

Untersuchungen zu thermischen und mechanischen Eigenschaften von MDF mit Phosphor-Stickstoff-basierten Flammschutzmitteln

Teil 1: Materialbedingte Einflussfaktoren – Klebstofftyp, Flammschutzmitteltyp und -anteil

Martin Direske, Lars Passauer, Detlef Krug

In diesem Artikel werden die Brandeigenschaften und die physikalischen Eigenschaften von mit Phosphor-Stickstoff(P-N)-haltigen Flammschutzmitteln (FSM) behandeltem Faserstoff und daraus hergestellter MDF betrachtet. Es kamen drei P-N-haltige FSM mit unterschiedlichem P-N-Verhältnis zum Einsatz. Die FSM wurden in zwei unterschiedlichen Anteilen appliziert (10 % und 20 % Feststoff auf atro Faserstoff). Neben dem FSM wurden drei Klebstofftypen erprobt (mUF, PF, pMDI). Die mit FSM modifizierten Faserstoffe wurden chemisch (pH-Wert, Pufferkapazität, C-N-P-Gehalt) und thermo-gravimetrisch (TGA) charakterisiert. Die Brandeigenschaften der MDF wurden mittels Cone-Kalorimetrie bestimmt. Alle drei FSM führen zu einer deutlichen Verringerung der Wärmefreisetzung sowohl beim Faserstoff als auch bei den MDF, unabhängig vom P-N-Gehalt. Den größten Einfluss auf die Brandeigenschaften übt der FSM-Anteil aus. Bezüglich der an den MDF ermittelten mechanisch-physikalischen Kennwerten führte ein Flammschutzmittelzusatz mit Ausnahme der pMDI-gebundenen Platten zu einer Verschlechterung der Eigenschaften.

Schlüsselwörter: MDF, Flammschutzmittel, TGA, Cone-Kalorimetrie

Einleitung

Es existiert eine Vielzahl chemischer Verbindungen mit brandhemmender Wirkung, die aber meist einer der vier folgenden Gruppen von Flammschutzmitteln (FSM) zugeordnet werden können: anorganische FSM, halogenierte FSM sowie organische Phosphor- oder Stickstoffverbindungen. Deren flammhemmende Wirkung beruht auf verschiedenen chemischen bzw. physikalischen Wirkmechanismen in der Fest- bzw. Gasphase und findet während des Erhitzens, des Entzündens, der Materialzersetzung oder bei der Flammenausbreitung statt (Kiliaris und Pappaspyrides, 2014). Halogenierte FSM, die aufgrund ihrer hohen Effizienz besonders in der Vergangenheit im Kunststoff- und Beschichtungsbereich häufig zum Einsatz kamen, werden aufgrund ihrer toxikologisch und ökologisch bedenklichen Eigenschaften verstärkt durch halogenfreie Systeme abgelöst. Diese Entwicklung kann auch der Gesetzgebung und den Veränderungen der Marktnachfrage zugeschrieben werden, da der Produktion biobasierter

FSM in den letzten Jahren mehr Aufmerksamkeit gewidmet wurde (Babrauskas *et al.*, 2014). Heute sind phosphorhaltige FSM vielversprechende Alternativen zu halogenierten FSM (Schartel, 2010). Phosphor ist aufgrund seiner besonderen Wirksamkeit in der Regel das Hauptelement in FSM für Holz. P-haltige FSM weisen sowohl in der kondensierten Phase (Dehydratation/Verkohlung, Intumeszenz und Bildung von anorganischem Glas/Polyphosphorsäure) als auch in der Gasphase („Flammenvergiftung“ durch Radikalfängereigenschaft) flammhemmende Effekte auf (Popescu und Pfriem, 2020). Phosphor ist jedoch eine knappe, endliche Ressource, die vor allem infolge der stetig wachsenden Weltbevölkerung und dem damit verbundenen Nahrungsmittelbedarf als Phosphordünger verbraucht wird. Aktuell sind kaum Alternativen in Menge und Qualität verfügbar, was die Einsparung von Phosphor bei allen anderen Anwendungen, wie z. B. FSM, und damit die Entwicklung effizienterer FSM zwingend erforder-

Tab. 1: Eigenschaften der untersuchten Flammschutzmittel

Tab. 1: Properties of the investigated fire-retardants

Hersteller	Wirkstoff*	FG*	pH-Wert	C-Gehalt	P-Gehalt	N-Gehalt	P/N	P-N-Anteil
		(%)	(-)	(%)	(%)	(%)	(-)	(%)
Clariant	APP	100	7,0	1,7	29,1	16,2	1,8	45,3
Thor	APP MF	100	6,5	3,7	29,2	17,8	1,6	47,0
IGP	MPP	41,3	4,5	3,4	8,1	11,2	0,7	19,3

*Feststoffgehalt

derlich macht. Als einen vielversprechenden Weg, Phosphor einzusparen, wird die Anwendung synergistisch wirkender Mehrkomponentensysteme betrachtet, wie z. B. die Kombination phosphor- und stickstoffhaltiger Verbindungen (P-N-Synergismus).

Obwohl der Anteil flammgeschützter MDF bezogen auf die Gesamtproduktionsmenge mit weniger als 3 % gering ist, gibt es in jüngster Zeit in einigen europäischen Ländern den Trend zu weiterem Wachstum, insbesondere bedingt durch Änderungen in Bauvorschriften (*Mantanis et al., 2018*). In sensiblen Brandschutzbereichen (öffentliche Bereiche, hohes Verkehrsaufkommen) gelten Forderungen u. a. nach schwerentflammaren Fußbodenbelägen, Möbeln, Fenstern oder Türen. Bei Holzfaserdämmstoffen ist der Anteil flammgeschützter Produkte deutlich größer, da diese unterhalb einer Dämmstoffrohichte von 230 kg/m³ bzw. 400 kg/m³ zugegeben werden müssen, um zumindest die Einstufung als normal entflammbarer Baustoff (B2) gemäß *DIN 4102-1* (1998) zu erreichen.

Als Klebstoffe für MDF werden vorwiegend Aminoplaste, wie Harnstoff-Formaldehyd (UF) und Melamin-Harnstoff-Formaldehyd (mUF), und selten Phenol-Formaldehyd (PF) eingesetzt, während für druckfeste Dämmplatten zum Großteil Polyisocyanate wie pMDI (polymeres Diphenylmethan-4,4-Diisocyanat; im Weiteren mit MDI abgekürzt) Verwendung finden. In Europa wird zur Herstellung von schwerentflammaren MDF vordergründig mUF (12-16 % Melamingehalt) verwendet. Der Leimanteil bei solchen Produkten ist höher als 14 % (Feststoff auf atro Faserstoff). PF-Harze werden für Faserplatten seltener verwendet und kommen nur für Nischenprodukte zum Einsatz. Im Unterschied zum sauerhärtenden mUF ist das PF alkalisch-härtend. Damit ergeben sich grundsätzlich andere Wechselwirkungen z. B. bei sich änderndem pH-Wert durch den FSM-Einsatz. Ausschließlich mit MDI gebundene MDF weisen einen Marktanteil von weniger als 1 % in Europa auf (*Mantanis et al., 2018*).

Material und Methoden

Material

Zur Herstellung des Faserstoffes wurden Hackschnitzel aus Kiefernholz eingesetzt.

Es kamen drei unterschiedliche Klebstofftypen zum Einsatz: Melamin-Harnstoff-Formaldehyd (mUF) (Kaurit 465, BASF AG, Ludwigshafen), Phenol-Formaldehyd (PF) (PF-12J428, Prefere Resins Germany GmbH, Erkner) und polymeres Di-

phenylmethandiisocyanat (pMDI, I-Bond MDI 4330, Huntsman Corporation). Als Hydrophobierungsmittel fand das Hydrowax 138 (Sasol Wax GmbH, Hamburg) Anwendung.

Als FSM wurden ausschließlich P-N-Verbindungen genutzt. Es handelt sich dabei um Ammoniumpolyphosphat (APP) (Clariant AG, Muttenz, CHE), Melamin-modifiziertes APP (APP-MF) (Thor GmbH, Speyer) und Melaminpolyphosphat (MPP) (IGP Chemie GmbH, Dülmen). Neben der chemischen Zusammensetzung unterscheiden sich die FSM in ihrer Aggregatform. Während MPP als wässrige Suspension vorliegt, sind APP und APP-MF Feststoffe in Pulverform.

Die FSM wurden hinsichtlich ihres pH-Wertes sowie der chemischen Zusammensetzung hinsichtlich C-, N- und P-Gehalt analysiert. Die C- und N-Gehalte wurden mittels Elementaranalyse und der P-Gehalt mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bestimmt (Tab. 1).

Faserstoff- und MDF-Herstellung

Auf der Laborerfaserungsanlage des Institutes für Holztechnologie Dresden (IHD) wurde aus den Hackschnitzeln bei einem Dampfdruck von 8 bar, einer Verweilzeit im Kocher von 3-4 min und einem Mahlscheibenabstand von 0,2 mm Faserstoff (TMP = Thermo-mechanical-pulp) hergestellt, der im angeschlossenen Stromtrockner auf eine Feuchte von ca. 8 % getrocknet wurde.

Die Beleimung der getrockneten Faserstoffe erfolgte mittels Sprüh-Umwälzverfahren in einem Pflugscharmischer. Die Zugabe der Additive sowie der Klebstoffe wurde in folgender Reihenfolge realisiert: (1) Hydrophobierungsmittel, (2) FSM und (3) Klebstoff. Die Anteile betragen bezogen auf absolut trockenen (atro) Faserstoff (1) 0,5 %, (2) 10 % bzw. 20 % und (3) 10 % (mUF, PF) bzw. 5 % (pMDI).

Die anschließende Streuung der Vliese erfolgte manuell in einen Streukasten (460 x 440 mm²). Das Vlies wurde bei Raumtemperatur für eine Minute bei einem spezifischen Pressdruck von 15 bar vorverdichtet. Das jeweilige Faservlies wurde dann auf einer Oberkolbenpresse (Höfer KG, Amstetten) mit 180 °C und einem Presszeitfaktor von 13 s/mm auf eine Dichte von 900 kg/m³ und eine Plattendicke von 10 mm heißverpresst.

Faserstoffeigenschaften

pH-Wert und Pufferkapazität

Der pH-Wert und die Pufferkapazität der verwendeten Faserstoffe haben einen großen Einfluss auf das Aushärtevermögen und die Aushärtekinetik der eingesetzten Klebstoffe und somit

Tab. 2: pH-Wert und Pufferkapazität von Faserstoff (FS) mit 10 % FSM im Vergleich zur Referenz

Tab. 2: pH-value and buffering capacity of wood fibres (FS) treated with 10 % FR in contrast to a reference

FSM	pH-Wert FSM	pH-Wert FS	Pufferkapazität in mMol/kg			
			Alkalisch	Sauer	Absolut sPK	Relativ sPK
Referenz	-	4,7	48,4	21,8	-26,6	0,5
APP	7,5	3,6	8,9	172,0	162,2	19,3
APP-MF	6,8	3,7	8,7	161,9	153,2	18,6
MPP	4,5	4,8	69,7	412,4	342,7	5,9

auf die physikalischen Eigenschaften der MDF. Der pH-Wert der Faserstoffproben mit und ohne FSM wurde mit dem Titrator T70 (Mettler Toledo, Columbus, USA) bestimmt. Dafür wurden zwei Gramm Fasermaterial mit deionisiertem Wasser extrahiert. Die Messungen wurden als Doppelbestimmung am Referenzfaserstoff sowie an mit 10 % FSM behandeltem Faserstoff durchgeführt.

