

Ein Plädoyer für roten Phosphor

Ein Unwuchtsensor aus dem mit 25 % Glasfasern verstärkten Ultramid A3X2G5

(Bild: Seuffer/BSH)

Flammgeschützte Polyamide. Mit rotem Phosphor flammgeschützte Polyamide sind in ihrer FlammSchutzwirkung besser und für die Umwelt unbedenklicher als häufig angenommen. Das belegen beispielsweise ein Bericht des Umweltbundesamts sowie weitere umfangreiche Untersuchungen. Über wesentliche Ergebnisse berichtet dieser Beitrag.

**KLAUS USKE
AXEL EBENAU**

Der Einsatz von FlammSchutzmitteln kommt mehr und mehr ins Blickfeld der Gesellschaft und wird immer wieder kontrovers diskutiert. Die Tatsache, dass FlammSchutzmittel nicht nur Sachgüter schützen, sondern vor allem Menschenleben retten können, gerät dabei schnell in den Hintergrund. Neben der Nutzung in Textilien, Klebstoffen, Lacken und Farben oder Produkten der Papierindustrie werden FlammSchutzmittel hauptsächlich in Kunststoffen für elektrotechnische Anwendungen verwendet. Dabei ist das geforderte Eigenschaftsprofil ebenso wichtig wie die Ein-

haltung der relevanten Produktstandards der Energietechnik, Elektronik oder Hausgerätetechnik. Die Vielfalt der unterschiedlichen Normen und Richtlinien in den Regelwerken von zum Beispiel Underwriters Laboratories (UL), IEC oder EN sowie die Komplexität der Anforderungen in der Elektrotechnik sind dabei sehr hoch.

Kunststoffe stellen bei Elektroartikeln die elektrische Isolation und damit auch den Schutz bei Berührung sicher. Die Herstellung von hochisolierenden Schalterteilen und Gehäusen, Energieverteilungssystemen (Bild 1), Kabelkanälen, Schützen (Bild 2), Leistungsschaltern, Steckverbindern, elektrischen Komponenten für EDV-Geräte oder elektrischer Ausrüstung von Haushaltsgroßgeräten wie Wasch- und Spülmaschinen (Titelbild) ist heute ohne FlammSchutz nicht mehr

möglich. Dabei kommen in elektrotechnischen Bauteilen thermoplastische Kunststoffe zur Verwendung, die mit unterschiedlichsten Brandschutzsystemen ausgestattet sind. In Europa werden bei Polyamiden vor allem bromierte FlammSchutzmittel, roter Phosphor, organische Phosphorverbindungen, melaminbasierter FlammSchutz sowie in geringerem Umfang Metallhydroxide eingesetzt [1]. Roter Phosphor stellt dabei eines der bedeutenden FlammSchutzsysteme dar.

Als einer der ersten Hersteller entwickelt die BASF SE, Ludwigshafen, bereits seit den frühen 70er-Jahren Polyamide, die mit rotem Phosphor flammgeschützt sind. Die hohe Effizienz von rotem Phosphor vor allem in Polyamid 66 ist dabei nach wie vor unübertroffen: Es ist nur eine geringe Beladung erforderlich, sodass die außerordentlich guten

