

Alterungsverhalten wasserbasierter intumeszierender Beschichtungen  
infolge künstlicher Bewitterung

vorgelegt von

M. Sc.

Lars-Hendrik Daus

an der Fakultät III – Prozesswissenschaften

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Priv.-Doz. Dr.-Ing. Sören Müller

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Dietmar Auhl

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Bernhard Schartel

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 29. April 2022

Berlin 2022



## Danksagung

In erster Linie danke ich meinen beiden Betreuern seitens der BAM, Herr Prof. Dr. rer. nat. habil. Bernhard Schartel und Herr Dr. Manfred Korzen. Für die Möglichkeit diese Arbeit anzufangen, durchzuführen und zu beenden. Ebenso bedanke ich mich bei meinem Betreuer seitens der TU Berlin, Prof. Dr.-Ing Dietmar Auhl, für die Übernahme der Betreuung meiner Arbeit. Für die stets gute Betreuung, Verfügbarkeit und Hilfsbereitschaft spreche ich meinen Betreuern großen Dank aus.

Besonderer Dank geht an meinen Projektpartner Herr Dr.-Ing. habil. Rolf Mangelsdorf für seine Initiative diese Projekte zu starten, für seine innovativen Ideen und pragmatische Hilfestellungen.

Ebenso bedanke ich mich bei Volker Wachtendorf für die Hilfe bei der künstlichen Bewitterung sowie für alle Diskussionen und Überlegungen. Weiterer Dank geht an Patrick Klack für die Unterstützung an der TG und an Sven Riemer für die tatkräftige Hilfe am Kubikmeterofen. Dann möchte ich hier auf jeden Fall die gesamte „Kellerwerkstatt“ von Herrn Schneider nennen, welche stets meine Probleme in Ideen und Konstruktionen verwandelte.

Weiterhin danke ich Franziska Kiesel, Janett Hilgenfeld und Dustin Häßler für die gute Zusammenarbeit. Weiterhin danke ich allen neuen und alten Kollegen der BAM, Marie, Katja, Richard, Mathias, Sandra, Alex, Martin, Aleksandra, Sebastian, Michael, Melissa, Sebastian, Daniele, Ben, Tim, Veronika, Karla, Simone und Frank für die schöne Atmosphäre an der BAM.

Sowie meiner Familie und all meinen Freunden die mich all die Jahre direkt oder indirekt unterstützten, insbesondere Lena, Gloria und Bernd.

Last but not least: Robert, Vitus, Daniel, Florian und Amelie

Intumeszierende Beschichtungen (I.B.) werden im Brandschutz eingesetzt um die Feuerwiderstandsdauer von Bauteilen zu erhöhen. Im Falle eines Brandes entfallen I.B. ihre schützende Funktion indem sie aufschäumen wenn sie erhitzt werden und zu einer Isolationsschicht anschwellen. Zu diesem Zweck sind in den Anstrichen zu hohen Massenanteilen verschiedene Substanzen enthalten, welche miteinander reagieren. Der ausgebildete Rückstand schützt das darunter liegende Bauteil vor den Einflüssen des Brandes. Bei der Anwendung auf Stahlbauteilen wird hierdurch die Aufheizrate der Konstruktion verlangsamt, wodurch das Versagen der Konstruktion verzögert wird, sodass den im Gebäude befindlichen Personen ein längeres Zeitfenster besteht das Gebäude zu verlassen. In der Anwendung sind I.B. sowohl in der Außen- als auch in der Innenwendung verschiedenen Umwelteinflüssen ausgesetzt. Infolge der äußeren Einflüsse degradieren die I.B. Beschichtungen, woraufhin die Funktionalität beeinträchtigt werden kann. In dieser Arbeit wird festgestellt, welche Mechanismen der Materialdegradation zugrunde liegen. Zu diesem Zweck werden die I.B. der künstlichen Bewitterung unterzogen und anhand von Brandversuchen und analytischen Messungen untersucht. Indem bei einer bestehenden Modellrezeptur einer kommerziellen I.B. die Inhaltsstoffe durch alternative Komponenten ausgetauscht oder ergänzt werden, wird ermittelt, anhand welcher Maßnahmen und Substitutionen die Witterungsbeständigkeit der Anstriche verbessert werden kann. Weiterhin werden die einzelnen Bestandteile der I.B. separat und in Kombinationen bewittert, um alterungsbedingte chemische Reaktionen aufzudecken. Ferner wird die Wirksamkeit einer Diagnoseoption zur Überwachung der Funktionalität während der Anwendungsdauer erörtert. Diese Arbeit dient als Ausgangspunkt zur Entwicklung einer neuen Generation wasserbasierter I.B..

Intumescent coatings are used for fire protection in order to enhance the fire resistance rating for construction units. In the case of a fire, intumescent coatings evolve their protecting function by foaming when they are heated up and form an insulation layer. For this purpose, the coatings contain high amounts of different substances that react with each other. The formed char protects the underlying construction from the effects of fire. When intumescent coatings are applied on steel members, the heating rate of the construction is slowed down and the time to failure is prolonged thus residing people have more time to escape from the building. Intumescent coatings are exposed to diverse environmental impacts when they are applied for outdoor and indoor use. As a result of the external influences, intumescent coatings are degrading followed by a potential loss of their function. This work examines the degradation mechanisms by artificial weathering, fire tests and chemical analysis. By replacing each ingredient with an alternative substance, the most vulnerable substances were identified. Furthermore, the weathering resistance of the system was improved by changing the formulations. Moreover, the single ingredients are weathered separate and in combinations to detect the weathering induced chemical reactions. In addition, a potential method for monitoring the functionality of intumescent coatings during the life time is discussed. The study lays the foundation for the development of a new generation of water-based intumescent coatings.

## Abkürzungen

Abkürzung	Deutsche Bezeichnung	Englische Bezeichnung
Aif	Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschung	
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion	Attenuated total reflection
APP	Ammoniumpolyphosphat	
AMT	Mischung aus APP, MEL, TiO <sub>2</sub>	
APT	Mischung aus APP, PER, TiO <sub>2</sub>	
AMTP	Mischung aus APP, PER, MEL, TiO <sub>2</sub>	
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung	
BRT	Brandraumtemperatur	
DTG	Differentielle Thermogravimetrie	Differential thermogravimetry
DiPER	Dipentaerythrit	Dipentaerythritol
I.B.	Intumeszierende Beschichtungen	
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot	Fourier transformed infrared
KLEP	Kleinprüfstand	
KMO	Kubikmeterofen	
MEL	Melamin	Melamine
MNPQ	Messen, Normen, Prüfen, Qualitätssicherung	
PER	Pentaerythrit	Pentaerythritol
RBS	Reaktives Brandschutzsystem	
TiO <sub>2</sub>	Titandioxid	Titanium dioxide
TG	Thermogravimetrie	Thermogravimetry
TriPER	Tripentaerythrit	Tripentaerythritol
TSD	Trockenschichtdicke	

## Inhalt

1	Einleitung .....	1
1.1	Zusammensetzung und Funktionsweise intumeszierender Beschichtungen .....	3
1.2	Dauerhaftigkeit intumeszierender Beschichtungen .....	8
2	Ziel und Umsetzung .....	11
3	Materialien.....	12
3.1	Rezepturbestandteile .....	12
3.1.1	Säurespender auf Basis von Ammoniumpolyphosphat.....	12
3.1.2	Kohlenstoffspender auf Basis von Pentaerythrit .....	13
3.1.3	Treibmittel auf Basis von Melamin .....	14
3.1.4	Bindemittel .....	14
3.1.5	Anorganische Füllstoffe.....	15
4	Methoden .....	15
4.1	Probenpräparation .....	15
4.2	Künstliche Bewitterung .....	17
4.3	Untersuchungsmethoden.....	18
4.3.1	Thermogravimetrie .....	18
4.3.2	Infrarot Spektroskopie .....	18
4.3.3	Leuchtdichte.....	19
4.3.4	Leitfähigkeit und pH-Wert.....	20
4.4	Brandversuche.....	21
5	Alterungsverhalten wasserbasierter intumeszierender Beschichtungen am Beispiel einer Standardrezeptur.....	24
5.1	Künstliche Bewitterung der Proben.....	25
5.2	Brandschutz der initialen und bewitterten Proben .....	27
5.3	Absorptionsverhalten und thermische Zersetzung der bewitterten Proben.....	35
6	Künstliche Bewitterung der einzelnen Komponenten und deren Kombinationen .....	38
6.1	Prüfung der Lagerungsstabilität anhand künstlicher Bewitterung .....	38
6.2	Künstliche Bewitterung einzelner Komponenten und deren Kombinationen.....	43
6.2.1	Die witterungsbedingten Degradation einzelner Komponenten .....	44
6.2.2	Die witterungsbedingte Degradation von Komponentenmischungen.....	50
6.3	Wässrige Lösungen von APP und MEL im zeitlichen Verlauf.....	57
7	Künstlich bewitterte Anstriche mit systematisch variierten Rezepturen.....	62
7.1	Charakterisierung der Materialalterung anhand topographischer und morphologischer Merkmale.....	67
7.2	Feuerwiderstandsdauer der initialen und bewitterten Anstriche .....	76
7.3	Analytische Untersuchung der bewitterten Proben.....	84

7.3.1	Thermogravimetrische Analyse .....	84
7.3.2	ATR Messungen .....	91
7.3.3	Elementaranalyse .....	94
8	Zerstörungsfreie Diagnoseoption.....	97
9	Resumee.....	99
9.1	Zusammenfassung .....	99
9.2	Fazit.....	99
9.3	Ausblick .....	100
10	Anhang.....	101
11	Abbildungsverzeichnis.....	119
12	Tabellenverzeichnis.....	122
13	Literatur.....	123

## 1 Einleitung

Ab 500°C verliert Stahl seine mechanische Belastbarkeit, im Brandfall ist die Stabilität ganzer Bauwerke gefährdet. [1-4] Deshalb ist es notwendig, Stahlkonstruktionen hinreichend vor den Auswirkungen eines Brandes zu schützen.

Die brandschützenden Maßnahmen lassen sich in zwei Kategorien unterteilen: Der aktive und der passive Brandschutz. Zur Kategorie des aktiven Brandschutzes zählen Maßnahmen, welche den Brand erkennen und abwehren, wie beispielsweise Rauchmelder und Sprinklersysteme. Der passive Brandschutz beschränkt sich auf verschiedene konstruktive Maßnahmen, welche die Feuerwiderstandsdauer der jeweiligen Bauteile erhöhen. Dies kann beispielsweise erreicht werden, indem die Wärmekapazität des Bauteils erhöht wird oder man das Bauteil durch Matten oder Anstriche vor einer schnellen Erwärmung schützt. [5-7] Prinzipiell werden Brandschutzanstriche in zwei Kategorien unterteilt: Intumeszierende und nicht intumeszierende Beschichtungen. [8] Das Wort Intumeszenz stammt von dem lateinischen Wort „intumescere“ ab und bedeutet übersetzt „anschwellen“. [3] Als intumeszierende Anstriche werden die Mischungen bezeichnet, welche unter Erwärmung aufblähen und einen voluminösen Rückstand bilden.

Das Phänomen der Intumeszenz wurde erstmals 1821 von J.L. Gay-Lussac beschrieben. Dabei handelte es sich um das Brandverhalten eines gewachsenen Hanfgewebes, welches mit einer Mischung aus Bor und Ammoniumpolyphosphat überzogen war. Allerdings wurde der Begriff „Intumeszenz“ dabei nicht verwendet. 1934 wurde ein deutsches Patent für ein auf Ammoniumpolyphosphat und Formaldehyd basierende Formulierung angemeldet. Darin wurde die Ausbildung eines anschwellenden Rückstandes beschrieben, die Intumeszenz jedoch nicht begrifflich erwähnt. In den frühen 1970er Jahren beschrieb von Vandersal die Grundlagen der Intumeszenz in einer ausführlichen Veröffentlichung. [3, 9-11]

Traditionelle, nicht intumeszierende Brandschutzbeschichtungen, basieren auf Portlandzement, Gips und anderen Mineralien und wurden in Schichtdicken von mehreren Zentimetern auf die Stahlkonstruktionen aufgetragen. Die brandschützende Eigenschaft beruht auf der thermischen Isolierung und der Freisetzung von Wasser bei Erhitzung. Da diese Beschichtungen dick und schwer sind, begrenzen sie die Gestaltungsmöglichkeiten für freiliegende Stahlkonstruktionen, weshalb sie von

Gebäudeplanern gemieden werden. [12]. Da in vielen Bauwerken filigrane und freiliegende Stahlkonstruktionen ästhetischen Ansprüchen genügen sollen, werden Anstriche mit geringer Schichtdicke bevorzugt. Intumeszierende Beschichtungen (I.B.) lassen sich relativ einfach durch Airlessverfahren aufsprühen oder aufpinseln, wobei die Schichtdicke nur einige Millimeter beträgt. [13, 14]. I.B. sind eine der am meisten verwendeten Materialien für passiven Brandschutz [15] In vielen Ländern, wie beispielsweise in Großbritannien, sind I.B. vorherrschend auf dem Markt des passiven Brandschutzes vertreten. [16].

I.B. setzen sich aus drei aktiven Komponenten zusammen: einem Säurespender, einer Kohlenstoffquelle und einem Treibmittel, welche unter Einwirkung von Hitze miteinander reagieren. [6, 12, 17-21] Die entstehende Dämmschicht kann dann auf ein 100-faches der ursprünglichen Trockenschichtdicke (TSD) expandieren. [5] Durch den multizellularen Aufbau der Isolationsschicht wird im Brandfall die Wärmeübertragung auf das Bauteil verlangsamt und der darunterliegende Stahl vor einem rasanten Temperaturanstieg geschützt. Dadurch bleibt die mechanische Stabilität des Gebäudes länger erhalten, sodass eine längere Zeitspanne zur Evakuierung möglicher anwesender Personen gewährleistet werden kann. [13] Neben den aktiven Komponenten beinhalten I.B. ein Bindemittel und weitere für die Verarbeitung wichtige Additive. I.B. werden hauptsächlich für Stahlbauteile und Holz eingesetzt. [5].

I.B. werden somit schon seit Jahrzehnten eingesetzt, dennoch müssen einigen Defizite behoben werden. Beispielsweise sorgt der hydrophile Charakter einiger Komponenten für eine geringe Witterungsbeständigkeit und Lebensdauer. [12, 18, 22, 23] B. Bahrani zeigt in seiner Studie, dass wasserbasierte Systeme anfällig gegenüber Witterungseinflüssen sind. Auf Epoxidharz basierende I.B. besitzen dahingegen eine hohe Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit und korrosiven Medien. [24-26]

Die Veröffentlichung soll dazu beitragen die Umweltbilanz und Relevanz I.B. Beschichtungen zu verbessern, indem die Witterungsbeständigkeit und Relevanz wasserbasierter I.B. erhöht wird. Aus diesem Grund werden im Folgenden ausschließlich wasserbasierte I.B. behandelt.

## 1.1 Zusammensetzung und Funktionsweise intumeszierender Beschichtungen

Sobald I.B. stark erhitzt werden beginnt das Bindemittel zu erweichen. Die aktiven Komponenten fangen an sich thermisch zu zersetzen und chemisch miteinander zu reagieren, sodass die Beschichtung expandiert. Die anschwellende Rückstandsschicht isoliert das unterliegende Substrat vor der Hitze. [20] Dieser Vorgang, die Intumeszenz, ist ein sehr komplexes Multikomponentenphänomen, bei dem viele Reaktionen parallel stattfinden und miteinander konkurrieren, [13, 27], weshalb im Folgenden nur die wichtigsten und häufigsten Reaktionen skizziert werden.

Typische, kommerzielle I.B. bestehen aus den folgenden Komponenten: Eine Kohlenstoffquelle, einen (meist anorganischen) Säurespender, ein Treibmittel und ein polymeres Bindemittel. Wird die Beschichtung erwärmt, erweicht das Bindemittel. Anschließend reagiert die Kohlenstoffquelle mit dem Säurespender und bildet einen kohlenstoffhaltigen Rückstand aus. Mit weiter steigender Temperatur zersetzt sich im nächsten Schritt der Gasbildner und generiert nicht brennbare Gase. Bei diesem Vorgang bildet sich aus der geschmolzenen Masse ein Schaum, welcher im Laufe der weiteren Erwärmung aus der Schmelze erstarrt und eine Hitzebarriere bildet. [12, 15, 27, 28].

Auf Ammoniumpolyphosphat (APP), Pentaerythrit (PER) und Melamin (MEL) basierende Systeme sind am weitesten verbreitet und am umfangreichsten untersucht. APP übernimmt die Rolle des Säurespenders, PER dient als Kohlenstoffquelle und Melamin fungiert als Treibmittel (vgl. Abbildung 1 a)-c)). Das APP nimmt dabei eine zentrale Rolle ein, da das APP, bzw. dessen thermische Zersetzungsprodukte während der Intumeszenz mit den weiteren Komponenten reagiert. [12, 19, 22, 23, 29, 30] Da PER verhältnismäßig viele Hydroxygruppen besitzt die als reaktive Gruppe dienen, gilt es als effiziente Kohlenstoffquelle. [5] Für das oben genannte System werden häufig Bindemittel auf Basis von Polyvinylacetat (PVA) verwendet, da PVA zusätzlich auch als Kohlenstoffquelle mit dem APP reagiert. [5, 31, 32]

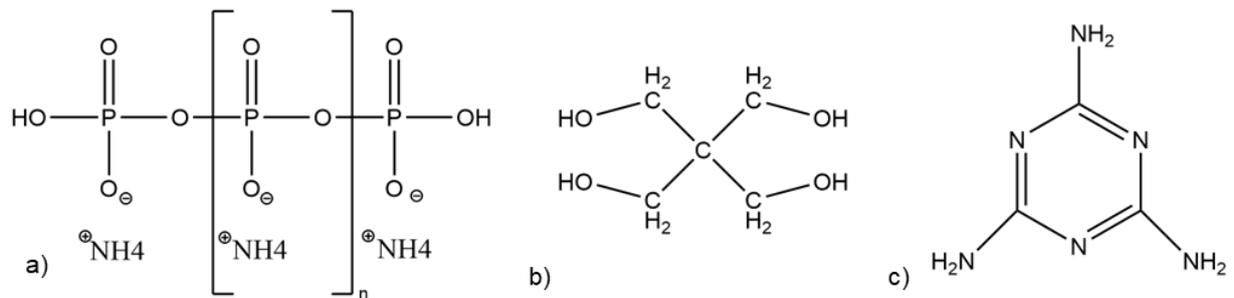


Abbildung 1: Strukturformeln von a) Ammoniumpolyphosphat, b) Pentaerythrit c) Melamin

In den meisten I.B. wird APP als Säurespender eingesetzt. Üblicherweise beträgt der Massenanteil an APP in I.B. 30 %. Je nach Polymerisationsgrad wird APP in Phase I und II eingeteilt. APP Phase I (Kettenlänge < 1000) stellt die kurzkettigere Variante dar und ist dementsprechend auch besser wasserlöslich und leichter hydrolysierbar. [12, 15, 33, 34] Außerdem ist das molekulare Gewicht des APP Phase II höher als das von APP Phase I. Aufgrund der höheren Wasserresistenz wird APP Phase II bevorzugt in Beschichtungen verwendet. [12] G.J. Wang fand in einer Studie heraus, dass Menge an gebildeten Rückstand und die isolierende Eigenschaft des Rückstandes I.B mit steigendem Polymerisationsgrad des APP erhöht werden. [35]

In erster Linie wird MEL als Treibmittel eingesetzt. Bei genauerer Betrachtung des thermischen Zersetzungsverhaltens von MEL zeigt sich jedoch ein uneinheitliches Bild. Bei der Erhitzung von kleinen Mengen MEL setzt zwischen 250 °C und 350 °C die Verdampfung ein. Werden diese Dämpfe eingedämmt beginnt eine Serie von Kondensationsreaktionen. Infolgedessen bilden sich unter Abspaltung von Ammoniak durch multiple ringschließende Reaktionen Melam, Melem und Melon. Weiterhin kann MEL endotherm zu Cyanogenen dissoziieren. Wird eine dickere Schicht von MEL von unten erhitzt, so kann das Eigengewicht des MEL einen ausreichenden Druck ausüben und die MEL Schicht eine ausreichende Dämmwirkung erzielen und die Rahmenbedingungen für die oben beschriebenen Kondensationsreaktionen stellen. [12]

Die Rückstandsschicht, welche durch APP+MEL+PER basierte Systeme erzeugt wird, hat eine weite Porengrößenverteilung und kann leicht oxidiert werden. [6] Indem kleine Mengen synergistischer Verbindungen hinzugefügt werden, kann die Leistung eines intumeszierenden Systems erheblich verbessert werden. Ebenso können zusätzliche anorganische Füllstoffe das chemische und physische Verhalten des intumeszierenden Rückstandes verbessern. [3, 8] Die mechanische Stabilität eines

Schaumrückstandes ist für einen guten Brandschutz verantwortlich. [2] Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) wird häufig als weißes Pigment eingesetzt, da es bei hohen Temperaturen mit APP zu Titanpyrophosphat reagiert und somit die Temperaturbeständigkeit des intumeszierenden Rückstandes verbessert. [12]

Im Folgenden wird die Intumeszenz am Beispiel der Standardformulierung, bestehend aus APP, PER, MEL, PVAC und  $\text{TiO}_2$  beschrieben. Bei etwa  $210^\circ\text{C}$  findet die erste Reaktionsstufe statt. [36] Das APP, welches das System mit Säure versorgt, [5, 6, 17, 37], reagiert mit dem Kohlenstoffspender, PER. [5, 6, 9, 17, 19]. Zuerst wird die Polyphosphatkette des APP aufgebrochen und anschließend das PER phosphoryliert (vgl. Abbildung 2). Während der Bildung von Pentaerythritphosphat werden keine gasförmigen Produkte eliminiert. [36, 38]

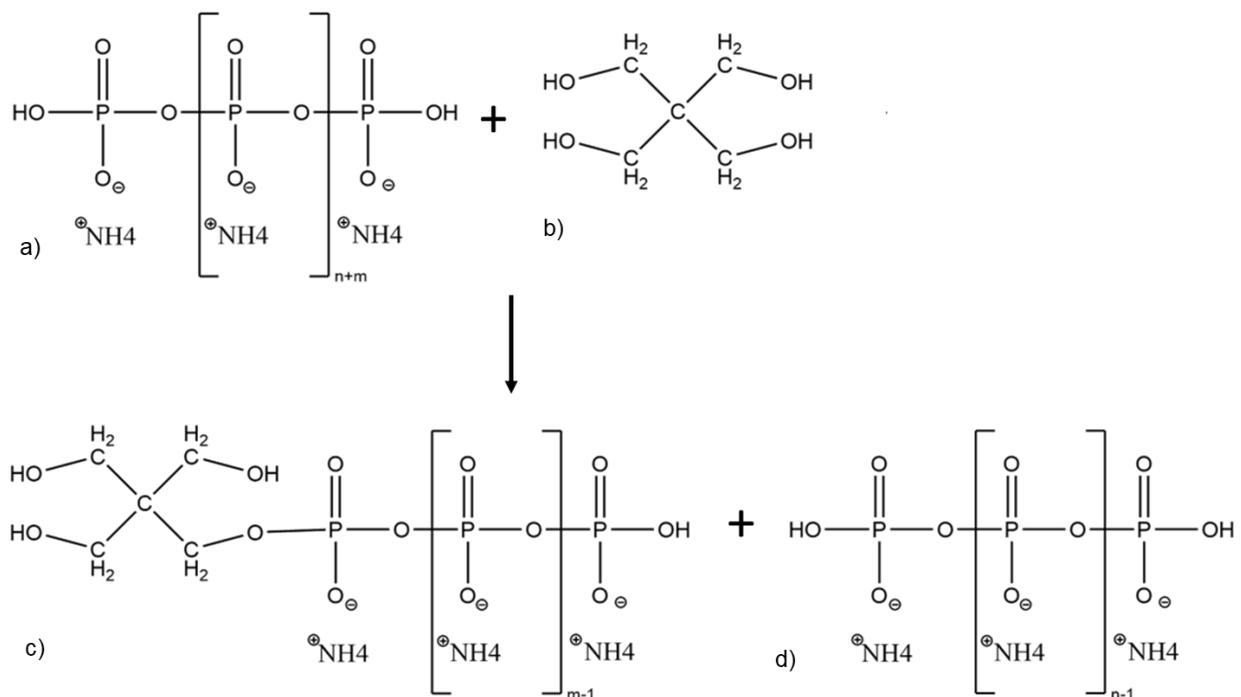


Abbildung 2: Bruch der Polyphosphatkette und Phosphorylierung von Pentaerythrit [36]

Bei der weiteren ringschließenden Veresterung des geschaffenen Phosphoresters wird Ammoniak und Wasser freigesetzt (vgl. Abbildung 3). [36, 39]

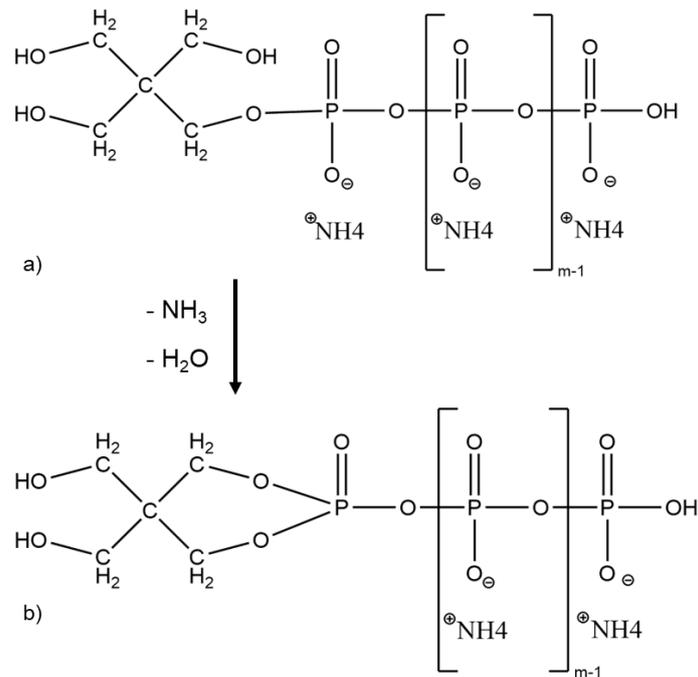


Abbildung 3: Ausbildung von cyclischen Phosphatestern, Eliminierung von Ammoniak und Wasser [36]

Die finale Struktur des Reaktionsproduktes von APP und PER hängt vom molaren Verhältnis der Hydroxygruppen zum Phosphor der ursprünglichen APP+PER-Mischung ab. (vgl. Abbildung 4, [36, 39] )

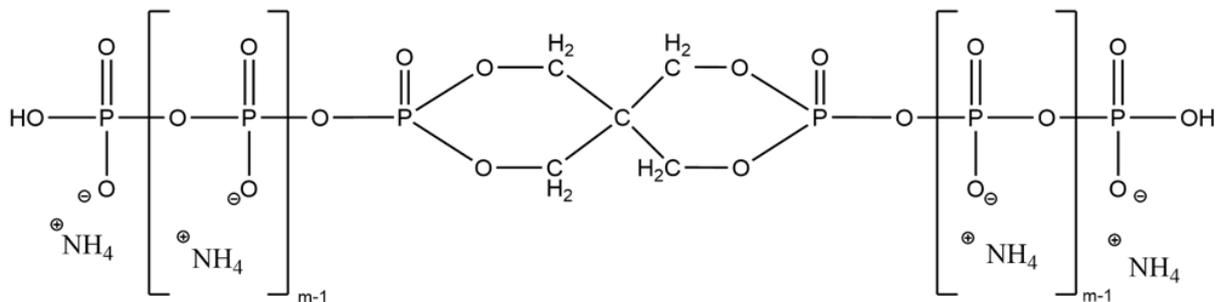


Abbildung 4: Pentaerythritdiphosphatstruktur

Infolge dieser und weiterer ähnlicher Reaktionen entsteht ein Rückstand, welcher primär aus Kohlenstoff, Sauerstoff, Phosphor und Stickstoff besteht. [5]. Ab ca. 280 °C beginnen die ersten thermisch aktivierten Spaltungen der P-O-C Bindungen. Pentaerythritdiphosphat dient hierbei als Modellverbindung. Dabei wird ein voluminöser Rückstand mit einer geschlossenen Zellstruktur gebildet. Die Zellen sind durchschnittlich 60 µm dick und haben eine Wandstärke von etwa 10 µm. [36]

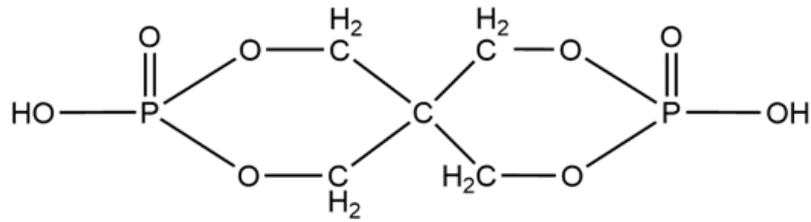


Abbildung 5: Pentaerythritdiphosphat als Modellverbindung (beispielhaft)

Die Ausbildung eines intumeszierenden Rückstandes ist ein komplexer Prozess, dessen einzelne Vorgänge in aufeinander abgestimmten Rahmenbedingungen erfolgen. In der Expansionsphase ist die Viskosität des Rückstandes von entscheidender Rolle. [3, 40]

Ab 300°C zerfällt MEL in nicht brennbare Gase. Daraufhin beginnt das System signifikant zu expandieren, während sich das Reaktionsprodukt aus APP und PER weiter thermisch zersetzt.[5, 6] Im Idealfall überschneiden sich die beiden Phasen, die Phase der Freisetzung der Gase aus dem Treibmittel und die Phase der Expansion und Rückstandsbildung der Kohlenstoff-Phosphor-Verbindungen. Bei APP und PER liegt dieser Temperaturbereich zwischen 300°C und 350°C [28, 36] Infolge der Rückstandsbildung schwillt das kohlenstoffbasierte Netzwerk auf ein Vielfaches seiner ursprünglichen Dicke an, wobei das PVAC ebenfalls in die Reaktion mit APP einbezogen wird. Die oben genannten Reaktionen sind endotherm und absorbieren Wärme. Weiterhin wirkt sich die Freisetzung nichtbrennbarer Gase wie Wasser, Ammoniak und Kohlenstoffdioxid kühlend auf die Umgebung aus da sie zur Vergasung Wärme benötigen. [5]

APP kann zum einen mit phosphorylierbaren Substanzen wie PER reagieren. Zum anderen kann APP auch mit reaktiven Aminen, wie beispielsweise MEL reagieren. MEL kann an den NH<sub>2</sub>-Gruppen phosphoryliert werden. Weiterhin können zusammen mit unterschiedlichen Phosphorsäuregruppen, beispielsweise Polyphosphorsäureester, welche aus der thermischen Zersetzung von APP entstehen, verschiedene MEL Salze gebildet werden. Dabei entstehen u.a. Melaminphosphate oder -polyphosphate, welche thermisch stabiler als APP sind. [12, 41]

Generell ist der gebildete Rückstand sehr porös. Die thermische Isolationsfähigkeit und die Expansionsgeschwindigkeit bilden die wichtigsten Parameter des expandierenden Rückstandes. [3]. Die thermische Isolationsfähigkeit ergibt sich aus

der niedrigen Wärmeleitfähigkeit der in den Poren befindlichen Gase, welche in der Regel eine Größenordnung von 10 niedriger ist als die der Porenwände. [36] Wenn das Volumen der Zellen im Rückstand zu groß ist, werden konvektive Bewegungen der Gase erleichtert, wodurch der Wärmetransmissionskoeffizient steigt. [37]

Weiterhin kann die Rückstandsoberfläche, falls aufgrund der hellen Tönung oder der glänzenden Beschaffenheit einen hohen Reflexionsgrad besitzt, Wärmestrahlung reflektieren. [36] In vielen I.B. ist  $\text{TiO}_2$  als Weißpigment vorhanden. Bei hohen Temperaturen reagiert  $\text{TiO}_2$  mit APP zu Titanpyrophosphat. [33] Hierbei wird zunächst durch die thermische Zersetzung des APP Polyphosphorsäure und anschließend Phosphorpentoxid als Zwischenstufe gebildet. [41] Aufgrund des Titanpyrophosphats färbt sich die äußere Schicht eines vollständig aufgeschäumten Rückstandes weiß, nachdem alle organischen Verbindungen oxidiert wurden. Der weiß gefärbte Rückstand zeichnet sich durch eine hohe Reflektivität und eine hohe Temperaturbeständigkeit aus. [12, 42] Der I.B können optional weitere anorganische Füllstoffe zur Verbesserung der Schaumqualität des intumeszierenden Rückstandes beigemischt werden. [43-46] S. Ullah zeigte in seiner Studie, dass der Expansionsfaktor der I.B und die Struktur des Rückstandes durch Zugabe von Kaolin verbessert wird. [47]

## 1.2 Dauerhaftigkeit intumeszierender Beschichtungen

Feuchtigkeit, Sonneneinstrahlung, erhöhte Temperaturen und häufige Temperaturwechsel führen zur chemischen und physischen Alterung von I.B. Wirken derartige Einflüsse über einen längeren Zeitraum, gefährden sie die Funktionalität der Brandschutzbeschichtung. [48] zeigten, dass die hydrophilen aktiven Komponenten unter Einwirkung von Feuchte an die Substratoberfläche wandern. Indem sich aufgrund der Auswaschung die Verteilung der Komponenten innerhalb der Beschichtung ändert, ändert sich lokal die Zusammensetzung der Beschichtung. Es kann nicht mehr davon ausgegangen werden, dass die volle Funktionalität im Brandfall gewährleistet ist. [4, 15, 16, 22, 49, 50]

[15] fanden heraus, dass das Migrationsverhalten von APP im Verhältnis zum Polymerisationsgrad steht. Je größer das molekulare Gewicht bzw. je länger die Ketten sind, desto langsamer wandert das APP während der Alterung an die Oberfläche und desto länger bleibt die Brandschutzwirkung erhalten. Weiterhin können feuchte Bedingungen zur Hydrolyse einiger Komponenten führen. APP kann unter feuchten

Bedingungen hydrolysieren. [51] Ebenso kann die in der Sonneneinstrahlung enthaltene UV-Strahlung molekulare Bindungen aufbrechen. [15] MEL kann als schwache Base mit Säuren reagieren, wie beispielsweise der Phosphorsäure aus der Zersetzung von APP, oder auch direkt unter Abspaltung von Ammoniak mit Ammoniumphosphaten zu Melaminphosphaten reagieren. [12]

Um die aktiven Komponenten gegenüber eindringender Feuchtigkeit besser zu schützen, werden die Partikel mit einer dünnen wasserdichten Schicht überzogen. Zusätzlich kann durch diese Mikroverkapselung die Anbindung der Füllstoffe an die Polymermatrix verbessert werden. [22] Für gewöhnlich werden Flammenschutzmittel, wie beispielsweise APP, roter Phosphor oder Magnesiumhydroxid mit auf Melaminformaldehyde oder Harnstoffformaldehyde basierenden Harzen verkapselt. Beispielsweise kann die Mikroverkapselung von APP dank der hydrophoben Eigenschaft des Melaminformaldehyd die Wasserresistenz verbessern. Weiterhin wird dadurch die Kompatibilität mit der Polymermatrix verbessert und die thermische Stabilität erhöht. [49] Für wissenschaftliche Untersuchungen wird die Mikroverkapselung oftmals von den Forschenden selbst vorgenommen. Zudem sind verschiedene Sorten von beschichtetem APP bereits als kommerzielles Produkt erhältlich. Die Mikroverkapselung kann mit verschiedenen Materialien und Methoden erfolgen, welche im Folgenden kurz dargestellt werden sollen. [12]

In den Studien von [52], [53], [54] und [55] wurde APP mit verschiedenen Harzen mikroverkapselt und anschließend die Eignung als Flammenschutzmittel für Polypropylen (PP) untersucht. [52] und [53] verwendeten zur Verkapselung verschiedene Sorten von Melaminformaldehyd, wohingegen [54] das APP mit Polyurethan und (Shao et al., 2014) Ethylendiamin beschichteten. [53] und (Shao et al., 2014) konnten nach der Mikroverkapselung eine verbesserte Wasserresistenz nachweisen. [23] verkapselte ein Gemisch von APP und PER und untersuchte den Einfluss der gemeinsamen Verkapselung auf das thermische Degradationsverhalten. Es wurde gezeigt, dass die APP+PER-Mischung besser als Flammenschutzmittel geeignet ist, wenn beide Substanzen gemeinsam verkapselt werden. Die Arbeitsgruppe von [56] verkapselte das APP mit Polysiloxanen. Nach einem Immersionstest in Wasser konnte gezeigt werden, dass mehr von dem unverkapselten APP aus der Polymermatrix extrahiert wurde als von dem verkapselten APP. In einem anschließenden Brandversuch schnitt die Probe mit dem verkapselten APP besser ab.

[57] verkapselte APP mit Melaminformaldehyd und stellte daraus I.B. her. Nach einem erfolgten Wasserimmersionstest zeigten die Proben mit dem verkapselten APP eine längere Feuerwiderstandsdauer.

Die Materialalterung ist ein sehr komplexes Phänomen. Einerseits bedingen Struktur, Zusammensetzung und Eigenschaften der Beschichtung die während der Alterung ablaufenden Prozesse. Andererseits ist der Verlauf der Alterung von den äußeren Einflüssen wie etwa dem Klima abhängig. Temperatur, Art und Menge der Niederschläge, die Intensität der Sonnenstrahlung oder die Luftfeuchtigkeit können je nach Region unterschiedlich ausfallen. [4]

Damit Alterungsversuche reproduzierbar unter standardisierten Bedingungen realisiert werden können, bedient man sich deswegen der künstlichen Bewitterung. Hierbei können einzelne Einflüsse, wie etwa die Höhe der Temperatur oder die Dauer einzelner Temperaturphasen gezielt eingestellt und im Bedarfsfall individuell gestaltet werden. Die gezielte Einstellung der einzelnen Einflüsse ermöglicht darüber hinaus eine separate Untersuchung der jeweiligen Umgebungsbedingungen. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass durch eine kontinuierliche Belastung (Tag und Nacht) und relativ schnell wechselnde Bedingungen eine natürliche Bewitterung zeittraffend simuliert werden kann.

Ein vollständiges Reaktives Brandschutzsystem (RBS) besteht aus einer Grundierung und einer intumeszierenden Beschichtung und wird gegebenenfalls mit einem Decklack versehen. Der Decklack schützt die I.B. vor Umwelteinflüssen und kann zusätzlich dekorativen Zwecken dienen. Generell wird die Funktion von reaktiven Brandschutzsystemen anhand von Brandprüfungen an beschichteten Stahlbauteilen kontrolliert. [58, 59] [60] Weiterhin können I.B. beispielsweise mit Hilfe eines Cone Calorimeters untersucht werden. [61-63] In Zulassungsprüfungen dient die  $T_{500}$  als Kenngröße. Als  $T_{500}$  oder „Feuerwiderstandsdauer“ wird die Zeitspanne bezeichnet, in welcher sich ein Bauteil im Brandversuch auf eine Temperatur von 500 °C erhitzt. Je länger die  $T_{500}$  ist, desto größer ist der Feuerwiderstand des Bauteils. Im Zuge der Zulassung können je nach Anwendungsfall verschiedene Bauteilgeometrien, wie Stützen und Zugglieder bei Bedarf auch unter Last geprüft werden. Zur Funktionsprüfung oder für vergleichende Messungen sind Plattenprüfungen ausreichend. [58] [60]

Um Sicherheit während der gesamten Nutzungsdauer gewährleisten zu können, müssen im Zuge der Zulassungsprüfungen für RBS künstliche Alterungstests bestanden werden. Die Leitlinien für künstlichen Alterungstests sind in der ETAG 018 Teil 2 (European Technical Assessment) bzw. in der EAD 350402-00-1106 (European Assessment Document) [64, 65] festgehalten. Die EAD löst die ETAG als europäisches Bewertungsdokument ab. Die Inhalte der ETAG wurden in die EAD übernommen und ein paar ergänzende Änderungen bezüglich volatiler und semivolatiler Komponenten vorgenommen. Aufgrund dieser Leitlinien können von dafür anerkannten Stellen europäische technische Zulassungen erteilt werden. Die deutsche Zulassungsstelle ist das Deutsche Institut für Bautechnik (DiBt). [66] Die Leitlinien wurden auf Grundlage einer angenommenen Nutzungsdauer von zehn Jahren verfasst und basieren auf dem gegenwärtigen Stand der Technik und der vorhandenen Erfahrung. Darüber hinaus kann eine Nutzungsdauer von 25 Jahren angenommen werden, wenn der Antragsteller die Funktion des RBS für diesen Zeitraum nachweisen kann. Hierzu muss zunächst erörtert werden, welche Ursache-Wirkung Prinzipien zur Materialalterung führen und durch welche Maßnahmen die Lebensdauer der Witterung ausgesetzte wasserbasierter I.B. verbessert werden kann. Nach dem aktuellen Stand der Technik gibt es keine Methode, die Funktionalität I.B. applizierter I.B. zerstörungsfrei zu prüfen. Hierzu müssen die betroffenen Bauteile ausgebaut werden um in Brandversuchen geprüft zu werden. [67]

## **2 Ziel und Umsetzung**

In dieser Arbeit wird das witterungsbedingte Alterungsverhalten wasserbasierter I.B. untersucht. Im Vergleich zu lösungsmittelbasierten oder epoxidharzbasierten Beschichtungen gelten wasserbasierte I.B. als witterungsunbeständig. In erster Linie soll geklärt werden, welche Ursachen und Mechanismen zum Funktionsverlust I.B. führen. Im weiteren Verlauf sollen Maßnahmen zur Verbesserung der Alterungsbeständigkeit wasserbasierter I.B. entwickelt werden. Weiterhin gilt es einen Ansatz zur Zerstörungsfreien Funktionsprüfung zu beurteilen. Dementsprechend ist die Arbeit in mehrere, experimentelle Abschnitte gegliedert. Im ersten Experimententeil (Kapitel 5) wird eine Standardrezeptur einer wasserbasierten I.B. künstlich bewittert und die verschiedenen Alterungsphänomene beschrieben. Die Anstriche werden in verschiedenen Stadien der Bewitterung analysiert und anschließend im Brandversuch geprüft. Im zweiten Experimententeil (Kapitel 6) wird das Alterungsverhalten der aktiven

Komponenten untersucht. Weiterhin wird geprüft, ob die aktiven Komponenten durch Einfluss von Feuchte und Wärme miteinander wechselwirken. Im dritten Experimentalteil (Kapitel 7) werden anhand geänderter Witterungsbedingungen unterschiedliche Ursache-Wirkungs-Beziehungen untersucht. Indem weitere, von der Standardrezeptur abweichende Formulierungen künstlich bewittert werden, werden weitere Schwachstellen identifiziert und Lösungsansätze erörtert. Im letzten Experimentalteil (Kapitel 8) wird ein Verfahren erprobt, mit dessen Hilfe eine anwendungsorientierte in situ Funktionskontrolle durchgeführt werden kann.

Die grundlegenden Versuche dieser Arbeit wurden im Rahmen zweier Forschungsprojekte durchgeführt: Das AiF-Projekt (Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschung) „Bewertung des Feuerwiderstandes von Stahlkonstruktionen mit reaktiven Brandschutzsystemen unter Berücksichtigung des Alterungsverhaltens“ ,Industrielle Gemeinschaftsforschung Vorhaben Nr. 20470, (Abschnitt 5) und das MNPQ-Projekt (Messen, Normen, Prüfen, Qualitätssicherung) Nr. 18/14 „Beständige reaktive Brandschutzbeschichtung mit Selbstdiagnoseeigenschaft“ (Abschnitt 6, 7 und 8). Um die Ergebnisse vergleichen zu können wurden die Versuche gleichartig gestaltet. Alle Versuche wurden an denselben Geräten durchgeführt. Die für das MNPQ-Projekt verwendeten Proben wurden an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) hergestellt (Kapitel 4.1), die Proben für die Versuche des AIF-Projektes wurden von den Projektpartnern zur Verfügung gestellt. Für die Beschichtungen wurden dieselben Probengeometrien gewählt und gleichwertige Rohstoffe verwendet.

### **3 Materialien**

#### **3.1 Rezepturbestandteile**

##### **3.1.1 Säurespender auf Basis von Ammoniumpolyphosphat**

In dieser Arbeit wurde beschichtetes und unbeschichtetes Ammoniumpolyphosphat Phase 2 als Säurespender verwendet, eine Übersicht ist in Tabelle 1 gegeben. Die Substanzen wurden als fertiges Produkt vom jeweiligen Hersteller bezogen. Zur Oberflächenmodifikation wurden verschiedene Substanzen verwendet. Bei einigen Produkten wurden die Ammoniumionen des APP von der Oberfläche entfernt und durch MEL ersetzt. Die elektrostatische Anziehungskraft zwischen dem deprotonierten negativ geladenen Phosphatrest und dem positiv geladenen MEL sorgt für eine bessere Haftfestigkeit der MEL-Beschichtung. Hierdurch ergibt sich eine verbesserte

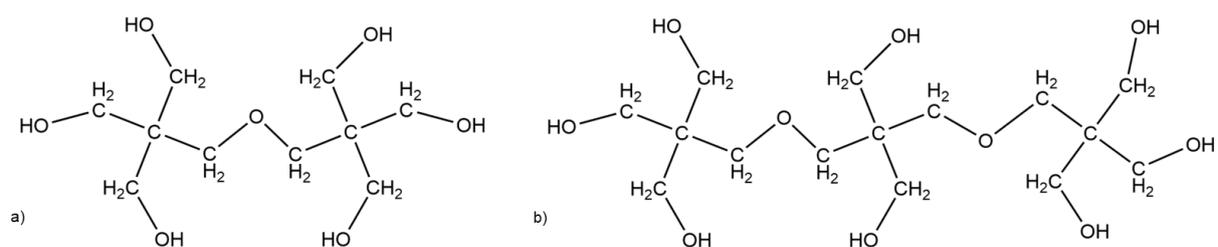
Wasserresistenz. Auf dieser Basis kann eine weitere Beschichtung mit Melaminharz vorgenommen werden, um die Wasserresistenz noch weiter zu erhöhen. [12]. Die Strukturformel von APP ist in Abbildung 1a) dargestellt.

*Tabelle 1: Übersicht der verwendeten Säurespender*

Name	Material zur Passivierung	Oberflächenaktivierung	Handelsname	Firma
APP 202	Melamin	nein	Kylin APP 202	Shifang
APP 422	-	nein	Exolit® AP 422	Clariant
APP 462	Melaminformaldehyd	nein	Exolit® AP 462	Clariant
APP 484	-	-	FR CROS® 484	Budenheim
APP 487	Melaminformaldehyd	nein	FR CROS® 487	Budenheim
APP 489	Melaminformaldehyd	ja	FR CROS® 489	Budenheim
APP 587	Melaminformaldehyd	ja	FR CROS® 587	Budenheim
APP 490	Melamin	ja	FR CROS® 490	Budenheim
APP 486	Silanisierung	ja	FR CROS® 486	Budenheim

### 3.1.2 Kohlenstoffspender auf Basis von Pentaerythrit

Als Kohlenstoffquelle wurde das Monomere PER sowie die beiden Derivate, das Dimer Dipentaerythrit (DiPER) und das Trimer Tripentaerythrit (TriPER) verwendet. Die Strukturformel von PER ist in Abbildung 1b) dargestellt, die beiden Derivate sind in Abbildung 6 veranschaulicht.



*Abbildung 6: Strukturformel von a) Dipentaerythrit und b) Tripentaerythrit*

Pentaerythrit ist unter dem Handelsnamen Charmor™ in zwei verschiedenen Korngrößen erhältlich. In Tabelle 6 sind alle in dieser Arbeit verwendeten Kohlenstoffspender gelistet.

Tabelle 2: Übersicht der verwendeten Kohlenstoffquellen

Name	Material	Handelsname	Firma
PER (PM15)	PER, Partikelgröße < 40 µm	Charmor™ PM40	Perstop
PER (PM40)	PER, Partikelgröße < 15 µm	Charmor™ PM15	Perstorp
DiPER	Dipentaerythrit	Charmor™ DP40	Perstorp
TriPER	Tripentaerythrit	Tripentaerythrit	Sigma-Aldrich

### 3.1.3 Treibmittel auf Basis von Melamin

Als Treibmittel wurden sowohl Melamin als auch Melaminpolyphosphat (MPP) verwendet (siehe Tabelle 3). Abbildung 7 zeigt die molekulare Struktur von MPP.

Tabelle 3: Übersicht der verwendeten Treibmittel

Name	Material	Handelsname	Firma
MEL	Melamin	Melafine®	OCI Nitrogen
MPP	Melaminpolyphosphat	Melapur® 200	BASF

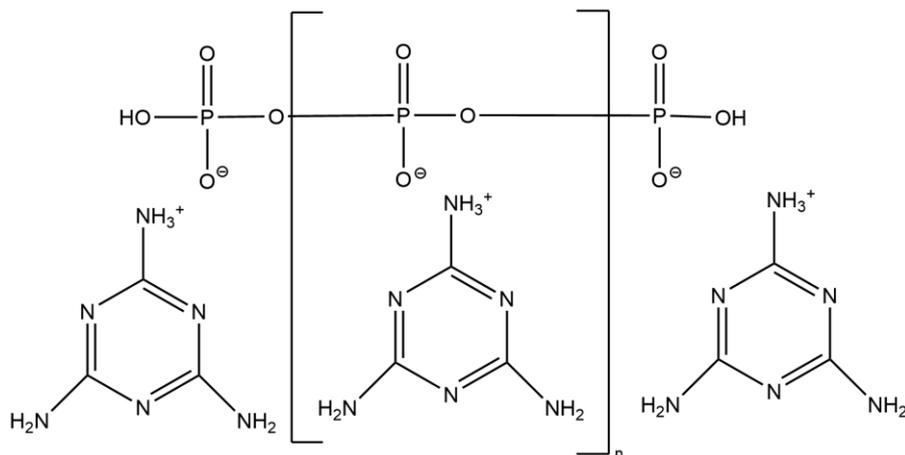


Abbildung 7: Strukturformel von Melaminpolyphosphat

### 3.1.4 Bindemittel

Alle in dieser Arbeit verwendeten Bindemittel, einschließlich des Decklacks, sind wasserbasiert. Tabelle 4 gibt eine Übersicht der verwendeten Bindemittel. PVAC basierte Bindemittel sind aufgrund der hohen Ausbeute an Rückstand gut für I.B. geeignet. Weiterhin sind PU ebenfalls für I.B. geeignet. [27, 68]

Tabelle 4: Übersicht der verwendeten Bindemittel

Name	Material	Handelsname	Firma
EZ 3112	Dispersion auf Basis eines Terpolymers aus Vinylacetat, Ethylen und Vinylester	Vinnapas®EZ 3112	Wacker
760 ED	Dispersion auf Basis eines Copolymers aus Vinylacetat, Ethylen und Vinylester	Vinnapas®760 ED	Wacker
LDM	Dispersion auf Basis eines Copolymers aus Vinylacetat und Vinylester	Mowilith® LDM 2301	Celanese
PU	Polyurethan – Alkyd Emulsion	Worlée SOL E 150 W	Worlée
Decklack	Acrylische Dispersion	Worlecryl 7177	Worlée

### 3.1.5 Anorganische Füllstoffe

Um die mechanische Stabilität des intumeszierenden Rückstandes zu verbessern, werden den Beschichtungen anorganische Additive beigegeben. Diese werden in Tabelle 5 wiedergegeben. Das Leuchtpigment dient den Versuchen zur zerstörungsfreien Funktionskontrolle in Kapitel 8.

