

Miljøprojekt Nr. 874 2003

Anvendelse af halogenfri flammehæmning i fiberarmerede polyethylen folier

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

INDHOLD	3
FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	9
1 INDLEDNING	13
2 VALG AF HALOGENFRI FLAMMEHÆMMERE	15
2.1 UDVALGTE FLAMMEHÆMMENDE ADDITIVER	16
2.2 UDVALGTE BASISPOLYMERER	17
2.3 KOBLINGSMIDLER	17
3 FLAMMEHÆMNING AF PRESENNINGSFOLIER	18
3.1 REOLOGI	18
3.2 EKSPERIMENTELT	19
4 BRANDTEST AF FOLIER OG PRESENNINGER	21
4.1 LOI (LIMITING OXYGEN INDEX)	21
4.2 LPS 1215 (BS 476: PART 12: 1991)	21
4.3 UL-94	22
4.4 RESULTATER AF BRANDTEST PÅ FOLIER	23
4.5 BRANDTEST AF PRESENNINGER OG PRESENNINGSBESTANDDELE	28
4.5.1 <i>Databehandling af brandtest</i>	29
4.6 DISKUSSION	31
4.7 TERMOGRAFISK ANALYSE	31
4.7.1 <i>Apparatur</i>	32
4.7.2 <i>TGA-resultater</i>	32
4.7.3 <i>Databehandling af TGA</i>	33
4.8 MEKANISKE EGENSKABER	35
4.8.1 <i>Trækstyrkemålinger</i>	36
4.9 SEM OG XPS ANALYSER	38
4.10 DISKUSSION	38
5 KONKLUSION	41
6 LITTERATURLISTE	43
7 FORKORTELSER OG HANDELSNAVNE	45
Bilag A Beskrivelse og tekniske data af benyttede additiver	47

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

En ~0,2 mm tynd LDPE (low density polyethylen)¹ presenning med indlagt armeringsnet fremstillet af Icopal Plastic Membranes A/S er blevet brandhæmmet med halogenfri flammehæmmende additiver. Målet var, at presenningen skulle kunne klare kravene i brandklassificeringen DIN 4102-B1 ud fra nogle specificerede rammer. De specificerede rammer omhandler farve, applikation, proces, mekanisk styrke og omkostninger på presenningerne.

Ammoniumpolyfosfat, magnesiumhydroxid, aluminiumoxidhydroxid, N-alkoxy hindret aminer (NOR), huntit/hydromagnesit, nano-kompositter er blevet afprøvet i forskellige former og koncentrationer. Ethylen vinylacetat copolymer (EVA) er blevet testet som substitut for LDPE.

Der er foretaget brandtest på ekstruderede folier og færdige presenninger tilsat halogenfri flammehæmmende additiver i henhold til LPS 1215 (BS 476: Part 12: 1991) og UL-94. Der er også udført LOI (Limiting Oxygen Index) målinger og TGA for at bestemme, om de benyttede additiver var egnede til pågældende applikation.

Brudspænding og forlængelse er blevet målt. SEM er blevet benyttet til kvalitativt at vurdere dispersionen af flammehæmmende partikler i polymeren.

De bedste resultater blev opnået med lave tilsætninger af N-alkoxy hindrede aminer (NOR). Det er ikke lykkedes at finde en formulering, der var i stand til at opfylde B1 klassificeringen selv i tilfælde, hvor additiverne blev tilsat i mængder, der forringede presenningens mekaniske egenskaber og økonomiske konkurrencedygtighed. Dette skyldes primært presenningers tykkelse og brændbarheden af armeringsnettet.

Det kan dog konstateres at tilsætningen af halogenfri flammehæmmende additiver vil kunne sænke brugen af halogenbaserede additiver betragteligt, uden at det vil påvirke presenningernes egenskaber eller fremstillingsomkostningerne i betydelig grad.

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

Summary and conclusions

En ~0,2 mm tynd LDPE (low density polyethylen)² presenning med indlagt armeringsnet fremstillet af Icopal Plastic Membranes A/S er blevet brandhæmmet med halogenfri flammehæmmende additiver. Målet var, at presenningen skulle kunne klare kravene i brandklassificeringen DIN 4102-B1 ud fra nogle specificerede rammer. De specificerede rammer omhandler farve, applikation, proces, mekanisk styrke og omkostninger på presenningerne.

Ammoniumpolyfosfat, magnesiumhydroxid, aluminiumoxidhydroxid, N-alkoxy hindret aminer (NOR), huntit/hydromagnesit, nano-kompositter er blevet afprøvet i forskellige former og koncentrationer. Ethylen vinylacetat copolymer (EVA) er blevet testet som substitut for LDPE.

Der er foretaget brandtest på ekstruderede folier og færdige presenninger tilsat halogenfri flammehæmmende additiver i henhold til LPS 1215 (BS 476: Part 12: 1991) og UL-94. Der er også udført LOI (Limiting Oxygen Index) målinger og TGA for at bestemme, om de benyttede additiver var egnede til pågældende applikation.

Brudspænding og forlængelse er blevet målt. SEM er blevet benyttet til kvalitativt at vurdere dispersionen af flammehæmmende partikler i polymeren.

De bedste resultater blev opnået med lave tilsætninger af N-alkoxy hindrede aminer (NOR). Det er ikke lykkedes at finde en formulering, der var i stand til at opfylde B1 klassificeringen selv i tilfælde, hvor additiverne blev tilsat i mængder, der forringede presenningens mekaniske egenskaber og økonomiske konkurrencedygtighed. Dette skyldes primært presenningers tykkelse og brændbarheden af armeringsnettet.

Det kan dog konstateres at tilsætningen af halogenfri flammehæmmende additiver vil kunne sænke brugen af halogenbaserede additiver betragteligt, uden at det vil påvirke presenningernes egenskaber eller fremstillingsomkostningerne i betydelig grad.

² En liste over benyttede forkortelser og handelsnavne er samlet i afsnit 7

Summary and conclusions

A ~0,2 mm thin LDPE tarpaulin with a reinforcing mesh produced by Icopal Plastic Membranes A/S was flame retarded by addition of halogen-free flame retardants. The goal of the project was to flame retard the tarpaulins to pass the DIN 4102-B1 standard.

Ammonium polyphosphate, magnesium hydroxide, aluminium oxide hydroxide, N-alkoxy hindered amines (NOR), huntite/hydromagnesite and nano-composites were tested in different concentrations and grades. EVA was tested as a substitute for LDPE.

LPS 1215 (BS 476: Part 12: 1991), UL-94, LOI (Limiting Oxygen Index) and TGA were used to determine the efficiency of the halogen-free flame retardants.

Tensile stress and elongation were measured. SEM (Scanning Electron Microscope) was used to qualitatively characterise the dispersion of flame retarding additives.

The best flame retarded properties were achieved by addition of low amounts of N-alkoxy hindered amines (NOR). None of the tested formulations, however, could pass DIN 4102-B1. Additions of halogen-free flame retardants - even in amounts that were mechanically and economically unacceptable - did not retard the flaming properties of the tarpaulins to the specified level.

It can be concluded that addition of halogen-free flame retardants can reduce the amount of halogen-based additives in the tarpaulins without significantly changing the properties or price of the tarpaulins.

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 polyesterprofiler fremstillet af Fiberline Composites A/S. Denne rapport omhandler halogenfri flammehæmning af presenninger, fremstillet af Icopal Plastic Membranes A/S (IPM).

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 flammehæmmende additiver (klor baserede og bromerede) er LDPE presenninger, der skal opfylde kravene til brandklassificeringen DIN 4102 klasse B1.

Stilladspresenningerne fremstilledes med basis i en 80-100 µm tynd blæst folie. Folien lægges sammen med et armeringsnet, som sædvanligvis er fremstillet af polyestertråde, der holdes sammen med en lille mængde paraffinvoks. Der castes et 100-120 µm polyethylenlag ovenpå den blæste folie således at nettet fastholdes mellem de 2 polyethylen lag. Flammehæmning af presenningerne besværliggøres dels af presenningernes ringe tykkelse, dels af at det anvendte armeringsnet ikke er brandhæmmet. Samtidigt er den paraffinvoks, der anvendes til at sammenholde nettet, yderst brandbar.



IPMs Flamesafe stilladspresenninger anvendes ved renovering af historiske bygninger, her St. Pauls Cathedral i London.

Projektet var tænkt grebet an ud fra en scanning af markedet for mulige alternative materialer og additiver. Især ansås det for ønskeligt at studere ammoniumpolyfosfat, aluminiumhydroxid og magnesiumhydroxid som brandhæmmer, samt at vurdere om nanokompositter kan finde anvendelse som brandhæmmende additiv.

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 polymere, 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 som indeholder klor (Cl) og brom (Br) - virker ved at hindre radikal kædemekanismer 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 (NOR undtaget, se bilag A) 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. Opvarmningen af den kondenserede fase reduceres, og mindre mængder pyrolysegas dannes, samtidigt med at oxygen, som er nødvendig for at forbrændingsprocessen kan forløbe, ekskluderes.

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 udvalgte 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 modstandsdygtighed over for ældning og hydrolyse.
- Skal kunne fremstilles på eksisterende procesudstyr.
- Produktions- og materialeomkostninger skal holdes på et realistisk niveau for at sikre kommerciel levedygtighed.

De brandsikre presenninger som Icopal fremstiller, skal klare kravene i DIN 4102 klasse B1. Det er målet, at den halogenfri flammehæmning skal kunne efterleve samme standard.

Ud fra disse kriterier blev det vurderet, at ammoniumpolyfosfat, magnesiumhydroxid, aluminiumoxidhydroxid, N-alkoxy hindret aminer (NOR), huntit/hydromagnesit, og nano-kompositter (montmorillonite) kunne være mulige additiver. En 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 ud fra deres flammehæmmende virkning i LDPE, dels ud fra at de skulle passe til fremstilling i Icopal Plastic Membranes produktion.

