

Dipl.-Ing. Matthias Bartholmai

**Flammschutz von polymeren Baustoffen:
Bewertung von Konzepten
auf der Basis von Small-scale
Cone Calorimeter Untersuchungen**

Die vorliegende Arbeit entstand an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM).

Impressum

**Flammschutz von polymeren Baustoffen:
Bewertung von Konzepten auf der Basis
von Small-scale Cone Calorimeter Untersuchungen**

2007

Herausgeber:
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87
12205 Berlin
Telefon: +49 30 8104-0
Telefax: +49 30 8112029
E-Mail: info@bam.de
Internet: www.bam.de

Copyright © 2007 by Bundesanstalt für
Materialforschung und -prüfung (BAM)

Verlag und Vertrieb:
Wirtschaftsverlag NW
Verlag für neue Wissenschaft GmbH
27568 Bremerhaven
Telefon: +49 471 94544-0
Telefax: +49 471 94544-77

Layout: BAM-Arbeitsgruppe Z.64

ISSN 1613-4249
ISBN 978-3-86509-652-4

**Flammschutz von polymeren Baustoffen:
Bewertung von Konzepten auf der Basis von Small-scale
Cone Calorimeter Untersuchungen**

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Matthias Bartholmai

von der Fakultät III – Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzende: Prof. Dr.-Ing. Claudia Fleck

Berichter: Prof. Dr.-Ing. Jörg Steinbach

Berichter: Prof. Dr.-Ing. Manfred H. Wagner

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 23.10.2006

Berlin 2007

D 83

Kurzfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung und Bewertung von zwei unterschiedlichen Flammschutzkonzepten polymerer Baustoffe. Dabei steht das Cone Calorimeter als vielseitiges Instrument in dem Forschungsbereich Brandverhalten und Flammenschutz von Werkstoffen und Bauteilen im Mittelpunkt der Betrachtungen. Das Cone Calorimeter zeichnet sich durch eine mittlere Probendimension (100 x 100 mm²) aus. Es simuliert die Phase der Flammenausbreitung eines realen Brandverlaufs. Sowohl die Leistungsfähigkeit der untersuchten Materialsysteme als auch die Möglichkeiten und Grenzen der Untersuchungsmethode waren von Interesse. Die wissenschaftliche Aussagekraft von Cone Calorimeter-Ergebnissen wurde in Hinblick auf unterschiedliche Brandszenarien und Probendimensionen eingehend geprüft.

Polymer-Schichtsilikat-Nanocomposites sind ein neues Konzept für flammgeschützte Werkstoffe, die aus einer Polymermatrix und der Zugabe eines nanoskaligen Schichtsilikat-Additivs von ca. 5 Gew.-% bestehen. Im Brandfall bilden die Schichtsilikate eine Barrierschicht aus, die den Wärmetransport in das Material bzw. den Stofftransport der Pyrolysegase aus dem Material behindert. Anhand eines Modellsystems wurde gezeigt, dass dieser Barriereeffekt eine deutliche Verbesserung des Brandverhaltens hinsichtlich der Flammenausbreitung bewirkt, jedoch in anderen Brandszenarien bzw. Brandphasen wirkungslos ist. Die Ergebnisse der Cone Calorimeter-Untersuchungen wurden mit Ergebnissen der Entflammbarkeitstests UL 94 und LOI verglichen. Es wurde eine Korrelation in Richtung kleinerer Probendimensionen (downscale) und in Richtung der Phase der Brandentstehung aufgezeigt.

Die Anwendung intumeszierender Beschichtungen auf Bauteile verschiedener Art, wie z.B. tragende Stahlkonstruktionen, ist ein etabliertes Brandschutzkonzept. Das intumeszierende Polymermaterial schäumt unter Wärmeeinwirkung auf und bildet eine wärmeisolierende Schutzschicht. Es wurde ein Verfahren basierend auf Temperaturmessung im Cone Calorimeter und Simulationsrechnung entwickelt, mit dem diese Wirkungsweise bewertet werden konnte. Die Untersuchungsergebnisse wurden mit Ergebnissen aus Kleinprüfstanduntersuchungen verglichen. Eine Korrelation in Richtung größerer Probendimensionen (upscale) und in Richtung der Phase des voll entwickelten Brandes konnte bis zu einer Temperaturlimitierung gezeigt werden.

Abstract

Objective of this thesis was the investigation and evaluation of two different concepts of flame-retarding polymeric building materials. In the centre of this concern is the cone calorimeter as a versatile device in the field of flame retardancy and burning behaviour of materials and constructions. The cone calorimeter is characterized by a medium sample dimension (100 x 100 mm²). It simulates the phase of flame spread of a real burning process. The capabilities of the sample materials were of interest as well as the potentials and limitations of the investigation method. The scientific significance of cone calorimeter results was analysed in terms of different fire scenarios and sample dimensions.

Polymer Layered Silicate Nanocomposites are a new concept of flame retarding materials consisting of a polymer matrix and the addition of about 5 wt.-% nanoscale clay. In the case of a fire the clay layers built up a barrier, which hinders the heat transport into the sample and the mass transport of pyrolysis gases out of the material. Using a model system it was shown, that this barrier effect results in an essential improvement in burning behaviour in terms of flame spread but was ineffective for different fire scenarios and phases of burning, respectively. The results of cone calorimeter measurements were compared to results of the flammability tests UL 94 and LOI. A correlation towards smaller sample dimensions (downscale) and towards the phase of flammability was shown.

The application of intumescent coatings on different structural members like supporting steel constructions is an established concept of fire retardancy. The intumescent polymeric material swells under thermal impact and forms a heat insulating layer. A method combining temperature measurement using the cone calorimeter and computer simulation was developed, by which the fire protective effect could be evaluated. Investigation results were compared to results of small scale test furnace measurements. A correlation towards larger sample dimensions (upscale) and towards the phase of a fully developed fire could be shown up to a limitation by temperature.

Dank

Diese Arbeit ist im Rahmen des Doktorandenprogramms der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) entstanden. Ein Teil der Finanzierung wurde durch die Volkswagenstiftung abgedeckt. Für diese Förderung bedanke ich mich.

Mein persönlicher Dank gilt Prof. J. Steinbach, Dr. B. Schartel und Dr. R. Schriever für die Initiierung dieser Arbeit und deren Betreuung in jeglicher Hinsicht. Bedanken möchte ich mich auch bei Prof. M. Wagner für die Begutachtung der Arbeit und bei Prof. C. Fleck für die Übernahme des Vorsitzes des Promotionsausschusses

Ganz besonders möchte ich Dr. B. Schartel danken, der jeder Zeit für fachliche Unterstützung und Diskussion zur Verfügung stand und nach dem unerwarteten Tod von Dr. R. Schriever auch die Betreuung des zweiten Teils der Arbeit übernommen hat. Bei allen Kollegen möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken. Herausstellen möchte ich dabei die Mitarbeiter der Arbeitsgruppe ‚Flammschutz von Polymeren‘ Dr. U. Braun, U. Knoll, D. Neubert und K. Pawlowski. Für die organisatorische Betreuung an der BAM bedanke ich mich besonders bei Prof. M. Hennecke, Prof. W. Mielke, Prof. W. Daum und K. Richter. Außerdem bedanke ich mich für die Möglichkeit an nationalen und internationalen Tagungen und Konferenzen teilzunehmen.

Mein Dank gilt allen weiteren Kollegen der BAM, die mich bei der Durchführung und Auswertung der Untersuchungen unterstützt haben, namentlich M. Bistriz, Dr. M. Böhning, K. Brademann-Jock, Dr. K.-W. Brzezinka, Dr. I. Dörfel, Dr. A. Hofmann, G. Kneip, J. König, Dr. M. Korzen, Dr. S. Krüger, R. Mühlwinkel, Dr. R. Müller, Dr. W. Österle, B. Pott, R. Riecke, S. Riemer, Dr. D. Schmidt, D. Schmolke, Dr. R.-D. Schulze, S. Storm, Dr. H. Sturm, C. Vogt, Dr. V. Wachtendorf sowie U. Schwarz und V. Pass von der OMPG Thüringen und Dr. A. Hartwig vom IFAM in Bremen.

Darüber hinaus möchte ich mich bei meinen Eltern und bei meiner Freundin Katharina Weißenborn für die tatkräftige Unterstützung und den entgegengebrachten Rückhalt herzlich bedanken.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 1. | Einleitung | 15 |
| 2. | Grundlagen..... | 19 |
| 2.1 | Der Vorgang des Brennens..... | 19 |
| 2.2 | Physikalische Grundlagen..... | 22 |
| 2.3 | Flammschutzmechanismen..... | 27 |
| 3. | Methoden | 29 |
| 3.1 | Polymer-Schichtsilikat-Nanocomposites | 29 |
| 3.1.1 | Präparation durch Extrusion und Pressen | 29 |
| 3.1.2 | Präparation durch Extrusion und Spritzguss | 29 |
| 3.1.3 | Thermogravimetrie (TG)..... | 30 |
| 3.1.4 | Röntgenbeugung..... | 30 |
| 3.1.5 | Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)..... | 31 |
| 3.1.6 | Rheologie | 31 |
| 3.1.7 | Gaspermeation | 32 |
| 3.1.8 | Brandverhalten: Cone Calorimeter | 33 |
| 3.1.9 | Entflammbarkeit: UL 94 | 35 |
| 3.1.10 | Entflammbarkeit: LOI | 36 |
| 3.2 | Intumeszierende Beschichtungen | 37 |
| 3.2.1 | Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)..... | 37 |
| 3.2.2 | Thermogravimetrie | 37 |
| 3.2.3 | Temperaturmessung im Cone Calorimeter..... | 37 |
| 3.2.4 | Temperaturmessung im Kleinprüfstand..... | 39 |
| 3.2.5 | Finite Differenzen Simulation mit IOPT2D | 41 |
| 3.2.6 | Ramanspektroskopie..... | 47 |
| 4. | Flammschutz von Polymer-Schichtsilikat-Nanocomposites | 49 |
| 4.1 | Konzept..... | 49 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 4.2 | Material, Präparation | 53 |
| 4.3 | Morphologie | 56 |
| 4.3.1 | Röntgen und Transmissionselektronenmikroskopie | 56 |
| 4.3.2 | Rheologie | 58 |
| 4.3.3 | Gaspermeation | 60 |
| 4.3.4 | Thermoanalyse | 61 |
| 4.3.5 | Zusammenfassung | 63 |
| 4.4 | Brandverhalten | 65 |
| 4.4.1 | Einfluss der unterschiedlich modifizierten Schichtsilikate | 65 |
| 4.4.2 | Einfluss der Präparationsmethode und -parameter | 69 |
| 4.4.3 | Einfluss der Schichtsilikatkonzentration | 72 |
| 4.4.4 | Einfluss der Bestrahlungsstärke im Cone Calorimeter | 79 |
| 4.4.5 | Flammschutzmechanismus | 89 |
| 4.5 | Entflammbarkeit | 92 |
| 4.5.1 | Korrelation Brandverhalten - Entflammbarkeit | 92 |
| 4.5.2 | UL 94, Tropfverhalten | 95 |
| 4.5.3 | LOI | 97 |
| 4.6 | Modellsystem mit gezielter Eigenschaftsverbesserung | 98 |
| 4.7 | Bewertung des Konzepts | 104 |
| 5. | Bewertung der wärmeisolierenden Wirkung intumeszierender Beschichtungen mittels Cone Calorimeter und Finite Differenzen Simulation | 107 |
| 5.1 | Konzept | 107 |
| 5.2 | Material, Wirkungsmechanismus | 110 |
| 5.3 | Methode zur Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit im Cone Calorimeter | 115 |
| 5.3.1 | Temperaturmessung im Cone Calorimeter | 115 |
| 5.3.2 | Modellierung der Temperaturmessung im Cone Calorimeter | 122 |
| 5.3.3 | Ergebnisse der Simulationsrechnung | 136 |
| 5.4 | Methode zur Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit im Kleinprüfstand | 143 |
| 5.4.1 | Temperaturmessung im Kleinprüfstand | 143 |
| 5.4.2 | Modellierung der Temperaturmessung im Kleinprüfstand | 145 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 5.4.3 | Ergebnisse der Simulationsrechnung | 149 |
| 5.5 | Vergleich der Untersuchungen im Cone Calorimeter und im Kleinprüfstand | 153 |
| 5.5.1 | Abschätzung der mittleren Temperatur der intumeszierenden Schicht ... | 153 |
| 5.5.2 | Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeiten | 155 |
| 5.5.3 | Untersuchung der Probenrückstände | 160 |
| 5.6 | Möglichkeiten und Grenzen..... | 164 |
| 6. | Zusammenfassung und Ausblick..... | 167 |
| | Literaturverzeichnis | 170 |
| | Anhang | 181 |
| A.1 | Quellcode zur Simulation der Barriereformation von Nanocomposites | 181 |

1. Einleitung

Obwohl die Gefahr großer Brandkatastrophen, bei denen früher noch ganze Städte vernichtet wurden, aufgrund des verbesserten Brandschutzes zurückgegangen ist, verursachen Brände jährlich einen erheblichen Schaden. In Deutschland sterben bei Bränden jedes Jahr 600 bis 700 Menschen, davon ca. 75% bei Haus- und Wohnungsbränden. Der ökonomische Schaden beträgt ca. 4 Milliarden Euro [GAIN 05]. Weltweit schätzt man die Zahlen auf ca. 166 000 Tote und 400 Milliarden Euro [CTIF 03].

Unter Brandschutz versteht man alle Maßnahmen, die der Entstehung eines Brandes und der Ausbreitung von Feuer und Rauch vorbeugen und entgegenwirken. Es wird zwischen vorbeugendem und abwehrendem Brandschutz unterschieden. Während der abwehrende Brandschutz den Einsatz der Feuerwehr nach dem Brandausbruch bezeichnet, fasst der vorbeugende Brandschutz alle Maßnahmen zusammen, die vor Brandausbruch getroffen werden. Dabei unterscheidet man die Bereiche baulicher, technischer und organisatorischer Brandschutz. Der technische Brandschutz beschäftigt sich mit allen technischen Brandschutzeinrichtungen wie Brandmeldern, Rauchabzügen, Sprinkleranlagen, Brandschutztüren, Notbeleuchtung usw. Der organisatorische Brandschutz umschreibt informelle und organisatorische Vorkehrungen, wie die Erstellung von Alarm- und Fluchtplänen, die Benennung eines Brandschutzbeauftragten oder die Schulung im Umgang mit brennbaren Stoffen. Der bauliche Brandschutz beinhaltet alle beim Bauvorgang zu berücksichtigenden Brandschutzmaßnahmen [DIN 4102, ENV 1992-1-2, DIN 18230]. Dazu gehören insbesondere die Aspekte des Feuerwiderstands von Bauteilen und des Brandverhaltens von Baustoffen. Diesem Bereich ist das Thema der vorliegenden Arbeit zuzuordnen.

Polymere kommen als Werkstoffe in unterschiedlichen Anwendungsbereichen zum Einsatz, wie im Verkehrswesen und der Elektroindustrie. Werden sie beim Errichten von Bauwerken oder Gebäuden verwendet, spricht man von polymeren Baustoffen. Um das Brandverhalten von polymeren Baustoffen zu verbessern, werden sie mit einem Flammenschutz ausgerüstet. Dabei gibt es verschiedene Konzepte und Wirkungsweisen, von denen die wichtigsten in Kapitel 2.3 vorgestellt werden. Grundsätzlich werden Flammenschutzmittel bei der Polymerproduktion oder -verarbeitung als

Additiv in das Material eingebracht, reaktiv in die Polymerketten eingebunden oder als Beschichtung bzw. Oberflächenmodifikation auf das zu schützende Substrat angewandt.

In dieser Arbeit werden zwei unterschiedliche Flammschutzkonzepte untersucht. Polymer-Schichtsilikat-Nanocomposites sind ein neues Konzept für flammgeschützte Werkstoffe, die aus einer Polymermatrix und der Zugabe eines nanoskaligen Additivs von ca. 5 Gew.-% Schichtsilikaten bestehen. Im Brandfall bilden die Schichtsilikate eine Barrierschicht aus, die den Wärmetransport in das Material bzw. den Stofftransport der Pyrolysegase aus dem Material behindert. An zwei Modellsystemen wurden umfassende Untersuchungen vorgenommen, um das Konzept zu beurteilen. Die Anwendung intumeszierender (aufschäumender) Beschichtungen auf Bauteile verschiedener Art, wie z.B. tragende Stahlkonstruktionen ist ein etabliertes Brandschutzkonzept. Das intumeszierende Polymermaterial schäumt unter Wärmeeinwirkung auf und bildet eine wärmeisolierende Schutzschicht. Es wurde ein Verfahren basierend auf Temperaturmessung und Simulationsrechnung entwickelt, um die Wirkungsweise intumeszierender Beschichtungen zu bewerten. Obwohl beide Konzepte unterschiedlicher Art sind – Polymer-Schichtsilikat-Nanocomposites sind flammgeschützte Polymerwerkstoffe, intumeszierende Beschichtungen dienen zur Steigerung des Feuerwiderstands von Bauteilen – beruhen beide auf dem gleichen Flammschutzprinzip: der Barrierewirkung gegen Wärme- und/oder Stofftransport [Scha 04a, Scha 05a].

Zur Untersuchung und Prüfung flammgeschützter Werkstoffe und Bauteile existiert eine Reihe verschiedener Verfahren, die sich in ihrer Methodik und Dimension unterscheiden. Zur Aufklärung molekularer Mechanismen dient die Thermoanalyse mit Proben im mg-Maßstab. Entflammbarkeitstests nach [ASTM D 2863, ISO 4589] (LOI) und [UL 94] (UL94) sowie Untersuchungen zum Brandverhalten im Cone Calorimeter werden mit Probendimensionen von wenigen Zentimetern durchgeführt und als small-scale bezeichnet. Prüfungen zur Zulassung von Bauteilen werden full-scale an ganzen Bauteilen oder an Bauteilausschnitten vorgenommen. Dazu werden unterschiedliche Versuchsstände und -einrichtungen, wie Klein-, Stützen-, Wand-, und Deckenprüfstand [DIN 4102, DIN EN 1363], Room-Calorimeter [ISO 9705], usw. ein-

gesetzt. Zulassungsrelevante Baustoffprüfungen werden im Brandschacht [DIN 4102] bzw. als Single-Burning-Item-Test (SBI) [DIN EN 13823] durchgeführt. Aufgrund von Unterschieden bezüglich der Wärmequelle, Ventilation, Probendimension, usw. unterscheiden sich die Methoden alle in ihren Bedingungen für den Wärme- und Stofftransport und simulieren somit unterschiedliche Brandszenarien.

Dem Cone-Calorimeter kann eine besondere Stellung zugeschrieben werden [Babr 92, Karl 01, Lyon 04a, Scha 05b]. Aufgrund seiner Methodik und Dimension ist es sowohl zur Aufklärung von Flammenschutzmechanismen und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen im Brandverhalten untersuchter Werkstoffe geeignet, als auch zur Beurteilung der Effizienz von Brandschutzmaßnahmen an Bauteilen. Die vorliegende Arbeit basiert auf den Untersuchungen der beiden genannten Flammschutzkonzepte im Cone Calorimeter und beinhaltet Untersuchungsergebnisse aus Thermoanalyse, LOI, UL 94 und Kleinprüfstand sowie aus weiteren Untersuchungen zur Aufklärung der wirkenden Mechanismen und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen. Drei Fragestellungen standen im Vordergrund:

- Die umfassende Untersuchung und Beurteilung des Flammschutzkonzepts Polymer-Schichtsilikat-Nanocomposites.
- Die Untersuchung und Bewertung der Wirkungsweise und -effizienz eines intumeszierenden Brandschutzmaterials insbesondere hinsichtlich seiner Temperatur- und Zeitabhängigkeit.
- Die Möglichkeiten und Grenzen, mittels Untersuchungen im Cone Calorimeter Korrelationen zu oder Vorhersagen von Ergebnissen anderer Untersuchungsmethoden machen zu können.

Das im Cone Calorimeter nachgestellte Brandszenario kann der Phase der Flammenausbreitung eines realen Brandverlaufs zugeordnet werden und entspricht insofern den Baustoffprüfungen im Brandschacht bzw. dem SBI. Die Untersuchungsergebnisse geben Aufschluss über die Flammenausbreitung und Wärmeentwicklung des Materials, liefern aber außerdem Informationen über die Entzündbarkeit und die gesamte Brandlast, also über die Phasen der Brandentstehung und des voll entwickelten Brandes (siehe Kapitel 2.1). Um in diesem Zusammenhang die Möglichkeiten und Grenzen des Cone Calorimeters zu beurteilen, wurden die Untersuchungser-

gebnisse an Nanocomposites mit Ergebnissen der Entflammbarkeitstests UL 94 und LOI verglichen. Dieser Vergleich dient der Korrelation in Richtung kleinerer Proben-
dimensionen (downscale) und in Richtung der Phase der Brandentstehung. Die Cone
Calorimeter-Ergebnisse an intumeszierenden Beschichtungen wurden mit Ergebnis-
sen aus Kleinprüfstanduntersuchungen verglichen, um die Korrelation in Richtung
größerer Probendimensionen (upscale) und in Richtung der Phase des voll entwi-
ckelten Brandes zu untersuchen.

2. Grundlagen

2.1 Der Vorgang des Brennens

Der Verlauf eines Brandes kann durch seine Temperaturentwicklung beschrieben und in unterschiedliche Abschnitte unterteilt werden [Troi 04]. Dabei ist der Temperatur-Zeit-Verlauf vom Brandszenario abhängig. Dem Brandszenario und den Eigenschaften der brennbaren Materialien können Brandcharakteristika zugeordnet werden, die das Eintreten und den Ablauf der unterschiedlichen Phasen des Brandes bestimmen. Anhand von Bild 2.1 sollen die Brandphasen und die jeweiligen Brandcharakteristika erläutert werden.

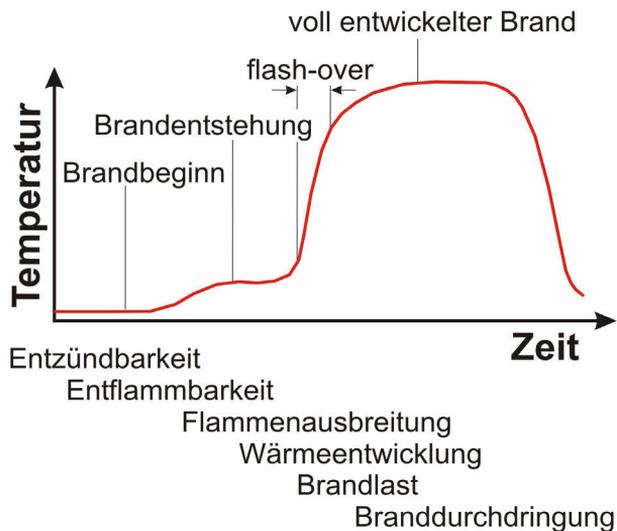


Bild 2.1 Brandverlauf und Brandcharakteristika

1. Brandbeginn

Die drei Komponenten Energie, Brennstoff und Sauerstoff sind für die Entstehung eines Brandes notwendig. Durch Wärmeeinwirkung wird eine Temperaturerhöhung im Material bewirkt, die eine Zersetzungsreaktion (Pyrolyse) auslöst. Es kommt zur Freisetzung brennbarer Gase (Pyrolysegase), die mit Luftsauerstoff ein zündfähiges Gasmisch bilden. Zur Entzündung kann es durch eine Zündquelle (z.B. Funken oder Flamme) oder durch Selbstentzündung kommen. Die Oxidationsreaktion der Pyrolysegase mit Luftsauerstoff wird als Verbrennung bezeichnet. Die Flamme kenn-

zeichnet den Bereich brennender Gase, von dem eine Licht- und Wärmestrahlung ausgeht. (Bild 2.2)

Man unterscheidet die Brandcharakteristika Entzündbarkeit und Entflammbarkeit eines Materials. Die Entzündbarkeit ist die Eigenschaft ein zündfähiges Gasgemisch zu bilden, das nach kurzzeitigem Entzünden auch wieder verlöschen kann, wohingegen die Entflammbarkeit die Eigenschaft beschreibt, ein Gasgemisch zu bilden, das ein stetiges Weiterbrennen des Materials bewirkt.

2. Brandentstehung

Nach Entzünden setzt das brennende Material Wärme frei und verursacht eine zusätzliche Temperaturerhöhung. Dadurch werden Pyrolyseprozesse beschleunigt und weiteres brennbares Material entzündet. Für die Geschwindigkeit der Brandentwicklung sind die Wärmefreisetzung (Wärmeentwicklung) und Entzündbarkeit des Materials und die dadurch bedingte Flammenausbreitung verantwortlich.

3. Flash-over

Durch starke Wärmeentwicklung und große Gasfreisetzung kann im Laufe des Brandes (besonders bei Raumbränden) ein Gasgemisch entstehen, das eine Brandausdehnung mit sehr hoher Geschwindigkeit verursacht. Dieses plötzliche Zünden und Abbrennen von Pyrolysegasen wird als Rauchgasdurchzünden, Feuerüberschlag oder Flash-over bezeichnet.

4. Voll entwickelter Brand

Der Brand erreicht seine höchsten Temperaturen. Das gesamte brennbare Material (Brandlast) ist involviert (Branddurchdringung). Die Brandlast ist ausschlaggebend für das Ausmaß des Brandes und den daraus resultierenden Schaden. Erst aus der Erschöpfung einer der Brandkomponenten (brennbares Material oder Sauerstoff) resultiert das Abklingen des Brandes.

Jedes Brandszenario wird durch die Verfügbarkeit und den Transport der Komponenten Brennstoff, Sauerstoff und Wärme charakterisiert. Bild 2.2 zeigt schematisch das Verbrennen eines Polymermaterials mit den Prozessen des Stofftransports von Sauerstoff und Brennstoff sowie dem Wärmetransport. Die Reduktion oder Behinderung

der Stoff- oder Wärmetransportprozesse ist die Grundlage unterschiedlicher Flamm-
schutzmechanismen und -konzepte.

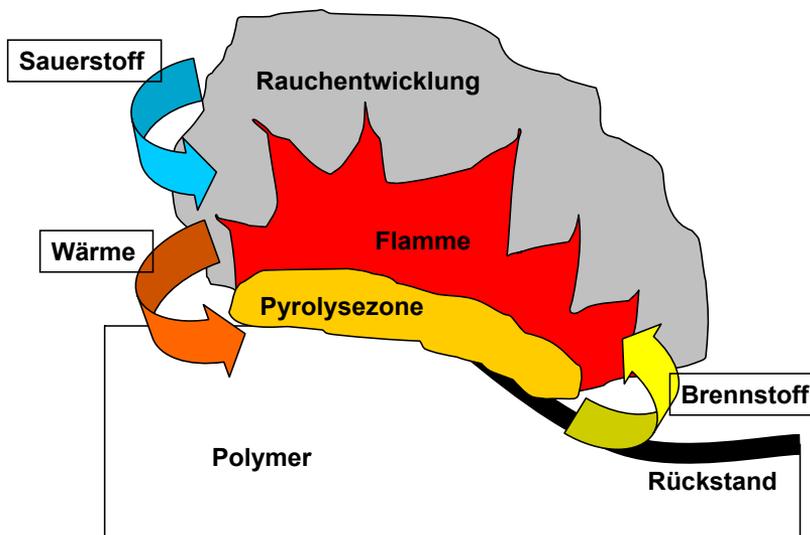


Bild 2.2 Verbrennung eines Polymers

Stofftransport tritt in Form folgender Prozesse auf:

- molekulare Diffusion, verursacht durch einen Konzentrationsgradienten
- thermische Diffusion, verursacht durch einen Temperaturgradienten
- Druckdiffusion, verursacht durch einen Druckgradienten
- turbulente Diffusion, verursacht durch turbulente Strömung

Wärmetransport findet in Form folgender Prozesse statt:

- Wärmeleitung, verursacht durch einen Temperaturgradienten
- Wärmeübertragung durch Konvektion
- Wärmeübertragung durch Strahlung

Die Flammschutzkonzepte Nanocomposites und intumeszierende Materialien beruhen auf der Verringerung von Stofftransport- bzw. Wärmetransportprozessen. In mehreren Abschnitten der vorliegenden Arbeit spielen vor allem die Prozesse des Wärmetransports eine wichtige Rolle. Deshalb werden im Folgenden die physikalischen Grundlagen der Wärmetransportprozesse im Hinblick auf die behandelten Probleme beschrieben.

2.2 Physikalische Grundlagen

Wärmeleitung

Unter Wärmeleitung versteht man den Energietransport zwischen benachbarten Molekülen aufgrund eines im Material vorhandenen Temperaturgradienten [Baeh 94]. Zur allgemeinen Beschreibung von Wärmetransportvorgängen in Festkörpern dient das Grundgesetz der Wärmeleitung nach Fourier.

$$\dot{q} = -\lambda \operatorname{grad} T \quad (2.1)$$

mit

$$\operatorname{grad} T = \frac{\partial T}{\partial x} \mathbf{e}_x + \frac{\partial T}{\partial y} \mathbf{e}_y + \frac{\partial T}{\partial z} \mathbf{e}_z \quad (2.2)$$

Dabei stehen \dot{q} für die Wärmestromdichte, λ für die Wärmeleitfähigkeit, T für die Temperatur und $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y$ bzw. \mathbf{e}_z für die Einheitsvektoren der drei Koordinatenrichtungen. Unter Voraussetzung des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik lässt sich aus Gleichung (2.1) die Wärmeleitungsgleichung für ein geschlossenes System ableiten.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{\dot{W}}{\rho c} \quad (2.3)$$

mit

ρ : Dichte

c : spezifische Wärmekapazität

Bestehen keine Wärmequellen oder -senken ($\dot{W} = 0$) und hängt das Temperaturfeld von nur einer Koordinatenrichtung x und der Zeit t ab ($T = T(x, t)$), so lässt sich (2.3) zu folgender partiellen Differentialgleichung vereinfachen:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (2.4)$$

Für den von der Zeit unabhängigen (stationären) Fall der eindimensionalen Wärmeleitung gilt:

$$\dot{q} = \lambda \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (2.5)$$

Wärmeübertragung

Wärmeübertragung zwischen einem festen Körper seiner Umgebung kann in Form von Konvektion und/oder Wärmestrahlung stattfinden.

Unter konvektiver Wärmeübertragung versteht man den Energietransport zwischen einem festen Körper und dem ihn umgebenden Fluid, der durch die makroskopische Teilchenbewegung des Fluids hervorgerufen wird. Freie Konvektion besteht, wenn die Fluidbewegung durch einen Temperaturgradienten verursacht wird. Bei einer durch äußere Kräfte, wie Gebläsen oder Rauchgasabzügen, erzwungenen Fluidströmung, spricht man von erzwungener Konvektion. Die konvektive Wärmeübertragung wird durch den Wärmeübergangskoeffizient α_{conv} beschrieben.

$$\dot{q}_{\text{conv}} = \alpha_{\text{conv}} (T_{\text{S}} - T_0) \quad (2.6)$$

mit

T_{S} : Oberflächentemperatur

T_0 : Umgebungstemperatur

Wärmestrahlung ist die Energieabgabe eines Körpers, die aufgrund seiner positiven thermodynamischen Temperatur in Form der Emission von elektromagnetischen Wellen erfolgt. Beim Auftreffen elektromagnetischer Wellen auf einen Festkörper, absorbiert dieser je nach Beschaffenheit einen Teil der transportierten Energie, während der Rest reflektiert oder durchgelassen wird. Der absorbierte Energieanteil wird in innere Energie des Körpers umgewandelt, was zu einer Temperaturerhöhung führt. Emmisionsgrad und Absorptionsgrad bestimmen, in welchen Verhältnissen ein realer Körper Energie emittiert bzw. absorbiert. Hier wird entsprechend dem kirchhoffschen Strahlungsgesetz davon ausgegangen, dass sich Emmisions- und Absorptionsgrad eines Körpers entsprechen.

Für die Wärmeübertragung durch Strahlung gilt:

$$\dot{q}_{\text{rad}} = \varepsilon \sigma (T_S^4 - T_0^4) \quad (2.7)$$

mit

ε : Emissionsgrad

σ : Stefan-Boltzmann-Konstante

Betrachtet man den Gesamtwärmeübergang in folgender Weise als Addition von konvektivem Anteil und Strahlungsanteil

$$\dot{q} = (\alpha_{\text{rad}} + \alpha_{\text{konv}})(T_S - T_0),$$

folgt daraus für den Wärmeübergangskoeffizienten für Wärmestrahlung:

$$\alpha_{\text{rad}} = \varepsilon \sigma \frac{T_S^4 - T_0^4}{T_S - T_0}. \quad (2.8)$$

Wärmetransport bei der Verbrennung

Auch die Verbrennung kann als Wärmetransportproblem behandelt werden. Das Brandverhalten von Polymeren kann nach R. E. Lyon [Lyon 00a] unter der Voraussetzung eines stetigen Brennens mit konstantem Wärmeeintrag aus nur einer Richtung mittels der eindimensionalen Wärmeleitgleichung (2.4) beschrieben werden. Bei der Untersuchung im Cone Calorimeter sind diese Voraussetzungen näherungsweise gegeben.

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} - \rho c v \frac{\partial T}{\partial x} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (2.9)$$

Dabei ist v die konstante Geschwindigkeit, mit der sich die Pyrolysezone durch das Polymer bewegt. Unter stationären Bedingungen entfällt der zeitabhängige Term $\partial T(x)/\partial t = 0$. Nach diesem Modell bewegt sich die Pyrolysezone durch das Polymer mit einem konstanten Temperaturgradienten.

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\rho c v}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (2.10)$$

Die zur Vergasung eines Stoffes benötigte Wärme h_g ist nach [Lyon 00b] folgendermaßen definiert:

$$h_g = h_s + h_f + h_d + h_v \quad (2.11)$$

mit

h_s : Entropieanteil an der Erwärmung

h_f : Phasenübergang z.B. Schmelzenthalpie

h_d : Zersetzungsenthalpie

h_v : Verdampfungsenthalpie der Pyrolysegase

Der Wärmeverlust durch die Vergasung des Materials wird als Randbedingung (2.10) berücksichtigt.

$$\lambda \left. \frac{\partial T(x)}{\partial x} \right|_{x=0} = -\dot{q}_{\text{net}} + \rho v \Delta h_g \quad (2.12)$$

Dabei steht \dot{q}_{net} für den eingehenden Wärmestrom an der Probenoberfläche.

$$\dot{q}_{\text{net}} = \dot{q}_{\text{ext}} + \dot{q}_{\text{flame}} - \dot{q}_{\text{loss}} \quad (2.13)$$

Nach Lyon lässt sich der in eine brennende Probe eingehende Wärmestrom als Differenz zwischen der Wärmestrahlung einer externen Wärmequelle \dot{q}_{ext} und/oder dem Wärmeeintrag durch die Oberflächenflamme \dot{q}_{flame} und dem Wärmeverlust \dot{q}_{loss} bestimmen. Der Wärmeverlust an der Probenoberfläche setzt sich aus einem Strahlungs- und einem Konvektionsterm zusammen.

$$\dot{q}_{\text{loss}} = \varepsilon \sigma (T_S^4 - T_0^4) + \alpha_{\text{conv}} (T_S - T_0) \quad (2.14)$$

Die durchschnittliche Wärmefreisetzungsrate \dot{q}_c^{avg} eines brennenden Polymers kann in Abhängigkeit der eingehenden Wärmestromdichte bestimmt werden.

$$\dot{q}_c^{\text{avg}} = \chi \frac{h_c^0}{L_g} \dot{q}_{\text{net}} = \chi h_c^0 \dot{m}_g \quad (2.15)$$

mit

χ : Verbrennungseffizienz der Flamme

h_c^0 : effektive Verbrennungsenthalpie

L_g : zur Freisetzung eines Masseanteils Pyrolysegas benötigte latente Wärme

\dot{m}_g : Massenverlust an Pyrolysegas

Vor der Entzündung des Polymermaterials ist $v = 0$ und es gilt Gleichung (2.4). Nach [Cars 76] kann eine Lösung von (2.4) nach der Entzündungszeit t_{ign} entwickelt werden.

$$t_{\text{ign}} = \frac{\pi}{4} \lambda \rho c \left(\frac{T_{\text{ign}} - T_0}{\dot{q}_{\text{net}}} \right)^2 \quad (2.16)$$

mit

T_{ign} : Entzündungstemperatur

Mit dem Anteil an Char (unvollständig verbrannte Polymerrückstände) μ der Ausgangsmasse lässt sich der Zusammenhang von h_g und L_g herstellen.

$$L_g = \frac{h_g}{1 - \mu} \quad (2.17)$$

Nähert man den Wärmeverlust in (2.13) als Strahlungsanteil bei der Entzündungstemperatur

$$\dot{q}_{\text{loss}} = \dot{q}_{\text{rerad}} = \varepsilon \sigma T_{\text{ign}}^4 \quad (2.18)$$

und wendet (2.17) auf (2.15) an, so lässt sich die durchschnittliche Wärmefreisetzungsrate in folgender Weise dargestellt werden:

$$\dot{q}_c^{\text{avg}} = \chi(1-\mu) \frac{h_c^0}{h_g} (\dot{q}_{\text{flame}} - \varepsilon \sigma T_{\text{ign}}^4) \quad (2.19)$$

Die Einflüsse der unterschiedlichen Parameter eines Verbrennungsprozesses auf die Wärmefreisetzungsrates des brennenden Materials werden somit deutlich und können zur Erklärung von Flammenschutzmechanismen genutzt werden.

2.3 Flammenschutzmechanismen

Flammenschutzmittel dienen zur Hemmung, im Idealfall zur Vermeidung der Entzündung, Flammenausbreitung und/oder Brandlast. Man kann zwischen physikalischen und chemischen Wirkungsweisen unterscheiden [Troi 04].

Chemische Mechanismen

- Mittels einer Reaktion in der Gasphase wird durch das Flammenschutzmittel der Radikalmechanismus unterbrochen und somit die Oxidationsreaktion gehemmt, die effektive Verbrennungsenthalpie h_c^0 des Materials sinkt. Dadurch wird der Wärmeeintrag der Flamme \dot{q}_{flame} verringert und die Wärmefreisetzung reduziert. Typische Radikalfänger sind halogenhaltige Flammenschutzmittel auf Basis von Chlor oder Brom.
- Durch „Char“-Bildung in der festen Phase wird der Anteil verfügbaren Brennstoffes reduziert (μ steigt). Außerdem kann der Char eine physikalische Barrierewirkung verursachen. Beispiele sind der rote Phosphor [Lewi 01, Scha 02] und organische phosphorhaltige Verbindungen.

Physikalische Mechanismen

- Die Abgabe von Wasser bewirkt eine Kühlung der Flamme. Die endotherme Abgabe nicht-brennbarer Gase wie H_2O , CO_2 oder NH_3 verursacht eine Brennstoffverdünnung. Durch Erhöhung der Verdampfungsenthalpie und Reduzierung der effektiven Verbrennungsenthalpie sinkt der

Term h_c^0/h_g . Beispiele sind Aluminiumtrihydroxid, Magnesiumhydroxid, Melamincyanurat und borhaltige Verbindungen.

- Durch die Ausbildung einer Schutzschicht kann die kondensierte brennbare Phase von der Gasphase abgeschirmt werden. Eine solche Barriere kann gegen den Wärmeeintrag ins Material wirken (Verringerung von \dot{q}_{net}) und/oder den Massentransport der Pyrolysegase von der kondensierten Phase in die Gasphase behindern (Verringerung von \dot{m}_g). Ein typisches Beispiel sind intumeszierende Materialien, die eine effektive Barriere gegen den Wärmeeintrag bilden.
- Inerte Füllstoffe ersetzen brennbares durch nicht-brennbares Material und bewirken eine Verdünnung.

Viele Flammenschutzmittel und -konzepte beruhen auf der Kombination mehrerer Mechanismen. Dabei können bestimmte Synergismen beobachtet werden [Troi 04].

3. Methoden

3.1 Polymer-Schichtsilikat-Nanocomposites

3.1.1 Präparation durch Extrusion und Pressen

Die Mischung von Polymermatrix und Schichtsilikatpartikeln erfolgte in einem Doppelschneckenextruder (Haake Rheomex TW 100) mit gegenläufig rotierenden 40 cm Schrauben in Schmelze bei 185°C und 50 n min⁻¹. Es wurde eine Additivmenge von 5 Gew.-% Schichtsilikat verwendet. Anschließend wurden aus den extrudierten Materialien in einer hydraulischen Presse mit zwei beheizten Platten (Bucher Plastik-Pressen KHL 100) Proben für die brandtechnischen Untersuchungen gepresst. Dies erfolgte mit auf 165°C aufgeheizten Pressplatten bei einem Vordruck von 0,078 bar und einer anschließenden Verweilzeit von 180 s bei einem Hochdruck von 120 bar. Dabei wurde die Präparation optimiert, indem die Prozessparameter Temperatur und Rotationsgeschwindigkeit im Extruder sowie Temperatur, Vordruck, Hochdruck, Verweilzeit und Abkühlungsgeschwindigkeit der Presse so variiert wurden, dass optisch homogene Proben resultierten. Nach diesem Verfahren wurden Proben für Untersuchungen im Cone Calorimeter (100 mm x 100 mm x 6 mm), für die Entflammbarkeitstests UL 94 (127 mm x 13 mm x 1,6 bzw. 3,2 mm) und LOI (150 mm x 6 mm x 3 mm) und Filme für Permeabilitätsuntersuchungen mit einer Dicke von ca. 200 µm präpariert. Cone Calorimeter Proben mit unterschiedlicher Menge an Schichtsilikatzugabe (2,5; 5; 7,5; 10 Gew.-%) wurden hergestellt, um die Abhängigkeit des Brandverhaltens von der Additivmenge zu bewerten. Um den Einfluss der Präparation auf das Brandverhalten des Materials zu untersuchen, wurden Cone Calorimeter Proben bei variiertem Extrudertemperatur sonst aber unverändertem Verfahren erstellt.

3.1.2 Präparation durch Extrusion und Spritzguss

Ein weiterer Satz von Cone Calorimeter Proben wurde mittels Spritzgussverfahren an der OMPG Thüringen hergestellt. Dabei wurden die gleichen Einsatzmaterialien ebenfalls mit einem Schichtsilikatanteil von 5 Gew.-% verwendet. Das Material wurde unter Vakuum bei 400 n m⁻¹ extrudiert (ZSK 25, Werner und Pfeiderer), es hat dabei neun Temperaturzonen mit Temperaturen zwischen 175 und 189°C passiert. Das

Einspritzen wurde bei 180°C und einem Druck von 900 bar durchgeführt. Ein Nachdruck von 350 bar wurde für 4 s aufrechterhalten.

Eine Übersichtstabelle der präparierten Materialien befindet sich in Kapitel 4.2.

3.1.3 Thermogravimetrie

Bei der Thermogravimetrie wird die Massenabnahme eines Probenmaterials als Funktion der Zeit und der Temperatur gemessen, um Informationen über das Pyrolyseverhalten des Materials und dessen Zusammensetzung zu gewinnen.

Thermogravimetrieuntersuchungen wurden aus zwei Gründen durchgeführt: Zum einen, um die Präparation mittels Extrusion und Pressen zu beurteilen und zum anderen, um Unterschiede zwischen den verschiedenen Nanocomposites aufzuzeigen und Rückschlüsse auf andere Untersuchungsergebnisse ziehen zu können. Die Untersuchungen wurden an einer TGA/SDTA (Mettler-Toledo) unter Luft- und Stickstoffspülung mit einer Spülrate von 30 ml min⁻¹ durchgeführt. Es wurde eine konstante Heizrate von 10 °C min⁻¹ eingesetzt, der Temperaturbereich aller Messungen war 20°C bis 900°C. Die Probenmassen lagen im Bereich um 21 mg (Beurteilung der Präparation) bzw. um 12 mg (Materialvergleich).

3.1.4 Röntgenbeugung

Mittels Röntgenbeugung ist es möglich den Bragg-Peak, der den periodischen Abstand der Silikatschichten kennzeichnet, im Kleinwinkelbereich zu bestimmen. Eine Verschiebung des Bragg-Peaks zu kleineren Werten zeigt eine Vergrößerung des Schichtabstandes und somit eine interkalierte Struktur (Einlagerung von Polymer zwischen die Silikatschichten) des Materials an. Ein Verschwinden des Bragg-Peaks gilt als Nachweis einer gestörten Periodizität der Schichtstruktur, was sich auf eine Delaminierung (Aufspalten der Silikatschichten) des Materials zurückführen lässt. Interkalierte und/oder delaminierte Strukturen sind notwendige Voraussetzung für Nanocomposites mit einer essentiellen FlammSchutzwirkung.

Die Untersuchungen zur Röntgenkleinwinkelbeugung wurden mittels einer Kiessig-Kamera unter Verwendung von Mo-k- α -Strahlung durchgeführt

3.1.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie basiert auf dem Effekt, dass Substanzen unterschiedlicher Dichte die Elektronen eines auf das zu untersuchende Objekt gerichteten Elektronenstrahls in unterschiedlicher Weise absorbieren oder streuen.

Bei den TEM-Untersuchungen an Nanocomposites kam ein Transmissionselektronenmikroskop JEOL 4000 FX mit einer Beschleunigungsspannung von 400 kV und einem Vergrößerungsfaktor zwischen 30 000 und 200 000 zum Einsatz. Die Ultra-Dünnschnitte von etwa 20 μm wurden mit einem Leica Ultracut UCT Ultramikrotom bei Raumtemperatur angefertigt.

Da TEM-Aufnahmen nur einen kleinen Ausschnitt des Probenmaterials zeigen, können sie keine repräsentativen Informationen für die gesamte Probe liefern. Genau wie die Röntgenbeugung, ist die Transmissionselektronenmikroskopie nicht geeignet, eine makroskopisch quantitative Bewertung des untersuchten Materials zu ermöglichen. Die quantitative Bewertung der Exfolierung (Verteilung der Silikatschichten im polymer) guter Nanocomposites stellt ein generelles Problem dar [Morg 03]. Um Aussagen mit größerer Sicherheit machen zu können, werden die Methoden der Röntgenbeugung und Transmissionselektronenmikroskopie meist in Kombination eingesetzt. Es existieren nur wenige alternative Lösungsansätze für dieses Problem, wie beispielsweise Varianten der nuklearmagnetischen Resonanz (NMR) Spektroskopie [Bour 03].

3.1.6 Rheologie

Für diese Arbeit wurde der pragmatische Denkansatz verfolgt, zur Charakterisierung der Morphologie von Nanocomposites Rheologieuntersuchungen durchzuführen [Kris 01, Wage 03, Pöts 05]. Die untersuchten Nanocomposites bestehen aus gleichartigen Bestandteilen, so dass der Unterschied in der Scherviskosität mit dem Grad der Exfolierung von Silikatschichten in der Polymermatrix korreliert. Der Nanocompo-

site mit der höchsten Scherviskosität hat die beste Exfolierung von nanoskaligen Silikatstrukturen im Polymer. Eine solche Vorgehensweise ist in diesem Fall möglich und sinnvoll, da stets dasselbe Polymer verwendet wird und der gleiche Massenanteil an Schichtsilikaten im Polymer besteht.

Um die Scherviskositäten der Schmelze zu bestimmen, wurden Untersuchungen mittels eines HAAKE Rheostress RS 150 Rheometers durchgeführt. Dabei wurden sowohl die drei unterschiedlichen Nanocomposites als auch das reine Polymer untersucht. Es wurde ein Platte-Platte-Aufbau mit einem Plattendurchmesser von 20 mm und einem Plattenabstand von 1 mm verwendet. Die Scherviskositäten wurden in Rotationsexperimenten als Funktion abhängig von der Scherrate und der Temperatur ermittelt. Die Temperatur wurde schrittweise von 165 °C auf 200 °C in Temperaturschritten von 5 °C erhöht, bei jeder Temperatur wurde die Scherrate zwischen 0,1 und 50 s⁻¹ variiert.

3.1.7 Gaspermeation

Die Gaspermeation ist eine geeignete Methode, den Barriermechanismus von Polymer-Schichtsilikat-Nanocomposites zu verifizieren [Lan 94, Mess 95, Böhn 05]. Die Permeabilität gibt die Fähigkeit eines Materials an, Flüssigkeiten oder Gase durchtreten zu lassen. Der Transport niedermolekularer Substanzen durch nichtporöse, dichte Polymerschichten wird auf der Grundlage des Mechanismus der Lösungsdiffusion beschrieben, der 1866 durch Thomas Graham formuliert wurde. Danach umfasst der als Permeation bezeichnete Stofftransport zunächst die Sorption der Gasmoleküle an der Grenzfläche zwischen Gasphase und Polymer, die Diffusion innerhalb der Polymermatrix und schließlich die Desorption an der zweiten Grenzfläche des Polymers. Triebkraft für diesen Transportprozess ist eine Aktivitätsdifferenz des Gases an den beiden Grenzflächen der Polymerschicht. Die Durchlässigkeit des Polymers für das betrachtete Gas, also seine Permeabilität, ist daher von der Löslichkeit der Gasmoleküle und deren Beweglichkeit innerhalb der Polymermatrix abhängig [Böhn 97].

Die Permeationsmessung wird an Dünnschichten bzw. Membranen durchgeführt. Dabei wird die Probe zunächst im Hochvakuum entgast, um bereits im Material befindliche Gase oder Lösungsmittelreste zu entfernen, die während der Permeationsmessung

zu einer Verfälschung des beobachteten Druckanstiegs führen könnten. Nach der Entgasung wird die Membran einseitig mit einem definierten Gasdruck beaufschlagt und der Fluss durch die Membran mit Hilfe eines thermostatisierten kapazitiven Druckaufnehmers in einem zuvor entgasten und nun abgeschlossenen membranunterseitigen Volumen manometrisch erfasst. Anhand der Messdaten können Permeabilitätskoeffizienten und Diffusionskoeffizienten berechnet werden.

Nach dem Verfahren mittels Extrusion und Pressen wurden Dünnschichten aller Materialien präpariert. Die Schichtdicke betrug jeweils ca. 150 μm . Die Permeationsuntersuchungen wurden mit den Gasen CO_2 , O_2 und N_2 jeweils bei den Temperaturen von 35, 45, 55 und 65°C und den Drücken von 1 und 10 bar durchgeführt.

3.1.8 Brandverhalten: Cone Calorimeter

Das Cone Calorimeter wird zur Untersuchung des Brandverhaltens von Materialien nach [ASTM E 1354] und [ISO 5660] eingesetzt. Dabei wirkt auf die Probe eine konstante Wärmestrahlung ein, die auf einen Betrag zwischen 0 und 100 kW m^{-2} eingestellt werden kann. Somit ist es möglich, das Brandverhalten eines Materials in einer erzwungenen Verbrennung hinsichtlich unterschiedlicher Brandszenarien zu charakterisieren.

Bild 3.1.1 zeigt den schematischen Aufbau des Cone Calorimeters. Das konische Heizelement liefert die Wärmestrahlung, die auf die darunter befindliche Probe ausgerichtet ist. Die Bestrahlungsstärke ist über die gesamte Untersuchungsdauer konstant und weitgehend homogen über die gesamte Probenfläche. Sie wird mittels eines Wärmestromsensors nach dem Schmidt-Boelter-Prinzip kalibriert. Die Entzündung der Pyrolysegase erfolgt durch einen Funkengeber, der sich zwischen Probe und Heizelement befindet. Die Probe ist auf einer Waage platziert, die zur Aufzeichnung der Massenänderung während der Untersuchung dient. Mittels des Abzugssystems wird ein konstanter Volumenstrom, der sich aus den Rauchgasen des Probenmaterials und Umgebungsluft zusammensetzt, abgesaugt. Zwecks der Rauchgasanalyse dieses Volumenstroms wird ein während der Messung konstanter Teilstrom entnommen und mittels Filterung von Rußpartikeln und Wasser befreit. Die Sauerstoffkonzentration wird mittels paramagnetischer Elektronenresonanz, die Kohlenstoffdi-

oxid- und Kohlenstoffmonoxidkonzentration mittels Infrarotspektroskopie ermittelt. Zusätzlich erfolgt die Bestimmung der Extinktion des Volumenstroms durch eine integrierte Laseroptik.

