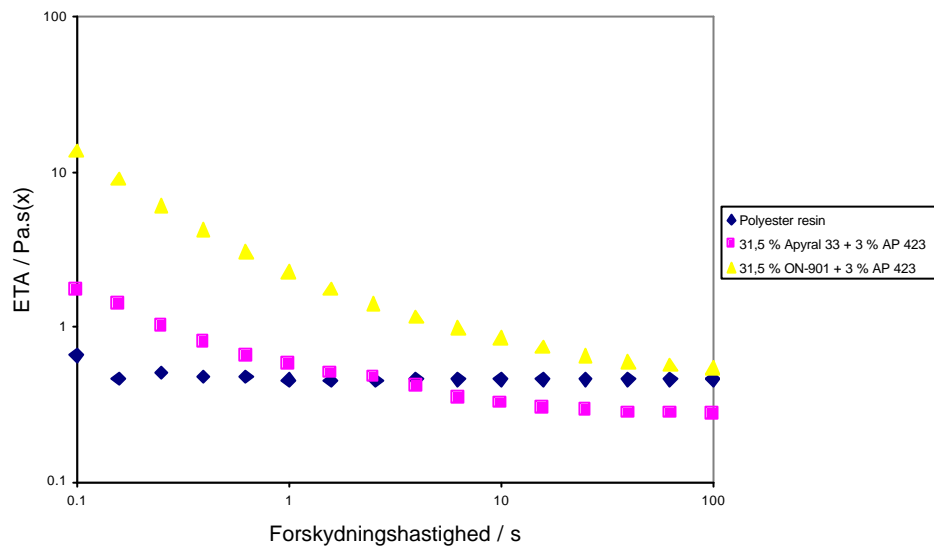
Tilsætning af partikelformede flammehæmmende additiver til polyesterresinen vil resultere i en kompleks reologisk væske med variation i partikelstørrelse, morfologi og grad af agglomeration. Proceskonditionerne vil i høj grad påvirke mikrostrukturudviklingen og de ultimative egenskaber af partikel / polymer kompositten. Når partiklerne er dispergeret eller deagglomereret effektivt ved forskydningsdeformation, vil der være en gensidig påvirkning mellem polymermolekylerne og partiklerne. Polymermolekylerne vil samtidigt kunne være bevægelige mellem partiklerne. De flammehæmmende additiver kan da betragtes som værende partikler i en ikke-Newtonsk væske, som vil øge viskositeten af polyesterresinen ved øget tilsætning.

Når volumenfraktionen af partikler overstiger 0,01, vil partiklerne i højere grad have tendens til at opholde sig i nærheden af andre partikler. Dette vil forstyrre polymersmeltens flow og øge viskositeten. Ved forholdsvis lave koncentrationer vil kun binære interaktioner være sandsynlige. Med øget koncentration vil mere end to partikler gensidigt kunne påvirke hinanden på samme tid. Dette vil øge hastigheden, hvormed viskositeten stiger som funktion af stigende partikelkoncentration. Forskellige potentielle kræfter kan eksistere mellem partiklerne. Dispersionskræfterne (eks. London – van der Waals) - som altid eksisterer på grund af interaktion mellem inducerede dipoler - vil være dominerende i polyester/partikel kompositterne. Disse kræfter kan føre til dannelse af partikelagglomerater i polymermatricen. Det antages, at agglomeratdannelsen er reversibel, og at agglomeraterne kan nedbrydes, når forskydningshastighed eller forskydningskraften øges. Dette giver anledning til polymerens pseudoplastiske adfærd. Viskositetsforøgelsen vil desuden være afhængig af partiklerne størrelse, form og partikelstørrelsesfordeling. Det vil i nogen grad være muligt at kompensere for viskositetsforøgelsen ved partikeltilsætningen ved at ændre procesparametrene. Viskositeten påvirkes af temperatur, tryk samt forskydningshastighed og kraft¹.

Det blev vurderet, at blandingerne maksimale viskositet ikke måtte overstige 2,5 Pa.s. Blandinger med højere viskositet vil ikke kunne sprøjtes gennem overfladematten og glasfibrene.

3.4.1 Reologiske målinger – udvælgelse af additiver

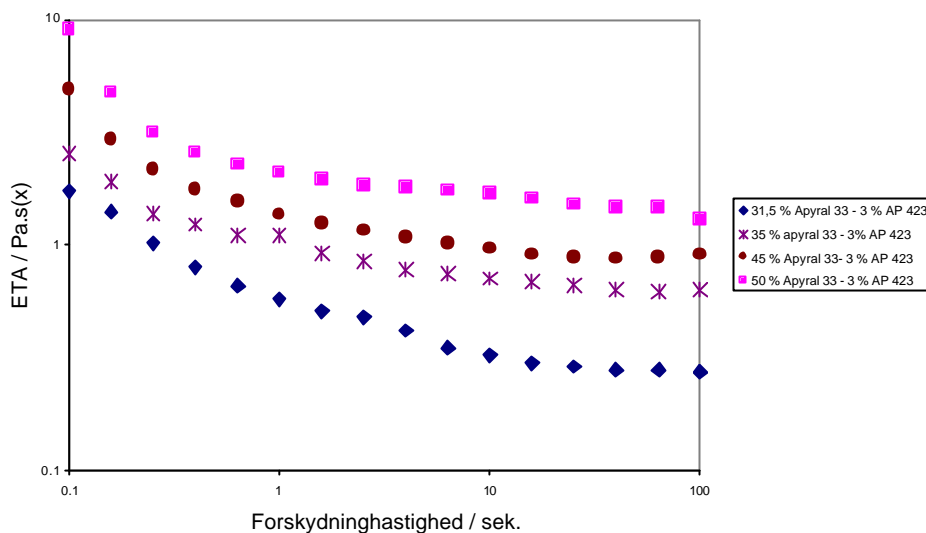
Polyesterresinen kan karakteriseres som være værende Newtonsk i det målte område. Med øget tilsætningen af additiver øges den pseudoplastiske adfærd, da blandingen bliver mindre homogen, og interaktionen mellem faserne øges.



Figur 2. Reologiske målinger for en ren polyester resin og to blandinger tilsat flammehæmmende additiver i form af aluminiumhydroxid og ammoniumpolyfosfat.

Tilsætning af aluminiumhydroxid medfører en kraftig stigning i blandingerens viskositet. Når formuleringen, der indeholder 31,5 % ATH og 3 % Exolit AP 423 (% = vægtprocent), har en viskositet på niveau med eller lavere end den rene polyester resin ved højere forskydningshastigheder, så skyldes det tilsætningen af et termoplastisk 'low profile' additiv. Når polyesterresinen blandes med det termoplastiske additiv, opnås en viskositetssænkning på ~0,3-0,4 Pa.s. Figur 2 viser, at formuleringen indeholdende Apyral 33 er mindre pseudoplastisk og har en lavere viskositet end tilsvarende formuleringer indeholdende Martinal ON-901. Dette kan skyldes, at Martinal ON-901 har en mindre partikelstørrelse og en højere olieabsorption. Den mindre partikelstørrelse betyder, at ON-901 har en lidt større specifik overflade end Apyral 33 og derfor vil den gensidige påvirkning mellem polymeren og partiklerne være højere. Olieabsorptionen refererer til den mængde polymer, som absorberes af partiklernes overflade under dispersionsprocessen. Værdierne varierer afhængig af partiklernes fysiske

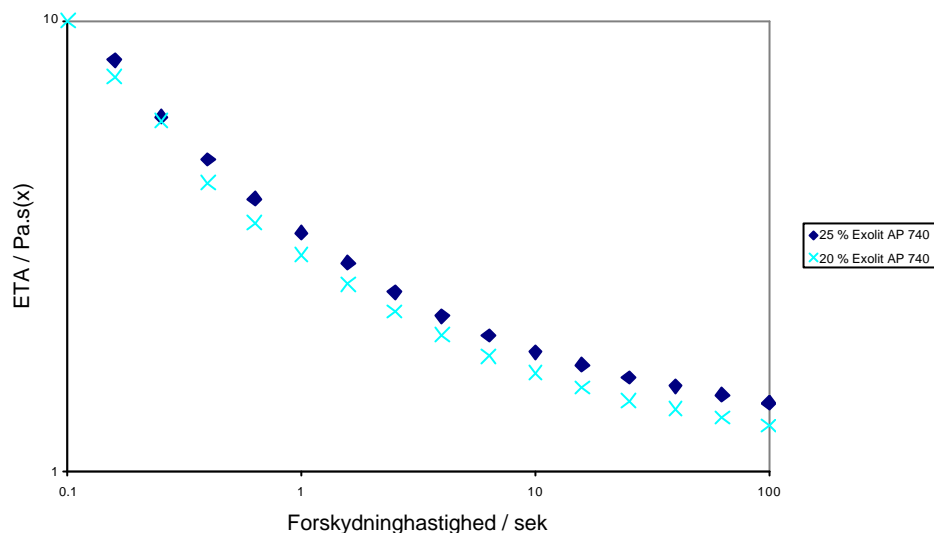
natur og størrelse. Olieabsorptionen vil derfor kunne relateres til partiklernes indvirkning på viskositetsforøgelsen af formuleringerne.



Figur 3. Reologiske målinger for polyesterblandinger flammehæmmet med varierende indhold af aluminiumhydroxid (Apyral 33) og et konstant indhold af ammoniumpolyfosfat (Exolit AP 423) (Temperatur 20°C).