ARTIKEL ALS PDF unter www.kunststoffe.de
Dokumenten-Nummer KU111459

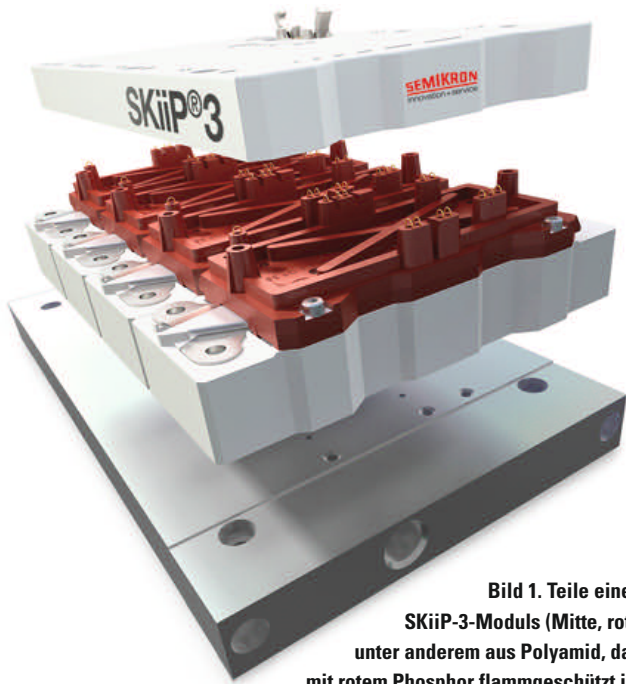


Bild 1. Teile eines SKiiP-3-Moduls (Mitte, rot), unter anderem aus Polyamid, das mit rotem Phosphor flammgeschützt ist
(Bild: Semikron)

mechanischen und elektrischen Eigenschaften des Polyamids weitgehend erhalten bleiben und der so flammgeschützte Kunststoff auch unter Kostenaspekten eine optimale Lösung darstellt. Dies macht den roten Phosphor zur „State-of-the-art“-Flammschutzlösung für PA66. BASF bietet dabei mit ihren Ultramid A3X2-Marken hochwertige PA66-Typen an, die nicht nur über ein hocheffektives Flammenschutzsystem verfügen, sondern auch technisch in sehr vielen Anwendungen problemlos ihre Funktion erfüllen.

Obwohl flammgeschützte Produkte in erster Linie höchste Sicherheit für Mensch und Umwelt gewährleisten sollen, beschäftigt sich die Öffentlichkeit verstärkt mit der Thematik der Umwelteigenschaften bestimmter Inhaltstoffe im Produkt. So befürchten viele Verbraucher, dass der Flammenschutz im Brandfall zum Freiwerden von toxischen Gasen führt, im Wasserkontakt aus dem Kunststoff ausgewaschen oder durch Verschleiß und Gebrauch freigesetzt werden kann. Und nicht zuletzt werden die Rezyklierbarkeit der Produkte sowie die langfristige Nachhaltigkeit in Frage gestellt. Diese und weitere Aspekte rund um Polyamide mit Flammenschutzrüstung werden im Folgenden näher beleuchtet.

Kein Risiko für Mensch und Umwelt

Aus unterschiedlichen Gründen entstand in den letzten Jahren ein verzerrtes Bild von rotem Phosphor als Flammschutz-

mittel. Hierzu zählt die in der Vergangenheit teilweise schlechte Produktqualität des roten Phosphors, die unter anderem durch Verunreinigungen hervorgerufen wurde. Aber auch die zum Teil irreführende regulatorische Einstufung hat die negative Wahrnehmung in der Öffentlichkeit befeuert.

In der Risikobewertung der Europäischen Union [2] werden Chemikalien – und damit auch elementarem Phosphor – sogenannte Risikosätze (R; risk phrases) zugeordnet. Phosphor kommt in zwei verschiedenen Modifikationen vor, die ein sehr unterschiedliches Risikopotenzial aufweisen. Der weiße (bzw. gelbe) Phosphor ist mit R26/28 und R50 als „sehr giftig

beim Einatmen und Verschlucken“ bzw. als „sehr giftig für Wasserorganismen“ eingestuft. Darüber hinaus ist diese Phosphor-Modifikation sehr reaktiv (R17, selbstentzündlich an Luft) und daher schwierig zu handhaben. Roter Phosphor hingegen, so wie er als Flammschutzmittel eingesetzt wird, ist wesentlich unkritischer und lediglich nach R52/53 „schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben“ eingestuft. Ist der rote Phosphor dagegen Bestandteil einer Formulierung, z. B. als Einsatzstoff in die Matrix eines Polyamids eingebettet, stellt er kein Risiko mehr für die Umwelt dar – entsprechend erfolgt für die Formulierung keine Einstufung in Risikosätze.

CAS-Nummern (Chemical Abstracts Service, American Chemical Society) und EINECS-Nummern (European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances) dienen der Registrierung und Identifizierung chemischer Substanzen für die Regulierungsorgane. Ursprünglich waren in beiden Verzeichnissen der rote und der weiße Phosphor unter der gleichen Nummer geführt.

