

Dipl.-Chem. Ulrike Braun

**Wirkungsmechanismen von  
Rotem Phosphor als Flammschutzmittel  
in Thermoplasten**

Die vorliegende Arbeit entstand an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM). Es handelt sich hierbei um eine beim Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie der Freien Universität Berlin eingereichte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Doktor der Naturwissenschaften – Dr. rer. nat. – vorgelegt von Dipl.-Chem. Ulrike Braun aus Halle/Saale.

1. Gutachter                      Prof. Dr. rer. nat. M. Hennecke  
2. Gutachter                      Prof. Dr. rer. nat. H. Baumgärtel

Disputation:                      1. Dezember 2004

Impressum

**Wirkungsmechanismen von Rotem Phosphor als  
Flammschutzmittel in Thermoplasten**

2005

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](mailto:info@bam.de)  
Internet: [www.bam.de](http://www.bam.de)

Copyright © 2005 by Bundesanstalt für  
Materialforschung und -prüfung (BAM)

Verlag und Vertrieb:  
Wirtschaftsverlag NW  
Verlag für neue Wissenschaft GmbH  
27568 Bremerhaven  
Telefon: +49 471 94544-0  
Telefax: +49 471 94544-77/-88

Layout: BAM-Arbeitsgruppe Z.03

ISSN 1613-4249  
ISBN 3-86509-303-5

## Kurzfassung

Polymere sind auf Grund ihrer chemischen Natur brennbar und müssen deshalb in Bereichen, in denen sie einem gewissen Brandrisiko ausgesetzt sind, flammgeschützt werden, z. B. im Transportbereich, im Bauwesen oder der Elektronik. Die Verwendung von Rotem Phosphor als Flammschutzmittel in Thermoplasten ist eine ökologisch unbedenkliche Alternative zu den halogenierten Additiven.

In der vorliegenden Arbeit wurde die zentrale Frage geklärt, mit welchen Mechanismen und unter welchen Voraussetzungen Roter Phosphor als Flammschutzmittel in Thermoplasten wirkt. Dazu wurde das Brandverhalten von Rotem Phosphor in HIPS, PBT und PA66, untersucht. Darüber hinaus wurde gezeigt, wie die Wirksamkeit von Rotem Phosphor in HIPS und PBT durch Kombination mit anderen Flammschutzmitteln, wie Melamin-polyphosphat, Melamincyanurat und Magnesiumhydroxid, zu verbessern ist.

Das Zersetzungsverhalten wurde mit verschiedener Thermoanalytischer Methoden (TG-FTIR, TG-MS) und das Brandverhalten durch Cone Calorimeter Messungen bei verschiedenen externen Wärmeeinträgen charakterisiert. Die Bestimmung der Entflammbarkeit erfolgte mit LOI Tests und die chemische Analyse des Verbrennungsrückstandes mit XPS. Auf Basis der Ergebnisse entstanden Modelle für die Zersetzung der Materialien und die Beschreibung der Flammschutzwirkung.

Roter Phosphor kann in der Festphase wirken, indem er die Rückstandbildung von Polymermaterial fördert oder in der Gasphase, wo er als Radikalfänger den Oxidationsprozess in der Flamme hemmt. In PA66 wirkt Roter Phosphor in der Festphase und in HIPS in der Gasphase. In PBT wurden beide Mechanismen in Abhängigkeit vom pH-Wert nachgewiesen. Wird Roter Phosphor mit Brennstoffverdünnern wie Melaminspezies in HIPS und PBT kombiniert, tritt eine unabhängige Wirkung beider Flammschutzzusätze auf. Das Brandverhalten des kombinierten Materials kann durch Superposition der einfach flammgeschützten Materialien beschrieben werden. In Kombination mit Barrierebildner wie Magnesiumhydroxid in HIPS ist zwar auch eine überwiegende, unabhängige Wirkung zu beobachten, jedoch tritt ein leichter Antisynergismus auf. Dieser basiert auf der Bildung einer Magnesiumphosphatbarriere, die die Effizienz von Phosphor als Radikalfänger einschränkt.

Die Arbeit zeigt, dass die Aktivität von Phosphor als Flammschutzmittel in Thermoplasten vom Wassergehalt im Polymer, vom pH-Wert und von der Gegenwart einer funktionellen Gruppe abhängt. Die Effizienz von Phosphor als Flammschutzmittel in der Fest- oder Gasphase wird von den Brandbedingungen beeinflusst.

## Abstract

Polymers are flammable due to their chemical nature. As a consequence they must be treated with flame-retardants before they can be used in fields with high flammability risks, such as transport, electronic devices and building construction. The use of red phosphorus as a fire retardant has been encouraged because it is an environmentally friendly alternative to halogenated compounds.

The intention of this thesis was to evaluate the potential of red phosphorus as a flame retardant and to determine its fire-retardant mechanisms in different thermoplastics. The thermal decomposition and combustion behaviour of HIPS, PBT and PA66 containing red phosphorus was studied. It further investigated how the activity and efficiency of red phosphorus in HIPS and PBT was influenced by additional flame retardants such as melamine polyphosphate, melamine cyanurate and magnesium hydroxide.

The decomposition process was characterized by means of different thermogravimetric methods (TG-FTIR, TG-MS), and the combustion behaviour by cone calorimeter measurements at various external heat fluxes. The flammability was investigated with LOI and the residue of combustion was analysed by means of XPS. Based on these results models for decomposition process were postulated.

Red phosphorus can act both by promoting char formation in the condensed phase, and through radical trapping in the gas phase. Red phosphorus acts in the condensed phase in PA66, and in the gas phase in HIPS. In PBT both mechanisms were observed, depending on the pH value. When red phosphorus is combined with fuel-dilution additives such as melamine species in HIPS and PBT, both flame retardants act independently. The combustion behaviour of the combined material can be described by superposition of the distinct flame-retarded materials. In the presence of a barrier former, such as magnesium hydroxide in HIPS, the gas-phase mechanism of red phosphorus remains unaffected; however, a slight anti-synergism results. This is based on formation of a magnesium phosphate barrier, which influences the efficiency of phosphorus as a radical trap.

The results showed that the activity of phosphorus as a flame retardant in thermoplastics depends on the water content of the polymer, the pH value and the presence of functional groups in the polymer. The efficiency of phosphorus as a flame retardant in the condensed and gas phases depends on combustion conditions.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> .....	<b>3</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>9</b>
<b>2 Grundlagen</b> .....	<b>11</b>
2.1 Wärmeabgabe .....	13
2.2 Entzündbarkeit .....	15
2.3 Kinetik und Thermodynamik .....	17
2.4 Brandnebenerscheinungen .....	21
2.5 Wirkung von Flammschutzmitteln.....	21
<b>3 Materialien und Methoden</b> .....	<b>25</b>
3.1 Untersuchte Materialien.....	25
3.1.1 Struktur und Reaktivität .....	25
3.3.2 Herkunft und Zusammensetzung .....	27
3.2 Methoden zur Untersuchung der Pyrolyse .....	29
3.2.1 Thermogravimetrie - Fourier Transformation Infrarot Spektroskopie (TG-FTIR) ....	29
3.2.2 Thermogravimetrie - Massenspektroskopie (TG-MS).....	31
3.2.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC) .....	32
3.3 Methoden zur Untersuchung des Brandverhaltens .....	32
3.3.1 Cone Calorimeter .....	32
3.3.2 Limited Oxygen Index (LOI).....	35
3.3.3 Photoelektronenspektroskopie (XPS).....	36
<b>4 Roter Phosphor in Thermoplasten: Pyrolyse</b> .....	<b>37</b>
4.1 Roter Phosphor in Polystyrol (HIPS) .....	37
4.1.1 Thermische Zersetzung.....	37
4.1.2 Thermo-oxidative Zersetzung.....	41
4.1.3 Modell für die Zersetzung .....	44

4.2 Roter Phosphor in Polybutylenterephthalat (PBT).....	46
4.2.1 Thermische Zersetzung.....	46
4.2.2 Thermo-oxidative Zersetzung.....	53
4.2.3 Modell für die Zersetzung.....	57
4.3 Roter Phosphor in Polyamid 66 (PA66).....	59
4.3.1 Thermische Zersetzung.....	59
4.3.2 Thermo-oxidative Zersetzung.....	64
4.3.3 Modell für die Zersetzung.....	67
4.4 Zusammenfassung.....	69
<b>5 Roter Phosphor in Thermoplasten: Brandverhalten .....</b>	<b>70</b>
5.1 Roter Phosphor in Polystyrol (HIPS).....	70
5.2 Roter Phosphor in Polybutylenterephthalat (PBT).....	76
5.3 Roter Phosphor in Polyamid 66 (PA66).....	84
5.4 Zusammenfassung.....	91
<b>6 Roter Phosphor in kombiniert flammgeschützten Thermoplasten: Pyrolyse.....</b>	<b>93</b>
6.1 Roter Phosphor / Melaminsalze.....	93
6.1.1 Thermische Zersetzung.....	93
6.1.2 Thermo-oxidative Zersetzung.....	99
6.2 Roter Phosphor / Magnesiumhydroxid.....	102
6.2.1 Thermische Zersetzung.....	102
6.2.2 Thermo-oxidative Zersetzung.....	107
6.3 Zusammenfassung.....	111
<b>7 Roter Phosphor in kombiniert flammgeschützten Thermoplasten: Brandverhalten .....</b>	<b>113</b>
7.1 Roter Phosphor / Melaminsalze.....	113
7.1.1 Wärmeabgabe.....	113
7.1.2 Verbrennungswärme.....	118
7.1.3 Entzündbarkeit und Entflammbarkeit.....	120
7.1.4 Brandnebenerscheinungen.....	121
7.1.5 Modell für das Brandverhalten.....	122

7.2 Roter Phosphor / Magnesiumhydroxid .....	123
7.2.1 Wärmefreisetzung .....	123
7.2.2 Rückstandsanalyse .....	127
7.2.3 Verbrennungswärme .....	129
7.2.4 Entzündbarkeit und Entflammbarkeit.....	132
7.2.5 Brandnebenscheinungen .....	132
7.2.6 Modell für das Brandverhalten.....	135
7.3 Zusammenfassung.....	136
<b>8 Zusammenfassung.....</b>	<b>137</b>
<b>9 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>140</b>
<b>10 Anhang .....</b>	<b>145</b>
10.1 Ergänzende Abbildungen / Tabellen.....	145
10.2 Abkürzungen .....	162





## 1 Einleitung

Polymere sind auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung brennbar, da Kohlenwasserstoffe in einer exothermen Reaktion mit Sauerstoff zu Kohlendioxid und Wasser umgesetzt werden. Um Polymere auch in Bereichen mit einem Brandrisiko einsetzen zu können, ist es notwendig, sie mit Flammschutzmitteln auszurüsten. Entsprechende Anforderungen gelten insbesondere für die Kunststoffe, die z. B. im Bauwesen, in der Elektrotechnik sowie in der Fahrzeugindustrie verwendet werden und ca. 40 % der weltweit produzierten Kunststoffe ausmachen.

Flammschutzmittel reduzieren das Risiko der Brandentstehung und der Brandausbreitung, sie ermöglichen längere Fluchtzeiten und schützen so Menschen, Sachwerte und die Umwelt. Nutzenaspekte stehen beim Einsatz von Flammschutzmitteln ganz klar im Vordergrund. Dennoch gibt es bisweilen Bedenken gegen den Einsatz von Flammschutzmitteln, insbesondere bei halogenhaltigen Additiven hinsichtlich toxikologischer und ökologischer Aspekte, weil Nutzen und Risiken unterschiedlich bewertet werden. Dieser Konflikt zeigt sich deutlich in unterschiedlichen Positionen der Verbraucherorganisationen, Umweltschutz- und Industrieverbänden sowie den Normen und Richtlinien für Abfall, Chemikalien und Brandschutz. Zum Beispiel wird von Umweltschutzverbänden oder in Skandinavien der Einsatz von Flammschutzmitteln, insbesondere der halogenhaltigen oft kritisiert, von Verbraucherorganisationen oder den USA werden jedoch hohe Brandschutzniveaus gefordert. Darüber hinaus bestehen Unterschiede zwischen den einzelnen Ländern bezüglich Anforderung an Brandschutz und in der Bewertung der Umweltproblematik. Deshalb konzentriert sich weltweit die Suche und Entwicklung von neuen Flammschutzmitteln auf halogenfreie Materialien. Eines der als physiologisch und ökologisch unbedenklich eingestuft, halogenfreien Flammschutzmitteln ist der seit vielen Jahren bekannte Rote Phosphor [UBA01].

Roter Phosphor ist ein sehr effizientes Flammschutzmittel [Peters75, Green00, Weil00, Lewin02]. Bereits Konzentrationen von unter 10 wt.-% bewirken ein deutlich verbessertes Brandverhalten. In glasfaserverstärktem Polyamid 66 wird Roter Phosphor als Flammschutzmittel kommerziell genutzt. Die Probleme beim Umgang mit Rotem Phosphor als technisches und kommerzielles Produkt in Polymeren hinsichtlich seiner Reaktivität wurden durch die Verwendung von *Master-Batches* (Vormischungen) und der Verkapselung der Partikel überwunden. Dagegen stellt die dominante Eigenfarbe sein Hauptnachteil bei der Anwendung dar [Weil00]. Bereits Materialien mit Phosphoranteilen von wenigen Prozent besitzen eine tief braune Farbe.

## 1 Einleitung

Bisher ist jedoch die wissenschaftliche Beschreibung und das Verständnis der Wirkung von Rotem Phosphor als Flammschutzmittel unvollständig und damit unbefriedigend. Es ist bekannt, dass Phosphor in der Gasphase und in der Festphase wirken kann [Hastie73, Lewin02, Schartel02a, Schartel03]. In der Gasphase wirkt er durch Radikalfang, d.h. er reagiert in der Flamme mit den Hydroxid- und Hydrogenradikalen und hemmt so den Oxidationsprozess in der Flamme [Hastie73]. Bei der Festphasenwirkung wird Phosphor im Polymermaterial oxidiert und fördert die Bildung eines verkohlten Rückstandes (*char*). Neben der Verringerung der Brandlast ist die Brennstofffreisetzungsrage verringert. In den bisherigen Arbeiten zeigte sich, dass die Wirksamkeit von Phosphor als Flammschutzmittel sehr stark von der chemischen Struktur und den Eigenschaften des verwendeten Polymers abhängt.

