



Miljø- og
Fødevareministeriet
Miljøstyrelsen

Miljøvenlig brandhæmning af ekspanderet polystyren

Miljøprojekt nr. 2100

September 2019

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Jens Haugaard, Haugaard Management

Lars Haahr Jepsen, Teknologisk Institut

Anne Louise Dannesboe Nielsen, Teknologisk
Institut

Henrik Rødtneß, HR 2010 Holding

ISBN: 978-87-7038-103-1

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

Forord	4
1. Konklusion og sammenfatning	5
2. Summary and Conclusion	6
3. Introduktion	7
3.1 Miljømæssig baggrund	7
3.2 Markedet for brandhæmmere til EPS	8
4. Den teknologiske nyhedsværdi	9
5. Projektramme	10
6. Metoder	11
6.1 Litteraturstudie	11
6.2 Fremstilling af prøver ved brug af fluid bed coating	11
6.3 Fysisk og kemisk karakterisering	11
6.4 Udvikling af prototype værktøj	12
6.5 Flammetests	12
6.6 Karakterisering af isoleringsevne	12
6.7 Trykevne for isoleringsmateriale	12
7. Kortlægning af mulige processer	13
8. Fremstilling af brandhæmmet EPS	14
8.1 Udbytte	15
9. Overfladekarakterisering	17
10. Fremstilling af EPS blokke ved brug af modelværktøj	20
11. Flammetests	21
12. Andre produkttegenskaber	25
12.1 Isoleringsevne	25
12.2 Trykstyrke	25
12.3 Fugtoptag	25
13. Næste skridt	27

Forord

Denne slutrapport, udarbejdet af Haugaard Management, Teknologisk Institut og HR 2010 Holding, beskriver de gennemførte aktiviteter og resultater i udviklingsprojektet "Miljøvenlig brandhæmning". Projektet er gennemført i perioden fra 2014 til 2016 og har modtaget tilskud under Miljøministeriets Miljøteknologisk Udviklings- og demonstrationsprogram, (MUDP).

Projektet sigte var:

- At udvikle alternativ, miljøvenlig og bromfri brandhæmning af ekspanderet polystyren til anvendelse i isolering.

Arbejdet tog udgangspunkt i brandhæmmeren kaldet "Brandstop", der er udviklet af Haugaard Management. I forhold til polystyrenisolering, hvor der traditionelt er blevet anvendt bromerede brandhæmmere, vil dette sikre en markant mindre belastning af miljøet både under fremstilling, anvendelse og bortskaffelse.

Projektet er gennemført i samarbejde mellem Haugaard Management, Teknologisk Institut og HR 2010 Holding. Projektets fremdrift er fulgt af projektets partnere og af en følgegruppe bestående af Jesper Gruvmark og Toke Winther fra Miljøstyrelsen.

1. Konklusion og sammenfatning

Formål

Projektets hovedformål er at udvikle en miljøvenlig og bromfri brandhæmning af ekspanderet polystyrenbaseret (EPS) til anvendelse i isolering.

Resultater og konklusion

Det er lykkedes at udvikle ekspanderet polystyren (EPS), der efter overfladebehandling med Brandstop og en polymer ikke antænder ved påføring af flamme i 30 sek. Brandstop består af uorganiske salte med fokus på nitrogen (N) og fosfor (P), hvor kombinationen med en polymer giver ekspanderet polystyren, der ikke antænder ved påføring af flamme i 30 sek. For at øge den brandhæmmende effekt, skal mængden af N og P øges, og Brandstop fremstilles derfor ved en syre-base reaktion. Brandstop og polymeren lægges på EPS-kugler vha. af fluid bed teknologi, hvor EPS-kugler blæses ind i bunden af en beholder, mens væske dryppes i fra toppen.

Resultaterne kan samles som følger:

- Ved at coate EPS med Brandstop alene opnås en signifikant brandhæmmende effekt
- Øget brandhæmmende effekt opnås ved at coate EPS med både Brandstop og en polymer
- Der opnås højt udbytte af coating med Brandstop og polymer ved brug af fluid bed
- Der er dokumenteret vandbeskyttende effekt af Brandstop ved coating med polymerlag
- Isoleringsevnen af den coatede EPS er faldet med 2-8% sammenlignet med konventionel EPS målt med ikke-standardiseret metode.

Der er på baggrund af udviklingsprojektet foretaget patentanmeldelse, PA 2017 70 874.

2. Summary and Conclusion

Purpose

The main objective of the project is to develop alternative environmentally friendly bromine-free fire-retardants for the use in expanded polystyrene-based insulation.

Results and conclusion

EPS has been coated with two layers, i.e. *Fire stop* and a polymer. Fire stop is a formulation of environmentally friendly substances and consists of a mixture of inorganic salts based on nitrogen (N) and phosphor (P). In order to improve fire-retardant properties, the amounts of N and P are increased via acid-base reactions.

The EPS balls are coated with Fire stop and a polymer using the fluid bed technology, where balls are blown into the bottom of a container while liquid is dripping from the top. The resulting product does not ignite under a flame for 30 sec.

The key results are:

- Significant fire-retardant effect is obtained when using Fire stop on EPS
- Additional fire-retardant effect on EPS is obtained by adding a polymer to the Fire stop formulation
- High yield of synthesis by fluid bed coating
- Proven water protective effect of polymer layer
- The insulating ability of the coated EPS has decreased by 2-8% compared with conventional EPS measured by non-standardized methods.

Based on the development project, a patent application was submitted in November 2016, PA 2017 70 874.

3. Introduktion

Projektets hovedformål var at udvikle en alternativ miljøvenlig bromfri brandhæmmer til anvendelse i ekspanderet polystyrenbaseret isolering. Dette vil sikre mindre belastning af miljøet under både fremstilling, anvendelse og bortskaffelse samt mindske afdampning af bromholdige forbindelser hos forbrugerne.

3.1 Miljømæssig baggrund

Bromerede brandhæmmere er kemikalier, der kan tilsættes en lang række forskellige produkter, f.eks. plast, elektronik og tekstiler for at forhindre eller reducere brand. Flammehæmmerne kan dog med tiden frigives, og nogle af dem ophobes i miljøet og mistænkes for at være årsag til fosterskader og for at være hormonforstyrrende¹.

På markedet findes der op til 70 forskellige typer af bromerede brandhæmmere.² De mest brugte og kendte er:

- TBBPA (tetrabromobisphenol A) som for eksempel indbygges i plast til printkort i elektronik og tilsættes i computerkabinetter.
- HBCDD (hexabromo cyklododecane) hvor brugen er stærkt reguleret og derfor kun må bruges som flammehæmmer i visse typer af isoleringsskum i bygninger i en begrænset årrække.
- deca-BDE (decabromo diphenylether) der bruges som brandhæmmer i bl.a. transport og byggesektoren, f.eks. i plastik og tekstiler i biler og i bagsidebelægninger til tekstiler i bygninger som hospitaler og hoteller.