Für die Bestimmung der Pufferkapazität wurden 25 g Faserstoff in 500 ml destilliertem Wasser suspendiert und nach Abkühlung abfiltriert. 100 ml des wässrigen Faserstoffextrakts wurden entweder mit 0,1 mol/l H_2SO_4 (als alkalische Pufferkapazität) bis zu einem pH-Wert von 3 oder mit 0,1 mol/l NaOH-Lösung (als saure Pufferkapazität) bis zum Neutralpunkt titriert. Das saure Pufferungsvermögen (auch Säureäquivalent) errechnet sich über die verbrauchte Natronlauge bis zum Erreichen des Neutralpunktes (pH-Wert 7), während sich das alkalische Pufferungsvermögen über die bis zum Erreichen von pH-Wert 3 verbrauchte Schwefelsäure ergibt.

C-, P- und N-Gehalte

Die Wirksamkeit von FSM hängt u. a. von deren elementarer Zusammensetzung und ihrem Anteil im zu schützenden Material ab. An den unbehandelten sowie die mit FSM modifizierten Faserstoffe wurden daher die C-, N- und P-Gehalte wie folgt bestimmt: Für die Elementaranalyse (Kohlenstoff- und Stickstoffanteile) wurden die Proben (< 5 g) in einem Helium-Sauerstoff-Gemisch total pyrolysiert (vario MAX cube, Elementar Analysensysteme GmbH). Die Elementanteile (C, N) wurden an einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor ermittelt. Asparaginsäure wurde für die Messungen als Standard verwendet. Für die Bestimmung des P-Anteils wurden die Proben in

Anlehnung an die CPSC-CH-E1002-09 zunächst zerkleinert (Kryomahlung, Retsch-CryoMill) und durch einen Mikrowellen-unterstützten Säureaufschluss (Mikrowelle MLS turbo Wave inert, HNO_3) vorbereitet. Der lösliche Anteil wurde mit Wasser verdünnt und anschließend atomemissionsspektrometrisch mittels ICP-Technik analysiert (Agilent Technologies ISP-OES 5100).

TGA-FTIR

Die thermogravimetrischen (TGA) und differentiellen thermogravimetrischen Analysen (DTG) der Faserstoffvarianten ohne und mit FSM wurden mit einem TGA/DSC3+ (Mettler-Toledo, Schweiz) unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- Temperaturbereich 50 °C bis 600 °C,
- Heizrate 20 K/min,
- Messgas N_2 ,
- Gasfluss 20 ml/min.

Es wurden jeweils Probenmassen um 5 mg in 70 μ l-Aluminiumoxid-Tiegel eingewogen. Die TG- und DTG-Kurven wurden hinsichtlich der Onset- (T_A) und Endset- (T_B) bzw. der Peak-Temperaturen (T_{max}) eines thermischen Ereignisses oder Degradationsschrittes, der maximalen Zersetzungsrates (DTG_{max}) und des Masserückstandes bei 600 °C (MR 600) mit der Software STARe Version 16.2 (Mettler-Toledo) ausgewertet und dienen der Bewertung des thermischen Zersetzungsverhaltens des Faserstoffes sowie der Wirksamkeit der verwendeten FSM unter Pyrolysebedingungen. Ferner sollte der Zusammenhang der mittels Cone-Kalorimetrie bestimmten Brandeigenschaften der MDF-Varianten mit den mittels TGA ermittelten Pyrolyseeigenschaften der jeweiligen Faserstoffe evaluiert werden.

Werkstoffeigenschaften

Cone-Kalorimetrie

Die Untersuchung des Brandverhaltens erfolgte mit einem Cone-Kalorimeter (Wazau GmbH, Berlin) nach ISO 5660-1 (2015). Dabei wirkte auf die Proben (100 x 100 mm²) eine konstante Wärmestrahlung von 50 kW/m². Die Proben wurden zuvor bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte bis zur Massekonstanz konditioniert. Die während des Abbrandes freigesetzte Wärmemenge wurde aus der Sauerstoffkonzentration im Rauchgas ermittelt. Letztere wurde mittels paramagnetischer Elektronenresonanz bestimmt. Die Kohlenstoffdioxid- und Kohlenstoffmonoxidkonzentration wurde mittels Infrarotspektroskopie ermittelt. Zusätzlich erfolgte

Tab. 3: C-, P- und N-Gehalt von Faserstoff mit 10 % FSM im Vergleich zur Referenz

Tab. 3: C-, P- and N-content of wood fibres treated with in contrast to a reference

FSM	C-Gehalt	P-Gehalt	N-Gehalt	P/N	P-N-Anteil
	(%)	(%)	(%)	(-)	(%)
Referenz	49,9	0,0	1,0	0,0	1,0
APP	48,5	0,9	0,9	1,0	1,8
APP-MF	47,8	1,0	1,3	0,8	2,3
MPP	48,9	1,6	3,0	0,5	4,6

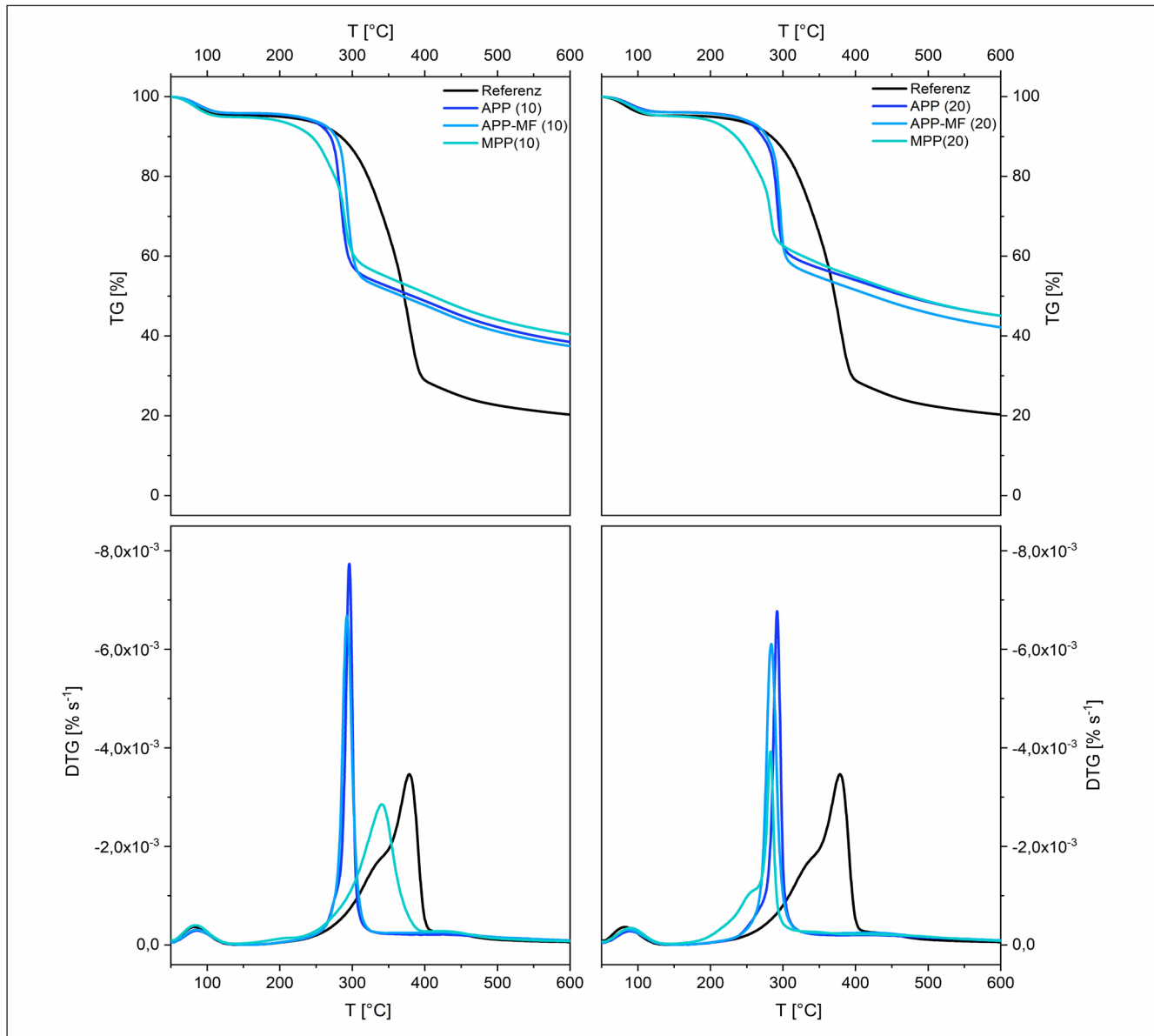


Abb. 1: TGA- und DTG-Kurven von mit FSM behandeltem Faserstoff im Vergleich zur Referenz

Fig. 1: TGA- and DTG curves of wood fibres treated with FR in contrast to a reference

die Bestimmung der Extinktion des Volumenstroms (Rauchgasdichte) durch eine integrierte Laseroptik.

Mit Hilfe des Flammenausbreitungsmodells ConeTools (SP Technical Research Institute of Sweden, Boras, Schweden) wurde die theoretische Baustoffklasse nach SBI-Test anhand der Kennwerte des Cone-Kalorimeters berechnet. Dabei werden mit den Kenngrößen Entzündungszeitpunkt und Wärme-freisetzungsrates der theoretische Brandentwicklungsindex (Fire growth rate = FIGRA) und die absolute Wärme-freisetzung 600 Sekunden nach der Entzündung (THR600s) ermittelt, die zur Einstufung in die entsprechende Baustoffklasse notwendig sind.

Mechanisch-physikalische Eigenschaften

Zur Einschätzung der Plattenqualität erfolgte die Bestimmung folgender Eigenschaften an den MDF:

- Biegefestigkeit (MOR) und Biege-E-Modul (MOE) nach *DIN EN 310* (1993),
- Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene (internal bond = IB) nach *DIN EN 319* (1993) und
- Dickenquellung nach 24 h Wasserlagerung (thickness swelling = TS) nach *DIN EN 317* (1993).