Figur 3 viser forøgelsen af blandingernes viskositet som funktion af Apyral 33 indholdet. Viskositeten stiger med øget additivtilsætning. For formuleringen indeholdende 50 % Apyral 33 og 3 % Exolit AP 423 er slutviskositeten 1,3 Pa.s. Alle blandingerne har desuden en viskositet, der er lavere end 2,5 Pa.s ved forskydningshastigheder på 0,6 s⁻¹ eller lavere. Øget tilsætning af Martinal ON 901 gav relativt det samme resultat som for tilsætningen af Apyral 33. Selv ved høje tilsætninger (40-50 %) lå viskositeten (100 s⁻¹) for Martinal ON 901 væsentlig lavere end 2,5 Pa.s.

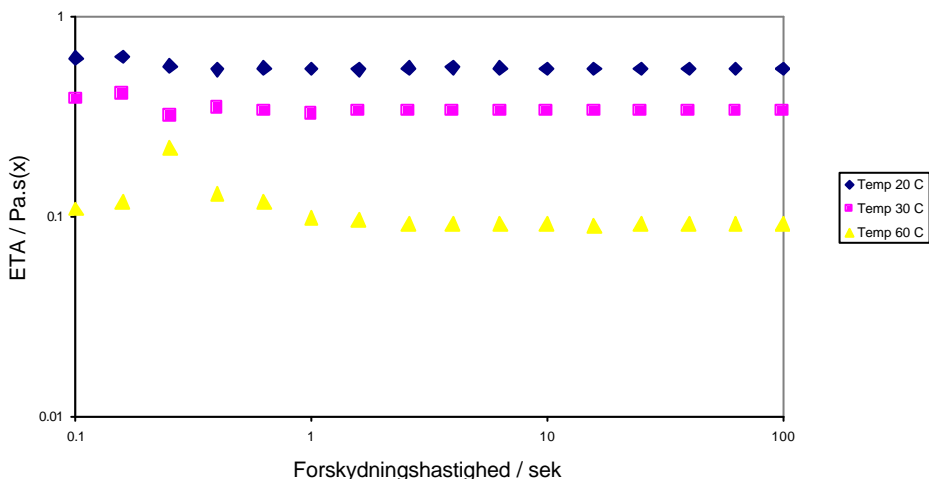
Reologiske målinger af polyesterblandinger med tilsætning af forskellige mængder af Exolit AP 423 viste, at viskositeten forøges ved øget tilsætning af AP 423. Viskositetsforøgelsen var på niveau med viskositetsforøgelsen pr. vægtprocent for tilsætningen af de velfungerende ATH grades. Tilsætning af Exolit AP 423 burde derfor ikke udfra de udførte viskositetsmålinger give væsentlig større procesmæssige problemer end tilsætning af aluminiumhydroxid.



Figur 4. Reologiske målinger på blandinger tilsat varierende mængde Exolit AP 740.

Tilsætning af Exolit AP 740 øgede viskositetsniveauet betydeligt i forhold til tilsætningen af AP 423. Samtidigt var den pseudoplastiske adfærd mindre udtalt i blandinger med AP 740. Selvom viskositeten ender med at være 1,5 Pa.s (100 s^{-1}) for 25 % tilsætning, skal forskydningshastigheden være højere end 3 s^{-1} , for at viskositeten bliver lavere end de acceptable 2,5 Pa.s.

Af de afprøvede typer magnesiumhydroxid er blandinger med Magnifin H3 de mest pseudoplastiske og har den laveste slutviskositet. Sammenlignes viskositeterne for prøver indeholdende magnesiumhydroxid med prøver indeholdende samme mængde ATH (Magnifin ON 901), har prøverne indeholdende ATH lavere slutviskositet og er generelt også mindre pseudoplastiske.



Figur 5. Reologisk temperaturafhængighed for den rene polyester.

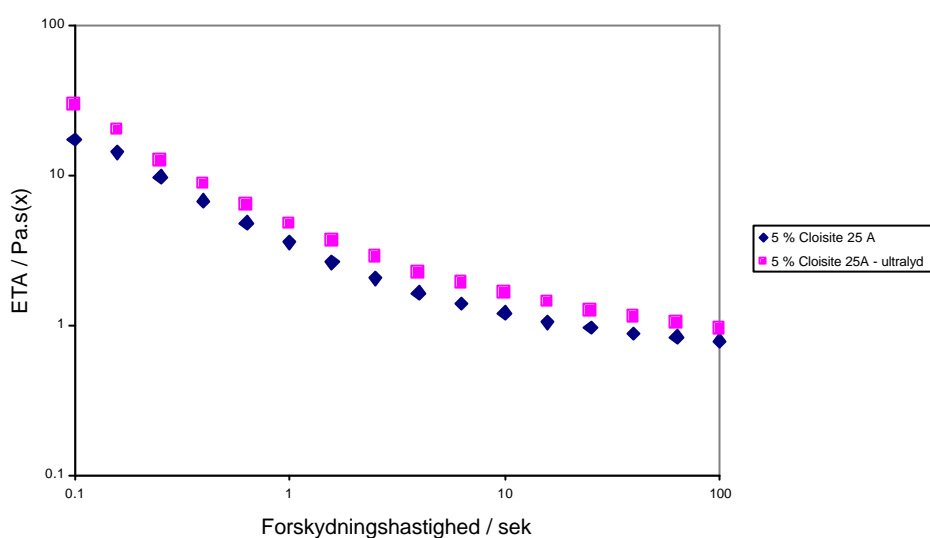
Figur 5. viser, at det er muligt at sænke viskositeten af den rene polymer betragteligt ved at hæve temperaturen. Målinger på blandinger indeholdende de testede halogenfri flammehæmmede additiver viste relativt samme

viskositetsnænkning ved stigende temperaturer som polyesterer. Viskositetsnænkningen ved forøgelse af temperaturen menes derfor primært at kunne relateres til den rene polyesterresins adfærd i det målte interval (20-60 °C). Det var derfor for de fleste formuleringer muligt at bestemme et matematisk udtryk for viskositeten (η) som funktion af temperaturen (T) udfra ligningen:

$$\eta = Ae^{E/RT}$$

hvor E er aktiveringsenergien, A er en konstant, og R er gaskonstanten.

Reologiske målinger blev desuden benyttet til at vurdere effekten af en 15 minutters ultralydsbehandling i forhold til graden af eksfoliering for tilsatte nano-kompositter. Det er ikke muligt at udføre en ultralydsbehandling i Fiberline Composites produktion, så denne er primært udført for at få en bedre reference til nano-kompositternes flammehæmmende virkning.



Figur 6. Reologi af polyester blanding til 5 % Cloisite 25 A. Effekt af ultralyd.

Figur 6. viser, at viskositeten er forholdsvis høj for en tilsætning på 5 % af additivet, hvilket indikerer at nano-kompositterne har opnået et vist niveau af indskydning eller eksfoliering. Ultralydsbehandlingen har haft en effekt på viskositeten af blandingerne indeholdende Cloisite 25A. Kvantitativt er graden af eksfolieringen dog ikke blevet bestemt, da brandtest efterfølgende ikke viste nogen betydelig forskel på flammehæmningen før og efter behandlingen.

Der er ikke blevet foretaget flydende reologiske målinger på formuleringer indeholdende melamin og melaminfosfat, da disse produkter - for at kunne flammehæmmes i en sådan grad, at de vil kunne klare kravene til de beskrevne standarder - skal tilsættes i så store mængder og med en så stor viskositetsforøgelse til følge, at det benyttede apparatur ikke var i stand til at rotere i blandingen.

Tests er blevet foretaget med formuleringer indeholdende to typer EG (expandable graphite) pulver, der er blevet blandet i polyesterresinen under mekanisk omrøring i en rundbundet kolbe. Tilsætningen af EG pulverne giver ikke væsentlige forhøjelser af viskositeten i forhold til tilsætning af allerede karakteriserede flammehæmmende additiver, og produkterne var nemme at dispergere i polyester.

Apyral 22 var ikke forenelig med polyester matricen. ATH pulveret sedimenterer og danner en tydeligt inhomogen suspension. Det er ikke præcist blevet bestemt, hvorfor dette sker.

Det naturlige aluminium-oxid-hydrat mineral (Portaflam) er et lysebrunt pulver og farver derfor også polyesterprøverne brune. Efter endt omrøring sedimenterede de brune partikler hurtigt til bunden af kolben og gjorde det umuligt at fremstille en homogen prøve-profil. Portaflam G75 blev umiddelbart karakteriseret som værende ikke forenelig med polyesterharpiksen. Foreneligheden kan naturligvis forbedres ved eventuelt at coate partiklerne, dette vil dog reducere den økonomiske fordel, der oprindeligt var ved at benytte dette produkt. Det blev desuden vurderet, at pulverets relativt grovkornede partikelstørrelse ville besværliggøre pultruderingsprocessen hos Fiberline Composites, da partiklerne ville kunne blive frafiltreret af profilens overfladematte og derfor ikke blive fordelt jævnt.

3.4.1.1 Reologi, delkonklusion

Målingerne viste at det burde være muligt at benytte følgende halogenfri flammehæmmende additiver i Fiberline Composites produktion: Exolit AP 423, Apyral 33, Martinal ON-904, Zerogen 50, Magnifin H3, Magnifin H5, Magnifin H5GC, Closite 10A, Closite 25A, Extremely fine expandable graphite (Ex Cx-325 HMY) og Coarse expandable graphite powder (Ex EF-80 SC). Exolit AP 740 kunne også være en mulighed, men ville være sværere at processere.

Omrøringen og temperaturen af blandingerne vil have afgørende betydning for hvordan blandingerne vil opføre sig i produktionen. Ved de rette proceskonditioner burde det dog være muligt at producere profiler med et forholdsvis højt fyldningsniveau (50-60 % (W/W)).