Im ersten Teil der Arbeit soll die zentrale Frage geklärt werden, unter welchen Voraussetzungen Roter Phosphor als Flammschutzmittel wirkt (Kapitel 4 und 5). Dazu wurde das Brandverhalten von Rotem Phosphor ( $P_r$ ) in verschiedenen Thermoplasten, nämlich Polyolefin, Polyester und Polyamid untersucht. Als reiner Kohlenwasserstoff wurde ein *High-Impact* Polystyrol (HIPS) gewählt und als heteroatomhaltiges Polymer ein Polybutylenterephthalat (PBT). Darüber hinaus lagen bereits Untersuchungen von Rotem Phosphor in Polyamid (PA66) vor [Schartel02a, Schartel03b, Schartel03], das ebenfalls ein heteroatomhaltiges Polymer ist.

Im zweiten Teil der Arbeit wird versucht, die Wirksamkeit von Rotem Phosphor als Flammschutzmittel in Polystyrol und Polyester zu verbessern, indem er mit anderen Flammschutzmitteln kombiniert wird (Kapitel 6 und 7). Als weitere Flammschutzmittel wurden Melaminsalze (Melaminpolyphosphat, Melamincyanurat) und Magnesiumhydroxid gewählt.

## 2 Grundlagen

Hastie<sup>73</sup> und van Krevelen<sup>75</sup> liefern grundlegende, systematische Arbeiten zum Brandverhalten von Polymeren. Eine detaillierte physikalisch-chemische Beschreibung des Brandprozesses kann Lyon<sup>00</sup> und Hopkins<sup>96</sup> entnommen werden. Einen Überblick zu prüf- und beurteilungstechnischen Aspekten ist Troitzsch<sup>81</sup> bzw. Troitzsch<sup>04</sup> zu entnehmen. Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen zum Brandverhalten vorgestellt werden. Sie basieren auf den oben genannten Quellen.

Vor der Betrachtung der physikalisch-chemischen Grundlagen, sollen zunächst einige Begriffe erläutert werden. Ein Brand ist ein sich unkontrolliert ausbreitendes Feuer, das Schäden anrichtet (Schadfeuer). Demnach stellt ein kontrolliertes Feuer wie z. B. im Ofen keinen Brand dar (Nutzfeuer). Als Feuer wird die Form der Verbrennung bezeichnet, die mit Flammenbildung verläuft. Der Ausdruck Flamme bezeichnet dabei den Bereich brennender Gase oder Dämpfe, von denen eine meist bläulich bis rot flackernde, sichtbare Strahlung ausgeht. Eine Verbrennung ist eine Redoxreaktion, bei der ein Stoff durch Sauerstoff oxidiert wird. Damit zählt ein Feuer zu einer der heftigeren Formen der Verbrennung, die Oxidation von z. B. Eisen zu einer langsamen oder relativ kalten.

Der zeitliche Verlauf eines Brandes lässt sich in mehrere Phasen zerlegen und ist schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt.

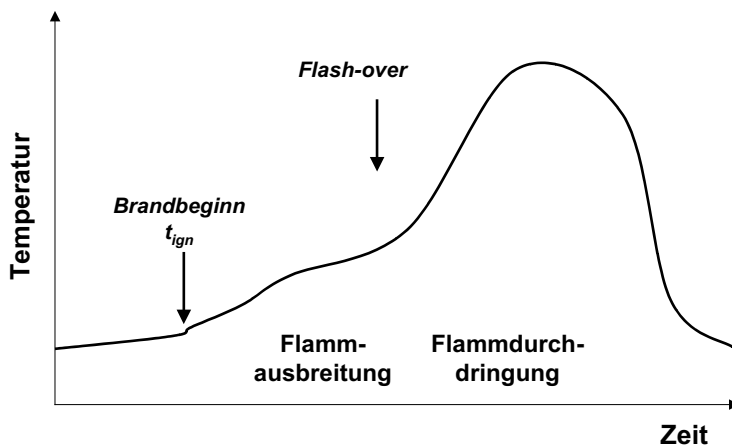


Abbildung 2.1 Schematische Darstellung eines Brandverlaufes

Durch einen äußeren Einfluss wird Material entzündet ( $t_{ign}$ ). Es entwickelt sich ein Brand, der sich kontinuierlich ausbreitet (Flammausbreitung). Durch die Wärmeabgabe (*heat*

## 2 Grundlagen

release) des Oxidationsprozesses und die dadurch bedingte Temperaturerhöhung wird ein kritischer Zustand erreicht, bei dem die Geschwindigkeit der Brandausbreitung schlagartig ansteigt. Es kommt zum Feuerübersprung (*flash-over*) und ein voll entwickelter Brand entsteht. Dieser klingt erst ab, wenn die Brandkomponenten (Brennstoff, Sauerstoff) erschöpft sind.

In einem realen Brandszenario sind Brennstoff- und Luftzufuhr bzw. -transport (Ventilation) sowie Wärmezufuhr bzw. -transport (Temperatur) die brandbestimmenden Parameter. Der Brandverlauf wird von einer Vielzahl von Variablen und Umweltbedingungen beeinflusst, deshalb ist es oft nicht möglich, ihn vollständig quantitativ zu beschreiben oder seinen Verlauf erschöpfend vorherzusagen. Jedoch wird insbesondere der Brandbeginn und die Brandentstehung von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Materialien beeinflusst. Deshalb ist es sinnvoll, auch des Brandverhalten in *small scale* Szenarien, d. h. in Brandtests im Labormaßstab mit einfachen Probenkörpern zu betrachten. Solche Untersuchungen sind weitgehend kontrollierte Verbrennungen, d.h. Ventilation, Wärmeeintrag, Zündquelle und Probengeometrie werden vorgegeben.

Eine vereinfachte, schematische Darstellung des Brandprozesses von Polymeren zeigt Abbildung 2.2.

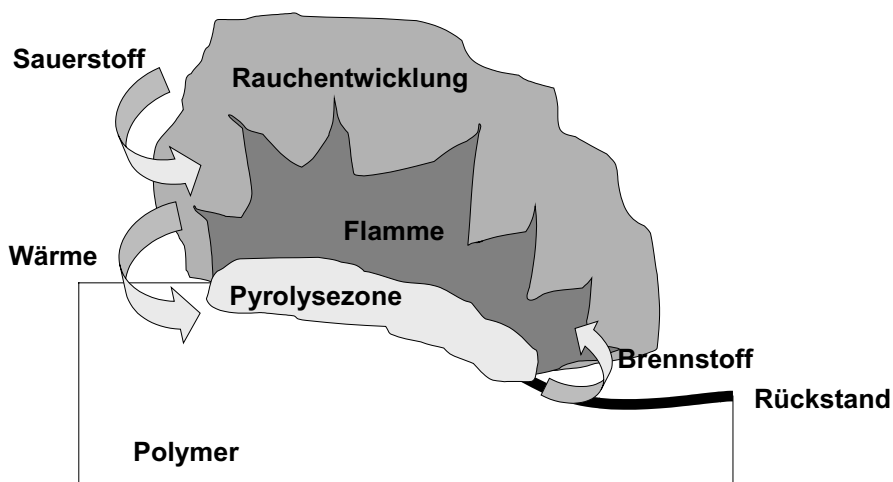
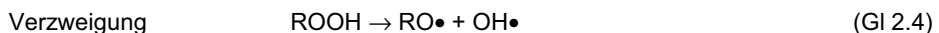
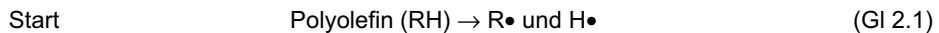


Abbildung 2.2 Schematische Beschreibung der Verbrennung von Polymeren

Polymermaterial wird in der Pyrolysezone thermisch zersetzt (Pyrolyse), der entstehende Brennstoff wird mit Luftsauerstoff oxidiert. Dieser Prozess erzeugt die Flamme. Die dabei freiwerdende Wärme wird zum Teil in die Umgebung abgegeben. Zum Teil wird sie in das Polymermaterial zurückgeführt. Bei entflammaren Kunststoffen wird allein durch diese thermische Rückkopplung der Pyrolyseprozess d. h. die Entstehung von Brennstoff aufrechtgehalten (PP, HIPS). Die einzelnen Prozesse werden im Folgenden hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Charakteristika detailliert besprochen.

## 2.1 Wärmeabgabe

Die bei der Verbrennung entstehende Wärme (*heat release*) ergibt sich aus der Differenz der endothermen Zersetzungsenthalpie des Polymermaterials und der stark exothermen Verbrennungsenthalpie des Brennstoffes. Letztere setzt sich aus einer Reihe von Radikalreaktionen zusammen, von denen die Bildung von Hydroperoxidgruppen (Gl. 2.2, Gl. 2.5) von besonderer Bedeutung ist, da deren Zerfall zur Kettenverzweigung (Gl. 2.4) und zur Bildung von außerordentlich reaktiven Spezies, wie H- oder OH-Radikale führt.



Zur physikalisch-chemischen Beschreibung des Brandverhaltens wird das Verbrennungsmodell (Abbildung 2.2) zu einem Modell mit eindimensionaler Energieübertragung vereinfacht (Abbildung 2.3). Ein stationärer Zustand wird vorgegeben. Die Materialoberfläche erfährt einen effektiven Wärmefluss  $q'_{net}$  und gibt dafür den Pyrolysegasfluss  $m'_g$  in die Flamme ab. Die Pyrolysezone mit konstanter Dicke wandert kontinuierlich mit der Zeit  $t$  durch das Polymermaterial.

Der Wärmefluss  $q$  wird in Leistung pro Substratoberfläche ausgedrückt und beschreibt den Energiebetrag/Zeit, den die Substratoberfläche erfährt. Im deutschen Sprachgebrauch wird, anstatt des Begriffes Wärmefluss der Begriff Wärmeeintrag oder Wärmeabgabe verwendet, die insofern irreführend sind, da sie keine Beträge, sondern Raten sind. In gleicher Weise wird, anstatt des Pyrolysegasflusses die Pyrolysegasabgabe verwendet, die die Pyrolysegasmenge/Zeit beschreibt, die die Materialoberfläche abgibt. Im Folgenden wird der Begriff Wärmeeintrag, bzw.

## 2 Grundlagen

Wärmeabgabe sowie Pyrolysegasabgabe verwendet. In den anschließenden Kapiteln mit den Ergebnissen werden die englischen Fachausdrücke verwendet. Eine Tabelle mit den deutschen Übersetzungen, bzw. Abkürzungen ist im Anhang angefügt.

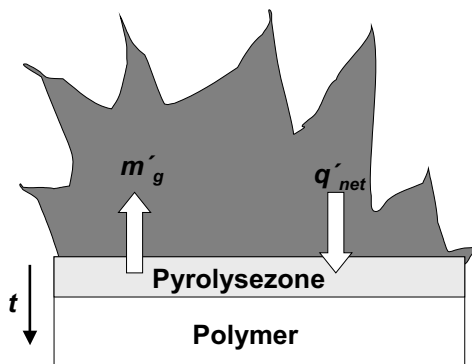


Abbildung 2.3 Vereinfachung der schematischen Beschreibung der Verbrennung von Polymeren

Der effektive Wärmeeintrag auf die Materialoberfläche setzt sich aus der Differenz von Wärmeeintrag aus einer externen Energiequelle und/oder der Oberflächenflamme sowie dem kritischen Wärmeeintrag zur Entzündung zusammen. Letzterer kann durch die Wärmeabgabe, basierend auf Strahlung und Konvektion ersetzt werden.

$$q'_{net} = q'_{ext} + q'_{flame} - \epsilon \sigma (T_s^4 - T_0^4) - h(T_s - T_0) \quad (F 2.1)$$

$q'_{ext}$  = Wärmeeintrag aus externer Energiequelle

$q'_{flame}$  = Wärmeeintrag aus Oberflächenflamme

$\epsilon$  = Emissionsverhältnis / Emissionsgrad

$\sigma$  = Boltzmannkonstante

$h$  = gemittelte Oberflächenwärmekonvektionskoeffizient

$T_s$  = Oberflächentemperatur

$T_0$  = Umgebungstemperatur

Unter der Voraussetzung des eindimensionalen, kontinuierlichen Abbrennens der Probe kann unter stationäre Bedingungen eine gemittelte Wärmeabgabe  $q'_c$  definiert werden. Diese wird mit der Pyrolyseabbaurate  $m'_g$  verknüpft (Pyrolysegasfluss).

$$q'_c = \chi h_c^0 m'_g \quad (\text{F 2.2})$$

$m'_g$  = Pyrolysegasabgabe

$h_c^0$  = Wärmeentstehung bei der vollständigen Verbrennung des Pyrolysegas

$\chi$  = Verbrennungseffizienz der Flamme

Die Pyrolysegasabgabe kann durch den effektiven Wärmeeintrag auf die Materialoberfläche sowie die *char* Bildung (siehe Kapitel 2.3) ersetzt werden. Außerdem wird die Zersetzungsenergie der Polymermenge berücksichtigt, die letztlich auch die Zersetzungstemperatur beinhaltet.

$$q'_c = \chi(1 - \mu) \frac{h_c^0}{h_g} q'_{net} \quad (\text{F 2.3})$$

$\mu$  = Rückstandsausbeute

$h_g$  = Zersetzungsenergie

Da  $\chi$  nur in einem kleinen Bereich variiert (0,5 - 0,9) und  $h_g$  für den Großteil der Polymere relativ konstant ist (2,2 – 2,8 kJ/g), sind  $\mu$  und  $h_c^0$  die brandbestimmenden Parameter. So kann die Rückstandsausbeute zwischen 0 und 0,8 g/g variieren und die Wärmeentstehung bei der Verbrennung zwischen 3 und 45 kJ/g. Während auf Basis von (F 2.3) eine konstante Wärmeabgabe resultiert, zeigt sich in realen Systemen, dass insbesondere bei *char* bildenden Materialien die Wärmeabgabe kontinuierlich absinkt. Dies ist auf ein Anwachsen des *char* an der Probenoberfläche zurückzuführen.

## 2.2 Entzündbarkeit

Um ein Polymermaterial zum Verbrennen zu bringen, muss es in brennbare Produkte überführt werden. Dies geschieht durch eine äußere Wärmequelle (Strahlung, Flamme). Bei der Zersetzung werden die Bindung im Polymer gespalten, dieser Prozess ist endotherm. Die durch die Zersetzung entstandenen brennbaren Gase mischen sich mit dem Sauerstoff der Luft und werden entweder durch eine Fremdf Flamme oder bei genügend hoher Temperatur durch Selbstentzündung zum Brennen gebracht. Die bei der Zündung stattfindende Umsetzung des Brennstoffs mit Sauerstoff ist eine stark exotherme Reaktion, die bei genügender Energiezufuhr die endotherme Pyrolysereaktion überlagert und die Flammausbreitung einleitet.