2.1 Udvalgte flammehæmmende additiver

Følgende typer halogenfri additivs flammehæmmende virkning er blevet afprøvet:

Ammoniumpolyfosfat: Exolit AP 750 fra Clariant. Budit 3118 F og Budit 3127 fra Budenheim.

Magnesiumhydroxid: Zerogen 50 fra Huber. Magnifin H3, Magnifin H5 og Magnifin H5GV fra Martinswerk.

Aluminiumoxidhydroxid: Apymag AOH 820 og Apymag AOH 850 fra Nabaltec.

N-alkoxy hindret aminer (NOR): Flamestab NOR 116 fra Ciba Specialty Chemicals.

Huntit/hydromagnesit: Securoc D.

Nano-kompositter: Closite 15 A og Closite 20 A fra Southern Clay Products.

Exolit AP 750 i masterbatch (Hostaflam VNF 70035) og Flamestab NOR 116 i masterbatch (Cesaflam PEZ 101329 Q) blev leveret af Clariant.

2.2 Udvalgte basispolymerer

Der er benyttet forskellige basispolymerer. Udgangspunkt er taget i en LDPE, med et smelteindeks på 0,3 g/10 min. fra Borealis. Der er desuden benyttet en plastomer (m-LLDPE) fra Dow Chemicals med et smelteindeks på 0,3 for at kompensere for forringelse af de mekaniske egenskaber ved tilsættelse af de flammehæmmende additiver. En EVA co-polymer med et VA (vinylacetat) indhold på 4,5 % og et smelteindeks på ~0,3 g/10min fra Exxon er blevet afprøvet for at have en bedre flammehæmmet basis polymer. En EVA co-polymer med et VA indhold på 28 % fra Polimeri Europa er ligeledes blevet benyttet som additiv for at få en højere varmestabilitet af polymermatricen. EVA dekomponerer i modsætning til LDPE (ét trin) ved en to trins mekanisme, med et tab af eddikesyre i trin ét, hvorved der dannes umættede polyener. Det andet dekompositions trin involverer tilfældige kædebrud af det tilbageværende materiale, hvor der dannes umættede gas varianter som buten og ethylen. Under varmedegraderingen krydsbindes EVA ved en autokatalytisk reaktion, som fører til dannelse af en beskyttende skal. EVAs flammehæmmende egenskaber er proportionale med vinylacetatindholdet.

2.3 Koblingsmidler

Polymer-partikel kompositternes fysiske egenskaber bestemmes i høj grad af morfologiske faktorer, som partikelstørrelse, partikelvolumen fraktion, partikelstørrelsesfordeling og den rumlige partikelfordeling.

En vigtig faktor, der bestemmer de fysiske egenskaber af polymer-partikel kompositter, er graden af gensidig påvirkning mellem polymeren og partiklerne. Den gensidige påvirkning kan modificeres enten ved at overfladebehandle (coate) partiklerne eller ved at tilsætte et koblingsmiddel. Dette vil øge grænsefladeadhæsionen mellem partikler og polymer og derved forbedre filmenes mekaniske egenskaber. Et koblingsmiddel defineres generelt som et additiv der kemisk binder partiklerne til polymermaterialet, mens en coating generelt er kompatibel, men ikke reaktiv med matrixpolymeren.

I dette projekt er der blevet afprøvet to additiver, der begge er co-polymerer med reaktive funktionelle endegrupper (maleinsyreanhydrid). Disse additiver forbedrer de flammehæmmende partiklers adhæsion til polymeren, forbedrer dispergering af partiklerne og mindsker tendensen for agglomeratdannelse. Dette vil give bedre mekaniske egenskaber og forbedre slutproduktets karakteristika med hensyn flammehæmning og lysstabilitet. De pågældende additiver er også blevet brugt som 'kompatibiliser' mellem polymer matricen og organiske additiver for at nedsætte grænsefladespændingen og dermed øge adhæsionen.

3 Flammehæmning af presenningsfolier

Der er blevet fremstillet brandhæmmede folier ved ekstrusion. Dette blev gjort for at finde de bedste formuleringer og for at undersøge ændringer i procesparametrene, inden egentlige presenninger blev fremstillet i IPMs produktion.

Der er blevet udført LOI (Limiting Oxygen Index), UL-94 og LPS 1215 (BS 476: Part 12: 1991) brandtest for at karakterisere de brandhæmmende egenskaber for de forskellige formuleringer. TGA analyser er blevet foretaget for bedre at kunne vurdere additivernes adfærd ved opvarmning.

Brudstyrken og brudforlængelsen for de fremstillede folier er blevet bestemt som funktion af tilsatte additiver.

3.1 Reologi

Polyethylen smelter kan betegnes som værende pseudoplastiske, det vil sige at deres viskositet mindskes ved intensivning af forskydningen. Den pseudoplastiske adfærd skyldes, at molekylerne i "steady state" er viklet ind i hinanden (sammenfiltrede). Under forskydningen vikles polymerkæderne fri af hinanden, hvilket giver anledning til sænkning af viskositeten. Graden af pseudoplastisk adfærd er afhængig af graden af sammenfiltreringen, mængden af langkædede forgreninger i molekylet, og af polymerens molekylvægtfordeling. Flydeevnen af de polymerer, der er benyttet i dette projekt, er opgivet som et smelteindeks. Fordelen ved at benytte smelteindekser er at måleapparatet er billigt og simplet at betjene end et reometer. Smelteindekset er sensitivt over for vigtige materiale- og procesparametre og kan derfor benyttes som relativ rangering af polymererne. De benyttede polymerer har smelteindekser, der er lavere end 0,5 g/10 min., hvilket betyder, at de har en relativ lav flydeevne.

Tilsætning af partikelformede flammehæmmende additiver til smeltede polymerer resulterer 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 / polymerkompositten. 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 tænkes som værende partikler i en ikke-Newtonsk væske, der vil øge viskositeten af polymersmelten 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 (fx London – van der Waals), der altid eksisterer på grund af interaktion mellem inducerede dipoler, vil være dominerende i de ekstruderede LDPE/partikelkompositter. Disse kræfter kan føre til dannelse af partikelagglomerater i polymer matricen. Det antages, at agglomeratdannelsen er reversibel, og at agglomeraterne vil nedbrydes, når forskydningshastighed eller forskydningskraft øges, hvilket giver anledning til polymerens pseudoplastiske adfærd. Viskositetsforøgelsen vil desuden være afhængig af partiklernes størrelse, form og størrelsesfordeling. Det vil nogen grad være muligt at kompensere for viskositetsforøgelsen ved partikeltilsætningen ved at ændre procesparametrene. Viskositeten påvirkes af temperatur, tryk, samt forskydningshastighed og kraft.

De elastiske egenskaber af et viskoelastisk materiale ændres ved partikeltilsætning. Disse ændringer kan kvalitativt sammenlignes med ændringerne i viskositeten. Fyldte polymerer er altid mindre elastiske end den rene polymer, hvilket der skal tages højde for ved bestemmelse af proceskonditionerne (eksempelvis ved bobbedannelsen i blæse-ekstruderingsprocessen).

3.2 Eksperimentelt

Dekomposition af flammehæmmende additiver kan fremkomme allerede under processeringen af produkterne. Det er næsten umuligt at have en flammehæmmer, der er helt stabil i hele procesintervallet, og samtidigt påbegynder dekomponeringen præcist ved den ønskede temperatur for at opnå den fulde flammehæmmende effekt. Da reaktiv kemi i høj grad er involveret i brandbeskyttelsesmekanismerne både i halogenholdige og i halogenfri flammehæmning, vil det ofte være muligt at finde spor af degraderingsprodukter i applikationerne efter processeringen¹. Dispersion og varmestabilitet af additiver samt produktionshastighed er derfor nøje blevet overvejet, før procesparametrene for folie-ekstruderingen blev fastlagt.

De flammehæmmede folier er ekstruderet på en Haake Driver 300P (Polylab, Rheomix) ekstruder (dobbelt snekke, 'counter' rotation), typisk med en stigende temperaturprofil i intervallet 160-220° C. Additiver indeholdende fosfor (ammoniumpolyfosfat) er dog meget følsomme overfor proceskonditionerne med hensyn til dekomposition og indvirkning på mekaniske egenskaber. Dispergeringen af disse additiver er derfor foretaget med en omvendt temperaturprofil med en max. temperatur på 190-200° C. Ekstruderingen er desuden forgået ved moderate omdrejningshastigheder af snekkerne. Derved undgås temperaturtoppe forårsaget af høj forskydning, men samtidig opnås en relativ kort opholdstid i ekstruderen og et godt produktudbytte. Den benyttede ekstruder er ret kort, hvorfor der ikke blev taget betydelige forholdsregler omkring blandingernes opholdstid i ekstruderen. Hvis en længere ekstruder havde været benyttet, kunne det være en mulighed at tilsætte APP additiverne gennem en "side feeder" for at gøre opholdstiden så kort som muligt. Materialerne blev tørret i 30 -60 minutter før komponering eller folie-ekstruderingen i de tilfælde hvor dette blev anset som en fordel. Formuleringer indeholdende additiver i pulverform blev komponderet ved at køre blandingen en gang gennem ekstruderen, inden den endelige folieekstrudering blev foretaget. Folierne er blevet ekstruderet i

en tykkelse på 150-200 μm . Tykkelsen varierer primært ud fra mængden af tilsatte additiver. Polymerblandingsens smelteindeks vil mindskes med tilsætningen af additiver, og ved høje koncentrationer af flammehæmmende additiver er smelteindekset (MFI) så lavt, at det på det benyttede udstyr ikke var muligt at ekstruderer folierne så tynde, som det var ønsket. Tilsætning af koblingsmidler og benyttelse af evt. coatede partikler mindsker faldet i MFI. En enkelt formulering er blevet komponderet på Clariant's ekstruder i Malmø for kvalitativt at kunne vurdere dispersionseffektiviteten af Polymercentrets ekstruder.