Tabelle 5: Übersicht der verwendeten anorganischen Füllstoffe

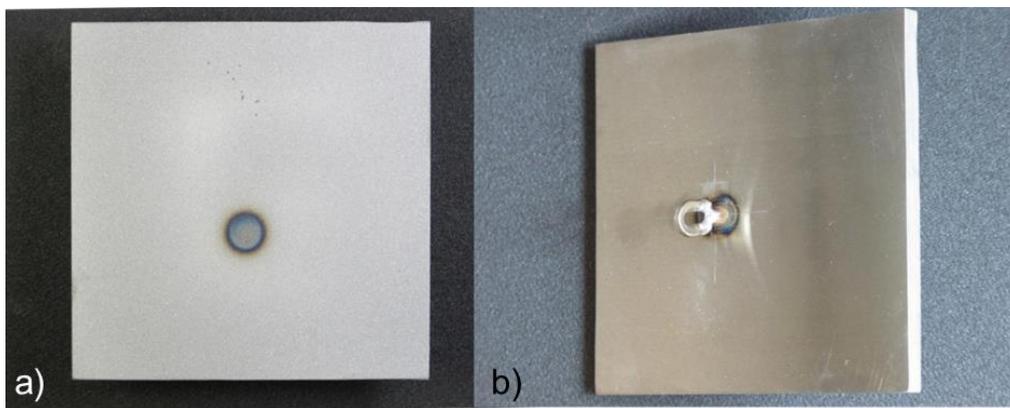
Name	Material	Handelsname	Firma
TiO <sub>2</sub>	Titandioxid (rutil)	RC 82	Cinkarna
TiO <sub>2</sub>	Titandioxid (rutil)	Tiona® 595	Tiona
Kaolin	Kaolin	Polwhite™ E	IMERYS
Kieselsäure	Pyrogene Kieselsäure	HDK® – N20	Wacker
Leuchtpigment	Strontiumaluminat	Lumilux® Grün SN-F2	Honeywell

## 4 Methoden

### 4.1 Probenpräparation

Damit eine gleichmäßige Schichtdicke auf den Stahlplatten aufgetragen werden kann, müssen die Oberflächen möglichst eben sein. Deshalb wurden die Stahlplatten (Euronorm: S235JR)[69] auf beiden Seiten abgeschliffen, um die herstellungsbedingte Wölbung zu begradigen. Hierzu wurden die Proben auf eine elektrische

Magnetunterlage gespannt. Anschließend wurde die zu beschichtende Oberfläche sandgestrahlt und auf der gegenüberliegenden Seite eine Öse angeschweißt. Abbildung 8 a) und b) zeigt die Vorder- und Rückseite der Stahlplatten. Mit Hilfe der Öse werden die Proben im Brandversuch an der Probenhalterung fixiert. Bevor die I.B. aufgetragen wird, wurde mit einer Schaumstoffrolle eine Grundierung auf die sandgestrahlte Oberfläche aufgetragen. Bei der Grundierung handelt es sich um ein vorkommerzielles Produkt basierend auf einer acrylischen Dispersion. Die erzielte Trockenschichtdicke beträgt ca. 50 µm, die Metallplatten besitzen die Maße 75 mm x 75 mm x 5 mm.



*Abbildung 8: Metallplatte als Substrat für die Beschichtungen a) Vorderseite mit Verfärbung durch den Schweißprozess, b) Rückseite mit angeschweißter Schlaufe zur Fixierung im Probenhalter*

Zur Herstellung der intumeszierenden Beschichtung wurden die benötigten Substanzen schrittweise mit einem Labordissolver in einer verschließbaren Plastikflasche verrührt (vgl. Abbildung 9 a). Nach der Vermengung aller Substanzen wurde der Anstrich für weitere 15 Minuten verrührt, damit alle Bestandteile gut dispergieren. Anschließend wurde die fertige Masse mit einem Rakel auf das Substrat aufgetragen (vgl. Abbildung 9 b). Da die Beschichtung während der Trocknung etwa um die Hälfte schrumpft, wurde der Anstrich schrittweise aufgetragen, um etwaigen Schrumpfungseffekten, wie etwa Rissen, vorzubeugen. In einem vierstufigen Prozess wurde demnach eine jeweils 0,5 mm dicke Schicht aufgetragen und damit eine Trockenschichtdicke von insgesamt 1 mm erzielt. Zwischen den einzelnen Behandlungsschritten erfolgte jeweils eine Trockenzeit von 24 h. Die Proben wurden für drei Wochen zur vollständigen Aushärtung gelagert. Tabelle 21 gibt einen Überblick über die erzielten Schichtdicken.

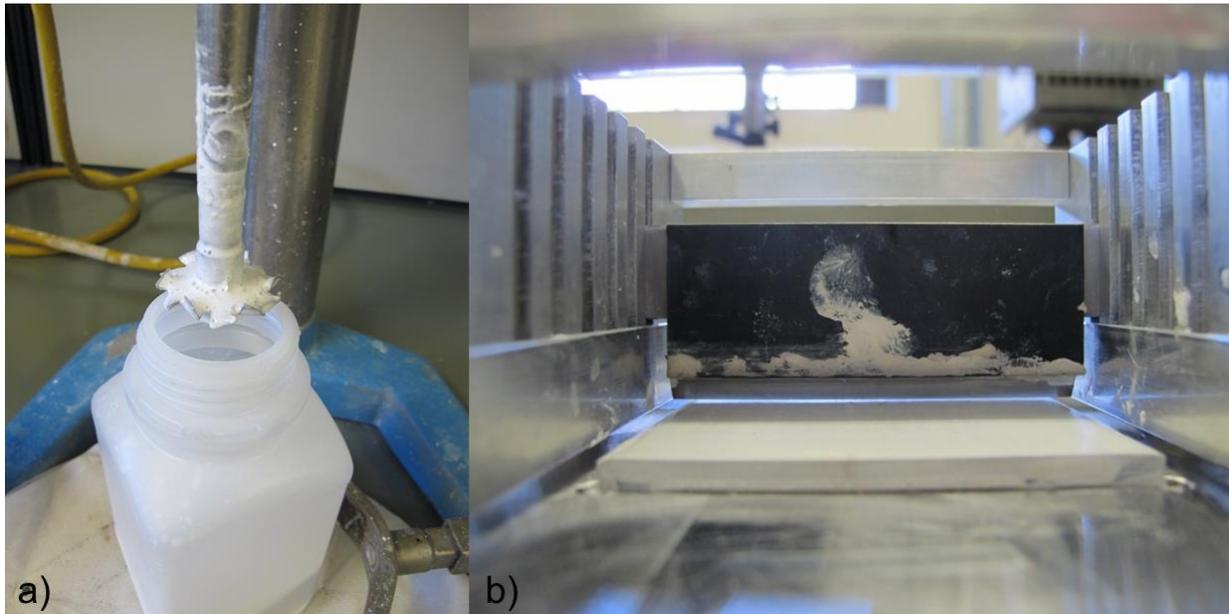


Abbildung 9: a) Labordissolver zum Vermischen der einzelnen Bestandteile der Beschichtung, b) Rakel zum Auftragen der Beschichtung mit unterliegendem Substrat

## 4.2 Künstliche Bewitterung

Die intumeszierenden Beschichtungen und die pulverigen Komponenten wurden in einem Global UV Bewitterungsgerät der Firma Weiss – Technik (Abbildung 10) bewittert. Das Gerät gewährleistet definierte und reproduzierbare klimatische Bedingungen. Mit Hilfe einer Software können Temperatur, Feuchtigkeit, UV-Strahlung und eine künstliche Beregnung eingestellt werden. Die Bewitterung der Anstriche erfolgte auf beschichteten Substraten, die auf Schienen gelagert wurden (Abbildung 10b). Die pulverigen einzelnen Komponenten und Mischungen aus Abschnitt 6.2.2 wurden in Schnappdeckelgläsern (Abbildung 10c) bewittert. Eine Darstellung der Bewitterung der einzelnen Komponenten aus Abschnitt 6.2.1 ist in Abbildung 28 gegeben. Die Bewitterung wurde in Anlehnung an die Bedingungen der ETAG 0183 Teil 2, bzw. des EAD 350 402 001 106 durchgeführt.



Abbildung 10: a) Bewitterungsgerät der Firma Weiss - Technik b) Beschichtete Substrate im Bewitterungsgerät c) Pulvrige Proben im Bewitterungsgerät

### 4.3 Untersuchungsmethoden

#### 4.3.1 Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie (TG) wurde mit einer Mikrowaage (TG 209 F1 Iris, Netzsch, Selb, Germany) unter Stickstoffatmosphäre mit einer konstanten Durchflussrate von 30 ml/min und einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Die Probenmasse beträgt  $5 \pm 0,025$  mg.

#### 4.3.2 Infrarot Spektroskopie

Die Infrarot Spektroskopie wurde mittels FTIR Spektrometer (Tensor 27; Bruker Optics) durchgeführt. Für die Absorptionsmessungen der Gasphasen (TG-FTIR) wurde das FTIR Spektrometer mittels einer Transferline mit dem Thermogravimetrieerät verbunden. Die Transferline leitete die gasförmigen Zersetzungsprodukte in eine Messzelle mit einem entsprechenden Detektor. Um die Kondensation der gasförmigen Zersetzungsprodukte zu vermeiden, betrug die Temperatur der Transferline 270 °C. Das Verfahren wird in [70][31] angewendet. Mit demselben Gerät wurden auch die ATR (attenuated total reflection) -FTIR Messungen an Feststoffen vorgenommen.

### 4.3.3 Leuchtdichte

Zur Messung der Leuchtdichte wurde ein eigens dafür entworfener Aufbau verwendet. Den in Kapitel 7 behandelten Proben wurde 2% Gewichtsanteil Strontiumaluminat (50095 Lumilux ® Grün SN-F2 der Firma Honeywell) zugegeben. SN-F2 besitzt phosphoreszierende Eigenschaften, sodass die Beschichtung nach einer Anregung im UV-Licht nach Abschalten der Lichtquelle nachleuchtet. [71] Zur Anregung befanden sich die Proben zunächst in der Halterung (Abbildung 11 e) und wurden mittels einer demontierten Taschenlampe ((Abbildung 11 a), Leistung 1 W, emittierte Wellenlänge 395 nm) bestrahlt. Der Strahler der Taschenlampe ist über einen Gleichrichter und Transformator (Abbildung 11 b) an die Netzspannung angeschlossen. Nach einer Anregungsdauer von fünf Minuten wurde die Lichtquelle ausgeschaltet und die Position der Probe von der Halterung von Abbildung 11 e) in die Halterung von Abbildung 11 f) gewechselt. Von dieser Position aus wurde die Leuchtstärke mittels eines Photometerkopfes (Abbildung 11 c, P 30 F00, LMT) gemessen. Die Intensität der emittierten Leuchtstärke wird mittels des Photostrommessgeräts „Photocurrent Meter I 520“ der Marke LMT (Abbildung 11 d) erfasst. Die Entfernung der Taschenlampe wurde so eingestellt, dass der Lichtkegel die Probe maximal ausfüllt.

Das SN-F2 besitzt eine durchschnittliche Partikelgröße von 24 µm und ist unbeständig gegen Wasser und Säuren. Diese Eigenschaften prädestinieren das Pigment zur Überwachung der Funktionseigenschaft. Die Methodik der Funktionskontrolle beruht auf der Annahme, dass die Leistung des Leuchtpigments von denselben Umwelteinflüssen bestimmt wird, welche auch zur Minderung der Leistung der intumeszierenden Beschichtung führen. Es kommen dabei zwei wesentliche Mechanismen in Frage. Der erste Mechanismus basiert auf der Tatsache, dass das Leuchtpigment anfällig für in die Beschichtung eindringende Feuchtigkeit ist. [71] Außerdem wird nach dem derzeitigen Stand der Forschung das in der Beschichtung enthaltene Ammoniumpolyphosphat durch eindringende Feuchtigkeit hydrolysiert. [18]

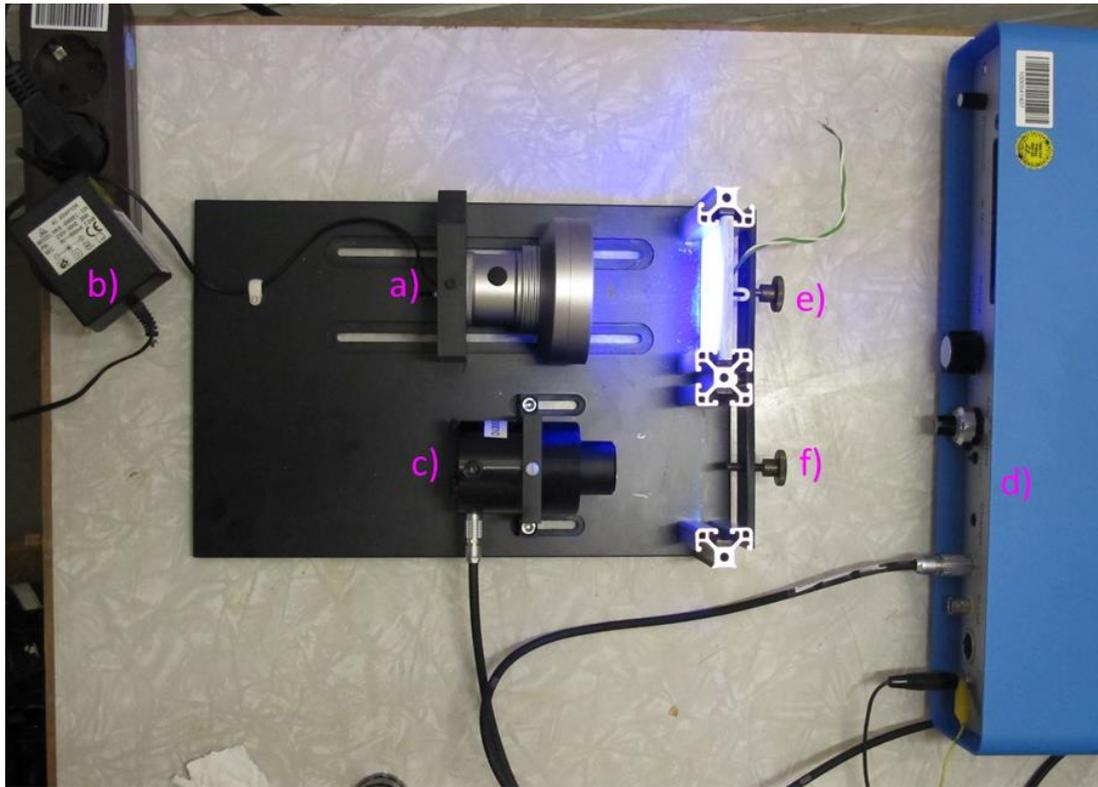


Abbildung 11: Apparatur zur Messung der Leuchtdichte

Es wird davon ausgegangen, dass die Zersetzung des APP die Leistung der intumeszierenden Beschichtung negativ beeinflusst. Weiterhin sorgt die freigesetzte Phosphorsäure für eine zusätzliche Minderung der Leuchtkraft des Strontiumaluminats. Somit wirkt sich eindringende Feuchtigkeit sowohl auf die Leistung des Leuchtpigments als auch auf die Brandschutzfähigkeit der I.B. negativ aus. Der zweite Mechanismus beruht auf dem Auswaschungseffekt. Es wird davon ausgegangen, dass unter Einwirkung von Feuchtigkeit und Sprühregen das Leuchtpigment in gleichem Maße aus der Beschichtung ausgewaschen wird, wie die aktiven Komponenten einer I.B. Auf der Grundlage der beiden vorgestellten Degradationsmechanismen soll eine Korrelation zwischen der Leuchtkraft und der Leistung der Beschichtung berechnet werden.

#### 4.3.4 Leitfähigkeit und pH-Wert

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes wurde ein portables HQ40D 2-Kanal Multimeter der Firma Hach verwendet. Für jede Substanz wurden zwei Lösungen in getrennten Gefäßen angesetzt. Die Lagerung und Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Vor der Messung wurden die Gefäße geschüttelt und dann gewartet, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat.

#### 4.4 Brandversuche

Die Leistung der intumeszierenden Beschichtungen wurde in Brandversuchen ermittelt. Hierzu diente der sogenannte Kubikmeterofen (KMO) welcher mittels zweier Ölzerstäubungsbrenner (je 465 kW) beheizt wird. Der Ofen verfügt über einen Innenraum von 100 cm x 100 cm x 100 cm, die Wände bestehen aus Feuerleichtstein. An den Wänden befinden sich drei Fenster (50 cm x 50 cm) für den Probeneinbau, welche optional mit einem Verschlussstein versehen werden können. Die Proben werden durch Brenner seitlich aus vertikaler und horizontaler Richtung beflammt. Im Versuchsaufbau des Aif-Projektes sitzt der erste Brenner in der Seitenwand des Ofens (Abbildung 12 a)), der andere Brenner befindet sich in der Decke. Im Versuchsaufbau des MNPQ-Projektes ist der zweite Brenner statt in der Decke im Boden des Ofens eingelassen. Dementsprechend werden in beiden Versuchsaufbauten die Proben vertikal und horizontal beflammt. Die Brandraumtemperatur wird mit Mantelthermoelementen in 20 cm Abstand zur Probenoberfläche gemessen und mit einer Regelungstechnik automatisch gesteuert. Optional kann die Brandraumtemperatur mit Plattenthermoelementen gemessen werden (vgl. Abbildung 19). Abbildung 12 b) zeigt eine in die Seitenwand des Ofens eingebaute Probenhalterung.



Abbildung 12: a) Innenansicht des Kubikmeterofens, b) Vorderansicht des Probenhalters mit montierten Proben

Der Versuchsaufbau folgt in den Grundzügen dem von [72] [73], es wurden jedoch folgende Verbesserungen vorgenommen: Zum einen wurden die Zwischenräume zwischen den Probekörpern mit einer intumeszierenden Beschichtung versehen.

Durch diese Maßnahme soll während des Brandversuchs die Wärmeübertragung der heißen Brandraumgase auf das Vermiculit der Probenhalterung reduziert werden. In Vorversuchen zeigte sich, dass das Vermiculit die Hitze aufnimmt und durch die Probenrückseite die Wärme an die Proben weitergibt, wodurch die Temperaturmessung der Proben verfälscht wird. Weiterhin wurde die Anzahl der Messplätze auf 50 Stück erhöht, sodass je Brandversuch eine größere Stichprobenzahl geprüft werden kann. Damit die Leistung der intumeszierenden Beschichtung herausgestellt werden kann, werden neben den beschichteten Stahlplatten zur vergleichenden Messung in jedem Brandversuch unbeschichtete Stahlplatten in die Probenhalterung eingebaut. Die Probenkörpertemperaturen werden mit Thermoelementen des Typ K (Nickel-Chrom/Nickel – Legierung; 0,5 mm Durchmesser) auf der Probenrückseite gemessen. Abbildung 13 a) zeigt eine Probe mit einem angeschweißten Paar von Thermoelementen und einem Haltedraht. Die Versuchsdaten werden mit einem Datenlogger erfasst und auf einem Rechner gespeichert. Abbildung 13 b) zeigt die Rückseite des Probenhalters, auf der die Haltedrähte über eine Klemmvorrichtung mittels Schrauben fixiert wurden. Die Dicke der Vermiculitplatten beträgt 10 cm.

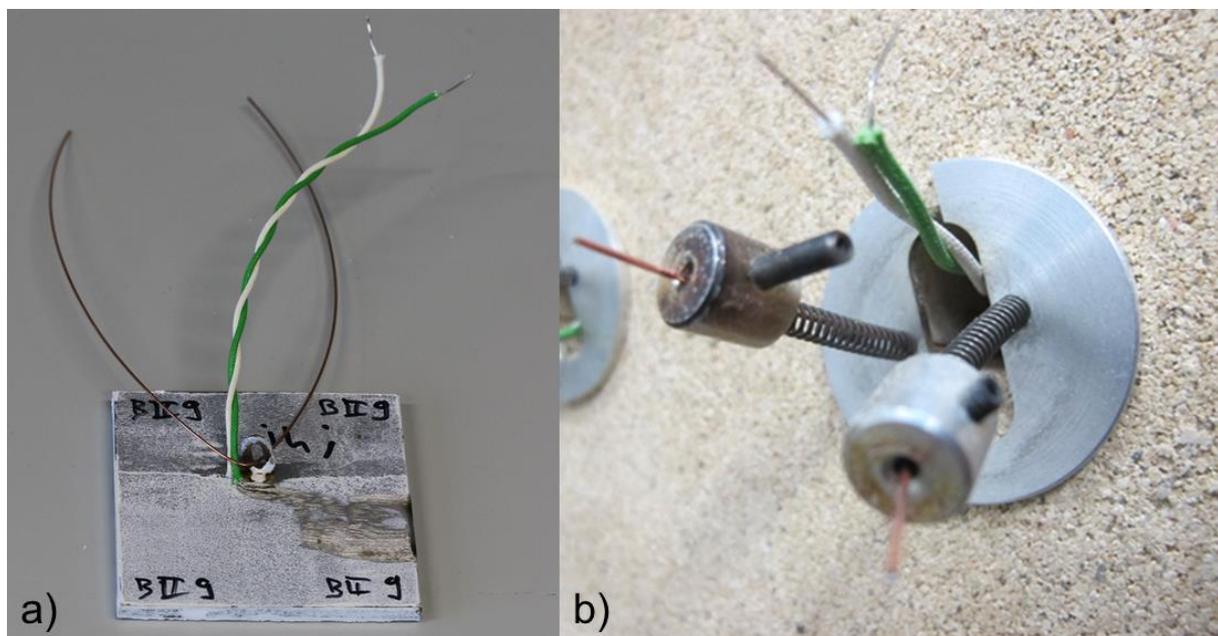


Abbildung 13: a) Rückseite des Substrates mit angeschweißten Thermoelementen b) Befestigung der Substrate an der Rückseite Probenhalterung

Die Heizrate der Brandversuche wird durch die Einheitstemperaturkurve (ETK) vorgegeben. Die ETK ist international als Standardtemperaturkurve bekannt und wird in DIN EN 1363-1 durch folgende Formel definiert:

$$T - T_0 = 345 \lg(8t + 1)$$

T: Brandraumtemperatur

T<sub>0</sub>: Temperatur im Brandraum bei Versuchsbeginn [°C]

t: Zeit [min]

Abbildung 14 a) zeigt Proben während des Brandversuches. Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit der Vermiculits heizt sich die I.B. in den Zwischenräumen der Proben schneller auf als auf den Platten und beginnt dementsprechend früher aufzuschäumen. Abbildung 14b) zeigt die Brandkurve einer Standardrezeptur welche nach DIN 4102, Teil 8 am Kleinprüfstand (KLEP) durchgeführt wurde. Die Beschichtung ist mit einer Trockenschichtdicke von 1 mm auf einer 500 cm x 500 cm x 5 mm großen Stahlplatte aufgetragen. Im Vergleich dazu ist die Probentemperatur einer Probe auf Basis der Standardrezeptur aufgetragen, welche unter den oben genannten Bedingungen im KMO geprüft wurde. Bei beiden Proben ist zunächst ein steiler Anstieg der Probentemperatur zu verzeichnen. Nach zwei Minuten beginnt die KLEP Probe aufzuschäumen. Nach fünf Minuten schäumt auch die KMO Probe auf. Folglich verlangsamt sich der Temperaturanstieg der KLEP Probe und die KMO-Probentemperatur bildet ein Plateau aus.

Die zeitliche Versetzung der Aufschäumung ist der zu Beginn deutlich höheren Brandraumtemperatur (BRT) im KLEP geschuldet. Die anfänglich höhere Brandraumtemperatur und Probentemperatur im KLEP wurde durch eine Übersteuerung des Brenners verursacht. Weiterhin beträgt im KLEP der Abstand der Brandraumthermoelemente zu den Proben nur 10 cm, sodass bei gleicher BRT die Probentemperatur höher ausfällt als beim KMO.

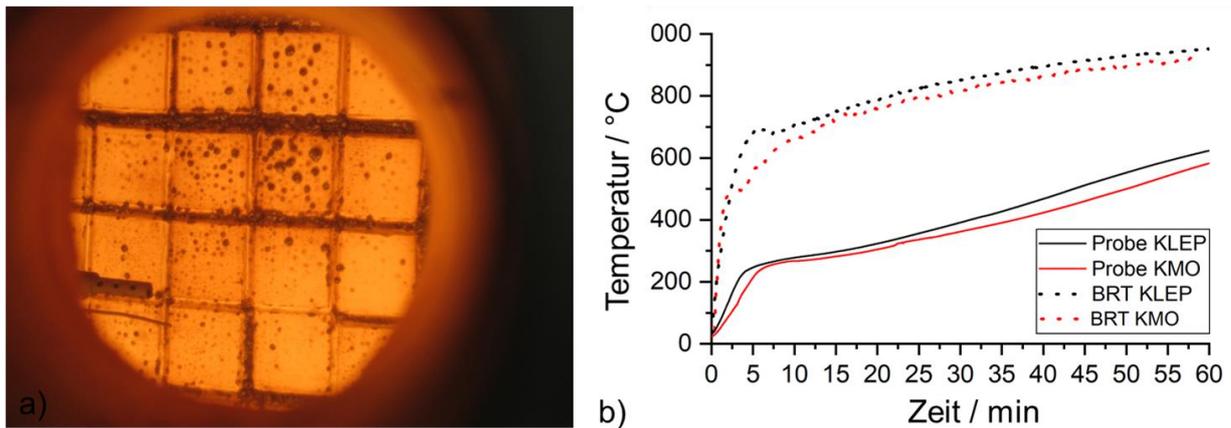


Abbildung 14: a) Beispielhafte Aufnahme der Proben während eines Versuchs b) Vergleich des Verlaufs der Probentemperatur einer Standardrezeptur während der Brandprüfung im KLEP nach Norm (Probengröße 500mm x 500mm, schwarze Linie) und im Kubikmeterofen (Probengröße 75mm x 75mm, rote Linie)

## 5 Alterungsverhalten wasserbasierter intumeszierender Beschichtungen am Beispiel einer Standardrezeptur

Die in Kapitel 5 durchgeführten Versuche wurden im Rahmen des IGF Vorhaben 20470 N „Bewertung des Feuerwiderstandes von Stahlkonstruktionen mit reaktiven Brandschutzsystemen unter Berücksichtigung des Alterungsverhaltens“ durchgeführt. In diesem Abschnitt wird das Alterungsverhalten einer Standardrezeptur eines wasserbasierten intumeszierenden Anstriches charakterisiert. Die Beschichtungen werden in Anlehnung an die Bedingungen des Typ Z1 des EAD 350402-00-1106 (Anwendung in feuchten Innenräumen) bewittert, wobei der Bewitterungszeitraum auf die sechsfache Dauer verlängert wird. Ein einfacher Zyklus umfasst eine dreiwöchige Bewitterung und repräsentiert den vorgesehenen Anwendungszeitraum eines reaktiven Brandschutzsystems. Der Zustand der Proben wird in regelmäßigen Abständen überprüft. Weiterhin wird die Brandschutzfunktion nach Ablauf des einfachen, dreifachen und sechsfachen Zyklus überprüft. In denselben Stadien werden die Proben mittels Infrarotspektroskopie analysiert und das thermische Zersetzungsverhalten anhand der TGA untersucht. Neben der Identifizierung von Alterungsmechanismen besteht ein weiteres Ziel der Untersuchung in der Beurteilung der Dauerhaftigkeit intumeszierender Beschichtungen über den vorgesehenen Anwendungszeitraum hinaus.

## 5.1 Künstliche Bewitterung der Proben

Die Proben wurden vom Projektpartner hergestellt und zur Verfügung gestellt. Die intumeszierenden Beschichtungen wurden via Airlessverfahren in vier Schritten auf grundierte Stahlplatten der Größe 75 mm x 75 mm x 5 mm aufgetragen. Für die Stahlplatten wurde ein warmgewalzter Baustahl der Festigkeitsklasse S235 verwendet, äquivalent zu den Proben des MNPQ-Projektes. Als Grundierung kam „Hensgrund 1966E“ zum Einsatz. Bei der intumeszierenden Beschichtung handelt es sich um kein kommerzielles Produkt, sondern um eine Richtrezeptur deren Zusammensetzung in Tabelle 6 wiedergegeben ist. Um die Proben während der künstlichen Bewitterung vor Staunässe und Kanteneffekten zu schützen, wurden die fertigen Proben an der BAM mit einem Kantenschutz aus Silikon versehen.

*Tabelle 6: Richtrezeptur der intumeszierenden Beschichtung welche im Rahmen des Aif-Projektes verwendet wurde*

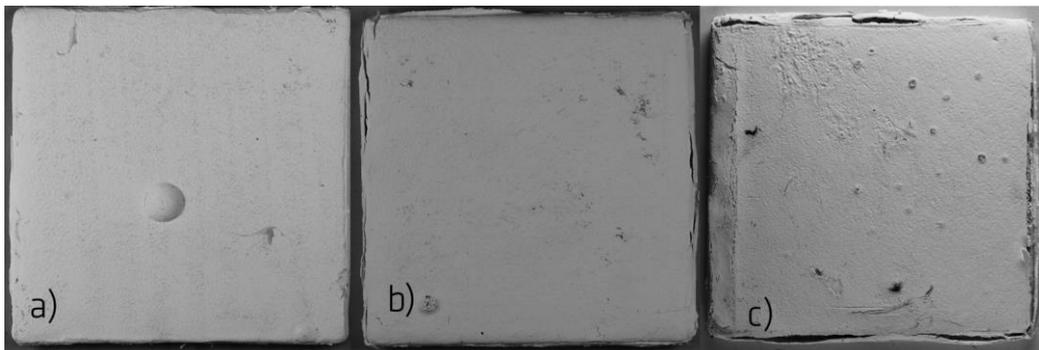
Substanz	APP 422	PER PM 40	MEL	TiO <sub>2</sub> (Tiona 595)
Gewichtsverhältnis	2,34	0,84	0,84	1

Die Proben wurden in einem Global UV Bewitterungsgerät der Firma Weiss – Technik in Anlehnung an EAD 350402-00-1106 bewittert. Tabelle 7 gibt die Details der Bewitterung wieder. Die Beanspruchung nach Typ Z1 richtet sich nach einer Anwendung in feuchten Innenräumen, die zugehörigen Bedingungen sind der EN ISO 11503 entnommen. [74]. Da mit dem Bewitterungsgerät keine kondensierenden Bedingungen geschaffen werden können, wurden die Proben an fünf aufeinander folgenden Tagen pro Woche händisch mit einem Zerstäuber befeuchtet.

*Tabelle 7: Bewitterung Typ Z1 – Produkte vorgesehen für die Verwendung in Innenräumen mit einer Luftfeuchtigkeit gleich oder über 85 % RH [Prüfdauer = 21 Tage = 21 Zyklen nach EN ISO 11503]*

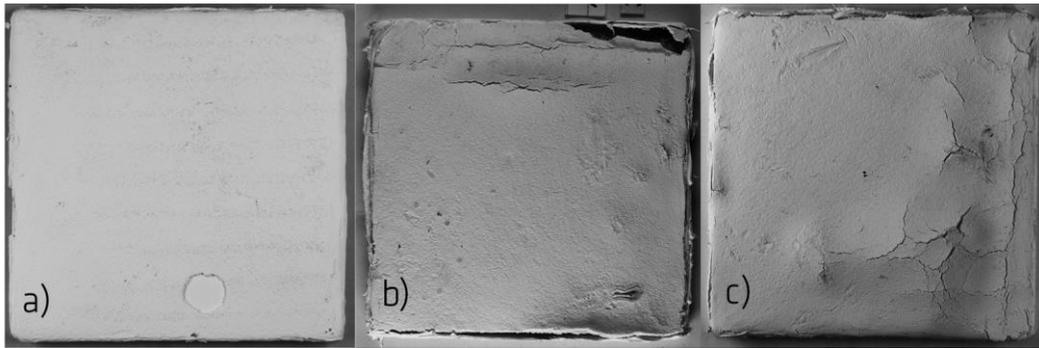
Tag	Zeit für Zyklus	
1. bis 21.	16 h	8 h
	40 °C ± 3 °C; 100 % RH	23 °C ± 5 °C; 50 % ± 20 % RH

Abbildung 15 zeigt die Proben nach den jeweiligen Stufen der Bewitterung. Abbildung 15 a) zeigt eine Probe nach dem einfachen Durchlauf des Z1 Zykluses, Abbildung 15 b) nach dem dreifachen Z1 Zykluses und Abbildung 15 c) nach dem sechsfachen Zyklus. Innerhalb des ersten Bewitterungszykluses haben sich Blasen an der Probenoberfläche gebildet. Nachdem der dritte Zyklus durchlaufen wurde, zeigen die Proben Delaminationen entlang der Grenzfläche zwischen der Beschichtung und dem Kantenschutz. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die Beschichtung in der Feuchtephase der Bewitterung ausdehnt und sich in der Trockenphase wieder zusammenzieht. Abbildung 15 c) zeigt, dass die Delaminationen sich weiter entlang der Grenzfläche zwischen Kantenschutz und Beschichtung ausgebreitet haben. Weiterhin hat die Probe in der oberen linken Ecke Ausblühungen ausgebildet, die auf eine Migration der aktiven Komponenten an die Probenoberfläche hinweisen.



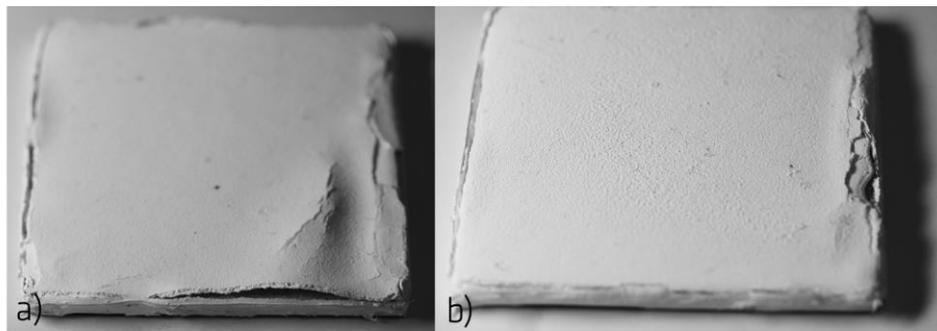
*Abbildung 15: Künstlich bewitterte wasserbasierte RBS in diversen Stadien der Bewitterung: a) einfacher Z1 Zyklus; b) dreifacher Z1 Zyklus; c) sechsfacher Z1 Zyklus*

Abbildung 16 a) zeigt eine geplatze Blase. Die geplatze Blase zeigt, dass die Blase in der Grenzschicht zwischen der obersten und der zweiten Schicht der intumeszierenden Beschichtung entstanden ist. Infolge der feuchten Bedingungen ist die Beschichtung aufgequollen. Da die räumliche Ausdehnung der Beschichtung aufgrund des Kantenschutzes und des Substrates begrenzt ist, hat sich die Oberfläche der Beschichtung nach oben gewölbt (Abbildung 16 b und c))



*Abbildung 16: Künstlich bewitterte wasserbasierte RBS in diversen Stadien der Bewitterung: a) einfacher Z1 Zyklus, b und c) sechsfacher Z1 Zyklus*

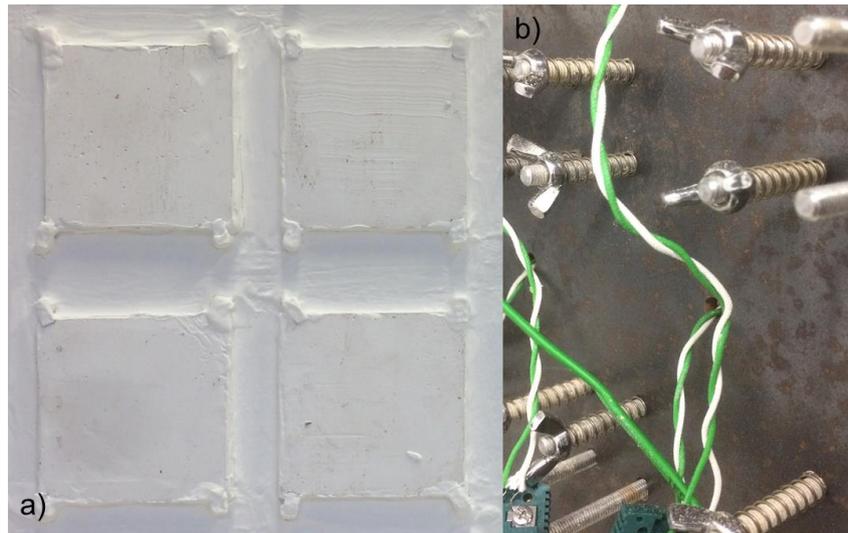
Abbildung 17 zeigt eine Seitenansicht der sechsfach bewitterten Beschichtungen. In Abbildung 17 a) und b) sind die Wölbung gut zu erkennen. Weiterhin zeigt Abbildung 17 b) anhand der rauen Oberfläche Ausblühungen. Sobald Feuchtigkeit in die Beschichtung eindringt, beginnen aufgrund des osmotischen Druckausgleichs die aktiven Komponenten an die Oberfläche zu diffundieren und sich dort in Form von Ausblühungen abzulagern.



*Abbildung 17: RBS nach sechsmaligem Durchlaufen des Z1 Zykluses, a) Delaminationen, b) Ausblühungen*

## **5.2 Brandschutz der initialen und bewitterten Proben**

Abbildung 18 zeigt die Montage der Proben an der Probenhalterung. Anstelle der in Kapitel 4.4 beschriebenen Metallschlaufe werden im folgenden Brandversuch die Proben mit dünnen Blechplatten von hinten an die Probenhalterung gepresst (Abbildung 18 a)). Auf der Rückseite der Probenhalterung (Abbildung 18 b)) befinden sich Schrauben, welche durch einen Gewindestab mit den dünnen Blechplatten verbunden sind.



*Abbildung 18: a) Vorderseite der Probenhalterung mit eingebauten beschichteten Substraten, b) Rückseite der Probenhalterung mit Schrauben und Federn zur Fixierung der Probenhalterungen*

Zur Temperaturkontrolle im Brandraum wurden Plattenthermoelemente (Abbildung 19) in 15 cm Abstand zur Probenoberfläche aufgestellt.

Abbildung 20 veranschaulicht die Ergebnisse aus dem Brandversuch der initialen und bewitterten Proben. Die dargestellten Temperaturverläufe repräsentieren die Durchschnittstemperatur von vier gleichartigen Probekörpern. Abbildung 21 zeigt die Temperaturen der einzelnen Probekörper. Die Temperatur der unbeschichteten Stahlplatten (schwarze Linie) wurde aus insgesamt sechs unbeschichteten Stahlplatten ermittelt. Drei der Stahlplatten befanden sich jeweils auf der Nord- und Südseite des Ofens und waren in der oberen als auch in der unteren Zeile positioniert. Der extreme Temperaturanstieg der BRT ist auf eine Fehlfunktion des südlich gelegenen Plattenthermoelementes zurückzuführen. Die Fehlfunktion wurde in der achten Minute behoben.



Abbildung 19: Innenansicht des Kubikmeterofens mit integrierten Plattenthermoelementen

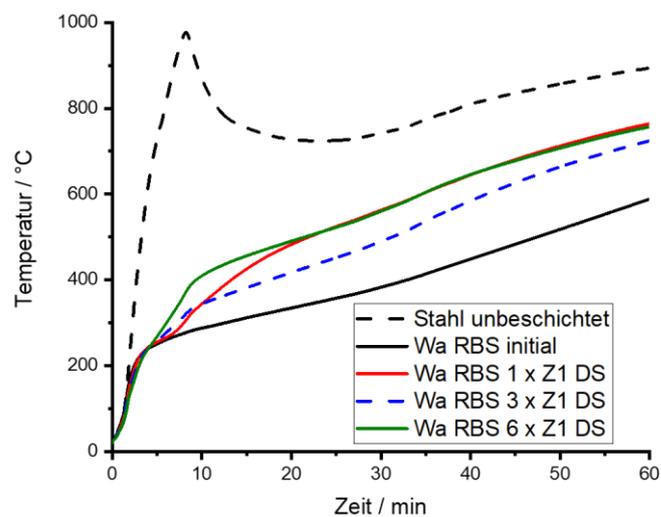


Abbildung 20: Ergebnisse aus dem Brandversuch eines wasserbasierten RBS in Abhängigkeit des Bewitterungszustandes

Abbildung 21 b) und d) zeigen, dass die Temperatur der initialen und dreifach bewitterten Probekörper homogen steigt. Abbildung 21 c) veranschaulicht, dass die Temperaturen der einfach bewitterten Proben divergieren. Abbildung 21 e) zeigt, dass die Temperatur bei drei von vier Probekörpern der sechsfach bewitterten Proben

ähnlich zunimmt, der Temperaturverlauf des vierten Probekörpers jedoch stark abweicht. Aufgrund dieser Beobachtung wurde Abbildung 21 f) angefertigt. In dieser Darstellung wurden die beiden Ausreiser der einfach und sechsfach bewitterten Proben nicht miteinbezogen. Beide Ausreiser der einfach und sechsfach bewitterten Beschichtungen befinden sich auf nebeneinander liegenden Plätzen in der Mitte der untersten Reihe der südlichen Probenhalterung und sind von zwei unbeschichteten Stahlplatten umgeben (vgl. Abbildung 22). Der divergente Temperaturverlauf der einfach und sechsfach bewitterten Proben liegt in der Positionierung der Proben begründet. Während die einfach und sechsfach bewitterten Proben am äußeren Rand der Halterung positioniert sind, befinden sich die initialen und dreifach bewitterten Proben im inneren Feld der Probenhalterung. Weiterhin bewirkt die Ablösung der Beschichtung (Abbildung 22 und Abbildung 23) der sechsfach bewitterten Probe einen Verlust der Isolationsfähigkeit und sorgt damit für eine höhere Probentemperatur. Abbildung 23 zeigt die Fehlstelle aus Abbildung 22 während des Brandversuchs. Delaminationen sind neben Rissen ein gängiges Schadensbild des schaumartigen Rückstandes I.B und treten nicht nur bei Rückständen bewitterter, sondern auch bei Rückständen initialer I.B auf. [75]

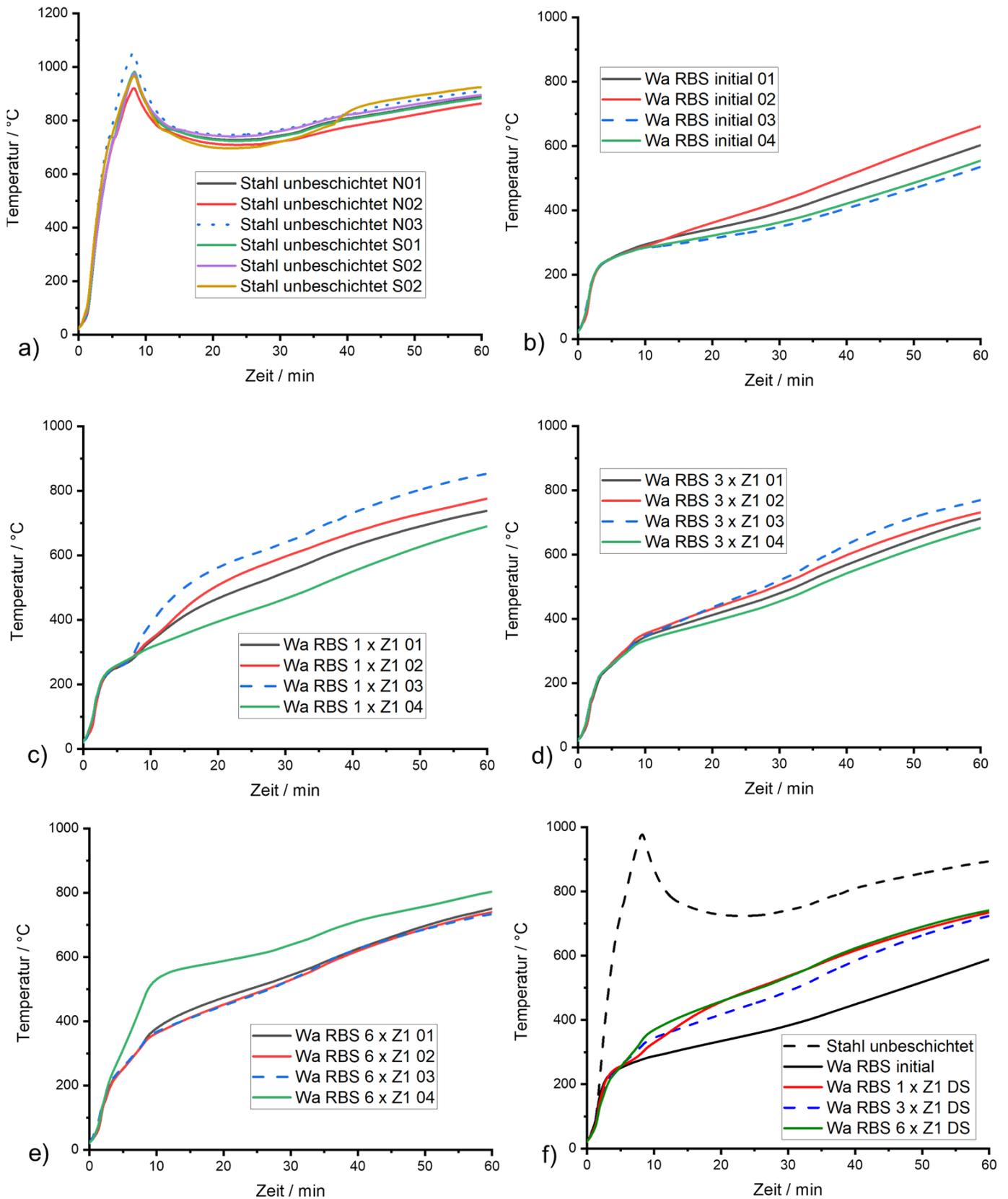


Abbildung 21: Ergebnisse des Brandversuches von initialen und bewitterten Proben eines wasserbasierten RBS. a) Unbeschichtete Stahlplatten, b) initiale Proben, c) Proben nach einfachem Z1 Zyklus, d) Proben nach dreifachen Z1 Zyklus, e) Proben nach sechsfachen Z1 Zyklus, f) Mittelwerte der Proben, ausgenommen Wa RBS 6 x Z1 04 und Wa RBS 1 x Z1 01



*Abbildung 22: An der Probefalterung befestigte Probekörper, von links nach rechts: unbeschichtete Stahlplatte, einfach bewitterte Beschichtung, sechsfach bewitterte Beschichtung, unbeschichtete Stahlplatte*

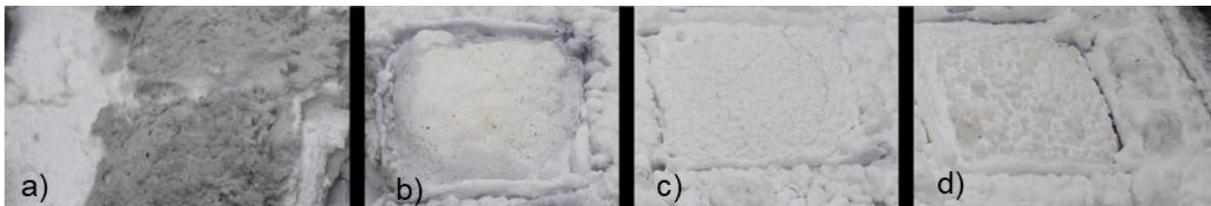


*Abbildung 23: Defekte Beschichtung während des Brandversuchs einer sechsfach bewitterten Beschichtung (6 x Z 01)*

Die beschichteten Proben in Abbildung 20 und Abbildung 21 f) zeigen zunächst einen steilen Temperaturanstieg bis etwa 200°C erreicht sind. Sobald die Proben aufschäumen, beginnt die Kurve abzuflachen. Ab ca. 240 °C bzw. nach ca 4 Minuten zeigen sich die ersten Unterschiede im Temperaturprofil der durchschnittlichen Probekörpertemperaturen. Während die Probekörpertemperatur (PKT) der initialen Proben weiterhin flach verläuft und aufgrund der isolierenden Wirkung des Schaumes ein Plateau bildet, verläuft der Anstieg der bewitterten Proben vergleichsweise schnell. Die PKT der sechsfach bewitterten Proben steigen weiter bis auf 400 °C, ohne ein Plateau zu bilden. Die Temperatur der dreifach bewitterten Proben steigt ebenfalls weiter an, wenn auch nicht so steil wie die PKT der sechsfach bewitterten Proben. Die PKT der einfach bewitterten Proben bildet kurzzeitig Plateau aus (Minute drei bis Minute sechs) und beginnen anschließend ebenfalls zu steigen. Nach ca. 20 Minuten

gleichet sich die Temperatur der einfach bewitterten Proben der Temperatur der sechsfach bewitterten Proben an. Nach ca. 30 Minuten zeichnet sich ein deutliches Profil ab. Anhand der PKT Temperaturen wird festgestellt, dass die Bewitterung eine Verminderung der Brandschutzwirkung bewirkt. Eine Erweiterung der Bewitterung von der dreifachen auf die sechsfache Länge führt zu keiner Verschlechterung der gemessenen Brandschutzleistung, jedoch ist die Haftfestigkeit der Beschichtung erheblich gemindert. Da es sich in Abbildung 23 um eine verhältnismäßige kleine Delamination handelt, kam der Effekt im Brandversuch nicht zu tragen, zumal nur eine der vier Proben, aus denen der Durchschnittswert gebildet wurde, betroffen war.

Abbildung 24 vergleicht die schaumartigen Brandrückstände der initialen und bewitterten Proben. Der Rückstand der initialen und einfach bewitterten Beschichtungen weist kleine Blasen an der Oberfläche auf. Die Oberfläche der dreifach bewitterten Probe ist glatt und der Rückstand der sechsfach bewitterten Probe ist beim Abkühlen nach dem Brandversuch bereits im Ofen zerfallen. Abbildung 25 zeigt einen Querschnitt der Brandrückstände nach dem Brandversuch, eine Übersicht der durchschnittlichen Schaumhöhe ist in Tabelle 8 gegeben. Zwischen der Schaumhöhe und Bewitterungsdauer wurde keine Abhängigkeit festgestellt, die Einzelwerte sind im Anhang in Tabelle 25 gegeben.