## 2 Grundlagen

Während die Entzündbarkeit die Fähigkeit eines Materials beschreibt, durch eine äußere Zündquelle entzündet zu werden, d. h. eine Flamme zu bilden, beschreibt die Entflammbarkeit die Fähigkeit eines Materials mit offener Flamme weiterzubrennen. Die Entflammbarkeit kann besonders durch mechanische Eigenschaften beeinflusst werden (Abtropfen des brennendem Probenmaterials).

Basierend auf einem Model der eindimensionalen Energieübertragung wird der effektive Wärmeeintrag bei Entzündung auf die Probe durch eine vereinfachte Form von F 2.1 beschrieben.

$$q'_{net} = q'_{ext} - \varepsilon \sigma (T_s^4 - T_0^4) - h(T_s - T_0) \quad (\text{F 2.4})$$

Für den Zündzeitpunkt ergibt sich daraus

$$t_{ign} = \frac{2}{3} \kappa \rho c \left[ \frac{T_{ign} - T_0}{q'_{net}} \right]^2 \quad (\text{F 2.5})$$

$q'_{net}$  = effektiven Wärmeeintrag auf die Materialoberfläche

$T_0$  = Umgebungstemperatur

$T_{ign}$  = Zündtemperatur (Zersetzungstemperatur)

$\kappa$  = Wärmeleitfähigkeitskoeffizient

$c$  = Wärmekapazität

$\rho$  = Dichte

Eine vergleichbare Lösung wird erreicht, wenn nur der Wärmeverlust durch Konvektion berücksichtigt wird, was beim konstanten Wärmeeintrag auf die Probenoberfläche resultiert.

$$t_{ign} = \frac{\pi}{4} \kappa \rho c \left[ \frac{T_{ign} - T_0}{q'_{net}} \right]^2 \quad (\text{F 2.6})$$

Durch die Substitution von (F 2.5) in (F 2.4) bei  $t_{ign}^{-1/2} = 0$  kann die Definition des kritischen heat flux  $q'_{cr}$  erreicht werden.

$$q'_{ext} = \varepsilon \sigma (T_s^4 - T_0^4) - h(T_s - T_0) \equiv q'_{cr} \quad (\text{F 2.7})$$



### 2.3 Kinetik und Thermodynamik

Schematisch ist die Zersetzung von Polymermaterial in Abbildung 2.4 dargestellt. Im Temperaturbereich von 600 – 800 K werden die meisten Polymere thermisch zersetzt. Der Zersetzungsmechanismus kann durch zufällige Initialzerschneidungen erfolgen. Es entsteht eine Mischung aus kleineren Oligomerfragmenten, wie sie bei Polyolefinen beobachtet werden. Polymere können auch durch Depolymerisation abgebaut werden. Es entstehen überwiegend Monomere, z. B. bei Polystyrol oder Polymethylmethacrylat. Weiterhin können Polymere komplexere Zersetzungsmechanismen und Folgereaktionen aufweisen. Zum Beispiel treten Cyclisierung, Vernetzung oder Abspaltung von Nebengruppen oder Substituenten bei Nylon oder Polyvinylchlorid auf. Das entstandene Zersetzungsgas ist sehr Kohlenwasserstoffreich, diffundiert in die Flammzone und bildet den Brennstoff. Unter bestimmten Voraussetzungen kann es zur Bildung von *char* kommen. *Char* ist partiell zersetztes Polymermaterial, welches sich zum überwiegenden Teil aus Wasserstoffarmen, polyaromatischen Kohlenstoffstrukturen zusammensetzt. Als verkohlter Rückstand ist *char* insbesondere in dem Temperaturbereich während des Brandbeginns und der Brandausbreitung (600 - 800 K) stabil und wirkt somit brandhemmend. Erst bei höheren Temperaturen (vollentwickelter Brand) zersetzt sich *char* weiter in Brennstoff und nichtbrennbaren Rückstand. Die Bildung von *char* verringert nicht nur den Anteil an Brennstoff, sie behindert auch den Transportprozess des Brennstoffs in die Flammenzone oder der Wärme in die Pyrolysezone.

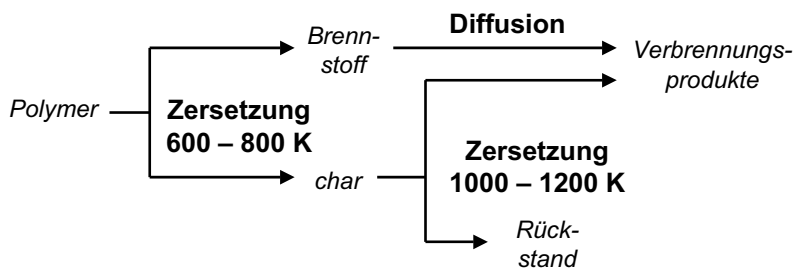


Abbildung 2.4 Schematische Beschreibung des Pyrolysemechanismus von Polymeren

Es zeigte sich, dass für reine Polymere der Rückstand der Verbrennung mit dem Rückstand der anaeroben Pyrolyse korreliert. Demnach wird der Sauerstoff über der Pyrolysezone vollständig aufgebraucht und thermo-oxidative Prozesse an der Polymeroberfläche können während der Verbrennung unberücksichtigt bleiben. Diese Beobachtung ist auch Voraussetzung für das folgende kinetische Modell.

## 2 Grundlagen

Zur Beschreibung der kinetischen Prozesse wird das in Abbildung 2.5 abgebildeten Modell verwendet. In dem vereinfachten Schema wird die Zersetzung von Polymer  $P$  durch Parallelreaktionen eines reaktiven Intermediates  $I^*$  zu Brennstoff  $G$  und  $char$   $C$  beschrieben.

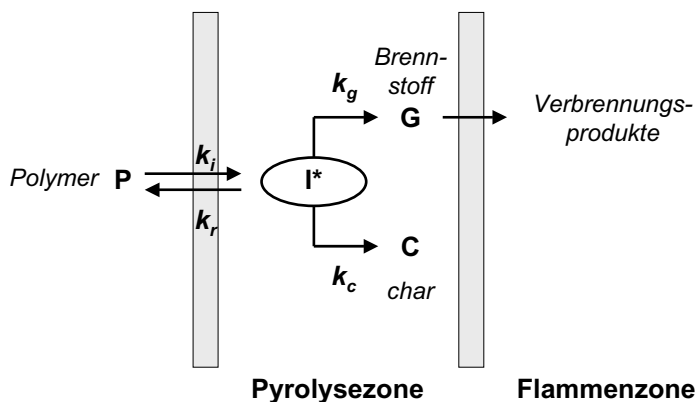


Abbildung 2.5 Modell der Zersetzung von Polymeren

Die Bildung von Hochtemperaturrückstand (Abbildung 2.4) wird nicht berücksichtigt. Die Reaktion von  $P$  nach  $I^*$ , bzw.  $I^*$  nach  $P$  ist schnell gegenüber den Reaktionen von  $I^*$  nach  $G$  und  $C$ . Unter der Voraussetzung, dass die Konzentration des Intermediates konstant ist, kann eine Pseudo-Gleichgewichtskonstante  $K$  für die Zersetzungsreaktion des Polymers definiert werden.

$$K = \frac{k_i}{k_r + k_g + k_c} \quad (\text{F 2.4})$$

$k_i, k_r, k_g, k_c$  = einzelne Geschwindigkeitskonstanten (siehe Abbildung 2.5)

Für die Polymerzerersetzung gilt damit

$$\frac{dP}{dt} = -[k_i - Kk_r]P. \quad (\text{F 2.5})$$

Da die Menge des Intermediates gegenüber der Menge des Polymers, des Brennstoffes und des  $char$  zu vernachlässigen ist, resultiert für den Massenabbau im Brandprozess ( $P = P_0 = m_0$  bei  $t = 0$ )

$$\frac{dm}{dt} = Kk_g m_0 \exp(-[k_i - Kk_r]t). \quad (\text{F 2.6})$$

Der Term  $[k_i - Kk_r]$  wird als Geschwindigkeitskonstante  $k_p$  des Pyrolyseprozesses bezeichnet und unter isothermen Bedingungen wird angenommen, dass er einer Arrhenius-artigen Gesetzmäßigkeit unterliegt.

$$k_p = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (\text{F 2.7})$$

$E_a$  = Aktivierungsenergie für den Pyrolyseprozess

$A$  = Frequenzfaktor für den Pyrolyseprozess

$R$  = Gaskonstante

$T$  = Temperatur

Die Lösung von F 2.6 ergibt damit zum Zeitpunkt  $t$

$$\frac{m(t)}{m_0} = Y_c(T) + [1 - Y_c(T)] \exp(-k_p t). \quad (\text{F 2.8})$$

$Y_c(T)$  beschreibt die Massenfraktion des *char*, welcher sich aus den Geschwindigkeitskonstanten der Brennstoffbildung und der *char* Bildung zusammensetzt.

$$Y_c(T) = \frac{k_c}{k_g + k_c} \quad (\text{F 2.9})$$

Wird die Kinetik unter nicht-isothermen Bedingungen (Brandtest, TG-Experimente) betrachtet wird eine vergleichbare Lösung der Geschwindigkeitsgleichung des Polymermassenabbaus bei der Temperatur  $T$  erzeugt. Die konstante Heizrate ( $dT/dt = \beta = \text{konstant}$ ) transformiert die Integrationsvariable von der Zeit in Temperatur.

$$\frac{m(T)}{m_0} = Y_c(T) + [1 - Y_c(T)] \exp\left(-\frac{k_p RT^2}{\beta(E_A + 2RT)}\right) \quad (\text{F 2.10})$$

$\beta$  = Heizrate des Zersetzungsexperimentes

## 2 Grundlagen

Polymere sind im festen Zustand nicht entflammbar. Um sie zu entflammen, müssen sie thermisch in Brennstoff zersetzt werden. Dazu müssen die Bindungsenergien einzelner Atombindungen überwunden und die Zersetzungsprodukte, z. B. die Monomere, der Flammenzone zugeführt werden. Die notwendige Aktivierungsenergie entspricht der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$ , welche sich aus enthalpischen  $\Delta H$  und entropischen  $\Delta S$  Beiträgen zusammensetzt (*Gibbs Gleichung*).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{F 2.11})$$

Die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie wird durch die Arrhenius Gleichung beschrieben. Unter der Annahme, dass der hoch energetische Zustand  $I^*$  keine weitere Energie benötigt oder abgibt um zu den Produkten  $G$  und  $C$  zu reagieren, gilt für die Geschwindigkeitskonstante des Pyrolyseprozesses entsprechend F 2.7

$$k_p = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) = [(k_g + k_c) \exp(\Delta S^*/R)] \exp(-\Delta H^*/RT). \quad (\text{F 2.12})$$

Der entropische Beitrag der freien Reaktionsenthalpie fließt in den präexponentiellen Faktor ein, während die Aktivierungsenergie des Zersetzungsprozesses nur durch den enthalpischen Beitrag bestimmt wird. Dieser setzt sich aus einer Reihe Einzelbeiträgen zusammen.

$$E_A \equiv \Delta H^* = \Delta H_s + \Delta H_f + \Delta H_d + \Delta H_v \quad (\text{F 2.13})$$

$$\Delta H_s = \text{Enthalpie des Systems} \left( \Delta H_s = \int \sum_i c_{pi} dt \right)$$

$\Delta H_f$  = Schmelzenthalpie bei semikristallinen Polymeren

$\Delta H_d$  = Bindungsdissoziationsenergie

$\Delta H_v$  = Verdampfungsenthalpie

Die molare Reaktionsenthalpie ist für Polymere normalerweise endotherm und liegt in der Größenordnung von 200 – 400 kJ/mol.

## 2.4 Brandnebenscheinungen

Im Brandfalle treten Brandnebenscheinungen auf. Dazu zählen die Entwicklung von Rauch, toxischen und korrosiven Gasen (CO, HCN bzw. HCl).

Rauch ist das Ergebnis einer unvollständigen Verbrennung. Er wird definiert als eine Dispersion fester und/oder flüssiger Teilchen in einem aus Verbrennungsgasen und Luft bestehenden Trägergas. Die Teilchen bestehen aus Tröpfchen und Partikeln von Teer, Ruß, Asche und Pyrolysaten. Die Rauchentwicklung hängt von einer Reihe von Faktoren ab, dazu zählen unter anderem Sauerstoffangebot, Beschaffenheit und Eigenschaften des brennbaren Materials.

Auch die Bildung von Kohlenmonoxid (CO) ist üblicherweise auf eine unvollständige Oxidationsreaktion während des Brandprozesses zurückzuführen. Die Umsetzung von Polymermaterial zu Kohlendioxid erfolgt schneller als die Weiterreaktion von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>). Da CO metastabil ist, kommt es bei einer schlecht ventilerten Verbrennung zu einem Anstieg in der CO Entwicklung. Darüber hinaus kann die Beschaffenheit und Eigenschaften des Polymermaterials zu einer erhöhten CO Entwicklung führen.

## 2.5 Wirkung von Flammenschutzmitteln

Mit einem Flammenschutzmittel soll der Verbrennungsprozess des Polymers gehemmt, im Idealfalle unterbunden werden. Ein Flammenschutzmittel kann die Entzündbarkeit, die Entflammbarkeit, die Flammausbreitung und/oder die Brandlast beeinflussen. Dabei kann es über verschiedenen Mechanismen wirken.

Flammenschutzmittel können als Radikalfänger in der Gasphase die Oxidationsreaktion hemmen und damit die Rückkopplung der freigesetzten Wärme verringern. Im Idealfall verhindern sie die Bildung von zündfähigen Gasgemischen oder setzen die Wärmefreisetzung des Polymers soweit herab, dass es zur Selbstverlöschung kommt. Typische Vertreter dieser Flammenschutzmittelgruppe sind halogenhaltige Organyle (Cl, Br). Die Flammenschutzwirkung beruht auf der Umsetzung der Halogenverbindungen zu Halogenwasserstoff (Gl. 2.6), der mit den freien H oder OH Radikalen reagiert (Gl.2.7, Gl. 2.8). Der verbrauchte Halogenwasserstoff wird durch die Umsetzung mit Kohlenwasserstoff wieder regeneriert (Gl. 2.9) und kann wieder als Radikalfänger wirken.



## 2 Grundlagen



Eine ähnliche Flammenschutzwirkung kann auch bei den Phosphorverbindungen beobachtet werden. Abhängig von der Ausgangsverbindung reagiert der Phosphor direkt (Gl.2.10, Gl. 2.11) oder das Phosphormonoxid (Gl.2.12, Gl. 2.13) mit den H und OH Radikalen. Auch hier kann es zu einer Regenerationsreaktion kommen (Gl. 2.14).