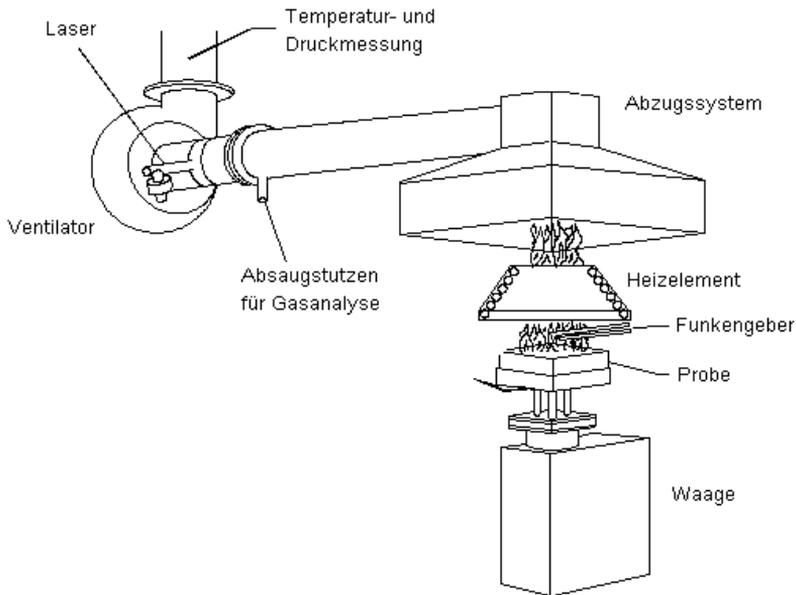


Bild 3.1.1 Cone Calorimeter

Die Wärmefreisetzungsrate des Probenmaterials wird anhand der Sauerstoffverbrauchsmethode bestimmt. Sie beschreibt den proportionalen Zusammenhang zwischen freigesetzter Wärmeenergie und der Menge verbrauchten Sauerstoffs - unabhängig vom untersuchten Material werden näherungsweise 13,1 MJ Wärmeenergie pro Kilogramm verbrauchten Sauerstoff freigesetzt. Die maximale Wärmefreisetzungsrate und die Gesamtwärmefreisetzung sind wichtige Parameter zur Beurteilung des Brandverhaltens. Sie beschreiben die Brandrisiken Flammenausbreitung und Brandlast. Weitere Beurteilungskriterien sind die Zeit von Messbeginn bis zur Entzündung der Probe (Entzündungszeit) sowie die Brandnebenerscheinung Rauchfreisetzung (maximale Rauchfreisetzungsrates und Gesamtrauchfreisetzung) und CO-Produktion (maximale CO-Produktionsrate und CO-Gesamtproduktion).

Aufgrund des Messprinzips und der Probendimension (Platten mit der Grundfläche $100 \times 100 \text{ mm}^2$) gilt die Untersuchung im Cone Calorimeter als performance based, small scale. Für die Beurteilung des Brandverhaltens sind demnach nicht das experimentelle Brandszenario, sondern vornehmlich die Materialeigenschaften ausschlaggebend. Der kleine Maßstab ermöglicht Untersuchungen ohne großen Zeit- und Kostenaufwand. Diese Eigenschaften sowie der variable Wärmeeintrag in die Probe bieten die Möglichkeit des Vergleichs und der Korrelation mit unterschiedlichen Brandszenarien und Brandtests.

Zur Beurteilung des Brandverhaltens von Nanocomposite-Materialien wurden Cone Calorimeter- (Fire Testing Technology, England) Untersuchungen nach ASTM E 1354 / ISO 5660 durchgeführt. Es wurden Bestrahlungsstärken von 30, 50 and 70 kW m^{-2} verwendet. Alle Proben wurden in horizontaler Ausrichtung untersucht. Um das nicht-repräsentative Brennen der Probekanten zu verhindern, wurde ein Probenhalter mit Kantenschutz verwendet. Die dadurch verringerte Probenoberfläche wurde bei der Messdatenauswertung berücksichtigt. Der Probenhalter wurde mit einem zusätzlichen Grat ausgestattet, um das Überfließen geschmolzenen Materials zu vermeiden. Alle Messungen wurden mindestens zweimal durchgeführt. Bei der Ergebnisdiskussion wurden die Mittelwerte der Einzelmessungen verwendet.

3.1.9 Entflammbarkeit: UL 94

UL 94 Untersuchungen wurden in horizontaler (UL 94 HB) und vertikaler (UL 94 V) Ausrichtung durchgeführt, um die Entflammbarkeit der Materialien nach [UL 94] zu klassifizieren. In horizontaler Ausrichtung wird der Probekörper an einem Ende entzündet und die Geschwindigkeit der Flammfront ermittelt. Um die Klassifizierung HB zu bekommen, darf die Flammfrontgeschwindigkeit eines Materials einen Wert von 76 mm min^{-1} nicht überschreiten. In vertikaler Ausrichtung werden höhere Anforderungen an das Probenmaterial gestellt und selbstverlöschendes Verhalten mit den Klassifizierungen V0, V1 und V2 bewertet. Der vertikal positionierte Probekörper wird am unteren Ende entzündet. Dabei werden an ein V2-Material die geringsten Ansprüche gestellt, hier ist ein Verlöschen durch brennendes Abtropfen zulässig.

Nach UL 94 V wurden vier Probensätze der mittels Extrusion und Pressen präparierten Materialien untersucht: 3 Proben mit 3,2 mm Dicke, 48 Stunden unter Standardatmosphäre [ASTM D 618, ISO 554] bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert; 3 Proben mit 3,2 mm Dicke, 168 Stunden in einem Konvektionsofen bei 70°C gelagert; 5 Proben mit 1,6 mm Dicke, 48 Stunden unter Standardatmosphäre bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert; 5 Proben mit 1,6 mm Dicke, 168 Stunden in einem Konvektionsofen bei 70°C gelagert. Für UL 94 HB wurden zwei Proben jedes Materials mit 3,2 mm Dicke, für 48 Stunden unter Standardatmosphäre gelagert, verwendet.

3.1.10 Entflammbarkeit: Limiting Oxygen Index (LOI)

Um die Entflammbarkeit der Materialien zu charakterisieren, wurde der Limiting Oxygen Index (LOI, Sauerstoffindex) nach [ASTM D 2863, ISO 4589] bestimmt. Diese Methode misst die minimale Sauerstoffkonzentration, die ein Material zum selbständigen Brennen in einem strömenden Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch benötigt.

Vor der Untersuchung wurden die Proben für 88 Stunden unter Standardatmosphäre nach [ASTM D 618, ISO 554] bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Es wurden Probekörper mit Maßen nach Typ IV (self-supporting molding materials) verwendet. Die Untersuchungen wurden nach Methode A (top surface ignition) durchgeführt, indem eine Flamme für bis zu 30 s an die Probenoberkante gehalten wurde.

3.2 Intumeszierende Beschichtungen

3.2.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie basiert auf dem Photoeffekt, bei dem kernnahe Elektronen mit hochenergetischen Photonen aus dem Material herausgelöst werden. Anhand von Anzahl und kinetischer Energie der emittierten Elektronen können Aussagen über die Bindungsenergien und schließlich über die Art der Atome des untersuchten Materials gemacht werden.

Die Messungen erfolgten mit einem Photoelektronenspektrometer SAGE 100 (SPECS, Deutschland), ausgerüstet mit einem 5-Kanal-Energieanalysator Phoibos 100, einer unmonochromatisierten Röntgenquelle mit Mg-Anode bei 12,5 keV, 250 W und einem Vakuum von 3×10^{-6} Pa.

3.2.2 Thermogravimetrie

Verwendet wurde eine TGA/SDTA (Mettler-Toledo) unter Luft- und Stickstoffspülung mit einer Spülrate von 30 ml min^{-1} . Die Heizrate betrug 10 °C min^{-1} . der Temperaturbereich aller Messungen war 20°C bis 900°C . Die Probenmassen lagen um 10 mg.

3.2.3 Temperaturmessungen im Cone Calorimeter

Für die Temperaturmessungen an Proben aus intumeszierendem Material ist es notwendig, einen eigenen, von der Standarduntersuchung im Cone Calorimeter abweichenden, Versuchsaufbau zu entwickeln. Dabei sollen die äußeren Einflüsse minimiert und möglichst günstige Voraussetzungen zum Vergleich mit der Untersuchung im Kleinprüfstand geschaffen werden.

Die Probenpräparation wurde vom Hersteller des intumeszierenden Materials vorgenommen. Für die Untersuchung im Cone Calorimeter dient für jede Probe ein 5 mm dickes $100 \times 100 \text{ mm}^2$ Stahlblech aus Baustahl nach Euronorm S235JR als zu schützendes Substrat. Das Brandschutzmaterial wird freihändig durch Direktapplika-

tion zusammen mit einer Maschendrahtarmierung auf die Stahloberfläche aufgetragen. Dies geschieht entweder im Spritzverfahren oder mit geeigneten Werkzeugen wie Spachteln oder Kellen. Die Armierung besteht aus Stahldraht und verbessert die mechanische Stabilität der Beschichtung besonders im Falle einer Brandeinwirkung. Es wurden jeweils zwei Proben mit den Beschichtungsstärken 5 mm, 7,5 mm, 10 mm, 12,5 mm und 15 mm hergestellt. Auf Grundierung und Deckanstrich des Materials wurde bewusst verzichtet, da diese für die durchgeführten Untersuchungen nicht notwendig sind und somit auch nicht bei der Simulationsrechnung berücksichtigt werden müssen. Neben den beschichteten Stahlblechen wurden unbeschichtete Bleche des gleichen Stahls für Vergleichsmessungen herangezogen.

Jede Probe wird in einen Rahmen aus hitzebeständigem Vermiculit, das stark wärmeisolierend wirkt, eingebettet. Der Rahmen misst $150 \times 150 \text{ mm}^2$ und ist 50 mm dick. Die Probe wird in eine Aussparung der Fläche $100 \times 100 \text{ mm}^2$ und der Tiefe 5 mm mittig des Rahmens mit der beschichteten Seite nach außen positioniert. Eine dünne Schicht Keramikfaserwolle wird verwendet, um Luftspalten zwischen Probe und Vermiculitrahmen auszufüllen, die Angriffspunkte für einen konvektiven Wärmeübergang bieten könnten. Somit werden Umgebungseinflüsse auf das thermische Verhalten der Probe während der Untersuchung minimiert und stabile Randbedingungen gewährleistet.

Eine das Cone Calorimeter auszeichnende Eigenschaft ist die Möglichkeit, mittels Variation der eingestellten Bestrahlungsstärke unterschiedliche Brandszenarien und -tests nachzustellen. Für die Temperaturmessungen an intumeszierenden Beschichtungen dient das Heizelement des Cone Calorimeters als mutable Wärmequelle. Für Proben jeder Beschichtungsstärke wurden Bestrahlungsstärken von 30, 45, 60 und 75 kW m^{-2} eingesetzt. Bei allen Experimenten mit intumeszierender Beschichtung wird die Probe so platziert, dass sich ihre der Wärmestrahlung ausgesetzte Oberfläche 50 mm zentral unterhalb des Heizelements befindet. Somit steht genügend Raum nach oben zum Aufschäumen der Beschichtung zur Verfügung. Alle unbeschichteten Stahlbleche werden im Standardabstand von 25 mm untersucht. Die Temperaturmessungen werden mittels NiCr-Ni Thermoelementen des Typs K im Zentrum der nicht beschichteten Unterseite des Stahlblechs vorgenommen. Weitere Thermoelemente werden einerseits an einer Probenecke je 10 mm von den Kanten

entfernt angebracht, um Temperaturabweichungen zwischen Zentrum und Ecke des zu schützenden Substrats zu messen und andererseits mittig 6 mm tief in der Unterseite des Vermiculitrahmens, um das Modell für die Simulationsrechnung mit I-OPT2D hinsichtlich des Wärmetransports durch das Vermiculit zu überprüfen.

Die Untersuchungen im Cone Calorimeter wurden über eine Messdauer von 90 Minuten ausgetragen, angelehnt an die Brandschutzklasse F90, die besagt, dass das zu schützende Substrat – hier also das Stahlblech – im Brandfall über einen Zeitraum von 90 Minuten die kritische Temperatur von 500°C nicht erreichen darf. Neben den Temperaturen an den beschriebenen Messpunkten, wobei der gemessene Temperatur-Zeit-Verlauf in der Mitte der Stahlblechunterseite für die Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der intumeszierenden Brandschutzbeschichtung ausschlaggebend ist, wurden weitere Messdaten aufgezeichnet. So wurden bei jeder Messung die für eine Standarduntersuchung im Cone Calorimeter üblichen Messgrößen Probenmasse und Masseverlust, Rauch- und CO-Freisetzung und – sofern es zu einer Entzündung des Materials kam – Entzündungszeit und Wärmefreisetzungsrates gemessen.

Zur Temperaturdatenerfassung wurde ein Multimeter 2700 von Keithley (USA) eingesetzt, die Abtastrate betrug 1 Hz.

3.2.4 Temperaturmessungen im Kleinprüfstand

Die Temperaturmessungen im Kleinprüfstand wurden nach [DIBT 97] (Abschnitt 7) durchgeführt. Die Proben wurden vom Hersteller der intumeszierenden Beschichtung präpariert. Als Substrat wurden 500 x 500 x 5 mm³ Bleche des Baustahls nach Euro-norm S235JR verwendet. Das Brandschutzmaterial wurde im gleichen Verfahren wie unter 3.2.3 beschrieben aufgetragen. Hier wurde neben der Maschendrahtarmierung auch eine Grundierung eingesetzt, die zur Adhäsion der Beschichtung auf der wesentlich größeren Grundfläche dient. Ihr Einfluss auf das thermische Verhalten der Proben wird als vernachlässigbar betrachtet. Für die Untersuchung im Kleinprüfstand wurden jeweils zwei Proben mit den Anfangsbeschichtungsstärken 5, 10 und 15 mm präpariert. Ein unbeschichtetes Stahlblech wurde für eine Referenzmessung herangezogen. Die Proben werden so in die dafür vorgesehene Öffnung des Brandraums

positioniert, dass sie komplett mit der Ofenwand abschließen. Mögliche Spalten werden mit Keramikfaserwolle abgedichtet. Die gesamte Fläche der Rückseite der Probenkörper werden mit einer 10 mm starken Vermiculitschicht abgedeckt. Der Brandraum wird mittels eines Ölzerstäubungsbrenners nach der Einheitstemperaturkurve (ETK) [DIN 4102] (Teil 2, Abschnitt 6.2.4) erhitzt, die in Bild 3.2.1 dargestellt ist. Zur Steuerung der Brandraumtemperatur wird ein Thermoelement verwendet, das sich in 100 mm Entfernung von der Mitte der Probenoberfläche im Brandraum befindet. Ein Thermoelement des Typs K aus NiCr-Ni ist in der Mitte der Stahlblechrückseite per Punktschweißung angebracht, sowie vier weitere auf halber Strecke der Diagonalen von den Probenecken zur Probenmitte. Ein weiteres befindet sich in der Mitte der Vermiculitschichtrückseite.

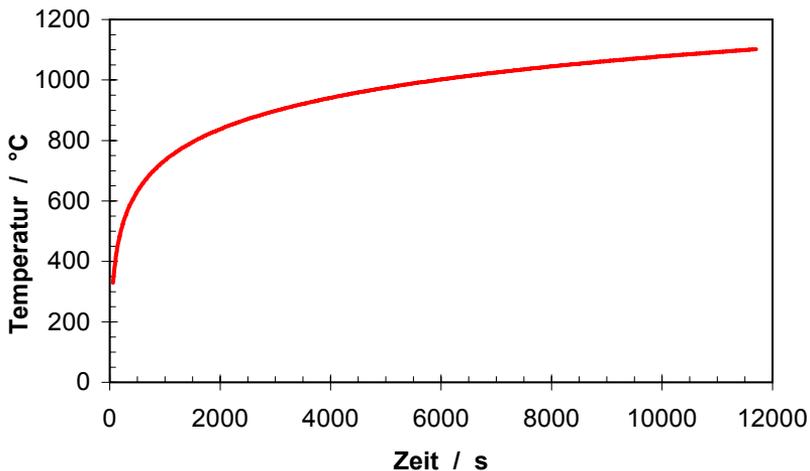


Bild 3.2.1 Einheitstemperaturkurve (ETK) nach DIN 4102-2 Abschnitt 6.2.4

Als Ergebnisse der Temperaturmessung und zur Implementierung in die Simulationsrechnung werden lediglich die Messwerte des Thermoelements (TE1) in der Mitte der Stahlblechrückseite verwendet. Das Abbruchkriterium für die Untersuchungen im Kleinprüfstand ist das Übersteigen der kritischen Temperatur von 500°C gemessen mit TE1; es gibt also kein zeitliches Abbruchkriterium.

Die Messdatenerfassung und Speicherung erfolgte mittels eines zentralen Messdatenerfassungssystems, das zum Betrieb mehrerer Prüfstände verwendet wird. Die Abtastrate betrug 0,1 Hz.

3.2.5 Finite Differenzen Simulation mit IOPT2D

Grundlagen des Programms

Das Rechenprogramm IOPT2D dient zur zweidimensionalen Simulation von Erwärmungsproblemen unter instationären Randbedingungen. Mit dem Programm können Temperatur- und Wärmestromverteilungen in einer vorgegebenen Geometrie berechnet werden. Dem Programm wird ein zweidimensionales Modell des experimentellen Aufbaus bestehend aus Dreieckselementen vorgegeben. Die Temperatur-Zeit-Verläufe des zu simulierenden Experiments werden in den Knotenpunkten zwischen den Dreieckselementen mit einem Finite-Differenzen-Verfahren ermittelt. Dabei wird Wärmeübertragung aufgrund von Wärmeleitung, Konvektion und Strahlung berücksichtigt. Außerdem ist IOPT2D zur instationären Bestimmung unterschiedlicher thermischer Stoffeigenschaften wie Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärmekapazität, Wärmeübergangskoeffizient und/oder Emissionskoeffizient von im Experiment verwendeten Materialien geeignet [Müll 99]. Dazu wird mit einem Iterationsverfahren, der Newton-Raphson-Methode, das berechnete Temperaturfeld, in möglichst gute Übereinstimmung mit gemessenen Temperaturverläufen gebracht. Als Randbedingungen können zeitabhängig Umgebungstemperaturen und zeit- oder temperaturabhängig Wärmestromeinspeisungen und Wärmeübergangsbedingungen berücksichtigt werden.

Die parabolische partielle Differentialgleichung der Wärmeleitung ist Ausgangspunkt für die Berechnung der Temperatur- und Wärmestromverteilung zweidimensionaler Geometrien. Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen räumlichen und zeitlichen Temperaturänderungen in Materialien allgemein.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial \vartheta}{\partial y} \right) + \dot{w} = \rho c \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \quad (3.2.1)$$

Durch Unterteilung eines Körpers in Volumenelemente lässt sich eine Energiebilanz an jedem einzelnen Volumenelement aufstellen: Die Summe, der dem Volumenelement m zugeführten und im Volumenelement erzeugten Wärmeströme dient dazu, das Volumenelement in der Zeitdifferenz Δt um $\Delta \vartheta_m^* - \vartheta_m$ zu erwärmen. Aus dieser

räumlichen Diskretisierung ergibt sich ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen erster Ordnung entsprechend Gleichung (3.2.2), in denen nur noch die Zeit als unabhängige Variable vorkommt.

$$\dot{Q}_{m,zuf} + \dot{Q}_{m,gen} = V\rho c \frac{\vartheta_m^* - \vartheta_m}{\Delta t}$$

bzw.

(3.2.2)

$$\frac{\Delta \vartheta_m}{\Delta t} = \frac{1}{V\rho c} (\dot{Q}_{m,zuf} + \dot{Q}_{m,gen})$$

Elementierung

Aufgrund des symmetrischen Versuchsaufbaus der durchgeführten Untersuchungen ist eine auf zwei Dimensionen reduzierte Modellierung und somit die Anwendung von IOPT2D problemlos möglich. Die Diskretisierung des Modells wird unter Verwendung von Dreieckselementen vorgenommen, mit denen jede zweidimensionale Geometrie angenähert werden kann [Rudo 80]. Alle Dreieckselemente haben die gleiche Tiefe von $\Delta z = 1$ m. Nur für Dreieckselemente mit Wärmeleitung wird einschränkend gefordert, dass kein Winkel größer als 90° sein darf [Dusi 61]. Die Temperaturen an den Knotenpunkten der Dreieckselemente sind die charakteristischen Rechengrößen zur Temperatur- und Wärmefeldbestimmung. Dabei wird jedem Knoten ein Bereich zugeordnet, der sich anhand der Mittelsenkrechten der Dreiecksseiten berechnen lässt (Bild 3.2.2). Die den Knotenpunkten M, B, C zugeordneten Teilflächen A im Dreieckselement $j = 1$ werden wie folgt bestimmt:

$$A_M = \frac{b^2 \cot \beta + c^2 \cot \gamma}{8}$$

$$A_B = \frac{c^2 \cot \gamma + d^2 \cot \delta}{8} \quad (3.2.3)$$

$$A_C = \frac{d^2 \cot \delta + b^2 \cot \beta}{8}.$$

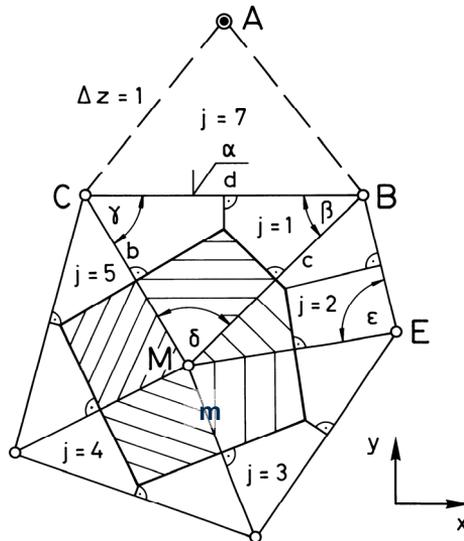


Bild 3.2.2 Einteilung des Integrationsgebietes in finite Dreieckselemente (Rudolphi, 1979)

Der gesamte dem Knotenpunkt M zugeordnete Flächenbereich m besteht aus den Flächenanteilen mehrerer Dreieckselemente die unterschiedliche Materialeigenschaften aufweisen können.

$$A_m = \sum_j A_j \quad (3.2.4)$$

Die Temperatur des Bereiches m wird der Temperatur des zugehörigen Knotenpunktes M gleichgesetzt.

$$\vartheta_m = \vartheta_M \quad (3.2.5)$$

Die Gesamtwärmekapazität des Bereiches m ergibt sich bei j Dreieckselementen unterschiedlichen Materials zu:

$$V \rho c = (V \rho c)_m = \Delta z \sum_j A_j \rho_j c_j \quad (3.2.6)$$

Dabei können die Materialeigenschaften Dichte und spezifische Wärmekapazität abhängig von der Temperatur des Flächenbereichs sein.

$$\rho_j = f(\vartheta_m) , c_j = f(\vartheta_m) \quad (3.2.7)$$

Wärmeübertragung

Von den i anliegenden Knotenpunkten fließen dem Bereich m infolge Wärmeleitung, Konvektion und Strahlung so genannte Teilwärmeströme \dot{Q}_i zu, die unter Beachtung des Vorzeichens aufzusummieren sind:

$$\dot{Q}_{m,zuf} = \sum_i \dot{Q}_i = \sum_i (\dot{Q}_{leit} + \dot{Q}_{konv} + \dot{Q}_{strahl})_i \quad (3.2.8)$$

mit \dot{Q}_{leit} : Wärmeleitung,

\dot{Q}_{konv} : konvektive Wärmeübertragung,

\dot{Q}_{strahl} : Wärmestrahlung.

Wird beispielsweise Wärme durch Wärmeleitung von Knoten B auf Knoten M übertragen, berechnet sich der Teilwärmestrom wie folgt, vgl. Bild 3.2.2:

$$\dot{Q}_{leit} = \dot{Q}_{BM} = kA(\vartheta_B - \vartheta_M) \quad (3.2.9)$$

mit

$$kA = \Delta z \lambda_1 S_1 + \Delta z \lambda_2 S_2 . \quad (3.2.10)$$

Hierbei sind λ_1 und λ_2 die Wärmeleitfähigkeiten sowie S_1 und S_2 die Geometriefaktoren der Dreieckselemente 1 und 2 der Dreiecksseite BM. Im Falle einer Temperaturabhängigkeit werden die zugrunde liegenden Wärmeleitfähigkeiten in Abhängigkeit des Mittelwertes der Temperaturen in den Knoten B und M durch Interpolation ermittelt.

$$\lambda_1 = f\left(\frac{\vartheta_B + \vartheta_M}{2}\right) \text{ bzw. } \lambda_2 = f\left(\frac{\vartheta_B + \vartheta_M}{2}\right) \quad (3.2.11)$$

Nach [Dusi 61] berechnen sich die Geometriefaktoren S_1 und S_2 aus dem Kotangens der in den Dreieckselementen 1 und 2 der Dreiecksseite BM gegenüberliegenden Winkel γ und ε .

$$S_1 = \frac{\cot \gamma}{2} \text{ bzw. } S_2 = \frac{\cot \varepsilon}{2} \quad (3.2.12)$$

Der infolge von Wärmeleitung dem Bereich m vom Knoten B her zufließende Teilwärmestrom ergibt sich damit zu:

$$\dot{Q}_{\text{leit}} = \dot{Q}_{\text{BM}} = \Delta z \frac{1}{2} (\lambda_1 \cot \gamma + \lambda_2 \cot \varepsilon) (\vartheta_B - \vartheta_M). \quad (3.2.13)$$

Wärmeübertragung durch Konvektion und/oder Strahlung kann nur bei Dreieckselementseiten bestehen, die eine Grenzfläche zur Umgebung bilden, d.h. außen liegen. Besteht beispielsweise bei der Dreieckselementseite BC Wärmeübertragung durch Konvektion und/oder Strahlung, so fließen den Knotenpunkten B und C von A her zusätzlich folgende Teilwärmeströme zu:

$$\dot{Q}_{\text{AB}} = \frac{d}{2} \Delta z \alpha_B (\vartheta_A - \vartheta_B) \quad (3.2.14)$$

und

$$\dot{Q}_{\text{AC}} = \frac{d}{2} \Delta z \alpha_C (\vartheta_A - \vartheta_C).$$

Der Wärmeübergangskoeffizient α setzt sich aus einem Konvektionsanteil α_{konv} und einem Strahlungsanteil α_{strahl} zusammen $\alpha = \alpha_{\text{konv}} + \alpha_{\text{strahl}}$. Der Konvektionsanteil ist entweder eine Konstante oder eine Funktion der Oberflächentemperatur $\alpha_{\text{konv}} = f(\vartheta_{\text{OFP}})$. Für den Strahlungsanteil gilt:

$$\alpha_{\text{strahl,B}} = \sigma \varphi \varepsilon_{\text{gas}} \varepsilon_{\text{OFP}} \left(\left(\frac{\vartheta_A + 273}{100} \right)^4 - \left(\frac{\vartheta_B + 273}{100} \right)^4 \right) \cdot (\vartheta_A - \vartheta_B)^{-1} \quad (3.2.15)$$

und

$$\alpha_{\text{strahl,C}} = \sigma \varphi \varepsilon_{\text{gas}} \varepsilon_{\text{OFP}} \left(\left(\frac{\vartheta_A + 273}{100} \right)^4 - \left(\frac{\vartheta_C + 273}{100} \right)^4 \right) \cdot (\vartheta_A - \vartheta_C)^{-1}.$$

Berechnungsverfahren

Für jeden Knotenpunkt ausschließlich der Knoten mit Temperatur-Randbedingungen lässt sich eine gewöhnliche Differential-Gleichung erster Ordnung entsprechend Gleichung (3.2.2) aufstellen. Für n Knotenpunkte ist somit ein System von n gewöhnlichen Differentialgleichungen der Art

$$\bar{\vartheta} = f(\bar{\vartheta}, t) \quad (3.2.16)$$

zu erhalten, dessen Lösung für die Anfangsbedingung

$$\bar{\vartheta}(t_0) = \bar{\vartheta}_0 \quad (3.2.17)$$

gesucht ist. Bei der Modellierung von Körpern, die aus Materialien mit sehr unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten zusammengesetzt sind oder sehr dünne Materialdicken aufweisen, kommt es zu schwach und stark abklingenden Lösungskomponenten des Differentialgleichungssystems. Solche Systeme, die in ihrer Lösungsschar Lösungen mit stark unterschiedlichem Wachstumsverhalten enthalten, werden als steife Systeme charakterisiert. Zur Lösung der vorliegenden, teils sehr steifen Anfangswertprobleme wird das Verfahren von Gear [Gear 71a, Gear 71b, Hind 74, Hind 75] verwendet, da dieses besonders stark dämpft. Explizite, aber auch viele andere implizite Verfahren versagen bei der Lösung derartiger Probleme aus Stabilitätsgründen.

Das auf den rückwärts genommenen Differentiationsformeln basierende Verfahren von Gear ist ein lineares Mehrschrittverfahren, das nach dem Prädiktor-Korrektor-Schema arbeitet. Ein mit dem Prädiktor berechneter Startwert wird solange iterativ mit Hilfe des Korrektors verbessert, bis Konvergenz gegen einen Fixpunkt erreicht ist.

Neben der Simulation von Temperatur- und Wärmestromverteilungen ist IOPT2D auch zur instationären Bestimmung unterschiedlicher thermischer Stoffeigenschaften geeignet. Als unbekannte Kennwerte können alle in die Gleichungen (3.2.2), (3.2.9), (3.2.14) und (3.2.15) eingehenden Einflussgrößen in beliebigen Kombinationen auf-

treten. Dabei besteht die Möglichkeit, die Unbekannten als Funktionen mit konstantem oder linearem Ansatz, aber auch mit einem Parabel- oder Polynomansatz 3. Grades zu ermitteln.

Für jeden zu ermittelnden Kennwert, braucht man mindestens ein Vergleichskriterium, das die Differenz zwischen einer errechneten und einer gemessenen bzw. als Sollwert vorgegebenen Größe angibt. Dabei sind folgende Größen zugelassen:

- Wärmedurchlasswiderstand
- flächenanteilig gemittelte Oberflächentemperatur auf der Warmseite
- flächenanteilig gemittelte Oberflächentemperatur auf der Kaltseite
- Wärmestrom
- Temperatur an einer diskreten Stelle (Knoten)
- Temperatur an einer diskreten Stelle (Knoten) zu diskreten Zeitpunkten

Für die Vergleichsgrößen werden an diskreten Zeitpunkten die einzelnen Differenzen zwischen errechnetem und gemessenem Wert gebildet. Die Unbekannten lassen sich dann aus der Forderung, dass die Summe der quadratischen Abweichungen minimal sein soll, bestimmen. Da die Werte der zu berechnenden Temperatur-Zeit-Funktion von einzelnen Einflussgrößen nichtlinear abhängen können, erfolgt der Rechengang in jedem Fall iterativ. Mit dem Newton Verfahren [Stoe 72, Spät 74, Mars 76] kann das Problem für eine oder mehrere Unbekannte auf eine Taylorentwicklung zurückgeführt werden, die mit dem linearen Glied abgebrochen wird. Zur Lösung der auftretenden linearen bzw. überbestimmten linearen Gleichungssysteme wird das Gaußsche Eliminationsverfahren mit Pivotisierung eingesetzt [Spät 74]. Dieses Iterationsverfahren hat den Vorteil eines besonders guten Konvergenzverhaltens, auch dann, wenn die Startwerte nicht in unmittelbarer Nähe des Minimums liegen. Die Startwerte sind zu ändern, wenn keine Konvergenz erreicht werden kann.

3.2.6 Ramanspektroskopie

Der Ramaneffekt besteht in einer Frequenzänderung, die bei der Streuung von Licht an Molekülen oder Festkörpern auftritt. Er wird durch die Wechselwirkung des Lichtes mit der Materie, bei der es zu einer Energieübertragung kommt, verursacht. Bei

der Verwendung monochromatischen Lichtes lässt das resultierende Spektrum Rückschlüsse auf den molekularen Aufbau der untersuchten Substanz zu.

Die Proben wurden im Wellenzahlenbereich von $100 - 1900 \text{ cm}^{-1}$ an einem DILOR-XY-Ramanspektrometer, ausgerüstet mit einer LN_2 -gekühlten CCD-Kamera als Detektor und unter Benutzung eines BH2-Olympus Mikroskops im Mikro-Modus (Mikro-Probentechnik, 50x-Objektiv), untersucht. Zur Anregung der Proben wurde ein Argon⁺-Laser (ILA 120-1, Carl Zeiss Jena) mit $5 - 10 \text{ mW}$ der Wellenlänge $514,5 \text{ nm}$ verwendet. Die Bestrahlungsstärke an der Probenoberfläche betrug bei einem Laserspotdurchmesser von $2 \text{ }\mu\text{m}$ $0,5 \text{ bis } 1 \text{ mW }\mu\text{m}^{-2}$. Je nach Untergrundverlauf wurde mit Integrationszeiten von $10 - 100 \text{ s}$ bei $2 - 25$ Akkumulationen und einer spektralen Auflösung von 1 cm^{-1} gemessen.

4. Flammenschutz von Polymer-Schichtsilikat-Nanocomposites

4.1 Konzept

Die Nanotechnologie gilt als eine Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts. Zwei Aspekte zeichnen die Nanotechnologie aus: die über den Mikrometermaßstab hinausgehende Miniaturisierung und die Nutzbarmachung von Effekten, die sich erst aus einer Nanostrukturierung ergeben. Von allen durch solche Effekte charakterisierten Materialien gehören die Nanocomposites zu denen, mit dem derzeit höchsten Potential zur industriellen Anwendung. Einige Konzepte wie beispielsweise die molekulare Verstärkung [Scha 99, Hwan 83, Taka 83] sowie Blends und nanostrukturierte Blockcopolymerer und [Förs 02, Park 03] werden bereits seit Jahren industriell genutzt, lange bevor sich der Begriff Nanotechnologie etabliert hatte. Da die Formation und Funktion von Nanocomposites zumeist durch Selbstorganisation verursacht und kontrolliert wird, sind nanostrukturierte Materialien verfügbar und nutzbar, ohne dass nanoskalige Produktionswerkzeuge benötigt werden.

Forschung und Industrie beschäftigen sich seit bereits ca. 15 Jahren mit Nanocomposites im Bezug auf die mechanische Verstärkung von Werkstoffen [Koji 93]. In den letzten Jahren werden Nanocomposites verstärkt im Hinblick auf Flammsechutzeigenschaften diskutiert und erforscht [Gilm 97, Gilm 98, Gilm 99, Zane 01, Alex 01]. Faktisch stehen sie an der Grenze zur Kommerzialisierung als flammgeschützte Werk- und Baustoffe. Erste Produkte wurden bereits erfolgreich auf den Markt gebracht [Ecke 94, Schl 00, Beye 01]. Zur industriellen Anwendung im Bereich Flammschutz haben Nanocomposites das Potential zur Massenproduktion. Weitere Vorzüge dieses Konzepts sind seine ökologische Unbedenklichkeit und ein konkurrenzfähiges Preis-Leistungsverhältnis. Ihre typischen Effekte und Wirkungsmechanismen werden durch ihre nanoskalige Struktur verursacht. Und tatsächlich zeigen analoge Polymer-Schichtsilikat-Microcomposites keine vergleichbaren Eigenschaftsverbesserungen.

Polymer-Schichtsilikat-Nanocomposites gelten als eines der vielversprechendsten neuen Konzepte für den Flammschutz von Polymermaterialien [Gilm 97]. Dennoch ist

dieses Konzept umstritten. Je nach Position und Interesse werden dabei folgende zwei Standpunkte vertreten: Wissenschaftliche Arbeitsgruppen lenken ihr Augenmerk auf die prinzipiellen Vorteile des Konzeptes und seiner Wirkungsmechanismen hinsichtlich eines FlammSchutzeffektes, während andererseits Hersteller kommerzieller Polymerprodukte angesichts der geltenden zulassungsrelevanten Prüfverfahren dem Konzept nur eingeschränktes Potential zutrauen. Dabei dienen oftmals die gleichen Studien als Grundlage dieser unterschiedlichen Positionen. Jedoch werden die Untersuchungsergebnisse je nach Zielsetzung und Interpretationsansatz unterschiedlich ausgelegt. Im wissenschaftlichen Bereich liegen die Schwerpunkte meist bei den Ergebnissen von Cone Calorimeter-Untersuchungen, die das große FlammSchutzpotential von Nanocomposites aufzeigen, während im industriellen Bereich Entflammbarkeitstests wie z.B. die Klassifikation nach UL 94 im Vordergrund stehen, bei denen Nanocomposites nicht wesentlich besser als das Ausgangspolymer abschneiden. Die unterschiedlichen Bewertungen beruhen auf einer unterschiedlichen Definition des Begriffs FlammSchutz:

- Einen FlammSchutz bietet jedes Material, das den Beginn eines Brandes verzögert oder seine Ausbreitung vermindert.
- Einen FlammSchutz bietet ein Material, das Zulassungsuntersuchungen besteht, möglichst ohne dass andere Produkteigenschaften stark beeinflusst werden.

Die vorliegende Arbeit soll dazu beitragen, die Problematik unterschiedlicher Beurteilungsansätze im Bereich FlammSchutz von Polymeren an dem Beispiel der Polymer-Schichtsilikat-Nanocomposites wissenschaftlich zu beschreiben und aufzuklären. Im Mittelpunkt steht die Beurteilung des Konzeptes anhand von Cone-Calorimeter-Untersuchungen und die Aussagefähigkeit der Untersuchungsergebnisse vor allem hinsichtlich der Korrelation mit und Vorhersagbarkeit von zulassungsrelevanten Entflammbarkeitstests. Die Möglichkeiten und Grenzen der Nanocomposites sollen umfassend aufgezeigt und das zukünftige Potential in Richtung kommerzieller Produkte beurteilt werden.

Polymer-Schichtsilikat-Nanocomposites können im Vergleich zum entsprechenden reinen Polymer verbesserte Eigenschaften in den Bereichen Mechanik, Gaspermea-

bilität [Lan 94, Mess 95], Lösungsmittelbeständigkeit und Flammenschutz zeigen. Diese Verbesserungen werden bereits mit niedrigen Füllstoffgehalten von 3 bis 5 Massenprozent erzielt. Die zur Präparation von Nanocomposites hauptsächlich verwendeten Schichtsilikate sind Bentonite mit Montmorillonit als Hauptbestandteil. Im natürlichen Zustand sind die Einzelschichten der Silikate negativ geladen und zwischen ihnen befinden sich positiv geladene Metallionen, im Allgemeinen Na^+ . Durch den Austausch der Na^+ -Ionen durch N^+ -Ionen mit langen Alkylketten (kationische Tenside), wird der Abstand zwischen den einzelnen Silikatschichten aufgeweitet und die Affinität zwischen Silikatschichten und Polymer erhöht. Dies ist Voraussetzung für die Präparation von Nanocomposites mit einer Morphologie, die die genannten Eigenschaftsverbesserungen von Polymerwerkstoffen möglich macht. Dazu müssen Polymerketten zwischen die Silikatschichten dringen können. Die Modifikation der Schichtsilikate kann mit Kationen mit unterschiedlichen Alkylketten vorgenommen werden.

Die Dicke einer einzelnen Silikatschicht liegt im Bereich von wenigen nm, während Schichtlänge und -breite je einige hundert nm betragen. Dieses sehr große Aspektverhältnis in Kombination mit der sehr kleinen Dimension der Silikatschichten ist für die Eigenschaftsverbesserungen entscheidend, die im Brandfall die Formation einer schützenden Barrierschicht ermöglichen.

Die hier aufgeführten Arbeiten wurden an einem Modellsystem bestehend aus drei unterschiedlichen Nanocomposites und dem reinen Polymer (Polypropylen-graft-Maleinanhidrid) als Referenzmaterial durchgeführt [Bart 04]. Die Präparation der Nanocomposites wurde mit zwei verschiedenen melt-blending Verfahren vorgenommen. Um umfassende wissenschaftliche Erkenntnisse über das Konzept Nanocomposites als flammgeschützte Polymere zu gewinnen, wurden Untersuchungen zu Morphologie, Rheologie, Thermoanalyse, Brandverhalten, Entflammbarkeit und Gaspermeabilität vorgenommen. In Kapitel 4.6 wird ein zweites Modellsystem auf Basis von Epoxidharz [Hart03] beschrieben, das ein Beispiel für Nanocomposites darstellt, bei denen durch eine zielgerichtete Modifikation bestimmte Eigenschaften verbessert werden konnten.

Bei den Untersuchungen zum Brandverhalten von Nanocomposites standen folgende Fragestellungen im Vordergrund:

- Wie beeinflusst die chemische Modifikation der Schichtsilikate die Morphologie und das Brandverhalten von Nanocomposites?
- Wie wirken sich unterschiedliche Präparationsverfahren auf die Morphologie und das Brandverhalten der Nanocomposites aus?
- Wie beeinflusst die Additivmenge an Schichtsilikat das Brandverhalten von Nanocomposites?
- Welche Mechanismen bewirken den Flammenschutzeffekt?
- Inwiefern korrelieren die Untersuchungen zum Brandverhalten im Cone Calorimeter mit Entflammbarkeitsuntersuchungen?
- Was sind die Möglichkeiten und Grenzen des Konzepts?

4.2 Materialien, Präparation

Polypropylen ist aufgrund der geringen Herstellungskosten eines der am häufigsten eingesetzten Polymere in zahlreichen Anwendungsgebieten der Wirtschaftssektoren Verkehr (Fahrzeuge), Industrie (insbesondere Elektrotechnik) und private Haushalte. In vielen Bereichen ist dabei ein Flammenschutz hinsichtlich zulassungsrelevanter Normen und Standards notwendig. Insofern ist das Konzept der Nanocomposites für Polypropylen besonders interessant, weshalb für diese Arbeit ein Modellsystem auf dieser Basis ausgewählt wurde.

Zur Präparation der Polymer-Schichtsilikat-Nanocomposites erwies sich bisher Polypropylen-graft-Maleinanhidrid (PP-g-MA) als wesentlich günstiger geeignet als nicht grafted Polypropylen [Reic 01]. Durch diese Modifizierung mittels Maleinanhidrid wird die Polarität der Polymermatrix erhöht. Das untersuchte PP-g-MA hat laut Hersteller (Aldrich Chemical Company, USA) einen Massenanteil von 0,6 Gew.-% Maleinanhidrid. Als Additive kamen die modifizierten Schichtsilikate Nanomer I.28E (Nanocor, USA), Cloisite 20A (Southern Clay Products, USA) und Cloisite 30B (Southern Clay Products, USA) zum Einsatz. Nanomer I.28E ist ein Montmorillonit modifiziert mit Oktadezyl-Trimethyl-Ammonium, abgekürzt als N28E. Cloisite 20A ist ein Montmorillonit modifiziert mit Dimethyl-dehydrogeniertem-Talg-Ammonium, abgekürzt als C20A. Cloisite 30B ist ein Montmorillonit modifiziert mit Methyl-Talg-bis-2-Hydroxyethyl-Ammonium, abgekürzt als C30B. Die natürlichen Kationen zwischen den Silikatschichten wurden durch Ammoniumkationen ausgetauscht, die unterschiedliche Tenside mit unpolarem Anteil besitzen. Neben der Aufweitung des Schichtabstandes wird eine Annäherung der Polarität zwischen Schichtsilikat und Polymer erreicht. Die nanoskalige Verteilung der Schichtsilikate im Polymer, hängt von der jeweiligen organischen Modifizierung und den gewählten Präparationsparametern ab.

Zur Herstellung der Nanocomposites wurden die folgenden Verfahren verwendet: die Präparation durch Extrusion und Pressen sowie die Präparation durch Extrusion und Spritzguss. Wegen ihres sauerstoffsensitiven Modifikators wurden C30B Nanocomposites jeweils unter Stickstoffspülung extrudiert.

Nachfolgend werden alle mittels Extrusion und Pressen präparierten Proben mit -P gekennzeichnet, mittels Extrusion und Spritzguss hergestellte Proben werden mit -I abgekürzt. (siehe Tabelle 4.2.1)

| Polymer | modifiziertes Schichtsilikat | Nanocomposite | Präparation mittels Extrusion und Pressen | Präparation mittels Extrusion und Spritzguss |
|---------|------------------------------|---------------|---|--|
| PP-g-MA | - | - | PP-g-MA-P | PP-g-MA-I |
| PP-g-MA | N28E | PPN28E | PPN28E-P | PPN28E-I |
| PP-g-MA | C20A | PPC20A | PPC20A-P | PPC20A-I |
| PP-g-MA | C30B | PPC30B | PPC30B-P | PPC30B-I |

Tabelle 4.2.1 Abkürzungen der untersuchten Materialien

Bild 4.2.1 zeigt die Ergebnisse von Thermogravimetrieuntersuchungen unter synthetischer Luft an PP-g-MA-P. Nach jedem Präparationschritt wurde eine TG-Messung vorgenommen. Es ist zu erkennen, dass alle Kurven einen thermischen Abbau im selben Temperaturbereich zeigen und der Verlauf aller Kurven sehr ähnlich ist.

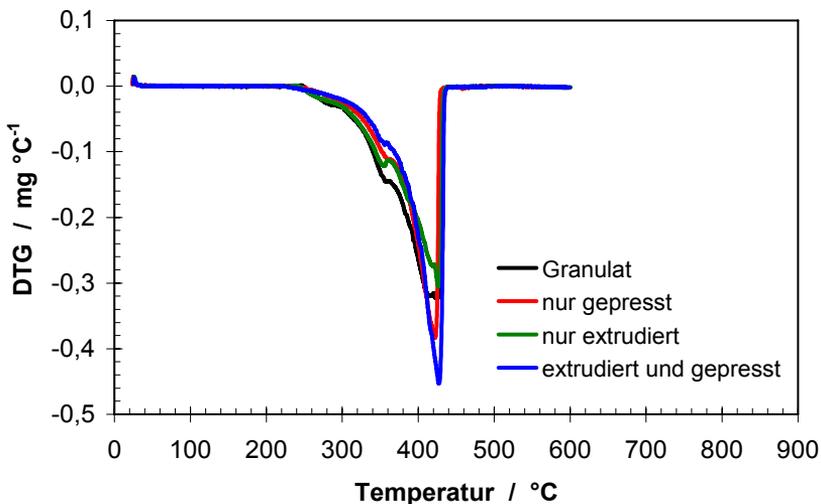


Bild 4.2.1 DTG-Signal unter synthetischer Luft der einzelnen Präparationschritte von PP-g-MA-P

In Tabelle 4.2.2 sind Ergebnisdaten der Messungen aufgelistet. Dabei bezeichnen $T_{10\%}$ und $T_{50\%}$ die Temperaturen, bei denen ein Masseabbau von 10 bzw. 50 Gew.-% der Ausgangsmasse erreicht ist. Die Standardabweichung zwischen den Probenmaterialien an den unterschiedlichen Temperaturpunkten beträgt zwischen 3 und 7°C, was auf keinen deutlich veränderten Abbau hindeutet. Ein thermischer oder thermooxidativer Abbau der Polymermatrix oder der organischen Modifikatoren der Schichtsilikate ist nicht zu erkennen. Demnach sind die gewählten Präparationsparameter Druck, Temperatur und Verweilzeit für die Präparation von Nanocomposites geeignet.

| Präparation | $T_{10\%}$ °C | $T_{50\%}$ °C | DTG-Peak °C | Rückstand mg |
|-------------------------|------------------|------------------|----------------|-----------------|
| Granulat | 329 | 395 | 427 | 1,4 |
| nur extrudiert | 335 | 400 | 422 | 1,5 |
| nur gepresst | 326 | 396 | 427 | 1,6 |
| extrudiert und gepresst | 343 | 408 | 427 | 1,5 |
| Standardabweichung | 7 | 6 | 3 | 0,1 |

Tabelle 4.2.2 Thermoanalyse unter synthetischer Luft nach den einzelnen Präparationsschritten

4.3 Morphologie

Nanocomposites sind Verbundwerkstoffe, deren Eigenschaften von ihrer Morphologie bestimmt werden [Duqu 03, Bart 04, Bend 05, Cami 05]. Nur wenn es zu einer nanoskaligen Verteilung der Silikatschichten in der Polymermatrix kommt, entstehen Nanocomposites mit den für sie typischen Eigenschaftsverbesserungen. Die Morphologie der Nanocomposites ist von den verwendeten Ausgangskomponenten und der Probenpräparation abhängig. Um diese Abhängigkeiten aufzuklären und um den Einfluss der unterschiedlichen Morphologieformen auf Materialeigenschaften zu beurteilen, ist es notwendig die Morphologie von Nanocomposites zu charakterisieren, dabei sind Röntgenbeugung und TEM die üblichen Methoden [Alex 00, Vaia 00], die in der vorliegenden Arbeit durch Untersuchungen zur Rheologie, Gaspermeation und Thermoanalyse ergänzt wurden.

4.3.1 Röntgenbeugung und Transmissionselektronenmikroskopie

Für die Ergebnisse von Röntgenbeugung und TEM konnte auf die Vorarbeit [Tidj 03] zurückgegriffen werden. Drei unterschiedlich modifizierte Schichtsilikate und die damit präparierten Nanocomposites wurden untersucht:

- C30B und PPC30B-P präpariert unter Luft
- C30B und PPC30B-P präpariert unter Stickstoffatmosphäre
- N28E und PPN28E-P präpariert unter Luft

Zwischen C30B und PPC30B-P präpariert unter Luft tritt bei der Röntgenbeugung keine deutliche Verschiebung des Bragg-Peaks auf, gleichbedeutend mit einem in etwa unveränderten Abstand der Silikatschichten. Dies deutet darauf hin, dass kein Polymermaterial zwischen die Schichten gelangen konnte und somit kein Nanocomposite entstanden ist. Die TEM-Aufnahme am gleichen Probenmaterial zeigen große zusammenhängende Silikatpartikel mit Längen im μm -Maßstab also eher einen Mikro- als einen Nanocomposite. Grund dafür ist eine Sauerstoffsensitivität, die bei der Präparation von PPC30B-P unter Luft zu einer thermischen Zersetzung des organischen Modifikators von C30B führt. PPC30B-P präpariert unter Stickstoffatmosphäre,

zeigt hingegen ein anderes Ergebnis: Eine Verschiebung des Bragg-Peaks in Richtung eines kleineren Beugungswinkels, korrespondierend mit einem aufgeweiteten Schichtabstand deutet auf partiell delaminierte oder interkalierte Strukturen innerhalb des Polymers hin, was die zugehörige TEM-Aufnahme bestätigt. Aber auch größere schlecht- oder unvermischte Bereiche mit Partikeln im Mikrometermaßstab sind zu erkennen. Aufgrund der günstigeren Morphologie wurden alle weiteren Untersuchungen an PPC30B ausschließlich an unter Stickstoff präparierten Proben durchgeführt. Für PPN28E-P Proben verschwindet der Bragg-Peak des Schichtsilikats. Folglich besteht im Probenmaterial keine periodische Schichtstruktur. Die TEM-Aufnahme zeigt einen Nanocomposite weitgehend interkalierter und delaminierter Morphologie mit exfoliierten Silikatpartikel in der Größenordnung von 200 nm bestehend aus 1 bis 8 Schichten.

Bild 4.3.1 zeigt die TEM-Untersuchung an einem PPC20A-P Nanocomposite. Größere unvermischte Bereiche sind nicht zu erkennen. Vielmehr wird eine gute Exfolierung delaminierter Strukturen mit 100 - 200 nm Länge deutlich, die sich aus interkalierten Bereichen bestehend aus 1 - 5 Silikatschichten zusammensetzen. Die Krümmung einzelner Silikatschichten kann auf die hohen Kräfte, die während der Extrusion des Probenmaterials wirken, zurückgeführt werden.

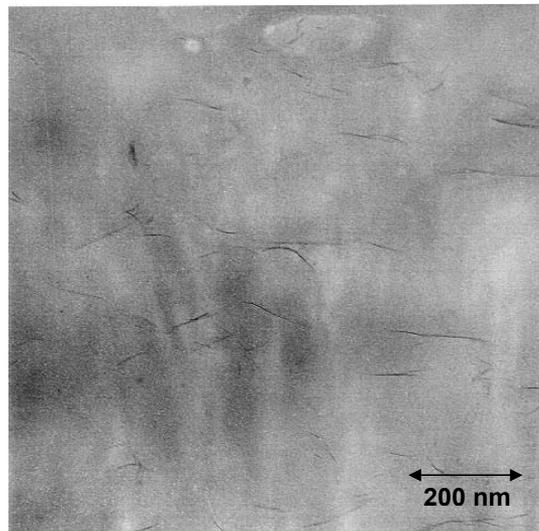


Bild 4.3.1 TEM-Aufnahme von PPC20A-P

4.3.2 Rheologie

Um eine quantitative Charakterisierung der Morphologie der unterschiedlichen Probenmaterialien vorzunehmen, wurden Rheologieuntersuchungen durchgeführt.