3.4.2 Omrøring og henstand

Der er blevet foretaget test med forskellige typer omrøring for at undersøge disse procesparametre, som er afgørende for at kunne dispergere flammehæmmerne i polyester blandingen. Blandingens faseseparatoring og partikel sedimentation ved henstand er også blevet vurderet.

Reologiske målinger blev foretaget på blandinger indeholdende Apyral 33, Martinal ON-901 eller Exolit AP 423. Additiverne blev blandet enten med en magnetomrører, en mekanisk omrører, en kuglemølle eller en turbomølle. Der var ikke markante reologiske forskelle på omrøringsmetoderne.

Viskositetsforskellen mellem den bedste og dårligste omrøringsmetode var 0,08 Pa.s. Dette indikerer, at de undersøgte flammehæmmere er optimerede til det benyttede materiale.

Reologiske målinger af de testede omrøringsmetoder viser at viskositeten af blandingerne stiger ved henstand i 24 timer (optil 0,15 Pa.s). En simpel henstandstest af en polyesterblanding indeholdende 31,5 % Martinal ON-901 og 3 % Exolit AP 423 indikerer at fase-separationen og dermed homogeniteten er afhængig af den mængde energi, der tilføres under blandingsprocessen. Fase-separationen som funktion af tiden kan derfor mindskes ved at optimere blandingsprocessen – se tabel 1 nedenfor.

Henstandstesten blev udført med forskellige typer af omrøring og der blev udtaget 10 ml. prøve i et reagensglas, hvorefter prøverne fik lov til at henstå. Efter en tid dannede der sig en klar fase øverst i prøven. Størrelsen af den klare fase blev målt som en funktion af tiden.

	Mekanisk omrøring	Mekanisk omrøring og kuglemølle	Turbomølle – Micodur
	Klare fase, mm.	Klar fase, mm.	Klar fase, mm.
36 timer	1	1	1
60 timer	1	1	1
120 timer	12	6	14
144 timer	16	11	18

Tabel 1. Faseseparation som funktion af tiden. 6 mm svarer til 1 ml væske.

3.5 Brandtest af flammehæmmede polyester-prøver

Der blev udført LOI og UL-94 (vertikal) brandtest for at karakteriser de brandhæmmende egenskaber for de forskellige formuleringer efter udhærdning. Brandtestene blev udført for at kunne vurdere hvilke formuleringer der var bedstflammehæmmede og sammenholde disse data med resultaterne af de reologiske test, inden egentligt glasarmerede prototyper blev forsøgt pultruderet på Fiberline Composites procesudstyr.

3.5.1 LOI (Limiting Oxygen Index)

Ved oxygen metoden brændes prøven i en kontrolleret atmosfære. Standardproceduren er at antænde toppen af folierne med en gasflamme, som fjernes så snart antændelse indtræffer. Dernæst findes den laveste oxygenkoncentration i en vertikal strømmende blanding af oxygen og nitrogen, som akkurat støtter en vedvarende forbrænding. De kritiske parametre vurderes ud fra en minimum brandlængde, som specificeres enten ved at prøven brænder i en bestemt tid eller at en specificeret længde af folien forbrænder.

LOI (Limiting Oxygen Index) defineres som

$$LOI = [O_{2, Limit}] / ([O_{2, Limit}] + [N_2])$$

$[O_{2, Limit}]$ er den minimale oxygenkoncentration i gasflow'et, der er nødvendig for at klare "minimum brandlængde" kriteriet og $[N_2]$ er nitrogenkoncentrationen.

Da luft indeholder ~20,95 % (V/V) oxygen, vil folier med lavere LOI værdier have let ved at brænde i luft. Omvendt vil brændbarheden og tendensen til flammespredning for en folie med LOI værdier højere end 20,95 reduceres eller helt ophøre efter fjernelse af antændelseskilden.

Oxygen indeks målingerne blev foretaget efter Procedure A for LOI målinger med en maksimal antændelsestid på 30 sekunder og en maksimal brændtid på 180 sekunder.

3.5.2 UL-94

UL-94 "Standards for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances" er beregnet til at tjene som indledende indikation af brændbarheden. For en specificeret antændelseskilde og tid, måles og vurderes emnernes brandegenskaber og selvslukningsmuligheder. Indledningsvis udførtes en "20 mm Vertikal brandtest; V-0, V-1, V-2". V-0, V-1 eller V-2 angiver, hvilken klassificering folien kan klare. "V-0" er den bedste klassificering i UL-94. Der er udført 5 test på hver prøve. "V-" betyder, at prøven ikke klarer nogen af klassificeringerne.

3.5.3 Resultater

	LOI værdi	UL-94
Polyester blandingen uden FR	20,3	
31,5 % Apyral 33	25,9	5 V-
31,5 % Apyral 33 + 3 % AP 423	29,0	5 V-
35 % Apyral 33 + 3 % AP 423	31,1	1 V-1; 4 V-
40 % Apyral 33 + 3 % AP 423	32,4	1 V-0; 1 V-1; 3 V-
40 % Apyral 33 + 5 % AP 423	33,3	2 V-0; 1 V-1 2 V-
45 % Apyral 33+ 3 % AP 423	34,2	3 V-0; 2 V-
50 % Apyral 33	35,0	3 V-0; 2 V-
50 % Apyral 33+ 3 % AP 423	36,4	4 V-0; 1 V-
40 % Apyral 33 + 3 % AP 740	31,2	3 V-0; 2 V-
40 % Apyral 33 + 5 % AP 740	33,1	4 V-0; 1 V-
31,5 % ON-901	26,2	5 V-
31,5 % ON-901 + 3 % AP 423	32,7	1 V-1; 4 V-
31,5 % ON-901 + 5 % AP 423	32,1	1 V-1; 4 V-
31,5 % ON-901 + 10 % AP 423	33,2	2 V-1; 3 V-
35 % ON-901 + 3 % AP 423	33,0	1 V-0; 1 V-1; 3 V-
40 % ON-901 + 3 % AP 423	33,3	2 V-0; 3 V-
31,5 % ON-901 + 3 % AP 740	31,1	5 V-
31,5 % ON-901 + 7,5 % AP 740	32,2	2 V-0; 3 V-
31,5 % ON-906 + 3 % AP 423	30,1	5 V-
31,5 % Zerogen 50 + 3 % AP 423	27,3	5 V-
40 % Zerogen 50 + 3 % AP 423	30,4	5 V-
31,5 % Magnifin H10 + 3 % AP 423	27,4	5 V-
31,5 % Magnifin H5 + 3 % AP 423	27,1	5 V-
31,5 % Magnifin H5GV + 3 % AP 423	27,0	5 V-
31,5 % Magnifin H3 + 3 % AP 423	27,4	5 V-
5 % Cloisite A10	21,5	5 V-
5 % Cloisite A10 + 3 % AP 423	22,2	5 V-
10 % Cloisite A10+3 % AP 423	23,1	5 V-
5 % Cloisite A25	21,5	5 V-
5 % Cloisite A25 -ultral lyd	21,5	5 V-
20 % AP 423	27,1	5V-
20 % AP 740	27,0	1 V-0, 4V-
25 % AP 740	27,9	1 V-0, 4 V-
25 % EG (EFG) + 5 % AP 423	<29	V-
20 % EG (EFG) + 5 % AP 423	28,0	V-0
20 % EG (EFG) + 20 % Apyral 33 + 5 % AP 423	46	V-0
10 % EG (EFG) + 30 % Apyral 33 + 5 % AP 423		V-0
10 % EG (EFG) + 30 % Apyral 33 + 5 % AP 423		V-
5 % EG (EFG) + 25 % Apyral 33 + 5 % AP 423	27,5	V-
20 % EG (CEGP) + 5 % AP 423		V-0

Tabel 2. LOI og UL-94 værdier for afprøvede formuleringer.

EFG: Extremely Fine Expandable Graphite

CEGP: Coarse Expandable Graphite Powder

3.5.4 Diskussion

Fra tabel 2 kan det ses, at produktet Martinal ON-901 har den højeste brandhæmmende virkning pr. vægttilsætning af de afprøvede ATH produkter. Til gengæld udviser Apyral 33 bedre reologiske egenskaber, da polyesterblandinger er mindre pseudoplastiske og har lavere viskositet, end tilfældet er for tilsætning af ON-901. Dette vil betyde, at blandinger indeholdende Apyral 33 vil være nemmere at processere, og derved gøre det muligt at tilsætte højere mængde og dermed forøge materialernes flammehæmmende egenskaber.

De testede ammoniumpolyfosfater har mere eller mindre samme flammehæmmende virkning. Exolit AP 740 virker dog procesmæssigt sværere at håndtere end Exolit AP 423. Begge produkter kan ses at have størst virkningsgrad ved tilsætning i lave koncentrationer.

De afprøvede typer af magnesiumhydroxider har ikke vist sig at være bedre flammehæmmende additiver end de afprøvede typer af ATH. Dette skyldes primært, at de fra producentens side ikke er optimeret til at virke i pågældende materiale eller proces, hvorfor dispergeringsgraden sandsynligvis er mindre. Desuden havde de blandinger, der indeholder magnesiumhydroxid, en væsentligt højere efterglødstid i brandtestene end blandinger, der indeholdt ATH. Magnesiumhydroxid blev primært testet på grund af deres høje varmestabilitet (i forhold til ATH), da dette eventuelt kunne vise sig at være en procesmæssig fordel

Der foreligger ingen resultater, der indikerer, at nano-kompositterne vil være i stand til at brandhæmme Fiberline Composites produkter i den grad, som dette ønskes. De positive egenskaber, som tilsætning af nano-kompositterne giver produkterne såsom formstabilitet og reduktion af drypning fra produkter under brand, opnås i forvejen på grund af krydsbindingen af polyesterens, og kan ellers opnås ved tilsætning af langt billigere materialer.