Ergebnisse und Diskussion

pH-Wert und Pufferkapazität

Der pH-Wert und die saure sowie alkalische Pufferkapazität des unbehandelten Faserstoffes sowie der mit verschiedenen FSM behandelten Faserstoffvarianten sind in Tab. 2 zusammengefasst. Hinsichtlich des pH-Wertes besteht kein Unterschied zwischen dem Referenzfaserstoff und der mit MPP behandelten Variante. Obwohl der pH-Wert von APP und APP-

MF höher ist als der von MPP, verringert sich der pH-Wert des Faserstoffs durch Zugabe dieser FSM deutlich. Ursache hierfür ist der schwach saure Charakter des Ammoniums, das ein Dissoziationsgleichgewicht mit Ammoniak bildet und dabei Protonen freisetzt.

Die Pufferkapazität (PK) des Faserstoffes wird durch die FSM mehr oder weniger stark verändert. Die saure Pufferkapazität (sPK) wird durch die FSM-Zugabe deutlich erhöht. APP und APP-MF unterscheiden sich in ihrer Wirkung auf die Pufferkapazität nicht. Neben dem Anstieg der sPK bewirken beide eine Verringerung der alkalischen Pufferkapazität (aPK). Bei MPP unterscheidet sich die aPK hingegen nur gering von der des Referenzfaserstoffes.

Am deutlichsten lässt sich die Veränderung der PK an der absoluten bzw. relativen sPK erfassen. Nach Definition steht die absolute sPK oder die relative sPK für die Wasserstoffionen (H^+) in der Lösung. Je höher die absolute oder relative sPK ist, desto höher ist der H^+ -Anteil in der Lösung. Somit müsste der pH-Wert entweder mit erhöhter absoluter oder relativer sPK sinken. Dies trifft in diesem Fall jedoch nicht zu. Über alle FSM-Varianten hinweg ist die relative sPK höher als beim Referenzfaserstoff.

Die Änderung der PK wirkt sich u. a. auf die Aushärtekinetik der Klebstoffe aus. Da UF- sowie mUF-Harze bekanntermaßen säurehärtende Klebstoffsysteme sind, müsste die Gelzeit verkürzt werden, da die absolute und relative sPK durch die FSM-Zugabe erhöht wurde. Aufgrund der höchsten sPK war zu erwarten, dass MPP den größten Einfluss auf die Klebstoffhärtung von mUF-gebundenen MDF ausübt. Im Gegensatz zu mUF sollte sich bei alkalihärtenden PF-Harzen die Gelzeit verlängern.

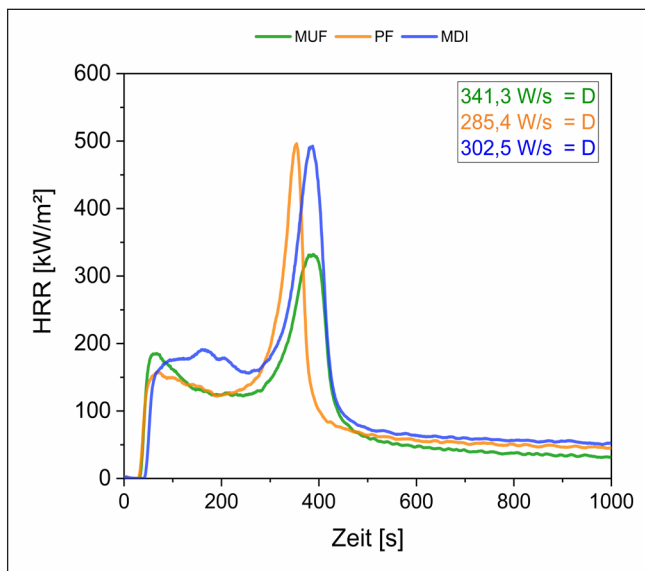


Abb. 2: Wärmefreisetzungsrate von MDF mit unterschiedlichen Klebstoffen (Kasten: korrelierter FIGRA und Baustoffklasse berechnet mit ConeTools)

Fig. 2: Heat release rate of MDF with different adhesives (box: correlated FIGRA and EURO class calculated with ConeTools)

C-, P- und N-Gehalte FSM-modifizierter Faserstoffe

Tab. 3 zeigt die Zusammensetzung der Faserstoffvarianten mit und ohne FSM hinsichtlich C-, P- und N-Gehalt. Die Bestimmung sollte den Nachweis von Zusammenhängen zwischen dem Anteil an flammeninhibierenden Wirkstoffen im Faserstoff und dessen thermischer Zersetzung ermöglichen. Jede Faserstoffvariante mit FSM weist einen gegenüber der Referenz gesteigerten P- und N-Gehalt auf. Lediglich der Faserstoff mit APP hat einen geringeren N-Gehalt als die Referenz. Der größte Anteil flammeninhibierend wirkender Elemente konnte bei MPP nachgewiesen werden. Trotz des geringeren P-Anteils von MPP im Vergleich zu APP und APP-MF ist der P-Gehalt im Faserstoff mit MPP am höchsten.

Der theoretische P-N-Gehalt der Faserstoffe – berechnet bei 10 % FSM-Zugabe und dem P-N-Gehalt der FSM – entspricht nicht dem gemessenen. Auch der Vergleich des P-N-Gehalts der FSM zeigt, dass kein Zusammenhang zwischen dem P-N-Gehalt im FSM und dem im behandelten Faserstoff besteht. Es zeigt sich, dass die pulverförmigen FSM (APP, APP-MF) einen deutlich geringeren P-N-Gehalt im Faserstoff ergeben als die flüssigen. Das deutet zum einen daraufhin, dass die FSM-Pulver nicht in dem vorgegebenen Anteil im Faserstoff vorliegen und somit nicht ihr volles Potenzial ausschöpfen können. Zum anderen kann auch die definierte FSM-Verteilung eine Rolle spielen. Während die flüssigen FSM sich verhältnismäßig homogen über die Faseroberfläche verteilen, haften die pulverförmigen FSM nur punktlich an den Fasern. Das Ergebnis der Analyse hängt damit stark von der Stichprobennahme ab, d. h., es wird zufällig eine Faser mit hohem oder geringem FSM-Anteil untersucht. Bei zukünftigen Untersuchungen sollte daher die Stichprobenanzahl dementsprechend erhöht werden (aktuell drei).

TGA-FTIR

In Abb. 1 sind die TG- und DTG-Kurven des Referenzfaserstoffs sowie der mit einem Anteil von 10 % bzw. 20 % FSM ausgestatteten Faserstoffvarianten dargestellt. In Tab. 4 sind die aus den TG- und DTG-Kurven ermittelten Parameter zusammengestellt. Diese dienen

Tab. 4: Ergebnisse der TGA von Faserstoff mit 10 % FSM im Vergleich zur Referenz
 Tab. 4: Results of TGA from wood fibres treated with 10 % FR in contrast to a reference

FSM	FSM-Anteil	M _{R 600}	Onset-T _A	Endset-T _B	DTG _{max}
	(%)	(%)	(°C)	(°C)	(*10 ⁻³ % s ⁻¹)
Referenz	-	20,30	338,20	396,17	-3,48
APP	10	38,50	279,30	298,60	-6,13
	20	45,10	288,20	303,20	-6,76
APP-MF	10	37,50	288,30	306,60	-6,61
	20	42,20	292,70	306,60	-7,75
MPP	10	40,40	279,80	302,20	-4,19
	20	45,09	273,78	293,47	-3,92

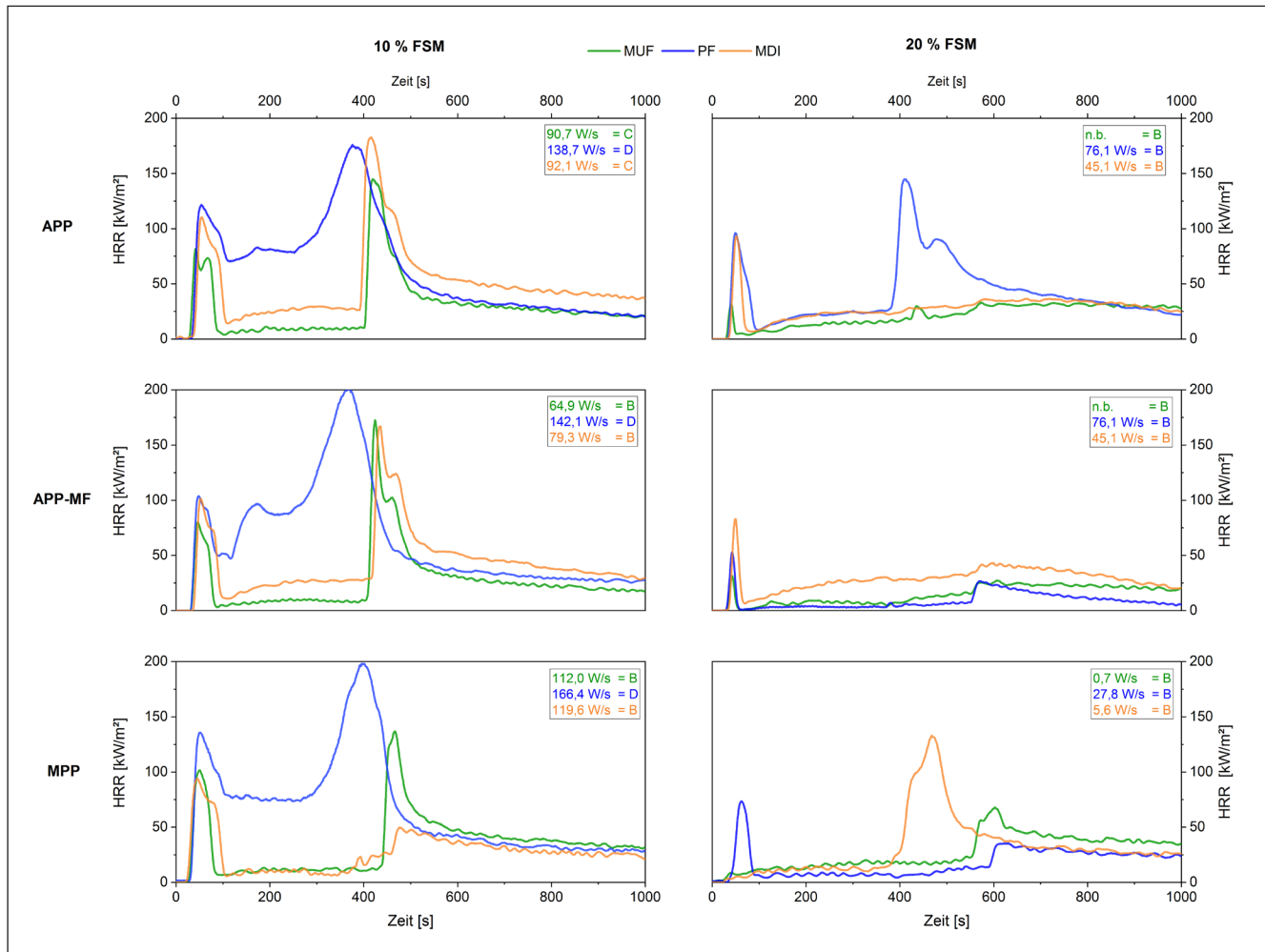


Abb. 3: Wärmefreisetzungsrate von MDF mit unterschiedlichen FSM, FSM-Anteilen und Klebstoffen (Kasten: korrelierter FIGRA und Baustoffklasse berechnet mit ConeTools)

Fig. 3: Heat release rate of MDF with different FR, FR contents and adhesives (box: correlated FIGRA and EURO class calculated with ConeTools)

- der Eingrenzung der Temperaturbereiche, innerhalb derer die Faserstoffzersetzung stattfindet (Temperaturspanne $T_A - T_B$),
- der Beurteilung der Zersetzungskinetik (DTG_{max}) und
- der Wirksamkeit der FSM (MR 600, Onset-Verschiebung).