Andere Flammenschutzmittel initiieren die *char* Bildung in der Festphase und verringern so die Brennstofffreisetzung bzw. die Brennstofffreisetzungsrate. Gleichzeitig wird auch hier die thermische Rückkopplung durch die Bildung von verkohlten Oberflächen gehemmt. Ein solches Verhalten kann auch bei Rotem Phosphor beobachtet werden. Der Phosphor wird zu Phosphorsäuren in der Festphase oxidiert, die Phosphorsäure verestert mit dem Polymersubstrat und bildet so eine vernetzte Struktur aus Kohlenstoff und Phosphaten. Der gebildete *char* entspricht einer Reduktion des Brennstoffes und kann als Barriere auf den Stofftransport wirken.

Flammenschutzmittel können als Brennstoffverdünner durch das endotherme Abspalten nicht-brennbarer Gase, wie z. B.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  oder  $\text{NH}_3$  in der Gasphase wirken. Durch die Brennstoffverdünnung der Flammenzone und der Verringerung der Brandlast wird die thermische Rückkopplung herabgesetzt. Melamincyanurat wirkt auf Basis eines solchen Flammschutzeffektes. Auch Aluminiumtrihydroxid oder Magnesiumhydroxid sind typische Vertreter dieser Flammenschutzmittel, indem sie Wasser abspalten. Drüber hinaus hinterlassen sie einen nicht brennbaren Rückstand, der wiederum als innerter Füllstoff bzw. als Barriere wirken kann.

Das Brandverhalten kann durch innerten Füllstoff in der Festphase beeinflusst werden. Signifikante Effekte treten erst bei hohen Füllgraden auf, da lediglich Polymermaterial durch nicht brennbares Material ersetzt wird. Ein größerer Effekt wird erzielt, wenn der innerte Füllstoff eine effiziente Barrierschicht für den Brennstoff- oder Wärmetransport

bildet. Dies wird besonders durch physikalische Eigenschaften erzielt. Eine Barrierschicht kann z. B. durch die Zugabe von Schichtsilikaten erzielt werden. Effiziente Barrierschichten können insbesondere durch intumeszierende (anschwellende) Zusätze erreicht werden, diese beeinflussen den Brandverlauf insbesondere durch die Hemmung des Wärmetransportes.

Auf Basis der vorgestellten Abhängigkeit in (F 2.3) hemmen Flammschutzmittel die Entflammbarkeit und Flammausbreitung, indem sie den Rückstand  $\mu$  erhöhen (*char* Bildner, Barrierebildner), die Wärmeentstehung bei der vollständigen Verbrennung des Pyrolysegases  $h_c$  herabsetzen (Radikalfänger, Brennstoffverdünner) oder die Transportprozesse behindern, indem  $q'_{net}$  verringert wird (Barrierebildner). Zusätzlich verringern die Radikale auch die Verbrennungseffizienz der Flamme  $\chi$ , bei Brennstoffverdünnern wirkt sich auch eine Erhöhung von der Verdampfungswärme des Polymers  $h_g$  positiv auf die Verringerung der Wärmeabgaberate aus.

Die Entzündbarkeit wird in ähnlicher Weise von Flammschutzmitteln beeinflusst. Da hier die brandbestimmenden Parameter jedoch im Nenner der Gleichung (F 2.6) stehen (Substitution von F 2.3 in F 2.6), resultiert eine Verlängerung des Entzündungszeitpunktes. Dies gilt aber nur unter der Voraussetzung, dass der Pyrolyseprozess des Polymers und damit die Stoffeigenschaften des Materials nicht vom Flammschutzzusatz beeinflusst wird.

Die Brandlast wird effizient bei *char* Bildnern beeinflusst, während bei Brennstoffverdünnern und Barrierebildnern die Brandlast nur hinsichtlich der Ersetzung des Polymermaterials durch Flammschutzmittel verringert wird. Radikalfänger sind in sehr geringen Zusätzen wirksam. Sie hemmen den Oxidationsprozess der Flamme und beeinflussen die Brandlast durch eine unvollständige Oxidation des Brennstoffes.

Die Wahl eines Flammschutzmittels für ein Polymer richtet sich zum einen nach seinen Materialeigenschaften (Verarbeitung, elektrische und photochemische Eigenschaften, usw.), zum anderen jedoch auch nach seiner Wirkungsweise bei unterschiedlichen Brandszenarien. Die Brandszenarien entsprechen der Verwendung des Kunststoffes und werden in genormten Brandtests nachgestellt. Entscheidende Unterschiede bestehen zwischen einzelnen Brandtests in der Höhe des *external heat flux* (externe Wärmeeinstrahlung) auf das Probenmaterial. In der Praxis werden Entzündbarkeit und Entflammbarkeit in Tests mit niedrigen *external heat fluxes* untersucht, Flammausbreitung und Brandlast mit höheren *external heat fluxes*. Für die Anwendung ist die Entflammbarkeit das Hauptkriterium für die Beurteilung von polymeren

## 2 Grundlagen

Werkstoffen. Ein flammgeschützter Kunststoff kann so unter niedrigen *external heat fluxes* sehr gute Brandeigenschaften aufweisen, während bei hohen *external heat fluxes* das Flammschutzmittel keine Verbesserung bewirkt. Zum umfassenden Verständnis des Brandverhaltens und der Flammschutzmechanismen ist es deshalb notwendig, Materialien bei verschiedenen *external heat fluxes* zu untersuchen.

Flammschutzmittel beeinflussen die Brandnebenerscheinungen. Durch die Hemmung des Oxidationsprozesses durch Radikalfänger kann es zu einem Anstieg an unvollständig oxidierten Brennstoffprodukten kommen und damit zum Anstieg von Rauch und CO. *Char* Bildung oder eine Verringerung der Flammausbreitung durch Brennstoffverdünner oder Barrieren kann zu einer Reduktion der Brandnebenerscheinungen führen.



## 3 Materialien und Methoden

### 3.1 Untersuchte Materialien

#### 3.1.1 Struktur und Reaktivität

Im ersten Teil der Arbeit soll die zentrale Frage geklärt werden, unter welchen Voraussetzungen Roter Phosphor als Flammschutzmittel wirkt. Dazu wurde das Brandverhalten von Rotem Phosphor als Flammschutzmittel wirkt. Dazu wurde das Brandverhalten von Rotem Phosphor ( $P_r$ ) in strukturell verschiedenen Thermoplasten [Christen99, Cowie97] untersucht. Als reines Kohlenwasserstoffpolymer wurde ein *High-Impact* Polystyrol (HIPS) gewählt und als sauerstoffhaltiges Polymer ein Polybutylenterephthalat (PBT). Darüber hinaus lagen bereits Untersuchungen von Rotem Phosphor in Polyamid (PA66) vor. Polyamid ist ein sauerstoff- und stickstoffhaltiges Polymer und besitzt eine den Polyester verwandte, funktionelle Acylgruppe. Vergleichend sind die Strukturen aller drei Polymere in Abbildung 3.1 aufgeführt.

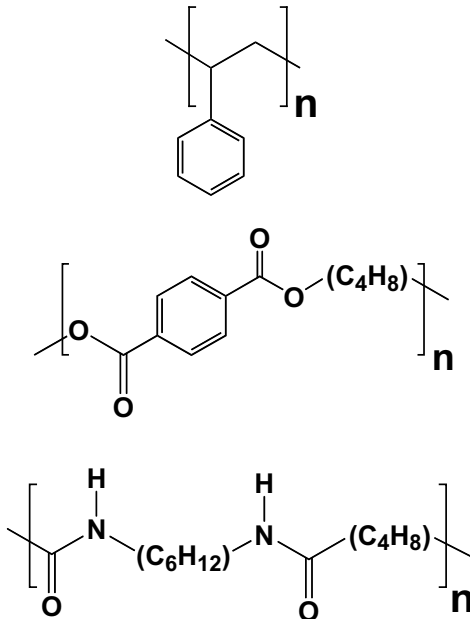


Abbildung 3.1 Struktur Polystyrol (oben), Polybutylenterephthalat (mitte) und Polyamid 6,6 (unten).

Roter Phosphor ist neben weißem, violetten und schwarzem Phosphor eine der Phosphor Modifikationen [Hollemann85, Shriver94]. Sie kann durch amorph vorliegende, polymerisierte  $P_4$  Tetraeder beschrieben werden. In seiner thermischen Stabilität und seiner Reaktivität mit Sauerstoff liegt er zwischen weißem und violetten Phosphor, das heißt unter Normalbedingungen reagiert er nicht mit Luft (Abbildung 3.2).

### 3 Materialien und Methoden

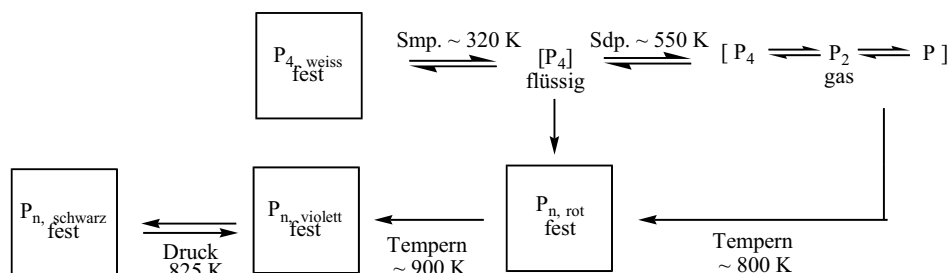
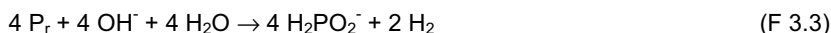
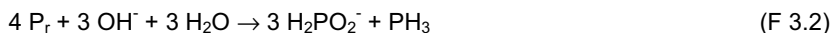


Abbildung 3.2 Phasendiagramm von Phosphor

Roter Phosphor (P<sub>r</sub>) sublimiert oberhalb 690 K [Lomakin01]. Im gasförmigen Zustand liegt er als P<sub>4</sub> Molekül vor, welches bei höheren Temperaturen zu P<sub>2</sub> und P dissoziiert. In Gegenwart von Luft kann Phosphor bei höheren Temperaturen stark exotherm mit Sauerstoff reagieren [Hollemann85]. In thermogravimetrischen Experimenten ist dieser Vorgang für Roten Phosphor ab einer Temperatur von ca. 450 K zu beobachten [Cullis86].



Mit Wasser im alkalischen Medium disproportioniert P<sub>r</sub> zu Phosphinaten und Phosphorwasserstoff [Semenzin94]. Da Phosphorwasserstoff ein starkes Reduktionsmittel ist, reduziert er Wasser zu Wasserstoff.



Im zweiten Teil der Arbeit wurde P<sub>r</sub> mit weiteren Flammschutzmitteln kombiniert, um so seine Flammschutzeigenschaften in HIPS und PBT zu verbessern. Als weitere Flammschutzmittel wurden Melaminpolyphosphat und Melamincyanurat, sowie Magnesiumhydroxid verwendet.

In Abbildung 3.3 sind die Strukturen der beiden Melaminspezies dargestellt [Hollemann85, Christen90]. Melaminpolyphosphat (MeIPPP) ist das Melaminsalz des Polyphosphates. Polyphosphate (P<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub><sup>(n+2)-</sup>) leiten sich von kondensierten Phosphorsäuren mit einer hohen Anzahl an Wiederholungseinheiten (n = 3 - 5.000) ab. Ringförmig, kondensierte Phosphorsäuren mit einer Wiederholungseinheit von n = 3 - 8 werden als Metaphosphate ((PO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>n</sub>) bezeichnet, kondensierte Phosphorsäuren mit n = 2 als Pyrophosphate (P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>). Melamincyanurat (MeICy) ist das Melaminsalz der Cyanursäure.

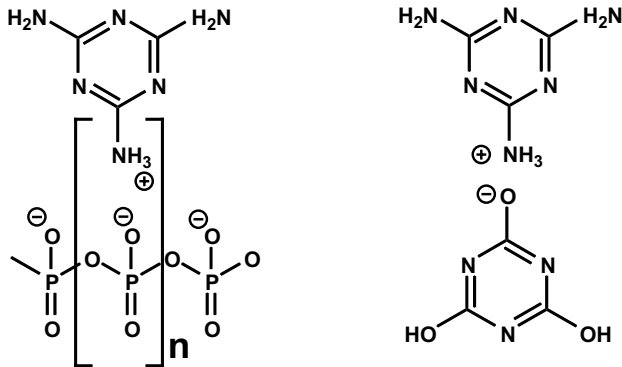
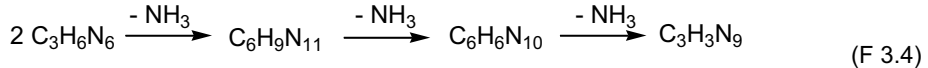


Abbildung 3.3 Struktur Melaminpolyphosphat (links) und Melamincyanurat (rechts)

In ihrer Verwendung als Flammschutzmittel sind beide Melaminverbindungen Brennstoffverdünner [Camino91, Levchik97]. Bei Melaminpolyphosphat ist durch den Polyphosphatanteil noch ein anorganischer Rückstand vorhanden, der Barriereigenschaften aufweist. Über die Zersetzung von Melamin ist bekannt, dass es bei höherer Temperatur sukzessive Ammoniak abspaltet und zu hoch vernetzten Stickstoff-Kohlenstoffverbindungen vernetzt [Camino91].



Magnesiumhydroxid ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) als Flammschutzmittel wirkt auf Basis eines brennstoffverdünnenden Effektes und einer Barrierebildung [Hornsby94, Hornsby96, Horn00]. Zwischen 620 und 720 K spaltet es Wasser ab (Brennstoffverdünnung) und hinterlässt einen anorganischen, nichtbrennbaren Rückstand von  $\text{MgO}$  (Barrierebildung).



### 3.3.2 Herkunft und Zusammensetzung

Die untersuchten Materialien wurden von der BASF AG in Form von Granulat und spritzgegossenen Platten zur Verfügung gestellt. Darüber hinaus wurden die Additive ( $\text{P}_r$ , MelPP, MelCy,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) in Reinform, d. h. in Pulverform für Vergleichszwecke untersucht.

Im ersten Teil der Arbeit werden die Thermoplastmaterialien systematisch mit  $\text{P}_r$  kombiniert, die untersuchten Materialien hatten folgende Zusammensetzung (Tabelle 3.1).

