

Innovative und umweltfreundliche intumeszente Flammschutzbeschichtungen für dekorative Holzoberflächen für Außenanwendungen im Hochbau (FR-Holz)

IGF-Vorhaben

FKZ 01IF21993 N

Laufzeit

01.06.2022 bis 31.05.2025

Forschungsvereinigung

Internationaler Verein für Technische Holzfragen e. V. (iVTH)
Riedenkamp 3, 38108 Braunschweig

Forschungseinrichtungen

Forschungseinrichtung 1:

Fraunhofer-Institut für Holzforschung
Wilhelm-Klauditz-Institut WKI
Riedenkamp 3, 38108 Braunschweig
Dr. Torsten Kolb
Dr. Claudia Schirp

Forschungseinrichtung 2:

Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West gGmbH
Institut an der Universität Duisburg-Essen
Adlerstraße 1, 47798 Krefeld
Dr. Thomas Mayer Gall
Dr. Wael Ali

1) Einleitung

Flammfestigkeit ist eine wichtige Eigenschaft für Materialien in unserer alltäglichen Umgebung. Holz und Holzwerkstoffe für das Bauwesen sind nach DIN 4102-1 bzw. DIN EN 13501-1 als normalentflammbar eingestuft, tragen zu einer gesteigerten Brandlast im Gebäude bei und stellen somit eine potenzielle Gefahrenquelle dar. Aus diesem Grund dürfen diese Materialien in vielen Bereichen der Gebäudeklasse 4 und 5 nicht ohne eine brandschutztechnische Verkleidung oder eine kostenintensive Zulassung im Einzelfall eingesetzt werden. Durch die Verwendung von Flammenschutzmitteln (FSM) konnte insbesondere die Normalentflammbarkeit von holzbasierten Bauteilen in den letzten Jahrzehnten signifikant verbessert werden.^{1,2} Aktuell ist keine FSM-Lösung bekannt, mit der Holz und Holzwerkstoffe im Außenbereich ohne die Verwendung eines Decklacks brandschutztechnisch ertüchtigt werden können. Neben der Flammenschutzwirksamkeit sind Umweltauflagen bzw. ein niedriges toxikologisches Gefahrenpotenzial von größter Bedeutung.

Dieses Forschungsvorhaben befasste sich mit den toxischen und umweltgefährdenden Aspekten gängiger halogenhaltiger Flammenschutzmittel (FSM) und zielte darauf ab, durch die Entwicklung einer geeigneten intumeszierenden Beschichtung den Weg zu umweltfreundlichen Alternativen zu öffnen. Da insbesondere dekorative Holzoberflächen für die Fassadenanwendungen nach der Musterbauordnung ohne brandschutztechnische Ertüchtigung nicht verwendet werden können, sollten für diese Anwendungen gezielt neue FSM entwickelt werden. Gesamtziel des Forschungsvorhabens war es, innovative und ungiftige FSM für single-step-Brandschutzbeschichtungen im Bereich der dekorativen Holzoberflächen im Außenbereich von Gebäudefassaden zu entwickeln, welche gleichzeitig eine intumeszente Wirkung aufweisen. Daneben wurden folgende Teilziele verfolgt:

- Synthese von geeignet erscheinenden N-P-Silanen oder Phosphazenen als FSM für Holz.
- Entwicklung einer schwerentflammbaren, intumeszierenden Brandschutzbeschichtung für Holz und Holzwerkstoffe im Außenbereich ohne die Verwendung eines Decklacks.
- Die Beschichtung soll transparent und witterungsstabil sein.
- Die Beschichtung soll halogenfrei sein.

2) Methodisches Vorgehen

Das Projekt baute auf dem Zusammenspiel der Erfahrung des DTNW im Bereich der Entwicklung von Flammenschutzmitteln für Textilien und der Kompetenz des Fraunhofer WKI in der Formulierung von Holzbeschichtungen sowie in der Charakterisierung von flammgehemmtem Holz auf. Dabei erfolgte der Transfer der FSM vom Material Textil auf den Baustoff Holz. In diesem Projekt synthetisierte das DTNW verschiedene maßgeschneiderte FSM, die im nächsten Schritt vom Fraunhofer WKI zu Brandschutzbeschichtungen formuliert wurden (Abbildung 1). Anschließend erfolgte an beiden Instituten die Charakterisierung der FSM, ihrer Wirkungsweisen und der Beschichtung mit diversen Methoden. Zum Ende des Projekts erfolgte ein Scale-up der synthetisierten FSM am DTNW und der Beschichtungen am Fraunhofer WKI zur Demonstration, dass sich die entwickelten Prozesse auch auf in KMU übertragen lassen und um Probekörper für Bewitterungs- und Brandschachtversuche herzustellen.