In der Zwischenzeit wurde der Tatsache, dass die beiden Phosphormodifikationen erhebliche Unterschiede bezüglich Reaktivität und Toxizität zeigen, durch die Europäische Kommission Rechnung getragen. Der rote Phosphor hat nun die eigene EINECS-Nummer EC 918-594-3. Im CAS-System ist diese Änderung noch nicht vollzogen. Dort werden zurzeit der weiße und der rote Phosphor unter der

gleichen CAS-Registrierungsnummer 7723-14-0 geführt. Das CAS-System bleibt damit in diesem Punkt leider bis auf weiteres irreführend.

Zusätzlich zu den Einstufungen in den einschlägigen Chemikalienrichtlinien gehen heute auch viele marktführende Unternehmen dazu über, aus verschiedensten Gründen unerwünschte Einsatzstoffe in Aufstellungen zu veröffentlichen. Diese Listen finden überregional und industriübergreifend Beachtung und sie werden teilweise unverändert übernommen. Ein Beispiel hierfür ist die Apple „Regulated Substances Specification“ 069-0135. In dieser Liste war bis vor Kurzem auch der rote Phosphor aufgeführt. Seit der letzten Überarbeitung von Anfang 2013 (Revision G) ist roter Phosphor nicht mehr in der Apple-Produktliste enthalten [3].

Die WEEE-Directive (2012/19/EU, Waste Electrical and Electronic Equipment) [4] regelt den Umgang mit Elektroschrott; die EG-Richtlinie 2002/95/EG (Regulation on Hazardous Substances) [5] dient der Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten. In beiden Richtlinien wird roter Phosphor nicht genannt, und er unterliegt somit keinerlei Einschränkungen.

Aus einem Bericht des Umweltbundesamts geht hervor, dass der in Polymeren eingesetzte rote Phosphor nur an den Kunststoffschnittflächen in die Umwelt freigesetzt werden kann und dort mit Wasser zu Phosphoroxiden bzw. Phosphorsäuren reagiert [6]. Phosphorverbindungen in Umweltproben, die vom Einsatz als Flammschutzmittel herrühren, sind vom natürlichen Vorkommen der Phosphorverbindungen nicht abgrenz-



Bild 2. Typisches Einsatzgebiet von flammgeschützten Polyamiden sind zum Beispiel industrielle Schaltgeräte und Schütze (Bild: BASF)

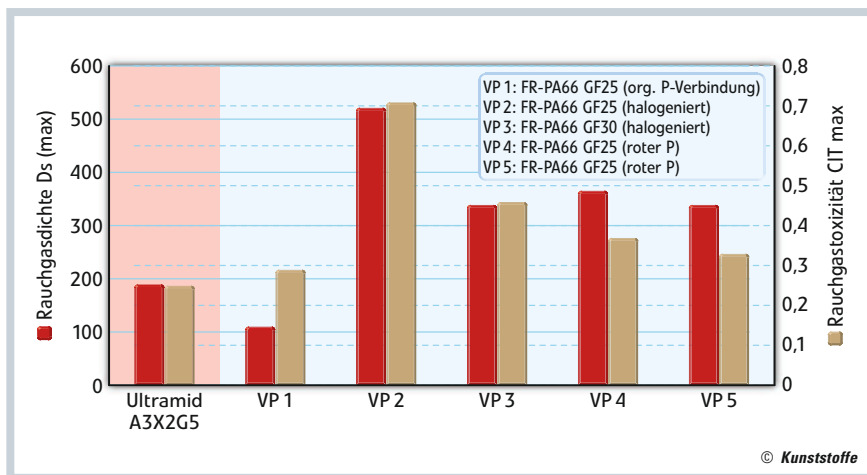


Bild 3. Emissionen im Brandfall: Vergleich von Polyamiden mit unterschiedlichem Flammenschutz, bezogen auf Rauchgasdichte Ds(max) (links) und Rauchgastoxizität CIT max (rechts); (VP: Vergleichsprodukt) (Quelle: [8])

bar. Gesundheitliche Risiken durch Freisetzung von toxischem Phosphin an Kunststoffschnittflächen können aufgrund der geringen Dosen vernachlässigt werden. Der normale Einsatz von spritzgegossenen Bauteilen mit rotem Phosphor stellt also kein Risiko dar. Daher zählt das Umweltbundesamt roten Phosphor unter Betrachtung der ökologischen Prioritäten zu den empfehlenswerten Alternativen für halogenierte Flammenschutzmittel [7].