4 Brandtest af folier og presenninger

Der er udført LOI (Limiting Oxygen Index) målinger for at bestemme minimumkoncentrationen af oxygen, der skal til at understøtte en forbrænding i en strømmende blanding af oxygen og nitrogen, (ASTM D2863), UL-94 brandtest, samt flammetest efter LPS1215 (BS 476 : part 2: 1991) (lille flamme test) på de ekstruderede folier samt på folier indeholdende halogenholdige brandhæmmere. Ved at sammenfatte resultaterne af disse analyser fremkommer et kvantitativt / kvalitativt resultat af, hvor nemt folierne antændes, brændbarhed, selvslukkelsesevne, flammespredningens retning og hastigheden af denne, samt af niveauet for røgdannelse.

Der er herudover foretaget termogravimetrisk analyse (TGA) på udvalgte prøver.

4.1 LOI (Limiting Oxygen Index)

Ved oxygen metoden brændes prøven i en kontrolleret atmosfære. Standard proceduren er at antænde toppen af folierne med en gasflamme, som straks fjernes, så snart antændelse indtræffer, og at finde 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

$$\text{LOI} = [\text{O}_{2, \text{Limit}}] / ([\text{O}_{2, \text{Limit}}] + [\text{N}_2])$$

$[\text{O}_{2, \text{Limit}}]$ er den minimale oxygenkoncentration i gasflowet, der er nødvendig for at klare "minimum brandlængde" kriteriet, og $[\text{N}_2]$ er nitrogenkoncentrationen.

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

4.2 LPS 1215 (BS 476: Part 12: 1991)

LPS 1215 (Loss Prevention Standard – Flammability Requirements for Scaffold Cladding Materials) beskriver en stor og en lille flammetest. Testen foretages efter BS476: Part 12: 1991. De to test varierer i prøvernes størrelse, antændelseskilden og antændelsestiden. I følgende tabeller refereres til den "lille flammetest". Prøverne fastspændes i en ramme i et træk-frit miljø. Antændelseskilden anbringes i et specifikt tidsrum, hvorefter denne fjernes. Det noteres, hvorvidt folien antændes, og hvorvidt folien i den ene eller anden

retning brænder til kanten af prøven, og i hvilket tidsrum efter fjernelse af antændelseskilden dette foregår.

LPS 1215 har følgende forklaringer: I: antændelse indtræffer, T: forbigående antændelse, N: antændelse forekommer ikke, W: flammer eller gløder brænder til kanten af folien efter anbringelse af antændelseskilden eller inden for 10 sekunder, efter at den er fjernet.

4.3 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 folierne brandegenskaber og selvslukningsmuligheder. Indledningsvis udførtes en "20 mm vertikal brændtest; V-0, V-1, V-2". UL-94 forklaringer: 1: eller 2: antændt efter første eller anden antændelsesperiode, tallet efter kolonet angiver flamme- eller glødetiden. V-0, V-1 eller V-2 angiver, hvilken klassificering folien klarer.

4.4 Resultater af brandtest på folier

LDPE	100			50	50	95	90	88	90
m-LLDPE									
EVA (4,5 % VA)		100		50					
EVA (28 % VA)			100		50				
Lotader 3410									
Fusabond MB 226 D								2	
Flamestab Nor 116						5	10	10	
Cesaflam (PEZ 101329 Q)									10
Exolit AP 750									
Hostaflam									
Budit 3118F									
Budit 3127									
Zerogen 50									
Magnifin H3									
Magnifin H5									
Magnifin H5GV									
Apymag AOH 820									
Apymag AOH 850									
Securoc D									
Cloisite									
LOI (ekstruderings- retning)	17,4	18,5	20,3	18,2	19,0	20,2	20,9	21,0	20,0
LOI (på tværs af ekstruderings- retning)	17,9	19,0	21,6	18,4	19,1	23,0	23,5	23,4	21,2
LOI (middelværdi)	17,6	18,8	21,0	18,3	19,1	21,6	22,2	22,2	20,6
UL-94	1:10	1:12	1:20	1:12	1:14	1:10	2:34	2:22	1:20
BS476	IW	IW	IW	IW	IW	IW	I	IW	IW

Tabel 1 af 6. Brandtest af flammehæmmede folier. Mængder opgivet i vægtprocent.

LDPE	85 ¹	85 ¹	80	50	98	94	88	41	10	68
m-LLDPE									10	
EVA (4,5 % VA)								41	25	
EVA (28 % VA)										10
Lotader 3410						1	2	3		
Fusabond MB 226 D									10	2
Flamestab Nor 116										
Cesaflam (PEZ 101329 Q)	15	15	20	50						10
Exolit AP 750					2	5	10	15	5	10
Hostaflam										
Budit 3118F										
Budit 3127										
Zerogen 50										
Magnifin H3										
Magnifin H5										
Magnifin H5GV										
Apymag AOH 820									40	
Apymag AOH 850										
Securoc D										
Cloisite										
LOI (ekstruderingsretning)	20,7	20,2	20,4	22,0	17,5	17,7	18,8	19,5	<20	20,5
LOI (på tværs af ekstruderingsretning)	22,4	21,4	23,0	23,2	18,4	18,5	19,2	20,8	<20	22,5
LOI (middelværdi)	21,6	20,8	21,7	22,6	17,9	18,1	19,0	20,1 ²	<20	21,5
UL-94	2:30	1:35	2:30	1:25	1:10	1:10	1:40	1:59 ¹	2:30 ⁴	1:57
BS476	I	IW	IW	IW	IW	IW	IW	IW ³	I	IW

Tabel 2 af 6. Brandtest af flammehæmmede folier. Mængder opgivet i vægtprocent.

Noter:

¹ Forskellige proceskonditioner.

² Brænder med kraftig flamme, holderen bliver meget varm

³ Svær at antænde, men brænder godt, når dette først sker.

⁴ Produktet bliver blødt, og flammen falder af.

LDPE	38	61,5	60	60	60	30	70	22	
m-LLDPE								10	
EVA (4,5 % VA)	38								42
EVA (28 % VA)		10						10	
Lotader 3410	4		10			8	4	8	8
Fusabond MB 226 D		1,5		10	5				
Flamestab Nor 116									
Cesaflam (PEZ 101329 Q)		7							
Exolit AP 750	20	20	30	30					
Hostaflam									
Budit 3118F					35	35			
Budit 3127							26		
Zerogen 50									
Magnifin H3									
Magnifin H5									
Magnifin H5GV									
Apymag AOH 820								50	50
Apymag AOH 850									
Securoc D						27			
Cloisite									
LOI (ekstruderingsretning)	19,2	19,2	19,4	19,4	21,9	22,0	21,2	21,4	21,3
LOI (på tværs af ekstruderingsretning)	22,3	22,5	22,2	22,4	22,9	23,4	22,8	22,6	22,3
LOI (middelværdi)	20,8	20,9	20,8	20,9	22,4	22,7	22,0	22,0	21,8
UL-94	1:40	1:48	1:42	1:39	1:49	1:52	1:37	1:121	1:47
BS476	I(IW)	I	IW	IW	I(W)	IW	IW	I	I

Tabel 3 af 6. Brandtest af flammehæmmede folier. Mængder opgivet i vægtprocent.

LDPE					25	93	87	40	40
m-LLDPE									
EVA (4,5 % VA)	41	35	28	41					
EVA (28 % VA)									
Lotader 3410	7	8	7	7	5				
Fusabond MB 226 D						2	3	10	10
Flamestab Nor 116									
Cesaflam (PEZ 101329 Q)	7	7							
Exolit AP 750				7					
Hostaflam			20		50				
Budit 3118F									
Budit 3127									
Zerogen 50								50	
Magnifin H3									50
Magnifin H5									
Magnifin H5GV									
Apymag AOH 820	45	50	45	45	20				
Apymag AOH 850									
Securoc D									
Cloisite						5	10		
LOI (ekstruderingsretning)	22,1	23,0	22,5	21,5	22,8	17,8	18,6	20,8	21,0
LOI (på tværs af ekstruderingsretning)	23,5	24,8	23,7	22,5	23,6	18,4	19,4	22,0	22,0
LOI (middelværdi)	22,8	23,9	23,1	22,0	23,2	18,1	19,0	21,4	21,5
UL-94	1:60	1:70	1:85	1:83	2:32	1:15	1:19	1:72	1:65
BS476	I	I	IW	I	I	IW	IW	IW	I

Tabel 4 af 6. Brandtest af flammehæmmede folier. Mængder opgivet i vægtprocent.

LDPE	93	87	40	40	40	40	40	40	40	40
m-LLDPE										
EVA (4,5 % VA)										
EVA (28 % VA)										
Lotader 3410										10
Fusabond MB 226 D	2	3	10	10	10	10	10	10	10	
Flamestab Nor 116										
Cesaflam (PEZ 101329 Q)										
Exolit AP 750										
Hostaflam										
Budit 3118F										
Budit 3127										
Zerogen 50			50							
Magnifin H3				50						
Magnifin H5					50					
Magnifin H5GV						50				
Apymag AOH 820							50			
Apymag AOH 850								50		
Securoc D									50	50
Cloisite	5	10								
LOI (ekstruderingsretning)	17,8	18,6	20,8	21,0	21,1	21,1	21,0	21,5	21,2	21,0
LOI (på tværs af ekstruderingsretning)	18,4	19,4	22,0	22,0	22,3	22,9	22,6	22,5	22,0	21,8
LOI (middelværdi)	18,1	19,0	21,4	21,5	21,7	22,0	21,8	21,8	21,6	21,4
UL-94	1:15	1:19	1:72	1:65	1:56	1:88	1:64	1:65	1:60	1:71
BS476	IW	IW	IW	I	I	I	I	I	I	I

Tabel 5 af 6. Brandtest af flammehæmmede folier. Mængder opgivet i vægtprocent.