### 3 Materialien und Methoden

Tabelle 3.1 Zusammensetzung der untersuchten Thermoplasten mit  $P_r$  in wt.-%

	Polymer	Glasfaser	$P_r$	Zn Verbindung
HIPS	100			
HIPS/7,5 $P_r$	92,5		7,5	
HIPS/10 $P_r$	90		10	
PBT	70	30		
PBT/ $P_r$	64	30	6	
PBT <sub>ZnO</sub>	69	30		~ 1
PBT <sub>ZnO</sub> /7 $P_r$	62	30	7	~ 1
PBT <sub>ZnO</sub> /10 $P_r$	59	30	10	~ 1
PA66		35		
PA66/ $P_r$		35	6 - 8	~ 1

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die Polymer/ $P_r$  Materialien aus dem ersten Teil der Arbeit mit weiteren Flammenschutzadditiven kombiniert. Außerdem wurden auch die Thermoplasten mit dem zusätzlichen Flammenschutzadditiven allein untersucht. Die Materialien lagen in der folgender Zusammensetzung vor (Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2 Zusammensetzung der untersuchten Thermoplasten mit  $P_r$  in Kombination mit zusätzlichen Flammenschutzmitteln in wt.-%

	Polymer	Glasfaser	$P_r$	Flammenschutzmittel
HIPS/ $P_r$ /MelPP	87,5		7,5	7,5
HIPS/MelPP	92,5			7,5
PBT/ $P_r$ /MelCy	56	30	7	7
PBT/MelCy	63	30		7
HIPS/ $P_r$ /Mg(OH) <sub>2</sub>	75		10	15
HIPS/Mg(OH) <sub>2</sub>	85			15
HIPS/PBT/ $P_r$ /Mg(OH) <sub>2</sub>	65 + 10		10	15

Die systematische Kombination von Mg(OH)<sub>2</sub> mit  $P_r$  in PBT wurde nicht untersucht, jedoch eine HIPS-PBT Mischung mit Mg(OH)<sub>2</sub> und  $P_r$ . Obwohl PBT nur in einen geringen Anteil in der Mischung vorliegt, können auf Basis dieses Materiales wichtige Eigenschaften für Mg(OH)<sub>2</sub> und  $P_r$  in PBT abgeleitet werden.

## 3.2 Methoden zur Untersuchung der Pyrolyse

### 3.2.1 Thermogravimetrie - Fourier Transformation Infrarot Spektroskopie (TG-FTIR)

#### Beschreibung der Methode

Zur Charakterisierung der Zersetzung wurde Thermogravimetrie, gekoppelt mit Fourier Transformation Infrarot Spektrometrie (*thermogravimetry – Fourier transform infrared spectroscopy, TG-FTIR*) gewählt. Die Thermogravimetrie misst die Gewichtsänderung der Substanz als Funktion der Temperatur oder Zeit [West92, Ehrensteim98]. Bei der Infrarot Spektroskopie wird die molekülspezifische Absorption von Infrarotstrahlung über einen bestimmten Frequenzbereich gemessen [Schrader95, Gottwald97]. Von entscheidender Bedeutung bei der Analyse der Zersetzungsprodukte ist die Kopplung der Waage mit der Gasanalysezelle. Die Art der Kopplung richtet sich im wesentlichen nach der Analysenmethode. Der gesamte Zersetzungsgasstrom der Thermowaage wird durch ein dünnes Rohr zur FTIR Zelle geführt. Die Geschwindigkeit des Gastransfers wird durch die Geometrie der Transferleitung und den Spülgasstrom bestimmt. In der Praxis zeigte sich, dass bei der TG-FTIR Adsorptions- und Weiterreaktionen des Zersetzungsgases in der Transferleitung und in der Analysenzelle auftraten.

Die Reaktionsenthalpie des Zersetzungsprozesses wurde auf Basis der Temperaturdifferenz zwischen Proben und Ofentemperatur sowie gespeicherter Kalibrierungsmessungen abgeschätzt (*single point differential thermo analysis, SDTA*) [www.mt.com]. Die Geschwindigkeit des Abbauprozesses kann mit dem differentiellen Thermogravimetrie Signal (*differential thermogravimetry, DTG*) graphisch dargestellt werden. Messungen bei verschiedenen Heizraten wurden zur Untersuchung der Reaktionskinetik des Abbauprozesses durchgeführt. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie [Friedman69] (*siehe auch Kapitel 2.3*) erfolgt über die Umwandlung der Abbaurrate als Funktion des Umsatzes und deren Substitution in der Arrhenius Gleichung, unter der Annahme, dass bei verschiedenen Heizraten die Ordnung der Reaktion unveränderlich bei definierten Umsatzpunkten ist (*iso conversion method*).

#### Experimentelle Details

Die TG-FTIR besteht aus einer einarmigen Thermowaage (TGA/SDTA 851, Mettler / Toledo, Germany) für Tiegelgrößen bis 500 µl. Es wurden üblicherweise Probeneinwaagen von ca. 15 mg in Aluminiumoxidtiegel (150 µl) unter einem konstanten Gasfluss aus Stickstoff oder synthetischer Luft (30 ml/min) im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1200 K untersucht. Als Probenmaterial wurden Granulatstücke verwendet. Für Messungen zur Untersuchung des Massenabbaues wurde eine Heizrate von 10 K/min verwendet. Zum detaillierten

### 3 Materialien und Methoden

Verständnis der Ergebnisse wurden auch Messungen mit Abbau-kontrollierter-Heizraten durchgeführt. Dabei wird beim Überschreiten bzw. Unterschreiten einer Massenverlustrate von 0,3 µg/min bzw. 0,1 µg/min die Heizrate automatisch von 20 K/min auf 1 K/min reguliert.

Die Software der Waage lässt auf Basis des SDTA Signals eine Abschätzung der Reaktionsenthalpie zu. Da keine spezifischen Kalibrierungsmessungen durchgeführt wurden, ist jedoch nur der relative Vergleich der Reaktionsenthalpie für verschiedenen Materialien mit vergleichbarer Probengröße und Abbaubedingungen möglich. Für Messungen zur Bestimmung der Zersetzungskinetik wurden jeweils vier Messungen mit Heizraten von 2, 5, 10, 20 K/min durchgeführt.

Die Kopplung der Thermowaage mit dem Infrarot Spektrometer erfolgt durch eine Transferleitung mit einem Innendurchmesser von 1 mm und einer Länge von 1500 mm. Um die Kondensation von Zersetzungsgasen zu vermeiden, wird sie auf 473 K temperiert.

Das FTIR Spektrometer (Nexus 470, Nicolet Instruments, Germany) ist mit einem DTGS / KBr Detektor (deuteriertes Triglycerinsulfat / Kaliumbromid Fenster) ausgerüstet und arbeitet mit einer optischen Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> und einer Anzahl von 16 Einzelaufnahmen pro Spektrum. Auf Basis dieser Einstellungen werden ca. sieben Spektren pro Minute detektiert. Die FTIR Messzelle besteht aus einem Glaskolben, an dessen Boden der IR Strahl durch ein KBr Fenster ein- und austritt und an dessen Oberseite der IR Strahl an einen leicht konkaven Nickel Spiegel einmal reflektiert wird. Die Zelle hat einen Innendurchmesser von 27 mm und eine Länge von 85 mm. Um Kondensationseffekte zu vermeiden, wird sie auf 483 K temperiert.

Basierend auf der Geometrie der Transferleitung und der FTIR Zelle sind ca. 50 ml Gas nötig, um das Analysensystem komplett zu durchspülen. Bei einem Spülgasfluss von 30 ml/min folgt eine Zeitverzögerung von 1,5 bis 2 min zwischen maximalem Massenabbau in der Thermowaage und Maximum in der Produktfreisetzungsraten in FTIR Spektrometer.

Die Identifizierung der einzelnen Produkte im Zersetzungsgasstrom erfolgte durch Zuordnung charakteristischer Banden und dem Vergleich mit Referenzspektren. Die Produktfreisetzungsraten wurden durch die Messung produktspezifischer Banden über die Zeit bestimmt. Zur Auswertung wurde die Bandenhöhe verwendet, um Überlagerungen mit ähnlich absorbierenden Produkten zu vermeiden. Im Gegensatz zur Bandenfläche ist die Bandenhöhe nicht exakt proportional zur Konzentration, was

insbesondere beim Vergleich von sehr hohen und sehr niedrigen Werten berücksichtigt werden muss.

In Kooperation mit einer Arbeitsgruppe aus Greenwich/London [MetCalfe01] wurde außerdem versucht, die Identifizierung und Auswertung der FTIR Daten zu verbessern. Durch mathematische Entfaltung sollen überlagerte Spektren separiert, Signale gering konzentrierter Spezies nachgewiesen und deren zeitliche / temperaturabhängige Entwicklung beobachtet werden. In der Praxis zeigte sich, dass die Methode nur zu einer unvollständigen Bestätigung der TG-FTIR Interpretationen führte, sie keine zusätzlichen Vorteile ergab. Deshalb wurde die Datenanalyse auf diese Art nicht weiter verfolgt.

### 3.2.2 Thermogravimetrie - Massenspektroskopie (TG-MS)

#### Beschreibung der Methode

Zur weiteren, unabhängigen Charakterisierung der Zersetzungsgase wurde Thermogravimetrie, gekoppelt mit Massenspektrometrie (*thermogravimetry – mass spectrometry, TG-MS*) verwendet. Bei der MS wird das Analysengas ionisiert, fragmentiert und in einem Magnetfeld proportional zu seiner Masse aufgetrennt [West92, McLafferty95]. Anhand charakteristischer Massen und Fragmentierungsmuster können Rückschlüsse auf Moleküle gezogen werden. Die Verwendung beider Methoden, TG-FTIR und TG-MS, die auf grundlegend verschiedenen Messprinzipien beruhen, erlaubt eine umfassende und eindeutige Analyse der Zersetzungsprodukte. Die Kopplung der TG mit dem MS erfolgt über eine Kapillare, um den für das MS notwendigen Druckabfall von Raumbedingungen auf das Hochvakuum zu erzeugen. Entsprechend des Durchmessers der Kapillare sind so jedoch nur Zersetzungsgasprodukte mit kleinen molekularen Massen zu detektieren ( $< 200$  m/e). In der Praxis zeigt sich, dass das MS gering konzentrierte Spezies besser nachweisen kann als das FTIR, darüber hinaus unterbindet der schnelle Transfer des Analysengases und dessen Expansion in das Vakuum des MS die Weiterreaktion der Zersetzungsprodukte.

Die TG-MS ermöglicht außerdem die Detektion der Reaktionsenthalpie des Zersetzungsprozesses. Sie wurde über den Vergleich zu einem zweiten Waagenarm mit einem leeren Probeniegel bestimmt (*differential thermo analysis, DTA*).

Für eine spezifische Fragestellung, die nicht mittels TG-FTIR und TG-MS ausreichend beantwortet werden konnte, wurde eine Messung mit einer TG-MS mit Skimmer Kopplung durchgeführt (*Skimmer = Blende*) [www.ngb.netzsch.com]. Bei diesem Aufbau erfolgt die Druckminderung zwischen TG und MS über zwei Gasdurchlassblenden mit sukzessive, kleinerer Größe. Dadurch lassen sich wesentlich größere

### 3 Materialien und Methoden

Zersetzungsgasmoleküle detektieren. Durch das isotherme Aufheizen der Skimmer Kopplung können außerdem Kondensationseffekte unterdrückt werden.

#### Experimentelle Details

In der Thermowaage (TG/DTA 220, Seiko, Germany) der TG-MS wurden Proben (ca. 5 mg) in Aluminiumoxidtiegeln (50µl) unter einem konstanten Gasfluss (200 ml/min) von Stickstoff oder synthetischer Luft im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1200 K mit einer Heizrate von 10 K/min untersucht. Als Probenmaterialien wurden Granulatstücke verwendet.

Für die Kopplung zum MS wurde eine Quarzkapillare von 1000 mm Länge mit einem Innendurchmesser von 100 µm verwendet, welche auf 423 K geheizt wurde.

Das MS (QMG 421C, Balzer, Lichtenstein), ein Quadropol Massenspektrometer, ist an einen Rezipienten mit einem Basisdruck von  $10^{-5}$  mbar angeschlossen. Obwohl Massenfragmente bis 200 m/e zu erwarten sind, wurden in der Praxis nur Massen bis 150 m/e detektiert. Die Identifikation von charakteristischen Massen und Fragmentierungsmustern erfolgte mittels Übersichtsmessungen (*bargraph mode*) für Massen zwischen 30 und 150 m/e. Anschließend wurden die Produktfreisetzungsraten anhand spezifischer Massen mittels Einkanalmessungen (*multiple ion detection mode*) bestimmt.

#### 3.2.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Bei der DSC Messung werden die Probe und ein inertes Referenzmaterial über ein definierten Temperaturbereich aufgeheizt [West92]. Die zusätzliche Heizenergie, die der Probe oder der Referenz zugeführt werden muss, um beide Proben auf gleicher Temperatur zu halten, wird gemessen.

Die Messungen mit der DSC (DSC 220C, Seiko, Germany) wurden mit Probeneinwaagen von ca. 4 mg in Aluminiumtiegel durchgeföhrt. Die Messung erstreckte sich über einen Temperaturbereich von 300 – 800 K, mit einer Heizrate von 10 K und einen Stickstoff Spülgasstrom von 50 ml/min.

### 3.3 Methoden zur Untersuchung des Brandverhaltens

#### 3.3.1 Cone Calorimeter

##### Beschreibung der Methode

Beim Cone Calorimeter wird das Brandverhalten bei einer definierten externen Wärmeeinstrahlung auf die Probe untersucht [ISO 5660]. Der externe Wärmeeintrag (*external heat flux*) kann zwischen 0 und 100 kW/m<sup>2</sup> variiert werden. Dadurch ist es



möglich, das Brandverhalten in einer erzwungenen Verbrennung im Hinblick auf unterschiedliche Brandszenarien zu charakterisieren. Zum besseren Verständnis der Methode dient die schematische Darstellung in Abbildung 3.4.