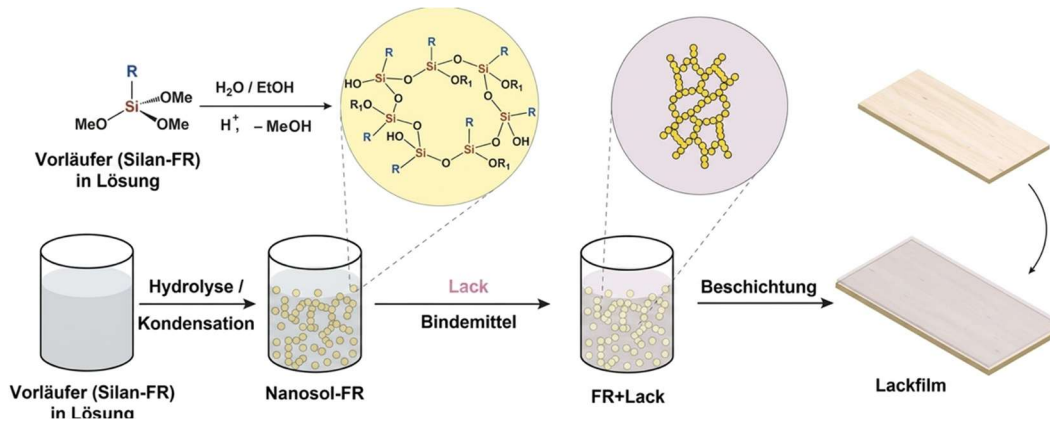


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Herstellung einer Flammenschutzbeschichtung für Holz. Silanbasierte Flammschutzvorstufen werden über Sol-Gel-Reaktionen (Hydrolyse und Kondensation) zu Nanosol-FR-Partikeln umgesetzt, anschließend mit Bindemittel und Lack formuliert und als schützender Lackfilm auf Holz aufgetragen.

3) Ergebnisse

Ein zentraler Schwerpunkt der Arbeiten am DTNW war die Synthese silanbasierter FSM sowie deren Weiterverarbeitung über Sol-Gel-Prozesse. Ziel war es, modulare Flammschutzsysteme zu entwickeln, die je nach Moleküldesign eine, zwei oder alle drei Funktionen einer intumeszierenden Beschichtung – Säurequelle, Gasbildner und Kohlenstoffquelle – gezielt enthalten. Gleichzeitig sollten durch die silanbasierten Einheiten eine verbesserte Haftung auf Lackbeschichtungen und Holz sowie eine reduzierte Migration der Flammschutzkomponenten ermöglicht werden.