Ifølge en opgørelse tilbage fra 1997 fra Miljøstyrelsen er den samlede anvendelse af bromerede brandhæmmere i færdigvarer i Danmark mellem 320-660 tons/år. 70% af de bromerede brandhæmmere bliver brugt i elektronik. 90% af de produkter på det danske marked, der indeholder bromerede brandhæmmere, importeres fra udlandet. På globalt plan udgør bromerede brandhæmmere ca. 20 vægt% af markedet for brandhæmmere.

De mest problematiske bromerede brandhæmmere er reguleret i henholdsvis RoHS direktivet, REACH- og POP-forordningerne og globalt i Stockholmkonventionen.

Siden 2004 har penta-BDE og octa-BDE været forbudt i EU i alle produkter. De hører til gruppen polybromerede diphenylethere (PBDE). Siden 2006 har deca-BDE og PBB (polybromerede bifenyler) været forbudt i EU i elektronik. Samtidig er PBB også forbudt i EU i tekstiler.

HBCDD er optaget under Stockholmkonventionen med forbud mod produktion og brug af stoffet - med en tidsbegrænset undtagelse for brugen i visse isoleringsmaterialer i bygninger. Kravene er implementeret i EU i marts 2016 i forordningen for de såkaldte POP-stoffer (Persistent Organic Pollutants). Ifølge konventionen og forordningen skal det være muligt at identificere isoleringsmaterialerne med HBCDD ved mærkning eller andre metoder gennem hele deres livscyklus.

¹ Miljøstyrelsen, Kortlægning, sundheds- og miljøvurdering af flammehæmmere i tekstiler, nr. 126, 2014, ISBN: 978-87-93178-22-9

² <https://mst.dk/kemi/kemikalier/fokus-paa-saerlige-stoffer/bromerede-flammehaemmere/>

HBCDD er desuden optaget på EU's godkendelsesordning, hvilket betyder, at visse europæiske producenter i overensstemmelse med POP forordningens krav har fået en særlig tilladelse at bruge stoffet i visse isoleringsmaterialer af ekspanderet polystyren (EPS) til brug i bygninger.

Udover de bromerede brandhæmmere er der en lang række forskellige brandhæmmere tilgængelige på markedet i dag. Det kan være meget vanskeligt for forbrugerne at gennemskue, hvilke af disse, der findes i produkterne. Mange af brandhæmmerne er som anført ovenfor baseret på forskellige former for bromerede, kemiske komponenter, andre er baseret på borsyre, organisk fosfor eller klor – mange har en god brandhæmmende effekt, men mange har også en negativ påvirkning på miljøet eller sundheden, jf. Miljøstyrelsen¹.

Der er stort fokus på at erstatte de omdiskuterede bromerede brandhæmmere, heraf er HBCDD en af de mest anvendte (og omdiskuterede) brandhæmmere. På verdensplan anvendes 40.000 tons HBCDD til brandsikring af en lang række produkter³. Disse produkter er tekstiler, transportmidler og byggematerialer som ekspanderet polystyren. HBCDD er allerede på EU's liste over godkendelsespligtige stoffer og dermed under udfasning. Der er derfor et meget stort marked for en helt ny løsning i form af en miljøvenlig, effektiv og bromfri flammehæmmer, som kan anvendes bredt i de nævnte produkter.

3.2 Markedet for brandhæmmere til EPS

Af den samlede mængde HBCDD på verdensplan anvendes 85% i polystyren til f.eks. isoleringsmaterialer for at brandsikre bygninger. Dette betyder, at der anvendes 34.000 tons HBCDD i polystyren normalt i en mængde på ca. 0,7 vægt%, hvilket igen betyder, at der årligt produceres 4,8 millioner tons polystyren med HBCDD. Polystyren koster €20 - €30 mere pr. ton, når den er flammehæmmet, dvs. markedsværdien er mellem €96 - €144 millioner årligt (DKK 720 – 1.080 millioner). Når polystyren anvendes som isoleringsmateriale eksempelvis EPS, anvendes ca. 30 kg polystyren per kubikmeter, hvilket giver en årlig produktion på 162 millioner kubikmeter EPS med flammehæmmer.

I 2014 lancerede BASF en alternativ flammehæmmer til anvendelse i EPS, flammehæmmeren PolyFR.⁴ PolyFR har bedre miljøprofil, men giver kun anledning til brandklasse E. Der er derfor et stort markedspotentiale ved udvikling af en miljøvenlig brandhæmmer, som kan hæve brandklassen til fx brandklasse B, da dette vil åbne anvendelsesmulighederne for EPS som isoleringsmateriale markant.

³ https://icfmag.com/articles/features/fire_retardants.html

⁴ <https://www.plasticstoday.com/content/basf-switches-greener-polyfr-flame-retardant-ps-insulation-foam-portfolio/9557530021539>

4. Den teknologiske nyhedsværdi

Baseret på det store markedsbehov har dette projekt haft fokus på at udvikle en miljøvenlig og effektiv brandhæmmer baseret på et eller flere uskadelige saltforbindelser. Dette er sket med udgangspunkt i det vandbaserede produkt, kaldet Brandstop, som er udviklet af Haugaard Management, og hvor recepten er kendt og vurderet af Miljøstyrelsen. Den kemiske sammensætning af Brandstop muliggør udviklingen af en markant mere miljø- og sundhedsvenlig løsning end alternativer på markedet.

Det rene pulver af Brandstop er vandopløseligt, og det er derfor nødvendigt at modificere overfladen af pulveret for at sikre lang levetid og stabilitet. Endvidere har projektet som formål at undersøge og teste, hvordan Brandstop skal binde til EPS for at sikre en effektiv brandhæmning.

5. Projektramme

Projektet bestod af tre arbejdspakker:

Arbejdspakke 1

- Litteraturstudie af forskellige coating-strategier
- Afprøvning af forskellige typer coating af EPS
- Karakterisering af forskellige typer af coatede EPS.

Arbejdspakke 2

- Udvikling af modelsystem til afprøvning af brandhæmmer coatet isoleringsmateriale i laboratorieskala
- Afprøvning i laboratorie- og pilotskala.

Arbejdspakke 3

- Karakterisering af egenskaber af isoleringsmateriale indeholdende coatet brandhæmmer
- Vurdering af yderligere potentiale af den udviklede brandhæmmer.

Projektet er i relevant omfang tilpasset efterhånden, som resultater og erfaringer blev genereret.