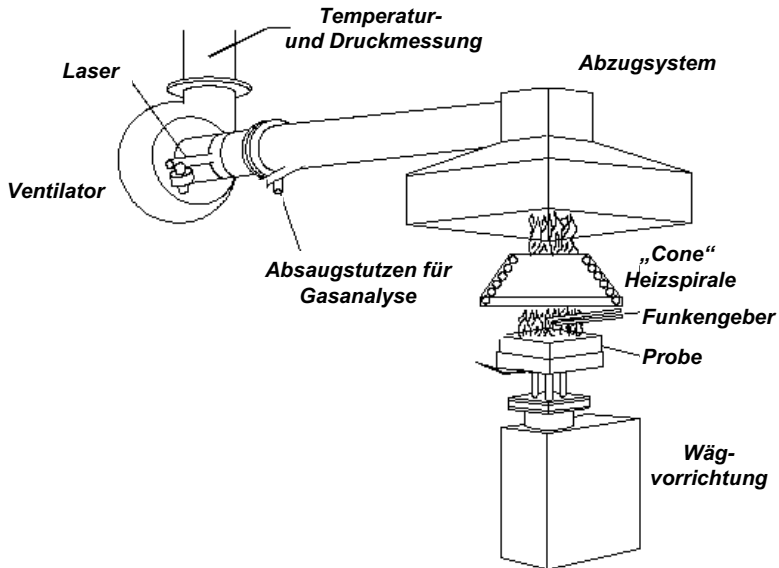


Abbildung 3.4 Schematischer Aufbau Cone Calorimeter

Bei der Messung wird die Probe auf einer Wägvorrichtung unter einer kegelförmigen (Kegel = cone) Heizspirale positioniert. Die Kalibrierung des externen Wärmeeintrages erfolgt über die Messung mit einem Schmidt-Boelter Messgerät, welches den Wärmefluss misst und anstatt der Probe vor dem Versuch unter der Heizspirale positioniert wird. Die Zündung der Zersetzungsgase erfolgt durch einen Funkengeber, der sich unmittelbar über der Mitte der Probenplatte befindet. Nach der Ausbildung eines kontinuierlichen Brandes wird er aus der Flammenzone herausgedreht. Im Abzugssystem befindet sich ein Ventilator, der eine definierte Gasmenge über die Probe zieht. Die Messung der Gasmenge erfolgt über die Druckdifferenz im Abzugrohr. Am Abzugssystem ist außerdem ein Absaugstutzen für die Analyse der Verbrennungsgase angebracht. Nach Entfernung von Ruß und Wasser wird der Gehalt an Sauerstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid bestimmt. Die Sauerstoffkonzentration wird mittels paramagnetischer Elektronenresonanz, die Kohlendioxid- und Kohlenmonoxidkonzentration mittels

### 3 Materialien und Methoden

Infrarotspektroskopie bestimmt. Durch einen integrierten Laser im Abzugssystem ist außerdem die Messung der Extinktion der Verbrennungsgase möglich.

Beim Cone Calorimeter wird die Wärmefreisetzung bestimmt [ISO 5660]. Bei der Wärmefreisetzungsrate (*heat release rate, HRR*) wird unterschieden zwischen der maximalen Wärmefreisetzungsrate (*peak of heat release rate, pHRR*) und der gesamten Wärmefreisetzung (*total heat release, THR*). Die Integration der HRR über den Versuch liefert die abgegebene, gesamte Wärmefreisetzung des Brandprozesses (*total heat evolved, THE*). Die Messung beruht auf der Sauerstoffverbrauchsmethode. Diese bestimmt der Abnahme der Sauerstoffkonzentration im Abgasstrom im Vergleich zur Sauerstoffkonzentration der Umgebungsluft. Grundlage dieser Umrechnung ist, dass der Verbrauch von einem Kilogramm Sauerstoff unabhängig vom verbrannten Material zu einer Wärmefreisetzung von 13,1 MJ führt. Da bei der Messung mittels paramagnetischer Elektronenresonanz (Sauerstoff) alle Gase im Abgasstrom detektiert werden, muss der Messwert um den Kohlendioxid-, Kohlenmonoxid- und Wassergehalt korrigiert werden oder die Gase müssen komplett aus dem Analysengasstrom entfernt werden. Das Wasser wird durch Adsorption an Kalziumsulfat aus den Analysengasstrom entfernt. Die Korrektur um den Kohlendioxid- und Kohlenmonoxid Anteil erfolgt durch Subtraktion der beiden Messwerte. In die Umrechnung zur Wärmefreisetzung fließt der oben beschriebene Umrechnungsfaktor ein, darüber hinaus noch eine Kalibrierungskonstante, basierend auf einer Methanmessung und gerätespezifische Parameter, sowie die Zeitverzögerung durch die Analysengastransportleitung.

Die Bestimmung der Rauchentwicklungsrate (*rate of smoke release, RSR*) bzw. der absoluten Rauchentwicklung (*total smoke release, TSR*) erfolgt über die Anwendung des Lambert-Beerschen Gesetzes unter Berücksichtigung der Rauchtemperatur, der Abgasflussrate und der Probenoberfläche. Beim RSR sollte berücksichtigt werden, dass die Messung nur über eine Veränderung in der Lichtstreuung erfolgt, eine Absolutwertbestimmung ist nicht möglich. Ebenso kann mittels des Rauchsignals nicht unterschieden werden, ob sich die Beschaffenheit des Rauches ändert, sofern die Lichtstreuung unverändert ist (Partikelgröße und Absorptionseigenschaften der Rauchkomponenten).

Die Bestimmung der CO Entwicklung (*rate of CO release, RCOR*) bzw. der absoluten CO Entwicklung (*CO release, COR*) erfolgt durch einfache lineare Umsetzung der Extinktionswerte. Im Gegensatz zum Rauchsignal ist beim CO Signal eine Absolutwertbestimmung möglich.

Die Massenverlustrate (*mass loss rate, MLR*) und der absolute Massenverlust (*total mass loss, TML*) bzw. der Rückstand wird anhand der Wägvorrichtung bestimmt, auf der die Probe gelagert ist [ISO 5660]. Die Division der THE durch die TML liefert die *heat of combustion* (Verbrennungswärme).

Beim Cone Calorimeter wird die Entflammbarkeit mittels der Bestimmung des Zündzeitpunktes (*time to ignition,  $t_{ign}$* ) gemessen [ISO 5660]. Zur Messung des Zündzeitpunktes wird die Zeit zwischen Start externer Wärmeeintrag auf die Probe und Zündung der Probe bestimmt.

#### **Experimentelle Details**

Die Messungen am Cone Calorimeter (Fire Testing Technology, UK) erfolgten entsprechend ISO 5660-1/2 (2002). Es wurden für alle Materialien Messungen in horizontaler Orientierung bei einem externen Wärmeeintrag von 30, 50 und 70 kW/m<sup>2</sup> durchgeführt. Die Messwerterfassung erfolgte alle 3 oder 5 s. Alle Messungen wurden wiederholt. Für die Untersuchung wurden Platten vom Format 100 x 100 x 3 mm verwendet. Bei den Proben wurden die Ecken durch einen Rahmen verdeckt, um ein nicht repräsentatives Kantenbrennen zu vermeiden. Dadurch reduziert sich die bestrahlte Probenoberfläche von 0,01 m<sup>2</sup> auf eine Größe von 0,008836 m<sup>2</sup>. Die Messung wurde beendet, wenn kein signifikanter Massenverlust mehr zu beobachten war. Die Bestimmung des Flammenerlöschungspunkt (*flame out*) war problematisch, da die Proben ein Nachbrennen unter den Rahmenkanten aufwiesen. Deshalb wurde der Flammenerlöschungspunkt über die Konstruktion einer Tangente an der abfallenden Seite der *HRR* und deren Schnittpunkt mit der Abszisse oder dem Auftreten eines lokalen Minimums in der *CO production rate* bestimmt.

#### **3.3.2 Limited Oxygen Index (LOI)**

Der *Limited Oxygen Index (LOI)* bestimmt die Entflammbarkeit eines Materiales. Beim LOI wird die minimale Sauerstoffkonzentration bestimmt, die ein Material benötigt, um selbständig zu brennen [ASTM D 2863]. Das Gerät besteht aus einem vertikal ausgerichteten Zylinder, in dem sich die Probe befindet (Abbildung 3.5). Am unteren Ende befindet sich ein Gaseinlass, der eine Variation des Sauerstoff/Stickstoffgasflusses zulässt. Durch das obere, offene Ende des Zylinders wird die Probe entzündet.

Die Messungen und Auswertungen des LOI erfolgten gemäß ASTM D 2863. Für die Untersuchung wurden Probenkörper von 100 x 10 x 6 mm verwendet.

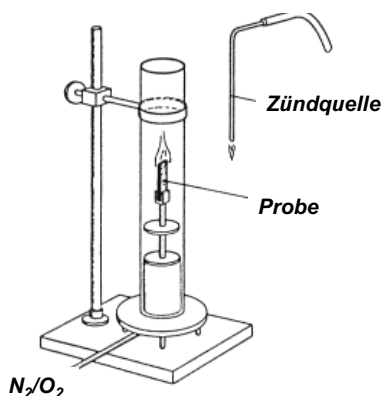


Abbildung 3.5 Schematischer Aufbau LOI

#### 3.3.3 Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die chemische Zusammensetzung des Rückstandes wurde mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy, XPS*) qualitativ und semiquantitativ analysiert. Bei XPS Messungen werden mittels Photoelektronen kernnahe Elektronen aus dem Atom herausgeschlagen [West92, Moulder95]. Die kinetische Energie des emittierten Elektrons trägt Informationen über die Bindungsenergie, welche von der Art der Bindung und natürlich vom Atom abhängt. Die Methode liefert umfassende Information zur Zusammensetzung und Bindung der für Brandrückstände typische Elemente (Kohlenstoff, Sauerstoff, Atome von anorganischen Füllmaterialien). Sie ist extrem Oberflächen sensitiv, da die Photoelektronen im Festkörper nur eine geringe mittlere freie Weglänge besitzen. Deshalb muss das Probenmaterial homogenisiert werden. Der Brandrückstand wurde mit einem Mörser zerkleinert und mittels einer Hydraulikpresse zu Tabletten verpresst (10.000 kg, 120 s). Das Photoelektronenspektrometer (Sage 100, SPECS, Germany) arbeitete mit Mg-K $\alpha$  Strahlung. Der Röntgenstrahl zur Analyse (250 W, 12.5 kV) überstrahlte eine Fläche von ca. 5 x 7 mm. Zur Identifikation der Probenkomponenten wurden Übersichtsspektren aufgenommen. Die Zusammensetzung der Probe wurde mittels der Einzelkomponentenspektren bestimmt.

## 4 Roter Phosphor in Thermoplasten: Pyrolyse

### 4.1 Roter Phosphor in Polystyrol (HIPS)

#### 4.1.1 Thermische Zersetzung

HIPS und HIPS/P<sub>r</sub> zersetzen sich zwischen 640 und 750 K in einer Abbaustufe mit einer maximalen Abbaurrate bei ca. 705 K (Tabelle 4.1, Abbildung 4.1.a und b). Für beide HIPS/P<sub>r</sub> Materialien ist das gleiche Abbauverhalten zu beobachten, so dass in Abbildung 4.1 nur exemplarisch die Ergebnisse von HIPS/P<sub>r</sub> mit 7,5 wt.-% Additiv abgebildet sind. Der Hauptabbauprozess lässt sich in Übereinstimmung mit der Literatur der thermischen Zersetzung von HIPS zuordnen [Braumann83, Martel88, McNeill90]. Für alle Materialien ist kein Rückstand zu isolieren. Im DTG Signals ist kein Einfluss des P<sub>r</sub> Zusatzes auf die Polymerabbaurrate zu erkennen, jedoch wird am Ende der Hauptabbaustufe eine Schulter zwischen 755 und 790 K detektiert. Dieser Abbauprozess ist der Sublimation von P<sub>r</sub> zuzuordnen. P<sub>r</sub> zersetzt sich überwiegend zwischen 675 und 800 K in einer Abbaustufe mit einer maximalen Abbaurrate bei 764 K (Abbildung 4.2). Die Sublimation von P<sub>r</sub> bei Temperaturen oberhalb von 690 K ist auch in der Literatur beschrieben [Lomakin01]. Entsprechend dem Phasendiagramm in Abbildung 3.4 liegt er im gasförmigen Zustand als P<sub>4</sub> Molekül vor, welches bei höheren Temperaturen zu P<sub>2</sub> oder P Molekülen dissoziiert.

*Tabelle 4. 1 Thermogravimetrieanalyse in Stickstoff, 10 K/min  
(Gew. = Gewicht, T = Temperatur, T<sub>MR</sub> = Temperatur der maximalen Massenverlustrate,  
MR = maximale Massenverlustrate, ΔT = Peak Breite bei halber Höhe)*

	HIPS	HIPS/7,5P <sub>r</sub>	HIPS/10P <sub>r</sub>
<b>Massenabbau I</b>			
Gew. in %	99,3	94,8	94,7
T in K	610 - 765	610 – 755	610 - 755
T <sub>MR</sub> in K	703	710	703
MR in %/s	0,44	0,39	0,40
ΔT in K	28	33	30
<b>Massenabbau II</b>			
Gew. in %	-	3,5	3,9
T in K	-	755 - 790	755 - 792
<b>Rückstand bei 1175 K</b>			
Gew. in %	0,7	1,5	1,2

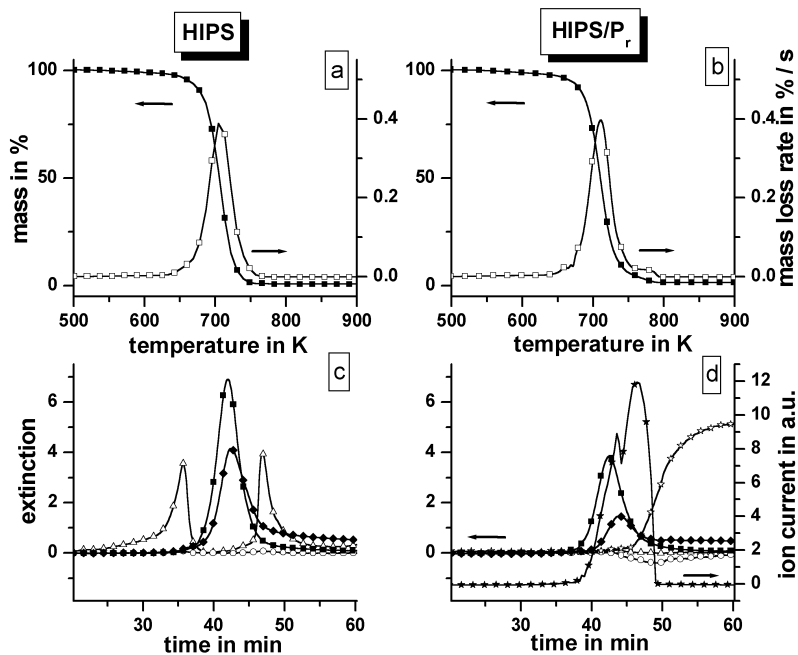


Abbildung 4.1 TG (■) und DTG (□) von HIPS (a) und HIPS/7,5P<sub>r</sub> (b) in Stickstoff, 10 K/min; mittels FT-IR und MS detektierte Produktfreisetzungsraten von HIPS (c) und HIPS/7,5P<sub>r</sub> (d) (■ = Styrol, ◆ = Styrolderivate, ○ = H<sub>2</sub>O, △ = CO<sub>2</sub>, ☆ = P-O, ★ = P<sub>4</sub>)

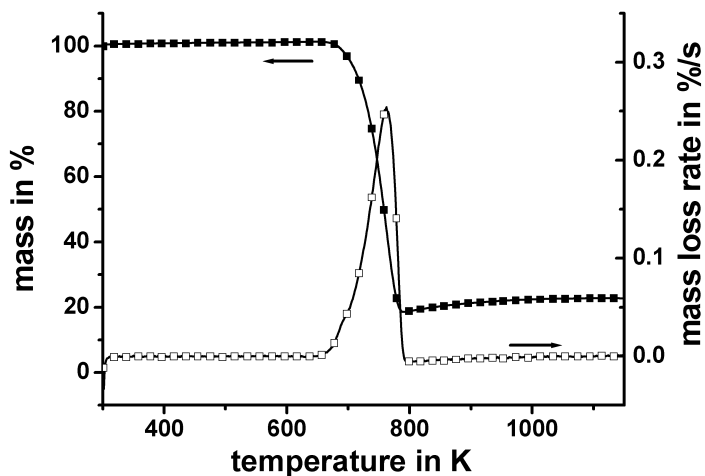


Abbildung 4.2 TG (■) und DTG (□) von P<sub>r</sub> in Stickstoff, 10 K/min

Die entstehenden Gase der thermischen Zersetzung von HIPS und HIPS/P<sub>r</sub> wurden mittels FTIR analysiert. Die einzelnen Produktfreisetzungsraten der FTIR Messungen sind in Abbildung 4.1 c und d den Abbauraten gegenübergestellt. Eine Auswahl an detektierten, charakteristischen Spektren, der Vergleich mit Referenzspektren sowie die Zuordnung einzelner Banden ist im Anhang angefügt. Außerdem ist eine Liste der produktspezifischen Banden zu finden, anhand derer die Produktfreisetzungsraten bestimmt werden.