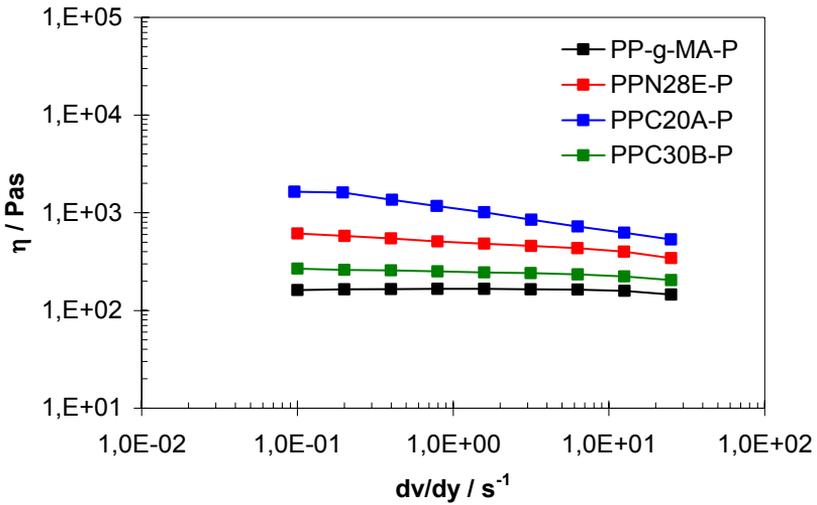


Bild 4.3.2 Scherviskosität bei 165°C der mittels Extrusion und Pressen präparierten Materialien

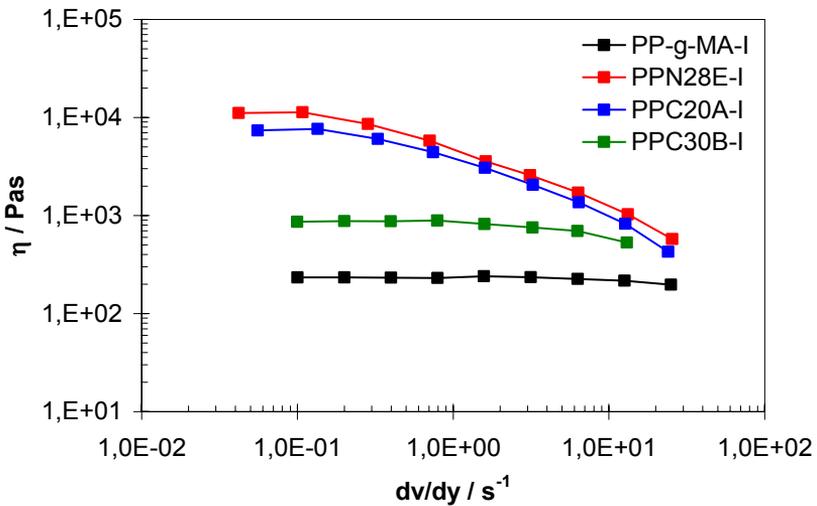


Bild 4.3.3 Scherviskosität bei 165°C der mittels Extrusion und Spritzguss präparierten Materialien

In Bild 4.3.2 und 4.3.3 sind die Scherviskositäten der Materialien bei 165°C also nahe dem Schmelzpunkt (ca. 157°C) von PP-g-MA über der Scherrate aufgetragen. Bild 4.3.2 zeigt die Viskositäten der durch Extrusion und Pressen präparierten Proben, während Bild 4.3.3 die mittels Extrusion und Spritzguss hergestellten Proben darstellt. Jeweils haben das reine Polymer die geringste Viskosität und das unter Stickstoff präparierte PPC30B etwas höhere Werte, PPC20A-P und PPN28E weisen die höchsten Viskositäten auf. Eine höhere Viskosität im Schmelzbereich bedeutet eine günstigere Morphologie im Sinne von gut interkalierten bzw. exfoliierten Nanocomposites. Insofern besteht gute Übereinstimmung der Rheologieergebnisse mit den Ergebnissen der Röntgen- und TEM-Untersuchungen.

Zur besseren Veranschaulichung der Abhängigkeiten der Viskosität zeigt Bild 4.3.4 die Viskositäten von PP-g-MA-I und PPC20A-I als 3D-Plot über der Temperatur und der Scherrate. Der starke Viskositätsanstieg des Nanocomposites im Vergleich zum reinen Polymer besonders im Bereich kleiner Scherraten und Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt ist klar zu erkennen.

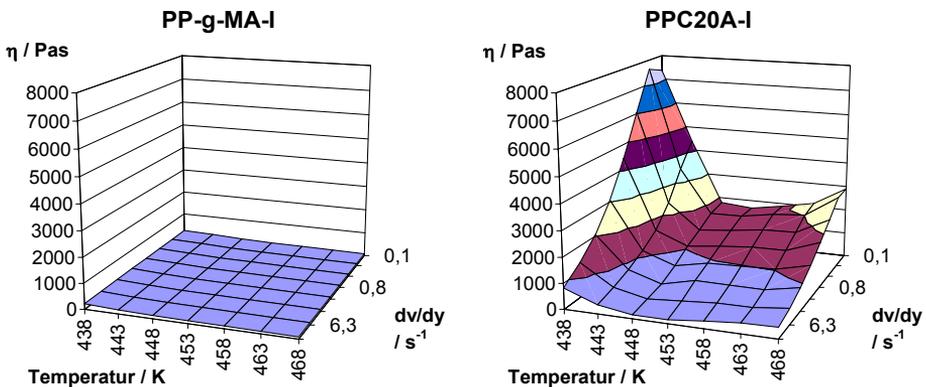


Bild 4.3.4 Scherviskosität von PPC20-I und PP-g-MA-I

In Tabelle 4.3.1 sind die Werte der Scherviskosität bei 165°C und einem Schergradienten von 1,6 s⁻¹ aller Probenmaterialien aufgelistet. Vergleicht man die Ergebnisse der unterschiedlichen Präparationsverfahren, so wird deutlich, dass die mittels Extrusion und Spritzguss präparierten Nanocomposites die erheblich höheren Viskositätswerte aufweisen als die mittels Extrusion und Pressen präparierten. Vor allem PPN28E-P zeigt eine erhebliche Steigerung der Viskosität.

| Präparation mittels Extrusion und Pressen | Scherviskosität bei 165°C und 1,6 s ⁻¹ Pa | Präparation mittels Extrusion und Spritzguss | Scherviskosität bei 165°C und 1,6 s ⁻¹ Pa |
|---|--|--|--|
| PP-g-MA-P | 166 | PP-g-MA-I | 241 |
| PPN28E-P | 483 | PPN28E-I | 3562 |
| PPC20A-P | 1009 | PPC20A-I | 3060 |
| PPC30B-P | 246 | PPC30B-I | 820 |

Tabelle 4.3.1 Rheologieuntersuchungen: Scherviskosität der Schmelze

4.3.3 Gaspermeation

Mit den Permeationsuntersuchungen wird die Barrierewirkung der Materialien gegen das Durchtreten von Gasen beurteilt. Die Ergebnisse ermöglichen eine Aussage hinsichtlich ihrer nanoskaligen Morphologie. Je geringer die Permeabilität eines Materials, desto besser ist die Verteilung der undurchlässigen Silikatpartikel im Polymer. Im Gegensatz zu Röntgenbeugung und TEM sind Rheologie und Gaspermeation geeignet die Morphologie der Materialien makroskopisch (gemittelt über die Probe) zu beurteilen und die Exfolierung der Silikatpartikel im Polymer zu quantifizieren.

| Material | Permeabilität mit CO ₂ bei 65°C, 1 bar | Permeabilität mit CO ₂ bei 65°C, 10 bar | Permeabilität mit O ₂ bei 65°C, 1 bar | Permeabilität mit O ₂ bei 65°C, 10 bar |
|-----------|---|--|--|---|
| | Barrer | Barrer | Barrer | Barrer |
| PP-g-MA-P | 27,7 | 24,0 | 9,0 | 7,3 |
| PPN28E-P | 16,3 | 16,7 | 5,6 | 5,2 |
| PPC20A-P | 14,2 | 14,7 | 4,7 | 4,4 |
| PPC30B-P | 21,9 | 19,9 | 6,6 | 6,6 |

Tabelle 4.3.2 Permeabilität mit CO₂ und O₂ jeweils bei 1 und 10 bar der mittels Extrusion und Pressen präparierten Materialien

Tabelle 4.3.2 zeigt, dass die Ergebnisse ein einheitliches Bild liefern. Unabhängig von den Versuchsparametern können die Materialien anhand ihrer Gaspermeabilität in der Reihenfolge PP-g-MA > PPC30B > PPN28E > PPC20A klassiert werden, was den Ergebnissen der Rheologieuntersuchungen entspricht. Bild 4.3.5 bestätigt dieses Ergebnis für unterschiedliche Temperaturen bei der Verwendung von CO₂ und einem Druck von 1 bar.

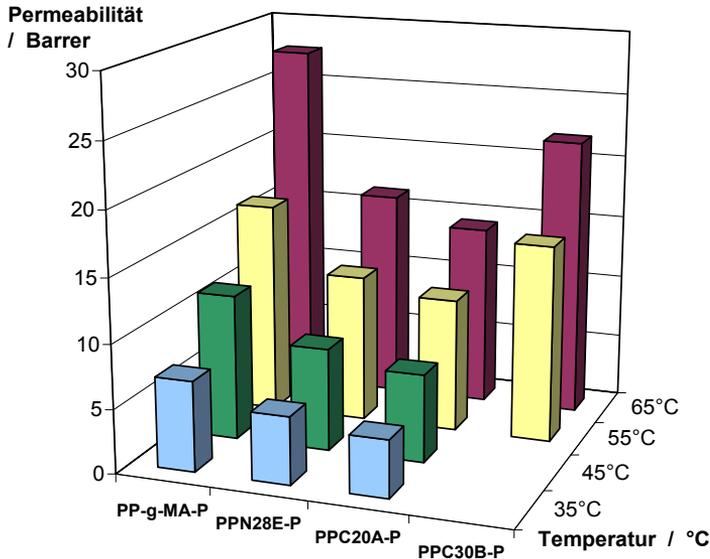


Bild 4.3.5 Gaspermeabilität von CO₂ bei 1 bar von mittels Extrusion und Pressen präparierten Dünnsfilmen

4.3.4 Thermoanalyse

Der thermooxidative Abbau von Nanocomposites hängt von der Sauerstoffdiffusion in das Probenmaterial ab. Somit geben Thermogravimetriemessungen Aufschluss über die Sauerstoffpermeation in die untersuchten Materialien.

Die Bilder 4.3.6 und 4.3.7 zeigen den thermooxidativen Abbau der Materialien nach abgeschlossener Probenpräparation. In Bild 4.3.6 sind die TG-Untersuchungen an mittels Extrusion und Pressen hergestellten Proben dargestellt, in Bild 4.3.7 die Messungen an den Spritzgussproben.

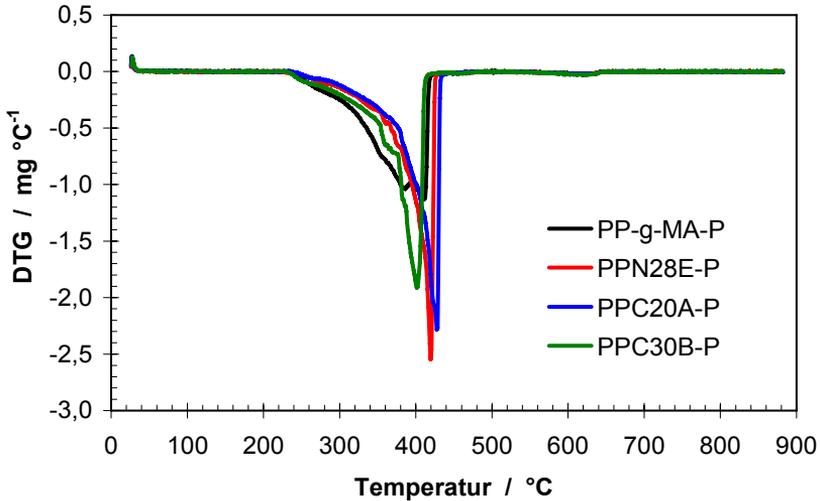


Bild 4.3.6 DTG-Signal unter synthetischer Luft der mittels Extrusion und Pressen präparierten Materialien

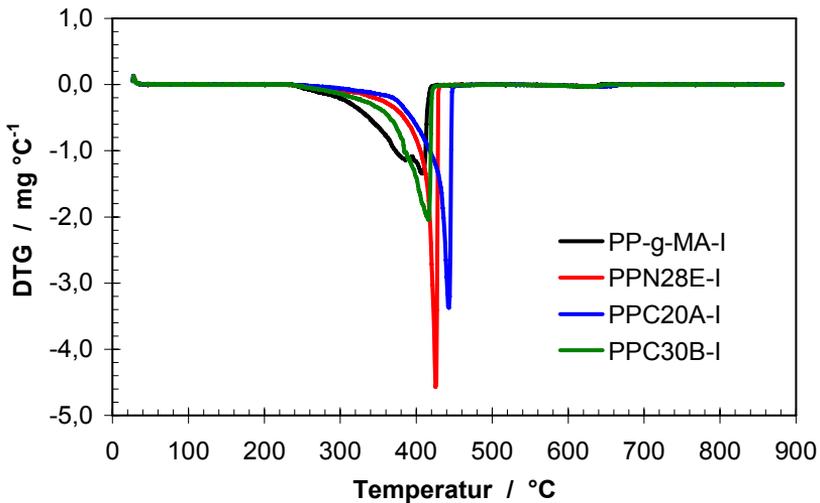


Bild 4.3.7 DTG-Signal unter synthetischer Luft der mittels Extrusion und Spritzguss präparierten Materialien

Da hier jeweils Ausgangsmassen von ca. 12 mg verwendet wurden, ist ein direkter Vergleich zwischen den Messergebnissen möglich. Beide Abbildungen veranschaulichen den gleichen Sachverhalt: Die Nanocomposites weisen eine Verschiebung des thermooxidativen Abbaus zu höheren Temperaturen auf. Bei den Werten für $T_{10\%}$ und

$T_{50\%}$ besteht ein einheitliches Bild, was die Materialien in der Reihenfolge PPC20A > PPN28E > PPC30B > PP-g-MA zeigt (Tabelle 4.3.3) und den Ergebnissen der Gaspermeation und Rheologie entspricht. Zusätzlich ist zu erkennen, dass der Abbau der Nanocomposites, besonders von PPN28E und PPC20A, auf einen kleineren Temperaturbereich beschränkt ist und ein stärkeres DTG-Peak-Signal als das reine Polymer aufweist. Die Schichtsilikate bewirken im Nanocomposite eine Behinderung der thermooxidativen Zersetzung der Polymermatrix. Dies ist auf eine Barrierewirkung gegen den Sauerstofftransport in das Probenmaterial zurückzuführen und stimmt mit den Ergebnissen der Permeationsuntersuchungen überein. Bei den Spritzgussproben ist dies noch deutlicher als bei den durch Extrusion und Pressen präparierten Proben.

| Material | $T_{10\%}$ °C | $T_{50\%}$ °C | DTG-Peak °C | Rückstand mg |
|-----------|------------------|------------------|----------------|-----------------|
| PP-g-MA-P | 310 | 376 | 411 | 0,8 |
| PPN28E-P | 330 | 401 | 420 | 1,0 |
| PPC20A-P | 337 | 408 | 428 | 1,0 |
| PPC30B-P | 314 | 387 | 401 | 1,2 |
| PP-g-MA-I | 317 | 379 | 408 | 0,7 |
| PPN28E-I | 356 | 416 | 425 | 1,2 |
| PPC20A-I | 372 | 430 | 443 | 1,2 |
| PPC30B-I | 333 | 397 | 416 | 1,1 |

Tabelle 4.3.3 Thermoanalyse unter synthetischer Luft der verschiedenen Materialien

4.3.5 Zusammenfassung

Die Ergebnisse der unterschiedlichen Untersuchungsmethoden liefern ein einheitliches Bild hinsichtlich der Morphologie der verschiedenen Nanocomposites. Röntgenbeugung und TEM zeigen an kleinen Materialausschnitten, dass PPC20A und PPN28E nanoskalige Strukturen mit einem hohen Grad an Interkalierung und Delaminierung aufweisen. Die organische Modifikation dieser Schichtsilikate ist in Kombi-

nation mit der verwendeten Polymermatrix PP-g-MA zur Präparation von Nanocomposites sehr gut geeignet.

Die Untersuchungsergebnisse zur Rheologie, Permeation und Thermoanalyse liefern Informationen über die makroskopische Verteilung der Silikatschichten im Polymer (Tabelle 4.3.4). Dafür können sowohl die Scherviskosität, als auch die Permeabilität als Beurteilungskriterium herangezogen werden. Nach den Untersuchungsergebnissen ist der Grad der Exfolierung bei PPC20A und PPN28E am höchsten. Die Ergebnisse von PPC30B deuten einheitlich auf eine weniger gute Eignung zur Präparation von Nanocomposites hin. Neben der Abhängigkeit von den unterschiedlichen organischen Modifikatoren der eingesetzten Schichtsilikate wird die Morphologie der Nanocomposites von den verschiedenen Präparationsverfahren und -bedingungen beeinflusst [Denn 01, Kim 02]. Die Rheologie- und Thermogravimetrieergebnisse (Tabelle 4.3.4) belegen, dass das Präparationsverfahren mittels Extrusion und Spritzguss für alle Nanocomposite-Materialien einen höheren Grad an Exfolierung delaminierter und interkalierter Strukturen liefert. Es ist anzunehmen, dass die höheren Scherkräfte bei der Extrusion eine bessere Compundierung des Materials bewirken.

| Material | Rheologie | Permeation | Thermoanalyse |
|-----------|-----------------------------------|--|------------------------|
| | bei 165°C und 1,6 s ⁻¹ | Permeabilität | TG unter Luft |
| | Scherviskosität Pa | mit CO ₂ , bei 65°C und 1 bar Barrer | T _{50%} °C |
| PP-g-MA-P | 166 | 27,7 | 376 |
| PPN28E-P | 483 | 16,3 | 401 |
| PPC20A-P | 1009 | 14,2 | 408 |
| PPC30B-P | 246 | 21,9 | 387 |
| PP-g-MA-I | 241 | - | 379 |
| PPN28E-I | 3562 | - | 416 |
| PPC20A-I | 3060 | - | 430 |
| PPC30B-I | 820 | - | 397 |

Tabelle 4.3.4 Ergebnisse von Rheologie, Permeation und Thermogravimetrie

4.4 Brandverhalten

Im folgenden Kapitel wird das Brandverhalten der präparierten Nanocomposites im Vergleich zum reinen Polymer anhand von Cone Calorimeter-Untersuchungen aufgezeigt. Um zu beurteilen, welche Voraussetzungen für die Herstellung von Nanocomposites mit günstigen Flammsechutzeigenschaften gegeben sein müssen, wurde die Wirkung verschiedener Einflussparameter auf Brandrisiken (Entzündbarkeit, Flammenausbreitung, Brandlast) und Brandnebenerscheinungen (Rauchfreisetzung, CO-Produktion) untersucht. Die Flammenausbreitung und die Brandlast sind zwei entscheidende Faktoren zur Bewertung eines neuen Konzepts zum Flammsechutz von Polymeren. Deshalb stand die Wirkung folgender Einflussparameter auf diese Faktoren im Vordergrund der Untersuchungen:

- die chemische Modifikation der Schichtsilikate
- Präparationsmethode und Präparationsparameter
- die Additivmenge an Schichtsilikat

Zum Verständnis des Flammsechutzmechanismus und zur Korrelation mit Entflammbarkeitstests wurden Cone Calorimeter-Untersuchungen mit Variation der Bestrahlungsstärke durchgeführt.

4.4.1 Einfluss der unterschiedlich modifizierten Schichtsilikate

Wie in 4.2 beschrieben, wurden zur Präparation der Polymer-Schichtsilikat-Nanocomposites drei unterschiedlich organisch modifizierte Schichtsilikate eingesetzt, um eine möglichst günstige nanoskalige Struktur zu ermöglichen. Hier soll der Zusammenhang zwischen Morphologie und Brandverhalten aufgeklärt werden.

Die Bilder 4.4.1.1. bis 4.4.1.4 zeigen Ergebnisse der Untersuchungen des Brandverhaltens der mittels Extrusion und Pressen präparierten Proben im Cone Calorimeter bei einer externen Wärmebestrahlung von 50 kW m^{-2} . Dargestellt sind die Wärme-freisetzungsrates und die Gesamtwärmefreisetzung (Bild 4.4.1.1), die Rauchfreisetzungsrates und Gesamtrauchfreisetzung (Bild 4.4.1.2), die Massenverlustrates und die Masse (Bild 4.4.1.3) sowie die CO-Produktionsrates und CO-Gesamtproduktion. Alle

Messwerte sind über der Messzeit aufgetragen. Die als Raten dargestellten Größen steigen im Brandverlauf bis zu einem Maximalwert an und sinken im weiteren Verlauf wieder ab. Die Gesamtwerte in den Bildern 4.4.1.1, 4.4.1.2 und 4.4.1.4 werden als Integral über der entsprechenden Rate berechnet und haben stets eine Steigung ≥ 0 .

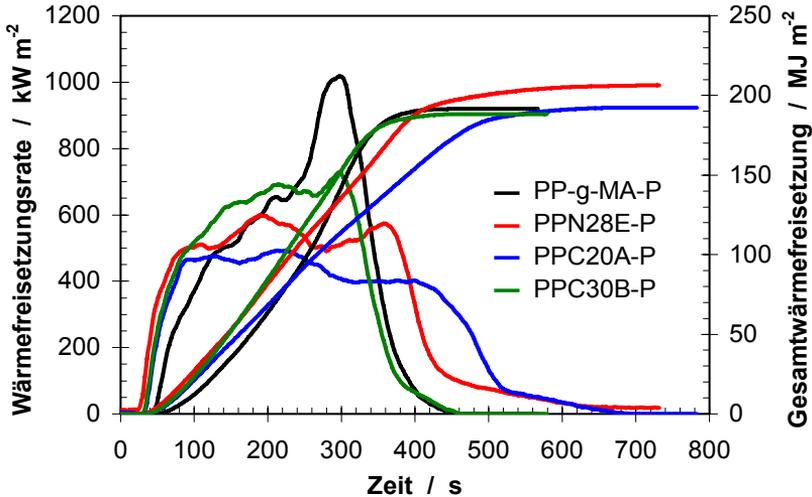


Bild 4.4.1.1 Wärmefreisetzungsrate und Gesamtwärmefreisetzung bei 50 kW m^{-2} der mittels Extrusion und Pressen präparierten Materialien

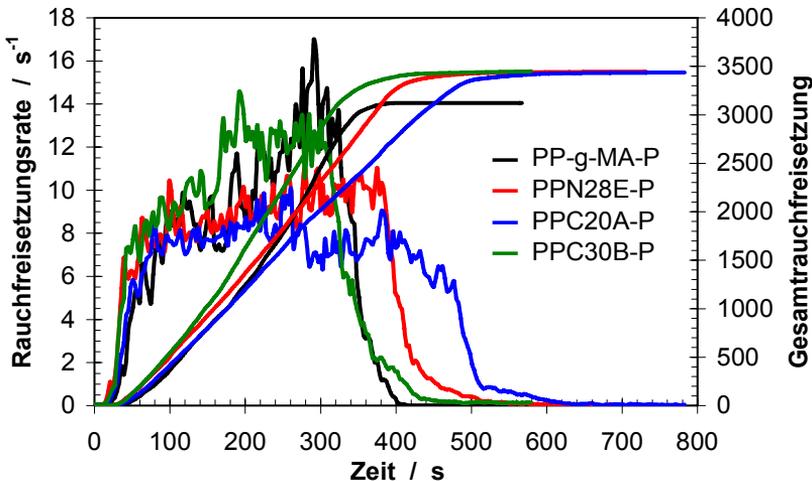


Bild 4.4.1.2 Rauchfreisetzungsrate und Gesamtrauchfreisetzung bei 50 kW m^{-2} der mittels Extrusion und Pressen präparierten Materialien

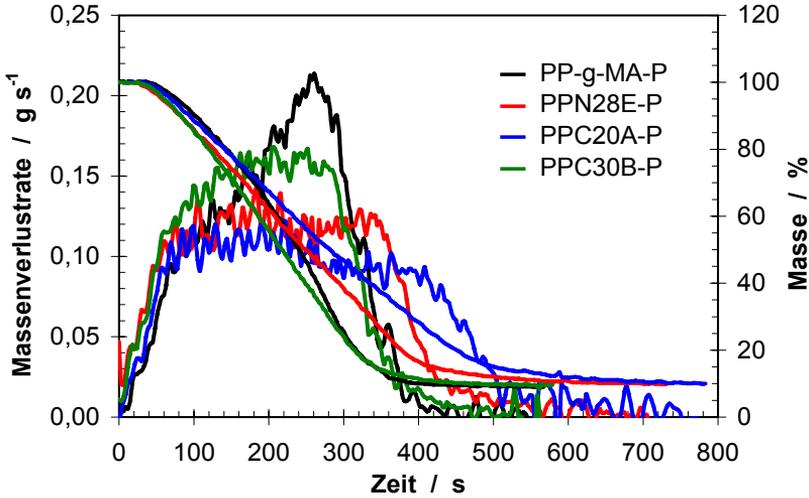


Bild 4.4.1.3 Massenverlustrate und Masse bei 50 kW m^{-2} der mittels Extrusion und Pressen präparierten Materialien

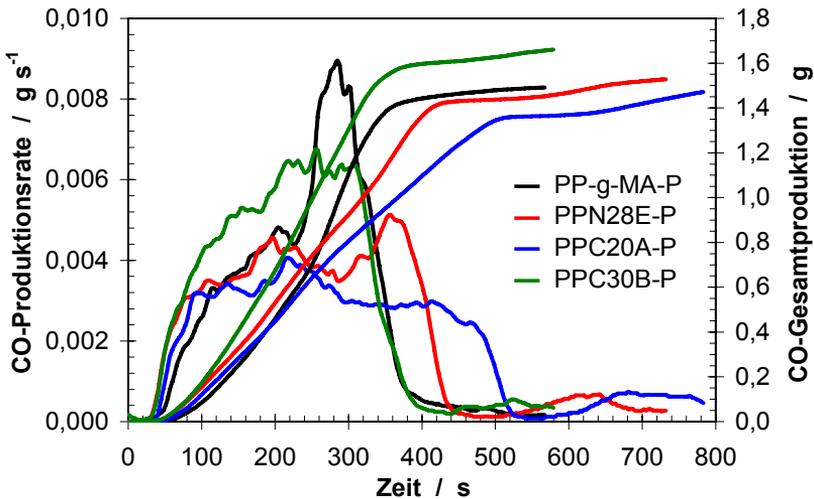


Bild 4.4.1.4 CO-Produktionsrate und CO-Gesamtproduktion bei 50 kW m^{-2} der mittels Extrusion und Pressen präparierten Materialien

Die dargestellten Ergebnisse korrelieren jeweils gut miteinander und zeigen ein für Nanocomposites typische Flammschutzverhalten: Im Vergleich zum reinen Polymer steigt die Wärmefreisetzungsrate aller Nanocomposites etwas früher an, was auf eine kürzere Entzündungszeit hindeutet (Bild 4.4.1.1). Im weiteren Brandfortgang ent-

wickelt die Wärmefreisetzung der Nanocomposites im Vergleich zu PP-g-MA-P einen eher plateauartigen Verlauf, was in einer deutlich niedrigeren maximalen Wärmefreisetzungsrate resultiert. PPN28E-P und PPC20A-P weisen die geringsten Maximalwerte auf, dafür erfolgt das Absinken der Wärmefreisetzungsrate jeweils wesentlich später als bei PP-g-MA-P. Diese beiden Nanocomposites brennen länger als das reine Polymer, dafür sind die Intensität des Brennens und somit die Flammenausbreitung entscheidend verringert. Bei nahezu allen Messungen besteht ein klarer Zusammenhang zwischen maximaler Wärmefreisetzungsrate und Branddauer: Je geringer die maximale Wärmefreisetzungsrate des Materials, desto länger die Branddauer. Betrachtet man die Gesamtwärmefreisetzung sämtlicher untersuchten Proben, kann man keinen signifikanten Unterschied zwischen den Materialien feststellen. Die Ergebnisse der weiteren Brandcharakteristika (Bilder 4.4.1.2 bis 4.4.1.4) zeigen ein korrespondierendes Verhalten mit ähnlichen Kurvenverläufen wie Bild 4.4.1.1, wenn man das Messrauschen der Rauchfreisetzungsrate und der Massenverlustrate vernachlässigt. Die Gesamtfreisetzungen von Rauch und CO der Nanocomposites liegen im gleichen Bereich wie die des reinen Polymers, während die Raten der Rauch- und CO-Freisetzung sowie des Massenverlusts geringere Maxima aufweisen, sich aber über einen größeren Zeitbereich erstrecken.

Die in der Fachliteratur beschriebene typische Flammschutzwirkung der Nanocomposites [Gilm 99, Bart 04, Scha 04b] wird bei dem untersuchten Modellsystem deutlich: Durch die Zugabe von Schichtsilikaten zu einer Polymermatrix und eine günstige nanoskalige Verteilung kann die maximale Wärmefreisetzungsrate des Materials deutlich reduziert werden, während die weiteren Brandrisiken und –nebenerscheinungen ohne weitere Maßnahmen keine signifikanten Verbesserungen erfahren. Für dieses Verhalten wird ein Barriereeffekt verantwortlich gemacht, der durch die Anreicherung der thermisch stabilen Silikatschichten an der Probenoberfläche zustande kommt.

Tabelle 4.4.1 zeigt Ergebnisse der Rheologieuntersuchungen und Thermoanalyse, denen anhand von Cone Calorimeter-Untersuchungen ermittelte Brandeigenschaften gegenübergestellt sind. Zwei Zusammenhänge sind besonders auffällig: Zum einen besteht eine deutliche Korrelation zwischen den Ergebnissen der unterschiedlichen Untersuchungen und zum anderen hat die Präparation der Materialien einen starken

Einfluss auf ihre Eigenschaften. Vergleicht man die Daten der unterschiedlichen Nanocomposites und des unbehandelten Polymers miteinander, so kann für beide Präparationsmethoden die gleiche Materialrangfolge in sämtlichen Untersuchungen festgestellt werden. Für die Scherviskosität, $T_{50\%}$, die Brenndauer im Cone Calorimeter und die Reduktion der maximalen Wärmefreisetzungsrate gilt: $PPC20A \geq (\approx) PPN28E > PPC30B > PP-g-MA$. Diese Korrelation der Eigenschaften verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Morphologie und Brandverhalten: Die Nanocomposites, deren modifizierte Schichtsilikate den höchsten Grad an Exfolierung interkalierter und delaminierter Strukturen erreichen, bieten die stärkste Reduzierung der Flammenausbreitung. Eine solche nanoskalige Morphologie ist Voraussetzung, damit es im Brandfall zur Ausbildung einer Barrierschicht kommt, die zur Reduktion der Wärmefreisetzungsrate führt.

| Material | Rheologie | Thermoanalyse | Cone Calorimeter | Cone Calorimeter |
|-----------|--|--------------------|----------------------------|----------------------------|
| | bei 165°C und $1,6 \text{ s}^{-1}$ | TG unter Luft | bei 70 kW m^{-2} | bei 70 kW m^{-2} |
| | Scherviskosität | $T_{50\%}$ | maximale HRR | Brenndauer |
| | Pa | $^{\circ}\text{C}$ | kW m^{-2} | s |
| PP-g-MA-P | 166 | 376 | 1589 | 318 |
| PPN28E-P | 483 | 401 | 677 | 447 |
| PPC20A-P | 1009 | 408 | 583 | 509 |
| PPC30B-P | 246 | 387 | 894 | 426 |
| PP-g-MA-I | 241 | 379 | 1615 | 240 |
| PPN28E-I | 3562 | 416 | 434 | 712 |
| PPC20A-I | 3060 | 430 | 347 | 691 |
| PPC30B-I | 820 | 397 | 1047 | 330 |

Tabelle 4.4.1 Ergebnisse der Rheologieuntersuchung, Thermoanalyse und des Brandverhaltens im Vergleich

4.4.2 Einfluss der Präparationsmethode und -parameter

Sowohl die nanoskalige Morphologie als auch das Brandverhalten sind von der organischen Modifikation der Schichtsilikate und von der Präparationsmethode abhän-

gig [Denni 01, Kim 02]. In Tabelle 4.4.1 wird deutlich, dass die Nanocomposites mit den günstigsten Brandeigenschaften PPC20A-I und PPN28E-I mittels Extrusion und Spritzguss präpariert wurden. Diese beiden Materialien zeigen eine geringere maximale Wärmefreisetzungsrate gegenüber der Präparation mittels Extrusion und Pressen, während das reine Polymer aber auch PPC30B keine Verbesserung aufweisen. Die organische Modifikation von C30B scheint in der Kombination mit PP-g-MA unabhängig vom Präparationsverfahren, am wenigsten für die Herstellung brandgeschützter Polymer-Schichtsilikat-Nanocomposites geeignet zu sein.

Die Bilder 4.4.2.1 und 4.4.2.2 verdeutlichen die Abhängigkeit des Brandverhaltens von der Präparationsmethode. Die deutlich höheren Scherraten und Drücke des Spritzgussverfahrens (ca. Faktor 8) wirken sich günstig auf die Morphologie und Flammsehutzigenschaften der Nanocomposites PPC20A und PPN28E aus. Der Einfluss des Präparationsparameters Temperatur ist in Bild 4.4.2.3 am Beispiel von PPC20A-P dargestellt. Eine höhere Extrudertemperatur ϑ_{extr} resultiert in einer signifikanten Reduktion der maximalen Wärmefreisetzungsrate im Cone Calorimeter, birgt andererseits jedoch die Gefahr der thermischen Zersetzung der Polymermatrix bereits während des Präparationsprozesses in sich.

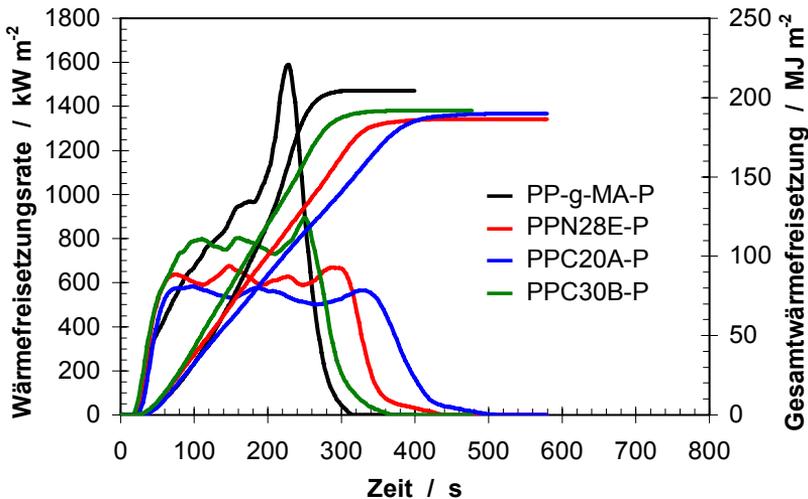


Bild 4.4.2.1 Wärmefreisetzungsrate und Gesamtwärmefreisetzung bei 70 kW m^{-2} der mittels Extrusion und Pressen präparierten Materialien

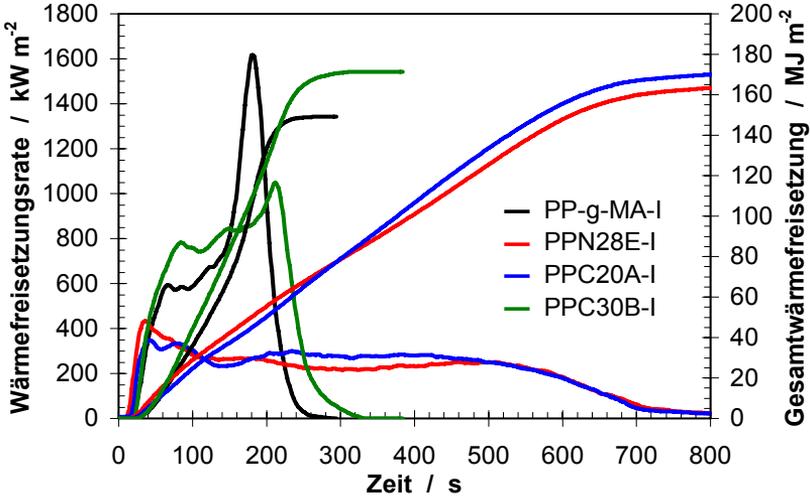


Bild 4.4.2.2 Wärmefreisetzungsrate und Gesamtwärmefreisetzung bei 70 kW m^{-2} der mittels Spritzguss präparierten Materialien

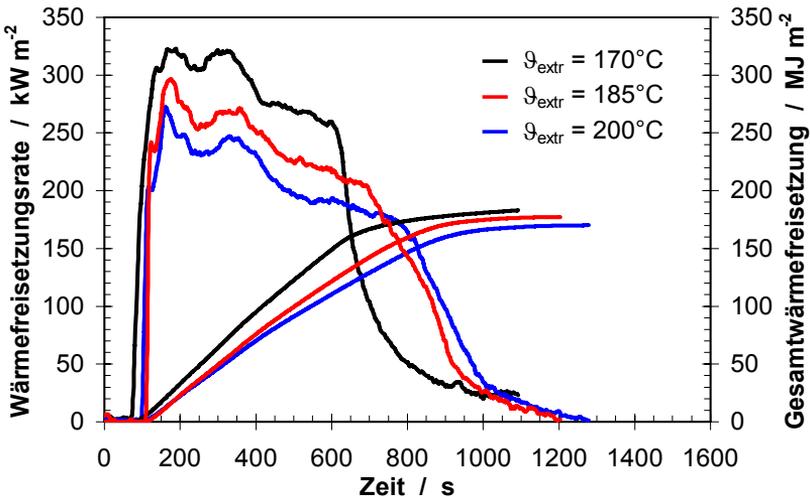


Bild 4.4.2.3 Wärmefreisetzungsrate und Gesamtwärmefreisetzung bei 30 kW m^{-2} von PPC20A-P präpariert mit unterschiedlichen Extrudertemperaturen

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Herstellung flammgeschützter Nanocomposites nicht nur von der Wahl des Materialsystems, bestehend aus der Polymermatrix und einer entsprechend geeigneten organischen Modifikation des Schichtsilikats, abhängt, sondern zusätzlich in entscheidendem Maße von dem Präpara-

tionsverfahren und den eingestellten Präparationsparametern. Eine Optimierung des Herstellungsprozesses muss entsprechend dem Materialsystem vorgenommen werden. Dabei ist die Morphologie der präparierten Nanocomposites für Materialcharakteristika, wie Brandeigenschaften und Flammschutzwirkung sowie für weitere thermische und auch mechanische Eigenschaften verantwortlich.

4.4.3 Einfluss der Schichtsilikatkonzentration

Die zugegebene Menge an Schichtsilikaten zur Polymermatrix ist ein weiterer entscheidender Einflussparameter im Rahmen der Präparation von Nanocomposites auf ihre späteren Eigenschaften. Um diesen Einfluss zu untersuchen, wurden PPC20A-P und PPN28E-P Proben mit variiertem Zugabemenge an Schichtsilikaten hergestellt. Als Additiv wurden C20A bzw. N28E in Massenkonzentrationen von 0; 2,5; 5; 7,5; und 10 Gew.-% zur PP-g-MA-Matrix zugegeben. Das Brandverhalten wurde unter dem Aspekt des Einflusses der Zugabemenge im Cone Calorimeter untersucht. Die Bilder 4.4.3.1 und 4.4.3.2 zeigen die Ergebnisse der Untersuchungen. Wie vermutet werden konnte, verändert sich bei beiden Nanocomposites der Verlauf der Wärmefreisetzungsrate mit zunehmender Zugabemenge an Schichtsilikaten stetig in Richtung kleinerer Raten, die über einen längeren Zeitraum freigegeben werden. Dabei fällt auf, dass der Kurvenverlauf jeweils zwischen den Zugabemengen von 2,5 Gew.-% und 5 Gew.-% eine deutliche Veränderung aufweist: Während beide Materialien bei einer Additivzugabe von 2,5 Gew.-% einen bis zum Maximum ansteigenden Verlauf der Wärmefreisetzungsrate mit darauf folgendem schnellem Abfall, ähnlich dem reinen Polymer zeigen, ist bei einer Zugabemenge von 5 Gew.-% und mehr der für Nanocomposites typische plateauartige Kurvenverlauf zu beobachten.

In Bild 4.4.3.3 sind die beiden Ergebnisgrößen Gesamtwärmefreisetzungsrate \dot{q}_c^{ges} und maximale Wärmefreisetzungsrate \dot{q}_c^{max} , mit denen die Brandrisiken Brandlast und Flammenausbreitung gemessen werden, explizit in Abhängigkeit der Schichtsilikatkonzentration aufgetragen. Im oberen Diagrammbereich sind die maximalen Wärmefreisetzungsraten der unterschiedlich zusammengesetzten PPC20A Proben dargestellt, im unteren Bereich die Gesamtwärmefreisetzungen der gleichen Proben. Die Gesamtwärmefreisetzungen zeigen eine relativ geringe Abhängigkeit von der

Schichtsilikatzugabe. Ein Abfall ist mit zunehmender Additivkonzentration in dem Maße zu beobachten, das der Schichtsilikatkonzentration entspricht.

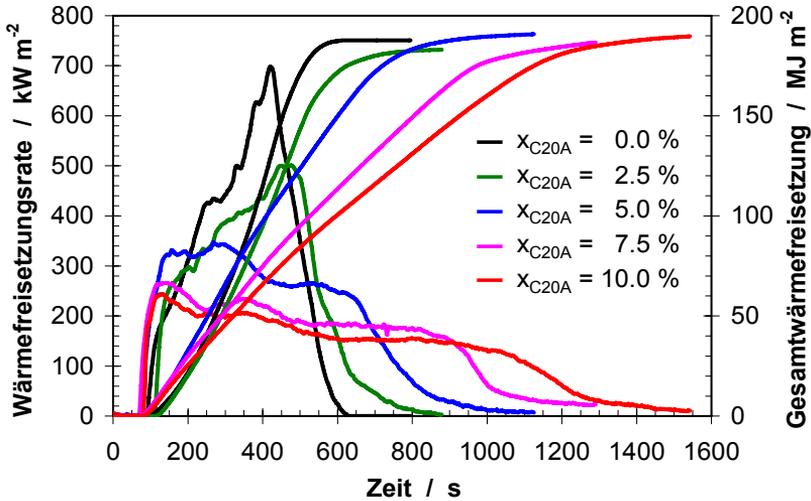


Bild 4.4.3.1 Wärmefreisetzungsrate und Gesamtwärmefreisetzung bei 30 kW m⁻² von PPC20A-P präpariert mit unterschiedlichen Schichtsilikatanteilen

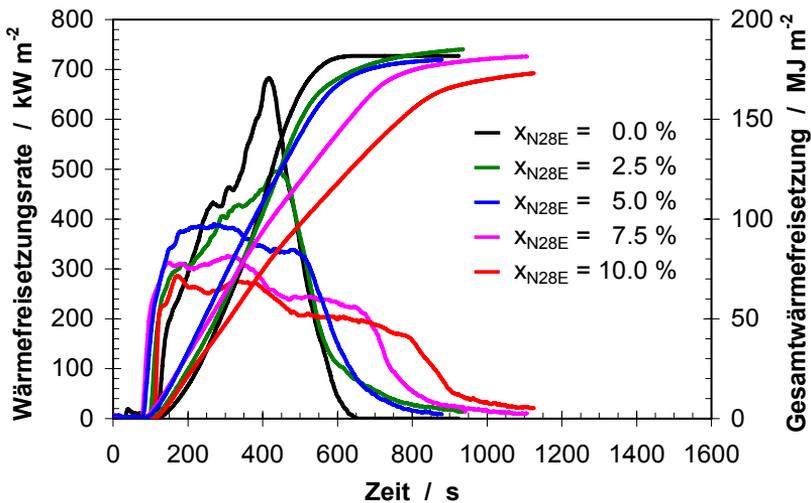


Bild 4.4.3.2 Wärmefreisetzungsrate und Gesamtwärmefreisetzung bei 30 kW m⁻² von PPN28E-P präpariert mit unterschiedlichen Schichtsilikatanteilen

Diese Erkenntnis entspricht der Beobachtung, dass nur sehr wenig Char bei den Nanocomposite-Proben festzustellen waren. Der Polymeranteil aller untersuchten Materialien verbrennt praktisch vollständig. Sowohl die Rückstandsmengen als auch die Gesamtwärmefreisetzungen sind nur in dem Maße beeinflusst, wie thermisch stabile Silikatanteile im Material vorhanden sind. Die Schichtsilikate wirken als inerter Füllstoff und verursachen einen Barriereeffekt in der kondensierten Phase der brennenden Probe.

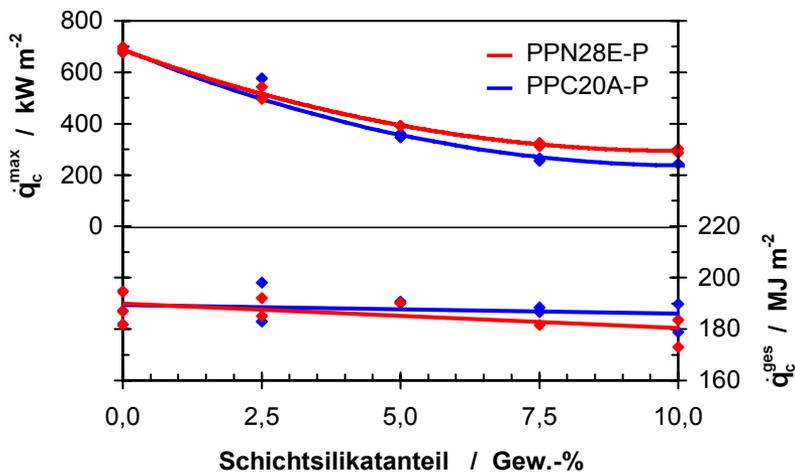


Bild 4.4.3.3 maximale Wärmefreisetzungsrate und Gesamtwärmefreisetzung bei 30 kW m^{-2} von PPC20A-P und PPN28E-P über dem Schichtsilikatanteil

Betrachtet man die im oberen Bereich von Bild 4.4.3.3 in rot dargestellten maximalen Wärmefreisetzungsraten in Abhängigkeit der Schichtsilikatkonzentration, wird deutlich, dass die Reduktion der Maximalrate bei zunehmender Silikatmenge zwar entscheidend höher ausfällt als die der Gesamtwärmefreisetzung, aber dabei auf einen Grenzwert zuläuft. Für dieses Modellsystem war es nicht möglich eine geschlossene Barrierschicht zu erzielen, die das Austreten von Pyrolysegasen vollständig verhindert. Während der Cone Calorimeter-Untersuchungen waren Risse in der Barrierschicht zu beobachten, über denen intensive Flammerscheinungen auftraten. Auch höhere Additivmengen an Schichtsilikaten waren nicht geeignet diese Risse zu schließen. Daraus ist zu folgern, dass die Anreicherung der Silikatschichten an der Probenoberfläche einem wesentlich komplexeren Prozess entspricht als einer rein statistischen Migration und Anlagerung. Somit kann nicht nur das nicht-lineare Ver-

halten der maximalen Wärmefreisetzungsraten über der Additivmenge erklärt werden, sondern es wird auch demonstriert, dass beliebig hohe Schichtsilikatzugaben bei der Präparation von Nanocomposites keinen Sinn machen. Es wird deutlich, dass für dieses Modellsystem Schichtsilikatmengen von 5 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% ausreichend sind, um eine gute Barrierewirkung mit deutlicher Reduktion der Wärmefreisetzungsraten zu bewirken. Eine höhere Additivmenge verursacht keine vergleichbare zusätzliche Verbesserung und ist deshalb und auch aus Gründen der Verarbeitbarkeit und der Materialkosten nicht gerechtfertigt. In allen anderen Untersuchungen an diesem Modellsystem wird daher eine Schichtsilikatmenge von 5 Gew.-% verwendet. In der Literatur und bei den wenigen Produktbeispielen sind ebenfalls Silikatkonzentrationen im Bereich bis zu 5 Gew.-% üblich [LeBa 99].

In der Fachliteratur sind einige Ansätze zu finden, die die Formation der Barrierschicht in der kondensierten Phase zu erklären versuchen [Lewi 03, Kash 02]. Beruhen auf visuellen Beobachtungen wird die Anreicherung der Silikatschichten durch eine Kombination mehrerer Mechanismen für wahrscheinlich gehalten. Dazu gehören die Entstehung und Bewegung von Gasblasen in der Polymermatrix, dem Weg des geringsten Widerstandes folgend, die Entmischung und Reorganisation der Silikatschichten, verursacht durch intermolekulare Kräfte sowie der Effekt der freien Oberflächenenergie.

Mittels eines Simulationsprogramms (Programmcode in Visual Basic siehe Anhang) wurde versucht, den Effekt der Silikatpartikelanreicherung vereinfacht anhand von zwei Einflussparametern qualitativ nachzuvollziehen. Das Programm unterteilt die Probenoberfläche in eine Gitterstruktur, das aus einer vorgegebenen Anzahl von Gitterplätzen besteht. Entsprechend der Additivmenge werden nun Partikel zufällig auf das Gitter verteilt. Dabei sind zwei Faktoren von entscheidender Bedeutung:

1. Eine minimal erforderliche Barrierestärke um die Probenoberfläche in diesem Bereich zu verschließen, simuliert durch eine Mindestanzahl an Partikeln pro Gitterplatz.
2. Ein Faktor, der Entmischung und Reorganisation der Silikatschichten simuliert, indem die Wahrscheinlichkeit eines Partikels auf einen Gitterplatz zu treffen durch jeden Partikel, der sich bereits auf dem Gitterplatz befindet, erhöht wird.

Führt man die Simulation mit unterschiedlicher Partikelanzahl durch, die den zugegebenen Additivmengen an Schichtsilikaten entspricht, erhält man als Ergebnis für jede Partikelanzahl (Additivmenge) den Anteil geschlossener Gitterplätze an der Gesamtanzahl der Gitterplätze, der hier als Barrierewirkung bezeichnet wird. Sind alle Gitterplätze verschlossen so ist die Barrierewirkung = 1, sind alle Gitterplätze offen so hat der simulierte Nanocomposite eine Barrierewirkung = 0.

Die Bilder 4.4.3.4 und 4.4.3.5 zeigen die Ergebnisse der Simulationsrechnung im Vergleich zu Untersuchungsergebnissen der Cone Calorimeter-Messungen von PPC20A-P Nanocomposites mit variiertem Schichtsilikatzugabe. Dabei wurden die Messergebnisse so gedeutet, dass die maximale Wärmefreisetzungsrate des reinen Polymers einer Barrierewirkung der Schichtsilikate = 0 entspricht und eine maximale Wärmefreisetzungsrate von 0 kW m² einer Barrierewirkung = 1. Setzt man die Wärmefreisetzungsmaxima der Nanocomposites mit unterschiedlichem Schichtsilikatananteil in Verhältnis zum Wärmefreisetzungsmaximum des reinen Polymers, können Mess- und Simulationsergebnisse im gleichen Diagramm dargestellt werden.

In Bild 4.4.3.4 ist der Einfluss der erforderlichen Barrierestärke zum Verschließen der Probenoberfläche aufgezeigt. Der Entmischungsfaktor hat einen konstanten Wert von 2. Je höher die erforderliche Barrierestärke zum Verschließen der Probenoberfläche angenommen wird, desto geringer ist die erzielte Barrierewirkung der zugegebenen Schichtsilikate in der Polymermatrix. Bild 4.4.3.5 zeigt den Einfluss des Entmischungsfaktors bei einer konstanten erforderlichen Barrierestärke von 40 000. Abhängig vom Verhältnis der Additivmenge an Schichtsilikat im Polymer zur erforderlichen Barrierestärke kann die Erhöhung des Entmischungsfaktors eine Vergrößerung oder Verringerung der Barrierewirkung hervorrufen. Ist bei der Simulation die durchschnittliche Anzahl der Partikel pro Gitterplatz größer als die erforderliche Anzahl an Partikeln zur Verschließung des Gitterplatzes, so bewirkt eine Erhöhung der Entmischung stets eine Reduzierung der Barrierewirkung. Ist im umgekehrten Fall die erforderliche Partikelanzahl zur Schließung des Gitterplatzes wesentlich größer als die durchschnittliche Zahl an Partikeln, die auf einen Gitterplatz kommen, bewirkt eine erhöhte Entmischung die Schließung einer größeren Anzahl an Gitterplätzen und somit eine Steigerung der Barrierewirkung.