LDPE	40		25	50
m-LLDPE		40		
EVA (4,5 % VA)		23	25	
EVA (28 % VA)				
Lotader 3410	10			
Fusabond MB 226 D				
Flamestab Nor 116				
Cesaflam (PEZ 101329 Q)		7		
Exolit AP 750				
Hostaflam		30	50	50
Budit 3118F				
Budit 3127				
Zerogen 50				
Magnifin H3				
Magnifin H5				
Magnifin H5GV				
Apymag AOH 820				
Apymag AOH 850	50			
Securoc D				
Cloisite				
LOI (ekstruderings- retning)	21,2	20,6	20,2	<18 ⁵
LOI (på tværs af ekstruderings- retning)	22,8	22,3	21,9	<18 ⁵
LOI (middelværdi)	22,0	21,5	21,1	<18 ⁵
UL-94	1:63	1:30	1:49	1:34 ⁵
BS476	I	I(W)	I(W)	IW ⁵

Tabel 6 af 6. Brandtest af flammehæmmede folier. Mængder opgivet i vægtprocent.

Note:

⁵ Værdierne tyder på at fejl ved fremstilling, dog ikke i tilsætningsmængderne.

4.5 Brandtest af presenninger og presenningsbestanddele

Der er fremstillet presenninger med armeringsnet tilsat masterbatchen Cesaflam (indeholdende Flamestab NOR 116). For sammenligning er brandtest (LOI) også udført på to presenninger flammehæmmede med halogenerede additiver (klor og brom). De halogenerede presenninger opfylder kravene til DIN 4102 klasse B1. Der er desuden foretaget test på en halogenfri flammehæmmede presenning som producenten hævder opfylder kravene i DIN 4102 klasse B1 standarden. Denne presenning er ikke fremstillet af IPM. Der er desuden foretaget brandtest på flammehæmmede og ikke flammehæmmede fæstningsøjer, der er standard på mange af IPMs presenninger.

P1: Flamesafe 250, (klorbaseret).

P2: Flamesafe 200 bromeret.

P3: 7 % NOR Flamesafe light clear.

P4: 10 % NOR Flamesafe light clear.

P5: 10 % NOR + 3 % TiO₂ Flamesafe light clear.

P6: Halogenfri 'B1'-presenning.
 Ø1: Øje (flammehæmmet med APP).
 Ø2: Øje (ikke flammehæmmet).

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	Ø1	Ø2
LOI (voks på fibre)			20,7	19,35	19,1	21,2 ¹		
LOI (Ingen voks på fibre)			20,9	20,25	21,8	22,9 ¹		
LOI (middel værdi)	25,3	27,5	20,8	19,8	20,45	22,0	20,8	18,2
LOI uden fibre			21,25	21,3	22,1			

Tabel 7. LOI resultater af brandhæmmede presenninger.

Note:

¹ Ingen voks på disse tråde, men alligevel forskel på værdierne afhængig af retning.

4.5.1 Databehandling af brandtest

Af resultaterne af LOI-testene i tabel 1-6 kan det observeres, at der er forskel på brandværdierne afhængig af, om målingerne er foretaget med eller på tværs af ekstruderingsretningen. Forskellene skyldes orientering og ujævnheder i folier produceret på Polymercentrets ekstruder. UL-94 testene er også foretaget i begge retninger, og resultatet opgivet i tabel 1-6 er angivet som et gennemsnit. Forskellen i værdiernes retningsafhængighed er med stor sandsynlighed også grunden til, at prøver, som udviser en relativ god flammehæmning i LOI og UL-94 testene, alligevel fejler i henhold til BS476 standarden. I BS476 testen brænder folierne i ekstruderingsretningen, hvad enten denne er placeret horisontalt eller vertikalt. I forhold til en mere homogen folie vil dette øge sandsynligheden for, at prøverne brænder ud til kanten og dermed ikke klarer testen.

Tabel 1 viser, at LOI-værdierne for EVA stiger med øget vinylacetat (VA) indhold, og disse værdier er højere end for LDPE. Ifølge UL-94 og BS476 er den brandhæmmende forøgelse ved brug af EVA (4,5-28 % VA) i stedet for LDPE dog ikke særlig stor. Pris for EVA stiger med indholdet af VA. Det vurderes ud fra brandtestene, at den flammehæmmende effekt af EVA (28 % VA) sammenholdt med prisen ikke er høj nok til, at dette kunne være brugbart som et additiv.

Resultaterne af brandtestene af masterbatchen Cesaflam indeholdende Flamestab NOR 116 som flammehæmmende additiv viser, at den brandhæmmende effekt når et maksimum ved 10-15 % tilsættelse, hvorefter virkningsgraden af additivet falder drastisk. Sammenholdt med værdierne af brandtest foretaget på folier, hvor Flamestab NOR 116 var tilsat i pulverform, er de brandhæmmende værdier for masterbatchen Cesaflam lidt lavere. Det har ikke været muligt at finde en forklaring på, hvorfor denne forskel observeres. Værdierne fra LOI testene af folier og presenninger (tabel 7)

indeholdende Cesaflam produceret på henholdsvis Polymercentret og hos Icopal PM stemmer meget godt overens. Tabel 7 viser, at der er nogen usikkerhed på, hvilken formulering der reelt er den bedst flammehæmmende. Presenningen flammehæmmet med 7 % Cesaflam har høje LOI-værdier sammenlignet med presenningen flammehæmmet med 10 % Cesaflam. I UL-94 var 7 % NOR presenningen i stand til at slukke sig i retningen modsat voksretningen i armeringsnettet. I ingen af de udførte UL-94 test klarede presenningerne indeholdende 10 % Cesaflam dette. Forskel i dispergeringen af additivet kunne være en forklaring på dette. Tilsætningen af 3 % titaniumdioxid vurderes ud fra tabel 7 at øge flammehæmningen af presenningerne. Brandtestene af den halogenfri 'B1'-presenning, som sandsynligvis også er flammehæmmet med NOR 116, har højere LOI-værdier end tilsvarende presenninger fremstillet hos Icopal, og var i den ene retning også i stand til at selvslukke efter antændelse i henhold til UL-94. Forskellen på presenningernes brandegenskaber vurderes dog primært at være et mere brandsikkert armeringsnet i 'B1'-produktet. Ingen af produkterne flammehæmmet kun med NOR 116 klarede dog reelt kravene til UL-94 standarden, da de alle smeltede og dryppede og derved var i stand til at antænde bomuldsfibre, der var placeret under prøven ved testen (krav i UL-94).

Ammoniumpolyfosfat (APP) (tabel 2-6) er blevet tilsat i ret store mængder (35 % (W/W)) uden at det er lykkedes at opnå den ønskede flammehæmning af de fremstillede folier. De udførte test har dog vist, at APP bør tilsættes som masterbatch, eller blandingerne bør komponeres, inden folierne ekstruderes, for at opnå de bedste resultater. Ingen af de afprøvede typer af APP har vist sig at være effektive nok til denne applikation. APP udviser ikke positive synergieffekter med nogen af de øvrige testede typer af flammehæmmere.

Nano-kompositterne viser sig kun at have en svag effekt på foliernes brandegenskaber. Nano-kompositterne øger dog foliernes dimensionsstabilitet og nedsætter mængden af drypning under brandforhold.

Aluminiumoxidhydroxid og magnesiumhydroxid har ved høje tilsætninger en god brandhæmmende effekt, som dog forringer foliernes mekaniske egenskaber betydeligt. Folier indeholdende høje tilsætninger brænder langsomt, men har en lang efterglødningsstid hvorfor prøverne i atmosfærisk luft ikke kan betegnes som værende selvslukkende i henhold til UL-94. En stor del af prøverne klarer imidlertid kravene BS476 på grund af den langsomme flammespredning. Ved tilsætning i lavere mængder vil disse typer af additiver desuden være velegnede til at øge dimensionsstabiliteten og nedsætte drypningen fra folierne under forbrænding.

Det vurderes ud fra tabel 2, at flammehæmningen af folierne i Icopal Plastic Membranes presenninger tilsat masterbatchen Cesaflam er på niveau med flammehæmningen af de markedsførte 'B1'-presenninger. Det er uklart, hvorvidt armeringsnettet i 'B1'-presenningen er brandhæmmet, men det har mindre indflydelse på presenningens brændbarhed end Icopals armeringsnet. De udførte brandtest tyder dog ikke umiddelbart på, at 'B1'-presenningen vil kunne klare kravene i den pågældende DIN standard.

4.6 Diskussion

Som forventet har Icopal's tynde folier vist sig at være svære at flamehæmme med de halogenfri additiver, som er til rådighed. Resultaterne af brandtestene for de enkelte additiver er generelt dårligere end de værdier, som opgives af FR-producenterne (for tykkere produkter). Dette skyldes, at hastigheden af gasudviklingen falder som funktion af materialets tykkelse, hvilket betyder at gasudviklingshastigheden er højere for tynde produkter end for tykke. Da tynde produkter brænder hurtigere, og da det ofte er reaktionsprodukter eller dannelse af kulstof-lag der virker brandhæmmende, bliver reaktionshastigheden mere afgørende. Muligheden for at benytte flammehæmmere, der dekomponerer ved lavere temperaturer end afprøvet i dette projekt, begrænses i høj grad af den nødvendige procestemperatur. Dette vurderes derfor ikke at være en mulig løsning. Desuden har nogle af folierne en tendens til at smelte, før en egentlig flamme observeres, hvilket kan betyde, at de brændhæmmende additiver reelt aldrig når at udøve deres magiske virkning, før prøven er nedbrændt eller begynder at dryppe.