Alle Proben weisen einen jeweils vergleichbaren Masseverlust von ca. 5 % um 100 °C auf. Ursache ist die Verdunstung des im Faserstoff enthaltenen Wassers. Darauf folgt eine Periode der relativen Massekonstanz bis ca. 200 °C. Es folgt ein signifikanter Masseverlust, der, über alle Proben betrachtet, innerhalb eines Temperaturbereiches zwischen ca. 250 °C und 400 °C stattfindet. Den höchsten Masseverlust von ca. 75 % weist der Referenzfaserstoff auf. Die mit den FSM behandelten Varianten weisen innerhalb der Hauptzersetzungstufe signifikant verringerte Masseverluste auf (50-60 %). Ferner ist eine deutliche Abnahme der Onset-Temperatur ersichtlich (T_A Referenz = 338,2 °C vs. T_A FSM = 279,3-292,7 °C). Dieser Effekt ist erwünscht, da eine Aktivierung der die Faserstoffverkohlung katalysierenden FSM bei Temperaturen einsetzen

soll, die möglichst unterhalb der Zersetzungstemperatur des zu schützenden Substrates (hier 338 °C) liegen.

Da alle FSM Phosphatgruppen enthalten, kann von einer dehydatisierenden Wirkung ausgegangen werden, die zu einer Verkohlungs des zu schützenden Substrates führt. Diese Verkohlungs wird durch die FSM beschleunigt, was anhand der gegenüber der Referenzvariante erhöhten Zersetzungsraten DTG_{max} deutlich wird. Die Bildung dieses kohlenstoff- und durch Polyphosphatbildung phosphorhaltigen Rückstands verringert im Anschluss die Freisetzung von flüchtigen Stoffen, womit der Flamme der Treibstoff entzogen und die weitere thermische Umsetzung stark verlangsamt wird. Ferner fungiert der Rückstand als thermisch isolierende Schicht, die das darunter befindliche, noch intakte Material schützt. Mit der Änderung des FSM-Anteils wird die Onset-Temperatur nicht beeinflusst, tendenziell erhöht sich aber der Masserückstand. Die Ergebnisse zeigen, dass alle FSM eine thermisch stabilisierende bzw. flammhemmende Wirkung besitzen. Der Masserückstand der FSM-behandelten Faserstoffe liegt jeweils deutlich über dem der Referenz (M_{R600} Referenz = 20,3 % vs. M_{R600} FSM = 37,5-45,1 %).

Cone-Kalorimetrie

Zur Beurteilung des Brandverhaltens von Baustoffen mittels Cone-Kalorimetrie wurden folgende Kennwerte herangezogen: Die Entzündungszeit (Time of ignition = TI) und die Zeit bis zum Erlöschen der Flammen wurden visuell beurteilt. Die Gesamtwärmefreisetzung (Total heat release = THR) ist die gesamte, während der Verbrennung vom Prüfkörper erzeugte Wärme. Die maximale Wärmefreisetzungsrate (Heat release rate peak = HRR_{peak}) beschreibt den höchsten Heizwert während der Versuchsdauer. Aus der Masse vor und nach der Prüfung ergibt sich der absolute Masseverlust (Total mass loss = TML).

Einfluss des Klebstoffes

Zunächst wird der Einfluss der verwendeten Klebstoffe auf die Verbrennung von MDF betrachtet. Bei allen Proben zeigt sich der für Holz typische Wärmefreisetzungsspeak kurz nach dem Entzünden (Abb. 2). Im weiteren Verlauf zeigt sich der ebenfalls typische zweite Peak. Mit abnehmendem Pyrolysegasfluss wird der Sauerstoffzutritt erleichtert, was die Oxidation der Holzkohleschicht zur Folge hat (*White und Sumathipala, 2013*). Da Melamin eine organische Stickstoffverbindung ist, geht von ihm eine flammenhemmende Wirkung aus. Dabei kondensiert das im mUF enthaltene Melamin allmählich aufgrund der Freisetzung von Ammoniak beim Erhitzen und erzeugt thermisch stabilere Produkte (z. B. Heptazine), die eine thermisch isolierende Sperre bilden können (*König et al., 2009*). Diese Verbindungen werden lange Zeit in der verkohlten Schicht zurückgehalten. Als Folge verlangsamt sich die Bildung der sekundären Wärmespitze (320 kW/m²) und die Gesamtwärmefreisetzung. Die brandhemmende Wirkung wird durch Freisetzung des als Inertgas wirkenden Ammoniaks verstärkt. Im Vergleich dazu zeigen die mit MDI bzw. PF beleimten Varianten einen deutlich höheren HRR_{peak} (ca. 500 kW/m²) und THR. Dies ist auf die geringere thermische Stabilität der Bindemittel zurückzuführen, bei deren Zersetzung ein entsprechend höherer Anteil brennbarer und teils auch toxischer Intermediate oder Abbauprodukte (z. B. Isocyanate) gebildet wird (*Wong et al., 2015; Duquesne et al., 2000*).

Wie zu erwarten war, werden alle Referenzvarianten klebstoffunabhängig der Baustoffklasse D (FIGRA > 250 W/s) zugeordnet. Trotz des geringsten THR und HRR_{peak} ist der errechnete FIGRA bei der mUF-Variante am höchsten. Ursache hierfür ist, dass das Ergebnis des SBI-Tests insbesondere

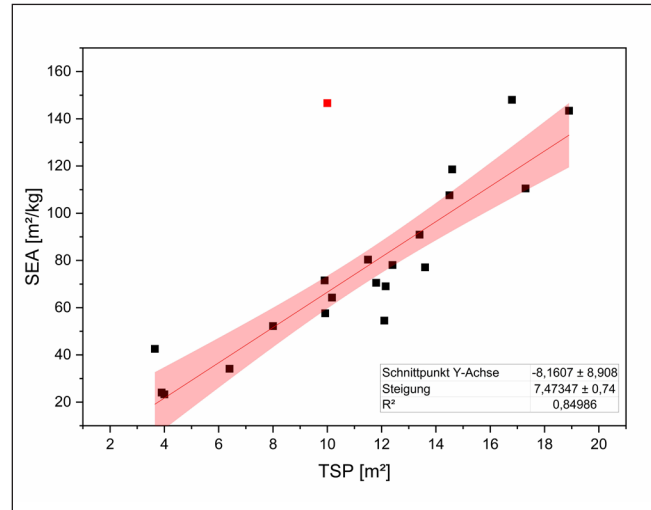


Abb. 4: Lineare Korrelation von Gesamtrauchentwicklung (TSP) und spezifischer Extinktionsfläche (SEA) von mit FSM behandelten MDF (rot = Ausreißer)

Fig. 4: Linear correlation of total smoke production (TSP) and specific extinction area (SEA) of MDF treated with FR (red = outlier)

von der Entzündungszeit und Wärmefreisetzung in den ersten Sekunden nach der Beflammung abhängt. In diesem Bereich zeigen die mit PF sowie MDI behandelten MDF eine geringere Wärmefreisetzung als die mUF-Variante.

Einfluss des FSM

Aufgrund der FSM-Behandlung des Faserstoffs kommt es zu einer deutlichen Reduzierung der Wärmefreisetzung aller MDF-Varianten (Abb. 3). Bei den Varianten mit jeweils 10 % FSM-Anteil sind die für Holz typischen zwei Peaks der Wärmefreisetzung zu erkennen. Es fällt auf, dass die Varianten mit mUF und MDI über den gesamten Verlauf der Prüfung eine geringere Wärmefreisetzung aufweisen als die mit PF gebundenen MDF. Zwischen den unterschiedlichen FSM sind keine offensichtlichen Unterschiede zu erkennen. Bei einem FSM-Anteil von 20 % kommt es in den meisten Fällen zur Ausbildung des ersten Peaks. Im Vergleich zu 10 % FSM-Anteil ist dieser jedoch deutlich schwächer. Der zweite Peak ist hingegen nicht mehr so deutlich ausgeprägt. Hier zeigt

Tab. 5: Ergebnisse der Varianzanalyse (dreifache ANOVA) zu Kennwerten der Cone-Kalorimeterprüfung, basierend auf MDF mit unterschiedlichem Klebstoff, FSM und FSM-Anteil ($p < 0,05$; fett)

Tab. 5: Results of analysis of variance (three-way ANOVA) for parameters of the cone-calorimetry based on MDF with differs adhesive, FR and FR content ($p < 0.05$; bold)

Parameter	HRR_{peak}		THR		TML		SEA		CO-Gehalt	
	F	p	F	p	F	p	F	p	F	p
Klebstoff	2,229	0,150	1,250	0,321	3,971	0,047	3,056	0,084	2,389	0,134
FSM	0,208	0,815	0,796	0,473	0,538	0,598	1,666	0,230	5,062	0,025
FSM-Anteil	24,835	3,180E-4	9,201	0,010	20,809	6,528E-4	4,617	0,053	2,145	0,169

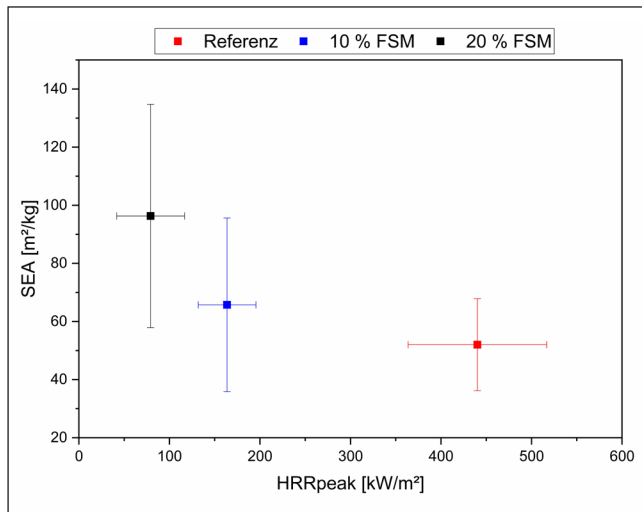


Abb. 5: Zusammenhang zwischen maximaler Wärmefreisetzung (HRR_{peak}) und spezifischer Extinktionsfläche (SEA) von MDF mit unterschiedlichem FSM-Anteil

Fig. 5: Correlation of maximum heat release (HRR_{peak}) and specific extinction area (SEA) for MDF with different FR content

sich die hohe Wirksamkeit der FSM. Durch die aufgebaute Intumescenzschicht besteht für die Flamme kaum noch eine Angriffsfläche, was den Abbrand der Kohleschicht und des darunter befindlichen Materials unterbindet. Der Einfluss des Klebstoffs fällt bei dem höheren FSM-Anteil wesentlich geringer aus. Die PF-gebundenen Varianten zeigen zwar bei Einsatz von APP einen deutlich ausgeprägten zweiten Peak und bei Verwendung von MPP einen ersten Peak, der bei mUF und MDI nicht zu beobachten ist. Im Vergleich zu den Varianten mit 10 % FSM-Anteil ist der Unterschied jedoch merklich geringer. Während sich bei den mit APP und APP-MF behandelten MDF der Zeitpunkt der Entzündung durch Erhöhung des FSM-Anteils nicht ändert, fällt bei den Varianten mit 20 % MPP auf, dass sich die Entzündungszeit, zumindest für mUF und MDI gebundene MDF, signifikant verlängert hat. Das deutet auf eine stärkere Schutzwirkung des MPPs im Vergleich zu den anderen beiden FSM hin. Im Gegensatz zu APP enthalten APP-MF und MPP Melamin. Aus der Zersetzung von Melamin resultiert die Freisetzung von Ammoniak, was die Neigung zur Intumescenz – das Aufschäumen der Kohleschicht – erhöht (Ciesielski et al., 2003). Damit entsteht ein effizienterer Wärmeisoliator.