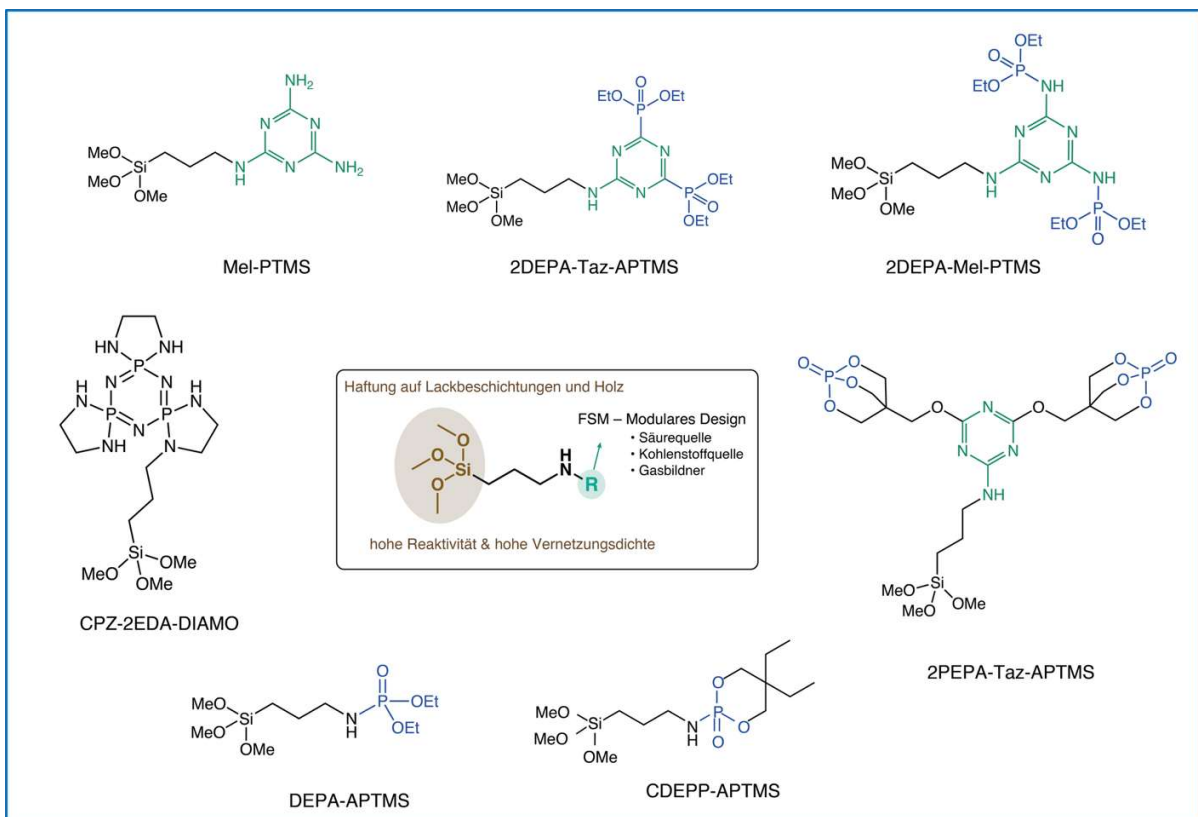


Abbildung 2: Strukturen der synthetisierten silanbasierten FSM.

Zur Umsetzung dieses Ansatzes wurden verschiedene Designstrategien verfolgt (Abbildung 2). **DEPA-APTMS** wurde als phosphorbasierte Säurequelle synthetisiert, während **Mel-PTMS** als stickstoffreicher Gasbildner entwickelt und in Kombination mit konventionellen Komponenten (z. B. APP) untersucht wurde. **2DEPA-Taz-APTMS** und **2DEPA-Mel-PTMS** vereinen Säure- und Gasfunktion in einem Molekül. **CDEPP-APTMS** kombiniert Säure- und Kohlenstoffquelle, während **2PEPA-Taz-APTMS** alle drei Funktionen integriert. Zusätzlich wurde mit **CPZ-2EDA-DIAMO** eine cyclophosphazenenbasierte Verbindung als alternative Flammstruktur untersucht. Alle Verbindungen wurden in ein- bis dreistufigen Synthesen mit hohen Ausbeuten ($\geq 95\%$) hergestellt und mittels ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR, FTIR und MS umfassend charakterisiert.

Ein zentraler Bestandteil des Ansatzes war die Nutzung der Trialkoxysilangruppen für Sol–Gel-Reaktionen zur Bildung anorganisch-organischer Hybridnetzwerke. Für die Herstellung der Sol–Gel-Lösungen wurden die silanbasierten Vorstufen in einem Wasser/Ethanol-Gemisch mit einer Konzentration von 25 Gew.-% gelöst (Abbildung 1). Anschließend wurde der pH-Wert durch Zugabe weniger Tropfen konzentrierter Essigsäure auf 4–5 eingestellt. Die Mischungen wurden danach 24 h bei Raumtemperatur gerührt, um die Hydrolyse und Kondensation der Silaneinheiten zu ermöglichen. Der Fortschritt des Sol–Gel-Prozesses wurde über die Partikelgrößenverteilung der entstehenden Sol-Nanopartikel mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) verfolgt. Hierzu wurden Messungen nach 1, 2, 5, 8 und 24 h durchgeführt.

Der kombinierte Ansatz aus molekularem Design und Sol–Gel-Vernetzung ermöglicht eine erhöhte Vernetzungsdichte, eine verbesserte Haftung und eine stabilere Einbindung der FSM in Beschichtungssysteme. Die so entwickelten Materialien wurden anschließend in intumeszierenden Beschichtungen untersucht.



Abbildung 3: Fraunhofer WKI-Laborprüfstand (© Fraunhofer WKI M. Lingnau).

Um die Wirkung der synthetisierten FSM zu analysieren, wurde für jedes FSM eine intumeszierende Beschichtung formuliert, bei der zu einer klassischen Formulierung ein Anteil des synthetisierten FSM hinzugegeben wurde. Diese Lacke wurden auf Birkenperrhölzer aufgetragen und anschließend im Fraunhofer WKI-Laborbrandtest untersucht, welcher in Abbildung 3 dargestellt ist. An die beschichteten Birkenperrhölzer wurden auf der unbeschichteten Seite jeweils ein Thermoelement

vom Typ K angebracht. Im Prüfstand wurden diese Proben dann mit einem Bunsenbrenner so lange beflammt, bis am Thermoelement eine Temperatur von $>270\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessen wurde.