Im Brandfall wenig Rauch und toxische Gase

In umfangreichen Untersuchungen des deutschen Fraunhofer Instituts für Umwelt-, Sicherheit- und Energietechnik (Umsicht) wurde das Brandverhalten von glasfaserverstärkten PA66-Typen mit verschiedenen Flammenschutzsystemen betrachtet. Neben Produkten mit rotem

Phosphor befanden sich auch Polyamide mit halogeniertem Flammenschutz bzw. organischen Phosphor-Verbindungen im Test. Die Untersuchungen erfolgten in Anlehnung an die europäische Schienenfahrzeugnorm CEN/TS 45545-2 (2009-07). Die Probekörper wurden in einer Prüfkammer durch einen Wärmestrahler mit 25 kW/m² thermisch beansprucht und die freigesetzten Rauchgase über einen Zeitraum von 20 min gesammelt. Die optische Dichte des Rauches ergab sich über eine Lichtmessstrecke, die Toxizität der Rauchgase durch IR-Spektroskopie und Berechnung des CIT-Werts (Conventional Index of Toxicity) [8].

Der für Ultramid A3X2G5 ermittelte Wert für die Rauchgasdichte Ds (max) von 188 ist relativ niedrig. Das BASF-Polyamid ist am schnellsten erloschen und wies im Vergleich zu den anderen Materialien den geringsten Massenverlust auf. Die Rauchgasdichte lag geringfügig höher

als bei Vergleichsprodukt 1 (Bild 3, links); im Vergleich zu den übrigen Produkten wurden aber signifikant günstigere Werte ermittelt. Hinsichtlich der Toxizität der Rauchgase (CIT max-Wert) (Bild 3, rechts) erreichte Ultramid A3X2G5 die beste Bewertung: Bei der Analyse der Rauchgase auf Phosphin mit Drägerröhrchen wurde in allen Fällen eine Konzentration kleiner 25 ppm erreicht. Für das BASF-Produkt wurden sogar Konzentrationen kleiner 1 ppm detektiert [8].

Geringste Belastung für Wasserorganismen

Neben dem Verhalten im Brandfall prüfte das Fraunhofer Institut in dieser Studie auch das Verhalten flammgeschützter Polyamide in wässrigen Medien. Auch hier wurden glasfaserverstärkte PA66-Typen einander gegenübergestellt, die mit rotem Phosphor, organischen Phosphor-Verbindungen bzw. halogeniertem Flammenschutz ausgerüstet sind. Im Auslaugversuch zeigt sich, wie sich die Materialien verhalten, wenn sie dem ständigen Kontakt mit Wasser ausgesetzt sind. Bei dieser Untersuchung lagerten speziell angefertigte Normstäbe 100 Tage lang in 60°C heißem VE-Wasser. Das anschließend abgetrennte Eluat wurde

i Kontakt

BASF SE
Fachpressestelle Performance
Materials
D-67056 Ludwigshafen
TEL +49 621 60-43348
→ www.plasticsportal.eu

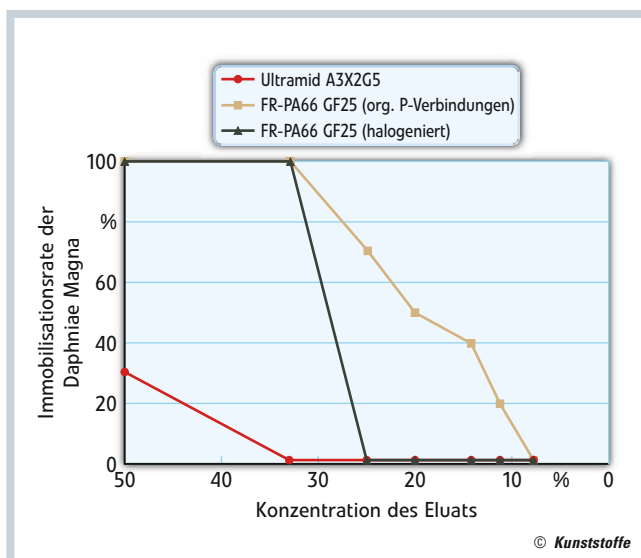


Bild 4. Verhalten von Ultramid A3X2G5 im Vergleich zu anderen flammgeschützten Polyamiden in wässrigen Medien (Daphnientest) (Quelle: [8])