Die Korrelation mit dem SBI-Test ergab, dass ein FSM-Anteil von 20 % in jedem Fall eine Einstufung in Baustoffklasse B ermöglicht. In Abhängigkeit von FSM- und Klebstofftyp kann auch mit einem FSM-Anteil von 10 % Baustoffklasse B erreicht werden. Dieser Umstand trifft auf die Kombination des flüssigen MPP und pulverförmigen APP mit den Klebstoffen mUF und MDI zu. Wird jedoch PF als Klebstoff eingesetzt, kann bei keinem FSM eine im Vergleich zur Referenz nächst höhere Baustoffklasse C erreicht werden. APP erweist sich als das FSM mit der geringsten brandhemmenden Wirkung.

Zur Beurteilung der drei Einflussfaktoren (Klebstoff, FSM, FSM-Anteil) auf die Kennwerte der Cone-Kalorimetrie erfolgten multiple lineare Regressionsanalysen (dreifache ANOVA) und Mittelwertvergleiche (Bonferroni-Test). Die Ergebnisse der ANOVAs sind in Tab. 5 zusammengefasst. Anhand des F-Wertes lässt sich die Reihenfolge der einflussnehmenden Faktoren ablesen. Der p-Wert zeigt, ob ein linearer Zusammenhang für den jeweiligen Faktor existiert und der Einfluss somit als signifikant gilt ($p < 0,05$).

Die F-Werte der Brandeigenschaften (HRR_{peak} , THR, TML) ergeben für die drei Einflussfaktoren stets die gleiche Reihenfolge: FSM-Anteil > Klebstoff > FSM. Daraus folgt, dass die drei FSM-Typen eine vergleichbare Wirkung auf das Brandverhalten der MDF haben. Auch der Mittelwertvergleich der FSM innerhalb der zwei FSM-Anteile brachte keinen signifikanten Unterschied zwischen den FSM, woraus folgt, dass der unterschiedliche P/N-Gehalt (siehe Tab. 3) keinen Einfluss auf den Flammenschutz hat. Der FSM-Anteil übt den größten Einfluss aus. Neben dem höchsten F-Wert weist der p-Wert den signifikanten Einfluss des FSM-Anteils nach. Der Klebstoff folgt zwar dem FSM-Anteil als Einflussgröße auf die Brandeigenschaften, jedoch besteht nur für den TML ein signifikanter Zusammenhang.

Eine statistisch sichere Beeinflussung des Brandverhaltens wurde demnach nur für den FSM-Anteil festgestellt. Steigt der Anteil des FSM um 10 % auf 20 %, sinkt der HRR_{peak} , der THR sowie der TML signifikant, unabhängig vom Klebstoff- und FSM-Typ. Der HRR_{peak} wird im Mittel um die Hälfte reduziert. Eine noch etwas stärkere Abnahme ist beim Vergleich der Referenz mit den 10 %-igen FSM-Varianten zu verzeichnen (ca. 65 %). Der THR kann durch die Steigerung des FSM-Anteils um 10 % nur noch um ca. 35 %, im Gegensatz zu 60 % bei 10 % FSM-Anteil im Vergleich zur Referenz verringert werden. Der TML sinkt von 80,0 % auf 73,3 %.

Rauchgasentwicklung

Als wichtigste Brandnebenerscheinungen gelten die Rauchfreisetzung und die Produktion toxischer Gase, wie z. B. Kohlenstoffmonoxid (CO). Der Rauch, der durch unvollständige Verbrennung entsteht, ist die häufigste Todesursache im Brandfall (ca. 80 %).

Beim Cone-Kalorimeter wird die Rauchentwicklung üblicherweise mit der Gesamtrauchentwicklung (Total smoke production = TSP) oder der spezifischen Extinktionsfläche (Specific extinction area = SEA) ausgedrückt. Die spezifische Extinktionsfläche wird durch die Rauchverdunklung charakterisiert, wobei die Verringerung der Lichtdurchlässigkeit mittels Laserstrahl im Abluftkanal gemessen wird. Mit Hilfe einer Korrelationsbetrachtung wurde überprüft, ob zwischen den Kennwerten ein Zusammenhang besteht. Wie in Abb. 4 zu erkennen ist, gibt es (nach Eliminierung eines Ausreißers) einen linearen Zusammenhang ($R^2 = 0,82$) zwischen TSP und SEA. Aus diesem Grund werden im weiteren nur die Ergebnisse der SEA diskutiert.

Zudem wurden kombinierte Kennwerte aus Rauch- und Wärmeabgabe berechnet, da die Rauchentwicklung weitgehend vom allgemeinen Brennverhalten des Produkts abhängt. Verwendung fanden einerseits der Rauchparameter (Smoke

parameter = SP, Produkt aus HRR_{peak} und spezifischer Extinktionsfläche) sowie andererseits die Gesamtrauchentwicklung pro Gesamtwärmefreisetzung (TSP/THR), um Produkte zu trennen, die mehr Rauch als Wärme freisetzen (> 1) (Östman et al., 1992).

Die ANOVA ergab, dass der FSM-Anteil den größten Einfluss auf die SEA ausübt, gefolgt vom Klebstofftyp. Beide Parameter sind jedoch nicht signifikant ($p > 0,05$), was gegen einen linearen Zusammenhang spricht. Der Mittelwertvergleich des FSM-Anteils zeigt hingegen einen signifikanten Unterschied zwischen 10 % und 20 %. Demnach steigt die Rauchfreisetzung mit zunehmendem FSM-Anteil an. Ein anderes Bild liefert die ANOVA für den CO-Gehalt der Rauchgase. Haupteinflussfaktor ist hier das gewählte FSM. Die drei FSM unterscheiden sich signifikant voneinander. Der Bonferroni-Test ergab, dass bei MPP signifikant geringere CO-Mengen im Vergleich zu APP und APP-MF im Rauchgas nachweisbar sind. APP und APP-MF unterscheiden sich hingegen nicht signifikant. Von APP ist bekannt, dass es zu einer Erhöhung der Rauchmenge beitragen kann. Dies ist der Grund, warum es oft mit anderen Chemikalien, wie Kaliumaluminiumsulfat, Borax, Ammoniumpentaborat, Magnesiumsulfat oder Guanidinsulfamat, kombiniert wird (Wang et al., 2004; Broda et al., 2015). Beim Klebstoff ergibt sich folgende Reihenfolge der SEA: $mUF > MDI > PF$. Diese Abstufung passt zu den Ergebnissen der Wärmefreisetzung. Mit mUF verklebte MDF weisen einen geringeren THR und HRR_{peak} als PF und MDI auf. Wie gezeigt werden konnte, hat der FSM-Anteil unter den gewählten Parametern den größten Einfluss auf die Rauch- und Wärmeentwicklung. Bei einer Gegenüberstellung dieser Werte kann die Schlussfolgerung getroffen werden, dass mit Verringerung der Wärmefreisetzung eine Erhöhung der Rauchentwicklung einhergeht (Abb. 5). Da die Reduzierung der Wärmefreisetzung als eine Form der unvollständigen Verbrennung interpretiert werden kann, erklärt sich die Erhöhung der Rauchfreisetzung mit Abnahme der Wärmefreisetzung. Die Rauchentwicklung im Brandfall führt innerhalb von wenigen Minuten zu einer starken Abnahme der Sichtweite, sodass betroffene Personen die Orientierung verlieren und sich nicht mehr in Sicherheit bringen können (Babrauskas und Mulholland, 1988). Erschwerend kommt die schnell zunehmende Konzentration von Kohlenmonoxid (CO) hinzu. Diese steigt im Laufe des Brandes sprunghaft an und führt von Kopfschmerzen über zunehmende Vergiftungserscheinungen und Bewusstlosigkeit bis zum Tod. Aus Abb. 6 geht hervor, dass

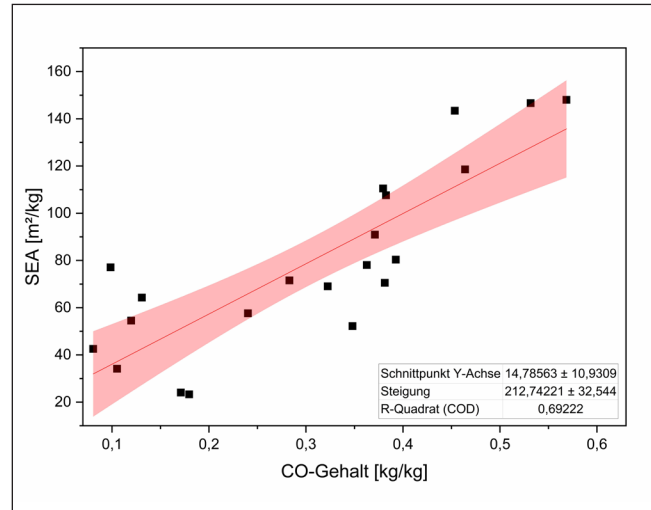


Abb. 6: Lineare Korrelation zwischen CO-Gehalt und spezifischer Extinktionsfläche (SEA) von MDF mit unterschiedlichem FSM-Anteil

Fig. 6: Linear correlation of CO-content and specific extinction area (SEA) for MDF with different FR content

mit steigender Rauchentwicklung auch der CO-Gehalt in der Luft und somit die Gefahr eines Rauchtodes zunimmt. Obwohl die Brandgeschwindigkeit durch den Einsatz von FSM deutlich verringert wird (was die Chancen auf eine erfolgreiche Brandbekämpfung steigert), besteht ein erhöhtes Risiko, eine Rauchgasvergiftung zu erleiden.