6. Metoder

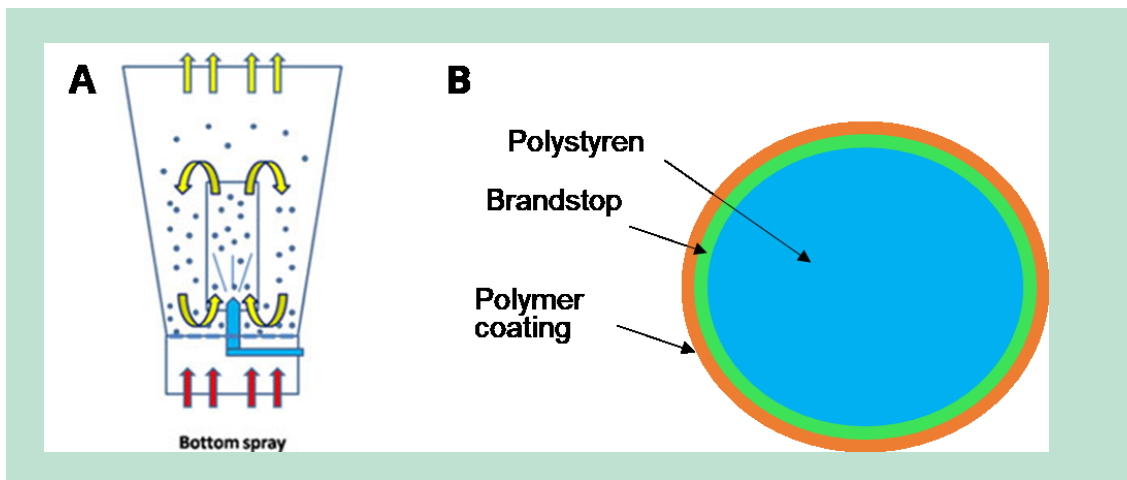
6.1 Litteraturstudie

Der er blevet søgt information i den videnskabelige litteratur med henblik på at kortlægge mulige veje til at påføre Brandstop på EPS, således der opnås:

- Effektiv påføring, dvs. coating af hele EPS partiklen på kort tid
- Påføringsmetode bidrager til maksimal brandhæmmende effekt af Brandstop

6.2 Fremstilling af prøver ved brug af fluid bed coating

Baseret på analyse og vurdering af informationen fra den videnskabelige litteratur blev metoden "fluid bed coating" valgt som den foretrukne vej til at påføre Brandstop på EPS. Konceptet er at EPS-kuglerne svæver i fluid bed reaktoren, mens en opløsning af det ønskede coatingsmateriale introduceres i reaktoren, hvorefter coatingsmaterialet lægger sig på EPS-kuglerne. En skematisk illustration af et fluid bed reaktoren er vist på Figur 1a.



FIGUR 1 Skematiske illustrationer af fluid bed processen og de coatede EPS-kugler

EPS-kuglerne, der blev anvendt, er fremstillet og leveret af Sundolitt A/S. EPS-kuglerne blev coatet med to lag. Det første lag var flammehæmmeren Brandstop, efterfulgt af et beskyttende andet lag bestående af en polymer (se illustration i Figur 1b). Alle forsøg er foretaget ved 40 °C.

6.3 Fysisk og kemisk karakterisering

Til at verificere, at EPS-kuglerne er blevet pålagt de ønskede lag, er der blevet anvendt en række karakteriseringsteknikker.

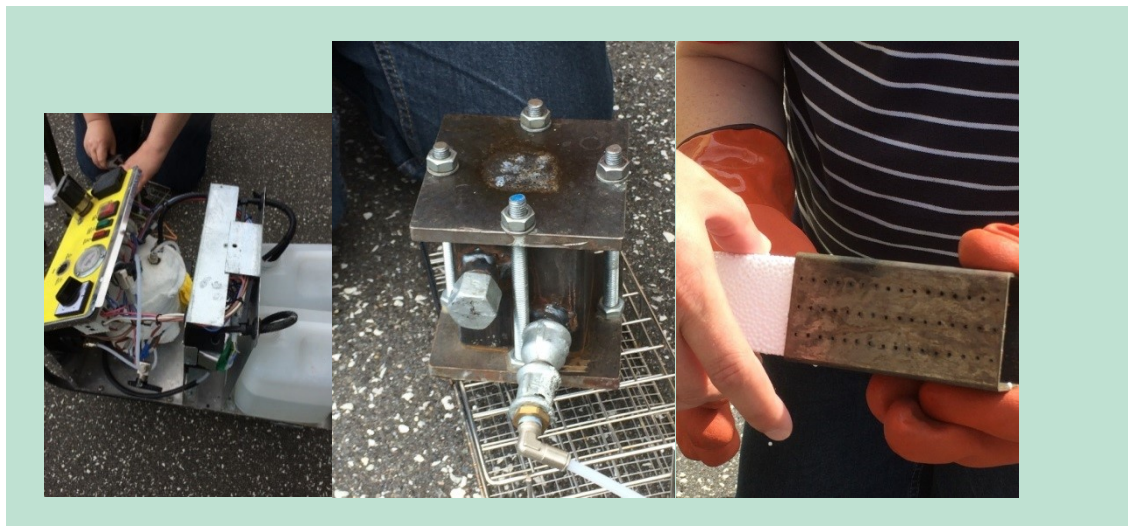
Infrarød spektroskopi (IR) er en overfladeteknik, der blev anvendt til at bekræfte tilstedeværelsen af Brandstop og polymeren.

Scanning Electron Microscopy (SEM) er blevet anvendt til at opnå billeder på mikrometer-niveau – ligeledes til at bekræfte tilstedeværelsen af Brandstop og polymerlaget. Lagtykkelsen af lagene er blevet bestemt ved brug af Computer Tomography (CT).

6.4 Udvikling af prototype værktøj

Til at fremstille EPS-blokke, der svarer til blokkene, der anvendes på industrielt niveau, blev der udviklet et prototypeværktøj. Ved brug af værktøjet kan der således produceres mindre EPS-blokke ud fra de løse EPS-kugler, der coates vha. af fluid bed teknikken.

Værktøjet er udviklet med udgangspunkt i en højtryksrensers, der er valgt, fordi den kan producere vanddamp under et fast tryk, som er så tæt som muligt på de industrielle procesparametre (tryk og temperatur). Dertil er der udviklet en støbeform, der tilkobles højtryksrenseren. Værktøjet er vist på Figur 2.



FIGUR 2 Billeder af modelværktøj til støbning af EPS-blokke

6.5 Flammetests

Flammetests blev foretaget på de fremstillede EPS-blokke. Forsøgene blev udført, ved at støbte EPS-blokke blev skåret til flammetest-emner, som repræsenterer både yderside og inderside af blokkene med dimensionerne ca. 2x4x4 cm. Flammetest-emnerne blev forsøgt antændt under åben flamme i 10 eller 30 sekunder, hvorefter tiden til antændelse, selvsluk eller komplet forbrænding blev noteret. Forsøgene er udført i et laboratorium under punktsug.

6.6 Karakterisering af isoleringsevne

Isoleringsevnen er undersøgt via en temperaturmålemetode. Målingerne er udført som relativ måling mellem prøverne. Dette ved at afsætte en bestemt mængde energi i en elektrisk modstand, som er placeret inde i prøven. Der blev anvendt et kobberrør uden om modstanden, for at sikre, at der er en ensartet temperatur hele vejen rundt om modstanden. Temperaturmålingen skete på kobberrøret og i den omgivne fri luft uden for prøven. Temperaturforskellen giver et udtryk for isoleringsevnen, jo højere temperaturforskel jo bedre isoleringsevne.

6.7 Trykevne for isoleringsmateriale

Den standardiserede metode til bestemmelse af trykstyrken er EN-826, Determination of Compression Behavior of Thermal Insulation Products. I projektet er trykstyrken blevet bestemt efter en metode inspireret af EN-826, som giver svar på korttids lasten, som EPS kan modstå.