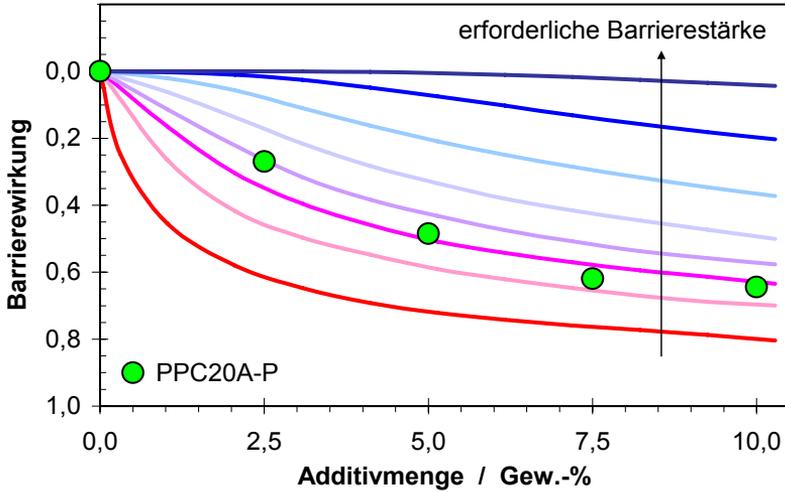


Bild 4.4.3.4 Einfluss der zum Verschließen der Probenoberfläche minimal erforderlichen Barrierestärke auf die Barrierewirkung aufgetragen über der Additivmenge

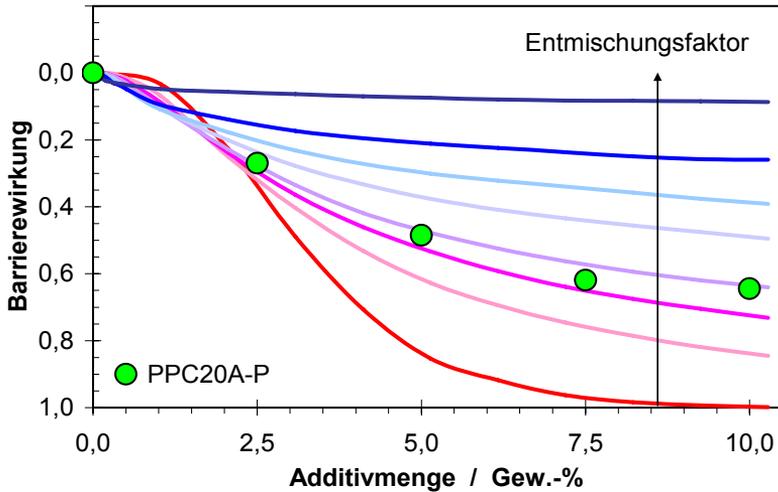


Bild 4.4.3.5 Einfluss des Entmischungsfaktors auf die Barrierewirkung aufgetragen über der Additivmenge

Die quantitative Bestimmung der Parameter „minimal erforderliche Barrierestärke“ und „Entmischungsfaktor“ hängt entscheidend von den Annahmen zu Materialcharakteristika und -verhalten ab. Nimmt man an, dass sich alle eingebrachten Silikat-schichten beim Cone Calorimeter-Experiment in der Polymermatrix frei bewegen kön-

nen und an der Polymeroberfläche anreichern und verwendet die Herstellerangaben zu Materialdichte $\bar{\delta}_{C20A} = 1,77 \text{ g cm}^{-3}$ und Dicke der Einzelschicht $d_{C20A} = 2,42 \text{ nm}$, so ist folgende Rechnung möglich:

$$V_{C20A} = \frac{m_{C20A}}{\bar{\delta}_{C20A}} = m_{\text{Probe}} \cdot \frac{x_{C20A}}{\bar{\delta}_{C20A}} \quad (4.4.1)$$

Mit einer durchschnittlichen Probenmasse von $m_{\text{Probe}} = 50 \text{ g}$ und einem Schichtsilikatanteil von $x_{C20A} = 5 \text{ Gew.-%}$ berechnet sich das Volumen von C20A in einer Probe zu $V_{C20A} = 1,41 \text{ cm}^3$. Mit

$$A_{C20A} = \frac{V_{C20A}}{d_{C20A}} \quad (4.4.2)$$

ergibt sich die von allen Silikatpartikeln einer Probe abgedeckte Gesamtfläche $A_{C20A} = 584 \text{ m}^2$. Die Probenoberfläche beträgt $A_{\text{Probe}} = 0,1 \times 0,1 \text{ m}^2 = 0,01 \text{ m}^2$. Bei einer Additivmenge von 5 Gew.-% könnten somit die komplett ausgebreiteten Silikatpartikel von C20A die Probenoberfläche knapp 60 000 Mal abdecken. Im Vergleich dazu liefert die Simulationsrechnung für eine minimal erforderliche Barrierestärke von 40 000 Partikelschichten und einen Entmischungsfaktor von 1,35 eine gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen der Cone Calorimeter-Untersuchungen an PPC20A-P Nanocomposites (Bild 4.4.3.6).

Diese Ergebnisse, vor allem die hohe Anzahl an Silikatschichten zum Verschließen der Probenoberfläche, legen die Vermutung nahe, dass die Partikelanreicherung eine Barriere bildet, die nicht wie bisher angenommen [Gilm 00, Zane 02a], hauptsächlich gegen den Austritt von Pyrolysegasen wirkt, sondern zu einem großen Teil gegen den Wärmetransport in die Probe (vgl. auch [Gilm 05]). Beide Effekte verursachen eine Verringerung der Wärmefreisetzungsrate. Da sie voneinander abhängen – ein verringerter Wärmeeintrag verursacht eine geringere Pyrolysegasfreisetzung; eine verringerte Gasfreisetzung schwächt die Flamme und verursacht einen niedrigeren Wärmeeintrag – ist der exakte Wirkungsmechanismus der Barriere schwer zu bestimmen. In Kapitel 4.4.5 werden weitere Ergebnisse zur Aufklärung des Wirkungsmechanismus beschrieben.

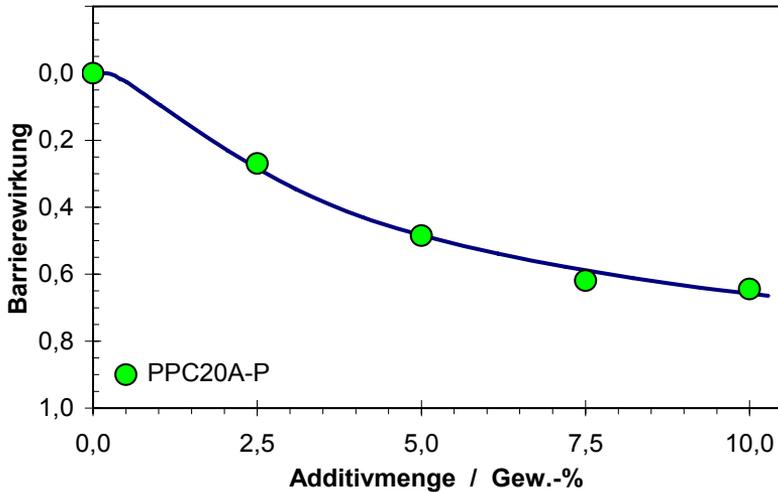


Bild 4.4.3.6 Barrierewirkung bei einer minimal erforderliche Barrierestärke von 40 000 Partikelschichten und einem Entmischungsfaktor von 1,35

Die Simulationsergebnisse sollen keinesfalls eine exakte Bestimmung von Faktoren, die zur Barrierebildung bei Nanocomposites führen, präsentieren, sondern eine Schätzung der Größenordnung unter Berücksichtigung aller vorgenommenen Annahmen und Vereinfachungen, wenn man eine solche Herangehensweise wählt. Festzustellen ist jedenfalls, dass eine qualitative Annäherung an die experimentellen Daten unter Zuhilfenahme der beiden aufgeführten Parameter gut gelingt und die Modellvorstellung der Flammschutzwirkung bestätigt wird.

4.4.4 Einfluss der Bestrahlungsstärke im Cone Calorimeter

Im Cone Calorimeter wird durch die Wärmebestrahlung eine erzwungene Verbrennung des Probenmaterials realisiert. Die Variation der eingestellten Bestrahlungsstärke und die Abhängigkeit der Brandeigenschaften von der Bestrahlungsstärke liefern Informationen über die Wirkungsweise des jeweils untersuchten Materialsystems [Scha 03]. Somit wird auch der Vergleich mit der Entflammbarkeit, die mittels UL 94 und LOI untersucht wurde, möglich.

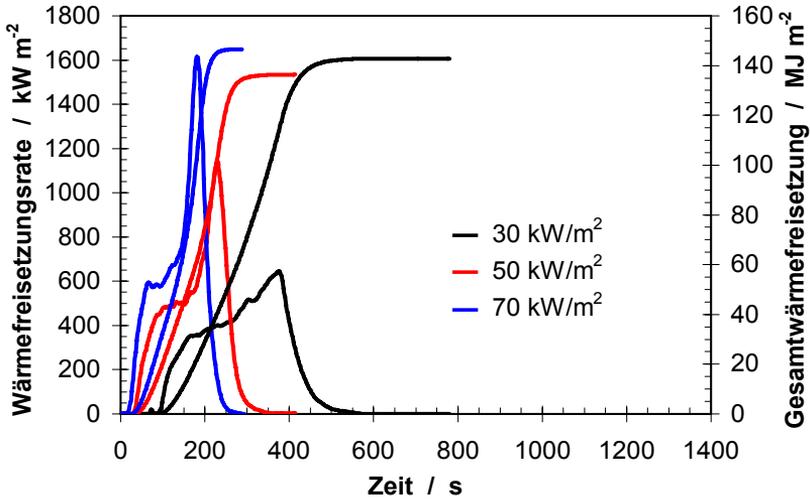


Bild 4.4.4.1 Wärmefreisetzungsrate und Gesamtwärmefreisetzung bei verschiedenen Bestrahlungsstärken von PP-g-MA-I

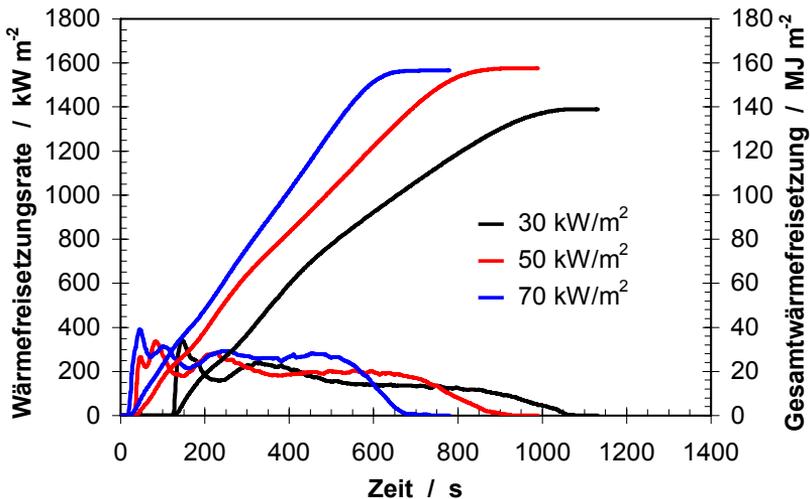


Bild 4.4.4.2 Wärmefreisetzungsrate und Gesamtwärmefreisetzung bei verschiedenen Bestrahlungsstärken von PPC20A-I

Durch die Erhöhung der Bestrahlungsstärke verändert sich die Wärmefreisetzung jedes untersuchten Materials in gleicher Weise: Die Entzündung tritt nach kürzerer Zeit auf und der Anstieg der Wärmefreisetzungsrate ist stärker als bei geringerer Bestrahlungsstärke. Die maximale Wärmefreisetzungsrate ist höher und die Brenndauer

wird verkürzt (Bilder 4.4.4.1 und 4.4.4.2). Vergleicht man die Wärmefreisetzungsraten der verschiedenen Nanocomposites und PP-g-MA, wird die typische Wirkungsweise von Polymer-Schichtsilikat-Nanocomposites deutlich. Im Gegensatz zu PP-g-MA-I (Bild 4.4.4.1) zeigt PPC20A-I das charakteristische plateauartige Verhalten für ein barrierebildendes Material (Bild 4.4.4.2).

Um den Einfluss der Wärmestrahlung auf die Brandrisiken und Brandnebenerscheinungen darzustellen, sind in den folgenden Abbildungen die entsprechenden Messgrößen über der Bestrahlungsstärke aufgetragen. Die Bilder 4.4.4.3 und 4.4.4.4 zeigen die maximalen Wärmefreisetzungsraten der Materialien. Hier wird die Barrierewirkung der Nanocomposites deutlich. Der Maximalwert der Wärmefreisetzung ist im Vergleich zu PP-g-MA stark reduziert. Die besten Nanocomposites PPC20A-I und PPN28E-I bilden eine Barriere, die thermisch so stabil ist, dass die maximale Wärmefreisetzungsraten nur noch minimal von der eingestellten Bestrahlungsstärke abhängt. Das Brandverhalten wird in diesem Fall maßgeblich von den Barriereeigenschaften bestimmt. Deshalb wird die Differenz der Maximalwerte zwischen diesen Nanocomposites und dem reinen Polymer mit ansteigender Bestrahlungsstärke größer.

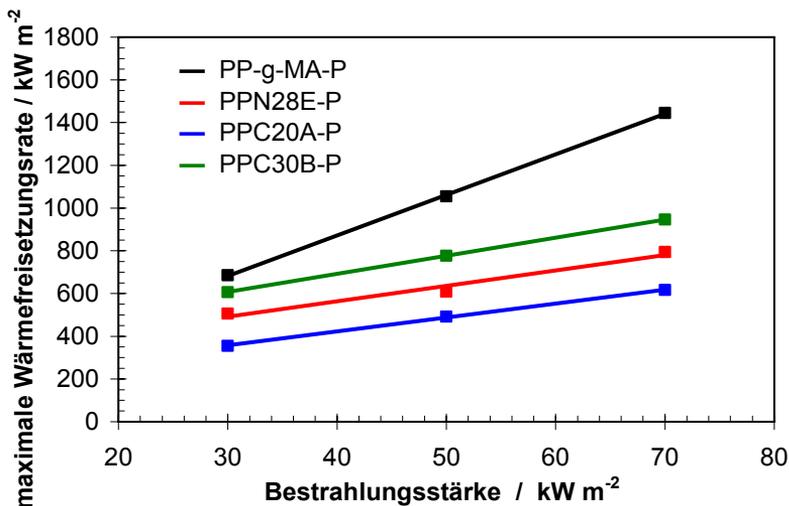


Bild 4.4.4.3 maximale Wärmefreisetzungsraten der mittels Extrusion und Pressen präparierten Materialien aufgetragen über der Bestrahlungsstärke

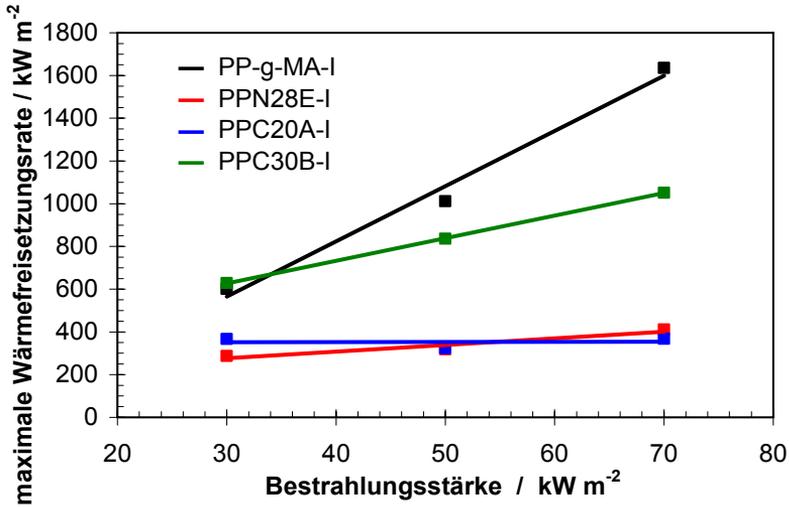


Bild 4.4.4.4 maximale Wärmefreisetzungsrate der mittels Extrusion und Spritzguss präparierten Materialien aufgetragen über der Bestrahlungsstärke

Daraus lässt sich folgern, dass bei einem Brandszenario mit höherer Temperatur und größerer Wärmestrahlung die Wirkung der Nanocomposites besonders deutlich wird. Bei einer Wärmestrahlung von 70 kW m⁻² liefern PPC20A-I und PPN28E eine Verringerung des Wärmefreisetzungsmaximums um 78 bzw. 75 % (Tabelle 4.4.2)

| Material | Verringerung der maximalen Wärmefreisetzungsrate / % | | |
|----------|--|-----------------------|-----------------------|
| | Bestrahlungsstärke | | |
| | 30 kW m ⁻² | 50 kW m ⁻² | 70 kW m ⁻² |
| PPN28E-P | 26 | 42 | 45 |
| PPC20A-P | 48 | 53 | 57 |
| PPC30B-P | 12 | 26 | 35 |
| PPN28E-I | 52 | 69 | 75 |
| PPC20A-I | 39 | 68 | 78 |
| PPC30B-I | -5 | 17 | 36 |

Tabelle 4.4.2 Cone Calorimeter-Untersuchung: Brandverhalten der Materialien bei unterschiedlicher Bestrahlungsstärke

In Bild 4.4.4.5 sind die bei allen Bestrahlungsstärken gemessenen Gesamtwärmefreisetzungen der mittels Extrusion und Pressen gefertigten Materialien über dem Massenverlust der Proben aufgetragen. Die Werte aller Untersuchungen befinden sich im Bereich zwischen 180 und 200 MJ m⁻². Unter Berücksichtigung der Messgenauigkeiten kann eine Abhängigkeit, weder vom untersuchten Material noch von der Höhe der vorgegebenen Wärmestrahlungen, festgestellt werden.

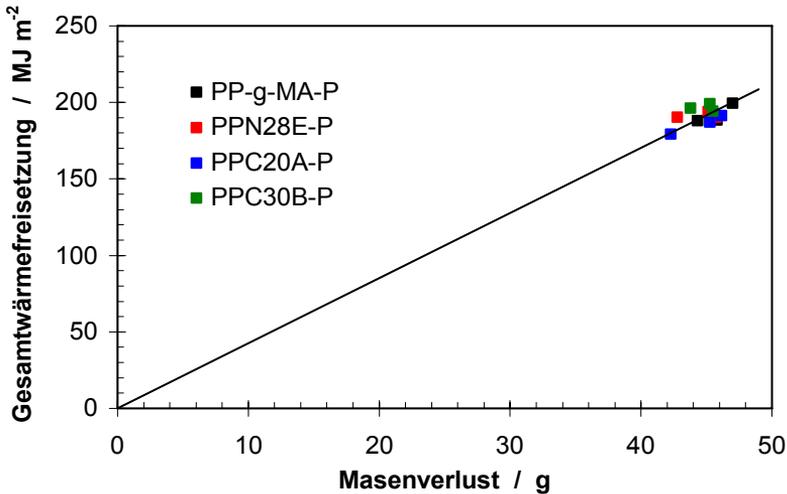


Bild 4.4.4.5 Gesamtwärmefreisetzung der mittels Extrusion und Pressen präparierten Materialien aufgetragen über dem Massenverlust

Die effektive Verbrennungsenthalpie H_C^0 ist proportional zum Quotienten aus Gesamtwärmefreisetzung q_C^{ges} und gesamten Massenverlust m^{ges} ist. Es gilt:

$$H_C^0 = A \cdot \frac{q_C^{\text{ges}}}{m^{\text{ges}}} \quad (4.4.3)$$

Dabei ist A die Probenoberfläche, die der Wärmebestrahlung ausgesetzt ist. Somit lässt sich aus Bild 4.4.4.5 auf die gleiche bzw. unveränderte effektive Verbrennungsenthalpie aller Materialien von ca. 38 MJ kg⁻² schließen.

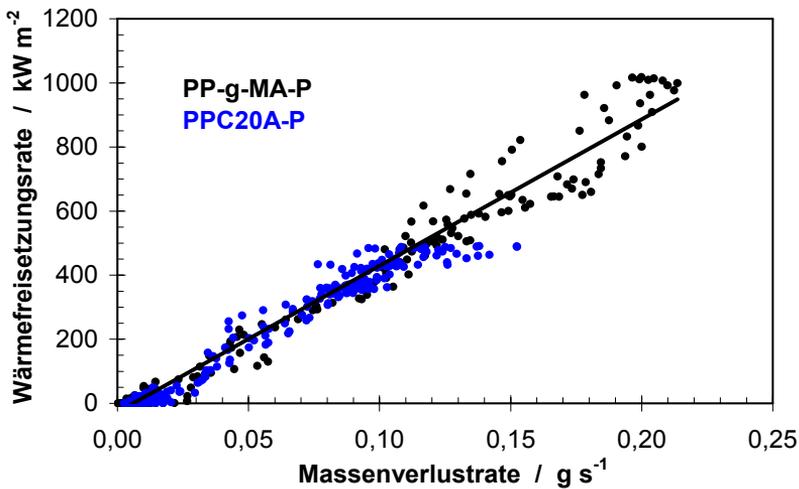


Bild 4.4.4.6 Wärmefreisetzungsrate der mittels Extrusion und Pressen präparierten Materialien aufgetragen über der Massenverlustrate

Die Darstellung der Wärmefreisetzungsrate über der Massenverlustrate der Materialien PP-g-MA-P und PPC20A-P (Bild 4.4.4.6) verdeutlicht, dass alle Messpunkte nahe derselben Geraden liegen und somit für jeden Messpunkt die Proportionalität von Wärmefreisetzung und Massenverlust gilt. Dabei besteht für beide Materialien der gleiche Proportionalitätsfaktor. Unterschiedliche Faktoren an dieser Stelle würden auf eine unterschiedliche effektive Verbrennungsenthalpie der Materialien deuten. Aufgrund der gleichen effektiven Verbrennungsenthalpie kann eine Beeinflussung der thermochemischen Verbrennungsprozesse, verursacht durch die Präsenz der Schichtsilikate im Polymer, ausgeschlossen werden. Des Weiteren gilt die Beobachtung, dass die Nanocomposite-Proben praktisch keinen zusätzlichen Char bilden. Die Barrierebildung ist ein rein physikalischer Effekt, der in der kondensierten Phase der brennenden Probe wirkt. Die Wirkung eines Gasphasenmechanismus kann ausgeschlossen werden.

Mit ansteigender Bestrahlungsstärke wird die Entzündungszeit für alle Proben reduziert (Bild 4.4.4.7). Da der Energieeintrag in die Probe pro Zeitintervall erhöht wird, steigt die Aufheizrate der Probe bis zum Erreichen der Entzündungstemperatur an, was in einer kürzeren Entzündungszeit resultiert. An dem linearen Verhalten in Bild

4.4.4.8 ist zu erkennen, dass die Entzündungszeit eine Abhängigkeit der Form Entzündungszeit^{-0,5} ~ Bestrahlungsstärke zeigt.

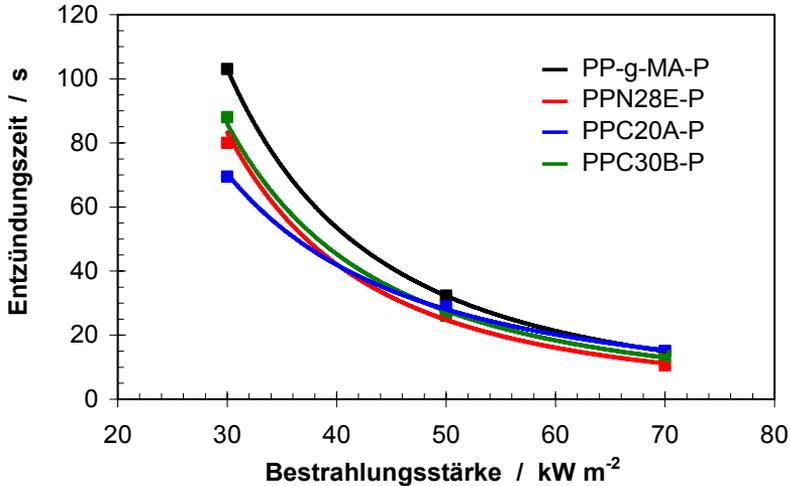


Bild 4.4.4.7 Entzündungszeit der mittels Extrusion und Pressen präparierten Materialien aufgetragen über der Bestrahlungsstärke

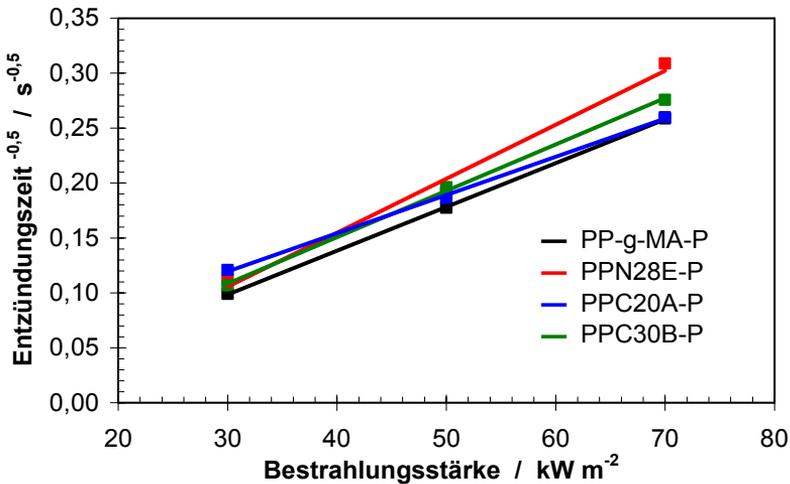


Bild 4.4.4.8 Entzündungszeit^{-0,5} der mittels Extrusion und Pressen präparierten Materialien aufgetragen über der Bestrahlungsstärke

Alle untersuchten Nanocomposites haben eine kürzere Entzündungszeit als das reine Polymer. Mögliche Ursache hierfür ist die thermische Zersetzung der organischen

Modifikation der Schichtsilikate. Bild 4.4.4.9 belegt anhand von TG-Untersuchungen, dass der thermische Abbau der modifizierten Schichtsilikate bei ca. 200°C einsetzt, also bei geringerer Temperatur verglichen mit PP-g-MA (vgl. Bild 4.2.1). Die Abbaustufe bei ca. 60°C ist dem zur Schichtsilikatherstellung verwendeten Lösungsmittel zuzuschreiben, das bei der Nanocomposite-Präparation zersetzt wird.

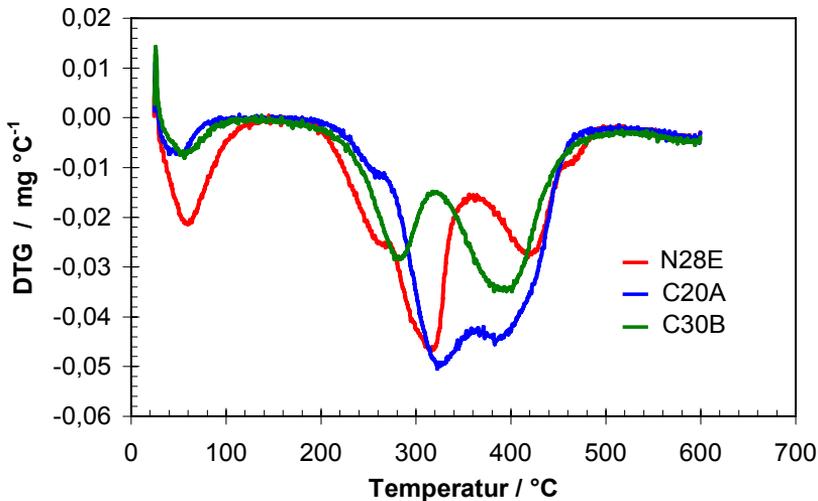


Bild 4.4.4.9 DTG-Signal unter Stickstoff der unterschiedlich modifizierten Schichtsilikate

Als wichtigste Brandnebenerscheinungen gelten die Rauchfreisetzung und die Produktion toxischer Gase wie z. B. Kohlenstoffmonoxid (CO). In den durchgeführten Untersuchungen im Cone Calorimeter steigt die Rauchfreisetzung und CO-Produktion bei höheren Bestrahlungsstärken für alle Materialien an (Bilder 4.4.4.10 und 4.4.4.11). Vermutlich führt die verstärkte Brennstofffreisetzung zu einer verringerten Sauerstoffventilation, was eine unvollständige Verbrennung fördern würde. Unter Berücksichtigung von Messungenauigkeiten liegen die Werte der Gesamtrauchfreisetzung und Gesamt-CO-Produktion aller Materialien in der gleichen Größenordnung (Bild 4.4.4.10 zeigt die Fehlerbalken für PPN28E-P). Folglich bieten die untersuchten Nanocomposites hinsichtlich der Brandnebenerscheinungen Rauchfreisetzung und CO-Produktion weder eine Verbesserung im Vergleich zum reinen Polymer, noch zeigen sie eine erhöhte Abgabe (vgl. [Hull 03]), was indes auf viele andere Brandschutzmittel zutrifft.

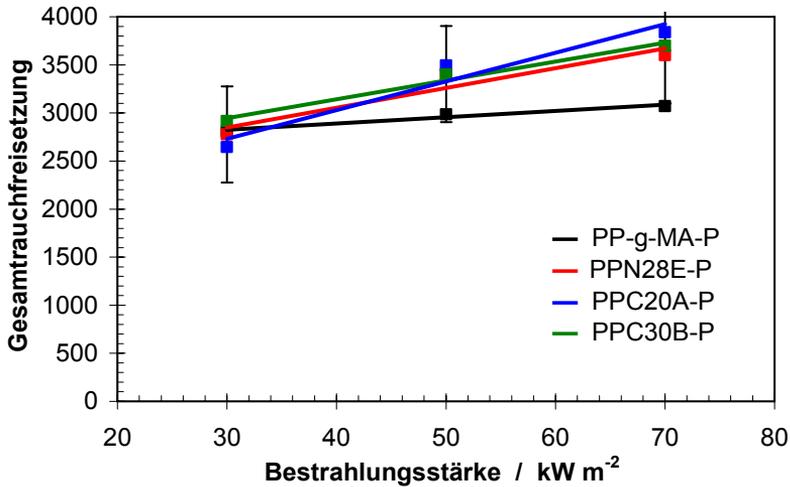


Bild 4.4.4.10 Gesamtrauchfreisetzung der mittels Extrusion und Pressen präparierten Materialien aufgetragen über der Bestrahlungsstärke

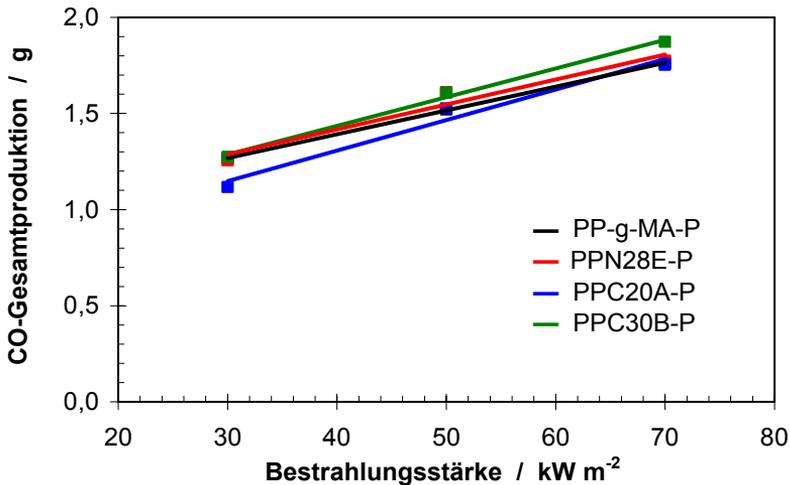


Bild 4.4.4.11 CO-Gesamtproduktion der mittels Extrusion und Pressen präparierten Materialien aufgetragen über der Bestrahlungsstärke

Eine Bewertung des Konzepts der Nanocomposites als flammgeschützte Polymerwerkstoffe wird am Beispiel des Materials PPC20A-P im Vergleich zu PP-g-MA in Bild 4.4.4.12 gezeigt. Dabei sind die Ergebnisse für unterschiedliche Bestrahlungsstärken abgebildet. Die Ordinate kennzeichnet die im Cone Calorimeter gemessene Gesamtwärmefreisetzung als einen Indikator für das Potential eines Materials, einen

lang anhaltenden Brand zu erzeugen. Die Abszisse zeigt den Quotienten aus maximaler Wärmefreisetzungsrate und Entzündungszeit, der für das Potential eines Materials, einen sich schnell ausbreitenden Brand zu verursachen, steht. Ein optimales Flammenschutzmittel sollte eine Verbesserung hinsichtlich beider Aspekte anbieten, die hier durch eine Reduzierung in Richtung des Ursprungs repräsentiert wird. Im Vergleich dazu werden die Möglichkeiten und Grenzen der Polymer-Schichtsilikat-Nanocomposites anhand des untersuchten Modellsystems offensichtlich. Eine starke Verringerung im Maße der Abszisse wird erreicht, mit höherem Betrag für höhere Bestrahlungsstärken, während die Gesamtwärmefreisetzungsrate nahezu unverändert bleibt.

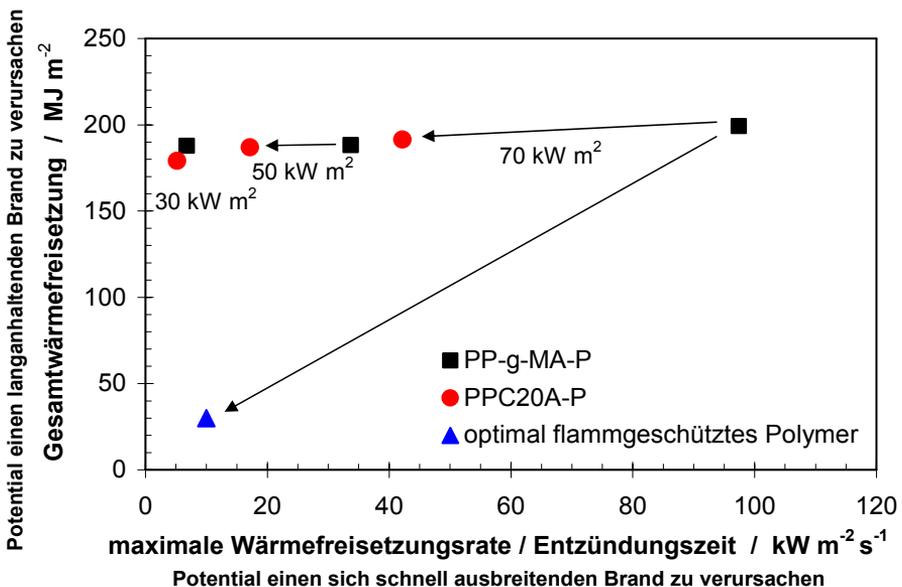


Bild 4.4.4.12 Bewertung des Konzepts Nanocomposites anhand der Materialien PP-g-MA-P und PPC20A-P

Die Nanocomposites sind in der Lage das Potential eines Materials in Bezug auf die Flammenausbreitung stark zu reduzieren, scheitern aber daran, die Brandlast zu verringern. In dieser Hinsicht besteht ein klarer Entwicklungsbedarf. Es wurden bereits einige Ansätze vorgestellt [LeBr 96, Pinn 00, Bour 04], die Nanocomposites nicht nur mit einer physikalischen Barriere, sondern mit einer zusätzlichen Char-Bildung zeigen. Eine solche Char-Bildung würde eine Veränderung der thermochemischen

Verbrennungsprozesse des Materials voraussetzen und kann beispielsweise durch die Kombination mit konventionellen Flammenschutzmitteln [Zane 02b, Chig 03, Beye 01, Beye 05] erreicht werden.

Anhand der Bilder 4.4.4.3, 4.4.4.4 und 4.4.4.12 wird deutlich, dass die Flamm-schutzwirkung der Nanocomposites mit geringerer Bestrahlungsstärke im Cone Calorimeter abnimmt. R. E. Lyon hat gezeigt, dass die Extrapolation von Cone Calorimeter Messdaten in Richtung sehr kleiner Bestrahlungsstärken mit den Ergebnissen von Entflammbarkeitstests wie LOI und UL 94 korrespondiert [Lyon 00b, Lyon 02]. Nach dieser Annahme deuten die hier gezeigten umfassenden Cone Calorimeter-Untersuchungen darauf hin, dass für die Nanocomposites keine signifikante Verbesserung des Brandverhaltens im Hinblick auf die Entflammbarkeit zu erwarten ist. Außerdem lässt die Größenordnung der Wärmefreisetzungsraten die Vermutung zu, dass sowohl für das reine Polymer als auch für die Nanocomposites ein Selbstverlöschen in Entflammbarkeitstests unwahrscheinlich ist.

4.4.5 Flammenschutzmechanismus

Der Flammenschutzmechanismus von Polymer-Schichtsilikat-Nanocomposites besteht im Wesentlichen in einer Barriere, die gegen Wärme- und Stofftransport wirkt. Wie in Kapitel 4.3 beschrieben, legen die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen und Simulationsrechnung nahe, dass diese Barrierewirkung zu großen Teilen gegen den Wärmeeintrag in die Probe besteht. Um diese These zu bekräftigen und weiteren Aufschluss über den Flammenschutzmechanismus der untersuchten Nanocomposites zu erhalten, wurden Cone-Calorimeter-Untersuchungen unter speziell zu diesem Zweck veränderten Bedingungen durchgeführt.

Das große Potential von Nanocomposites wird in der starken Reduzierung der maximalen Wärmefreisetzungsrates gesehen. Demzufolge stellt sich die Frage nach der Ursache des Wärmefreisetzungsmaximums. Polypropylen und PP-g-MA zeigen das Brandverhalten typischer weder Char noch Rückstand bildender Polymere.

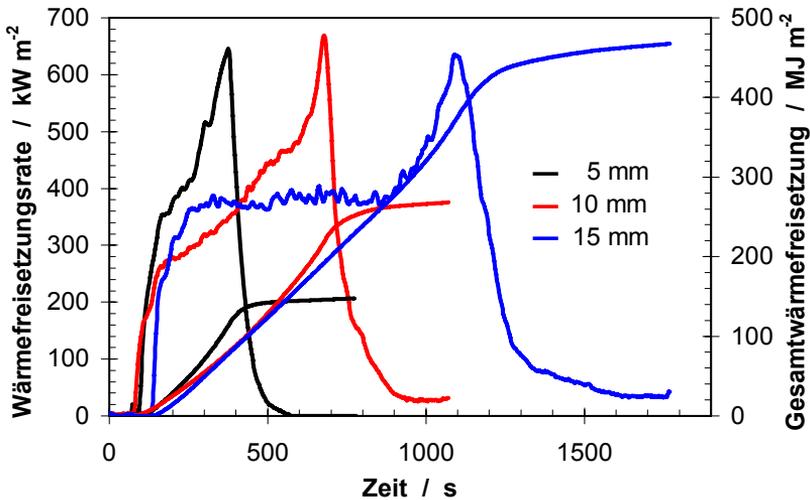


Bild 4.4.5.1 Wärmefreisetzungsrate und Gesamtwärmefreisetzung bei 30 kW m^{-2} von PP-g-MA-P für unterschiedliche Probendicken

Bild 4.4.5 zeigt das Brandverhalten von PP-g-MA-P für unterschiedliche Probendicken (vgl. [Babr 02]). Alle Messungen lassen sich in drei Phasen unterteilen: ein steiler Anstieg der Wärmefreisetzungsrate nach Entzünden der Probe, die maximale Wärmefreisetzungsrate am Ende des Brandvorgangs, die für die unterschiedlichen Probendicken in etwa gleich ist, und dazwischen eine Phase mittlerer Wärmefreisetzungsraten. Für die 15 mm Probe stellt sich in dieser mittleren Phase ein in etwa konstanter Wert ein, der als durchschnittliche Wärmefreisetzungsrate des Materials für stetiges Brennen bezeichnet wird. Die Ursache für das Wärmefreisetzungsmaximum am Ende des Brandvorgangs ist die thermische Rückkopplung der Probenrückseite, die bei der Standarduntersuchung im Cone Calorimeter sehr gut wärmege-dämmt ist. Durch die Modifikation des Probenhalters kann diese thermische Rückkopplung vermieden werden. Dafür wurde die wärmedämmende Unterlage der Probe gegen einen Kupferblock mit sehr hoher Wärmeleitfähigkeit ausgetauscht [Scha 05c].

In Bild 4.4.5.2 sind die Untersuchungsergebnisse von PP-g-MA-P und PPC20A-P nach Standardmessung sowie für PP-g-MA-P im modifizierten Probenhalter (PP-g-MA-P mod.) dargestellt. Der Verlauf der Wärmefreisetzungsrate von PP-g-MA mod. und PPC20A ähneln sich sehr. Statt eines Maximums am Ende des Brandvorgangs zeigen beide Messungen einen plateauartigen Verlauf mit dem Wärmefreisetzungs-

maximum in Höhe der durchschnittlichen Wärmefreisetzungsrate von PP-g-MA. Es wird deutlich, dass durch die Barrierewirkung der Nanocomposites ebenso wie durch den modifizierten Versuchsaufbau die Ursache für das Wärmefreisetzungsmaximum verändert wird. Demnach ist zu vermuten, dass veränderte Wärmetransportbedingungen, besonders die Reduzierung des Wärmeeintrags in die Probe am Ende des Brandvorgangs, der wesentliche Mechanismus von Nanocomposites sind, die die Verringerung der maximalen Wärmefreisetzungsrates bewirken [Scha 05b].

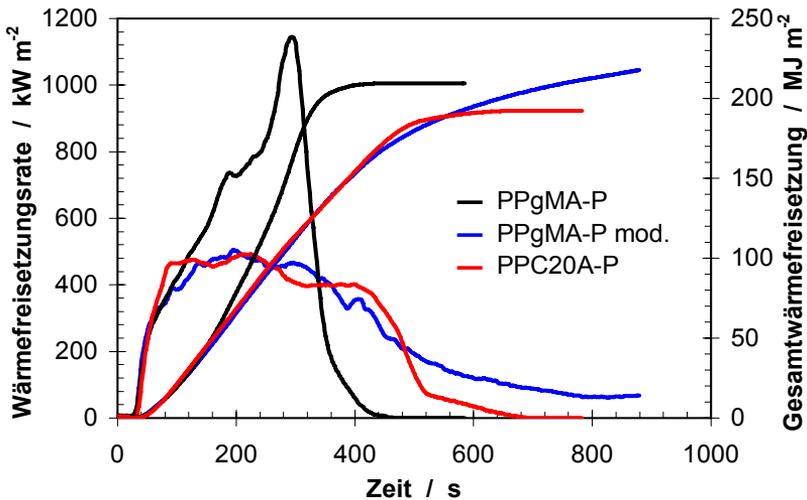


Bild 4.4.5.2 Wärmefreisetzungsrates und Gesamtwärmefreisetzung bei 50 kW m^{-2} von PP-g-MA-P für unterschiedliche Probendicken

Es ist anzunehmen, dass aufgrund der sich an der Probenoberfläche anreichernden Silikatschichten die Mechanismen des Wärmeübergangs in die Probe verändert werden. Die Prozesse des Wärme- und Stofftransports stehen zueinander in Wechselwirkung. Folgende Veränderungen sind denkbar:

- eine Erhöhung der Wärmerückstrahlung aufgrund eines veränderten Emissionsgrades
- eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit an der Probenoberfläche
- die Veränderung des konvektiven Wärmetransports und der Blasenbildung bzw. -bewegung aufgrund der teilweise geschlossenen Probenoberfläche
- eine Reduzierung der Mikrokonvektion an der Phasengrenzfläche

4.5 Entflammbarkeit

Zur Beurteilung der Entflammbarkeit wurden die Ergebnisse der Cone Calorimeter-Untersuchungen herangezogen und nach dem Verfahren von R. E. Lyon interpretiert [Lyon 02]. Außerdem wurden die Entflammbarkeitstests UL 94 und LOI durchgeführt.

4.5.1 Korrelation Brandverhalten - Entflammbarkeit

Nach R. E. Lyon kann die durchschnittliche Wärmefreisetzungsrate eines Materials \dot{q}_c^{avg} in einen intrinsischen und einen extrinsischen Anteil aufgeteilt werden [Lyon 02]. Aus den Gleichungen (2.15) und (2.18) folgt:

$$\dot{q}_c^{\text{avg}} = \left[\chi \frac{h_c^0}{L_g} \right] (\dot{q}_{\text{flame}} - \dot{q}_{\text{rerad}}) + \left[\chi \frac{h_c^0}{L_g} \right] \dot{q}_{\text{ext}} \quad (4.5.1)$$

$$\left[\chi \frac{h_c^0}{L_g} \right] = \text{HRP} \quad (4.5.2)$$

Dabei setzt sich der intrinsische Teil aus dem Wärmefreisetzungsparameter HRP und der Differenz aus dem in die Probe eintretenden Wärmestrom der Oberflächenflamme \dot{q}_{flame} und dem austretenden Wärmestrom durch Rückstrahlung \dot{q}_{rerad} zusammen. Der extrinsische Part besteht aus dem Wärmefreisetzungsparameter und der externen Wärmestrahlung des Heizelements \dot{q}_{ext} . Der Wärmefreisetzungsparameter fasst alle konstanten Einflussgrößen zusammen: die effektive Verbrennungsenthalpie des Materials h_c^0 , die Verbrennungseffizienz der Flamme χ und die zur Freisetzung eines Masseanteils Pyrolysegas benötigte latente Wärme L_g .

Gleichung 4.5.1 hat eine lineare Form und kann folgendermaßen vereinfacht dargestellt werden:

$$\dot{q}_c^{\text{avg}} = \text{HRP} (\dot{q}_{\text{flame}} - \dot{q}_{\text{rerad}}) + \text{HRP} \dot{q}_{\text{ext}} \quad (4.5.3)$$

$$\dot{q}_c^{\text{avg}} = \text{HRR}_0 + \text{HRP} \dot{q}_{\text{ext}} \quad (4.5.4)$$

Trägt man die Wärmefreisetzungsrate über der externen Wärmestrahlung auf, so gibt der Wärmefreisetzungsparameter HRP die Steigung der Geradengleichung an und die intrinsische Wärmefreisetzungsrate HRR_0 den Ordinatenabschnitt. Lyon hat gezeigt, dass der Ordinatenabschnitt HRR_0 eine signifikante Bedeutung als Beurteilungsparameter in Bezug auf die Entflammbarkeit hat [Lyon 02].

Unter Entflammbarkeit wird hier die Tendenz eines Materials verstanden, eine Flamme unter Abwesenheit eines externen Wärmestroms zu propagieren, nachdem eine Entzündung durch eine äußere Quelle erfolgt ist. A. Tewarson hat gezeigt [Tewa 95], dass ein brennendes Polymer Selbstverlöschung unter Abwesenheit externer Wärmezufuhr aufweist, wenn dessen Wärmefreisetzungsrate weniger als ein kritisches Minimum von ca. 100 kW m^{-2} beträgt. In Form von Gleichung 4.5.4 kann dieses empirische Kriterium wie folgt dargestellt werden:

$$\dot{q}_c^{\text{avg}} (\dot{q}_{\text{ext}} = 0) = 100 \pm 20 \text{ kW m}^{-2} = \text{HRR}_0^{\text{crit}} \quad (4.5.5)$$

Demnach ist zu erwarten, dass das Verhalten von Polymermaterialien in Entflammbarkeitstests vom Betrag der intrinsischen Wärmefreisetzungsrate HRR_0 abhängt.

$$\text{HRR}_0 < 100 \pm 20 \text{ kWm}^{-2} \rightarrow \text{Selbstverlöschung} \quad (4.5.6)$$

$$\text{HRR}_0 \geq 100 \pm 20 \text{ kWm}^{-2} \rightarrow \text{Flammenausbreitung}$$

Mittels dieses Entflammbarkeitskriteriums kann anhand von experimentellen Daten ein Vergleich zwischen Cone Calorimeter-Untersuchungen und Entflammbarkeitstests durchgeführt werden. Die Bestimmung von HRR_0 und HRP ist anhand von Cone Calorimeter-Ergebnissen möglich, allerdings müssen Materialeigenschaften und Probengeometrie berücksichtigt werden. So gibt es unterschiedliche Verfahren, die relevante durchschnittliche Wärmefreisetzungsrate eines Materials zu bestimmen. Lyon hat unterschiedliche geometrische Verfahren aufgezeigt, die je nach Material- und Probeneigenschaften anzuwenden sind.

Unter Berücksichtigung dieser Charakteristika wurde hier exemplarisch die Methode für thermisch dünne Proben gewählt, bei der die relevante durchschnittliche Wärmefreisetzungsrate als Mittelwert der Wärmefreisetzungsrate über dem Zeitverlauf berechnet wird. Bild 4.5.1 zeigt die durchschnittliche Wärmefreisetzungsrate über der externen Bestrahlungsstärke des Cone Calorimeters. Die Steigung der einzelnen Trendlinien entspricht dem Wärmefreisetzungsparameter HRP. Durch Extrapolation auf eine externe Bestrahlungsstärke von 0 kW m^{-2} gewinnt man als Ordinatenabschnitt die intrinsische Wärmefreisetzungsrate HRR_0 .

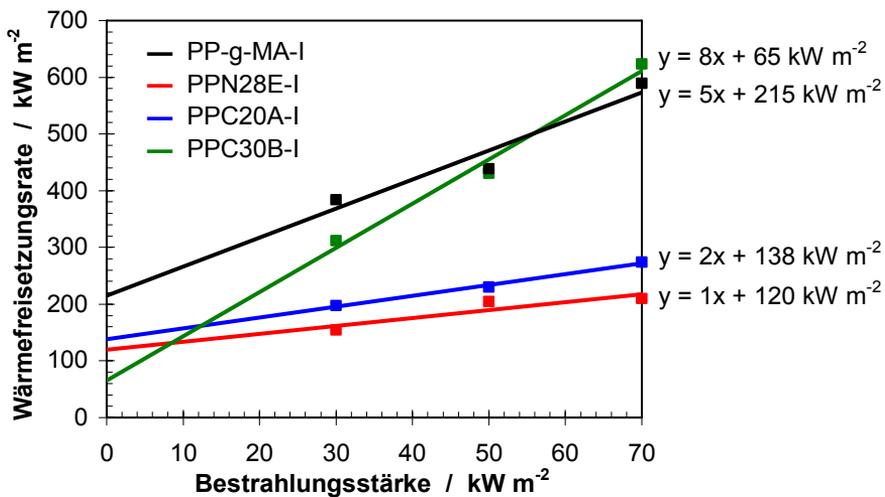


Bild 4.5.1 mittlere Wärmefreisetzungsrate der mittels Extrusion und Spritzguss präparierten Materialien extrapoliert bis zur Bestrahlungsstärke 0 kW m^{-2}

| Material | HRP ± 1 | HRR_0 kW m^{-2} ± 20 | UL 94 Vorhersage |
|-----------|----------------|--|---------------------|
| PP-g-MA-P | 8 | 65 | V2 |
| PPN28E-P | 1 | 120 | HB |
| PPC20A-P | 2 | 138 | HB |
| PPC30B-P | 5 | 215 | HB |

Tabelle 4.5.1 relevante Parameter der Korrelation nach R. E. Lyon

In Tabelle 4.5.1 sind die Werte für HRP und HRR_0 der unterschiedlichen Probenmaterialien aufgeführt. Es wird deutlich, dass alle Nanocomposites einen Wert von $HRR_0 > 100 \text{ kWm}^{-2}$ aufweisen und somit eine Flammenausbreitung anstelle eines selbstverlöschenden Verhaltens in Entflammbarkeitsuntersuchungen erwarten lassen. Für die Entflammbarkeitsklassifizierung nach UL 94 kann nach R. E. Lyon eine Abschätzung gemacht werden. Betrachtet man den Wärmefreisetzungsparameter HRP, so ist eine klare Reduzierung von HRP für alle Nanocomposites im Vergleich zu PP-g-MA zu erkennen. Diese kann auf den entscheidend erhöhten Wärmebedarf L_g zur Freisetzung eines Massenanteils an Pyrolysegas zurückgeführt werden, der aus der Barrierewirkung der sich an der Oberfläche der brennenden Probe ansammelnden Silikatpartikel resultiert.

4.5.2 UL 94, Tropfverhalten

| Material | Rheologie | Cone Calorimeter | UL 94 | |
|-----------|--|----------------------------|----------------------|-----------------|
| | bei 165°C und $1,6 \text{ s}^{-1}$ | bei 70 kW m^{-2} | Flammenfront- | UL 94 |
| | Scherviskosität | maximale HRR | geschwindigkeit | Klassifizierung |
| | Pa | kW m^{-2} | mm min^{-1} | |
| PP-g-MA-P | 166 | 1589 | 16,8 | V2 |
| PPN28E-P | 483 | 677 | 8,9 | HB |
| PPC20A-P | 1009 | 583 | 7,0 | HB |
| PPC30B-P | 246 | 894 | 9,0 | HB |

Tabelle 4.5.2 Ergebnisse aus Rheologie, Cone Calorimeter und UL 94 im Vergleich

Die Ergebnisse der UL 94-Untersuchung sind gemeinsam mit Rheologie- und Cone Calorimeterdaten in Tabelle 4.5.2 zusammengestellt. Die in horizontaler Ausrichtung ermittelte Flammenfrontgeschwindigkeit zeigt klare Korrespondenz zur im Cone Calorimeter ermittelten maximalen Wärmefreisetzungsrate. Für beide Messgrößen gilt die Materialrangfolge: PP-g-MA-P >> PPC30B-P > PPN28E-P > PPC20A-P. Sowohl die Flammenfrontgeschwindigkeit als auch die maximale Wärmefreisetzungsrate sind Eigenschaften des Brandverhaltens, die die Flammenausbreitung eines Materials repräsentieren. Von den in Tabelle 4.5.2 aufgeführten Materialien bietet demnach PPC20A-P den besten Flammschutz hinsichtlich der Flammenausbreitung.

Bei der vertikalen UL 94-Untersuchung stellt sich ein anderes Ergebnis ein. Alle Nanocomposite-Materialien verfehlen die Kriterien der niedrigsten Klassifizierungsstufe V2, da sie die zulässige Brenndauer übertreffen oder bis zur Probenhalterung durchbrennen. Bei keinem der untersuchten Nanocomposites war Selbstverlöschung zu beobachten. Sie erhalten alle die UL 94-Klassifizierung HB. Das reine Polymer hingegen erzielt die Klassifizierung V2, da die gesamte brennende Flammenfront abtropft, was zum Verlöschen der Probe führt.