Beide HIPS/P<sub>r</sub> Materialien weisen gleiche Produktfreisetzungsraten auf, so dass in Abbildung 4.1 nur exemplarisch die Ergebnisse von HIPS/7,5P<sub>r</sub> abgebildet sind. Während des Hauptabbaus beider Materialien entstehen überwiegend Produkte der HIPS Zersetzung. Dies entspricht den Ergebnissen, die in der Literatur beschrieben werden [McNeill90, Costa82]. Styrol wird unzweifelhaft anhand charakteristischer Banden nachgewiesen. Die Styrolerivate werden durch den Vergleich mit dem Spektrum eines Polystyrolfilmes identifiziert. Es kann jedoch keine Aussage getroffen werden, in welcher Zusammensetzung die möglichen Derivatkomponenten vorlagen (Styrol-dimer, Styrol-trimere,  $\alpha$ -Methylstyrol, Toluol), da sie aus spektroskopisch ähnlichen Gruppen aufgebaut sind. Die unterschiedlichen Freisetzungsraten der monomeren und oligomeren Produkte sind ein Hinweis auf verschiedene Spaltungsmechanismen der Polymerkette. Durch Veränderungen der Abbaubedingungen kann es zu einem Anstieg an länger-kettigen Oligomerprodukten kommen, die im Transfersystem kondensieren und somit nicht detektiert werden. Die thermische Zersetzung von Polystyrol erfolgt über einen radikalischen Abbaumechanismus [McNeill90, Zhu97]. Dieser wird durch zufällige homolytische Spaltung der Hauptkette initiiert. Die resultierenden Radikalketten können durch fort-dauernde 1, 3 Radikal Transferierung ( $\beta$ -scission) Monomere abspalten oder über Wasserstofftransferierung neue Hauptkettenspaltungen initiieren. Je nachdem, wo die anfänglichen Initialzerschneidungen erfolgen und in welchem Maß die Wasserstoff-Transferreaktionen auftreten, werden auch Styrolerivate oder Styrololigomere gebildet. Wird das Polymer mit einem Additiv versetzt, kann das Auftreten dieser Reaktionen durch chemische Effekte oder durch eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Polymermatrix beeinflusst werden. Effekte dieser Art wurden in der Literatur für Ammoniumsulfat in Polystyrol beschrieben [Zhu97].

Zu Beginn und zum Ende der Abbaustufe werden CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O als Zersetzungsprodukte identifiziert. Da es sich um einen Abbau in inerter Atmosphäre handelt, müssen diese Zersetzungsprodukte auf Verunreinigungen am oder im Probenmaterial zurückzuführen werden. Ihre Intensität hängt von der Heizrate und der Probenpräparation ab. Darüber

#### 4 Roter Phosphor in Thermoplasten: Pyrolyse

hinaus ist ihre Entstehung zu vernachlässigen, da der Massenverlust beim maximalen Auftreten gering ist. Der Polybutadienanteil in HIPS kann nicht in Form von charakteristischen Zersetzungsprodukten identifiziert werden, wie z.B. Butadien, Xylol [Chen00].

Für HIPS/P<sub>r</sub> werden während des Auftretens der Schulter im DTG Signal Phosphoroxide identifiziert werden (*siehe Anhang*) [NISTa]. Die Phosphoroxide kondensieren in der Analysenzelle, deshalb verbleiben die Signale bis zum Ende der Messung. Gleichzeitig mit ihrem Auftreten fällt das H<sub>2</sub>O Untergrundsignal ab. Demnach müssen die detektierten Phosphoroxide ein Produkt der Weiterreaktion von Phosphorspezies mit Wasser sein.

Messungen mittels TG-MS bestätigten die Ergebnisse. Eine Auswahl an detektierten, charakteristischen Massen, der Vergleich mit Literaturdaten sowie die Zuordnung einzelner Massen ist im Anhang angefügt. Außerdem ist eine Liste der produktspezifischen Massen zu finden, anhand derer die Produktfreisetzungsraten bestimmt werden. Es werden zweifelsfrei Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Toluol, sowie CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O detektiert [NISTb]. Der Verlauf ihrer Freisetzung entspricht den FTIR Ergebnissen. Für HIPS/P<sub>r</sub> korreliert die DTG Schulter mit der Verdampfung von Phosphor (Masse 124 m/e, P<sub>4</sub>). Die Produktfreisetzungsraten der zusätzlich identifizierten Spezies der MS Messung sind ebenfalls in Abbildung 4.1 eingefügt. Die Masse 124 m/e wird auch während der Polymerzerersetzung detektiert, sie ist jedoch kein Massenfragment der HIPS Zersetzung. Die Messung gibt keine Hinweise auf die Entstehung von Phosphin, PH<sub>3</sub> (siehe F 3.3) oder die Reaktionen des P<sub>r</sub> mit der Polymermatrix.

Der Abbauprozess aller HIPS Materialien ist unter Berücksichtigung der Probeneinwaage im gleichen Maße endotherm im Temperaturbereich von 640 bis 765 (Abbildung 4.3a). Für P<sub>r</sub> ist weder ein eindeutiges endothermes noch ein eindeutiges exothermes Verhalten zu beobachten. In der Literatur wird für die thermische Zersetzung für Polystyrol eine Zersetzungsenthalpie von ca. 200 kJ/mol [Lyon00] angegeben, für die Verdampfung von P<sub>r</sub> eine Enthalpie von ca. 90 kJ/mol [Lomakin01]. Der Zersetzungsprozess wird somit überwiegend von der Polymerzerersetzung bestimmt.

Die kinetische Auswertung der Daten (Abbildung 4.3b) zeigt für HIPS eine konstante Aktivierungsenergie von ca. 235 kJ/mol über den gesamten Abbauprozess. Es ist wahrscheinlich, dass für den Abbau ein einheitlicher Abbaumechanismus existiert. Die Aktivierungsenergie entspricht den Werten in der Literatur, die für reines Polystyrol (230 kJ/mol) und Polybutadien (260 kJ/mol) bestimmt wurden [van Krevelen76]. HIPS/P<sub>r</sub> zeigt bei niedrigem Umsatz eine erhöhte Aktivierungsenergie (265 kJ/mol), welche



kontinuierlich sinkt und bei hohem Umsatz (215 kJ/mol) unter die von HIPS fällt. Ein ähnliches Verhalten wird beim Abbau von reinem  $P_r$  beobachtet (Abfall von 260 bis zu 235 kJ/mol). Der Verlauf der Aktivierungsenergie entspricht in erster Näherung einer Überlagerung der einzelnen Aktivierungsenergiekurven von den reinen Materialien. Der genaue Verlauf wird jedoch auch von einer Veränderung des Abbaumechanismus beeinflusst, was bereits in den Produktfreisetzungsraten deutlich wurde.

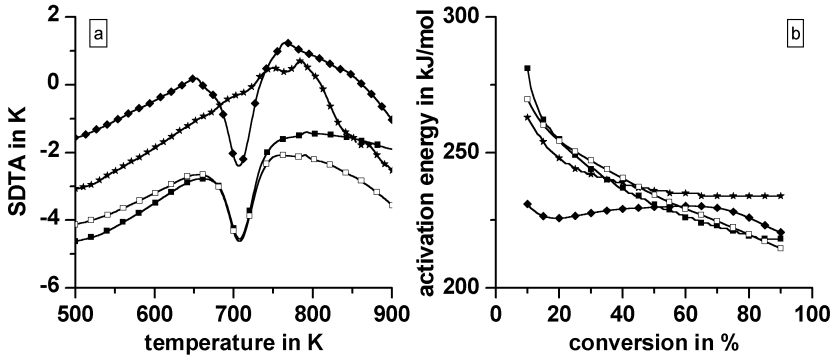


Abbildung 4.3 SDTA Signale (a) der TG in Stickstoff, 10 K/min und Aktivierungsenergien (b) der TG in Stickstoff (◆ = HIPS, ★ =  $P_r$ , ■ = HIPS/7,5 $P_r$ , □ = HIPS/10 $P_r$ )

#### 4.1.2 Thermo-oxidative Zersetzung

Die thermo-oxidative Zersetzung beider Materialien in synthetischer Luft ist durch eine Hauptabbaustufe charakterisiert (Tabelle 4.2, Abbildung 4.4). Verglichen mit der Stickstoffmessung ist für HIPS das Maximum der Abbauraten zu niedrigeren Temperaturen verschoben, für HIPS/ $P_r$  zu etwas höheren Temperaturen. Für HIPS tritt eine zweite, kleinere Abbaustufe bei ca. 790 K auf. Im Anschluss an die Hauptabbaustufe ist für HIPS/ $P_r$  eine Gewichtszunahme zu beobachten, der sich ein weiterer Massenverlust anschließt. Oberhalb 1100 K ist für beide Materialien keine signifikante Rückstandsmenge zu isolieren. Die Gewichtszunahme wird der Oxidation des Phosphors im Probenmaterial zugeordnet, die anschließende Gewichtsabnahme der Sublimation von Phosphoroxid [Cullis86, Küper94]. Die Bildung von Phosphoroxid hemmt den thermo-oxidativen Abbauprozess des Polymers und reduziert die Abbauraten bzw. verbreitert den Abbauprozess über einen größeren Temperaturbereich.

Sowohl die Zersetzungsenthalpie als auch die Zersetzungskinetik bestätigen dieses Ergebnis. Die Zersetzungsenthalpie des thermo-oxidativen Abbaus unterscheidet sich für

#### 4 Roter Phosphor in Thermoplasten: Pyrolyse

die einzelnen Materialien stark voneinander. Unter Berücksichtigung der Probeneinwaage zersetzen sich HIPS im Temperaturbereich von ca. 600 bis 725 K stark exotherm, für HIPS/P<sub>r</sub> ist weder ein eindeutig exothermes als auch ein endothermes Verhalten zu beobachten. Der exotherme Zersetzungsprozess wird durch die Oxidation des Polymermaterials bestimmt. P<sub>r</sub> hemmt den Oxidationsprozess und somit die Freisetzung von Reaktionswärme. Für HIPS ist die Aktivierungsenergie für den gesamten Abbau im Gegensatz zur Stickstoffmessung deutlich reduziert (90 – 110 kJ/mol), demnach muss der Zersetzungsprozess in der Thermooxidation verändert sein. Für HIPS/P<sub>r</sub> ist hingegen die Aktivierungsenergie gegenüber der Stickstoffmessung im Umsatzbereich von 0 – 70 % fast unverändert (280 – 190 kJ/mol). Demnach ist die Polymerzerersetzung im wesentlichen durch die rein thermische Zersetzung bestimmt.

*Tabelle 4.2 Thermogravimetrieanalyse in synthetischer Luft, 10 K/min  
(Gew. = Gewicht, T = Temperatur, T<sub>MR</sub> = Temperatur der maximalen Massenverlustrate,  
MR = maximale Massenverlustrate, ΔT = Peak Breite bei halber Höhe)*

	HIPS	HIPS/7,5P <sub>r</sub>	HIPS/10P <sub>r</sub>
<b>Massenabbau I</b>			
Gew. in %	96,4	87,1	84,7
T in K	590 – 715	590 – 740	590 – 738
T <sub>MR</sub> in K	685	718	718
MR in %/s	0,60	0,33	0,32
ΔT in K	19	36	36
<b>Massenzunahme</b>			
Gew. in %	-	3,3	4,1
T in K	-	740 - 782	738 - 783
<b>Massenabbau II</b>			
Gew. in %	3,0	13,9	17,2
T in K	715 - 1175	782 - 1175	783 - 1175
<b>Rückstand bei 1175 K</b>			
Gew. in %	0,6	2,4	2,2

Für alle Materialien werden in Luft überwiegend die gleichen Zersetzungsprodukte detektiert (Styrol, Styroligomere, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O). Zusätzlich wird CO als Abbauprodukt identifiziert, jedoch keine Phosphorspezies. Für beide HIPS/P<sub>r</sub> Materialien sind vergleichbare Produktfreisetzungsraten zu detektieren, so dass auch in Abbildung 4.4 nur exemplarisch das Ergebnis von HIPS/10P<sub>r</sub> abgebildet ist.