7. Kortlægning af mulige processer

Projektet blev indledt med en kortlægning af mulige processer til at coate EPS-kuglerne. Der blev gennemgået forskellige teknologier, fx layer by layer, forskellige synteseteknikker, spray dyping, fluid bed, extrusion, sol-gel, støber metode og polymerisation. Efter en evaluering blev 'layer by layer' i kombination med fluid bed valgt som den bedst egnede metode i projektet, se Tabel 1.

TABEL 1 Kort skitsering af Layer by Layer teknologi, der kan udføres ved brug af fluid bed.

Teknik	Kort beskrivelse af metoden	Fakta Fordele Ulemper	Litteratur
Layer by Layer(LbL)	Multilag fremstilling baseret på svage kemiske vekselvirkninger f.eks. elektrostatisk brint-bindingsinteraktioner. LbL kan udnyttes til at forbedre overfladeegenskaber.	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Morfologi: Core-Shell ◦ Oftest anvendes til produktion af hule eller semipermeable partikler + Overfladen kan ændres. + Lav omkostningsteknik. + Gældende for de fleste overflader. + Muligt at belægge enhver flydende, tilgængelig overflade, uanset størrelse. + Muligt at anvende lag af spray eller spincoating - Det kræver flere processer- og skylning trin. - Begrænset mekanisk robusthed som følge af den tynde film. - De elektrostatisk interaktioner er afhængige af pH, temperatur og ionstyrke. 	Decher, 2012) (Rubner & Cohen, 2012) (Sun, et al., 2012) (Wu & Zhang 2012) (Esser-Kahn, et al., 2011)

8. Fremstilling af brandhæmmet EPS

Baseret på litteraturstudiet blev Layer by layer teknologien valgt til at påføre EPS med Brandstop og et beskyttende polymerlag. Lagene påføres vha. fluid bed teknikken. Den flydende Brandstop blev lagt direkte på det ekspanderede polystyren, som efterfølgende blev coatet med polymer. Polymerlaget beskytter Brandstop mod fugt og har desuden en ekstra brandhæmmende virkning.

Der blev i projektet gennemført mere end 60 systematiske forsøg med for at optimere systemet og afklare, hvor robust systemet er:

- Varieret størrelse og form af ekspanderede polystyren kugler
- Varieret type af polymer
- Varieret mængde af Brandstop
- Varieret mængde af polymer.

En tabel med udvalgte forsøg er angivet i Tabel 2. De valgte polymertyper er hemmeligholdt og kaldes således for hhv. polymer A, B, C og D. Polymer A og C er biobaserede polymerer, mens B og D er syntetisk fremstillede.

TABEL 2 Oversigt over udførte forsøg

Forsøg nr.	Mængde EPS (g)	Brandstop opløsning (g)	Coatings materiale	Coating Mængde (ml)
1	10	3,5	-	-
2	10	3,5	Polymer A	10
3	10	3,5	Polymer A	20
3	10	3,5	Polymer A	30
4	10	3,5	Polymer B	10
5	10	5	Polymer A	30
6	10	5,5	Polymer A	30
7	10	8	Polymer A	30
8	10	11	Polymer A	30
9	10	3,5	Polymer B	10
10	15	7,5	Polymer C	450
11	15	8,25	Polymer C	450
12	15	12	Polymer C	450
13	15	16,5	Polymer C	450
14	15	7,5	Polymer D	30
15	15	8,25	Polymer D	30
16	15	12	Polymer D	30
17	15	16,5	Polymer D	30
18	15	10	Polymer A	30
19	15	20	Polymer A	30
20	15	30	Polymer A	30
21	15	40	Polymer A	30

22	15	50	Polymer A	30
23	15	50	Polymer A	30
24	15	16,5	Polymer C	450
25	15	20	Polymer C	480
26	15	30	Polymer C	580
27	15	50	Polymer A	45
28	15	30	Polymer A	50
29	15	30	Polymer A	60
30	15	30	Polymer A	70
31	30	40	Polymer A	60
32	30	60	Polymer A	60
33	30	80	Polymer A	80
34	30	50	Polymer C tilsat i Brandstop	
35	30	50	Polymer A	60
36	30	40	Polymer A	60
37	30	60	Polymer C	290
38	30	0	Polymer A	60
39	30	0	Polymer C	290
40	30	50	-	-
41	30	40	Polymer A	60
42	30	60	Polymer A	60
43	30	80	Polymer A	80
44	30	50	-	-
45	15	30	Polymer A	20
46	15	30	Polymer A	20
47	15	30	Polymer A	20
48	15	30	Polymer A	10
49	15	30	Polymer A	20
50	15	30	Polymer A	30
51	15	30	Polymer A	40
52	15	30	Polymer A	50
53	15	30	Polymer A	30
54	15	30	-	-
55	15	30	-	-
56	15	30	-	-
57	15	30	Polymer A	15
58	15	30	Polymer A	30
59	15	30	Polymer A	45
60	15	30	Polymer A	60
61	15	30	Polymer A	75

For enkelte prøver er der tilsat et blåt farvestof til Brandstop for på en simpel måde at kunne lokalisere Brandstop efter fremstillingen.

8.1 Udbytte

Brandstop er i en vandig opløsning, mens polymer A er opløst i ethanol. Udbyttet (dvs. mængden af tilsat Brandstop, der adsorberes på overfladen af EPS-kuglerne) for coating med

Brandstop er blevet bestemt på baggrund af 7 synteser til >90%. Beregningerne tager højde for, at det faste Brandstop i den vandige opløsning udgør 40 wt%. Coatings-udbyttet for polymer A er bestemt til ~80%. Beregningerne tager højder for, at Polymer A i ethanol-opløsningen udgør 10 wt%.

Der blev desuden foretaget tests med større EPS-kugler, hvilket gav anledning til, at filteret i fluid-bed reaktoren hurtigt blokeredes i modsætning til synteserne foretaget med små kugler. Endvidere er udbyttet af polymer A for synteserne foretaget med de store kugler signifikant mindre (~20%) end for synteserne med de små kugler.