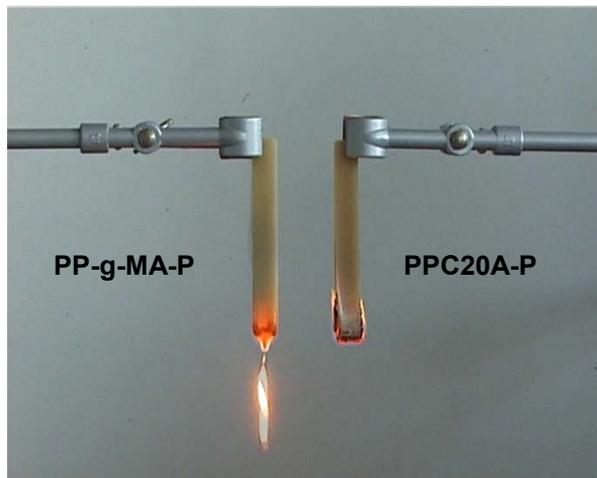


Bild 4.5.2 Tropfverhalten von PP-g-MA-P und PPC20A-P

Die nanoskalige Morphologie ist Grundlage sowohl für das Brandverhalten im Cone Calorimeter als auch für die Entflammbarkeit der Materialien. Jedoch werden diese Eigenschaften durch unterschiedliche Mechanismen bewirkt: Ein hoher Grad an Exfolierung interkalierter und delaminierter Strukturen ist Voraussetzung zum Aufbau einer physikalischen Barriere gegen Wärme- und Massentransport. Außerdem führt eine solche Morphologie zu einer essentiellen Erhöhung der Scherviskosität in der Pyrolysezone (Bild 4.3.4), wodurch das Tropfverhalten des Materials verändert wird (Bild 4.5.2). Je nach Brandtest bzw. -szenario kann das veränderte Tropfverhalten unterschiedlich beurteilt werden. Nach UL 94 erhalten Nanocomposites eine schlechtere Klassifizierung, weil kein Verlöschen durch Abtropfen erreicht wird. In anderen Tests oder Szenarien hingegen werden Nanocomposites bevorzugt, da brennendes Abtropfen zu einer Brandausbreitung beitragen kann.

4.5.3 LOI

Im Limiting Oxygen Index LOI ist die Probe vertikal orientiert und wird im Gegensatz zum UL 94-Test von oben entzündet. Ein Verlöschen durch Abtropfen ist somit ausgeschlossen und die Viskosität der Schmelze spielt nur insofern eine Rolle, als dass herunterfließende Tropfen die relevante Markierung schneller erreichen als die Flammenfront.

| Material | LOI ± 0,5 | Material | LOI ± 0,5 |
|-----------|--------------|-----------|--------------|
| PP-g-MA-P | 17,8 | PP-g-MA-I | 19,2 |
| PPN28E-P | 17,4 | PPN28E-I | 18,8 |
| PPC20A-P | 18,0 | PPC20A-I | 19,2 |
| PPC30B-P | 17,9 | PPC30B-I | 17,6 |

Tabelle 4.5.3 Ergebnisse des LOI

Der Literaturwert des LOI von Polypropylen liegt bei 18. An Tabelle 4.5.3 ist zu erkennen, dass die Messergebnisse aller Materialien nicht wesentlich von diesem Wert abweichen. Berücksichtigt man die Messungenauigkeit von $\pm 0,5$, so besteht zwischen den Materialien kein signifikanter Unterschied bezüglich der Entflammbarkeit nach LOI. Eine Sauerstoffkonzentration von 27% im LOI gilt als Grenzwert für selbstverlöschendes Verhalten. Demnach werden alle untersuchten Materialien als nicht-selbstverlöschend beurteilt.

Die Entflammbarkeitsuntersuchungen UL 94 und LOI bestätigen die aus den Cone Calorimeter-Untersuchungen abgeleiteten Vorhersagen:

- Die Nanocomposites liefern im Vergleich zum reinen Polymer keine verbesserte Entflammbarkeit.
- Nach UL 94 zeigt kein Nanocomposite selbstverlöschendes Verhalten, während bei PP-g-MA Selbstverlöschen durch Abtropfen eintritt.

4.6 Modellsystem mit gezielter Eigenschaftsverbesserung

Wie die Untersuchungen an dem Modellsystem auf Basis von PP-g-MA gezeigt haben, ist der hauptsächliche Flammschutzeffekt von Nanocomposites die Reduzierung der Flammenausbreitung in Form der maximalen Wärmefreisetzungsrate aufgrund eines Barriereeffekts. In vielen Anwendungsbereichen polymerer Werkstoffe sind jedoch andere Flammschutzaspekte, wie eine verbesserte Entzünd- und Entflammbarkeit oder die Reduzierung der Brandlast, mit gleicher oder höherer Priorität gefragt. Das folgende Modellsystem ist ein Beispiel für Polymer-Schichtsilikat-Nanocomposites bei denen mittels gezielter Modifikation der Schichtsilikate, neben der nanoskaligen Morphologie als Voraussetzung für die Barrierebildung, ein verbessertes Entzündungs- und Entflammungsverhalten erzielt wurde.

Die Polymermatrix ist ein kationisch polymerisiertes zyklomatisches Epoxidharz mit dem Weichmacher Polytetrahydrofuran (PTHF) mit Hydroxylendgruppen. Als Schichtsilikatadditive dienen zwei Modifikationen des Bentonits Nanofill 757 (Südchemie, Deutschland). Dabei wurden die natürlichen Kationen durch äquimolare Anteile von Hexadecyl-Triphenyl-Phosphonium-Bromid (TPP) bzw. Hexadecyl-Trimethyl-Ammonium-Bromid (TMA) ausgetauscht. Die Nanocomposites wurden durch Mischung von 5 g der organisch modifizierten Bentonite in je 100 g des vorgemischten Epoxidharzes präpariert. Im Weiteren werden die Proben folgendermaßen abgekürzt: E+T steht für das reine Polymer, E+T+TPP für den Nanocomposite mit dem mittels TPP modifizierten Bentonit und E+T+TMA für den Nanocomposite mit dem mittels TMA modifizierten Bentonit.

Sowohl für E+T+TPP als auch für E+T+TMA resultiert die Probenpräparation [Hart 03] in einer nanoskaligen Morphologie bestehend aus einer Mischung interkalierter und delaminierter Bereiche. TEM und Röntgenbeugung zeigen einen höheren Grad an Delaminierung für E+T+TPP, während E+T+TMA wesentlich durch interkalierte Strukturen bestimmt wird.

Thermogravimetriemessungen wurden mittels einer TGA 2950 (TA Instruments, USA) bei einer Heizrate von $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ unter Stickstoff durchgeführt. Bild 4.6.1 zeigt einen veränderten Masseabbau für beide Nanocomposites. Die erste Abbaustufe des

reinen Polymers in der PTHF zu Trahydrofuran (THF) zersetzt wird, findet weder für den auf Ammonium-Bentonit basierenden Nanocomposite statt, noch für den auf Phosphonium-Bentonit basierenden. Es ist wahrscheinlich, dass die Säure, die als Katalysator bei der Zersetzung von PTHF dient, von den Bentoniten der Nanocomposites gepuffert oder in anderer Weise gebunden wird. Die Säure entsteht in den Proben als Zersetzungsprodukt des Polymerisationsinitiators, der für die Probenpräparation benötigt wird. Im weiteren Abbauverlauf ähneln sich die Materialien, wenn man den thermisch stabilen Schichtsilikatanteil in den Nanocomposites berücksichtigt. Es wird deutlich, dass die Phosphonium-Bentonit-Nanocomposites thermisch etwas stabiler sind als die Ammonium-Bentonit-Nanocomposites.

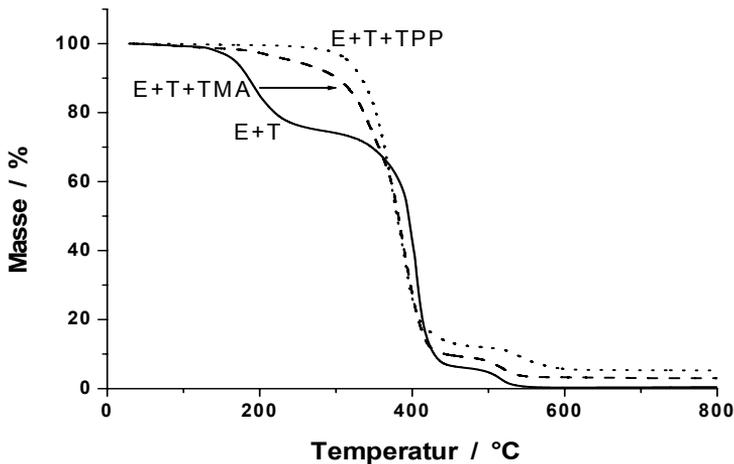


Bild 4.6.1 TG-Signal unter Stickstoff von E+T, E+T+TPP und E+T+TMA

Die Materialien wurden analog zum PP-g-MA-Modellsystem im Cone Calorimeter bei Bestrahlungsstärken von 30, 50 und 70 kW m⁻² untersucht. Der veränderte thermische Abbau macht sich im Brandverhalten primär im Entzündungsverhalten bemerkbar. Während Bild 4.6.2 anhand der Reduzierung der maximalen Wärmefreisetzungsrate das typische Barriereverhalten von Nanocomposites zeigt, das zu einer reduzierten Flammenausbreitung führt (vgl. Bilder 4.4.4.3 und 4.4.4.4), ist in Bild 4.6.3 die zusätzliche Verbesserung der Entzündungszeit im Vergleich zum reinen

Polymer zu erkennen (vgl. Bild 4.4.5.8). Die prozentuale Verbesserung gegenüber E+T liegt für E+T+TPP bei ca. 25 % und für E+T+TMA bei ca. 10 %.

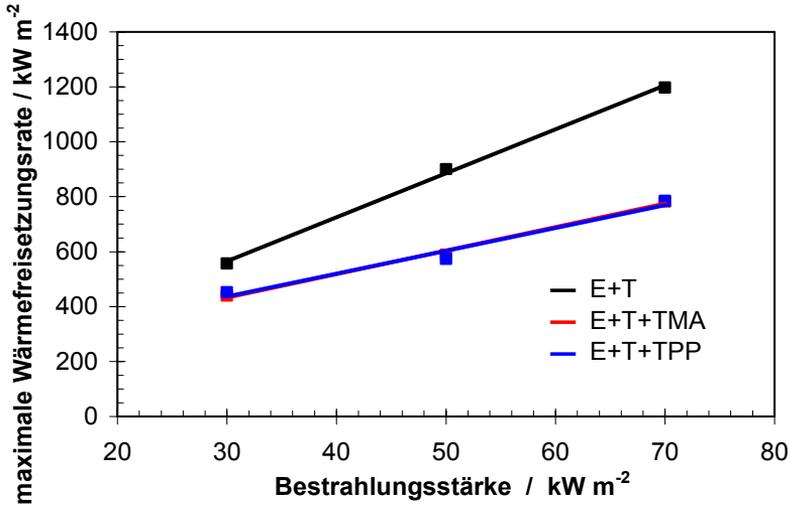


Bild 4.6.2 maximale Wärmefreisetzungsrate von E+T, E+T+TPP und E+T+TMA aufgetragen über der Bestrahlungsstärke

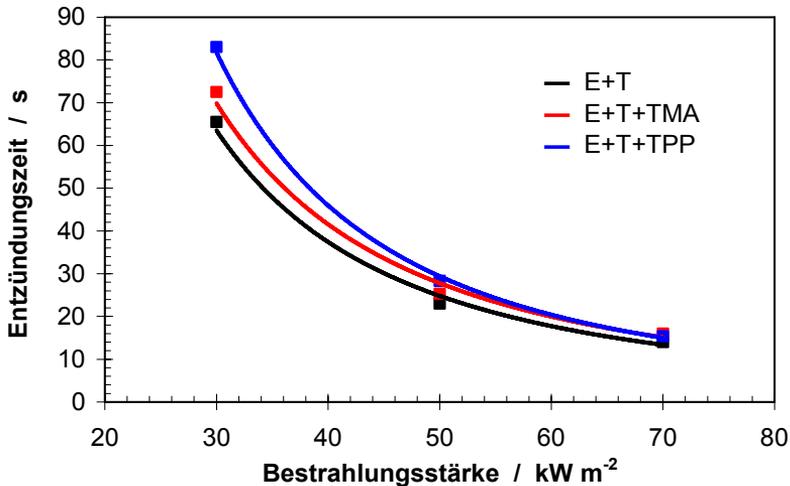


Bild 4.6.3 Entzündungszeit von E+T, E+T+TPP und E+T+TMA aufgetragen über der Bestrahlungsstärke

Neben dem verbesserten Entzündungsverhalten weisen die Nanocomposites dieses Modellsystems eine nicht essentielle aber signifikante Reduzierung der Gesamt-

wärmefreisetzung auf, die über den Silikatanteil hinausgeht. Betrachtet man die Gesamtwärmefreisetzung pro Massenverlust m_v (Bild 4.6.4), so zeigen die Nanocomposites um ca. 5 % (E+T+TPP) bzw. um ca. 3 % (E+T+TMA) verringerte Werte. Die exakte Ursache für diese Reduzierung kann anhand der Cone Calorimeter-Ergebnisse nicht eindeutig identifiziert werden. Als mögliche Mechanismen kommen beispielsweise durch geringere Wärmefreisetzungsrate und geringere thermische Rückkopplung verursachte niedrigere Brand- und Zersetzungstemperaturen in Frage sowie ein Flammschutzeffekt der Ammonium- und Phosphoniumionen oder eine veränderte Zusammensetzung der Zersetzungsprodukte, verursacht durch den Einfluss der Schichtsilikate. Letztendlich kann die Reduzierung der Gesamtwärmefreisetzung pro Massenverlust als eine Form der unvollständigen Verbrennung interpretiert werden, was auch die Erhöhung der Brandnebenerscheinungen Rauchfreisetzung (Bild 4.6.5) und CO-Produktion (Bild 4.6.6) erklärt. Diese Veränderungen gegenüber dem reinen Polymer fallen für den Phosphonium-Bentonit Nanocomposite etwas stärker aus als für den Ammonium-Bentonit Nanocomposite. Dies kann auf die etwas höhere thermische Stabilität von E+T+TPP zurückgeführt werden (Bild 4.6.1).

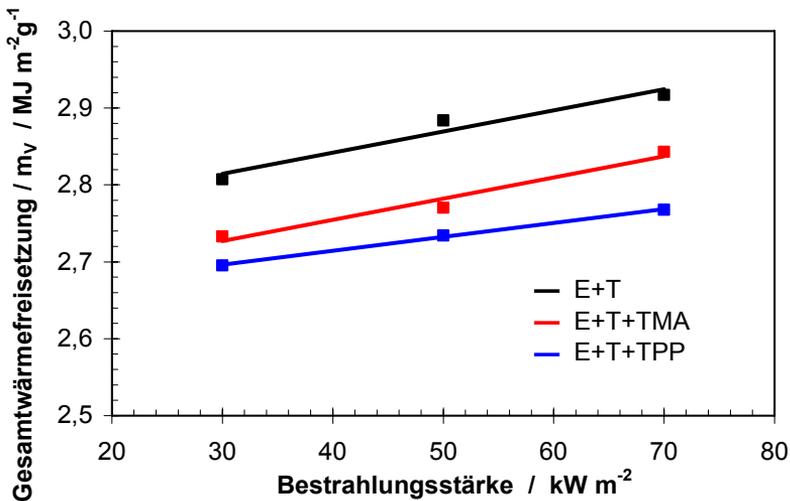


Bild 4.6.4 Gesamtwärmefreisetzung pro Massenverlust von E+T, E+T+TPP und E+T+TMA aufgetragen über der Bestrahlungsstärke

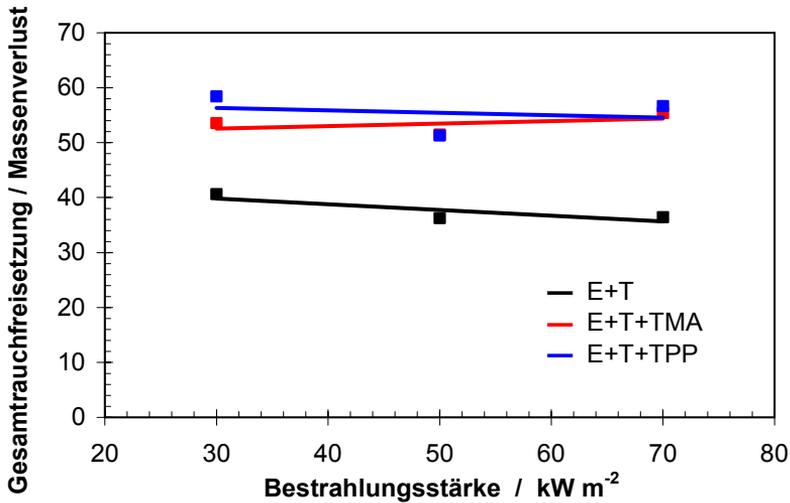


Bild 4.6.5 Gesamtrauchfreisetzung pro Massenverlust von E+T, E+T+TPP und E+T+TMA aufgetragen über der Bestrahlungsstärke

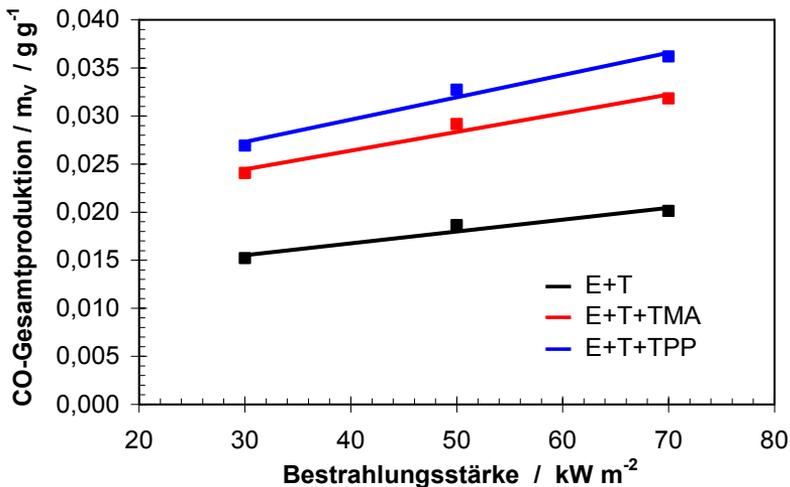


Bild 4.6.6 CO-Gesamtproduktion pro Massenverlust von E+T, E+T+TPP und E+T+TMA aufgetragen über der Bestrahlungsstärke

Neben den Untersuchungen zum Brandverhalten im Cone Calorimeter wurde die Entflammbarkeit nach LOI ermittelt. Dabei zeigen die Nanocomposites mit Werten von ca. 19,6 (E+T+TPP) und 19,7 (E+T+TMA) eine signifikante Verbesserung gegenüber dem reinen Polymer, das einen Wert von ca. 18,3 erreicht.

An den Ergebnissen dieses Modellsystem wird deutlich, dass das Potential des Konzepts Nanocomposites keinesfalls auf die Reduzierung der maximalen Wärmefreisetzungsrate in Cone Calorimeter-Untersuchungen beschränkt ist. Vielmehr bietet es, abhängig von den verwendeten Materialien, Möglichkeiten eines multifunktionalen Flammenschutzes. Die hier als Ausgangsmaterial der Schichtsilikatadditive verwendeten Bentonite zeigen die Chance, Polymer-Schichtsilikat-Nanocomposites als solche multifunktionale Flammenschutzmittel weiterzuentwickeln und zu optimieren.

4.7 Bewertung des Konzepts

Die umfassenden Untersuchungen an den präsentierten Modellsystemen zeigen die aktiven Wirkungsmechanismen von Polymer-Schichtsilikat-Nanocomposites auf und sind die Grundlage für eine detaillierte Beurteilung der Möglichkeiten und Grenzen des Konzeptes Nanocomposites als flammgeschützte Polymere. Die dominierenden Flammenschutzmechanismen sind zum einen die Anreicherung und Reorganisation von Silikatschichten an der aufgeschmolzenen Polymeroberfläche, die als eine Barriere gegen den Wärmeeintrag in das Material und/oder gegen den Stofftransport von Pyrolysegasen wirkt und zum anderen die Veränderung der Scherviskosität der Schmelze und dadurch bedingt des Tropfverhaltens. Neben diesen in der kondensierten Phase wirkenden Mechanismen konnte für das untersuchte Modellsystem auf Basis von PP-g-MA weder ein signifikanter Gasphasenmechanismus noch eine essentiell erhöhte Char-Bildung festgestellt werden, die eine thermochemische Beeinflussung des Brandverhaltens des Materials bewirken könnten. Das große Potential der Nanocomposites wird vor allem unter der Bedingung einer erzwungenen Verbrennung deutlich. Die Ergebnisse der Cone Calorimeter-Untersuchungen belegen deutliche Verbesserungen gegenüber dem reinen Polymer bezüglich der Flammenausbreitung und Brandentwicklung.

Dennoch zeigt das Konzept auch klare Schwächen, die anhand der Modellsysteme ebenfalls detailliert aufgeklärt werden konnten. Im Entzündungsverhalten zeigt das Modellsystem auf PP-g-MA-Basis Nachteile gegenüber dem reinen Polymer. Die organischen Modifikationen, die für die Verteilung der Silikatschichten im Polymer benötigt werden, sind thermisch instabil und werden bei niedrigen Temperaturen zersetzt, was die Entzündung einleitet. Auch hinsichtlich der Brandlast bzw. der effektiven Verbrennungsenthalpie des Materials bringen die Nanocomposites keine Verbesserungen mit sich. In Bezug auf Entflammbarkeitsuntersuchungen wie UL 94 und LOI führen die physikalischen Barriereigenschaften zu keiner Verbesserung, wohingegen hier Viskosität und Tropfverhalten von großer Bedeutung sind. Das Modellsystem auf Epoxidharzbasis hat zwar ein verbessertes Entzündungsverhalten, verursacht allerdings eine erhöhte Rauch- und CO-Freisetzung.

Die wirkenden Mechanismen der Nanocomposites zeigen deutliche Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Die Qualität des Flammenschutzes ist entscheidend von der Morphologie des präparierten Materials abhängig. Deshalb muss sowohl eine geeignete Kombination von Polymer und Schichtsilikat ausgewählt und eventuell so modifiziert werden, dass eine nanoskalige Verteilung mit hinreichend guter Interkalierung und Delaminierung möglich ist, als auch die Präparation des Nanocomposites hinsichtlich der Materialmorphologie optimiert werden.

Die Untersuchungen belegen, dass die physikalischen Barriereigenschaften alleine nicht ausreichen, um einige der wichtigen Flammenschutzkriterien für Polymerwerkstoffe wie die Brandlast oder die Entflammbarkeit nach UL 94 zu verbessern. Aufgrund der großen Effizienz hinsichtlich einer reduzierten Flammenausbreitung wird deutlich, dass die Verwendung von Schichtsilikaten als Flammenschutzadditiv in Kombination mit weiteren Flammenschutzmechanismen sehr vielversprechend sein kann. Die Untersuchungen an dem Modellsystem auf Epoxidharzbasis zeigen ansatzweise einen multifunktionalen Flammenschutz anhand der gezielt modifizierten Schichtsilikate hinsichtlich einer Verbesserung der Entzündbarkeit. Es bestehen weitere vielversprechende Ansätze, wie die Kombination von Nanocomposites mit konventionellen Flammenschutzmitteln oder intumeszierenden Materialkomponenten, die Anbindung funktionaler Gruppen mit Flammenschutzwirkung oder die Kombination physikalischer und chemischer Mechanismen mit potentieller Synergie aus Barriere- und Charbildung [LeBr 96, Zane 02a, Chig 03, Chig 05a, Chig 05b, Bour 04, Chua 04, Zhan 05, Wang 05, Tang 05, Beye 05, Scha 05d].

5. Bewertung der wärmeisolierenden Wirkung intumeszierender Beschichtungen mittels Cone Calorimeter und Finite Differenzen Simulation

5.1 Konzept

Zulassungsrelevante Untersuchungen von intumeszierenden Beschichtungen werden an ganzen Bauteilen vorgenommen. Nach [DIBT 97, ENV 13381-4] müssen Brandprüfungen an Stahlbauteilen wie Stahlbiegeträgern oder Stahlstützen durchgeführt werden. Zum Nachweis der Dauerhaftigkeit der wärmedämmenden Wirkung des Brandschutzsystems sind Untersuchungen im Kleinprüfstand [Din 4102] (Teil 8) vorgeschrieben. Die Vorbereitung und Durchführung von Prüfungen ganzer Bauteile sind mit großem Aufwand und hohen Kosten verbunden. Die Untersuchungen im Kleinprüfstand werden an genormten Probekörpern mit der Grundfläche 500 mm x 500 mm durchgeführt, was zwar nicht die Arbeit an Bauteilen in Originalgröße mit sich bringt, aber aufgrund der Probendimension immer noch ein erhebliches Maß an Aufwand und Kosten verursacht.

Die Idee der hier präsentierten Arbeiten war es, eine auf dem Cone Calorimeter basierende Methode zur Untersuchung und Bewertung der wärmedämmenden Wirkung intumeszierender Brandschutzsysteme zu entwickeln. Im Vergleich zu zulassungsrelevanten Untersuchungen verursachen die Untersuchungen im Cone Calorimeter einen wesentlich geringeren Aufwand. Die Möglichkeiten und Grenzen der Korrelation von Ergebnissen sollen beurteilt werden. Die präsentierte Methode ist die Weiterentwicklung der in [Bart 01, Bart 03] beschriebenen Arbeiten. Sie setzt sich aus zwei Bestandteilen zusammen: der experimentellen Temperaturmessung an intumeszierenden Proben im Cone Calorimeter und der numerischen Auswertung der Messergebnisse mittels Finite-Differenzen-Simulation. Um einen Vergleich zu einer zulassungsrelevanten Untersuchung ziehen und möglicherweise eine Korrelation herstellen zu können, wurden adäquate Untersuchungen in Cone Calorimeter und Kleinprüfstand durchgeführt und die numerische Simulation auf beide Brandtests in gleicher Weise angewandt.

Die Vorgehensweise setzt sich aus folgenden Schritten zusammen:

1. Stahlbleche werden mit dem intumeszierenden Brandschutzsystem beschichtet; die Beschichtungsstärke wird variiert. An der unbeschichteten Seite der Stahlbleche werden Thermoelemente angebracht.
2. Die Proben werden in einem Rahmen aus Vermiculit eingebettet, um Umgebungseinflüsse zu minimieren und annähernd adiabate Verhältnisse zu realisieren.
3. Der externe Wärmeeintrag in die Probe wird auf zwei Arten vorgenommen:
 - mittels des Heizelements eines Cone Calorimeters
 - mittels eines Ölzerstäubungsbrenners im Kleinprüfstand
4. Die Temperatur-Zeit-Verläufe werden an der Rückseite der Proben gemessen und als Input-Daten für die numerische Simulation verwendet.
5. Mit dem Finite-Differenzen-Programm IOPT2D wird die zeit-/temperaturabhängige effektive Wärmeleitfähigkeit der Intumeszierenden Schicht berechnet.

Die zeit-/temperaturabhängige effektive Wärmeleitfähigkeit wird hier als Parameter verwendet, der alle Einflüsse, die zur Veränderung des Wärmetransports durch die intumeszierende Schicht führen, beinhaltet. Dazu gehören die sich während des Prozesses der Intumeszenz ändernden Materialeigenschaften Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität und Dicke bzw. Rohdichte der intumeszierenden Schicht. Die effektive Wärmeleitfähigkeit wird zur Beurteilung der wärmedämmenden Wirkung der Brandschutzsysteme und zum Vergleich mit bzw. Korrelation zu den unterschiedlichen Brandtests verwendet. Die Möglichkeit der Vorhersage zulassungsrelevanter Ergebnisse mittels der weniger aufwendigen Untersuchung im Cone Calorimeter wird in diesem Zusammenhang betrachtet. Des Weiteren wurde der Einfluss der Veränderung von Anfangsbeschichtungsstärke und externer Wärmestrahlung im Cone Calorimeter auf die Messergebnisse untersucht.

Alle Brandtests und Brandszenarien verursachen zeitabhängige oder instationäre Temperaturfelder, da sich die thermischen Bedingungen an den Grenzen des untersuchten Probenkörpers mit der Zeit ändern [Baeh 94]. Intumeszierende Brandschutzbeschichtungen bestehen aus Materialien, die auf diese instationären Rah-

menbedingungen reagieren, indem sich ihre Stoffeigenschaften unter dem Einfluss von Erwärmung ändern [Vand 71, Lyns 71, Troi 04]. Je nach untersuchtem System kann das Aufschäumen (die Intumeszenz) des Materials eine Erhöhung der Schichtdicke um einen Faktor von bis zu 200 bewirken. Die dabei entstehende multizelluläre Struktur hat eine deutlich niedrigere Wärmeleitfähigkeit als das Ausgangsmaterial und liefert einen effizienten Wärmeschutz des beschichteten Bauteils [Cami 93a, Cami 01, LeBr 98, Resh 98]. Eine Simulationsrechnung zur Beurteilung der Wirkung intumeszierender Materialien und zum Vergleich unterschiedlicher Brandtests ist demnach instationär unter Verwendung der zeit-/temperaturabhängigen effektiven Wärmeleitfähigkeit durchzuführen.

Intumeszierende Brandschutzsysteme zeigen eine typische Temperaturabhängigkeit ihrer Wärmeleitfähigkeit. Bei normalen Umgebungstemperaturen sind die Werte relativ hoch, die Wärmeleitfähigkeit sinkt bei einem Temperaturanstieg, der die Prozesse der Intumeszenz auslöst, bleibt über einen großen Temperaturbereich relativ konstant und steigt bei sehr hohen Temperaturen, die eine Zersetzung der schaumartigen Schicht verursachen, wieder an [Kunz 02]. Insgesamt kann die wärmeisolierende Wirkung intumeszierender Beschichtungen als sehr effektiv eingestuft werden. Die Erwärmung des beschichteten Werkstoffs wird stark reduziert, wodurch die Stabilität tragender Bauteile länger bewahrt und somit Fluchtzeiten verlängert werden können [Coté 86].

5.2 Material, Wirkungsmechanismus

Material

Um eine Wirkungsweise zu gewährleisten, die ein geeignetes Aufschäumverhalten sowie Anforderungen an die Eigenschaften des aufgeschäumten Materials, wie eine niedrige Wärmeleitfähigkeit, hohe thermische Beständigkeit, gute Haftung am zu schützenden Substrat und mechanische Stabilität einschließt, ist jede intumeszierende Beschichtung aus bestimmten Komponenten zusammengesetzt. Zu diesen Bestandteilen gehören Bindemittel, karbonisierende Substanzen, Stoffe, die nicht-brennbare Gase freisetzen, dehydratisierende Stoffe und Katalysatoren zur Veresterung.

Nach Herstellerangaben besteht das Probenmaterial aus einer Kombination von Epoxidharz und brandreaktiven Füllstoffen und setzt sich aus den in Tabelle 5.2.1 aufgeführten Schlüsselkomponenten zusammen.

| Komponente | ungefähre Zusammensetzung / Gew.-% |
|---|---------------------------------------|
| Epoxidharz | 40 - 50 |
| Borsäure | 20 - 30 |
| modifiziertes Ammoniumpolyphosphat | 12 - 20 |
| Flammschutzmittel auf Phosphorbasis | 5 - 10 |
| Pigmente, Fasern, Beschichtungsadditive | Rest |

Tabelle 5.2.1 Probenzusammensetzung nach Herstellerangaben

Zur Untersuchung der elementaren Zusammensetzung des Materials wurde eine Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) durchgeführt. Die Ergebnisse der XPS-Untersuchungen in Tabelle 5.2.2 beziehen sich auf eine Informationstiefe von ca. 5 nm und gehen von einer homogenen Verteilung der Elemente über der Tiefe aus.

| Element | atomare Zusammensetzung / | elementare Zusammensetzung / |
|---------|---------------------------|------------------------------|
| | Atom-% | Gew.-% |
| O | 29 | 33 |
| N | 5 | 5 |
| C | 50 | 43 |
| P | 1 | 3 |
| B | 11 | 9 |

Tabelle 5.2.2 elementare Probenzusammensetzung nach XPS

Mittels XPS lassen sich nicht alle im Probenmaterial vorhandenen Elemente registrieren. Weder Wasserstoff, noch etliche schwere Elemente wurden hier nachgewiesen, so dass die Massenanteile aller mittels XPS detektierten Elemente zu hoch sind. Mittels energiedispersiver Röntgenanalytik (EDX) konnten im Probenmaterial zusätzlich Fluor, Aluminium und Kalzium nachgewiesen werden. Somit bestätigen die Untersuchungsergebnisse die Herstellerangaben zur Probenzusammensetzung.

Wirkungsmechanismus

Um die Wirkungsweise des intumeszierenden Probenmaterials zu analysieren, wurden Thermogravimetrieuntersuchungen durchgeführt.

Als Ergebnisse der Thermogravimetrie zeigt Bild 5.2.1 die DTG-Kurven der Messungen unter Stickstoff und unter Luft sowie ein kalkuliertes DTA-Signal der Messung unter Stickstoff. Zunächst ist festzustellen, dass der Masseabbau in beiden Messungen in nahezu gleicher Form erfolgt. Aus den marginalen Unterschieden der DTG-Kurven lässt sich schließen, dass die Zersetzung des untersuchten Materials von einer Sauerstoffpräsenz unabhängig ist. Im Folgenden aufgeführte Zahlenwerte beziehen sich auf die Messung unter Stickstoff.

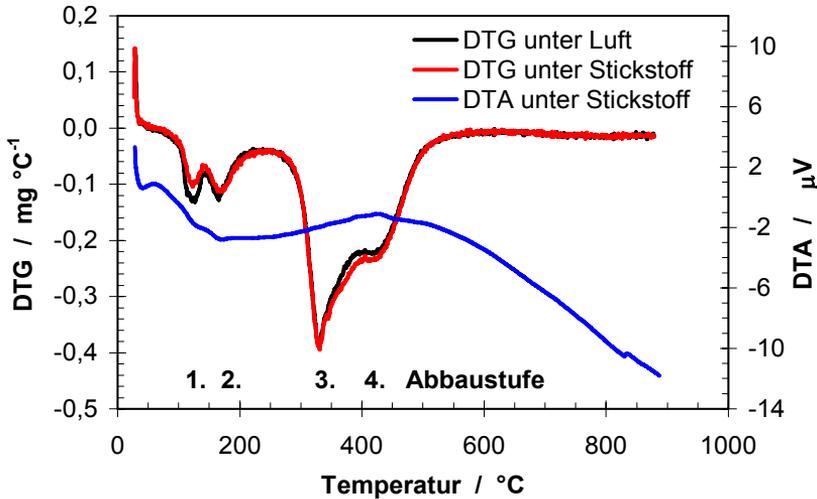


Bild 5.2.1 Thermoanalyse des intumeszierenden Materials

Die ersten beiden Abbaustufen mit DTG-Peaks bei ca. 130 und 160°C weisen zusammen einen Masseverlust von ca. 9,5 Gew.-% auf. Nach [Troi 04] spaltet Borsäure im Temperaturbereich von 130 bis 200°C Wasser ab und aus Orthoborsäure entsteht Metaborsäure.

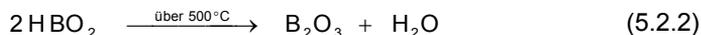


Geht man von 30 Gew.-% Borsäure im Probenmaterial aus, führt diese Wasserabspaltung zu einem Masseverlust von 8,7 Gew.-%, was dem beobachteten Wert nahezu entspricht. Der Doppelpeak deutet auf eine Wasserabspaltung in zwei Schritten: zum einen wie durch Gleichung 5.2.1 beschrieben, zum anderen als Freisetzung von Kristallwasser. Die flammgeschützende Wirkung borhaltiger Verbindungen zeichnet sich neben der endothermen stufenweisen Abgabe von Wasser durch die Ausbildung eines glasartigen Überzugs sowie durch eine dehydratisierende Wirkung aus, die zu verstärkter Verkohlung des Substrats führt [Troi 04]. Die Minima im DTA-Signal bestätigen die endotherme Reaktion.

Die Abbaustufen 3 und 4 mit DTG-Peaks bei ca. 330 und 420°C beinhalten die Prozesse der Intumeszenz. Die Zersetzung des modifizierten Ammoniumpolyphosphats

und weiterer phosphorhaltiger Stoffe führt zur Bildung von Säure, welche mit den Hydroxylgruppen der Phenole (karbonisierende Substanzen) des Epoxydharzes thermisch instabile Ester bilden dürfte [Wlad 99]. Ein weiterer Temperaturanstieg führt zur Zersetzung dieser Esther unter Bildung von Kohlenstoff, weiterer Säure und Freisetzung von CO₂. Die freigesetzte Säure reagiert wiederum mit den Hydroxylgruppen der karbonisierenden Substanzen. Diese Prozesse werden von der Freisetzung nicht-brennbarer Gase begleitet. Neben H₂O und CO₂ konnte hier NH₃ beobachtet werden, das als Zersetzungsprodukt des modifizierten Ammoniumpolyphosphats angenommen werden kann [Cami 84, Cami 93b]. Melaminpolyphosphat könnte ein weiterer Bestandteil sein, der NH₃ freisetzt. Die Kombination dieser Prozesse führt zu einem schaumartigen Anwachsen des Materials unter Ausbildung eines multizellulären Chars, der durch Füllstoffe wie Fasern und Pigmente sowie durch die Mischung mit der glasartigen Borsäure zusätzliche Stabilität erhält.

Beim Erhitzen über 500°C kann sich eine Variante der Metaborsäure unter weiterer Wasserabspaltung zu di-Bortrioxid zersetzen [Holl 95].



B₂O₃ beginnt bei Temperaturen über 500°C zu fließen, so dass es in Tropfenform aus dem Material austreten kann [Troi 04]. Vermutlich laufen diese Prozesse im letzten Abschnitt der Abbaustufe 4 (Bild 5.2.1) ab. Dass sie für das Verhalten des Probenmaterials relevant sind, zeigen die Ergebnisse der Ramanspektroskopie, die an Probenrückständen durchgeführt wurde (Kapitel 5.5.3).

Im Vergleich zu den Proben im mg-Bereich der Thermogravimetrie haben die Proben für die Untersuchungen in Cone Calorimeter und Kleinprüfstand mit Beschichtungsstärken zwischen 5 und 15 mm an intumeszierendem Material wesentlich größere Ausmaße. In diesen Brandversuchen erfolgt der Wärmeeintrag einseitig, so dass sich im Beschichtungsmaterial ein Temperaturgradient zwischen Ober- und Unterseite ausbildet. Dieser Temperaturgradient bewegt sich bei andauerndem Wärmeeinfluss von der Seite des Wärmeeintrags in Richtung zu schützendes Substrat durch das intumeszierende Material. Die in charakteristischen Temperaturbereichen einsetzenden Abbauprozesse und Prozesse der Intumescenz setzen demnach zunächst in der

obersten Materialschicht ein, was bereits zu einem Schutz des darunter befindlichen Materials führt, und setzen sich dann, dem Temperaturgradienten folgend, in den darunter liegenden Bereichen fort.

Die Flamschutzwirkung der intumeszierenden Schicht besteht hauptsächlich in einer sehr niedrigen Wärmeleitfähigkeit des aufgeschäumten Materials, was zu einem geringen Wärmetransport in Richtung Substrat führt. Ein weiterer Aspekt ist der Wärmeverzehr der endothermen Wasserabspaltung der ersten beiden Abbaustufen.

5.3 Methode zur Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit im Cone Calorimeter

Die Untersuchungen an dem intumeszierenden Material basieren auf der Kombination von Temperaturmessung im Cone Calorimeter und Simulationsrechnung mittels IOPT2D. Zielsetzung ist die Korrelation bzw. der Vergleich mit dem zulassungsrelevanten Prüfverfahren im Kleinprüfstand nach [DIBT 97]. Als Vergleichsparameter dient dazu die temperatur-/zeitabhängige effektive Wärmeleitfähigkeit der intumeszierenden Schicht. Demnach wurden zunächst Temperaturmessungen im Cone Calorimeter durchgeführt, deren experimenteller Aufbau in zweidimensionaler Form modelliert wurde. Anhand der Simulation der Temperaturmessung und des Vergleichs von Simulations- und Messergebnissen wurde dieses Modell optimiert und verifiziert. Das optimierte Modell wurde anschließend zur Berechnung der instationären effektiven Wärmeleitfähigkeit der intumeszierenden Schicht verwendet.

5.3.1 Temperaturmessung im Cone Calorimeter

Die Bilder 5.3.1.1 bis 5.3.1.4 zeigen die Ergebnisse der Temperaturmessungen im Cone Calorimeter. Die vier Diagramme stehen für die vier unterschiedlichen Bestrahlungsstärken. Dabei sind die in der Mitte der unbeschichteten Probenunterseiten gemessenen Temperaturen über der Zeit aufgetragen. Die unterschiedlichen Messkurven präsentieren die intumeszierenden Schichten unterschiedlicher Anfangsbeschichtungsstärke sowie das unbeschichtete Stahlblech. In den Diagrammen ist jeweils eine repräsentative Temperaturkurve der stets doppelt durchgeführten Messungen abgebildet. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse kann als gut eingestuft werden. Die relative Abweichung liegt bei allen Messungen unter 11 %, wenn man Temperaturen unter 100°C nicht berücksichtigt.

Es wird sofort deutlich, wie effektiv die wärmeisolierende Wirkung des Materials ist. Die beschichteten Proben weisen nach 90 min eine um 29 % bis 60 % geringere Temperatur auf, als das unbeschichtete Stahlblech. Dies entspricht einer Temperaturdifferenz zwischen 200 und 450°C. Dabei nimmt die Wärmeisolierung mit ansteigender Beschichtungsstärke zu. Tabelle 5.3.1.1 zeigt die an den Stahlblechunterseiten gemessenen Temperaturen in °C.

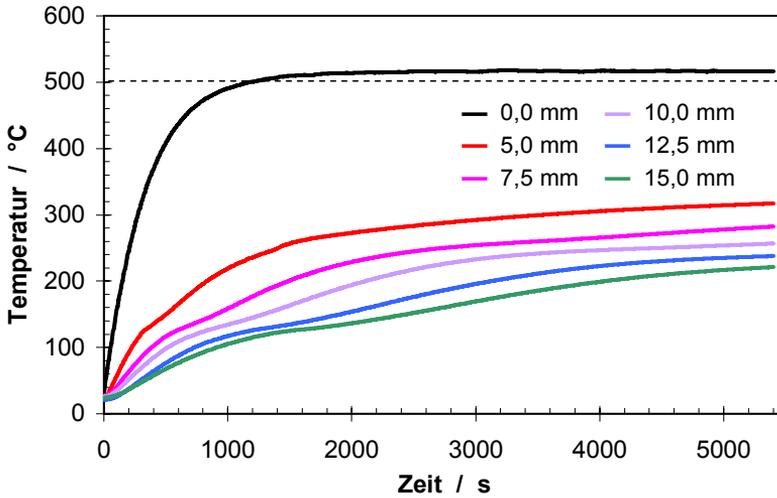


Bild 5.3.1.1 Temperaturverläufe bei 30 kW m^{-2} gemessen an der Stahlblechrückseite von Proben mit unterschiedlicher Anfangsbeschichtungsstärke

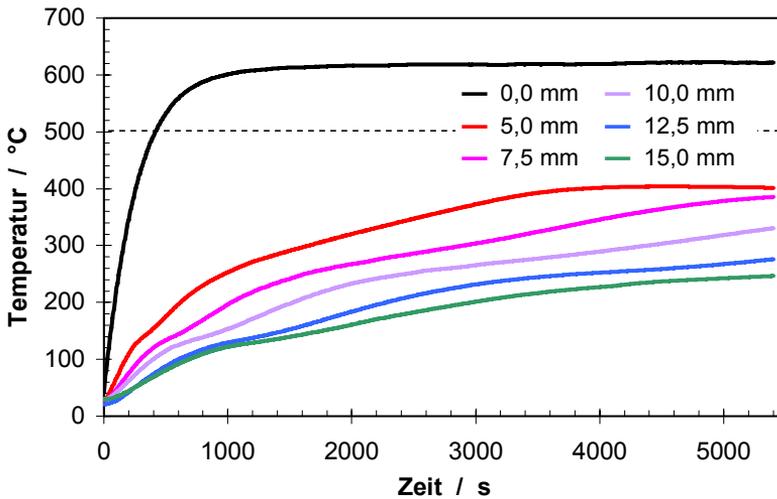


Bild 5.3.1.2 Temperaturverläufe bei 45 kW m^{-2} gemessen an der Stahlblechrückseite von Proben mit unterschiedlicher Anfangsbeschichtungsstärke

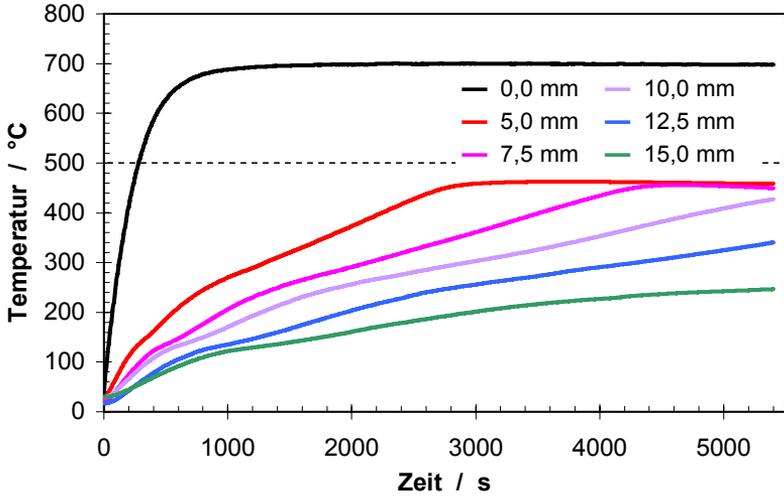


Bild 5.3.1.3 Temperaturverläufe bei 60 kW m^{-2} gemessen an der Stahlblechrückseite von Proben mit unterschiedlicher Anfangsbeschichtungsstärke

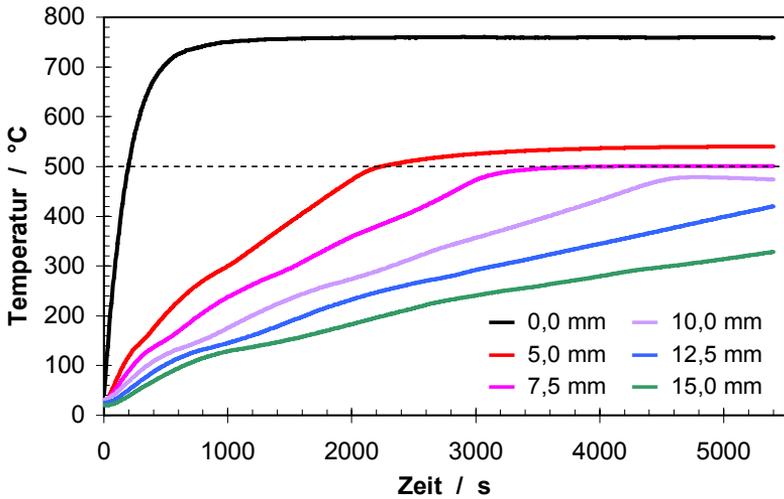


Bild 5.3.1.4 Temperaturverläufe bei 75 kW m^{-2} gemessen an der Stahlblechrückseite von Proben mit unterschiedlicher Anfangsbeschichtungsstärke

| Temperatur / °C | | | | |
|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Beschichtungs- stärke | Bestrahlungsstärke | | | |
| | 30 kW m ⁻² | 45 kW m ⁻² | 60 kW m ⁻² | 75 kW m ⁻² |
| 0 mm | 516 | 622 | 698 | 759 |
| 5 mm | 317 | 402 | 459 | 540 |
| 7,5 mm | 282 | 385 | 450 | 501 |
| 10 mm | 257 | 331 | 427 | 474 |
| 12,5 mm | 238 | 276 | 340 | 420 |
| 15 mm | 221 | 246 | 246 | 328 |

Tabelle 5.3.1.1 an der Stahlblechunterseite gemessene Temperatur nach 90 min Bestrahlungsdauer

Bei allen eingestellten Bestrahlungsstärken erreicht der unbeschichtete Stahl die kritische Temperatur von 500°C. Bei einer Bestrahlungsstärke von 30 kW m⁻² ist das nach ca. 1200 s, bei 75 kW m⁻² nach ca. 200 s der Fall. Von den beschichteten Proben erreichen nur die Proben mit den beiden geringsten Anfangsbeschichtungsstärken von 5 mm und 7,5 mm bei der größten Bestrahlungsstärke von 75 kW m⁻² die 500°C Grenze und das nach über 2200 s bzw. 4000 s. Die Zeit bis zur Erwärmung des zu schützenden Substrats auf 500°C wird selbst unter den extremsten Bedingungen der durchgeführten Untersuchungen mindestens um den Faktor 10 (5 mm Beschichtung) bzw. 20 (7,5 mm) vergrößert. Bereits an den Ergebnissen der Temperaturmessungen wird der materialspezifische Charakter der Untersuchungsmethode im Cone Calorimeter deutlich. Der Vergleich und die Klassifizierung unterschiedlicher Brandschutzmaterialien, hier nur anhand der variierten Beschichtungsstärken des jeweils gleichen Materials durchgeführt, sind mittels dieser Methode sehr gut möglich.

Die genaue Betrachtung aller an beschichteten Proben gemessenen Temperaturverläufe verdeutlicht, dass eine zwischenzeitliche Verlangsamung des Temperaturanstiegs bei einer Temperatur um 150°C und abermals bei etwa 300°C auftritt. Die Thermogravimetrieuntersuchungen aus Kapitel 5.2 zeigen, dass genau bei diesen

Temperaturen entscheidende Zersetzungsreaktionen des intumeszierenden Materials ablaufen. Bei Temperaturen um die 150°C kommt es zur zweistufigen Wasserabspaltung bei der Umwandlung von Ortho- zu Metaborsäure. Dieser Prozess ist deutlich endotherm, entzieht also seiner Umgebung Wärme. Außerdem wirkt das Wasser als Kühlmittel. Daraus resultiert die beobachtete Verlangsamung des Temperaturanstiegs. Das Aufschäumen der intumeszierenden Schicht ist klar zu beobachten und tritt vornehmlich in dem Zeitbereich auf, der mit gemessenen Temperaturen um die 300°C korrespondiert. Thermogravimetrieuntersuchungen zeigen bei 330°C ein Abbaumaximum, dem die Prozesse der Intumeszenz zugeordnet werden können. Der verlangsamte Temperaturanstieg in diesem Bereich kann also der Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit aufgrund des intumeszierenden Verhaltens des Materials zugeschrieben werden.

Bei den Untersuchungen im Cone Calorimeter ist im Temperaturbereich um 450°C ein weiteres deutliches Nachlassen des Temperaturanstiegs zu beobachten, das in einigen Fällen in einer Temperaturstagnation oder sogar zu einem leichten Rückgang der Temperatur führt. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist an dieser Stelle nicht offensichtlich und soll daher zunächst offen gelassen werden. Eine mögliche Erklärung wird in Kapitel 5.5.3 genannt.

Der Einfluss der im Cone Calorimeter eingestellten Bestrahlungsstärke auf den Temperaturverlauf der beschichteten Stahlbleche ist in Bild 5.3.1.5 am Beispiel der intumeszierenden Schicht von 7,5 mm Stärke dargestellt. Höhere Bestrahlungsstärken führen zu höheren am Stahlblech gemessenen Temperaturen. Für die unterschiedlichen Bestrahlungsstärken kann ein ähnlicher Temperaturverlauf beobachtet werden. Wie in den Bildern 5.3.1.1 bis 5.3.1.4 ersichtlich, tritt bei allen Messungen in den Bereichen von ca. 150°C und ca. 300°C jeweils eine Verzögerung im Temperaturanstieg ein. Nur bei Bestrahlungsstärken von 75 kW m⁻² und 60 kW m⁻² kommt es zum Abflachen des Temperaturverlaufs bei ca. 450°C. Niedrigere Bestrahlungsstärken reichen nicht aus, um das Substrat bis in diesen Temperaturbereich zu erwärmen. Da das Cone Calorimeter eine konstante Wärmebestrahlung über die gesamte Untersuchungsdauer liefert und im Gegensatz zur Einheitstemperaturkurve keine weitere Temperaturerhöhung bietet, ist auch der Temperaturanstieg im Probenmaterial gegen Messende gering.