Formuleringen indeholdende 25 % EG (EFG) klarede ikke UL-94 på trods af, at prøven var selvslukkende, men under testen faldt der forkullet materiale og gløder ned fra prøven og antændte bomulden, der var placeret under prøven. Ved test af de to prøver indeholdende 20 % EG og ammoniumpolyfosfat faldt der også forkullet materiale ned på bomulden, uden at denne dog blev antændt, hvorfor de to prøver klarede V-0 kravet (se appendiks C). Der er ikke foretaget en nærmere bestemmelse af, hvorvidt forskellene i tilsætning af 25 % eller 20 % EG skyldes fremstillingen (evt. fejl ved udhærdning), eller hvorvidt problemet ville løse sig selv i den færdige profil på grund af glasfiberforstærkningen. UL-94 testen giver ikke et klart svar på, hvor stor forskel der ville være ved at benytte graden med de større partikler (CEGP) i forhold til de mindre partikler (EFG), da testen reelt ikke er krævende nok til at foretage en sådan differentiering. UL-94 testen af de uforstærkede profiler viser at ATH med fordel kan tilsættes EG formuleringerne, da det øger profilernes dimensionsstabilitet under brandforhold og forhindrer gløder eller forkullet materiale i at falde ned. Uden tilsætning af ATH virker det nærmest som om den krydsbundne polyester eksploderer, når grafitten udvider sig under opvarmning, og ATH kommer til at virke som en buffer, der holder sammen på polyesterens under disse forhold.

4 Pultruderede profiler

På procesudstyret hos Fiberline Composites er der blevet fremstillet profiler med forskellige sammensætninger i henhold til de test, der er foretaget i laboratoriet på Polymercentret. Der har i produktionen været fokuseret dels på, hvorvidt det var muligt at opnå en tilstrækkelig god dispergering af de flammehæmmende partikler til at opnå en ensartet flammehæmning i profilerne, dels på hvorvidt det rent praktisk er muligt at omdanne de testede formuleringer til færdige profiler på Fiberline Composites procesudstyr.

Glasforstærkning i profilerne består dels af glastråde, der trækkes gennem værktøjet, men også af ikke vævede overflademåtter. Da de flammehæmmende additiver tilsættes i partikelform, er der en mulighed for, at glasmåtterne vil kunne komme til at virke som et filter, der ved injektionen af blandingerne vil kunne separere partiklerne fra matricen og medfører en uensartet dispergering af de flammehæmmende additiver i de færdige profiler. Graden af en eventuel 'filtrering' vil variere med partikelstørrelsen og vil betyde, at indholdet af flammehæmmende additiver vil være højere nær overfladen end midt i profilerne. Dette fænomen vil ikke nødvendigvis forringe profilernes brandhæmning og kunne reelt vurderes som et løsningsforslag. Udkommet af hvorvidt en højere brandhæmning opnås ved at have en højere koncentration af flammehæmmende additiver nær overfladen vil dog være afhængig af, hvilket brandtest der benyttes til at karakterisere profilens egenskaber.

De fremstillede testprofiler har følgende flammehæmmende formulering:

- 1: 31,5 % Martinal ON 901 + 3 % Exolit AP 423.
- 2: 50 % Apyral 33 + 5 % Exolit AP 423.
- 3: 50 % Martinal ON 901 + 5 % Exolit AP 423.
- 4: Flammehæmmet med klorparaffin.
- 5: 5 % EG (EFG) + 30 % Martinal ON 901 + 3 % Exolit AP 423
- 6: 5 % EG (EFG) + 30 % Martinal ON 901 + 3 % Exolit AP 423

Profil 5 og 6 har ens formuleringer men er fremstillet under forskellige proceskonditioner. Profilerne flammehæmmet med EG indeholder en mindre mængde glasfibre end de øvrige fire typer profiler.

4.1 Udhærdning af polyesteren

Udhærdningsgraden og -hastigheden af polyesteren influeres af tilsætningen af de partikelformede halogenfri flammehæmmende additiver i henhold til koncentration, partikelstørrelse og overfladereaktivitet. Dette er relativt velbeskrevet i litteraturen, hvorfor der ikke er foretaget eksperimentelle test til præcist at bestemme niveauet af påvirkning for de enkelte formuleringer. Der er dog blevet taget højde for dette ved den endelige udhærdning af profilerne.

Udhærdningsreaktionen af umættede polyestervesiner involverer co-polymerisation mellem styrenmonomeren og det umættede polyester molekyle ved tilstedeværelse af en organisk initiator. Initiatoren

dekomponerer og danner frie radikaler i systemet. De frie radikaler polymeriserer og danner lang-kædede molekyler ved at forbinde styren monomerer og polyesterene ved inter- og intra-molekulære reaktioner.

Under udhærdningsprocessen af en termoset (varmehærdende) polyester vil glasovergangstemperaturen (T_g) af materialet øges som konsekvens af den øgede krydsbindingsdensitet og molekylvægt. Processen involverer desuden en kraftig viskositetsforøgelse, der vil reducere molekylernes bevægelighed, og dermed også reducerer reaktiviteten ved en given temperatur. Udhærdningen kan karakteriseres ved gel-dannelse og forglasning. Den fysiske overgang fra viskøs flydende tilstand til dannelse af en elastisk gel er irreversibel og betegnes gel-punktet. Forglasning forekommer, når glastransitionstemperaturen af det reagerende system nærmer sig udhærdningstemperaturen som et resultat af den øgede molekylvægt. Ved forglasningspunktet skifter reaktionsmekanismen fra at være kemisk kinetisk kontrolleret til at være diffusionskontrolleret, hvilket med tiden fører til standsning af udhærdningen, inden denne er fuldt afsluttet.

Det er beskrevet i litteraturen, at fyldstoffer kan have en mindre effekt på initiator dekomponeringen og derved påvirke reaktionshastigheden, mens effekten under propageringen vil være mere udtalt. Tilstedeværelsen af additiver og glasfibre i resinen øger den termiske konduktivitet og viskositet af udhærdningssystemet og reducerer antallet af reaktive dobbeltbindinger pr. volumen enhed. Stigningen i den termiske konduktivitet øger varmeoverførelsen i kompositten. Herved reduceres induktionstiden og akkumuleringen af varme i kernen af kompositten. Dette resulterer i færre varme punkter. Stigningen i viskositet og reduktion i det fri volumen påvirker udhærdningshastigheden negativt, da forøgelsen i viskositet vil reducere den molekylære bevægelighed og dermed reaktiviteten ved en given temperatur. Dette vil primært manifestere sig i den sidste del af processen, der forgår over forglasningspunktet (diffusionskontrolleret).

Generelt vil høje koncentrationer af fyldstoffer sænke udhærdningshastighed og -grad, hvilket vil medføre strukturelle og morfologiske forskelle i polyester matricen. En hurtigere udhærdningshastighed vil i disse tilfælde kunne opnås ved at benytte partikler med lavt overfladeareal, dvs. større partikler kan med fordel benyttes, hvis partikelformene er sammenlignelige²⁻⁴.

4.2 Analyse af fremstillede testprofiler.

Der blev foretaget røntgenundersøgelse af glasfiberfordelingen i fremstillede testprofiler. Der blev ligeledes udført XPS-analyser (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) og SEM (Scanning Electron Microscope) karakterisering af profilerne. Der blev ligeledes foretaget en optisk karakterisering af profilerne indeholdende Expandable graphite. Formålet med dette var at bestemme, om de parametre, der vil have indflydelse på profilerens brandegenskaber er optimeret med hensyn til Fiberline Composites produktion.

4.2.1 Apparatur

Røntgenbillederne blev taget med et Balteau X-ray rør: 30 kV, 5 mA (5 min. eksponerings tid) og digitaliseret med 150 dpi.

Til XPS analyserne benyttedes Sage 100 fra SPECS.

Det benyttede mikroskop (SEM) var et Digital Scanning Microscope DMS 966 fra Zeiss.

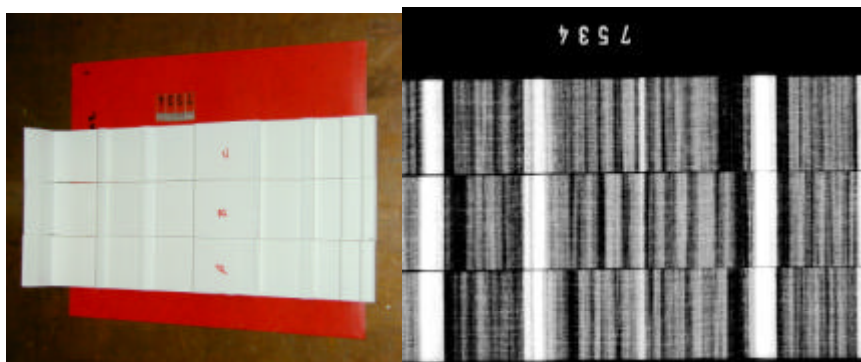
4.2.2 Røntgenanalyse

Røntgenbillederne viser fordelingen af glas eller polyester fibre i overfladen af profilerne og kan give et indtryk af hvor meget brændbart materiale der er i profilernes overflade (høj sværtning svarer til lav fyldning). Dette vil give et udtryk for muligheden af antændelsen af profilerne og dermed i hvor høj grad polyester matricen skal flammehæmmes. De undersøgte profiler der var flammehæmmet med 31,5 % Martinal ON-901 og 3 % Exolit AP 423, havde følgende variationer:

Type A: Profil uden overfladematte.

Type B: Profil med glasfiberoverfladematte.