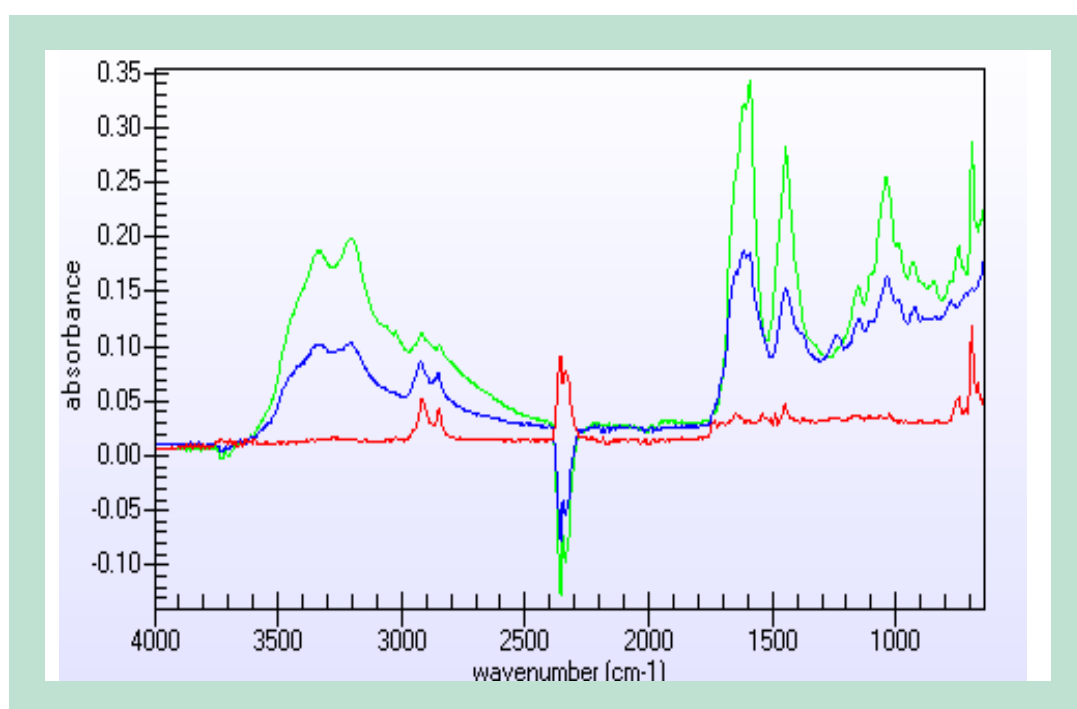
Det lave udbytte for de store kugler afspejler, at polymer A ikke når at adsorberes på overfladen under syntesen, hvilket skyldes, at det samlede overfladeareal pr masse af de store kugler er væsentligt mindre end det samlede overfladeareal for små kugler. Grundet ethanols lavere kogepunkt vil ethanolen stige hurtigere til vejrs, og i overensstemmelse hermed er udbytteprocenten for shellak mere følsom over for variationen af EPS-kuglerne end Brandstop er.

9. Overfladekarakterisering

For at analysere, hvordan EPS er blevet coatet med Brandstop og de forskellige polymerer, er de coatede EPS-kugler blevet karakteriseret med forskellige overfladekarakteriseringsteknikker.

Overfladekarakteriseringen blev indledningsvist gennemført med Infrarød spektroskopi (IR), se Figur 3. Der er blevet målt spektre for ikke coatede EPS-kugler (rød graf), EPS-kugler coatet med Brandstop (grøn graf) og EPS-kugler coatet med Brandstop og polymer (blå graf).

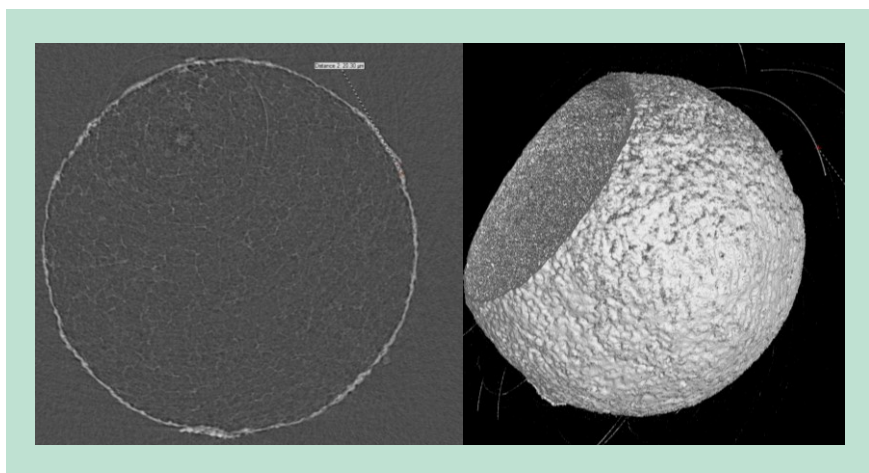
Som det fremgår af Figur 3, er der tydelig forskel på EPS (rød) og EPS+Brandstop (grøn), hvilket er med til at dokumentere tilstedeværelse af Brandstop på overfladen af EPS-kuglerne. Det ses kun mindre ændringer i toppe mellem EPS+Brandstop (grøn) og EPS+Brandstop+polymer (blå). Dette formodes at skyldes, at polymerlaget er meget tyndt, og at det derfor ikke giver markante bånd i spektret.



FIGUR 3 IR spektre målt for EPS-kugler (rød), EPS+Brandstop (grøn) og EPS+Brandstop+Polymer (blå). Det negative signal ved ca. 2350 cm^{-1} er et artefakt ved målingen.

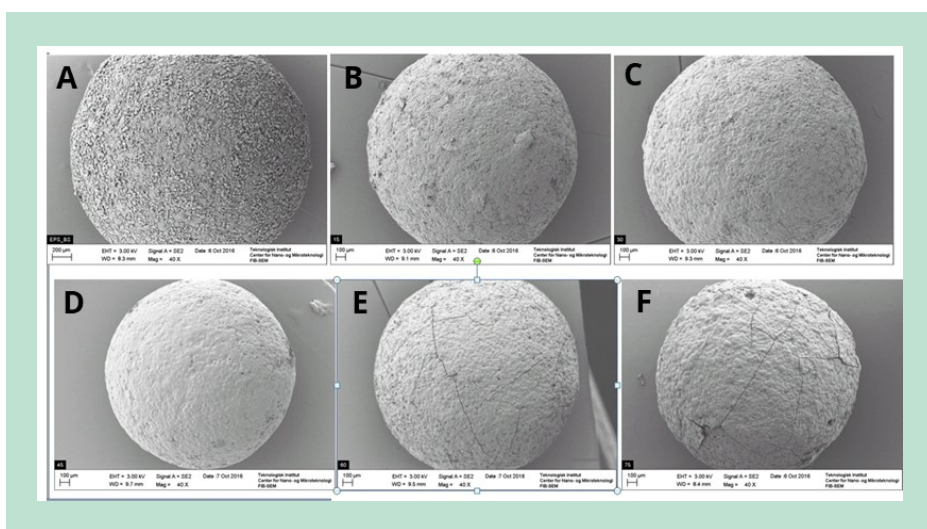
For at bestemme lagtykkelsen blev udvalgte prøver karakteriseret vha. 3D Computer Tomography (CT) scanning, se Figur 4. Billedet til venstre er et 2D billede af et tværsnit, hvor den hvide ring angiver coatingen med Brandstop og polymer A. Inden for den hvide ring og udenfor ringen er der samme grå farvenuance, hvilket er luft, hvilket stemmer overens med, at 98% af en EPS-kugle består af luft. De 2% polystyren i en EPS-kugle ses som svage hvide streger inde i ringen.

Det ses, at den samlede coating bestående af Brandstop og polymeren er jævnt fordelt på overfladen som ønsket. Tykkelsen er 15-25 um, hvilket stemmer overens med den teoretisk beregnede værdi.