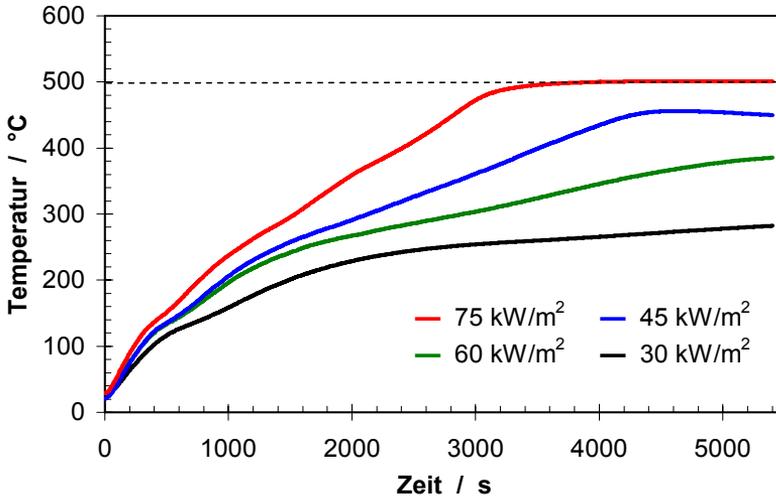


Bild 5.3.1.5 Temperaturverläufe von Proben der Anfangsbeschichtungsstärke 7,5 mm gemessen an der Stahlblechrückseite bei unterschiedlichen Wärmebestrahlungen

Bild 5.3.1.6 zeigt den fotografierten Verlauf der Untersuchung einer Probe mit 10 mm starker Beschichtung bei einer Bestrahlungsstärke von 75 kW m^{-2} im Cone Calorimeter. In jeder der Einzelaufnahmen ist im oberen Bereich das konische Heizelement zu erkennen, darunter befindet sich die beschichtete Probe, die im Vermiculitrahmen eingebettet ist. Von der Unterseite der Probe und der Unterseite des Vermiculitrahmens gehen Kabel ab, an deren Enden sich die Thermoelemente befinden. Die Einzelaufnahmen zeigen den Untersuchungsverlauf zu den Messzeitpunkten entsprechend Tabelle 5.3.1.2.

Die Einzelaufnahmen 2 und 3 zeigen eine starke Rauchentwicklung, die hauptsächlich der Freisetzung von Wasserdampf aus den schnell erhitzten oberen Bereichen des Beschichtungsmaterials zuzuschreiben ist. Das Entzünden im weiteren Verlauf zeigt, dass neben nicht-brennbaren auch brennbare Gase freigesetzt werden. In den Bildern 5 bis 6 ist das Anwachsen der Schicht deutlich zu erkennen, hier laufen die wesentlichen Prozesse der Intumeszenz ab.

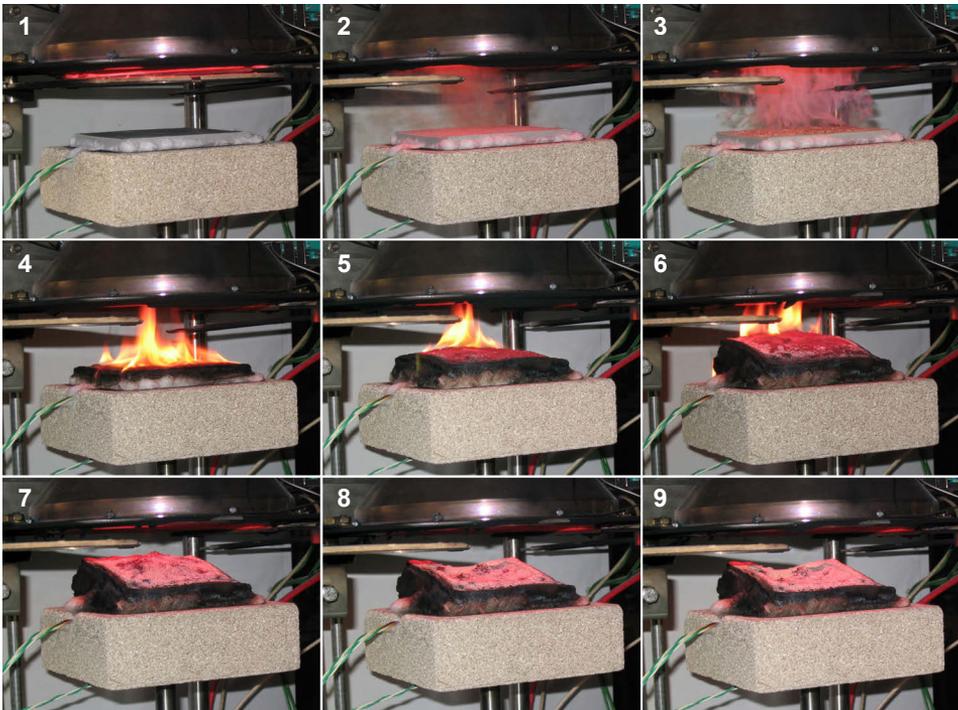


Bild 5.3.1.6 Temperaturmessung im Cone Calorimeter

| Bildnummer | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---------------------------------|-----|----|----|-----|------|------|------|------|------|
| Zeit relativ zum Messbeginn / s | -10 | 10 | 30 | 150 | 1000 | 2000 | 3000 | 4000 | 5400 |

Tabelle 5.3.1.2 Zeitpunkte der Einzelaufnahmen aus Bild 5.3.1.6

Die konstante Wärmestrahlung des konischen Heizelements dient als Wärmequelle. Aufgrund der Gerätekonstruktion und Versuchsführung ist eine direkte Flammeneinwirkung im Cone Calorimeter ausgeschlossen. Wie auch in Bild 5.3.1.6 zu erkennen, entzündeten dennoch einige Proben und brannten mit geringer Intensität für einige Minuten (maximale Wärmefreisetzungsrates $< 250 \text{ kW m}^{-2}$), was jedoch keinen essentiellen Einfluss auf das thermische Verhalten des Materials bewirkte. Bild 5.3.1.7 zeigt beispielhaft die Untersuchungen an 10 mm Beschichtungen bei einer Bestrahlungsstärke von 30 kW m^{-2} . Während die erste Messung nicht entzündete, zeigte die zweite Messung eine Entzündung nach knapp 2200 s mit einer maximalen Wärmefreisetzungsrates von ca. 130 kW m^{-2} nach etwa 2300 s und einer Brenndauer von ca. 500 s. Die Flamme verursacht einen zusätzlichen Wärmeeintrag in die Probe, der

sich mit einer Verzögerung von ca. 100 s in einer zusätzlichen Temperaturerhöhung von ca. 1,5°C bemerkbar macht. Dieser Einfluss kann als signifikant, aber nicht essentiell und deshalb für die weiterführenden Untersuchungen als nicht relevant eingestuft werden.

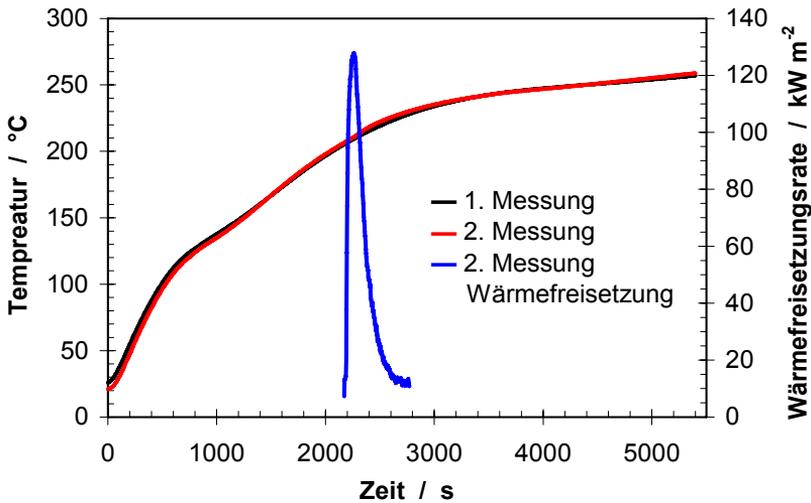


Bild 5.3.1.7 Temperaturverläufe und Wärmefreisetzung von Proben der Anfangsbeschichtungsstärke 10 mm bei 30 kW m⁻² mit und ohne Entzündung

5.3.2 Modellierung der Temperaturmessung im Cone Calorimeter

Das Finite-Differenzen-Programm IOPT2D soll dazu dienen, die effektive Wärmeleitfähigkeit der intumeszierenden Beschichtungen anhand der Ergebnisse der Temperaturmessungen instationär zu berechnen. Die beiden Parameter, die die zeit- bzw. temperaturabhängige Änderung des Wärmetransports primär verursachen sind die Materialeigenschaft Wärmeleitfähigkeit λ und die Schichtdicke d . Aufgrund der Schwierigkeit der unabhängigen Erfassung der zeitlichen Veränderung von λ und d , werden beide Faktoren sowie alle anderen Materialeigenschaften, die einen Einfluss auf den Wärmetransport haben, in der effektiven Wärmeleitfähigkeit vereint. Diese wird im Weiteren mit λ/d bezeichnet.

Um IOPT2D anwenden zu können, muss der experimentelle Aufbau in ein zweidimensionales Modell konvertiert werden. Des Weiteren benötigt IOPT2D die thermischen Stoffeigenschaften der verwendeten Materialien, die Umgebungseinflüsse und -bedingungen in Form von Randfunktionen und Informationen über den Ausgangszustand des Experiments in Form von Anfangswerten.

Geometrie des Modells

Das hier verwendete Modell basiert auf dem 2002 entwickelten und erfolgreich angewandten Modell [Bart 01, Bart 03] und wurde im Hinblick auf Geometrie und Umgebungsbedingungen weiterentwickelt und im Detail verbessert. Bild 5.3.2.1a zeigt das zweidimensionale Modell zur Simulationsrechnung der Temperaturmessungen im Cone Calorimeter. Es beschreibt einen 10 mm breiten vertikalen Ausschnitt durch das Zentrum des experimentellen Aufbaus, der horizontal in Schichten unterteilt ist. Jede Schicht besteht aus zwei Dreieckselementen mit Knotenpunkten zwischen den einzelnen Elementen, in denen das Temperatur- und Wärmestromfeld berechnet wird. Die Größe der Dreieckselemente wird generell dort minimiert, wo der Temperaturgradient die höchsten Werte aufweist.

Von oben nach unten lassen sich vier Materialbereiche unterscheiden:

- das intumeszierende Material – Obwohl in diesem Bereich während der Messung ein hoher Temperaturgradient besteht, wird es als einzelne oberste Schicht simuliert, da nur so die Berechnung von λ/d möglich ist
- das zu schützende Substrat in Form des Stahlblechs
- der Vermiculitrahmen – Aufgrund der niedrigen Wärmeleitfähigkeit besteht im Vermiculit ein hoher Temperaturgradient. Deshalb wird dieser Bereich in mehrere Schichten unterteilt
- die Auflagefläche der Wiegeeinheit, auf der die Probe positioniert ist – die hohe Wärmeleitfähigkeit des Stahls kann einen relevanten Wärmeabfluss aus dem Vermiculitrahmen verursachen

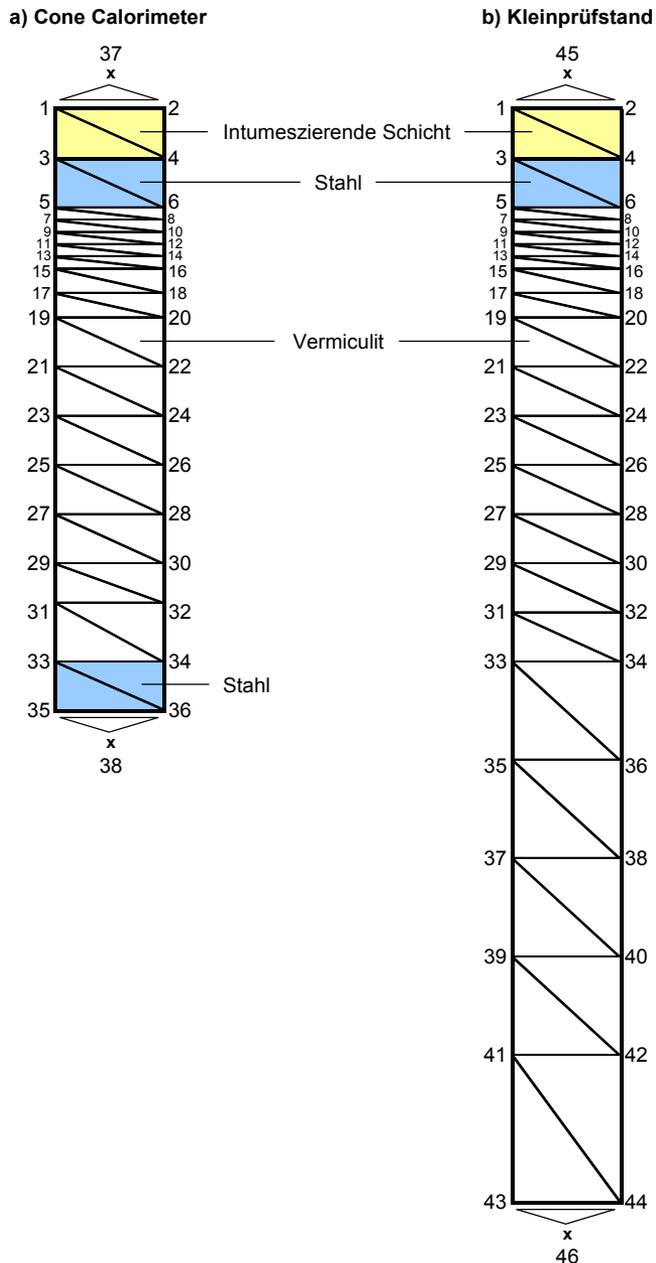


Bild 5.3.2.1 Modelle zur Simulationsrechnung der Temperaturmessungen im Cone Calorimeter und Kleinprüfstand

Dieser Teil des zweidimensionalen Modells besteht aus 34 Dreieckselementen, die durch 36 Knotenpunkte charakterisiert werden. Die Knotenpunkte 37 und 38 kennzeichnen die Umgebung und sind für den Wärmeeintrag aus dieser bzw. die Wärmeabgabe in diese verantwortlich. Daraus ergeben sich zwei weitere Dreieckselemente, so dass das komplette Modell über 36 Dreieckselemente und 38 Knotenpunkte verfügt.

In sich gegenüberliegenden Knotenpunkten besteht aufgrund der horizontalen Symmetrie des Modells zu jedem Zeitpunkt die gleiche Temperatur. Somit wird quasi ein eindimensionaler Temperatur- und Wärmestromlängsschnitt durch die Probe simuliert. Die Temperaturmessungen werden mit Thermoelementen an den Positionen, die den Knotenpunkten 5 (bzw. 6) und 31 (bzw. 32) entsprechen, durchgeführt. In Knoten 5 erfolgt die Temperaturmessung im Zentrum der Stahlblechunterseite, in Knoten 31 die Messung 6 mm tief in der Unterseite des Vermiculitrahmens. Bis auf die Höhe der intumeszierenden Schicht sind in Bild 5.3.2.1 alle Elementhöhen Maßstabsgerecht abgebildet. Da sich die Dicke der intumeszierenden Schicht im Verlauf der Untersuchung aufgrund der Intumeszenz verändert, wird die intumeszierende Schicht im Modell während der gesamten Messdauer auf einen Wert von 1 m normalisiert.

Die Limitierung des Modells auf einen schmalen Ausschnitt durch das Zentrum des experimentellen Aufbaus und die Vernachlässigung von Wärmeströmen in horizontaler Richtung ist wegen der guten Wärmeisolierung des Vermiculitrahmens möglich. Die vertikalen Außenflächen des Modells werden als adiabat angenommen. Bild 5.3.2.2 zeigt an zwei Beispielen die am Stahlblech gemessene Temperaturdifferenz $\vartheta_{\text{Mitte}} - \vartheta_{\text{Ecke}}$ zwischen dem mittig und dem in der Ecke angebrachten Thermoelement. Eine Messung wurde bei einer Bestrahlungsstärke von 30 kW m^{-2} durchgeführt, die andere bei 75 kW m^{-2} . Ab einer Messdauer von 1000 s liegt die Temperaturdifferenz für beide Messungen im Bereich von $\pm 2^\circ\text{C}$, was das annähernd adiabate Verhalten in horizontaler Richtung bestätigt.

Nur in den ersten 1000 s der Untersuchungen, in denen die Erwärmungsgeschwindigkeit am größten ist, treten höhere Temperaturabweichungen auf. Als Ursache dafür kommt neben einem geringen Wärmeabfluss in den Vermiculitrahmen auch die

ungleichmäßige Erwärmung der darüber befindlichen intumeszierenden Beschichtung in Frage. Zum einen haben Untersuchungen gezeigt, dass das Heizelement des Cone Calorimeters keine vollständig homogene Bestrahlung über die gesamte Probenoberfläche liefern kann (was auch in der folgenden Simulationsrechnung berücksichtigt wird, siehe Bilder 5.3.2.6 und 5.3.2.7) und zum anderen kommt es zu einem Wärmeübergang zwischen aufgeschäumtem Beschichtungsmaterial und Umgebungsluft, weil nur das Stahlblech aber nicht mehr die aufgeschäumte Schicht im Vermiculitrahmen eingebettet ist (vergleiche Bild 5.3.1.6). Da jedoch sowohl die intumeszierende Schicht selbst als auch der Vermiculitrahmen eine gute Wärmeisolierung bieten und die Probe mit einer Grundfläche von 100 mm x 100 mm groß genug ist, wird in der Simulationsrechnung nur der Wärmetransport in vertikaler Richtung betrachtet. Im Folgenden wird das Modell anhand von Ergebnissen aus Messung und Simulationsrechnung an unbeschichteten Stahlproben verifiziert.

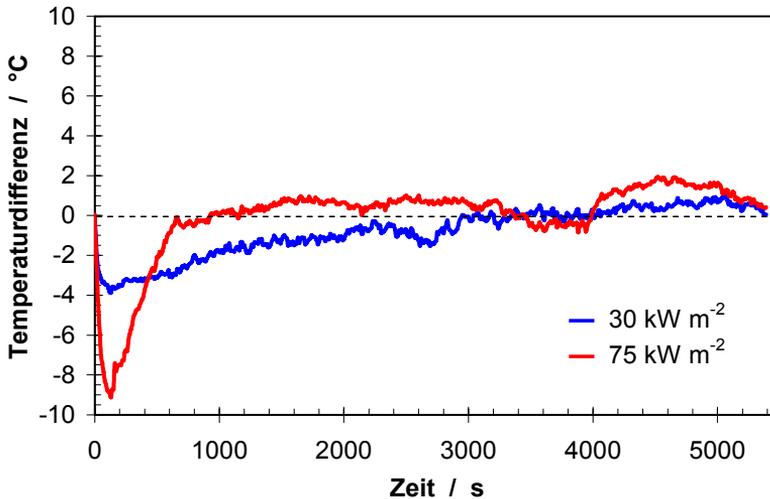


Bild 5.3.2.2 Temperaturdifferenz $\vartheta_{\text{Mitte}} - \vartheta_{\text{Ecke}}$ zwischen dem mittig angebrachten und dem in der Ecke angebrachten Thermoelment an Stahlblechen bei 30 kW m⁻² und 75 kW m⁻²

Stoffeigenschaften der Materialien

Für die Wärmestrom- und Temperaturfeldberechnung auf Basis von Gleichung 3.2.1 benötigt IOPT2D für alle verwendeten Materialien die Stoffdaten für Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärmekapazität und Rohdichte.

Die Stahlbleche der Proben bestehen aus dem Baustahl St 37-2, dessen Stoffdaten dem Eurocode 3 Teil 1.2 [ENV 1993-1-2] entnommen werden können. Der Auflagefläche der Wiegeeinheit werden die gleichen Stoffdaten zugeordnet:

- Wärmeleitfähigkeit λ in $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ (siehe Bild 5.3.2.3) (5.3.2.1)

$$\text{für } 20^\circ\text{C} \leq \vartheta < 800^\circ\text{C}: \quad \lambda(\vartheta) = 54 - 3,33 \cdot 10^{-2} \vartheta$$

$$\text{für } 800^\circ\text{C} \leq \vartheta \leq 1200^\circ\text{C}: \quad \lambda = 27,30$$

- spezifische Wärmekapazität c_p in $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ (siehe Bild 5.3.2.4) (5.3.2.2)

$$\text{für } 20^\circ\text{C} \leq \vartheta < 600^\circ\text{C}: \quad c_p = 425 + 7,73 \cdot 10^{-1} \vartheta - 1,69 \cdot 10^{-3} \vartheta^2 + 2,22 \cdot 10^{-6} \vartheta^3$$

$$\text{für } 600^\circ\text{C} \leq \vartheta < 735^\circ\text{C}: \quad c_p = 666 + \frac{13002}{738 - \vartheta}$$

$$\text{für } 735^\circ\text{C} \leq \vartheta < 900^\circ\text{C}: \quad c_p = 545 + \frac{17820}{\vartheta - 731}$$

$$\text{für } 900^\circ\text{C} \leq \vartheta \leq 1200^\circ\text{C}: \quad c_p = 650$$

- Rohdichte $\rho = 7850 \text{ kg m}^{-3}$ (5.3.2.3)

Der Vermiculitrahmen wird aus Hochtemperaturwärmedämmplatten des Typs Pro-maclad-1500 (Promat, Deutschland) gefertigt. Die Stoffdaten sind Herstellerangaben aus dessen Produktdatenblatt:

- Wärmeleitfähigkeit λ in $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ (5.3.2.4)

(siehe Tabelle 5.3.2.1 und Bild 5.3.2.5)

- spezifische Wärmekapazität $c_p = 880 \text{ J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ (5.3.2.5)

- Rohdichte $\rho = 400 \text{ kg m}^{-3}$ (5.3.2.6)

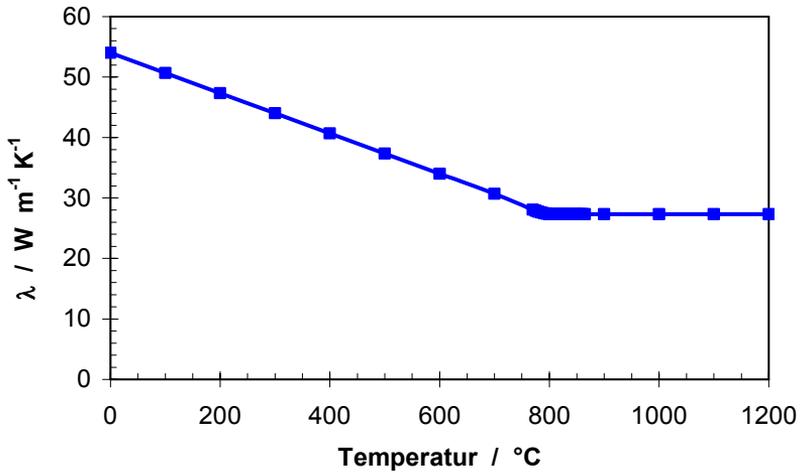


Bild 5.3.2.3 Wärmeleitfähigkeit von Baustahl nach Eurocode 3 Teil 1.2

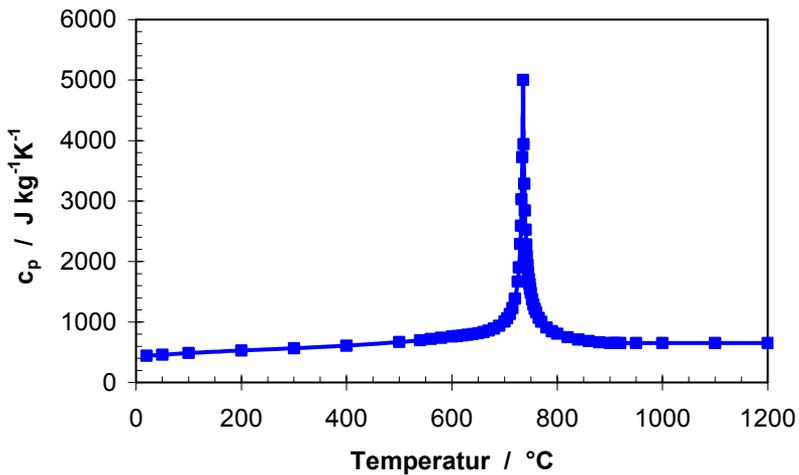


Bild 5.3.2.4 spezifische Wärmekapazität von Baustahl nach Eurocode 3 Teil 1.2

| $\vartheta / \text{°C}$ | 0 | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\lambda / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ | 0,130 | 0,134 | 0,140 | 0,148 | 0,160 | 0,173 | 0,190 | 0,212 | 0,240 |

Tabelle 5.3.2.1 Wärmeleitfähigkeit des Vermiculitrahmens nach Herstellerangabe

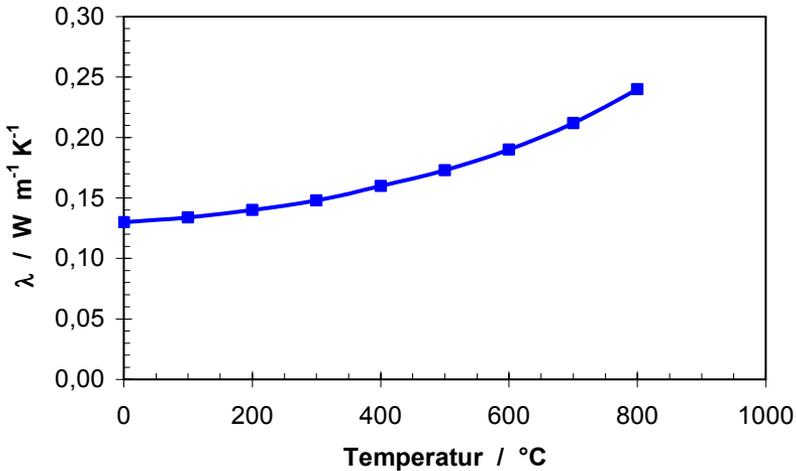


Bild 5.3.2.5 Wärmeleitfähigkeit von Vermiculit nach Herstellerangaben

Die Stoffdaten der intumeszierenden Beschichtung werden als unbekannt angenommen. Anhand der Ergebnisse der Temperaturmessungen wird mit IOPT2D die effektive Wärmeleitfähigkeit λ/d des intumeszierenden Brandschutzmaterials in Abhängigkeit von Zeit bzw. Temperatur berechnet. λ/d beinhaltet neben der Wärmeleitfähigkeit und der Schichtdicke auch die von d abhängige Rohdichte ρ und die spezifische Wärmekapazität c_p des Materials. Für die Berechnung mit IOPT2D werden $d = 1$ m sowie $\rho \cdot c_p = 1$ J m⁻³ K⁻¹ gesetzt. Somit äußern sich alle Einflüsse auf den Wärmetransport in den berechneten Werten von λ/d .

Randfunktionen

Als Randbedingung der zu simulierenden Messungen wird die Lufttemperatur der Umgebung als konstanter Wert von 18° C angenommen. Dieser Wert ergibt sich als ungefährender Mittelwert der über die Untersuchungsdauer aller Messungen aufgezeichneten Umgebungstemperaturen. Das Abzuggebläse des Cone Calorimeter gewährleistet eine ausreichend starke Ventilation der Raumluft in Probennähe. Als weitere Randfunktionen müssen alle zu- und abfließenden Wärmeströme des zu simulierenden Systems definiert werden. Wie bereits beschrieben, werden die Außenseiten

des Modells als adiabat angenommen. Also findet in der Simulation jeglicher Wärmeaustausch mit der Umgebung über die Ober- und Unterseite des Modells statt.

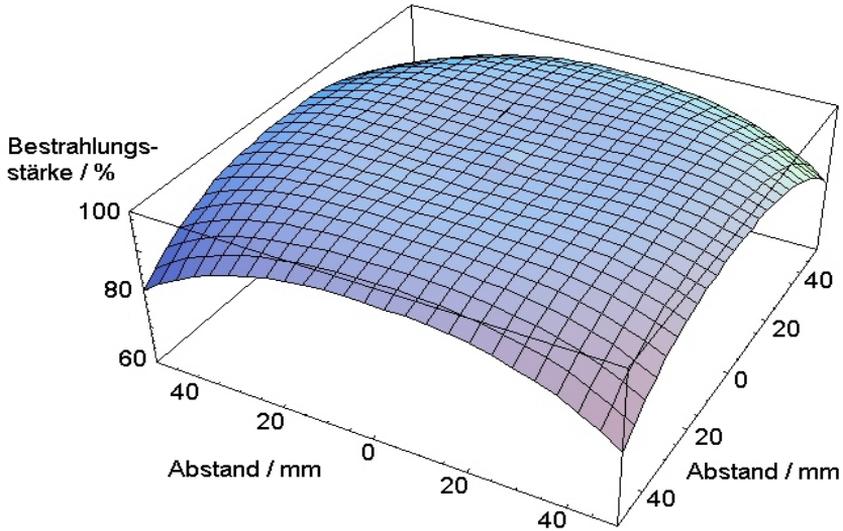


Bild 5.3.2.6 Bestrahlungsstärke über der Probenoberfläche bei einem vertikalen Abstand zum Heizelement von 25 mm

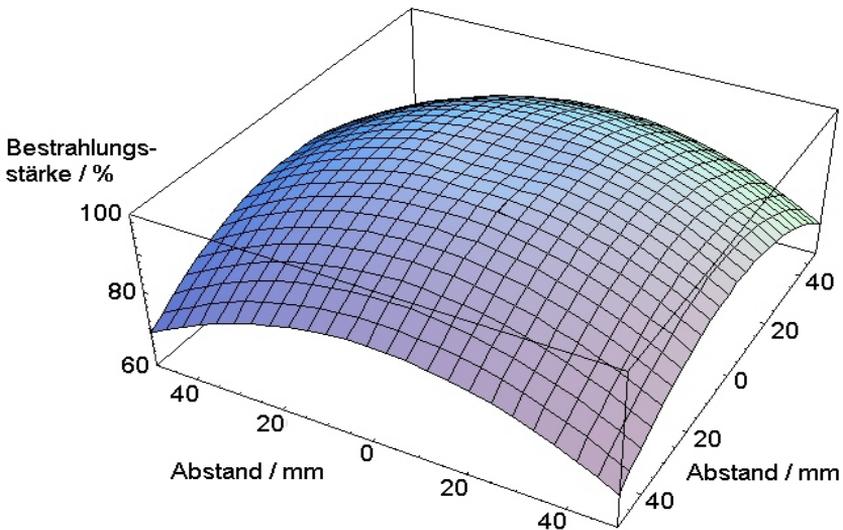


Bild 5.3.2.7 Bestrahlungsstärke über der Probenoberfläche bei einem vertikalen Abstand zum Heizelement von 50 mm

Der in die Probe eintretende Wärmestrom wird vom Heizelement des Cone Calorimeters in Form von Wärmestrahlung erzeugt. Die Temperatur des Heizelements wird so eingestellt, dass in der Position, in der sich während der Untersuchung die Mitte der Probenoberfläche befindet, die gewünschte Bestrahlungsstärke gemessen werden kann. Das konische Heizelement soll während der gesamten Untersuchungsdauer eine möglichst über die gesamte Probenoberfläche homogene Wärmestrahlung von konstantem Betrag liefern. Zur Überprüfung dieser Homogenität wurde die Bestrahlungsstärke über den Bereich der Probenoberfläche mit dem Wärmesensor rasterartig erfasst. Bild 5.3.2.6 zeigt, dass bereits bei dem standardmäßigen Abstand von 25 mm zwischen Probe und Heizelement die Bestrahlungsstärke zu den Probenkanten und -ecken signifikant abfällt, was bei einem Abstand von 50 mm umso deutlicher wird (Bild 5.3.2.7). Die Wärmestrahlung, die die Probenecken erreicht, liegt im Verhältnis zur Probenmitte bei nur ca. 80 % (25 mm) bzw. 69 % (50 mm). Deshalb wird für die Simulationsrechnung ein mittlerer Wert von je 97,25 % (25 mm) bzw. 90,92 % (50 mm) der nominellen Bestrahlungsstärke verwendet, der durch Integration über die Oberfläche ermittelt wurde.

Tabelle 5.3.2.2 zeigt die nominellen und die je nach Abstand zwischen Probe und Heizelement für die Simulation korrigierten Bestrahlungsstärken. Die auf die Probe einwirkende Wärmestrahlung wird im Modell als direkt eintretende Wärmestromdichte simuliert. Die korrigierten Werte aus Tabelle 5.3.2.2 werden den Knotenpunkten der Probenoberfläche (Knoten 1 und 2) zugeordnet.

| | Bestrahlungsstärke / kW m ² | | | |
|------------------------------|--|--------|--------|--------|
| nominell | 30 | 45 | 60 | 75 |
| korrigiert für 25 mm Abstand | 29,175 | 43,763 | 58,351 | 72,938 |
| korrigiert für 50 mm Abstand | 27,275 | 40,912 | 54,550 | 68,187 |

Tabelle 5.3.2.2 nominelle und je nach Abstand korrigierte Bestrahlungsstärken

Aus dem System, bestehend aus Probe und Vermiculitrahmen, fließt Wärme in die Umgebung ab. Diese austretenden Wärmeströme werden durch Strahlung und Konvektion verursacht. Im Modell werden an der Ober- und Unterseite austretende Wärmeströme mit Wärmeübergang durch freie Konvektion und Strahlung material- und

temperaturabhängig simuliert. Die Wärmeübergangskoeffizienten setzen sich dementsprechend jeweils aus einem konvektiven und einem Strahlungsanteil zusammen.

$$\alpha_{\Sigma} = \alpha_{\text{konv}} + \alpha_{\text{strahl}} \quad (5.3.2.7)$$

Der konvektive Anteil ist näherungsweise material- und temperaturunabhängig. Er wird an Systemober- und -unterseite auf den gleichen konstanten Wert von $20 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ gesetzt, entsprechend freier Konvektion bei vergleichbarer Ventilation [ENV 1993-1-2]. Der Strahlungsanteil wird in Abhängigkeit der Materialtemperatur beschrieben. Dabei wird für die intumeszierende Beschichtung ein Emissionsgrad von 0,95 angenommen, während für das Stahlblech und die Stahlaufgabe ein Emissionsgrad von 0,85 angesetzt werden. Beide Werte sind Schätzwerte auf Grundlage des VDI-Wärmeatlas [VDI-WA]. Eine Temperaturabhängigkeit der Emissionsgrade wird nicht berücksichtigt. Bild 5.3.2.8 zeigt die Wärmeübergangskoeffizienten bestehend aus Konvektiv- und Strahlungsteil für Stahl und intumeszierendes Material.

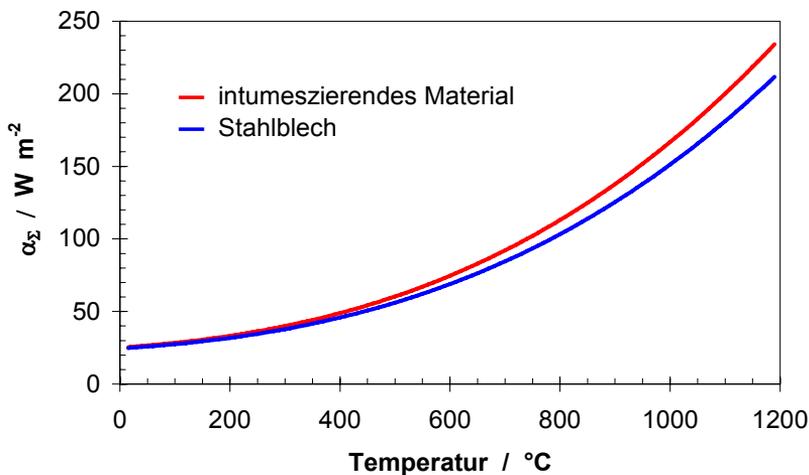


Bild 5.3.2.8 Wärmeübergangskoeffizienten bestehend aus Konvektiv- und Strahlungsteil für Stahl und intumeszierendes Material

Aus den getroffenen Annahmen ergeben sich folgende Randfunktionen:

$$\dot{q} = \begin{cases} \dot{q}_{\text{cone}} - (\alpha_{\text{konv}} + \alpha_{\text{strahl,oben}})(T_1 - T_{37}) & \text{für die Oberseite zwischen Knoten 1 und 2} \\ -(\alpha_{\text{konv}} + \alpha_{\text{strahl,unten}})(T_{35} - T_{38}) & \text{für die Unterseite zwischen Knoten 35 und 36} \\ 0 & \text{für die Außenseiten} \end{cases} \quad (5.3.2.8)$$

mit

\dot{q}_{cone} : eintretende Wärmestromdichte

α_{konv} : konvektiver Wärmeübergangskoeffizient (= 20 W m⁻² K⁻¹) (5.3.2.9)

T_1 : Temperatur in den Knoten 1 und 2

T_{35} : Temperatur in den Knoten 35 und 36

T_{37}, T_{38} : Umgebungstemperatur in den Knoten 37 und 38 (= 18°C) (5.3.2.10)

für den Wärmeübergang durch Strahlung gilt:

$$\alpha_{\text{strahl,oben}} = \varepsilon \sigma \frac{(T_1^4 - T_{37}^4)}{(T_1 - T_{37})}, \quad \text{mit } \varepsilon = 0,95 \quad (5.3.2.11)$$

$$\alpha_{\text{strahl,unten}} = \varepsilon \sigma \frac{(T_{35}^4 - T_{38}^4)}{(T_{35} - T_{38})}, \quad \text{mit } \varepsilon = 0,85$$

mit

ε : Emissionsgrad des Materials

σ : Stefan-Boltzmann-Konstante $\sigma \approx 5,67 \cdot 10^{-8}$ W m⁻² K⁻⁴

Die Gleichungen 5.3.2.8 bis 5.3.2.11 gelten für den Fall der Simulationsrechnung der Untersuchungen mit intumeszierender Beschichtung. Werden die Untersuchungen an unbeschichteten Stahlblechen simuliert, dann entfällt der Bereich des intumeszierenden Materials und das Modell reduziert sich auf 34 Dreieckselemente und 36 Knotenpunkte. In den Randfunktionen ersetzen sich dann T_{35} , T_{37} und T_{38} , durch T_{33} , T_{35} und T_{36} . Des Weiteren wird dann $\alpha_{\text{strahl,oben}}$ mit dem Emissionsgrad für Stahl $\varepsilon = 0,85$ gebildet.

Anfangsbedingungen

Vor Beginn der Untersuchungen wird im gesamten System eine homogene Temperaturverteilung angenommen. Die Anfangstemperatur aller Knotenpunkte wird den Ergebnissen der gemessenen Temperaturen entsprechend vorgegeben. Ausschlaggebend ist dabei der vor Untersuchungsbeginn mittig unter den Stahlblechen gemessene Wert, da der dort gemessene Temperaturverlauf auch für die Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Probenmaterials herangezogen wird. In den meisten Fällen konnte eine Anpassung an die Umgebungstemperatur festgestellt werden und es wurde der Startwert von 20°C verwendet. Bei hohen Bestrahlungsstärken traten vor Messbeginn teils etwas höhere Temperaturen in Umgebung und Probekörper auf, woraus auf bis zu 30°C erhöhte Temperaturstartwerte resultierten. Für die effektive Wärmeleitfähigkeit wird ein Anfangswert von 10 W m⁻² K⁻¹ vorgegeben. Dieser Wert eignete sich im Falle fast aller Untersuchungen, das iterative Berechnungsverfahren der thermischen Stoffeigenschaften erfolgreich zu initiieren.

Durchführung der Simulationsrechnung

Die Simulationsrechnung zur Bestimmung des Temperatur- und Wärmestromfeldes wird zu Untersuchungszeitpunkten mit jeweils 10 s Differenz durchgeführt. Über die Versuchsdauer von 5400 s ergeben sich dann 541 Berechnungszeitpunkte, wenn man die erste Rechnung zu Untersuchungsbeginn bei 0 s vornimmt. Da die Berechnung thermischer Stoffeigenschaften einen hohen Aufwand an Vorbereitung der Eingabedaten und Rechenzeit erfordert, wird die effektive Wärmeleitfähigkeit jeweils als konstanter Wert über einem Zeitintervall einer bestimmten Anzahl von Berechnungszeitpunkten (Stützstellen) ermittelt. Die Anzahl der Stützstellen muss in den Zeitintervallen minimiert werden, die die höchste Veränderung der zu berechnenden Stoffeigenschaft, hier der effektiven Wärmeleitfähigkeit, aufweisen. Das war bei allen durchgeführten Untersuchungen zu Messbeginn der Fall.

Tabelle 5.3.2.3 zeigt die 18 Zeitintervalle, in denen die Berechnung von λ/d standardmäßig vorgenommen wurde. Zur Sicherstellung einer definierten Rechengenauigkeit wurde vorausgesetzt, dass die gemittelte Abweichung pro Stützstelle, zwischen gemessenen Temperaturen und mittels λ/d berechneten Temperaturen, in jedem

Zeitintervall nicht größer als 1°C sein darf. Wird diese Bedingung nicht erfüllt, so wird das betroffene Intervall in zwei kleinere Intervalle aufgeteilt, bis die Abweichung den Grenzwert nicht übertrifft. Die Anzahl der Zeitintervalle kann somit in Abhängigkeit der simulierten Untersuchung steigen.

| Zeitintervall- grenzen in s | Zeitintervall- mittel in s | Anzahl der Stütz- stellen | Zeitintervall- grenzen in s | Zeitintervall- mittel in s | Anzahl der Stütz- stellen |
|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 0 | } 25 | 6 | 1800 | } 2000 | 41 |
| 50 | | | 2200 | | |
| 150 | } 100 | 11 | 2600 | } 2400 | 41 |
| 300 | | | 3000 | | |
| 450 | } 225 | 16 | 3400 | } 2800 | 41 |
| 600 | | | 3800 | | |
| 800 | } 375 | 16 | 4200 | } 3200 | 41 |
| 1000 | | | 4600 | | |
| 1400 | } 525 | 16 | 5000 | } 3600 | 41 |
| 1800 | | | 5400 | | |
| | } 700 | 21 | | } 4000 | 41 |
| | | | | | |
| | } 900 | 21 | | } 4400 | 41 |
| | | | | | |
| | } 1200 | 41 | | } 4800 | 41 |
| | | | | | |
| | } 1600 | 41 | | } 5200 | 41 |
| | | | | | |

Tabelle 5.3.2.3 Zeitintervalle und Anzahl der Stützstellen für die Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Cone Calorimeter-Untersuchungen

Die Anwendung von IOPT2D erfolgt auf zwei unterschiedliche Weisen. Im Falle der unbeschichteten Stahlbleche berechnet das Programm ein dynamisches Temperatur- und Wärmestromfeld des simulierten Systems. Diese Ergebnisse lassen sich nutzen, um die Qualität der Simulationsrechnung zu verifizieren und gegebenenfalls das Modell zu optimieren. In Kapitel 5.3.3 werden in diesem Bezug die Ergebnisse von Temperaturmessung und Simulationsrechnung an den unbeschichteten Stahlblechen verglichen. Im Falle der mit intumeszierendem Material beschichteten Stahlbleche wird simultan zur Temperatur- und Wärmestromfeldberechnung die zeit- bzw. temperaturabhängige effektive Wärmeleitfähigkeit der intumeszierenden Beschich-

temperatur bestimmt. Damit dies möglich ist, werden die in der Mitte der Stahlblechunterseite gemessenen Temperaturverläufe als Referenzgröße in Knotenpunkt 5 (bzw. 6) des Modells implementiert.

5.3.3 Ergebnisse der Simulationsrechnung

Die Ergebnisse der Simulationsrechnung lassen sich in zwei Bereiche unterteilen: die dynamische Temperatur- und Wärmestromfeldberechnung sowie die zeit- bzw. temperaturabhängige Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der intumeszierenden Beschichtung.

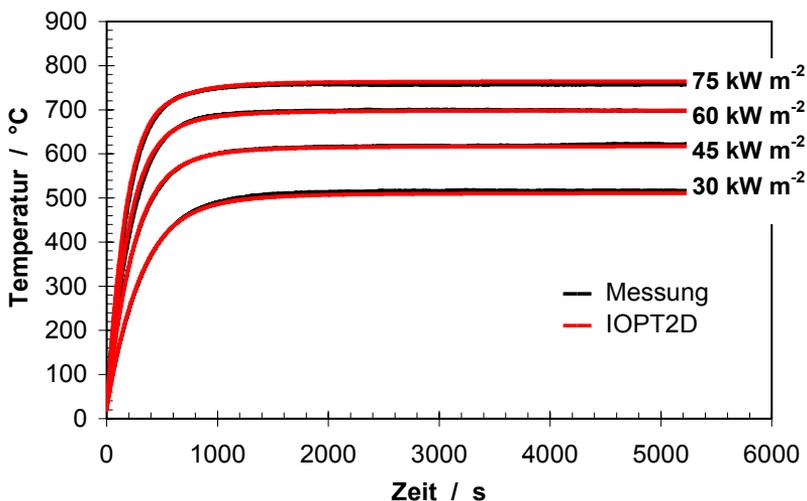


Bild 5.3.3.1 Ergebnisse der Temperaturmessung an der Stahlblechrückseite und die mit IOPT2D berechnete Temperatur für Knotenpunkt 3

Aufgrund der fehlenden intumeszierenden Beschichtung besteht das Modell zur Simulation der Untersuchungen an unbeschichteten Stahlblechen aus zwei Knotenpunkten weniger, als das in Bild 5.3.2.1a gezeigte. Das Stahlblech wird durch die Punkte 1, 2, 3 und 4 umschlossen. Dementsprechend werden dann die Knotenpunkte 3 (bzw. 4) und 29 (bzw. 30) den Thermoelementen an der Rückseite des Stahlblechs und in 6 mm Tiefe der Rückseite des Vermiculitrahmens zugeordnet. Bild 5.3.3.1 zeigt die Ergebnisse der Temperaturmessung an der Stahlblechrückseite und die mit IOPT2D berechnete Temperatur für Knotenpunkt 3. Es wird deutlich, dass

eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Mess- und Simulationsergebnissen besteht. In Bild 5.3.3.2 ist die Temperaturdifferenz zwischen berechneten und gemessenen Ergebnissen dargestellt. Die durchschnittliche Abweichung der Rechenwerte zu den Messwerten liegt bei allen Untersuchungen bei weniger als 8°C bzw. 2 %. Die maximalen Abweichungen liegen bei 13°C (11 %), wenn man die ersten 100°C des Temperaturanstiegs vernachlässigt. Nur zu Untersuchungsbeginn kommt es bei einigen Rechnungen zu einer Abweichung von bis zu 30°C . Hier spielen die Anfangsbedingungen der Untersuchungen eine große Rolle, so dass während des starken Temperaturanstiegs die Reproduzierbarkeit der Messungen eingeschränkt ist.

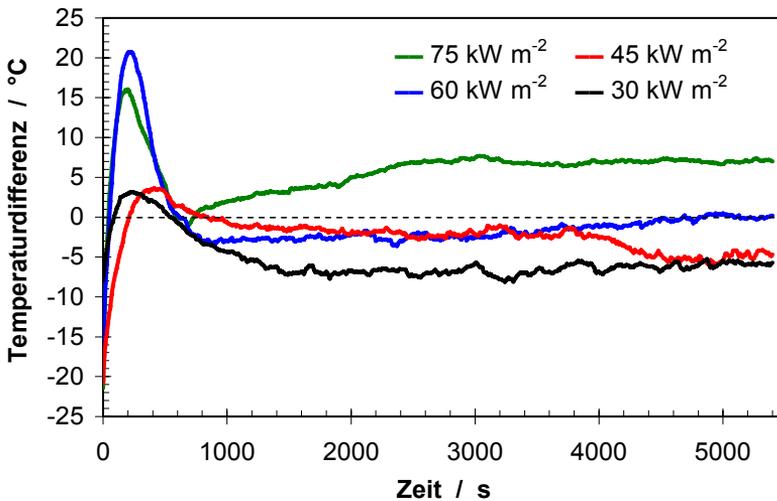


Bild 5.3.3.2 Temperaturdifferenz zwischen berechneten und gemessenen Ergebnissen

Die durchschnittliche Abweichung zwischen den Messergebnissen für das Thermoelement in 6 mm Tiefe der Unterseite des Vermiculitrahmens und den Simulationsergebnisse für Knoten 29 beträgt bei allen Untersuchungen weniger als 15°C bzw. 12 %. Da Umgebungseinflüsse hier wesentlich stärker wirken als am Stahlblech, ist die Reproduzierbarkeit der Messwerte schlechter und die Abweichung dementsprechend größer.

Die Bilder 5.3.3.3 bis 5.3.3.6 zeigen die mittels IOPT2D berechneten effektiven Wärmeleitfähigkeiten λ/d der intumeszierenden Beschichtungen. Die Bilder korrespondie-

ren mit den Bildern 5.3.1.1 bis 5.3.1.4 und zeigen die Ergebnisse für die vier unterschiedlichen Bestrahlungsstärken.

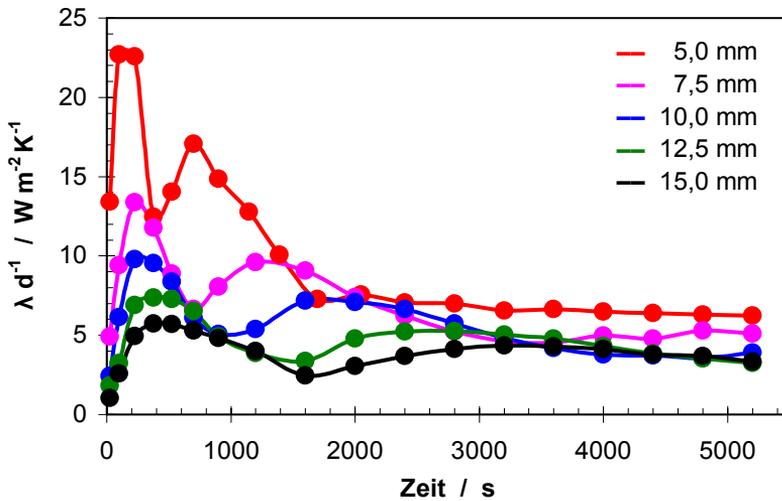


Bild 5.3.3.3 mittels IOPT2D berechnete effektive Wärmeleitfähigkeiten λ/d der intumeszierenden Beschichtungen bei 30 kW m^{-2}

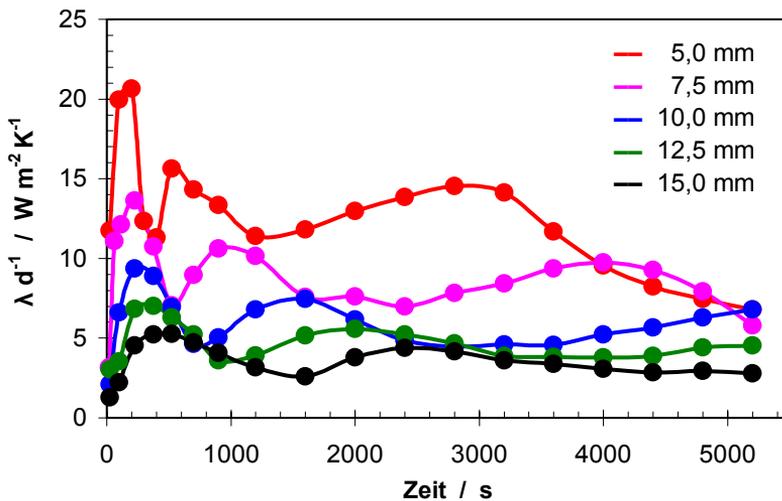


Bild 5.3.3.4 mittels IOPT2D berechnete effektive Wärmeleitfähigkeiten λ/d der intumeszierenden Beschichtungen bei 45 kW m^{-2}

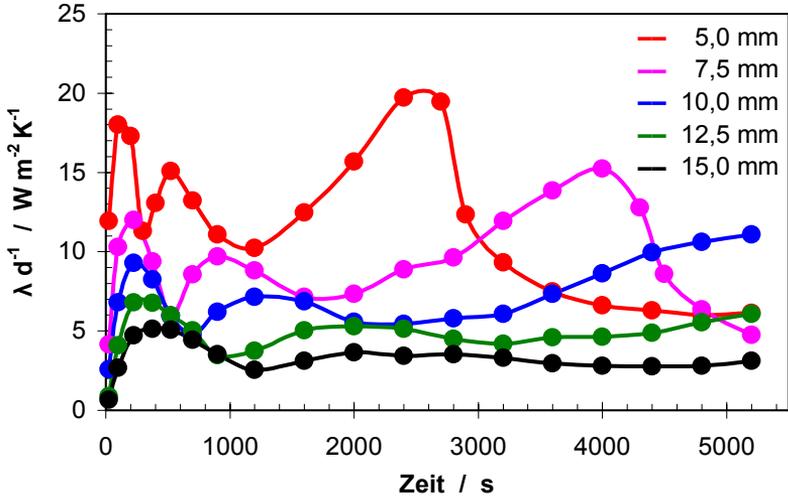


Bild 5.3.3.5 mittels IOPT2D berechnete effektive Wärmeleitfähigkeiten λ/d der intumeszierenden Beschichtungen bei 60 kW m^{-2}

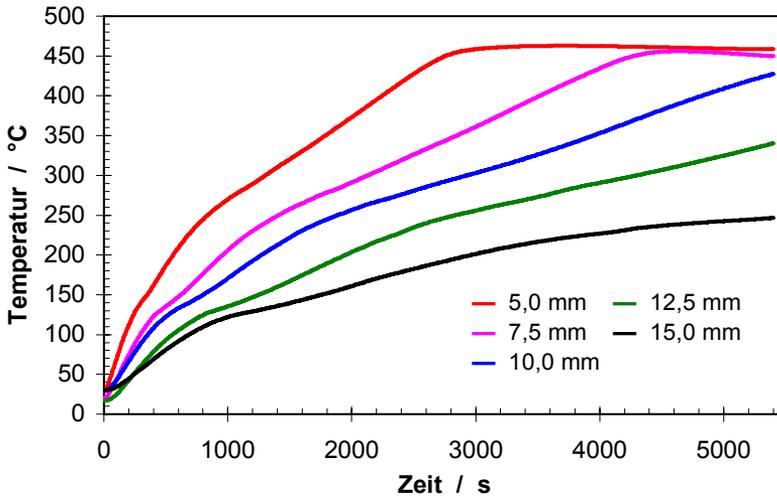


Bild 5.3.3.5a an der Rückseite des Stahlblechs gemessene Temperaturverläufe bei 60 kW m^{-2}

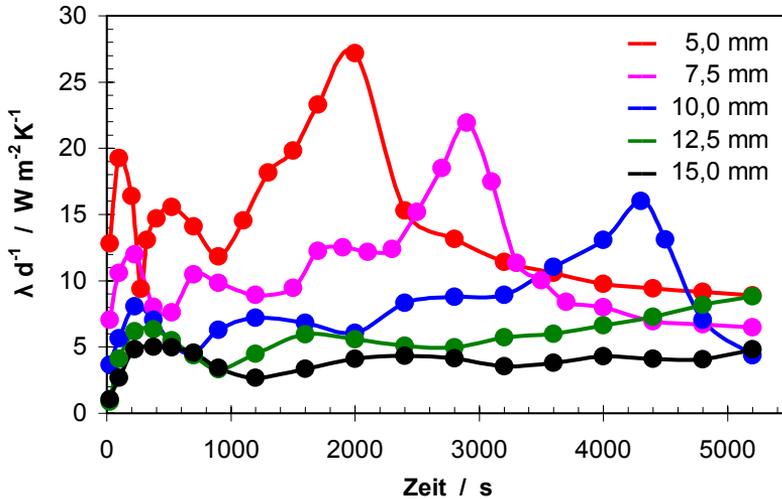


Bild 5.3.3.6 mittels IOPT2D berechnete effektive Wärmeleitfähigkeiten λ/d der intumeszierenden Beschichtungen bei 75 kW m^{-2}

Für jede Bestrahlungsstärke sind die unterschiedlichen Verläufe von λ/d abhängig von der Anfangsbeschichtungsstärke des intumeszierenden Materials über der Messzeit aufgetragen. Dabei wurden die gemessenen Temperaturverläufe zur Berechnung der entsprechenden effektiven Wärmeleitfähigkeiten verwendet. Zum direkten Vergleich mit Bild 5.3.3.5 sind in Bild 5.3.3.5a die Ergebnisse der Temperaturmessungen aus Bild 5.3.1.3 reduziert um die Kurve für das unbeschichtete Stahlblech dargestellt. Es ist offensichtlich, dass Proben mit größeren Anfangsbeschichtungsstärken geringere effektive Wärmeleitfähigkeiten aufweisen.