Die Ergebnisse der Beflammungsversuche sind in Abbildung 4 dargestellt. Dort ist erkennbar, dass CPZ-2EDA-DIAMO im Laborbrandversuch die $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf der Probekörperrückseite erst nach ca. 5,5 min erreicht hat und damit die besten Ergebnisse in diesem Brandversuch gezeigt hat. Dieses FSM ist somit am besten für den Einsatz in einer intumeszierenden Beschichtung geeignet. Die Synthese wurde erst gegen Ende des Projekts erfolgreich abgeschlossen, sodass mit dieser Substanz keine detaillierten Untersuchungen mehr möglich waren. Von den anderen Flammenschutzmitteln waren 2DEPA-Taz-APTMS und 2DEPA-Mel-PTMS die am vielversprechendsten, welche intramolekular sowohl als Säure- als auch als Gasspender reagieren können. Dagegen wurden beim reinen Säurespender (DEPA-APTMS) bzw. Gasspender (MEL-PTMS) schlechtere Ergebnisse erhalten. Kombination aus Säure- und Gasspender wie beim CDEPP-APTMS bzw. die Kombination aus allen drei Komponenten (2PEPA-TAZ-APTMS) zeigten für die hier untersuchten Substanzen die schwächsten Brandschutzwirkungen. Ein Grund könnte sein, dass die Substanzen im Brandfall nicht abgespalten werden und somit ihre Funktionalität nicht ausüben können. Im weiteren Verlauf des Projekts wurden Formulierungen, die das 2DEPA-Taz-APTMS enthielten, intensiver untersucht.

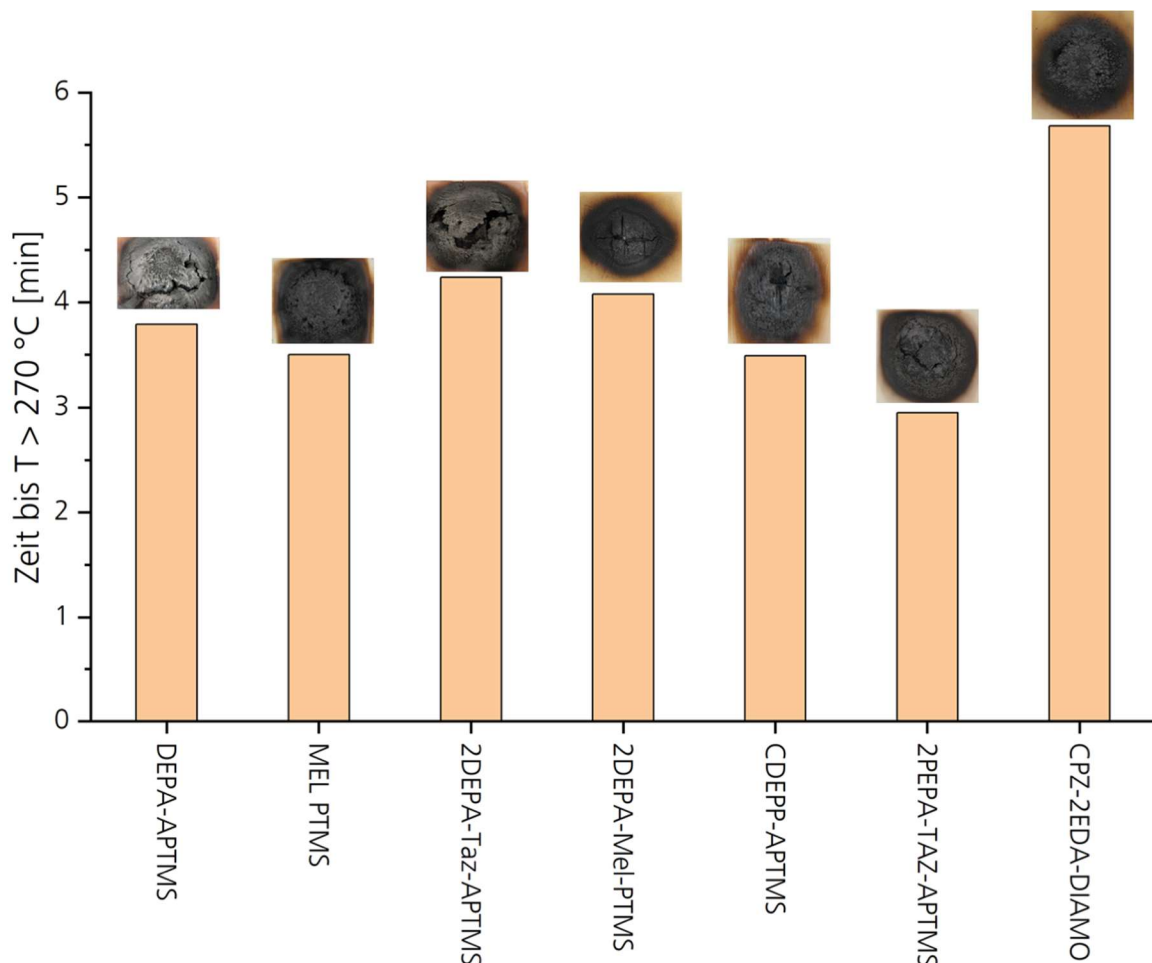


Abbildung 4: Zusammenfassung der Brandversuche mit verschiedenen synthetisierten Flammenschutzmitteln inklusive des Aussehens der Probekörper nach den Laborbrandversuchen. Die Rezeptur bestand aus einer PU-Dickschichtlasur, APP, Gasspender, Kohlenstoffspender und dem jeweiligen synthetisierten FSM.