*Abbildung 24: Ansicht der Probekörper der nördlichen Brandraumseite, von links nach rechts: 6xZ1 01, 3xZ1 01, Initial 01, 1xZ1 01*

Bei näherer Betrachtung der Schaumstruktur der Brandrückstände lassen sich jedoch eindeutige Unterschiede zwischen den einzelnen Stadien der Bewitterung erkennen. Die initiale Probe bildet im Brandversuch einen gleichmäßigen und feinporigen Schaum aus. Der Brandrückstand der dreifach bewitterten Probe weist im Vergleich zur einfach bewitterten Probe eine inhomogene Struktur mit vereinzelt auftretenden Hohlräumen auf. Bei der dreifach bewitterten Probe ist keine einheitliche Schaumstruktur vorhanden. Die oberste Schicht ist hart und spröde und zerbrach beim Aufschneiden. Darunter befindet sich eine uneinheitliche Struktur aus mehreren cm

umfassenden Hohlräumen. Die Rückstände der sechsfach bewitterten Proben sind beim Aufschneiden vollständig in sich zerfallen. Die Qualität des Rückstandes nimmt mit der Länge der Bewitterungsdauer ab. L. Wang stellte in seinen Brandversuchen an bewitterten Proben ebenfalls fest, dass die Poren der Brandrückstände der bewitterten Proben größer sind als die Poren an den Rückständen der initialen Proben, wodurch die thermische Leitfähigkeit der Rückstände zunimmt. [76]

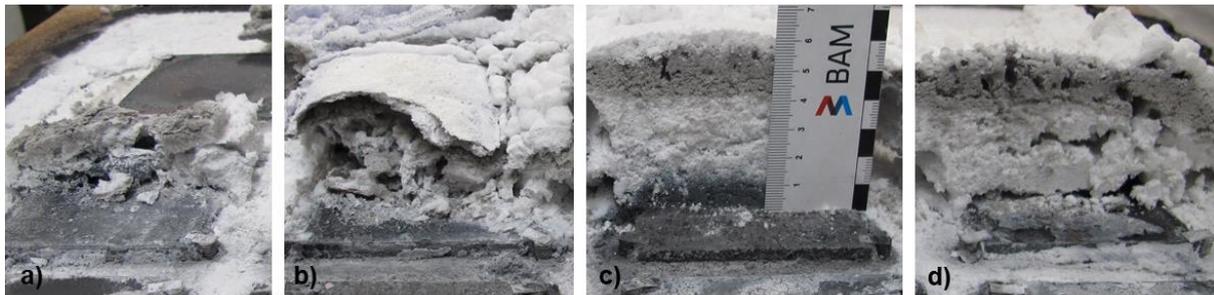


Abbildung 25: Querschnitt der Brandrückstände der initialen und bewitterten Proben von links nach rechts: 6xZ1, 3xZ1, Initial und 1xZ1

Beim Vergleich der Schaumstruktur der Brandrückstände mit den gemessenen Probekörpertemperaturen zeigt sich, dass die Qualität der Rückstände nicht in Korrelation mit der Isolationsfähigkeit der Beschichtung stehen. Anhand der gemessenen Probekörpertemperaturen lässt sich keine Verschlechterung der Brandschutzleistung feststellen, wenn die Dauer der Bewitterung den einfachen Z1 Zyklus übersteigt. Allerdings weist die Schaumstruktur daraufhin, dass sich eine Verlängerung der Bewitterungsdauer über den einfachen Z1 Zyklus hinaus negativ auf die Qualität der Brandrückstände auswirkt (vgl. Abbildung 25). Daher lassen sich anhand der Brandkurven nur bedingt Aussagen bezüglich der Leistungsfähigkeit der Beschichtung treffen. Weiterhin kann ein großflächiger Verlust der Haftfestigkeit der Beschichtung (vgl. Abbildung 23) sowie eine mangelnde mechanische Festigkeit (vgl. Abbildung 25) des Rückstandes im Brandfall sich fatal auf das unterliegende Bauteil auswirken.

Tabelle 8: Erzielte Dicke des schaumartigen Rückstandes nach dem Brandversuch

Probe	Initial	1xZ1	3 x Z1	6xZ1
Schaumhöhe [mm]	64	54,5	65,5	59,5

### 5.3 Absorptionsverhalten und thermische Zersetzung der bewitterten Proben

Abbildung 26 zeigt die Infrarot Absorptionsspektren der initialen und mehrfach bewitterten Proben. Mittels Infrarotspektroskopie lassen sich strukturelle Veränderungen der Moleküle feststellen. Im Bereich zwischen  $1270\text{ cm}^{-1}$  und  $1730\text{ cm}^{-1}$  treten deutliche Veränderungen im Vergleich zu den initialen Proben auf. Weiterhin verändert sich das Verhältnis der Intensitäten der Peaks bei  $1076\text{ cm}^{-1}$  und  $1008\text{ cm}^{-1}$ . Die veränderten Absorptionsspektren weisen auf eine chemische Reaktion der in der Beschichtung enthaltenen Substanzen infolge der Bewitterung hin. Diese Reaktionen werden in Kapitel 6.2 näher behandelt.

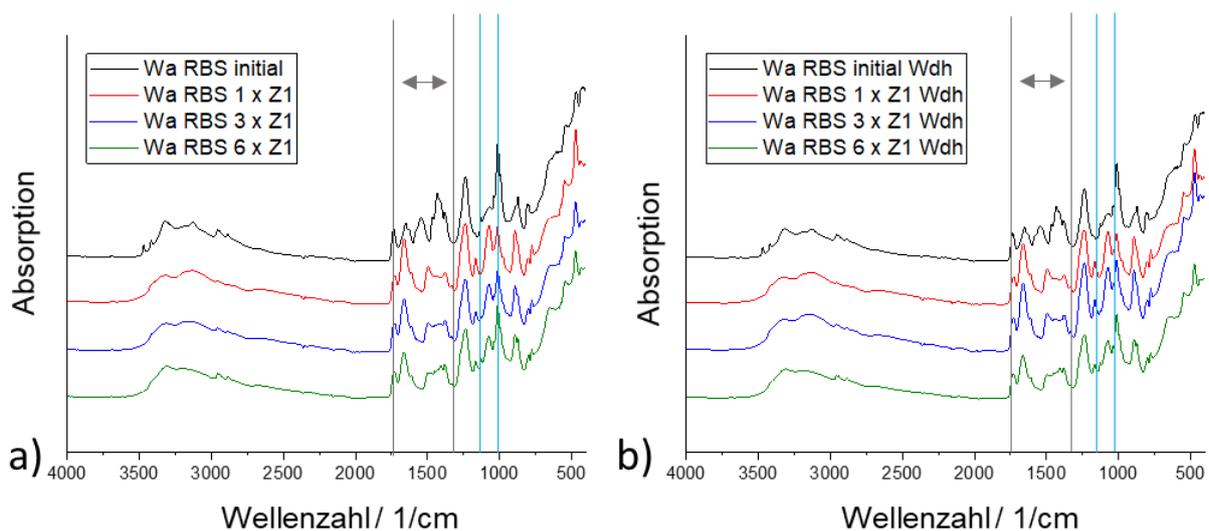


Abbildung 26: ATR Messungen eines nach ETAG 018 Typ Z1 bewitterten Wasserbasierten RBS

Abbildung 27 zeigt die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse der initialen und mehrfach bewitterten Proben. In Abbildung 27 a) ist der Masseverlust in Abhängigkeit der Zeit dargestellt, Abbildung 27 b) zeigt die entsprechende Masseverlustrate. Die Masseverlustrate ergibt sich aus der ersten Ableitung des Masseverlustes nach der Zeit. Bereits nach dem ersten Bewitterungszyklus zeigen sich Veränderungen im thermischen Zersetzungsverhalten.

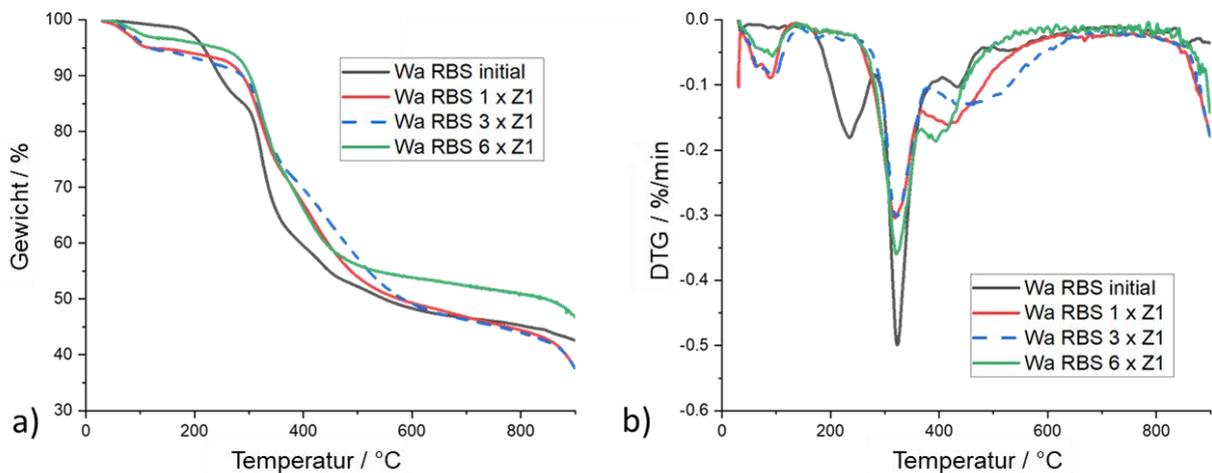


Abbildung 27: Messungen an einem nach ETAG 018 Typ Z1 bewitterten Wasserbasierten RBS; a) TG, b) DTG

Tabelle 9 gibt einen Überblick über die Hauptzersetzungsschritte und der begleitenden Masseverluste wieder. Der vormals erste Zersetzungsschritt der initialen Proben zwischen 200 °C und 300 °C ist bei den bewitterten Proben nicht mehr vorhanden. In diesem Temperaturbereich beginnt APP sich thermisch zu zersetzen und bildet mit PER Phosphorsäureester. [8, 41, 77, 78] Alle bewitterten Proben zeigen eine zusätzliche Zersetzungsschritt zwischen 50 °C und 100 °C. Ebenso ging der vierte Zersetzungsschritt im Bereich von 500 °C nach dem ersten Bewitterungszyklus verloren. Der dritte Zersetzungsschritt hat sich, im Vergleich zur initialen Probe bei ca. 435 °C, bei allen Bewitterungsstufen zu höheren bzw. niedrigeren Temperaturen verschoben und die Massenverlustrate hat sich in dieser Stufe erhöht. Als Ursache für die Veränderung des thermischen Zersetzungsverhaltens werden chemische Reaktion der Komponenten angesehen, welche sich in den ATR Messungen zeigen. Mögliche chemische Reaktionen werden in Kapitel 6.2 ermittelt. Weiterhin wird in Betracht gezogen, dass die Migration der Komponenten von innerhalb nach außerhalb der Beschichtung (vgl. Abbildung 15) das thermische Zersetzungsverhalten beeinflusst.

Tabelle 9: Detaillierte Angabe der Temperatur des maximalen Stoffumsatzes der Hauptzersetzungsschritte und der entsprechenden Masseverluste

Zersetzungsschritt / Probe		Initial	Initial Wdh	1 x Z1	1 x Z1 Wdh	3 x Z1	3 x Z1 Wdh	6 x Z1	6 x Z1 Wdh
# 0	T/°C	-	-	63,9	91	71	94	93,4	94
	Δm/%	-	-	5	5	5,5	5,3	3,3	3,6
# 1	T/°C	235	234	-	318	223	-	-	222
	Δm/%	13,2	13	2	1,3	2,4	2	1,7	0,6
# 2	T/°C	323	324	319	430	322	322	321	322
	Δm/%	26,8	27	22	24,7	20	24	22	29,5
# 3	T/°C	436	434	419	430	446	440	394	386
	Δm/%	6	6,4	24	10	26,4	10,1	20	8,1
# 4	T/°C	329	519	-	-	-	-	-	-
	Δm/%	7,6	6	-	-	-	-	-	-

Die künstliche Bewitterung bewirkt eine physische und chemische Alterung der intumeszierenden Beschichtung. Die physische Alterung ist anhand von Rissen, Wölbungen und Ausblühungen durch eine visuelle Begutachtung erkennbar. Im schlimmsten Fall führen derartiger Alterungserscheinungen zum Verlust der Haftfestigkeit. In den Brandversuchen wurde gezeigt, dass die Brandschutzleistung der Proben während der künstlichen Bewitterung abgenommen hat. Die aufgenommenen Temperaturkurven weisen einen von der Bewitterungsdauer unabhängigen Verlauf auf. Die Brandrückstände zeigen, dass die zunehmende Dauer der Bewitterung die Qualität der schaumartigen Rückstände negativ beeinflusst. Anhand der Infrarotspektroskopie wurde belegt, dass sich die chemische Zusammensetzung der intumeszierenden Beschichtung während der Bewitterung ändert. Als Ursachen für die witterungsinduzierte geminderte Schaumqualität werden die chemischen Reaktionen der Komponenten sowie die Migration der Komponenten, welche sich in Form von Ausblühungen zeigt, genannt. Die thermogravimetrische Analyse weist darauf hin, dass das thermische Zersetzungsverhalten der Beschichtung durch die Bewitterung beeinflusst wird. Der Verlust des ersten thermischen Zersetzungsschrittes, in welchem APP mit PER reagiert, deutet daraufhin, dass nach der Bewitterung mindestens eine der Beiden Substanzen nicht mehr in vollem Umfang der Reaktion zur Verfügung steht.

## 6 Künstliche Bewitterung der einzelnen Komponenten und deren Kombinationen

In diesem Kapitel wird die Alterung der aktiven Komponenten einer intumeszierenden Beschichtung untersucht. In 6.1 wird die Lagerstabilität der aktiven Komponenten untersucht, in Kapitel 6.2 wird der Einfluss der Bewitterung auf die aktiven Komponenten und deren Wechselwirkungen untersucht. Zur Untersuchung der Lagerstabilität der einzelnen Komponenten werden für die Bewitterung in 6.1 annähernd konstante Bedingungen gewählt. Im Gegensatz dazu erfahren die Proben in Kapitel 6.2 eine ständige Wechselbeanspruchung, indem mehrmals pro Tag die klimatischen Bedingungen verändert werden. Hierdurch soll eine zeittraffende Beanspruchung der natürlichen Bewitterung simuliert werden.

### 6.1 Prüfung der Lagerungsstabilität anhand künstlicher Bewitterung

Indem die aktiven Komponenten Melamin, APP 202, PER (PM40), MEL, TiO<sub>2</sub> für insgesamt 2500 h separat in einem Bewitterungsgerät ausgelagert wurden, soll eine Lagerungsdauer von mehreren Jahren simuliert werden. Die klimatischen Bedingungen wurden aus den Beanspruchungsbedingungen für Typ Y (Reaktives Beschichtungssystem für die Verwendung in Innenräumen und in teilweise der Witterung ausgesetzten Bereichen) der ETAG 018 Teil 2 abgeleitet und sind in Tabelle 10 dargestellt. Die Lagerung erfolgte in zwei aufeinander folgenden Abschnitten mit konstanten Bedingungen. Um die natürliche Sonneneinstrahlung nachzustellen, wurden die Proben mit ultraviolettem Licht bestrahlt. Abbildung 28 zeigt die Montage der Proben in der Klimakammer. Die UV-Strahlung wurde mit Spiegeln auf die Probenoberfläche gelenkt.

*Tabelle 10: Bedingungen für die künstliche Bewitterung der aktiven Komponenten zur Simulation der Lagerungsstabilität*

2500 h	
1275 h	1275 h
40 °C; 95 % RH	70 °C; 20 % RH
UV-Strahlung 35 W/m <sup>2</sup>	



*Abbildung 28: Bewitterungsgerät mit Proben*

Zu Beginn der Alterung wurde am Geruch festgestellt, dass Ammoniak als flüchtiger Bestandteil entweicht. Abbildung 29 zeigt die ATR-IR Spektren der initialen und bewitterten Komponenten. Da die Absorptionsintensitäten nicht zur quantitativen Analyse geeignet sind, wurde auf eine Skalierung bewusst verzichtet. Das Spektrum des bewitterten APP 202 zeigt im Vergleich zum Spektrum der initialen Probe Veränderungen, Abbildung 30 zeigt eine vergrößerte Darstellung des Betroffenen Wellenzahlbereichs.

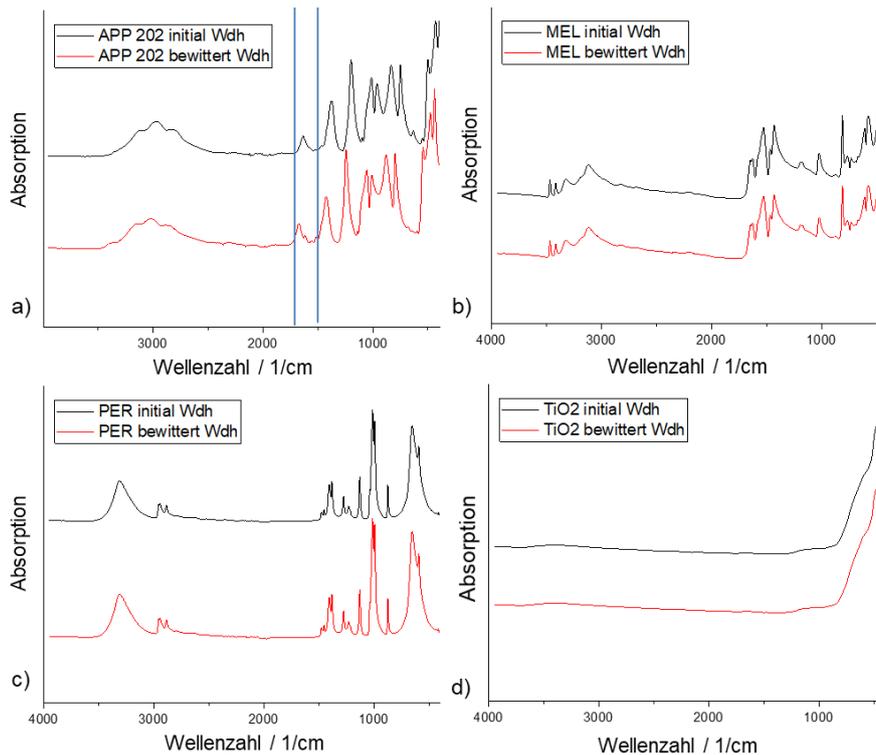


Abbildung 29: ATR Messung an einzeln gealterten Bestandteilen

Nach der Alterung sind neue Peaks im Bereich  $1630\text{ cm}^{-1}$  bis  $1500\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 30) entstanden welche auf eine chemische Veränderung der Substanz hinweisen. Die Spektren der gealterten Proben MEL, PER und  $\text{TiO}_2$  (Abbildung 29 b) bis d)) zeigen keine Änderungen. Das Gewicht der Proben hat sich während der künstlichen Bewitterung nicht geändert.

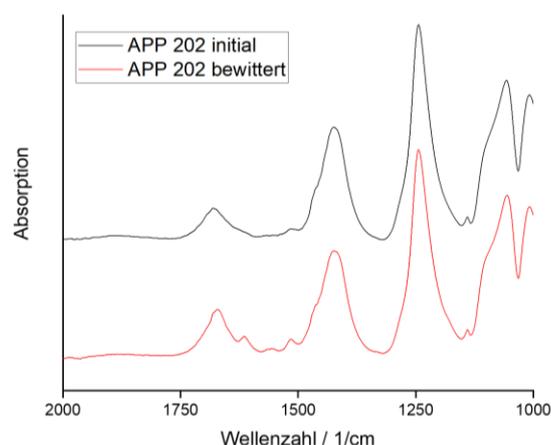


Abbildung 30: Vergrößerter Ausschnitt der ATR Messung des initialen und gealterten APP 202

Abbildung 31 zeigt den Masseverlust und die Zersetzungsrate während der TG Messung der initialen und bewitterten Proben. Die Graphen der

Wiederholungsmessung befinden sich in Abbildung 59. Abbildung 31 a) und b) zeigen eine Veränderung des thermischen Zersetzungsverhaltens des APP 202 nach der künstlichen Bewitterung. Der erste thermische Zersetzungsschritt zwischen 250 °C bzw. 260 °C ist nach der künstlichen Bewitterung nicht mehr vorhanden. Das DTG Signal zeigt nach der Bewitterung die Ausbildung eines neuen Peaks der auf den zweiten Zersetzungsschritt bei 380 °C folgt. Tabelle 11 beinhaltet die Temperaturangaben der einzelnen Zersetzungsschritte des APP 202 und die entsprechenden Masseverluste.

Der Masseverlust hat sich im Temperaturbereich von 3000 °C bis 390 °C leicht erhöht. Die Daten der Wiederholungsmessung sind ebenfalls in Tabelle 11 enthalten, die Graphen der Wiederholungsmessungen befinden sich in Abbildung 60. Die Abbildung 31c) – e) zeigen, dass die künstliche Bewitterung keine Auswirkungen auf das thermische Zersetzungsverhalten der Substanzen PER, MEL und TiO<sub>2</sub> hat.

Von den untersuchten Substanzen APP 202, PER, MEL und TiO<sub>2</sub>, zeigt ausschließlich das APP 202 Veränderungen im molekularen Aufbau und der thermischen Zersetzung infolge der künstlichen Bewitterung. Es wird davon ausgegangen, dass PER, MEL und TiO<sub>2</sub> sich als lagerstabil erweisen, die Haltbarkeit von APP 202 jedoch begrenzt ist.

*Tabelle 11: Masseverluste und Temperatur des maximalen Stoffumsatzes der einzelnen thermischen Zersetzungsschritte des initialen und bewitterten APP 202*

Zersetzungsschritt	Probe	APP 202 ini	APP 202 ini Wdh	APP 202 bew.	APP 202 bew. Wdh
#1	T / °C	254	257	-	-
	Δm / %	3,3	3,2	-	-
#2	T / °C	317	325	310 / 380	307 / 384
	Δm / %	18	18,2	19,2	21,3
#3	T / °C	579	562	560	565
	Δm / %	44	38,4	42	38,1
#4	T / °C	751	756	760	771
	Δm / %	10,5	16	10,8	19,2

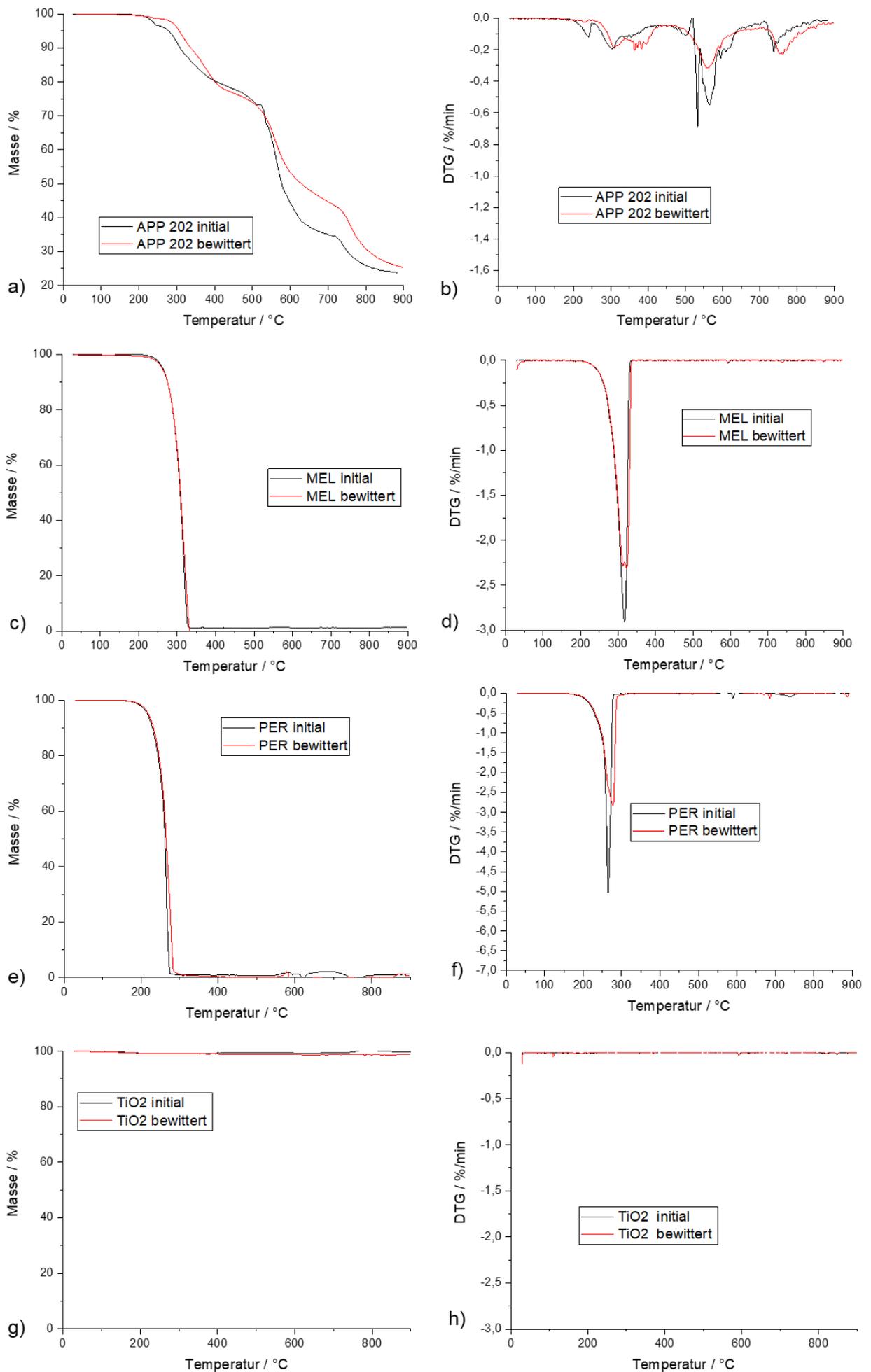


Abbildung 31: TG Messungen an einzeln gealterten Bestandteilen

## 6.2 Künstliche Bewitterung einzelner Komponenten und deren Kombinationen

Der Einfluss der Bewitterung auf das Alterungsverhalten der aktiven Komponenten wurde anhand wechselnder Bewitterungsbedingungen simuliert. Die gewählten Bedingungen bilden eine Beanspruchung von mehreren Jahren in der realen Anwendung nach. Die klimatischen Bedingungen wurden aus den Beanspruchungsbedingungen für Typ Y (Reaktives Beschichtungssystem für die Verwendung in Innenräumen und in teilweise der Witterung ausgesetzten Bereichen) der ETAG 018 Teil 2 abgeleitet und sind in Tabelle 12 dargestellt. Im Gegensatz zu den Bedingungen aus Kapitel 6.1 folgt auf eine sechsstündige Phase mit hoher Luftfeuchtigkeit und Zimmertemperatur eine sechsstündige Phase mit geringer Luftfeuchtigkeit und erhöhter Temperatur. Weiterhin werden die Proben in jeder Bewitterungsphase der UV-Strahlung (290 – 400 nm) ausgesetzt. Abbildung 10 zeigt die Aufbewahrung der Proben im Bewitterungsgerät. Zusätzlich wurde ein Duplikat jeder Probe hinter einer Abdeckung bewittert, um die UV-Strahlung abzuschirmen und den Einfluss der UV-Strahlung auf den Effekt der künstlichen Bewitterung zu untersuchen. Da die Ergebnisse aus 6.1 darauf hinweisen, dass das in der Mikroverkapselung des APP enthaltene MEL während der künstlichen Bewitterung mit dem APP reagiert, wurde sowohl ein unverkapseltes APP und weitere mikroverkapselte APP Varianten in die Versuchsreihen von 6.2.1 mit aufgenommen.

*Tabelle 12: Bedingungen für die Bewitterung unter Wechselbeanspruchung der Komponenten*

Dauer eines Zyklus, Tag	Zeit für einen Zyklus	
1. bis 21.	6 h	6 h
	40 °C °C; 95 % RH	70 °C; 20% RH
	UV-Strahlung 35 W/m <sup>2</sup> (optional)	

Der Zustand der Proben wird mit „Z\_“ abgekürzt. In den Platzhalter wird ein Zähler eingefügt. Der Zähler wird fortlaufend nummeriert und nach jedem abgeschlossenen Zyklus um eins erhöht. Nachdem die Proben nach drei Wochen den ersten Zyklus nach Tabelle 12 durchlaufen haben, werden die entnommenen Proben mit dem Attribut „Z1“ versehen. Die Proben, welche zusätzliche mit UV-Strahlung beansprucht

werden, werden mit dem Zusatz „UV“ gekennzeichnet. Nach der künstlichen Bewitterung wurden alle Proben für 24 h bei 40 °C und 20 % RH getrocknet.

### 6.2.1 Die witterungsbedingten Degradation einzelner Komponenten

Das Gewicht der Proben ist während der künstlichen Bewitterung konstant geblieben. Abbildung 32 zeigt die Ergebnisse der AT-IR Messungen. Die Wiederholungsmessungen sind in Abbildung 61 abgebildet. Das IR Spektrum des mit Melamin verkapseltem APP 202 weist nach der künstlichen Bewitterung im Vergleich zum Spektrum der initialen Probe im Bereich von  $1630\text{ cm}^{-1}$  bis  $1500\text{ cm}^{-1}$  neue Absorptionspeaks auf. Abbildung 33 zeigt eine vergrößerte Darstellung des betroffenen Wellenzahlbereichs ausgewählter Proben.

Die Spektren der mit und ohne UV-Strahlung bewitterten APP 202 Probe weisen keine Unterschiede auf. Die Peaks des mit Melaminformaldehyd passivierten APP 231 haben im Bereich von  $1630\text{ cm}^{-1}$  bis  $1530\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu den Peaks zwischen  $1680\text{ cm}^{-1}$  und  $1420\text{ cm}^{-1}$  nach der Bewitterung an Intensität verloren. Dies trifft sowohl für die Proben zu, welche mit und ohne UV-Strahlung bewittert wurden (Abbildung 32 b). Bei dem mit Melaminharz verkapselten APP 462 (Abbildung 32 c) nimmt nach der künstlichen Bewitterung (mit und ohne UV-Strahlung) die Absorptionsintensität bei  $1560\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu den benachbarten Peaks bei  $1420\text{ cm}^{-1}$  und  $1670\text{ cm}^{-1}$  ab. Die UV-Strahlung bewirkt, dass die Intensität des Peaks bei  $1670\text{ cm}^{-1}$  zunimmt. Das mit Melaminharz verkapselte APP 487 weist nach der Bewitterung mit UV-Strahlung im Vergleich zu der initialen Probe und der ohne UV-Strahlung bewitterten Probe eine erhöhte Absorption im Bereich von  $1760\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Peaks im Bereich von  $1600\text{ cm}^{-1}$  -  $1520\text{ cm}^{-1}$  fallen bei der mit UV-Strahlung bewitterten Probe jedoch niedriger aus als bei der initialen und ohne UV-Strahlung bewitterten Probe (Abbildung 32 f). Für das mit Melaminharz verkapselte APP 489 wurden die Peaks bei  $1425\text{ cm}^{-1}$  und  $1670\text{ cm}^{-1}$  der initialen Probe als Bezugspunkte gewählt. Die Bewitterung mit und ohne UV-Strahlung führt zu einer erhöhten Absorption im Bereich von  $1640\text{ cm}^{-1}$  bis  $1600\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 32 g). Die Bewitterung unter UV-Beanspruchung reduzierte die Absorption bei  $1500\text{ cm}^{-1}$  und  $1554\text{ cm}^{-1}$ .

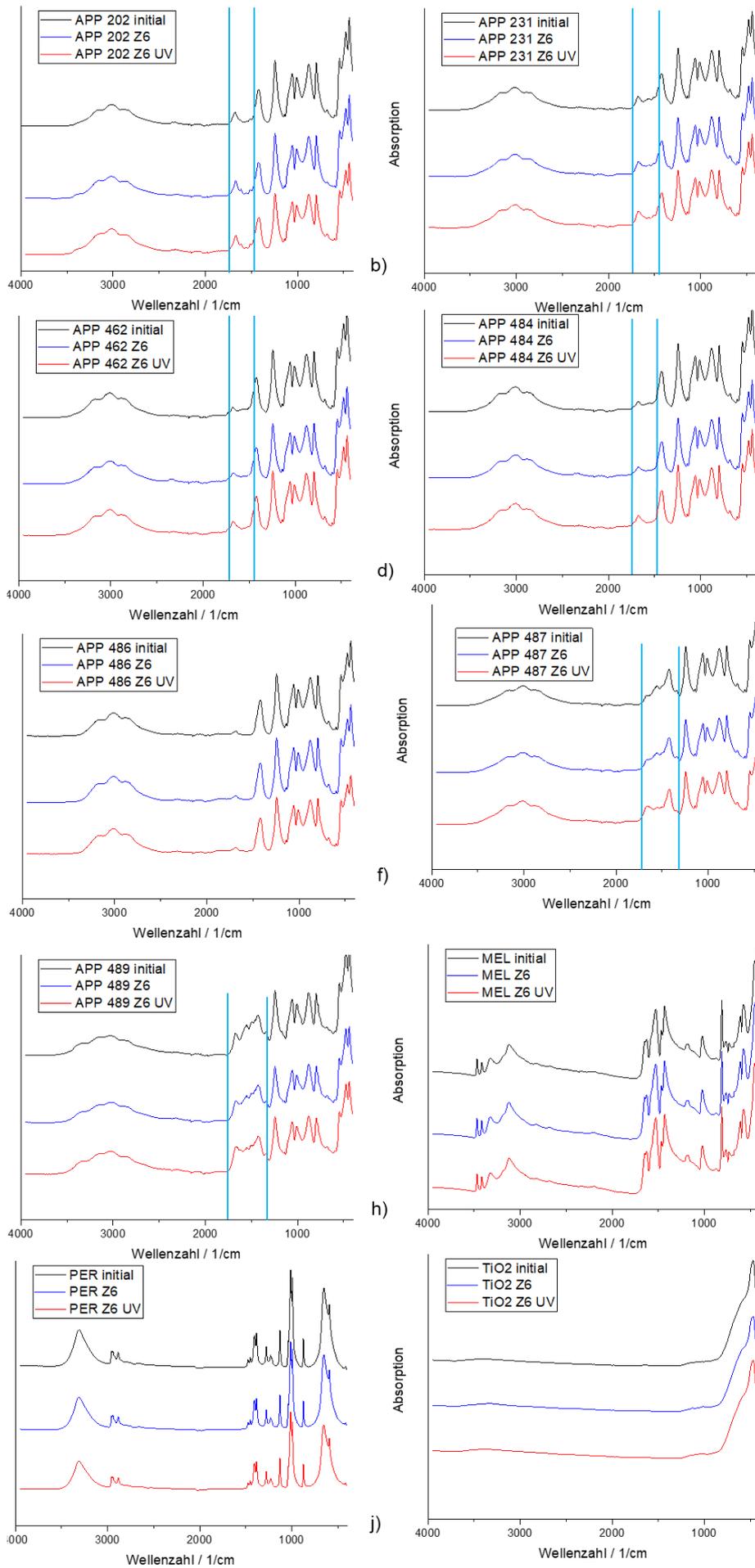


Abbildung 32: ATR Messung an gealterten Einzelkomponenten

Die Absorptionsspektren des unverkapselten APP 484, MEL, PER und TiO<sub>2</sub> zeigen nach der künstlichen Bewitterung keine Veränderungen. Die Veränderungen im IR-Absorptionsspektrum der mit melaminhaltigen Substanzen verkapselten APP Produkte weisen darauf hin, dass sich die chemische Zusammensetzung dieser Komponenten während der künstlichen Bewitterung änderte. Da die Absorption bei den betroffenen Komponenten APP 202 (mit Melamin passiviert), APP 231, APP 462, APP 487, und APP 489 (alle vier Substanzen jeweils mit Melaminharz passiviert) im selben Wellenzahlbereich erfolgt (1400 cm<sup>-1</sup> bis 1700 cm<sup>-1</sup>) wird davon ausgegangen, dass bei den genannten Komponenten ähnliche Reaktionen stattfinden bzw. ähnliche Reaktionsprodukte entstehen. Aufgrund der Zusammensetzung dieser Komponenten, welche im Fall von APP 202 lediglich aus MEL und APP besteht, wird eine chemische Reaktion von APP und MEL in Betracht gezogen. Im Falle des APP 231, APP 462, APP 487 und des APP 489 kann die kovalente Vernetzung des MEL mit Formaldehyd die Reaktion mit APP nicht vollständig verhindern. Die ATR Spektren des initialen und des bewitterten APP 486, dessen Mikroverkapselung auf Silane basiert, sind identisch. Dieser Sachverhalt unterstützt diese These, dass festgestellten chemischen Veränderungen des APP auf eine Reaktion mit MEL zurückzuführen sind.

Abbildung 34 und Abbildung 35 zeigen den temperaturabhängigen zeitlichen Verlauf des thermischen Zersetzungsverhaltens der initialen und bewitterten aktiven Komponenten in Form des Masseverlustes (TG) und der Masseverlustrate (DTG). Die entsprechenden Wiederholungsmessungen sind in Abbildung 62 und Abbildung 63 dargestellt. Abbildung 34 a) und b) zeigen die Ergebnisse der TG und DTG Messung des mit Melamin passivierten APP 202 vor und nach der Bewitterung. Analog zu den Messungen der unter konstanten Bedingungen bewitterten Proben aus 6.1 entfällt bei der bewitterten Probe der erste thermische Zersetzungsschritt zwischen 250 °C und 260 °C (Abbildung 34 b). Der zweite Zersetzungsschritt bei etwa 320 °C teilt sich in zwei Abschnitte im Bereich von 300 °C und 390 °C auf. Diese Beobachtung gleicht den Messungen aus Kapitel 6.1. Der Masseverlust hat sich in diesem Temperaturbereich im Vergleich zum initialen Wert um ca. 20 % erhöht. Tabelle 13 enthält die quantitativen Angaben zu den jeweiligen Zersetzungsschritten von APP 202. Infolge der künstlichen Bewitterung hat sich der Masseverlust des dritten Zersetzungsschrittes leicht erhöht.

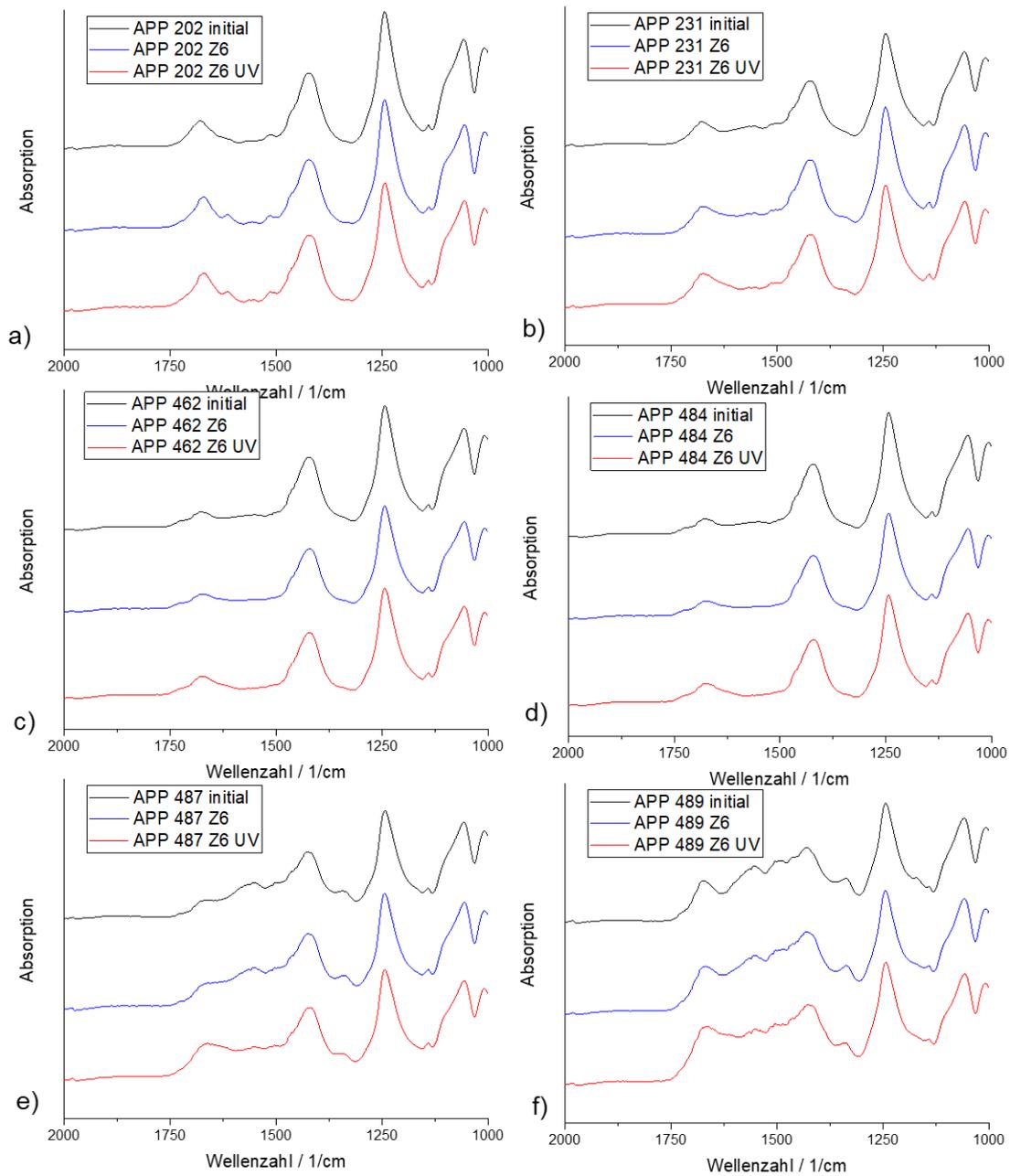


Abbildung 33: Vergrößerte Ausschnitte der ATR Messungen an den initialen und bewitterten APP Proben

Tabelle 13: Masseverluste und Temperatur des maximalen Stoffumsatzes der einzelnen thermischen Zersetzungsschritte des initialen und bewitterten APP 202

Zersetzungsschritt	Probe	APP 202 initial	APP 202 initial Wdh	APP 202 Z5 UV	APP 202 Z5 UV Wdh
#1	T / °C	254	257	-	-
	$\Delta m$ / %	3,3	3,2	-	-

#2	T/°C	317	325	300	300
	$\Delta m/\%$	18	18,2	22,2	22,2
#3	T/°C	579	562	560	570
	$\Delta m/\%$	44	38,4	55,3	51,2
#4	T/°C	751	756	767	760
	$\Delta m/\%$	10,5	16	7,7	10,5

Das thermische Zersetzungsverhalten des unverkapselten APP 484, des mit Melaminharz verkapselten APP 462, MEL, PER und TiO<sub>2</sub> hat sich durch die künstliche Bewitterung nicht verändert. In den Absorptionsspektren zeigt sich, dass die APP Sorten, welche mit MEL oder mit einer auf MEL basierenden Substanz verkapselt wurden, neue Molekülbindungen ausgebildet haben. Da im Absorptionsspektrum des unverkapselten APP 484 und des silanisierten APP 486 keine Veränderungen erkennbar sind, wird eine chemische Reaktion zwischen APP und Melamin-(haltigen Verkapselungsmaterial) als Ursache für das veränderte Absorptionsverhalten genannt. Das melaminverkapselte APP 202 zeigt nach der Bewitterung ein verändertes thermischen Zersetzungsverhalten, das mit Melaminharz verkapselte APP 462 nicht. Die Änderung des thermischen Zersetzungsverhaltens des APP 202 ist auf die Reaktion des APP mit dem melaminhaltigen Verkapselungsmaterial zurückzuführen. Die ATR Messung (Abbildung 33) weist bereits auf eine chemische Reaktion während der künstlichen Bewitterung hin. Im Unterschied zu APP 202 ist APP 462 nicht mit reinem Melamin, sondern mit einem Melaminharz, Melaminformaldehyd verkapselt. Bei diesem Verkapselungsprozess wird das Melamin mit dem Kunstharz kovalent vernetzt, wodurch sich eine höhere Belastbarkeit der Mikroverkapselung als bei einer reinen Melaminschicht ergibt. Die Reaktionsprodukte des Verkapselungsmaterials mit dem APP wurden zwar im IR-Spektrum erfasst, jedoch ist das Melaminharz ausreichend resistent, sodass nur ein geringer Teil Melaminharzes während der Bewitterung mit dem APP reagierte. Die Umgesetzte Stoffmenge ist zu gering, um die thermische Zersetzung des APP Produktes messbar zu beeinflussen, wie dies bei APP 202 erfolgte. Aufgrund der der kovalenten Vernetzung des MEL mit dem Formaldehydharz, erweist sich die Mikroverkapselung des APP 462 als witterungsbeständiger als die Mikroverkapselung des APP 202

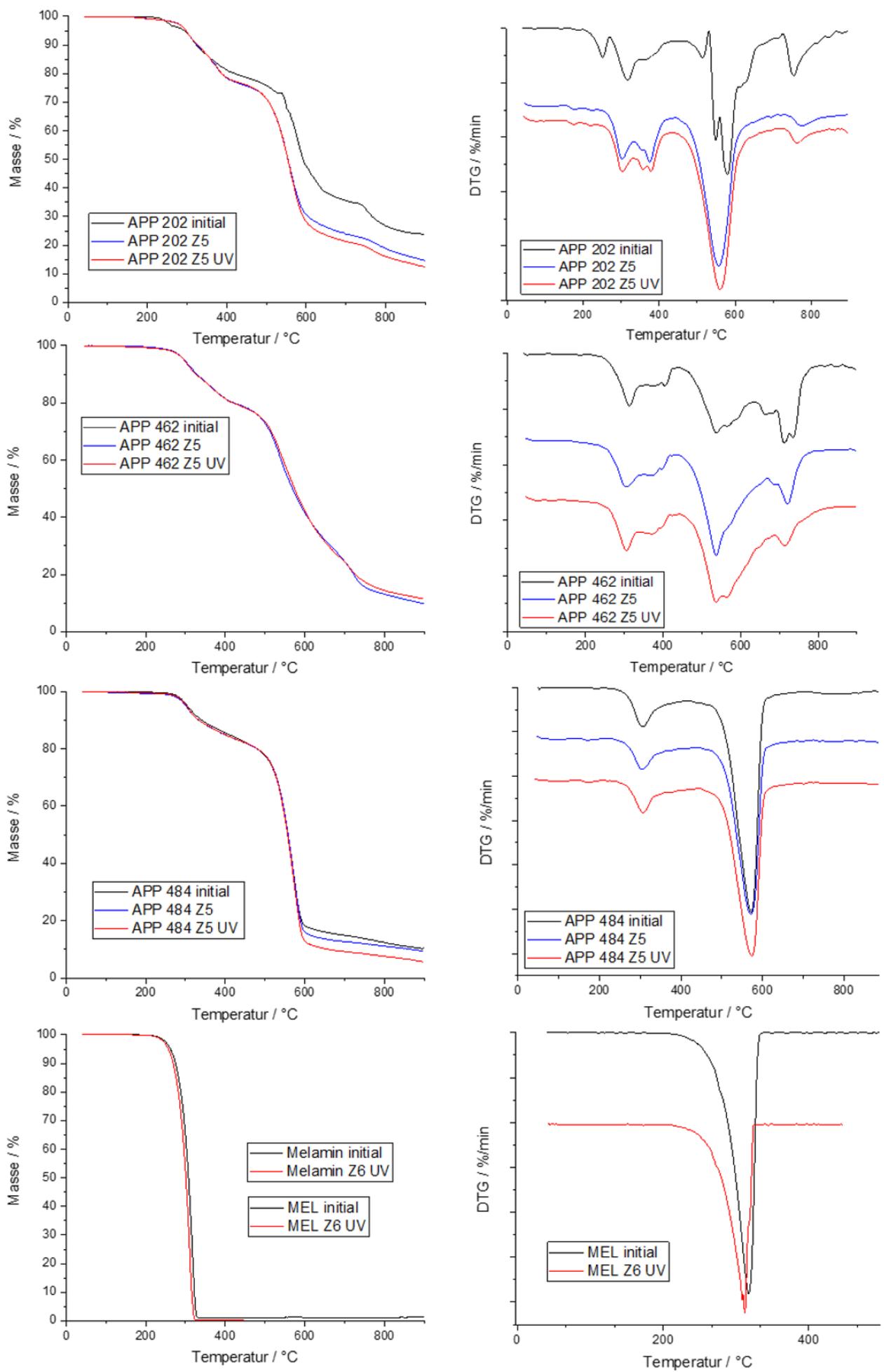


Abbildung 34: TG und DTG Messungen an einzeln gealterten Komponenten

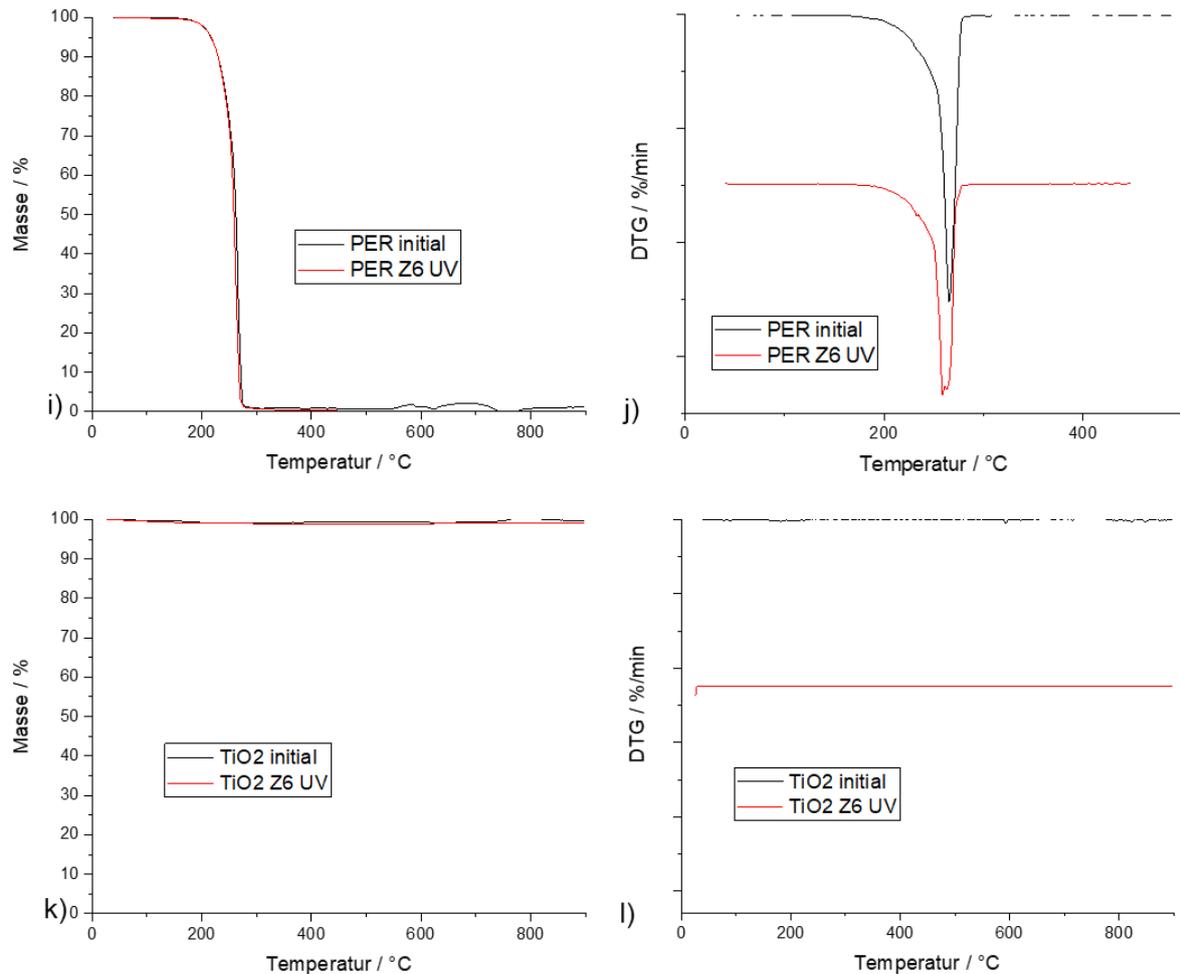


Abbildung 35: TG und DTG Messungen an einzeln gealterten Komponenten

## 6.2.2 Die witterungsbedingte Degradation von Komponentenmischungen

Die ATR Spektren der bewitterten Beschichtung (Abbildung 26) sowie des bewitterten APP 202 (Abbildung 30 und Abbildung 33) weisen darauf hin, dass die aktiven Komponenten - insbesondere APP und MEL - während der Bewitterung miteinander reagieren. Zur Kontrolle der Hypothese werden folgende Mischungen künstlich bewittert und anschließend mittels ATR-IR untersucht.