Die gemessenen Temperaturverläufe spiegeln sich in den berechneten Ergebnissen von λ/d wieder. Der Vergleich der Bilder 5.3.3.5 und 5.3.3.5a zeigt, dass zeitliche Änderungen von λ/d und Temperaturänderungen in Beziehung zueinander stehen. Eine Verringerung von λ/d korrespondiert mit einer Verlangsamung des Temperaturanstiegs. Dabei zeigen die Proben mit unterschiedlichen Anfangsbeschichtungsstärken einen jeweils ähnlichen Kurvenverlauf, der lediglich in den Beträgen von λ/d variiert und mit unterschiedlicher Geschwindigkeit abläuft. Je geringer die Anfangsbeschichtungsstärke d_0 , desto höher die Beträge und desto schneller die zeitliche Änderung von λ/d . Die Stadien der Intumeszenz werden in dünneren Schichten schneller durchlaufen, da der Wärmedurchsatz höher ist. Eine Erhöhung der Bestrahlungs-

stärke führt zu einem ähnlichen Verhalten, wie in Bild 5.3.3.7 für Proben mit 7,5 mm Anfangsbeschichtungsstärke zu erkennen ist.

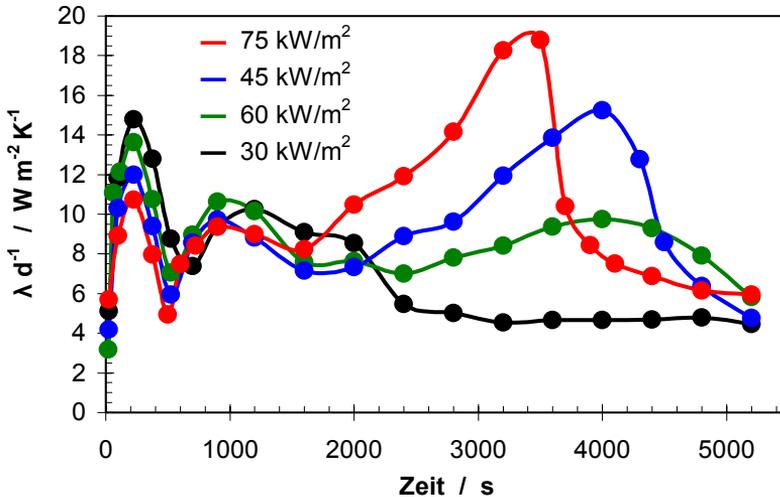


Bild 5.3.3.7 mittels IOPT2D berechnete effektive Wärmeleitfähigkeiten λ/d der intumeszierenden Beschichtungen für Proben mit 7,5 mm Anfangsbeschichtungsstärke

Bild 5.3.3.8 zeigt die effektiven Wärmeleitfähigkeiten, aufgetragen gegen die gemessenen Stahlblechtemperaturen für Cone Calorimeter-Untersuchungen bei 75 kW m^{-2} Bestrahlungsstärke. Hier werden Minima von λ/d bei etwa 140 und 280°C für unterschiedliche Anfangsbeschichtungsstärken besonders deutlich. Sie korrespondieren zu den bei vergleichbaren Temperaturen geringen Steigungen der Temperaturverläufe in Bild 5.3.1.4. Der deutliche Anstieg und plötzliche Abfall von λ/d im Temperaturbereich zwischen 400 und 500°C wird wie die korrespondierende Stagnation im Temperaturverlauf in Kapitel 5.5.3 diskutiert. An dieser Stelle ist es wichtig herauszustellen, dass die Abszisse die an den Stahlblechen gemessenen Temperaturen repräsentiert, welche stets geringer sind als die Temperaturen im Inneren der intumeszierenden Schicht. Insofern ist zu folgern, dass die Prozesse, die zu den jeweiligen Minima von λ/d führen, nämlich die Wasserabspaltung im Temperaturintervall von $100 - 200^\circ\text{C}$ (Bild 5.2.1) und die für das Aufschäumen des Materials verantwortlichen Prozesse im Temperaturintervall von $270 - 500^\circ\text{C}$, bei Auftreten der Minima jeweils bereits in wesentlichen Bereichen des Materials stattgefunden haben.

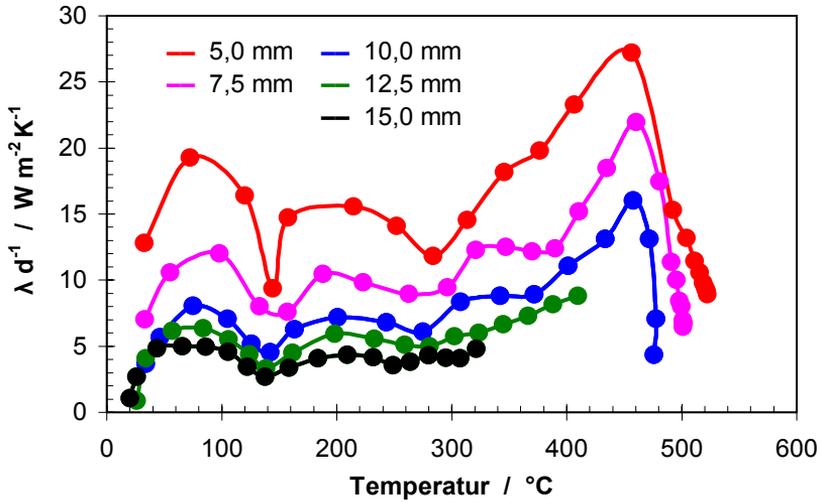


Bild 5.3.3.8 effektive Wärmeleitfähigkeiten aufgetragen gegen die gemessenen Stahlblechtemperaturen bei 75 kW m^{-2}

5.4 Methode zur Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit im Kleinprüfstand

Zum Vergleich der unterschiedlichen Prüfverfahren Cone Calorimeter und Kleinprüfstand wurden die am Cone Calorimeter durchgeführten Untersuchungen bestehend aus Temperaturmessung und Simulationsrechnung weitgehend analog auf den Kleinprüfstand übertragen. Es wurde darauf geachtet, bestehende Prüfvorschriften nach [DIN 4102] und [DIBT 97] bei der experimentellen Untersuchung im Kleinprüfstand einzuhalten. Aus den sich dadurch ergebenden Anforderungen und den gegebenen gerätespezifischen Eigenschaften resultieren einige grundlegende Unterschiede zwischen beiden Verfahren:

1. Die Grundfläche der Proben beträgt im Kleinprüfstand $500 \times 500 \text{ mm}^2$ im Vergleich zu $100 \times 100 \text{ mm}^2$ im Cone Calorimeter.
2. Nach [DIBT 97] ist im Kleinprüfstand eine 100 mm starke Vermiculitschicht zur Wärmeisolierung der Probenrückseite zu verwenden. Im Cone Calorimeter betrug diese Schicht 45 mm.
3. Als Wärmequelle dient im Kleinprüfstand ein Ölzerstäubungsbrenner, der nach der Einheitstemperaturkurve (ETK) betrieben wird im Gegensatz zur konstanten Wärmebestrahlung im Cone Calorimeter.
4. Aufgrund der unterschiedlichen Wärmequellen bestehen klare Unterschiede im Wärmeübergang auf die Probe: Während im Cone Calorimeter der Wärmeeintrag ausschließlich in Form von Strahlung erfolgt, ist im Kleinprüfstand wegen der starken Ventilation die erzwungene Konvektion neben der Wärmestrahlung von großer Bedeutung. Außerdem besteht eine direkte Flammenwirkung auf die Probe.

5.4.1 Temperaturmessung im Kleinprüfstand

In Bild 5.4.1 sind die Ergebnisse der Temperaturmessungen im Kleinprüfstand dargestellt. Für jede Anfangsbeschichtungsstärke ist jeweils eine repräsentative Messkurve abgebildet. Die relative Abweichung der zwei Messungen pro Beschichtungsstärke liegt bei allen Messungen unter 17 %, wenn man Temperaturen unter 100°C nicht berücksichtigt.

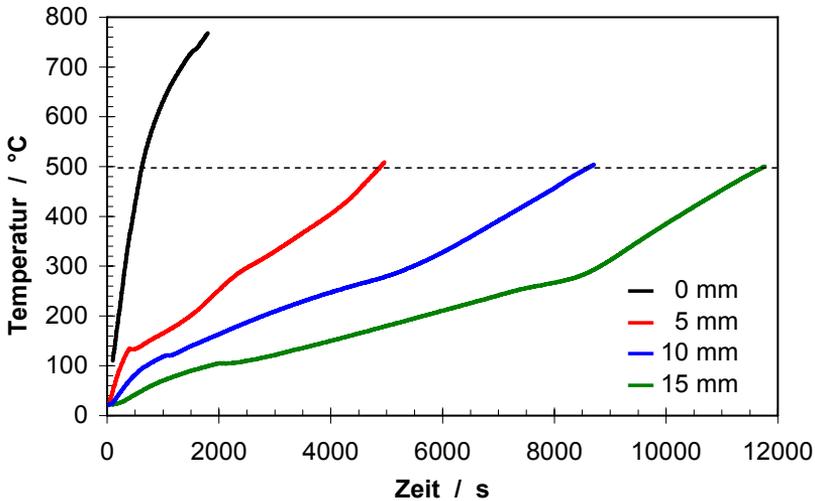


Bild 5.4.1 im Kleinprüfstand gemessene Temperaturverläufe an der Stahlblechrückseite von Proben mit unterschiedlicher Anfangsbeschichtungsstärke

Die Zeitpunkte zu denen die gemessenen Temperaturen den kritischen Wert von 500°C übersteigen sind für die Anfangsbeschichtungsstärke von 5 mm 4920 s, für 10 mm 8640 s und für 15 mm 11750 s. Die Messungen wurden jeweils kurz nach Überschreiten dieses Wertes abgebrochen. Nur die Proben der Beschichtungsstärken 10 und 15 mm würden die Voraussetzung für eine Zulassung nach Brandschutzklasse F90 erfüllen, da sie die kritische Temperatur erst nach einer Zeit von über 5400 s (90 min) erreichen. Im Vergleich dazu übersteigt die Temperatur des unbeschichteten Stahlblechs 500°C nach bereits 630 s.

Vergleichbar zu den Untersuchungen im Cone Calorimeter zeigen auch die Ergebnisse der Messungen im Kleinprüfstand jeweils zwei Bereiche geringerer Steigung, die bei Temperaturen um die 120°C und 280°C auftreten. Diese sind analog zu Kapitel 5.3.1 auf die Zersetzungsprozesse des intumeszierenden Materials zurückzuführen. Eine Stagnation des Temperaturanstiegs im Bereich um die 450°C ist dagegen nicht zu erkennen. Es konnte beobachtet werden, dass im Verlauf der Messungen das Probenmaterial entzündet und nach einigen Minuten wieder verlischt.

5.4.2 Modellierung der Temperaturmessung im Kleinprüfstand

Das Modell zur Simulation der Kleinprüfstanduntersuchungen mittels IOPT2D ist weitgehend analog zum Modell aus 5.3.2. Die zu Beginn des Kapitels 5.4 erwähnten Unterschiede sind im Modell berücksichtigt und werden im Folgenden beschrieben.

Geometrie des Modells

Wegen der stärkeren Vermiculitschicht an der Probenrückseite verfügt das Modell für den Kleinprüfstand (Bild 5.3.2.1b) über 44 Dreieckselemente und 46 Knotenpunkte im Vergleich zu 36 und 38 des Modells für das Cone Calorimeter. Die Knotenpunkte 45 und 46 repräsentieren die Umgebung. Der Knotenpunkt 5 (bzw. 6) bildet die Position des Thermoelements für die Temperaturmessung in der Mitte der Stahlblechrückseite ab.

Wie das Modell zur Simulation der Messungen im Cone Calorimeter beschreibt auch das Modell für den Kleinprüfstand einen vertikalen Ausschnitt durch den experimentellen Aufbau. Da der gesamte Probenkörper inklusive der Vermiculitisolierung seitlich mit Klammern am Kleinprüfstand befestigt wird, existiert hier kein weiterer Materialbereich unterhalb des Vermiculits, der eine Auflagefläche simuliert. Wie für die Cone Calorimeter-Untersuchung werden die Wärmeströme in horizontaler Richtung vernachlässigt. Aufgrund der großen Grundfläche der Probe über die der Wärmeeintrag erfolgt und der seitlichen Isolierung mittels Keramikwolle, kann der modellierte Längsschnitt in horizontaler Richtung als adiabat angenommen werden.

Stoffeigenschaften der Materialien

Da der experimentelle Aufbau der Untersuchungen im Kleinprüfstand aus den gleichen Materialien besteht wie der Aufbau der Cone Calorimeter-Untersuchungen, wird die Simulationsrechnung mit den gleichen Stoffeigenschaften durchgeführt. Für die Daten der Materialeigenschaften gelten jeweils die Gleichungen 5.3.2.1 bis 5.3.2.6 und die Bilder 5.3.2.3 bis 5.3.2.5 sowie Tabelle 5.3.2.1. Zur Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der intumeszierenden Schicht, werden wiederum $d = 1 \text{ m}$ sowie $\rho \cdot c_p = 1 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ gesetzt.

Randfunktionen

Zwischen den Untersuchungsmethoden bestehen entscheidende Unterschiede in Bezug auf die ein- und austretenden Wärmeströme. Während der Wärmeeintrag beim Cone Calorimeter per konstanter Wärmestrahlung erfolgt, wird im Brandraum des Kleinprüfstandes ein Temperaturverlauf entsprechend der ETK [DIN 4102] (Teil 2) erzeugt. Im Modell wird die ETK in Form der Gleichung 5.4.2.1 dem Knotenpunkt 45, der den Brandraum präsentiert, zugeordnet.

$$T_{45} = T_0 + 345 \log(8t + 1) \quad (5.4.2.1)$$

Dabei gilt für die Anfangstemperatur $T_0 = 20^\circ\text{C}$. Als Wärmequelle dient ein Ölzerstäubungsbrenner, der für eine starke Ventilation der Brandraumgase sorgt. Dies führt dazu, dass der konvektive Anteil des Wärmeübergangs an der Probenoberseite (Knoten 1 bzw. 2) essentiell höher als im Cone Calorimeter ist und mit einem konstanten Wert von $60 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ entsprechend erzwungener Konvektion simuliert wird [ENV 1993-1-2]. Zwischen der Vermiculitaußenseite (Knoten 43 bzw. 44) und der Umgebung (Knoten 46) wird wie im Modell für das Cone Calorimeter ein konstanter konvektiver Wärmeübergang von $20 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ angenommen.

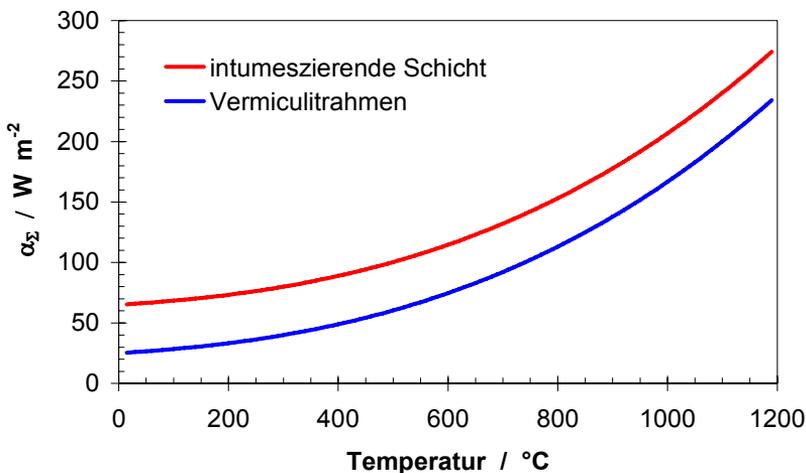


Bild 5.4.2 Wärmeübergangskoeffizienten bestehend aus Konvektiv- und Strahlungsteil für Stahl und intumeszierendes Material

Die Umgebungstemperatur wird entsprechend gemittelter Messergebnisse als konstanter Wert von 18°C vorgegeben. Der temperaturabhängige Strahlungsanteil wird sowohl an der Oberseite der intumeszierenden Schicht als auch an der Rückseite der Vermiculitisolierung mit einem Emissionsgrad von 0,95 berechnet. An beiden Seiten werden konvektiver Anteil und Strahlungsanteil zum Gesamtwärmeübergangskoeffizient addiert. Es gilt Gleichung 5.3.2.7. Daraus ergibt sich eine Abhängigkeit des Wärmeübergangs von der Materialtemperatur entsprechend Bild 5.4.2.

Aus den getroffenen Annahmen ergeben sich folgende Randfunktionen:

$$\dot{q} = \begin{cases} (\alpha_{\text{konv,oben}} + \alpha_{\text{strahl,oben}})(T_{45} - T_1) & \text{für die Oberseite zwischen Knoten 1 und 2} \\ -(\alpha_{\text{konv,unten}} + \alpha_{\text{strahl,unten}})(T_{43} - T_{46}) & \text{für die Unterseite zwischen Knoten 43 und 44} \\ 0 & \text{für die Außenseiten} \end{cases} \quad (5.4.2.2)$$

mit

$$\alpha_{\text{konv,oben}} : \text{konvektiver Wärmeübergangskoeffizient zwischen intumeszierender Schicht und Brandraum (= } 60 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}\text{)} \quad (5.4.2.3)$$

$$\alpha_{\text{konv,unten}} : \text{konvektiver Wärmeübergangskoeffizient zwischen Vermiculit und Umgebung (= } 20 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}\text{)} \quad (5.4.2.4)$$

$$T_1 : \text{Temperatur in den Knoten 1 und 2}$$

$$T_{43} : \text{Temperatur in den Knoten 43 und 44}$$

$$T_{45} : \text{Brandraumtemperatur im Knoten 45 nach Gleichung 5.4.2.1}$$

$$T_{46} : \text{Umgebungstemperatur im Knoten 46 (= } 18^\circ\text{C)} \quad (5.4.2.5)$$

für den Wärmeübergang durch Strahlung gilt:

$$\alpha_{\text{strahl,oben}} = \varepsilon \sigma \frac{(T_{45}^4 - T_1^4)}{(T_{45} - T_1)}, \quad \text{mit } \varepsilon = 0,95 \quad (5.4.2.6)$$

$$\alpha_{\text{strahl,unten}} = \varepsilon \sigma \frac{(T_{43}^4 - T_{46}^4)}{(T_{43} - T_{46})}, \quad \text{mit } \varepsilon = 0,95$$

mit

ε : Emissionsgrad des Materials

σ : Stefan-Boltzmann-Konstante $\sigma \approx 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$

Für die Simulation der Temperaturmessungen an unbeschichteten Stahlblechen wird das Modell analog zu 5.3.2 um je zwei Dreieckselemente und Knotenpunkte reduziert. Dementsprechend gilt für $\alpha_{\text{strahl,oben}}$ der Emissionsgrad für Stahl $\varepsilon = 0,85$.

Anfangsbedingungen

Mit den Anfangsbedingungen wird wie bei der Simulation der Cone Calorimeter Messungen verfahren. Da der Brandraum des Kleinprüfstandes vor Untersuchungsbeginn unbeheizt ist, konnten für alle Untersuchungen Anfangstemperaturen um 20°C vorgegeben werden. Der Anfangswert der effektiven Wärmeleitfähigkeit von $20 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ eignete sich für alle Untersuchungen das iterative Berechnungsverfahren erfolgreich zu initiieren.

Durchführung der Simulationsrechnung

Aufgrund des Abbruchkriteriums des Überschreitens der kritischen Temperatur von 500°C ergibt sich für jede Temperaturmessung im Kleinprüfstand eine unterschiedliche Messdauer. Für die Simulationsrechnung wurden die Messergebnisse über die Messdauer von 4950 s (Anfangsbeschichtungsstärke von 5 mm), 8700 s (10 mm) und 11700 s (15 mm) verwendet. Aus den Berechnungszeitpunkten in 10 s Schritten resultieren 496 (5 mm), 871 (10 mm) und 1171 Berechnungspunkte (15 mm). Tabelle 5.4.2.1 zeigt die Einteilung in Zeitintervalle und die Anzahl der Stützstellen für die Berechnung von λ/d im Kleinprüfstand. Für die Messung mit 5 mm Anfangsbeschichtungsstärken wurde das letzte Zeitintervall auf 450 s und 46 Stützstellen verkürzt. Für die längeren Messungen bei Anfangsbeschichtungsstärken von 10 und 15 mm folgten weitere Zeitintervalle von 500 s und 51 Stützstellen. Um auf die Messdauer von 8700 s bzw. 11700 s zu kommen, wurde für diese beiden Berechnungen das letzte Intervall auf jeweils 700 s und 71 Stützstellen verlängert. Für die Anfangsbeschichtungsstärke von 5 mm wurde demnach mit 13 Zeitintervallen gerechnet, für 10 mm mit 20 und für 15 mm mit 26.

Aus dem Wärmeeintrag, beruhend auf der ETK, ergibt sich zu Beginn der Messung ein weniger steiler Temperaturgradient im Material als bei der Untersuchung mit abrupt einsetzendem konstantem Wärmestrom im Cone Calorimeter. Deshalb sind für

die Simulationsrechnung der Kleinprüfstanduntersuchungen längere Intervalle mit mehr Stützstellen geeignet.

| Zeitintervall- grenzen in s | Zeitintervall- mittel in s | Anzahl der Stütz- stellen | Zeitintervall- grenzen in s | Zeitintervall- mittel in s | Anzahl der Stütz- stellen |
|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 0 | } 75 | 16 | 2000 | } 2250 | 51 |
| 150 | | | 2500 | | |
| 300 | } 225 | 16 | 3000 | } 2750 | 51 |
| 450 | | | 3500 | | |
| 600 | } 375 | 16 | 4000 | } 3250 | 51 |
| 1000 | | | 4500 | | |
| 1500 | } 525 | 16 | 5000 | } 3750 | 51 |
| 2000 | | | ... | | |
| | } 800 | 41 | | } 4250 | 51 |
| | | | | | |
| | } 1250 | 51 | | } 4750 | 51 |
| | | | | | |
| | } 1750 | 51 | | } ... | ... |
| | | | | | |

Tabelle 5.4.2.1

5.4.3 Ergebnisse der Simulationsrechnung

Die Temperaturmessung an dem unbeschichteten Stahlblech und die Simulation der Temperaturverteilung einer unbeschichteten Probe ermöglicht die Beurteilung des Modells. Dazu muss analog zu 5.3.3 das Modell um die intumeszierende Schicht, gleichbedeutend mit 2 Dreieckselementen und 2 Knoten, reduziert werden. In Bild 5.4.3.1 sind die Mess- und Simulationsergebnisse des Temperaturverlaufs im Brandraum, an der Stahlblechrückseite und an der Außenseite der Vermiculitisolierung dargestellt. Eine sehr gute Übereinstimmung von Messung und Simulation ist zu erkennen. Die Messkurve der Brandraumtemperatur zeigt in den ersten 500 s relativ starke Abweichungen vom idealen Verlauf der ETK, was durch die externe Steuerung des Ofens verursacht wird. Bild 5.4.3.2 zeigt die Temperaturdifferenz zwischen berechneten und gemessenen Ergebnissen an der Stahlblechrückseite. Die durch-

schnittliche Abweichung liegt für das dargestellte Zeitintervall bei 4°C ($< 1\%$), die maximale Abweichung unter 10°C ($< 10\%$).

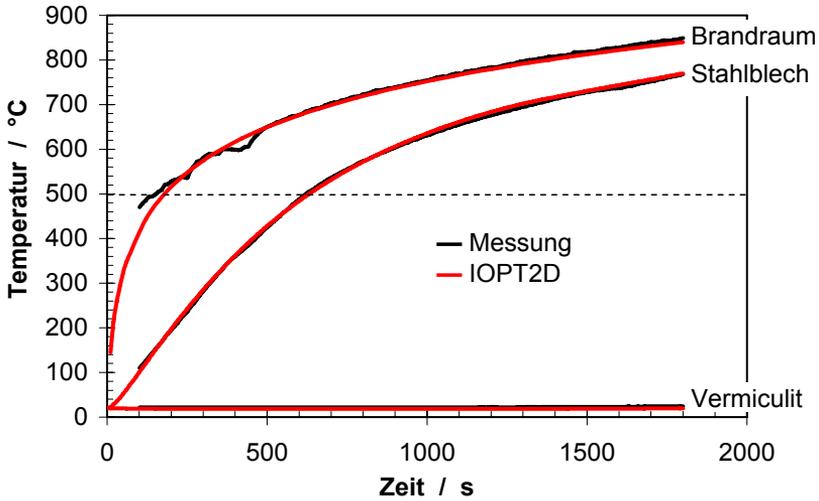


Bild 5.4.3.1 Mess- und Simulationsergebnisse der Temperaturverläufe im Brandraum, an der Stahlblechrückseite und an der Außenseite der Vermiculitisolierung

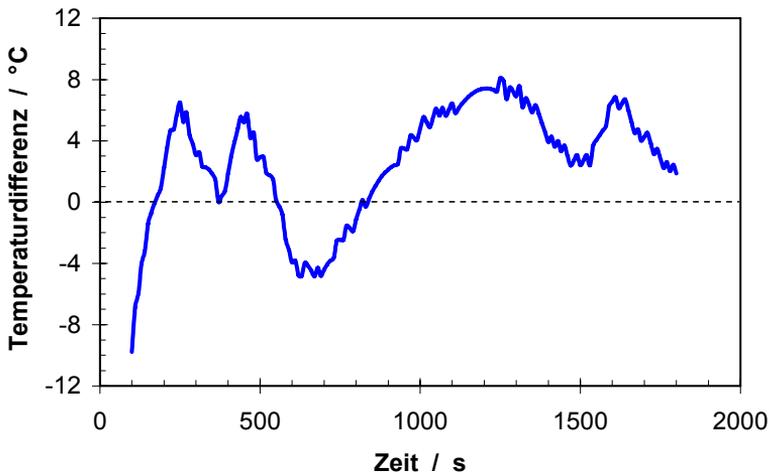


Bild 5.4.3.2 Temperaturdifferenz zwischen berechneten und gemessenen Ergebnissen an der Stahlblechrückseite

Die mittels IOPT2D berechneten effektiven Wärmeleitfähigkeiten λ/d der intumeszierenden Beschichtungen sind in Bild 5.4.3.3 gezeigt. In Bild 5.4.3.3a sind die dazu korrespondierenden Ergebnisse der Temperaturmessungen entsprechend Bild 5.4.1 dargestellt, die zur Berechnung von λ/d verwendet wurden.

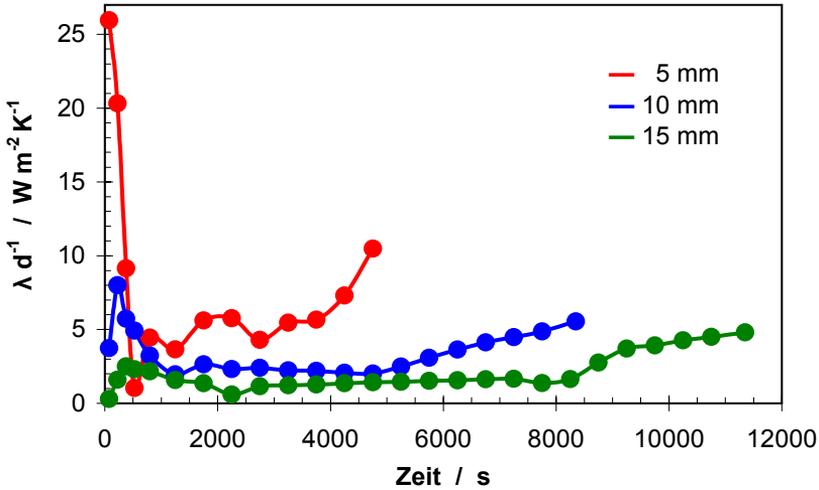


Bild 5.4.3.3 mittels IOPT2D berechnete effektive Wärmeleitfähigkeiten λ/d der intumeszierenden Beschichtungen im Kleinprüfstand

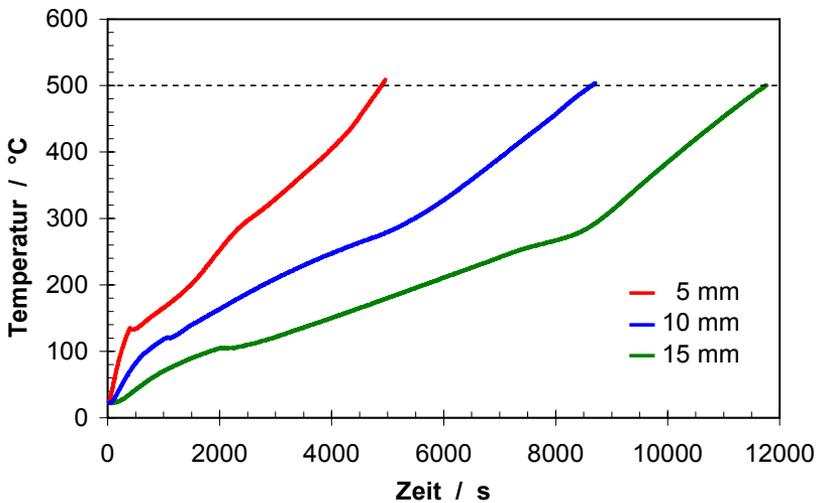


Bild 5.4.3.3a im Kleinprüfstand gemessene Temperaturverläufe an der Stahlblechrückseite

Wie in den Ergebnissen der Cone Calorimeter-Untersuchungen sind auch hier die Beziehungen zwischen den gemessenen Temperaturverläufen und den berechneten Werten von λ/d zu erkennen und die gleichen Schlussfolgerungen zu ziehen:

- Je größer die Steigung des Temperaturanstiegs, desto höher die Werte von λ/d .
- Proben unterschiedlicher Anfangsbeschichtungsstärken d_0 zeigen ein qualitativ ähnliches Verhalten, das mit zunehmendem d_0 langsamer abläuft.
- Dafür können die verschiedenen Prozesse der Intumescenz verantwortlich gemacht werden, die in dünneren Beschichtungen schneller ablaufen.
- Je größer d_0 , desto geringer sind die Beträge von λ/d .

Bild 5.4.3.4 zeigt die effektiven Wärmeleitfähigkeiten, aufgetragen gegen die gemessenen Stahlblechtemperaturen. Vergleichbar zu den Cone Calorimeter-Untersuchungen können für alle Anfangsbeschichtungsstärken relative Minima in den Temperaturbereichen zwischen 100 und 150°C sowie zwischen 260 und 310°C beobachtet werden, die auf die entsprechenden Abbauprozesse der intumeszierenden Schicht zurückzuführen sind. Im Gegensatz zu den Untersuchungen im Cone Calorimeter tritt im Temperaturbereich um 450°C kein Rückgang von λ/d auf.

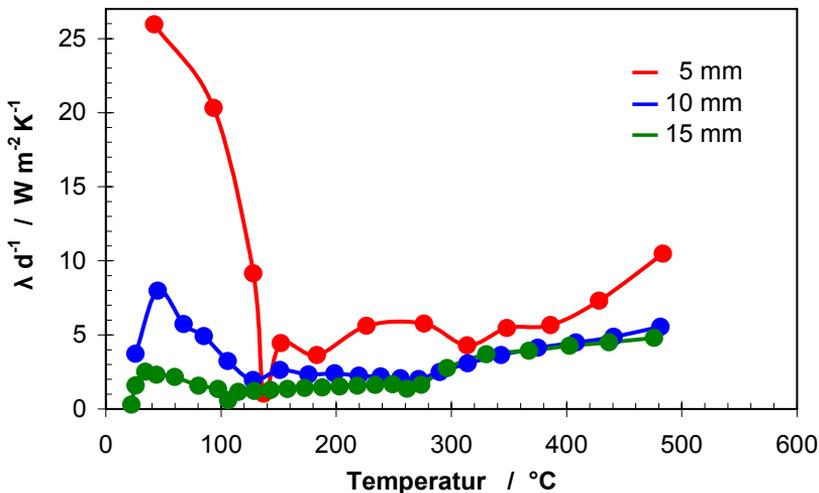


Bild 5.4.3.4 effektive Wärmeleitfähigkeiten aufgetragen gegen die gemessenen Stahlblechtemperaturen

5.5 Vergleich der Untersuchungen im Cone Caorimeter und im Kleinprüfstand

5.5.1 Abschätzung der mittleren Temperatur der intumeszierenden Schicht

Um eine materialspezifische Bewertung der wärmeisolierenden Wirkung treffen und einen aussagekräftigen Vergleich zwischen den beiden unterschiedlichen Untersuchungsmethoden herstellen zu können, ist es sinnvoll, die berechneten effektiven Wärmeleitfähigkeiten in Abhängigkeit der jeweils bestehenden mittleren Schichttemperatur des intumeszierenden Materials zu betrachten. Dafür muss die mittlere Schichttemperatur zu den jeweiligen Berechnungszeitpunkten von λ/d ermittelt werden. Aus Temperaturmessung und Simulationsrechnung ergeben sich die Temperaturverläufe in den Knotenpunkten an Ober- und Unterseite des Beschichtungsmaterials, jedoch nicht in seinem Inneren. Eine Mittelung dieser Temperaturen ist zur Abschätzung der realen mittleren Schichttemperatur schlecht geeignet, da gerade zu Beginn der Untersuchungen der Temperaturgradient stark von einem linearen Verlauf abweicht. Um eine bessere Schätzung zu erreichen, wurden die Ergebnisse der Temperaturmessungen an Proben unterschiedlicher Beschichtungsstärke bei jeweils gleichem Wärmeeintrag gemeinsam verwendet.

Bild 5.5.1 zeigt (Punkte) die Ergebnisse der Temperaturmessungen im Kleinprüfstand an Proben der Beschichtungsstärken von 5, 10 und 15 mm zu den Berechnungszeitpunkten von λ/d sowie die berechneten Probenoberflächentemperaturen der 15 mm Proben. Die Berechnungszeitpunkte entsprechen den Zeitintervallmitteln der Tabelle 5.4.2.1. Der Temperaturgradient im Material kann in Abhängigkeit der Untersuchungsdauer mittels logarithmischer und polynomischer Trendlinien (Linien in Bild 5.5.1 für die Anfangsbeschichtungsstärke von 15 mm) geschätzt werden. Dabei werden die Ergebnisse der Temperaturmessungen an Proben geringerer Beschichtungsstärke so behandelt, als wären sie in entsprechender Beschichtungstiefe innerhalb der 15 mm Beschichtung vorgenommen worden. Diese Annahme ist insofern möglich, als dass die Proben rückseitig sehr gut wärmeisoliert sind und deswegen die Wärmetransportverhältnisse an den Positionen der Temperaturmessungen ähnlich zu denen innerhalb der intumeszierenden Schicht sind. Mittels dieser Vereinfachung der realen Verhältnisse, ist es möglich, den Temperaturgradienten innerhalb des intumeszierenden Materials besser als mit einem linearen Mittel abzuschätzen.

Aus dem Temperaturgradienten lässt sich mittels Integration zu jedem Berechnungszeitpunkt eine mittlere Schichttemperatur bestimmen.

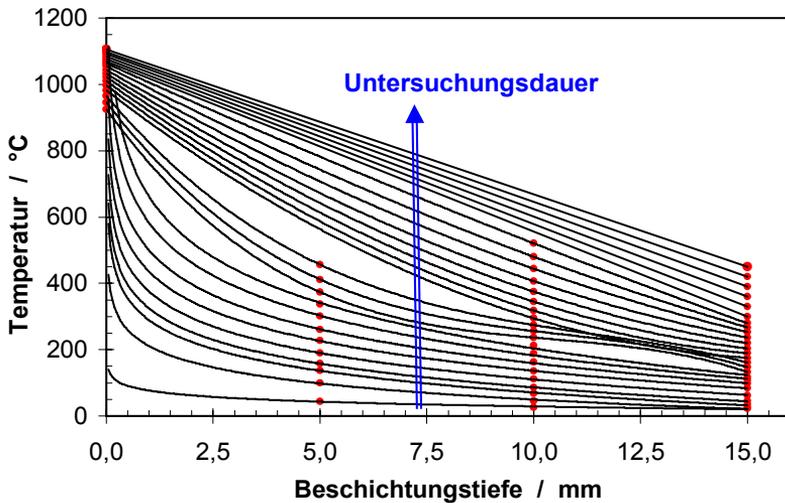


Bild 5.5.1 Ergebnisse der Temperaturmessungen im Kleinprüfstand an Proben der Beschichtungsstärken von 5, 10 und 15 mm zu den Berechnungszeitpunkten von λ/d und der berechneten Probenoberflächentemperaturen der 15 mm Proben

Bild 5.5.2 zeigt die geschätzten mittleren Temperaturen der Proben mit Beschichtungsstärken von 5, 10 und 15 mm für die Untersuchungen im Cone Calorimeter bei 75 kW m^{-2} und im Kleinprüfstand. Die Unterschiede im Temperaturverlauf verursacht durch den unterschiedlichen Wärmeeintrag werden deutlich. Während die mittleren Temperaturen im Kleinprüfstand mit andauernder Messzeit stetig ansteigen und nach ca. 500 s einen annähernd linearen Verlauf zeigen, verursacht der konstante Wärmeeintrag im Cone Calorimeter zunächst einen sehr starken Temperaturanstieg und ab ca. 3000 s die Annäherung an einen Gleichgewichtszustand. Die maximalen mittleren Temperaturen die im Cone Calorimeter bei 75 kW m^{-2} erreicht werden, betragen je nach Beschichtungsstärke zwischen 450 und 600°C . Bei den Untersuchungen im Kleinprüfstand wurden mittlere Temperaturen der intumeszierenden Schicht bis zu 800°C erreicht.

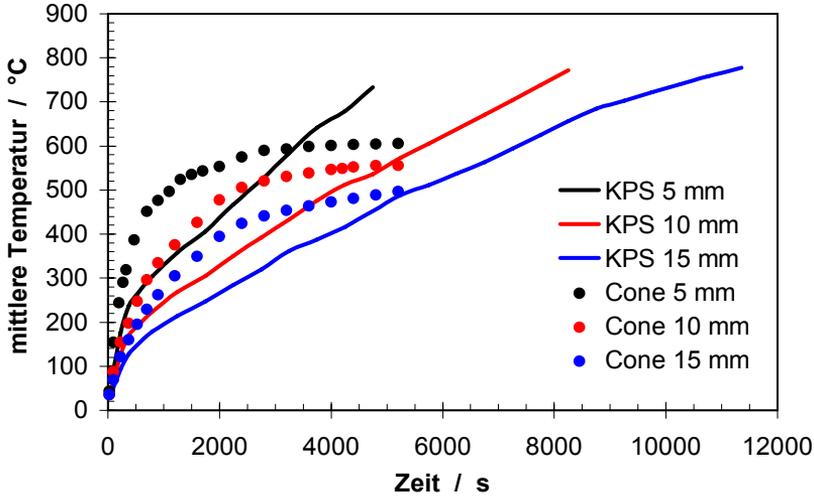


Bild 5.5.2 abgeschätzte mittlere Temperaturen der Proben mit Beschichtungsstärken von 5, 10 und 15 mm für die Untersuchungen im Cone Calorimeter bei 75 kW m^{-2} und im Kleinprüfstand

5.5.2 Vergleich der effektiven Wärmeleitfähigkeiten

Die Bilder 5.5.3, 5.5.4 und 5.5.5 zeigen die effektiven Wärmeleitfähigkeiten der Proben mit Beschichtungsstärken von 5, 10 und 15 mm im Vergleich für die Untersuchungen im Cone Calorimeter und Kleinprüfstand. Die relativen Minima von λ/d bei gemessenen Stahlblechtemperaturen zwischen 100 und 150°C bzw. zwischen 260 und 310°C sind hier mittleren Schichttemperaturen zwischen 265 und 305°C bzw. zwischen 470 und 530°C (620°C bei 15 mm im Kleinprüfstand) zuzuordnen. Die im Cone Calorimeter größte verwendete Bestrahlungsstärke von 75 kW m^{-2} führt zu einer Oberflächentemperatur der Proben von annähernd konstant 710°C , wodurch der Anstieg der mittleren Schichttemperatur klar beschränkt ist. In Bild 5.5.6 ist dieser Zusammenhang für die Proben der Anfangsbeschichtungsstärke von 15 mm dargestellt. Durch diese Beschränkung ist der für die Untersuchungen im Cone Calorimeter ermittelte Verlauf von λ/d in den Bildern 5.5.3 bis 5.5.5 für hohe Temperaturen deutlich komprimiert verglichen mit den Bildern 5.3.3.6 bzw. 5.3.3.8. Eine qualitative Korrelation der effektiven Wärmeleitfähigkeit zwischen beiden Untersuchungsmethoden ist bis zu Temperaturen von etwa 500°C möglich. Eine über diese Grenze hinausgehende Korrelation oder Vorhersage des Wärmetransportverhaltens ist mit dem Cone

Calorimeter nicht möglich, da die Gerätekonstruktion einen höheren Wärmeeintrag in das Probenmaterial und damit eine weitere Temperaturerhöhung nicht zulässt.

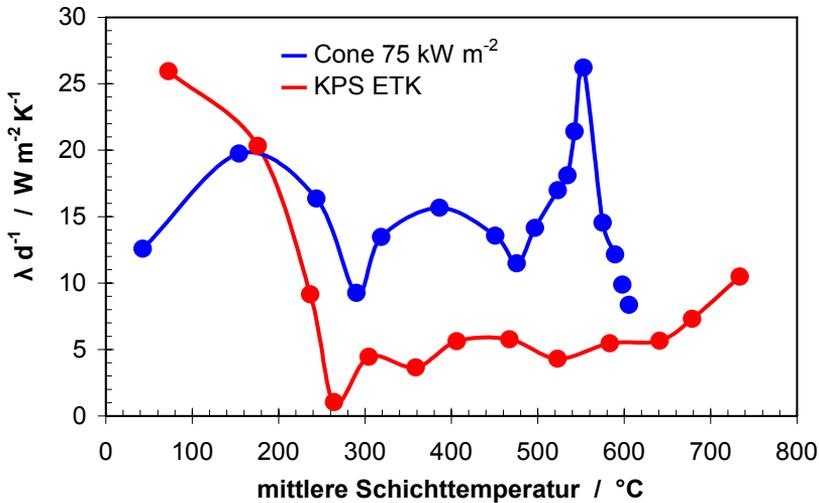


Bild 5.5.3 effektive Wärmeleitfähigkeiten der Proben der Anfangsbeschichtungsstärke 5 mm im Cone Calorimeter und Kleinprüfstand

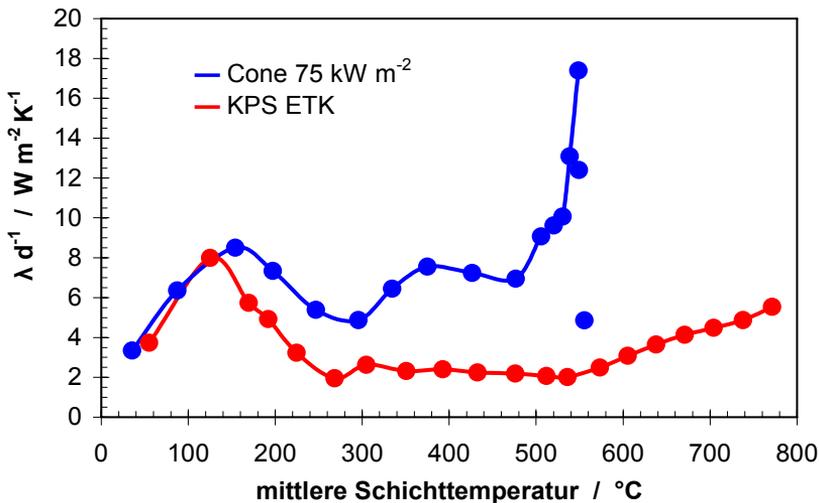


Bild 5.5.4 effektive Wärmeleitfähigkeiten der Proben der Anfangsbeschichtungsstärke 10 mm im Cone Calorimeter und Kleinprüfstand

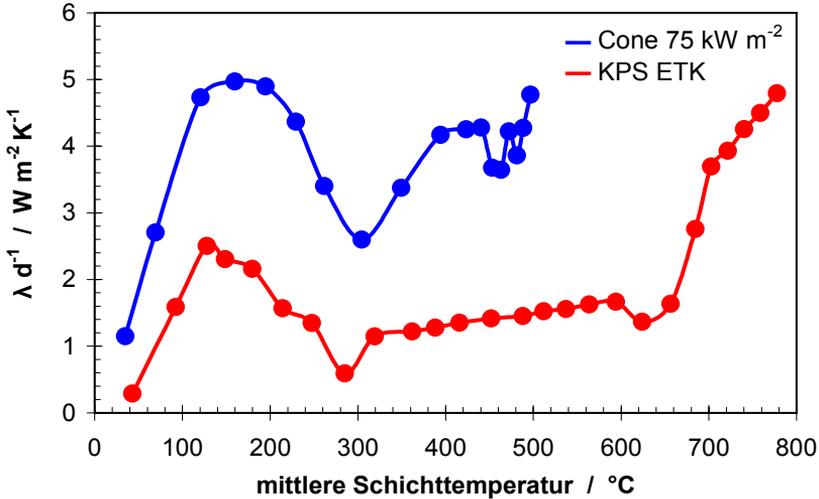


Bild 5.5.5 effektive Wärmeleitfähigkeiten der Proben der Anfangsbeschichtungsstärke 15 mm im Cone Calorimeter und Kleinprüfstand

Die kritische Stahltemperatur von 500°C ist für die zulassungsrelevante Prüfung von intumeszierenden Beschichtungen für Stahlbauteile eine entscheidende Marke [Harm 70]. Unabhängig von der Untersuchungsmethode ist es unbedingt notwendig innerhalb der intumeszierenden Schicht Temperaturen klar über 500°C zu verwenden.

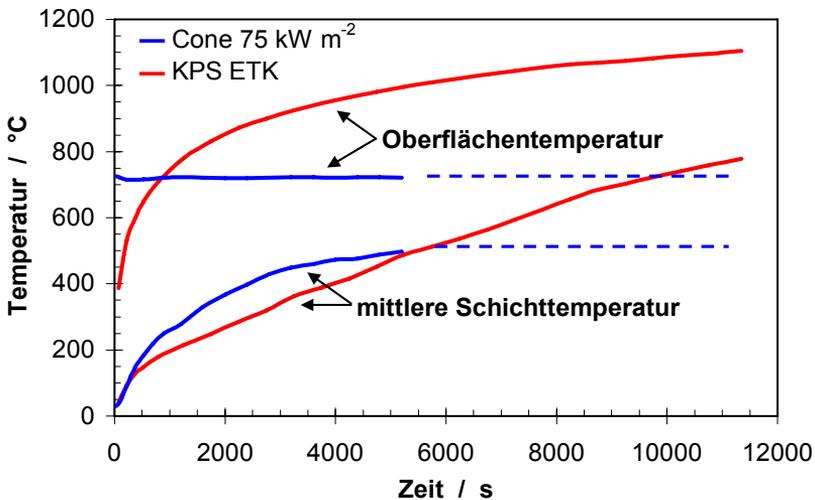


Bild 5.5.6 Oberflächen- und mittlere Schichttemperatur der intumeszierenden Schicht im Cone Calorimeter bei 75 kW m⁻² und im Kleinprüfstand

Um eine akkurate Vorhersage von Ergebnissen zulassungsrelevanter Prüfverfahren unter Verwendung des Cone Calorimeters machen zu können, müssten deutlich höhere Bestrahlungsstärken zur Verfügung stehen. Bei geringeren Temperaturen hingegen wird eine gute Korrelation zwischen den Untersuchungsmethoden erzielt, die tendenzielle Aussagen bezüglich Temperaturverteilung und Wärmetransport auf Basis der Cone Calorimeter-Ergebnisse zulässt.

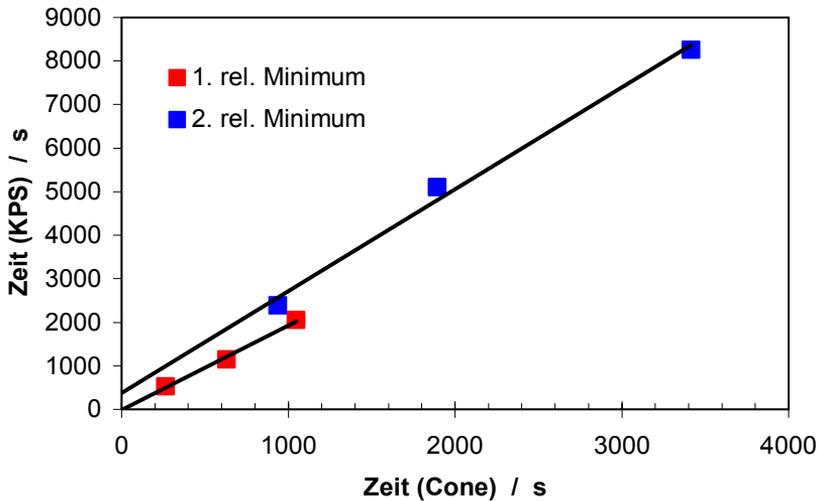


Bild 5.5.7 Zeitpunkte der relativen Minima von λ/d gemessen im Kleinprüfstand (KPS) und Cone Calorimeter bei 75 kW m^{-2} (Cone)

Die relativen Minima im Kurvenverlauf von λ/d sind charakteristische Parameter der wärmeisolierenden Wirkung des untersuchten Materials. Sie sind Indikatoren für die Prozesse der Intumescenz und eignen sich deshalb für den Vergleich beider Untersuchungsmethoden. Bild 5.5.7 zeigt die Zeitpunkte der relativen Minima jeweils gemessen im Kleinprüfstand und im Cone Calorimeter gegeneinander aufgetragen. Eine proportionale Abhängigkeit wird sowohl für die Messzeiten bis zum Erreichen des 1. relativen Minimums (bei mittleren Schichttemperaturen um 280°C) als auch bis zum Erreichen des 2. relativen Minimums (bei mittleren Schichttemperaturen um 500°C) deutlich. Normalisiert man die Ergebnisse beider Untersuchungsmethoden jeweils auf die Zeitpunkte der 5 mm Proben, so ist eine Darstellung der Zeitpunkte gegen die Anfangsbeschichtungsstärke möglich. Bild 5.5.8 zeigt diese Darstellung, ergänzt um die Ergebnisse der 7,5 und 12,5 mm Proben aus der Untersuchung im

Cone Calorimeter. Anhand der Bilder 5.5.7 und 5.5.8 wird die zeitliche Korrelation zwischen den Untersuchungsmethoden deutlich.