Type C: Profil med polyesteroverfladematte.



Figur 7. Optisk billede og røntgenbillede af de 3 typer bus-profiler.

Der er ujævnheder i fordelingen af fibre i alle tre profiler. Det er specielt tydeligt at fiberlagene i profilernes overflade er tyndere omkring forhøjninger og ved buk end i resten af emnet. Dette kan betyde, at de mekaniske samt de brandhæmmende egenskaber vil være reducerede i disse områder.

Efterfølgende brandtest af de tre profiler i henhold til UL-94 viste dog ikke rigtig nogen konsekvens med hensyn til type af overfladematte, og hvor i profilen brandtest-prøven blev udtaget. Dette kan skyldes måden UL-94 brandtesten udføres på (13 mm brede, 3 mm tykke emner antændes i bunden af prøven), hvor antændelsen vil have høj sandsynlighed for at foregå i polyester matricen i midten af profilen. Dette betyder, at overflademåtternes indflydelse på profilerne brandegenskaber under denne test vil mindskes. Desuden er UL-94 ikke så nøjagtig en test at den kan benyttes til at differentiere små forskelle i brandegenskaber.

4.2.3 XPS-analyse

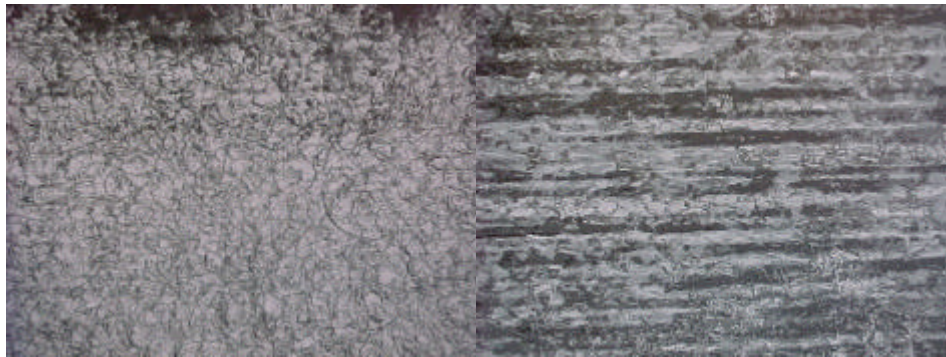
XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) er en kvantitativ analysemetode, der kan analysere de yderste ca. 30 atomare lag af en overflade. Analysen giver kvantitative informationer omkring grundstofsammensætningen på overfladen.

XPS analyserne er foretaget tre forskellige steder på overfladen af de tre profiler beskrevet i afsnit 4.2.3 (Røntgenanalyse), for at kunne bestemme, om den kemiske sammensætning varierer. Analysestederne blev undersøgt for

karbon, aluminium, oxygen. Grundstofsammensætningen var rimelig konstant på de tre steder, analysen blev foretaget i to af profilerne. I det sidste profil divergerede sammensætningen, sandsynligvis som følge af manglende optimering af processen.

4.2.4 Profiler indeholdende "expandable graphite"

Formuleringer indeholdende EG blev produceret med én overflademåtte. De øvrige profiler indeholdt to glasmåtter, og havde dermed et højere indhold af ikke brændbart materiale. Denne forskel skyldtes, at det simpelthen ikke var muligt at sprøjte blandinger med de forholdsvis store EG partikler (~50 µm) gennem to måtter. Selv under de lempede forhold viste det sig, at formuleringerne indeholdende EG ikke kunne produceres optimalt på Fiberline Composites anlæg. Figur 8 viser optiske billeder af overfladen på to sider af den samme profil. Billederne, der er karakteristiske for profiler af begge de udførte forsøgsrunder, indikerer tydeligt, at EG partiklerne ikke er jævnt dispergeret i profilerne.

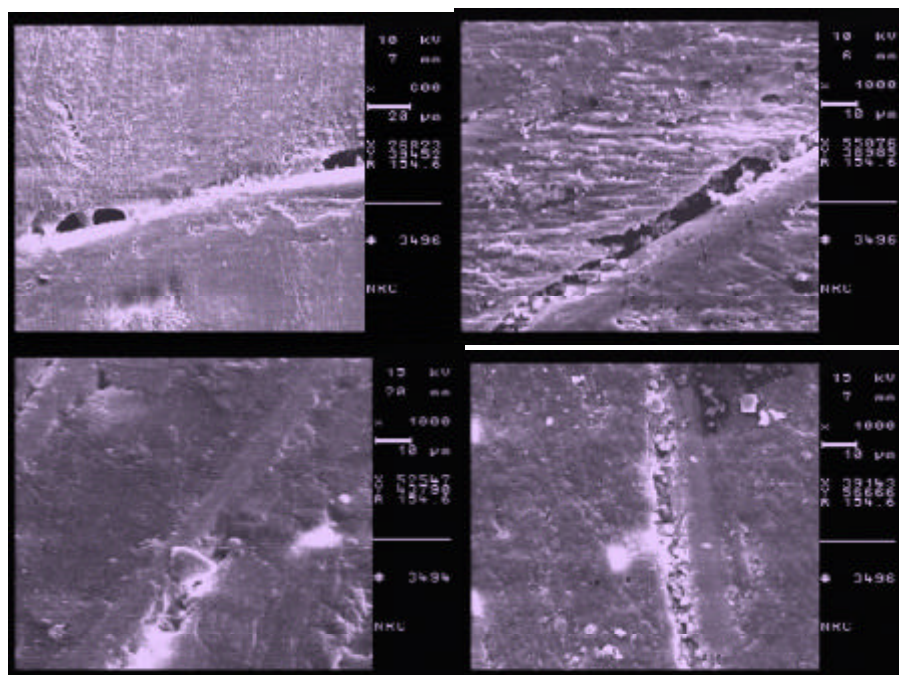


Figur 8. Optiske billeder af overflader på profiler flammehæmmet med 5 % EG

4.2.5 SEM karakterisering

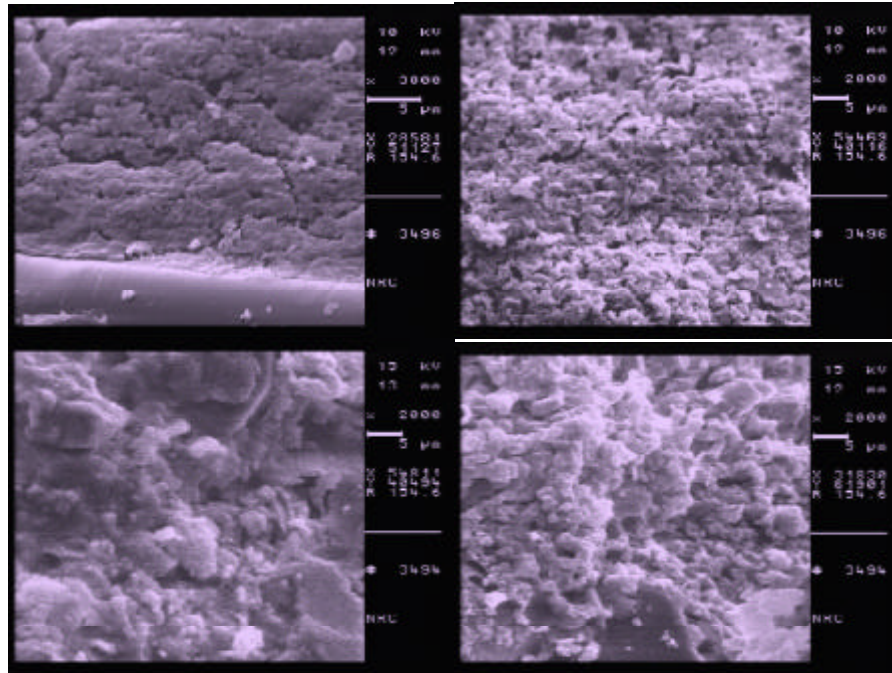
Et Scanning Elektron Mikroskop blev benyttet til kvalitativt at vurdere dispergeringen af flammehæmmende additiver i profilerne.

SEM karakteriseringen er foretaget på profiler indeholdende ATH, samt på en profil flammehæmmet med klorparaffin for sammenligning. Profilerne 1,2,3,4 (afsnit 4) er blevet undersøgt.



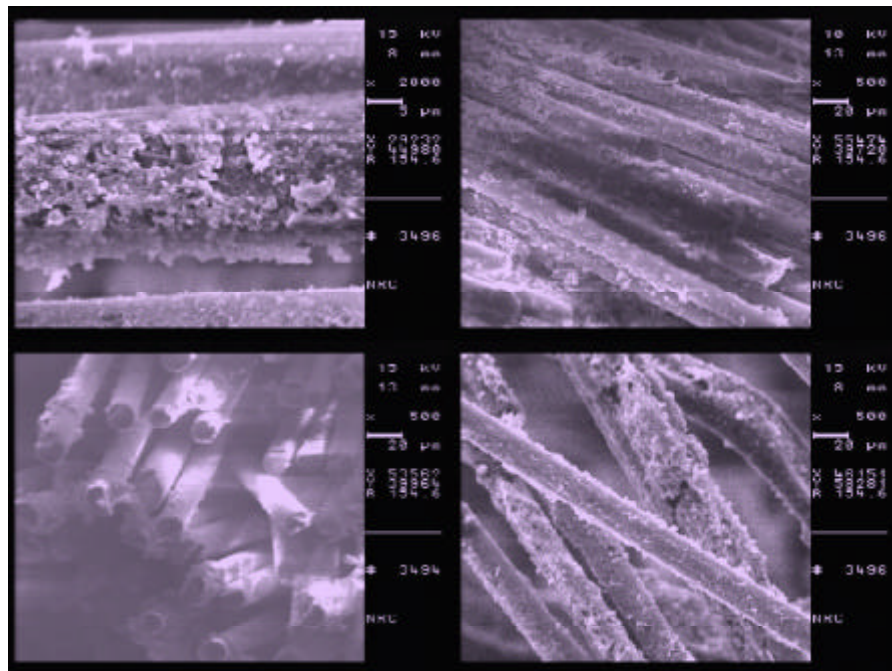
Figur 9. SEM billeder af profiloverflader (forstørrelse x1000). Øverste venstre billede viser overflade af profil flammehæmmet med halogenholdig flammehæmmer. Øverste højre billede viser profil indeholdende 30 % ON-901. Nederste venstre billede viser profil indeholdende 50 % Apyral 33. Nederste højre billede viser profil indeholdende 50 % ON 901.