APP + MEL, APP + PER und APP + TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> + MEL und TiO<sub>2</sub>+ PER

TiO<sub>2</sub> + APP + MEL und TiO<sub>2</sub> + APP + PER

Bei allen Mischungen hat sich das Gewicht während der künstlichen Bewitterung nicht geändert. Abbildung 36 vergleicht das IR Absorptionsspektrum der initialen und

bewitterten Komponentenmischungen. Die Wiederholungsmessung sind Abbildung 64 dargestellt, Abbildung 37 enthält vergrößerte Ausschnitte einzelner Messungen. Das Absorptionsspektrum der initialen und bewitterten AP-MEL-Mischung ist in Abbildung 36 a) und Abbildung 37 a) dargestellt. Um die Spektren miteinander vergleichen zu können, wurde der Absorptionsspeak bei  $1244\text{ cm}^{-1}$  als Referenz verwendet. Infolge der künstlichen Bewitterung hat sich das Absorptionsverhalten im Bereich zwischen  $1300\text{ cm}^{-1}$  und  $1750\text{ cm}^{-1}$  geändert. Sowohl in Anwesenheit („helle Bewitterung“) auch als in Abwesenheit der UV-Strahlung („dunkle Bewitterung“) hat sich während der Bewitterung eine Schulter bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  ausgebildet. Die dunkle Bewitterung führte zu einer Zunahme der Absorptionsintensität bei  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Dahingegen nahm die Intensität der Peaks bei  $1430\text{ cm}^{-1}$  und  $1530\text{ cm}^{-1}$  infolge der dunklen Bewitterung ab. Weiterhin sind bei  $780\text{ cm}^{-1}$ ,  $1172\text{ cm}^{-1}$  und  $1336\text{ cm}^{-1}$  weitere kleine Peaks entstanden.

Äquivalent zur dunklen Bewitterung führte die helle Bewitterung zu einer Zunahme der Intensität bei  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Im Unterschied zur dunklen Bewitterung nahm die Absorption bei  $1530\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1430\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zum initialzustand ab. Ähnlich zur dunklen Bewitterung entstanden bei  $780\text{ cm}^{-1}$ ,  $1172\text{ cm}^{-1}$  und  $1336\text{ cm}^{-1}$  neue Absorptionsbanden. Im Vergleich zur dunklen Bewitterung fällt der Peak bei  $1530\text{ cm}^{-1}$  nach der hellen Bewitterung deutlich höher aus.

Abbildung 36 zeigt die Absorptionsspektren der initialen und bewitterten APP+MEL+TiO<sub>2</sub> Mischungen. Im Bereich der  $1300\text{ cm}^{-1}$  und  $1750\text{ cm}^{-1}$  folgen die Absorptionsspektren der hell- und dunkel bewitterten Mischung dem gleichen qualitativen Verlauf wie die äquivalenten Spektren der APP+MEL Mischung, die Anwesenheit von Titandioxid hat in diesem Absorptionsbereich keinen Einfluss auf den Effekt der künstlichen Bewitterung. Ebenso haben sich bei  $780\text{ cm}^{-1}$ ,  $1172\text{ cm}^{-1}$  und  $1336\text{ cm}^{-1}$  neue Absorptionsbanden gebildet. Im Bereich zwischen  $600\text{ cm}^{-1}$  und  $740\text{ cm}^{-1}$  führte die helle und dunkle künstliche Bewitterung zu einer Minderung des Absorptionssignals.

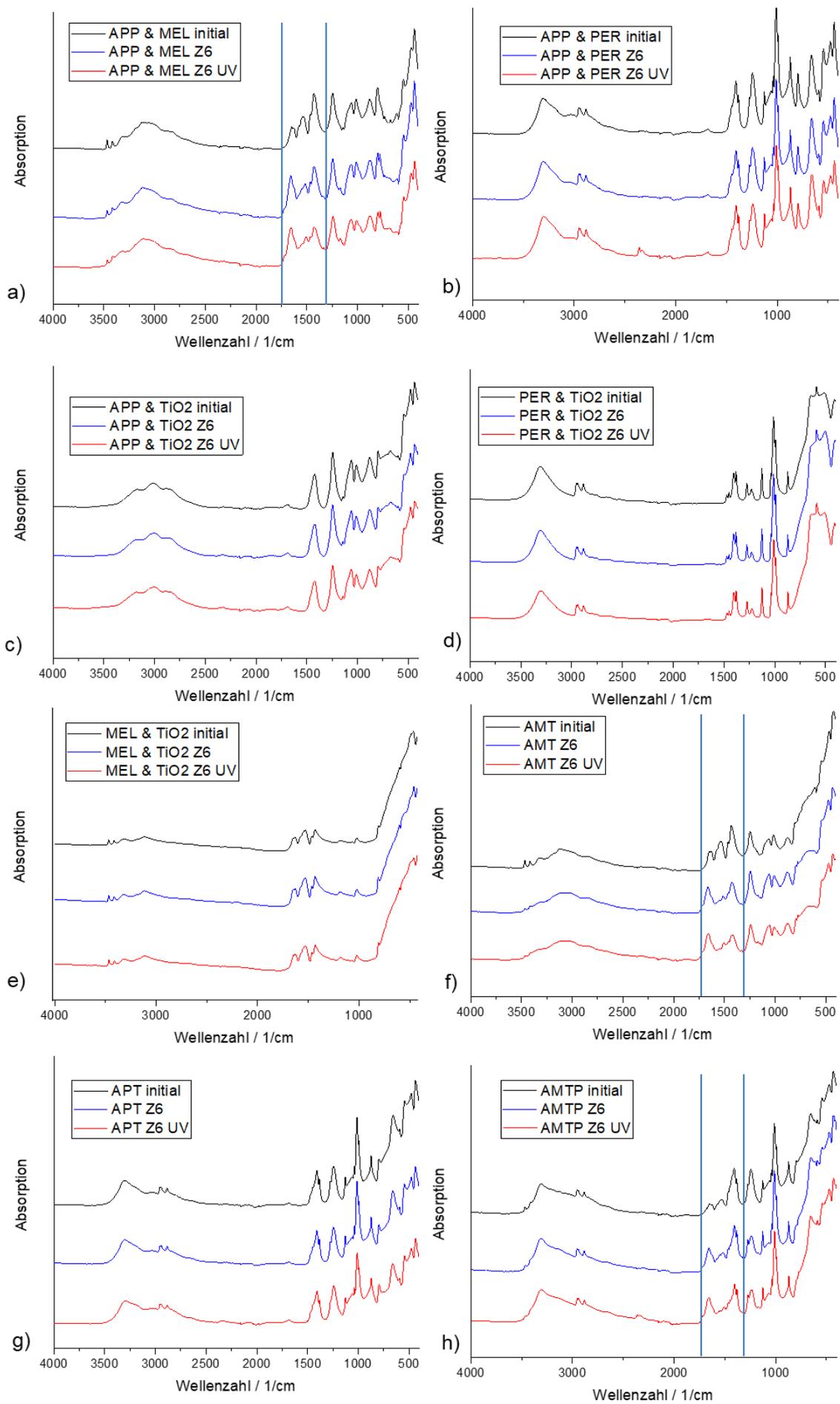


Abbildung 36: ATR Messungen an gealterten Mischungen einzelner Komponenten

Weiterhin ist die Absorptionsintensität der bewitterten APP+MEL+TiO<sub>2</sub> Mischung bei 3467 cm<sup>-1</sup> und 3417 cm<sup>-1</sup> geringer als bei der initialen Mischung. Dieser Effekt tritt bei der hellen Bewitterung stärker auf als bei der dunklen Bewitterung.

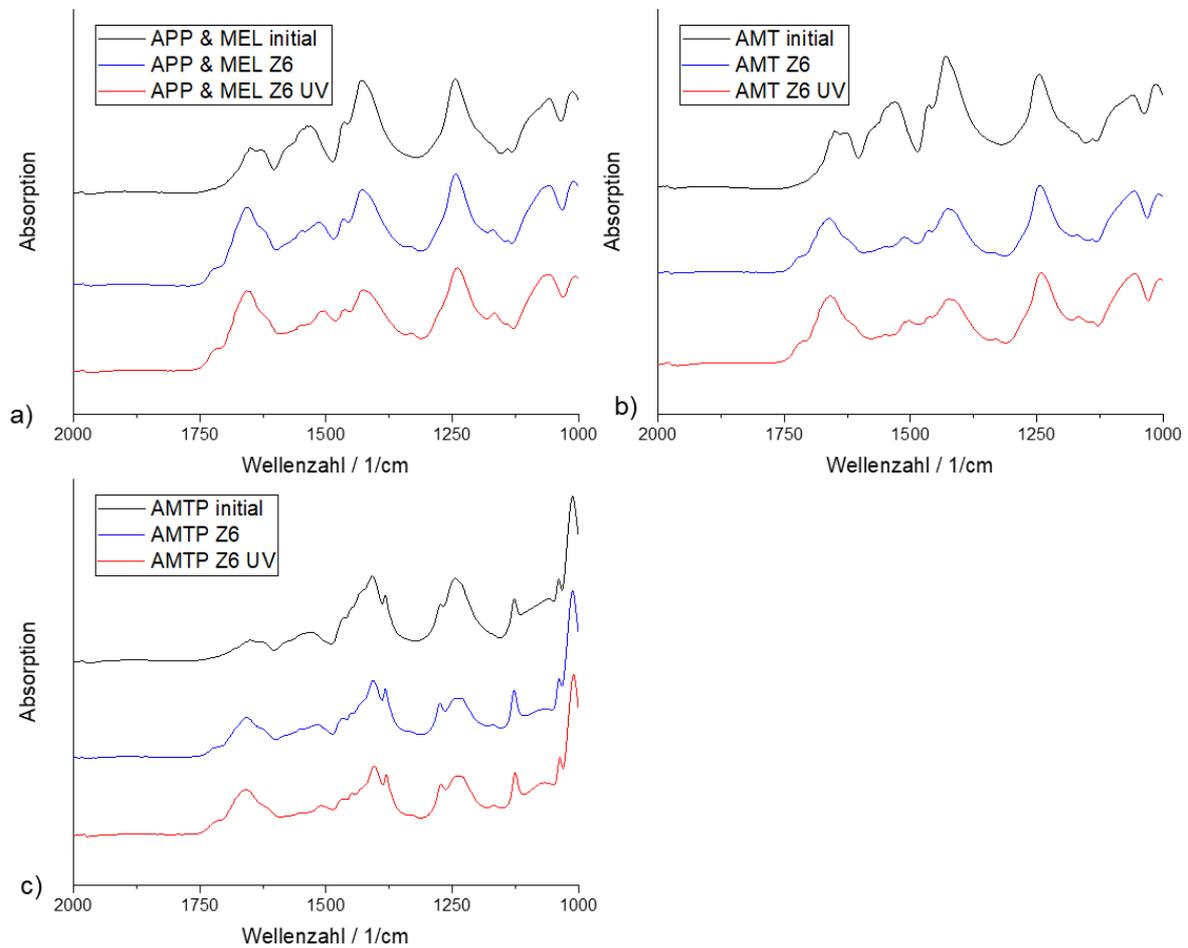


Abbildung 37: Vergrößerte Ausschnitte der ATR Spektren der initialen und bewitterten Mischungen

Bei den Mischungen APP+PER, APP+PER+TiO<sub>2</sub>, APP+TiO<sub>2</sub> und MEL+TiO<sub>2</sub> haben sich die Absorptionsspektren während der künstlichen Bewitterung nicht geändert. Die ATR Messungen der bewitterten Mischungen, die sowohl APP als auch MEL enthalten, bekräftigen die Hypothese aus 6.2.1, dass APP und MEL während der künstlichen Bewitterung miteinander reagieren.

Anhand von TGA Messungen wird untersucht, ob sich die mittels ATR detektierte, witterungsinduzierte Änderung der chemischen Zusammensetzung des APP+MEL Gemisches auf die durch Hitze aktivierte Reaktion der Mischung auswirkt. Abbildung

38 zeigt die Ergebnisse der TGA Messungen in Form des temperaturabhängigen Masseverlustes und der zugehörigen Masseverlustrate. Die Wiederholungsmessungen sind in Abbildung 65 dargestellt. Die Bewitterung richtet sich dabei nach Tabelle 12, die Mischungen wurden mit UV-Strahlung beansprucht.

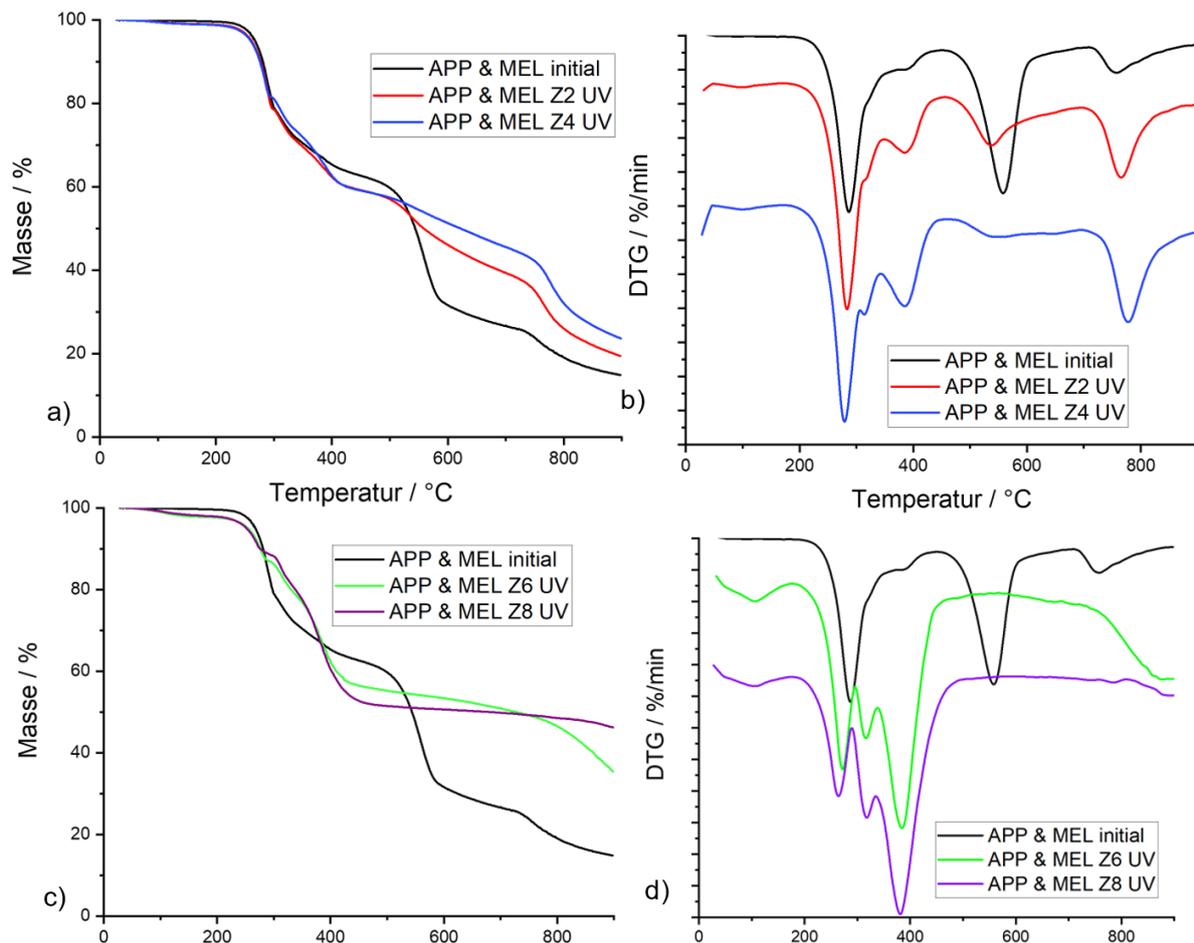


Abbildung 38: TG und DTG Messung an gealterten APP+MEL-Mischungen

Abbildung 38 a) und b) zeigen das thermische Zersetzungsverhalten der initialen APP+MEL Mischung, nach zwei Bewitterungszyklen (Z2) und nach vier Bewitterungszyklen (Z4). Tabelle 14 vergleicht die Temperaturen und Masseverluste der entsprechenden Zersetzungsschritte. Die APP+MEL weist ein höheres Rückstandsgewicht und eine höhere Temperaturstabilität auf als die einzelnen Substanzen APP und MEL auf (vgl. Abbildung 34 e) und g)). [21]

Der maximale Stoffumsatzes bei ca. 385 °C (Zersetzungsschritt #2) nimmt bei Z2 und Z4 im Vergleich zur initialen Probe mit fortschreitender Bewitterungsdauer zu. Der Masseverlust in diesem Temperaturbereich (Zersetzungsschritt #2) verdoppelt sich bei der Bewitterungsdauer Z2 bzw. verdreifacht sich im Falle von Z4 im Verhältnis zur

initialen Mischung. Das DTG Signal des bewitterten, mit MEL verkapselten APP 202, weist im Bereich der 380°C ebenfalls einen gesteigerten Stoffumsatz im Vergleich zur initialen Probe auf. Diese Analogie lässt darauf schließen, dass das Verkapselungsmaterial des APP 202 während der Bewitterung zu ähnlichen Produkten reagiert wie das APP+MEL Gemisch während der Bewitterung.

*Tabelle 14: Temperatur und Massenverluste der einzelnen Zersetzungsschritte der initialen und bewitterten MEL+ APP-Mischungen*

Zersetzungsschritt		Ini 01	Ini 02	Z2 01	Z2 02	Z4 01	Z4 02
#1	T/°C	286	286	283	279	279	277
	Δm/%	32	32	31	27	27	27
#1,5	T/°C	-	-	315	315	315	315
	Δm/%	-	-	-	-	-	-
#2	T/°C	389	380	386	386	385	384
	Δm/%	5	6	10	12	14	14
#3	T/°C	557	558	537	541	539	548
	Δ m/%	37	37	20	22	13	16
#4	T/°C	757	760	767	763	777	774
	Δm/%	11	13	20	21	23	23
Rückstand /%		15	12	19	18	23	20

Ausgehend von der initialen Probe, wird der Masseverlust des dritten Zersetzungsschrittes mit voranschreitender Dauer der Bewitterung reduziert. Weiterhin wird im vierten Zersetzungsschritt der Z2 und Z4 Proben mehr Masse umgesetzt als bei der initialen Probe. Am Ende der Messungen verbleiben bei den bewitterten Proben ein höheres Rückstandsgewicht.

Die Abbildung 38 c) und d) veranschaulichen das thermische Zersetzungsverhalten der APP+MEL Mischung nach sechs Bewitterungszyklen (Z6) bzw. nach acht Bewitterungszyklen (Z8). Die zugehörigen Masseverluste und Temperaturen sind in Tabelle 15 dargestellt. Bei den Z6 und Z8 Proben hat sich ein weiterer Zersetzungsschritt bei etwa 315 °C ausgeprägt, welcher sich im DTG Signal der Z2 und Z4 Proben bereits als Schulter zeigt. Der Stoffumsatz des zweiten Zersetzungsschrittes (bei etwa 385 °C) ist bei der Z6-Mischung auf den vier bis fünf-fachen Wert der initialen Mischung gestiegen. Bei der Z8-Mischung stieg der

Stoffumsatz auf das fünf bis acht Fache im Vergleich zur initialen Mischung. Weiterhin verzeichnen die Z6 und Z8 Proben einen vollständigen Rückgang des dritten und vierten Zersetzungsschrittes. Ab etwa 700 °C beginnt bei der Z6 Mischung ein zusätzlicher Zersetzungsschritt. Nachdem die Mischung zwei weitere Bewitterungszyklen durchlaufen hat, ist dieser Schritt nicht mehr in den Messungen der Z8-Mischung vorhanden. Ausgehend von der initialen Probe erhöht sich im Laufe der Bewitterung sukzessive das Rückstandsgewicht, die Z8-Mischung weist das höchste Rückstandsgewicht auf.

Die witterungsinduzierte chemische Reaktion zwischen APP und MEL, die in den Absorptionsspektren (Abbildung 36 a)) veranschaulicht wird, führt zu einer Änderung des thermischen Zersetzungsverhalten der Mischung. Der Stoffumsatz verlagert sich aus dem Bereich von unter 300 °C und über 450 °C in den Bereich von etwa 380 °C. Je länger die Mischung bewittert wurde, desto mehr Masse verbleibt nach der Messung als Rückstandsgewicht. Sowohl die ATR Messungen als auch die DTG Signale der bewitterten APP+MEL Mischung weisen Analogien zu den Ergebnissen der Messungen auf, welche an den bewitterten APP.

*Tabelle 15: Temperatur und Massenverluste der einzelnen Zersetzungsschritte der bewitterten MEL + APP Mischungen*

Zersetzungsschritt		Z6 01	Z6 02	Z8 01	Z8 02
#1	T/°C	271	271	261	260
	Δm/%	13	14	11	11
#1,5	T/°C	315	314	315	315
	Δm/%	7	8	9	8
#2	T/°C	382	384	380	379
	Δm/%	25	24	29	29
#3	T/°C	-	-	-	-
	Δm/%	20	16	-	-
#4	T/°C	877	876	-	-
	Δm/%	-	-	-	-
Rückstand /%		35	38	51	51

### 6.3 Wässrige Lösungen von APP und MEL im zeitlichen Verlauf

In diesem Kapitel wird die Wasserresistenz verschiedener APP-Sorten geprüft, um die Wirksamkeit der Mikroverkapselung zu testen. Zur Bestimmung der Wasserresistenz wird die Löslichkeit der Substanzen in Abhängigkeit der Zeit bestimmt. Da APP in Form von Ionen in Wasser dissoziiert, wird die Wasserlöslichkeit anhand der elektrischen Leitfähigkeit gemessen. Die elektrische Leitfähigkeit ergibt sich aus frei beweglichen Ladungsträgern, wie etwa kurzkettigen APP Molekülen, die bei der Hydrolyse anfallen. Eine gängige Hypothese besteht darin, dass APP in feuchter Umgebung zu Phosphorsäure reagiert [18]. Es wird davon ausgegangen, dass bei der Hydrolyse von APP weitere freie Ladungsträger entstehen, wodurch die elektrische Leitfähigkeit weiter steigt. Aus Kapitel 6.2.2 ist bekannt, dass APP und MEL in feuchter Umgebung miteinander reagieren. Es wird untersucht, ob sich APP und MEL gegenseitig im Lösungsverhalten beeinflussen. Parallel zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit wird der pH-Wert der wässrigen Lösungen kontrolliert. Unabhängig vom zugrunde liegenden Lösungsvorganges, steht die Leitfähigkeit in Zusammenhang mit der Löslichkeit des APP und somit besteht auch ein Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Wasserresistenz. Auf dieser Grundlage kann die Schutzwirkung der Mikroverkapselung beurteilt werden.

Zu Versuchszwecken werden jeweils 100g APP oder MEL in einem Liter vollentsalztem Wasser gelöst. In Anlehnung an das Mischungsverhältnis in der Modellorezeptur aus Kapitel 7, werden für die Kombination von APP und MEL 75g APP und 25g MEL pro Liter Wasser gelöst. Jede Substanz und jedes Stoffgemisch werden jeweils in zwei Gefäßen gelöst. Vor den Messungen werden die Gefäße geschüttelt und mit der Messung gewartet, bis sich die ungelösten Bestandteile am Boden abgesetzt haben.

In Abbildung 39 ist die Leitfähigkeit und der pH-Wert verschiedener wässriger APP-Lösungen gegen die Zeit aufgetragen. Die Wiederholungsmessungen sind in Abbildung 66 abgebildet.

Bei der ersten Messung nach 24h weist das unverkapselte APP 484 die höchste Leitfähigkeit auf, die geringste Leitfähigkeit wurde beim mit Melaminformaldehyd verkapseltem APP 489 festgestellt. Die Vergleichsweise niedrige Leitfähigkeit der wässrigen Lösungen der unverkapselten APP-Sorten ist auf die verbesserte

Wasserresistenz aufgrund der Mikroverkapselung zurückzuführen. Nach 50 Tagen hat sich die Leitfähigkeit der APP 489 Lösung erhöht, sodass das mit Melamin verkapselte APP 490 – Lösung die niedrigste Leitfähigkeit aufweist. Die Leitfähigkeit des APP 489 hat sich innerhalb von 100 Tagen vervierfacht. Die wässrige Lösung des unverkapselten APP 484 zeigt nach 100 Tagen stets die höchste Leitfähigkeit. Bei allen wässrigen APP-Lösungen ist mit der Zeit ein Anstieg der Leitfähigkeit zu verzeichnen. Daraus folgt, dass sich der Anteil der freien Ladungsträger erhöht. Die Leitfähigkeit der wässrigen Lösung des silanisierten APP 486 ist im Zeitraum von 100 Tagen am geringsten gestiegen, sodass der Mikroverkapselung des APP 486 die besten Schutzwirkung zugeschrieben wird.

Bei einigen wässrigen Lösungen der verkapselten APP Produkte, beispielsweise dem APP 489, APP 462 oder APP 202 nimmt die Löslichkeit innerhalb von 100 Tagen schneller zu, als beim unverkapselten APP 484, wobei die Leitfähigkeit der wässrigen APP 484 Lösung im gesamten Zeitraum nicht überschritten wird. Daraus folgt, dass die Mikroverkapselung zu einer verbesserten Wasserresistenz des APP führt, die Performance der jeweiligen Produkte jedoch sehr unterschiedlich ausfällt. In Abbildung 40 a) ist die zeitabhängige Leitfähigkeit der MEL-Lösungen gezeigt. Die Leitfähigkeit der wässrigen MEL – Lösungen nimmt im Vergleich zur Leitfähigkeit der APP-Lösungen schneller zu. Anhand dieser Beobachtung wird der schnelle Anstieg der Leitfähigkeit des APP 202 auf die melaminhaltige Verkapselung zurückgeführt.

Das unverkapselte APP bildet eine saure Lösung mit einem pH-Wert 5,55. Der pH-Wert der wässrigen Lösung des mit MEL verkapseltem APP 202 liegt deutlich höher als der pH-Wert der APP 484 Lösung der pH-Wert der wässrigen Lösungen der anderen verkapselten APP-Produkte. Zum einen schirmt die auf Melamin basierende Mikroverkapselung das APP von Wasser ab, zum anderen sorgt das Melamin für einen erhöhten pH-Wert. In Abbildung 40 a) zeigt den zeitlichen Verlauf des pH-Wertes der wässrigen MEL-Lösungen. Da die wässrige MEL-Lösung im Vergleich zu den APP-Lösungen basisch reagiert, wird der erhöhte pH-Wert der APP 202 Lösung mit der MEL-basierten Verkapselung begründet. Der geringe pH-Wert des silanisierten APP 486 und der noch geringere pH-Wert des unverkapselten APP 484 stützen diese These. Das ebenfalls mit MEL verkapselte APP 490 weist eine geringere Leitfähigkeit und einen niedrigeren pH-Wert als das APP 202 auf. Da beide Produkte von unterschiedlichen Firmen hergestellt wurden, wird durch das unterschiedliche

Lösungs- und Reaktionsverhalten auf voneinander abweichende Herstellungsprozesse geschlossen.

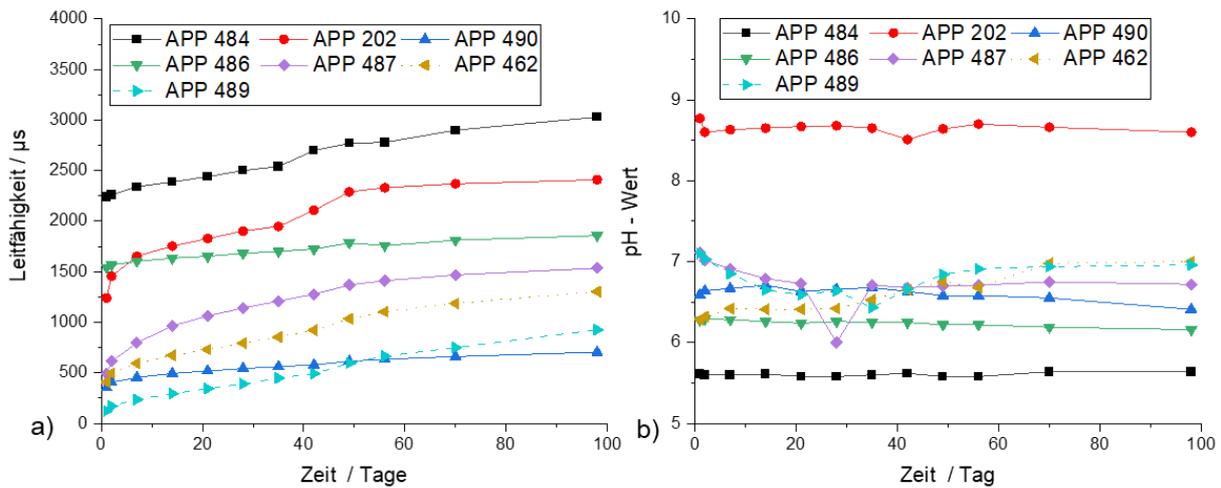


Abbildung 39: a) Leitfähigkeit verschiedener wässriger APP-Lösungen b) pH - Wert verschiedener wässriger APP-Lösungen

Die Leitfähigkeit von MEL nimmt mit der Zeit konstant zu und nähert sich nach 56 bzw. 70 Tagen einem Grenzwert an und bleibt von da an konstant. Bei einer Leitfähigkeit von 19 000  $\mu\text{s}$  ist die Lösung vollständig gesättigt. Der pH-Wert der wässrigen Lösung nimmt zunächst ab und beginnt nach 50 Tagen wieder zuzunehmen. Im zeitabhängigen pH-Wert des APP 202 und APP 490 zeigt sich ein ähnlicher Verlauf, welcher in der zweiten Lösung nicht bestätigt wird.

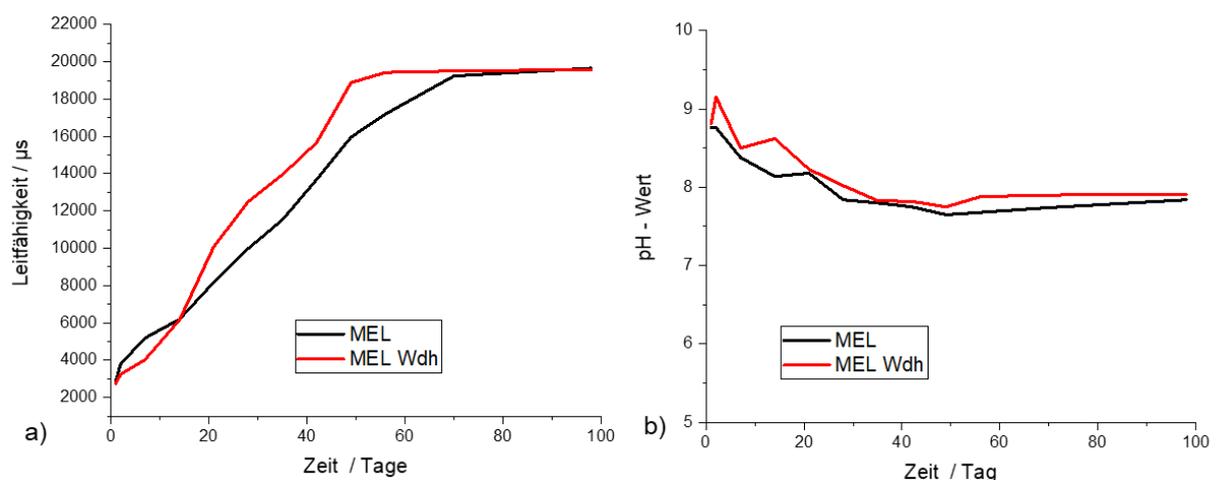


Abbildung 40: a) Leitfähigkeit wässriger MEL-Lösungen b) pH-Wert wässriger MEL-Lösungen

Die Leitfähigkeit und der pH-Wert verschiedener APP + Mel-Gemische werden in Abbildung 41 verglichen. Die Messungen der gleichartigen Kontrollösungen sind in

Abbildung 67 abgebildet. Von der ersten Messung an liegt die Leitfähigkeit der APP+MEL-Gemische höher als die der wässrigen APP-Lösungen. Die Leitfähigkeit des APP 202 und APP 462-Gemisches steigt im Vergleich zur Leitfähigkeit der entsprechenden APP-Lösungen schneller an. Im zeitlichen Verlauf der Leitfähigkeit der APP 484-MEL-Mischung zeigt sich kein Unterschied zu der Messung der Leitfähigkeit der wässrigen APP 484 Lösung.

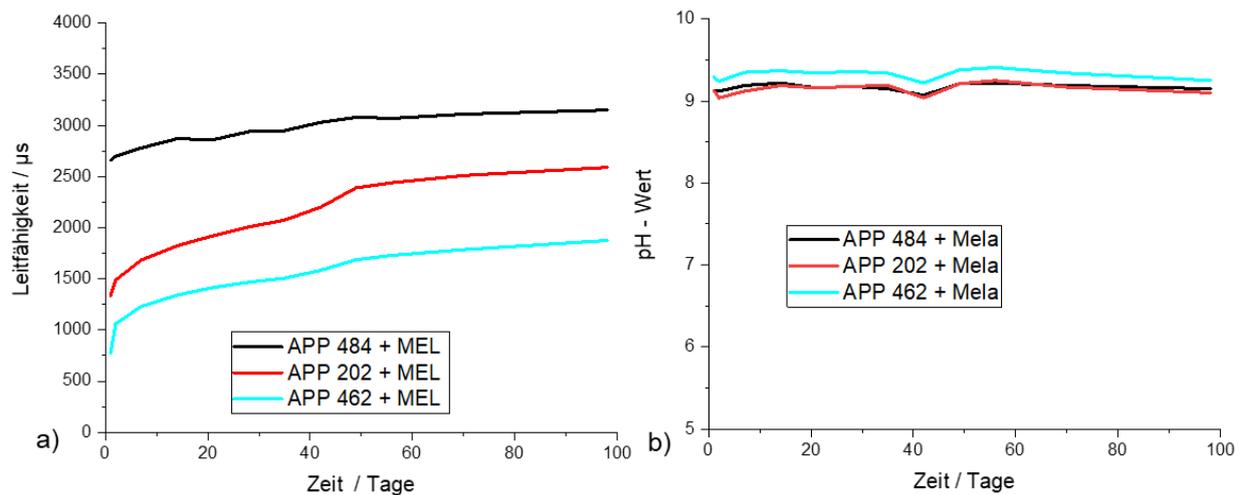


Abbildung 41: a) Leitfähigkeit verschiedener wässriger Lösungen von APP + MEL Gemischen  
b) pH-Wert verschiedener wässriger APP + MEL Mischungen

Die pH-Werte der drei APP+MEL-Mischungen zeigen qualitativ den gleichen zeitlichen Verlauf. Nach 42 Tagen sackt der pH-Wert der APP+MEL-Mischungen ab. In diesem Zeitraum erreichen die pH-Werte der wässrigen MEL-Lösungen sowie die wässrigen Lösungen des mit MEL beschichteten APP 202 ebenfalls einen Tiefpunkt. Dieses Phänomen wird in den Kontrollmessungen der APP 202-Lösung nicht bestätigt.

Sowohl APP als auch MEL lösen sich gut in Wasser. Bis zum Ende der Messungen nach 100 Tagen steigt die elektrische Leitfähigkeit der APP-Lösungen stetig an. Die Mikroverkapselung des APP führt zu einer niedrigeren elektrischen Leitfähigkeit der wässrigen Lösung und respektive zu einer verbesserten Wasserresistenz des APP. Die Wasserresistenz des verkapselten APP ist von Produkt zu Produkt unterschiedlich und vom Herstellungsverfahren abhängig, sodass an dieser Stelle keine allgemeingültige materialabhängige Aussage getroffen werden kann.

Die Leitfähigkeit respektive die gelöste Menge an MEL steigt rasch an und erreicht nach 56 bzw. 70 Tagen einen Grenzwert. MEL reagiert in wässriger Lösung basisch,

das unverkapselte APP bildet eine saure Lösung. Der pH-Wert der wässrigen Lösungen der verkapselten APP Sorten liegt höher als der pH-Wert des unverkapselten Materials, der pH-Wert des APP 202 liegt im basischen Bereich. Der vergleichsweise hohe pH-Wert wird auf das (teilweise MEL-haltige) Verkapselungsmaterial zurückgeführt. Das Lösungsverhalten der APP-Lösungen wird durch Zugabe von MEL nicht beeinflusst. Der pH-Wert der APP+MEL-Mischungen liegt aufgrund der Basizität des MEL höher als der pH-Wert des wässrigen APP-Lösungen. Im Vergleich zu den reinen MEL-Lösungen sinkt der pH-Wert der APP+MEL-Lösungen im Laufe der Zeit nicht ab.

Von den getesteten APP Produkten wird vom APP 484 die höchste elektrische Leitfähigkeit erreicht. Damit geht einher, dass dieses Produkt vergleichsweise gut wasserlöslich ist. Die niedrigste elektrische Leitfähigkeit wird gegen Ende der Versuchsdauer vom APP 486 erzielt. Hieraus wird abgeleitet, dass die Verkapselung des APP 486 den effektivsten Schutz vor Feuchtigkeit bietet. Der geringste pH-Wert wurde beim APP 484 gemessen, der höchste pH-Wert beim APP 202 festgestellt. Die saure Reaktion des APP 484 wird auf die gebildete Polyphosphorsäure zurückgeführt. Aufgrund der melaminhaltigen Verkapselung des APP 202, ist ein Großteil der Partikeloberfläche mit MEL bedeckt. Durch die basische Reaktion des MEL in wässriger Lösung, wird mit der wässrigen Lösung des APP 202 ein vergleichsweise hoher pH-Wert erzielt.

Die Absorptionsspektren einiger APP Produkte lassen darauf schließen, dass das APP während der künstlichen Bewitterung mit dem in der Verkapselung enthaltenen MEL reagiert. Die chemische und thermische Analyse initialer und bewitterter APP+MEL Mischungen bekräftigt diese These, dass APP und MEL während der Bewitterung miteinander reagieren. Dabei wurde festgestellt, dass die witterungsinduzierten chemischen Veränderungen des APP+MEL Gemisches und der verkapselten APP Produkte im gleichen Wellenzahlbereich des IR-Absorptionsspektrums detektiert wurden. Weiterhin wurde gezeigt, dass die Reaktion des APP mit MEL das thermische Zersetzungsverhalten beeinflusst.

## 7 Künstlich bewitterte Anstriche mit systematisch variierten Rezepturen

In diesem Kapitel werden die bezüglich der Witterung empfindlichsten Komponenten wasserbasierter I.B. erörtert. Zu diesem Zweck werden - ausgehend von einer Referenzrezeptur – verschiedene Modellrezepturen künstlich bewittert. Indem in jeder Modellrezeptur eine aktive Komponente systematisch durch ein Derivat ersetzt wird, im Vergleich zur Referenzrezeptur, wird ermittelt, welche Komponente die witterungsanfälligste Substanz in einem APP/MEL/PER/PVAC basierendem System darstellt. Die Zusammensetzung und Bezeichnung der Modellrezepturen ist in Abbildung 42 veranschaulicht. Darüber hinaus werden für die betroffenen Substanzen Alternativen identifiziert, um die Witterungsbeständigkeit intumeszierender Anstriche zu verbessern.

Der Anstrich „Referenzlack“ basiert auf einer Standardrezeptur und enthält:	Bestandteile:			
	Säurespender	Kohlenstoffquelle	Treibmittel	Bindemittel
	APP 484	PER	MEL	EZ 3112
Variationen in der Rezeptur:	Wird beispielsweise durch APP 462 ersetzt	Wird beispielsweise durch DiPER ersetzt	Wird beispielsweise durch MPP ersetzt	Wird beispielsweise durch PU ersetzt
Bezeichnung des neuartigen Anstrichs:	APP 462 Lack	DiPER Lack	MPP Lack	PU Lack

Abbildung 42: Nomenklatur der Rezepturvariationen

Da die Substanzen DiPER und TriPER weniger OH-Gruppen besitzen (Abbildung 6) als die gleiche Stoffmenge an PER, wird das Stoffmengenverhältnis von APP zu DiPER bzw. TriPER in den jeweiligen Modellrezepturen angepasst. Die Mengenverhältnisse der aktiven Komponenten der verwendeten Modellrezepturen sind in Tabelle 16 aufgelistet. MPP enthält eine polymere Phosphatkette (vgl. Abbildung 7), weshalb das Gewichtsverhältnis von APP/MPP angepasst wurde, sodass der Phosphatanteil in der Rezeptur konstant bleibt.

*Tabelle 16 Mengenverhältnisse der Rezepturbestandteile der im MNPQ-Projekt hergestellten Proben*

Proben/ Komponenten	Gewichtsverhältnis der	APP	PER/DiPER /TriPER	MEL/ MPP	TiO <sub>2</sub>
APP 462 Lack, APP 202 Lack, APP 490 Lack, APP 587 Lack, APP 587, LDM Lack, PU Lack, Ref Lack, 760 ED Lack		3	1	1	1
DiPER Lack		2.85	1.1	1	1
TriPER Lack		2.73	1.22	1	1
MPP Lack		2.22	1	1.6	1

Die Proben wurden wie in 4.1 beschrieben hergestellt, Tabelle 17 enthält eine Übersicht der geprüften Modellrezepturen und ihrer Inhaltsstoffe. Die Bezeichnungen der Beschichtungen richten sich nach der Substanz, welche anstelle einer „herkömmlichen“ aktiven Komponente in der Referenzrezeptur eingesetzt wird. In den mit „APP“ beginnenden Beschichtungen wurde das unverkapselte APP durch eine verkapselte Variante ersetzt. So enthält beispielsweise die Beschichtung „APP 462, Lack“ anstelle des APP 484 das APP 462. In den Beschichtungen „PU Lack“, „760 ED Lack“ und „LDM Lack“ wurde das PVAC basierte Bindemittel durch die Bindemittel PU, 760 ED und LDM substituiert. Eine Übersicht der Komponenten ist in den Tabelle 1 bis Tabelle 5 gegeben. In der Modellrezeptur „MPP“ Lack wurde das MEL durch MPP ausgetauscht. Die Rezepturen „DiPER Lack“ und „TriPER Lack“ enthalten anstelle von PER das Dimer DiPER bzw. das Trimer TriPER (vgl. Abbildung 6). Der „Decklack“ enthält ebenso wie die „Ref Lack“ herkömmliches APP/MEL/PER, während die „Decklack“ Beschichtung mit einer zusätzlichen Schicht versehen ist. Die Trockenschichtdicke des Decklacks beträgt 60 µm.

In allen Rezepturen beträgt der Massenanteil des Bindemittels ca. 11 % der trockenen I.B. (des Feststoffanteils). APP/MEL/PER nehmen etwa 67 % des Feststoffanteils ein. Der Massenanteil an anorganische Füllstoffe, wie beispielsweise TiO<sub>2</sub>, welche die mechanische Festigkeit des Rückstandes verbessern, beläuft sich auf 19%. Das Leuchtpigment aus Kapitel 8 zählt ebenfalls dazu. 3% Massenanteil entfallen auf weitere anorganische Additive, mit deren Hilfe die Lackeigenschaft und der Herstellungsprozess verbessert werden. Mit jeder Rezeptur wurden neun Substrate beschichtet, von denen acht Platten für die Brandversuche und eine Platte für

analytische Untersuchungen vorgesehen sind. Vier der Platten wurden für die Brandversuche im initialen Zustand belassen und vier Platten künstliche bewittert. Von der neunten Platte wurde in jedem Stadium, für die analytischen Messungen, ein Stück aus dem gesamten Querschnitt der Beschichtung herausgeschnitten und in einem Schnappdeckelglas aufbewahrt. Um möglichst viele äußere Einflüsse abzudecken, erfolgte die Bewitterung in Anlehnung an den Typ X (Reaktives Beschichtungssystem vorgesehen für die Verwendung unter allen Bedingungen, in Innenräumen, teilweise und vollständig der Witterung ausgesetzt) der ETAG 018 Teil 2. Die Bedingungen des Typ X der ETAG setzen sich zusammen aus einer 28-tägigen Beregnungsphase nach EN ISO 4892-3:2006, Tabelle 4, Zyklus 3 und einer anschließenden 14-tägigen Klimabeanspruchung analog zu Typ Y.

Tabelle 17: Qualitative Zusammensetzung der jeweiligen Modellrezepturen

Lack	APP 484	PER (PM40)	DiPER	TriPER	APP 202	APP 490	APP 487	APP 587	APP 462	MEL	MPP	EZ 3112	760 ED	LDM 2301	PU	Deck lack	TiO <sub>2</sub>
APP 462 Lack		X							X	X		X					X
APP 202 Lack		X			X					X		X					X
APP 490 Lack		X				X				X		X					X
APP 487 Lack		X					X			X		X					X
APP 587 Lack		X						X		X		X					X
PU Lack	X	X								X					X		X
760 ED Lack	X	X								X			X				X
LDM Lack	X	X								X				X			X
MPP Lack	X	X									X	X					X
DiPER Lack	X		X							X		X					X
TriPER Lack	X			X						X		X					X
Ref Lack	X	X								X		X					X
Decklack	X	X								X		X				X	X

Da die Proben dieser Versuchsreihe nicht primär für die Außenanwendung vorgesehen sind, wird die Bewitterungsdauer auf eine Woche künstliche Beregnung (Tabelle 18) und eine Woche Klimawechsel (Tabelle 19) begrenzt. Es gilt für die Bewitterungen geeignete die Bedingungen zu wählen, sodass ein Mindestmaß der brandschützenden Funktion erhalten bleibt, um an den bewitterten Proben im Brandversuch vergleichende Messungen durchführen zu können. Nach der künstlichen Bewitterung wurden die Proben für 24h bei 40°C und 20% RH konditioniert. Die Bewitterung erfolgte in einem Global UV Bewitterungsgerät, wie in Kapitel 4.2 dargestellt.

*Tabelle 18: Beregnungsphase nach Typ X, angelehnt an EAD 350 402 001 106*

Tag der Beanspruchung	Aufbau eines Tages	
1. bis 7.	5 h	1 h
	50 °C °C; RH < 15 %	25 °C; Spritzwasser

*Tabelle 19: Klimawechsel nach Typ X / Typ Y, festgelegt durch EAD 350 402 001 106*

Tag der Beanspruchung	Aufbau des Tages			
	6h	6 h	6 h	6 h
1. + 2.	20°C, 95 % RH	70°C, 20 % RH	20°C, 95 % RH	70°C, 20% RH
3. + 4.	20°C, 95% RH	30°C, 40% RH	20°C, 95% RH	30°C, 40% RH
5. + 6. + 7.	- 20°C	40°C, 95% RH	- 20°C	40°C, 95% RH
+ UV-Strahlung 42W/m <sup>2</sup> 24/Tag, Tag 1 bis 7				

## 7.1 Charakterisierung der Materialalterung anhand topographischer und morphologischer Merkmale

Nach drei Tagen der künstlichen Beregnung zeichnen sich Risse und Blasen an der Oberfläche der Beschichtungen ab (Abbildung 43 – Abbildung 45). Beim Öffnen des Bewitterungsgerätes ist Ammoniakgeruch feststellbar. Tabelle 20 enthält die Anzahl und Größe der Blasen, welche sich während der künstlichen Bewitterung auf den Proben gebildet haben. Die angegebenen Werte beziehen sich jeweils auf alle vier Proben einer Beschichtung. Die Beschichtungen APP 462 Lack, APP 202 Lack und APP 587 Lack, welche verkapseltes APP enthalten, weisen nach drei Tagen der künstlichen Beregnung mehr Blasen auf als der Referenz Lack, welcher das unverkapselte APP 484 enthält. Der DiPER Lack, welcher DiPER anstelle von PER enthält, weist an der Oberfläche doppelt so viele Blasen auf wie der Referenz Lack.