Ein weiterer untersuchter Aspekt war der Einfluss verschiedener Bindemittel auf PU- oder Acrylat-Basis. Ausgangspunkt hierfür war die Rezeptur mit 2DEPA-Taz-APTMS aus den Untersuchungen in Abbildung 4, bei der nur das Bindemittel ausgetauscht wurde und FSM für die intumeszierende Beschichtung erhalten blieben. Die Ergebnisse der Laborbrandversuche sind in Abbildung 5 dargestellt. Dort ist erkennbar, dass die beste Performance mit dem Bindemittel 6 erreicht wurde, welches auch das Bindemittel aus den Voruntersuchungen war. Im weiteren Projektverlauf wurde eine intensivere Charakterisierung von Formulierungen durchgeführt, die das Bindemittel 6 und 1 enthielten. Wobei das Bindemittel 1 ausgewählt wurde, weil dort gute Lackeigenschaften ohne zusätzliche Additivierung beobachtet wurden. Zusätzliche Additive bedeuten immer eine Verschlechterung der Brandeigenschaften. Aus dem Grund wurden 4 Rezepturen intensiver analysiert, die entweder das Bindemittel 1 oder 6 enthielten. Die genaue Zusammensetzung der Rezepturen ist im Folgenden zusammengefasst:

- Rezeptur FR 121
 - Standard intumeszens(Intu)-Mischung
 - Glashohlkugeln als Schaumstabilisator
 - Bindemittel 6
- Rezeptur FR 125
 - Standard Intu-Mischung
 - Glashohlkugeln als Schaumstabilisator
 - Bindemittel 1
- Rezeptur FR 130
 - Standard Intu-Mischung
 - 2DEPA-TAZ-APTMS
 - Glashohlkugeln als Schaumstabilisator
 - Bindemittel 6
- Rezeptur FR 139
 - Standard Intu-Mischung
 - 2DEPA-TAZ-APTMS
 - Glashohlkugeln als Schaumstabilisator
 - Bindemittel 1

Die Lacke wurden auf verschiedene Hölzer aufgetragen und im nächsten Schritt unter anderem bezüglich der Baustoffklasse schwerentflammbar nach der DIN 4102 im Brandschacht untersucht sowie die Witterungsstabilität ermittelt. Parallel dazu wurde ein zweiter Probensatz hergestellt, der noch mit einem Decklack, welcher aus dem jeweiligen Bindemittel bestand, beschichtet wurde.

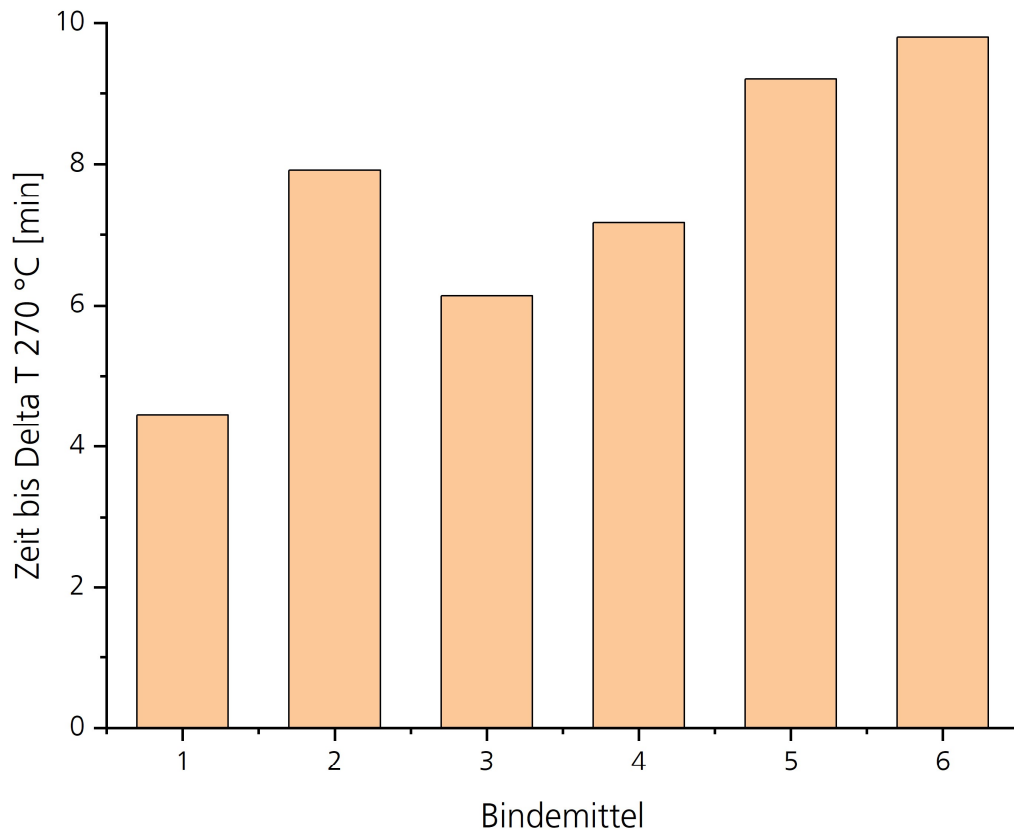


Abbildung 5: Einfluss verschiedener Bindemittel auf die Ergebnisse im WKI-Laborbrandversuch.