im Daphnientest nach DIN 38412 L 30 beurteilt. Hier wird die Anzahl der in ihrer Mobilität beeinträchtigten Daphnia Magna (großer Wasserfloh) in mehreren Verdünnungsstufen gemessen. Dabei wies Ultramid A3X2G5 bei der Verdünnungsstufe 1:1 eine Immobilisierung von 30 % auf. Bei höherer Verdünnungsstufe war kein signifikanter toxischer Effekt zu verzeichnen [8]. Die untersuchten Vergleichsprodukte hingegen wiesen auch bei stärkerer Verdünnung eine immer noch signifikante Immobilisationsrate auf (Bild 4). Aufgrund der guten Einbindung des roten Phosphors in das Polymer führt also auch eine dauerhafte Wasserlagerung von Ultramid A3X2G5 nur zu geringer Beeinträchtigung der Wasserorganismen.

Außerordentliche Phosphorstabilität

Neben den ökologischen Aspekten ist auch die Stabilität des Phosphors im compoundingem Polyamid von Bedeutung. Um die flammhemmende Wirkung dauerhaft zu gewährleisten, ist es wichtig, dass das Flammenschutzmittel auch bei thermischer Belastung oder durch Umwelteinflüsse während der gesamten Nutzungsdauer im Kunststoff bleibt. Bei nicht ausreichender Phosphorstabilität könnten darüber hinaus Abbauprodukte aus dem Kunststoff heraus diffundieren und auf elektrischen Kontakten zu Fehlverhalten führen.

Ein praxisrelevantes Prüfverfahren für die Phosphorstabilität ist die Lagerung

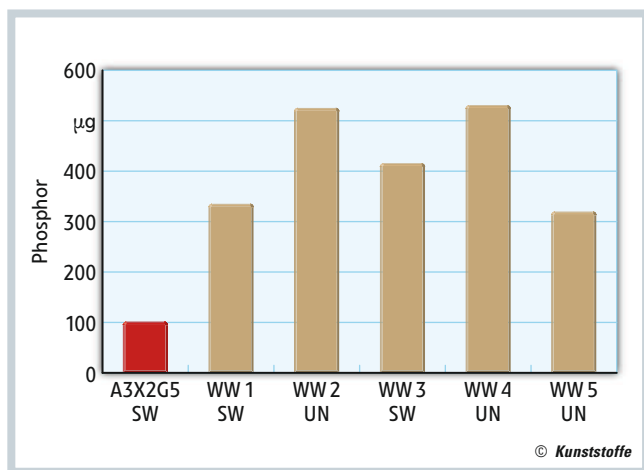


Bild 5. Phosphorablagerungen an Metallkontakten nach 28-tägiger Lagerung bei 70 °C [9] (sw: schwarz; un: ungefärbt; WW1 bis WW5: PA66 GF25-Wettbewerbsprodukte mit rotem Phosphor)

(Quelle: [9])

von Kunststoffformteilen zusammen mit Silberkontakten bei 70 °C für 28 d in 100 % Luftfeuchte mit anschließender Bewertung der Menge an Phosphor, die sich auf dem Metall abgelagert hat. Im Vergleich zu Wettbewerbsprodukten vom Typ PA66GF25FR (roter Phosphor) weist das BASF-Polyamid die mit Abstand niedrigsten Ablagerungen auf den Silberstreifen und damit die wirkungsvollste Phosphorstabilisierung auf [9] (Bild 5).

Problemlos in der Verarbeitung

Bezüglich ihrer Verarbeitung im Spritzgießprozess unterscheiden sich die mit rotem Phosphor flammgeschützten Ultramid-A3X2-Produkte nach heutigem Stand der Technik unter Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßnahmen nur unwesentlich von PA66-GF-Standardformmassen.