FIGUR 4 CT scanning af coatede EPS-kugle

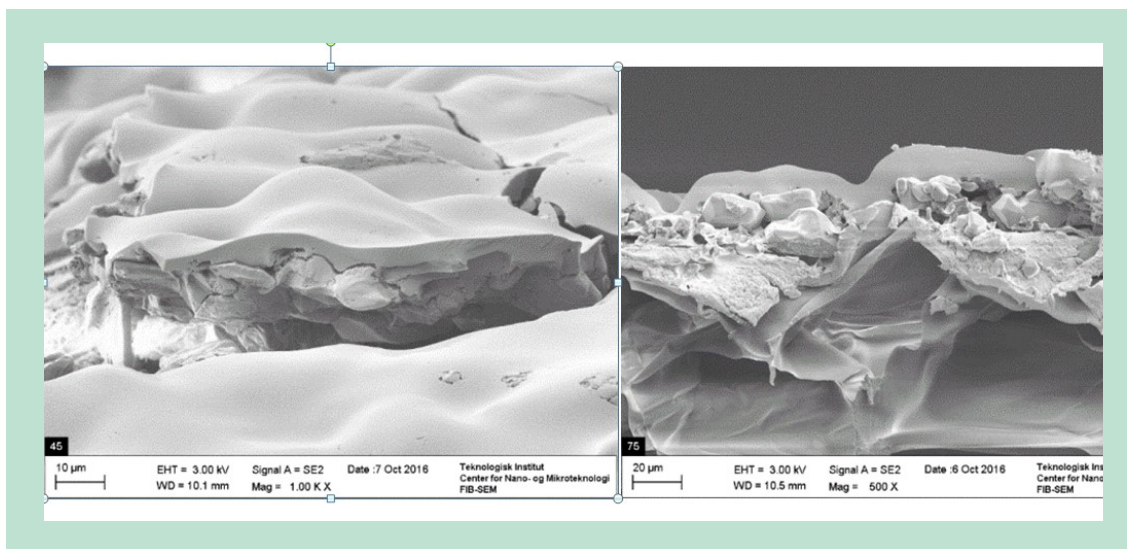
Scanning Elektron Mikroskopi (SEM) er en komplementær analysemetode til IR og CT-scanning, hvor overfladerne af det aktuelle emner visualiseres. SEM analyser af seks prøver med konstant mængde Brandstop og varierende mængde polymer A er vist i Figur 5. På billede A ses en EPS-kugle coatet med Brandstop, mens kuglerne på billede B-F er coatede med Brandstop og med øget mængde af polymer A. For alle prøver fra B-F ses et tæt og homogent polymer lag. Ved øget mængde polymer A bliver belægningen sprød, og der udvikles revner. Det er uvist om disse revner har nogen negativ effekt for produktgenskaberne af EPS-blokkene. Revnedannelse kan evt. imødegås ved tilsætning af blødgørere. Ved at tilsætte en blødgører opnås en elastisk effekt, som betyder, at polymercoatingen bliver mere smidigt og dermed kan imødegå revnedannelse.



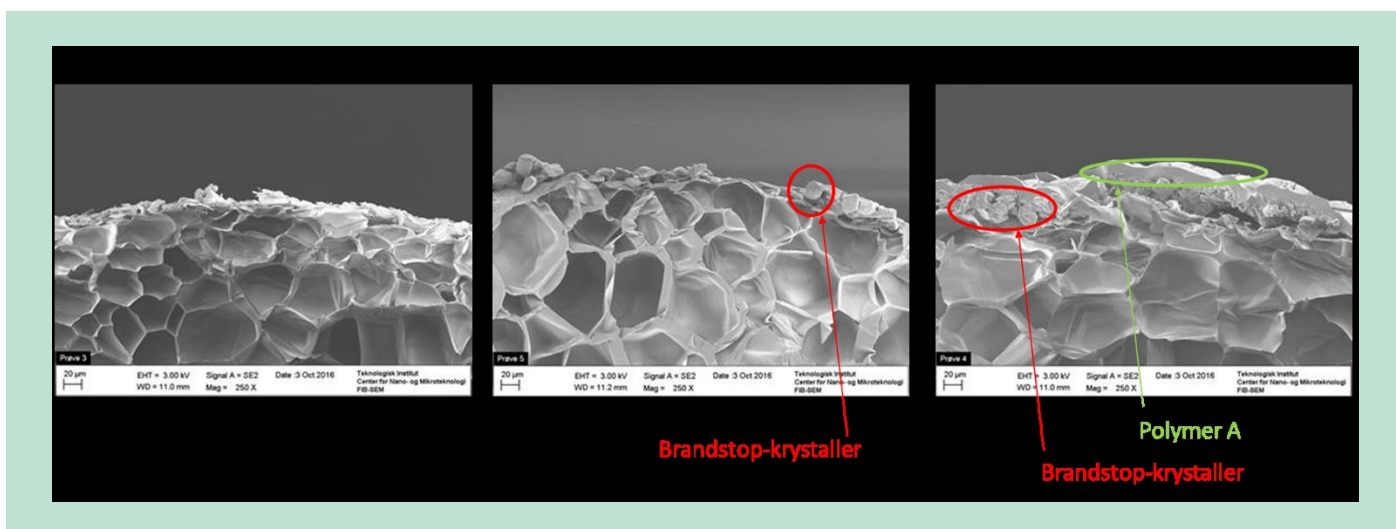
FIGUR 5 SEM billeder af seks EPS-kugler med varierende lagtykkelser af coating-lag.

Figur 6 og 7 viser SEM-billeder af overflader og tværsnit af coatede EPS-kugler. Cellestrukturen, der er i en EPS, ses tydeligt på billederne. Figur 7 viser ren EPS, EPS coatet med Brandstop og EPS coatet med både Brandstop og Polymer A. Brandstop ses som fine krystaller, mens polymer A ses som en belægning oven på krystallerne. Tykkelsen af laget målt ved SEM er i overensstemmelse med den beregnede værdi og den værdi, der opnået ved CT-scanning.

For "EPS+Brandstop+polymer A" ses flere krystaller fra Brandstop end for "EPS+Brandstop" (Figur 7). Dette antyder, at polymer A har en beskyttende effekt overfor Brandstop, mens der er risiko for at Brandstop uden et beskyttende lag vil opløses i fugt fra luften.



FIGUR 6 SEM billede af overflade af coated EPS-kugle



FIGUR 7 SEM billede af tværsnit af coated EPS-kugle

På baggrund af overfladeanalyserne kan det konkluderes, at der er fremstillet EPS-kugler, der succesfuldt er blevet coated med Brandstop og forskellige typer af polymerer. Coatingslaget er jævnt fordelt og udbyttet ved fremstillingen er >80% og >90% for hhv. polymer A og Brandstop.

10. Fremstilling af EPS blokke ved brug af modelværktøj

Efter at EPS-kuglerne er blevet coatet som ønsket, er næste skridt i processen at fremstille blokke med de coatede kugler. Derfor blev der udviklet et prototypeværktøj til dette formål (se nærmere beskrivelse i metodeafsnittet kap. 6.4).

Prototypeværktøjet blev anvendt succesfuldt på kugler med forskellige typer polymerer og med forskellig lagtykkelse. Det var således muligt at støbe blokke for de mange forskellige prøver fremstillet vha. fluid bed teknikken. Udvalgte blokke ses på Figur 8.