Ergebnisse der Brandschachtversuche

Der Brandschachttest wurde nach den Vorgaben der DIN 4102-16 in einem Brandschacht nach DIN 4102-15 durchgeführt. Für den Brandschachtversuch wurden vier 1000 mm hohe und 190 mm breite beschichtete Probekörper verwendet, die kaminartig im Prüfstand eingebaut und für 10 min beflammt wurden. Währenddessen wurde die Rauchgastemperatur online gemessen sowie nach dem Versuch die unverbrannte Restlänge. Um den Test zu bestehen fordert die DIN 4102-1, dass

- der Mittelwert der Restlängen jedes Probekörpers mindestens 15 cm beträgt und dabei keine Probe eine Restlänge von 0 cm aufweist,
- bei keinem Versuch die mittlere Rauchgastemperatur 200 °C überschreitet,
- die Proben nur so weit nachbrennen mit Flamme, nachglimmen oder nachschwelen, dass die Anforderungen an die Restlänge erfüllt werden.

Die Ergebnisse der Brandschachtversuche für die vier intumeszierenden Materialien sind in Abbildung 6 und Abbildung 7 dargestellt. Alle acht Proben lagen nach 10 min Prüfzeit bezüglich der Rauchgastemperatur unterhalb der normativen Grenze von 200 °C. Die Proben, die zusätzlich einen Decklack hatten, erreichten tendenziell höhere Temperaturen als das Pendant ohne Decklack. Die Beobachtung kann damit erklärt werden, dass der Decklack, auch wenn er sehr dünn war, keinen Flammschutz besitzt. Bezüglich der Restlänge werden mit den klassischen Formulierungen bessere Ergebnisse erreicht als mit den Formulierungen, bei denen das synthetisierte FSM hinzugegeben wurde. Auch der Decklack sorgt für geringere Restlängen. Im Falle der Proben mit dem Bindemittel 1 und 2DEPA-TAZ-APTMS (FR 139) wurde die normativ geforderte Mindestrestlänge von 15 cm

unterschritten. Die besten Ergebnisse mit einer Restlänge von ca. 34 cm wurden mit der klassischen Rezeptur und PU als Bindemittel erreicht.