Det vurderes ud fra brandtestene at de halogenfri flammehæmmede folier, der er benyttet til fremstillingen af presenningerne (tabel 7), godt vil kunne opfylde de brandtekniske krav, der stilles til en DIN 4102-B2 certificering. Det har dog ikke været muligt, at finde en formulering som kan konkurrere med den flammehæmning, der opnås med de halogenholdige flammehæmmere (LOI > 25) og som vurderes nødvendig for at klare kravene til den nødvendige B1-certificering.

De nuværende presenninger indeholder dog flere brændbare elementer end blot folien. Når Icopal's presenning med armeringsnettet antændes, samler polymermaterialet sig i en klump omkring nettet, hvorfra drypning og genantændelse opstår. Dette skyldes at armeringsnettet ikke er flammehæmmet og desuden er belagt med en brandbar voks i den ene retning. Folien er lidt tyndere over nettet end i resten af presenningen, hvilket i sig selv er et problem, da det betyder, at den brandhæmmende effekt af folien skulle være endnu højere for at kompensere for det brændbare net. En løsning kunne være at erstatte det eksisterende armeringsnet (1000-1500 denier polyethylen, polypropylen eller polyestertråde) med et armeringsnet i glas eller et flammehæmmet polymermateriale, der ikke er voksbelagt. Det er sandsynligt at en sådan løsning vil medføre en relativt stor stigning i produktomkostningerne.

Icopal Plastic Membranes har forud for dette projekt foretaget forsøg med at flammehæmme presenningernes forseglingsøjer ved tilsætning af ~30 % APP. Imidlertid har denne flammehæmning vist sig at være både dyr og ikke specielt effektiv (tabel 2). Brandtest har dog vist, at det burde være muligt få en tilstrækkelig god brandhæmning af tykkere emner (øjerne er ~1-3 mm tykke) med halogenfri flammehæmmere relativt billigt, forudsat at man acceptere en mindre forhøjelse af øjernes fleksibilitetsmodulus.

4.7 Termografisk analyse

Der er foretaget termogravimetrisk analyse på udvalgte formuleringer for bedre at kunne vurdere de benyttede additivs adfærd ved opvarmning.

Termogravimetri er en proces, hvor dekomponeringen af et materiale følges under opvarmning. I en termogravimetrisk analyse (TGA) registreres den

resterende vægtfraktion af prøven som funktion af temperatur eller tid. Analyserne udføres med en kontrolleret opvarmningshastighed. TGA er blevet udført for kunne vurdere den termiske degradering af de benyttede basispolymerer og flammehæmmede formuleringer.

4.7.1 Apparatur

TGA analyserne blev foretaget på en Q-500 fra Thermal Analysis, under nitrogen atmosfære med en opvarmningshastighed på 20°C/min.

4.7.2 TGA-resultater

TGA resultaterne er opgivet som væggtab i temperaturintervallet. Den vægt, der var tilbage efter at testen var afsluttet, er også opgivet (rest %).

	°C	%(W/W)	Rest %
LDPE	400-510	99,7 %	0
EVA (4,5 %VA)	330-414 414-515	3,8 95,9	0
EVA (28 %VA)	303-399 420-515	17,5 81,4	0,2
Lotader 3410	363-505	99,1	0
Fusabond MB 226 D	419-510	99,7	0,2
45 %LDPE / 40 % EVA (4,5 % VA) / 15 %Hostaflam	236-386 386-572	6,6 71,3	20,1
28 % EVA (4,5 % VA) / 45 % Apymag AOH 820 / 7 % Lotader/ 20 % Hostaflam	308-412 412-530	8,0 51,3	39,1
25 % LDPE / 50 % Hostaflam / 20 % Apymag / 5 % Lotader	260-395 395-520	7,0 57,7	33,8
40%LDPE / 40 % EVA (4,5 % VA) / 20 Exolit AP 750	310-396 396-512	3,8 86,4	8,6
30 % LDPE / 35 % Budit 3127 / 7,5 % Fusabond / 27,5 % Securoc D	300-381 381-531 531-642	6,2 59,9 8,2	23,7
12 % Cesaflam	300-400 400-512	1,8 98,2	0
85 % LDPE / 15 % Cesaflam	300-400 410-515	2,0 97,7	0,3
80 % LDPE / 20 % Cesaflam	300-400 400-514	1,8 98,2	0
50 % LDPE / 50 % Cesaflam	270-394 410-517	5,7 93,8	0,1
90 % LDPE / 10 Flamestab Nor 116	415-515	1,7 98,1	0

36 % EVA (4,5 % VA) / 50 % Apymag AOH 820 / 7 % lotader / 7 % Cesaflam	328-408 408-536	8,2 56,2	34,6
22,5 % LDPE / 10 % EVA (28 % VA) / 10 % mLLDPE / 50 % Apymag AOH 820 / 7,5 % Fusabond	330-420 420-530	8,4 56,5	35,0
LDPE / 40 % Magnifin H5 GV / 10 % Fusabond	355-525	76,1	23,9
m-LLDPE / 23 % EVA / 30 % Hostaflam / 7 % Cesaflam	300-400 400-519	6,0 85,2	8,7
IPM Flamesafe-Kloreret	275-396 410-525	7,5 90,0	1,9
IPM Flamesafe light 7%NOR	300-400 415-515	1,6 98,2	0
IPM Flamesafe light 10%NOR	300-400 412-515	2,2 97,6	0,1
IPM Flamesafe-Bromeret	320-403 436-515	13,3 84,9	1,1
'B1'-presenning	300-400 415-515	1,5 98,4	0

Tabel 8. Resultater af TGA udført under nitrogen atmosfære.

4.7.3 Databehandling af TGA

Den benyttede LDPE begynder sin termiske nedbrydning ved ca. 400°C, og degraderingen forgår ved et enkelt vægttabstrin, der under de benyttede forhold er afsluttet ved ~510°C. Dekomponeringen af EVA forgår i to vægttabstrin, hvor det første trin, som starter ved ca. 300°C, svarer til tabet af eddikesyre dannet fra dekompositionen af vinylacetat grupperne. Som det var tilfældet for LDPE, er degraderingen af EVA også fuldt afsluttet ved temperaturer omkring 500°C. Det faktum, at den resterende vægt ved analysens afslutning var 0 %, viser at alt polymermaterialet er blevet omdannet til flygtigt materiale under degraderingsprocessen. Under de benyttede forhold var det ikke ventet, at TGA analysen ville vise, at EVA havde en højere termisk stabilitet end LDPE. EVA vil have højere termisk stabilitet end LDPE under forbrænding, da EVA under disse forhold i modsætning til LDPE ved dekomponeringen vil danne et beskyttende krydsbundet lag (afsnit 2.8). De benyttede TGA betingelser vil dog ikke initiere krydsbindingsprocessen, hvorfor LDPE udviser højere termisk stabilitet end EVA.

TGA analyserne indikerer at tilsætningen af koblingsmidler i form af enten Lotader eller Fusabond ikke i høj grad vil påvirke varmestabiliteten af blandingerne. Varmedegraderingen for Fusabond MB 226D starter ved en højere temperatur end for Lotader 3410, hvilket indikerer at varmestabiliteten

er lidt højere for Fusabond end for Lotader. Det har ikke været muligt ved hjælp af udførte brandtest at skelne mellem de to produkters brændbarhed.

Film flammehæmmet med huntit/hydromagnesit (Securoc D) har et karakteristisk vægttab i intervallet 530-640° C, dvs. at i det mindste en del af materialets flammehæmmende virkning må formodes at ligge et stykke højere end degraderingstemperaturen for LDPE eller EVA. Det kan dog konstateres, at tilsætningen af Securoc D mindsker det endelige vægttab for filmene under TGA analysen. Degraderingstemperaturen for henholdsvis magnesiumhydroxid og aluminiumoxidhydroxid ligger tættere på degraderingstemperaturen for de benyttede polymerer og burde derfor også give en bedre flammehæmning. For folier indeholdende enten magnesiumhydroxid eller aluminiumoxidhydroxid er det karakteristisk, at vægttabet begynder ved en lidt lavere temperaturer end for ren LDPE, men TGA kurverne viser ikke et reelt plateau der indiker hvor fraspaltningen af vand stopper, og hvor degraderingen af LDPE starter. Vægtafgivelsen for disse film afsluttes ved ca. 530° C, hvilket er 15-20° C højere end for de øvrige film flammehæmmet med halogenfri flammehæmmere (Securoc D undtaget). Den resterende vægt ved analysens afslutning svarer meget godt til hvad der kunne forventes under forudsætning af at polymer materialerne omdannes til flygtige komponenter og at magnesiumhydroxid og aluminiumoxidhydroxid blot fraspalter vand ($\text{Mg}(\text{OH})_2$: H_2O tab svarer til 31 % ; AlOOH : H_2O tab svarer til 15 %: Apymag AOH 820: H_2O tab svarer til 20 %:).