*Tabelle 20: Anzahl der Blasen an der Probenoberfläche während der künstlichen Bewitterung*

Probe	Bewitterungs - Status	Summe der Blasen auf allen 4 Platten		
		Durchmesser		
		< 2 mm	2-5 mm	Size > 5 mm
APP 202 Lack	3 Tage Beregnung	99	2	1
	5 Tage Beregnung	91	4	0
	7 Tage Beregnung	16	3	1
	Vollständig bewittert	12	2	0
APP 462 Lack	3 Tage Beregnung	119	3	0
	5 Tage Beregnung	108	4	0
	7 Tage Beregnung	48	6	0
	Vollständig bewittert	13	0	0
APP 487 Lack	3 Tage Beregnung	19	6	0
	5 Tage Beregnung	11	11	0
	7 Tage Beregnung	29	8	0
	Vollständig bewittert	4	4	0
APP 490 Lack	3 Tage Beregnung	4	1	0
	5 Tage Beregnung	9	2	0
	7 Tage Beregnung	13	2	0
	Vollständig bewittert	5	1	0
APP 587 Lack	3 Tage Beregnung	74	1	1
	5 Tage Beregnung	79	6	0
	7 Tage Beregnung	39	5	0
	Vollständig bewittert	30	1	0
Decklack Lack	3 Tage Beregnung	16	5	0
	5 Tage Beregnung	35	11	2
	7 Tage Beregnung	37	17	0
	Vollständig bewittert	47	10	0
DiPER Lack	3 Tage Beregnung	88	0	0
	5 Tage Beregnung	90	48	0

	7 Tage Beregnung	85	40	0
	Vollständig bewittert	42	22	0
LDM Lack	3 Tage Beregnung	52	1	0
	5 Tage Beregnung	62	2	0
	7 Tage Beregnung	30	0	0
	Vollständig bewittert	4	7	0
MPP Lack	3 Tage Beregnung	3	0	4
	5 Tage Beregnung	9	10	5
	7 Tage Beregnung	0	0	0
	Vollständig bewittert	0	5	2
PU Lack	3 Tage Beregnung	43	0	0
	5 Tage Beregnung	31	0	0
	7 Tage Beregnung	29	0	0
	Vollständig bewittert	15	0	0
Referenz Lack	3 Tage Beregnung	40	0	0
	5 Tage Beregnung	146	4	1
	7 Tage Beregnung	48	0	0
	Vollständig bewittert	48	0	0
TriPER Lack	3 Tage Beregnung	3	1	0
	5 Tage Beregnung	12	3	0
	7 Tage Beregnung	0	0	0
	Vollständig bewittert	0	0	0
760 ED Lack	3 Tage Beregnung	355	50	5
	5 Tage Beregnung	280	112	2
	7 Tage Beregnung	128	66	10
	Vollständig bewittert	35	26	8

Da die Risse eine verzweigte Struktur zeigen und sich nicht voneinander abgrenzen, ist es nicht möglich diese zu zählen. Die Proben APP 202 Lack, APP 490 Lack und APP 487 Lack, welche passiviertes APP enthalten, zeigen kleine Risse auf der Oberfläche. Ebenso weisen der Referenz Lack, LDM Lack und 760 ED Lack Risse in der Oberfläche auf. Bei LDM Lack und 760 ED Lack wurde das im Referenz Lack verwendete Bindemittel ersetzt. Die Oberfläche des 760 ED Lack enthält das zehnfache an Blasen im Gegensatz zum Referenz Lack. Auch ist die Oberfläche des MPP Lackes, welcher MPP anstelle von MEL enthält, von Rissen durchsetzt. Ebenso ist die Probenoberfläche des TriPER Lackes von Rissen durchzogen. Der TriPER Lack enthält TriPER anstelle von PER. Die Proben, welche ein ausgeprägtes Rissbild zeigen, enthalten keine Blase, da entstehende Gase durch die Risse aus der Beschichtung entweichen können.

Nach fünf Tagen Beregnungsdauer haben sich die Probenoberflächen, im Vergleich zu zwei Tagen zuvor, von Probe zu Probe unterschiedlich geändert. Einige der bereits vorhandenen Blasen sind geplatzt, wohingegen andere neue Blasen entstanden sind.

Des Weiteren haben sich einige Blasen, aufgrund von Relaxierungsprozessen des Bindemittels, aufgelöst. Bei den mit Proben APP 462 Lack, APP 202 Lack und APP 587 Lack, welche passiviertes APP enthalten, blieb die Anzahl der Blasen, im Vergleich zur Zählung zwei Tage zuvor, etwa konstant. Die Anzahl der Blasen hat sich auf der Oberfläche des APP 490 Lackes erhöht, auf der Oberfläche des APP 487 Lackes reduziert. Bei den Proben APP 202 Lack, APP 490 Lack und MPP Lack haben sich die Risse weiter ausgebreitet, aus der Oberfläche des TriPER Lackes ist ein Stück der Beschichtung herausgebrochen.

Nach 7 Tage künstlicher Beregnung hat bei den Beschichtungen APP 490 Lack und APP 487 Lack, welche passiviertes APP enthalten, die Anzahl der Blasen weiter zugenommen. Bei allen anderen Beschichtungen, welche verkapseltes APP enthalten, sowie beim Referenz Lack, ist die Anzahl der Blasen bereits wieder gesunken. Aufgrund der Mikroverkapselung des APP wirkt sich die in die Beschichtung eingedrungene Feuchtigkeit bei einigen Produkten verzögert auf das APP aus. Der auf PU basierende PU Lack, sowie die Decklackprobe weisen, im Vergleich zu allen anderen Beschichtungen, deutlich weniger Risse und Blasen auf.

Während des Klimawechsels, der auf die Beregnung folgte, nahm die Anzahl der Blasen bei jeder Beschichtung ab. Der PU Lack zeigt nach wie vor keine Risse und besitzt die niedrigste Anzahl an Blasen. Innerhalb dieser Versuchsreihe hat sich PU als das widerstandsfähigste Bindemittel erwiesen. Die Mikroverkapselung von APP beeinflusst die Beschaffenheit der Oberfläche bei Bewitterung nicht. Der Austausch des Bindemittels durch 760 ED oder LDM führt zu keiner Verbesserung der Witterungsbeständigkeit. Beide Bindemittel beruhen, ebenso wie das im Referenz Lack verwendete Bindemittel, auf PVAC. PVAC ist bekanntermaßen wasserempfindlich und eindringende Feuchtigkeit lässt die Beschichtung aufquellen.

[79]

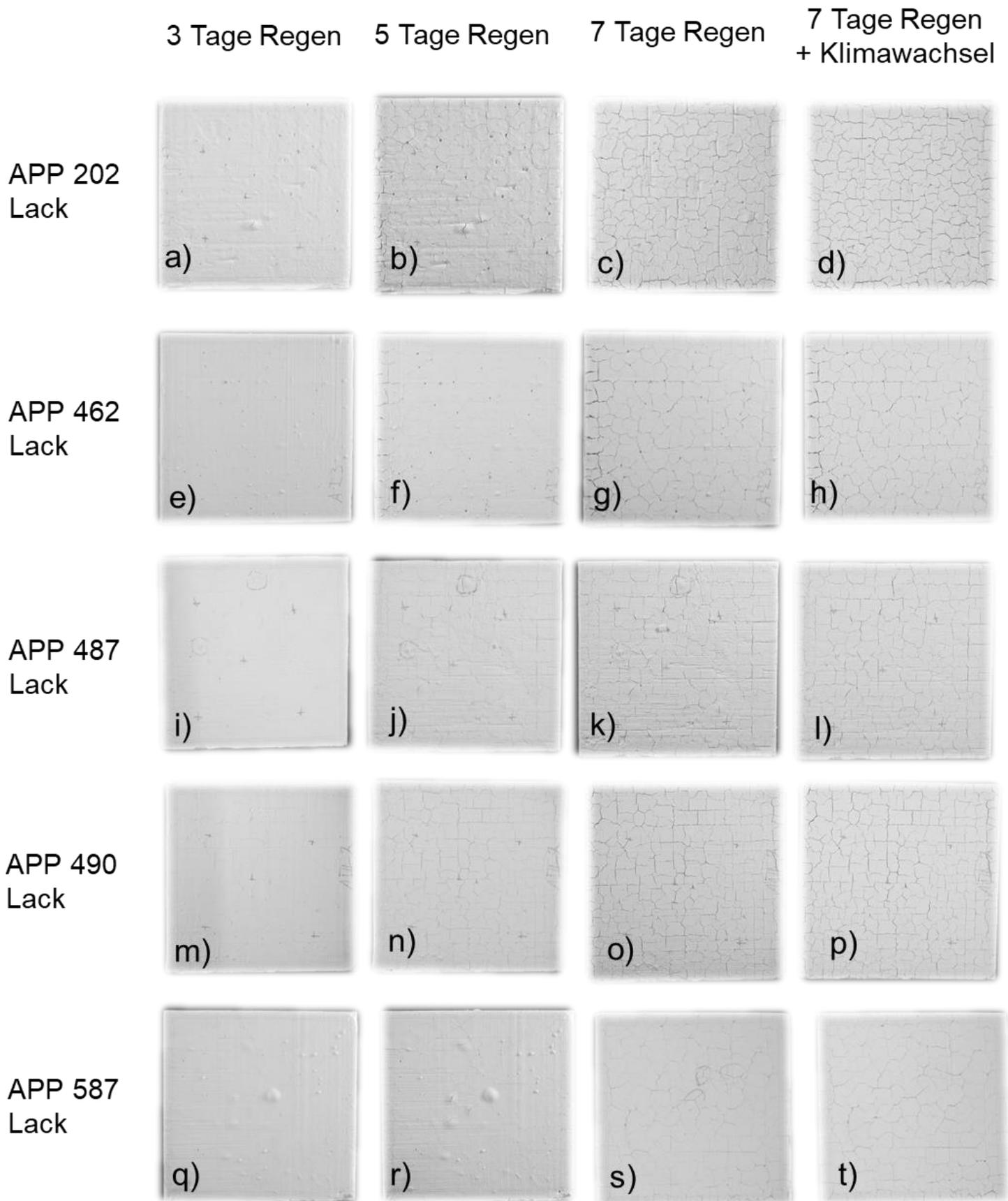


Abbildung 43: Darstellung der Proben zum jeweiligen Zeitpunkt der künstlichen Bewitterung, APP 202 Lack a) bis d), APP 462 Lack e) bis h), APP 487 Lack i) bis l), APP 490 Lack m) bis p), APP 587Lack q) bis t)

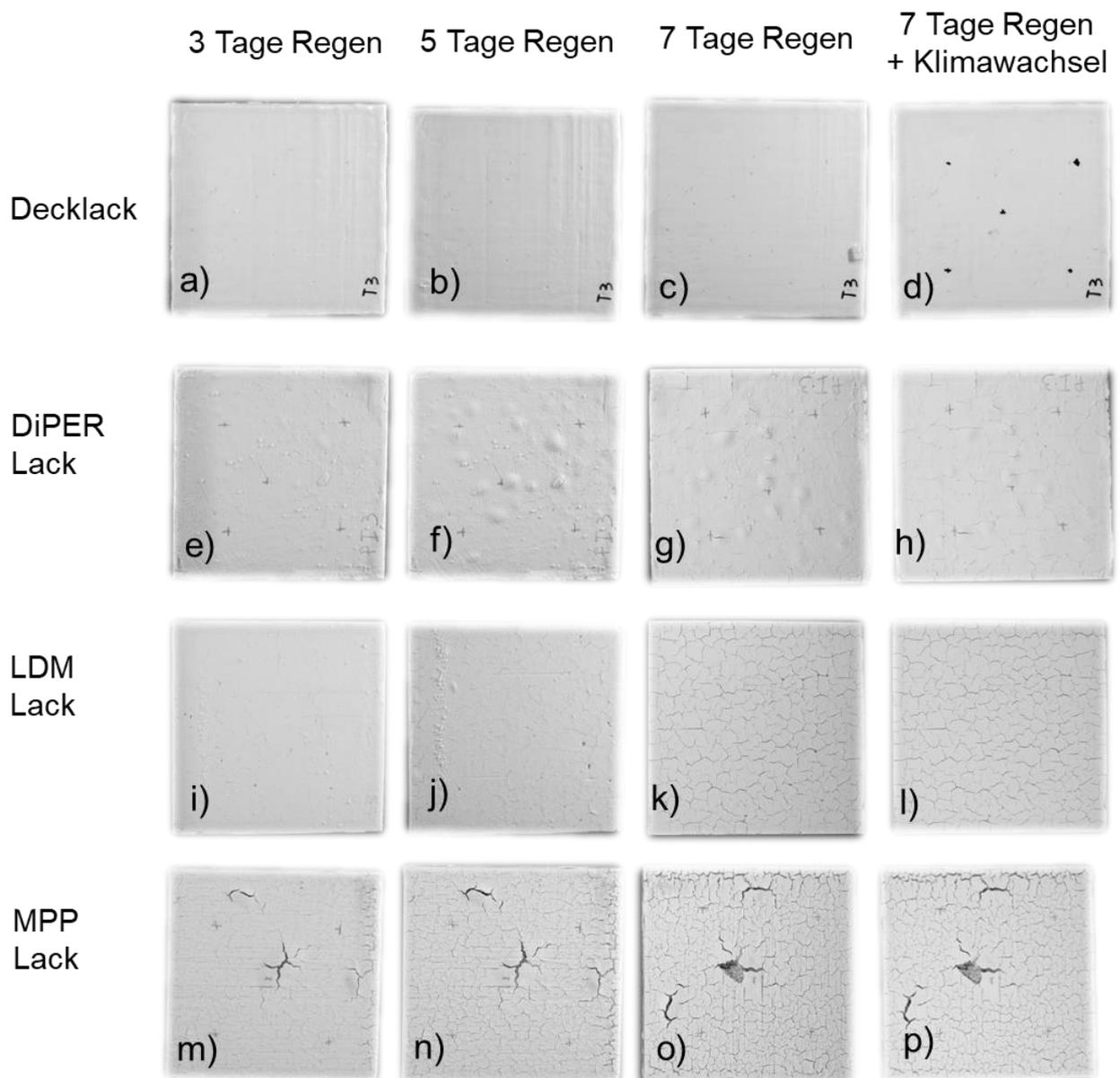


Abbildung 44: Darstellung der Proben zum jeweiligen Zeitpunkt der künstlichen Bewitterung, Decklack a) bis d), DiPER Lack e) bis h), LDM Lack, i) bis l) MPP Lack m) bis p)

Beim PU Lack hat der Austausch des Bindemittels die Witterungsbeständigkeit verbessert. PU absorbiert im Vergleich zu PVAC weniger Feuchtigkeit und ist in feuchten Umgebungen beständig. Weiterhin sind Schutzlacke aus PU abriebfest [80]. Wegen der guten Witterungsbeständigkeit wird PU oft in Unterwasseranwendungen eingesetzt. [81] Die Anstriche MPP Lack und TriPER Lack, in welchen MEL durch MPP bzw. PER durch TriPER getauscht wurden, zeigten während und nach der künstlichen Bewitterung die schlechtesten Lackeigenschaften. In beiden Fällen ging die Adhäsion zur Grundierung verloren, sodass sich einzelne Bruchstücke vollständig vom Substrat gelöst hatten. Der Decklack schützte die darunter liegende I.B. gut vor den Einflüssen

der künstlichen Bewitterung, weshalb auf der Probenoberfläche keine Risse und nur wenig Blasen vorhanden sind.

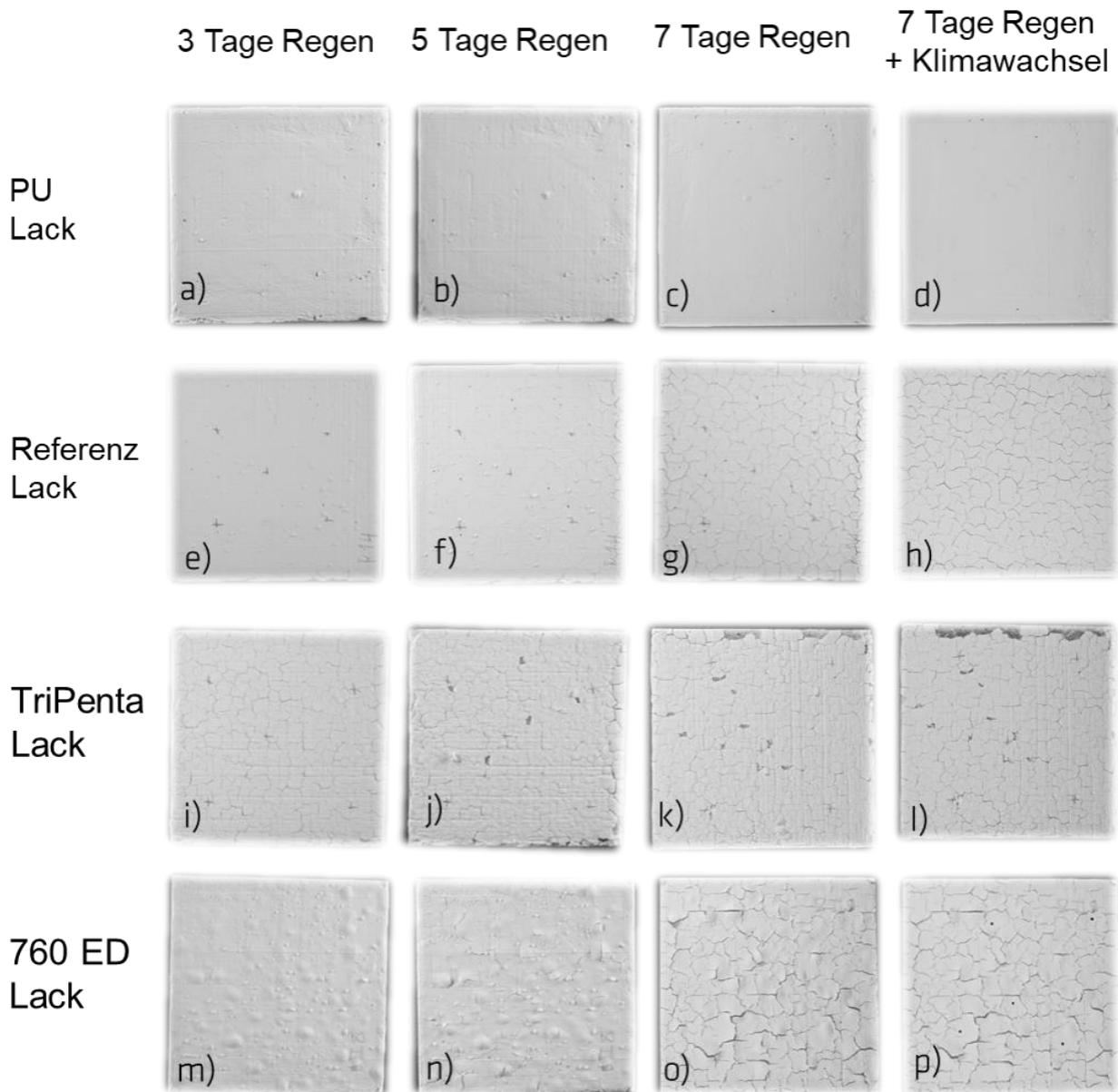


Abbildung 45: Darstellung der Proben zum jeweiligen Zeitpunkt der künstlichen Bewitterung, PU Lack a) bis d), Referenz Lack e) bis h), TriPenta i) bis l), 760 ED Lack m) bis p)

Vor und nach der vollständigen Bewitterung wurde die Schichtdicke und das Gewicht der Proben bestimmt. Tabelle 21 enthält die gemessenen Schichtdicken. Die Schichtdicke des MPP Lacks, welcher anstelle von MEL das polymere MPP enthält, hat nach der Bewitterung um etwa 10% abgenommen. Die Schichtdicke des Referenz Lackes hat infolge der Bewitterung um etwa 19% zugenommen. Die Decklackprobe hat ihr Gewicht während der Bewitterung nicht verändert. Dies zeigt, dass der

Decklack die unterliegende Beschichtung gut vor Bewitterungseinflüssen schützt. Mit dem Austausch des PER wurden hinsichtlich der Schichtdicke zwei unterschiedliche Ergebnisse erzielt. Im Vergleich zum bewitterten Referenz Lack, führte die Verwendung von DiPER (DiPER Lack) anstelle von PER zu einer stärkeren Quellung bei der Bewitterung (ca. 30%), während die Verwendung von TriPER zu einer vergleichsweise geringen Zunahme der Schichtdicke von etwa 15% führt. Der Austausch von Bindemitteln und die Verwendung von verkapselten APP-Produkten nehmen keinen Einfluss auf die Schichtdickenänderung bei künstlicher Bewitterung.

*Tabelle 21: Trockenschichtdicken vor und nach der künstlichen Bewitterung*

Probe/Stadium:	Initial: [mm]		Bewittert [mm]		Differenz: [mm]	Differenz: [%]
APP 202 Lack	1,06	± 0,05	1,28	± 0,07	0,22	20,51
APP 462 Lack	1,02	± 0,03	1,24	± 0,04	0,22	21,09
APP 487 Lack	1,05	± 0,05	1,27	± 0,08	0,22	21,03
APP 490 Lack	1,04	± 0,05	1,26	± 0,07	0,22	21,22
APP 587 Lack	1,04	± 0,04	1,25	± 0,05	0,21	20,45
Decklack	1,13	± 0,05	1,13	± 0,05	0,01	0,72
DiPER Lack	1,04	± 0,04	1,35	± 0,06	0,31	30,34
LDM Lack	1,07	± 0,04	1,26	± 0,06	0,19	18,13
MPP Lack	1,01	± 0,06	0,90	± 0,06	-0,1	-10,30
PU Lack	1,04	± 0,03	1,25	± 0,05	0,21	20,43
Referenz Lack	1,03	± 0,03	1,22	± 0,05	0,19	18,83
TriPER Lack	1,09	± 0,05	1,26	± 0,08	0,17	15,21
760 ED Lack	1,07	± 0,07	1,27	± 0,12	0,21	19,33

Tabelle 22 vergleicht die Gewichte der initialen und bewitterten Proben. Die Beschichtungen ohne zusätzlichen Decklack haben nach der künstlichen Bewitterung an Gewicht verloren. Ein weiteres Indiz dafür, dass der Decklack die Beschichtung sehr gut schützt ist, dass die Decklack Probe während der künstlichen Bewitterung weniger als 0,5% Masse verloren hat. Das Gewicht des Referenz Lacks hat sich während der künstlichen Bewitterung um etwa 22% reduziert. Viele Studien bezeichnen das Auswaschen der aktiven Komponenten aus der Beschichtung als dominanten witterungsbedingten Effekt [15, 16, 49]

Die Rezepturen, bei denen das PER ersetzt wurden, erfuhren den niedrigsten Masseverlust. Bei der DiPER- haltigen Beschichtung gingen während der künstlichen Bewitterung 10% des initialen Gewichtes verloren, die TriPER-haltige Beschichtung verlor 12% der initialen Masse. Der größte Masseverlust (29% Massenanteil) ereignete sich bei der MPP Probe, bei welcher MEL durch MPP ersetzt wurde. Diesen

Resultaten zufolge sind MPP und PER die Substanzen, welche am meisten ausgewaschen werden.

*Tabelle 22: Gewicht der Beschichtungen vor und nach der künstlichen Bewitterung*

Probe/Stadium:	Initial: [g]		Bewittert: [g]		Differenz: [g]	Differenz:[%]
Referenz Lack	8,79	± 0,12	6,84	± 0,14	1,96	22,20
APP 202 Lack	8,47	± 0,12	6,35	± 0,12	2,11	24,91
APP 462 Lack	8,31	± 0,13	6,53	± 0,13	1,77	21,30
APP 487 Lack	8,09	± 0,35	6,31	± 0,31	1,78	22,00
APP 490 Lack	8,34	± 0,13	6,51	± 0,11	1,83	21,91
APP 587 Lack	7,70	± 0,30	6,06	± 0,10	1,64	21,24
Decklack	9,74	± 0,17	9,70	± 0,17	0,04	0,38
DiPER Lack	8,12	± 0,19	7,31	± 0,18	0,81	9,98
LDM Lack	8,79	± 0,13	6,78	± 0,14	2,01	22,87
MPP Lack	8,10	± 0,33	5,77	± 0,27	2,33	28,75
PU Lack	8,35	± 0,22	6,84	± 0,14	1,52	18,14
TriPER Lack	8,98	± 0,36	7,91	± 0,43	1,07	11,89
760 ED Lack	8,84	± 0,4	6,74	± 0,33	2,1	23,76

Die Decklack Probe zeigt nach der künstlichen Bewitterung die geringste Quellung und den geringsten Masseverlust. Der Decklack hindert die Feuchtigkeit daran in die Beschichtung einzudringen. An einigen Stellen ist Feuchtigkeit in die Beschichtung eingedrungen und es haben sich Blasen gebildet. (vgl. Abbildung 46).

Da der Decklack nach wie vor als Barriere dient, verhindert dieser, dass die eingedrungene Feuchtigkeit die aktiven Komponenten aus der Beschichtung löst bzw. auswäscht. Von allen getesteten Bindemitteln schützt das PU am effektivsten vor der Auswaschung. Im Vergleich zu allen anderen Proben, welche ohne Decklack bewittert wurden, führt der Ersatz von PER durch DiPER und TriPER in DiPER und TriPER Lack zu einem geringeren Gewichtsverlust. DiPER und TriPER sind beständiger in Bezug auf Auswaschungseffekte als PER. Von den aktiven Komponenten APP, PER und MEL, wird PER als die Substanz angesehen, welche am meisten von der Auswaschung betroffen ist. Grund ist die vergleichsweise hohe Wasserlöslichkeit. Wie in Tabelle 23 dargestellt, ist Löslichkeit von DiPER im Vergleich zu PER um eine Größenordnung von 10 geringer als die Löslichkeit von PER. Außerdem wird die Diffusion der DiPER - und TriPER Moleküle, die größer als PER sind (vgl. Abbildung 6), aufgrund ihrer Molekülgröße erschwert. Eine große Anzahl und eine erhöhte Tiefe und Breite an Rissen verstärkt den Auswaschungseffekt. Durch die vergrößerte Oberfläche dringt mehr Feuchtigkeit in das Material ein und die vergrößerte Oberfläche sorgt für einen erhöhten Materialaustausch. Weiterhin können Komponenten, welche

in den unteren Schichten des Anstriches liegen, schneller ausgewaschen werden. Dass Stücke aus Oberfläche der Beschichtungen gebrochen sind, trägt zum hohen Masseverlust des TriPER Lackes bei. Obwohl MPP eine geringere Wasserlöslichkeit als DiPER besitzt, hat der MPP Lack während der künstlichen Beschichtung mehr Gewicht als der DiPER Lack verloren. Dieses Phänomen wird durch den Einfluss von MPP auf die mechanischen Eigenschaften der Beschichtung verursacht. Abbildung 44 zeigt, dass nach drei Tagen der künstlichen Beregnung bereits große Risse auf der Oberfläche der MPP Proben entstanden sind. Während der Herstellung des MPP Lackes war zu beobachten, dass sich die Masse beim Verrühren zäher als der Referenz Lack verhielt und eine raue Oberfläche aufweist. Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit des MPP in Vergleich zu MEL und APP, ist das MPP während der Herstellungsphase nicht ausreichend dispergiert.

*Tabelle 23: Wasserlöslichkeit der funktionellen Komponenten*

Product	Wasserlöslichkeit [g/l]	Temperature [°C]
FR CROS 484 [82]	5	25° C
MEL [83]	3.48	20° C
PER [84]	50.3	25° C
MPP [85]	< 0.1	20° C
DP 40 [86]	2.2g	25° C

In Hinblick auf das äußere Erscheinungsbild und die Lackeigenschaften der bewitterten Anstriche hat sich der PU Lack als das beständigste Bindemittel dieser Versuchsreihe erwiesen. Da die Beschichtungen während der künstlichen Bewitterung ca. ein Fünftel ihrer Masse verlieren, wird die Auswaschung einzelner Komponenten - unter den gewählten Bewitterungsbedingungen - als der dominierende Mechanismus in Betracht gezogen, der zum Verlust der Brandschutzleistung führt. Weiterhin wurde gezeigt, dass der Decklack die Beschichtung sehr gut vor den Einflüssen der Bewitterung bzw. die Komponenten vor der Auswaschung schützt. Es wurde gezeigt, dass die Auswaschung unter Verwendung von DiPER oder TriPER anstelle von PER stark reduziert werden kann und somit die Brandschutzleistung auch nach der Bewitterung erhalten bleibt.

## 7.2 Feuerwiderstandsdauer der initialen und bewitterten Anstriche

Nach der künstlichen Bewitterung wurden die initialen und die bewitterten Anstriche im Brandversuch getestet. Zur Auswertung wurde aus den vier initialen und vier bewitterten Proben jeweils ein durchschnittlicher Temperaturverlauf ermittelt. Tabelle 24 vergleicht die  $T_{500}$  der initialen und bewitterten Proben. Alle initialen Anstriche gewährleisteten eine gute Feuerwiderstandsdauer der Metallplatte. An der  $T_{500}$  gemessen, leisten die initialen Anstriche des APP 202 Lackes und des DiPER Lackes die beste Feuerwiderstandsdauer. Der PU Lack schneidet diesbezüglich am schlechtesten ab. Im bewitterten Zustand erzielt der Decklack, der DiPER Lack und TriPER Lack das beste Ergebnis. Vergleicht man die Feuerwiderstandsdauer der initialen und bewitterten Proben, zeigen der Decklack, der PU Lack, der DiPER Lack und der TriPER Lack eine geringe Verkürzung (von etwa 10 % oder weniger) der Feuerwiderstandsdauer.

Abbildung 46 bis Abbildung 49 vergleichen die Brandrückstände der initialen und bewitterten Proben. Alle initialen Proben sind vollständig aufgeschäumt. Die Oberfläche des APP 202 Lackes (Abbildung 46 a)), zeigt beispielsweise eine sehr homogene Topografie. Andere Proben hingegen, wie beispielsweise der APP 490 Lack bilden eine eher inhomogene Oberfläche aus (Abbildung 46 d)).

*Tabelle 24: Durchschnittliche  $T_{500}$  der im Brandversuch getesteten initialen und bewitterten Proben*

Probe	T500 / min		Änderung /%	Probe	T500 / min		Änderung /%
	initial	bewittert			initial	Bewittert	
APP 202 Lack	46	14	-70	LDM Lack	36	12	-67
APP 462 Lack	37	12	-68	MPP Lack	40	14	-65
APP 487 Lack	39	13	-67	PU Lack	28	27	-4
APP 490 Lack	39	12	-69	Referenz Lack	38	12	-68

APP 587 Lack	39	12	-69	TriPER Lack	38	37	-3
Decklack	38	38	0	760 ED Lack	34	12	-65
DiPER Lack	44	39	-11				

Die Abbildung 46 bis Abbildung 49 zeigen, dass die Mehrzahl der bewitterten Proben im Brandversuch nicht aufschäumte und bestätigen, dass die jeweiligen Anstriche ihre Brandschutzeigenschaft verloren haben (vgl. Tabelle 24). Aus Tabelle 24 und Abbildung 48 g) geht hervor, dass die gewählte Bewitterung intensiv genug ist, um die Brandschutzfunktion einer Standardformulierung zu zerstören. Abbildung 46 e) – h) und Abbildung 46 e) zeigen, dass unter den gewählten Bedingungen die Verwendung eines passivierten APPs die Beschichtungen nicht vor einem Funktionsverlust schützen konnte. Der Austausch des MEL durch MPP bewirkte keine Verbesserung der Witterungsbeständigkeit (Abbildung 48). Abbildung 47, Abbildung 48 h) und Abbildung 49 b) belegen, dass die Bindemittel LDM und 760 ED die aktiven Komponenten nicht ausreichend vor dem Einfluss der Bewitterung schützen konnten.

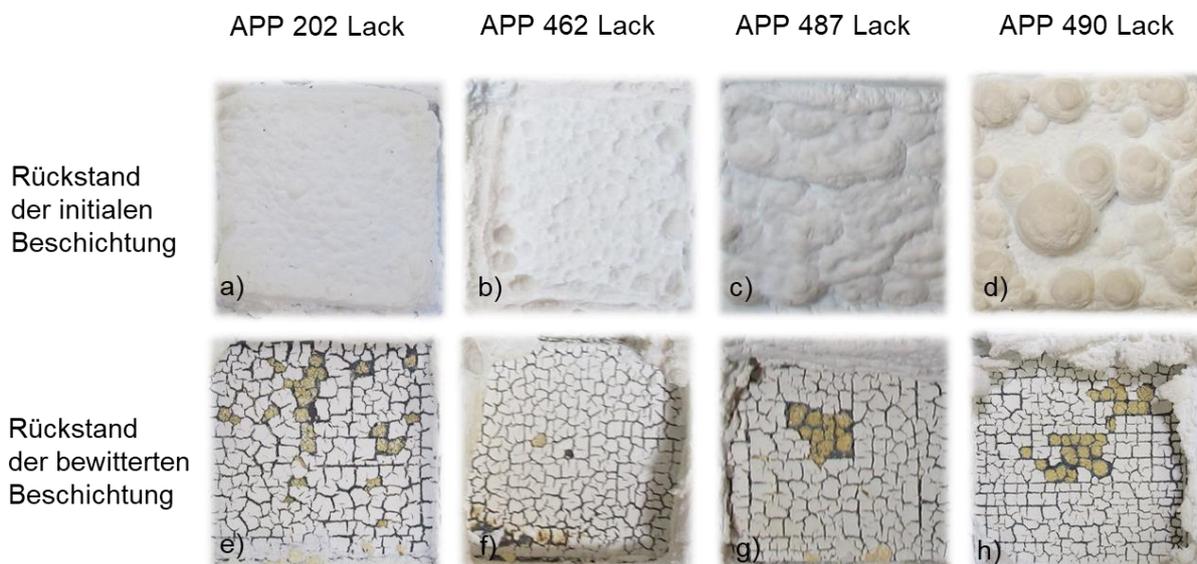


Abbildung 46: Brandrückstände der initialen und bewitterten Proben

Der bewitterte PU Lack bildet im Brandversuch einen schaumartigen Rückstand aus (Abbildung 48 f). Im Vergleich zum initialen Anstrich, zeigt die bewitterte Probe eine homogene Oberfläche. Durch das Sprühwasser wurde während der künstlichen

Bewitterung in den obersten Schichten aktive Komponenten ausgewaschen, sodass die oberste Schicht des bewitterten Anstriches nur aus Bindemittel besteht. Hierdurch ergibt sich eine „Deckschicht“ des zähen Bindemittels, sodass die Inhomogenitäten, welche während des Brandversuches die Oberfläche der initialen Probe wölben, die Oberfläche des bewitterten Schaumes nicht beeinflussen können.

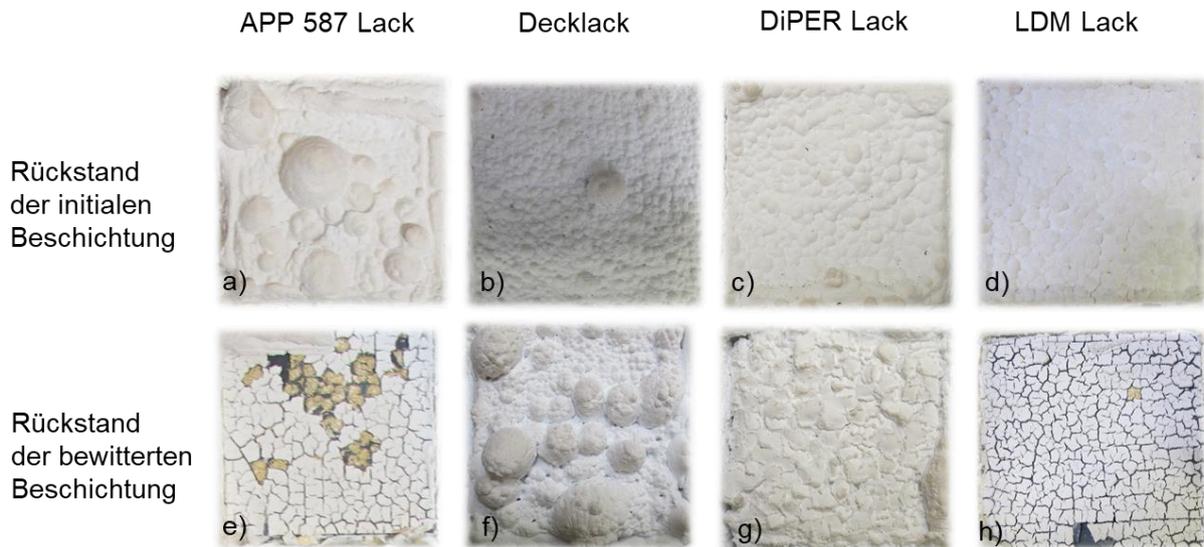


Abbildung 47: Brandrückstände der initialen und bewitterten Proben

Die Anstriche des bewitterten DiPER Lack und TriPER Lack, welche anstelle von PER DiPER bzw. TriPER enthalten, bilden einen homogenen Rückstand aus (Abbildung 47 g), TriPER Abbildung 48 h). Decklack Probe bildet schaumartigen Rückstand aus Abbildung 47 f).

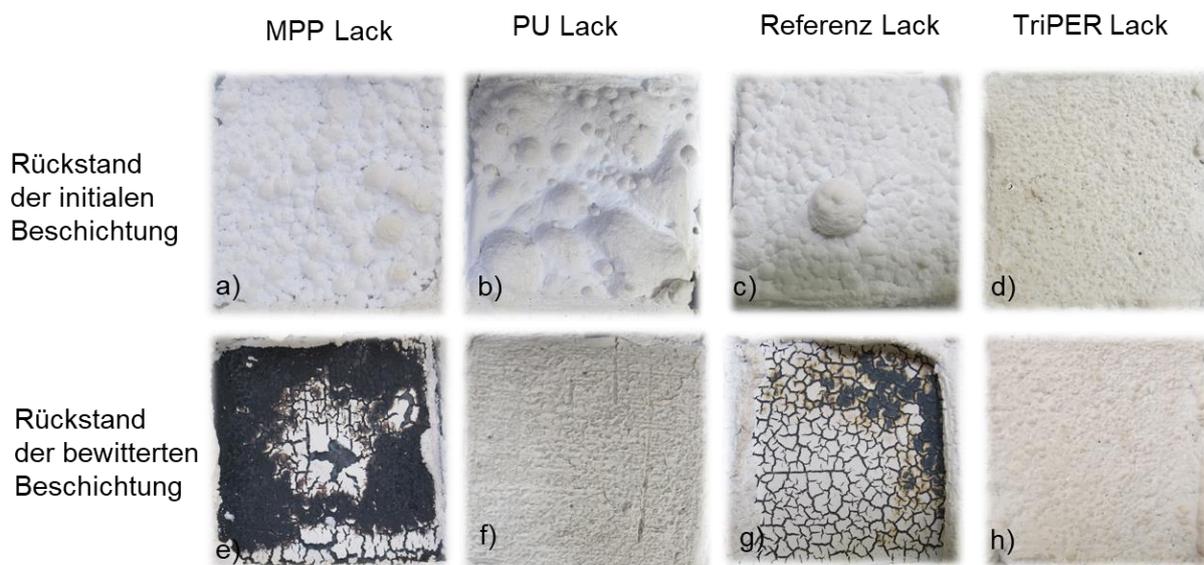
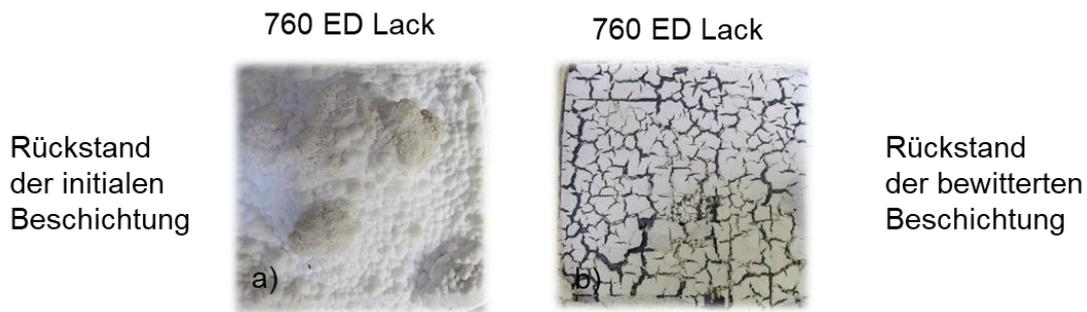


Abbildung 48: Brandrückstände der initialen und bewitterten Proben



*Abbildung 49. Brandrückstände des initialen und bewitterten 760 ED Lacks*

Tabelle 25 vergleicht die Rückstandshöhen ausgewählter bewitterter und initialer Proben. Der Schaum des initialen TriPER Lackes ist niedriger als der Schaum des initialen Referenz Lackes. Gemäß Tabelle 24 besitzen beide Anstriche eine identische thermische Isolationsfähigkeit. Daraus folgt, dass die thermische Isolationsfähigkeit nicht ausschließlich von der Höhe des gebildeten Rückstandes abhängig ist. [5] erklärt die unterschiedlichen Schwellgrade anhand der molekularen Unterschiede von PER, DiPER und TriPER, die durch die Molekülgröße gegeben sind. Es wird davon ausgegangen, dass die jeweilige Kohlenstoffquelle (DiPER, TriPER) mit dem APP reagiert, bevor sich DiPER und TriPER in monomere Bestandteile zersetzt. Aufgrund der Molekülgröße benötigen DiPER und TriPER mehr Raum als PER, sodass PER infolge des geringeren Raumbedarfs einfacher und schneller mit direkt nebeneinander liegenden APP Sequenzen reagieren kann. Weiterhin sind DiPER und TriPER Moleküle unbeweglicher als PER Moleküle, sodass die Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der vergleichsweise langsamen Stofftransport gemindert wird. Es verbleibt ein Überschuss an Kohlenstoff, da nicht umgesetzte DiPER/TriPER Moleküle aufgrund der eingeschränkten Mobilität nur langsam zu nicht umgesetzten APP-Sequenzen diffundieren. Da der bewitterte Referenz Lack nicht aufschäumte (vgl. Abbildung 48) konnte keine Schaumhöhe gemessen werden. Die Schaumhöhe des bewitterten Decklackes und des bewitterten TriPER Lackes unterscheidet sich nicht von der Schaumhöhe der korrespondierenden initialen Proben. Tabelle 24 ist zu entnehmen, dass die Wärmedämmeigenschaften des schaumigen Rückstandes auch nach der Bewitterung für beide Lacke unverändert blieben. Tabelle 24 zeigt, dass sich die thermische Isolationsfähigkeit des PU Lackes während der Bewitterung nur geringfügig abnahm. Aus Tabelle 25 geht hervor, dass sich die Schaumhöhe des Rückstandes jedoch um ein Drittel reduzierte. Infolge der künstlichen Bewitterung hat sich die Beschichtung derart verändert, dass sich die strukturelle Beschaffenheit des

Rückstandes verändert. Dass mit einer niedrigeren Schaumhöhe eine ähnliche thermische Isolationsfähigkeit erreicht wurde, ist ein Indiz dafür, dass die Schaumstruktur der bewitterten Probe anders beschaffen ist als die des initialen Anstriches. Dies bestätigt die These, dass die thermische Isolationsfähigkeit maßgeblich von der Schaumstruktur abhängig ist. [1] haben dieses Phänomen eingehend untersucht und stellten fest, dass die Isolationsfähigkeit des Rückstandes von der Beschaffenheit der gebildeten Zellstruktur abhängig ist.

*Tabelle 25: Durchschnittliche Schaumhöhen ausgewählter initialer und bewitterter Proben*

Zustand/ Beschichtung	B	PI	PII	T	R
Initial	18 mm	17 mm	15 mm	25 mm	25 mm
Bewittert	13 mm	16 mm	15 mm	25 mm	-

Abbildung 50 und Abbildung 51 zeigen die Temperaturverläufe der initialen und bewitterten Proben. Jede Probekörpertemperatur repräsentiert einen Durchschnittswert, der aus den Temperaturverläufen von jeweils vier beschichteten Platten gebildet wurde. Die Brandkurven der einzelnen Platten sind in Abbildung 68 bis Abbildung 71 gegeben. Die blauen Kurven zeigen die Temperaturen einer unbeschichteten Stahlplatte. In den ersten Minuten des Versuches steigt die Temperatur der beschichteten (initialen und bewitterten) Proben genauso schnell wie die Temperatur der unbeschichteten Stahlplatten. Innerhalb der ersten fünf Minuten schäumen alle initialen und bewitterten Proben auf. Dieser Vorgang zeichnet sich durch ein Abflachen der Temperaturkurve aus. Der Temperaturverlauf der bewitterten Proben Decklackproben (Abbildung 50f) ist identisch mit den korrespondierenden initialen Proben. Die Temperatur der bewitterten DiPER Lack Proben folgt stets dem Temperaturverlauf der initialen Proben, allerdings liegt die Temperatur der bewitterten Proben stets ein wenig höher als die der initialen Proben (Abbildung 50g). Auch beim PU Lack (Abbildung 51b) und beim TriPER Lack zeigen die Temperaturen der bewitterten Proben einen ähnlichen Verlauf wie die initialen Proben, wobei die bewitterten Proben um wenige Grad wärmer sind als die initialen Proben. Die Temperatur der Proben, welche nicht aufschäumten (vgl. Abbildung 46 bis Abbildung 49) folgen dem Temperaturverlauf der unbeschichteten Stahlplatten. Die Isolationsfähigkeit des nicht aufgeschäumten Rückstandes ist vernachlässigbar gering.

Werden die bewitterten Anstriche nach der verbleibenden Feuerwiderstandsdauer beurteilt, so haben die Proben PU Lack, Decklack, DiPER Lack und TriPER Lack die Bewitterung erfolgreich überstanden. Die Decklackprobe zeigt auch nach der Bewitterung keine Mängel im äußeren Erscheinungsbild, Schichtdicke und Gewicht blieben ebenfalls unverändert. Hieraus folgt, dass der Decklack die I.B. ausreichend vor den Folgen der Bewitterung geschützt hat. Weiterhin erzielten die bewitterten Proben, in welchen das PER durch die Varianten DiPER und TriPER ersetzt wurden, gute Ergebnisse im Brandversuch. Beide Proben, DiPER Lack und TriPER Lack, erlitten jedoch während der künstlichen Bewitterung schwere äußerliche Schäden. Es wurden weniger Komponenten ausgeschwemmt als im Referenz Lack. Daraus geht hervor, dass PER während der künstlichen Bewitterung am stärksten vom Auswaschungseffekt betroffen ist. Der PU Lack weist nach der künstlichen Bewitterung keine äußerlichen Schäden auf und die Feuerwiderstandsdauer hat nach der künstlichen Bewitterung nur geringfügig abgenommen. Aufgrund des Auswaschungseffektes wird davon ausgegangen, dass Feuchtigkeit, bzw. Wasser, den Umweltfaktor darstellen, welcher sich am stärksten auf die Funktion I.B auswirkt. Dieser Befund lässt sich auf die Ergebnisse aus Kapitel 5 übertragen. Y. Sakumoto gelangt in seiner Studie zu dem gleichen Fazit. [87]

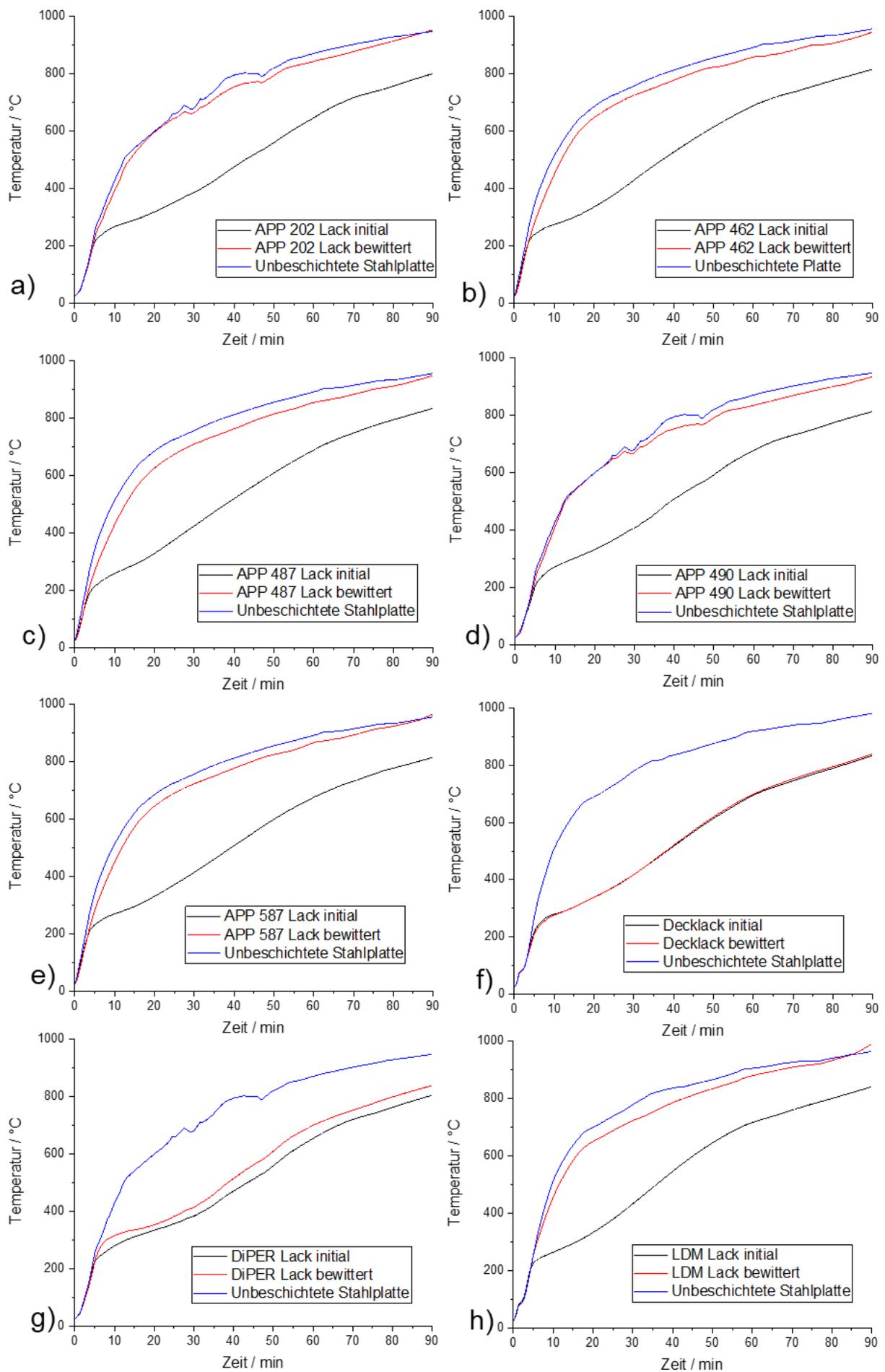


Abbildung 50: Temperaturverlauf der initialen und bewitterten Proben während des Brandversuchs im Kubikmeterofen

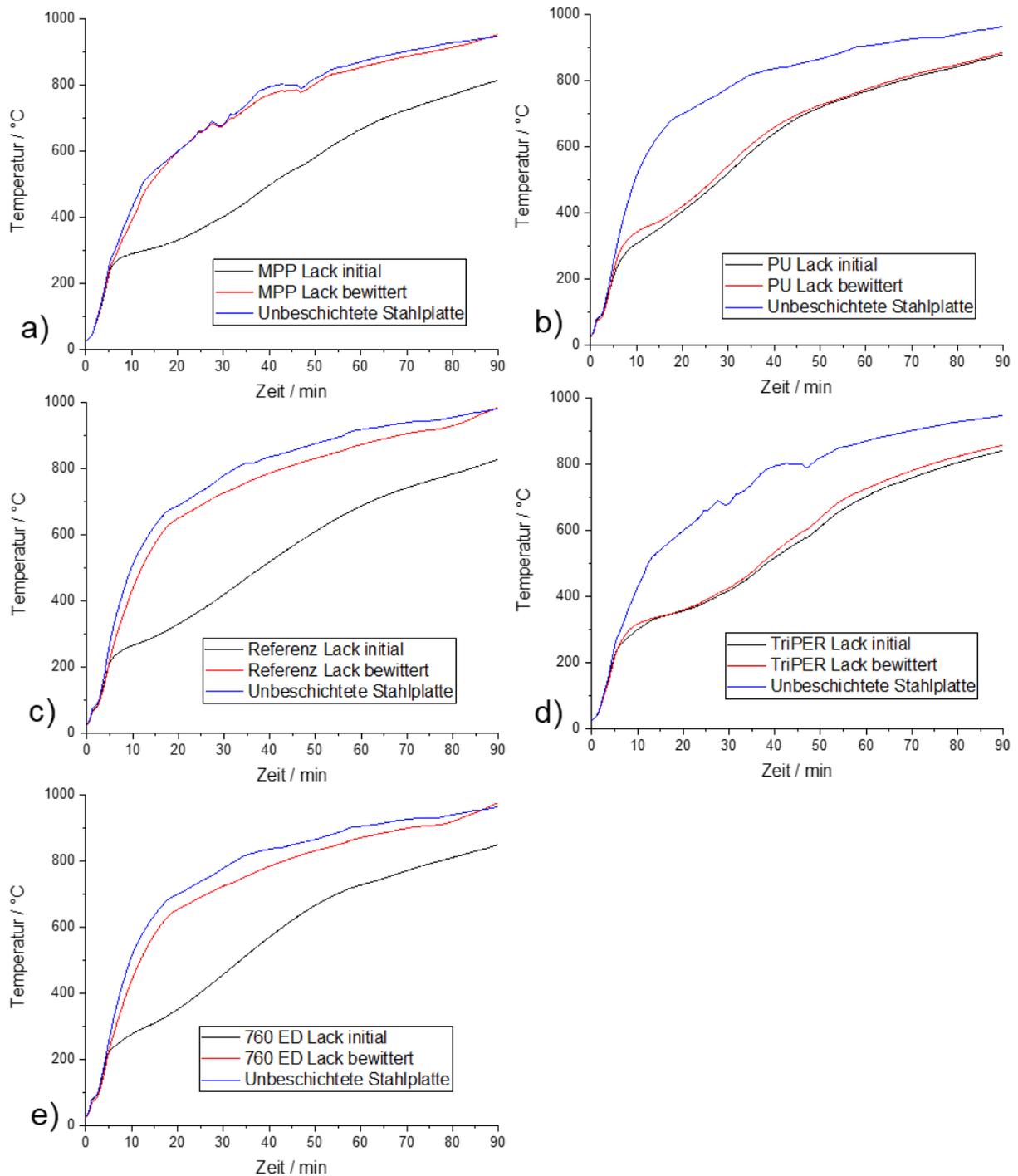


Abbildung 51: Temperaturverlauf der initialen und bewitterten Proben während des Brandversuchs im Kubikmeterofen

Im Vergleich zu allen anderen getesteten Bindemitteln, einschließlich des Bindemittels des Referenz Lackes, schnitt der PU Lack in jeder Hinsicht am besten ab. Durch die gute Witterungsbeständigkeit konnte die Fähigkeit zur Intumescenz auch nach der Bewitterung erhalten bleiben. Im Vergleich zu den Proben Decklack, DiPER Lack und

TriPER Lack verlor der PU Lack verhältnismäßig viel Gewicht während der künstlichen Bewitterung.