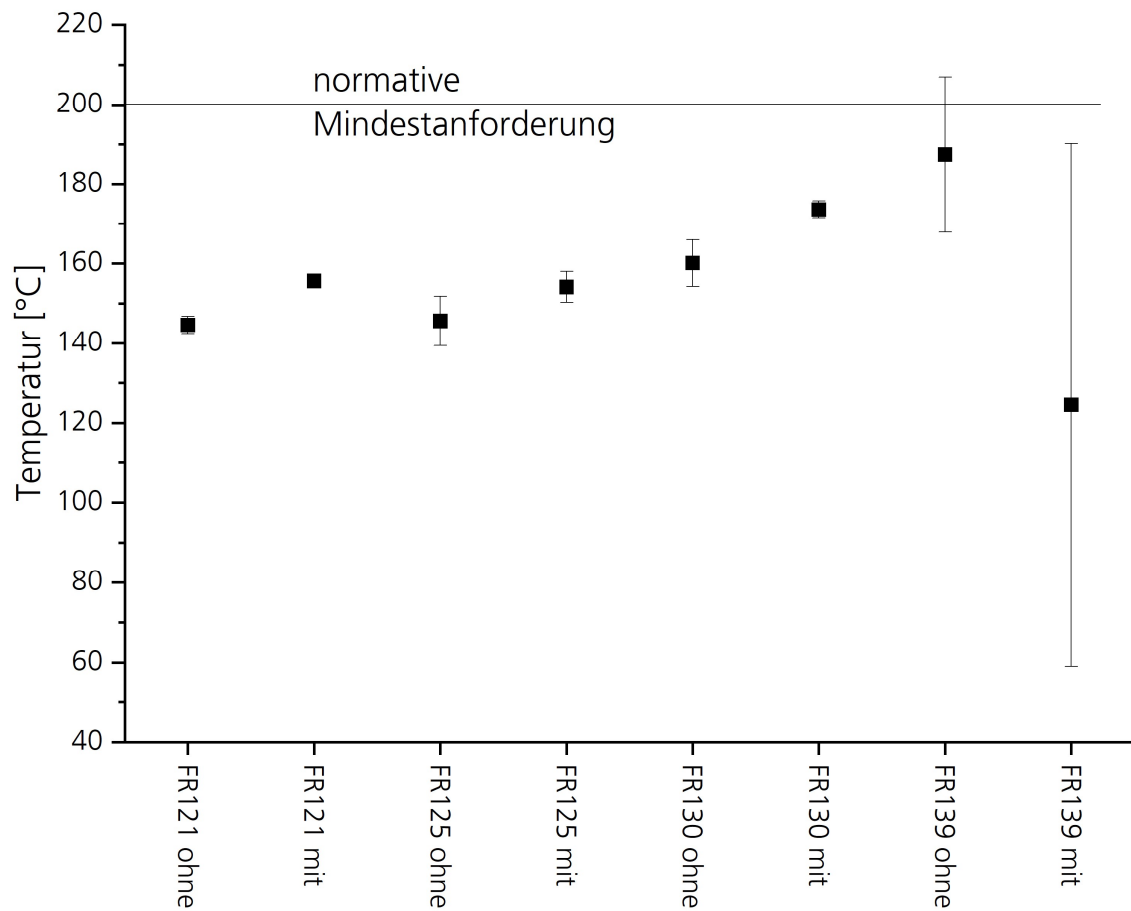


Abbildung 6: Temperaturentwicklung im Brandschacht nach 10 Min. (mit: Decklack; ohne: kein Decklack).

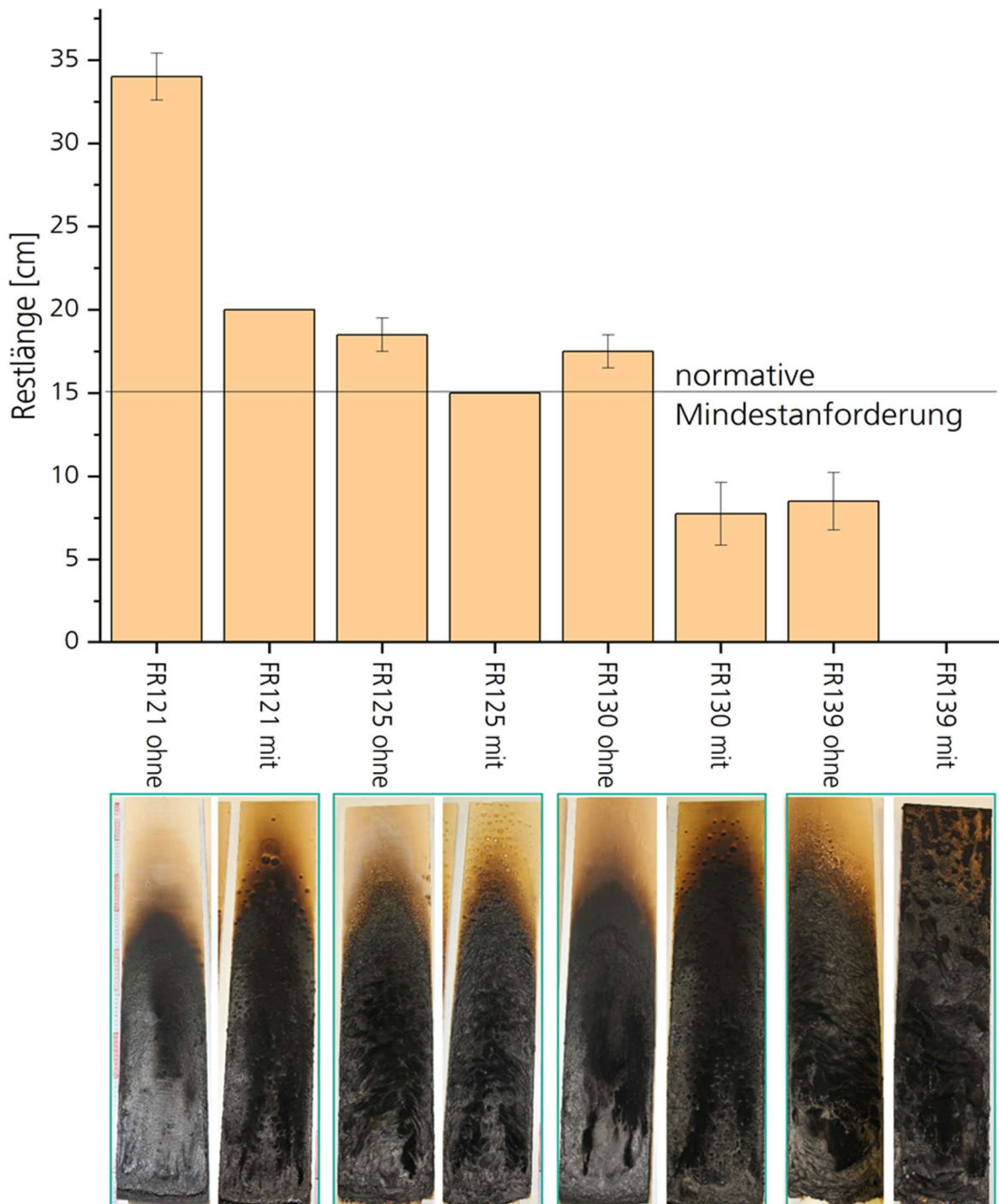


Abbildung 7: Oben: Durchschnittliche Restlänge der Probekörper nach dem Brandschachtversuch (mit: Decklack; ohne: kein Decklack) Unten: Fotos der Probekörper nach der Brandschachtprüfung.