Die Hauptursache für die Zurückhaltung mancher Verarbeiter gegenüber diesem sehr effizienten Flammschutz-

mittel ist die unter hohen Temperaturen mit Wasser einsetzende Disproportionierung des roten Phosphors zu Phosphorwasserstoff und Phosphorsäuren. Das bedeutet aber, dass im Spritzgießen eine nennenswerte Disproportionierung nur dann stattfinden kann, wenn im Polyamid eine zu hohe Restfeuchte vorhanden ist. Eine gute Vortrocknung ist somit als Gegenmaßnahme notwendig und in aller Regel ausreichend.

Darüber hinaus werden bei der Herstellung der Ultramid-A3X2-Marken hochwertige Rohstoffe eingesetzt, besonders schonend eingearbeitet und zusätzlich stabilisiert. Damit ist es gelungen, die Bildung von Phosphorwasserstoff bei der Spritzgießverarbeitung

deutlich zu reduzieren. Bei richtiger Vortrocknung und unter typischen Spritzbedingungen ist häufig selbst der messtechnische Nachweis von Phosphorwasserstoff nicht mehr möglich [9], sodass die Einhaltung der Arbeitsplatzgrenzwerte (0,14 mg/m³) [10] sicher gewährleistet ist.

Ein ganzes Sortiment

Die glasfaserverstärkten PA66-Typen mit rotem Phosphor von BASF erreichen die Brandklasse UL 94 V-0 bereits bei 0,8 mm Dicke. Außerdem erfüllen die Produkte die Anforderungen der Glühdrahtprüfung IEC 60695-2-12 sowie die Anforderungen zur Entzündbarkeit (HWI und HAI) nach UL 746 C ab 0,6 mm. Zum Sortiment gehören die mit 25, 35 bzw. 50 % Glasfasern (GF) verstärkten Typen Ultramid A3X2G5, Ultramid A3X2G7 und A3X2G10 sowie die mit 25 % GF verstärkte und zusätzlich schlagzäh modifizierte Variante Ultramid A3XZG5. ■

LITERATUR

- 2012 Plastic Additives Global Market Study. Chapter 9 – Flame retardants, Townsend Solutions, 2012
- Council Directive 67/548/EEC of 27 June 1967 on the approximation of laws, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labelling of dangerous substances
- Apple 09-0135-G, Regulated Substances Specification, 2013
- Richtlinie 2012/19/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 4. Juli 2012 über Elektro- und Elektronik-Altgerät, Amtsblatt der Europäischen Union, L 197/38, 24.7.2012
- Richtlinie 2002/95/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 27. Januar 2003 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten, Amtsblatt der Europäischen Union, L 37/19, 13.02.2003
- Leisewitz, A., Kruse, E., Schramm, E.: Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammenschutzmittel. Band I: Ergebnisse und zusammenfassende Übersicht, Forschungsbericht 297 44 542, Umweltbundesamt, 2001
- Bromierte Flammenschutzmittel – Schutzengel mit schlechten Eigenschaften? Presse-Hintergrundpapier Umweltbundesamt, 2008
- Marzi, T., Gerstner, A.: Flammschutzmittelemissionen im Lebenszyklus von Kunststoffen. Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik Umsicht, Single Client Studie (durchgeführt im Auftrag von BASF), 2012
- Prüfergebnisse, BASF SE, Ludwigshafen, 2002–2013
- TRGS 900, Technische Regeln für Gefahrstoffe, Arbeitsplatzgrenzwerte, Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), April 2013

DIE AUTOREN

KLAUS USKE, geb. 1962, ist im Business Development E&E, Engineering Plastics Europe, der BASF SE, Ludwigshafen, tätig.

DR. AXEL EBENAU, geb. 1958, ist im Technical Segment Management E&E, Engineering Plastics Europe, BASF SE, Ludwigshafen, tätig

SUMMARY

A PLEA FOR RED PHOSPHORUS

FLAME-RETARDANT POLYAMIDES. Polyamides flame-retardant-modified with red phosphorus have better flame retardancy and are more environmentally acceptable than is commonly assumed. This is confirmed, for example, by a report from the German Federal Environmental Agency and other comprehensive studies. The article discusses the key results.

Read the complete article in our magazine

Kunststoffe international and on www.kunststoffe-international.com