### 7.3 Analytische Untersuchung der bewitterten Proben

In Kapitel 7.2 wurde gezeigt, dass die künstliche Bewitterung die Feuerwiderstandsdauer der verschiedenen Proben unterschiedlich beeinflusst hat. Zum besseren Verständnis der thermischen Beständigkeit der initialen und bewitterten Anstriche mit einer verbliebenen Brandschutzwirkung wurden die Proben mittels der TGA untersucht. Weiterhin werden mit den Methoden der IR Spektroskopie und der Elementaranalyse die witterungsinduzierten Veränderungen der Anstriche ermittelt.

#### 7.3.1 Thermogravimetrische Analyse

Abbildung 52 zeigt die Ergebnisse der TGA Messungen und die entsprechenden DTG Signale der initialen und bewitterten Proben, die zugehörigen Wiederholungsmessungen sind in Abbildung 72 abgebildet. Tabelle 26 vergleicht die Massenverluste der einzelnen Zersetzungsschritte der initialen und bewitterten Proben des Referenz Lackes und des DiPER Lackes, die Daten des PU Lackes und des TriPER Lackes sind in Tabelle 27 dargestellt. Abbildung 53, Abbildung 54, Abbildung 55 zeigen den zeitlichen Verlauf ausgewählter Absorptionsbanden während der TG-Messungen („Spuren“). Die Absorptionsbanden von Ammoniak treten bei 930  $\text{cm}^{-1}$  und 960  $\text{cm}^{-1}$  auf und werden der Anregung der N-H Schwingung zugeordnet. [53], die Absorption bei 2350  $\text{cm}^{-1}$  wird dem Kohlenstoffdioxid zugeordnet. Die Absorptionsbande bei 2250  $\text{cm}^{-1}$  kann nicht eindeutig zugeordnet werden. Da Isocyanate in diesem Bereich absorbieren, wird vermutet, dass es sich bei dieser Verbindung um ein Isocyanat ähnliche Struktur handelt, weshalb diese Verbindungen im Folgenden als Isocyanat betitelt wird. Die Bande bei 1772  $\text{cm}^{-1}$  entspricht der C=O – Streckschwingung von Vinyl- oder Phenylestern, Ethern oder Ketonen. Die Substanz wird im nachfolgenden als Aldehyd bezeichnet.

Die thermische Zersetzung des Referenz Lackes findet analog zur thermischen Zersetzung der Standardrezeptur aus Kapitel 5 in vier Hauptzersetzungsschritten statt (vgl. Abbildung 27 und Abbildung 52). Analog zu den Messungen aus Kapitel 5 führte die künstliche Bewitterung zum Verlust des ersten thermischen Zersetzungsschrittes des Referenz Lackes bei etwa 230 °C. In diesem Temperaturbereich wird das APP infolge der einwirkenden Wärme zersetzt und reagiert mit PER unter der Abspaltung von Ammoniak zu Phosphorsäureestern. [41, 77, 88] Während des ersten

Zersetzungsschrittes des initialen Referenz Lackes konnte die Freisetzung mittels FTIR nachgewiesen werden. Zudem wird das Isocyanat in diesem Zersetzungsschritt nachgewiesen (Abbildung 53a) und d). Weiterhin führte die künstliche Bewitterung zur Ausbildung eines weiteren Zersetzungsschrittes bei etwa 85 °C (Zersetzungsschritt #0 in Tabelle 27). In diesem Zersetzungsschritt konnte in der Gasphase anhand der IR-Spektroskopie das Isocyanat nachgewiesen werden. Ähnlich zu den Messungen aus Kapitel 5 hat sich nach der künstlichen Bewitterung bei etwa 390 °C ein neuer Peak im DTG Signal gebildet. Die IR Messungen zeigen, dass die Freisetzung des Kohlenstoffdioxids und des Isocyanats bei der bewitterten Probe zu höheren Temperaturen hin verlagert wird, sodass dieser zusätzliche Zersetzungsschritt (2a)) diesen beiden Substanzen zugeordnet werden kann (Abbildung 53f)) und g)). Da die Emission dieser Substanzen verschoben ist, fällt der Masseverlust des zweiten Zersetzungsschrittes bei den bewitterten Referenz Lack Proben geringer aus als bei den initialen Proben.

Die thermische Zersetzung des initialen DiPER Lackes zeigt einen Verlauf analog zur thermischen Zersetzung des Referenz Lackes (Abbildung 52a) und b)). In der Rezeptur der DiPER Lackes wurde das PER durch DiPER ersetzt. Die thermische Zersetzung der bewitterten DiPER Lack Probe stimmt mit der thermischen Zersetzung der bewitterten Referenz Probe überein. Beim Vergleich der DTG Signale des bewitterten DiPER und Referenz Lack ergeben sich zwei Unterschiede. Der erste thermische Schritt der initialen Proben im Bereich von 230 °C (Referenz Lack) bis 250 °C (DiPER Lack), geht beim Referenz Lack nach der Bewitterung vollständig verloren, wohingegen sich der Masseverlust beim DiPER Lack halbiert. Abbildung 54e) zeigt, dass im ersten Zersetzungsschritt der bewitterten Probe Ammoniak freigesetzt wird. Allerdings fällt das Signal schwächer aus als bei der initialen Probe. Weiterhin verschiebt sich die Temperatur des ersten Zersetzungsschrittes nach der Bewitterung hin zu niedrigeren Temperaturen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist im Vergleich zur initialen Probe ebenfalls vermindert. Der zusätzliche Zersetzungsschritt, der beim Referenz Lack nach der Bewitterung entsteht, äußert sich beim bewitterten DiPER Lack als Schulter.

Die thermische Zersetzung des initialen und bewitterten TriPER Lackes (Abbildung 52g) und h)) folgen einem ähnlichen Verlauf. Beim TriPER Lack wurde das PER des Referenz Lackes durch TriPER ersetzt. Analog zu den bewitterten Proben des

Referenz Lacks, PU Lackes und DiPER Lacks, führt die künstliche Bewitterung zur Ausbildung eines zusätzlichen Zersetzungsschrittes bei etwa 82 °C. Weiterhin wird der Stoffumsatz des ersten thermischen Zersetzungsschrittes der initialen Probe nach der künstlichen Bewitterung auf etwa die Hälfte reduziert. Dieses Verhalten wurde ebenfalls bei der DiPER Probe festgestellt. Der nach der Bewitterung des Referenz Lackes auftretende zusätzliche Zersetzungsschritt, welcher bei der bewitterten DiPER Probe als Schulter auftritt, existiert bei der bewitterten TriPER Lack Probe nicht. Anstelle von PER oder DiPER beinhaltet der TriPER Lack Tripentaerythrit als Kohlenstoffquelle. Der Masseverlust des zweiten Zersetzungsschrittes der TriPER Lackes bleibt nach der künstlichen Bewitterung unverändert, umfasst bei den Referenz - und DiPER Lack Proben nach der Bewitterung einen geringeren Wert als zuvor. Sowohl der Masseverlust als auch die Masseverlustrate des dritten und vierten thermischen Zersetzungsschrittes des TriPER Lackes ist nach der künstlichen Bewitterung um etwa ein Prozent erhöht.

Abbildung 52c) und d) vergleichen die thermische Zersetzung des initialen und bewitterten PU Lackes. Im Vergleich zum Referenz Lack basiert der PU Lack auf einem PU-haltigen Bindemittel, die restlichen Komponenten sind unverändert bzgl. der Grundrezeptur. Analog zum Referenz Lack ist beim PU Lack der erste Zersetzungsschritt nach der Bewitterung nicht erkennbar. Da dieser Zersetzungsschritt bei den Proben, welche anstelle von PER DiPER oder TriPER enthalten nach der künstlichen Bewitterung erhalten bleibt, folgt, dass die Kohlenstoffquelle in den Reaktionsprozess des ersten thermischen Zersetzungsschrittes involviert ist. Weiterhin folgt daraus, dass sich die Eigenschaften oder der Anteil der Kohlenstoffquelle in der Beschichtung während der künstlichen Bewitterung ändert. Abbildung 52e) zeigt, dass der im Temperaturbereich des ersten Zersetzungsschrittes nach der Bewitterung kein Ammoniak freigesetzt wird.

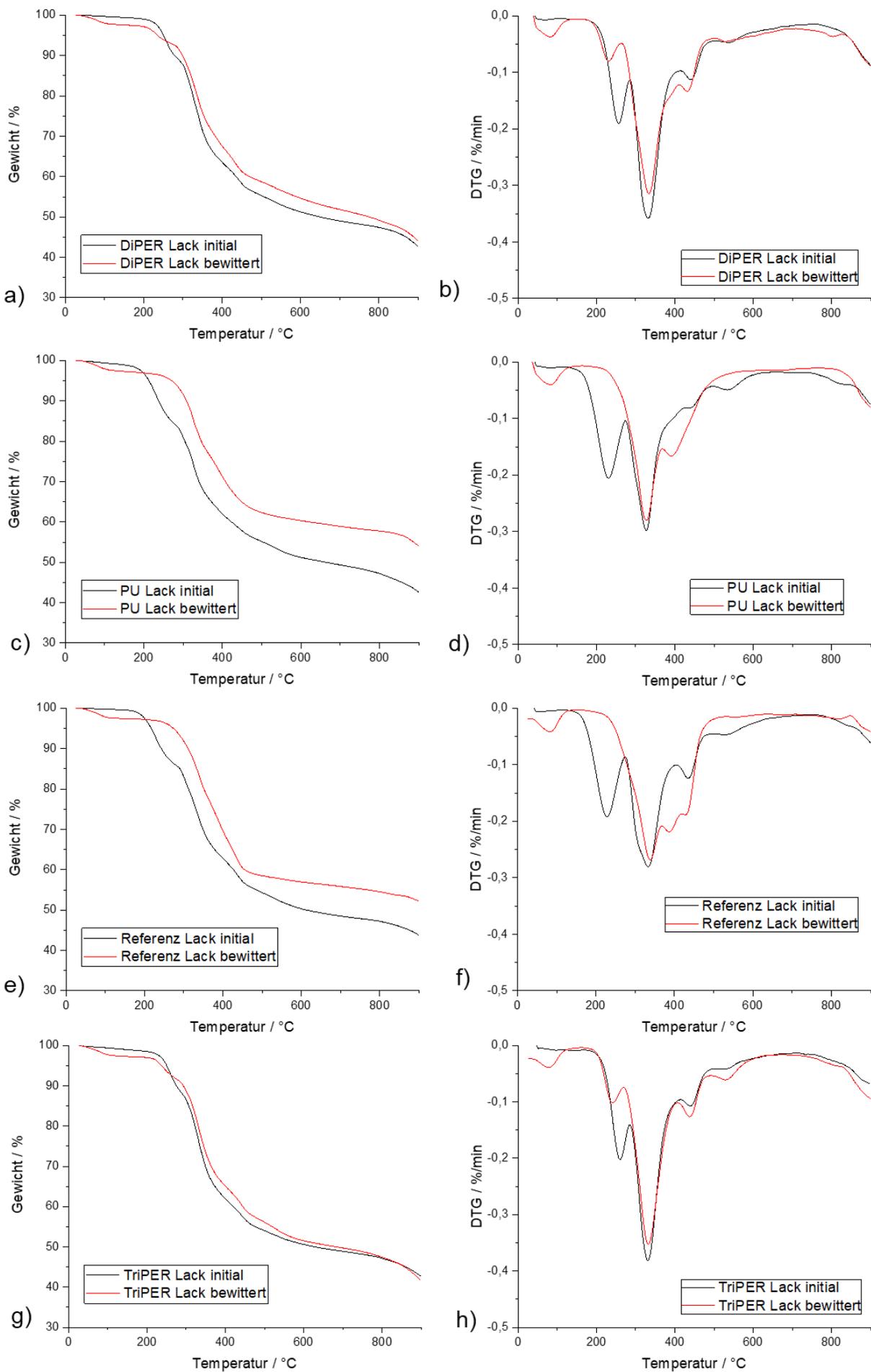


Abbildung 52: TG Messungen und DTG Signale der initialen und bewitterten Beschichtungen auf Grundlage verschiedener Rezepturvariationen

Tabelle 26: Gewichtsverhältnisse und Temperaturangaben zu den thermischen Zersetzungsschritten der initialen und bewitterten Anstriche

Zersetzungsschritt / Probe		Referenz Lack		Referenz Lack		DiPER Lack		DiPER Lack	
		Initial		Bewittert		Initial		Bewittert	
		01	02	01	02				
# 0	T/°C	-	-	85	84	-	-	85	84
	Δm/%	-	-	3	3	-	-	2	2
# 1	T/°C	228	230	-	-	256	254	231	230
	Δm/%	14	15	-	-	11	12	5	5
# 2	T/°C	335	335	339	338	328	331	333	335
	Δm/%	24	24	20	20	27	26	23	23
# 2a)	T/°C	-	-	387	384	-	-	385	390
	Δm/%	-	-	11	12	-	-	4	5
# 3	T/°C	438	440	435	435	441	439	435	433
	Δm/%	8	7	8	7	7	7	5	5
# 4	T/°C	534	-	-	-	540	542	533	540
	Δm/%	6	-	-	-	7	8	8	9

Tabelle 27: Gewichtsverhältnisse und Temperaturangaben zu den thermischen Zersetzungsschritten der initialen und bewitterten Anstriche

Zersetzungsschritt / Probe		PU Lack		PU Lack		TriPER Lack		TriPER Lack	
		Initial		Bewittert		Initial		Bewittert	
		01	02	01	02	01	02	01	02
# 0	T/°C	-	-	82	100	-	-	82	83
	Δm/%	-	-	3	2	-	-	3	3
# 1	T/°C	231	230	-	-	260	260	240	240
	Δm/%	16	16	-	-	12	12	5	5
# 2	T/°C	326	326	325	326	328	328	330	331
	Δm/%	24	24	21	20	27	28	28	28
# 2a)	T/°C	-	-	390	389	-	-	-	-
	Δm/%	-	-	16	17	-	-	-	-
# 3	T/°C	435	434	-	-	439	440	440	439
	Δm/%	5	4	-	-	7	6	8	6
# 4	T/°C	534	537	-	-	535	537	534	532
	Δm/%	5	5	-	-	5	5	6	5

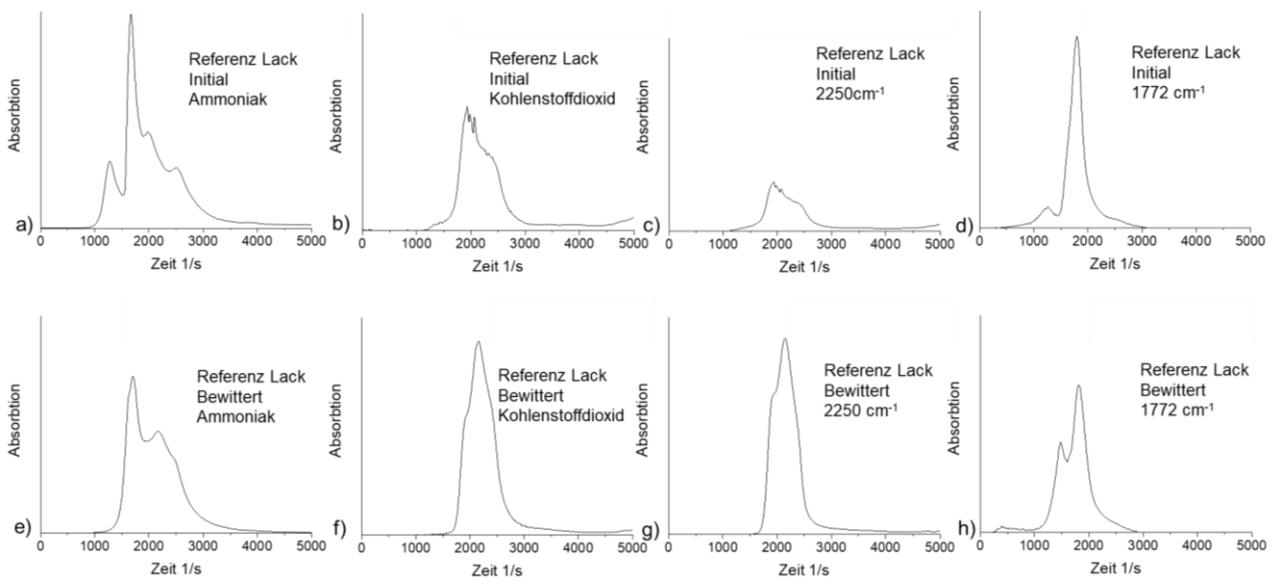


Abbildung 53: TG-FTIR Messungen am initialen und bewitterten Referenz Lack

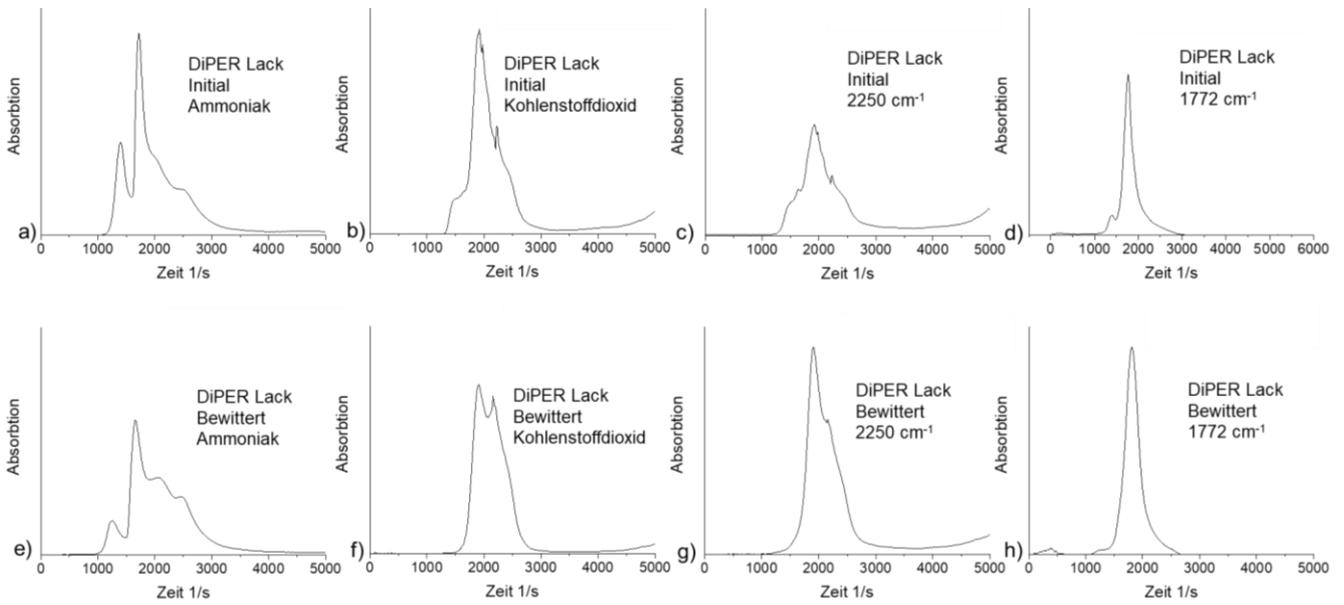


Abbildung 54: TG-FTIR Messungen am initialen und bewitterten DiPER-Lack

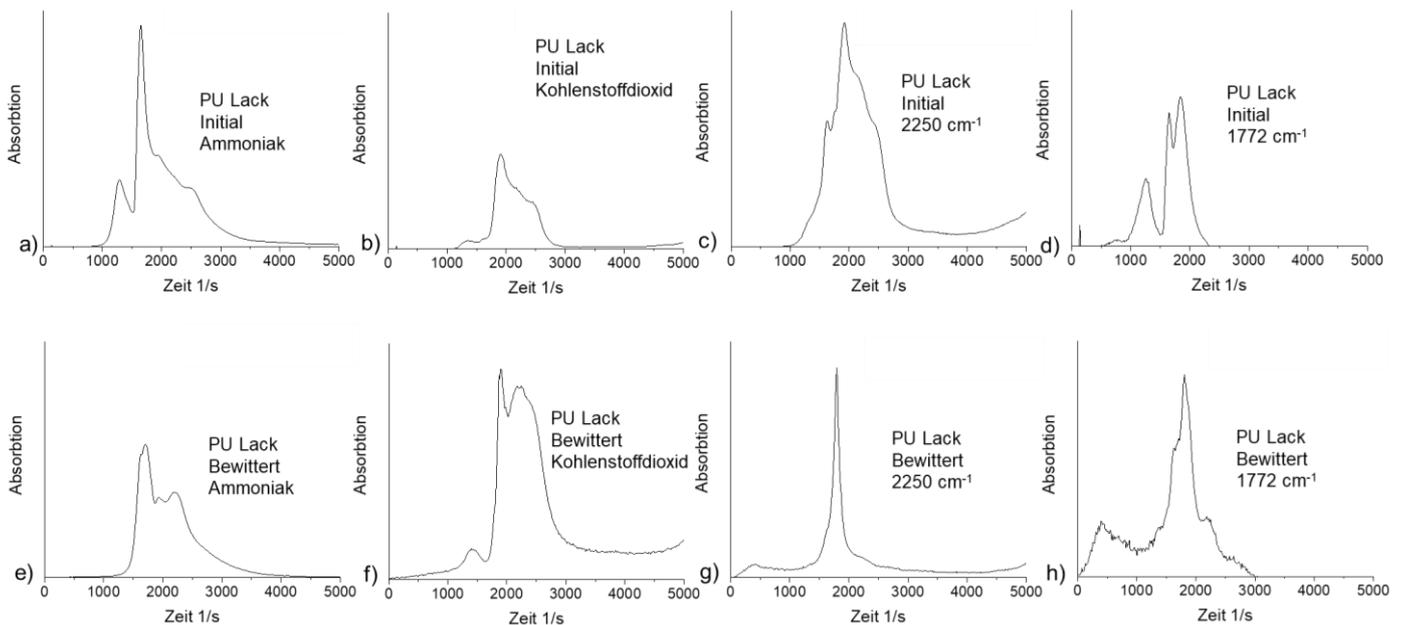


Abbildung 55: TG-FTIR Messungen am initialen und bewitterten PU Lack

Beim Vergleich der TG und TG-FTIR Messungen der initialen und bewitterten Proben wurde festgestellt, dass sich das thermische Zersetzungverhalten der intumeszierenden Beschichtungen während der künstlichen Bewitterung ändert. Bei allen getesteten Proben führt die künstliche Bewitterung zur Freisetzung eines Aldehyds bei ca. 85°C, welche bei den initialen Proben erst bei Temperaturen ab 200°C emittiert wird. Diese Beobachtung ist unabhängig von der Wahl des Bindemittels oder der Kohlenstoffquelle. Bei den PER-haltigen Proben, Referenz Lack und PU Lack, führt die künstliche Bewitterung zum Verlust des ersten thermischen Zersetzungsschrittes bei etwa 230 °C. Die TG-FTIR Analyse zeigt, dass bei dem ersten Zersetzungsschritt Ammoniak freigesetzt wird (Abbildung 53 a). Der Verlust des ersten thermischen Zersetzungsschrittes, in welchem in der initialen Beschichtung das APP mit dem PER reagiert, weist darauf hin, dass eine der beiden Substanzen nach der Bewitterung nicht mehr in der Beschichtung enthalten sind und somit die Reaktion zwischen APP und PER in der bewitterten Probe ausbleibt. Weiterhin wird bei diesen Proben infolge der Bewitterung ein zusätzlicher Zersetzungsschritt bei etwa 390 °C (Referenz Lack) und bei etwa 390 °C (PU Lack) ausgebildet. Bei den Proben, welche anstelle von PER DiPER oder TriPER enthalten, ist der erste thermische Zersetzungsschritt nach der künstlichen Bewitterung vorhanden. Allerdings umfasst der Masseverlust bei diesen Proben nur noch die Hälfte des initialen Wertes. Infolgedessen ist die Masseverlustrate durch die künstliche Bewitterung stark reduziert. Das bedeutet, dass die Substanz, welche an diesem Reaktionsschritt beteiligt ist (APP oder PER) und während der Bewitterung des Referenz Lackes ausgewaschen wurde, in den bewitterten Proben des DiPER und TriPER Lackes zumindest noch anteilig vorhanden sind. In der Rezeptur des DiPER und TriPER Lackes wurde im Vergleich zur Rezeptur des Referenz Lackes, PER durch DiPER bzw. TriPER ausgetauscht. Da das APP in allen Rezepturen durch das gleiche Produkt repräsentiert wird, wird davon ausgegangen, dass während der Bewitterung des Referenz Lackes das PER ausgewaschen wurde und dies zum Verlust der Brandschutzfunktion führte. Die Ausbildung eines zusätzlichen Zersetzungsschrittes, wie es bei den PER -haltigen Proben beobachtet wurde, entfällt bei den DiPER und TriPER – haltigen Proben. Beim bewitterten DiPER Lack äußert sich dieser zusätzliche Zersetzungsschritt als kleine Schulter nach dem zweiten Zersetzungsschritt, bei der TriPER Probe entfällt dieses Signal vollständig. Die TG-FTIR Analyse zeigt, dass Kohlenstoffdioxid bei dem zusätzlichen Zersetzungsschritt („2a“) freigesetzt wird.

### 7.3.2 ATR Messungen

Anhand der ATR-IR wurde geprüft, ob die künstliche Bewitterung zu einer Veränderung der chemischen Bindungsverhältnisse innerhalb der I.B. führt. Abbildung 56 zeigt die ATR-IR Messungen der initialen und bewitterten Proben. Die Wiederholungsmessungen sind in Abbildung 73 dargestellt. Um die Absorptionsintensitäten der initialen und bewitterten Proben miteinander vergleichen zu können, wurde der Peak bei  $1240\text{ cm}^{-1}$  als Bezugspunkt gewählt.

Beim Referenz Lack (Abbildung 56g)) ergeben sich folgende Veränderungen: Die Intensität des Absorptionspeaks bei  $3315\text{ cm}^{-1}$  hat sich infolge der Bewitterung reduziert. Die Peaks bei  $2950\text{ cm}^{-1}$  und  $2880\text{ cm}^{-1}$  verlaufen im Vergleich zur initialen Probe relativ glatt. Der Peak bei  $1664\text{ cm}^{-1}$  fällt bei der bewitterten Probe größer aus als bei der initialen Probe. Weiterhin hat sich die Absorptionsbande im Bereich von  $1600\text{ cm}^{-1}$  bis  $1300\text{ cm}^{-1}$  stark verändert. Im Bereich von  $1600\text{ cm}^{-1}$  bis  $1500\text{ cm}^{-1}$  befindet sich bei der initialen Probe ein breiter Peak mit einer Schulter bei  $1575\text{ cm}^{-1}$  und einer Spitze bei  $1545\text{ cm}^{-1}$ . Ein Absorptionsminimum bei  $1500\text{ cm}^{-1}$  grenzt den Peak vom benachbarten Peak ab. Dieser besitzt ein Absorptionsmaximum bei  $1430\text{ cm}^{-1}$  und wird von zwei Schulter bei  $1465\text{ cm}^{-1}$  und  $1380\text{ cm}^{-1}$  begleitet. Bei der bewitterten Probe sind diese beiden Peaks nicht klar voneinander getrennt. Die Absorptionsbande erstreckt sich durchgehend von  $1525\text{ cm}^{-1}$  bis  $1300\text{ cm}^{-1}$ , die Schulter bei  $1575\text{ cm}^{-1}$  entfällt. Darüber hinaus hat die Absorptionsintensität bei  $1430\text{ cm}^{-1}$  stark abgenommen. In der ATR Messung des unverkapselten APP 484 und MEL (vgl. Abbildung 32d) und h)) wurde ein Peak bei  $1430\text{ cm}^{-1}$  detektiert. Dieser weist darauf hin, dass eine chemische Reaktion zwischen APP und MEL stattgefunden hat, welche zu einem geänderten IR-Spektrum führt. Weiterhin werden beim APP+MEL-Gemisch nach der künstlichen Bewitterung Veränderungen im Absorptionsspektrum im Bereich der  $1300\text{ cm}^{-1}$  bis  $1750\text{ cm}^{-1}$  festgestellt. Daraus folgend, werden die chemischen Reaktionen, welche während der künstlichen Bewitterung in der intumeszierenden Beschichtung stattfinden, auf eine Reaktion zwischen APP und MEL zurückgeführt. Im Unterschied zur initialen Referenz Lack Probe zeigt die bewitterte Referenz Lack Probe einen zusätzlichen Absorptionspeak bei  $1164\text{ cm}^{-1}$ . Dieser Absorptionspeak ist bei der APP+MEL Mischung infolge der Bewitterung stark ausgeprägt. Weiterhin haben sich die Intensitäten der Signale bei  $1080\text{ cm}^{-1}$  und  $1012\text{ cm}^{-1}$  geändert.

Die Unterschiede zwischen den initialen und bewitterten Absorptionsbanden des Referenz Lackes gleichen denen, welche bei den initialen und bewitterten Proben des DiPER (Abbildung 56d)) auftreten. Hieraus ergibt sich, dass die während der künstlichen Bewitterung stattfindenden Alterungsprozesse nicht von der Auswahl des Kohlenstoffspenders beeinflusst werden. Bei dem PU Lack ergeben sich keine Unterschiede zwischen dem initialen und bewitterten Absorptionsspektrum, welche auf eine Abhängigkeit der chemischen Reaktion von der Wahl des Bindemittels hinweisen.

Das Absorptionsspektrum des initialen und bewitterten MPP Lacks zeigt einen ausgeprägten Absorptionspeak bei etwa  $1675\text{ cm}^{-1}$ . Anstelle des MEL enthält der MPP Lack - im Unterschied zum Referenz Lack - MPP. Bei dieser Wellenzahl zeigt das Absorptionsspektrum der initialen Referenzprobe einen Peak, dessen Intensität infolge der Bewitterung stark zunimmt. Dies weist daraufhin, dass während der künstlichen Bewitterung im Referenz Lack eine chemische Reaktion stattfindet, deren Reaktionsprodukt eine dem MPP verwandte Struktur aufweist.

Die Absorptionsspektren der Beschichtungen, in deren Rezeptur das APP mit einem melaminharzhaltigen Material verkapselt wurde, zeigen sowohl im initialen als auch im bewitterten Zustand ein einheitliches Bild (Abbildung 56 a) - c)). Weiterhin ergeben sich nach der künstlichen Bewitterung im Bereich der  $1300\text{ cm}^{-1}$  bis  $1600\text{ cm}^{-1}$  die gleichen Veränderungen, welche bei den anderen getesteten Proben festgestellt wurden. Demnach wird die chemische Reaktion, welche während der künstlichen Bewitterung innerhalb der intumeszierenden Beschichtungen stattfindet, nicht durch die Verkapselung des APP mit einem melaminharzhaltigen Material beeinflusst.

Durch die künstliche Bewitterung werden in den getesteten I.B. Beschichtungen chemische Reaktionen induziert. Die Änderung der molekularen Bindungsverhältnisse führen zu Veränderungen der Absorptionsbanden im ATR-IR Spektrum. Da sich die Absorption in einem ähnlichen Wellenzahlbereich ändert wie bei dem APP+MEL-Gemisch, resultiert, dass APP und MEL in die witterungsbedingte Reaktion involviert sind.

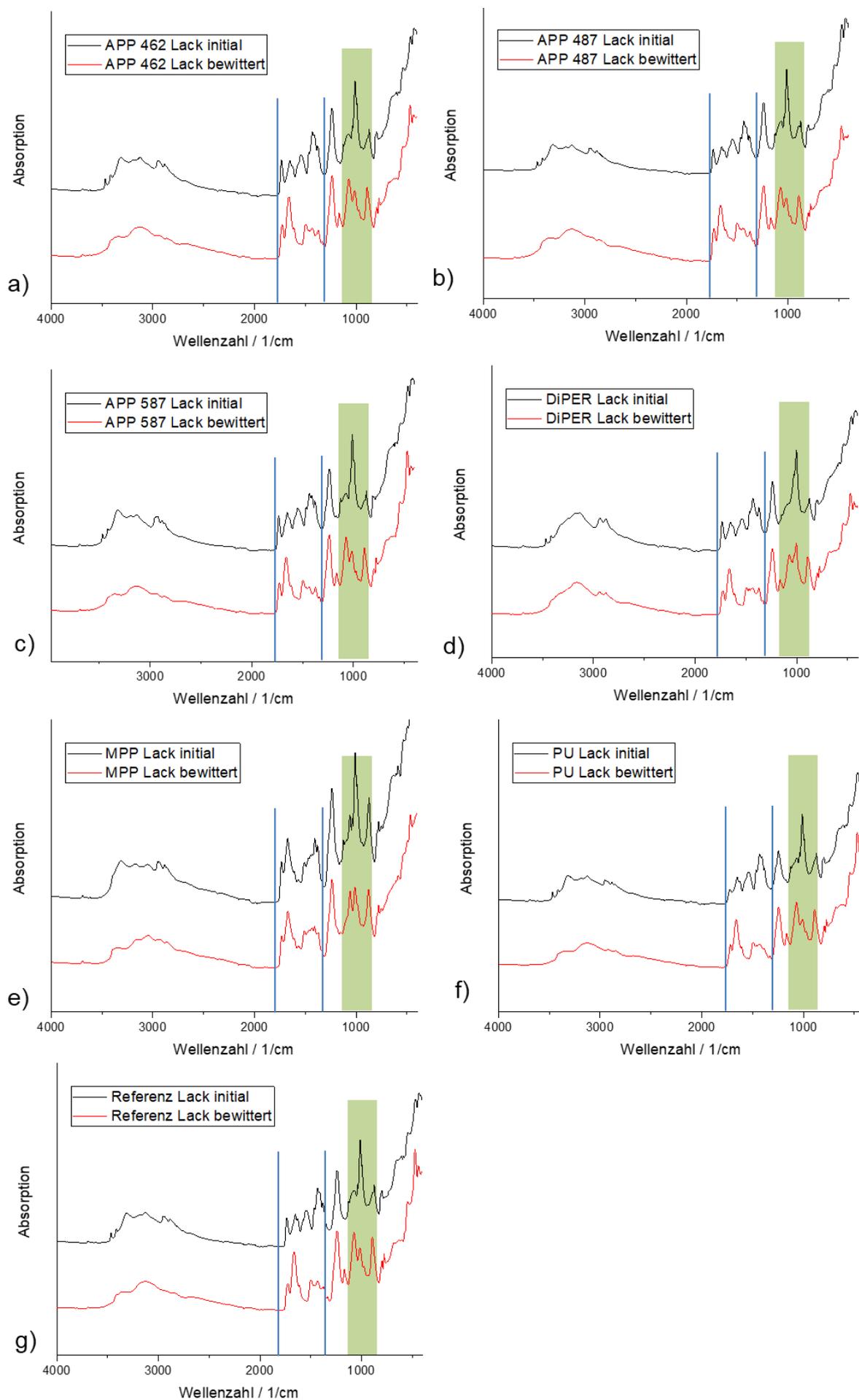


Abbildung 56: ATR Messungen an den initialen und bewitterten Beschichtungen mit veränderten Rezepturen

### 7.3.3 Elementaranalyse

Für eine detaillierte Analyse der Zusammensetzung der initialen und bewitterten Beschichtungen wurde eine Elementaranalyse durchgeführt. Hierzu wurde berechnet, wieviel Anteil bestimmte Substanzen am Gesamtgehalt eines Elementes in der vollständigen Beschichtung beitragen. Eine entsprechende Übersicht ist in Tabelle 28 gegeben. Als Rechenbeispiel ist der Kohlenstoff genannt. 44 % Massenanteil des in der Beschichtung enthaltenen Kohlenstoffs entfallen auf das Bindemittel, 35 % Massenanteil sind im PER enthalten und 21 % Massenanteil des Kohlenstoffs sind in MEL gebunden.

*Tabelle 28: Massenanteil der Substanzen am Gesamtgehalt der jeweiligen Elemente in der Beschichtung am Beispiel des Referenz Lacks*

	Massenanteil in %				
	C	H	N	P	Ti
EZ 3112	44	15			
PER	35	12			
MEL	21	18	56		
APP		55	44	100	
TiO <sub>2</sub>					100

Die Elementaranalyse wurde vom Mikroanalytischen Laboratorium Kolbe (Oberhausen) durchgeführt. Die originalen Messwerte sind in Abbildung 74 gegeben. Tabelle 29 vergleicht den Gehalt der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Phosphor und Titan des initialen und bewitterten Referenz Lacks in % Massenanteil. Nach der Bewitterung ist der relative Gehalt an Titan, Phosphor und Stickstoff in der Beschichtung gestiegen, wohingegen der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff gesunken ist. Kohlenstoff ist im Bindemittel EZ 3112, in MEL und in PER enthalten. Aufgrund der langen verzweigten Molekülketten wird davon ausgegangen, dass das Bindemittel nicht von Auswaschungseffekten betroffen ist. Nach dem Ausschlussverfahren werden MEL und PER in Betracht gezogen, für den verminderten Anteil an Kohlenstoff im bewitterten Referenz Lack verantwortlich zu sein. Gemäß Tabelle 28 geht mit einem Verlust an MEL auch ein Verlust an Stickstoff einher, da MEL aus Kohlenstoff und Stickstoff besteht (vgl. Abbildung 1). Da gemäß Tabelle 29 der Stickstoffgehalt im Verhältnis zu den anderen Elementen während der Bewitterung

nicht abnimmt, wird der verminderte Gehalt an Kohlenstoff in der bewitterten Probe auf einen verminderten Gehalt an PER zurückgeführt.

*Tabelle 29: Ergebnisse der Elementaranalyse des Referenz Lackes*

	Massenanteil in %				
	C	H	N	P	Ti
Referenz Lack initial	18,24	3,56	15,66	12,23	7,93
Referenz Lack bewittert	13,93	2,99	16,67	13,4	9,07
Verhältnis % bewittert / % initial	0,76	0,84	1,06	1,10	1,14
Änderung auf	76,37	83,97	106,45	109,61	114,38
<b>Änderung um</b>	<b>-23,63</b>	<b>-16,03</b>	<b>+ 6,45</b>	<b>+ 9,61</b>	<b>+ 14,38</b>

Da während der Bewitterung keine Substanzen der Beschichtung zugeführt wurden, wird eine relative Zunahme einzelner Elemente durch eine vergleichsweise größere Abnahme anderer Elemente begründet. Gemäß den Ergebnissen in Tabelle 29 sind die Elemente Titan und Phosphor und damit die Substanzen APP und Titandioxid am geringsten von den Effekten der Auswaschung betroffen.

Die Elementaranalyse des initialen und bewitterten PU Lackes zeigt eine ähnliche Verteilung der Elemente wie es beim Referenz Lack der Fall ist (vgl. Tabelle 30). Im Vergleich zum Referenz Lack wurde weniger Phosphor und somit weniger APP ausgewaschen.

*Tabelle 30: Ergebnisse der Elementaranalyse des PU Lackes*

	Massenanteil in %				
	C	H	N	P	Ti
PU Lack initial	17,96	3,40	15,59	12,36	7,60
PU Lack bewittert	13,45	2,78	16,44	14,15	8,68
Verhältnis % bewittert / % initial	0,75	0,82	1,05	1,15	1,14
Änderung auf %	74,91	81,74	105,42	114,53	114,14
<b>Änderung um %</b>	<b>-25,09</b>	<b>-18,26</b>	<b>+5,42</b>	<b>+14,53</b>	<b>+14,14</b>

Tabelle 31 zeigt die Ergebnisse der Elementaranalyse des DiPER Lacks. Im Vergleich zum Referenz- und PU Lack wurde während der künstlichen Bewitterung mehr Phosphor und somit mehr APP ausgewaschen. Hierdurch wird auch der Gehalt an Stickstoff beeinflusst. Der Stickstoffgehalt des DiPER Lack liegt nach der Bewitterung tiefer als beim PU und Referenz Lack.

Im Vergleich zum Referenz Lack und PU Lack hat sich Kohlenstoffgehalt des DiPER Lacks nach der Bewitterung weniger stark reduziert. Als Hauptursache des Kohlenstoffdefizits des bewitterten Referenz Lacks wurde PER benannt. Im DiPER Lack ist kein PER enthalten, an dessen Stelle wurde DiPER verwendet. DiPER ist weniger wasserlöslich als PER (vgl. Tabelle 23) und dadurch weniger stark von Auswaschungseffekten betroffen. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass das Kohlenstoffdefizit hauptsächlich auf die Auswaschung von PER zurückzuführen ist und PER die Komponente darstellt die am meisten von der Auswaschung betroffen ist.

*Tabelle 31: Ergebnisse der Elementaranalyse des DiPER Lackes*

	Massenanteil in %				
	C	H	N	P	Ti
DiPER Lack initial	18,77	3,66	15,78	12,01	7,36
DiPER Lack bew.	16,46	3,06	15,33	12,54	8,44
Verhältnis % bewittert / % initial	0,88	0,83	0,97	1,04	1,15
Änderung auf %	87,67	83,47	97,15	104,41	114,61
<b>Änderung um %</b>	<b>-12,33</b>	<b>-16,53</b>	<b>-2,85</b>	<b>+4,41</b>	<b>+14,61</b>

Infolge der Bewitterung wurde beim Referenz Lack im Vergleich zu den anderen Elementen eine große Menge Kohlenstoff ausgewaschen. Dass beim DiPER Lack weniger Kohlenstoff ausgespült wurde, weist daraufhin, dass PER am stärksten von dem witterungsinduzierten Effekt der Auswaschung betroffen ist.

Die Ergebnisse der TG (vgl. Kapitel 7.3.1), die durch die Auswaschung verursachten Masseverluste der Beschichtungen (vgl. Kapitel 7.1), und die Ergebnisse der Brandversuche (vgl. Kapitel 7.2), deuten hin, dass PER die Komponente darstellt, welche am stärksten von der Bewitterung beeinflusst wird. Das Resultat der Elementaranalyse (vgl. Kapitel 1.1.1) bestätigt die Hypothese, dass PER die Komponente ist, welche am stärksten von den Auswaschungseffekten betroffen ist. Innerhalb dieser Versuchsreihe hat sich der PU Lack als das witterungsbeständigste Bindemittel herausgestellt. Weiterhin eignen sich die Komponenten DiPER und TriPER, um das leicht wasserlösliche PER in I.B. zu ersetzen und so die brandschützende Funktion für einen längeren Zeitraum zu erhalten. Es wurde gezeigt, dass der Decklack die I.B. sehr gut vor den Einflüssen der Bewitterung schützt.

## 8 Zerstörungsfreie Diagnoseoption

Den in Kapitel 7 diskutierten Anstrichen wurde bei der Herstellung 2% Massenanteil eines phosphoreszierendes Leuchtpigments beigemischt. Das Leuchtpigment verleiht den Anstrichen die Fähigkeit, im Dunkeln mehrere Minuten lang zu leuchten, wenn die Anstriche zuvor mit ultravioletter Strahlung angeregt wurden. Von den Anstrichen APP 487 Lack, Decklack, LDM230 Lack, MPP Lack, PU Lack, Referenz Lack und 760 ED Lack wurde die Nachleuchtdauer im initialen Zustand und nach erfolgter künstlicher Bewitterung gemessen. Abbildung 57 zeigt exemplarisch den Verlauf der Nachleuchtdauer in Abhängigkeit der Zeit am Beispiel des Referenz Lacks und des APP 487 Lacks. An zwei gleichartigen Platten wurde jeweils zweimal die Leuchtdichte gemessen. Die Messpunkte der Abklingkurve wurden aus dem Durchschnitt der vier Messwerte erstellt. Der erste Messwert wurde eine Minute nach Abschalten der Leuchtquelle erfasst. Die Leuchtdichte nimmt zunächst exponentiell ab. Nach zwei Minuten hat sich der Wert bereits halbiert. Nach fünf Minuten ist die Abklingkurve bereits stark abgeflacht.

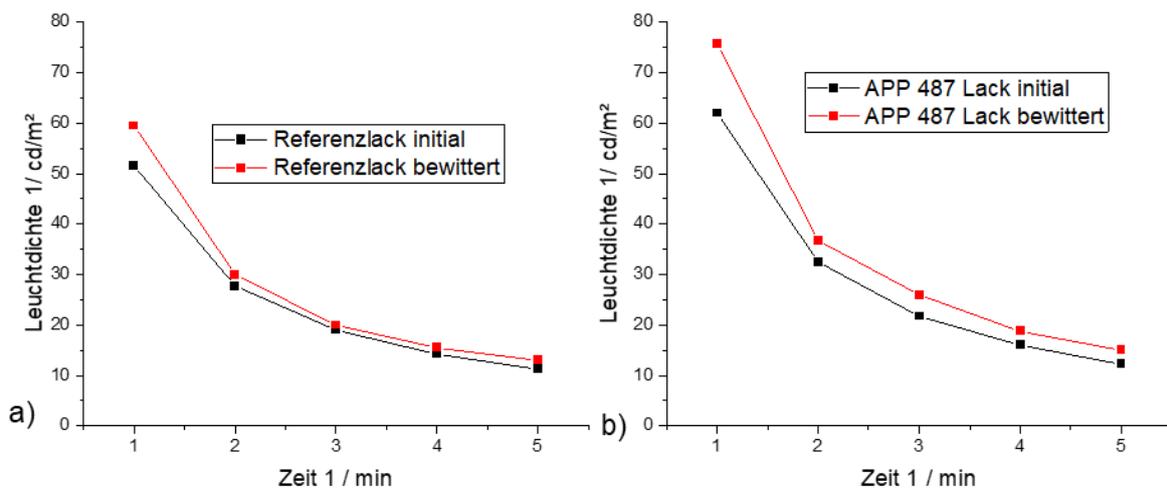


Abbildung 57: Durchschnittliche Leuchtdichte der initialen und bewitterten Beschichtungen innerhalb der fünf-Minütigen Abklingzeit

Aufgrund der hohen Volatilität der Messwerte, werden die Messwerte verglichen, welche fünf Minuten nach Abschalten der Leuchtquelle aufgenommen wurden (Tabelle 32). Während des Versuchs zeigt sich, dass die Risse in der Oberfläche der bewitterten Anstriche besonders stark leuchten. Das emittierte Licht der Leuchtpigmente regt die benachbarten Leuchtpigmente (bzw. im Falle eines Risses gegenüberliegenden Pigmente) weiterhin zum Leuchten an, wodurch die Abklingdauer

verlängert wird. Weiterhin besitzen die bewitterten Proben aufgrund der Risse eine vergrößerte Oberfläche, sodass insgesamt mehr Strahlung emittiert wird als von den initialen Proben mit einer glatten Oberfläche. Insgesamt ergibt sich daraus das Phänomen, dass während des gesamten Verlaufs der Abklingzeit die rissigen bewitterten Proben eine größere Leuchtdichte aufweisen als die initialen Proben. Die Messwerte stellen jeweils den Durchschnittswert von insgesamt vier Messungen, welche an zwei verschiedenen Platten desselben Anstrichs gemessen wurden, dar. Die vollständigen Messwerte sind in Tabelle 34 und Tabelle 35 enthalten.

*Tabelle 32: Vergleich der Leuchtdichte der initialen und bewitterten Proben nach einer Abklingzeit von fünf Minuten*

Durchschnittliche Leuchtdichte nach fünf Minuten Abklingzeit [cd/m <sup>2</sup> ]	APP 487 Lack	Deck- lack	LDM 230 Lack	MPP Lack	PU Lack	Ref. Lack	760 ED Lack
Initiale Probe	12,25	11,75	12,75	18,5	7	11,25	11,5
Bewitterte Probe	15	11,5	18	25,75	5	13	15,5

Bei den Anstrichen APP 487 Lack, LDM 230 Lack, MPP Lack, Referenz Lack und 760 ED Lack nimmt die Leuchtdichte nach der Bewitterung aufgrund der rissigen Probenoberfläche zu. Bei der Decklackprobe bleibt die Leuchtdichte nach der Bewitterung nahezu konstant, da der Decklack die Probenoberfläche vor den Einflüssen der Bewitterung ausreichend schützt. Die Leuchtdichte des PU Lacks hat infolge der Bewitterung abgenommen. Ebenso wie bei den anderen Anstrichen wurde während der künstlichen Bewitterung ein Teil der Leuchtpigmente ausgewaschen. Da der bewitterte PU Lack keine Risse an der Oberfläche aufweist, kann der Verlust des Leuchtpigments nicht durch eine vergrößerte Oberfläche ausgeglichen werden. Allerdings steht die Abnahme der Leuchtkraft nicht Relation zur Zunahme der gemessenen T<sub>500</sub> des bewitterten PU Lacks.