TGA analyserne viser vægttab fra de afprøvede typer af ammoniumpolyfosfat i temperaturintervallet 300-400° C, dvs. inden varmenedbrydningen af LDPE begynder. Vægtafgivelse i dette område viser en relativ lille vægtafgivelse for LDPE/EVA prøver indeholdende Exolit AP 750 pulver i forhold til samme type prøver flammehæmmet med Hostaflam (60 % Exolit AP 750 masterbatch), ligesom den resterende vægt af materialet efter afslutningen af TGA analysen også var forholdsvis højere for filmen tilsat Hostaflam. Det er mest sandsynligt, at dette skyldes, at det ikke er lykkedes at fordele Exolit pulveret ordentligt i polymeren, men det er også muligt, at det skyldes, at en del af det tilsatte ammoniumpolyfosfatpulver er blevet nedbrudt allerede under processeringen (der kan naturligvis også være tale om en kombination af de to muligheder). Da den resterende vægt af LDPE/EVA prøven indeholdende 15 % Hostaflam under hele analysen er højere end tilsætningen af APP, kan det konkluderes, at der ved opvarmningen er forgået en reaktion mellem polymeren og flammehæmmeren, hvilket øger prøvens varmestabilitet (se afsnit 2.1). Imidlertid viser prøverne med 20 % Hostaflam i EVA og 50 % Hostaflam i LDPE (hvor der i begge prøver også var tilsat en vis mængde Apymag) relativt lavere slutvægt, end det kunne forventes fra prøven indeholdende 15 % Hostaflam uden Apymag. Der kan være flere mulige forklaringer på at dette: Virkningsgraden af APP aftager ved øget tilsætning. Blandingen af APP og Apymag påvirker negativt hinandens virkning. Temperaturintervaller hvor flammehæmmerne nedbrydes passer ikke sammen. De forholdsvis lave vægtprocenter kan også skyldes det lavere indhold af basispolymermaterialet da degraderingsprodukter fra APP skal reagere med polymerfraktioner under dannelse af et beskyttende lag. Det betyder at det høje fyldstofindhold (Apymag) vil nedsætte APP's virkningsgrad.

Det er ikke muligt, ud fra de udførte analyser, direkte at sammenligne TGA resultaterne mellem Budit 3127 og de øvrige prøver med

ammoniumpolyfosfat. Det kan dog noteres, at Budit 3127's begyndende degraderingstemperatur ikke adskiller sig væsentligt fra de andre afprøvede typer APP. Desuden er den afsluttende resterende maksimale vægt, der kan tilskrives tilbageværende degraderingsprodukter fra Budit eller LDPE (eller evt. reaktionsprodukter), ikke er højere end for tilsvarede mængder Exolit AP 750 tilsat som masterbatchen Hostaflam.

Film indeholdende N-alkoxy hindrede aminer viser alle samme karakteristiske TGA kurver, uanset om flammehæmmeren er tilsat i pulverform eller som masterbatch. Ligeledes er folier fremstillet ud fra masterbatchen Cesaflam på Icopals procesudstyr samt prøver af en markedsført halogenfri B1 presenning identiske med de film, der er fremstillet på Polymercenteret procesudstyr. I forhold til den tilsatte mængde ses der et relativt lille vægttab i temperaturintervallet 300-400°C, hvorefter den resterende prøvemængde afgives mellem 400 og 515°C. Dette er ikke i uoverensstemmelse med NOR produktets virkemåde under brandforhold (bilag A). NOR kombineret med magnesiumhydroxid eller aluminiumoxidhydroxid påvirker ikke i samme grad den resterende vægt, som det var tilfældet ved brug af ammoniumpolyfosfat.

TGA analyserne af film, der er brandhæmmet med enten klor- eller bromholdige flammehæmmende additiver viser, at vægttabene fra disse grupper starter ved henholdsvis 275°C og 320°C, og at dekomponeringen af flammehæmmerne reelt er afsluttet, inden varmedegraderingen af LDPE begynder ved ca. 400°C. Efter 525°C er vægttabet for filmen indeholdende en kloreret flammehæmmer 98,1 %, vægttabet for filmen indeholdende brom er 98,9 % efter 515°C.

4.8 Mekaniske egenskaber

Den type polyethylen, der benyttes til fremstilling af blæseekstruderede film, er kendetegnet ved at have et lavt smelteindeks, høj sejhed og gode optiske egenskaber.

Hvis EVA benyttes i stedet for polyethylen, vil det forbedre de brandhæmmende egenskaber, men brugen af EVA forandre naturligvis produktets mekaniske egenskaber. Et højere VA indhold i EVA copolymeren vil øge punkterstyrken og brudforlængelsen, mens brudstyrken formindskes. Forhøjelse af MFI vil mindske punkterstyrken og brudstyrken, mens brudforlængelsen vil stige.

Tilsætningen af 'hårde' partikler vil oftest have en sprødgørende effekt på semi-krystallinske polymerer og nedsætte anslagsenergien. Ved høje tilsætninger vil partiklerne desuden have tendens til at agglomerere. Større agglomerater vil gøre materialet skrøbeligt, da det fri volumen, der vil dannes omkring partiklerne, vil være mindre stabilt og vil kunne initiere dannelse af revner.

Styrken og oftest også modulus forøges, og deformationsevnen samt slagstyrken formindskes, hvis partikelstørrelsen formindskes (samme type af partikler naturligvis). Partikelstørrelsen skal sammenholdes med partikelstørrelsesfordelingen ved karakterisering af additivets indflydelse på de mekaniske egenskaber. Større partikler (> 5 µm) vil udover at påvirke udseendet af produktet også have stor indvirkning på ændringen i produktets svækkelseskaraktistik. Mindre partikler har større tendens til at danne agglomerater.

Slagstyrken vil være afhængig af antallet af lokale deformationsmekanismer i kompositten. Forskydningsdeformationen af polymermatricen vil være den dominante energi-forbruger ved plastisk brud. Frigørelse af partikler (forudsat partiklernes adhæsion til polymeren) ændrer den lokale spændingstilstand af den omgivende polymer, hvilket vil reducere polymermatricens sensitivitet mod at krakelere.

Forskydningsspændingen vil øges med øget tilsætning af partikelformede additiver. Der vil på et tidspunkt nås et max. punkt hvor, distributionsproblemer (inhomogenitet), reologiske og processeringsmæssige problemer vil medføre en nedsættelse af materialernes ydeevne. Max. punktet er afhængig af procesmetode og parametre, samt mængden og typen af benyttede proceshjælpemidler. Brudforlængelsen nedsættes med øget partikeltilsætning (eller med stigning i forskydningsstyrken).

4.8.1 Trækstyrkemålinger

Der er udført trækstyrkemålinger på de fremstillede folier for at undersøge, hvordan tilsætningen af flammehæmmende additiver påvirkede brudspændingen og brudforlængelsen. Målingerne er fortaget på et Lloyd L 1000S trækprøveudstyr.

I tabellerne er mængden af tilsat additiv opgivet som vægtprocent (%(W/W)). Tykkelsen af folien er opgivet i mm. Brudspændingen er i Newton (N), og brudforlængelsen er i procent (%).

Trækstyrke af folier tilsat NOR 116

	%(W/W)	mm	N	%
LDPE	100	0,16	120	298
Flamestab NOR 116	5	0,15	103	240
	10	0,15	126	298
Cesaflam	10	0,17	109	298
	15	0,19	119	290
	20	0,19	130	286
	50	0,15	107	43

Tabel 9. Brudspænding og brudforlængelse som funktion af tilsat mængde additiv.

Flamestab NOR 116 og Cesaflam additiverne smelte-processeres, og de burde derfor i de benyttede tilsætninger ikke give anledning til markante ændringer i brudspændingen eller i forlængelsen. Tabel 9 viser, at hverken brudspændingen eller brudforlængelsen ændres væsentligt ved tilsætningen af den hundrede amin i koncentrationer på op til 20 %(W/W). Hvorvidt denne flammehæmmer tilsættes i pulverform sammen med en kompatibiliser, eller som Clariant's masterbatch, er ikke afgørende for de målte værdier. 50 %(W/W) tilsætning af masterbatchen reducerer specielt brudforlængelsen betragteligt. Hvorvidt de mekaniske egenskaber som funktion af tilsætningen i intervallet 20-50 % falder jævnt, eller om der findes et tilsætningspunkt, hvor disse reduceres kraftigt, er ikke blev nærmere undersøgt.

Trækstyrke af folier tilsat ammoniumpolyfosfat

	%(W/W)	mm	N	%
LDPE		0,16	120	298
Exolit AP 750	10	0,17	142	298
	20	0,17	123	235
Hostaflam	10	0,18	111	204
	50	0,19	79	210
Budit 3118F	25	0,16	90	203
Budit 3127	35	0,17	125	190

Tabel 10. Brudspænding og brudforlængelse som funktion af tilsat mængde additiv.

Tabel 10 viser brudspændingen og brudforlængelsen af folier flammehæmmet med forskellige typer ammoniumpolyfosfat. Hostaflam er en masterbatch indeholdende 60 % Exolit AP 750, og det ses, at der er en relativ stor spredning på de indbyrdes måleresultater ved tilsætning af denne type ammoniumpolyfosfat. Der er ingen konsekvente tendenser for, hvordan partikelstørrelsen af flammehæmmerne påvirker de målte mekaniske egenskaber af folierne. Budit 3127 har en mindre partikelstørrelse end Budit 3118F og Exolit AP 750 og er desuden coated.

Trækstyrke af folier tilsat magnesiumhydroxid og/eller AlOOH

	%(W/W)	mm	N	%
LDPE		0,16	120	298
Zerogen 50	50	0,20	141	35
Magnifin H3	50	0,20	132	44
Magnifin H5	50	0,20	156	40
Magnifin H5GV	50	0,20	195	40
Apymag AOH 820	50	0,20	175	35

Tabel 11. Brudspænding og brudforlængelse som funktion af tilsat mængde additiv.

Tabel 11 viser brudspænding og brudforlængelse af LDPE film indeholdende 50 % magnesiumhydroxid eller aluminiumoxidhydroxid og 10 % Fusabond MB 226 D. Ved tilsætning af disse additiver i denne mængde ændres foliernes egenskaber markant. Brudspændingen stiger, og brudforlængelsen falder til i nogen tilfælde kun at være 10 % af de oprindelige værdier. På trods af spredningen på målingerne ses en tendens til, at partiklerne med den største specifikke overflade som Apymag og Securoc i højere grad ændrer LDPE-foliernes egenskaber. Generelt må det dog konstateres, at et 50 % fyldningsniveau af disse additiver, som vil være minimumstilsætningen for at opnå en relativ virkningsfuld brandhæmning af filmene (uden dog at opfylde de ønskede B1 betingelser), vil ændre de mekaniske egenskaber i en grad, så det ikke vurderes muligt at benytte disse typer af materialer som en reel brandhæmmer til denne applikation.