SEM billederne af profilernes overflade (figur 9) viser, at det høje ATH fyldningsniveau ikke forårsager store ujævnheder i form af partikelftryk, men at der findes revner i profilernes overflade omkring lettere eksponerede glasfibre. Revnerne findes i alle profilerne, men ses generelt at være større i de profiler der indeholder Martinal ON 901. Sammenligning af profiloverfladerne indeholdende 50 % ATH viser væsentlig flere partikelftryk i profiler med Martinal ON 901 end i profiler hvor Apyral 33 er blevet benyttet som flammehæmmer. Dette har dog reelt ikke stor indflydelse på ujævnheden i profilernes overflade, men giver et kvalitativt indtryk af fyldningsgraden for de to typer ATH.



Figur 10. SEM billeder af profilernes polyestermatrix. Øverste venstre billede (forstørrelse x3000) viser matrix med halogenholdig flammehæmmer. Øverste højre billede (forstørrelse x2000) viser matrix indeholdende 30 % ON-901. Nederste venstre billede (forstørrelse x2000) viser matrix indeholdende 50 % Apyral 33. Nederste højre billede (forstørrelse x2000) viser matrix indeholdende 50 % ON 901.

Figur 10 viser matrix af de fire typer af profiler i brudflader. Billedet af profilen flammehæmmed med klorparaffinen viser en fast polyestermatrix med tydelig dannelse af mikrovoids. Matricen i profil 1 viser en rimelig fast polyestermatrix med de små ON 901 partikler (~1,7 μm) inkorporeret. Det er reelt ikke, udfra billedet, muligt at afgøre, hvorvidt partiklerne udviser tendens til agglomeratdannelse, men matricen virker homogen, og både ATH samt APP (~8 μm) partikler er synlige. Profilen indeholdende Apyral 33 og APP udviser samme tendens. Nederste venstre billede i figur 10 viser enkeltliggende Apyral 33 og APP partikler (>5μm), og i det undersøgte område blev der ikke fundet egentlige agglomerater på trods af det høje additivindhold og det faktum, at partiklerne er pakket tæt i matricen. Brudfladen af Profil 3 ses at have en skrøbeligere og mere porøs struktur end de øvrige. Polyesteren i kompositten har sværere ved at binde partiklerne sammen, og profilen vil have tendens til at smuldre under mekanisk påvirkning. Fyldningsgrænsen ser ud til at være nået. Begge typer af ATH ser dog ud at have god forlidelighed med matricen, hvilket betyder, at der er god adhæsion mellem partiklerne og polyesteren.



Figur 11. SEM billeder af eksponerede glasfibre i brudflade af profil. Øverste venstre billede (forstørrelse x2000) viser glasfibre fra brudflade af profil indeholdende halogenholdig flammehæmmer. Øverste højre billede (forstørrelse x500) viser glasfibre fra profil indeholdende 30 % ON-901. Nederste venstre billede (forstørrelse x500) viser glasfibre fra profil indeholdende 50 % Apyral 33. Nederste højre billede (forstørrelse x500) viser glasfibre fra profil indeholdende 50 % ON 901.

Udrevne glasfibre fra profilerne vist i figur 11 viser at der stadig er dele af polyesterens vedhæftet for de undersøgte profiler. Mængden af vedhæftet polyestermatrix kan vurderes som et kvalitativt mål for befugtningen af glasfiberarmeringen, hvilket vil kunne relateres til profilernes mekaniske styrke. Bruddene påført profilerne er dog ikke forgået efter en standardiseret proces, hvilket naturligvis vil medføre en vis usikkerhed på resultaterne. Ud fra billederne i figur 11 vurderes det dog kvalitativt, at befugtningen af glasfibre aftager med øget partikeltilsætning.

4.3 Mekaniske egenskaber

Brudstyrken i de fremstillede bus-profiler er fortrinsvis baseret på glasfiberarmeringen. Derfor brækker profilerne i de punkter, hvor glasfiberarmeringen er svagest (se afsnit 4.2.2 Røntgenanalyse) og tilsætningen af flammehæmmende partikler har i de anvendte mængder vist sig ikke at påvirke brudstyrken synderligt, selvom partikelkoncentrationen naturligvis vil påvirke polyesterblandings befugtning af glasfibrene.

Et stort antal mikrovoids i et udhærdet system er godt for krympningskontrol, men kan være katastrofalt for de mekaniske egenskaber. Høje partikeltilsætninger kan i lighed med udhærdningstemperaturen, initiatortypen og procestryk påvirke mikrovoiddannelsen. Påvirkningen vil blandt andet være afhængig af mængde og type af partiklerne og af det tilsatte termoplastiske 'low profile' additiv, men fra litteraturen er det kendt, at mikrovoidstørrelsen vil forøges når fyldstoffer tilsættes polyesterresinen. Den øgede mikrovoiddannelse sker som følge af en assisterende effekt af partiklerne under bobledannelse ved opvarmningen under udhærdningsprocessen. SEM

billederne i figur 10 af matricerne viser en stigende porøsitet som funktion af ATH indholdet. Hvorvidt dette udelukkende skyldes øget mikrovoiddannelse, eller om disse mikrovoids bliver store nok, til at de forbindes internt, er ikke udledt af billederne.

Trækstyrken af polyestere vil aftage jævnt som funktion af partikelindholdet. Partikeldispersionen og den gensidige partikel-matrix påvirkning vil være de primære indvirkningsfaktorer. Ved lave tilsætninger vil dispersionen af partiklerne have dominerende indflydelse på trækstyrken. Ved øget tilsætning af flammehæmmende partikler i polyesterblandingerne vil partikel-partikel interaktionen blive mere fremtrædende. Samtidig må det forventes, at der vil ske en reduktion af deformationsgraden af grænsefladerne mellem partiklerne og matricen. Glasfiberarmingen vil have indflydelse på resultaterne af trækstyrkeprøven. Da befugtningen af fibre kvalitativt er vurderet at aftage med partikelmængde og overflade, burde de større Apyral 33 partikler give bedre trækstyrke end profiler flammehæmmet med Martinal ON-901. For profiler indeholdende EG vil den irregulære form af partiklerne sandsynligvis også indvirke. Styrken i EG-materialet vil aftage, da partiklerne ikke vil være i stand til at understøtte den kraftpåvirkning der overføres fra polymer matricen².

4.4 Brandegenskaber af færdige profiler

Der er udført UL-94 og LOI målinger på de fremstillede profiler.

4.4.1 UL-94

Under normale omstændigheder benyttes der ved UL-94 en flammehøjde på 2 cm, imidlertid var det ikke muligt med denne flammehøjde at opnå fornuftige antændelsesresultater på de bedst flammehæmmede profiler. For at skabe et reelt sammenligningsgrundlag blev de fleste af testene foretaget med en flammehøjde på 4 cm. Desuden er enkelte test foretaget med en antændelsestid på 60 sekunder mod normalt 10 sekunder. Det er foretaget 5 brandtest på hver af profilerne.

Under normale UL-94 betingelser opfyldte både Profil 2 (50 % Apyral 33 og 5 % Exolit AP 423) og Profil 3 (50 % Martinal ON 901 og 5 % Exolit AP 423) V-0 betingelserne.

Profil	1	2	2	3	3	4	5	6
Antal brandtest	5	5	5	5	5	5	5	5
Flammehøjde, cm.	4	4	4	4	4	4	2	2
Antændelsestid (sek.)	10	10	60	10	60	10	10	10
Brændtid (sek.), t_1	1	0	63	0	25	4	0	0
Brændtid (sek.), t_2	245	5	114	0	124	88	15	40
Efterglødstid (sek.), t_3	9	2	5	3	8	4	13	11
Brændt til holderen	Ja	Nej	Ja	Nej	Ja	Ja	Nej	Nej
Bomuld antændt	Nej	Nej	Nej	Nej	Nej	Nej	Nej	Nej
V-?	1xV-0 og 4xV-	4xV-0 og 1xV-1		5xV-0		3xV1 og 2xV-	4xV-0 og 1xV-	3xV-0 og 1xV-

Tabel 3. UL-94 brandtest på pultruderede profiler.

4.4.2 LOI

LOI værdierne for tre af profilerne blev bestemt til at være:

Profil 1 (31,5 % Martinal ON 901 og 3 % Exolit AP 423):	32,4 % O ₂
Profil 2 (50 % Apyral 33 og 5 % Exolit AP 423):	40,1 % O ₂
Profil 3 (50 % Martinal ON 901 og 5 % Exolit AP 423):	47,2 % O ₂

Specielt LOI værdien for Profil 1 virker lav i forhold til værdien for de uarmerede prøver med samme formulering (32,7 %O₂). Forskellene i værdierne for prøver med ens formulering fremstillet i laboratoriet og i Fiberline Composites produktion skyldes sandsynligvis forskelle i dispergeringsprocessen. Der er ikke målt LOI værdier på armerede profiler indeholdende EG (se afsnit 4.2.4).