Es stellt sich heraus, dass bei der Messung der Leuchtdichte unter Verwendung eines Leuchtpigments infolge der Bewitterung zwei gegenläufige Effekte auftreten. Auf der einen Seite wird die Leuchtdichte gemindert, da das Leuchtpigment – ebenso wie andere Komponenten – infolge der Bewitterung ausgewaschen wird. Auf der anderen Seite führt die durch die Bewitterung aufgerissene Probenoberfläche zu einer Zunahme der Leuchtdichte. Folglich ist die Messung der Leuchtdichte, bzw. der

Abklingdauer, eine geeignete Größe, um bei Proben mit einer intakten und glatten Oberfläche den Effekt der Auswaschung zu messen.

## **9 Resumee**

### **9.1 Zusammenfassung**

Anhand der durchgeführten Versuche konnte gezeigt werden, dass unterschiedliche witterungsbedingte Ursachen zum Verlust der Brandschutzfunktion intumeszierender Beschichtungen führen können. Auf der einen Seite kann infolge der Materialalterung - durch die Bewitterung beschleunigt - das Bindemittel beschädigt werden, sodass die Haftfestigkeit des Anstriches verloren geht, obgleich die Fähigkeit zur Intumeszenz weiterhin gegeben ist. Auf der anderen Seite kann die Materialalterung – beschleunigt durch die Bewitterung – zum Funktionsverlust der Beschichtung führen, ohne dass sich äußerlich Schäden an der Beschichtung zeigen. Der Funktionsverlust intumeszierender Beschichtungen kann dabei auf zwei Effekte zurückgeführt werden, der chemischen und der physikalischen Materialalterung. Der Wechsel zwischen einem feuchten und trockenen Klima sowie direkte Einwirkung von Sprühregen führt dazu, dass bestimmte Komponenten aus der Beschichtung an die Oberfläche diffundieren, bzw. „ausgewaschen“ werden. PER hat sich hierfür als besonders anfällig erwiesen. Warme und feuchte Bedingungen führen dazu, dass die aktiven Komponenten intumeszierender Beschichtungen (beispielsweise APP und MEL) miteinander reagieren. Bindemittel, deren Aushärtung rein auf der Verflechtung der Molekülketten beruht, sind nicht in der Lage, die aktiven Komponenten intumeszierender Beschichtungen vor den Einflüssen der Bewitterung zu schützen. Der verwendete Decklack ist gut geeignet um I.B vor Witterungseinflüssen zu schützen. Es konnte gezeigt werden, dass die Leuchtkraft I.B. nach der künstlichen Bewitterung abnimmt, falls die Oberfläche nach der Bewitterung noch intakt ist.

### **9.2 Fazit**

Zunächst erscheinen die beiden Attribute „wasserbasiert“ und „wasserresistent“ widersprüchlicher Natur zu sein. In dieser Arbeit wurde dieser vermeintliche Widerspruch widerlegt. Es wurde gezeigt, dass es einen wasserbasierten Lack gibt, welcher zur Herstellung intumeszierender Beschichtungen geeignet ist und die Fähigkeit besitzt, die aktiven Komponenten vor den Einflüssen der Bewitterung zu

schützen. Im Unterschied zu den auf PVAC basierenden Bindemitteln, härtet dieser auf PU basierende Lack chemisch aus. Die kovalente Vernetzung bietet einen besseren Schutz vor eindringender Feuchtigkeit und hindert die aktiven Komponenten daran, aus der Polymermatrix gewaschen zu werden. Indem dieser I.B. ein Leuchtpigment beigemischt wird, kann überprüft werden ob Komponenten aus der Matrix ausgewaschen werden. Des Weiteren kann der in den meisten Standardformulierungen eingesetzte Kohlenstoffspender PER durch die weniger wasserlöslichen Komponenten DiPER und TriPER ersetzt werden. Hierdurch können die Folgen der Auswaschung stark begrenzt werden, sodass die Brandschutzfunktion bei der Bewitterung ausgesetzten Anstrichen erhalten bleibt.

### 9.3 Ausblick

Ausgehend von dieser Arbeit können weitere Versuche unternommen zu werden, wasserbasierte, chemisch härtende Lacke zu finden, welche die Kriterien erfüllen, einen intumeszierenden Rückstand zu bilden. Indem weitere lösungsmittel- und epoxidharzfreie Rezepturen entwickelt werden, wird ein wertvoller Beitrag zur Umwelt geleistet. Indem für das gut wasserlösliche MEL ein weniger wasserlöslicher Ersatz gefunden wird, kann die Witterungsbeständigkeit I.B weiter verbessert werden. E. Weil berichtet, dass hierfür Melaminpyrophosphat verwendet wird. [89] Weiterhin kann PER mit einer Mikroverkapselung versehen werden, um die Matrixanbindung zu verbessern und die Wasserlöslichkeit zu reduzieren. [23, 30, 90] Das vorgestellte Prinzip zur Selbstdiagnose lässt sich auch auf fluoreszierende Pigmente oder Farbpigmente übertragen. Indem ein für das jeweilige Bindemittel passende Pigment verwendet wird, kann eine Korrelation zwischen Leuchtdichte und Brandschutzeigenschaft hergestellt werden. Dabei gilt es die Matrixanbindung und Korngrößenverteilung zu beachten. Weiterhin können wasserbasierte I.B. mithilfe von Silikonen und Epoxidemulsionen realisiert werden. [42, 44, 91-94] Der hydrophobe Charakter von Silikonen kann dazu beitragen, die witterungsbeständig I.B. zu verbessern.

## 10 Anhang

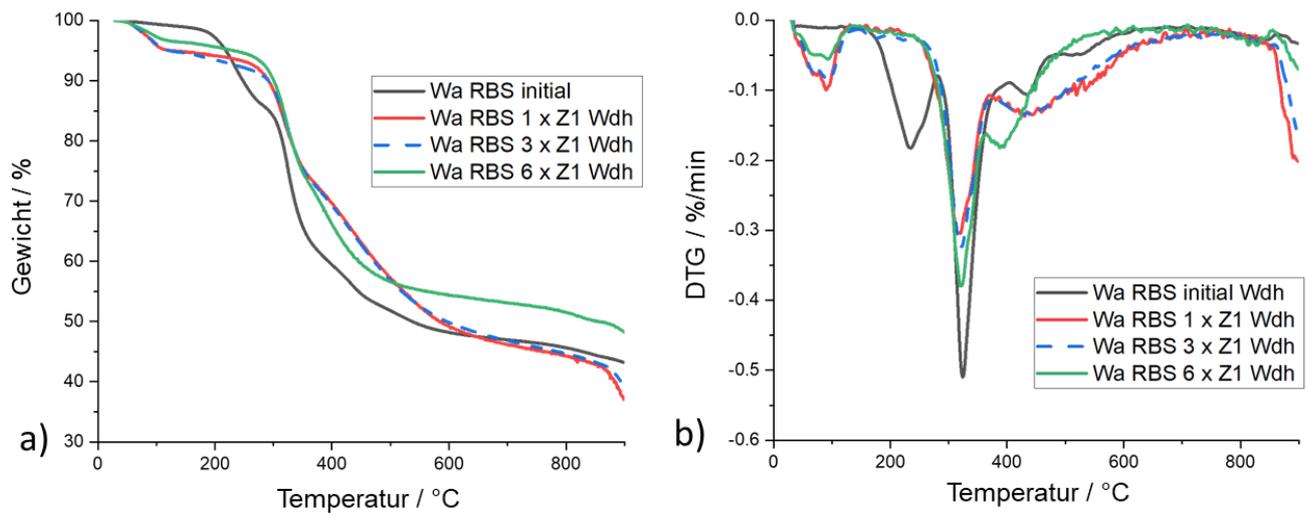


Abbildung 58: Wiederholungsmessung der TG und DTG Messungen eines nach ETAG 018 Typ Z1 bewitterten Wasserbasierten RBS

Tabelle 33: Schaumhöhen der einzelnen Proben des Brandversuches der initialen und bewitterten Proben

Nummer / Zustand	Initial [mm]	1 x Z1 [mm]	3 x Z1 [mm]	6 x Z1 [mm]
01	60	-	62	-
02	67	58	61	60
03	68	-	77	59
04	61	51	62	-

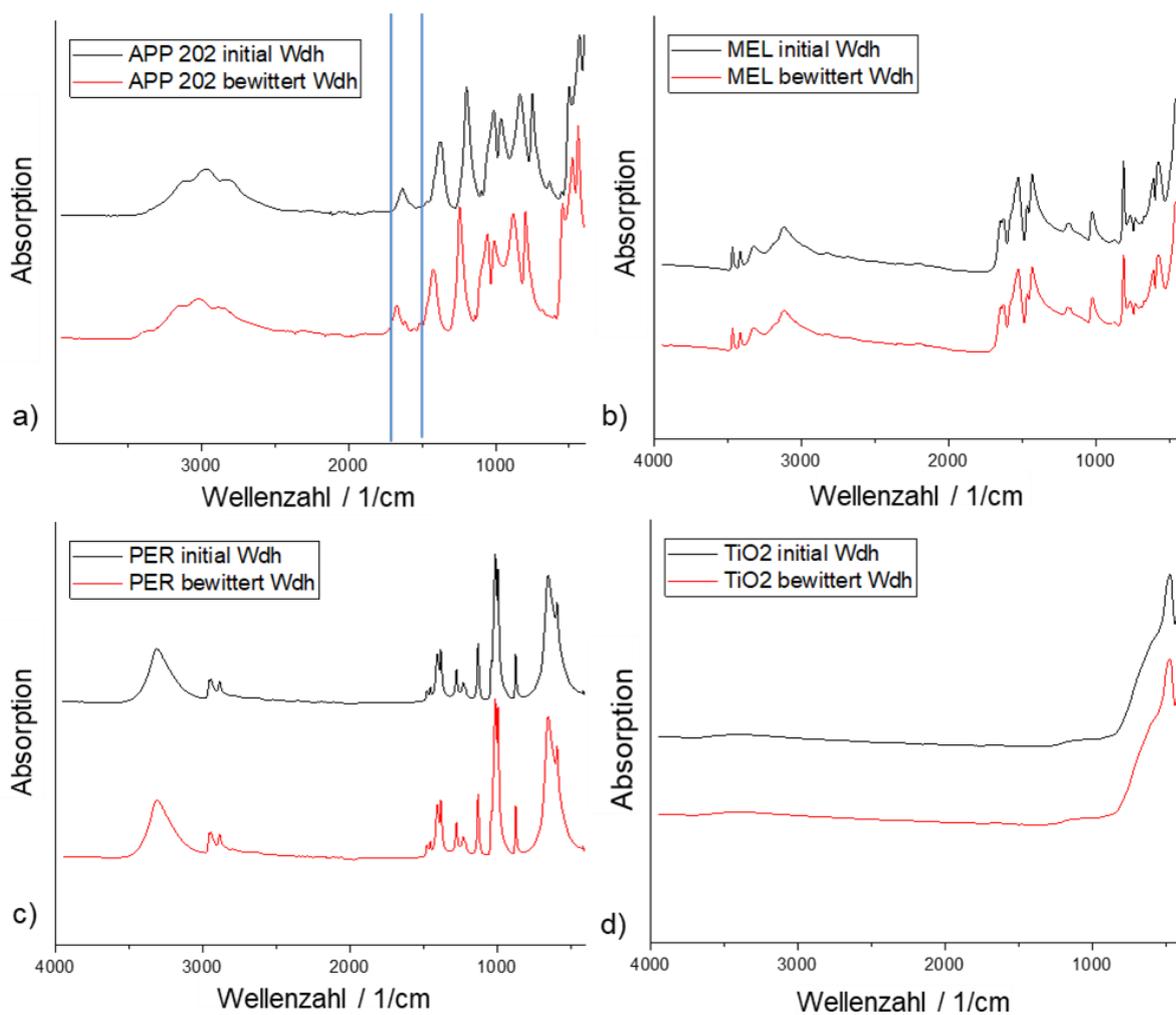


Abbildung 59: ATR Messung (Wiederholung) an einzeln gealterten Bestandteilen

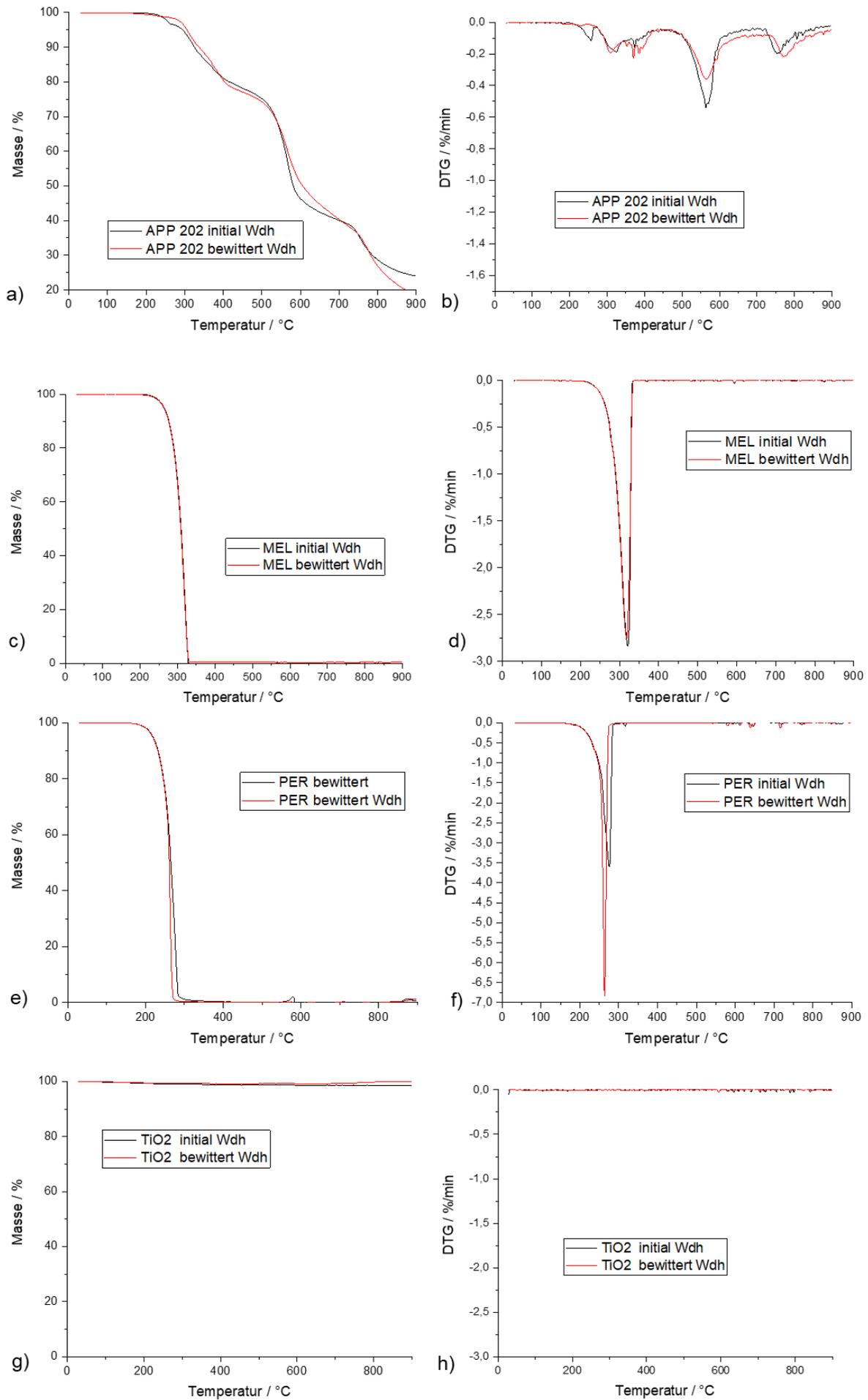


Abbildung 60: TG Messung (Wiederholung) an einzeln gealterten Bestandteilen

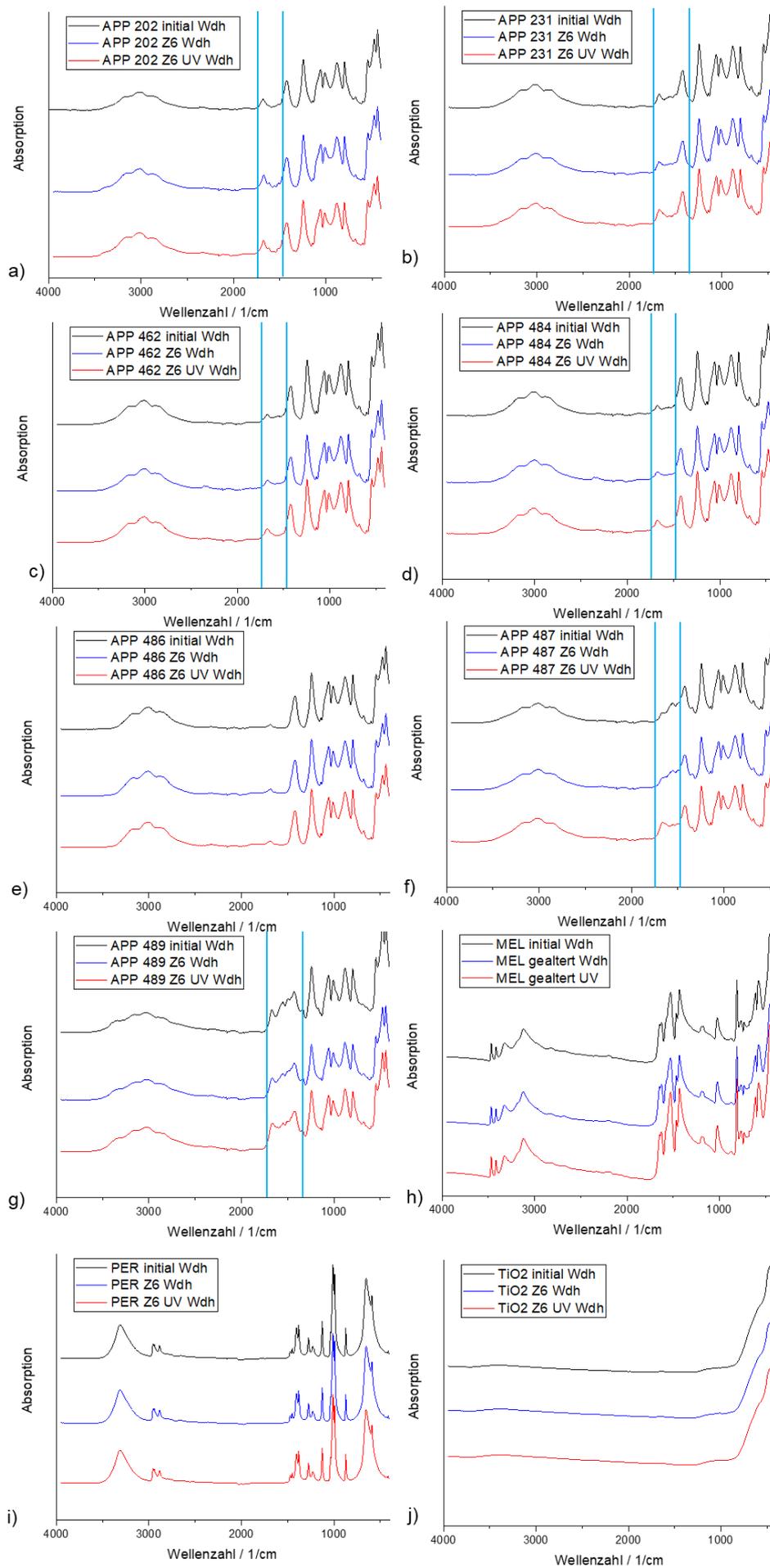


Abbildung 61: ATR Messung (Wiederholung) an getterten Einzelsubstanzen

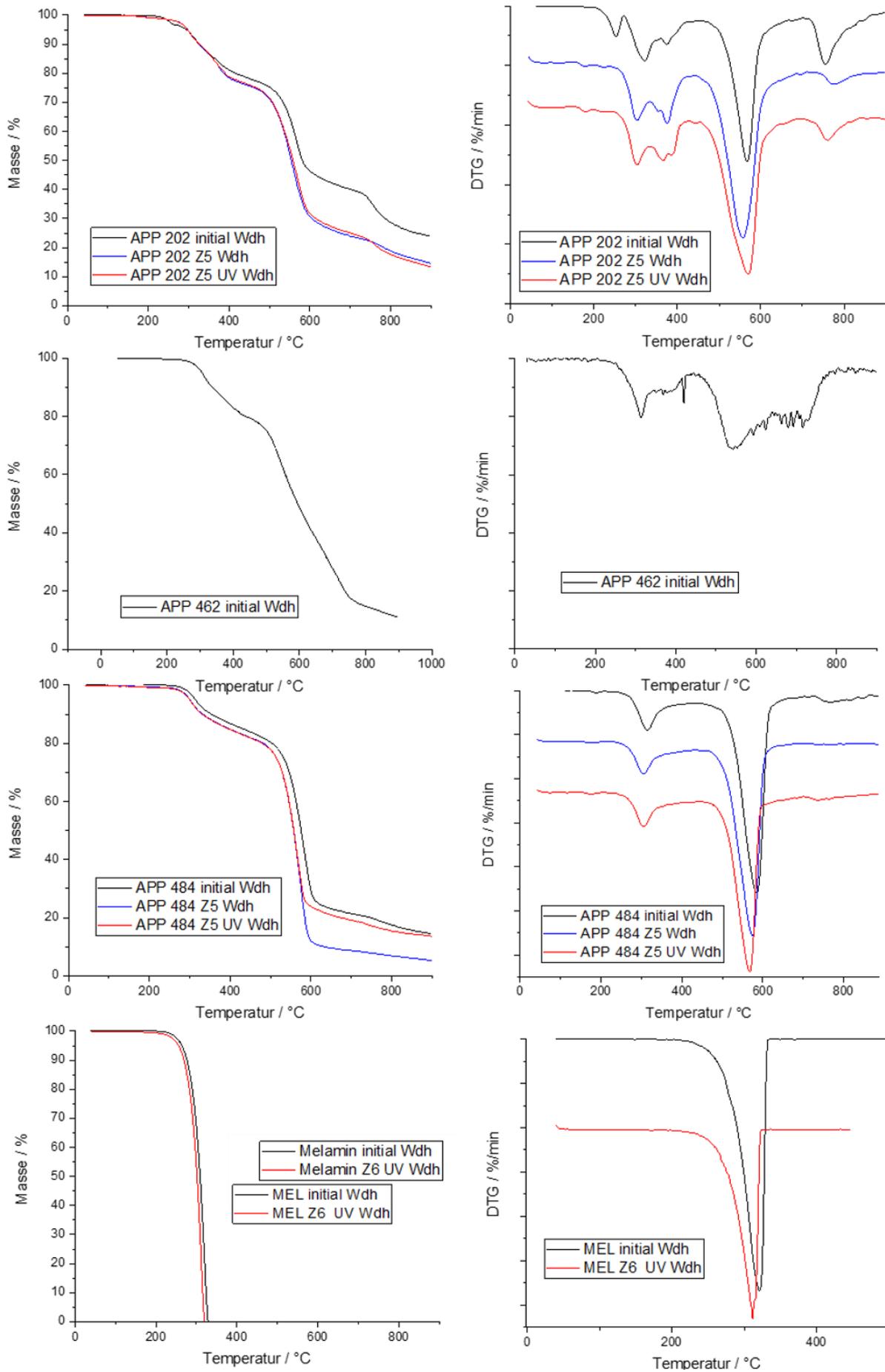


Abbildung 62: TG und DTG Messungen (Wiederholung) an einzeln gealterten Komponenten

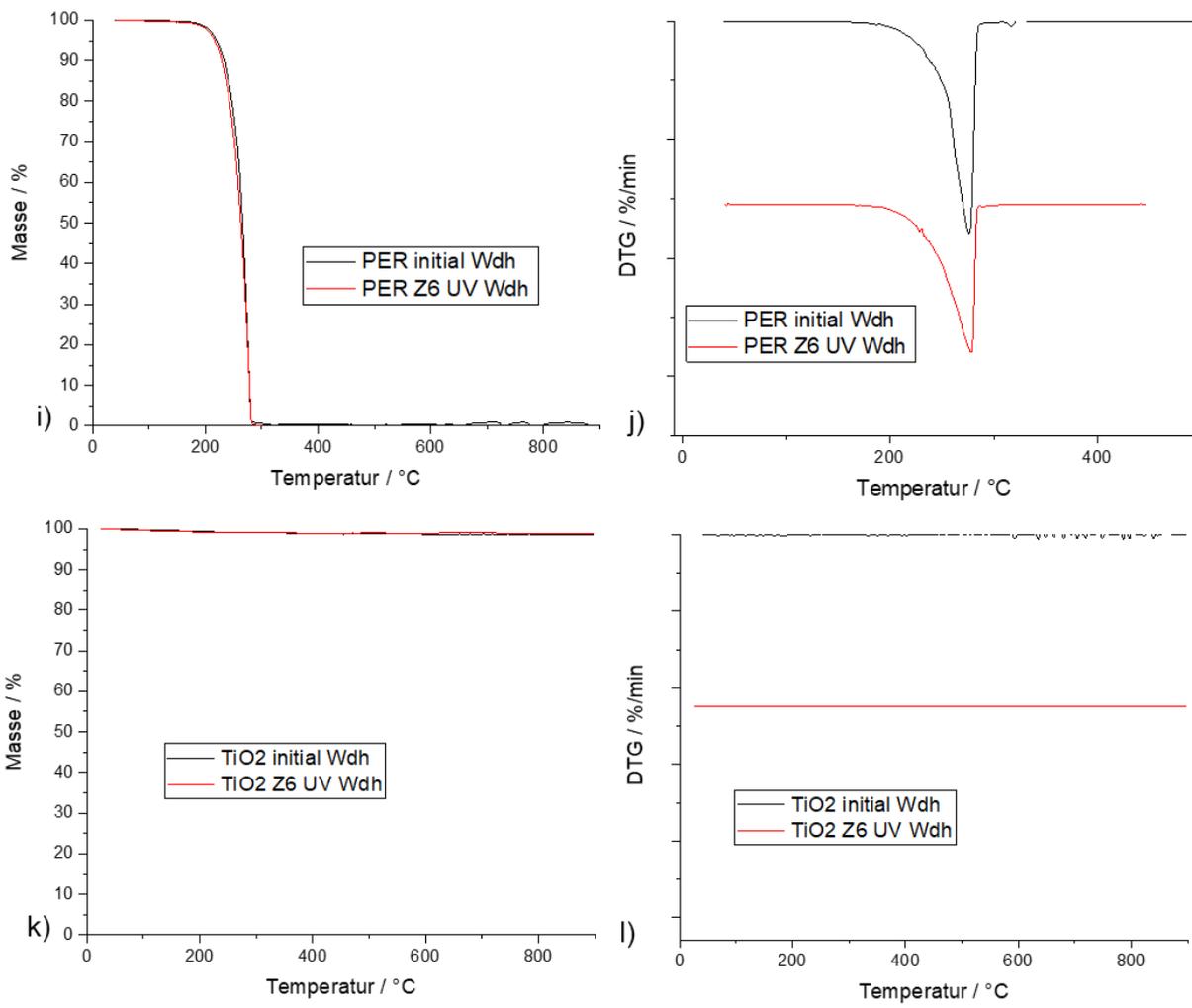


Abbildung 63: TG und DTG Messungen (Wiederholung) an einzeln gealterten Komponenten X, Y, Z, ...

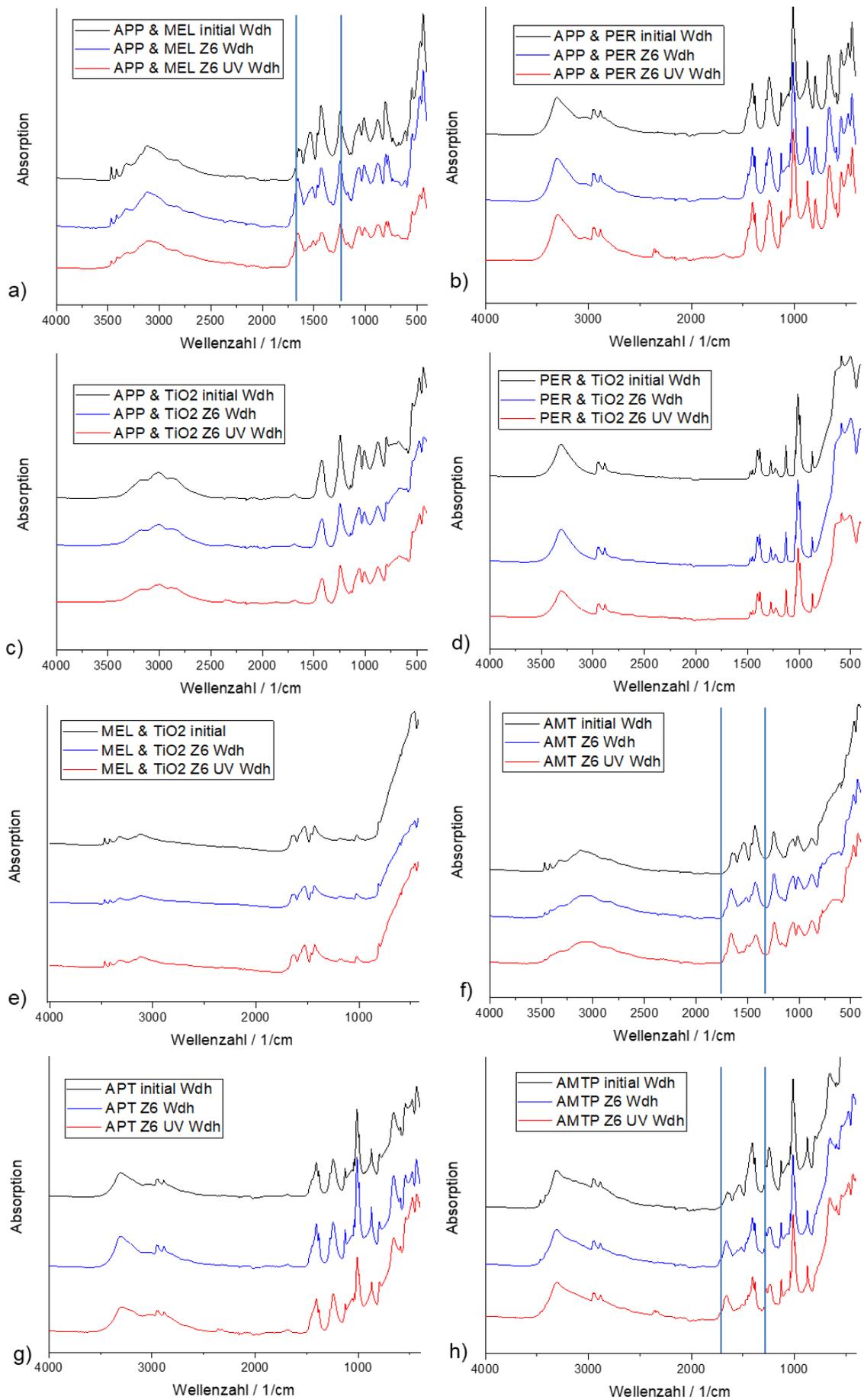


Abbildung 64: ATR Messung (Wiederholung) an gealterten Mischungen einzelner Komponenten

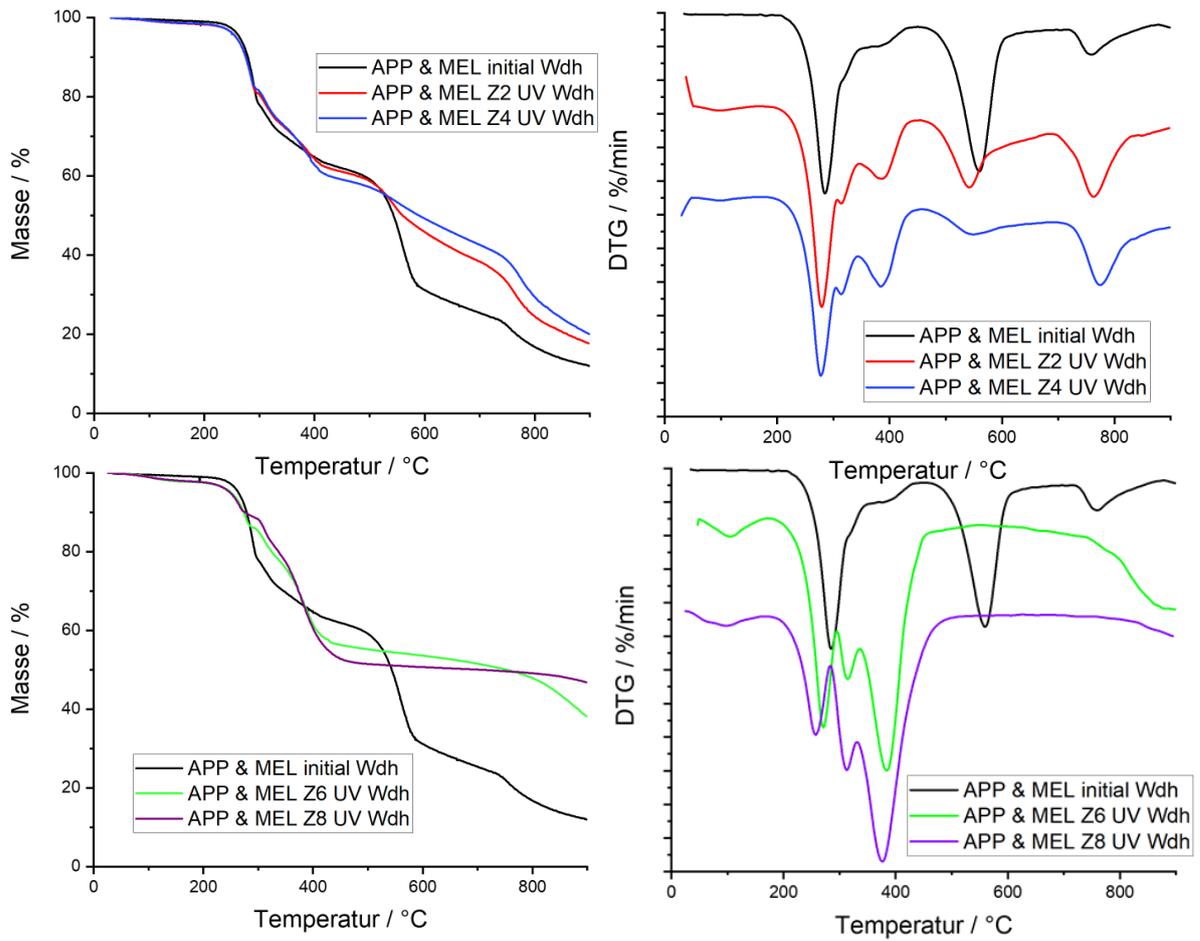


Abbildung 65: TG und DTG Messung (Wiederholung) and gealterten APP und MEL Mischungen

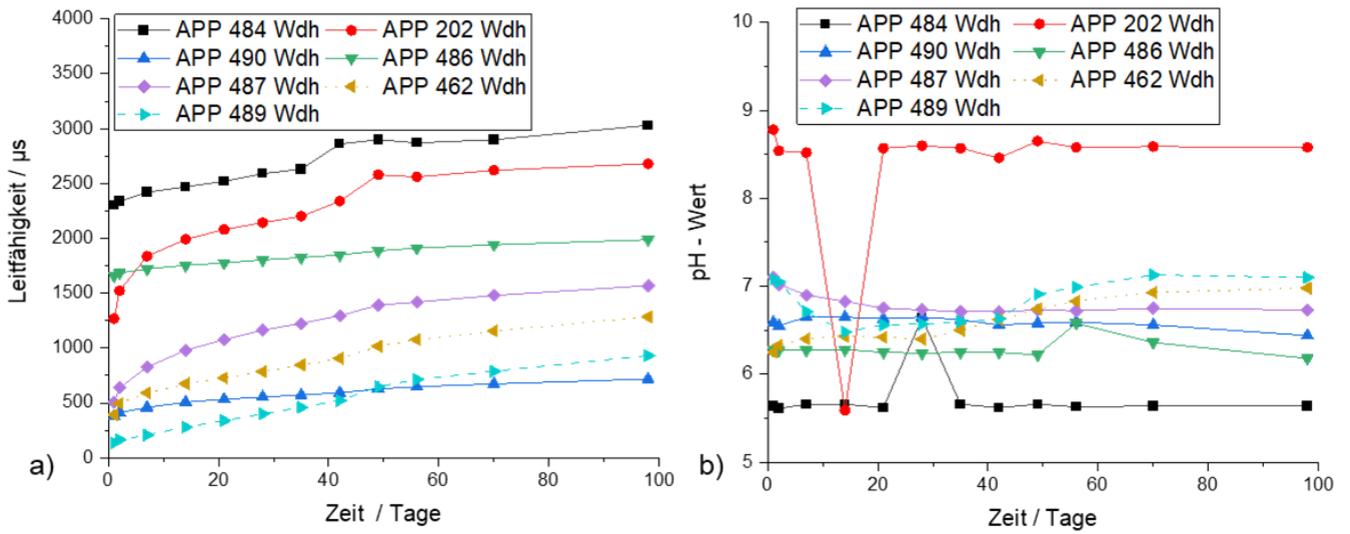


Abbildung 66 Wiederholungsmessungen a) Leitfähigkeit verschiedener wässriger APP-Lösungen b) pH - Wert verschiedener wässriger APP-Lösungen

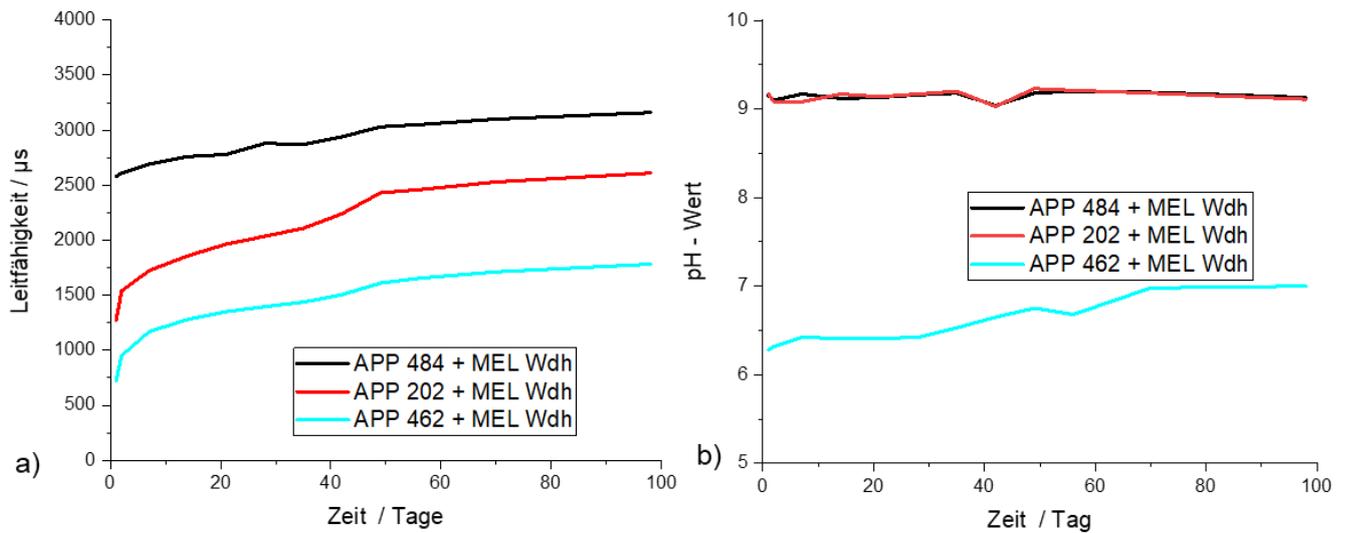


Abbildung 67: Wiederholungsmessungen a) Leitfähigkeit verschiedener wässriger Lösungen von APP + MEL Gemischen b) pH Wert verschiedener wässriger APP + MEL Gemischen

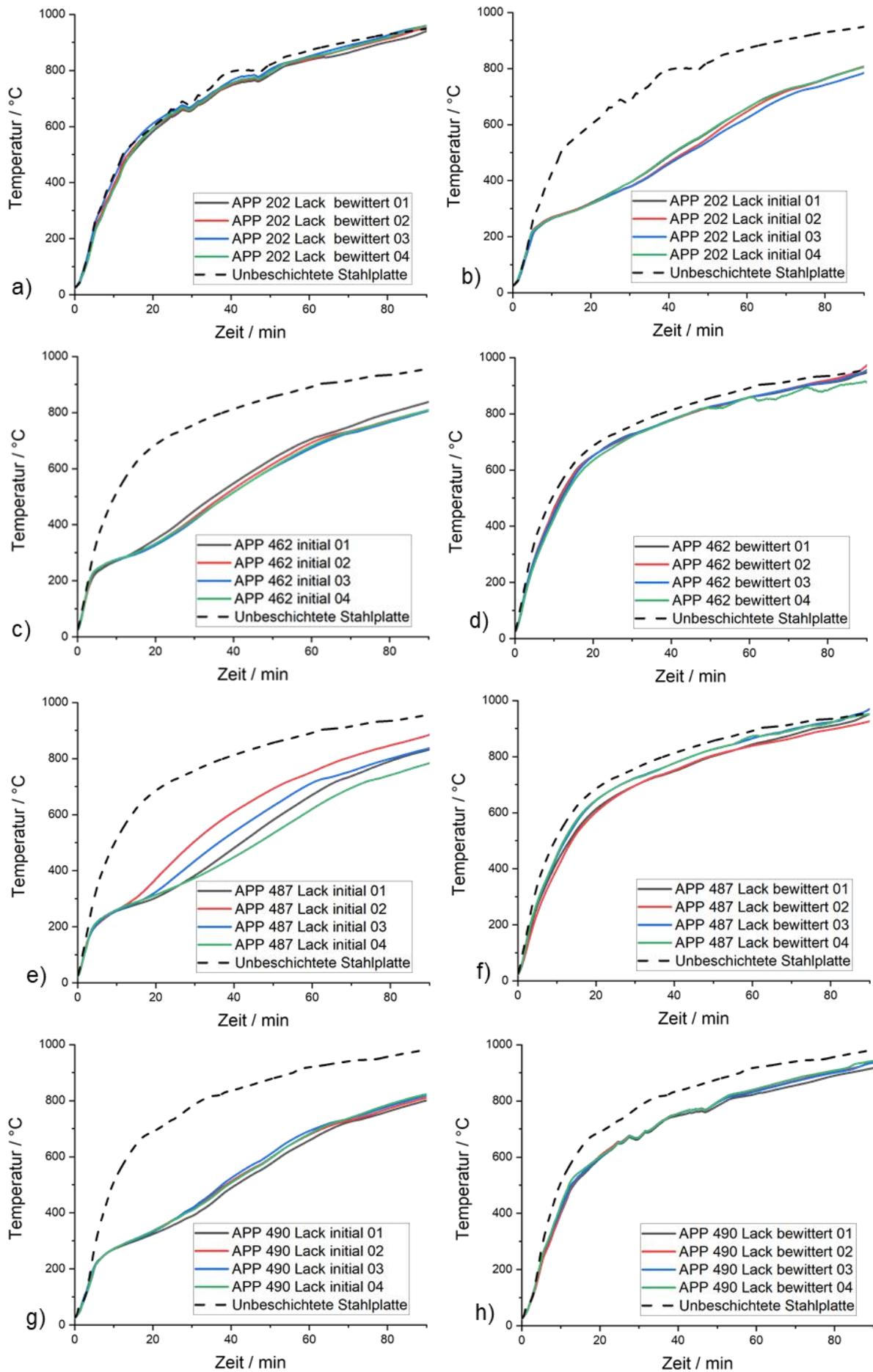


Abbildung 68: Einzelwerte der Brandversuche initialer und bewitterter Beschichtungen

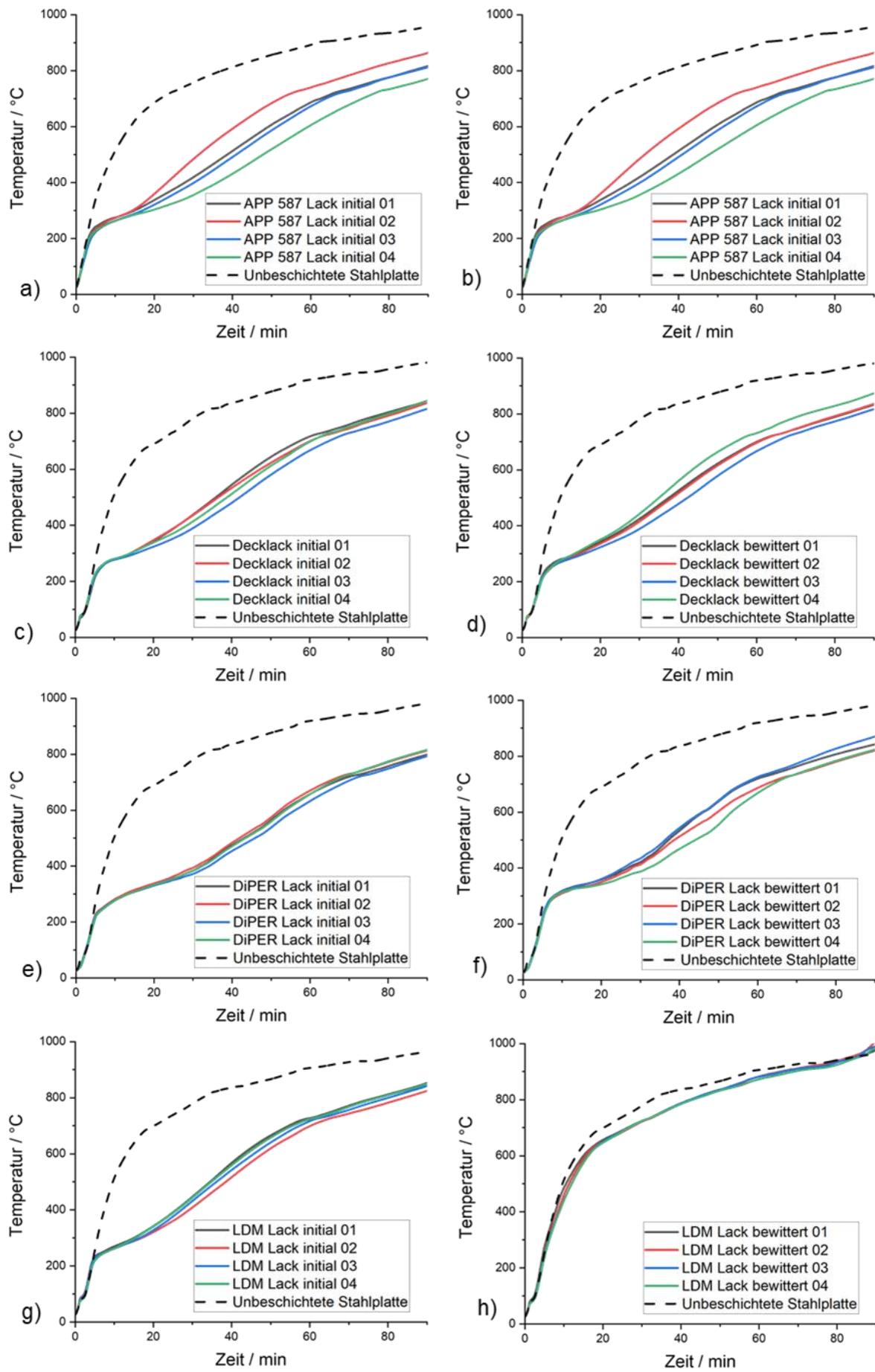


Abbildung 69: Einzelwerte der Brandversuche initialer und bewitterter Beschichtungen

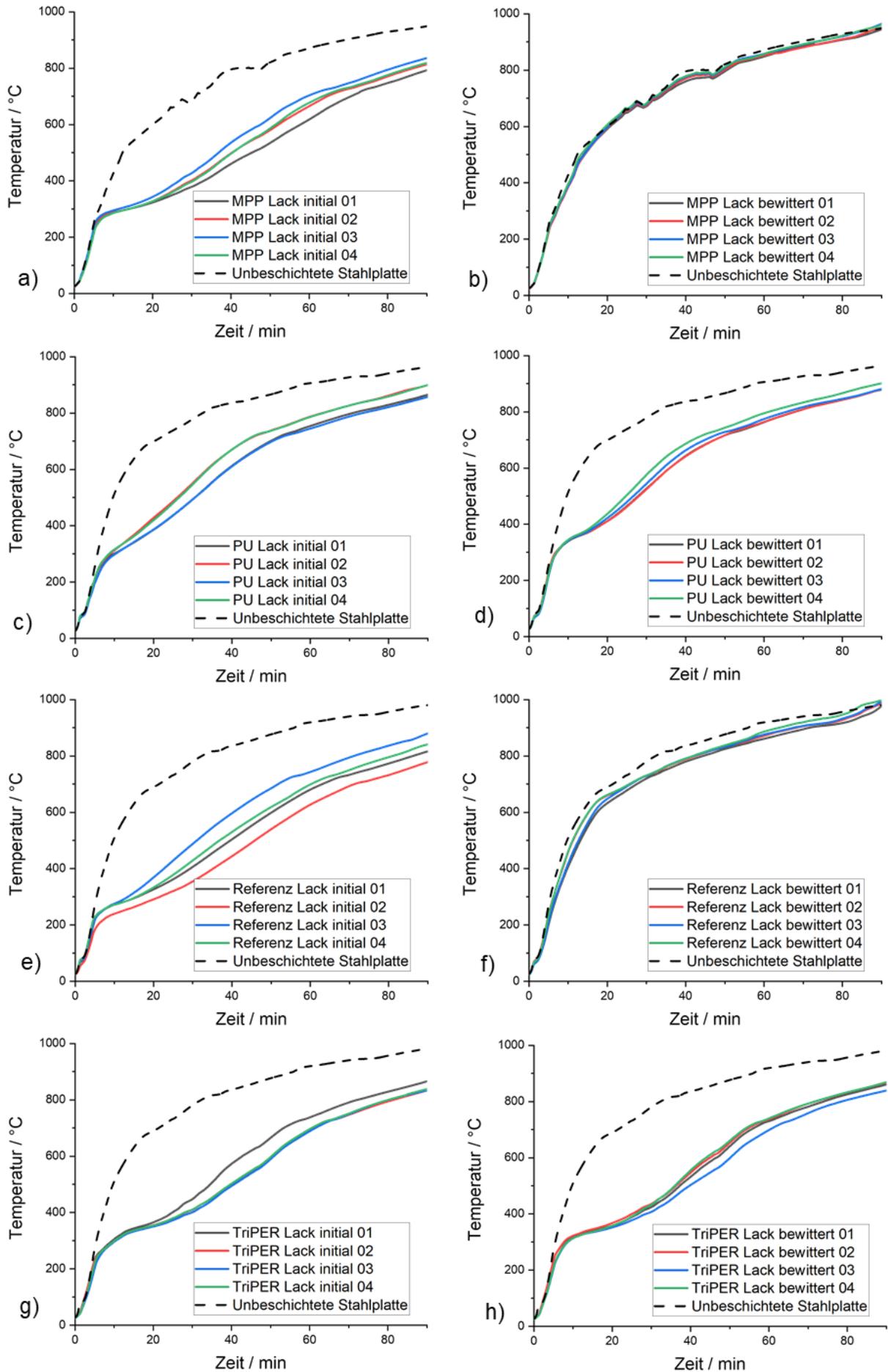


Abbildung 70: Einzelwerte der Brandversuche initialer und bewitterter Beschichtungen

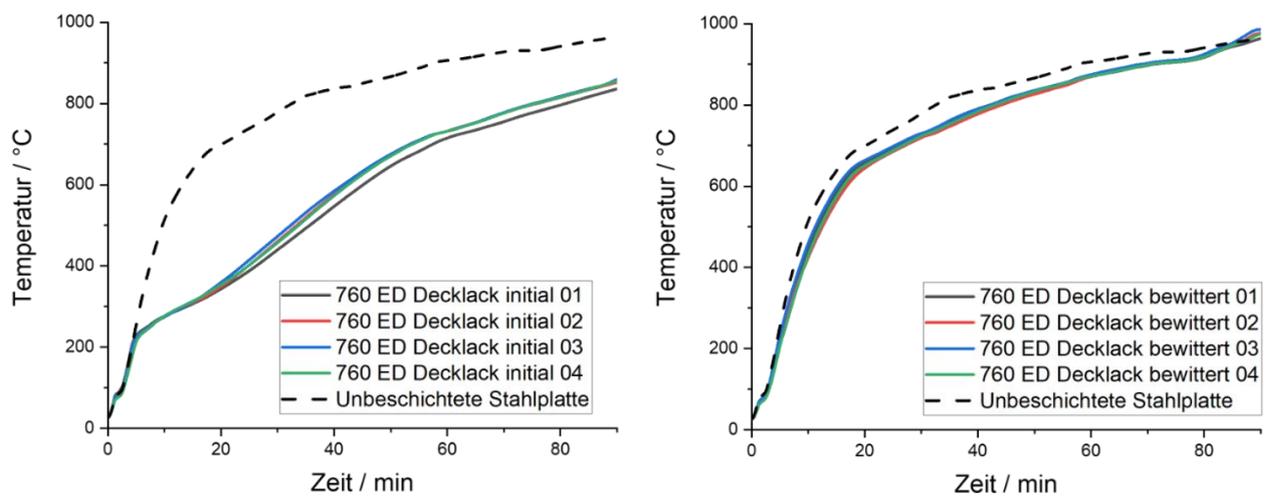


Abbildung 71: Einzelwerte der Brandversuche initialer und bewitterter Beschichtungen

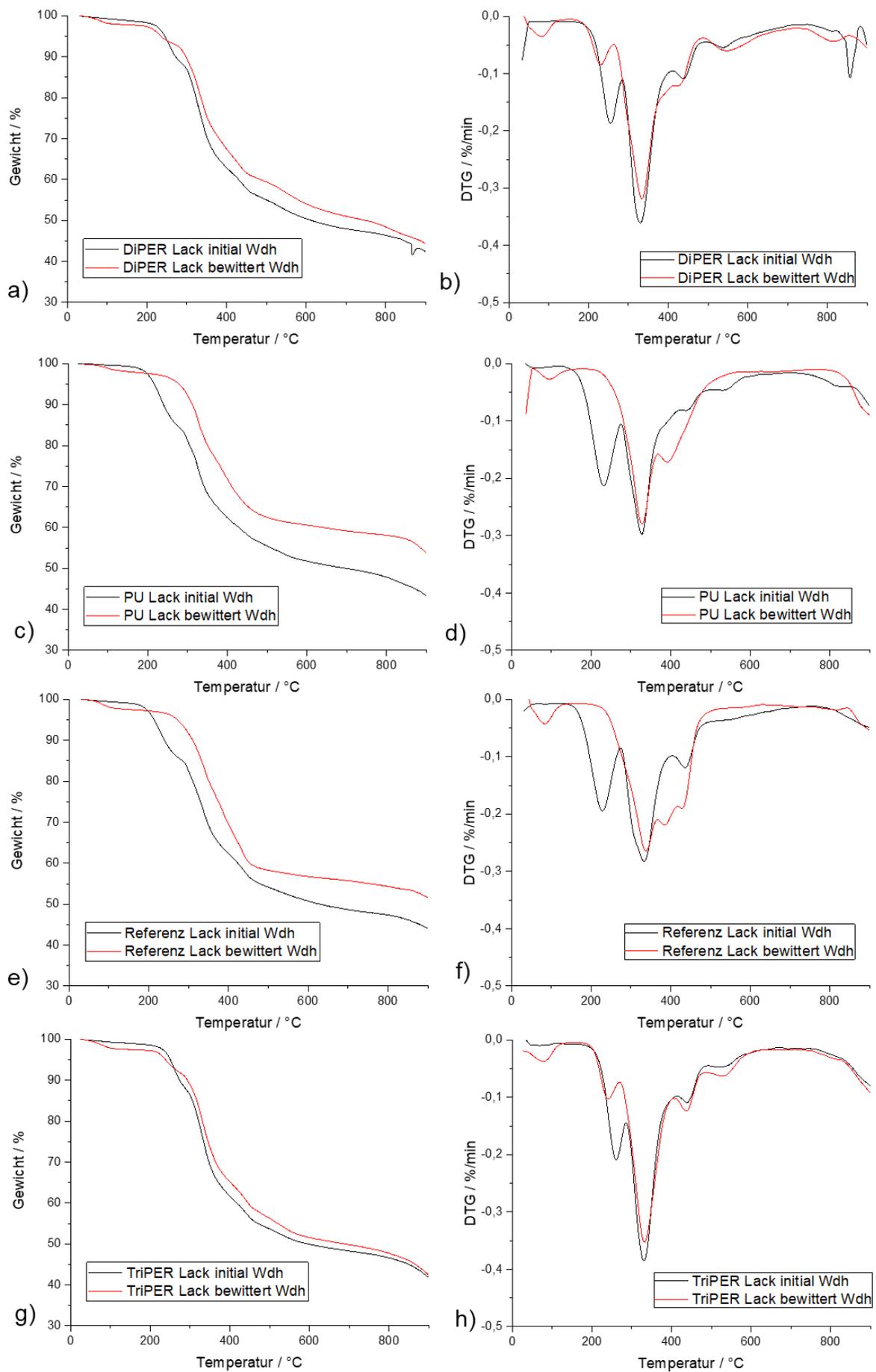


Abbildung 72: TG Messungen (Wiederholung) und DTG Signale (Wiederholung) der initialen und bewitterten Beschichtungen auf Grundlage verschiedener Rezepturvariationen a) , b) ,c)...