Trækprøverne blev også brugt til at vurdere de to typer koblingsmidler. Resultaterne viste, at film hvor Fusabond MB 226 D var blevet benyttet, præsterede marginalt bedre end film indeholdende Lotader 3410. Dette skyldes sandsynligvis, at smelteindekset for Fusabond additivet (1,5 g/10 min.) lå tættere på smelteindekset for den benyttede LDPE (0,3 1,5 g/10 min.), end Lotaders (5,0 1,5 g/10 min.), hvorfor Fusabond må skønnes at være bedst kompatibel med LDPE.

4.9 SEM og XPS analyse

Et scanningelektronmikroskop (Digital Scanning Microscope DMS 966 fra Zeiss) blev benyttet til kvalitativt at vurdere dispergeringen og kompatibiliteten af flammehæmmerne i polymerfolier indeholdende ammoniumpolyfosfat eller Apymag. Dette blev gjort for at få en bedre forståelse af resultaterne af brandtestene og af brudstyrkemålingerne som funktion af disse additiver. SEM blev foretaget på overfladen og i brudflader af folierne.

Denne karakterisering viste, at ammoniumpolyfosfatpartiklerne generelt var godt dispergeret i folierne. Nogen egentlig agglomeratdannelse blev ikke observeret. I nogle tilfælde var der dog indikationer af, at koblingsmidlerne ikke havde fungeret optimalt (eller var benyttet i for lille mængde) med hensyn til grænsefladedannelse mellem polymer og partikler.

Apymag blev primært undersøgt på grund af additivets partikelstørrelse (2 μ m). Ved høje fyldningsniveauer blev overfladen meget ujævn (partikelaftryk), men indeholdt (i analyserede områder) ingen mikroskopiske fejl (revner, e. lign) der kunne påvirke de mekaniske egenskaber af folierne. Ujævnhederne vil dog i høj grad påvirke udseendet af et eventuelt slutprodukt negativt. SEM billeder af brudfladen var svære at fortolke, da det ikke rigtigt er muligt at definere præcist, hvad der er partikler, og hvad der er polymer. At partiklerne ikke blotlægges i brudfladen kan dog indikere en stærk grænseflade mellem polymeren og partiklerne.

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 blev benyttet til at sammenligne grundstofsammensætningen af NOR flammehæmmede presenninger fremstillet af IPM med folierne fremstillet af Polymercentret. Dette blev gjort for at kunne relatere konditionerne i de to typer benyttede procesanlæg.

4.10 Diskussion

Selvom det ikke er lykkedes at brandhæmme presenninger til det ønskede niveau (B1), indikerer resultaterne af testede formuleringer dog, at det vil være muligt at nedsætte tilsætningen af halogenholdige flammehæmmere betragteligt. Dette kan gøres ved brug af halogenfri additiver, uden at dette vil ændre omkostningerne eller slække på holdbarheden eller på mekaniske og brandtekniske egenskaber.

Det vil være muligt at udskifte presenningernes LDPE basismateriale med EVA (4,5 % VA) hvilket vil give en mindre stigning i varmestabiliteten. Dette er allerede afprøvet i IPMs produktion, hvor det ikke har givet anledning til procesmæssige problemer. Tilsætning af en mindre mængde N-alkoxy hindret aminer (NOR) vil øge den flammehæmmende effekt til cirka B2 niveau. NOR smelteprocesseres og påvirker i de nødvendige tilsætninger kun i mindre grad brudstyrken og brudspændingen. Titaniumdioxid, der tilsættes for at øge UV stabiliteten, påvirker ikke flammehæmningen med NOR additivet negativt. Magnesiumhydroxid og aluminiumoxidhydroxid skal tilsættes i så høje koncentrationer, hvis de skal have en reel flammehæmmende effekt, at de mekaniske egenskaber forringes betydeligt. Disse materialer kan dog også have en effekt ved tilsætning i moderate koncentrationer (~20 %). Dette vil øge

presenningens dimensionsstabilitet og forhindre eller nedsætte graden af drypning ved brand. De mekaniske egenskaber for folier med en sådan formulering burde stadig være egnet til brug i presenninger. Disse ændringer burde hver for sig være medvirkende til, at det vil være muligt at sænke tilsætningen af halogenholdige additiver i forsøget på at nå B1 kravet. NOR har desuden ifølge producenten en synergistisk brandhæmmende effekt sammen med bromholdige flammehæmmere. Teoretisk burde det derfor ved tilsætning af NOR være muligt at sænke tilsætningen af brom med 75 %. Dette projekt har kun omhandlet halogenfri flammehæmmere, hvorfor kombination med tilsætningen af bromerede flammehæmmere ikke er afprøvet.

Icopal Plastic Membranes foretager for tiden produktionsforsøg, der skal gøre det muligt at erstatte det eksisterende armeringsnet med et mere brandsikkert net fremstillet af glas eller af flammehæmmede polymerfibre. Dette vil med sikkerhed øge omkostningerne på presenningerne. Hvor stor den samlede indvirkning ved brugen af et sådant armeringsnet vil have på flammehæmningen af presenningerne er endnu ikke blevet bestemt.

Ingen af de fremstillede presenninger er pt. blevet klassificeret efter brændbarhedsstandarden DIN 4102. Dette skyldes, at B1 klassificering er et myndighedskrav der stilles til presenninger, der benyttes til brandsikre applikationer. En ringere klassificering (klasse B2), som muligvis kunne opnås på nuværende tidspunkt ved tilsætning af halogenfri flammehæmmende additiver, er derfor værdiløs.

5 Konklusion

En netarmeret LDPE folie af 0,2 mm tykkelse fremstillet af Icopal Plastic Membranes A/S er blevet brandhæmmet med halogenfri flammehæmmende additiver. Målet var, at presenningen skulle kunne klare kravene i brandklassificeringen DIN 4102-B1 ud fra nogle specificerede rammer. De specificerede rammer omhandler farve, applikation, proces, mekanisk styrke og omkostninger på fremstilling af presenningerne.

Ammoniumpolyfosfat, magnesiumhydroxid, aluminiumoxidhydroxid, N-alkoxy hindrede aminer (NOR), huntit/hydromagnesit, og nano-kompositter er blevet afprøvet i forskellige former og koncentrationer. Der foretages stadig produktionsforsøg, der vil gøre det muligt at benytte et flammehæmmet eller ikke brandbart armeringsnet.

De bedste resultater blev opnået med lave tilsætninger af N-alkoxy hindrede aminer (NOR). Det er ikke lykkedes at finde en formulering, der var i stand til at opfylde B1 klassificeringen, selv i tilfælde hvor additiverne blev tilsat i mængder, der forringede presenningens mekaniske egenskaber og økonomiske konkurrencedygtighed. Dette skyldes primært presenningers ringe tykkelse og brændbarheden af armeringsnettet.

Det vurderes dog, at tilsætningen af halogenfri flammehæmmende additiver vil kunne sænke brugen af halogenbaserede additiver betragteligt uden at det vil påvirke presenningernes egenskaber eller fremstillingsomkostningerne i betydelig grad.

6 Litteraturliste

1. Macosko, C.W. "Rheology principles, measurement and applikation". VCH Publishers. Inc. (1993).
2. Flame Retardants 2002. Interscience Communications (2002).

7 Forkortelser og handelsnavne

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

APP	Ammoniumpolyfosfat
Apymag AOH 820 og Apymag AOH 850	Aluminiumoxidhydroxid fra Nabaltec.
BS 476	British Standard: " Fire tests on building materials and structures"
Budit 3118 F og Budit 3127	Ammoniumpolyfosfat fra Budenheim
Cesaflam	Masterbatch indeholdende Flamestab NOR 116. Fra Clariant.
Closite 15 A og Closite 20 A	Nano-kompositter fra Southern Clay Products
DIN	Deutsche Industrie Norm
EVA	Ethylene Vinyl Acetate copolymer
Exolit AP 750	Ammoniumpolyfosfat fra Clariant
Flamesafe 200 og 250	IPM presenninger
Flamestab NOR 116	N-alkoxy hindrede aminer (NOR):
Fusabond	Koblingsmiddel fra DuPont
Hostaflam	Masterbatch indeholdende Exolit AP 750. Fra Clariant.
IPM	Icopal Plastic Membranes A/S
LDPE	Low Density Polyethylene
LOI	Limiting Oxygen Index
Lotader	Koblingsmiddel fra Atofina
LPS 1215	Loss Prevention Standard – Flammability Requirements for Scaffold Cladding Materials
Magnifin H3, Magnifin H5 og Magnifin H5GV	Magnesiumhydroxid fra fra Martinswerk.
m-LLDPE	"Metallocene based Linear Low Density Polyethylene", en plastomer fra Dow Chemicals
MFI	Melt Flow Index - smelteindeks
NOR	N-alkoxy hindered amines
Securoc D	Huntit / hydromagnesit
SEM	Scanning Electron Microscope
TGA	Thermo Gravimetric Analysis
UL-94	"Standards for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances"
VA	Vinylacetat
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
Zerogen 50	Magnesiumhydroxid fra Huber

Beskrivelse af benyttede flammehæmmede 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. Ammoniumpolyfosfat influerer primært på reaktioner, der foregår i den kondenserede fase. Når APP udsættes for varme ($>200^\circ\text{C}$), dekomponerer det til polymer fosforsyre, fosforoxid og ammoniak, som reagerer med hydrokarbonfragmenter fra polymeren og danner et højtsmeltende forkullet lag i grænsefladen mellem polymeren og varmekilden. Polyethylen undergår termisk degradering ved tilfældig kædeklipping på hovedkæden (fri radikal) under dannelse af store mængder lavmolekylære fragmenter og uden at der dannes en egentlig karboniseret polymerrest. Det dannede kulstoflag (med APP) reducerer materialets brændbarhed gennem tre mekanismer: (1) En del kulstof (og hydrogen) bliver i den kondenserede fase og reducerer i dannelsen af brændbare degraderingsprodukter; (2) den lave varmeledningsevne af det forkullede lag over den eksponerede overflade virker varmeisolerende og beskytter derved den "rene" polyethylen nedenunder; (3) det kompakte forkullede lag fungerer som en fysisk barriere mod gasformige, brændbare degraderingsprodukter og reducerer yderligere tilgang af oxygen. For at være virkningsfuld skal forkulningsprocessen designes, så den starter højere end processeringstemperaturen, men inden niveauet af polyethylen degradingen bliver for højt ($T < \sim 400^\circ\text{C}$; pyrolyse af LDPE starter ved 370°C , og når hurtigt sit maksimum). APP er følsomt over for temperatur og mekanisk induceret degradering, hvorfor procesparametrene skal vælges med omhu. Til gengæld er ammoniumpolyfosfat kendt for kun i mindre grad at påvirke thermoplastiske polymeres mekaniske egenskaber. De største europæiske producenter af ammoniumpolyfosfat er Clariant og Budenheim.