Mechanisch-physikalische Eigenschaften

Einfluss des Klebstoffes

Hinsichtlich des Klebstofftyps bestehen bereits zwischen den Referenzen deutliche Unterschiede (Abb. 7), die sich auch als statistisch signifikant erwiesen haben. Für Biegefestigkeit (MOR) und Querkzugfestigkeit (IB) ergibt sich entsprechend des Klebstofftyps folgende Reihenfolge: $MDI > mUF > PF$. Bei der Dickenquellung (TS) können zwischen den mit Amino- und Phenoplasten verklebten Varianten keine Unterschiede festgestellt werden. Die MDI-gebundene Referenz quillt hingegen deutlich geringer und entspricht damit als einzige den Anforderungen der *DIN EN 622-5* (2010) MDF.LA (Platten für tragende Zwecke zur Verwendung im Trockenbereich).

Tab. 6: Ergebnisse der Varianzanalyse (dreifache ANOVA) zu den mechanisch-physikalischen Eigenschaften von MDF mit unterschiedlichem Klebstoff, FSM und FSM-Anteil ($p < 0,05$; fett)

Tab. 6: Results of variance analysis (three-way ANOVA) for parameters of the cone-calorimetry based on MDF difference in adhesive, FR and FR content ($p < 0,05$; bold)

Parameter	MOR		MOE		IB		TS	
	F	p	F	p	F	p	F	p
Klebstoff	3,306	0,072	15,672	4,503E-4	1,557	0,250	1,502	0,265
FSM	5,168	0,024	10,451	0,0023	0,318	0,733	0,836	0,459
FSM-Anteil	7,676	0,017	23,726	3,843E-4	1,838	0,200	0,069	0,797

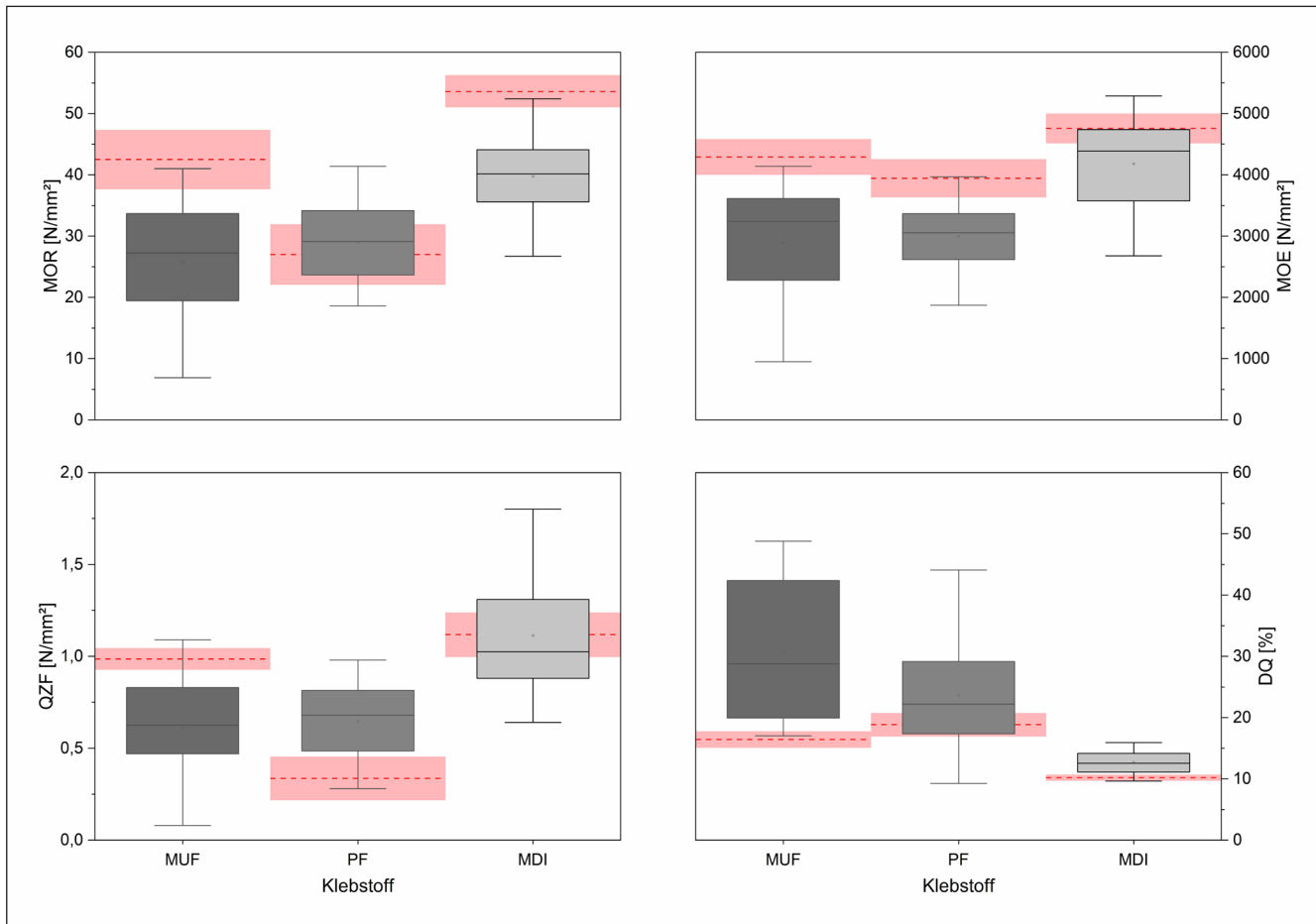


Abb. 7: Mechanisch-physikalische Eigenschaften (MOR, MOE, QZF = IB, DQ = TS) von mit FSM behandelten MDF in Abhängigkeit vom Klebstoff (rot = Mittelwert und Streuung der Referenzvarianten)

Fig. 7: Mechanical-physical properties (MOR, MOE, QZF = IB, DQ = TS) of MDF treated with FR in dependence of the adhesive (red = mean value and variance of the references)

Somit bestehen bereits ohne FSM-Zugabe Unterschiede zwischen den Varianten mit unterschiedlichem Klebstofftyp, die beim Vergleich der Varianten mit FSM beachtet werden müssen.

In Tab. 6 sind die Ergebnisse der dreifachen ANOVA für die mechanisch-physikalischen Eigenschaften zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass die drei Parameter unterschiedliche Wirkung auf MOR, MOE, IB und TS ausüben. Die TS wird vordergründig vom Klebstoff, jedoch von keinem Parameter signifikant beeinflusst. Die Abb. 7 zeigt deutlich, dass MDI in Verbindung mit einem FSM die geringsten Quellwerte zeigt. Die mechanischen Eigenschaften werden, bis auf den MOE, ebenfalls nicht vom Klebstofftyp signifikant beeinflusst.

Wie Abb. 7 zeigt, verändern sich die Eigenschaftskennwerte durch den FSM-Einsatz. Ein Mittelwertvergleich (Bonferoni-Test) der Varianten mit FSM ergab für MOR und IB, dass keine signifikanten Unterschiede zwischen mUF und PF nachweisbar sind. Die MDI Varianten unterscheiden sich hingegen weiterhin signifikant von denen mit mUF- und PF-Harzen. Mit Veränderung des pH-Wertes und insbesondere der Pufferkapazität des Faserstoffes (siehe Abschnitt „pH-Wert und Pufferkapazität“) infolge der FSM-Behandlung wird die Aus-

härtekinetik der Klebstoffe verändert. Während MDI davon unbeeinflusst bleibt, reagieren Amino- und Phenoplaste relativ empfindlich (Frazier, 2003). Da mUF ein sauer härtendes und PF ein alkalisch härtendes Klebstoffsystem ist, wird die Aushärtekinetik durch die Veränderung der Pufferkapazität ganz unterschiedlich beeinflusst (Johns und Niazi, 1980). Die hohe saure Pufferkapazität von MPP-behandeltem Faserstoff verzögert die Aushärtung von PF und beschleunigt die von mUF. Im vorliegenden Fall ist die Beschleunigung der Aushärtung von mUF durch MPP so stark, dass 10 % MPP einen Verlust der Biege- und Querzugfestigkeit um jeweils 50 % verursachen. Ohne eine Anpassung der Pressparameter oder die Zugabe eines Verzögerers ist die Herstellung von MDF daher nicht sinnvoll. Bei PF zeigt sich hingegen eine Steigerung beider Festigkeiten bei 10 % MPP-Zugabe. Die Verzögerung der PF-Aushärtung scheint sich unter den gewählten Prozessbedingungen positiv auf die Verklebung der Fasern auszuwirken. Im Falle von MDI steigt der IB durch 10 % MPP-Zugabe deutlich an. Der MOR nimmt hingegen, ähnlich zu mUF, ab. Da es sich bei allen FSM um Salze handelt, die tendenziell zur Feuchtigkeitsbindung neigen und die MDI-Aushärtung zur Ausbildung eines Polyharnstoffnetzwerkes auf Wasser