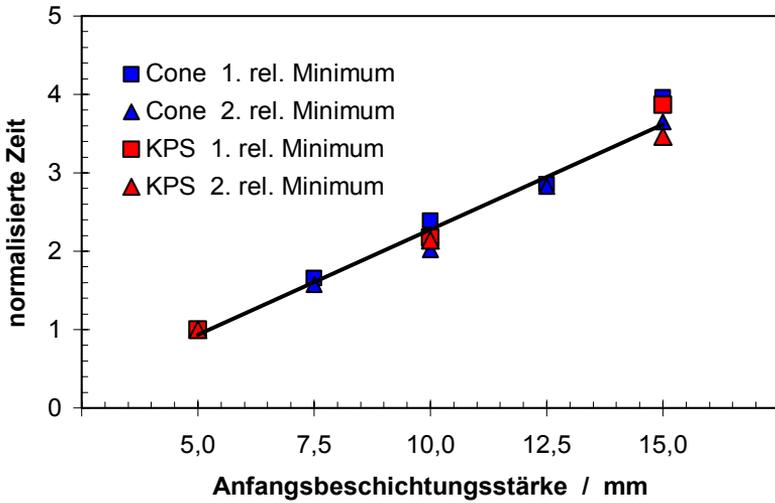


Bild 5.5.8 normalisierte Zeiten der relativen Minima von λ/d im Cone Calorimeter bei 75 kW m^{-2} und im Kleinprüfstand

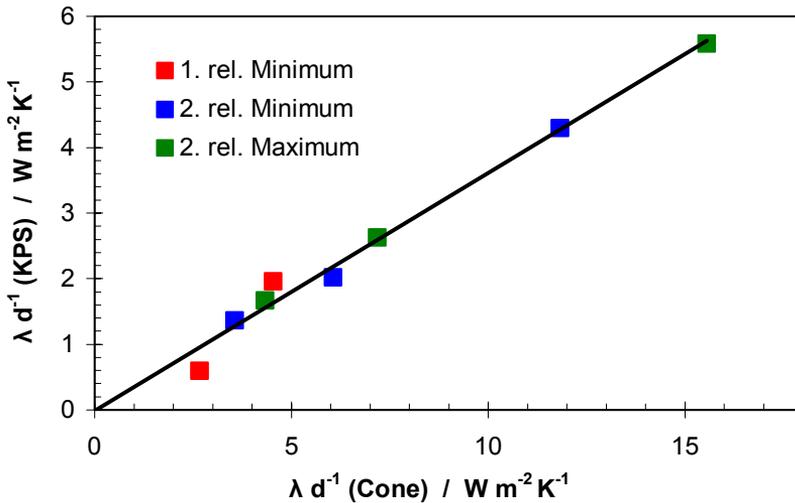


Bild 5.5.9 relative Minima und Maxima von λ/d der Untersuchungen im Kleinprüfstand (KPS) und Cone Calorimeter bei 75 kW m^{-2} (Cone)

Ein sinnvoller Vergleich beider Untersuchungsmethoden hinsichtlich der effektiven Wärmeleitfähigkeit wird durch Gegenüberstellung der relativen Minima bzw. Maxima von λ/d erreicht. In Bild 5.5.9 sind die Werte von λ/d am 1. und 2. relativen Minimum sowie am 2. relativen Maximum dargestellt. Das 2. relative Maximum ist der maximale Wert zwischen 1. und 2. relativem Minimum. Es besteht eine sehr gute Korrelation zwischen den Untersuchungsmethoden in Form einer proportionalen Abhängigkeit.

5.5.3 Untersuchung der Probenrückstände

Um das unterschiedliche Verhalten von λ/d bei mittleren Materialtemperaturen über 500°C aufzuklären, wurden die Probenrückstände aus Cone Calorimeter und Kleinprüfstand genauer untersucht. Die Bilder 5.5.10 und 5.5.11 zeigen die Rückstände einer 12,5 mm Probe aus einer Untersuchung im Cone Calorimeter bei 60 kW m⁻² und einer 15 mm Probe aus einer Untersuchung im Kleinprüfstand. Die unterschiedliche Färbung der Probenoberfläche lässt auf unterschiedliche Verbrennungsprodukte zum jeweiligen Untersuchungsende schließen. Es fällt auf, dass nur an der Oberfläche des Rückstandes aus dem Kleinprüfstand eine deutliche Tropfenbildung zu erkennen ist.

Zur chemischen Analyse der Verbrennungsprodukte wurden raman-spektroskopische Untersuchungen an Rückständen aus dem Cone Calorimeter (75 kW m⁻²) und dem Kleinprüfstand (Schicht und Tropfen) durchgeführt. Alle Proben weisen die typischen Banden für ungeordneten glasartigen Kohlenstoff (Char) auf. Ebenso sind in den Spektren aller Proben die charakteristischen Banden zu erkennen, die der Borsäure zuzuordnen sind. Besonders auffällig ist jedoch, dass lediglich in der Probe, die aus einem der Tropfen des Rückstandes aus der Kleinprüfstanduntersuchung entnommen wurde, eine Bande auftritt, die wasserfreiem di-Bortrioxid (B₂O₃) zugeschrieben wird. Darauf kann die Annahme gestützt werden, dass die in Kapitel 5.2 beschriebenen Prozesse der Zersetzung von Metaborsäure zu di-Bortrioxid (Gleichung 5.2.2) und dessen Austreten in flüssiger Form nur bei den Untersuchungen im Kleinprüfstand auftreten. Dies ist eine mögliche Erklärung für das unterschiedliche thermische Verhalten des intumeszierenden Materials für mittlere Schichttemperaturen über 500°C.



Bild 5.5.10 Rückstand einer 12,5 mm Probe aus einer Untersuchung im Cone Calorimeter bei 60 kW m^{-2}

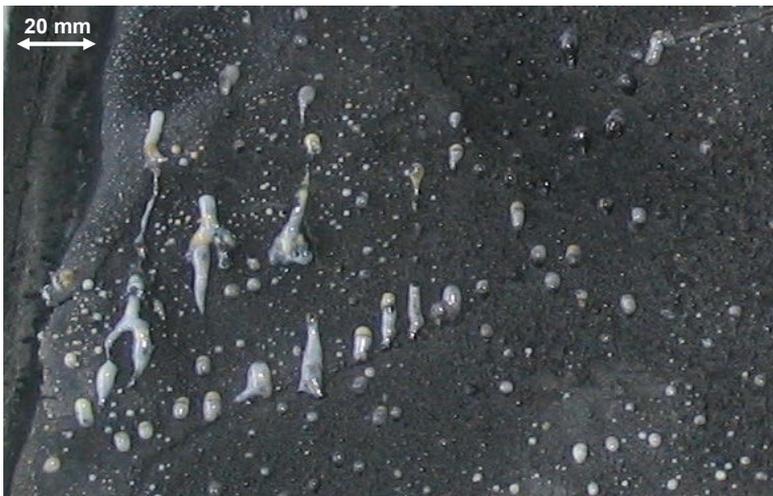


Bild 5.5.11 Rückstand einer 15 mm Probe aus einer Untersuchung im Kleinprüfstand (Ausschnitt)

Die Bilder 5.5.2 und 5.5.6 zeigen, dass die mittleren Materialtemperaturen der Untersuchungen im Cone Calorimeter bei Temperaturen zwischen 450 und 600°C stagnieren. Bei den durchgeführten Untersuchungen reichten diese Temperaturen offenbar nicht aus, um den Zersetzungsprozess der Metaborsäure nach Gl. 5.2.2 und ein Ausreten in Tropfenform auszulösen. Im Vergleich zu thermoanalytisch ermittelten Zer-

setzungstemperaturen (Bild 5.2.1) können im Cone Calorimeter für den gleichen Abbauprozess höhere Temperaturen nötig sein, da sich die Probandimensionen stark unterscheiden. Die größere relative Oberfläche der Thermogravimetrieproben führt zu einem schnelleren thermooxidativen Abbau als bei Untersuchungen im Cone Calorimeter oder Kleinprüfstand. Die Rückstandsmassen der Thermogravimetrie und der Untersuchungen im Cone Calorimeter bestätigen dieses Verhalten. Die im Cone Calorimeter untersuchten Proben mit 5 mm Anfangsbeschichtungsstärke haben zum Versuchsende nach Erreichen einer mittleren Materialtemperatur von ca. 600°C eine Masse von 46 % der Ausgangsmasse, während die Thermogravimetrie bei 600°C einen Rückstand von nur noch 40% der Ausgangsmasse aufweist.

In Tabelle 5.5.1 sind die Aufschäumfaktoren der im Kleinprüfstand und im Cone Calorimeter bei 75 kW m⁻² untersuchten Proben gegenübergestellt. Unter dem Aufschäumfaktor versteht man den Quotienten der Schichtdicke der Probe nach der Untersuchung und der Anfangsbeschichtungsstärke d_0 , jeweils gemessen im Probenzentrum.

| d_0 / mm | 5 | 7,5 | 10 | 12,5 | 15 |
|------------------|-----|-----|-----|------|-----|
| Cone Calorimeter | 4,2 | 3,3 | 3,2 | 3,2 | 3,2 |
| Kleinprüfstand | 3,8 | - | 4,8 | - | 4,7 |

Tabelle 5.5.1

Es fällt auf, dass bei den größeren Beschichtungsstärken (10 und 15 mm) ein deutlicher Unterschied im Aufschäumfaktor zwischen den Untersuchungsmethoden besteht. Während höhere Anfangsbeschichtungsstärken im Kleinprüfstand tendenziell größere Aufschäumfaktoren aufweisen, wird im Cone Calorimeter ein gegenläufiger Trend beobachtet. Es ist anzunehmen, dass die geringere mittlere Schichttemperatur im Cone Calorimeter dazu führt, dass die Prozesse der Intumeszenz in einem kleineren Teil des Materials stattfinden als bei der Untersuchung im Kleinprüfstand.

Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, dass die Prozesse der Intumeszenz und somit auch die Änderung der effektiven Wärmeleitfähigkeit entscheidend vom bestehenden Brandszenario abhängen. Es bestehen klare Unterschiede zwischen Cone Calorime-

ter und Kleinprüfstand. Die unterschiedlichen Bedingungen der Wärmequelle und des Wärmetransports führen zu unterschiedlichen Temperaturen und Temperaturverteilungen in den Probekörpern. Dies zeigt sich in den Ergebnissen der gemessenen Temperaturen und der berechneten effektiven Wärmeleitfähigkeiten. λ/d ist abhängig vom Temperaturzeitverlauf, der in dem Material bis zum Messzeitpunkt stattgefunden hat.

5.6 Möglichkeiten und Grenzen

Die Untersuchungsmethode bestehend aus Temperaturmessung und Simulationsrechnung ist sehr gut geeignet, die wärmeisolierende Wirkung intumeszierender Beschichtungen zu bewerten. Die Untersuchungsergebnisse liefern umfassende Informationen über die Temperaturverteilung und Wärmetransportverhältnisse im modellierten System. Die Bilder 5.6.1 und 5.6.2 zeigen die Ergebnisse der Temperaturmessung und Simulationsrechnung für zwei unterschiedliche Brandszenarien, die das Potential der Methode veranschaulichen. Die zeitliche Änderung der wärmeisolierenden Wirkung variiert je nach Brandszenario, da sie von der Entwicklung des Temperaturfeldes im Probekörper abhängt. Die präsentierte Untersuchungsmethode ermöglicht es mit relativ geringem Aufwand an Zeit und Kosten sehr aussagekräftige Ergebnisse über die Zeit- bzw. Temperaturabhängigkeit der Wirkung intumeszierender Beschichtungen zu machen. Im Gegensatz zu anderen Arbeiten [Ande 84, Ande 88, Buck 86, Bour 95, Zver 98, Isak 98, Maml 98, Shih 98, DiBl 01, Stra 01] konzentriert sich die Methode auf wenige Schlüsselparameter.

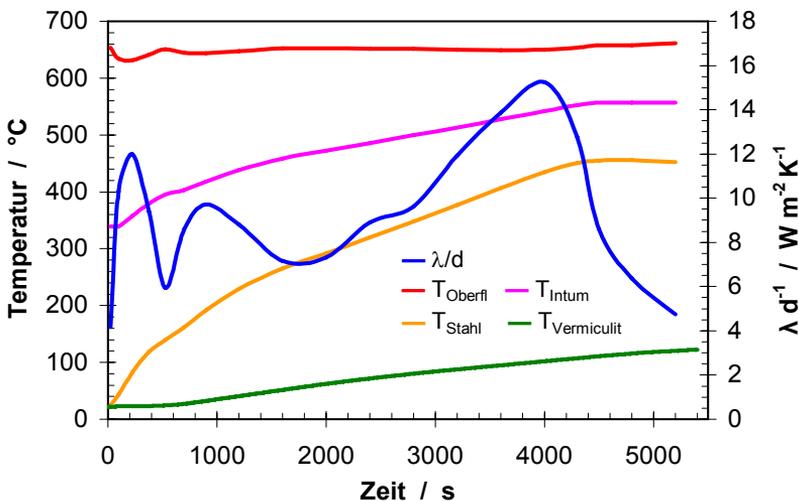


Bild 5.6.1 Oberflächentemperatur und mittlere Temperatur der intumeszierenden Schicht, Temperatur der Stahlblechrückseite, Außentemperatur des Vermiculitrahmens und effektive Wärmeleitfähigkeiten für die Untersuchung einer 7,5 mm Probe im Cone Calorimeter bei 60 kW m^{-2}

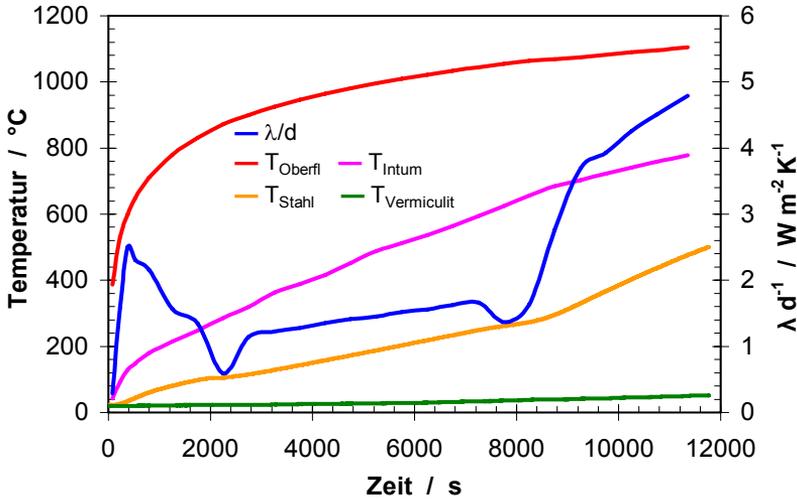


Bild 5.6.2 Oberflächentemperatur und mittlere Temperatur der intumeszierenden Schicht, Temperatur der Stahlblechrückseite, Außentemperatur des Vermiculitrahmens und effektive Wärmeleitfähigkeiten für die Untersuchung einer 15 mm Probe im Kleinprüfstand

Die effektive Wärmeleitfähigkeit λ/d hat sich als geeigneter Parameter herausgestellt, um die Effektivität unterschiedlicher Materialien zu bewerten und die Ergebnisse verschiedener Brandtests zu vergleichen. Mittels der Darstellung von λ/d über der Substrattemperatur oder der mittleren Temperatur der Beschichtung kann die Korrelation des thermischen Verhaltens unterschiedlicher experimenteller Verfahren realisiert werden. Der Vergleich unterschiedlicher Materialien und Materialsysteme wurde in dieser Arbeit nur in Bezug auf die Beschichtungsstärke untersucht. Berücksichtigt man frühere Studien [Bart 01], wird deutlich, dass die präsentierte Methode für diese Aufgabe gut geeignet ist. In Kombination mit der Thermoanalyse können Wirkungsmechanismen und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von reaktiven Brandschutzsystemen aufgeklärt werden.

Der Schwerpunkt dieser Arbeiten ist der Vergleich und die Korrelation verschiedener experimenteller Verfahren, die unterschiedliche Brandszenarien darstellen und unterschiedliche Probendimensionen aufweisen. Die Untersuchungsergebnisse zeigen eine gute Korrelation bis zur konstruktionsbedingten Temperaturbeschränkung im Cone Calorimeter. Aufgrund dieser Beschränkung ist die Vorhersage zulassungsrelevanter Untersuchungsergebnisse mit der weniger aufwendigen Messung im Cone

Calorimeter nicht möglich. Dennoch stellt die Untersuchungsmethode bestehend aus Temperaturmessung im Cone Calorimeter und Simulationsrechnung mittels IOPT2D ein sehr interessantes und sinnvolles Werkzeug im Bereich der Analyse und Beurteilung wärmeisolierender Materialien dar.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Beurteilung des Flammenschutzes von Baustoffen und des Feuerwiderstands von Bauteilen spielt im Rahmen des baulichen Brandschutzes eine wichtige Rolle. Das Cone Calorimeter ist ein vielseitiges Prüfgerät, um Brandrisiken und -nebenwirkungen von Materialien zu bewerten. In der vorliegenden Arbeit wurde es genutzt, um zwei unterschiedliche Flammenschutzkonzepte polymerer Baustoffe zu untersuchen.

Die Cone Calorimeter-Untersuchungen an Polymer-Schichtsilikat-Nanocomposites wurden nach ASTM E 1354 / ISO 5660 durchgeführt. Die Brandrisiken Entzündbarkeit, Flammenausbreitung und Brandlast wurden anhand der Parameter Entzündungszeit, maximale Wärmefreisetzungsrate und Gesamtwärmefreisetzung beurteilt. Außerdem wurden die Brandnebenwirkungen Rauchfreisetzung und CO-Produktion untersucht. Die Einflüsse des Materialsystems, der Probenpräparation und der Additivmenge an Schichtsilikaten auf das Brandverhalten der Nanocomposites wurden herausgestellt. Mittels Thermogravimetrie, Röntgenbeugung, TEM sowie Untersuchungen zu Rheologie und Gaspermeation wurden Struktur-Eigenschaftsbeziehungen insbesondere zwischen Morphologie und Brandverhalten aufgedeckt. Die Wahl des Materialsystems und die Präparation der Nanocomposites sind zum Erzielen der gewünschten Eigenschaftsverbesserungen von entscheidender Bedeutung.

Die Untersuchungen zum Flammenschutz und Brandverhalten haben die wirkenden Mechanismen herausgestellt und eine umfassende Beurteilung des Konzepts ermöglicht. Die dominierenden Wirkungsmechanismen sind die Anreicherung von Schichtsilikaten an der Materialoberfläche, die als Barriere gegen den Wärme- und Stofftransport wirkt sowie die Veränderung der Schmelzviskosität und des Tropfverhaltens. Neben diesen Mechanismen konnte für die untersuchten Modellsysteme weder ein signifikanter Gasphasenmechanismus noch eine relevante Char-Bildung beobachtet werden. Der wirkende Flammenschutzmechanismus wurde als rein physikalischer Barriereeffekt in der kondensierten Phase identifiziert. Das große Potential des Konzepts liegt in der daraus folgenden starken Reduzierung der maximalen Wärmefreisetzungsrate, gleichbedeutend mit einer deutlichen Verbesserung hinsichtlich der Flammenausbreitung des Materials.

Andererseits konnten die Schwächen des Konzepts klar herausgestellt werden. Bis auf einen inerten Effekt in der Größenordnung der Additivmenge thermisch stabiler Schichtsilikate, bleibt die Brandlast unverändert. Die Entflammbarkeitstests UL 94 und LOI haben keine Verbesserung hinsichtlich der Entflammbarkeit typischer Polymer-Schichtsilikat-Nanocomposites gezeigt. In diesem Zusammenhang spielen weniger die Barriereigenschaften eine Rolle als vielmehr die Viskosität und das Tropfverhalten. Letztendlich wurde deutlich, dass die Barriereigenschaften der Nanocomposites nicht ausreichen, einige der entscheidenden Flammschutzkriterien zu verbessern. Viel versprechende Möglichkeiten, einen umfassenderen Flammschutz zu realisieren, bietet beispielsweise die Kombination mit konventionellen Flammschutzmitteln. An einem Modellsystem mit gezielter Modifikation der Schichtsilikate konnte eine essentielle Verbesserung der Entzünd- und Entflammbarkeit nachgewiesen werden.

Anhand der beiden untersuchten Modellsysteme wurde das große Potential des Konzepts Nanocomposites aufgezeigt, aber auch die Grenzen und der bestehende Forschungsbedarf beschrieben.

Das Cone Calorimeter wurde zur Bewertung der Wirkungsweise und -effizienz des wärmedämmenden Effekts eines intumeszierenden Brandschutzsystems für Stahlbauteile verwendet. Dazu wurde eine Untersuchungsmethode bestehend aus Temperaturmessung im Cone Calorimeter und Finite-Differenzen-Simulation entwickelt. Thermoanalyse und XPS-Untersuchungen am Probenmaterial sowie Ramanspektroskopie an Probenrückständen wurden durchgeführt, um die Wirkungsmechanismen aufzudecken. Eine effektive Wärmeleitfähigkeit wurde eingeführt, die als Parameter zur zeit- bzw. temperaturabhängigen Beurteilung der wärmeisolierenden Wirkung des Materials geeignet ist. Intumeszierende Beschichtungen des gleichen Materialsystems mit verschiedenen Schichtdicken wurden untersucht und miteinander verglichen. Nach dem gleichen Prinzip sind auch der Vergleich und die Klassifizierung unterschiedlicher Materialien möglich.

Die Möglichkeiten und Grenzen des Cone Calorimeters, unterschiedliche Brandphasen bzw. -szenarien zu simulieren, wurden anhand vergleichender Untersuchungen beurteilt. Die Korrelation zu den Entflammbarkeitstests UL 94 und LOI gelingt anhand

der Untersuchungsergebnisse an den Polymer-Schichtsilikat-Nanocomposites in überzeugender Weise.

Anhand der Cone Calorimeter-Untersuchungen an dem intumeszierenden Brandschutzsystem wurde die Möglichkeit der Korrelation mit und der Vorhersagbarkeit von Ergebnissen zulassungsrelevanter Bauteilprüfungen beurteilt. Dazu wurden Proben des gleichen Materials nach analogem Verfahren bestehend aus Temperaturmessung im Kleinprüfstand und Simulationsrechnung untersucht. Die jeweils ermittelten effektiven Wärmeleitfähigkeiten wurden zum Vergleich der Untersuchungen im Cone Calorimeter und Kleinprüfstand herangezogen. Die Korrelation der Ergebnisse ist nur bis zu einer Temperaturbegrenzung möglich, die durch die Konstruktion des Cone Calorimeters vorgegeben wird. Deshalb ist die Vorhersage zulassungsrelevanter Prüfergebnisse anhand der Cone Calorimeter-Untersuchungen nicht möglich. Allerdings bestehen bis zu dieser Limitierung Korrelationen sowohl in der Zeit- bzw. Temperaturabhängigkeit der wärmedämmenden Wirkung, als auch in dem Betrag der effektiven Wärmeleitfähigkeit.

Um ein umfassendes Verständnis des Brandverhaltens flammgeschützter Baustoffe und brandgeschützter Bauteile zu erhalten, sind Untersuchungen unterschiedlicher Dimension, die unterschiedliche Brandszenarien darstellen, notwendig. Oftmals kommt es dabei zu Konfliktsituationen – bei welcher Problemstellung auf welche Untersuchung Priorität gelegt werden soll oder hinsichtlich welcher Untersuchung ein Werkstoff bzw. Bauteil optimiert werden soll. Die vorliegende Arbeit zeigt Möglichkeiten der Korrelation unterschiedlicher Untersuchungsmethoden basierend auf Ergebnissen aus Untersuchungen im Cone Calorimeter. Dies ist ein wichtiger Schritt zur gleichzeitigen Berücksichtigung und Angleichung verschiedener materialspezifischer und bauteiltechnischer Aspekte des Brandschutzes. Mit Hilfe weiterer Entwicklungen im gerätetechnischen Bereich [Lyon 04b] und im Bereich der Simulationsverfahren können die Ergebnisse unterschiedlicher Untersuchungen künftig noch besser in Einklang gebracht und ein umfassenderes Verständnis gewonnen werden. Dies kann entscheidend zur Entwicklung flammgeschützter Werkstoffe und brandgeschützter Bauteile beitragen.

Literaturverzeichnis

- [Alex 00] M. Alexandre, P. Dubois „Polymer–Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials“, *Material Science and Engineering: Reports*, Vol. 28, 1-63 (2000)
- [Alex 01] M. Alexandre, G. Beyer, C. Henrist, R. Cloots, A. Rulmont, R. Jerome, P. Dubois „Preparation and Properties of Layered Silicate Nanocomposites Based on Ethylene Vinyl Acetate Copolymers“ *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 22, 643-646 (2001)
- [Ande 84] C.E. Anderson, D.K. Wauters „A thermodynamic Heat Transfer Model for Intumescent Systems“, *International Journal of Engineering Science*, Vol. 22, 881-889 (1984)
- [Ande 88] C.E. Anderson, D.E. Ketchum, W.P. Mountain „Thermal Conductivity of Intumescent Chars“, *Journal of Fire Sciences*, Vol. 6, 390-410 (1988)
- [ASTM D 618] ASTM D 618: Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing
- [ASTM D 2863] ASTM D 2863: Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index)
- [ASTM E 1354] ASTM E 1354: Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter
- [Babr 92] V. Babrauskas „The Cone Calorimeter“ in: *Heat Release in Fires*, V. Babrauskas, S.J. Grayson (Eds.), Elsevier Science Publishers Ltd., Chapter 4, 61-91 (1992)
- [Babr 02] V. Babrauskas „Heat Release Rates“ in: *The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, P.J. DiNenno, D. Drysdale, C.L. Beyler, W.D. Walton, R.L.P. Custer, J.R. Hall, et al, (Eds), National Fire Protection Association, Inc, Chapter 3-1, 1-37 (2002)
- [Baeh 94] H.D. Baehr, K. Stephan: *Wärme und Stoffübertragung*, Springer-Verlag (1994)
- [Bart 01] M. Bartholmai, „Theoretische und experimentelle Untersuchung zur wärmedämmenden Wirkung von reaktiven Brandschutzsystemen für Stahlbauteile“, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin (2001)
- [Bart 03] M. Bartholmai, B. Schartel, R. Schriever „Influence of External Heat Flux and Coating Thickness on the Thermal Insulation Properties of Two Different Intumescent Coatings Using Cone Calorimeter and Numerical Analysis“, *Fire and Materials*, Vol. 27, 151-162 (2003)

- [Bart 04] M. Bartholmai, B. Schartel „Layered Silicate Polymer Nanocomposites: New Approach or Illusion for Fire Retardancy? Investigations on the potential and on the tasks using a model system“, *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 15, 355-364 (2004)
- [Bend 05] A. Bendaoudi, S. Duquesne, C. Jama, M. Le Bras, R. Delobel, P. Recourt, J.-M. Gloaguen, J.-M. Lefebvre, A. Addad „Effect of the Processing Conditions on the Fire Retardant and Thermo-mechanical Properties of PP-Clay Nanocomposites“ in *Fire Retardancy of Polymers: New Applications of Mineral Fillers*, M. Le Bras, C.A. Wilkie, S. Bourbigot (Eds.), Chap. 8, 114-125 (2005)
- [Beye 01] G. Beyer „Flame retardant properties of EVA-nanocomposites and Improvements by Combination of Nanofillers with Aluminium Tri-hydrate“, *Fire and Materials*, Vol. 25, 193-197 (2001)
- [Beye 05] G. Beyer „Flame Retardancy of Nanocomposites – from Research to Technical Products“, *Journal of Fire Sciences* Vol. 23, 75-87 (2005)
- [Böhn 97] M. Böhning „Untersuchungen der Gaspermeationseigenschaften von Polymeren und dabei auftretender Wechselwirkungs- und Quellungsphänomene“, Dissertation TU-Berlin, Wissenschaft und Technik Verlag (1997)
- [Böhn 05] M. Böhning, H. Goering, A. Fritz, K.W. Brzezinka, G. Turkey, A. Schonhals, B. Schartel „Dielectric Study of Molecular Mobility in Poly(propylene-graft-Maleic Anhydride)/Clay Nanocomposites“, *Macromolecules*, Vol. 38, 2764-2774 (2005)
- [Bour 95] S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel „Fire Degradation of an intumescent Flame-Retardant Polypropylene using the Cone Calorimeter“, *Journal of Fire Sciences*, Vol. 13, 3-22 (1995)
- [Bour 03] S. Bourbigot, D.L. VanderHart, J.W. Gilman, W.H. Awad, R.D. Davis, A.B. Morgan, C.A. Wilkie „Investigation of Nanodispersion in Polystyrene-Montmorillonite Nanocomposites by Solid-State NMR“ *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 41, 3188 - 3213 (2003)
- [Bour 04] S. Bourbigot, M. Le Bras, S. Duquesne, M. Rochery „Recent Advances for Intumescent Polymers“, *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 289, 499-511 (2004)
- [Buck 86] J. Buckmaster, C. Anderson, A. Nachman „A Model for Intumescent Paints“, *International Journal of Engineering Science*, Vol. 24, 263-276 (1986)

- [Cami 84] G. Camino, L. Costa, L. Trossarelli „Study of the Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers: Part I - Thermal Degradation of Ammonium Polyphosphate-Pentaerythritol Mixtures”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 6, 243-243 (1984)
- [Cami 93a] G. Camino „Fire Retardant Polymeric Materials”, in Atmospheric Oxidation and Antioxidants, Vol. 2, G. Scott (Ed.), Elsevier Amsterdam, Chap. 10, 461-494 (1993)
- [Cami 93b] G. Camino, L. Costa, M.P. Luda „Mechanistic Aspects of Intumescent Fire-Retardant Systems” Makromolekulare Chemie – Macromolecular Symposia, Vol. 74, 71-83 (1993)
- [Cami 01] G. Camino, S. Lomakin „Intumescent Materials” in Fire Retardant Materials, A. R. Horrocks and D. Price (Eds.), Woodhead Publishing and CRC Press, 318-336 (2001)
- [Cami 05] G. Camino, G. Tartaglione, A. Frache, C. Manfredi, G. Costa „Thermal and Combustion Behaviour of Layered Silicate-Epoxy Nanocomposites”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 90, 354-362 (2005)
- [Cars 76] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger: Conduction of Heat in Solids, 2nd Edition, Oxford University Press (1976)
- [Chig 03] G. Chigwada, C.A. Wilkie „Synergy between Conventional Phosphorus Fire Retardants and Organically-Modified Clays can lead to Fire Retardancy of Styrenics”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 81, 551-557 (2003)
- [Chig 05a] G. Chigwada, P. Jash, D.D. Jiang, C.A. Wilkie „Fire Retardancy of Vinyl Ester Nanocomposites: Synergy with Phosphorus-Based Fire Retardants”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 89, 85-100 (2005)
- [Chig 05b] G. Chigwada, P. Jash, D.D. Jiang, C.A. Wilkie „Synergy between Nanocomposite Formation and Low Levels of Bromine on Fire Retardancy in Polystyrenes”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 88, 382-393 (2005)
- [Chua 04] T.H. Chuang, W.J. Guo, K.C. Cheng, S.W. Chen, H.T. Wang, Y.Y. Yen „Thermal Properties and Flammability of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer/Montmorillonite/Polyethylene Nanocomposites with Flame Retardants”, Journal of Polymer Research, Vol. 3, 169-174 (2004)
- [Coté 86] A.E. Coté, J.L. Linville: Fire Protection Handbook, 16th Edition, Fire Safety in Building Design and Construction, National Fire Protection Association, 7-108 (1986)
- [CTIF 03] Center of Fire Statistics „Fire Statistics”, Report No. 5, Part 1 (2003)

- [Denn 01] H.R. Dennis, D.L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J.L. White, J.W. Cho, D.R. Paul „Effect of Melt Processing Conditions on the Extent of Exfoliation in Organoclay-Based Nanocomposites,, Polymer, Vol.42, 9513–9522 (2001)
- [DiBI 01] C. Di Blasi, C. Branca „Mathematical Model for the Nonsteady Decomposition of Intumescent Coatings“, AIChE Journal, Vol. 47, 2359-2370 (2001)
- [DIBT 97] Zulassungsgrundsätze für reaktive Brandschutzsysteme auf Stahlbauteilen. Deutsches Institut für Bautechnik (1997)
- [DIN 4102] DIN 4102: Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen
- [DIN 18230] DIN 18230: Baulicher Brandschutz im Industriebau
- [DIN EN 1363] DIN EN 1363: Feuerwiderstandsprüfungen
- [DIN EN 13823] DIN EN 13823: Prüfungen zum Brandverhalten von Bauprodukten - Thermische Beanspruchung durch einen einzelnen brennenden Gegenstand für Bauprodukte mit Ausnahme von Bodenbelägen
- [Duqu 03] S. Duquesne, C. Jama, M. Le Bras, R. Delobel, P. Recourt and J. M. Gloaguen „Elaboration of EVA-Nanoclay Systems-Characterization, Thermal Behaviour and Fire Performance“, Composites Science and Technology, Vol. 63, 1141-1148 (2003)
- [Dusi 61] G.M. Dusi „Heat Transfer Calculations by Finite Differences“, International Textbook Company (1961)
- [Ecke 94] T. Eckel, P. Ooms, D. Wittmann, H.-J. Buysch: Deutsches Patent DE 42 31 774 A 1 (1994)
- [ENV 1992-1-2] ENV 1992-1-2: Eurocode 2: Planung von Stahlbeton- und Spannbetontragwerken – Allgemeine Regeln – Tragwerksbemessung für den Brandfall
- [ENV 1993-1-2] ENV 1993-1-2: Eurocode 3: Bemessung und Konstruktion von Stahlbauteilen. Teil 1.2: Allgemeine Regeln - Tragwerksbemessung für den Brandfall (1995)
- [ENV 13381-4] DIN V ENV 13381-4: Prüfverfahren zur Bestimmung des Beitrages zum Feuerwiderstand von tragenden Bauteilen - Teil 4: Brandschutzmaßnahmen für Stahlbauteile
- [Förs 02] S. Förster, T. Plantenberg „From Self-Organizing Polymers to Nanohybrid and Biomaterials“, Angewandte Chemie International Edition, Vol. 41, 688–714 (2002)
- [GAIN 05] Geneva Association Information Newsletter „World Fire Statistics“, Vol. 21 (2005)

- [Gear 71a] C.W. Gear „Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations. Prentice Hall (1971a)
- [Gear 71b] C. W. Gear „The Automative Integration of Ordinary Differential Equations”, Communications of the ACM, Vol. 14, 176-179 (1971)
- [Gilm 97] J.W. Gilman, T. Kashiwagi, J.D. Lichtenhan „Nanocomposites: A Revolutionary New Flame Retardant Approach”, SAMPLE Journal, Vol. 33, 40-46 (1997)
- [Gilm 98] J.W. Gilman, T. Kashiwagi, E.P. Giannelis, E. Manias, S. Lomakin, J.D. Lichtenham, P. Jones „Nanocomposites: Radiative Gasification and Vinyl Polymer Flammability” in Fire Retardancy of Polymers: The use of Intumescence, M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel (Eds), Royal Society of Chemistry, 203-221 (1998)
- [Gilm 99] J.W. Gilman „Flammability and Thermal Stability Studies of Polymer Layered-Silicate (Clay) Nanocomposites”, Applied Clay Science, Vol. 15, 31-49 (1999)
- [Gilm 00] J.W. Gilman, C.L. Jackson, A.B. Morgan, R. Harris Jr „Flammability Properties of Polymer-Layered-Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites”, Chemistry of Materials, Vol. 14, 1866-1873 (2000)
- [Gilm 05] J.W. Gilman, S. Bourbigot, S. Bellayer, H. Stretz, D.R. Paul „Styrene-acrylonitrile Copolymer Montmoillonite Nanocomposite: Processing, Characterization and Flammability” in: Fire Retardancy of Polymers: New Applications of Mineral Fillers, M. Le Bras, C. A. Wilkie, S. Bourbigot, S. Duquesne, C. Jama (Eds.), Royal Society of Chemistry, Chap. 13, 177-186 (2005)
- [Harm 70] T.Z. Harmathy, W.W. Stanzak „Elevated Temperature Tensile and Creep Properties of some Structural and Prestressing Steels”, Special Technical Publication 464 on Fire Test Performance, American Society for Testing and Materials, 186-208 (1970)
- [Hart 03] A. Hartwig, D.Pütz, Bernhard Schartel, M. Bartholmai, M. Wendschuh-Josties „Combustion Behaviour of Epoxide Based Nanocomposites with Ammonium and Phosphonium Bentonites” Macromolecular Chemistry and Physics, Vol. 204, 2247-2257 (2003)
- [Hind 74] A.C. Hindmarsh „GEAR: Ordinary Differential Equation System Solver”, Report UCID-30001, Rev. 3, Lawrence Livermore National Laboratory (1974)
- [Hind75] A.C. Hindmarsh „GEARB: Solution of Ordinary Differential Equations Having Banded Jacobian”, Report UCID-30059 Rev. 1, Lawrence Livermore National Laboratory (1975)

- [Holl 95] A.F. Holleman, E. Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Verlag (1995)
- [Hull 03] T.R. Hull, C.L. Wills, T. Artingstall, D. Price, G.J. Milnes „Fire Retardant Mechanisms Relating to Smoke and Toxic Product Yield from EVA Composites” in: Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, Vol. 14. Lewin M (Ed.), BCC, 1-13 (2003)
- [Hwan 83] W.F. Hwang, D.R. Wiff, C.L. Benner, T.E. Helminiak „Composites on a molecular level: phase relationships, Processing and Properties”, Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, Vol. 22, 231-257 (1983)
- [Isak 98] G.N. Isakov, A.Y. Kuzin „Modeling of heat and mass transfer in multilayer heat- and fire-insulating coatings under interaction with a high-temperature gas flow”, Combustion, Explosion and Shock Waves, Vol. 34, 191-197 (1998)
- [ISO 554] ISO 554: Normalklimate für die Konditionierung und/oder Prüfung; Anforderungen
- [ISO 4589] ISO 4589 Kunststoffe - Bestimmung des Brandverhaltens durch den Sauerstoff-Index
- [ISO 5660] ISO 5660: Prüfungen zum Brandverhalten von Baustoffen – Wärme-freisetzung, Rauchentwicklung und Masseverluste
- [ISO 9705] ISO 9705: Brandprüfungen; Prüfungen für Oberflächenprodukte im Originalmaßstab
- [Karl 01] B. Karlsson „Performance-Based Test Methods for Material Flammability” in: Fire Retardant Materials, A.R. Horrocks, D. Price (Eds.), Woodhead Publishing Limited, Chapter 12, 355-377 (2001)
- [Kash 02] T. Kashiwagi, R.H. Harris Jr, X. Zhang, R.M. Briber, B.H. Cipriano, S.R. Raghavan, W.H. Awad, J.R. Shields „Flame Retardant Mechanism of Polyamide 6–Clay Nanocomposites”, Polymer, Vol. 45, 881-891 (2002)
- [Kim 02] S.W. Kim, W.H. Jo, M.S. Lee, M.B. Ko, J.Y. Jho „Effects of Shear on Melt Exfoliation of Clay in Preparation of Nylon 6/Organoclay Nanocomposites”, Polymer Journal, Vol. 34, 103-111 (2002)
- [Koji 93] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Fukushima, A. Okada, T. Karauchi, O. Kamigaito „Mechanical Properties of Nylon-6/Clay Hybrid”, Journal of Materials Research, Vol. 8, 1185–1189 (1993)
- [Kris 01] R. Krishnamoorti, J.X. Ren, A.S. Silva „Shear Response of Layered Silicate Nanocomposites”, Journal of Chemical Physics, Vol. 114, 4968–4973 (2001)

- [Kunz 02] R. Kunze, B. Scharfel, M. Bartholmai, D. Neubert, R. Schriever „TG-MS and TG-FTIR applied for an Unambiguous Thermal Analysis of Intumescent Coatings“, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 70, 897-909 (2002)
- [Lan 94] T. Lan, P.D. Kaviratna, T.J. Pinnavaia „On the Nature of Polyimide-Clay Hybrid Composites“, *Chemistry of Materials*, Vol 6, 573 – 575 (1994)
- [LeBa 99] P.C. LeBaron, Z. Wang, T.J. Pinnavaia „Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: An Overview“, *Applied Clay Science*, Vol. 15, 11-29 (1999)
- [LeBr 96] M. Le Bras, S. Bourbigot „Mineral Fillers in Intumescent Fire Retardant Formulations - Criteria for the Choice of a Natural Clay Filler for the Ammonium Polyphosphate/Pentaerythritol/Polypropylene System“, *Fire and Materials* Vol. 20, 39-49 (1996)
- [LeBr 98] M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel: *Fire Retardancy of Polymers the Use of intumescence*, The Royal Society of Chemistry (1998)
- [Lewi 01] M. Lewin, E.D. Weil „Mechanisms and Modes of Action in Flame Retardancy of Polymers“ in: *Fire Retardant Materials*, A. R. Horrocks, D. Price (eds), Woodhead Publishing Ltd, 31-68 (2001)
- [Lewi 03] M. Lewin „Some Comments on the Modes of Action of Nanocomposites in the Flame Retardancy of Polymer“, *Fire and Materials* Vol. 27, 1-7 (2003)
- [Lyns 71] J. W. Lyons: *The Chemistry and Uses of Fire Retardants*, Wiley Interscience (1971)
- [Lyon 00a] R.E. Lyon „Heat Release Kinetics“, *Fire and Materials*, Vol. 24, 179-186 (2000)
- [Lyon 00b] R.E. Lyon „Solid-State Thermochemistry of Flaming Combustion“ in *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, C. A. Wilkie and A. F Grand (eds.) Marcel Dekker, Inc. (2000)
- [Lyon 02] R.E. Lyon „Ignition Resistance of Plastics“ in: *Recent Advances in Flame Retardancy of Polymers*, Vol. 13, M. Lewin M, (Ed.), Business Communications Co. Inc., 14–25 (2002)
- [Lyon 04a] R.E. Lyon „Plastics and Rubber“ in: *Handbook of Materials in Fire Protection Engineering*, C.A. Harper (Ed.), McGraw-Hill Handbooks, Chapter 3, 3.1-3.51 (2004)
- [Lyon 04b] R.E. Lyon, R.N. Walters „Pyrolysis Combustion Flow Calorimetry“, *Journal of Applied Pyrolysis*, Vol. 71, 27-46 (2004)

- [Maml 98] V.S. Mamleev VS, E.A. Bekturov EA, K.M. Gibov KM „Dynamics of Intumescence of Fire-Retardant Polymeric Materials”, Journal of Applied polymer Science, Vol. 70, 1523-1542 (1998)
- [Mars 76] D. Marsal „Die numerische Lösung partieller Differentialgleichungen“ in Wissenschaft und Technik, B. I. - Wissenschaftsverlag (1976)
- [Mess 95] P.B. Messersmith, E.P. Giannelis „Synthesis and Barrier Properties of Poly(e-Caprolactone)-Layered Silicate Nanocomposites”, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Vol. 33, 1047-1057 (1995)
- [Morg 03] A.B. Morgan, J.W. Gilman „Characterization of Polymer-Layered Silicate (Clay) Nanocomposites by Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction: A Comparative Study”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 87, 1329-1338 (2003)
- [Müll 99] R. Müller, R. Rudolphi, R. Schriever „Numerische Ableitung von thermischen Stoffeigenschaften oder Größen aus Brandversuchen“, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (1999)
- [Park 03] C. Park, J. Yoon, E.L. Thomas „Enabling Nanotechnology with Self Assembled Block Copolymer Patterns” Polymer, Vol. 44, 6725–6760 (2003)
- [Pinn 00] T.J. Pinnavaia, G.W. Beall: Polymer-Clay Nanocomposites, John Wiley & Sons (2000)
- [Pöts 05] P. Pötschke, M. Abdel-Goad, I. Alig, S. Dudkin, D. Lellinger „Rheological and Dielectrical Characterization of Melt Mixed Polycarbonate-Multiwalled Carbon Nanotube Composites”, Polymer, Vol. 45, 8863-8870 (2005)
- [Reic 01] P. Reichert, B. Hoffmann, T. Bock, R. Thomann, R. Mülhaupt, C. Friedrich „Morphological Stability of Poly(propylene) Nanocomposites”, Macromolecular Rapid Communications, Vol. 22, 519-523 (2001)
- [Resh 98] I.S. Reshetnikov, M.Y. Yablokova, N.A. Khalturinskij „Intumescent Chars” in Fire Retardancy of Polymers the Use of Intumescence, LeBras M, Camino G, Bourbigot S, Delobel R (Eds.), The Royal Society of Chemistry, 104-114 (1998)
- [Rudo 80] R. Rudolphi, R. Müller „ALGOL-Computerprogramm zur Berechnung zweidimensionaler instationärer Temperaturverteilungen mit Anwendungen aus dem Brand- und Wärmeschutz“, Forschungsbericht 74, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (1980)
- [Scha 99] B. Schartel, J.H. Wendorff „Molecular Composites for Molecular Reinforcement: A Promising Concept between Success and Failure”, Polymer Engineering and Science, Vol. 39, 128-151 (1999)

- [Scha 02] B. Schartel, R. Kunze, D. Neubert „Red Phosphorus Controlled Decomposition For Fire Retardant PA 66“, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 83, 2060-2071 (2002)
- [Scha 03] B. Schartel, U. Braun „Comprehensive fire behaviour assessment of polymeric materials based on cone calorimeter investigations“, e-Polymers, Article No. 13 (2003)
- [Scha 04a] B. Schartel, M. Bartholmai, U. Braun „Residue, Charring Intumescence“ in: Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, Vol. 15, M. Lewin (Ed.), BCC, 15-21 (2004)
- [Scha 04b] B. Schartel „Fire Retardancy based on Polymer Layered Silicate Nanocomposites“ in: Advances in Polymeric Nanocomposite, M. Okamoto (Ed.), CMC Publishing, Chap. 2-3, 242-257 (2004)
- [Scha 05a] B. Schartel, M. Bartholmai, U. Braun „Barrier Effects for the Fire Retardancy of Polymers“ in: Fire Retardancy of Polymers: New Applications of Mineral Fillers, M. Le Bras, C. A. Wilkie, S. Bourbigot, S. Duquesne, C. Jama (Eds.), Royal Society of Chemistry, Chap. 19, 264-275 (2005)
- [Scha 05b] B. Schartel „Fire Retardancy Effects of Specific Nanocomposites“ in: Polymer Nanocomposites Flammability, A.B. Morgan, C.A. Wilkie (Eds.), John Wiley & Sons (submitted 2005)
- [Scha 05c] B. Schartel, M. Bartholmai, U. Knoll „Some Comments on the Use of Cone Calorimeter Data“, Polymer Degradation and Stability, Vol. 88, 540-547 (2005)
- [Scha 05d] B. Schartel, U. Knoll, A. Hartwig, D. Pütz „Phosphonium-Modified Layered Silicate Epoxy Resins Nanocomposites and their Combinations with ATH and Organo-Phosphorus Fire Retardants“, Polymers for Advanced Technologies (submitted 2005)
- [Schl 00] N. Schall, T. Engelhardt, H. Simmler-Hübenthal, G. Beyer: Deutsches Patent DE 199 21 472 A 1 (2000)
- [Shih 98] Y.C. Shih, F.B. Cheung, J.H. Koo „Theoretical Modeling of Intumescent Fire-Retardant Materials“, Journal of Fire Science, Vol. 16, 46-71 (1998)
- [Spät 74] H. Späth: Algorithmen für multivariable Ausgleichsmodelle, R. Oldenbourg Verlag, (1974)
- [Stoe 72] J. Stoer: Einführung in die numerische Mathematik I, Springer-Verlag (1972)

- [Stra 01] V.L. Strahkov, A.N. Garashchenko, G.V. Kuznetsov, V.P. Rudzinskii „Mathematical Simulation of Thermophysical and Thermochemical Processes During Combustion of Intumescent Fire-Protective Coatings“, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, V. 37 178-186 (2001)
- [Taka 83] M. Takayanagi „Polymer Composites of Rigid and Flexible Molecules“ *Journal of Macromolecular Science. Part A: Pure and Applied Chemistry*, Vol. 55, 819-832 (1983)
- [Tang 05] Y. Tang, Y. Hu, J.F. Xiao, J. Wang, L. Song, W.C. Fan „PA-6 and EVA Alloy/Clay Nanocomposites as Char Forming Agents in Poly(propylene) Intumescent Formulations“, *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 16, 338-343 (2005)
- [Tewa 95] A. Tewardson „Generation of Heat and Chemical Compounds in Fires“ in *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, 2nd Edition, Society of Fire Protection Engineers, 53-124 (1995)
- [Tidj 03] A. Tidjani, O. Wald, M. Pohl, M.P. Hentschel, B. Schartel „Polypropylene-graft-Maleic Anhydride-Nanocomposites: I-Characterization and Thermal Stability of Nanocomposites Produced under Nitrogen and in Air“, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 82, 133-140 (2003)
- [Troi 04] J. Troitzsch: *Plastics Flammability Handbook*, Carl Hanser Verlag (2004)
- [UL 94] UL 94: Standard for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances
- [Vaia 00] R.A. Vaia „Polymer-Clay Nanocomposites“ in *Polymer-Clay Nanocomposites*, T.J. Pinnavaia, G.W. Beall (Eds.), John Wiley & Sons, Chap. 12, 229–266 (2000)
- [Vand 71] H.L. Vandersall „Intumescent Coating Systems, Their Development and Chemistry“, *Fire Flammability*, Vol. 2, 97-140 (1971)
- [VDI-WA] VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, 8. Auflage. VDI-Verlag (1997)
- [Wage 03] R. Wagener, T.J.G. Reisinger „A Rheological Method to Compare the Degree of Exfoliation of Nanocomposites“, *Polymer*, Vol. 44, 7513–7518 (2003)
- [Wang 05] D.Y. Wang, K. Echols, C.A. Wilkie „Cone Calorimetric and Thermogravimetric Analysis Evaluation of Halogen-Containing Polymer Nanocomposites“, *Fire and Materials*, Vol. 29, 283-294 (2005)

- [Wlad 99] M. Wladyka-Przybylak, R. Kozlowski „The Thermal Characteristics of Different Intumescent Coatings”, *Fire and Materials*, Vol. 23, 33-43 (1999)
- [Zane 01] M. Zanetti, G. Camino, R. Mülhaupt „Combustion Behaviour of EVA/Fluorohectorite Nanocomposites”, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 74, 413-417 (2001)
- [Zane 02a] M. Zanetti, T. Kashiwagi, L. Falqui, G. Camino „Cone Calorimeter Combustion and Gasification Studies of Polymer Layered Silicate Nanocomposites”, *Chemistry of Materials*, Vol. 14, 881-887 (2002)
- [Zane 02b] M. Zanetti, G. Camino, D. Canavese, A.B. Morgan, F.J. Lamelas, C.A. Wilkie „Fire Retardant Halogen-Antimony-Clay Synergism in Polypropylene Layered Silicate Nanocomposites”, *Chemistry of Materials*, Vol. 14, 189-193 (2002)
- [Zhan 05] J.G. Zhang, C.A. Wilkie „Fire Retardancy of Polyethylene-Alumina Trihydrate Containing Clay as a Synergist”, *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 16, 549-553 (2005)
- [Zver 98] V.G. Zverev, V.D. Gol'din, V.V. Nesmelov, A.F. Tsimbalyuk „Modeling Heat and Mass Transfer in Intumescent Fire-Retardant Coatings”, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, Vol. 34, 198-205 (1998)

Anhang

A.1 Quellcode zur Simulation der Barriereformation von Nanocomposites

```
Private Sub Go_Click()
```

```
Const Gitterplätze = 10000, Barriere = 4, Entmischung = 1.5      'Randbedingungen'
Const minPart = 0, maxPart = 120000, Schrittweite = 12000
```

```
Dim Platz(1 To Gitterplätze) As Double
Dim max, m As Double      'max = korrigierte Gittergröße'
Dim Partikel, Summe, FreiePlätze, n, p, x As Long      'm, n, p, x = Zählvariablen'
Dim space As String
```

```
space = „ „
For Partikel = minPart To maxPart Step Schrittweite      'Zyklus je Partikelanzahl'
```

```
    For n = 1 To Gitterplätze      'Anfangsbedingungen'
```

```
        Platz(n) = 0
```

```
    Next n
```

```
    FreiePlätze = 0
```

```
    max = Gitterplätze
```

```
    Summe = 0
```

```
    Randomize
```

```
    For p = 1 To Partikel      'Zyklus je Partikel'
```

```
        n = 1
```

```
        m = 1
```

```
        x = Rnd * max      'Partikelverteilung'
```

```
        Do Until Platz(n) + m >= x      'Gitterplatzsuche'
```

```
            m = m + Platz(n) + 1
```

```
            n = n + 1
```

```
        Loop
```

```
        Platz(n) = Platz(n) + Entmischung      'Platzgewichtung'
```

```
        max = max + Entmischung      'Gittergrößenkorrektur'
```

```
    Next p
```

```
    For n = 1 To Gitterplätze      'Auswertung der Partikelverteilung'
```

```
        Platz(n) = Platz(n) / Entmischung      'Platzbelegung'
```

```
        If Platz(n) < Barriere Then FreiePlätze = FreiePlätze + 1      'Barriekriterium'
```

```
        Summe = Summe + Platz(n)      'Summe = Partikelanzahl'
```

```
    Next n
```

```
    Text1.Text = Text1.Text + space + CStr(FreiePlätze)      'Ergebnisausgabe'
```

```
    Text8.Text = Text8.Text + space + CStr(Summe)
```

```
    NanoSim.Caption = Partikel
```

```
Next Partikel
```

```
End Sub
```