FIGUR 8 Billede af støbte blokke ved brug af modelværktøjet

For enkelte prøver blev der tilsat et blå farvestof til Brandstop i forbindelse med fluid bed coatingen, som repræsenterer, hvor Brandstop er lokaliseret. Et billede af en blok, der er støbt ved brug af disse prøver, ses på Figur 9. Det ses, at den blå farve er jævnt fordelt på blokken. Dog med den undtagelse, at der ses en lysere nuance i både top og bund af emnet. Dette tilskrives udvaskning af Brandstop fra vanddampen, der anvendes i forbindelse med støbningen.



FIGUR 9 Billede af en støbt blok fremstillet af coatede EPS-kugler, hvor der er tilsat et blå farvestof til Brandstop.

11. Flammetests

Efter støbning blev de støbte blokke udsat for systematiske flammetest. Testen blev gennemført under åben flamme i 10 eller 30 sekunder. Tiden til selvantændelse, selvsluk eller komplet forbrænding blev noteret, se Tabel 3.

TABEL 3 Oversigt over flammetests. Der er målt både på yderside og inderside af blokkene, da Brandstop på ydersiden kan være delvist vasket væk under støbning.

Blok nr.	Forhold tør Brandstop/ EPS	Coating	Overflade	Antændelses tid (s)	Tid til ild (s)	Tid til kul (mm:ss)	Observationer
Reference	0	-	Yderside	10	1	00:09	Hurtigt udbrænding
Reference	0	-	Inderside	10	1	00:09	Hurtigt udbrænding
Kontrol	0	-	Yderside	10	1	00:09	Hurtigt udbrænding
6	22	Polymer A	Yderside	10		03:07	Antænder ikke efter 10 sek. Brænder dog op.
6	22	Polymer A	Inderside	10	6	03:34	Lidt langsommere i antændelsen, brænder godt
7	32	Polymer A	Yderside	10	10	02:17	Lidt langsommere i antændelsen, brænder godt
8	44	Polymer A	Yderside	10		03:25	Antænder ikke efter 10 sek. Brænder dog op
8	44	Polymer A	Inderside	10		03:32	Antænder ikke efter 10 sek. Har lidt selvslukkende tendens. Brænder dog op.
13	44	Polymer C	Yderside	10	10	05:06	Antænder sløvt. Brænder atypisk og langsomt, er selvslukkende.
13	44	Polymer C	Inderside	10		08:40	Antænder sløvt. Brænder atypisk og langsomt, er selvslukkende.

17	44	Polymer D	Yderside	10	9	01:45	Antænder sløvt dog hurtigere end 13. Brænder godt, ikke selvslukkende
17	44	Polymer D	Inderside	10	5	01:44	Antænder sløvt dog hurtigere end 13. Brænder godt, ikke selvslukkende
23	133	Polymer A	Yderside	10		03:05	Antænder meget sløvt. Brænder atypisk og langsomt, er selvslukkende.
23	133	Polymer A	Inderside	10		02:48	Antænder meget sløvt. Brænder atypisk og langsomt, er selvslukkende.
23	133	Polymer A	Inderside	30			Antænder ikke.
24	44	Polymer C	Yderside	30	30	00:05	Selvslukkende efter 5 sek.
24	44	Polymer C	Inderside	30	-		Ingen antænding
25	53	Polymer C	Yderside	30	30	04:34	Antænder sløvt. Brænder atypisk og langsomt. Flammer dør langsomt hen
25	53	Polymer C	Inderside	30	-		Ingen antænding
26	80	Polymer C	Yderside	30	30		Ingen antænding
26	80	Polymer C	Inderside	30	-		Ingen antænding
26	80	Polymer C	Yderside	30	30	02:00	Antænder sløvt. Brænder atypisk og langsomt. Flammer dør langsomt hen
26	80	Polymer C	Inderside	30	30	00:06	Selvslukkende efter 6 sek
27	133	Polymer A	Yderside	30	30	04:03	Antænder sløvt. Brænder atypisk og langsomt. Flammer dør langsomt hen
27	133	Polymer A	Inderside	30	-	-	Ingen antænding
28	80	Polymer A	Yderside	30	30	04:48	Antænder sløvt. Brænder atypisk og langsomt. Flammer dør langsomt hen
28	80	Polymer A	Inderside	30	-	-	Ingen antænding
29	80	Polymer A	Yderside	30	30	00:58	Antænder sløvt. Brænder atypisk og langsomt. Flammer dør langsomt hen

29	80	Polymer A	Inderside	30	30	02:27	Antænder sløvt. Brænder atypisk og langsomt. Flamme dør langsomt hen
30	80	Polymer A	Yderside	30	30	03:15	Antænder sløvt. Brænder atypisk og langsomt. Flamme dør langsomt hen
30	80	Polymer A	Inderside	30	30	02:04	Antænder sløvt. Brænder atypisk og langsomt. Flammen dør langsomt hen.
31	53	-	yderside	30	10	00:10	Klodsens antænder - slukkede efter 10 sek., fordi den faldt ned fra holder.
31	53	-	inderside	30	10	03:09	Klodsens antænder. Brænder fint, smeltning observeret
31	53	Polymer A	Yderside	30	25	01:50	Klodsens antænder - brænder atypisk. Lidt smeltning observeret
31	53	Polymer A	inderside	30	25	00:54	Klodsens antænder - brænder atypisk. Ingen smeltning observeret. Klodsens falder og slukker som følge heraf
32	80	-	Yderside	30	25	01:05	Klodsens antænder - brænder atypisk. Slukkede ved fald
32	80	-	Inderside	30	30	03:16	Klodsens antænder - brænder atypisk. Ingen smeltning observeret. Klodsens er selvslukkende efter 3 min
32	80	Polymer A	Yderside	30	-		Antænder ikke
32	80	Polymer A	Inderside	30	30	03:30	Klodsens antænder og brænder fuldstændig ud.
33	107	-	Yderside	30	30	02:54	Klodsens antænder og brænder fuldstændig ud.
33	107	-	Inderside	30	-		Antænder ikke
33	107	Polymer A	Yderside	30	-		Antænder ikke
33	107	Polymer A	Inderside	30	-		Antænder ikke
34	67	-	Yderside	30	30	01:14	Klodsens antænder og brænder atypisk.
34	67	-	Inderside	30	30	00:03	selvslukkende efter 3 sekunder
45	80	-	Yderside	30	-	-	Antænder ikke
45	80	-	Inderside	30	-	-	Antænder ikke

45	80	Polymer A	Yderside	30	-	-	Antænder ikke
45	80	Polymer A	Inderside	30	-	-	Antænder ikke
46	80	Polymer A	Yderside	30	30	03:35	Brænder langsom
46	80	Polymer A	Inderside	30	30	02:57	Brænder langsom
47	80	Polymer A	Yderside	30	30	00:45	Brænder langsom/selvslukkende
47	80	Polymer A	Inderside	30	30	01:47	Brænder langsom

Det ses, at tilsætning af Brandstop med polymer har en betragtelig brandhæmmende effekt. Ren EPS uden brandhæmmer (kaldet Reference i Tabel 3) antænder med det samme og er brændt helt ud inden for 10 sek. For alle andre prøver er antændelsestiden og brandtiden længere. For flere prøver, fx nr. 33 og 45 antænder EPS-blokken ikke.