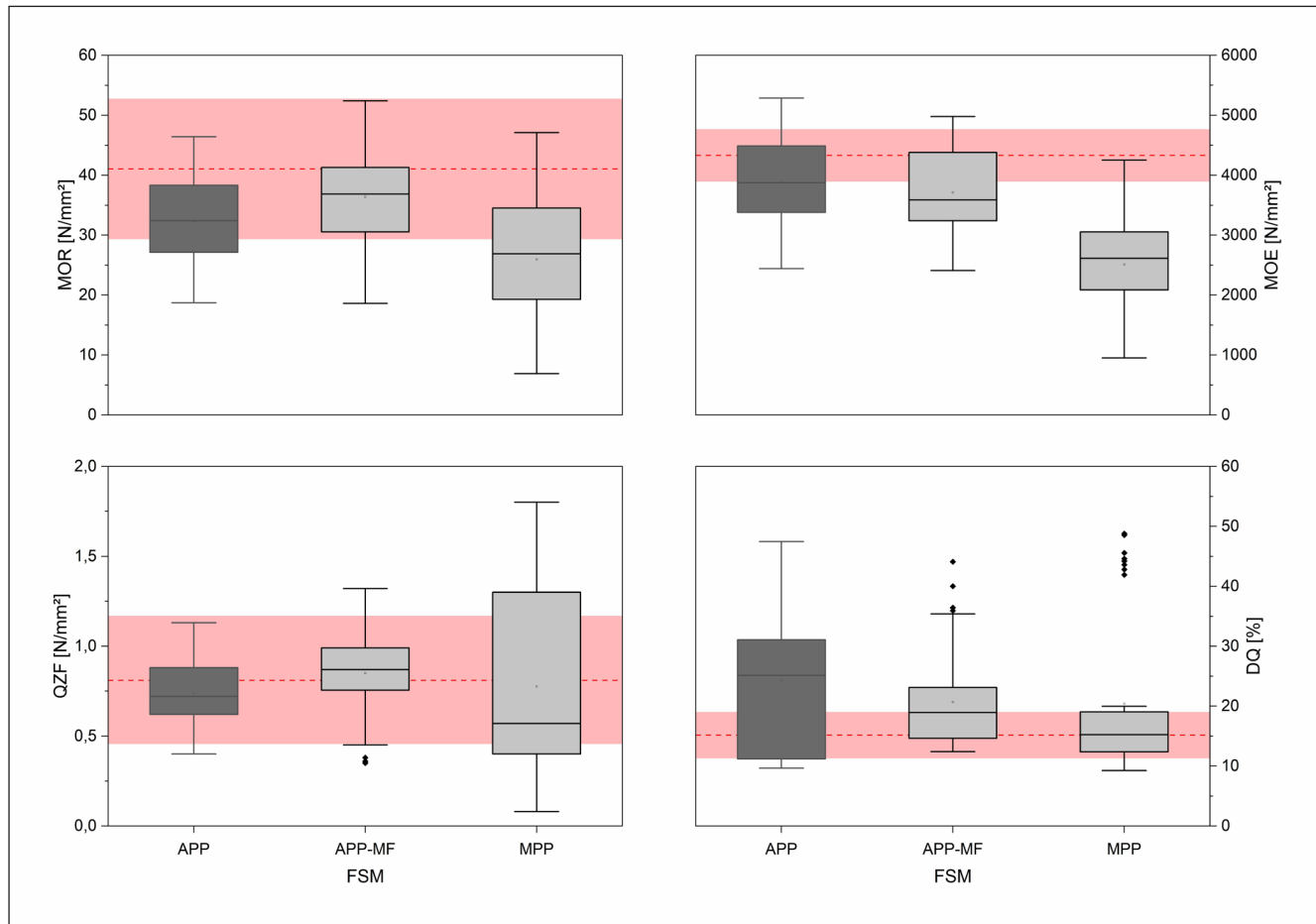


Abb. 8: Mechanisch-physikalische Eigenschaften (MOR, MOE, QZF = IB, DQ = TS) von mit FSM behandelten MDF in Abhängigkeit vom FSM (rot = Mittelwert und Streuung der Referenzvarianten)

Fig. 8: Mechanical-physical properties (MOR, MOE, QZF = IB, DQ = TS) of MDF treated with FR in dependence of the FR (red = mean value and variance of the references)

angewiesen ist, könnte ein zu geringer Feuchtegehalt die Verklebung von mit FSM behandelten Faserstoffen die resultierenden MDF-Eigenschaften negativ beeinflussen.

Einfluss des FSM

Die drei untersuchten FSM unterscheiden sich nicht nur in ihrer chemischen Zusammensetzung und damit den flammenhemmenden Wirkstoffkomponenten, sondern auch in ihrem Aggregatzustand. Während APP und APP-MF Pulver sind, handelt es sich bei MPP um ein flüssiges System. Hinzu kommt, dass der Klebstofftyp einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften der MDF ausübt. Daher kann keine allgemeingültige Aussage darüber getroffen werden, welcher FSM-Typ größeren Einfluss nimmt.

Die ANOVA (Tab. 6) zeigt, dass die FSM signifikant auf die Biegeeigenschaften wirken. Es besteht eine annähernd lineare Abnahme der Kennwerte: APP-MF > APP > MPP. Der IB wird hingegen kaum vom FSM-Typ beeinflusst. Ähnliches gilt für die Dickenquellung. Die Wirkung der FSM-Pulver APP und APP-MF ist sich relativ ähnlich, wobei APP-MF eine insgesamt geringere Abnahme des MOR als auch des IB bewirkt. Der IB wird im Mittel sogar leicht gesteigert. MPP bewirkt im

Mittel die größte Abnahme des MOR. Beim IB zeigt sich hingegen eine sehr große Streuung, die auf die unterschiedlichen Wechselwirkungen des flüssigen MPP mit den Klebstofftypen zurückzuführen sind.

Bei mUF-gebundenen Varianten führen pulverförmige gegenüber dem flüssigen FSM zu höheren Werten für MOR und IB (Abb. 8). Dagegen bestehen bei den PF-gebundenen MDF keine Unterschiede zwischen den FSM-Typen. Für den MOR der MDI-gebundenen MDF zeigen sich hinsichtlich des FSM-Typs ebenfalls keine Unterschiede. Im Gegensatz dazu sind für den IB signifikante Unterschiede zwischen dem flüssigen MPP und den beiden pulverförmigen FSM nachweisbar. Es ist davon auszugehen, dass das FSM-Pulver mit seiner großen spezifischen Oberfläche Klebstoff bindet („Leimfresser“), der dann bei der Verklebung der Fasern, insbesondere in der weniger verdichteten Mittelschicht, fehlt. Damit lässt sich auch der bei MDI geringere IB von APP und APP-MF im Vergleich zu MPP erklären. Im Mittel wird dieser Effekt durch die geringen Werte von MPP in Verbindung mit mUF und PF jedoch überlagert.

Der FSM-Anteil ist ähnlich zu den Brandeigenschaften der bestimmende Parameter für die mechanischen Eigenschaf-

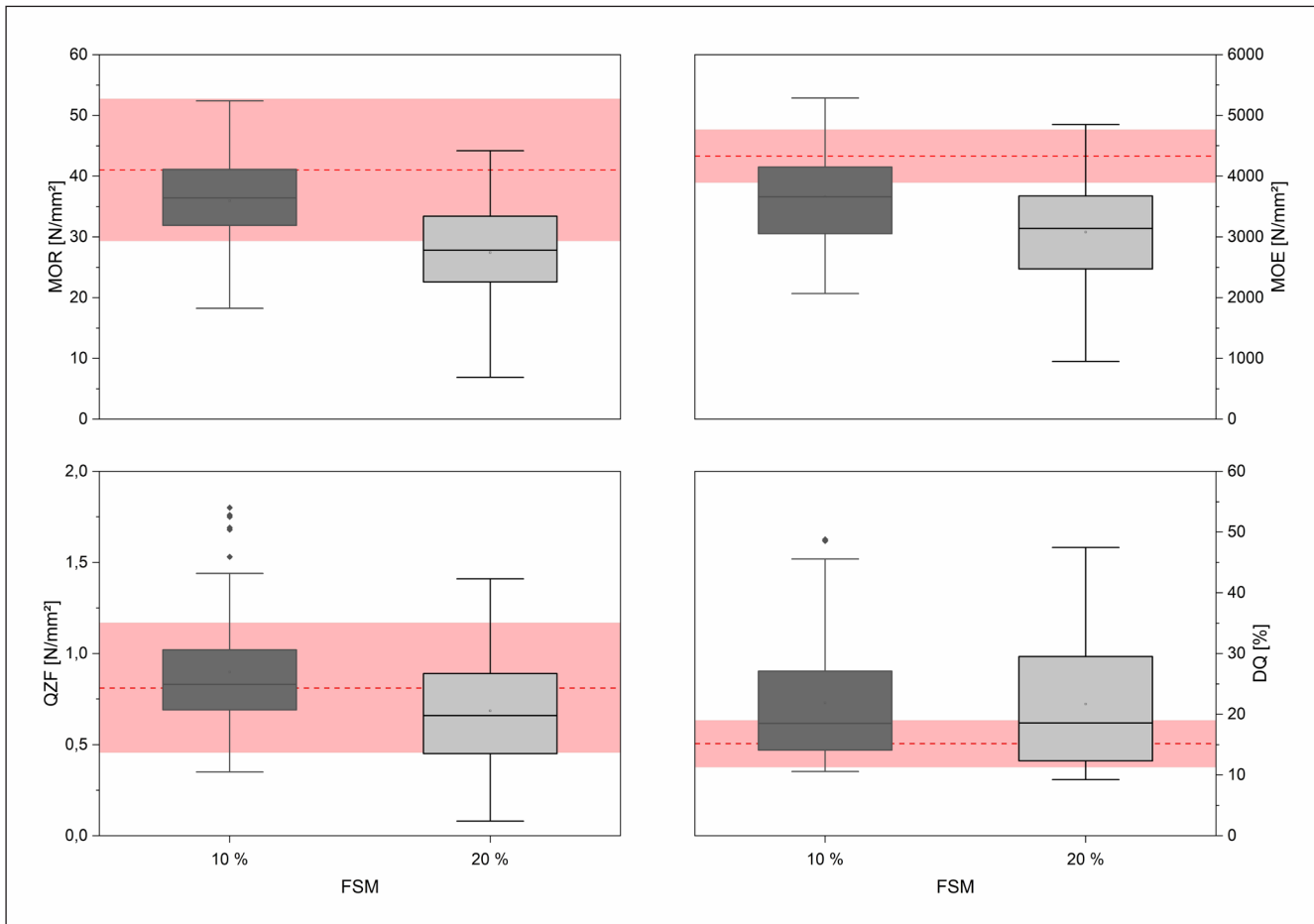


Abb. 9: Mechanisch-physikalische Eigenschaften (MOR, MOE, QZF = IB, DQ = TS) von mit FSM behandelten MDF in Abhängigkeit vom FSM-Anteil (rot = Mittelwert und Streuung der Referenzvarianten)

Fig. 9: Mechanical-physical properties (MOR, MOE, QZF = IB, DQ = TS) of MDF treated with FR in dependence of the FR-content (red = mean value and variance of the references)

ten (Tab. 6). Mit zunehmendem FSM-Anteil verringern sich MOR und MOE signifikant. Beim IB kann hingegen kein signifikant linearer Zusammenhang ermittelt werden. Der mittlere IB aller Varianten mit FSM ist jedoch bei 10 % höher als bei 20 % FSM-Anteil (Abb. 9).

Der große Einfluss des FSM-Anteils verwundert nicht, da auf der einen Seite die saure Pufferkapazität bei MPP weiter steigt und auf der anderen Seite der Anteil kleiner Partikel bei APP und APP-MF zunimmt. Die Einflussnahme hängt jedoch stark vom Klebstofftyp ab. Während bei mUF die Kennwertabnahme von 10 % auf 20 % bei jedem FSM signifikant ausfällt, trifft dies bei PF und MDI nur auf MPP zu.

Zusammenfassung

Die Untersuchungen zeigen, dass sowohl die Klebstoff- als auch Flammschutzmittelwahl die Werkstoffeigenschaften von schwerentflammaren MDF entscheidend beeinflussen. Die Kombination dieser Parameter entscheidet über das thermische und mechanische Materialverhalten.

Die untersuchten FSM weisen keine signifikanten Unterschiede in ihrer brandhemmenden Wirkung auf. Dabei ist positiv

herauszustellen, dass am Beispiel von MPP gezeigt werden konnte, dass auch mit vergleichsweise geringem P-Gehalt die Erzeugung schwerentflammaren MDF möglich ist. Trotz des deutlich geringen P-N-Gesamtanteils von MPP zeigt sich hinsichtlich der Wirkeffizienz kein Nachteil im Vergleich zu APP und APP-MF. Dieser Umstand lässt sich damit erklären, dass sich das in Form einer wässrigen Suspension applizierte MPP homogener als die FSM-Pulver auf dem Faserstoff verteilt, was auch der Anteil des P-N-Komplexes auf dem Faserstoff belegt. Damit verbunden ist jedoch auch eine stärkere Beeinträchtigung der Faser-Bindemittel-Interaktion, die sich, insbesondere in Verbindung mit mUF, negativ auf die mechanisch-physikalischen Platteneigenschaften auswirkt.