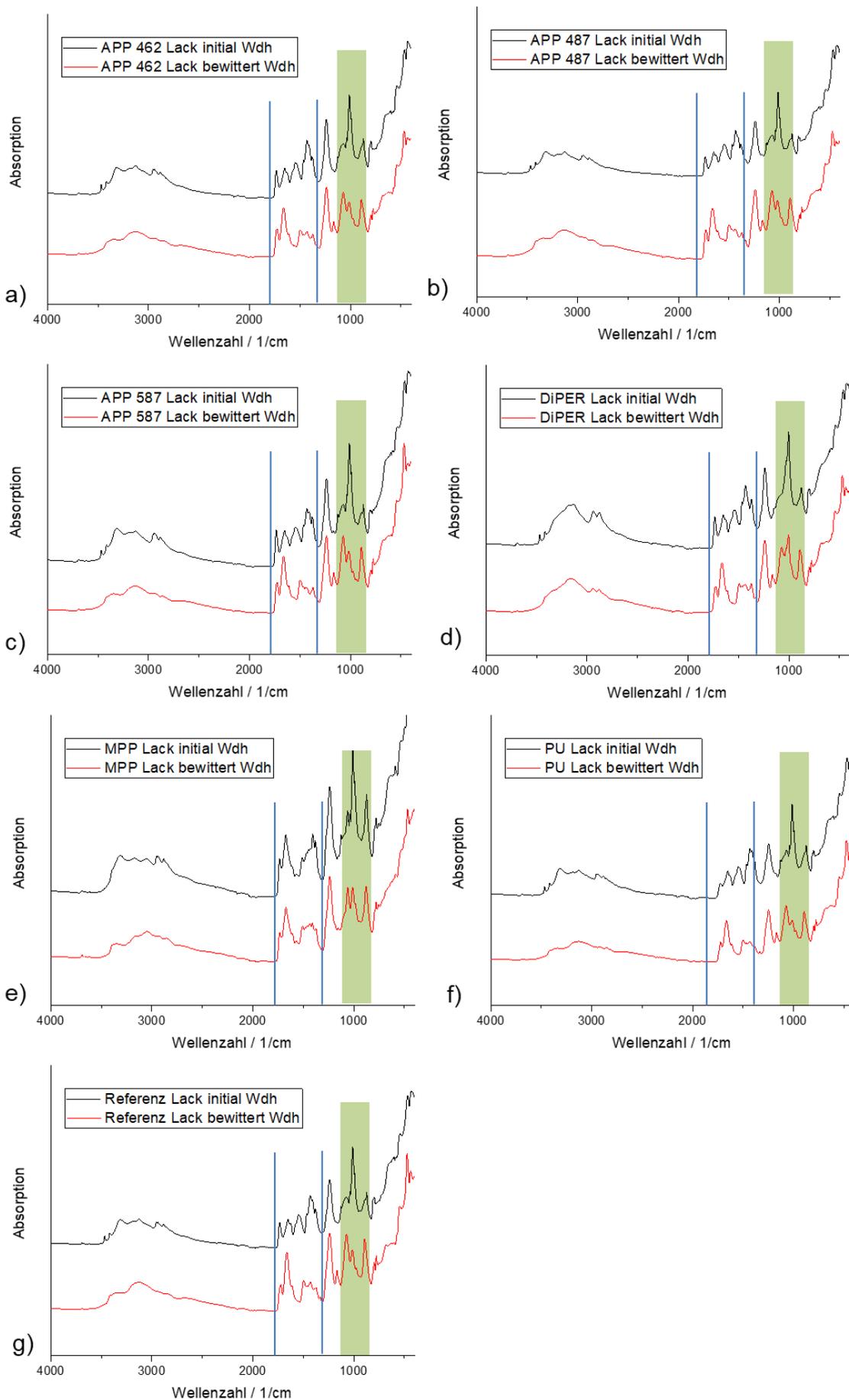


Abbildung 73: ATR Messungen (Wiederholungen) an den initialen und bewitterten Beschichtungen mit veränderten Rezepturen

Probenbezeichnung	% C	% H	% N	% P	% Ti	% Dry					V205
B initial	17,96	3,39	15,60	12,35	7,59	1,53					x
	17,95	3,40	15,58	12,36	7,61	1,54					x
B bewittert	13,44	2,78	16,42	14,14	8,67	3,33					x
	13,46	2,77	16,45	14,16	8,68	3,35					x
R initial	18,23	3,55	15,65	12,23	7,94	0,84					x
	18,25	3,56	15,66	12,22	7,92	0,85					x
R bewittert	13,94	2,99	16,67	13,41	9,06	3,81					x
	13,92	2,98	16,66	13,39	9,08	3,84					x
P initial	18,78	3,67	15,77	12,01	7,37	1,73					x
	18,76	3,65	15,78	12,00	7,35	1,71					x
P bewittert	16,45	3,06	15,32	12,54	8,43	3,19					x
	16,46	3,05	15,33	12,53	8,44	3,20					x

Abbildung 74 Ergebnisse aus der Elementaranalyse erhalten von Mikroanalytisches Laboratorium Kolbe Oberhausen. Die Bezeichnung „B“ entspricht dem PU Lack, „R“ entspricht dem Referenz Lack und „P“ entspricht dem DiPER Lack

Tabelle 34 Ergebnisse der Leuchtdichtemessung der initialen Platten

Initiale Proben / Leuchtdichte in cd/m <sup>2</sup> nach Abklingzeit			1 min	2 min	3 min	4 min	5 min
Referenz Lack	Platte a)	# 01	44	25	17	13	11
		# 02	44	25	17	13	10
		Durchschnitt	44	25	17	13	10,5
	Platte b)	# 01	60	31	21	16	12
		# 02	58	30	21	15	12
		Durchschnitt	59	30,5	21	15,5	12
	<b>Gesamtdurchschnitt</b>			<b>51,5</b>	<b>27,75</b>	<b>19</b>	<b>14,25</b>
Decklack	Platte a)	# 01	52	28	19	15	11
		# 02	52	27	21	16	12
		Durchschnitt	52	27,5	20	15,5	11,5
	Platte b)	# 01	60	31	21	16	12
		# 02	60	31	21	16	12
		Durchschnitt	60	31	21	16	12
	<b>Gesamtdurchschnitt</b>			<b>56</b>	<b>29,25</b>	<b>20,5</b>	<b>15,75</b>
760 ED Lack	Platte a)	# 01	61	32	21	16	13
		# 02	63	32	22	17	13
		Durchschnitt	62	32	21,5	16,5	13
	Platte b)	# 01	46	24	17	13	10
		# 02	47	25	17	13	10

		Durchschnitt	46,5	24,5	17	13	10
		<b>Gesamtdurchschnitt</b>	<b>54,25</b>	<b>28,25</b>	<b>19,25</b>	<b>14,75</b>	<b>11,5</b>
PU Lack	Platte a)	# 01	30	16	11	8	7
		# 02	30	16	11	9	7
		Durchschnitt	30	16	11	8,5	7
	Platte b)	# 01	31	16	11	8	7
		# 02	31	16	11	9	7
		Durchschnitt	31	16	11	8,5	7
		<b>Gesamtdurchschnitt</b>	<b>30,5</b>	<b>16</b>	<b>11</b>	<b>8,5</b>	<b>7</b>
LDM 230 Lack	Platte a)	# 01	68	35	23	18	14
		# 02	69	36	24	18	14
		Durchschnitt	68,5	35,5	23,5	18	14
	Platte b)	# 01	54	28	19	14	11
		# 02	56	29	20	14	12
		Durchschnitt	55	28,5	19,5	14	11,5
		<b>Gesamtdurchschnitt</b>	<b>61,75</b>	<b>32</b>	<b>21,5</b>	<b>16</b>	<b>12,75</b>
MPP Lack	Platte a)	# 01	80	41	28	21	19
		# 02	81	42	28	21	17
		Durchschnitt	80,5	41,5	28	21	18
	Platte b)	# 01	90	47	31	24	18
		# 02	92	48	31	23	20
		Durchschnitt	91	47,5	31	23,5	19
		<b>Gesamtdurchschnitt</b>	<b>85,75</b>	<b>44,5</b>	<b>29,5</b>	<b>22,25</b>	<b>18,5</b>
APP 487 Lack	Platte a)	# 01	69	37	24	18	13
		# 02	64	33	22	16	12
		Durchschnitt	66,5	35	23	17	12,5
	Platte b)	# 01	56	29	20	15	12
		# 02	59	31	21	15	12
		Durchschnitt	57,5	30	20,5	15	12
		<b>Gesamtdurchschnitt</b>	<b>62</b>	<b>32,5</b>	<b>21,75</b>	<b>16</b>	<b>12,25</b>

Tabelle 35: Ergebnisse der Leuchtdichtemessung der bewitterten Platten

Bewitterte Proben / Leuchtdichte in cd/m <sup>2</sup> nach Abklingzeit			1 min	2 min	3 min	4 min	5 min
Referenz Lack	Platte a)	# 01	57	27	18	14	13
		# 02	56	25	18	14	13
		Durchschnitt	56,5	26	18	14	13
	Platte b)	# 01	62	34	22	17	13
		# 02	63	34	22	17	13
		Durchschnitt	62,5	34	22	17	13
	<b>Gesamtdurchschnitt</b>			<b>59,5</b>	<b>30</b>	<b>20</b>	<b>15,5</b>
Decklack	Platte a)	# 01	56	28	19	14	11
		# 02	56	28	19	14	11
		Durchschnitt	56	28	19	14	11
	Platte b)	# 01	57	30	20	15	12
		# 02	55	30	20	15	12
		Durchschnitt	56	30	20	15	12
	<b>Gesamtdurchschnitt</b>			<b>56</b>	<b>29</b>	<b>19,5</b>	<b>14,5</b>
760 ED Lack	Platte a)	# 01	77	41	30	21	17
		# 02	78	42	30	21	17
		Durchschnitt	77,5	41,5	30	21	17
	Platte b)	# 01	70	36	25	19	14
		# 02	66	35	24	18	14
		Durchschnitt	68	35,5	24,5	18,5	14
	<b>Gesamtdurchschnitt</b>			<b>72,75</b>	<b>38,5</b>	<b>27,25</b>	<b>19,75</b>
PU Lack	Platte a)	# 01	20	11	7	6	5
		# 02	21	11	7	6	5
		Durchschnitt	20,5	11	7	6	5
	Platte b)	# 01	21	11	8	6	5
		# 02	22	12	8	6	5
		Durchschnitt	21,5	11,5	8	6	5
	<b>Gesamtdurchschnitt</b>			<b>21</b>	<b>11,25</b>	<b>7,5</b>	<b>6</b>
LDM 230 Lack	Platte a)	# 01	83	43	29	22	18
		# 02	85	44	29	22	18

		Durchschnitt	84	43,5	29	22	18
	Platte b)	# 01	84	44	30	22	18
		# 02	85	44	30	22	18
		Durchschnitt	84,5	44	30	22	18
	<b>Gesamtdurchschnitt</b>		<b>84,25</b>	<b>43,75</b>	<b>29,5</b>	<b>22</b>	<b>18</b>
<b>MPP Lack</b>	Platte a)	# 01	124	63	41	32	26
		# 02	123	63	42	32	25
		Durchschnitt	123,5	63	41,5	32	25,5
	Platte b)	# 01	131	67	45	34	26
		# 02	134	68	45	34	26
		Durchschnitt	132,5	67,5	45	34	26
<b>Gesamtdurchschnitt</b>		<b>128</b>	<b>65,25</b>	<b>43,25</b>	<b>33</b>	<b>25,75</b>	
<b>APP 487 Lack</b>	Platte a)	# 01	76	37	26	19	15
		# 02	76	38	26	19	15
		Durchschnitt	76	37,5	26	19	15
	Platte b)	# 01	74	35	26	18	15
		# 02	77	37	26	19	15
		Durchschnitt	75,5	36	26	18,5	15
<b>Gesamtdurchschnitt</b>		<b>75,75</b>	<b>36,75</b>	<b>26</b>	<b>18,75</b>	<b>15</b>	

## 11 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strukturformeln von a) Ammoniumpolyphosphat, b) Pentaerythrit c) Melamin ..	4
Abbildung 2: Bruch der Polyphosphatkette und Phosphorylierung von Pentaerythrit [36] .....	5
Abbildung 3: Ausbildung von cyclischen Phosphatestern, Eliminierung von Ammoniak und Wasser [36] .....	6
Abbildung 4: Pentaerythritdiphosphatstruktur .....	6
Abbildung 5: Pentaerythritdiphosphat als Modellverbindung (beispielhaft) .....	7
Abbildung 6: Strukturformel von a) Dipentaerythrit und b) Tripentaerythrit .....	13
Abbildung 7: Strukturformel von Melaminpolyphosphat .....	14
Abbildung 8: Metallplatte als Substrat für die Beschichtungen a) Vorderseite mit Verfärbung durch den Schweißprozess, b) Rückseite mit angeschweißter Schlaufe zur Fixierung im Probenhalter .....	16
Abbildung 9: a) Labordissolver zum Vermischen der einzelnen Bestandteile der Beschichtung, b) Rakel zum Auftragen der Beschichtung mit unterliegendem Substrat .....	17
Abbildung 10: a) Bewitterungsgerät der Firma Weiss - Technik b) Beschichtete Substrate im Bewitterungsgerät c) Pulvrige Proben im Bewitterungsgerät .....	18
Abbildung 11: Apparatur zur Messung der Leuchtdichte .....	20
Abbildung 12: a) Innenansicht des Kubikmeterofens, b) Vorderansicht des Probenhalters mit montierten Proben .....	21

Abbildung 13: a) Rückseite des Substrates mit angeschweißten Thermodrähten b) Befestigung der Substrate an der Rückseite Probenhalterung b) .....	22
Abbildung 14: a) Beispielhafte Aufnahme der Proben während eines Versuchs b) Vergleich des Verlaufs der Proben temperatur einer Standardrezeptur während der Brandprüfung im KLEP nach Norm (Probengröße 500 mm x 500 mm, schwarze Linie) und im Kubikmeterofen (Probengröße 75 mm x 75 mm, rote Linie) .....	24
Abbildung 15: Künstlich bewitterte wasserbasierte RBS in diversen Stadien der Bewitterung: a) einfacher Z1 Zyklus; b) dreifacher Z1 Zyklus; c) sechsfacher Z1 Zyklus .....	26
Abbildung 16: Künstlich bewitterte wasserbasierte RBS in diversen Stadien der Bewitterung: a) einfacher Z1 Zyklus, b und c) sechsfacher Z1 Zyklus .....	27
Abbildung 17: RBS nach sechsmaligem Durchlaufen des Z1 Zykluses, a) Delaminationen, b) Ausblühungen .....	27
Abbildung 18: a) Vorderseite der Probenhalterung mit eingebauten beschichteten Substraten, b) Rückseite der Probenhalterung mit Schrauben und Federn zur Fixierung der Probenhalterungen .....	28
Abbildung 19: Innenansicht des Kubikmeterofens mit integrierten Plattenthermoelementen	29
Abbildung 20: Ergebnisse aus dem Brandversuch eines wasserbasierten RBS in Abhängigkeit des Bewitterungszustandes .....	29
Abbildung 21: Ergebnisse des Brandversuches von initialen und bewitterten Proben eines wasserbasierten RBS. a) Unbeschichtete Stahlplatten, b) initiale Proben, c) Proben nach einfachem Z1 Zyklus, d) Proben nach dreifachen Z1 Zyklus, e) Proben nach sechsfachen Z1 Zyklus, f) Mittelwerte der Proben, ausgenommen Wa RBS 6 x Z1 04 und Wa RBS 1 x Z1 01 .....	31
Abbildung 22: An der Probehalterung befestigte Probekörper, von links nach rechts: unbeschichtete Stahlplatte, einfach bewitterte Beschichtung, sechsfach bewitterte Beschichtung, unbeschichtete Stahlplatte .....	32
Abbildung 23: Defekte Beschichtung während des Brandversuchs einer sechsfach bewitterten Beschichtung (6 x Z 01) .....	32
Abbildung 24: Ansicht der Probekörper der nördlichen Brandraumseite, von links nach rechts: 6xZ1 01, 3xZ1 01, Initial 01, 1xZ1 01 .....	33
Abbildung 25: Querschnitt der Brandrückstände der initialen und bewitterten Proben von links nach rechts: 6xZ1, 3xZ1, Initial und 1xZ1 .....	34
Abbildung 26: ATR Messungen eines nach ETAG 018 Typ Z1 bewitterten Wasserbasierten RBS .....	35
Abbildung 27: Messungen an einem nach ETAG 018 Typ Z1 bewitterten Wasserbasierten RBS; a) TG, b) DTG .....	36
Abbildung 28: Bewitterungsgerät mit Proben .....	39
Abbildung 29: ATR Messung an einzeln gealterten Bestandteilen .....	40
Abbildung 30: Vergrößerter Ausschnitt der ATR Messung des initialen und gealterten APP 202 .....	40
Abbildung 31: TG Messungen an einzeln gealterten Bestandteilen .....	42
Abbildung 32: ATR Messung an gealterten Einzelkomponenten .....	45
Abbildung 33: Vergrößerte Ausschnitte der ATR Messungen an den initialen und bewitterten APP Proben .....	47
Abbildung 34: TG und DTG Messungen an einzeln gealterten Komponenten .....	49
Abbildung 35: TG und DTG Messungen an einzeln gealterten Komponenten .....	50
Abbildung 36: ATR Messungen an gealterten Mischungen einzelner Komponenten .....	52

Abbildung 37: Vergrößerte Ausschnitte der ATR Spektren der initialen und bewitterten Mischungen.....	53
Abbildung 38: TG und DTG Messung an gealterten APP+MEL-Mischungen.....	54
Abbildung 39: a) Leitfähigkeit verschiedener wässriger APP-Lösungen b) pH - Wert verschiedener wässriger APP-Lösungen.....	59
Abbildung 40: a) Leitfähigkeit wässriger MEL-Lösungen b) pH-Wert wässriger MEL-Lösungen .....	59
Abbildung 41: a) Leitfähigkeit verschiedener wässriger Lösungen von APP + MEL Gemischen b) pH-Wert verschiedener wässriger APP + MEL Mischungen .....	60
Abbildung 42: Nomenklatur der Rezepturvariationen.....	62
Abbildung 43: Darstellung der Proben zum jeweiligen Zeitpunkt der künstlichen Bewitterung, APP 202 Lack a) bis d), APP 462 Lack e) bis h), APP 487 Lack i) bis l), APP 490 Lack m) bis p), APP 587Lack q) bis l) .....	70
Abbildung 44: Darstellung der Proben zum jeweiligen Zeitpunkt der künstlichen Bewitterung, Decklack a) bis d), DiPER Lack e) bis h), LDM Lack, i) bis l) MPP Lack m) bis p) .....	71
Abbildung 45: Darstellung der Proben zum jeweiligen Zeitpunkt der künstlichen Bewitterung, PU Lack a) bis d), Referenz Lack e) bis h), TriPenta i) bis l), 760 ED Lack m) bis p).....	72
Abbildung 46: Brandrückstände der initialen und bewitterten Proben .....	77
Abbildung 47: Brandrückstände der initialen und bewitterten Proben .....	78
Abbildung 48: Brandrückstände der initialen und bewitterten Proben .....	78
Abbildung 49. Brandrückstände des initialen und bewitterten 760 ED Lacks .....	79
Abbildung 50: Temperaturverlauf der initialen und bewitterten Proben während des Brandversuchs im Kubikmeterofen .....	82
Abbildung 51: Temperaturverlauf der initialen und bewitterten Proben während des Brandversuchs im Kubikmeterofen .....	83
Abbildung 52: TG Messungen und DTG Signale der initialen und bewitterten Beschichtungen auf Grundlage verschiedener Rezepturvariationen.....	87
Abbildung 53: TG-FTIR Messungen am initialen und bewitterten Referenz Lack.....	89
Abbildung 54: TG-FTIR Messungen am initialen und bewitterten DiPER-Lack.....	89
Abbildung 55: TG-FTIR Messungen am initialen und bewitterten PU Lack.....	89
Abbildung 56: ATR Messungen an den initialen und bewitterten Beschichtungen mit veränderten Rezepturen.....	93
Abbildung 57: Durchschnittliche Leuchtdichte der initialen und bewitterten Beschichtungen innerhalb der fünf-Minütigen Abklingzeit.....	97
Abbildung 58: Wiederholungsmessung der TG und DTG Messungen eines nach ETAG 018 Typ Z1 bewitterten Wasserbasierten RBS .....	101
Abbildung 59: ATR Messung (Wiederholung) an einzeln gealterten Bestandteilen.....	102
Abbildung 60: TG Messung (Wiederholung) an einzeln gealterten Bestandteilen.....	103
Abbildung 61: ATR Messung (Wiederholung) an gelterten Einzelsubstanzen.....	104
Abbildung 62: TG und DTG Messungen (Wiederholung) an einzeln gealterten Komponenten .....	105
Abbildung 63: TG und DTG Messungen (Wiederholung) an einzeln gealterten Komponenten X, Y, Z, .....	106
Abbildung 64: ATR Messung (Wiederholung) an gealterten Mischungen einzelner Komponenten.....	107
Abbildung 65: TG und DTG Messung (Wiederholung) and gealterten APP und MEL Mischungen.....	108

Abbildung 66 Wiederholungsmessungen a) Leitfähigkeit verschiedener wässriger APP-Lösungen b) pH - Wert verschiedener wässriger APP-Lösungen .....	109
Abbildung 67: Wiederholungsmesungen a) Leitfähigkeit verschiedener wässriger Lösungen von APP + MEL Gemischen b) pH Wert verschiedener wässriger APP + MEL Gemischen	109
Abbildung 68: Einzelwerte der Brandversuche initialer und bewitterter Beschichtungen.....	110
Abbildung 69: Einzelwerte der Brandversuche initialer und bewitterter Beschichtungen.....	111
Abbildung 70: Einzelwerte der Brandversuche initialer und bewitterter Beschichtungen.....	112
Abbildung 71: Einzelwerte der Brandversuche initialer und bewitterter Beschichtungen.....	113
Abbildung 72: TG Messungen (Wiederholung) und DTG Signale (Wiederholung) der initialen und bewitterten Beschichtungen auf Grundlage verschiedener Rezepturvariationen a) , b) ,C).....	114
Abbildung 73: ATR Messungen (Wiederholungen) an den initialen und bewitterten Beschichtungen mit veränderten Rezepturen .....	115
Abbildung 74 Ergebnisse aus der Elementaranalyse erhalten von Mikroanalytisches Laboratorium Kolbe Oberhausen. Die Bezeichnung "B" entspricht dem PU Lack, "R" entspricht dem Referenz Lack und „P“ entspricht dem DiPER Lack.....	116

## 12 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der verwendeten Säurespender .....	13
Tabelle 2: Übersicht der verwendeten Kohlenstoffquellen .....	14
Tabelle 3: Übersicht der verwendeten Treibmittel.....	14
Tabelle 4: Übersicht der verwendeten Bindemittel.....	15
Tabelle 5: Übersicht der verwendeten anorganischen Füllstoffe.....	15
Tabelle 6: Richtrezeptur der intumeszierenden Beschichtung welche im Rahmen des Aif-Projektes verwendet wurde .....	25
Tabelle 7: Bewitterung Typ Z1 – Produkte vorgesehen für die Verwendung in Innenräumen mit einer Luftfeuchtigkeit gleich oder über 85 % RH [Prüfdauer = 21 Tage = 21 Zyklen nach EN ISO 11503] .....	25
Tabelle 8: Erzielte Dicke des schaumartigen Rückstandes nach dem Brandversuch .....	34
Tabelle 9: Detaillierte Angabe der Temperatur des maximalen Stoffumsatzes der Hauptzersetzungsschritte und der entsprechenden Masseverluste .....	37
Tabelle 10: Bedingungen für die künstliche Bewitterung der aktiven Komponenten zur Simulation der Lagerungsstabilität.....	38
Tabelle 11: Masseverluste und Temperatur des maximalen Stoffumsatzes der einzelnen thermischen Zersetzungsschritte des initialen und bewitterten APP 202 .....	41
Tabelle 12: Bedingungen für die Bewitterung unter Wechselbeanspruchung der Komponenten.....	43
Tabelle 13: Masseverluste und Temperatur des maximalen Stoffumsatzes der einzelnen thermischen Zersetzungsschritte des initialen und bewitterten APP 202 .....	47
Tabelle 14: Temperatur und Massenverluste der einzelnen Zersetzungsschritte der initialen und bewitterten MEL+ APP-Mischungen .....	55
Tabelle 15: Temperatur und Massenverluste der einzelnen Zersetzungsschritte der bewitterten MEL + APP Mischungen .....	56
Tabelle 16 Mengenverhältnisse der Rezepturbestandteile der im MNPQ-Projekt hergestellten Proben .....	63
Tabelle 17: Qualitative Zusammensetzung der jeweiligen Modellrezepturen .....	65
Tabelle 18: Berechnungsphase nach Typ X, angelehnt an EAD 350 402 001 106 .....	66

Tabelle 19: Klimawechsel nach Typ X / Typ Y, festgelegt durch EAD 350 402 001 106 .....	66
Tabelle 20: Anzahl der Blasen an der Probenoberfläche während der künstlichen Bewitterung .....	67
Tabelle 21: Trockenschichtdicken vor und nach der künstlichen Bewitterung .....	73
Tabelle 22: Gewicht der Beschichtungen vor und nach der künstlichen Bewitterung .....	74
Tabelle 23: Wasserlöslichkeit der funktionellen Komponenten .....	75
Tabelle 24: Durchschnittliche T500 der im Brandversuch getesteten initialen und bewitterten Proben .....	76
Tabelle 25: Durchschnittliche Schaumhöhen ausgewählter initialer und bewitterter Proben .....	80
Tabelle 26: Gewichtsverhältnisse und Temperaturangaben zu den thermischen Zersetzungsschritten der initialen und bewitterten Anstriche .....	88
Tabelle 27: Gewichtsverhältnisse und Temperaturangaben zu den thermischen Zersetzungsschritten der initialen und bewitterten Anstriche .....	88
Tabelle 28: Massenanteil der Substanzen am Gesamtgehalt der jeweiligen Elemente in der Beschichtung am Beispiel des Referenz Lackes .....	94
Tabelle 29: Ergebnisse der Elementaranalyse des Referenz Lackes .....	95
Tabelle 30: Ergebnisse der Elementaranalyse des PU Lackes .....	95
Tabelle 31: Ergebnisse der Elementaranalyse des DiPER Lackes .....	96
Tabelle 32: Vergleich der Leuchtdichte der initialen und bewitterten Proben nach einer Abklingzeit von fünf Minuten .....	98
Tabelle 33: Schaumhöhen der einzelnen Proben des Brandversuches der initialen und bewitterten Proben .....	101
Tabelle 34 Ergebnisse der Leuchtdichtemessung der initialen Platten .....	116
Tabelle 35: Ergebnisse der Leuchtdichtemessung der bewitterten Platten .....	118

## 13 Literatur

1. Morys, M., et al., *Size is not all that matters: Residue thickness and protection performance of intumescent coatings made from different binders*. Journal of Fire Sciences, 2017. **35**(4): p. 284-302.
2. Morys, M., et al., *Variation of Intumescent Coatings Revealing Different Modes of Action for Good Protection Performance*. Fire Technology, 2017. **53**(4): p. 1569-1587.
3. Alongi, J., Z. Han, and S. Bourbigot, *Intumescence: tradition versus novelty. A comprehensive review*. Progress in Polymer Science, 2015. **51**: p. 28-73.
4. Maciulaitis, R., M. Grigonis, and J. Malaiskiene, *The impact of the aging of intumescent fire protective coatings on fire resistance*. Fire Safety Journal, 2018. **98**: p. 15-23.
5. Andersson, A., S. Lundmark, and F.H. Maurer, *Evaluation and characterization of ammoniumpolyphosphate–pentaerythritol-based systems for intumescent coatings*. Journal of applied polymer science, 2007. **104**(2): p. 748-753.
6. Wang, G. and J. Yang, *Thermal degradation study of fire resistive coating containing melamine polyphosphate and dipentaerythritol*. Progress in Organic Coatings, 2011. **72**(4): p. 605-611.
7. Jimenez, M., S. Duquesne, and S. Bourbigot, *Intumescent fire protective coating: Toward a better understanding of their mechanism of action*. Thermochimica Acta, 2006. **449**(1-2): p. 16-26.
8. Ma, Z.L., et al., *Synthesis and characterization of water borne intumescent fire retardant varnish based on phosphate resin acid cold cured amino resin*. Progress in Organic Coatings, 2012. **74**(3): p. 608-614.

9. Vandersall, H., *Intumescent coating system, their development and chemistry*. J Fire Flamm, 1971. **2**: p. 97-140.
10. Reichspatentamt, *Feuersichere Überzüge ergebendes Anstrichsmittel*. 1937.
11. Reichspatentamt, *Feuerschutzanstrichmittel*. 1937.
12. Weil, E.D., *Fire-protective and flame-retardant coatings-A state-of-the-art review*. Journal of fire sciences, 2011. **29**(3): p. 259-296.
13. Morys, M., et al., *Revealing the inner secrets of intumescence: Advanced standard time temperature oven (STT Mufu+)— $\mu$ -computed tomography approach*. Fire and Materials, 2017. **41**(8): p. 927-939.
14. Bourbigot, S. and S. Duquesne, *Fire retardant polymers: recent developments and opportunities*. Journal of Materials Chemistry, 2007. **17**(22): p. 2283-2300.
15. Dong, Y., G. Wang, and Q. Su, *Influence of degree of polymerization of ammonium polyphosphate on anti-aging property of waterborne fire resistive coatings*. Surface and Coatings Technology, 2014. **246**: p. 71-76.
16. Wang, L., Y. Wang, and G. Li, *Experimental study of hydrothermal aging effects on insulative properties of intumescent coating for steel elements*. Fire safety journal, 2013. **55**: p. 168-181.
17. Dasari, A., et al., *Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials*. Progress in Polymer Science, 2013. **38**(9): p. 1357-1387.
18. Anees, S.M. and A. Dasari, *A review on the environmental durability of intumescent coatings for steels*. Journal of Materials Science, 2018. **53**(1): p. 124-145.
19. Morgan, A.B. and J.W. Gilman, *An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions*. Fire and Materials, 2013. **37**(4): p. 259-279.
20. Wang, Z., E. Han, and W. Ke, *Effect of acrylic polymer and nanocomposite with nano-SiO<sub>2</sub> on thermal degradation and fire resistance of APP-DPER-MEL coating*. Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(9): p. 1937-1947.
21. Taylor, A.P. and F.R. Sale, *THERMOANALYTICAL STUDIES OF INTUMESCENT SYSTEMS*. Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia, 1993. **74**: p. 85-93.
22. Mariappan, T., *Recent developments of intumescent fire protection coatings for structural steel: A review*. Journal of fire sciences, 2016. **34**(2): p. 120-163.
23. Sun, L., Y. Qu, and S. Li, *Co-microencapsulate of ammonium polyphosphate and pentaerythritol and kinetics of its thermal degradation*. Polymer degradation and stability, 2012. **97**(3): p. 404-409.
24. Jimenez, M., et al., *Comprehensive Study of the Influence of Different Aging Scenarios on the Fire Protective Behavior of an Epoxy Based Intumescent Coating*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**(2): p. 729-743.
25. Roberts, T.A., et al., *Fire resistance of passive fire protection coatings after long-term weathering*. Process Safety and Environmental Protection, 2010. **88**(1): p. 1-19.
26. Bahrani, B., et al., *Effects of natural weathering on the fire properties of intumescent fire-retardant coatings*. Fire and Materials, 2018. **42**(4): p. 413-423.
27. Duquesne, S., M. Jimenez, and S. Bourbigot. *Fire Retardancy and Fire Protection of Materials using Intumescent Coatings - A Versatile Solution?* in *11th Meeting on Fire Retardant Polymers*. 2007. Bolton, MA.
28. Camino, G., L. Costa, and G. Martinasso, *Intumescent fire-retardant systems*. Polymer Degradation and Stability, 1989. **23**(4): p. 359-376.
29. Qin, Z., et al., *Surface modification of ammonium polyphosphate with vinyltrimethoxysilane: preparation, characterization, and its flame retardancy in polypropylene*. Polymer Degradation and Stability, 2015. **119**: p. 139-150.
30. Wang, Z., K. Wu, and Y. Hu, *Study on flame retardance of co-microencapsulated ammonium polyphosphate and dipentaerythritol in polypropylene*. Polymer Engineering & Science, 2008. **48**(12): p. 2426-2431.
31. Rimez, B., et al., *Flame retardancy and degradation mechanism of poly (vinyl acetate) in combination with intumescent flame retardants: I. Ammonium poly (phosphate)*. Polymer degradation and stability, 2015. **121**: p. 321-330.

32. Zhao, C.-X., et al., *Synergistic effect of ammonium polyphosphate and layered double hydroxide on flame retardant properties of poly (vinyl alcohol)*. *Polymer Degradation and Stability*, 2008. **93**(7): p. 1323-1331.
33. Mariappan, T., A. Agarwal, and S. Ray, *Influence of titanium dioxide on the thermal insulation of waterborne intumescent fire protective paints to structural steel*. *Progress in Organic Coatings*, 2017. **111**: p. 67-74.
34. Yang, S.-s. and Z.-b. Chen, *The study on aging and degradation mechanism of ammonium polyphosphate in artificial accelerated aging*. *Procedia engineering*, 2018. **211**: p. 906-910.
35. Wang, G.J., Y.L. Wang, and J.Y. Yang, *Influences of polymerization degree of ammonium polyphosphate on fire protection of waterborne intumescent fire resistive coating*. *Surface & Coatings Technology*, 2012. **206**(8-9): p. 2275-2280.
36. Camino, G. and L. Costa, *Performance and mechanisms of fire retardants in polymers - a review*. *Polymer degradation and stability*, 1988. **20**(3-4): p. 271-294.
37. Camino, G., L. Costa, and M.L. Di Cortemiglia, *Overview of fire retardant mechanisms*. *Polymer Degradation and Stability*, 1991. **33**(2): p. 131-154.
38. Camino, G., et al., *Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: part IV—evidence of ester formation in ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures*. *Polymer degradation and stability*, 1984. **8**(1): p. 13-22.
39. Camino, G., et al., *Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part VI—Mechanism of ester formation in ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures*. *Polymer degradation and stability*, 1985. **12**(3): p. 213-228.
40. Jimenez, M., S. Duquesne, and S. Bourbigot, *Characterization of the performance of an intumescent fire protective coating*. *Surface & Coatings Technology*, 2006. **201**(3-4): p. 979-987.
41. Horacek, H., *Reactions of Stoichiometric Intumescent Paints*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009. **113**(3): p. 1745-1756.
42. Li, H., et al., *Effects of titanium dioxide on the flammability and char formation of water-based coatings containing intumescent flame retardants*. *Progress in Organic Coatings*, 2015. **78**: p. 318-324.
43. Yew, M., et al., *Influences of flame-retardant fillers on fire protection and mechanical properties of intumescent coatings*. *Progress in organic coatings*, 2015. **78**: p. 59-66.
44. Liu, Z., et al., *Preparation and performances of novel waterborne intumescent fire retardant coatings*. *Progress in Organic Coatings*, 2016. **95**: p. 100-106.
45. Wang, J.B. and G.J. Wang, *Influences of montmorillonite on fire protection, water and corrosion resistance of waterborne intumescent fire retardant coating for steel structure*. *Surface & Coatings Technology*, 2014. **239**: p. 177-184.
46. Bourbigot, S., et al., *XPS study of an intumescent coating: II. Application to the ammonium polyphosphate/pentaerythritol/ethyleneic terpolymer fire retardant system with and without synergistic agent*. *Applied Surface Science*, 1997. **120**(1-2): p. 15-29.
47. Ullah, S., et al., *Synergistic effects of kaolin clay on intumescent fire retardant coating composition for fire protection of structural steel substrate*. *Polymer Degradation and Stability*, 2014. **110**: p. 91-103.
48. Dong, Y., G. Wang, and Q. Su, *Influence of hydrothermal aging process on components and properties of waterborne fire-resistive coatings*. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2014. **11**(2): p. 207-216.
49. Wang, B., et al., *Recent advances for microencapsulation of flame retardant*. *Polymer degradation and stability*, 2015. **113**: p. 96-109.
50. Ullah, S., et al., *Effect of expandable graphite and ammonium polyphosphate on the thermal degradation and weathering of intumescent fire-retardant coating*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021. **138**(17).
51. Venugopalan, M.V. and R. Prasad, *HYDROLYSIS OF AMMONIUM POLYPHOSPHATE IN SOILS UNDER AEROBIC AND ANAEROBIC CONDITIONS*. *Biology and Fertility of Soils*, 1989. **8**(4): p. 325-327.

52. Cao, K., et al., *Kinetic study on surface modification of ammonium polyphosphate with melamine*. Industrial & engineering chemistry research, 2011. **50**(14): p. 8402-8406.
53. Jiang, Z. and G. Liu, *Microencapsulation of ammonium polyphosphate with melamine-formaldehyde-tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate resin and its flame retardancy in polypropylene*. RSC advances, 2015. **5**(107): p. 88445-88455.
54. Chen, M., et al., *Thermal stability and combustion behavior of flame-retardant polypropylene with thermoplastic polyurethane-microencapsulated ammonium polyphosphate*. High Performance Polymers, 2014. **26**(4): p. 445-454.
55. Shao, Z.-B., et al., *Flame retardation of polypropylene via a novel intumescent flame retardant: Ethylenediamine-modified ammonium polyphosphate*. Polymer degradation and stability, 2014. **106**: p. 88-96.
56. Deng, C.-L., et al., *An intumescent flame retardant polypropylene system with simultaneously improved flame retardancy and water resistance*. Polymer Degradation and Stability, 2014. **108**: p. 97-107.
57. Liu, Z., et al., *Effect of microencapsulated ammonium polyphosphate on the durability and fire resistance of waterborne intumescent fire-retardant coatings*. Journal of Coatings Technology and Research, 2019. **16**(1): p. 135-145.
58. DIN, *DIN 4102-8 Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen Teil 8: Kleinprüfstand* 2003.
59. Wang, J., *The protective effects and aging process of the topcoat of intumescent fire-retardant coatings applied to steel structures*. Journal of Coatings Technology and Research, 2016. **13**(1): p. 143-157.
60. DIN, *DIN EN 1363-1 2012 Feuerwiderstandsprüfungen - Teil 1 Allgemeine Fassungen*. 2012.
61. Bartholmai, M. and B. Scharfel, *Assessing the performance of intumescent coatings using bench-scaled cone calorimeter and finite difference simulations*. Fire and Materials: An International Journal, 2007. **31**(3): p. 187-205.
62. Fateh, T., E. Guillaume, and P. Joseph, *An experimental study of the thermal performance of a novel intumescent fire protection coating*. Fire Safety Journal, 2017. **92**: p. 132-141.
63. Duquesne, S., et al., *Intumescent paints: fire protective coatings for metallic substrates*. Surface & Coatings Technology, 2004. **180**: p. 302-307.
64. Bundesministerium für Verkehr, B.u.S., *ETAG 018, Teil 2 Reaktive Brandschutzbeschichtungen auf Stahlbauteilen*. 2012.
65. EOTA, *EAD 350402-00-1106 Fire Protective Products*. 2017.
66. DiBt, *Zulassungsgrundsätze für reaktive Brandschutzsystemen auf Stahlbauteile*. 1997.
67. Bilotta, A., D. de Silva, and E. Nigro, *Tests on intumescent paints for fire protection of existing steel structures*. Construction and Building Materials, 2016. **121**: p. 410-422.
68. Wu, G., J.Q. Li, and Y.J. Luo, *Flame retardancy and thermal degradation mechanism of a novel post-chain extension flame retardant waterborne polyurethane*. Polymer Degradation and Stability, 2016. **123**: p. 36-46.
69. DIN, *DIN EN 10025 - 2018 Warmgewalzte Erzeugnisse aus Baustählen - Teil 4: Technische Lieferbedingungen für thermomechanische gewalzte schweißgeeignete Feinkornbaustähle*. 2018.
70. Brehme, S., et al., *Competition in aluminium phosphinate-based halogen-free flame retardancy of poly(butylene terephthalate) and its glass-fibre composites*. e-Polymers, 2014. **14**(3): p. 193-208.
71. Honeywell, *Produktinformation 50095 Lumilux Grün SN-F2*. 2010.
72. Watolla, M.-B., et al., *Intumescent geopolymer-bound coatings for fire protection of steel*. 2017.
73. Krüger, S., et al., *Neue Wege: Reaktive Brandschutzbeschichtungen für Extrembedingungen*. Bautechnik, 2016. **93**(8): p. 531-542.
74. Organisation, I.S., *Paints and varnishes - Determination of resistance to humidity (intermittent condensatio)*. 1995. **ISO 11503:1955(E)**

75. Wang, L.L., Y.C. Wang, and W. Zeng, *An experimental study on crack and debonding of intumescent coatings and their effects on temperature development of steel elements*. Fire Safety Journal, 2021. **122**.
76. Wang, L.L., et al., *Thermal conductivity of intumescent coating char after accelerated aging*. Fire and Materials, 2013. **37**(6): p. 440-456.
77. Kunze, R., et al., *TG-MS and TG-FTIR applied for an unambiguous thermal analysis of intumescent coatings*. Journal of thermal analysis and calorimetry, 2002. **70**(3): p. 897-909.
78. Bourbigot, S., et al., *XPS study of an intumescent coating application to the ammonium polyphosphate/pentaerythritol fire-retardant system*. Applied surface science, 1994. **81**(3): p. 299-307.
79. Schaefer, W., *Einführung in das Kunststoffgebiet*. Vol. 2. 1953: Geest & Portig K.-G.
80. Harper, C.A., *Handbook of Plastics and Elastomers*. 1975: Mc Graw-Hill.
81. Davies, P. and G. Evrard, *Accelerated ageing of polyurethanes for marine applications*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(8): p. 1455-1464.
82. Budenheim, *FR CROS<sup>(R)</sup> 484 (technical data sheet)*. 2020.
83. OCI\_Nitrogen, *Melafine<sup>(R)</sup> (safety data sheet)*. 2012.
84. Perstorp, *Charmor<sup>TM</sup> PM 15 (product data sheet)*. 2012.
85. BASF, *Melapur<sup>(R)</sup> 200 (technical information sheet)*. 2012.
86. Perstorp, *Charmor<sup>TM</sup> DP 40 (product data sheet)*. 2012.
87. Sakumoto, Y., et al., *Durability evaluation of intumescent coating for steel frames*. Journal of Materials in Civil Engineering, 2001. **13**(4): p. 274-281.
88. Camino, G., L. Costa, and L. Trossarelli, *Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part V—Mechanism of formation of gaseous products in the thermal degradation of ammonium polyphosphate*. Polymer Degradation and Stability, 1985. **12**(3): p. 203-211.
89. Weil, E. and B. McSwigan, *MELAMINE PHOSPHATES AND PYROPHOSPHATES IN FLAME-RETARDANT COATINGS - OLD PRODUCTS WITH NEW POTENTIAL*. Journal of Coatings Technology, 1994. **66**(839): p. 75-82.
90. Liu, M., Y. Liu, and Q. Wang, *Flame-retarded poly (propylene) with melamine phosphate and pentaerythritol/polyurethane composite charring agent*. Macromolecular Materials and Engineering, 2007. **292**(2): p. 206-213.
91. Yew, M.C. and N.H.R. Sulong, *Fire-resistive performance of intumescent flame-retardant coatings for steel*. Materials & Design, 2012. **34**: p. 719-724.
92. Wang, G.J. and J.Y. Yang, *Influences of binder on fire protection and anticorrosion properties of intumescent fire resistive coating for steel structure*. Surface & Coatings Technology, 2010. **204**(8): p. 1186-1192.
93. Wang, G.J. and J.Y. Yang, *Influences of molecular weight of epoxy binder on fire protection of waterborne intumescent fire resistive coating*. Surface & Coatings Technology, 2012. **206**(8-9): p. 2146-2151.
94. Dong, Y., G.J. Wang, and J.Y. Yang, *Influences of silicone emulsion on fire protection of waterborne intumescent fire-resistive coating*. Journal of Coatings Technology and Research, 2014. **11**(2): p. 231-237.