Ergebnisse der Bewitterungsversuche

Um die Wirksamkeit der Beschichtung für eine Außenanwendung zu beurteilen, wurden die acht Lacksysteme auf Birkensperrholz und Fichtevollholz aufgebracht und für 12 Monate natürlich bewittert. Die Probekörper wurden nach 3,5 Monaten und 12 Monaten optisch begutachtet und Schäden wie Rissbildung, Blasenbildung oder Ablättern protokolliert. Das Aussehen der Probekörper ist in Abbildung 8 dargestellt. Dabei waren tendenzielle Unterschiede zwischen den Probekörpern Fichte und Birke zu verzeichnen. Auf Fichte blieb die Rezeptur 130 (PU mit Intu-Mischung + Siloxan)

nach 3,5 Monaten Freibewitterung gut erhalten. Dies traf sowohl auf die Rezeptur mit als auch ohne Decklack zu. Auf Birke wurden die besten Ergebnisse bei der Rezeptur 121 (PU mit Intu-Mischung) ohne Decklack und ebenso bei der Rezeptur 130 (PU mit Intu-Mischung + Siloxan) mit und ohne Decklack erzielt. Zusammenfassend zeigt sich, dass die Systeme mit dem Bindemittel 6 in der Bewitterung besser abschneiden als Systeme mit dem Bindemittel 1. Die Verwendung des Siloxans hat sich tendenziell positiv ausgewirkt; ebenso war in den überwiegenden Fällen die Verwendung eines Decklacks vorteilhaft.



Abbildung 8: Beobachtungen nach natürlicher Bewitterung (oben: 3,5 Monate; unten: 12 Monate).

4) Zusammenfassung

Im Rahmen des Projekts wurden verschiedene silanbasierte FSM synthetisiert. Diese wurden anschließend im Sol-Gel-Prozess zu höhermolekularen anorganisch-organischen Hybridstrukturen umgesetzt. Daraufhin erfolgte die Formulierung einer intumeszierenden Beschichtung, die mittels Laborbrandversuchen auf ihre Wirksamkeit als Brandschutzbeschichtung getestet wurde. Dabei zeigte sich, dass 2DEPA-Taz-APTMS die vielversprechendste Substanz war. Diese enthielt sowohl säure- als auch gasspendende Gruppen. Anschließend wurden im Scale-up-Prozess zwei Lackformulierungen erstellt, die dieses FSM zu gleichen Anteilen enthielten, jedoch mit unterschiedlichen Bindemitteln ausgestattet wurden. Beide Substanzen wurden auf verschiedene Holzproben für unterschiedliche Prüfungen aufgebracht, wobei eine Probe mit und eine Probe ohne Decklack versehen war. Im

Brandschacht zeigte sich, dass die eine Variante ohne Decklack (FR 130) die Prüfung auf Schwerentflammbarkeit nach DIN 4102 bestanden hat, die andere jedoch nicht (FR 139). Die erstgenannte Rezeptur war auch nach 12 Monaten Freilandbewitterung noch positiv bewertet, unabhängig davon, ob ein Decklack verwendet wurde oder nicht.

5) Quellenverzeichnis

- (1) Babrauskas, V.; Harris, H. R. J.; Gann, R. G.; Levin, B. C.; Lee, B. T.; Peacock, R. D.; Paabo, M.; Twilley, W.; Yoklavich, M. F.; Clark, H. M.: Fire Hazard Comparison of Fire-Retarded and Non-Fire-Retarded Products; U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1988.
- (2) Rakotomalala, M.; Wagner, S.; Döring, M.: Recent Developments in Halogen Free Flame Retardants for Epoxy Resins for Electrical and Electronic Applications. Materials 2010, 3 (8), 4300–4327.

Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben FKZ 01IF21993 N "Innovative und umweltfreundliche intumeszente Flammenschutzbeschichtungen für dekorative Holzoberflächen für Außenanwendungen im Hochbau (FR-Holz)" des ivTH – Internationaler Verein für Technische Holzfragen e. V., Braunschweig, wurde über den DLR-Projektträger im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Der vollständige Bericht kann bestellt werden bei: Internationaler Verein für Technische Holzfragen e. V. (ivTH e. V.) Riedenkamp 3, 38108 Braunschweig.