Als Haupteinflussgröße sowohl für die thermischen als auch auf die mechanisch-physikalischen Eigenschaften wurde der FSM-Anteil identifiziert. Auf der einen Seite erhöht sich der Brandwiderstand und die Rauchgasemission steigt mit erhöhtem FSM-Anteil, auf der anderen Seite verringern sich die Werte der mechanischen Platteneigenschaften. Zudem steigen mit zunehmendem FSM-Anteil auch die Produktionskosten. Letzteres ist nicht ausschließlich auf die Kosten für das FSM zurückzuführen. Zum Ausgleich der sich mit zunehmendem

FSM-Anteil verringern den mechanischen Kennwerte erfolgt häufig eine erhöhte Klebstoffdosierung. Aus einem höheren Klebstoffanteil kann – in Abhängigkeit vom Klebstofftyp – jedoch eine Abnahme der Brandbeständigkeit resultieren. Eine optimale Balance hinsichtlich Dosierung und Typ von Klebstoff und FSM führt bei MDF zu positiven thermischen und mechanischen Kennwerten.

In Kombination der Klebstoffe MDI und mUF sowohl mit dem pulverförmigen APP-MF also auch mit der MPP-Suspension konnten bereits bei einem FSM-Anteil von 10 % schwerentflammbare MDF der Baustoffklasse B hergestellt werden. Bei beiden Klebstoffen bedingt die FSM-Zugabe eine Reduzierung der mechanisch-physikalischen Eigenschaften, die bei MDI-Bindung jedoch deutlich geringer ausfällt. Daher ist der Einsatz von MDI unter den gewählten Material- und Prozessparametern als vorteilhaft für die Herstellung schwerentflammbarer MDF zu erachten.

Danksagung

Das Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR) als Projektträger des BMEL für das Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe unterstützt. Die Ergebnisse der Veröffentlichung basieren auf den Untersuchungen des Projektes „Untersuchung material- und prozessbedingter Wechselwirkungen bei der Herstellung schwerentflammbarer Faserwerkstoffe unter Anwendung ökologischer Flammschutzmittel“, FKZ 22011316. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Literatur

Babrauskas V (2013) *Proceedings of the 13th International Conference Fire and Materials 2013*

Babrauskas V, Fuoco R, Blum A (2014) *Flame Retardant Additives in Polymers: When do the Fire Safety Benefits Outweigh the Toxicity Risks? In: Papaspyrides CD, Kiliaris P (Hrsg.) Polymer green flame retardants. Elsevier Science, Burlington, S. 87-118*

Babrauskas V, Mulholland G (1988) *Smoke and Soot Data Determinations in the Cone Calorimeter. In: Mehaffey JR (Hrsg.) Mathematical Modeling of Fires. ASTM, Philadelphia, PA, USA, S. 83-104*

Broda M, Mazela B, Królikowska-Pataraja K, Hill CAS (2015) *The use of FT-IR and Computed Tomography Nondestructive Technique for Waterlogged Wood Characterisation. Wood Research 60 (5): 707-722*

Ciesielski M, Döring M, Kollann C (2003) *Halogenfreier Flammenschutz für Kunststoffe. FZKA-Nachrichten 35 (3): 128-132*

DIN 4102-1 (1998) *Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen – Teil 1: Baustoffe – Begriffe, Anforderungen und Prüfungen*

ABSTRACT

Investigation of the thermal and mechanical properties of MDF treated with phosphorous-nitrogen based fire retardants

Part 1: Material based factors – adhesive type, fire retardant type and flame retardant content

The article presents the fire performance, the mechanical-physical properties of thermo-mechanical pulp (TMP) treated with P-N containing fire-retardants (FR), and MDF made out of it. Three P-N containing FR with different P-N ratios were used. The FRs were added to the fibres with two different loadings (10 % and 20 % dry salt on dry wood). In addition to the FR, three adhesive types were tested (mUF, PF, pMDI). The TMP modified with FR were characterised chemically (pH value, buffer capacity, C-N-P content) and thermo-gravimetrically (TGA). The fire properties of the MDF were analysed by cone calorimetry. All three FR lead to a significant reduction in heat release in both the fibres and the MDF, regardless of the P-N content. The FR content exerts the greatest influence on the fire properties. In the case of the three adhesives, the reduction in the mechanical properties is only satisfactorily counteracted by pMDI.

Keywords: *MDF, fire retardants, TGA, cone calorimetry*

DIN EN 310 (1993) Holzwerkstoffe – Bestimmung des Biege-Elastizitätsmoduls und der Biegesteifigkeit

DIN EN 317 (1993) Spanplatten und Faserplatten – Bestimmung der Dickenquellung nach Wasserlagerung

DIN EN 319 (1993) Spanplatten und Faserplatten – Bestimmung der Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene

DIN EN 622-5 (2010) Faserplatten – Anforderungen – Teil 5: Anforderungen an Platten nach dem Trockenverfahren (MDF)

Duquesne S, Le Bras M, Bourbigot S, Delobel R, Poutch F, Camino G, Eling B, Lindsay C, Roels T (2000) Analysis of Fire Gases Released from Polyurethane and Fire-Retarded Polyurethane Coatings. Journal of Fire Sciences 18 (6): 456-482

Frazier CE (2003) Isocyanate Wood Binders. In: Pizzi A, Mittal KL (Hrsg.) Handbook of Adhesive Technology, S. 681-694

ISO 5660-1 (2015) Reaction-to-fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate

Johns WE, Niazi KA (1980) Effect of pH and Buffering Capacity of Wood on the Gelation Time of Urea-Formaldehyde Resin. Wood and Fiber Science 12 (4): 255-263

Kiliaris P, Papaspyrides CD (2014) Polymers on Fire. In: Papaspyrides CD, Kiliaris P (Hrsg.) Polymer green flame retardants. Elsevier Science, Burlington, S. 1-45

König A, Fehrenbacher U, Kroke E, Hirth T (2009) *Thermal Decomposition Behavior of the Flame Retardant Melamine in Slabstock Flexible Polyurethane Foams. Journal of Fire Sciences* 27 (3): 187-211

Mantanis GI, Athanassiadou ET, Barbu MC, Wijnendaele K (2017) *Adhesive systems used in the European particleboard, MDF and OSB industries. Wood Material Science and Engineering* 13 (2): 104-116

Mehaffey JR (1988) *Mathematical Modeling of Fires. ASTM, Philadelphia, PA, USA*

Östman B, Stensaas J, Hovde PJ (1992) *Smoke production in the cone calorimeter and the room fire test for surface products. Trätek, Stockholm*

Papaspyrides CD, Kiliaris P (2014) *Polymer green flame retardants. Elsevier Science, Burlington, MA, USA*

Pizzi A, Mittal KL (2003) *Handbook of Adhesive Technology. CRC Press Inc., Boca Raton, FL, USA*

Popescu C-M, Pfriem A (2020) *Treatments and modification to improve the reaction to fire of wood and wood based products – An overview. Fire and Materials* 44 (1): 100-111

Schartel B (2010) *Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms – Old Hat or a Starting Point for Future Development? Materials* 3 (10): 4710-4745

Wang Q, Li J, Winandy J (2004) *Chemical mechanism of fire retardance of boric acid on wood. Wood Science and Technology* 38 (5): 375-389

White RH, Sumathipala K (2013) *Cone calorimeter tests of wood composites. In: Babrauskas V (Hrsg.) Proceedings of the 13th International Conference Fire and Materials 2013, S. 401-412*

Wong HW, Peck J, Bonomi RE, Assif J, Panerai F, Reinisch G, Lachaud J, Mansour NN (2015) *Quantitative determination of species production from phenol-formaldehyde resin pyrolysis. Polymer Degradation and Stability* 112: 122-133

Autoren

M. Sc. Martin Direske absolvierte von 2006 bis 2009 den Bachelorstudiengang „Frostwissenschaften“ und von 2009 bis 2013 den Masterstudiengang „Holztechnologie und Holzwirtschaft“ der Technischen Universität Dresden. Seit 2013 ist er als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Holztechnologie Dresden gemeinnützige GmbH (IHD), Zellescher Weg 24, 01217 Dresden, im Bereich Werkstoffe tätig. martin.direske@ihd-dresden.de

Dr. Lars Passauer studierte Forstwissenschaften an der Technischen Universität Dresden und promovierte 2008 über eine Arbeit zur Synthese und Charakterisierung Polysaccharid- und Lignin-basierter Hydrogele für die Bodenrekultivierung. Nach mehrjähriger Tätigkeit in Forschung und Lehre am Institut für Pflanzen- und Holzchemie der gleichen Universität ist er seit 2012 wissenschaftlicher Mitarbeiter im Ressort „Oberfläche“ des Institutes für Holztechnologie Dresden (IHD) gemeinnützige GmbH. Seine Forschungsschwerpunkte liegen u. a. in der Entwicklung biobasierter Flamm- und Lichtschutzkonzepte für Holz und Holzwerkstoffe, der Untersuchung von Phänomenen der Oberflächen- und Beschichtungsalterung sowie der Anwendung verschiedenster instrumenteller Methoden der Material- und Oberflächenanalytik.

Prof. Dr. rer. nat. Detlef Krug hat nach einer Ausbildung zum Möbeltischler mit Abitur an der Technischen Universität Dresden Verarbeitungs- und Verfahrenstechnik in der Vertiefungsrichtung „Holz- und Faserwerkstofftechnik“ studiert, war anschließend als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Ressort Werkstoffe des Institutes für Holztechnologie Dresden (IHD) tätig und organisiert inhaltlich das seit 25 Jahren in zweijährigem Rhythmus stattfindende IHD-Holzwerkstoffkolloquium. Seit 2004 leitet er das Ressort „Werkstoffe“ am IHD sowie stellvertretend die Überwachungsstelle für Bauprodukte der Entwicklungs- und Prüflabor Holztechnologie GmbH (EPH). 2010 promovierte er an der Universität Hamburg bei Prof. Arno Frühwald. Seine Arbeitsschwerpunkte liegen im Bereich Holzwerkstoffe, Klebstoffe und neue Technologien sowie in der Akquisition und Bearbeitung von Industrie-FuE-Aufträgen. Zudem überwacht er Bauprodukte nach Landesbauordnung oder mit CE-Kennzeichnung und arbeitet als Berater und Gutachter in diversen nationalen und internationalen Normungsausschüssen mit. Seit sechs Jahren lehrt Krug an der Staatlichen Studienakademie Dresden im Studiengang Holz- und Holzwerkstofftechnik und 2020 erfolgte die Berufung zum Honorarprofessor.