		Exolit AP 750 ¹	Budit 3118 F ²	Budit 3127 ³
Fosfor	% (W/W)	21	28 (P_2O_5)	72 (P_2O_5)
Nitrogen	% (W/W)	12,5	27	
Bulk densitet	g/cm^3	1,8	0,6	
Densitet	g/cm^3	0,4		
Degraderingstemperatur	$^\circ\text{C}$	>250	>230	
Partikelstørrelse, d^{50}	μm	-	~ 30	7

¹ Exolit AP 750 er dels blevet benyttet som pulver dels som masterbatch Hostaflam VNF 70035, der indeholder 60 % (w/w) AP 750.

² Budit 3118 F: Fosfater baseret på opsvulmende (intumescent) system.

³ Budit 3127 er et optimeret to-komponent kvældende system som indeholder en coatet APP (lille partikelstørrelse) og en synergist. Synergisten fungerer både som karbon kilde og som blæsemiddel.

Magnesiumhydroxid, Mg(OH)₂

Mekanismen for magnesiumhydroxids brandhæmmende og røgdæmpende virkning er kompleks. Størst betydning har den endoterme reaktion, som ved temperaturer over ~320°C danner magnesiumoxid og vand. Denne reaktion forbruger energi, fortynder brændbare gasser og opbygger et oxidlag som beskytter polymeren mod energi- og oxygenindtrængning. Som røgdæmper virker magnesiumhydroxid dels ved at fortynde brændende gasser med vanddamp, dels ved fysisk absorption på grund af oxidlaget. Ulempen ved brug af magnesiumhydroxid i denne applikation er, at det skal tilsættes i så store mængder (40-60 %) for at klare kravene i de specificerede standarder (DIN 4102-B1), at det vil forringe de mekaniske egenskaber og besværliggøre produktionen af presenningerne.

		Zerogen 50	Magnifin H3	Magnifin H5	Magnifin H5GV
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	0,6	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)	-	> 45µm: <2	> 45µm: <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
Olieabsorption	cm ³ /100 g	43			

Aluminiumoxidhydroxid, Boehmite, (AlOOH)

Boehmite er et stabilt termodynamisk intermediat fra den termiske omdannelse fra aluminiumhydroxid til aluminium. Produktet dekomponerer ved temperaturer > 280°C og virker som flammehæmmer og røgdæmper på samme måde som magnesiumhydroxid - dog er boehmite ikke helt så virkningsfuld. Tilsætning af boehmite burde ikke påvirke polyethylens mekaniske egenskaber lige så kraftigt som magnesiumhydroxid og dette additiv kan derfor godt ses som et eventuelt alternativ eller supplement til magnesiumhydroxid. Aluminiumoxidhydroxid er desuden lidt billigere end magnesiumhydroxid. Der er testet to forskellige grader af boehmite, som indeholder forskellige mængder af aluminiumoxidhydroxid og magnesiumhydroxid.

		Apymag AOH 820	Apymag AOH 850
AlOOH	% (W/W)	80	min. 40 (1)
Mg(OH) ₂	% (W/W)	19	min. 26 (2)
Vægttab (100-1100°C)	% (W/W)	20	23-25
Specifik overflade	m ² /g	10	10-16
Gennemsnitlig partikelstørrelse	µm	2	2-4

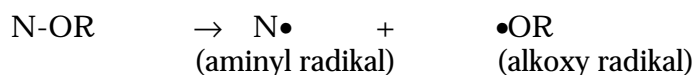
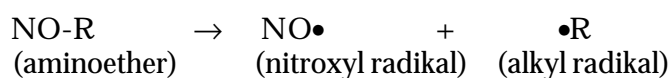
(1) Opgivet på datablad som minimum 40 % Al₂O₃.

(2) Opgivet på datablad som minimum 26 % MgO.

N-alkoxy hindrede aminer (NOR)

Hindrede aminer er kendt for deres evne som UV- og varmestabilisatorer. Funktionaliserede hindrede aminer har desuden vist sig at have gode flammehæmmende egenskaber i tynde polyolefin-produkter ved lave tilsætninger - ned til 1 % (W/W). NOR additivet kan benyttes alene eller i synergistisk kombination med bromholdige flammehæmmere som erstatning for eksempelvis antimontrioxid.

Termolyse af NOR hindrede aminer kan følge to forskellige reaktionsveje.



Varmeinduceret nedbrydning af NOR hindrede aminer kan føre til dannelse af enten alkyl og nitroxylradikaler eller alkoxy og aminylradikaler. Det relative forhold mellem disse to reaktioner er afhængig af den kemiske udgangsstruktur af NOR aminoetheren. Aminyl- og alkoxyradikalerne er meget reaktive, og det er muligt, at de kan være involveret i fri radikal kemiske reaktioner under forbrændingsprocessen. Effekten af aminylradikalerne i polyolefiner ved højere temperaturer er endnu ikke kortlagt, mens effekten af alkoxy radikalerne er velkendt. Alkoxy radikalerne fremmer enten kædeklipning eller krydsbindingsreaktioner i polyolefiner afhængigt af polymertypen. Alkoxyradikaler fremmer kædeklipning af polypropylen, men vil i de fleste tilfælde fremme krydsbinding eller kædeforlængelse af polyethylen. Disse reaktioner vil efterfølgende reducere mængden af varme, der ledes tilbage til polymersubstratet fra flammen og øge flammehæmningseffektiviteten.

Fra producenten (Ciba Speciality Chemicals) oplyses det, at en polyolefin film ved 0,5-1,5 % tilsætning kan flammehæmmes i overensstemmelse med DIN 4102-B2. Additivet smelteforarbejdes og vil derfor have mindre tendens til at influere på polymerens mekaniske egenskaber. Flamestab NOR 116 er dels blevet testet i pulverform leveret af Ciba Speciality Chemicals, og som masterbatch (Cesa-Flam) leveret af Clariant.

Flamestab NOR 116		
Smelteområde	°C	108-123
Flammepunkt	°C	> 110
Max. procestemperatur	°C	250
Desitet	kg/m ³	1100
Flygtighed (TGA i luft ved 20 °C/min.)	°C	Temp. ved 1 % vægttab: 260° C Temp. ved 10 % vægttab: 285° C
Vandopløselighed (20 °C)	ppb	< 40

Huntit / hydromagnesit

Alternativt til magnesiumhydroxid og boehmite findes der naturligt forekommende mineraler som huntit $Mg_3Ca(CO_3)_4$ og hydromagnesit $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$, som dekomponerer ved endoterme reaktioner. Disse mineraler kan benyttes enkeltvis eller med fordel i kombination med hinanden, hvor blandingen i tilfælde af brand degraderer ved ~250° C og frigiver vand. Additiverne kan benyttes som erstatning for ATH på grund af den højere varmestabilitet. Partiklerne har pladeformet struktur og et højt forhold af partikelstørrelser mindre end 1 µm. Securoc D er fremstillet af Incemin AG ved processing af huntit, og er et blend af huntit og hydromagnesit.

Securoc D		
MgO	%(W/W)	33,6
CaO	%(W/W)	14,5
SiO ₂	%(W/W)	1,5
Degraderingstemperatur (start)	°C	~250
Vægttab ved antændelse (1100° C)	%(W/W)	49,5
pH		~10
Densitet	g/cm ³	~2,5
Bulk Densitet	g/cm ³	~0,24
Specifikt overfladeareal	M ² /g	>12
Partikelstørrelsesfordeling	µm	d ₅₀ : 0,3-0,4 d ₉₇ : <5

Nano-kompositter

Montmorillonit.

Lagdelte silikater, der øger polyesterens varmestabilitet, er også i stand til at danne et isolerende og ikke brændbart forkullet lag, selv ved lave tilsætninger. For at opnå disse egenskaber, exfolieres (dvs. de enkelte lag frigøres fra hinanden) silikaterne i polyester matrixen. For at forbedre kompatibiliteten med polyestern er silikaterne funktionaliseret med organisk ammonium. Der er testet to typer nano-kompositter begge leveret af Southern Clay Products. De to typer montmorillonit: Cloisite 15A og Cloisite 20 A var modificeret med to forskellige typer af ammoniumsalt, men var ellers ens. Desuden er en film brandhæmmet med nano-kompositter blevet fremstillet af Clariant ud fra en masterbatch.

Koblingsmidler

		Lotader 3410	Fusabond MB 226 D
Basisresin			LLDPE
Maleinsyreanhydrid	% (W/W)	3,1	højt ?
N-butyl acrylat	% (W/W)	17,7	
Syreindex	mg KOH/g	19	
Densitet	g/cm ³	-	0,93
Smelteindex	g/10 min.	5	1,5
Smeltepunkt	°C	95	122