4.4.3 Diskussion, brandtest af pultruderede profiler

I den modificerede UL-94 test klarede profilen der var flammehæmmet med Apyral 33 kun V-1 kravet (reelt V-0, se afsnit 4.3.1), mens Martinal ON 901 (967-5) profilerne alle let klarede V-0 kravene. LOI værdien for Profil 3 er også væsentlig højere end for Profil 2. Forskellen ses i brandtestene ved, at profilerne, der er flammehæmmet med Apyral 33, brænder lidt længere, inden de udslukkes. Dette skyldes Martinal ON 901 pulverets større fyldstofeffekt (bulk densiteten af Apyral 33 opgives som værende næsten 2 gange højere end for ON 901), hvilket vil nedsætte flammespredningen. Men da den specifikke overflade og vægttabet ved opvarmning er ens for de to typer ATH, samtidigt med at olieoptaget er væsentlig lavere for Apyral 33, burde det være muligt at inkorporere væsentlig større mængder af dette i polyestermatrixen og dermed opnå en højere flammehæmning med tilsvarende mekaniske egenskaber. Der burde have været korrigeret for disse forskelle, og målsætning for produktions-testen skulle have været anderledes.

4.4.4 Brændbarhed DIN 5510

På testprofilerne har Siemens Axiva udført røg og brandtest på profilerne i henhold til DIN 54 837 "Prüfung von Werkstoffen, Kleinbauteilen und Bauteilabschnitten für Schienenfahrzeuge. Bestimmung des Brennverhaltens mit einem Gasbrenner" og DIN 50 050-2 "Brennverhalten von Werkstoffen. Grosser Brennkasten". Resultaterne er klassificeret efter DIN 5510 "German Standard. Vorbeugender Brandschutz in Schienenfahrzeugen. Brennverhalten und Brandneberscheinungen von Werkstoffen und Bauteilen. Klassifizierungen, Anforderungen und Prüfverfahren" (testresultaterne er vist i appendiks D). Udover de tidligere beskrevne profiler er der fremstillet yderligere to flammehæmmede profiler. Profilerne har følgende identifikationsnumre:

P7: Flammehæmmed med 50 % ATH (ON-901) og 3 % AP423
F8: Flammehæmmed med 58 % ATH (ON-901) og 5 % AP 423
P1: Flammehæmmed med 31,5 % ATH (ON-901) og 3 % AP423
P3: Flammehæmmed med 50 % ATH (ON-901) og 5 % AP423
P2: Flammehæmmed med 50 % ATH (Apyral 33) og 5 % AP423

Profil	P1	P1	P2	P3	P7	P7	P8	P8
Tykkelse (mm)	4,0	4,0	3,0	3,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Overfladematte	A	B	C	C	A	B	A	B
Antændelsestid (s)	15	15	10	10	20	20	20	20
Brændtid (s)	15	15,4	7	3,8	9,6	31	3	6
Brændbarheds-klasse (S)	3	3	3	4	4	3	4	4
Røgdvklings-klasse (SR)	1	1	2	2	2	2	2	2
Drypning (ST)	2	2	2	2	2	2	2	2

Testen viste, at Profil 3 (50 % ON-901 og 5 % Exolit AP 423) ville klare kravene i S4 brændbarhedsklassen, mens Profil 2 (50 % Apyral 33) kun opfyldte kravene til brændbarhedsklasse S3. Begge profiler klassificeres i røgdvklingsklasse SR 2 og i dryppe (dråbeudvikling)-klasse ST 2.

Profil 8 indeholdende 58 % ATH havde de korteste brændtider og har dermed også de bedste brandhæmmende egenskaber. Imidlertid var brændbarhedsklassen af disse profiler den samme som Profil 7 og Profil 3 opnåede.

Resultaterne af brandtestene på Profil 4 (3 % APP) og Profil 3 (5 % APP) viser at det godt kan lade sig gøre at opfylde kravene til S 4 brændbarhedsklassen med kun 3 % APP, og at tilsætningen af de sidste 2 % APP derfor reelt kan undlades. Imidlertid er spredningen på de målte brændtider (i alt 5 målinger fortaget) væsentlig højere for profilerne indeholdende 3 % Exolit AP 423 end for profilen indeholdende 5 %. Det vurderes derfor, at profilerne indeholdende 3 % Exolit AP 423 vil have større risiko for at fejle i henhold til S 4 kravene.

Der er ikke foretaget brandklassificering efter BS 476-7 for konstruktionsprofiler. Det høje fyldningsniveau, der er nødvendigt for at opnå den ønskede flammehæmning med additiver som aluminiumhydroxid og ammoniumpolyfosfat, forringer de mekaniske egenskaber så meget, at profilerne ikke er egnede til konstruktion.

5 Konklusion

Polyester beklædningsprofiler til busser og toge og konstruktionsprofiler fremstillet ved en pultruderingsproces er blevet brandhæmmet ved tilsætning af halogenfri flammehæmmende additiver. Aluminiumhydroxid, ammoniumpolyfosfat, magnesiumhydroxid, nano-kompositter og expandable graphite er blevet afprøvet i forskellige former og koncentrationer.

De bedste flammehæmmende resultater blev opnået ved tilsætninger af aluminiumhydroxid (ca. 50 %) og ammoniumpolyfosfat (ca. 5 %). Disse profiler klarede kravene til brændbarhedsklasse S4 i DIN 5510 standarden. Dette var det ønskede mål for flammehæmningen af beklædningsprofiler. Der er ikke foretaget en brandklassificering af konstruktionsprofiler.

Råvareprisen af de fremstillede beklædningsprofiler er på niveau med ikke flammehæmmede profiler, og betydeligt lavere end for profiler flammehæmmet til samme niveau med halogenholdige flammehæmmende additiver.

6 Litteraturliste

1. Macosko, C.W. "Rheology principles, measurement and applikation". VCH Publishers. Inc. (1993).
2. Zang, Z, Zhu, S. "Microvoids in unsaturated polyester resins containing poly(vinyl acetate) and composites with calcium carbonate and glass fibers". *Polymer***41** 3861-3870 (2000).
3. Valette, L. "Polyurethane and unsaturated polyester hybrid networks: 2. Influence of hard domains on mechanical properties". *Polymer***40** 2059-2070 (1999).
4. Kenny, J., OPalicki, M. "Processing of short fibre/thermosetting matrix composites". *Composites***27A** 229-240 (1996).

7 Forkortelser og handelsnavne

I det følgende er opsummeret nogle af de forkortelser og handelsnavne, som er anvendt i denne rapport.

APP	Ammoniumpolyfosfat
Apyral 22 og 33	Aluminiumhydroxid fra Nabaltec.
ATH	Aluminiumhydroxid
Budit FR Cros 484	Ammoniumpolyfosfat fra Budenheim
Closite 10 A og Closite 25 A	Nano-kompositter fra Southern Clay Products
DIN	Deutsche Industrie Norm
Ex Cx-325 HMY	“Extremely fine expandable graphite” fra NGS Naturgraphit GmbH.
Ex EF-80 SC	“Coarse expandable graphite powder” fra NGS Naturgraphit GmbH
EFG	Fine Expandable Graphite
CEGP	Coarse Expandable Graphite Powder
Exolit AP 423 og AP 740	Ammoniumpolyfosfat fra Clariant
LDPE	Low Density Polyethylene
LOI	Limiting Oxygen Index
Magnifin H3, H5 og H5GV	Magnesiumhydroxid fra Martinswerk.
Martinal ON-901 og Martinal ON-904	Aluminiumhydroxid fra Martinswerk.
Melamin 003	Melamin: fra DMS.
Melapur PM	Melaminfosfat: fra Ciba
Portaflam	Naturligt aluminium-oxid-hydrat mineral fra Ankerport NV.
SEM	Scanning Electron Microscope
TGA	Thermo Gravimetric Analysis
UL-94	“Standards for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances”
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
Zerogen 50	Magnesiumhydroxid fra Huber

Beskrivelse af benyttede halogenfri flammehæmmende additiver og tekniske data

Ammoniumpolyfosfat, $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ (APP)

Ammoniumpolyfosfat er et uorganisk salt af polyfosforsyre og ammoniak. De benyttede typer APP har kædelængder højere end 1000 og har derfor lav opløselighed i vand. Under brand influerer ammoniumpolyfosfat primært på reaktioner, der foregår i den kondenserede fase. Når APP udsættes for varme ($>200^\circ\text{C}$), dekomponerer det blandt andet til polymer fosforsyre, fosforoxid og ammoniak, som reagerer med hydrokarbonfragmenter og danner et højt smeltende forkullet lag i grænsefladen mellem polyestere og varmekilden. Det dannede lag virker varmeisolerende og reducerer desuden yderligere tilgang af oxygen. De største producenter af ammoniumpolyfosfat til brandhæmning er Clariant og Budenheim, og de markedsfører stort set ens produkter for brug i polyesterblandinger. De testede AP flammehæmmere er Exolit AP 740, Exolit AP 423 og Budit FR Cros 484 F.

Exolit AP 740 – er en synergistisk blanding af flammehæmmere, der er udviklet til brug i termosetresiner, specielt umættede polyestere. Udover den primære flammespredning under brand, nedsætter additivet også røgdensiteten. Ved brug af Exolit AP 740 i polyesterblandinger skulle det være muligt at klare kravene til standarder som UL-94 V-0 og DIN 5510 ved tilsætninger i koncentrationer på under 50 phr.