12. Andre produktegenskaber

De brandhæmmende egenskaber er undersøgt som beskrevet i kapitlet ovenfor (kap. 11). Herudover er en række andre relevante produktegenskaber på de støbte blokke blevet undersøgt, inkl. isoleringsevne, tryk og fugtoptag.

12.1 Isoleringsevne

Isoleringsevnen blev målt på udvalgte coatede EPS-blokke, der er tilsat Brandstop og coatet med polymer. Ud fra målingerne foretaget med setup'et i projektet, er isoleringsevnen blevet forringet med 2 - 8% sammenlignet med konventionel ikke-coated EPS. Da isoleringsevnen er en afgørende produktparameter for EPS, bør det afklares med standardiserede metoder, om isoleringsevnen virkelig er forringet, eller om disse målinger ligger inden for måleusikkerheden.

12.2 Trykstyrke

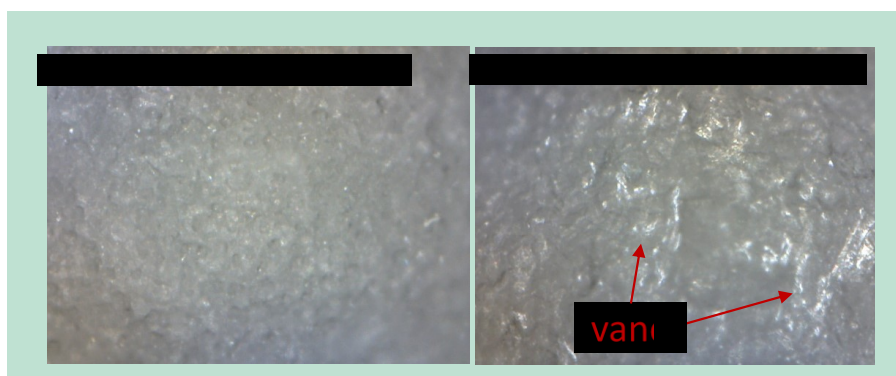
Der er udført trykstyrketest på udvalgte coatede EPS-blokke. Generelt resulterede coatingen i en ringere tryk styrke end normalt produceret EPS. I almindelig EPS smelter EPS'en kuglerne sig til hinanden i den sidste del af processen hvor dampen tilføres. Dette er ikke tilfældet i samme grad med coatede kugler og derfor er trykstyrken forringet.

Forsøget viste, at det er vigtigt, at støbning sker med friske kugler og at trykstyrken er bedst ved kugler med lille overflade.

12.3 Fugtoptag

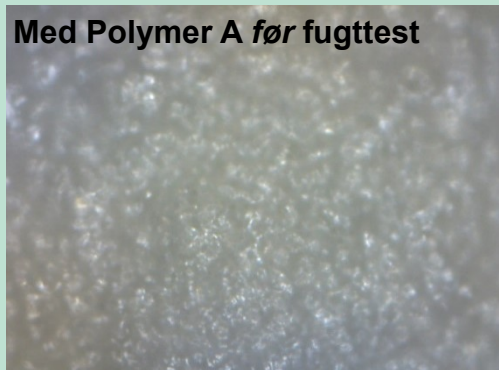
Da Brandstop er delvist hygroskopisk (vandsugende), er det blevet undersøgt om polymer A har en effekt i forhold til at reducere fugtoptaget. Dette blev gjort ved at sammenligne EPS-kugler coatet med hhv. Brandstop alene, Brandstop med 30 ml polymer A og Brandstop med 75 ml polymer A. Disse tre EPS-kugler blev anbragt i bægre i eksikator med en mættet saltvandsopløsning i bunden af eksikator med luftfugtighed på 75%. 26 dage efter blev prøverne vejlet igen.

Alle tre prøver giver anledning til øget vægt. Fugtoptaget pr masse af Brandstop er dog lavere jo mere polymer A, der tilsættes. Prøven, kun med Brandstop øger sin vægt med 57%, mens vægtforøgelsen er 29% for prøven med mest polymer A. Overfladerne af EPS-kuglerne coatet med Brandstop er tydeligt ændrede efter fugttesten, se lysmikroskopi-billede på Figur 10. Modsat ses ingen tydelig forskel på prøverne med mest polymer A før og efter fugttesten, se Figur 11.

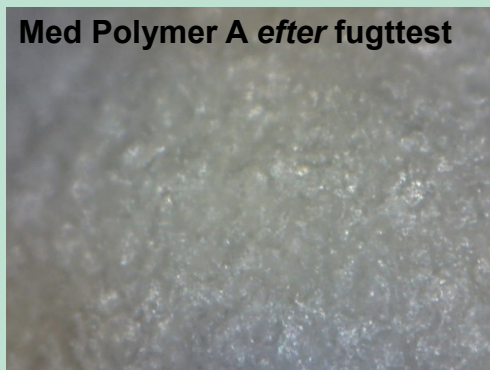


FIGUR 10 Billeder af overfladerne på Brandstop-kugler optaget med lysmikroskopi før og efter fugttest.

Med Polymer A før fugttest



Med Polymer A efter fugttest



FIGUR 11 Billeder af overfladerne på kuglerne med mest polymer A målt med lysmikroskopi før og efter fugttest.

13. Næste skridt

Ved at påføre Brandstop og forskellige polymerer på EPS ved brug af fluid bed teknologi, er det lykkedes at udvikle en EPS, der ikke brænder ved påføring af flamme i 30 sek. Processen giver et højt udbytte, og materialeomkostningerne er lave, hvilket muliggør at kunne udvikle et prismæssigt konkurrencedygtigt produkt.

Baseret på disse værdifulde resultater er der foretaget en patentansøgning til beskyttelse af IPR, PA 2017 70 874. Det er oplyst, at der findes et kinesisk patent, hvor der anvendes indkapslingsteknologi til ekspanderet polystyren, men med anden kemiske formuleringer.

De næste skridt mod implementering af teknologien på industrielt niveau vil bl.a. inkludere

- Foretage formel brandklassificering af produktet.
- Samarbejde med en EPS-producent om at integrere løsningen i industrielt setup.
- Fortsat optimering/udvikling af produkt til fx at fastholde EPS' trykstyrke.
- Screening af andre markeder, hvor brandhæmningen vil kunne implementeres.
- Cost-benefit-analyse. Produktet er i råvarepris billigt. Produktionspris skal afklares i samarbejde med EPS-producent.

Miljøvenlig brandhæmning af ekspanderet polystyren

Projektet har haft til formål at udvikle og teste bromfri brandhæmning af ekspanderet polystyrenbaseret (EPS) til anvendelse i isolering. Projektet har modtaget tilskud under Miljøministeriets Program for Miljøteknologisk Udvikling, test og demonstration (MUDP) og i rapporten beskrives det, hvordan det er lykkedes at udvikle EPS, der efter overflade-behandling med en bromfri brandhæmmer og en polymer ikke antænder ved påføring af flamme i 30 sek. Den nyudviklede brandhæmmer anses som mere miljøvenlig end de brommerede brandhæmmer, den er udset til at erstatte.



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk