

Dipl.-Chem. Kristin Helga Pawlowski

**Wirkungsmechanismen von
Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat)
als Flammschutzmittel in
Polycarbonat / Acrylnitril-Butadien-Styrol-
Copolymerisat**

Die vorliegende Arbeit entstand an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM).

Impressum

**Wirkungsmechanismen von
Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat)
als Flammschutzmittel in
Polycarbonat / Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat**

2008

Herausgeber:
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87
12205 Berlin
Telefon: +49 30 8104-0
Telefax: +49 30 8112029
E-Mail: info@bam.de
Internet: www.bam.de

Copyright © 2008 by Bundesanstalt für
Materialforschung und -prüfung (BAM)

Layout: BAM-Arbeitsgruppe Z.64

ISSN 1613-4249
ISBN 978-3-9812072-3-1

**WIRKUNGSMECHANISMEN VON BISPHENOL-A-
BIS(DIPHENYLPHOSPHAT) ALS FLAMMSCHUTZMITTEL IN
POLYCARBONAT / ACRYLNITRIL-BUTADIEN-STYROL-
COPOLYMERISAT**

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

Eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

KRISTIN HELGA PAWLOWSKI
aus Berlin

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. M. Hennecke
2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. R. Haag

Disputation am 30. Oktober 2007

Berlin 2007

D188

Kurzfassung

Die Suche nach halogenfreien Flammschutzmitteln für Polycarbonat / Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat (PC/ABS) führte zur Entwicklung von Triphenylphosphat (TPP), Resorcinol-bis(diphenylphosphat) (RDP) und Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) (BDP). Das unvollständige Wissen über die genauen Wirkungsmechanismen dieser Arylphosphate erschwert jedoch eine gezielte Optimierung der Systeme.

In der vorliegenden Arbeit wurden die verschiedenen Flammschutzmechanismen von BDP in PC/ABS aufgeklärt. Ein Vergleich zwischen BDP mit RDP und TPP wurde gezogen und der Einfluss weiterer Additive wie Polytetrafluorethylen (PTFE), Böhmit, Zinkborat und Talk auf das Flammschutzverhalten von BDP herausgearbeitet.

Dazu wurde das thermische Abbauverhalten mittels TG und TG-FTIR aufgeklärt. Die Entflammbarkeit wurde mit LOI- und UL 94-Tests bestimmt und das Brandverhalten anhand von Messungen im Cone Calorimeter bei unterschiedlichen Bestrahlungsstärken bewertet. Die Verbrennungsrückstände wurden mittels Festkörper-FTIR und Festkörper-NMR-Messungen charakterisiert.

BDP wirkt in PC/ABS in der Gasphase durch Flammenvergiftung und in der festen Phase als Vernetzungsinitiator von PC. PTFE beeinflusst das Fließverhalten der Polymerschmelze und ermöglicht so die beste Klassifizierung im UL 94-Test von PC/ABS mit BDP. BDP ist thermisch stabiler als RDP und TPP und deshalb am aktivsten mit PC in der festen Phase. Böhmit verursacht durch eine H₂O-Freisetzung Hydrolysereaktionen und wirkt somit leicht antagonistisch bezüglich der Festphasenaktivität von BDP. Zinkborat reagiert mit BDP zu alpha-Zinkphosphat und Borphosphat und unterdrückt so die Wirkung von BDP als Flammenvergifter und Vernetzungsinitiator. Die Zugabe von Talk bewirkt eine Verstärkung des Rückstandes, hat aber einen antagonistischen Effekt bezüglich der Gasphasenaktivität von BDP.

Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern ein detailliertes Verständnis der Flammschutzmechanismen von BDP und deren Abhängigkeit von der physikalischen und chemischen Umgebung. Mit diesem Wissen kann die Weiterentwicklung von BDP und anderen Arylphosphaten als Flammschutzmittel in PC/ABS gezielt optimiert werden.

Abstract

The search for halogen-free flame retardants for polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene (PC/ABS) has led to the development of triphenylphosphate (TPP), resorcinol bis(diphenyl phosphate) (RDP) and bisphenol A bis(diphenyl phosphate) (BDP). The lack of knowledge about the detailed flame retardant mechanisms of those arylphosphates makes it difficult to optimize those systems.

In this thesis, the various flame retardancy mechanisms of BDP in PC/ABS have been clarified. BDP was compared to RDP and TPP and the influence of further additives (Polytetrafluoroethylene (PTFE), boehmite, zinc borate and talc) on the mechanisms of BDP were revealed.

The thermal decomposition behaviour was clarified by means of TG and TG-FTIR. The flammability was determined by LOI and UL 94. The fire behaviour was evaluated by cone calorimeter measurements with different irradiations. Combustion residues were characterized by means of solid-state-FTIR and solid-state-NMR.

BDP acts in PC/ABS as a flame inhibitor in the gas phase and as an initiator of cross linking in the condensed phase. PTFE influences the dripping behaviour of the polymer melt and enables PC/ABS + BDP to achieve the best classification in UL 94. BDP is thermally more stable than RDP and TPP and hence the most active flame retardant in the condensed phase. Boehmite releases water, which causes hydrolysis. This has an antagonistic effect concerning the condensed phase action of BDP. Zinc borate reacts with BDP to form alpha-zinc phosphate and borophosphate and suppresses the mechanisms of BDP as flame inhibitor and cross linking initiator. Talc stabilizes the char, but has an antagonistic effect on the gas phase action of BDP.

The results gained from this thesis give a detailed understanding about the flame retardancy mechanisms of BDP and their dependence on the physical and chemical environment. They are fundamentals for a continuing development and improvement of aryl phosphates as flame retardants in PC/ABS.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	5
Abstract	7
1 Einleitung	13
2 Theoretische Grundlagen	15
2.1 Verlauf und Eigenschaften eines Brandes.....	15
2.2 Verbrennung von Kunststoffen.....	16
2.3 Flammschutzkonzepte und –mechanismen für Kunststoffe.....	18
3 Experimentelle Vorgehensweise	20
3.1 Untersuchte Materialien.....	20
3.2 Verwendete Methoden.....	23
3.2.1 Thermische Analyse: Thermogravimetrie und Thermogravimetrie gekoppelt mit Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie.....	23
3.2.2 Entflammbarkeitstests: UL 94 und Limiting Oxygen Index Test.....	25
3.2.3 Untersuchung des Brandverhaltens: Cone Calorimeter.....	26
3.2.4 Rückstandsanalysen: Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion und Festkörper-Kernresonanz- Spektroskopie.....	28
3.2.5 Weitere Untersuchungen: Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter, Bombenkalorimeter und Rheologie.....	30
4 Polycarbonat / Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat mit Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) als Flammenschutzmittel	32
4.1 Pyrolyse: Änderung des Abbaus von Polycarbonat / Acrylnitril-Butadien- Styrol-Copolymerisat durch Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) und unter Einfluss von Polytetrafluorethylen.....	32
4.2 Brandverhalten: Fest- und Gasphasenmechanismen von Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat).....	42

4.3	Zusammenfassung der Wirkungsmechanismen von Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat).....	50
5	Vergleich von Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) mit weiteren Aryl- phosphaten: Resorcinol-bis(diphenylphosphat) und Triphenylphosphat	52
5.1	Pyrolyse: Einflüsse der verschiedenen Arylphosphate auf den Polycarbonat-Abbau	52
5.2	Brandverhalten: Ausprägung der Gas- und Festphasenaktivität je nach Arylphosphat	56
5.3	Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) als effektivstes Arylphosphat für Polycarbonat / Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat.....	62
6	Kombination von Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) und Böhmit.....	64
6.1	Pyrolyse: Einfluss der Wasserabgabe durch Böhmit	64
6.2	Brandverhalten: Einfluss von Böhmit auf die Festphasenaktivität von Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat).....	69
6.3	Einsatz von Böhmit in verschiedenen Konzentrationen	74
7	Kombination von Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) und Zinkborat.....	76
7.1	Pyrolyse: Einfluss von Zinkborat auf die Produktfreisetzungsraten von Polycarbonat	76
7.2	Brandverhalten: Einfluss von Zinkborat auf die Gas- und Festphasenaktivitäten von Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat).....	79
7.3	Wirksamkeit von Zinkborat in Kombination mit Bisphenol-A- bis(diphenylphosphat) in Abhängigkeit vom Brandszenario.....	89
8	Kombination von Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) und Talk	90
8.1	Pyrolyse: Einfluss von Talk auf das Abbauverhalten von Polycarbonat	91
8.2	Brandverhalten: Einfluss der rückstandsstabilisierenden Eigenschaften von Talk.....	96
8.3	Einsatz von Talk in verschiedenen Konzentrationen	100

9 Zusammenfassung.....	102
Literaturverzeichnis	105
Verzeichnis der erfolgten Publikationen	110
Anhang	111
Danksagung	117

1 Einleitung

Polycarbonat / Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat (PC/ABS) ist ein technischer Kunststoff, der häufig für elektronische Geräte verwendet wird. Die meisten dieser Anwendungen, wie z.B. Computergehäuse, müssen dabei hohen Flammenschutzanforderungen gerecht werden. Die flammgeschützten Produkte sind hochinnovativ und verzeichnen hohe Wachstumsraten, so dass ein großes Interesse an der Weiterentwicklung besteht.

Üblicherweise werden für kommerzielle PC/ABS-Systeme bromierte aromatische Flammenschutzadditive eingesetzt. [1,2] Die Diskussion um einen möglichen toxikologischen und ökologischen Einfluss halogener Flammenschutzmittel führt verstärkt zur Entwicklung halogenfreier Alternativen, wobei phosphorhaltige Systeme eine wichtige Rolle spielen. Phosphor agiert in vielen Variationen und Oxidationsstufen als Flammschutz, u.a. als roter Phosphor, als anorganische Phosphate (z.B. Ammoniumpolyphosphat), als Organophosphate (z.B. Arylphosphate) oder in halogenhaltigen Verbindungen wie Chlor-Phosphor-Zusammensetzungen (z.B. Tris(chlorpropyl)phosphat). [3-6]

Für PC/ABS-Systeme werden vor allem Organophosphate, genauer Arylphosphate, als halogenfreie Alternativen vorgeschlagen. Triphenylphosphat (TPP) war dabei eines der ersten Arylphosphate auf dem Markt und wurde bereits früher als Flammschutz für Cellulose-Materialien und Polyurethanschäume verwendet. [7-9] Als höhermolekulare Arylphosphate sind Resorcinol-bis(diphenylphosphat) (RDP) und Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) (BDP) im Einsatz sowie Kombinationen von TPP und RDP. [10,11] Bei den meisten Formulierungen wird zusätzlich in sehr kleinen Konzentrationen Polytetrafluorethylen (PTFE, Teflon) zugegeben, das allgemein als Antitropfmittel fungiert. [12-15]

Zur Optimierung flammgeschutzhaltiger Polymersysteme werden häufig mehrere Flammenschutzmittel kombiniert, um synergistische Effekte zu erhalten [7] bzw. um kostengünstiger zu produzieren (z.B. Sb_2O_3 als Synergist mit Halogenen: kleine „Füllmenge“ bei größerer Effizienz). Als Additive sind nanoskalige Zusätze wie Böhmit (Aluminiumoxidhydroxid, AlOOH) viel versprechend, Zinkborat, das bereits in vielen

1 Einleitung

Flammschutz-Formulierungen als Rauchminderer eingesetzt wird, aber auch inerte Füllstoffe wie Talk, die kostengünstig teures Polymermaterial wie PC/ABS teilweise ersetzen, aber auch Einfluss auf mechanische Eigenschaften haben.

Die Eigenschaften von Arylphosphaten und deren Einsatz in PC/ABS sind bereits in der Literatur beschrieben. [16] Für TPP ist dabei ein Gasphasenmechanismus vorgeschlagen worden, während RDP und BDP vor allem in der kondensierten Phase wirken. [17-19] Eine exakte wissenschaftliche Beschreibung und ein grundlegendes Verständnis bezüglich der Wirkungsmechanismen, vor allem von BDP, fehlen jedoch. Ziel dieser Arbeit ist, zunächst die Wirkungsweise von BDP als Flammschutz in PC/ABS aufzuklären. Dazu wird u.a. der thermische Abbau von PC/ABS unter Einfluss von BDP charakterisiert und eine Bewertung des Brandverhaltens erarbeitet, um Aussagen für verschiedene Brandszenarien zu erhalten und die Effizienz von BDP zu bestimmen. Der Einfluss von Polytetrafluorethylen (PTFE) wird ermittelt und BDP mit den Arylphosphaten TPP und RDP verglichen. Außerdem wird geklärt, ob und wie die Wirkungsweise von BDP durch die Kombination mit den weiteren Flammschutz-Additiven Böhmit, Zinkborat und Talk beeinflussbar bzw. zu verbessern ist. Aus diesen Ergebnissen können Schlussfolgerungen über die Voraussetzungen (chemischer und physikalischer Art) einer effektiven Wirkungsweise von BDP gezogen werden.

Die Resultate führen zu einem besseren Verständnis des Flammschutzes von BDP in PC/ABS und dienen als Grundlage, eine gezielte Optimierung von halogenfreien Flammschutzmitteln für PC/ABS auf Basis von BDP zu erreichen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Verlauf und Eigenschaften eines Brandes

Vorraussetzungen für einen Brand sind die drei Komponenten brennbares Material, Energie und Sauerstoff. Sobald eine dieser Bedingungen nicht erfüllt ist, kann der Brand nicht bestehen. [20]

Makroskopisch betrachtet lässt sich der zeitliche Ablauf eines Brandes in mehrere Phasen zerlegen und mit verschiedenen Brandcharakteristika beschreiben (Abb. 2.1).

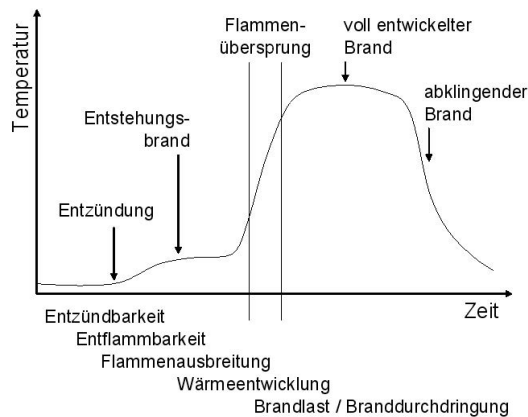


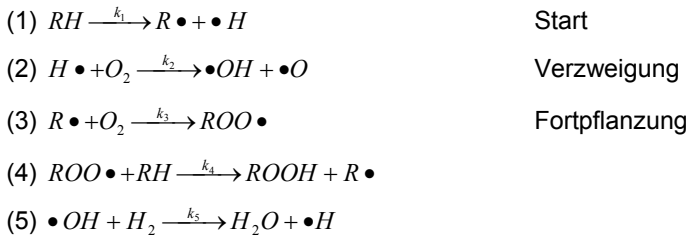
Abbildung 2.1 Verlauf eines Brandes in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur und dazugehörige Brandcharakteristika

Im Entstehungsbrand wird mittels einer Zündquelle ein brennbares Material zur Entzündung gebracht (Charakteristika: Entzündbarkeit, Entflammbarkeit). Das brennende Material entwickelt Wärme, so dass weiteres Material aufgeheizt wird und brennt. Durch die zunehmend verstärkte Wärmeabgabe erhöht sich die Temperatur der Umgebung und beschleunigt die Brandentwicklung (Flammenausbreitung). Bei Fortschreiten steigt die Wärmestrahlung und Temperatur schließlich so stark an (Wärmeentwicklung), dass alles in der Umgebung vorhandene brennbare Material sich zersetzt und ein zündfähiges Gasgemisch entsteht (zweite Phase). Dieses hat bei Zündung eine enorme Brandausdehnungsgeschwindigkeit zur Folge, den Flammenübersprung (Flashover). Dieser Flammenübersprung führt zur dritten Brandphase, dem voll entwickelten Brand. Hier ist das gesamte brennbare Material

(Brandlast, Branddurchdringung) involviert und es kommt erst zu einem Abklingen des Brandes wenn eine der Brandkomponenten (brennbares Material oder Sauerstoff) erschöpft ist. [21,22]

2.2 Verbrennung von Kunststoffen

In Abbildung 2.2 sind die Hauptprozesse in einem Polymerbrand dargestellt. Während eines Brandes wird das Polymermaterial in der Pyrolysezone thermisch zersetzt. Der freigesetzte flüchtige Brennstoff wird mit dem Luftsauerstoff oxidiert und erzeugt so eine Flamme (Gasphase). Obwohl dabei in der Flamme unzählige chemische Reaktionen ablaufen, nach denen O_2 und brennbares Material reagieren, so ist gezeigt worden, dass im Brennprozess von Polymeren vor allem die folgenden Reaktionen eine wichtige Rolle spielen [23]:



R = brennbares Polymermaterial, k_1 - k_5 = Geschwindigkeitskonstanten, \bullet = aktives Radikal

Bei diesen Reaktionen wird Wärme freigesetzt, die teilweise wieder dem Polymer zugeführt wird, um die Pyrolyse und damit die Brennstoffproduktion aufrecht zu halten. Als Ergebnis einer vollständigen Oxidation der Pyrolysegase folgt die ausschließliche Bildung von CO_2 und H_2O . Die oftmals unvollständige Oxidation in einem realen Brand zieht dagegen Brandnebenerscheinungen wie Rauchentwicklung und die Bildung toxischer Gase (z.B. CO) nach sich. Am meisten trägt zur Rauchentwicklung die Freisetzung von Aromaten bei, die in kondensierte, polyaromatische Systeme als direkte Russvorläufer umgewandelt werden können.

Die Pyrolyseprodukte können auch aus Char (das ist polyaromatischer bzw. graphitartiger Rückstand aus unvollständig zersetztem Polymermaterial) und/oder anorganischen Rückständen bestehen, die bei der Verbrennungstemperatur nicht in die Gasphase übergehen. Die Pyrolysezone, der gebildete Rückstand und das noch unzeretzte Polymer werden in der vorliegenden Arbeit auch als „feste Phase“ zusammengefasst.

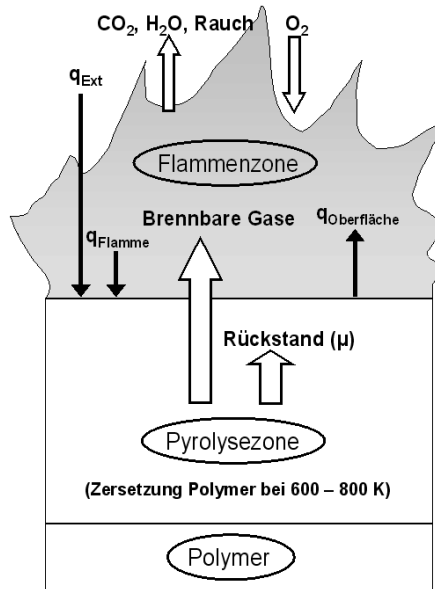


Abbildung 2.2 Schematische Darstellung der Prozesse bei einem Polymerbrand (q_{Ext} = externe Bestrahlung, q_{Flamme} = Wärme durch Konvektion und Strahlung von der Flamme zur Polymeroberfläche hin, $q_{Oberfläche}$ = Rückstrahlung von der Polymeroberfläche, μ = Rückstand) [24]

Nach der Zündung, wenn die Verbrennung eine konstante Rate erreicht hat, ist die Wärmefreisetzungsrates eines Polymers in einem stabilen Brand mit Gleichung 6 wiedergegeben:

$$(6) \quad HRR = \chi(1 - \mu) \frac{h_c^0}{h_g} (q_{Ext} + q_{Flamme} - q_{Oberfläche})$$

HRR = Heat release rate (Wärmefreisetzungsrates), μ = Rückstand, h_c^0 = effektive Verbrennungswärme der Gase, h_g = heat of gasification (Wärme die nötig ist, um den Brennstoff in die Gasphase zu überführen), q_{Ext} = externe Bestrahlung, q_{Flamme} = Wärme durch Konvektion und Strahlung von der Flamme zur Polymeroberfläche hin, $q_{Oberfläche}$ = Rückstrahlung von der Polymeroberfläche, χ = Verbrennungseffizienz

Die ersten Terme in Gleichung (6) werden zum sog. Heat release parameter (HRP, Wärmefreisetzungsparameter) in Gleichung (7) zusammengefasst:

$$(7) \quad HRP = \chi(1 - \mu) \frac{h_c^0}{h_g}$$

Üblicherweise zeigen reale Feuer keine vollständige Oxidation der Verbrennungs-

gase. Die flüchtigen Pyrolyseprodukte passieren eine brennstoffreiche Zone oberhalb der Materialoberfläche, eine Flammenzone, in der die hauptsächliche Oxidation stattfindet und eine brennstoffarme Zone. Abhängig von der Zeit, die in der Flammenzone verbracht wird, ist ein unterschiedlicher Grad an Verbrennung erreichbar. Dieser Grad der Verbrennung in einem Feuer ist charakterisiert durch die Größe der Verbrennungseffizienz χ . Die Verbrennungseffizienz χ ist immer ≤ 1 . Ein Wert von $\chi = 1$ bedeutet eine totale Oxidation aller flüchtigen Zersetzungsprodukte.

2.3 Flammenschutzkonzepte und –mechanismen für Kunststoffe

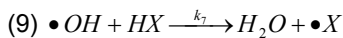
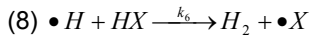
Ein Flammenschutzmittel ist ein Zusatz, der ein Polymermaterial so verbessert, dass es Brandtests und –regularien besteht ohne große Nebenwirkungen auf andere Eigenschaften, wie z.B. mechanische, zu haben. Flammenschutzmittel wirken hauptsächlich durch das Verzögern des Starts eines Brandes (Einfluss auf die Entzündbarkeit und Entflammbarkeit) oder durch Verringerung der Flammenausbreitung.

Flammenschutz kann auf physikalische und chemische Art erfolgen [25,26], wobei nicht immer klar zwischen beiden Effekten unterschieden werden kann.

Als physikalische Wirkungsweise gilt die Bildung einer Barriere zur Hemmung des Stoff- und Wärmetransports. Wichtige Beispiele sind intumeszierende, d.h. aufschäumende Materialien, die eine isolierende Schicht bilden und so das Polymer vom Brand abschirmen [27,28]. Als sehr effektiv hat sich die Ausbildung von glasartigen Schichten erwiesen, wie es z.B. bei Boraten häufig der Fall ist [29], oder durch Nanokomposite (z.B. Schichtsilikate in Polymeren), die ebenfalls Barriere-eigenschaften besitzen. [30-32] Die Ausbildung von Char kann auch als Barriere dienen, um Stoff- und Wärmetransporte zu behindern. Gleichzeitig bedeutet die Bildung von Char, dass weniger Polymermaterial zersetzt wird und als Brennstoff in die Gasphase übergeht.

Ein weiterer physikalischer Flammenschutzwirkungsmechanismus ist die Verdünnung. Hauptsächlich handelt es sich hierbei um die Freisetzung von nicht brennbaren Gasen wie CO_2 (z.B. aus Calciumcarbonat) oder NH_3 (z.B. aus Melaminpolyphosphat). [33] Eine Verdünnung erfolgt auch durch die Freisetzung von H_2O , z.B. aus Magnesiumhydroxid in Ethylenvinylacetat (EVA) oder Polypropylen (PP) [34-36].

Auf chemischem Weg erfolgt Flammenschutz in der Gasphase und in der Festphase (kondensierte Phase). Bei der Flammenvergiftung als Gasphasenmechanismus handelt es sich um das Abfangen von H- und OH-Radikalen (siehe Gleichungen (8) und (9) [22,23]), was den Brand eindämmt. Vor allem der Abfang von H-Radikalen ist gewünscht, da H-Radikale zu Verzweigungsreaktionen (Gleichung 2) führen und damit zu noch mehr Radikalen. Dies funktioniert besonders gut mit Halogenen aber auch mittels Phosphor, weil die gebildeten Halogen-Radikale weitaus weniger reaktiv sind als H- und OH-Radikale [37-39]:



X = Halogen oder Phosphorverbindung, k_6, k_7 = Geschwindigkeitskonstanten

Ein Flammenschutzmittel wirkt oft auf mehrere Arten und die Wirkungsweise ist häufig abhängig von dem zu schützenden Polymer. Eine Kombination mehrerer Flammenschutzmittel ist aufgrund von entstehenden Synergismen [40,41] oft von Vorteil.

3 Experimentelle Vorgehensweise

3.1 Untersuchte Materialien

12 verschiedene Systeme wurden untersucht, deren Zusammensetzungen in Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2 aufgelistet sind. Die Polymermatrix in allen Systemen besteht aus Bisphenol A Polycarbonat (PC), gemischt mit Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat (ABS) im Verhältnis PC:ABS von 4,7:1. Laut TEM-Analyse liegt ABS in PC mit einer mittleren Teilchengröße von ca. 900 nm vor (Abb. 3.1).

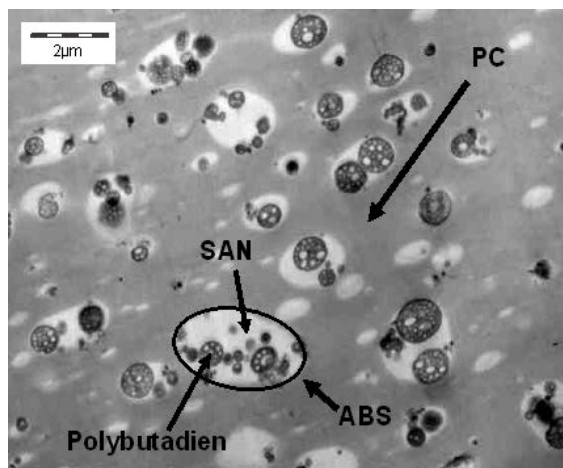


Abbildung 3.1 TEM-Aufnahme von PC/ABS (mit PC:ABS = 4,7:1, Polybutadien eingefärbt mit OsO₄, Quelle Bayer MaterialScience)

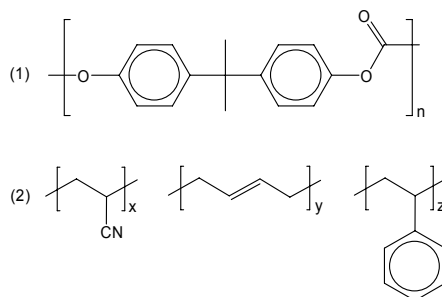


Abbildung 3.2 Strukturformeln der untersuchten Polymere (1) Bisphenol A Polycarbonat (2) v.l.n.r. Polyacrylnitril, Polybutadien, Polystyrol

Das verwendete PC ist unverzweigt und hat eine relative Lösungsviskosität von 1,28 in Methylchlorid (bei 298 K mit einer Konzentration von $0,05 \text{ gl}^{-1}$). Das eingesetzte ABS besteht aus Styrol-Acrylnitril-(SAN)-Ketten, die auf die kugelförmigen Polybutadien-Anteile aufgepropt bzw. als Inklusionen eingearbeitet sind, sowie freien SAN-Teilchen. Das A:B:S Verhältnis beträgt durchgehend 21:13:66. (Strukturformeln von PC und ABS siehe Abb. 3.2).

Als phosphorhaltige Flammschutzmittel wurden jeweils 12,5 Gew.% der Arylphosphate Triphenylphosphat (TPP), Resorcinol-bis(diphenylphosphat) (RDP) sowie Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) (BDP) eingesetzt (Strukturformeln Abb. 3.3). Das Molekulargewicht von TPP beträgt $M_{\text{TPP}} = 326,3 \text{ g mol}^{-1}$ und reines TPP liegt in Pulverform vor. Die Molekulargewichte von RDP und BDP, bei einer Wiederholungseinheit von a bzw. $b = 1$, betragen $M_{\text{RDP}} = 574,4 \text{ g mol}^{-1}$ und $M_{\text{BDP}} = 692,6 \text{ g mol}^{-1}$. Das oligomere BDP weist eine durchschnittliche Wiederholungseinheit von $b = 1,1$ auf und enthält ca. 2,5 % TPP. Das oligomere RDP zeigt eine durchschnittliche Wiederholungseinheit von $a = 1,2 - 1,3$ und enthält ebenfalls ca. 2,5 % TPP. RDP und BDP

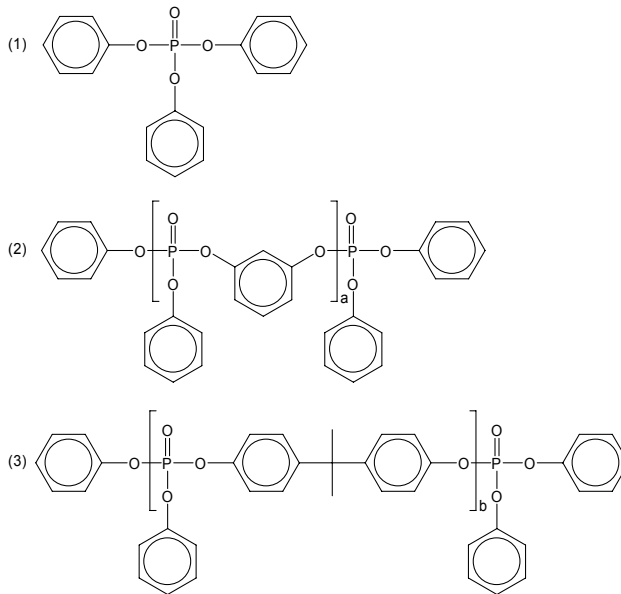


Abbildung 3.3 Strukturformeln der verwendeten Arylphosphate (1) Triphenylphosphat (2) Resorcinol-bis(diphenylphosphat) (3) Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat)

3 Experimentelle Vorgehensweise

liegen bei Raumtemperatur als hochviskose Flüssigkeiten vor. Als weiteres Additiv wurde Böhmit (Aluminiumoxidhydroxid, AlOOH , $M_{\text{AlOOH}} = 60 \text{ g mol}^{-1}$) als Zugabe von 5 Gew.% untersucht, welches als reines Material in Pulverform vorliegt. Außerdem wurde der als Rauchminderer bekannte Flammschutzzusatz Zinkborat (hydriert, pulverförmig) mit der Summenformel $2(\text{ZnO})3(\text{B}_2\text{O}_3)3,5(\text{H}_2\text{O})$ und einer Einwaage von 5 Gew.% betrachtet ($M_{\text{Zinkborat}} = 434,7 \text{ g mol}^{-1}$). Weiterhin wurde das Schichtsilikat Talk mit der Summenformel $\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ ($M_{\text{Talk}} = 758,6 \text{ g mol}^{-1}$) als Zusatz von 10 Gew.% untersucht (ebenfalls pulverförmig vorliegend). Nahezu alle analysierten Blends enthielten zusätzlich 0,45 % Polytetrafluorethylen (PTFE, Markenname Teflon). PTFE wurde in Pulverform als Masterbatch im Verhältnis 1/1 mit dem Polymeren Styrol-Acrylnitril (SAN) zugesetzt. Alle untersuchten Blends enthielten außerdem 0,6 % nicht weiter spezifizierte Additive aus Spritzguss-Verarbeitungsgründen.

Für weiterführende Fragestellungen bezüglich der Additive Böhmit und Talk wurden sieben weitere Blends angefertigt und analysiert. Im Fall von Böhmit waren dies die drei Systeme PC/ABS_{PTFE} mit 1 Gew.% Böhmit sowie jeweils 12,5 Gew.% BDP, RDP und TPP. Für Talk wurden vier zusätzliche Systeme von PC/ABS_{PTFE}BDP mit jeweils 2,5; 5; 15 und 20 Gew.% Talk untersucht.

Alle Blends und eigenständigen Materialien wurden von Bayer MaterialScience bereitgestellt und in Form von Granulat, Platten und Teststäben geliefert.

Tabelle 3.1 Zusammensetzung der Systeme PC/ABS mit und ohne PTFE, ohne Flammschutz und mit verschiedenen Arylphosphaten (restliche Gew. %: unspezifizierte Additive)

PC/ABS + Komponenten in Gew. %	/	PTFE	BDP	BDP + PTFE	RDP + PTFE	TPP + PTFE
PC	82,0	81,2	71,7	71,0	71,0	71,0
ABS	17,4	17,3	15,2	15,0	15,0	15,0
PTFE + SAN		0,9		0,9	0,9	0,9
BDP			12,5	12,5		
RDP					12,5	
TPP						12,5

Tabelle 3.2 Zusammensetzung der Systeme von PC/ABS_{PTFE} mit zusätzlichen Additiven, mit und ohne Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) (restliche Gew. %: unspezifizierte Additive)

PC/ABS + PTFE + Komponenten in Gew. %	AIOOH	AIOOH + BDP	ZnB	ZnB + BDP	Talk	Talk + BDP
PC	77,1	66,8	77,1	66,8	73,0	62,7
ABS	16,4	14,2	16,4	14,2	15,5	13,3
PTFE + SAN	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
BDP		12,5		12,5		12,5
AIOOH	5,0	5,0				
Zinkborat (ZnB)			5,0	5,0		
Talk					10,0	10,0

3.2 Verwendete Methoden

3.2.1 Thermische Analyse: Thermogravimetrie und Thermogravimetrie gekoppelt mit Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie

Da das Abbauverhalten von Polymeren die Art, Rate und Menge der freigesetzten brennbaren Materialien bestimmt und damit einen grundlegenden Einfluss auf das Brandverhalten hat, wurden thermische Analysen zur Untersuchung der Abbauverhalten aller Blends durchgeführt. Da die Zersetzungsprozesse bei einem Brand in der Pyrolysezone vorwiegend unter anaeroben Bedingungen stattfinden [42], wurden alle thermischen Analysen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Thermogravimetrie

Thermogravimetrie (TG) beruht auf dem Prinzip der Gewichtsänderung in Abhängigkeit von Zeit bzw. Temperatur. [43] Eine aus einer TG-Messung erhaltene Kurve zeigt den Verlauf der Masse in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Ableitung davon ergibt die zu jeder Temperatur zugehörige Massenverlustrate und wird als DTG-Signal (Differentielle Thermogravimetrie) bezeichnet. Die sog. Onset-Temperatur beschreibt den Abbaubeginn.

Zur thermogravimetrischen Bestimmung wurde eine TGA/SDTA 851 verwendet (ein-armige Thermowaage von Mettler Toledo, Deutschland). Die Messungen wurden

3 Experimentelle Vorgehensweise

unter Stickstoff (30 mlmin^{-1}), mit einer Heizrate von 10 Kmin^{-1} und in einem Bereich von $298 - 1170 \text{ K}$ durchgeführt. Die Einwaage betrug $10 \text{ mg} \pm 0,5 \text{ mg}$ und erfolgte entweder in Form von Granulatstücken bzw. als Pulver oder Flüssigkeit (je nach Vorliegen des Materials). Die verwendeten Tiegel hatten eine Größe von $150 \mu\text{l}$ und waren aus Aluminiumoxid. Die Werte für den Rückstand wurden am Ende des Hauptabbaus bestimmt. Vor allem bei langsamen Heizraten kann es zu einem nachfolgenden Abbau des gebildeten Chars kommen [44], der hier jedoch nicht berücksichtigt wurde. Die Standardabweichung für die TG-Ergebnisse beträgt $1 \text{ Gew.}\%$ und beinhaltet auch den Fehler durch Auftriebskräfte.

Für Kinetikberechnungen der Abbauprozesse wurden an der gleichen TG Messungen mit unterschiedlichen Heizraten durchgeführt. Die anderen Standard-Messparameter wurden beibehalten. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie [45-47] erfolgte dabei über die iso conversion Methode, unter der Annahme, dass die Reaktionsordnung an allen Umsatzpunkten bei verschiedenen Heizraten gleich ist. Zur umfassenden Einschätzung wurden für die Berechnungen Werte aus Messungen mit Heizraten von $1, 2, 5, 10$ und 20 Kmin^{-1} verwendet. Da die Messungen bei 1 und 20 Kmin^{-1} jedoch am wenigsten reproduzierbar waren, wurden für die Diskussion in der Arbeit nur die Ergebnisse für die Ermittlung der Aktivierungsenergie aus den Messungen mit Heizraten von $2, 5$ und 10 Kmin^{-1} verwendet. Erfahrungsgemäß betrug die maximale Fehlerabweichung hierbei $\pm 10 \text{ kJmol}^{-1}$.

Thermogravimetrie gekoppelt mit Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie

Das TG-Gerät wurde gekoppelt mit einem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (FTIR) (Nexus 470, Nicolet, Deutschland), um die freigesetzten Abbauprodukte zu analysieren. Die Kopplung erfolgte durch eine $1,5 \text{ m}$ lange beheizte Transferleitung (ca. 520 K , um eine Kondensation von Zersetzungsprodukten zu vermeiden, N_2 -Trägergasstrom mit 30 mlmin^{-1}), mit einem Innendurchmesser von 1 mm . Diese Transferleitung mündete in einer ebenfalls beheizten FTIR-Zelle aus Glas (530 K), mit einem Innendurchmesser von 27 mm und einer Länge von 85 mm . Aufgrund der Länge der Transferleitung und der Größe der Messzelle ergab sich eine Verzögerung von ca. $1,5 - 2 \text{ min}$ zwischen dem maximalen Massenabbau in der TG und dem Maximum der Produktfreisetzungsrates in der FTIR. Die Analyse erfolgte über einen DTGS/KBr-Detektor (deuteriertes

Triglycerinsulfat / Kaliumbromid-Fenster) mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und 16 Aufnahmen pro Spektrum. Das Prinzip der IR-Spektroskopie beruht darauf, dass Schwingungen von funktionellen Gruppen bzw. ganzen Molekülen (die zu einer Änderung des Dipolmomentes führen) IR-Licht bestimmter Wellenlänge absorbieren. Im Vergleich zu einem normalen IR-Spektrometer wird beim FTIR zur Anregung der Moleküle ein Interferometer statt eines Monochromators verwendet. Das Umrechnen des so entstehenden Interferogramms in ein Spektrum nach Wellenzahlen geschieht über eine mathematische Operation, die Fourier Transformation. [48,49]

3.2.2 Entflammbarkeitstests: UL 94 und Limiting Oxygen Index Test

Zur Bestimmung der Entflammbarkeit der Materialien wurden der Limiting Oxygen Index Test (LOI-Test) und der UL 94-Test (vertikal und ggf. horizontal) an allen Proben durchgeführt. Mit dem LOI-Test wird die minimale Sauerstoffkonzentration bestimmt, die nötig ist um eine Verbrennung zu unterhalten. Die vertikal positionierte Probe wird von oben entzündet und die Sauerstoffkonzentration in einem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch bei jedem Versuch schrittweise so lange reguliert bis die Probe selbstständig brennt (Abb. 3.4 links). Kriterien für selbstständiges Brennen sind hierbei eine Mindestzeit von drei Minuten oder ein Abbrennen des Probenstabes bis 50 mm unterhalb des oberen Teils vom Probenkörper. Die getesteten Proben hatten eine einheitliche Größe von $80 \times 10 \times 4\text{ mm}^3$ und wurden in Anlehnung an ISO 4589 [50] gemessen und ausgewertet.

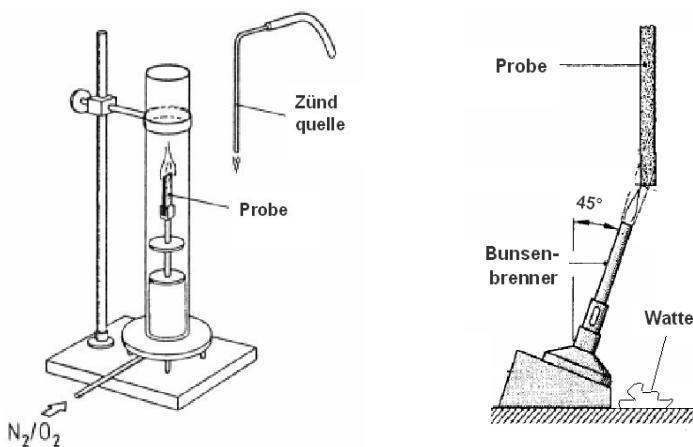


Abbildung 3.4 Aufbau eines LOI-Tests (links) und eines vertikalen UL 94-Tests (rechts)

Der UL 94-Test beinhaltet diverse Feuertests mit zahlreichen Messmethoden und Klassifikationen und ist der Standardtest für elektronische Anwendungen. In dieser Arbeit wurden der vertikale Test (V-Test) und der horizontale Test durchgeführt und die Klassifikationen V-0, V-1, V-2 und HB vergeben, mit V-0 als bestem und HB als schlechtestem Testergebnis. [21] Bei dem verwendeten V-Test wird die Probe vertikal befestigt und durch einen Bunsenbrenner mit kalibrierter Flammengröße entzündet (Abb. 3.4 rechts). Nach dem Zünden werden die Brenndauer und eine eventuelle Nachglühzeit bestimmt sowie das Tropfverhalten und ein eventuelles Entzünden der Watte darunter notiert. V-0 bedeutet das sofortige Verlöschen nach Entfernen des Brenners, V-1 erlaubt eine etwas längere Brennzeit und bei V-2 kommt es zu einem flammenden Abtropfen mit Verlöschen des Polymers und Entzünden der darunter liegenden Watte. Besteht die Probe den vertikalen Test nicht, wird der horizontal ausgerichtete Test durchgeführt. Hier wird der Probenkörper horizontal eingespannt und nach dem Erreichen einer 25 mm Marke wird die Brenndauer und der zurückgelegte Brennweg bestimmt und daraus eine Flammenfrontgeschwindigkeit errechnet. Für ein Bestehen des Tests mit der Klassifizierung HB darf diese Geschwindigkeit nicht schneller als 75 mmmin^{-1} sein. Bei Verlöschen des Teststabs vor der 75 mm Marke wird die Probe ebenfalls als HB klassifiziert. Die Proben wurden zunächst in einem Klimaraum für mindestens 48 h bei einer Temperatur von $296 \pm 2 \text{ K}$ und $50 \pm 5 \%$ relativer Luftfeuchtigkeit konditioniert und in Anlehnung an IEC 60695-11-10 getestet. [51] Die Probenkörper hatten eine Größe von $120 \times 12,5 \times 1,5 \text{ mm}^3$ bzw. $120 \times 12,5 \times 3 \text{ mm}^3$. Teststäbe mit einer Dicke von 1,5 mm entsprechen der üblichen Größe von Formteilen für elektronische Anwendungen von PC/ABS und bestehen den UL 94-Test seltener als Probenstäbe mit einer Dicke von 3 mm.

3.2.3 Untersuchung des Brandverhaltens: Cone Calorimeter

Das Cone Calorimeter [52] arbeitet auf der Basis eines Sauerstoffverbrauchskalorimeters. Das Prinzip beruht auf der Beobachtung, dass die Nettowärme der Verbrennung organischer Materialien direkt mit der Menge an Sauerstoff korreliert, die für diese Verbrennung benötigt wird, d.h. 13,1 MJ Wärme werden pro kg verbrauchtem Sauerstoff freigesetzt. Der Aufbau eines Cone Calorimeters ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Eine Probe der Größe $10 \times 10 \text{ cm}$ wird in einem Proben-träger auf einer Waage montiert. Zum Starten (und auch während) der Messung wird

die Probe einer kalibrierten Wärmestrahlung ($0 - 100 \text{ kWm}^{-2}$) aus einer konusförmigen Heizspirale ausgesetzt. Die Zündung der Pyrolysegase erfolgt mittels eines Funkengebers. Wichtigstes Ergebnis einer Cone Calorimeter Messung ist die Wärmefreisetzungsrate (Heat Release Rate, HRR in kWm^{-2}), die direkt aus dem Sauerstoffverbrauch errechnet wird. Sie dient als Variable, um die Brandgefahr zu beschreiben [53], und wird als „Motor“, der das Feuer antreibt, angesehen. Viele Brandcharakteristika sind abhängig von einer steigenden HRR, wie z.B. der Rauch und die Raumtemperatur. Eine große HRR bedeutet dabei große Brandgefahr und hohe Temperatur. Die maximale Wärmefreisetzungsrate (peak of heat release rate, pHRR in kWm^{-2}) gibt Hinweise auf die Flammenausbreitung. Je geringer sie ausfällt, desto unwahrscheinlicher kommt es zu einem Flammenübersprung. Die Gesamtwärmefreisetzung (Total heat evolved, THE in MJm^{-2}) kann als Maß für die Brandlast angesehen werden und ist abhängig von Größe, Dicke und Gewicht des verwendeten Probenkörpers. Die effektive Verbrennungswärme im Cone Calorimeter (Total heat evolved per mass loss, THE/ML in $\text{MJ}(\text{gm}^{-2})^{-1}$, im Folgenden kurz als effektive Verbrennungswärme beschrieben) ist ein Material-Kennwert, da sie die Verbrennungswärme pro Massenverlust an Polymer berücksichtigt. Weiterhin werden u.a. Daten zum Rückstand, der Massenverlustrate, des Zündzeitpunktes (t_{ign}), der Brenndauer, der CO_2 -, CO -, und Rauch-Freisetzungsraten aufgenommen.

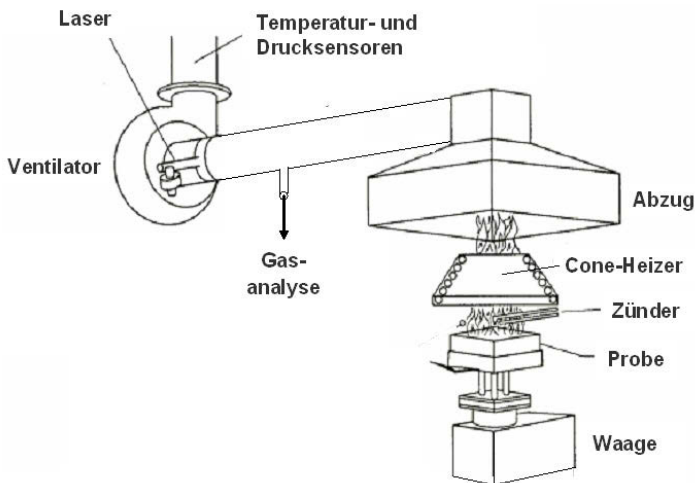


Abbildung 3.5 Aufbau eines Cone Calorimeters

Die im Text diskutierten Angaben der Cone Calorimeter Ergebnisse sind Mittelwerte aus den Werten der Tabellen 1-4 im Anhang. Aufgrund der signifikanten Freisetzung von CO₂ bei der Zersetzung von Polycarbonat wurde von einer Diskussion der CO₂-Freisetzungsraten abgesehen.

Für die Untersuchungen wurde ein Cone Calorimeter der Firma FTT (UK) benutzt und in Anlehnung an ISO 5660 [54] gemessen. Drei verschiedene Bestrahlungsstärken (35, 50 und 70 kWm⁻²), die drei verschiedene Brandszenarien repräsentieren, wurden verwendet. 35 kWm⁻² entspricht dabei der Stärke eines Papierkorbbrandes, während 70 kWm⁻² einem Zimmerbrand näher kommt. Die Proben hatten die Maße 100 x 100 x 3 mm³ und wurden horizontal in einem Rahmen mit Kante gemessen. Aufgrund des Rahmens ergibt sich eine verkleinerte Probenoberfläche von 96 x 96 x 3 mm³. Die Kante war nötig, um die Polymer-schmelze am Abtropfen zu hindern. Alle Messungen wurden mindestens zweimal ausgeführt und die Resultate gemittelt. Die dadurch erhaltenen Fehlerabweichungen sind in den Tabellen 1-4 im Anhang angegeben. Ergebnisse wie z.B. die Gesamtwärmefreisetzung (THE) wurden zum Zeitpunkt des sog. Flameouts (Brandende) bestimmt. Da es aufgrund des Rahmens häufig zu kleinen Flammen am Rand des Probenhalters, auch nach Ende des eigentlichen Brandes, kommt, wurde der Flameout durch zwei unabhängige und reproduzierbare Werte festgelegt: erstens den Zeitpunkt des Minimums der CO-Entwicklung und zur Plausibilitätskontrolle zweitens das Unterschreiten einer Massenverlustrate von 0,03 gs⁻¹. Diese Grenze ist die kritische Massenverlustrate für eine Verlöschung. [55]

3.2.4 Rückstandsanalysen: Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion und Festkörper-Kernresonanz-Spektroskopie

Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion (FTIR-ATR)

Untersuchungen von Rückständen aus Cone Calorimeter Messungen bei 35 kWm⁻² wurden an einem FTIR-Spektrometer Nexus 470 (Nicolet, Deutschland) unter Nutzung des „Smart Orbit Single Reflection Diamond ATR“ - Zubehörs durchgeführt. Mit Hilfe von FTIR-ATR werden funktionelle Gruppen in den Rückständen bestimmt. Die Proben wurden homogenisiert und dann direkt vermessen.

Festkörper-Kernresonanz-Spektroskopie (Festkörper-NMR)

Mit Festkörper-NMR wurden u.a. Proben aus unterbrochenen Cone Calorimeter Versuchen untersucht. Dafür wurde ein Viertel einer Cone Calorimeter Probenplatte (Maße ca. 25 x 25 x 3 mm³) bei 50 kWm⁻² verbrannt und nach zwei verschiedenen Zeiten (65 bzw. 147 s) die noch brennenden Proben sofort in einem Behälter mit flüssigen Stickstoff abgeschreckt, um möglichst keine Oxidation des heißen Rückstandes mit Luft zu erhalten. Eine weitere Probenpräparation bestand aus der thermischen Belastung der Proben bei unterschiedlichen Temperaturen. Dazu wurden jeweils ca. 1 g Probe, mit einer Kryomühle zu Pulver zerkleinertes Granulat, in einem Rohrofen unter Luft bzw. Stickstoffatmosphäre (200 mlmin⁻¹) erhitzt. Mit einer Heizrate von 10 Kmin⁻¹ wurden die Proben in 30 K Schritten auf Temperaturen von 610 – 820 K erhitzt, die jeweilige Temperatur für 10 min gehalten, unter Stickstoffatmosphäre auf ca. 370 K abgekühlt, die Proben dem Rohrofen entnommen und in einem Exsikator bis auf Raumtemperatur abgekühlt (Temperaturabweichung des Rohrofens ca. ± 5 K).

Die so vorbereiteten Proben wurden mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie an einem DMX 400 (9,04 T) und einem Avance 600 (14,01 T) Spektrometer gemessen (Bruker Biospin GmbH, Rheinstetten, Deutschland). Angewendet wurde Magic Angle Sample Spinning (MAS) mit 4 mm bzw. 2,5 mm Zirkoniumoxid Rotoren. Alle Messungen fanden bei Raumtemperatur statt.

¹³C-Festkörper-NMR Spektren wurden mit beiden NMR-Spektrometern, bei Larmor-Frequenzen von 100,6 MHz und 150,9 MHz, mit einem 4 mm Doppelresonanz-Probenkopf aufgenommen. Aufgrund der niedrigen natürlichen Häufigkeit von ¹³C (1,1 %) wurde zum Spektrenerhalt der Kohlenstoffkerne die ¹H-¹³C-Kreuzpolarisationstechnik (CP) verwendet. [56] Die ¹H-Impulslänge betrug hierbei 2,75 µs und CP-Kontaktzeiten von 0,5 bis 4 ms wurden eingestellt, bei einer Wiederholzeit von 3 s. Die MAS-Frequenz betrug 12,5 kHz.

³¹P-Festkörper-NMR Spektren wurden bei 161,9 MHz mit einem 4 mm Doppelresonanz-Probenkopf erhalten, unter der Verwendung von MAS-Frequenzen von 13 kHz. Die 90°-Impulslänge war 5,5 µs, bei einer Wiederholzeit von 600 s.

¹¹B-Festkörper-NMR Spektren wurden bei 192,5 MHz, bei einer Probenrotation von 10 bzw. 20 kHz mit einer Impulslänge von 1,5 µs und einer Wiederholzeit von 10 s aufgenommen. Sämtliche NMR-Spektren wurden auf die Masse der pulverisierten Proben normiert.

Alle sekundären Standards wurden auf anerkannte Flüssigkeitsstandards referenziert: ^1H : Adamantan bei 1,78 ppm, ^{13}C : Glycin bei 176,4 ppm, ^{31}P : Hydroxyapatit bei 2,3 ppm und ^{11}B : Borphosphat bei -4,1 ppm.

3.2.5 Weitere Untersuchungen: Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter, Bombenkalorimeter und Rheologie

Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter (PCFC)

Messungen im Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter (PCFC) dienen u.a. zur Bestimmung des Brennwertes von gasförmigen Zersetzungsprodukten. [57,58] In Abbildung 3.6 ist der schematische Aufbau eines PCFC neben dem stark vereinfachten Schema eines brennenden Polymers gezeigt. Das PCFC simuliert die Verbrennung eines Polymers und arbeitet nach dem Prinzip der Sauerstoffverbrauchsmethode (siehe Cone Calorimeter). Hierbei erfolgt in einem Ofen bei konstanter Heizrate und unter einem N_2 -Spülgasstrom zunächst die Pyrolyse der Probe (Vergleich mit der Pyrolysezone in einem Brand). Die flüchtigen Zersetzungsprodukte werden kontinuierlich durch den Spülgasstrom zum Verbrennungsofen geleitet und davor mit einer definierten Konzentration von Sauerstoff vermischt. Im Verbrennungsofen erfolgt dann die vollständige Oxidation der Pyrolysegase zu H_2O

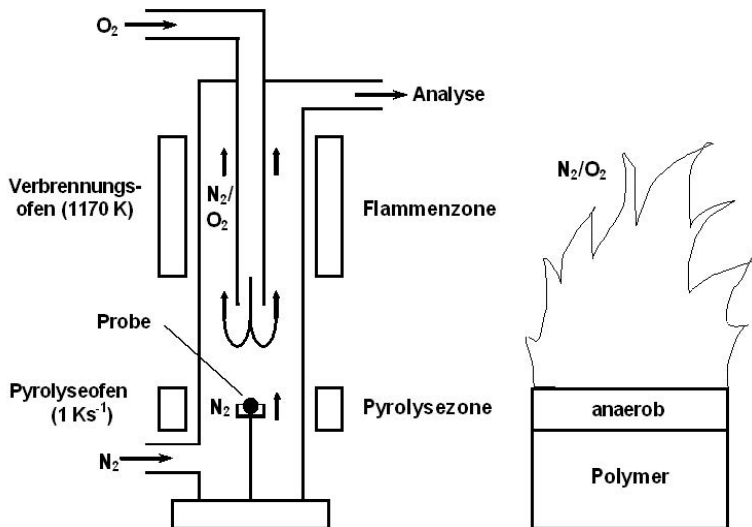


Abbildung 3.6 Schematischer Aufbau eines Pyrolysis Combustion Flow Calorimeters (PCFC), neben dem Schema eines brennenden Polymers

und CO_2 (Vergleich mit Flammenzone im Brand). Anhand der Messung des hierfür benötigten Sauerstoffs werden u.a. die Wärmefreisetzungsrates und die Gesamtwärmefreisetzung berechnet. [59]

Für die Messungen wurde ein PCFC Gerät der Federal Aviation Administration (FAA, USA) benutzt. Die Heizrate betrug 1 Ks^{-1} , die maximale Pyrolysetemperatur betrug ca. 1020 K und die Temperatur des Verbrennungsofens war ca. 1170 K . Der Fluss bestand aus einer Mischung von O_2/N_2 $20/80 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ und die Probengröße war $5 \pm 0,5 \text{ mg}$.

Bombenkalorimetrie

Messungen im Bombenkalorimeter dienen zur Bestimmung des Brennwertes eines Materials. Hierbei wird unter hohem Druck und Sauerstoffatmosphäre nach Zündung durch einen Lichtbogen die vollständige Probe oxidiert. Die Untersuchungen wurden an einem IKA-Kalorimetersystem C 5000 Control (Deutschland) durchgeführt. Die Brennwerte wurden nach DIN 51900-3 [60] mittels des Verfahrens mit adiabatischem Mantel bestimmt. Die Proben wurden als Granulat vermessen.

Rheologie

Die Rheologie beschäftigt sich mit dem Verformungs- und Fließverhalten von Materialien. Die rheologischen Messungen wurden mit einem RheoStress RS 150 (Haake, Deutschland), in Platte-Platte-Geometrie mit einem Plattenabstand von $0,8 \text{ mm}$ bei 20 mm Durchmesser durchgeführt. Angewendet wurde ein Oszillationsmodus mit einer sehr kleinen Deformation ($\text{Gamma} = 0,01$) bei 10 Hz . Als Messgrößen wurden der Schubmodul G' und der Verlustmodul G'' bzw. die Viskosität η in Abhängigkeit von der Temperatur registriert. Die Aufheizrate betrug 5 Kmin^{-1} . Zur Messung wurden aus 3 mm starken Platten des Versuchsmaterials Scheiben von ca. 19 mm Durchmesser herausgefräst und zwischen den auf 470 K geheizten Platten des Rheometers bis zu einer Dicke von $0,8 \text{ mm}$ zusammengedrückt. Das überschüssige Material wurde dabei radial aus dem Spalt gedrückt. Dadurch wurde in undefinierter Weise der effektive Radius beeinflusst. Da die Prozedur der Spaltfüllung jeweils immer gleich erfolgte, wurde dies bei der Auswertung vernachlässigt.

4 Polycarbonat / Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat mit Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) als Flammschutzmittel

Kommerzielle Polycarbonat / Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat (PC/ABS)-Anwendungen verwenden Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) (BDP) nur in Kombination mit Antitropfmitteln, wie z.B. Polytetrafluorethylen (PTFE). Um den besonderen Einfluss von PTFE auf die Wirkungsweise von BDP als Flammschutzmittel mit zu berücksichtigen, wurden die vier Materialien PC/ABS, PC/ABS_{PTFE}, PC/ABS/BDP und PC/ABS_{PTFE}BDP untersucht und miteinander verglichen, um alle Wechselwirkungen zu beleuchten. Alle vier Materialien bauen in zwei Hauptschritten ab. Zunächst soll anhand des Systems PC/ABS die Herkunft dieser beiden Abbaustufen geklärt werden.

4.1 Pyrolyse: Änderung des Abbaus von Polycarbonat / Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat durch Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) und unter Einfluss von Polytetrafluorethylen

In Abbildung 4.1 sind die TG- und DTG-Signale von PC/ABS, ABS, PC und die berechneten Kurvenverläufe bei Addition der PC- und ABS-Ergebnisse dargestellt. Bei reinem ABS beginnt die Zersetzung bei einer Temperatur (Onset-Temperatur) von 649 K, mit einer Temperatur der maximalen Massenverlustrate von 685 K. Das verwendete PC fängt bei 736 K an abzubauen und die Temperatur der maximalen

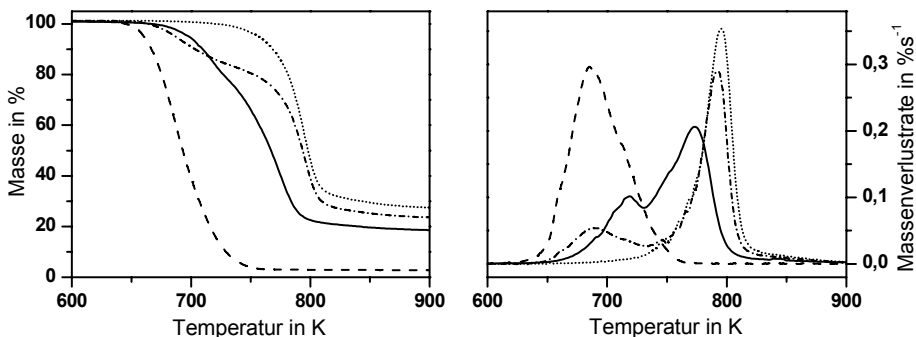


Abbildung 4.1 TG- und DTG-Signale: Linie = PC/ABS, Striche = ABS, Punkte = PC, Punkte/Striche = berechneter Kurvenverlauf von PC/ABS bei Addition von ABS und PC (N_2 , $10 Kmin^{-1}$)

Massenverlustrate liegt bei 796 K. PC/ABS als Blend beginnt mit dem Abbau bei 691 K, mit einem Maximum der ersten Stufe bei 716 K. Die zweite Abbaustufe hat ihre maximale Abbaurrate bei 773 K. Die Abweichungen der Abbau-Temperaturen beim Blend gegenüber den Einzelpolymeren sind nicht durch eine Addition der jeweiligen Kurven erklärbar (siehe berechnete Kurvenverläufe von PC/ABS in Abb. 4.1).

In Abbildung 4.2 ist die Identifizierung von Zersetzungsprodukten anhand des Vergleichs von gemessenen TG-FTIR-Spektren mit Referenzspektren dargestellt. So sind zu Beginn des Abbaus bei 42,5 min vor allem die charakteristischen Banden von Styrol detektierbar, während am Ende des Abbaus bei 52,7 min Phenol und Ethylphenol erkennbar sind. Anhand von charakteristischen und unverwechselbaren Banden für die jeweils freigesetzten Produkte ist es möglich, die dazugehörigen Produktfreisetzungsraten zu bestimmen, die in Abbildung 4.3 dargestellt sind.

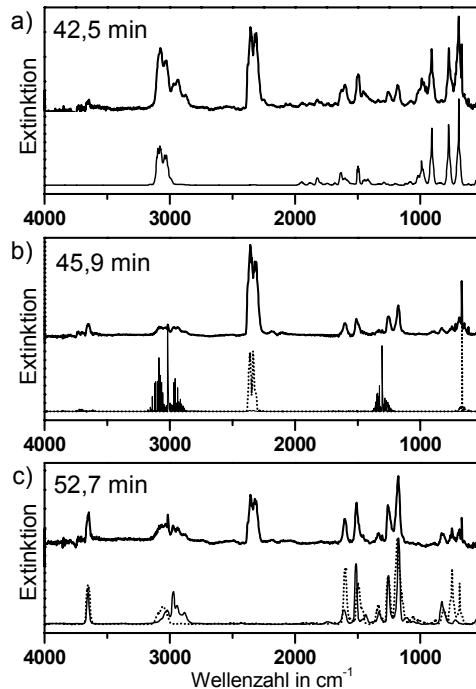


Abbildung 4.2 FTIR-Spektren PC/ABS: a) Linie dick = Spektrum bei 42,5 min, Linie dünn = Styrol b) Linie dick = Spektrum bei 45,9 min, Linie dünn = Methan, Punkte = CO₂ c) Linie dick = Spektrum bei 52,7 min, Linie dünn = Ethylphenol, Punkte = Phenol (10 Kmin⁻¹, N₂)

Die Messungen zeigen Styrol als Hauptabbauprodukt für die erste Abbaustufe (Abb. 4.3) was auf eine Depolymerisation des Polystyrols in ABS hindeutet und damit auf eine vom ABS-Abbau dominierte erste Stufe. [61,62] Bei der Untersuchung von reinem ABS werden zusätzlich Banden für Butadien und Acrylnitril detektiert, die aber aufgrund des geringen Anteils an ABS im PC/ABS-Blend unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Bei der zweiten Abbaustufe wird CO₂ als

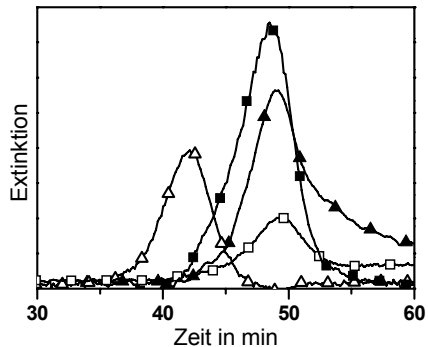


Abbildung 4.3 Produktfreisetzungsraten PC/ABS: \triangle = Styrol ($\nu = 908 \text{ cm}^{-1}$), \blacksquare = CO₂ ($\nu = 2361 \text{ cm}^{-1}$), \square = Methan ($\nu = 1305 \text{ cm}^{-1}$), \blacktriangle = Phenolderivate ($\nu = 3651 \text{ cm}^{-1}$)

Hauptabbauprodukt identifiziert. Außerdem werden Methan und verschiedenste Phenolderivate wie Methylphenol, Ethylphenol, das Monomer Bisphenol A und Phenol eindeutig nachgewiesen. Diese Produktfreisetzungen für die zweite Abbaustufe liefern eine gute Übereinstimmung zu bereits erschienenen Arbeiten bezüglich der Zersetzung von PC. [63-66] In Abbildung 4.5 ist ein grobes Schema der gängigen Hauptabbauwege von PC dargestellt. Entsprechend der angegebenen Bindungsdissoziationsenergien in PC (Abb. 4.4) sind die Isopropylbindung sowie die Bindungen rund um die Carbonatgruppe am schwächsten und werden deshalb als

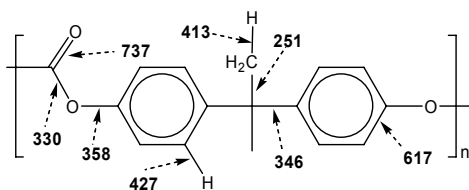


Abbildung 4.4 Bindungsdissoziationsenergien (in kJmol^{-1}) von Bisphenol A in PC [67]

erstes gebrochen. Dies führt zur Bildung von Methan und CO₂. Die Hydrolyseempfindlichkeit des PCs führt weiterhin zur Bildung von Bisphenol A sowie ebenfalls zur Freisetzung von CO₂. Weiterfolgend kommt es durch diverse H-Abstraktionen zur Bildung verschiedenster Phenole. Aufgrund von stabileren Zwischenradikalen ist hierbei die Bildung von Ethyl- und Methylphenol bevorzugt. Diese Überlagerung unterschiedlicher Abbauprozesse bzw. deren zeitliche Reihenfolge ist auch gut in Abbildung 4.3 anhand der beobachteten Produktfreisetzungsraten nachvollziehbar. Hier ist vor allem deutlich zu sehen, dass CO₂ bereits etwas vor der Freisetzung von Phenolen entsteht und dass beide Abbauprozesse stark überlagert sind. Größere Zersetzungsprodukte wie

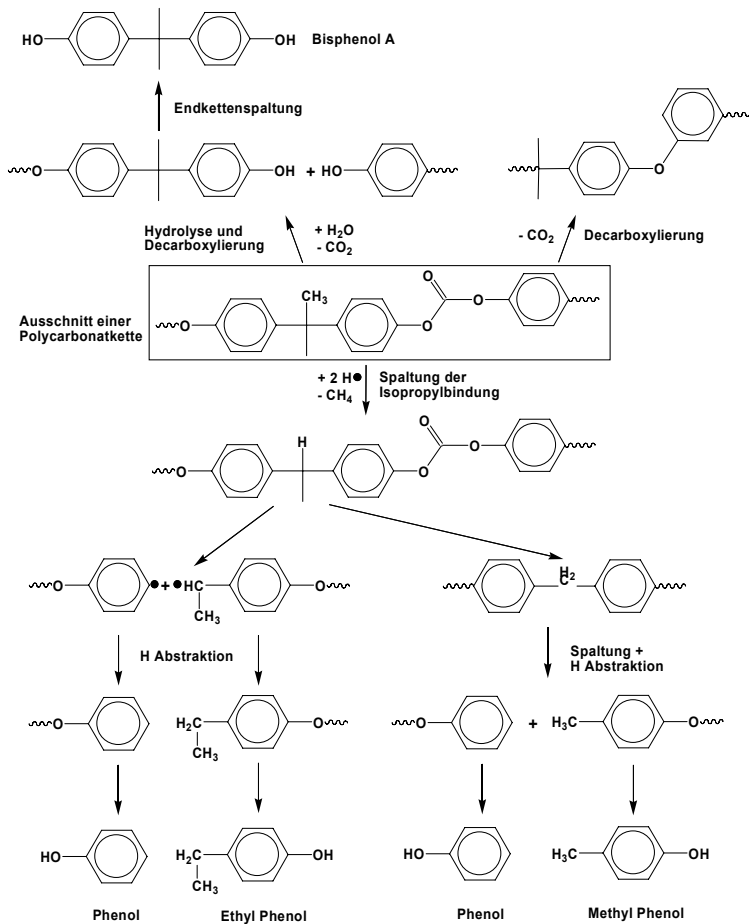


Abbildung 4.5 Modell für den Abbau von PC

PC-Oligomere oder in der Literatur beschriebene cyclische Bisphenol A Einheiten (ohne Abb., [68]) können mittels der Messmethode TG-FTIR nicht identifiziert werden, da die dafür repräsentativen Banden nicht von denen des monomeren Bisphenol A bzw. des unzersetzten PC unterscheidbar sind.

Der Massenverlust von 22,1 % für die erste Abbaustufe ist größer als die Menge, die beim vollständigen Abbau des ABS-Anteils von 17,4 % freigesetzt wird. Die Differenz ist erklärbar durch die Überlappung der Abbauprozesse von ABS und PC. Ein Teil des PC baut demnach gleichzeitig mit ABS ab, was gut mit der Überschneidung der Produktfreisetzungsraten von beiden Prozessen übereinstimmt (Abb. 4.3).

Der Rückstand von PC/ABS beträgt 22,5 %. ABS baut nahezu rückstandslos ab und trägt deshalb kaum zum Rückstand bei. Dies liegt an dem für alle Bestandteile dominierenden Abbauprozess der Depolymerisation. Die daraus entstehenden Monomere mit Doppelbindungen sind flüchtig. Bei PC gibt es dagegen aufgrund der aromatischen Struktur keine Möglichkeit, durch Mesomerie zusätzliche Doppelbindungen zuzulassen, um Monomere zurückzubilden. Um flüchtige Bestandteile (zusätzlich zu CO₂) zu generieren, muss deswegen z.B. Wasserstoff durch hohen Energieaufwand von den Aromaten abgespalten werden. Dies hinterlässt hauptsächlich kohlenstoffhaltigen, graphitartigen Rückstand, der nicht mehr flüchtig ist und als Char bezeichnet wird. Dieser Char wird auch durch diverse Umlagerungen gebildet [69]. Bei der Kolbe-Schmidt-Umlagerung (Abb. 4.6 links) kommt es u.a. zu Ringbildungen und Verzweigungen, die einen stabilen Rückstand verursachen. Fries-Umlagerungen (Abb. 4.6 rechts) werden üblicherweise mit Hilfe von Lewis-Säuren katalysiert, erfolgen jedoch auch bei höheren Temperaturen. Durch die Fries-Umlagerung kommt es vor allem zu Vernetzungen der einzelnen Polycarbonatketten untereinander [70]. Diese Vernetzungen finden hauptsächlich in der Polymerschmelze statt, wenn die Polycarbonatketten beweglicher werden und sich so einander nähern können. Vernetzungen führen zu einer höheren thermischen Stabilität und zu mehr Rückstand. Polycarbonat ist deshalb hauptverantwortlich für die Rückstandsbildung. Wie bei den Abbautemperaturen hat ABS auch bezüglich des Rückstandes einen Einfluss auf das Abbauverhalten von PC. Statt eines berechneten Rückstandes von 27,4 % für PC/ABS werden experimentell nur 22,5 % erhalten.

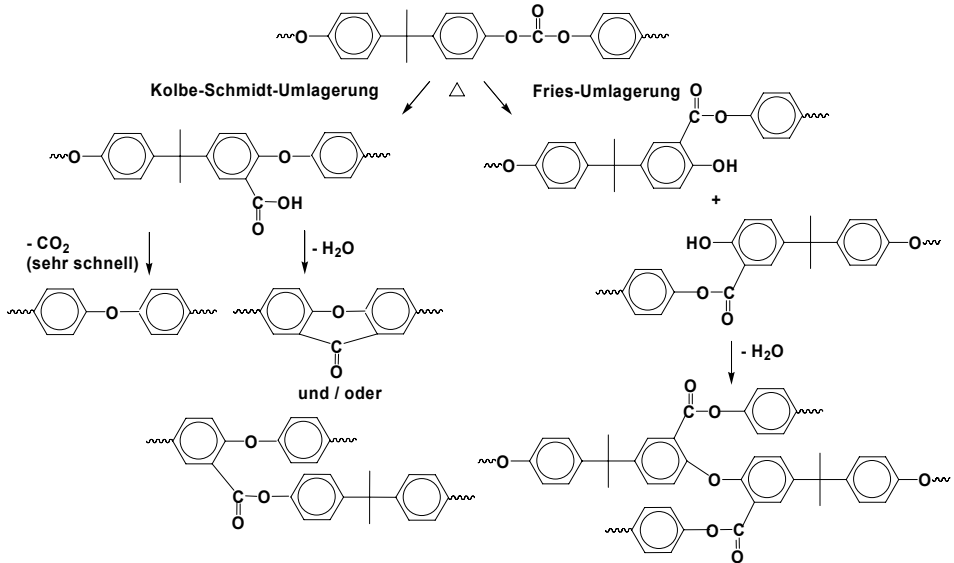


Abbildung 4.6 Modell für Umlagerungen von PC und deren mögliche Folgeprodukte

Zusammenfassend führt die Kombination von PC und ABS im Blend PC/ABS zu einer für ABS höheren und für PC niedrigeren Abbautemperatur. Das ist dadurch erklärbar, dass der relativ geringe Anteil von ABS (17,4 %) im Blend in die Polymermatrix von PC eingebettet ist und so die Verweilzeit von ABS und dessen Abbauprodukten verlängert und der Massenverlust verzögert wird. Die Zersetzungsprodukte von ABS haben dann die Möglichkeit den PC-Abbau vorzeitig zu initiieren. Dies verringert die thermische Stabilität von PC (siehe Verschiebung der Abbautemperaturen) und führt zu weniger Rückstand.

Aufgrund der konsistenten Aussage der Untersuchungen wird der erste Abbauschritt hauptsächlich dem ABS-Abbau und der zweite dem PC-Abbau zugeordnet.

In Abbildung 4.7 sind die Thermogravimetriekurven und deren erste Ableitungen (TG- und DTG-Signale) aus der thermischen Analyse der Blends PC/ABS, PC/ABS_{PTFE}, PC/ABS/BDP und PC/ABS_{PTFE}BDP dargestellt und in Tabelle 4.1 die dazugehörigen Zahlenwerte aufgelistet.

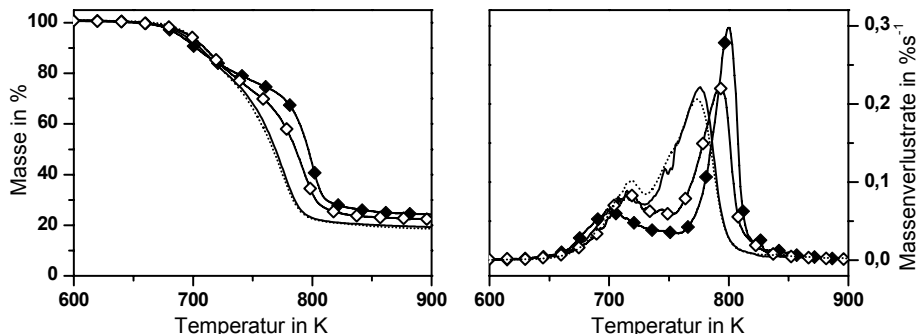


Abbildung 4.7 TG- und DTG-Signale (N_2 , 10 $Kmin^{-1}$): Punkte = PC/ABS, Linie = PC/ABS_{PTFE}, \diamond = PC/ABS/BDP, \blacklozenge = PC/ABS_{PTFE}BDP

Die Zugabe von 0,45 % PTFE zu PC/ABS hat keinen signifikanten Einfluss auf den thermischen Abbau von PC/ABS. Die Temperaturen der maximalen Massenverlustraten (T_{DTGmax}) unterscheiden sich nur um 1 – 3 K, was noch innerhalb der Fehlergrenze liegt. Für PC/ABS und PC/ABS_{PTFE} überlappen die beiden Abbaustufen stark und die Massenverluste der Stufen und die gebildete Rückstandsmenge sind gleich. Die Produktfreisetzungsraten für die Hauptabbauprodukte Styrol, Methan (ohne Abb.), CO_2 und Phenolderivate (Abb. 4.8) sind identisch. Einzig die Onset-Temperatur unterscheidet sich, wobei das System mit PTFE ca. 10 K früher abbaut als PC/ABS ohne PTFE.

Tabelle 4.1 Thermische Analyse von PC/ABS, PC/ABS_{PTFE}, PC/ABS/BDP und PC/ABS_{PTFE}BDP (N_2 , 10 $Kmin^{-1}$)

PC/ABS +	/	PTFE	BDP	PTFE + BDP
T_{onset} in K ± 2	691	681	682	673
Massenverlust I (ABS-Abbau)				
Massenverlust in Gew.% ± 1	22,1	20,9	27,9	24,7
T_{DTGmax} in K ± 2	716	715	715	699
Massenverlust II (PC-Abbau)				
Massenverlust in Gew.% ± 1	55,4	56,4	46,5	46,6
T_{DTGmax} in K ± 2	773	776	792	800
Rückstand				
Masse in Gew.% ± 1	22,5	22,7	25,6	28,7

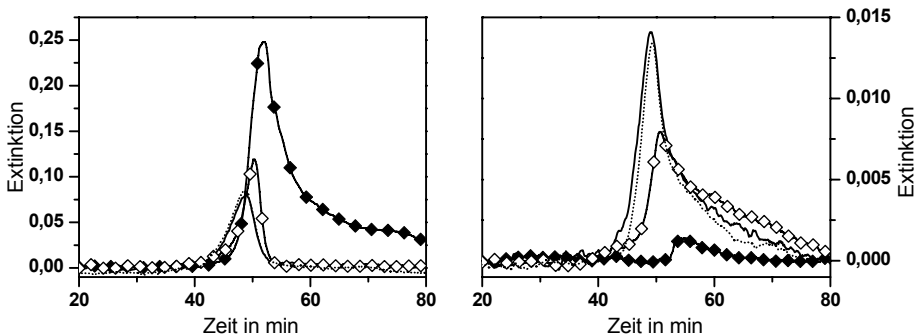


Abbildung 4.8 Produktfreisetzungsraten (TG-FTIR, N_2 , 10 Kmin^{-1}) CO_2 ($\nu = 2391 \text{ cm}^{-1}$) und Phenolderivate ($\nu = 3651 \text{ cm}^{-1}$): Punkte = PC/ABS, Linie = PC/ABS_{PTFE}, \diamond = PC/ABS/BDP, \blacklozenge = PC/ABS_{PTFE}BDP

Die Zugabe von BDP führt zu einer Erhöhung der Temperatur des PC-Abbaus um 19 K (von 773 zu 792 K). Die Temperatur des maximalen Massenverlustes des ABS-Abbaus bleibt dagegen bei 715 K gleich. Auch hier kommt es wie bei der Zugabe von PTFE zu einer um 9 K niedrigeren Onset-Temperatur im Vergleich zu PC/ABS ohne Zusätze. Zudem sind die Abbaustufen für PC/ABS/BDP separierter als bei PC/ABS und PC/ABS_{PTFE}. Dabei ist die erste Abbaustufe mit einem Massenverlust von 27,9 % sehr viel höher als die von reinem PC/ABS (22,1 %). Die Differenz ist auf eine partielle Zersetzung von BDP zurückzuführen, welches vor allem in Form von Diphenylphosphit abbaut (was anhand der TG-FTIR-Messungen für reines BDP nachgewiesen wurde). Die zweite Abbaustufe zeigt dagegen einen um ca. 10 % geringeren Massenverlust für PC/ABS/BDP im Vergleich zu PC/ABS an. Berechnungen zum theoretisch erwarteten Rückstand anhand der Werte für den PC/ABS- und BDP-Anteil allein, lassen einen Rückstand von 20,3 % erwarten. Die experimentellen Daten liefern jedoch einen erhöhten Rückstand von 25,6 %. BDP indiziert die Bildung von Rückstand. Den Produktfreisetzungsraten zufolge führt die Zugabe von BDP im Vergleich zu PC/ABS zu einer leichten Erhöhung der CO_2 -Freisetzung und einer reduzierten Freisetzung von Methan und phenolartigen Zersetzungsprodukten (Abb. 4.8). Unter den Phenolderivaten wird verstärkt Bisphenol A nachgewiesen, was mit der beobachteten Reduktion an freigesetztem Methan übereinstimmt. Die Änderung der Häufigkeit der freigesetzten Produkte passt zu dem Zuwachs an Char, da weniger große Produkte wie Phenolderivate bei der Zersetzung entstehen, d.h. mehr schwere Aromaten verbleiben in der festen Phase

und bilden den Rückstand. Die Zunahme des Chars wird durch Vernetzung hervorgerufen. Für reines Polycarbonat ist bereits zu Beginn des Kapitels erörtert worden, dass bei höheren Temperaturen eine Vernetzung zwischen Phenolgruppen, die innerhalb der PC-Ketten durch temperaturbedingte Fries-Umlagerungen entstehen, auftritt. BDP gilt als thermisch stabiler Säurevorläufer, der erst dann seine Säurefunktion offenbart, wenn PC bereits geschmolzen ist und die Polymerketten freier beweglich sind. Dabei katalysiert zum einen das zur Säure umgewandelte BDP die Fries-Umlagerungen bei PC, so dass mehr Hydroxyl-Gruppen generiert werden, die die Grundlage für Vernetzungen bilden. Zum anderen nimmt das so modifizierte BDP selbst durch Umesterungsreaktionen mit den Hydroxyl-Gruppen des PCs aktiv an der Vernetzung teil, und wird so mit ins Netzwerk eingebunden (Abb. 4.9). Die Folge bei Wiederholung dieser Reaktionen ist Vernetzung.

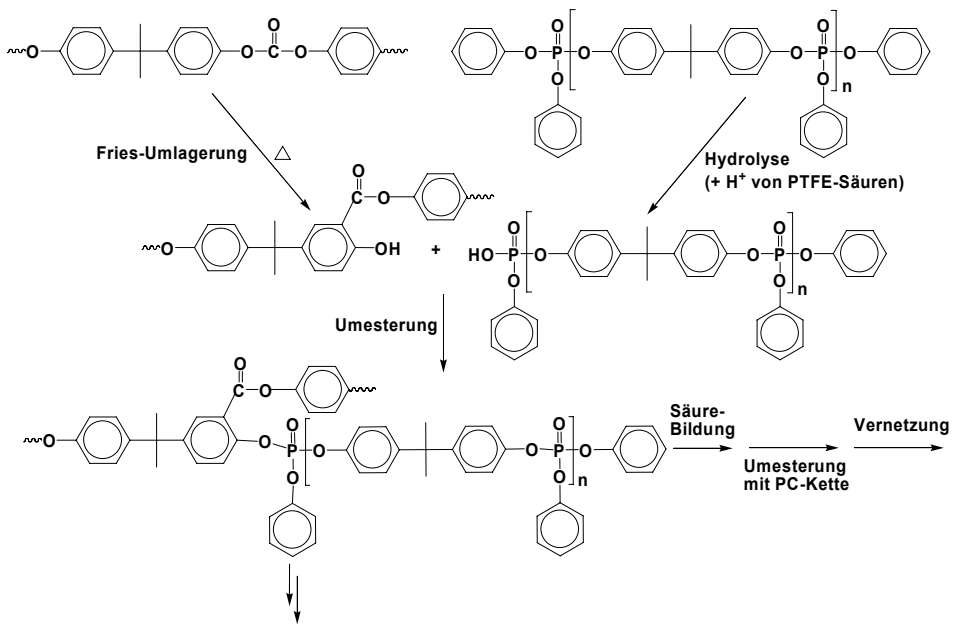


Abbildung 4.9 Modell für die Vernetzung von PC mit BDP (+ Einfluss PTFE)

Die Kombination von PTFE und BDP verstärkt diese Effekte. Wiederum wird der ABS-Abbau leicht zu niedrigeren Temperaturen verschoben, mit einer Onset-Temperatur von 673 K, was etwa 18 K unter dem Wert von reinem PC/ABS liegt. Die Effekte zur Verringerung der Onset-Temperatur durch BDP und PTFE stellen somit

eine Superposition dar. Die maximale Massenverlustrate für den PC-Abbau dagegen ist um zusätzliche 8 K erhöht, so dass die Erhöhung bei BDP und PTFE kombiniert bei 27 K im Vergleich zum reinen PC/ABS-System liegt. Die Abbaustufen sind noch separierter als beim System PC/ABS/BDP. Diese Separation ist auch anhand der dazu berechneten Aktivierungsenergien in Abbildung 4.10 mit zwei gut getrennten Plateaus für PC/ABS_{PTFE}BDP sichtbar. Das erste Plateau mit einer Aktivierungsenergie von ca. 170 kJmol⁻¹ entspricht dabei dem ABS-Abbau. Diese Aktivierungsenergie ist etwas geringer als die gemessene und berechnete Aktivierungsenergie für das reine ABS, was gut mit der Wirkung von BDP zur Erniedrigung der Abbautemperatur von ABS übereinstimmt. Das zweite Plateau gibt einen Wert von 220 kJmol⁻¹ für den PC-Abbau an. Dieser ist etwas höher als der erhaltene Wert für den PC-Abbau in PC/ABS_{PTFE} und verdeutlicht die Verbesserung der thermischen Stabilität von PC durch BDP.

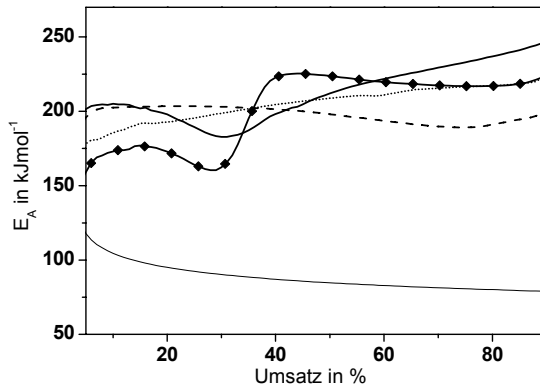


Abbildung 4.10 Verlauf der Aktivierungsenergien (E_A) über dem Umsatz: Punkte=PC, Striche = ABS, Linie dünn = BDP, Linie dick = PC/ABS_{PTFE}, ◆ = PC/ABS_{PTFE}BDP

Der Massenverlust der ersten Abbaustufe ist mit 24,7 % geringer als der Vergleichswert von PC/ABS/BDP ohne PTFE (27,9 %). Da die Menge an ABS bei beiden Blends nahezu gleich ist, scheint mehr BDP im System zu verbleiben.

Der Zuwachs des Rückstandes von + 5 % durch BDP wurde für BDP + PTFE auf + 8 % gesteigert, so dass hier ein synergistischer Effekt vorhanden ist (der Zusatz von PTFE allein verursacht nur eine Steigerung von 0,2 %). Die zugehörigen Produktfreisetzungsraten (Abb. 4.8) zeigen an, dass BDP und PTFE kombiniert eine

weitere Erhöhung an kleinen Zersetzungsprodukten wie CO_2 zur Folge haben, so dass hier die Reihenfolge



ablesbar ist. In der gleichen Reihenfolge reduziert sich die Freisetzung von großen Zersetzungsprodukten wie Phenolderivaten. Folglich zeigen der erhöhte Rückstand und die damit übereinstimmenden Produktfreisetzungen an, dass die gesteigerte Vernetzung von PC durch und mit BDP, durch den Einsatz von PTFE nochmals verbessert wird. PTFE zeigt in $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE}}\text{BDP}$ eine signifikante chemische Aktivität, während bei reinem PC/ABS kein solches Verhalten auftritt. Eine mögliche Ursache für die Verbesserung der Aktivität von BDP durch PTFE ist die Freisetzung von Flusssäure (HF) aus PTFE bei Temperaturen zwischen 520 und 620 K. Eine solche Freisetzung wird in den Sicherheitsdatenblättern vieler Hersteller vermerkt. Der thermische Abbau von PTFE wird hier je nach Hersteller bei Temperaturen von 523, 533, 563 oder 623 K von einer HF-Freisetzung begleitet (siehe Sicherheitsdatenblätter von PTFE, CAS-Nr. 9002-84-0). Diese zusätzliche Säure katalysiert die Säurefunktion des BDPs zur Charbildung aufgrund von Vernetzung. Im System $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE}}$ hat dagegen die geringe Freisetzung von HF allein keinen bemerkenswerten Einfluss.

4.2 Brandverhalten: Fest- und Gasphasenmechanismen von Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat)

Bei den Tests zur Entflammbarkeit ergibt der LOI-Test für PC/ABS und $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE}}$ mit 23,2 bzw. 23,6 % ähnliche Werte. Die Addition von PTFE hat demnach keinen Effekt auf das Ergebnis des LOI-Tests. Die Zugabe von BDP zu PC/ABS bewirkt eine Verbesserung von ca. + 3 % (von 23,2 auf 26,0 %). Am besten verhält sich das System $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE}}\text{BDP}$ mit einem Ergebnis von 28,1 %. Da das Ergebnis von 28,1 %, mit einer Verbesserung von 4,9 % gegenüber dem reinen PC/ABS, höher ist als das zu erwartende Ergebnis bei Addition der Einzelergebnisse handelt es sich hier um einen Synergismus.

Diese Ergebnisse passen sehr gut zu dem thermischen Abbauverhalten. Wie in der thermischen Analyse gibt es bei den Entflammbarkeitstests keinen signifikanten Einfluss von PTFE auf PC/ABS. BDP beeinflusst das Abbauverhalten und die Entflammbarkeit von PC/ABS und der Gebrauch beider Additive gleichzeitig verstärkt den Effekt von BDP. Der Zündzeitpunkt (t_{ign}) im Cone Calorimeter bei 35 kWm^{-2} korreliert

gut mit der Onset-Temperatur des PC-Abbaus. Vor allem die Kombination von BDP und PTFE führt zu einer Erhöhung des Zündzeitpunkts um 18 s (von 78 s für PC/ABS zu 96 s für PC/ABS_{PTFE}BDP). Bezüglich t_{ign} und LOI weist BDP also eine Flammschutzwirkung auf und die Kombination von BDP und PTFE wirkt in beiden Bereichen synergistisch. Der Zusatz von PTFE zu PC/ABS hat bezüglich des UL 94-Tests einen erheblichen Einfluss auf das Entflammbarkeitsverhalten. In Abbildung 4.11 sind typische Rückstände aus dem UL 94-Test gezeigt, die auch nach Brandende sehr gut das Charring- und Tropfverhalten beschreiben, die während des Tests dominant sind. PC/ABS erhält V-2, die schlechteste Klassifikation im V-Test, hervorgerufen durch Selbstverlöschung nach brennendem Abtropfen und Entzünden der darunter liegenden Watte. Die Zugabe von PTFE in PC/ABS_{PTFE} zeigt einen starken Einfluss auf das Tropfverhalten der Probe. Dieser Einfluss ist auch bei PC/ABS_{PTFE}BDP vorhanden. PC/ABS_{PTFE} tropft deshalb nicht ab, sondern brennt vollständig bis zur Klammer hoch und erhält so keine Bewertung im V-Test. Im daraufhin durchgeführten horizontalen Test erreicht PC/ABS_{PTFE} eine HB-Klassifizierung durch Selbstverlöschung noch vor Erreichen der ersten Referenzmarke bei 25 mm. PC/ABS/BDP erhält eine V-2 Klassifizierung, genau wie das reine PC/ABS, durch Selbstverlöschung nach brennendem Abtropfen, einschließlich Entzünden der Watte. Die zusätzlichen Weichmachereigenschaften des BDPs verursachen dabei sogar ein noch stärkeres Tropfen, was anhand des Rückstandbildes (Abb. 4.11) durch eine noch größere Deformation belegt wird.

Tabelle 4.2 Entflammbarkeit

PC/ABS +	/	PTFE	BDP	PTFE + BDP
Entflammbarkeitstests				
LOI in % ± 1	23,2	23,6	26,0	28,1
UL 94 (1,5 mm)	V-2	HB	V-2	V-0
Nachbrennzeit in s ± 0,2	7,7	/	3,7	0,6
UL 94 (3 mm)	V-2	HB	V-2	V-0
Nachbrennzeit in s ± 0,2	16,8	/	3,3	0,3
Cone Calorimeter (35 kWm⁻²)				
Zündzeitpunkt (t_{ign}) in s ± 5	78	83	89	96

Die einfache Zugabe von BDP zu PC/ABS bringt demnach keinen effektiven Flammschutz bezüglich des UL 94-Tests. Die Kombination PC/ABS_{PTFE}BDP dagegen erreicht die beste Klassifizierung mit V-0 durch sofortige Verlöschung nach Entfernen des Brenners. Dabei ist die Bildung einer Art Char-„Haube“ erkennbar, die die Flamme vom unzersetzten Polymer wirksam abschirmt. BDP und PTFE arbeiten hier synergistisch. BDP entfaltet seine Wirkung als Flammschutz erst durch den Zusatz von PTFE. Während für die PTFE-haltigen Materialien (PC/ABS_{PTFE} und PC/ABS_{PTFE}BDP) Charring dominant ist, so dominiert bei den Systemen ohne PTFE (PC/ABS und PC/ABS/BDP) ein starkes Tropfverhalten die Ergebnisse.



Abbildung 4.11 Typische Probenstäbe (3 mm) nach dem UL 94 V-Test (0 = Originalgröße aller Probenstäbe, 1 = PC/ABS, 2 = PC/ABS_{PTFE}, 3 = PC/ABS/BDP, 4 = PC/ABS_{PTFE}BDP)

Um den Einfluss von PTFE auf das Fließverhalten zu bestimmen, wurde die Viskosität der Schmelze der ersten vier vorgestellten Materialien mit einem Rheometer untersucht. Dabei wird der Einfluss von PTFE und BDP auf die Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur charakterisiert. Die Proben wurden auf 700 K erhitzt, um Messwerte bei den Abbautemperaturen von PC/ABS zu erhalten. Das Abbauverhalten der Polymere hat allerdings oberhalb von 650 K einen so großen Einfluss auf die Probengeometrie, dass ab dieser Temperatur nur noch unreproduzierbare Ergebnisse erzielt werden (dieser Einfluss wird wahrscheinlich haupt-

sächlich aufgrund von Blasenbildung durch die CO_2 -Freisetzung beim Abbau von PC verursacht). Unterhalb von 650 K zeigt PC/ABS den typischen Kurvenverlauf für lineare Polymersysteme, mit sinkender Viskosität bei steigender Temperatur (Abb. 4.12). Die Zugabe von BDP führt in beiden Fällen (sowohl bei PC/ABS/BDP als auch bei PC/ABS_{PTFE}BDP) zu einer Erniedrigung der Viskosität. Dies ist auf die Weichmachereigenschaften des BDPs in PC/ABS zurückzuführen. [71] Bei niedrigen Temperaturen wird eine leichte Senkung der Viskosität aufgrund von PTFE beobachtet. Bei höheren Temperaturen und weiterer Annäherung hin zu den Abbautemperaturen der Blends (zwischen 600 und 650 K) hat PTFE dagegen einen viskositätssteigernden Effekt. Laut Literatur [72,73] ist dies darauf zurückzuführen, dass bei der Polymerverarbeitung (bei Temperaturen zwischen 470 und 570 K) die PTFE-Partikel erweichen, die Scherkraft der Extrusion die Partikel um bis zu 500 % verlängert und Mikrofasern gebildet werden. Wenn das Polymer nun vor seiner Zersetzung schmilzt, schrumpfen die Mikrofasern wieder auf ihre Ausgangsgröße zurück und halten so die Polymerschmelze zusammen. Die veränderten Fließigenschaften der Schmelze durch PTFE (und auch BDP) rund um die Abbautemperaturen der Polymere sind demnach verantwortlich für das veränderte Tropf- und Deformationsverhalten.

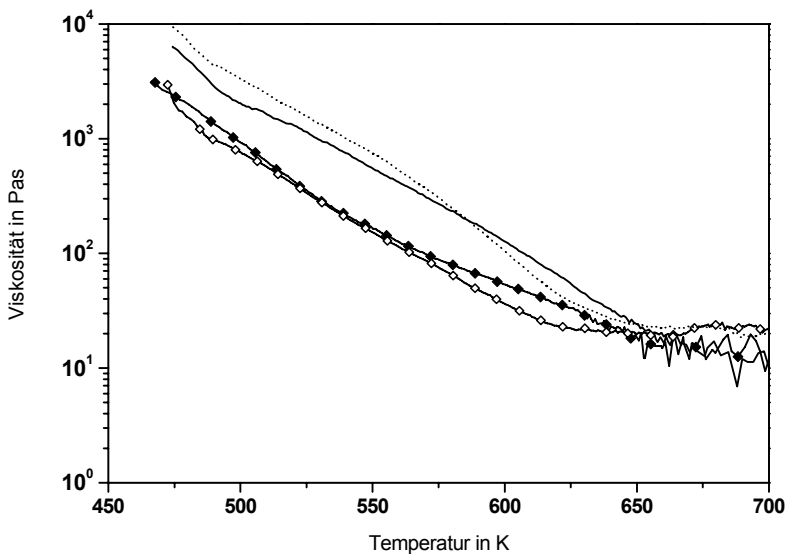


Abbildung 4.12 Viskosität gegen Temperatur, Heizrate 5 Kmin^{-1} , Oszillationsmode 10 Hz: Punkte = PC/ABS, Linie = PC/ABS_{PTFE}, \diamond = PC/ABS/BDP, \blacklozenge = PC/ABS_{PTFE}BDP

Ein dadurch verändertes Brandverhalten spiegelt sich in den Ergebnissen der Cone Calorimeter Messungen wider (Abb. 4.14 und 4.15). Die veränderten Fließeigenschaften beeinflussen hier statt des Tropfverhaltens vor allem das Deformationsverhalten. Bei der niedrigen Bestrahlungsstärke von 35 kWm^{-2} produziert der Probenkörper aus reinem PC/ABS einen großen Rückstandsturm, der weit bis in die Cone Calorimeter Heizung hineinwächst. Daraus folgt, dass die Probe einer höheren Bestrahlung ausgesetzt ist, was eine vermehrte Zersetzung des Polymers zur Folge hat. Dies ist gut am niedrigeren Rückstand und der erhöhten Gesamtwärmefreisetzung im Vergleich zu PC/ABS_{PTFE}, welches kein solch starkes Deformationsverhalten aufweist, nachvollziehbar (Abb. 4.13). Eine wichtige Konsequenz hieraus ist außerdem eine niedrigere maximale Wärmefreisetzungsrate (pHRR) für PC/ABS_{PTFE} im Vergleich zu PC/ABS. Für 35 kWm^{-2} beträgt die Verringerung 32 %, bei 50 kWm^{-2} immer noch 17 % und bei 70 kWm^{-2} nur 3 %. Die effektive Verbrennungswärme, die durch die Gesamtwärmefreisetzung pro Massenverlust gekennzeichnet ist (THE/ML), unterscheidet sich minimal für PC/ABS verglichen mit PC/ABS_{PTFE} und ist bei beiden nahezu konstant über alle drei Bestrahlungsstärken. Auch die effektive Rauchfreisetzung (Total smoke release per mass loss, TSR/ML) ist für beide Blends vergleichbar und die Brenndauer liefert nur für die höchste verwendete Bestrahlungsstärke einen höheren Wert für PC/ABS_{PTFE}. Diese Ergebnisse decken sich sehr gut mit den Beobachtungen aus den thermischen Untersuchungen, denen zufolge der Abbauprozess von beiden Blends nahezu identisch ist. Die unterschiedlichen Cone Calorimeter Ergebnisse, vor allem bei niedrigen Bestrahlungsstärken, sind deswegen nur auf das veränderte Tropf- bzw. Deformationsverhalten zurückzuführen.

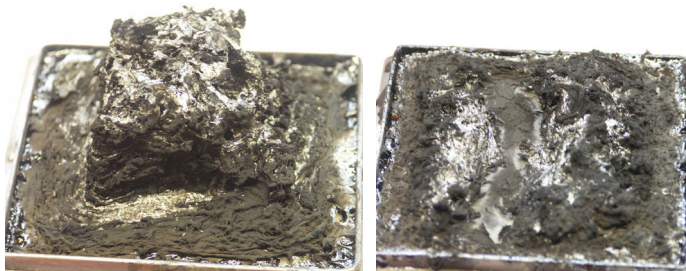


Abbildung 4.13 Typische Rückstände von Cone Calorimeter Messungen bei einer Bestrahlung von 35 kWm^{-2} . Links: PC/ABS, rechts: PC/ABS_{PTFE}

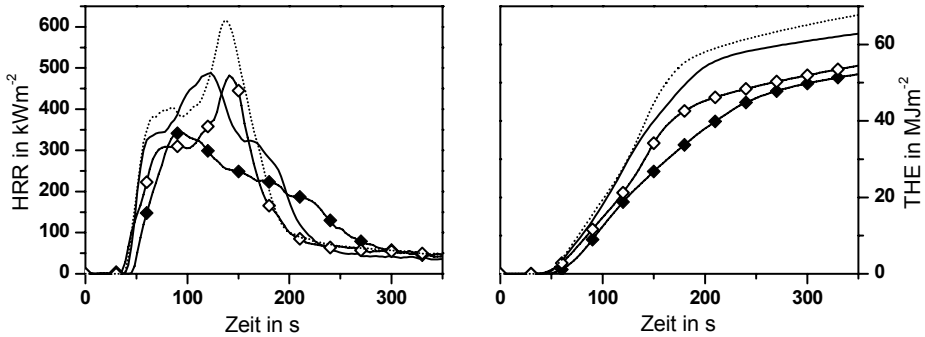


Abbildung 4.14 Wärmefreisetzungsrate (HRR) und Gesamtwärmefreisetzung (THE) gemessen bei 50 kWm^{-2} : Punkte = PC/ABS, Linie = PC/ABS_{PTFE}, \diamond = PC/ABS/BDP, \blacklozenge = PC/ABS_{PTFE}/BDP

Die Addition von BDP zu PC/ABS ergibt wie bei PTFE ebenfalls eine Senkung des pHRR, mit 11 % für 70 kWm^{-2} , 26 % für 50 kWm^{-2} sowie 35 % für 35 kWm^{-2} . In diesem Fall hat die Reduktion nichts mit einem veränderten Deformationsverhalten zu tun (auch PC/ABS/BDP bildet Rückstandstürme, vor allem bei niedrigen Bestrahlungsstärken), sondern ist auf die Flammschutzwirkung des BDP zurückzuführen. Eine Senkung des pHRR weist auf verschiedene Flammschutzeffekte wie Charring, Barrierebildung und Flammenvergiftung hin. Die Menge an Rückstand vergrößert sich zwar nur wenig, aber unter Berücksichtigung, dass durch die Zugabe von BDP weniger Polymer für eine Charbildung vorhanden ist, ist hier eindeutig eine Festphasenaktivität nachweisbar. Die Gesamtwärmefreisetzung (THE) wird durch die Zugabe von BDP um etwa 20 % gesenkt, was nicht allein durch die leichte Erhöhung des Rückstandes erklärbar ist. Die verringerte THE passt jedoch sehr gut zu der starken Reduktion der effektiven Verbrennungswärme (THE/ML). Diese starke Reduktion der THE/ML ist ein Hinweis auf Flammenvergiftung in der Gasphase, verursacht wahrscheinlich durch phosphorhaltige Radikale. In diesem Fall reagieren hauptsächlich PO, P und P_2 Spezies mit den H- und OH-Radikalen, um unter anderem HPO zu bilden, was spektroskopisch nachgewiesen wurde. [74,75] Weiterhin wird für PC/ABS/BDP eine im Vergleich zu den ungeschützten Materialien erhöhte Brenndauer bei 35 kWm^{-2} beobachtet (durchschnittlich + 25 %). Die über alle drei Bestrahlungsstärken signifikant erhöhte effektive Rauchfreisetzung (TSR/ML, durchschnittlich + 48 %) ist Folge der Gasphasenaktivität von BDP. Durch die Hemmung der Oxidationsprozesse kommt es zu einer unvollständigen Verbrennung

der Pyrolysegase, deren hauptsächlich aromatische Bestandteile Rauch bilden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an PC/ABS_{PTFE}BDP geben die beschriebenen Einflüsse der einzelnen Additive wieder, allerdings nicht in perfekter Superposition. Die Kombination von BDP und PTFE zeigt ein eindeutig überlegenes Verhalten gegenüber den Systemen PC/ABS_{PTFE} und PC/ABS/BDP, in allen Bereichen bezüglich der Brandrisiken und vor allem bei höheren Bestrahlungsstärken. Die Herabsetzung der maximalen Wärmefreisetzung (pHRR) ergibt sich aus der Kombination

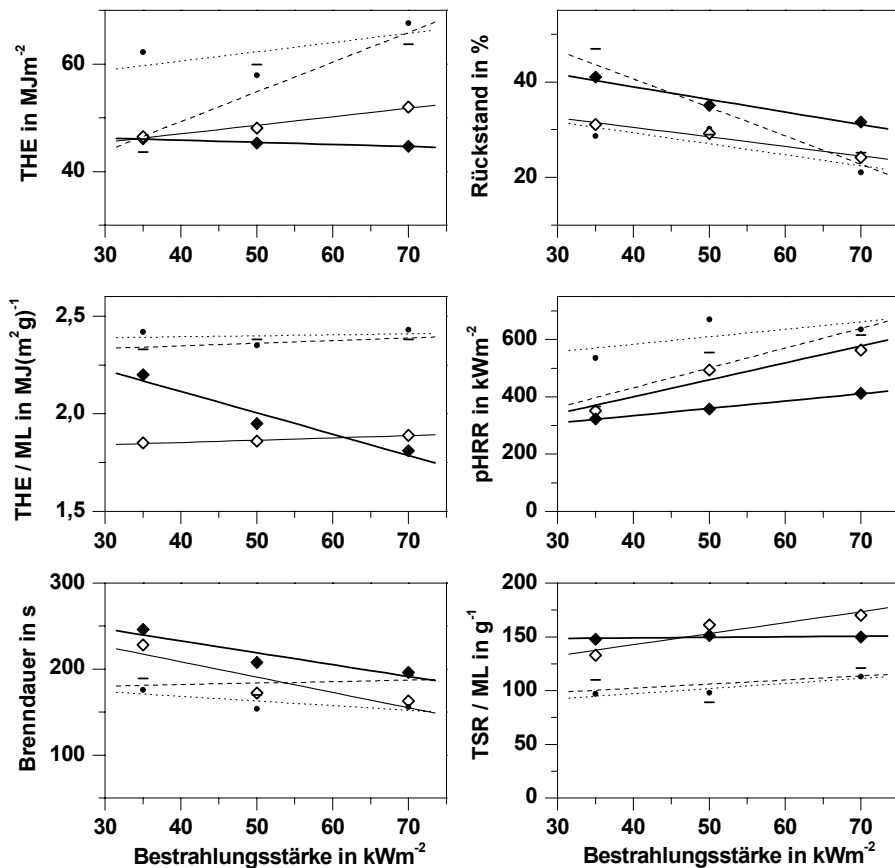


Abbildung 4.15 Cone Calorimeter Ergebnisse (35, 50 und 70 kWm⁻², gemittelte Werte aus Tabelle 1 und 2 im Anhang): Punkte = PC/ABS, Striche = PC/ABS_{PTFE}, ◇/Linie dünn = PC/ABS/BDP, ◆/Linie dick = PC/ABS_{PTFE}BDP (THE = Gesamtwärmefreisetzung, THE/ML = effektive Verbrennungswärme, pHRR = maximale Wärmefreisetzung, TSR/ML = effektive Rauchfreisetzung)

von verändertem Deformationsverhalten (verursacht durch PTFE) und erhöhter Vernetzung und Flammenvergiftung durch BDP. Die Kombination von BDP und PTFE führt außerdem zu einer nochmaligen Erhöhung des Rückstandes. Diese weitere Erhöhung stimmt überein mit den TG-Ergebnissen und gilt als Beweis für einen gesteigerten Festphasenmechanismus. Zur Überprüfung der Anwesenheit von BDP im PC-Netzwerk wurden Messungen mittels Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion (FTIR-ATR) an den Cone Calorimeter Rückständen der einzelnen Blends durchgeführt. Trotz der relativ unspezifischen, breiten Banden ist für PC/ABS/BDP eine kleine Schulter bei 981 cm^{-1} und bei PC/ABS_{PTFE}BDP eine etwas ausgeprägtere Schulter bei derselben Wellenzahl sichtbar, die durch Vergleich mit Literaturdaten P-O-C_{Aryl}-Bindungen zugeordnet wird. [76]

Die Gesamtwärmefreisetzung (THE) nimmt mit steigender Bestrahlungsstärke um 22 – 34 % ab, in derselben Reihenfolge wie die effektive Verbrennungswärme. Für 35 kWm^{-2} ergibt sich für die effektive Verbrennungswärme nur eine geringe Reduktion von 10 %, d.h. BDP und PTFE wirken in diesem Fall antagonistisch, was die Flammenvergiftung betrifft (Reduktion durch BDP allein liegt bei -24 %). Für höhere Bestrahlungsstärken vergrößert sich diese Reduktion und erreicht bei 70 kWm^{-2} eine Abnahme um 26 % im Vergleich zu PC/ABS. Unter Verwendung der TG-Ergebnisse, die anzeigen, dass PTFE die Vernetzungsaktivität von BDP mit PC katalysiert, scheint es, dass diese Reaktion vor allem für niedrige Bestrahlungsstärken bevorzugt ist. Für höhere Bestrahlungsstärken dagegen ist die Bildung von phosphorhaltigen Radikalen bevorzugt, was sich in einer erhöhten Gasphasenaktivität zeigt. Bei einem heftigen Brandszenario, das durch eine Bestrahlungsstärke von 70 kWm^{-2} hervorgerufen wird, agiert BDP weniger in der festen Phase, so dass es zu weniger Vernetzungsreaktionen kommt. Nichtsdestotrotz konnte für alle drei Bestrahlungsstärken eine Festphasenaktivität, zusätzlich zur Gasphasenaktivität, nachgewiesen werden.

Zur Bestätigung der unterschiedlichen Wirksamkeit von BDP in Gas- und Festphase, in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke, wurde der Phosphorgehalt in den Cone Calorimeter Rückständen mittels Phosphoranalytik bestimmt (Auftragsarbeit durch Bayer MaterialScience). Für eine Bestrahlungsstärke von 35 kWm^{-2} ergibt sich ein Phosphorgehalt von 62 %, d.h. mehr als die Hälfte des BDPs wirkt in diesem Fall in der Festphase und weniger als die Hälfte in der Gasphase. Für 50 kWm^{-2} ergibt sich

ein verringerter Wert von 45 %, was gut mit der erhöhten Gasphasenaktivität (verringerte effektive Verbrennungswärme) übereinstimmt. Bei 70 kWm^{-2} wird die höchste Gasphasenaktivität laut Cone Calorimeter Messungen beobachtet. Hier hat der Phosphorgehalt ein dementsprechendes Minimum von 35 %.

4.3 Zusammenfassung der Wirkungsmechanismen von Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat)

Das thermische Abbauverhalten von PC/ABS wird nicht allein durch PTFE, aber durch die Zugabe von BDP und in ganz besonderer Weise durch die Kombination von BDP und PTFE beeinflusst. Dabei unterstützt BDP die charbildenden Eigenschaften von PC und ist selbst Teil des sich bildenden Netzwerkes, welches die thermische Stabilität erhöht. Die synergistische Wirkung, was das Brandverhalten im Cone Calorimeter z.B. bei einer Bestrahlungsstärke von 50 kWm^{-2} betrifft, ist gut anhand von Abbildung 4.16 (Auftragung nach Petrella) zu bewerten. Laut Petrella [77] genügt es dabei zur Bewertung des Brandverhaltens nicht, nur eine Größe aus den Cone Calorimeter Daten anzugeben. Stattdessen bedarf es dafür der Betrachtung mehrerer Größen. Besonders aussagekräftig ist eine Kombination aus der Gesamtwärmefreisetzung, der maximalen Wärmefreisetzungsrates sowie des Zündzeitpunkts, wie sie in Abbildung 4.16 dargestellt ist.

Die Addition von PTFE zu PC/ABS führt zu einer geringeren Neigung des PC/ABS ein schnell wachsendes Feuer zu verursachen, d.h. zu einem verringerten Wert für die maximale Wärmefreisetzungsrates geteilt durch den Zündzeitpunkt ($\text{pHRR}/t_{\text{ign}}$). Andererseits wird durch PTFE nicht die Brandlast – ausgedrückt durch die Gesamtwärmefreisetzung (THE) – reduziert. Die Zugabe von BDP zu PC/ABS reduziert neben der Flammenausbreitungscharakteristik $\text{pHRR}/t_{\text{ign}}$ auch die Brandlast. Aber erst die Kombination von BDP und PTFE in PC/ABS gibt einen exzellenten Flammschutz, basierend auf den synergistischen Effekten bezüglich Flammenausbreitung und Brandlast. Hierbei wirkt PTFE nicht nur physikalisch, sondern auch chemisch und fördert so die Festphasenwirkung von BDP bezüglich Charbildung.

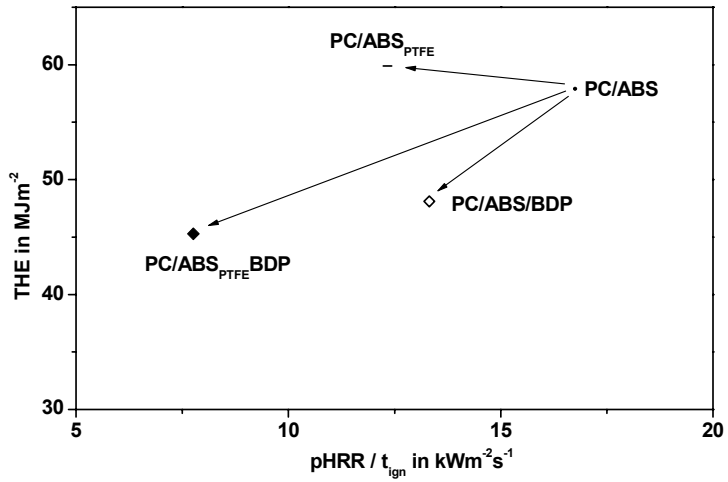


Abbildung 4.16 Cone Calorimeter Ergebnisse bei 50 kWm⁻², Petrella Plot mit Gesamtwärmefreisetzung (THE) und maximaler Wärmefreisetzungsrate pro Zündzeitpunkt (pHRR/t_{ign})

5 Vergleich von Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) mit weiteren Arylphosphaten: Resorcinol-bis(diphenylphosphat) und Triphenylphosphat

Neben BDP wurden auch Triphenylphosphat (TPP) und Resorcinol-bis(diphenylphosphat) (RDP) (Strukturformeln Abb. 3.3, S. 21) als Flammschutzmittel für PC/ABS vorgeschlagen. Die Weiterentwicklung des zuerst verwendeten TPPs zu RDP erfolgte aufgrund der hohen Flüchtigkeit von TPP. Diese stellt vor allem wegen der hohen Prozesstemperaturen bei der Verarbeitung von technischen Kunststoffen ein Problem dar, da ein Verflüchtigen von TPP nicht nur negative Folgen für den Flammschutz, sondern wegen der bestehenden Risiko- und Sicherheits-Sätze für TPP auch negative Folgen für die Umwelt haben kann. Die Weiterentwicklung von RDP führte aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit von RDP zu BDP. [16,78]

5.1 Pyrolyse: Einflüsse der verschiedenen Arylphosphate auf den Polycarbonat-Abbau

Der Hauptunterschied der untersuchten Arylphosphate ist ihre unterschiedliche Flüchtigkeit bzw. ihr Abbauverhalten aufgrund des unterschiedlichen Molekulargewichtes, welches von TPP über RDP zu BDP hin zunimmt. Thermogravimetrische Untersuchungen liefern für die Abbautemperaturen der Reinsubstanzen Werte von 577 K für TPP, 684 K für RDP und 738 K für BDP (jeweils die Temperatur der maximalen Massenverlustrate). Die Onset-Temperaturen liegen jeweils um 40 – 50 K niedriger. TG- und DTG-Ergebnisse sind in Abbildung 5.1 dargestellt.

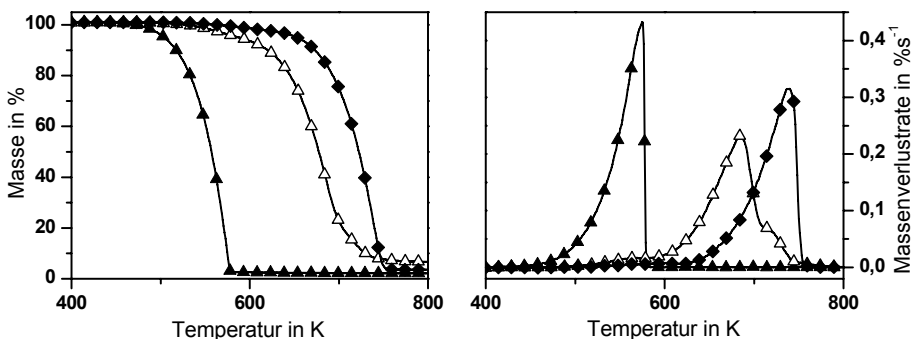


Abbildung 5.1 TG- und DTG-Signale der Arylphosphate als eigenständige Materialien, (N_2 , 10 Kmin^{-1}): \blacktriangle = TPP, \triangle = RDP, \blacklozenge = BDP

Dabei handelt es sich bei RDP und BDP um einen Abbau durch Zersetzung (nachgewiesenes Hauptabbauprodukt ist bei beiden Diphenylphosphit), während TPP sich nicht zersetzt, sondern sich vollständig verflüchtigt.

Das System PC/ABS_{PTFE}TPP hat im Vergleich zu den anderen drei Abbaustufen anstelle von zwei (Abb. 5.2 und Tabelle 5.1). Diese dritte Stufe hat ein Maximum bei 558 K und einen Massenverlust von ca. 10 Gew.% und wird deshalb der Freisetzung von TPP zugeordnet (maximale Massenverlustrate für reines TPP liegt bei 575 K). Nahezu alles eingesetzte TPP verdampft dabei zwischen 495 und 650 K, noch bevor der Abbau von PC/ABS beginnt. Die Massenverluste und Abbautemperaturen bei maximaler Massenverlustrate der anderen zwei Abbaustufen sind ähnlich zu den Signalen von PC/ABS_{PTFE}. Auch die Produktfreisetzungsraten des Systems PC/ABS_{PTFE}TPP sind identisch mit denen von PC/ABS_{PTFE} (Abb. 5.3). Sie unterscheiden sich deutlich von den Produktfreisetzungsraten von PC/ABS_{PTFE}BDP, mit weniger kleinen Zersetzungsprodukten wie Methan (ohne Abb.) und CO₂ und mehr flüchtigen Bestandteilen höheren Molekulargewichts wie Phenolderivaten. Auch die Rückstandsbildung von PC/ABS_{PTFE}TPP und PC/ABS_{PTFE} verhält sich gleich, was auf keinerlei Festphasenaktivität durch TPP schließen lässt. Alles zusammen zeigt, dass die Zugabe von TPP nahezu keinen Einfluss auf das Abbauverhalten von PC/ABS_{PTFE} besitzt. Umgekehrt beeinflusst die Anwesenheit des Polymers das Verflüchtigen von TPP, vor allem bezüglich der Abbautemperaturen (siehe leicht nach vorne verschobene Temperatur der maximalen Massenverlustrate von 575 zu 558 K sowie ein Abbauende für reines TPP bei 582 K und für TPP im Blend bei 635 K).

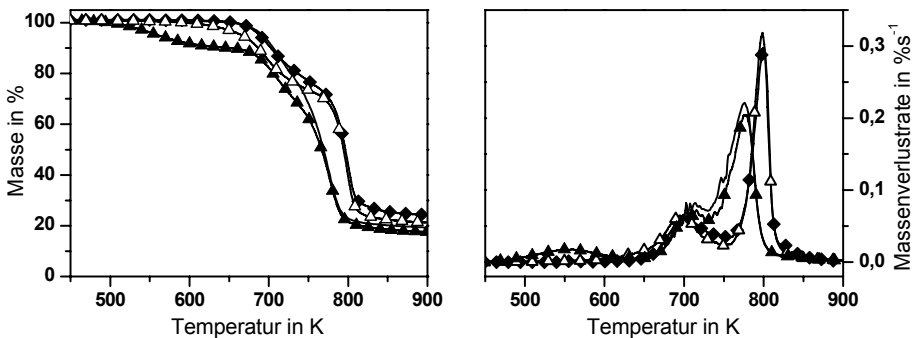


Abbildung 5.2 TG- und DTG-Signale (N_2 , 10 Kmin^{-1}): Linie = PC/ABS_{PTFE},
 ◆ = PC/ABS_{PTFE}BDP, △ = PC/ABS_{PTFE}RDP, ▲ = PC/ABS_{PTFE}TPP

5 Vergleich von BDP mit weiteren Arylphosphaten: RDP und TPP

Ca. 180 K höher als das System mit TPP und ca. 20 K niedriger als das System mit BDP beginnt PC/ABS_{PTFE}BDP abzubauen. Das zeigt, dass die thermische Stabilität der drei Arylphosphate in der PC/ABS Matrix von TPP über RDP zu BDP ansteigt. Diese Reihenfolge passt sehr gut zu den Ergebnissen für die reinen Additive. PC/ABS_{PTFE}BDP baut auf ähnliche Art wie PC/ABS_{PTFE}BDP ab.

Tabelle 3.1 Thermische Analyse von PC/ABS_{PTFE}, PC/ABS_{PTFE}BDP, PC/ABS_{PTFE}BDP und PC/ABS_{PTFE}TPP (N₂, 10 Kmin⁻¹)

PC/ABS + PTFE +	/	BDP	RDP	TPP
T _{onset} in K ± 2	681	673	653	495
Massenverlust TPP Verdampfung				
Massenverlust in Gew.% ± 1	-	-	-	9,8
T _{DTGmax} in K ± 2	-	-	-	558
Massenverlust I (ABS-Abbau)				
Massenverlust in Gew.% ± 1	20,9	24,7	26,5	19,2
T _{DTGmax} in K ± 2	715	699	694	703
Massenverlust II (PC-Abbau)				
Massenverlust in Gew.% ± 1	56,4	46,6	48,5	49,2
T _{DTGmax} in K ± 2	776	800	799	779
Rückstand				
Masse in Gew.% ± 1	22,7	28,7	25,0	21,8

Beide Systeme haben im Vergleich zu PC/ABS_{PTFE} eine hohe Freisetzung an kleinen Abbauprodukten wie CO₂ und Methan und eine vergleichsweise geringere Abgabe an Phenolderivaten (Abb. 5.3) sowie fast die gleiche Temperatur der maximalen Massenverluste bei beiden Abbauschritten. Genau wie BDP katalysiert auch RDP die Fries-Umlagerungen bei PC welche zum Vernetzen notwendig sind. [79,80] Im Gegensatz zu BDP ist RDP aber weniger Teil des Netzwerkes, sondern verflüchtigt sich wie TPP eher auf Grund seines geringeren Molekulargewichtes. Dies wird anhand einer niedrigeren Onset-Temperatur und eines leicht erhöhten Massenverlustes und damit verbundenen geringeren Rückstandes deutlich.

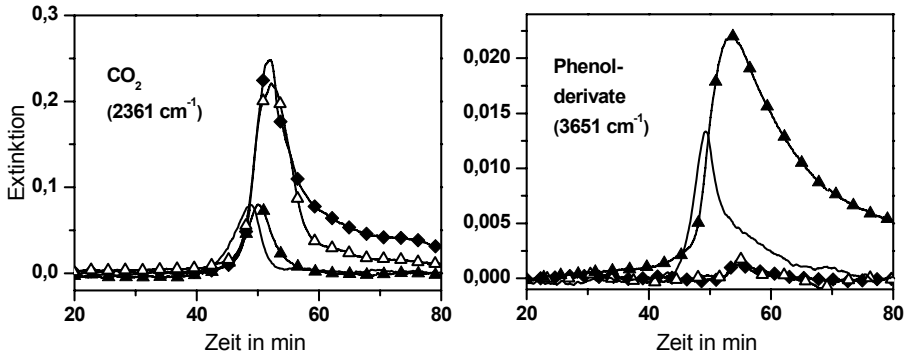


Abbildung 5.3 Produktfreisetzungsraten (TG-FTIR, N₂, 10Kmin⁻¹) CO₂ ($\nu = 2391 \text{ cm}^{-1}$) und Phenolderivate ($\nu = 3651 \text{ cm}^{-1}$): Linie = PC/ABS_{PTFE}, ◆ = PC/ABS_{PTFE}BDP, △ = PC/ABS_{PTFE}RDP, ▲ = PC/ABS_{PTFE}TPP

Aufgrund der Verflüchtigung des Phosphats ist es RDP nicht mehr möglich ebenso stark in der Festphase zu wirken wie BDP. Trotzdem beweist der Anstieg der Rückstandsmenge eine Förderung an Charbildung und damit eindeutig eine Aktivität in der Festphase.

Die Berechnung der Aktivierungsenergien bestätigt diese Ergebnisse. Anhand von Abbildung 5.4 zeigt sich, dass TPP unzersetzt in die Gasphase übergeht, da die Aktivierungsenergie bis zu einem Umsatz von ca. 12 % konstant ist und einen sehr kleinen Wert aufweist, der deutlich geringer ist als für Radikalreaktionen üblich. [81]. Dieser Wert stimmt zudem sehr gut mit der Aktivierungsenergie für den erhaltenen Wert für die Verflüchtigung von reinem TPP überein (86 kJmol⁻¹ im Vergleich zu 81 kJmol⁻¹). Nachdem TPP sich verflüchtigt hat, setzt klar davon getrennt der ABS-Abbau ein. Der Verlauf der Aktivierungsenergien für den ABS- und PC-Abbau ist wiederum nahezu identisch mit dem von PC/ABS_{PTFE}, und hauptsächlich nur vom Umsatz her verschoben. Zudem stimmt die anfängliche Aktivierungsenergie für alle vier Systeme exakt mit der Abfolge der Onset-Temperaturen in der Reihenfolge



überein.

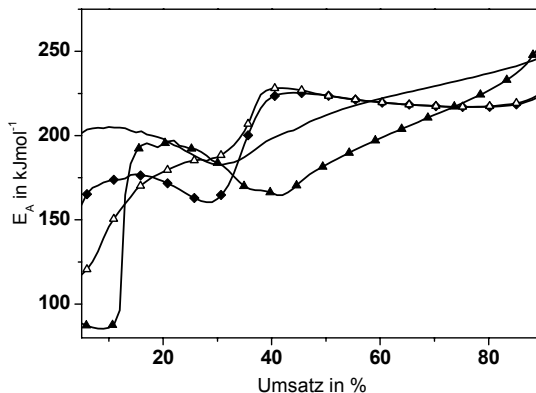


Abbildung 5.4 Verlauf der Aktivierungsenergie (E_A) über dem Umsatz: Linie = PC/ABS_{PTFE}, ◆ = PC/ABS_{PTFE}BDP, △ = PC/ABS_{PTFE}RDP, ▲ = PC/ABS_{PTFE}TPP

5.2 Brandverhalten: Ausprägung der Gas- und Festphasenaktivität je nach Arylphosphat

Die Untersuchungen zum Entflammbarkeitsverhalten sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Im Gegensatz zu PC/ABS_{PTFE}BDP zeigen PC/ABS_{PTFE}RDP und PC/ABS_{PTFE}TPP einen deutlich niedrigeren Zündzeitpunkt im Cone Calorimeter bei 35 kWm⁻² (84 bzw. 86 s verglichen mit 96 s). Dieser Zündzeitpunkt von PC/ABS_{PTFE}RDP und PC/ABS_{PTFE}TPP ist dagegen vergleichbar mit dem von PC/ABS_{PTFE}. Der LOI liegt für PC/ABS_{PTFE}TPP und PC/ABS_{PTFE}RDP bei 29,8 % im Gegensatz zu 28,1 % für das

Tabelle 5.2 Entflammbarkeit

PC/ABS + PTFE +	/	BDP	RDP	TPP
Entflammbarkeitstests				
LOI in % ± 1	23,6	28,1	29,8	29,8
UL 94 (1,5 mm)	HB	V-0	V-0	V-0
Nachbrenzeit in s ± 0,2	/	0,6	0,4	2,1
UL 94 (3 mm)	HB	V-0	V-0	V-0
Nachbrenzeit in s ± 0,2	/	0,3	1,3	0,8
Cone Calorimeter (35 kWm⁻²)				
Zündzeitpunkt (t_{ign}) in s ± 5	78	96	84	86

mit BDP flammgeschützte System. Diese leichte Erhöhung liegt noch innerhalb der Fehlergrenzen, ist aber tendenziell vorhanden und wird womöglich verursacht durch den höheren Phosphor-Gehalt der Systeme mit RDP und TPP (1,2 % für TPP, ca. 1,4 % für RDP und ca. 1,1 % für BDP). UL 94 Messungen ergeben ein V-0 für alle drei Systeme (mit jeweils 1,5 und 3 mm dicken Probenstäben), verglichen mit HB für das ungeschützte PC/ABS_{PTFE}. Alle phosphathaltigen Systeme zeigen dabei ein sofortiges Erlöschen der Flamme nach Entfernen der Zündquelle. Zündung und Entflammbarkeit sind demnach ähnlich für alle drei verschiedenen Arylphosphate, wobei RDP und TPP leicht besser abschneiden als BDP.

Ebenso wie die ähnlichen Ergebnisse für die Entflammbarkeit sind auch viele der Cone Calorimeter Ergebnisse nahezu identisch. Wie in Abbildung 5.5 zu sehen ist, ist der Verlauf der Wärmefreisetzungsrate (HRR), deren Maximum (pHRR) und auch die Gesamtwärmefreisetzung (THE) innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Beispielsweise liegt für eine Bestrahlungsstärke von 35 kWm⁻² die THE zwischen 40 und 46 MJm⁻² (bei einer mittleren Fehlerabweichung von ± 7 MJm⁻²) und die pHRR liegt zwischen 309 und 358 kWm⁻² (± 25 kWm⁻²) (Abb. 5.6). Die HRR von allen Materialien zeigt den typischen Kurvenverlauf eines Charbildners, mit einem starken Anstieg sofort nach der Zündung gefolgt von einem langsamen Ausklingen des Brandes mit Nachglühen. Dieser Verlauf ist auf den dominierenden Abbau des Charbildners PC zurückzuführen. Unterschiede ergeben sich dagegen für die Menge an Rückstand und für die effektive Verbrennungswärme. Bis auf für die niedrigste Bestrahlungsstärke von 35 kWm⁻² ist die Menge an Rückstand für das System mit

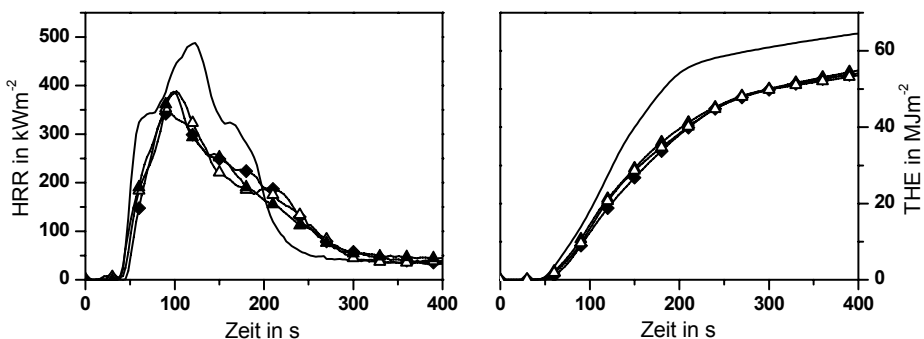


Abbildung 5.5 Wärmefreisetzungsrate (HRR) und Gesamtwärmefreisetzung (THE), gemessen bei 50 kWm⁻²: Linie = PC/ABS_{PTFE}, ◆ = PC/ABS_{PTFE}BDP, △ = PC/ABS_{PTFE}RDP, ▲ = PC/ABS_{PTFE}TPP

BDP immer am größten und für das System mit TPP immer am geringsten. Für die effektive Verbrennungswärme, ausgedrückt durch die Gesamtwärmefreisetzung pro Massenverlust (THE/ML), zeigen alle Arylphosphate eine steigende Flammenvergiftung mit steigender Bestrahlungsstärke, was schon für PC/ABS_{PTFE}BDP beschrieben wurde. Weiterhin zeigen TPP und RDP bei jeder Bestrahlungsstärke eine größere Reduktion der effektiven Verbrennungswärme als BDP. TPP und RDP wirken demnach besser in der Gasphase als BDP, vor allem für niedrige Bestrahlungsstärken (Abb. 5.6).

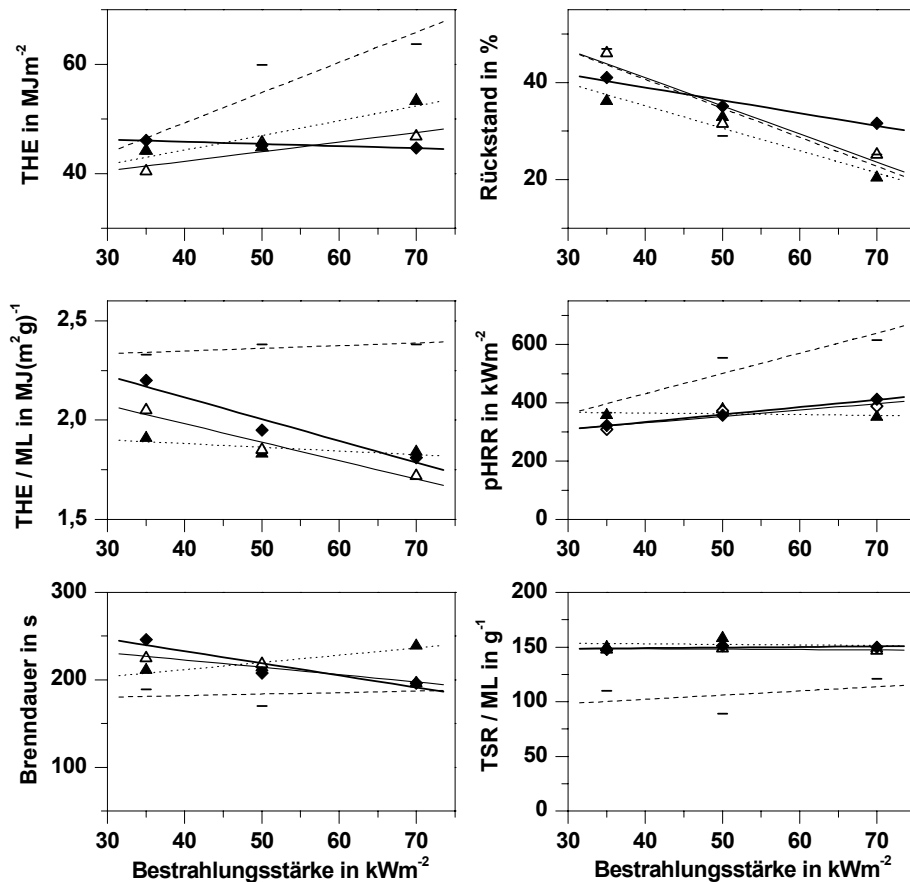


Abbildung 5.6 Cone Calorimeter Ergebnisse (35, 50 und 70 kWm⁻², gemittelte Werte aus Tabelle 1 und 2 im Anhang): Striche = PC/ABS_{PTFE}, ◆/Linie dick = PC/ABS_{PTFE}BDP, △/Linie dünn = PC/ABS_{PTFE}RDP, ▲/Punkte = PC/ABS_{PTFE}TPP (THE = Gesamtwärmefreisetzung, THE/ML = effektive Verbrennungswärme, pHRR = maximale Wärmefreisetzungsrage, TSR/ML = effektive Rauchfreisetzung)

Um die Gasphasenwirkung von BDP, RDP und TPP korrekter zu quantifizieren und so besser vergleichbar zu machen, wurde im Kapitel 2 (Theoretische Grundlagen, S. 18) eine weitere, die Gasphasenaktivität charakterisierende Größe eingeführt, die Verbrennungseffizienz χ . Die dort erläuterte Gleichung (6) zur Beschreibung eines Brandes gilt auch für einen stabilen Brand im Cone Calorimeter. Der in Gleichung (7) eingeführte Wärmefreisetzungsparameter (HRP) lässt sich auch aus der Cone Calorimetrie mit Hilfe von Gleichung (10) ermitteln:

$$(10) \text{ HRP} = \frac{\text{THE} / \text{ML}}{h_g} (1 - \mu)$$

THE / ML = effektive Verbrennungswärme aus dem Cone Calorimeter, μ = Rückstand, h_g = heat of gasification (Nötige Wärme, um den Brennstoff in die Gasphase zu überführen)

Gestützt auf die Annahme, dass die Überführung der Brennstoffe in die Gasphase im Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter (PCFC) und in einem Feuer unter vergleichbaren Bedingungen abläuft, ergibt sich bei Zusammenfassung von Gleichung (7) und (10) Gleichung (11) und damit die Möglichkeit, die Verbrennungseffizienz eines Materials mit Hilfe der Kombination von Cone Calorimeter- und PCFC-Daten zu berechnen. Da im PCFC aufgrund des Versuchsaufbaus eine vollständige Oxidation der gasförmigen Pyrolyseprodukte erfolgt und so die maximale Wärmefreisetzung ermittelt wird und im Cone Calorimeter Einflüsse wie Flammenvergiftung gut sichtbar sind, ist durch Bildung des Quotienten die Gasphasenwirkung von Flammschutzmitteln korrekter zu quantifizieren und besser vergleichbar:

$$(11) \chi = \frac{\text{THE} / \text{ML}}{h_c^0}$$

$\chi < 1$ zeigt eine schlechtere Verbrennung an, verursacht z.B. durch Flammenvergiftung oder Verdünnung, ist also ein Anzeichen für einen Gasphasenmechanismus z.B. durch Flammschutzmittel. Für PC/ABS_{PTFE} ergibt sich ein Wert für $\chi = 0,98$, was bedeutet, dass nahezu alle flüchtigen Pyrolyseprodukte im Cone Calorimeter oxidiert werden. Dies steht in Übereinstimmung zu dem gut belüfteten Feuerszenario, das im Cone Calorimeter vorgegeben wird [55] und der Abwesenheit jeglicher Flammenvergiftungsadditive. [82] Für die mit den drei verschiedenen Arylphosphaten flammgeschützten Systeme ergeben sich Werte von χ zwischen

0,78 und 0,82, welche die Aktivität aller drei Phosphate in der Gasphase bestätigen. Für eine Bestrahlungsstärke von z.B. 50 kWm⁻² ist TPP das aktivste Flamm-
schutzmittel in der Gasphase ($\chi=0,78$), gefolgt von RDP ($\chi=0,80$) und schließlich
BDP ($\chi=0,82$).

Der Festphasenmechanismus wiederum, hier durch Charring und Menge des
Rückstandes ausgedrückt, verläuft in der Reihenfolge



Diese Reihenfolge stimmt mit den Rückständen aus der thermischen Analyse
überein.

Weitere Erkenntnisse und Informationen über den Rückstand können mit Hilfe des
PCFCs, hier in Kombination mit Werten aus dem Bombenkalorimeter, abgeleitet
werden. Im Bombenkalorimeter wird der maximale Brennwert der gesamten Probe
(Gas- und Festphase) bestimmt. Diese effektive Verbrennungswärme (Heat of
combustion, HOC_{Bomb}) ist deshalb immer größer als der entsprechende Wert aus
dem PCFC, da im PCFC nur die flüchtigen Zersetzungsprodukte in den
Verbrennungsofen gelangen, dort oxidiert werden und so eine effektive
Verbrennungswärme der Gase darstellen (h_c^0). Die Differenz zwischen HOC_{Bomb} und
 h_c^0 gibt demnach die potentielle Verbrennungswärme an, die im Char steckt. Dieser
Wert ist wichtig zur besseren Einschätzung der Effektivität der Charbildung und auch
zur Einschätzung eines eventuellen Nachglühens. Bei der Auswertung ergibt sich
folgendes Ergebnis. Die effektive Verbrennungswärme der flüchtigen Zersetzungs-
produkte für einen Massenverlust von ca. 80 % hat nur einen Anteil von 2/3 des
Wertes für HOC_{bomb} . Die effektive Verbrennungswärme des Rückstandes liegt damit
zwischen 51,9 und 60,8 kJg⁻¹, die der flüchtigen Bestandteile dagegen nur zwischen
26,2 und 27,4 kJg⁻¹ (Tabelle 5.3). Der Rückstand hat demnach eine deutlich höhere
effektive Verbrennungswärme als das durchschnittliche HOC_{Bomb} des reinen
PC/ABS_{PTFE}-Materials mit 32,6 kJg⁻¹, die der flüchtigen Zersetzungsprodukte eine
etwas geringere. Die effektive Verbrennungswärme des Chars pro Charmasse ist
also definitiv größer als die effektive Verbrennungswärme der flüchtigen
Bestandteile. Dadurch wird erstens der kohlenstoffreiche Anteil bzw. graphitgleiche
Charakter des Rückstandes offensichtlich (Kohlenstoffanteil im Char ca. 90 % [44])
und zweitens die Verdünnung der flüchtigen Zersetzungsprodukte durch CO₂, dass

hauptsächlich beim PC Abbau entsteht. Dieser Unterschied der effektiven Verbrennungswärmen der flüchtigen Bestandteile und des Rückstandes stimmt damit sehr gut mit den Abbaumodellen für PC überein.

Tabelle 5.3 Vergleich zwischen der effektiven Verbrennungswärme gemessen mittels PCFC (h_c^0) und des Brennwertes aus dem Bombenkalorimeter (HOC_{Bomb}) für PC/ABS_{PTFE}, PC/ABS_{PTFE}BDP, PC/ABS_{PTFE}RDP und PC/ABS_{PTFE}TPP

PC/ABS + PTFE +	/	BDP	RDP	TPP
HOC_{Bomb} in $\text{kJg}^{-1} \pm 0,03$	32,6	32,1	31,8	32,1
h_c^0 in $\text{kJg}^{-1} \pm 0,1$	22,4	21,4	20,9	22,0
h_c^0 in kJg^{-1} (bezogen auf Massenverlust)	27,4	27,0	26,2	26,4
$HOC_{Bomb} - h_c^0$ in kJg^{-1}	10,2	10,7	10,9	10,1
$HOC_{Bomb} - h_c^0$ kJg^{-1} (bezogen auf Rückstandsmenge)	55,7	51,9	54,0	60,8

In Tabelle 5.3 ist außerdem dargestellt, dass bei dem ungeschützten, reinen PC/ABS_{PTFE} System sowie dem mit TPP die berechneten effektiven Verbrennungswärmen des Rückstandes ($HOC_{Bomb} - h_c^0$, bezogen auf Rückstandsmenge) höher sind als die von PC/ABS_{PTFE}BDP und PC/ABS_{PTFE}RDP. Dieses Ergebnis legt nahe, dass es sich bei dem Rückstand von PC/ABS_{PTFE} und PC/ABS_{PTFE}TPP um einen noch kohlenstoffreicheren handelt als bei PC/ABS_{PTFE}BDP und PC/ABS_{PTFE}RDP. Dieser Umstand bestätigt, dass RDP und BDP in der Festphase wirken und vor allem BDP auch als Teil des Netzwerkes verbleibt, d.h. pro g Rückstand sind mehr Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen vorhanden als bei RDP und vor allem als bei TPP. Diese Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen geben einen geringeren Beitrag zur Verbrennungswärme ab als ein Gerüst, welches hauptsächlich aus Kohlenstoff besteht.

5.3 Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) als effektivstes Arylphosphat für Polycarbonat / Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat

Die Untersuchungen zeigen, dass nicht nur die bekannten Nachteile von TPP bezüglich der Flüchtigkeit und von RDP bezüglich der Hydrolyseempfindlichkeit sondern auch die Ergebnisse des Brandverhaltens für eine Bevorzugung von BDP als Flammschutzmittel in PC/ABS sprechen. In Abbildung 5.7 sind die unterschiedlichen Abbaumechanismen für TPP, RDP und BDP zusammengefasst und in Abbildung 5.8 wichtige Punkte im Brandverhalten nach Petrella.

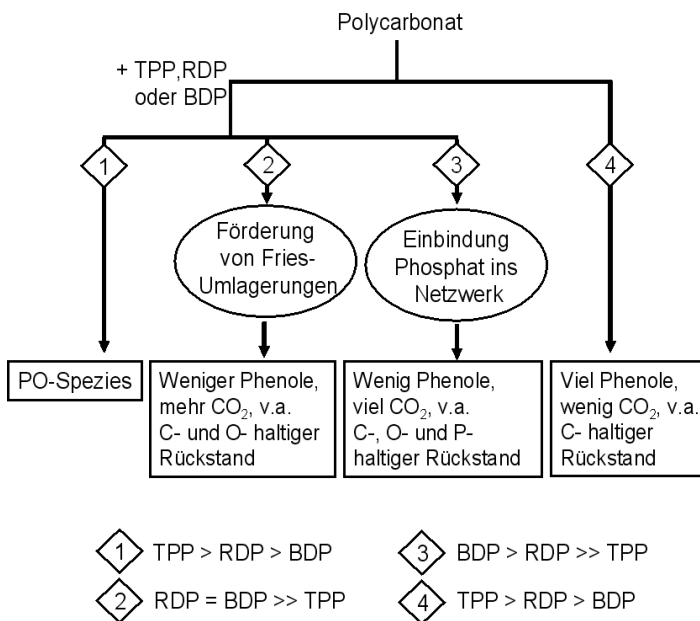


Abbildung 5.7 Modell der Wirkungsmechanismen für TPP, RDP und BDP

Während TPP keinen Einfluss auf das Abbauverhalten von PC/ABS_{PTFE} hat, sondern ausschließlich in der Gasphase wirkt, katalysiert RDP hauptsächlich die für Vernetzungen notwendigen Fries-Umlagerungen und agiert dann bevorzugt in der Gasphase, während BDP selbst Teil dieser Vernetzungen ist und so vor allem in der Festphase wirkt (Abb. 5.7)

Nach Petrella (Abb. 5.8) ergibt sich für alle drei Arylphosphate eine nahezu identische Reduktion der Gesamtwärmefreisetzung (THE) und damit der Brandlast

im Vergleich zu PC/ABS_{PTFE}. Die Reihenfolge bezüglich einer Verringerung der Neigung des PC/ABS_{PTFE} ein schnell wachsendes Feuer zu verursachen ($\text{pHRR}/t_{\text{ign}}$) verläuft allerdings klar von PC/ABS_{PTFE}TPP über PC/ABS_{PTFE}RDP bis hin zum besten Wert für PC/ABS_{PTFE}BDP, d.h. BDP ist (trotz geringstem Phosphoranteil) als Flammschutz in PC/ABS effektiver als TPP und RDP.

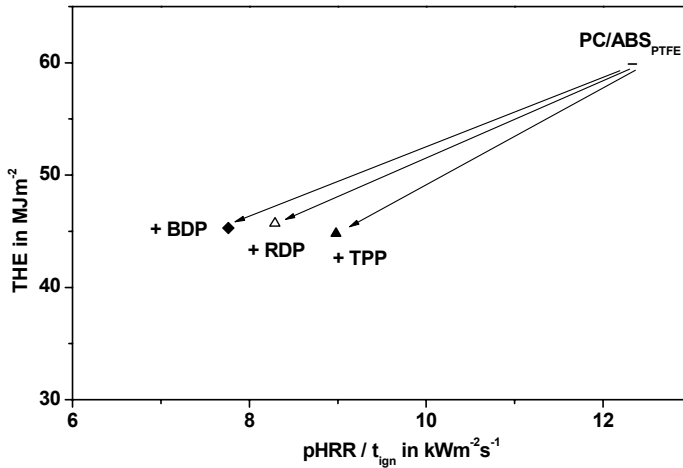


Abbildung 5.8 Cone Calorimeter Ergebnisse bei 50 kWm⁻²: Petrella Plot mit Gesamtwärmefreisetzung (THE) und maximaler Wärmefreisetzungsrate pro Zündzeitpunkt ($\text{pHRR}/t_{\text{ign}}$)

6 Kombination von Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) und Böhmit

Der typische Teilchendurchmesser des zugesetzten Böhmits (AIOOH) beträgt 1 – 200 nm [83], was gut in Abbildung 6.1 erkennbar ist. Es handelt sich hierbei um ein Nanokomposite. Vorzugsweise ist AIOOH an den Grenzflächen zwischen PC- und ABS-Phase verteilt.

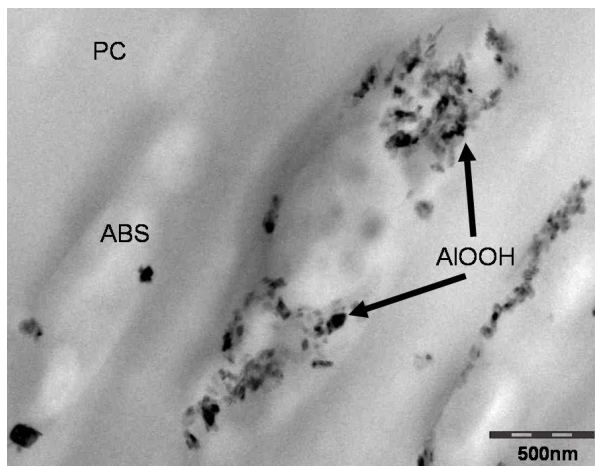


Abbildung 6.1 TEM-Aufnahme von PC/ABS_{PTFE} versetzt mit AIOOH (Quelle Bayer MaterialScience)

6.1 Pyrolyse: Einfluss der Wasserabgabe durch Böhmit

Die Ergebnisse zu den thermogravimetrischen Messungen zur Charakterisierung des Pyrolyseverhaltens für PC/ABS_{PTFE/AIOOH}, PC/ABS_{PTFE}/BDP_{AIOOH} sowie zum übersichtlicheren Vergleich für die bereits besprochenen Systeme PC/ABS_{PTFE}/BDP und PC/ABS_{PTFE} sind in Tabelle 6.1 dargestellt, die dazugehörigen Massen und Massenverlustraten in Abbildung 6.2.

Durch die Zugabe von 5 % AIOOH zu PC/ABS_{PTFE} kommt es zu einem dreistufigen Abbau, anstelle von zwei Abbaustufen. Die erste Stufe entspricht hierbei dem unveränderten Abbau von ABS. Die Temperatur der maximalen Massenverlustrate ist mit 712 K vernachlässigbar niedriger als der Wert von 715 K für den ABS-Abbau in PC/ABS_{PTFE}. Der Massenverlust von 21,4 % für die erste Stufe ist ebenfalls vergleichbar mit dem Wert von 20,9 % für das System ohne AIOOH. Die zweite,

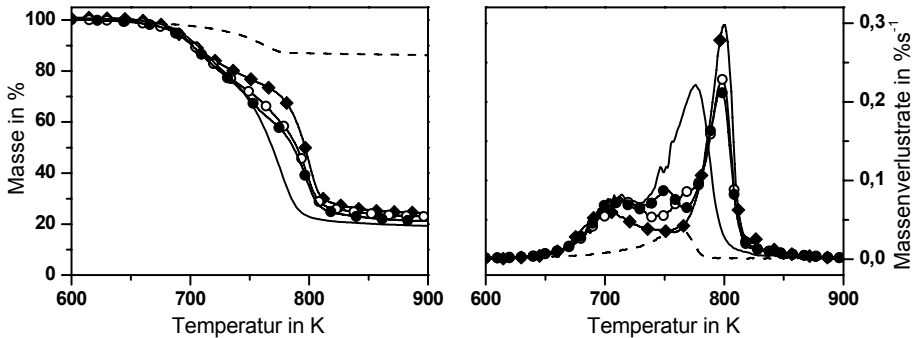


Abbildung 6.2 TG- und DTG-Signale (N_2 , 10 Kmin^{-1}): Linie = PC/ABS_{PTFE}, Striche = AIOOH, ◆ = PC/ABS_{PTFE}BDP, ● = PC/ABS_{PTFE}/AIOOH, ○ = PC/ABS_{PTFE}BDP_{AIOOH}

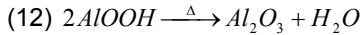
Tabelle 6.1 Thermische Analyse von PC/ABS_{PTFE}, PC/ABS_{PTFE}BDP, PC/ABS_{PTFE}/AIOOH und PC/ABS_{PTFE}BDP_{AIOOH} (N_2 , 10 Kmin^{-1})

PC/ABS + PTFE +	I	BDP	AIOOH(5)	AIOOH(5) + BDP
T_{onset} in K ± 2	681	673	677	679
Massenverlust I (ABS-Abbau)				
Massenverlust in Gew.% ± 1	20,9	24,7	21,4	24,0
T_{DTGmax} in K ± 2	715	699	712	714
Massenverlust durch PC-Hydrolyse				
Massenverlust in Gew.% ± 1	-	-	17,5	*
T_{DTGmax} in K ± 2	-	-	751	*
Massenverlust II (PC-Abbau)				
Massenverlust in Gew.% ± 1	56,4	46,6	35,3	48,6*
T_{DTGmax} in K ± 2	776	800	797	798*
Rückstand				
Masse in Gew.% ± 1	22,7	28,7	25,8	27,4

* Die zweite Abbaustufe von PC/ABS_{PTFE}BDP_{AIOOH} zeigt eine Schulter an der ansteigenden Massenverlustratenseite, was darauf hindeutet, dass auch hier zusätzlich PC hydrolytisch abgebaut wird

neue Stufe hat für die maximale Massenverlustrate eine Temperatur von 751 K mit einem Massenverlust von 17,5 %. Die dritte Abbaustufe zeigt einen Massenverlust von 35,3 wt.-%, welcher sehr viel niedriger ausfällt als die beobachteten 56,4 % für den PC-Abbau bei PC/ABS_{PTFE}.

Für reines AIOOH ergibt sich eine Wasserfreisetzung (13 %) bei Temperaturen um 700 K, mit einer maximalen Abbaurrate bei 761 K. Die wesentliche Reaktionsgleichung hierfür lautet:



Die Abbautemperatur für AIOOH (700 – 790 K) und die Temperatur der maximalen Abbaurrate der zweiten Stufe bei PC/ABS_{PTFE/AIOOH} (751 K) stimmen gut überein.

Die entsprechende Gasfreisetzungsanalyse mittels TG-FTIR (Abb. 6.3) zeigt in diesem zweiten Abbauschritt eine Freisetzung von CO₂ und hauptsächlich die Entstehung von Phenolderivaten, vor allem von Bisphenol A (ohne Abb.). Vor allem Bisphenol A ist ein typisches Hydrolyseprodukt von PC. Demzufolge ergibt sich aus der Wasserfreigabe von AIOOH ein zusätzlicher hydrolytisch geprägter Abbauprozess von Teilen des PC. Aus diesem Grund ist kein H₂O aus dem AIOOH-Abbau mittels FTIR nachgewiesen worden, da das freigesetzte H₂O sofort weiterreagiert. Dieser Hydrolyseschritt reduziert die Menge an PC für den dritten Abbauschritt.

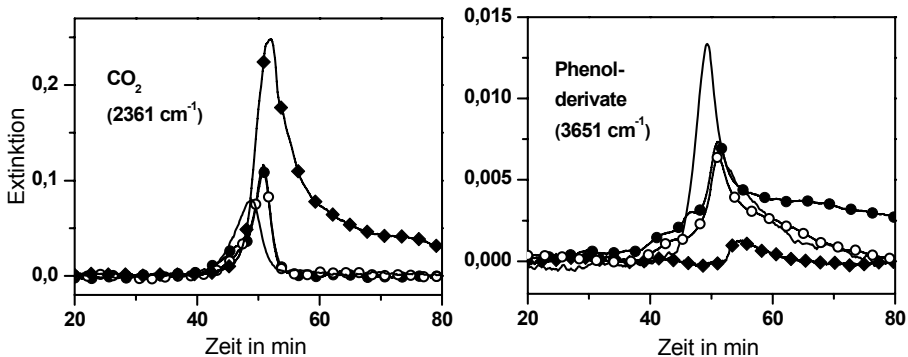


Abbildung 6.3 Produktfreisetzungsraten (TG- FTIR, N₂ 10 Kmin⁻¹)
 CO₂ ($\nu = 2391 \text{ cm}^{-1}$) und Phenolderivate ($\nu = 3651 \text{ cm}^{-1}$):
 Linie = PC/ABS_{PTFE}, Striche = AIOOH, ◆ = PC/ABS_{PTFE}BDP,
 ● = PC/ABS_{PTFE}AIOOH, ○ = PC/ABS_{PTFE}BDPAIOOH

Außerdem kommt es durch die Hydrolyse zu einer signifikanten Menge an neu entstehenden Hydroxyl-Gruppen. Diese reagieren nun weiter miteinander oder mit Hydroxyl-Gruppen, die durch Fries-Umlagerungen entstehen. Die darauf folgende Vernetzung durch Kondensation wird als Ursache für die Erhöhung der Abbautemperatur des dritten Abbauschrittes angesehen (T_{DTGmax} des PC-Abbaus in PC/ABS_{PTFE} = 776 K, verglichen mit T_{DTGmax} = 797 K für den Hauptabbau von PC in PC/ABS_{PTFE/AIOOH}). Einen zusätzlichen Beweis für dieses Modell (Abb. 6.4) liefert der relativ erhöhte Rückstand. Obwohl die teilweise Hydrolyse von PC einen zusätzlichen Massenverlust von 17,5 % verursacht, ist der Rückstand am Ende der Messung mit 25,8 % sehr ähnlich dem berechneten von 25,9 %.

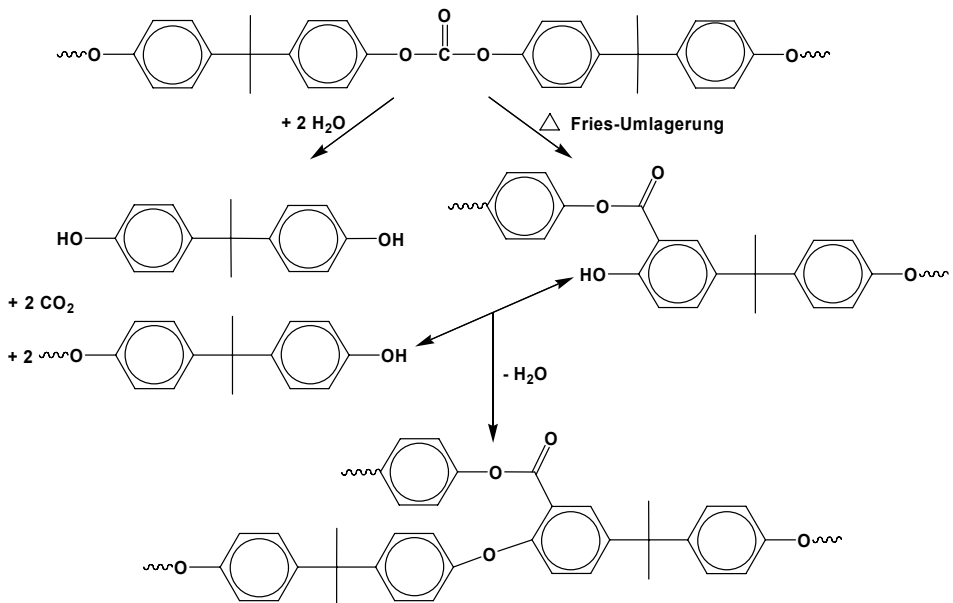


Abbildung 6.4 Modell für den Abbau von PC in PC/ABS_{PTFE/AIOOH} unter Hydrolysebedingungen

Die Zugabe von 5 % AIOOH zu PC/ABS_{PTFE}BDP führt zu einer zusätzlichen Schulter an der linken Flanke der PC-Abbaustufe (Abb. 6.2). Auch diese Schulter wird analog zu der zweiten Abbaustufe im System PC/ABS_{PTFE/AIOOH} Hydrolysereaktionen zugeordnet. Die Onset-Temperatur und die Temperatur der maximalen Massenverlustrate für den ABS- und den PC-Abbau stimmen exakt überein mit den zugehörigen Temperaturen von PC/ABS_{PTFE/AIOOH}. Der Massenverlust der ersten

Abbaustufe von $PC/ABS_{PTFE}BDP_{AIOOH}$ passt mit 24,0 % besser zu dem für $PC/ABS_{PTFE}BDP$ erhaltenen Wert (24,7 %). Die zweite Abbaustufe setzt durch die Schulter bereits etwas früher ein als bei $PC/ABS_{PTFE}BDP$ und zeigt einen um 2 % höheren Massenverlust. Der Rückstand ist für die Kombination von BDP und AIOOH dementsprechend leicht verringert. Die Produktfreisetzungsraten (Abb. 6.3) zeigen, dass wie bei $PC/ABS_{PTFE/AIOOH}$ weniger Phenole freigesetzt werden als bei PC/ABS_{PTFE} , aber mehr als bei $PC/ABS_{PTFE}BDP$. Auch hier findet demnach eine Vernetzung statt, allerdings im Vergleich zu $PC/ABS_{PTFE}BDP$ in etwas reduzierter Menge. Dass es bei $PC/ABS_{PTFE}BDP_{AIOOH}$ nur zu einer Schulter und nicht wie bei $PC/ABS_{PTFE/AIOOH}$ zu einer extra Abbaustufe kommt, liegt daran, dass BDP einen Teil des freigesetzten Wassers abfängt.

Die dazugehörigen Aktivierungsenergien sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Hier ist vor allem nach dem ABS-Abbau für $PC/ABS_{PTFE/AIOOH}$ und $PC/ABS_{PTFE}BDP_{AIOOH}$ eine verringerte Aktivierungsenergie erkennbar, die zur Hydrolyse gehört. Bei $PC/ABS_{PTFE}BDP_{AIOOH}$ ist gleich darauf ein Anstieg der Aktivierungsenergie sichtbar, der die auf die Hydrolyse folgende und durch BDP unterstützte Vernetzung und damit Stabilisierung des PCs andeutet. Für $PC/ABS_{PTFE/AIOOH}$ ist ebenfalls ein Anstieg erkennbar, der jedoch ohne die Zugabe von BDP etwas verspätet und nicht ganz so ausgeprägt einsetzt.

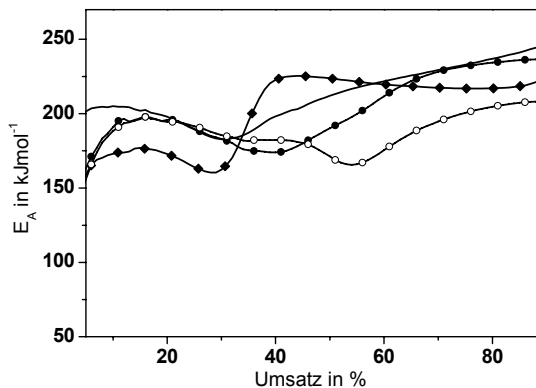


Abbildung 6.5 Verlauf der Aktivierungsenergien (E_A) über dem Umsatz:
 Linie = PC/ABS_{PTFE} , \blacklozenge = $PC/ABS_{PTFE}BDP$, \bullet = $PC/ABS_{PTFE/AIOOH}$,
 \circ = $PC/ABS_{PTFE}BDP_{AIOOH}$

6.2 Brandverhalten: Einfluss von Böhmit auf die Festphasenaktivität von Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat)

Die Zugabe von 5 % AIOOH zu PC/ABS_{PTFE} bewirkt eine leichte Verschlechterung des LOI-Ergebnisses von 23,6 % für PC/ABS_{PTFE} zu 22,7 %. Die Kombination von BDP und AIOOH weist dagegen einen synergistischen Effekt auf, da die erhaltenen 30,6 % um ca. 3,4 % höher sind als das zu erwartende Ergebnis bei reiner Addition der Einzelergebnisse. PC/ABS_{PTFE/AIOOH} besteht nicht den V-Test erhält aber beim horizontalen Test eine HB-Klassifizierung. Genau wie bei PC/ABS_{PTFE} kommt es auch bei PC/ABS_{PTFE/AIOOH} zu einer Selbstverlöschung noch vor Erreichen der 25 mm Marke. PC/ABS_{PTFE}BDP_{AIOOH} erreicht wie PC/ABS_{PTFE}BDP ein V-0, allerdings mit etwas längeren Nachbrennzeiten. Während der Zündzeitpunkt (t_{ign}) im Cone Calorimeter bei 35 kWm⁻² durch die Zugabe von BDP zu PC/ABS_{PTFE} signifikant erhöht wird, führt die Zugabe von 5 % AIOOH zu PC/ABS_{PTFE} zu einer Erniedrigung von t_{ign} , von 83 auf 74 s. Die Kombination von BDP und AIOOH führt ebenfalls zu einer verschlechterten t_{ign} von 78 s für PC/ABS_{PTFE}BDP_{AIOOH}.

Tabelle 6.2 Entflammbarkeit

PC/ABS + PTFE +	/	BDP	AIOOH(5)	AIOOH(5) + BDP
Entflammbarkeitstests				
LOI in % ± 1	23,6	28,1	22,7	30,6
UL 94 (1,5 mm)	HB	V-0	HB	V-0
Nachbrennzeit in s ± 0,2	/	0,6	/	2,2
UL 94 (3 mm)	HB	V-0	HB	V-0
Nachbrennzeit in s ± 0,2	/	0,3	/	3,2
Cone Calorimeter (35 kWm⁻²)				
Zündzeitpunkt (t_{ign}) in s ± 5	83	96	74	78

Bei den folgenden Cone Calorimeter Ergebnissen muss beachtet werden, dass die Werte für PC/ABS_{PTFE}BDP_{AIOOH} bei 50 kWm⁻² etwas abweichen, was vor allem für die Gesamtwärmefreisetzung sowie die Brenndauer in Abbildung 6.7 erkennbar ist. Dieses Verhalten ist durch eine starke Verformung der Probenplatten noch vor der Zündung verursacht worden und wiederholte sich reproduzierbar auch bei erneutem

Nachmessen. Die Gesamtwärmefreisetzung (THE) liegt für PC/ABS_{PTFE/AIOOH} unabhängig von der Bestrahlungsstärke bei ca. 62 MJm⁻², genau wie der Rückstand, der für alle drei Bestrahlungsstärken ungefähr 30 % beträgt. Die Werte für die THE und den Rückstand entsprechen hierbei etwa den Werten für PC/ABS_{PTFE} bei 70 kWm⁻². Für niedrige Bestrahlungsstärken ist die THE dagegen im Vergleich zu PC/ABS_{PTFE} um 43 % erhöht, begleitet von einem verringerten Rückstand. Die effektive Verbrennungswärme ist für PC/ABS_{PTFE/AIOOH} gleich bleibend und nahezu identisch zu den Werten für PC/ABS_{PTFE}. Die Zugabe von 5 % AIOOH zeigt demnach

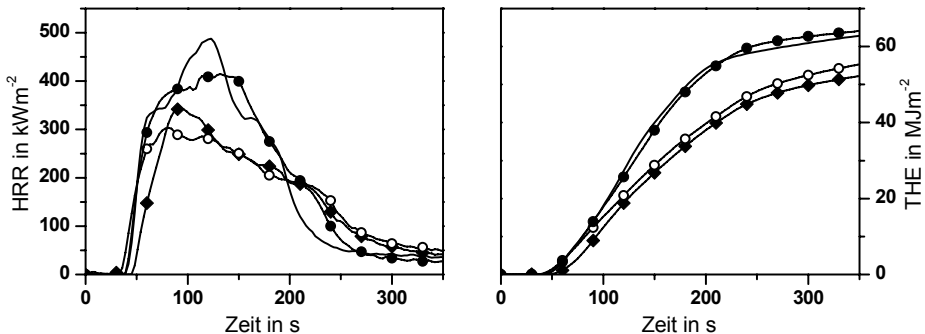


Abbildung 6.6 Wärmefreisetzung (HRR) und Gesamtwärmefreisetzung (THE) gemessen bei 50 kWm⁻²: Linie = PC/ABS_{PTFE}, ◆ = PC/ABS_{PTFE}BDP, ● = PC/ABS_{PTFE/AIOOH}, ○ = PC/ABS_{PTFE}BDP_{AIOOH}

keinerlei Gasphasenaktivität. Die maximale Wärmefreisetzungsrate (pHRR) wird durch die Zugabe von 5 % AIOOH bei jeder Bestrahlungsstärke verringert. Diese Reduktion liegt zwischen 10 und 30 %. Da die Reduktion weder von signifikantem zusätzlichem Charring noch von einer Flammenvergiftung begleitet wird, wird auf einen verbesserten Barriereeffekt als zusätzlichen Flammschutzmechanismus geschlossen, der auch schon für andere Nanokomposite beschrieben wurde [84-86] und der letztlich auf die Bildung von Al₂O₃ zurückzuführen ist. Die Kombination von BDP und 5 % AIOOH ergibt eine noch größere Verringerung des pHRR, als nur durch AIOOH oder BDP allein, mit einer Reduktion von 28 bis 49 %. Außer dem Einfluss von AIOOH und dem zusätzlichen Charring durch BDP spielt hier auch die Bildung von glasartigen Metallphosphaten (z.B. Aluminiumphosphaten) eine Rolle. [87-89] Der positive Einfluss des BDPs auf eine verringerte THE und einen erhöhten Rückstand ist auch in der Kombination von BDP und AIOOH noch effektiv, allerdings in einer etwas abgeschwächten Form. Diese Beobachtung stimmt sehr gut mit dem

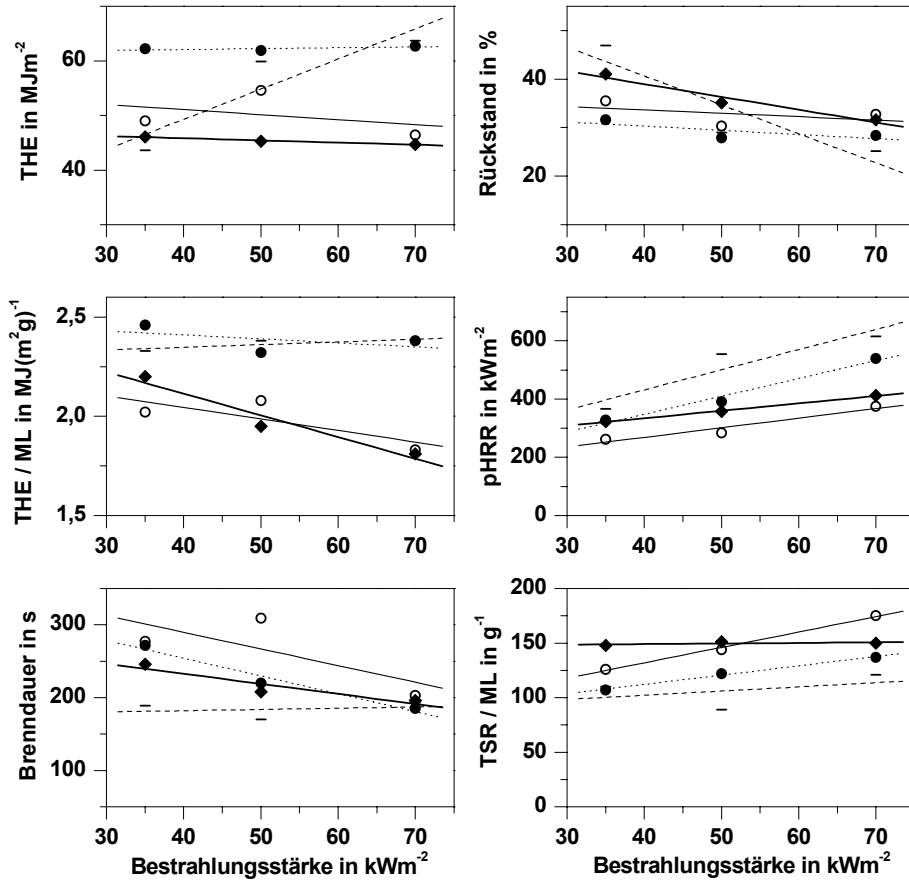
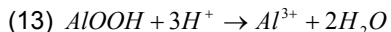


Abbildung 6.7 Cone Calorimeter Ergebnisse (35, 50 und 70 kWm⁻², gemittelte Werte aus Tabelle 3 und 4 im Anhang): Striche = PC/ABS_{PTFE}, ◆/Linie dick = PC/ABS_{PTFE}BDP, ●/Punkte = PC/ABS_{PTFE}AIOOH, ○/Linie dünn = PC/ABS_{PTFE}BDP_{AIOOH} (THE = Gesamtwärmefreisetzung, THE/ML = effektive Verbrennungswärme, pHRR = maximale Wärmefreisetzungsrage, TSR/ML = effektive Rauchfreisetzung)

veränderten Abbauverhalten überein, das mittels thermischer Analyse untersucht wurde. Auch dort ist trotz der Hydrolyse eine Festphasenaktivität beobachtbar. Für niedrige Bestrahlungsstärken ist die Gasphasenwirkung von BDP, angezeigt durch die erniedrigte effektive Verbrennungswärme, mit dem AIOOH-Zusatz sogar etwas besser und für höhere Bestrahlungsstärken vergleichbar. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass für AIOOH eine gewisse Pufferwirkung besteht, wobei stärkere Säuren in schwächere umgewandelt werden. HF liegt damit nicht mehr zur Unterstützung des

Festphasenmechanismus von BDP vor und der Flammenschutz von BDP läuft nicht mehr bevorzugt in der Festphase ab:



Die weiteren Cone Calorimeter Ergebnisse zeigen, dass außer von abweichenden Werten bei 50 kWm^{-2} für PC/ABS_{PTFE}BDP_{AIOOH} die Brenndauer für die Polymerblends mit AIOOH oder BDP + AIOOH gleich lang ist im Vergleich zu der des Systems PC/ABS_{PTFE}BDP. Die effektive Rauchfreisetzung von PC/ABS_{PTFE/AIOOH} stimmt ungefähr mit der von PC/ABS_{PTFE} überein und die von PC/ABS_{PTFE}BDP_{AIOOH} mit der von PC/ABS_{PTFE}BDP. Da die Abweichungen noch innerhalb der Fehlergrenzen liegen, wird schlussgefolgert, dass der Zusatz von AIOOH keinen signifikanten Einfluss auf die Rauchbildung hat.

Untersuchungen von Rückständen aus Cone Calorimeter Messungen (35 kWm^{-2}) mittels FTIR-ATR zeigen, dass bei dem System PC/ABS_{PTFE}BDP_{AIOOH} signifikante Mengen an Aluminiumphosphaten (z.B. Aluminiumpolyphosphate, Aluminiumpyrophosphate und Aluminiumorthophosphate) gebildet werden. Obwohl die Banden recht breit und deshalb relativ unspezifisch sind, wird für das System PC/ABS_{PTFE}BDP_{AIOOH} eine neue Bande identifiziert, die weder bei PC/ABS_{PTFE}BDP noch bei PC/AB_{PTFE/AIOOH} beobachtet wird (Abb. 6.8). Die charakteristische Wellenzahl beträgt 1100 cm^{-1} und beschreibt laut Literatur AIPO₄. [90]

Aufgrund dieser alternativen Reaktion von BDP und AIOOH zu AIPO₄ kann das veränderte Abbau- und Brandverhalten erklärt werden. Durch die Bildung von AIPO₄ steht weniger Phosphor zur Verfügung, um in der festen Phase die Vernetzung von PC voranzutreiben, was die Ursache für den verringerten Rückstand im Gegensatz zu PC/ABS_{PTFE}BDP ohne AIOOH darstellt. Daraus folgend bedeutet weniger Vernetzung, dass mehr flüchtige Pyrolyseprodukte freigesetzt und mit Luftsauerstoff oxidiert werden, was den leicht erhöhten THE-Wert und den leicht verringerten Rückstand im Cone Calorimeter gegenüber PC/ABS_{PTFE}BDP erklärt. Der positive Effekt bezüglich der Barriereigenschaften aufgrund des gebildeten Al₂O₃ und des AIPO₄ relativiert jedoch den geringeren Phosphoranteil, der für Festphasenaktivitäten zur Verfügung steht, so dass insgesamt nur ein leicht verschlechtertes Brandverhalten beobachtbar ist.

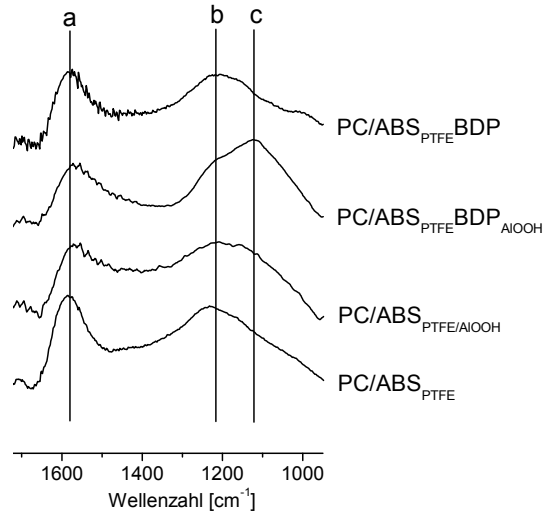


Abbildung 6.8 FTIR-ATR Spektren von Cone Calorimeter Rückständen (35 kWm^{-2}):
a, b = aromatische Kohlenwasserstoffe, c = Aluminiumphosphate

Aluminium und Phosphor liegen im Blend stöchiometrisch zueinander vor. Es ist genug Aluminium vorhanden, um den gesamten Phosphor zu AlPO_4 reagieren lassen zu können. Die durch die reduzierte effektive Verbrennungswärme bewiesene Gasphasenaktivität und der immer noch leicht erhöhte Rückstand zeigen aber, dass dies nicht der Fall ist und BDP immer noch als Flammschutz in der Gasphase aktiv ist. Dies liegt wahrscheinlich u.a. daran, dass AIOOH sich bevorzugt an den Grenzflächen zwischen PC und ABS ansammelt (Abb. 6.1), während BDP (laut Bayer MaterialScience) gleichmäßig im ganzen Polymer verteilt ist. D.h. die Wahrscheinlichkeit ist sehr groß, dass AIOOH H_2O abgibt und Al_2O_3 bildet, noch bevor es zu einer Reaktion mit BDP kommt.

PC gilt allgemein als hydrolyseempfindlich. In diesem Kapitel konnte jedoch gezeigt werden, dass eine Hydrolyse, die erst bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von PC eintritt, nicht nur einen Kettenabbau von PC zur Folge hat, sondern für die in der Schmelze beweglicheren Ketten auch die Möglichkeit zur Vernetzung besteht.

6.3 Einsatz von Böhmit in verschiedenen Konzentrationen

Aus den Ergebnissen lassen sich zwei zusätzliche Fragestellungen ableiten. Erstens, wenn 5 Gew.% AIOOH synergistisch mit BDP im LOI-Test wirkt, aber aufgrund von Hydrolysereaktionen antagonistisch bezüglich des Festphasenmechanismus von BDP, kann dann die Verringerung des AIOOH-Anteils den negativen Effekt verringern und den positiven beibehalten. Zweitens, dass wenn die Störung nur Festphasenmechanismen betrifft, ob es bei den vor allem in der Gasphase wirkenden Arylphosphaten RDP und vor allem TPP überhaupt einen negativen Einfluss durch AIOOH gibt. Aus diesem Grund wurden auch das System von PC/ABS_{PTFE} mit BDP sowie 1 Gew.% AIOOH und die Systeme PC/ABS_{PTFE}RDP und PC/ABS_{PTFE}TPP ebenfalls mit jeweils einer Zugabe von 1 Gew.% AIOOH untersucht. Die Kombination von BDP mit 1 Gew.% AIOOH ergibt denselben, allerdings stark abgeschwächten, Effekt wie bei dem System PC/ABS_{PTFE}BDP mit 5 Gew.% AIOOH. Wie in Abbildung 6.9 erkennbar ist, sieht man bei PC/ABS_{PTFE}BDP_{AIOOH1%} nur noch eine minimale Schulter an der linken Temperaturflanke des PC-Abbaus, die auf eine partielle Hydrolyse zurückzuführen ist. In gleichem Maß wie die Verringerung dieses „negativen“ Effekts, verringert sich allerdings auch die Verbesserung im LOI, mit 28,4 % für PC/ABS_{PTFE}BDP_{AIOOH1%} (zum Vergleich, LOI von PC/ABS_{PTFE}BDP = 28,1 %, LOI von PC/ABS_{PTFE}BDP_{AIOOH5%} = 30,6 %). Die Cone Calorimeter Ergebnisse zeigen ein minimal verschlechtertes Brandverhalten (z.B. eine leichte Erhöhung der Gesamtwärmefreisetzung). Die Unterschiede zwischen den Blends mit und ohne 1 Gew.% AIOOH liegen jedoch noch innerhalb der Fehlergrenzen.

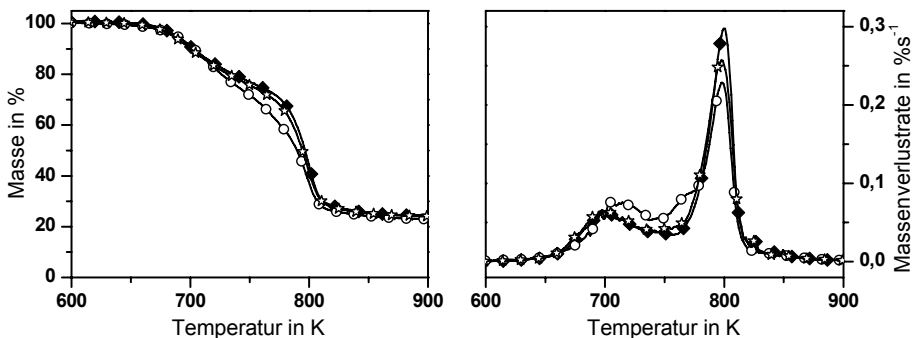


Abbildung 6.9 TG- und DTG-Signale (N_2 , 10 Kmin^{-1}): \blacklozenge = PC/ABS_{PTFE}BDP, \circ = PC/ABS_{PTFE}BDP_{AIOOH5%}, \star = PC/ABS_{PTFE}BDP_{AIOOH1%}

Bei RDP in Kombination mit 1 Gew.% AlOOH ergibt sich der gleiche Effekt wie für PC/ABS_{PTFE}BDP_{AlOOH1%}. D.h. weder in der thermischen Analyse noch bei den Cone Calorimeter Ergebnissen gibt es eine signifikante Verschlechterung, und im LOI-Test keinen offensichtlichen Synergismus.

Für TPP ergibt sich dagegen ein leichter positiver Effekt den Flammenschutz, insbesondere die Charbildung betreffend. Dieser ist durch einen leicht erhöhten Rückstand nachweisbar und korreliert sehr gut mit der Schlussfolgerung, dass AlOOH allein (ohne Phosphor, der in der festen Phase wirkt) einen positiven Effekt auf die Charbildung hat (Verstärkung des Chars durch Al₂O₃). Da TPP ausschließlich in der Gasphase wirkt und keine signifikante Festphasenaktivität aufweist, gibt es keine Interaktion zwischen TPP und AlOOH und demzufolge auch keinen antagonistischen Effekt, sondern eher eine Superposition der positiven Einflüsse von TPP (in der Gasphase) und Al₂O₃ (in der festen Phase).

7 Kombination von Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) und Zinkborat

Zinkborat (ZnB) wird bereits als Flammschutz in reinem PC verwendet, mit dem Effekt einer signifikanten LOI-Erhöhung. [91] Hauptsächlich ist Zinkborat jedoch ein weit verbreitetes Additiv zur Rauchminderung und wird z.B. in PVC eingesetzt. [92]

7.1 Pyrolyse: Einfluss von Zinkborat auf die Produktfreisetzungsraten von Polycarbonat

In Abbildung 7.1 ist der thermische Abbau der Blends $PC/ABS_{PTFE/ZnB}$ und $PC/ABS_{PTFE}BDP_{ZnB}$ im Vergleich zu PC/ABS_{PTFE} und $PC/ABS_{PTFE}BDP$ dargestellt. Die zugehörigen Daten für Onset-Temperatur, Massenverluste und Temperaturen der maximalen Abbauraten (T_{DTGmax}) der einzelnen Stufen sind in Tabelle 7.1 aufgelistet. Obwohl auch Zinkborat bei seiner Zersetzung Wasser freisetzt (ca. 13 Gew.%), bauen die mit Zinkborat versetzten Blends in zwei Stufen ab und nicht wie bei AIOOH in drei.

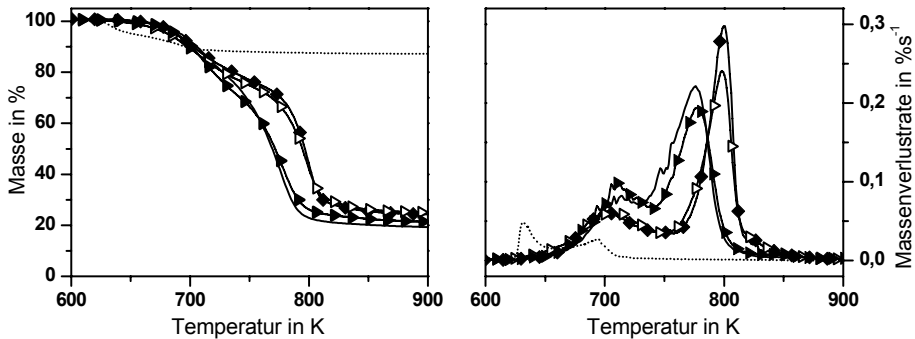


Abbildung 7.1 TG- und DTG-Signale (N_2 , 10 Kmin^{-1}): Linie = PC/ABS_{PTFE} , \blacklozenge = $PC/ABS_{PTFE}BDP$, \blacktriangleright = $PC/ABS_{PTFE/ZnB}$, \blacktriangleright = $PC/ABS_{PTFE}BDP_{ZnB}$, Punkte = Zinkborat

Dies liegt daran, dass der Hauptwasserabbau bereits bei Temperaturen um 630 K stattfindet, was noch vor dem Abbau von ABS liegt. Die Zugabe von 5 Gew.% Zinkborat zu PC/ABS_{PTFE} führt zu einer identischen Onset-Temperatur zu der von PC/ABS_{PTFE} und auch die Temperaturen der maximalen Abbauraten sind mit 711 K für die vom ABS-Abbau dominierte erste Abbaustufe und mit 778 K für die vom PC-Abbau dominierte zweite Stufe vergleichbar mit den Werten für PC/ABS_{PTFE}

($T_{DTGmax1} = 715 \text{ K}$, $T_{DTGmax2} = 776 \text{ K}$). Das freigesetzte Wasser hat demnach keinen Einfluss auf die Abbau-Temperaturen des Polymers. Die Massenverluste pro Abbaustufe weichen dagegen von denen des PC/ABS_{PTFE} ab. Der Massenverlust der ersten Stufe erhöht sich um 8,6 % gegenüber dem PC/ABS_{PTFE} System und liegt bei 29,5 %, was nicht allein durch die Masse an Abbauprodukten von ABS (ergibt maximal 16 % Massenverlust) und von Zinkborat (ergibt durch Wasserabspaltung maximal 0,6 % Massenverlust) erklärbar ist. In ähnlichem Maße verringert sich

Tabelle 7.1 Thermische Analyse von PC/ABS_{PTFE}, PC/ABS_{PTFE}BDP, PC/ABS_{PTFE}ZnB und PC/ABS_{PTFE}BDP_{ZnB} (N₂, 10 Kmin⁻¹)

PC/ABS + PTFE +	I	BDP	ZnB(5)	ZnB(5) + BDP
T _{onset} in K ± 2	681	673	682	669
Massenverlust I (ABS-Abbau)				
Massenverlust in Gew.% ± 1	20,9	24,7	29,5	25,9
T _{DTGmax} in K ± 2	715	699	711	706
Massenverlust II (PC-Abbau)				
Massenverlust in Gew.% ± 1	56,4	46,6	43,9	43,4
T _{DTGmax} in K ± 2	776	800	778	798
Rückstand				
Masse in Gew.% ± 1	22,7	28,7	26,6	30,7

dagegen der Massenverlust der zweiten Abbaustufe, von 56,4 % auf nur 43,9 %. Der PC-Abbau ist demnach teilweise zu niedrigeren Temperaturen verschoben, was auf den ersten Blick schwer erkennbar ist, da der vorgezogene Abbau nicht wie bei PC/ABS_{PTFE/AIOOH} eine zusätzliche Stufe bildet, sondern mit dem ABS-Abbau zusammenfällt. Laut Produktfreisetzungsraten ist dies vor allem anhand einer früher einsetzenden CO₂- und Phenol-Entwicklung sichtbar (Abb. 7.2). Ebenso wie bei dem System PC/ABS_{PTFE}BDP mit AIOOH findet durch die Wasserfreisetzung demnach eine vorgezogene Pyrolyse des PCs statt, hier allerdings der Wasserfreisetzung angepasst früher als bei AIOOH und zufällig gleichzeitig bei der Temperatur des ABS-Abbaus. Der Rückstand mit 26,6 % entspricht dem erwarteten Wert von 26,0 %,

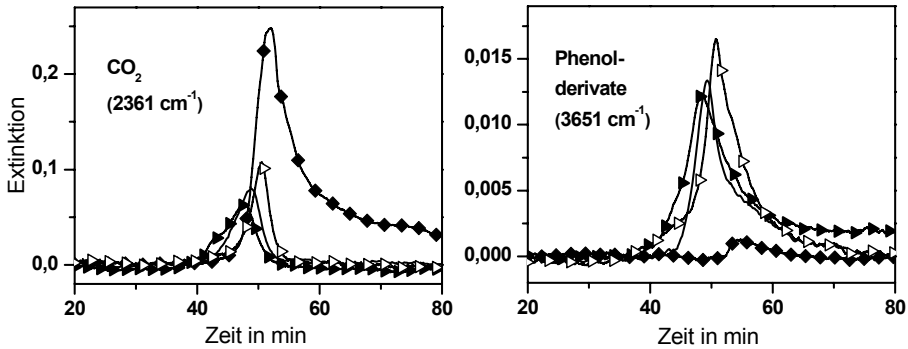


Abbildung 7.2 Produktfreisetzungsraten (TG-FTIR, N_2 , 10 Kmin^{-1})
 CO_2 ($\nu = 2391 \text{ cm}^{-1}$) und Phenolderivate ($\nu = 3651 \text{ cm}^{-1}$): Linie = $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE}}$,
 \blacklozenge = $\text{PC/ABS}_{\text{PTFEBDP}}$, \blacktriangle = $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE/ZnB}}$, \triangle = $\text{PC/ABS}_{\text{PTFEBDP}_{\text{ZnB}}}$

wenn von einer Superposition von $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE}}$ und Zinkborat ausgegangen wird. (4,5 % Rückstand von Zinkborat sowie 21,5 % Rückstand durch den PC/ABS -Anteil). Auch hier wird die zunächst schädliche Hydrolyse, wie bei den Systemen mit AlOOH , durch den positiven Nebeneffekt bezüglich der Charbildung wieder ausgeglichen.

Die Kombination von BDP und Zinkborat weist Parallelen zum Abbauverhalten von $\text{PC/ABS}_{\text{PTFEBDP}_{\text{AlOOH}}}$ auf. BDP fängt einen Teil des durch Zinkborat freigesetzten Wassers ab, so dass der Massenverlust der ersten Abbaustufe mit 25,9 % nur leicht erhöht ist gegenüber den 24,7 % für $\text{PC/ABS}_{\text{PTFEBDP}}$ ohne Zinkborat. Der Massenverlust der zweiten Abbaustufe ist mit 43,4 % vergleichbar zu den 46,6 % für $\text{PC/ABS}_{\text{PTFEBDP}}$, wenn berücksichtigt wird, dass in der Formulierung mit Zinkborat weniger PC/ABS zum Abbau zur Verfügung stehen. Die Abbautemperaturen sind ähnlich, mit einem Abbaubeginn bei 679 K (673 K für $\text{PC/ABS}_{\text{PTFEBDP}}$), dem Massenverluststraten-Maximum der ersten Abbaustufe bei 706 K (699 K für $\text{PC/ABS}_{\text{PTFEBDP}}$) und dem der zweiten bei 798 K (800 K für $\text{PC/ABS}_{\text{PTFEBDP}}$). Der leicht, im Gegensatz zum erwarteten, verminderte Rückstand von 30,7 % (statt 31,6 %) könnte Wechselwirkungen zwischen BDP und Zinkborat andeuten. Viel deutlicher wird der Einfluss von Zinkborat auf das Abbauverhalten von $\text{PC/ABS}_{\text{PTFEBDP}}$ dagegen bei Betrachtung der Produktfreisetzungsraten (Abb. 7.2). Hier ist erkennbar, dass das Abbauverhalten von $\text{PC/ABS}_{\text{PTFEBDP}_{\text{ZnB}}}$ dem von reinem $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE}}$ viel ähnlicher ist als dem von $\text{PC/ABS}_{\text{PTFEBDP}}$. Im Gegensatz zu $\text{PC/ABS}_{\text{PTFEBDP}}$ ist eine etwas geringere CO_2 -Entwicklung nachweisbar und

stattdessen eine deutlich erhöhte und schon bei niedrigeren Temperaturen beginnende Phenol-Freisetzung (wie bei PC/ABS_{PTFE}). Der teilweise früher einsetzende Phenol-Abbau ist wieder auf eine Teilhydrolyse von PC zurückführbar. Der kurz darauf folgende Hauptabbau von vergleichsweise mehr Phenolen zeigt eine schwächere Vernetzung als für PC/ABS_{PTFE}BDP an. Die thermische Stabilisierung des Polymeren, die durch eine erhöhte Abbautemperatur angezeigt wird, scheint demnach vorübergehend zu sein und den Abbau nur zu verzögern, nicht aber die thermische Stabilität nachhaltig zu erhöhen.

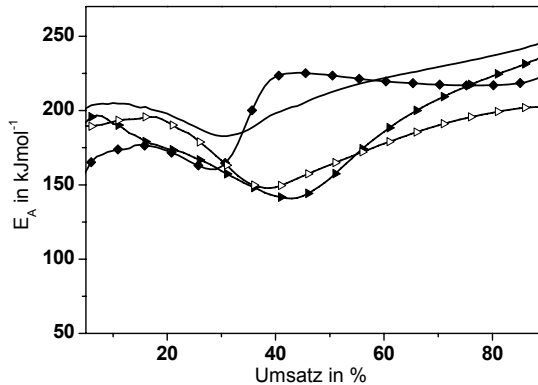


Abbildung 7.3 Verlauf der Aktivierungsenergien (E_A) über dem Umsatz:
 Linie = PC/ABS_{PTFE}, ◆ = PC/ABS_{PTFE}BDP, ▲ = PC/ABS_{PTFE}ZnB,
 ▷ = PC/ABS_{PTFE}BDP_{ZnB}

Bei den berechneten Aktivierungsenergien ist wie bei den Blends mit AlOOH ein relativ starker Abfall nach bzw. während des ABS-Abbaus beobachtbar. Hier findet die Hydrolyse von PC statt.

7.2 Brandverhalten: Einfluss von Zinkborat auf die Gas- und Festphasenaktivitäten von Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat)

Durch Zugabe von Zinkborat zu PC/ABS_{PTFE} erreicht der LOI eine Verbesserung um 1,9 % auf einen Wert von 25,5 %. Die Kombination von BDP und Zinkborat zeigt einen synergistischen Effekt, d.h. die erreichten 32,7 % sind größer als der Wert durch reine Addition der Einzelergebnisse (+ 4,5 % für BDP und + 1,9 % für Zinkborat = 30 % erwarteter LOI-Wert). Im UL 94-Test besteht Zinkborat allein nicht den V-Test, aber erhält eine HB-Klassifizierung. Die Kombination von BDP und Zinkborat ergibt zwar für die 3 mm Teststäbe V-0, für die 1,5 mm Proben aber nur

ein V-1, da in diesem Fall die Probenkörper etwas länger als 10 s nachbrennen. Der Zündzeitpunkt im Cone Calorimeter bei 35 kWm^{-2} ist bei $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE/ZnB}}$ und bei $\text{PC/ABS}_{\text{PTFEBDP}_{\text{ZnB}}}$ mit 75 bzw. 76 s sehr viel früher als bei $\text{PC/ABS}_{\text{PTFEBDP}}$ und auch bei $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE}}$.

Tabelle 7.2 Entflammbarkeit

PC/ABS + PTFE +	/	BDP	ZnB(5)	ZnB(5) + BDP
Entflammbarkeitstests				
LOI in % ± 1	23,6	28,1	25,5	32,7
UL 94 (1,5 mm)	HB	V-0	HB	V-1
Nachbrenzeit in s $\pm 0,2$	/	0,6	/	3,2
UL 94 (3 mm)	HB	V-0	HB	V-0
Nachbrenzeit in s $\pm 0,2$	/	0,3	/	1,0
Cone Calorimeter (35 kWm^{-2})				
Zündzeitpunkt (t_{ign}) in s ± 5	83	96	75	76

Die Untersuchungen unter erzwungener Verbrennung im Cone Calorimeter (Abb. 7.4 und 7.5) zeigen für $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE/ZnB}}$ ein kaum verändertes Verhalten im Vergleich zu $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE}}$. Die Gesamtwärmefreisetzung und die Rückstandsmenge sind für Bestrahlungsstärken von 50 und 70 kWm^{-2} identisch. Da durch die Zugabe von Zinkborat jedoch weniger brennbares Polymer zur Verfügung steht, zeigen die Werte ein

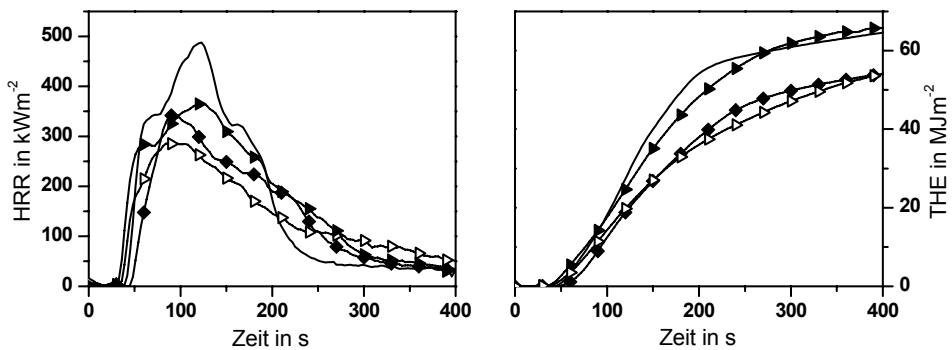


Abbildung 7.4 Wärmefreisetzungsrate (HRR) und Gesamtwärmefreisetzung (THE), gemessen bei einer Bestrahlungsstärke von 50 kWm^{-2} (Linie = $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE}}$, \blacklozenge = $\text{PC/ABS}_{\text{PTFEBDP}}$, \blacktriangle = $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE/ZnB}}$, \triangle = $\text{PC/ABS}_{\text{PTFEBDP}_{\text{ZnB}}}$)

leicht verschlechtertes Brandverhalten, was gut zu der, im Vergleich zu PC/ABS_{PTFE} , erhöhten effektiven Verbrennungswärme passt. Die maximale Wärmefreisetzungsrate (pHRR) ist verringert, was unter Berücksichtigung einer fehlenden Gas- und Festphasenaktivität von Seiten des Zinkborats, auf eine Barrierewirkung hinweist. Für diese Barriere sind die Borate verantwortlich. [93] Die relativ lange Brenndauer für niedrige Bestrahlungsstärken und die relativ kurze Brenndauer bei höheren Bestrahlungsstärken zeigt jedoch, dass die Barriere nicht besonders effektiv ist. Dies liegt daran, dass Borate üblicherweise eine geschlossene Schicht über der

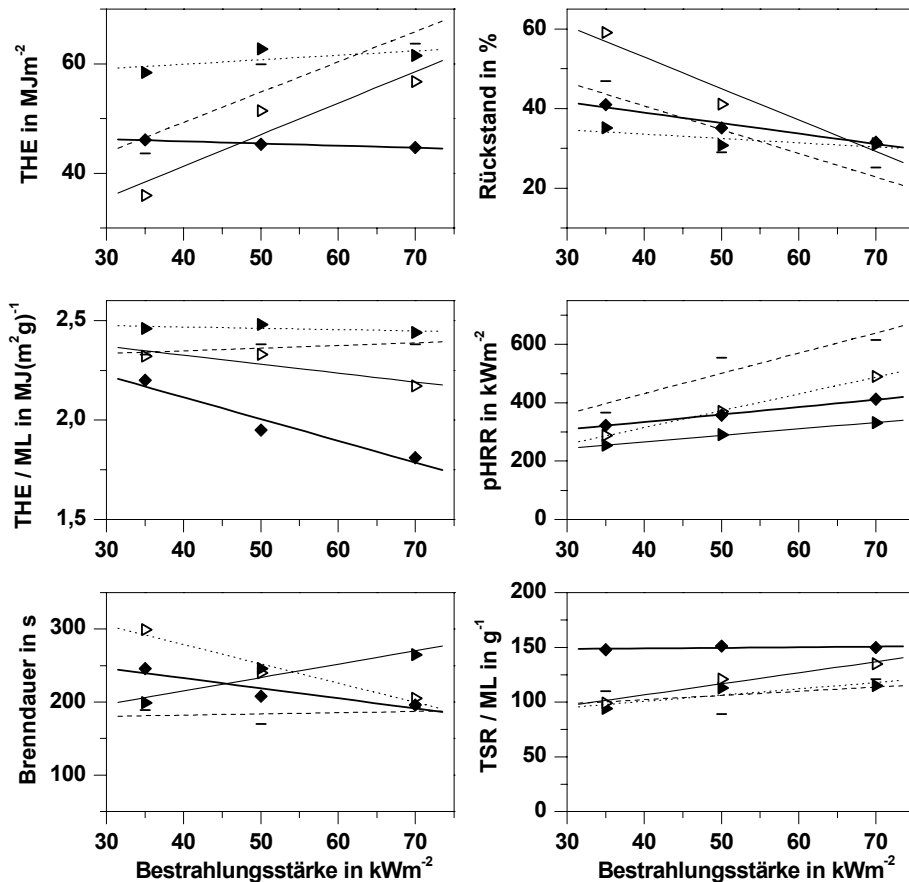


Abbildung 7.5 Cone Calorimeter Ergebnisse (35, 50 und 70 kWm^{-2} , gemittelte Werte aus Tabelle 3 und 4 im Anhang): Striche = PC/ABS_{PTFE} , \blacktriangle /Linie dick = $PC/ABS_{PTFE}BDP$, \blacktriangle /Punkte = $PC/ABS_{PTFE/ZnB}$, \triangle /Linie dünn = $PC/ABS_{PTFE}BDP_{ZnB}$ (THE = Gesamtwärmefreisetzungsrate, THE/ML = effektive Verbrennungswärme, pHRR = maximale Wärmefreisetzungsrate, TSR/ML = effektive Rauchfreisetzung)

Pyrolysezone bilden. [94] Im Fall des sich (auch noch unter Zugabe von PTFE) stark deformierenden PCs, das nicht wie z.B. PMMA gleichmäßig abbrennt, sondern durch die Entwicklung von CO₂ den gebildeten Char förmlich aufbläst, ist es für die Borate nicht möglich, eine alles umschließende glasartige Barriere aufzubauen. Obwohl Zinkborat in vielen Polymeren als Rauchminderer eingesetzt wird, ist anhand der Werte für die effektive Rauchfreisetzung für PC/ABS_{PTFE/ZnB} keine solche Wirkung im Vergleich zu PC/ABS_{PTFE} ohne Zinkborat festzustellen.

Für die Kombination von BDP und Zinkborat bestätigt sich zunächst bei 35 kWm⁻² der beim LOI beobachtete positive Effekt auf den Flammenschutz. Es kommt hier zu einem hohem Rückstand und einer geringen Gesamtwärmefreisetzung (THE). Da die effektive Verbrennungswärme von PC/ABS_{PTFE}BDP_{ZnB} bei 35 kWm⁻² nahezu identisch ist mit dem Wert für das ungeschützte PC/ABS_{PTFE}, wird ein Gasphasenmechanismus für diesen positiven Einfluss ausgeschlossen. Der Anstieg der Rückstandsmenge und die Verringerung der maximalen Wärmefreisetzungsrate (pHRR) deuten dafür auf einen Festphasen- und Barriermeechanismus hin. Auch die relativ kurze Brenndauer deutet auf eine Barriere hin, die wahrscheinlich den Stofftransport von Pyrolysegasen in die Flamme behindert und es so zum Verlöschen kommt. Zu höheren Bestrahlungsstärken hin verschlechtern sich die Brandeigenschaften, was darauf hinweist, dass bei einem entwickelten Brand auch die Barriereeigenschaften verschlechtert sind. Passend dazu gibt es eine Reduktion der Rückstandsmenge mit steigender Bestrahlungsstärke. Der Rückstand ist bei 50 und 70 kWm⁻² trotz des Anteils an unpyrolysierbarem Zinkborat ebenso groß wie bei PC/ABS_{PTFE}BDP und nicht mehr wie bei 35 kWm⁻² stark erhöht. In gleichem Maße steigt dagegen die Gesamtwärmefreisetzung. Sie hat bei 70 kWm⁻² einen ähnlich hohen Wert wie für das ungeschützte PC/ABS_{PTFE} (56,7 MJm⁻² im Vergleich zu 63,7 MJm⁻², im Gegensatz zu 44,7 MJm⁻² für PC/ABS_{PTFE}BDP). Für eine Verschlechterung der Barriereeigenschaften mit zunehmender Bestrahlungsstärke spricht auch die ansteigende Brenndauer, d.h. der Brand wird nur noch hinausgezögert, aber nicht ganz zum Erliegen gebracht, wie es bei 35 kWm⁻² der Fall ist. Wie bereits erwähnt wird Zinkborat als Rauchminderer in Flammenschutzformulierungen verwendet. Üblicherweise wirken Rauchminderer entweder in der kondensierten oder in der Gasphase. [21] In der kondensierten Phase agieren sie sowohl auf physikalischem Weg durch Coaten (z.B. glasartige Überzüge, wobei die

Bildung von Pyrolyseprodukten sowie Rauch eingeschränkt wird) oder auf chemischem Weg (z.B. Bindung von HCl durch CaCO_3 in PVC). Auch in der Gasphase gibt es physikalische und chemische Arten der Rauchminderung. Eine chemische ist z.B. die Beseitigung von Rußvorläufern durch Oxidation der aromatischen Bestandteile oder die Entfernung von für die Rauchbildung erforderlichen Nukleierungskeimen durch Metalloxide. Zinkborat, das aus Zinkoxid und glasbildenden Boraten besteht kann demnach auf beide Arten Rauch mindern. Auch im System $\text{PC/ABS}_{\text{PTFEBDP}_{\text{ZnB}}}$ wird zumindest im Vergleich zu $\text{PC/ABS}_{\text{PTFEBDP}}$ eine Verringerung der Rauchfreisetzung beobachtet (Abb. 7.5). Da jedoch Zinkborat in $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE}}$ allein keinen solchen Effekt aufweist und bei $\text{PC/ABS}_{\text{PTFEBDP}_{\text{ZnB}}}$ gleichzeitig die Verbrennungseffizienz gesteigert ist, scheinen hier die üblichen Rauchminderungseffekte keine Hauptrolle zu spielen. Außerdem ist die flammenvergiftende Wirkung von BDP in der Gasphase nahezu völlig ausgeschaltet, so dass mehr zersetztes Material oxidiert wird, was Ursache für den reduzierten Rauch ist. Dies wird dadurch bestätigt, dass bei höheren Bestrahlungsstärken, bei denen noch eine leichte Gasphasenwirkung von BDP sichtbar ist (siehe Abb. 7.5 THE/ML), die „rauchmindernde“ Wirkung nur noch sehr gering ist.

Die Ergebnisse zur nahezu völligen Abwesenheit eines Gasphasenmechanismus werden durch PCFC Messungen bestätigt. Die berechnete Verbrennungseffizienz χ für $\text{PC/ABS}_{\text{PTFEBDP}_{\text{ZnB}}}$ und auch $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE/ZnB}}$ ergibt einen Wert nahe 1, was eine Flammenschutzwirkung durch Flammenvergiftung ausschließt. Phosphorgehaltsanalysen aus Cone Calorimeter Rückständen zeigen außerdem, dass nahezu aller Phosphor im Rückstand verblieben ist, was mit der fehlenden Gasphasenaktivität übereinstimmt.

Um die Prozesse in der festen Phase besser zu verstehen, wurden Festkörper-NMR-Messungen an unterschiedlich präparierten $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE/ZnB}}$ und $\text{PC/ABS}_{\text{PTFEBDP}_{\text{ZnB}}}$ Proben durchgeführt (Probenpräparation siehe Kapitel 3.2.4, S. 29). In Abbildung 7.6 ist der Abbau von PC für die Systeme $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE/ZnB}}$ und $\text{PC/ABS}_{\text{PTFEBDP}_{\text{ZnB}}}$ anhand von ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren dargestellt. Während für $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE/ZnB}}$ der Abbau bei 760 K schon weit fortgeschritten ist und hauptsächlich aromatische, sp^2 -hybridisierte C-Atome vorkommen, die typisch für PC-Rückstand sind [95], erhöht sich die Abbautemperatur für PC in Gegenwart von BDP um ca. 30 K. Dies stimmt

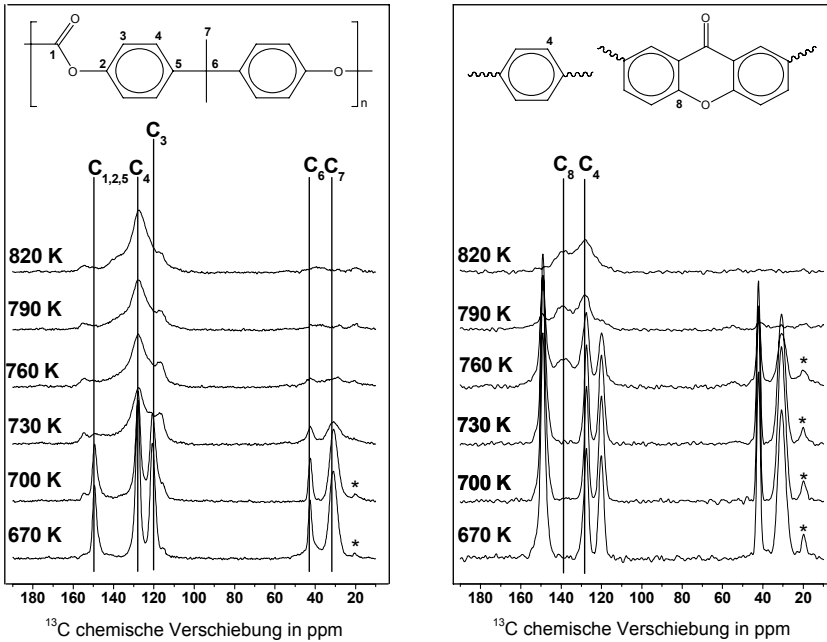


Abbildung 7.6 ^{13}C -Festkörper-NMR gemessen an im Rohröfen getemperten Proben bei Temperaturen von 670 – 820 K (N_2 , 10 Kmin^{-1}) Links: ^{13}C -Festkörper-NMR von PC/ABS_{PTFE/ZnB}, Rechts: ^{13}C -Festkörper-NMR von PC/ABS_{PTFE/BDP}. * = Rotationsseitenbanden. Bei 150 ppm handelt es sich um einen Kombinationspeak, d.h. mehrere verschiedene Kerne ergeben diese Art von Verschiebung.

sehr gut mit der thermischen Analyse überein, die auch eine Erhöhung der Abbaupemperatur unter BDP-Einfluss zeigt. Weiterhin fällt auf, dass die Resonanz bei 150 ppm für das System mit BDP deutlich ausgeprägter ist als für PC/ABS_{PTFE/ZnB}. Ab ca. 760 K kommt es außerdem zu einer Resonanz bei 13 ppm, die wahrscheinlich auf xanthonartige Strukturen hinweist. Xanthone sind in der Literatur beim Abbau von Polycarbonat bereits durch Massenspektroskopie-Messungen beschrieben worden [1,96] und gelten als Sekundärprodukte, die u.a. auch bei Fries-Umlagerungen entstehen (Abb. 7.7).

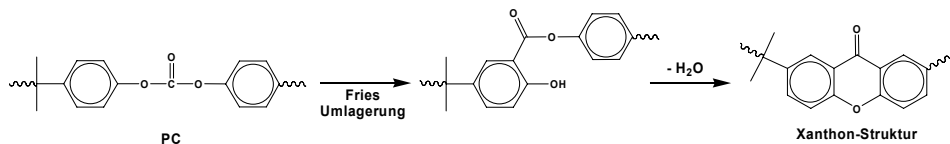


Abbildung 7.7 Xanthon-Struktur als Sekundärprodukt aus Fries-Umlagerungen von PC

Während diese Resonanz bei PC/ABS_{PTFE/ZnB} nur als Schulter auftritt, ist sie bei PC/ABS_{PTFE}BDP_{ZnB} deutlich ausgeprägter. Grund hierfür ist, dass BDP, in seiner Säurefunktion bei hohen Temperaturen, die Fries-Umlagerung begünstigt und so mehr Xanthone aufgrund von Sekundärreaktionen entstehen. Trotz der zunächst verbesserten thermischen Stabilität des PC durch die Zugabe von BDP kommt es jedoch bei der thermischen Analyse am Ende zu keinem erhöhten Rückstand und auch bei den Cone Calorimeter Messungen gibt es bei 50 und 70 kWm⁻² keine Verbesserung die Charbildung betreffend. Die Wirkung von BDP in der festen Phase

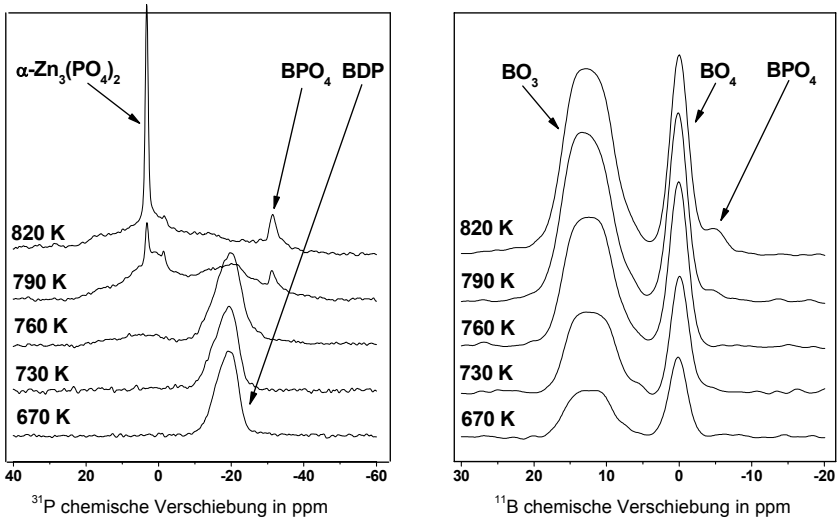


Abbildung 7.8 ³¹P-Festkörper-NMR (links) und ¹¹B-Festkörper-NMR Messungen (rechts), an im Rohröfen bei unterschiedlichen Temperaturen präparierten Proben von PC/ABS_{PTFE}BDP_{ZnB}

Phase als Charbildner ist demnach nicht mehr zu sehen. Um weiter zu verfolgen, warum der in der festen Phase verbliebene Phosphor nicht zur Erhöhung des Rückstandes beiträgt, wurden ³¹P-Festkörper-NMR-Messungen durchgeführt (Abb. 7.8). Auf der linken Seite in Abbildung 7.8 ist zu sehen, dass bei Temperaturen zwischen 760 und 790 K schwach kristallines alpha-Zinkphosphat sowie schwach kristallines Borphosphat gebildet werden, die sehr stabil sind und den Phosphor an sich binden. [97] Der Phosphor steht damit nicht mehr für Vernetzung zur Verfügung, was den nicht erhöhten Rückstand erklärt. Die Abhängigkeit der Reaktionen von BDP mit Zinkborat von hohen Temperaturen größer 760 K erklärt die in der TG

anfangs noch beobachtbare thermische Stabilisierung von PC durch BDP. Bei Temperaturen kleiner 760 K agiert BDP immer noch durch Vernetzung mit PC und verliert erst bei höheren Temperaturen seine diesbezügliche Festphasenwirkung. Der Nachweis für die Bildung von BPO_4 wird durch die zusätzlich durchgeführten ^{11}B -Festkörper-NMR-Messungen erbracht, die in Abbildung 7.8 rechts zu sehen sind. Bei diesen ergänzenden ^{11}B -Festkörper-NMR-Spektren werden die breiten Linien (Quadrupollinien zweiter Ordnung) zwischen 25 und 10 ppm durch trigonale BO_3 Gruppen verursacht. Bei 0 ppm ergibt sich eine Resonanz für tetrahedrale BO_4 -Einheiten. Hierbei ist beobachtbar, dass das BO_3/BO_4 Verhältnis sich bei zunehmender Temperatur erhöht und dass die Linienform mit höheren Temperaturen einen durchgängig amorphen Charakter eines neu gebildeten Netzwerkes zeigt. Ab ca. 790 K kommt es außerdem zu einer neuen Resonanz bei ca. - 5 ppm, die schwach kristallinem BPO_4 zugeordnet wird.

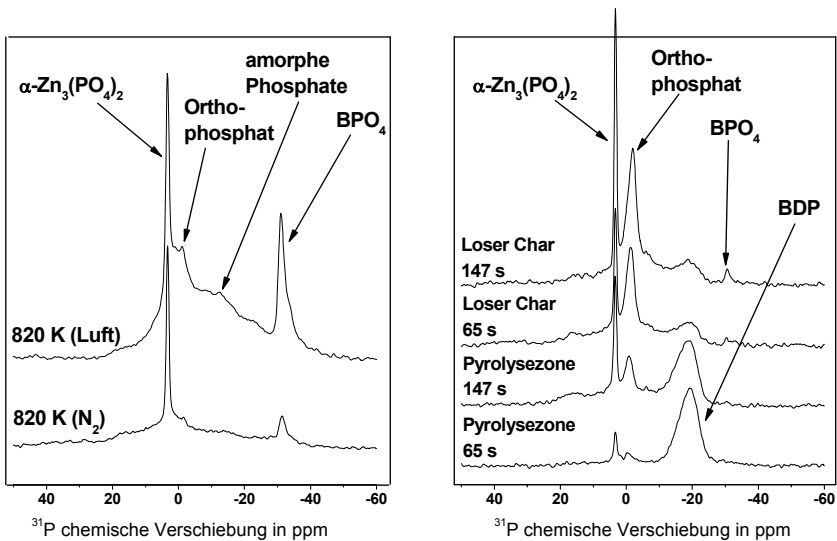


Abbildung 7.9 ^{31}P -Festkörper-NMR Messungen an im Rohrfen präparierten Proben von $\text{PC}/\text{ABS}_{\text{PTFE}}\text{BDP}_{\text{ZnB}}$. Links: Vergleich zwischen Erhitzen unter Luft und unter Stickstoffatmosphäre. Rechts: Proben aus abgebrochenen Cone Calorimeter Experimenten, entnommen nach 65 bzw. 147 s an der verkohlten Oberfläche (loser Char) bzw. an der Grenze zum unzersetzten Material (Pyrolysezone).

Um zu sehen welchen Einfluss eventuell Sauerstoff auf die Interaktion von BDP und Zinkborat hat, wurden alle Proben auch unter Luft erhitzt und dann mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie vermessen. Anhand des Beispiels in Abbildung 7.9

links wird gezeigt, dass sowohl unter inerten Bedingungen (Stickstoffatmosphäre) als auch unter oxidativen Bedingungen (Luft) Zinkborat mit BDP reagiert und alpha-Zinkphosphat und Borphosphat gebildet werden. Unter Luft kommt es jedoch zusätzlich zu einer ausgeprägten Bildung von nicht weiter definierten Orthophosphaten und amorphen Phosphaten, was auf den zusätzlich zur Verfügung stehenden Sauerstoff zurückzuführen ist.

Zur Überprüfung ob die Ergebnisse für die erhitzten Proben auch zur Interpretation der Cone Calorimeter Daten herangezogen werden können, wurden auch Proben im Cone Calorimeter direkt präpariert. Dazu wurden wiederholt Cone Calorimeter Messungen durchgeführt, die nach zwei unterschiedlichen Brennzeiten (65 und 147 s) mit Hilfe von flüssigem Stickstoff abgebrochen wurden (Probenpräparation siehe Kapitel 3.2.4, S. 29). Festkörper-NMR-Spektren wurden dabei jeweils vom oben aufliegenden schwarzen Rückstand (hier als loser char bezeichnet) aufgenommen, sowie vom darunter liegenden, noch nicht vollständig zersetzten Material. Letzteres entspricht am ehesten der Vorstellung einer Pyrolysezone. Gut erkennbar ist, dass auch nach 147 s eindeutig BDP in dieser Pyrolysezone vorliegt. Zusätzlich wird auch bereits alpha-Zinkphosphat gebildet, während BPO_4 noch nicht nachweisbar ist. Im losen Char ist BPO_4 dagegen nachweisbar. Für die Bildung von BPO_4 sind demnach höhere Temperaturen nötig. In der Pyrolysezone ist das Verhältnis von alpha-Zinkphosphat und Orthophosphaten vergleichbar mit den Ergebnissen von erhitzten Proben unter Stickstoff, d.h. es handelt sich um eine anaerobe Zersetzung. Im losen Char dagegen steigt der Anteil an Orthophosphaten, was mehr den Daten aus der Probenpräparation unter Luft entspricht. Zinkborat und BDP liegen stöchiometrisch zueinander vor, d.h. bei einer Summenformel von $Zn_3(PO_4)_2$ kann maximal ca. 90 % des zur Verfügung stehenden Phosphors reagieren. Für die Bildung von BPO_4 ist soviel Bor vorhanden, dass maximal 64 % des Phosphors verbraucht werden. Ein vollständiger Umsatz des gesamten Phosphors mit Zink und Bor ist demnach möglich.

Die durch die Festkörper-NMR-Messungen nachgewiesenen Reaktionen von Zinkborat und BDP beeinflussen stark das Brandverhalten. Statt der Flammenschutzwirkung von BDP erfolgt hier eine mechanische Verstärkung des vorhandenen Chars durch alpha-Zinkphosphat, Borphosphat und Orthophosphate,

was eine Barrierewirkung zur Folge hat (sichtbar in Form der Abnahme der pHRR). Diese Barriere scheint bei höheren Bestrahlungsstärken allerdings weniger effektiv zu sein als die Flammschutzwirkung von BDP allein.

Zur endgültigen Klärung der Abhängigkeit der Barriereigenschaften von der Bestrahlungsstärke wurden Festkörper-NMR-Spektren von Cone Calorimeter Rückständen aus Messungen mit 35 und 70 kWm⁻² aufgenommen (Abb. 7.10). Diese Spektren zeigen deutlich, dass für eine Bestrahlungsstärke von 35 kWm⁻² deutlich mehr amorphe Orthophosphate gebildet werden als bei 70 kWm⁻². Vor allem amorphen Strukturen werden sehr gute Barriereigenschaften zugeschrieben. [88,98]

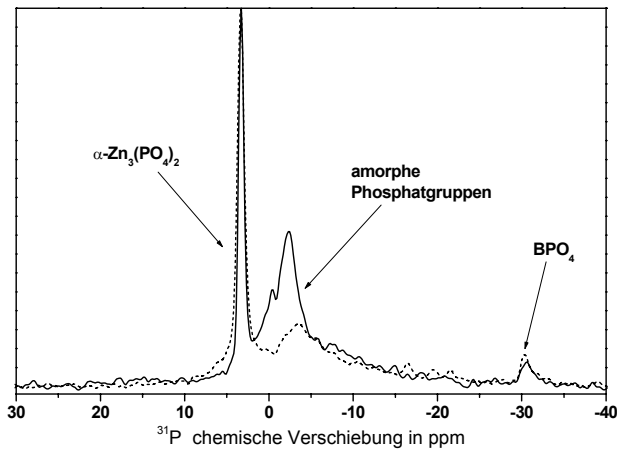


Abbildung 7.10 ³¹P-Festkörper-NMR Messungen an Cone Calorimeter Rückständen von PC/ABS_{PTFE}BDP_{ZnB}, aus Messungen unterschiedlicher Bestrahlungsstärke: Linie = 35 kWm⁻², Striche = 70 kWm⁻²

Die bei 35 kWm⁻² hauptsächlich aus amorphen Orthophosphaten bestehende Barriere führt so zu einer effektiven Abschirmung des noch unzersetzten Polymers von der Flammenzone, der daraufhin nicht mehr genug oxidationsfähige Pyrolyseprodukte zur Verfügung stehen um den Brand weiter zu unterhalten (siehe geringe Branddauer, sehr hoher Rückstand und damit verbunden geringere Gesamtwärmefreisetzung in Abb. 7.5). Die Reduktion dieser wirkungsvollen amorphen Strukturen bei höheren Bestrahlungsstärken erklärt so die verschlechterten Brandeigenschaften aufgrund der verschlechterten Barriereigenschaften.

7.3 Wirksamkeit von Zinkborat in Kombination mit Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) in Abhängigkeit vom Brandszenario

Die Kombination von BDP und Zinkborat gehört zu den Flammenschutzkombinationen, bei denen das Brandszenario einen wesentlichen Einfluss auf die Effektivität des Flammenschutzes hat. Die Kombination von BDP und Zinkborat in PC/ABS_{PTFE}BDP_{ZnB} „versagt“ als Flammenschutzmittel im voll entwickelten Brand (hier repräsentiert durch hohe Bestrahlungsstärken). Die gebildete Barriere aus Zink-, Bor- und Orthophosphaten ist dabei weniger effektiv als die Gas- und Festphasenmechanismen von BDP allein. Bei einer Bestrahlungsstärke von 35 kWm^{-2} und im LOI-Test (die den Brandbeginn und die Entflammbarkeit darstellen) gibt es dagegen ein stark synergistisches Verhalten von BDP und Zinkborat. Die Bildung einer Barriere aus vor allem amorphen Phosphaten stellt hierbei einen besseren Flammenschutzmechanismus dar, als die Gas- und Festphasenmechanismen von BDP ohne Zinkborat.

8 Kombination von Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) und Talk

Talk ist ein inerter Füllstoff und sehr kostengünstig. Als Magnesiumhydrosilikat gehört es zu den Schichtsilikaten, die bereits große Wirksamkeit im Flammenschutz bewiesen haben. In Abbildung 8.1 ist die Verteilung von 10 Gew.% Talk in PC/ABS_{PTFE} sowie in PC/ABS_{PTFE}BDP anhand von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahmen gezeigt.

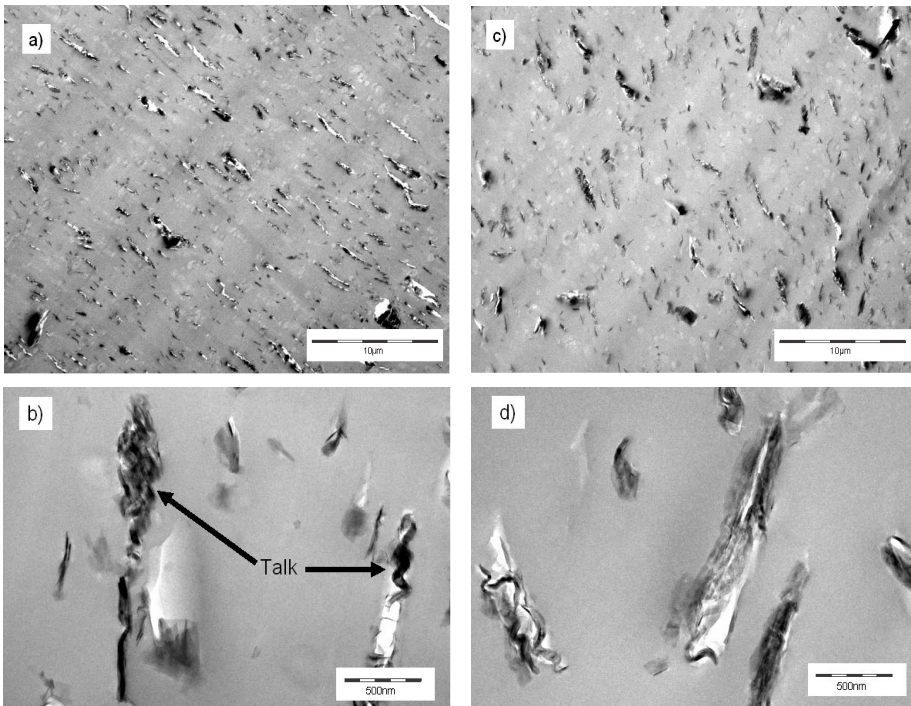


Abbildung 8.1 TEM-Hellfeldabbildungen von Tieftemperatur-Dünnschnitten (geschnitten in Fliessrichtung aus der Mitte des Flachstabmaterials) Quelle: Bayer MaterialScience. a) und b) PC/ABS_{PTFE/Talk}, c) und d) PC/ABS_{PTFE}BDP_{Talk}

Für das System PC/ABS_{PTFE/Talk} zeigen in Abbildung 8.1a praktisch alle Talkteilchen eine Ausrichtung parallel zur Spritzrichtung der Flachstäbe. Abbildung 8.1b zeigt, dass der überwiegende Teil der Talkteilchen eine mehr oder weniger ausgeprägte „Verdrillung“ der Teilchen erkennen lässt. Für PC/ABS_{PTFE}BDP_{Talk} ergibt sich in Abbildung 8.1c und d ein etwas anderes Bild. Hier lässt sich eine deutlich weniger ausgeprägte Ausrichtung der Talkteilchen zur Spritzrichtung erkennen. Zusätzlich

lässt sich eine weniger deutliche „Verdrillung“ der Teilchen beobachten. Die unterschiedliche Ausrichtung der Talkteilchen in PC/ABS_{PTFE} mit und ohne BDP bestätigt wieder den direkten Einfluss von BDP als Weichmacher auf die Fließigenschaften der Materialien. Nach dem Spritzgießen gibt es für die Talkteilchen im System PC/ABS_{PTFE}BDP_{Talk} eine größere Orientierungsrelaxation und sie bleiben nicht so stark in Fließrichtung des Spritzgusses fixiert wie bei dem System ohne BDP. Außerdem zeigen die Bilder, dass im Gegensatz zu dem nanoskaligen AlOOH-Zusatz die Talkteilchengröße im Mikrobereich vorliegt.

8.1 Pyrolyse: Einfluss von Talk auf das Abbauverhalten von Polycarbonat

In Abbildung 8.2 und Tabelle 8.1 sind die Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen von PC/ABS_{PTFE/Talk} und PC/ABS_{PTFE}BDP_{Talk} im Vergleich zu den Systemen PC/ABS_{PTFE} und PC/ABS_{PTFE}BDP dargestellt.

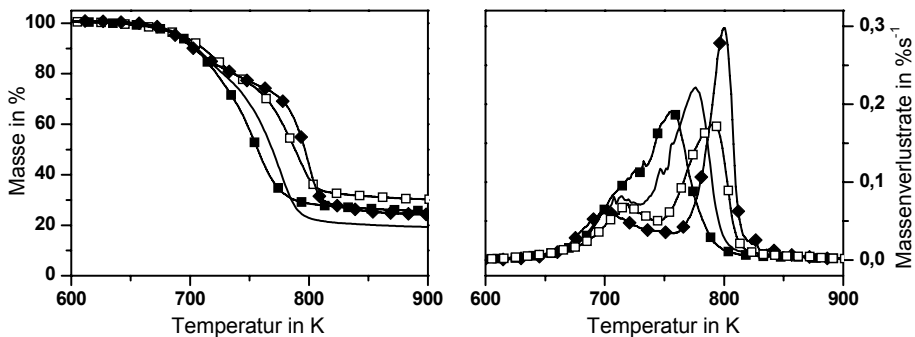


Abb. 8.2 TG- und DTG-Daten der Talksysteme (N_2 , 10 Kmin^{-1}): Linie = PC/ABS_{PTFE}, \blacklozenge = PC/ABS_{PTFE}BDP, \blacksquare = PC/ABS_{PTFE/Talk}, \square = PC/ABS_{PTFE}BDP_{Talk}

Reiner Talk baut wie Böhmit und Zinkborat unter Freisetzung von H₂O ab, allerdings im Gegensatz zu den anderen Additiven nur zu ca. 1 %. Bei einer Einwaage von 10 Gew.% Talk verbleibt ein Rückstand von ca. 9,9 Gew.%, der thermisch bis ca. 1000 K stabil ist. Der Einfluss einer H₂O-Freisetzung auf das Abbauverhalten wird aus diesem Grund im Folgenden vernachlässigt. Die Zugabe von Talk zu PC/ABS_{PTFE} bewirkt zunächst keine Veränderung der Onset-Temperatur (683 K im Vergleich zu 681 K für PC/ABS_{PTFE}). Der Massenverlust der ersten Abbaustufe nimmt um 2,6 % zu und die Temperatur der maximalen Abbaurates ist um 11 K nach

oben hin verschoben. Die zweite Abbaustufe dagegen hat einen um 9,7 % verringerten Massenverlust und eine um 11 K erniedrigte Temperatur an der maximalen Abbaurate. Die beiden Abbaustufen überlappen demnach noch stärker als es ohnehin schon für PC/ABS_{PTFE} der Fall ist (Abb. 8.2).

Tabelle 8.1 Thermische Analyse von PC/ABS_{PTFE}, PC/ABS_{PTFE}BDP, PC/ABS_{PTFE/Talk10} und PC/ABS_{PTFE}BDP_{Talk10} (N₂, 10 Kmin⁻¹)

PC/ABS + PTFE +	I	BDP	Talk(10)	Talk(10) + BDP
T _{onset} in K ± 2	681	673	683	684
Massenverlust I (ABS-Abbau)				
Massenverlust in Gew.% ± 1	20,9	24,7	23,5	22,2
T _{DTGmax} in K ± 2	715	699	726	720
Massenverlust II (PC-Abbau)				
Massenverlust in Gew.% ± 1	56,4	46,6	46,7	44,0
T _{DTGmax} in K ± 2	776	800	755	792
Rückstand				
Masse in Gew.% ± 1	22,7	28,7	29,8	33,8

Diese Überlagerung ist Grund für den erhöhten ersten und erniedrigten zweiten Massenverlust. Der ABS- und PC-Abbau sind dadurch kaum mehr voneinander getrennt und ein Großteil an PC baut zeit- bzw. temperaturgleich mit ABS ab. Dieses Verhalten ist auch im Verlauf der Aktivierungsenergie erkennbar, die über nahezu den gesamten Umsatz eine einzige Aktivierungsenergie von ca. 220 kJmol⁻¹ aufweist. Ebenfalls anhand der Aktivierungsenergien nachvollziehbar ist die Verzögerung des ABS-Abbaus, wobei die Aktivierungsenergie für den ABS-Abbau für PC/ABS_{PTFE/Talk} etwas erhöht ist (Abb. 8.3).

Die Produktfreisetzungsraten in Abbildung 8.4 zeigen für PC/ABS_{PTFE/Talk} ein identisches Abbauverhalten zu dem von reinem PC/ABS_{PTFE} bezüglich der CO₂-Freisetzung und eine leicht reduzierte Phenolfreisetzung. Beide Produktfreisetzungen fangen im Gegensatz zu PC/ABS_{PTFE} jedoch früher an (entsprechend zu den TG-Daten). Grund hierfür ist ein Phänomen das bereits in der Literatur beschrieben ist. [70] Wie in Kapitel 4.1 erklärt, kommt es bei PC unter hohen

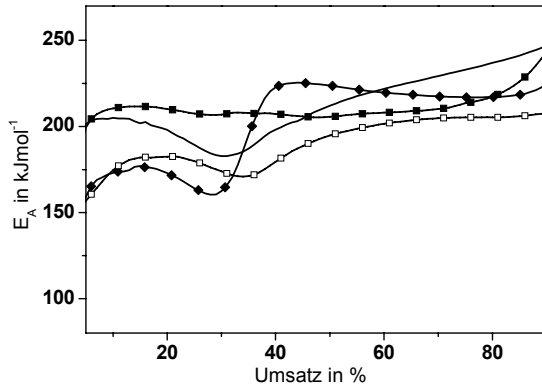


Abbildung 8.3 Verlauf der Aktivierungsenergien (E_A) über dem Umsatz: Linie = PC/ABS_{PTFE}, \blacklozenge = PC/ABS_{PTFE}BDP, \blacksquare = PC/ABS_{PTFE}Talk, \square = PC/ABS_{PTFE}BDP_{Talk}

Temperaturen zu einer Vernetzung der PC-Ketten untereinander und damit zu einer thermischen Stabilisierung des PC, allerdings nur, wenn die freigesetzten Zersetzungsgase sofort entweichen können. Wenn PC dagegen in einer abgedichteten Apparatur erhitzt wird, ist diese Vernetzung gehemmt.

Grund hierfür ist, dass die Zersetzungsprodukte in der abgedichteten Apparatur eine längere Verweilzeit im Polymer erreichen und so Konkurrenzreaktionen zur Vernetzung erfolgen, die in Abbildung 8.5 modellhaft dargestellt sind. Die durch Fries-Umlagerungen gebildeten Hydroxyl-Gruppen vernetzen sich nicht nur mit

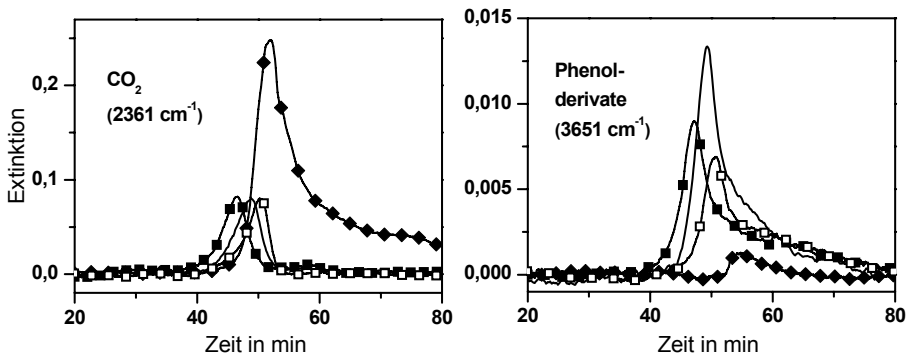


Abbildung 8.4 Produktfreisetzungsraten (TG-FTIR, N_2 , 10 Kmin^{-1}) CO_2 ($\nu = 2391 \text{ cm}^{-1}$) und Phenolderivate ($\nu = 3651 \text{ cm}^{-1}$): Linie = PC/ABS_{PTFE}, \blacklozenge = PC/ABS_{PTFE}BDP, \blacksquare = PC/ABS_{PTFE}Talk, \square = PC/ABS_{PTFE}BDP_{Talk}

anderen Polymerketten, sondern reagieren auch mit bereits abgebauten, flüchtigen Produkten wie den unterschiedlichen Phenolen. Die dadurch gebildeten Seitenketten führen im Gegensatz zur Vernetzung zu keiner signifikant erhöhten Stabilität.

Talk scheint hier einen ähnlichen Effekt zu haben. Es hält die Polymermatrix zusammen, so dass die Pyrolyseprodukte nicht sofort entweichen können und behindert so den Stofftransport. [99] Talk wirkt dabei verstärkend auf die Viskosität der Polymerschmelze [100], so dass die einzelnen Ketten unbeweglicher bleiben und sich schwerer zusammenfinden. Diese erhöhte Viskosität passt gut zu der in den TEM-Bildern in Abbildung 8.1a und b erkennbaren, geringeren Relaxation der Teilchen nach dem Spritzgießen.

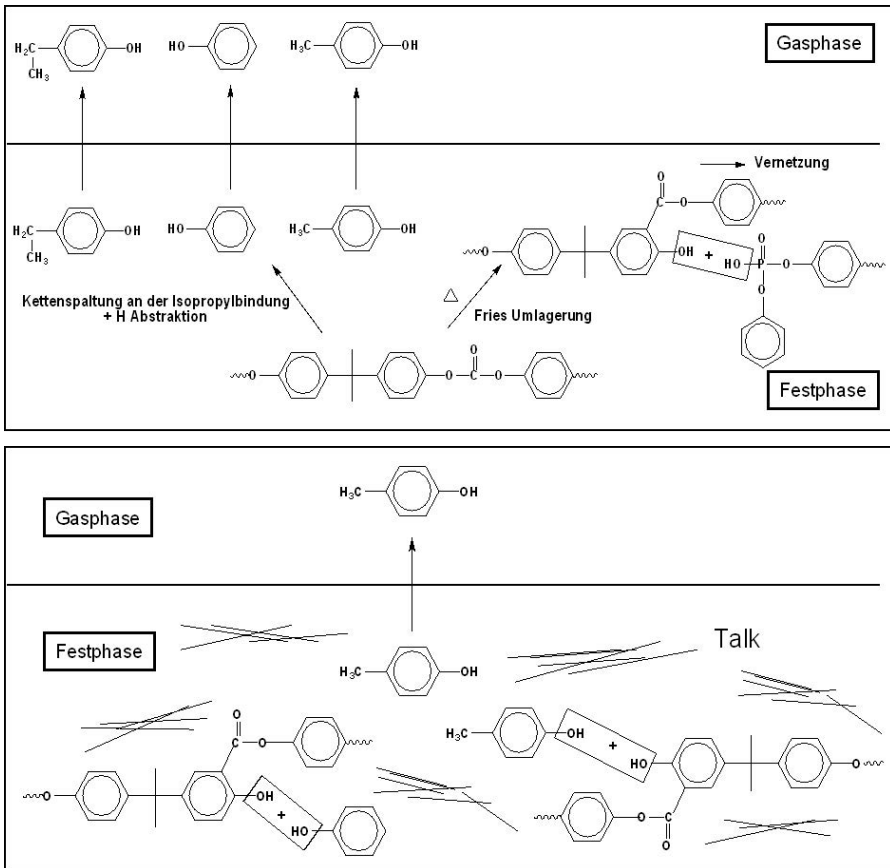


Abbildung 8.5 Abbauschemata von PC mit (unten) und ohne (oben) Talk in PC/ABS_{PTFE}BDP

Der Rückstand von PC/ABS_{PTFE/Talk} am Ende der TG-Messung entspricht in etwa dem theoretisch berechneten mit 29,8 % im Vergleich zu 30,3 % für PC/ABS_{PTFE}. Der Effekt des Talks wirkt sich also hauptsächlich auf die Verschiebung der Abbautemperaturen aus.

Bei der Kombination von BDP mit Talk ergibt sich ein ähnliches Verhalten wie für das System PC/ABS_{PTFE/Talk}. Die Onset-Temperatur bleibt mit 684 K erhöht, vor allem gegenüber dem Blend PC/ABS_{PTFE}BDP. Der Massenverlust der ersten Abbaustufe ist etwas geringer als für PC/ABS_{PTFE}BDP (22,2 % statt 23,5 %), was vor allem an dem verringerten ABS-Anteil aufgrund der Zugabe von 10 % Talk liegt. Außerdem ist die durch den Talk verursachte Verschiebung der Abbautemperaturen von PC zu niedrigeren Temperaturen durch die Anwesenheit von BDP etwas abgeschwächt. Der zugehörige Massenverlust der zweiten Abbaustufe ist mit 44 % gegenüber 46,7 % bei PC/ABS_{PTFE}BDP wieder durch den geringeren Polymeranteil erklärbar. Trotz der Relativierung der Effekte durch BDP ist auch bei PC/ABS_{PTFE}BDP_{Talk} genau wie bei PC/ABS_{PTFE/Talk} der Einfluss von Talk signifikant. In Abbildung 8.6 sind hierzu die TG-Rückstände von PC/ABS_{PTFE}BDP_{Talk} und PC/ABS_{PTFE}BDP abgebildet. Während bei PC/ABS_{PTFE}BDP noch vor Beginn der Zersetzung das Polymer geschmolzen ist und die Ketten frei beweglich miteinander vernetzbar sind, so ist bei PC/ABS_{PTFE}BDP_{Talk} auch gegen Ende des Versuchs noch fast wie zu Beginn die Geometrie der drei eingewogenen Granulatstücke sichtbar.



Abbildung 8.6 Rückstände von TG-Messungen, im Tiegel fotografiert nach erfolgter Messung bei 1 Kmin^{-1} . Links: PC/ABS_{PTFE}BDP_{Talk}, rechts: PC/ABS_{PTFE}BDP

Der experimentelle Rückstand ist mit 33,8 % nahezu identisch zu dem berechneten von 35,7 %. Die leichte Abweichung in Verbindung mit der erhöhten Freisetzung von Phenolen ist ein Anzeichen für eine geringere Vernetzung. Ursache ist wiederum die Existenz von Konkurrenzreaktionen. TG-Messungen von Mischungen der Materialien Talk und BDP im Verhältnis 1:1 ergeben, dass Talk und BDP unabhängig voneinander abbauen. Die beobachteten Effekte sind demnach nicht auf eine chemische Reaktion zwischen Talk und BDP zurückführbar.

8.2 Brandverhalten: Einfluss der rückstandsstabilisierenden Eigenschaften von Talk

Die Ergebnisse zu den Entflammbarkeitstests der Talkblends sind in Tabelle 8.2 aufgelistet. Die Zugabe von Talk zu PC/ABS_{PTFE} bringt eine Verbesserung des LOI um 4,5 % von 23,6 auf 28,2 %. Damit ist der Zusatz von 10 Gew.% Talk bezüglich des LOI genauso effektiv wie der Flammenschutz durch BDP (28,1 %). Die Kombination von 10 Gew.% Talk und BDP hat einen stark synergistischen Effekt und liefert einen LOI-Wert von 39 %. Im Gegensatz zum thermischen Abbauverhalten hat hier die Erhöhung der Viskosität und die mechanische Verstärkung des Rückstandes einen positiven Effekt auf die LOI-Ergebnisse. Im UL 94-Test schneidet PC/ABS_{PTFE/Talk} dagegen nicht so gut ab wie im LOI und erhält wie das ungeschützte PC/ABS_{PTFE} eine HB-Klassifizierung. Die Kombination von BDP und Talk bringt die beste Klassifizierung mit V-0, durch nahezu sofortiges Verlöschen nach Entfernen des Brenners. Der Rückstand sieht dabei aus wie bei PC/ABS_{PTFE}BDP, mit einer Char-„Haube“ (Abb. 4.11, S. 44), die die Flamme vom unzersetzten Material abschirmt und damit vom Nachschub an brennbaren Pyrolysegasen abschneidet. Der Zündzeitpunkt im Cone Calorimeter bei 35 kWm⁻² wird durch die Zugabe von 10 Gew.% Talk zu PC/ABS_{PTFE} leicht verringert (von 83 auf 76 s). Die Kombination von BDP und Talk ergibt einen vergleichbaren Wert von 81 s, der sehr viel niedriger ist als für PC/ABS_{PTFE}BDP (96 s).

Tabelle 8.2 Entflammbarkeit

PC/ABS + PTFE +	/	BDP	Talk(10)	Talk(10) + BDP
Entflammbarkeitstests				
LOI in % ± 1	23,6	28,1	28,2	39,0
UL 94 (1,5 mm)	HB	V-0	HB	V-0
Nachbrennzeit in s ± 0,2	/	0,6	/	0,4
UL 94 (3 mm)	HB	V-0	HB	V-0
Nachbrennzeit in s ± 0,2	/	0,3	/	1,2
Cone Calorimeter (35 kWm⁻²)				
Zündzeitpunkt (t_{ign}) in s ± 5	83	96	76	81

Die zugehörigen Cone Calorimeter Ergebnisse sind in Abbildung 8.7 und 8.8 dargestellt. Die Gesamtwärmefreisetzung (THE) ist durch die Zugabe von Talk für alle Bestrahlungsstärken annähernd gleich. Diese Unabhängigkeit bezüglich der Bestrahlungsstärke ist ein Hinweis für eine effektive Barriere. Die Gesamtwärmefreisetzung ist bei 35 kWm^{-2} für $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE/Talk}}$ um 33 % höher als für $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE}}$ (siehe Effekt der Deformation in Kapitel 4.2) und stimmt für 50 und 70 kWm^{-2} mit den Werten von reinem $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE}}$ überein. Unter Berücksichtigung, dass der Zusatz von 10 Gew.% inertem Füllstoff, weniger brennbares Polymer bedeutet, so wird die Gesamtwärmefreisetzung verglichen mit $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE}}$ erhöht und damit das Brandverhalten verschlechtert. Deutlich wird dies durch die Berechnung der effektiven Verbrennungswärme, die sich aus der Gesamtwärmefreisetzung pro Massenverlust ergibt und für $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE/Talk}}$ einen durchgängig höheren und damit schlechteren Wert ergibt als für das ungeschützte $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE}}$. Wie erwartet ist somit auch die Abwesenheit jeglicher Gasphasenaktivität von reinem Talk bewiesen. Der Rückstand ist für 35 kWm^{-2} sehr viel niedriger als für $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE}}$ und für 50 und 70 kWm^{-2} immer noch etwas geringer als bei einer Superposition. Die maximale Wärmefreisetzungsrate (pHRR) ist durch die Zugabe von Talk für alle Bestrahlungsstärken kontinuierlich herabgesetzt. Da laut der effektiven Verbrennungswärme (THE/ML) keinerlei Gasphasenreaktivität stattfindet und anhand der Werte für den Rückstand auch keine zusätzliche Festphasenaktivität erkennbar ist, wird diese Erniedrigung des pHRR auf eine Barrierewirkung des Talks zurückgeführt. Die Brenndauer ist im Vergleich zu $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE}}$ vor allem für niedrige Bestrahlungsstärken um bis zu 57 % erhöht.

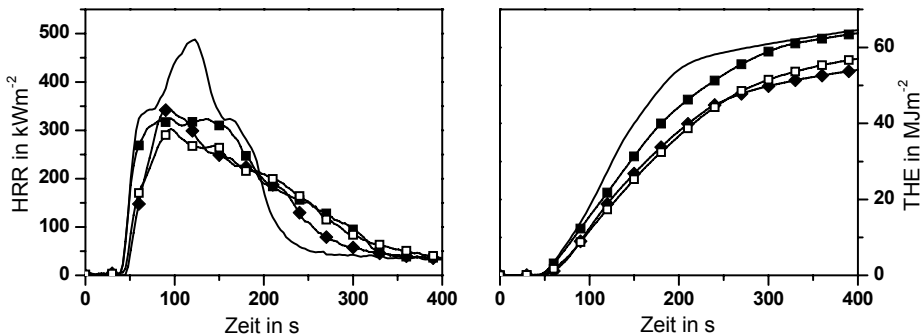


Abbildung 8.7 Wärmefreisetzungsrate (HRR) und Gesamtwärmefreisetzung (THE) bei 50 kWm^{-2} : Striche = $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE}}$, \blacklozenge /Linie dick = $\text{PC/ABS}_{\text{PTFEBDP}}$, \blacksquare /Punkte = $\text{PC/ABS}_{\text{PTFE/Talk}}$, \square /Linie dünn = $\text{PC/ABS}_{\text{PTFEBDP Talk}}$

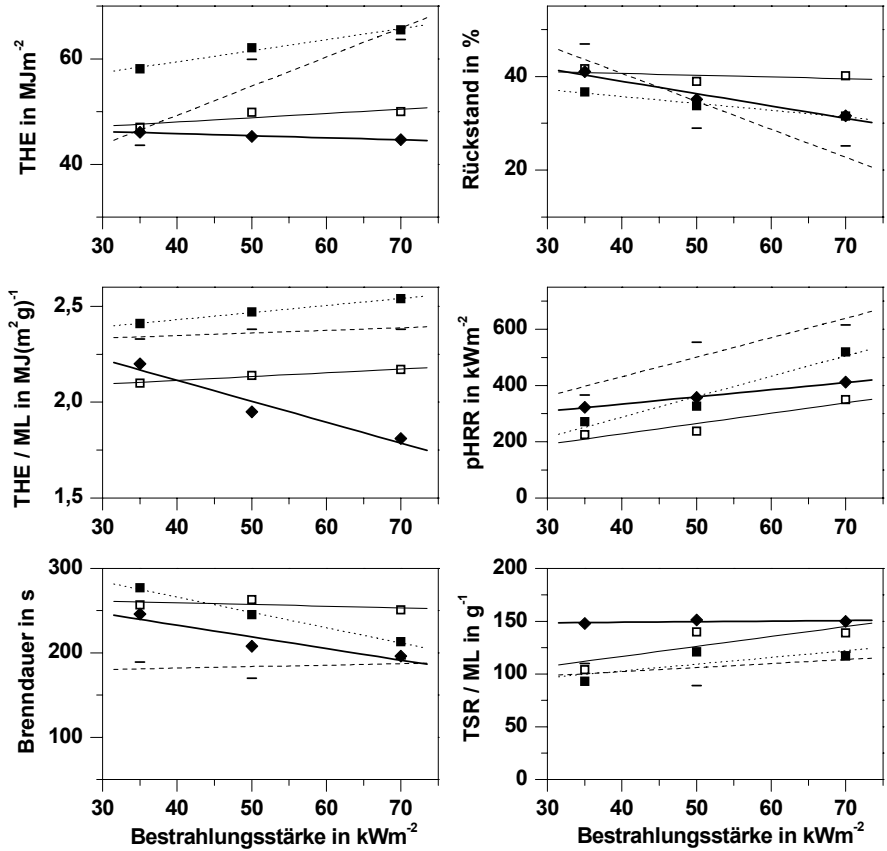


Abbildung 8.8 Cone Calorimeter Ergebnisse (35, 50 und 70 kWm⁻², gemittelte Werte aus Tabelle 3 und 4 im Anhang): Striche = PC/ABS_{PTFE}, ◆/Linie dick = PC/ABS_{PTFE}BDP, ■/Punkte = PC/ABS_{PTFE}/Talk, □/Linie dünn = PC/ABS_{PTFE}BDP_{Talk} (THE = Gesamtwärmefreisetzung, THE/ML = effektive Verbrennungswärme, pHRR = maximale Wärmefreisetzungsrate, TSR/ML = effektive Rauchfreisetzung)

Die effektive Raumentwicklung ist für PC/ABS_{PTFE}/Talk nahezu unverändert im Vergleich zu PC/ABS_{PTFE}. Talk hat demnach keinen rauchmindernden Effekt.

Für die Kombination von Talk und BDP in PC/ABS_{PTFE} ergibt sich ein ähnliches Verhalten wie für PC/ABS_{PTFE}BDP ohne Talk. Die Herabsetzung der THE ist jedoch nicht ganz so stark wie für PC/ABS_{PTFE}BDP allein und der Rückstand ist vor allem für 35 kWm⁻² nicht so sehr erhöht wie durch die Zugabe von 10 Gew.% inertem Füllstoff erwartet (41,6 % statt 46,8 %). Die errechnete effektive Verbrennungswärme ist für alle drei Bestrahlungsstärken im Vergleich zu PC/ABS_{PTFE} um ca. 10 % gesenkt, was

klar einen Gasphasenmechanismus zeigt. Während die Reduktion für 35 kWm^{-2} noch leicht besser ist als für PC/ABS_{PTFE}BDP ohne Talk, bleibt es für die höheren Bestrahlungsstärken bei der gleichen Effektivität und es kommt zu keiner weiteren Reduzierung mit steigender Bestrahlungsstärke wie bei PC/ABS_{PTFE}BDP. Die Erhöhung der Gasphasenaktivität von BDP mit steigender Bestrahlungsstärke wird teilweise durch die Anwesenheit von Talk unterbunden. Eine durchgeführte Phosphoranalytik an Rückständen aus dem Cone Calorimeter ergibt, dass am Ende des Brandes immer noch ca. 80 % des eingesetzten Phosphors im Rückstand verbleiben. Dies bestätigt die abgeschwächte Gasphasenaktivität von BDP (Phosphorgehalt im Rückstand bei PC/ABS_{PTFE}BDP zwischen 35 und 50 %). Grund dafür ist wie bei der thermischen Analyse wahrscheinlich eine Verlängerung der Verweilzeit der flüchtigen Zersetzungsprodukte. Dadurch verbleibt BDP eher im Rückstand als PO-Spezies zu bilden, die zur Flammenvergiftung in der Gasphase dienen.

Bei der maximalen Wärmefreisetzungsrate (pHRR) ergibt sich eine Reduktion, die etwa einer Superposition aus der charstabilisierenden Eigenschaft des Talks und dem Flammenschutz von BDP entspricht. Die Brenndauer ist durch die Zugabe von Talk erhöht (z.B. für 50 kWm^{-2} um 26 %, von 208 s für PC/ABS_{PTFE}BDP auf 263 s für PC/ABS_{PTFE}BDP_{Talk}) und im Gegensatz zu PC/ABS_{PTFE/Talk} nicht bestrahlungsstärkenabhängig, sondern gleich bleibend (durchschnittlich 257 s). Die effektive Rauchfreisetzung von PC/ABS_{PTFE}BDP_{Talk} ist für 50 und 70 kWm^{-2} ebenso hoch wie die für PC/ABS_{PTFE}BDP. Talk hat hier demnach keinen Einfluss auf die Rauchentwicklung.

Bei der Zusammenfassung für das Brandverhalten wird deutlich, dass die Zugabe von Talk in PC/ABS_{PTFE}BDP_{Talk} eine allgemeine Unabhängigkeit der Bestrahlungsstärke auf die Ergebnisse bewirkt, so dass die Ergebnisse für alle Brandszenarien ähnlich ausfallen. Die Zugabe von Talk führt zu einer mechanischen Verstärkung des Chars, die auch bei höheren Bestrahlungsstärken noch effektiv ist. Während bei niedrigen Bestrahlungsstärken (35 kWm^{-2} , aber auch LOI-Messungen) dieser Flammenschutz noch allen Anforderungen gerecht wird, ist das System PC/ABS_{PTFE}BDP_{Talk} bei einem stärkeren Brand aufgrund der eingeschränkten Gasphasenaktivität von BDP schlechter flammgeschützt als mit PC/ABS_{PTFE}BDP ohne Talk.

8.3 Einsatz von Talk in verschiedenen Konzentrationen

Die Kombination von BDP und Talk wirkt stark synergistisch im LOI-Test. Talk hat allerdings aufgrund seines Einflusses auf die Polymermatrix u.a. einen antagonistischen Effekt bezüglich der Gasphasenaktivität von BDP. Als weiterführende Fragestellung wurde deshalb PC/ABS_{PTFE}BDP mit unterschiedlichen Talkkonzentrationen (zusätzlich 2,5; 5; 15 und 20 Gew.%) untersucht, um festzustellen inwieweit der Synergismus aber auch der Antagonismus konzentrationsabhängig sind.

Bei der thermischen Analyse ist u.a. die Reduktion der Temperatur für den PC-Abbau proportional zur Menge an eingesetzten Talk, d.h. je größer die Talkkonzentration, desto niedriger die Abbautemperatur. Der Einfluss von Talk auf die Polymermatrix ist also bei 2,5 Gew.% noch gering und bei 20 Gew.% am stärksten.

Für die Entflammbarkeitstests ergibt im UL 94-Test jede Talkformulierung in Kombination mit BDP eine V-0 Klassifizierung. Im LOI-Test ist schon bei einer Zugabe von 2,5 Gew.% Talk ein stark ausgeprägter Synergismus von Talk und BDP beobachtbar. Die weitere Erhöhung des Talkanteils bringt nur noch geringe Verbesserungen (z.B. LOI bei 2,5 Gew.% Talk = 36,6 %, 10 Gew.% Talk = 39,0 % und 20 Gew.% Talk = 41,0 %).

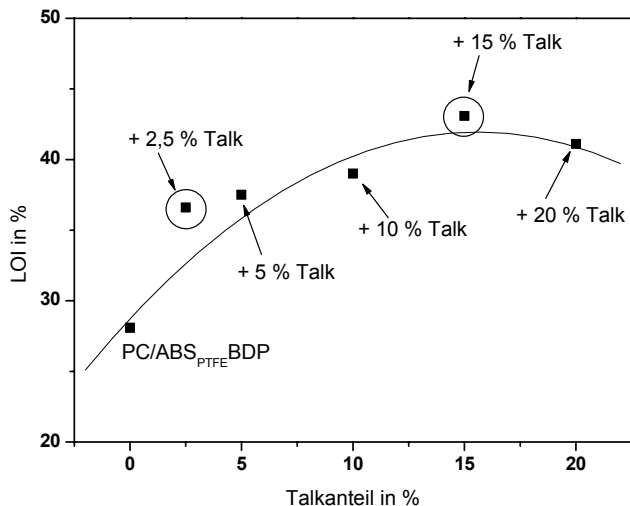


Abbildung 8.9 LOI in Abhängigkeit des Talkanteiles in PC/ABS_{PTFE}BDP

Bei den Cone Calorimeter Tests ergeben alle Systeme entweder stark vergleichbare Ergebnisse (Brenndauer, effektive Rauchfreisetzung) oder leicht abgestufte Resultate in Abhängigkeit des Talkanteils (Gesamtwärmefreisetzung, Rückstand, effektive Verbrennungswärme, maximale Wärmefreisetzungsrate). Einzig die Systeme mit 2,5 und 15 Gew.% Talk weichen teilweise etwas von einer exakt linearen Rangfolge bezüglich der Ergebnisse ab (siehe auch Abb. 8.9). Diese beiden Systeme waren nachträglich mit einem neuen Talk-Batch hergestellt worden. Obwohl eine Elementaranalyse der zwei verschiedenen Talk-Batche nur minimale Unterschiede ergab (z.B. Anteil von Kalium im Talk von den Systemen mit 5, 10 und 20 % = 0,012 %, gegenüber 0,007 % für den Talk der Systeme mit 2,5 und 15 %), so haben sie trotzdem einen signifikanten Effekt auf das thermische Abbauverhalten und das Brandverhalten.

9 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Flammenschutzmechanismen von Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) (BDP) in Polycarbonat / Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat (PC/ABS) allein, im Vergleich zu Resorcinol-bis(diphenylphosphat) (RDP) und Triphenylphosphat (TPP) und in Kombination mit den Additiven Polytetrafluorethylen (PTFE), Böhmit, Zinkborat und Talk aufgeklärt.

BDP wirkt auf zwei unterschiedliche Arten, nämlich in der Gasphase als Flammenvergifter und durch eine vermehrte Rückstandsbildung in der festen Phase. Letztere wird erstens durch Induzierung von Vernetzungen im PC hervorgerufen und zweitens durch die aktive Einbindung von Phosphatgruppen in die gebildeten Netzwerke.

Die Untersuchungen zeigen, dass Polytetrafluorethylen (PTFE) eine wichtige Voraussetzung für die Effektivität von Arylphosphaten in PC/ABS ist. PTFE erhöht die Viskosität der Polymerschmelze und unterdrückt das Abtropfen der Proben, so dass die beste Klassifizierung im UL 94-Test ermöglicht wird. Außerdem wirkt die Kombination von BDP und PTFE in PC/ABS synergistisch im LOI-Test. PTFE fördert die Effektivität von BDP in der festen Phase, wahrscheinlich durch die Freisetzung von Säure bei hohen Temperaturen. Dieser Synergismus bezüglich der Festphasenaktivität ist stark vom Brandszenario abhängig und wirkt vor allem bei mäßigen Brandbedingungen, wie sie beim Brandbeginn und bei der Brandentstehung vorliegen.

Im Vergleich zu RDP und TPP überzeugt BDP durch seine effektive Kombination von Gas- und Festphasenmechanismen. TPP dagegen wirkt ausschließlich in der Gasphase und RDP überwiegend in der Gasphase und nur teilweise in der festen Phase. Wie BDP induziert RDP Vernetzungen, ist aber selbst nur selten Teil des Netzwerkes.

Die Zugabe von 5 Gew.% Böhmit führt zu einer partiellen Hydrolyse von PC und BDP, die sich einerseits nachteilig auf den Polymerabbau des hydrolyseempfindlichen PCs auswirkt, aber andererseits die Initiierung von mehr Vernetzungen und damit einen stabileren Rückstand bewirkt. Eine weitere Stabilisierung des Rück-

standes erfolgt durch die Bildung von Aluminiumoxiden und Aluminiumphosphaten. Die sich gegenseitig fast aufhebenden Mechanismen führen zu einem leichten Antagonismus die Rückstandsmenge betreffend, haben aber keinen Einfluss auf die Gasphasenaktivität von BDP. Bei einer Konzentration von 1 Gew.% Böhmit kombiniert mit RDP und BDP in PC/ABS kommt es zu keinen signifikanten Antagonismen die Festphasenaktivität betreffend, aber auch zu keinen Verbesserungen. In Kombination mit TPP wirken sich kleine Mengen an Böhmit dagegen vorteilhaft aus, da zusätzlich zu dem Gasphasenmechanismus des TPP auch der Rückstand leicht erhöht wird.

Bei der Kombination von BDP mit Zinkborat kommt es zu einer fast vollständigen Umsetzung der beiden Additive zu alpha-Zinkphosphat und Borphosphat. Dies führt zu einem neuen Flammschutzmechanismus, bei dem der Phosphor mit Zink und Bor zusammen als anorganische Barriere wirkt. Diese Barriere bietet im LOI-Test und bei niedriger Bestrahlungsstärke einen effektiveren Flammschutz als durch BDP allein. Bei höheren Bestrahlungsstärken ist dieser Barriermechanismus dagegen schlechter als die Flammschutzmechanismen in Gas- und Festphase von BDP allein.

Bei der Zugabe von Talk gibt es keine chemische Reaktion zwischen Talk und BDP. Einerseits ist der physikalische Effekt von Talk, den Rückstand zu stabilisieren und die Permeationsfähigkeit zu verringern, im LOI-Test sehr effektiv und führt zu einem synergistischen Effekt von Talk und BDP. Andererseits führt dieser Mechanismus zu weniger Vernetzungsreaktionen des PCs und behindert die Flammenvergiftung durch BDP, was sich vor allem im entwickelten Brand negativ auswirkt. Die Variation der Talkkonzentration zeigt, dass ein synergistischer Effekt bezüglich des LOI bereits bei einem Zusatz von 2,5 Gew.% Talk vorliegt. Die Erhöhung des Talkanteils auf bis zu 20 Gew.% bewirkt dagegen nur geringe zusätzliche Effekte.

Die Flammschutzmechanismen von BDP sind stark von der chemischen Reaktivität der zusätzlichen Additive, deren physikalischen Einflüssen sowie vom Brandszenario abhängig.

Für den Brandbeginn wie er im Entflammbarkeitstest LOI und bei niedrigen Bestrahlungsstärken im Cone Calorimeter simuliert wird, wirkt BDP synergistisch mit PTFE, Böhmit, Zinkborat und Talk. All diese Synergismen basieren auf

9 Zusammenfassung

Barriereeffekten, entweder durch Erhöhung des Rückstandes (PTFE), einer Verstärkung des Rückstandes (Talk) oder einer Barrierebildung aus anorganischem Material (Zinkborat, Böhmit).

Bei höheren Bestrahlungsstärken, die einem entwickelten Brand näher kommen, überwiegt dagegen der Nachteil solcher Barrieren. Sie wirken einschränkend auf die Vernetzungsfähigkeit von PC, verhalten sich deshalb antagonistisch bezüglich der Festphasenaktivität von BDP und behindern die Gasphasenaktivität von BDP. Schließlich wirken sich Zusätze, die mit BDP chemische Reaktionen eingehen, am signifikantesten aus. Hier kommt es zu neuen Flammenschutzmechanismen des Phosphors, die im Fall von Zinkborat nicht effektiver sind als die von BDP allein.

Durch die in dieser Arbeit aufgeklärten Mechanismen von BDP als halogenfreie Flammenschutzmittel-Alternative sind wichtige Grundlagen zum Verständnis des Flammenschutzes in PC/ABS geschaffen worden. Auf Basis dieser Ergebnisse kann eine effektive Weiterentwicklung für zukünftige Anforderungen erfolgen und eine gezielte Optimierung bereits bestehender Anwendungen stattfinden.

Literaturverzeichnis

- [1] Levchik VS, Weil DE, Review: Overview of recent developments in the flame retardancy of polycarbonates *Polymer International* **2005** 54, S. 981
- [2] Levchik VS, Weil DE, Flame retardants in commercial use or in advanced development in polycarbonates and polycarbonate blends *Journal of Fire Science* **2006** 24, S. 137
- [3] Green J, A review of phosphorus-containing flame retardants, *Journal of Fire Science* **1996** 14, S. 353
- [4] Lyons JW, Mechanisms of fire retardation with phosphorus compounds: some speculations, *Journal of Fire & Flammability* **1970** 1, S. 302
- [5] Levchik SV, Weil ED, A review of recent progress in phosphorus-based flame retardants, *Journal of Fire Science* **2006** 24, S. 345
- [6] Scharfel B, Braun U, Fire retardancy mechanisms of phosphorus in thermoplastics, *Polymeric Materials Science and Engineering* **2004** 91, S. 152
- [7] Weil ED, Additivity, synergism and antagonism in flame retardancy, in Flame retardancy of polymeric materials, Vol 3, Kuryla WC and Papa AJ (eds), Marcel Dekker, New York **1975** S. 185
- [8] Cullis CF, Hirschler MM, The combustion of organic polymers, Clarendon Press, Oxford **1981**
- [9] Costa L, Di Montelera R, Camino G, Weil ED, Pearce EM, Flame-retardant properties of phenol-formaldehyde-type resins and triphenyl phosphate in styrene-acrylonitrile copolymers, *Journal of Applied Polymer Science* **1998** 68, S. 1067
- [10] Eckel T, in Plastic flammability handbook, 3rd edn, Troitzsch J (ed), Hanser München **2004** S. 158
- [11] Levchik SV, Bright DA, Alessio GR, Dashevsky S, New developments in fire retardant non halogen aromatic phosphates, *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2000** 6, S 123
- [12] US Patent 4,107,232 assigned to General Electric, Inventors: Haaf WH, Reinhard DL, CA 90 55799f **1979**
- [13] German Offen Patent DE 3,442,963 assigned to Bayer, Inventors: HJ Kress, L Bottenbruch, M. Witman, K.Kirker, C. Linder, KH Ott, CA 105,44153t **1986**
- [14] US Patent 4,632,963 assigned to Enichem Tecnoresine, Inventor: G Dozzi, CA 106 34015f **1987**
- [15] EU Patent 96102490.8-1220 assigned to Enichem S.p.A. Inventor P. Roma **1996**
- [16] Levchik SV, Bright DA, Alessio GR, Dashevsky S, New halogen-free fire retardant for engineering plastic applications, *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2001** 7, S. 98
- [17] Levchik SV, Bright DA, Dashevsky S, Moy P, Application and mode of fire-retardant action of aromatic phosphates, in Specialty polymer additives principles and applications, Al-Malaika S, Golovoy A, Wilkie CA (eds) Blackwell Science **2001**, S.259
- [18] Murashko EA, Levchik GF, Levchik SV, Bright DA, Dashevsky S, Fire retardant action of resorcinol bis(diphenyl phosphate) in a PC/ABS blend. I. Combustion performance and thermal decomposition behavior, *Journal of Fire Science* **1998** 16, S. 278
- [19] Balabanovich AI, Poly(butylenes terephthalate) fire retarded by bisphenol A bis(diphenyl phosphate), *Journal of Analysis and Applied Pyrolysis* **2004** 72, S. 229
- [20] Emmons HW, Heat-transfer in fire, *Mechanical Engineering* **1973** 95, S. 62
- [21] Troitzsch J, Plastics flammability handbook, Carl Hanser Verlag, München **2004**
- [22] Hastie JW, Molecular basis of flame inhibition, *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry* **1973** 77A, S. 733
- [23] Lyon RE, Janssens ML in Mark HF (Ed.), Encyclopedia of polymer science & technology, 3rd ed., Wiley **2004**
- [24] Lyon RE, Heat release kinetics, *Fire and Materials* **2000** 24, S. 179

- [25] Camino G, Costa L, Luda di Cortemiglia MP, Overview of fire retardant mechanisms, *Polymer Degradation and Stability* **1991** 33, S. 131
- [26] Green J, Mechanisms for flame retardancy and smoke suppression – a review, *Journal of Fire Science* **1996** 14, S. 426
- [27] Bourbigot S, Le Bras M, Duquesne S, Recent advances for intumescent polymers, *Macromolecular Materials and Engineering* **2004** 289, S. 499
- [28] Jimenez M, Duquesne S, Bourbigot S, Intumescent fire protective coating: toward a better understanding of their mechanism of action, *Thermochimica Acta* **2006** 449 S. 16
- [29] Shen KK, Olson E, Borates as fire retardants in halogen-free polymers in Fire and Polymers IV-ACS symposium Series 922; Wilkie CA, Nelson GL (eds) **2005** S. 224
- [30] ScharTEL B., Bartholmai M, Knoll U, Some comments on the main fire retardancy mechanisms in polymer nanocomposites, *Polymer for Advanced Technologies* **2006** 17 S. 772
- [31] Wilkie CA, ScharTEL B, Special issue on nanocomposites and flame retardancy – preface *Polymer for Advanced Technologies* **2006** 17, S. 205
- [32] Wilkie CA, Zheng XX, Chigwada G, A review of recent work in the fire retardancy of nanocomposites in Fire and Polymers IV-ACS symposium Series 922; Wilkie CA, Nelson GL (eds) **2006** S. 8
- [33] Molnar M, Mizsey P, Schroder V, Flammability of gas mixtures Part 2: Influence of inert gases, *Journal of Hazardous Materials* **2005** 121, S. 45
- [34] Hornsby PR, Fire retardant fillers for polymers, *International Materials Reviews* **2001** 46, S. 199
- [35] Rothorn RN, Hornsby PR, Flame retardant effects of magnesium hydroxide, *Polymer Degradation and Stability* **1996** 54, S. 383
- [36] McGarry K, Zilberman J, Hull TR, Decomposition and combustion of EVA and LDPE alone and when fire retarded with ATH, *Polymer International* **2000** 49, S. 1193
- [37] Clarke FB, The effects of brominated flame retardants on the elements of fire hazard: a re-examination of earlier results, *Fire and Materials* **1999** 23, S. 109
- [38] Noto T, Babushok V, Hamins A, Inhibition effectiveness of halogenated compounds, *Combustion and Flame* **1998** 112, S. 147
- [39] Braun U, Balabanovich AI, ScharTEL B, Knoll U, Artner J, Ciesielski M, Döring M, Perez R, Sandler JKW, Altstädt V, Hoffmann T, Pospiech D, Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites, *Polymer* **2006** 47, S. 8495
- [40] Weil ED, Zhu W, Patel N, Mukhopadhyay SM, A systems approach to flame retardancy and comments on modes of action, *Polymer Degradation and Stability* **1996** 54, S. 125
- [41] Lewin M, Synergism and catalysis in flame retardancy of polymers, *Polymer for Advanced Technologies* **2001** 12, S. 215
- [42] Brauman SK, Chen IJ, Matzinger DP, Polystyrene degradation during combustion, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1983** 21, S. 1831
- [43] Ehrenstein GW, Riedel G, Trawel P, Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen, Carl Hanser Verlag, München **1998**
- [44] Horrocks AR, Price D, Char forming polymers, Woodhead Publishing England, **2000** S.14
- [45] Wunderlich B, The basis of thermal analysis in Thermal characterization of polymeric materials, second edition, Vol 1 Turi EA (ed) Academic Press San Diego **1997** S. 245
- [46] Flynn JH, Early papers by Takeo Ozawa and their continuing relevance, *Thermochimica Acta* **1996** 283, S. 35
- [47] Prime RB, Thermosets in Thermal characterization of polymeric materials, second edition, Turi EA (ed), Academic Press, San Diego **1997** S. 1638
- [48] Schrader B, Infrared and Raman Spectroscopy, Wiley-VCH, Weinheim **1995**

- [49] Gottwald W, Wachter G, IR-Spektroskopie für Anwender, Wiley-VCH, Weinheim **1997**
- [50] ISO 4589: Kunststoffe – Bestimmung des Brandverhaltens durch den Sauerstoff-Index
- [51] IEC 60695-11-10: Amendment 1 - Fire hazard testing - Part 11-10: Test flames - 50 W horizontal and vertical flame test methods
- [52] Babrauskas V, The cone calorimeter in heat release in fires, Babrauskas V, Grayson SJ (eds), Elsevier Science Publishers Ltd, **1992** S. 61
- [53] Babrauskas V, Peacock RD, Heat release rate: the single most important variable in fire hazard, *Fire Safety Journal* **1992** 18, S. 255
- [54] ISO 5660: Prüfungen zum Brandverhalten von Baustoffen – Wärmefreisetzung, Rauchentwicklung und Massenverluste
- [55] Schartel B, Hull TR, Development of fire-retarded materials – interpretation of cone calorimeter data, *Fire and Materials* **2007** 31, S. 327
- [56] Hartmann SR, Hahn EL, Nuclear double resonance in the rotating frame, *Physical Reviews* **1962** 128, S. 2042
- [57] Lyon RE, Walters RN, A microscale combustion calorimeter, Final Report DOT/FAAAR-01/117, **2002**
- [58] Schartel B, Pawlowski KH, Lyon RE, Pyrolysis combustion flow calorimeter: a tool to assess flame retarded PC/ABS materials? *Thermochimica Acta* **2007** 462, S. 1
- [59] Lyon RE, Walters RN, Pyrolysis combustion flow calorimetry, *Journal of Analysis and Applied Pyrolysis* **2004** 71, S. 27
- [60] DIN 51900-3: Bestimmung des Brennwertes mit dem Bombenkalorimeter und Berechnung des Heizwertes
- [61] Rutkowski JV, Levin BC, Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers (ABS): pyrolysis and combustion products and their toxicity – a review of the literature, *Fire and Materials* **1986** 10, S. 93
- [62] Jiang DD, Levchik GF, Levchik SV, Wilkie CA, Thermal decomposition of cross-linked polybutadiene and its copolymers, *Polymer Degradation and Stability* **1999** 65, S. 387
- [63] Jang BN, Wilkie CA, A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate, *Polymer Degradation and Stability* **1998** 86, S. 419
- [64] Lee L-H, Mechanisms of thermal degradation of phenolic condensation polymers. I. Studies on the thermal stability of polycarbonate, *Journal of Polymer Science: Part A* **1964** 2, S. 2859
- [65] Davis A., Golden JH, Thermal degradation of polycarbonate, *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic Articles* **1968** S. 45
- [66] Xin-Gui L, Mei-Rong H, Thermal degradation of bisphenol A polycarbonate by high-resolution thermogravimetry, *Polymer International* **1999** 48, S. 387
- [67] Lee LH, Mechanisms of thermal degradation of phenolic condensation polymers. I. Studies on the thermal stability of polycarbonate, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1964** 2, S. 2859
- [68] Puglisi C, Sturiale L, Montaudo G, Thermal Decomposition Processes in Aromatic Polycarbonates Investigated by Mass Spectrometry, *Macromolecules* **1999** 32, S. 2194
- [69] Keishi O, Yasuyuki I, Yoshiro I, Hajime O, Shin T, Characterization of branching and/or cross-linking structures in polycarbonate by reactive pyrolysis-gas chromatography in the presence of organic alkali, *Macromolecules* **2000** 33, S. 8173
- [70] Davis A., Golden J. H., Competition between Scission and Crosslinking Processes in the Thermal Degradation of a Polycarbonate, *Nature* **1965** No. 4982, S. 397
- [71] Moy PY, Phosphate ester additives as melt flow modifiers in ABS *Journal of Vinyl and Additive Technology* **1998** 4, S. 216
- [72] Grand AF, Wilkie CA (eds), Fire retardancy of polymeric materials, Marcel Dekker Inc, New York, **2000** S. 133

- [73] Morgan AB, Wilkie CA (eds), Flame retardant polymer nanocomposite, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey **2007** S. 11
- [74] Fenimore CP, Jones GW, Phosphorus in burnt gas from fuel-rich hydrogen-oxygen flames, *Combustion and Flame* **1964** 8, S. 133
- [75] Jayaweera TM, Melius CF, Pitz WJ, Westbrook CK, Korobeinichev OP, Shvartsberg VM, Shmakov AG, Rybitskaya IV, Curran HJ, Flame inhibition by phosphorus-containing compounds over range of equivalence ratios, *Combustion and Flame* **2005** 140, S. 103
- [76] Thomas LC, Interpretation of the infrared spectra of organophosphorus compounds, Heyden, New York **1974**
- [77] Petrella RV, The assessment of full scale fire hazards from cone calorimeter data, *Journal of Fire Science* **1994** 12, S. 14
- [78] Levchik SV, Bright DA, Alessio GR, Dashevsky S, New developments in fire retardant non Halogen aromatic phosphates, *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2000** 6, S. 123
- [79] Bright DA, Moy PY, Dashevsky S, Williams B, Resorcinol bis(diphenyl phosphate), a non-halogen flame-retardant additive, *Journal of Vinyl and Additive Technology* **1997** 3, S. 170
- [80] Levchik SV, Levchik GF, Bright DA, Dashevsky S, Murashko EA, Fire-retardant action of resorcinol bis(diphenyl phosphate) in PC-ABS blend II. Reactions in the condensed phase, *Journal of Applied Polymer Science* **1999** 71, S 1863
- [81] Levchik SV, Costa L, Camino G, Effect of the fire-retardant ammonium polyphosphate on the thermal decomposition of aliphatic polyamides Part III – polyamides 6.6 and 6.10, *Polymer Degradation and Stability* **1994** 43, S. 43
- [82] Lyon RE, Walters RN, Gandhi S, Combustibility of cyanate ester resins, *Fire and Materials* **2006** 30, S. 89
- [83] Deutsches Patent DE 195 30 200 A 1 Erfinder: Bödiger M, Eckel T, Wittmann D
- [84] Schartel B, Bartholmai M, Knoll U. Some comments on the main fire retardancy mechanisms in polymer nanocomposites, *Polymer for Advanced Technologies* **2006** 17, S. 772
- [85] Bartholmai M, Schartel B, Layered silicate polymer nanocomposites: new approach or illusion for fire retardancy? Investigations of the potentials and tasks using a model system, *Polymer for Advanced Technologies* **2004** 15, S. 355
- [86] Schartel B, Fire retardancy based on polymer layered silicate nanocomposites. In Okamoto M (ed), *Advances in polymeric composites*. Osaka: CMC Publishing, **2004** S. 242
- [87] Braun U, Schartel B, Flame retardant mechanisms of red phosphorus and magnesium hydroxide in high impact polystyrene, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004** 205, S. 2185
- [88] Fichera MA, Braun U, Schartel B, Sturm H, Knoll U, Jäger C, Solid-state NMR investigations of the pyrolysis and thermo-oxidative decomposition products of a polystyrene/red phosphorus/magnesium hydroxide system, *Journal of Analysis and Applied Pyrolysis* **2007** 78, S.378
- [89] Bourbigot S, Duquesne S, Sebih Z, Segura S, Delobel R. Synergistic aspects of the combination of magnesium hydroxide and ammonium polyphosphate in flame retardancy of ethylene-vinyl acetate copolymer. In *Fire and Polymers IV: Materials and concepts for hazard prevention*, ACS Symposium Series 922, Washington **2006**, S.200
- [90] Braun U, Schartel B, Fichera MA, Jäger C, Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 66, *Polymer Degradation and Stability* **2007** 92, S. 1528
- [91] Benrashid R, Nelson GL, Ferm DJ, Chew LW, Effect of zinc, zinc oxide and zinc borate on the flammability of polycarbonate, *Journal of Fire Science* **1995** 13, S. 224
- [92] Thomas NL, Zinc compounds as flame retardants and smoke suppressants for rigid PVC, *Plastics, Rubber and Composites* **2003** 32, S. 413
- [93] Carpentier F, Bourbigot S, Le Bras M, Delobel R, Foulon M, Charring of fire retarded ethylene vinyl acetate copolymer – magnesium hydroxide/zinc borate formulations, *Polymer Degradation and Stability* **2000** 69, S. 83

- [94] Shen KK, Olson E, Borates as fire retradants in halogen-free polymers in „Fire and Polymers IV“-ACS symposium Series 922; Wilkie CA, Nelson GL (eds) **2005** S. 224
- [95] Jäger C, Gottwald J, Spiess HW, Newport RJ, Structural properties of amorphous hydrogenated carbon. III. NMR investigations, *Physical Review B* **50** **1994** S. 846
- [96] Montaudo G, Carroccio S, Pugliesi C, Thermal and themoxidative degradation processes in poly(bisphenol a carbonate), *Journal of Analysis and Applied Pyrolysis* **2002** 64, S. 229
- [97] Samyn F, Bourbigot S, Duquesne S, Delobel R, Effect of zinc borate on the thermal degradation of ammomium polyphosphate, *Thermochemica Acta* **2007** 456, S. 133
- [98] Fichera MA, Braun U, Schartel B, Sturm H, Knoll U, Jäger C, Solid-state NMR investigations of the pyrolysis and thermo-oxidative decomposition products of a polystyrene / red phosphorus / magnesium hydroxide system, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2007** 78, S. 378
- [99] Durin-France A, Ferry L, Lopez Cuesta J-M, Crespy A, Magnesium hydroxide/zinc borate/talc compositions as flame-retardants in EVA copolymer, *Polymer International* **2000** 49, 1101
- [100] Levchik SV, Levchik GF, Camino G, Costa L, Mechanism of action of phosphorus-based flame retardants in nylon 6. II. Ammonium polyphosphate/talc, *Journal of Fire Science* **1995** 13, S. 43

Verzeichnis der erfolgten Publikationen

Pawlowski KH, Schartel B

"Mechanisms of Aryl Phosphates as Flame Retardants in PC/ABS"

Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials **2006** 17,
Lewin M (Ed.), BCC, Norwalk, S. 129

Pawlowski KH, Schartel B

"Flame retardancy mechanisms of triphenyl phosphate, resorcinol bis(diphenyl phosphate) and bisphenol A bis(diphenyl phosphate) in polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends"

Polymer International **2007** DOI:10.1002/pi2290

Fichera MA, Schartel B, Braun U, Pawlowski KH, Jäger C

"Solid state NMR for monitoring the thermal decomposition of flame retarded polymers"

Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials **2007** 18,
Lewin M (Ed.), BCC, Norwalk, in press

Schartel B, Pawlowski KH, Lyon RE

"Pyrolysis combustion flow calorimeter: A tool to assess flame retarded PC/ABS materials?"

Thermochimica Acta **2007** 462, S. 1

Pawlowski KH, Schartel B

"Flame retardancy mechanisms of combining aryl phosphates with boehmite in bisphenol A polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends"

Polymer Degradation and Stability **2007** submitted

Schartel B, Braun U, Pawlowski KH

"Phosphorus-containing polymeric materials: the impact of pyrolysis on flame retardancy"

Interflam 2007, Proceedings of the eleventh international conference,
West Yard House, London **2007** 1, S. 71

Anhang

Tabelle 1 Cone Calorimeter Ergebnisse (Bestrahlungsstärken 35, 50 und 70 kWm⁻²)

System: PC/ABS +						
Bestrahlungs-	/	PTFE	BDP	BDP	RDP	TPP
stärke in kWm⁻²				+ PTFE	+ PTFE	+ PTFE
Zündzeitpunkt (t_{ign}) in s ± 5						
35	84	83	101	95	88	86
35	72	82	76	97	80	86
50	42	43	40	49	44	43
50	37	46	33	43	46	40
70	24	21	22	25	24	24
70	19	23	19	13	16	27
Brenndauer in s ± 20						
35	175	199	205	247	230	211
35	177	179	251	245	220	230
50	150	176	179	209	232	227
50	158	164	165	206	203	200
70	150	177	158	209	195	285
70	161	208	167	182	197	192
Gesamtwärmefreisetzung (THE) in MJm⁻² ± 7						
35	56,7	42,8	47,0	46,7	41,3	44,1
35	67,7	44,4	45,9	45,4	39,5	44,2
50	57,2	56,6	46,9	46,8	48,4	48,2
50	58,5	63,1	49,2	43,7	43,0	41,3
70	62,3	58,5	49,8	45,3	47,3	54,7
70	72,8	68,8	54,1	44,1	46,2	51,8
Rückstand in % ± 2,5						
35	31,5	47,4	32,5	38,2	43,6	37,5
35	25,9	46,3	29,6	43,7	48,3	34,8
50	30,5	31,6	30,4	34,5	32,2	30,2
50	29,9	26,4	28,0	35,6	30,8	35,5
70	23,3	28,9	25,1	30,1	25,1	19,9
70	18,8	21,4	23,3	33,1	25,3	20,8

Tabelle 2 Cone Calorimeter Ergebnisse (Bestrahlungsstärken 35, 50 und 70 kWm⁻²)

System: PC/ABS +						
Bestrahlungs- stärke in kWm⁻²	/	PTFE	BDP	BDP + PTFE	RDP + PTFE	TPP + PTFE
Effektive Verbrennungswärme (THE / ML) in MJ(m²g)⁻¹ ± 0,1						
35	2,24	2,31	1,91	2,10	2,02	1,94
35	2,59	2,35	1,78	2,30	2,08	1,87
50	2,33	2,34	1,85	1,99	1,98	1,91
50	2,37	2,42	1,87	1,90	1,71	1,75
70	2,31	2,31	1,83	1,79	1,74	1,88
70	2,54	2,45	1,94	1,82	1,69	1,79
Maximale Wärmefreisetzungsrate (pHRR) in kWm⁻² ± 25						
35	454	354	393	363	300	334
35	618	378	309	283	318	381
50	617	488	482	343	388	387
50	722	622	503	371	358	366
70	649	644	540	393	361	299
70	623	587	585	431	416	402
Gesamtrauchfreisetzung (TSR) ± 250						
35	2475	2009	3657	3098	2867	3417
35	2523	2111	3061	3118	2957	3550
50	2627	2164	3600	3553	3605	3755
50	2190	2341	4718	3461	3731	3967
70	3236	3147	5070	4094	4278	4538
70	3026	3361	4287	3316	3704	4124
Effektive Rauchfreisetzung (TSR / ML) in g⁻¹ ± 15						
35	98	109	149	140	141	151
35	97	112	118	158	156	150
50	107	89	142	151	148	149
50	89	90	179	150	149	169
70	120	124	186	162	157	156
70	106	120	154	137	135	142

Tabelle 3 Cone Calorimeter Ergebnisse (Bestrahlungsstärken 35, 50 und 70 kWm⁻²)

System: PC/ABS + PTFE + Bestrahlungs- stärke in kWm⁻²	AIOOH	AIOOH + BDP	ZnB	ZnB + BDP	Talk	Talk + BDP
Zündzeitpunkt (t_{ign}) in s ± 5						
35	70	77	78	76	80	76
35	77	78	71	76	72	86
50	44	40	35	39	43	44
50	42	38	34	34	47	48
70	23	24	19	22	28	23
70	21	24	22	22	23	25
Brenndauer in s ± 20						
35	278	271	333	203	253	257
35	265	282	265	194	300	256
50	229	395	217	237	245	277
50	210	223	263	254	244	249
70	193	177	203	257	242	259
70	177	228	206	272	184	242
Gesamtwärmefreisetzung (THE) in MJm⁻² ± 7						
35	59,8	50,6	60,3	35,6	55,3	43,3
35	64,5	47,3	56,4	36,2	60,9	50,6
50	63,3	60,6	57,2	44,9	57,7	48,5
50	60,5	48,5	68,2	57,9	66,5	51,2
70	63,9	46,7	60,0	55,6	64,4	45,4
70	61,5	46,1	63,0	57,8	66,6	54,5
Rückstand in % ± 2,5						
35	32,7	32,9	33,0	58,8	39,4	41,9
35	30,5	38,1	37,1	59,3	34,0	41,3
50	27,0	25,3	36,5	49,3	35,1	38,6
50	28,8	35,3	24,8	32,8	32,4	39,2
70	28,3	31,1	31,9	28,9	32,0	44,6
70	28,5	34,2	30,3	32,8	31,0	35,6

Tabelle 4 Cone Calorimeter Ergebnisse (Bestrahlungsstärken 35, 50 und 70 kWm⁻²)

System: PC/ABS + PTFE + Bestrahlungs- stärke in kWm⁻²	AIOOH	AIOOH + BDP	ZnB	ZnB + BDP	Talk	Talk + BDP
Effektive Verbrennungswärme (THE / ML) in MJ(m²g)⁻¹ ± 0,1						
35	2,39	2,01	2,47	2,28	2,39	1,95
35	2,51	2,02	2,46	2,35	2,43	2,25
50	2,34	2,16	2,45	2,36	2,35	2,09
50	2,30	1,99	2,49	2,30	2,60	2,19
70	2,42	1,80	2,42	2,07	2,51	2,14
70	2,33	1,85	2,47	2,27	2,57	2,20
Maximale Wärmefreisetzungsrate (pHRR) in kWm⁻² ± 25						
35	334	271	272	253	283	235
35	321	252	304	254	258	250
50	366	265	365	286	323	243
50	415	303	374	293	330	303
70	556	380	504	303	456	255
70	524	369	473	361	584	294
Gesamtrauchfreisetzung (TSR) ± 250						
35	2904	3693	2561	1795	2692	2146
35	2493	2445	1888	1279	1790	2510
50	2854	3454	2908	2619	3444	3643
50	3675	4087	2832	2723	2626	2901
70	3777	4762	3060	3874	3339	2901
70	3460	4135	2755	3149	2688	3488
Effektive Rauchfreisetzung (TSR / ML) in g⁻¹ ± 15						
35	116	147	105	115	116	96
35	97	105	82	83	71	112
50	106	123	125	134	140	157
50	139	168	103	108	102	124
70	143	183	123	145	130	137
70	131	166	108	124	104	141

Tabelle 5 Abkürzungen und Übersetzungen der verwendeten englischen und deutschen Begriffe

Abkürzung	Englischer Begriff	Deutsche Übersetzung
ATR	Attenuated total reflexion	Abgeschwächte Totalreflexion
	Char	Graphitartiger Rückstand
χ	Combustion efficiency	Verbrennungseffizienz
CP	Cross polarisation	Kreuzpolarisation
DTG	Differential thermogravimetry	Differentielle Thermogravimetrie
	Flameout	Brandende
	Flashover	Flammenübersprung
FTIR	Fourier Transformation Infrared Spectroscopy	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
h_c^0	Heat of complete combustion of volatiles	Effektive Verbrennungswärme der Gase
h_g	Heat of gasification	Nötige Wärme, um den Brennstoff in die Gasphase zu überführen
HOC_{Bomb}	Heat of combustion (bomb calorimeter)	Brennwert (aus Bombenkalorimeter)
HRP	Heat release parameter	Wärmefreisetzungsparameter
HRR	Heat release rate	Wärmefreisetzungsrate
LOI	Limiting oxygen index	Sauerstoff-Index-Test
MAS	Magic angle spinning	
μ	Residue	Rückstand
NMR	Nuclear magnetic resonance	Kernresonanz-Spektroskopie
PCFC	Pyrolysis combustion flow calorimeter	
pHRR	Peak of heat release rate	Maximale Wärmefreisetzungsrate
T_{DTGmax}	Temperatur der maximalen Massenverlustrate	
TEM	Transmission electron microscopy	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetry	Thermogravimetrie
THE	Total heat evolved	Gesamtwärmefreisetzungsrate
THE/ML	Total heat evolved per mass loss	Effektive Verbrennungswärme im Cone Calorimeter
t_{ign}	Time to ignition	Zündzeitpunkt
T_{Onset}	Onset-Temperature	Temperatur Abbaubeginn
TSR	Total smoke release	Gesamtrauchfreisetzung
TSR/ML	Total smoke release per mass loss	Effektive Gesamtrauchfreisetzung

Tabelle 6 Abkürzungen der Materialnamen

Materialabkürzungen	Vollständiger Ausdruck
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat
AIOOH	Aluminiumoxidhydroxid, Böhmit
BDP	Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat)
CO₂	Kohlenstoffdioxid
HF	Flusssäure
PC	Polycarbonat
PTFE	Polytetrafluorethylen
RDP	Resorcinol-bis(diphenylphosphat)
SAN	Styrol-Acrylnitril
TPP	Triphenylphosphat
ZnB	Zinkborat

Tabelle 7 Übersicht der charakteristischen Banden der TG-FTIR-Messungen aller untersuchten Systeme zur Ermittlung der Produktfreisetzungsraten (ausgesucht nach Unverwechselbarkeit und nicht nach Intensität)

Produkt	FTIR - Bande in cm⁻¹
Kohlenstoffdioxid	2361
Methan	1305
Phenolderivate	3656
Styrol	910

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2005 bis September 2007 an der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung im Rahmen des Doktorandenprogramms und in Kooperation mit der Bayer MaterialScience AG angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Manfred Hennecke und Herrn Prof. Dr. Rainer Haag danke ich für die Übernahme der Begutachtung und die Betreuung der Arbeit von offizieller Seite.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Bernhard Schartel und Frau Dr. Ulrike Braun für die wissenschaftliche und fachliche Unterstützung und vor allem für die überaus freundliche Betreuung, die weit über das normale Maß hinausging.

Besonders herzlich bedanke ich mich bei meinen Kollegen und Kolleginnen der Fachgruppe VI.3 für ein großartiges Arbeitsklima und ihre Hilfsbereitschaft, speziell Uta Knoll, André Weiß, Horst Bahr, Petra Fengler, Dietmar Neubert, Kerstin Brademann-Jock, Karin Richter und Sabine Kowallik. Mein Dank gilt auch allen weiteren Kollegen der BAM, die mich bei der Durchführung der Untersuchungen unterstützt haben, vor allem Mario-Augusto Fichera, Dr. Harald Goering und Birgit Schneider.

Frau Dr. Vera Buchholz, Herrn Dr. Thomas Eckel und Herrn Dr. Dieter Wittmann von der Bayer MaterialScience AG danke ich für die Bereitstellung der Proben und für die hilfreichen Diskussionen und Anregungen.

Herrn Dr. Richard Lyon und Herrn Richard Walters danke ich für ihre Gastfreundschaft und die Möglichkeit an der FAA (Federal Aviation Administration in Atlantic City, USA) Messungen durchzuführen.

Meiner Familie, meinen Freunden und vor allem Matthias Richter danke ich für ihren menschlichen Beistand und ihren stärkenden Rückhalt.

Diese Arbeit ist L. E. gewidmet.