Exolit AP 423 - er et ammoniumpolyfosfatpulver med lav partikelstørrelse, der allerede benyttes i Fiberlines produktion. Produktet Budit FR Cros 484 er identisk med AP 423 additivet. Additivet er karakteristisk ved en lav opløselighed i vand og lav viskositet i polyesterblandinger.

		Exolit AP 423*	Exolit AP 740
Fosfor	%(w/w)	31,5	19
Nitrogen	%(w/w)	14,5	22
Densitet	g/cm^3	1,9	1,8
Bulk densitet	g/cm^3	0,7	0,6
Opløselighed i vand	g/l	1,0	1,0
Gennemsn. partikelstørrelse	μm	8	16
Partikelstørrelsesfordeling	%(w/w)	$<24 \mu\text{m}$ min. 97	$>100 \mu\text{m}$ <2
Dekomponeringstemperatur	$^\circ\text{C}$	>275	>200
TGA væggtab	%(w/w)	350 $^\circ\text{C}$ = 5 450 $^\circ\text{C}$ = 10 550 $^\circ\text{C}$ = 20	-

* Gælder også Budit FR Cros 484 F

Aluminiumhydroxid, Al(OH)₃ (ATH)

Mekanismen for ATH's brandhæmmende og røgdæmpende virke er kompleks. Af størst betydning er dog den endoterme reaktion, som ved temperaturer over ~200°C danner aluminiumoxid og vand. Denne reaktion forbruger energi, fortynder brændbare gasser og opbygger et oxidlag, som beskytter polyesteren mod energi og oxygen indtrængning. Som røgdæmper virker ATH dels ved at fortynde brændende gasser med vanddamp, dels ved en fysisk absorption. Ulempen ved brug af ATH er, at det skal tilsættes i store mængder (40-60 %) for at klare kravene til de specificerede standarder, hvilket forringer de mekaniske egenskaber og vil besværliggøre produktionen af polyesterprofilerne. De afprøvede ATH grades er produceret af henholdsvis Nabaltec (Apyral), Martinswerk (Martinal) og af Ankerport NV (Portaflam). Sidstnævnte fremstilles fra et naturligt aluminium-oxid-hydrat mineral. Portaflam-produktet har en lidt mindre brandhæmmende effekt end produkterne fra Nabaltec og Martinswerk (vægttab ved antændelse), men er også billigere end de øvrige produkter.

		Apyral 22	Apyral 33	Martinal ON-901	Martinal ON-904	Portaflam G75
Al(OH) ₃	%(w/w)	99,7	99,7	99,6	99,6	61 ¹
Densitet	g/cm ³	2,4	2,4		2,4	2,4
Bulk densitet	g/cm ³	0,64	0,55	0,32	0,55	
Gennemsnitlig partikelstørrelse	µm	6	6	1,7	6	
Partikelstørrelsesfordeling	%(w/w)	>45 µm ~0,02	>45 µm ~0,1	Top-Cut 7 µm	>45 µm ~2,0	d ₉₀ : 70 µm d ₅₀ : 20 µm
Specifik overflade	m ² g	2,9	2,4	2,5-3,5	2,6	
Vægttab ved antændelse (110-1100 °C)	%(w/w)	34,6	34,6	34,5	34,5	31,5
Olieabsorption ²	cm ³ /100 g	21	15	27-32	18	

¹ Opgivet som % Al₂O₃ i Ankerports datablad.

² Olieabsorptionen refererer til den mængde polymer, som absorberes af partiklernes overflade under dispersionsprocessen (den mængde der skal til for at fugtiggøre 100 gram aluminiumhydroxid). Værdierne varierer afhængig af partiklernes fysiske natur og størrelse. Olieabsorptionen vil derfor kunne relateres til partiklernes indvirkning på viskositetsforøgelsen af formuleringerne.

Magnesiumhydroxid, Mg(OH)₂

Magnesiumhydroxid virker stort set på samme måde som aluminiumtrihydrat. Den primære forskel er, at den endoterme reaktion, der danner magnesiumoxid og vand, først starter ved ~320° C. Den bedre varmestabilitet betyder, at magnesiumhydroxid under visse proceskonditioner vil være mere anvendeligt end ATH. Det har ikke været muligt at finde typer af magnesiumhydroxid, der reelt er optimeret til en pultruderingsproces i

polyesterblandinger. Dette skyldes dels proceskonditionerne, dels at prisen for magnesiumhydroxid sædvanligvis er lidt højere end for ATH. Udvalgte data for fire typer af magnesiumhydroxid fra henholdsvis Huber og Martinswerk:

		Zerogen 50	Magnifin H3	Magnifin H5	Magnifin H5GC
Mg(OH) ₂	%(w/w)	99,6	99,8	99,8	99,8
Densitet	g/cm ³	2,36	2,4	2,4	2,4
Bulk densitet	g/cm ³	0,60	0,45-0,6	0,3	0,45-0,6
Gennemsnitlig partikelstørrelse	µm	0,7	1,45-2,75	1,25-1,45	1,25-1,65
Partikelstørrelsesfordeling	%(w/w)	-	> 45 µm: <2	> 45 µm: <0,1	
Specifik overflade	m ² g	6,5	2,5	4-6	4-6
TGA vægttab	%(w/w)	325° C: <2	1200° C: 31	1200° C: 31	1200° C: 31
Olie absorption	cm ³ /100 g	43			

Melamin, C₃N₆H₆ – 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine

Melamin er et hvidt krystallinsk pulver med et smeltepunkt på 354° C. Det er dog kendt at melamin vil fordampe og sublimeres ved temperaturer langt under smeltepunktet (>200° C). Både sublimeringen og den efterfølgende degradering er endoterme reaktioner. Det betyder at melamin under brandforhold vil forsinke initieringen ved at forbruge varme. Desuden vil melamin under brandforhold afgive nitrogen gas, som vil fortynde de brændbare gasser og derved reducere flammerne. Melamin kan benyttes som synergist til fosforholdige flammehæmmere, hvor det vil bidrage til reaktionen i den kondenserede fase, der fører til dannelse af et beskyttende forkullet lag. Melamin skal tilsættes i høje koncentrationer for at være effektivt eller sammen med andre brandhæmmere.

I dette projekt er melamin kun blevet testet sammen med melaminfosfat. Melamin produceres blandt andet af DMS.

Melaminfosfat , C₃H₉N₆O₄P

Melapur® MP, melamin-mono-fosfat, er et salt af melamin og fosforsyre. Ved temperaturer over 200° C vil melaminfosfat omdannes til melamin-pyrofosfat under afgivelse vand, hvilket vil resultere i en varmesenkelse. Over 260° C vil melamin-pyrofosfat reagere og danne melamin-polyfosfat, og der vil også blive afgivet vand ved denne reaktion. Melamin-polyfosfat vil ved 350° C endotermisk nedbrydes og derved absorbere varme og køle forbrændingskilden. Afgiven fosforsyre danner sammen med polyestern et beskyttende lag rundt om emnet og reducerer mængden af oxygen i forbrændingsområdet. Melaminfosfat produceres blandt andet af Ciba (Melapur).

		Melamin 003	Melapur MP
Melamin /melaminfosfat	%(w/w)	99,8	min. 98
Densitet	g/cm ³	1,57	1,74
Bulk densitet	g/cm ³	0,3-0,4	0,3-0,4
Smeltepunkt (dekomposition)	°C	354	-
Opløselighed i vand (20 °C)	g/100 ml	0,3	0,25

Udvalgte data for Melamin og melaminfosfat.

Nano-kompositter

Indlejring af lagdelte silikater (fx montmorillonit) kan øge polyesterens varmestabilitet, og er i stand til at danne et isolerende og ikke brandbart forkullet lag, selv ved lave tilsætninger. For at opnå disse egenskaber eksfolieres eller indskydes silikaterne i polyestermatrixen. For at forbedre kompatibiliteten med polyesteren er silikaterne funktionaliseret med organisk ammonium. Der er testet to typer nano-kompositter, begge leveret af Southern Clay Products. De to typer montmorillonit: Cloisite 10A og Cloisite 25 A var modificeret med to forskellige typer af ammonium salt, men havde ellers ens kemiske og fysiske egenskaber.

Expandable Graphite (EG)

'Expandable graphite' virker som et kvældende system, som kan øge stabiliteten af den termo-oxidative degradering. Den flammehæmmende virkning opstår ved kvældning, da EG er i stand til at udvide sit volumen og danne et beskyttende grafitlag ved opvarmning. Det er påvist, at expandable graphite virker i synergi med ammoniumpolyfosfat og rød fosfor (allotropisk form af hvid fosfor).

EG leveres oftest i form af flakes, men da det vurderes, at denne form vil indvirke negativt på polyesterens mekaniske egenskaber og være svære at processere på grund af flakenes størrelse, benyttes i dette projekt expandable graphite 'pulver'. 'Pulveret' fremstilles ved at mikronisere grafitflagerne. EG's kvældende effekt fremkommer dels ud fra strukturen og dels ved at funktionalisere grafitten med svovl eller nitrogen-holdige grupper. Den kvældende effekt af EG produkterne vil derfor være proportional med partikelstørrelsen. De to typer pulvere benyttet i dette projekt er begge leveret af NGS Naturgraphit GmbH.

		Extremely Fine Expandable Graphite Ex Cx-325 HMY	Coarse Expandable Graphite Powder Ex EF-80 SC
Karbon	%(W/W)	93,6	92,9
Aske	%(W/W)	6,4	7,1
Fugt	%(W/W)	0,5	0,6
pH-værdi		7,1	6,1

Partikelstørrelse	% / mm	~50 % mindre end 0,045 mm.	~80 % mindre end 0,15 mm.
Aktiveringstemperatur	°C	200	200
Ekspansion ved 1000 °C	cm ³ /g	20-24	100-150