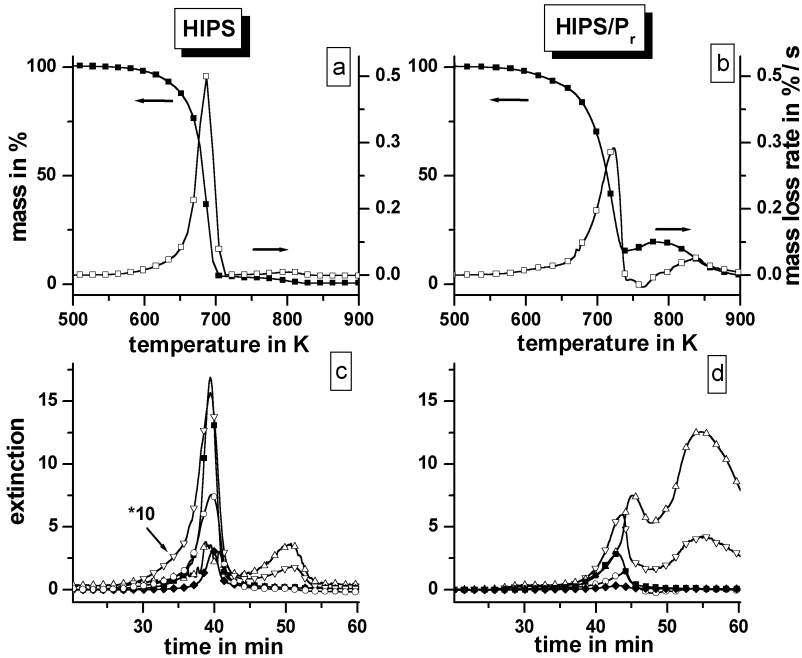


Abbildung 4.4 TG (■) und DTG (□) von HIPS (a) und HIPS/10P<sub>r</sub> (b) in synthetischer Luft, 10 K/min; mittels FTIR und MS detektierte Produktfreisetzungsraten von HIPS (c) und HIPS/10P<sub>r</sub> (d) (■ = Styrol, ◆ = Styrolderivate, ○ = H<sub>2</sub>O, △ = CO<sub>2</sub>, ▽ = CO/10)

Deutliche Unterschiede bestehen in den Produktfreisetzungsraten. Die Freisetzungsraten der monomeren und oligomeren Produkte für HIPS/P<sub>r</sub> sind gegenüber HIPS reduziert und sind wie bei der thermischen Zersetzung ein Hinweis auf unterschiedliche Spaltungsmechanismen der Polymerkette. In Gegenwart von Sauerstoff gewinnt die Totaloxidation an Bedeutung und somit die CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O Freisetzungsraten. Verglichen mit der Stickstoffmessung ist die CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O Freisetzungsraten für beide Materialien erhöht, für HIPS/P<sub>r</sub> jedoch deutlich weniger. Für CO ergeben sich vergleichbare Freisetzungsraten. In der Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu CO<sub>2</sub> ist CO ein metastabiles Zwischenprodukt. Im Rahmen dieser Reaktion verläuft die Oxidation zu CO schnell, hingegen ist die Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> deutlich langsamer [Holleman85, Wichmann03]. Das Auftreten von CO neben CO<sub>2</sub> ist somit ein kinetisches Phänomen und erklärt die CO Freisetzungsraten von HIPS. Die CO<sub>2</sub> Freisetzungsraten von HIPS/P<sub>r</sub>, die deutlich geringer ausfällt, erklärt jedoch nicht die dem HIPS vergleichbare CO Entwicklung. Der Phosphorzusatz beeinflusst somit auch den Oxidationsprozess von CO zu CO<sub>2</sub>. Es sollte berücksichtigt werden, dass P<sub>r</sub> in der Lage ist, CO<sub>2</sub> zu CO zu reduzieren [Lomakin01].

### 4.1.3 Modell für die Zersetzung

Mittels der TG Untersuchungen wurde für HIPS und HIPS/P<sub>r</sub> gezeigt, dass der Abbauprozess des Polymers nur geringfügig vom Phosphorzusatz beeinflusst wird (Reaktionsschema 4.1). Die thermische Zersetzung von Polystyrol erfolgt über einen radikalischen Abbaumechanismus. Dieser setzt sich aus zufälligen Spaltungen der Hauptkette, Kettenfortpflanzungsreaktionen und verschiedene Radikal- und Wasserstofftransferreaktionen zusammen. Als Hauptzersetzungsprodukt tritt Styrol auf. Je nachdem, wo die anfänglichen Initialerschneidungen erfolgen und in welchem Maße die Wasserstofftransferreaktionen auftreten, werden auch Styrolerivate oder Styrololigomere gebildet. P<sub>r</sub> verdampft unabhängig von Polymer, jedoch beeinflusst der Zusatz den Abbaumechanismus, indem er den Anteil der Styrololigomere im Gegensatz zu den Styrolmonomeren erhöht. In Gegenwart von Sauerstoff reagiert der Phosphor mit den verfügbaren Sauerstoffspezies. Dadurch hemmt P<sub>r</sub> den Oxidationsprozess der Kohlenwasserstoffe zu CO<sub>2</sub> und CO und erhöht den Anteil an unvollständig oxidierten Kohlenstoffspezies.



## 4.2 Roter Phosphor in Polybutylenterephthalat (PBT)

### 4.2.1 Thermische Zersetzung

PBT und PBT/P<sub>r</sub> zersetzen sich zwischen 630 und 780 K, überwiegend in einer Abbaustufe mit einer maximalen Abbaurrate bei 675 K (Tabelle 4.3, Abbildung 4.5 a und b). Der Abbauprozess lässt sich in Übereinstimmung mit der Literatur der thermischen Zersetzung von PBT zuordnen [Balabanovich03, Arii04]. Beide Materialien zeigen vergleichbare Abbauraten. Für PBT/P<sub>r</sub> ist im DTG Signal eine Schulter am Anschluss an den Hauptabbauprozess zwischen 692 und 775 K zu detektieren. Der Massenverlust beim Auftreten der Schulter entspricht ca. 4 wt.-%. In Analogie zu den bisherigen Ergebnisse für HIPS (siehe Kapitel 4.1.1) und Ergebnissen aus der Literatur [Balabanovich04] ist dieser Abbauprozess der Verdampfung von P<sub>r</sub> zuzuordnen. Für beide Materialien tritt oberhalb dieser Abbaustufen bis zum Erreichen der Experimentendtemperatur ein weiterer geringer Massenverlust auf. Dieser ist auf einen Barriereeffekt der Glasfasern zurückzuführen, da er bei niedrigen Heizraten verschwindet. Der Barriereeffekt erklärt auch die um ca. 3 wt.-% höheren Massen der Rückstände als es dem theoretischen Glasfaseranteil entspricht.

Tabelle 4.3 Thermogravimetrieanalyse in Stickstoff, 10 K/min  
(Gew. = Gewicht, T = Temperatur, T<sub>MR</sub> = Temperatur der maximalen Massenverlustrate, MR = maximale Massenverlustrate, ΔT = Peak Breite bei halber Höhe)

	PBT	PBT/P <sub>r</sub>	PBT <sub>ZnO</sub>	PBT <sub>ZnO</sub> /P <sub>r</sub>
<b>Massenabbau I</b>				
Gew. in %	64,4	62,5	59,3	54,0
T in K	630 - 690	633 - 692	625 - 690	615 - 690
T <sub>MR</sub> in K	677	674	670	670
MR in %/s	0,32	0,32	0,27	0,23
ΔT in K	31	27	31	33
<b>Massenabbau II</b>				
Gew. in %	-	3,8	2,9	8,7
T in K	-	692 - 775	690 - 775	690 - 775
<b>Massenabbau III</b>				
Gew. in %	2,6	1,2	2,0	1,4
T in K	690 - 1175	775 - 1175	775 - 1175	775 - 1175
<b>Rückstand bei 1175 K</b>				
Gew. in %	33,4	33,2	36,1	36,1

Wird PBT zusätzlich mit Zinkoxid (ZnO) versetzt, verändert sich das Abbauverhalten des Polymers etwas (Tabelle 4.3, Abbildung 4.6 a und b). Verglichen mit dem reinen PBT Material verschiebt sich der Beginn des Abbaus zu leicht tieferen Temperaturen, insbesondere für PBT<sub>ZnO</sub>/P<sub>r</sub>. Die Temperatur der maximalen Abbaurates bleibt jedoch unbeeinflusst. Zusätzlich ist für PBT<sub>ZnO</sub> eine kleine Abbaustufe bei 765 K von ca. 3 wt.-% zu erkennen, bei PBT<sub>ZnO</sub>/P<sub>r</sub> vergrößert sich der P<sub>r</sub> bedingte Abbauprozess zwischen 690 und 775 K auf ca. 9 wt.-%. Verglichen zu den reinen PBT Materialien ist die maximale Abbaurates der ZnO haltigen PBT Materialien etwas kleiner, insbesondere für PBT<sub>ZnO</sub>/P<sub>r</sub>. Der Abbauprozess ist nicht über einen größeren Temperaturbereich verbreitert.

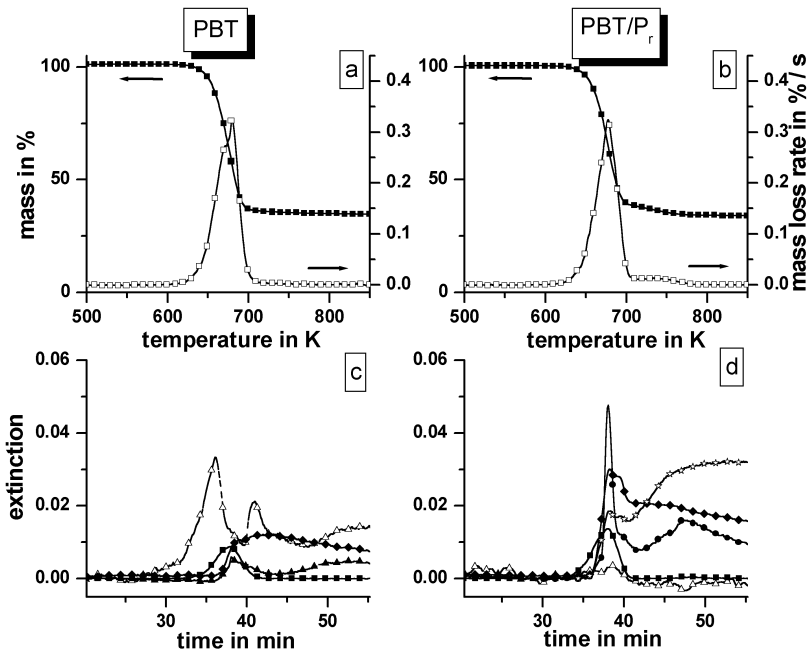


Abbildung 4.5 TG (■) und DTG (□) von PBT (a) und PBT/P<sub>r</sub> (b) in Stickstoff, 10 K/min; mittels FTIR detektierte Produktfreisetzungsraten von PBT (c) und PBT/P<sub>r</sub> (d) (■ = Butadien, ◆ = Esterderivate, ● = Benzoesäure, △ = CO<sub>2</sub>, ☆ = P-O)

Die entstandenen Gase der thermischen Zersetzung wurden mittels FTIR analysiert. In der Transferleitung schied sich jedoch ein weißer Niederschlag ab, der das kontinuierliche Durchströmen mit Zersetzungsgasen behinderte. Der Niederschlag wurde isoliert und mittels einer DSC Messung ein Sublimationspunkt von 667 K bestimmt. Der Vergleich mit Referenzdaten aus der Literatur ermöglicht den Niederschlag als Terephthalsäure zu identifizieren (Sublimationstemperatur 675 K) [NISTc]. Die

#### 4 Roter Phosphor in Thermoplasten: Pyrolyse

Abscheidung der Terephthalsäure in der Transferleitung führt dazu, dass die Terephthalsäure nicht im FTIR detektierbar ist. Außerdem konnten auch durch wiederholte Messungen keine eindeutig quantifizierbaren Ergebnisse erhalten werden. Ein quantitativer Vergleich der Produktfreisetzungsraten ist daher nicht möglich. Zusätzlich schließt die Abscheidung der Terephthalsäure erfolgreiche Messungen mit TG-MS aus, da sie die Kapillare undurchlässig macht.

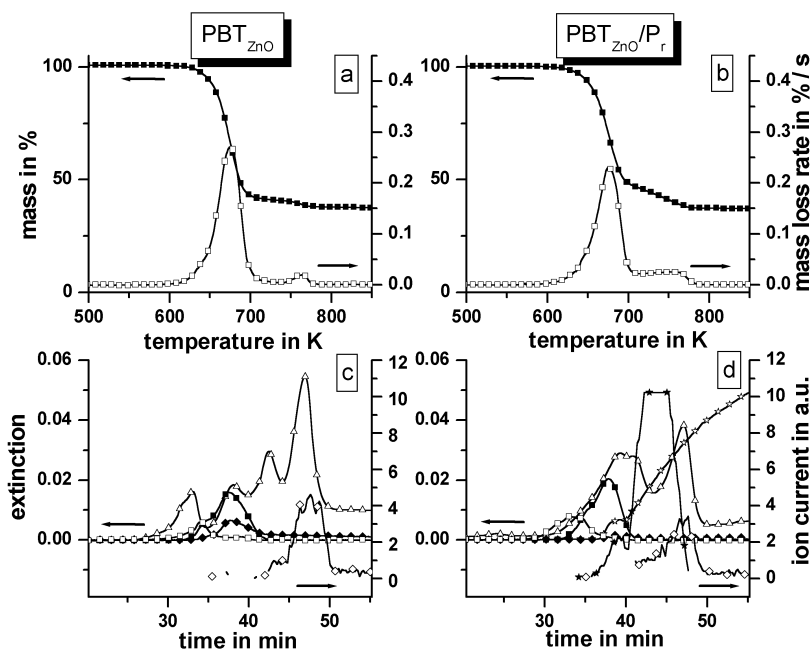


Abbildung 4.6 TG (■) und DTG (□) von  $PBT_{ZnO}$  (a) und  $PBT_{ZnO}/P_r$  (b) in Stickstoff, Heizrate 10 K/min;

mittels FTIR und MS detektierte Produktfreisetzungsraten von  $PBT_{ZnO}$  (c) und  $PBT_{ZnO}/P_r$  (d)  
 (■ = Butadien, ◆ = Esterderivate, □ = THF, ◇ = Benzol, △ =  $CO_2 \cdot 2$ , ☆ = P-O, ★ =  $P_4$ )

Neben der Terephthalsäure wurden mittels FTIR für PBT und  $PBT/P_r$  als Hauptzersetzungsprodukte Butadien, Esterderivate, Benzoesäure und  $CO_2$  identifiziert. Diese Zersetzungsprodukte entsprechen den in der Literatur beschrieben [Botelho01a, Balabanovich04]. Die einzelnen Produktfreisetzungsraten der FTIR Messungen sind in Abbildung 4.6 c und d den Abbauraten gegenübergestellt. Eine Auswahl an detektierten, charakteristischen Spektren, der Vergleich mit Referenzspektren sowie die Zuordnung einzelner Banden ist im Anhang angefügt. Außerdem ist eine Liste der produktspezifischen Banden aufgeführt, anhand derer die Produktfreisetzungsraten



bestimmt werden. Butadien, Benzoesäure und  $\text{CO}_2$  sind unzweifelhaft anhand charakteristischer Banden zu identifizieren. Bei hohen Freisetzungsraten von Benzoesäure ist eine Dimerisierungsreaktion und damit eine Verschiebung der Carbonylbande zu höheren Wellenzahlen zu beobachten. Die Identifizierung der Esterderivate erfolgt durch die Zuordnung charakteristischer Banden der Carbonyl- und Ethergruppen. Es ist jedoch keine Unterscheidung zwischen verschiedenen Esterderivaten möglich (Benzoatester, Terephthalatester), da sie aus spektroskopisch ähnlichen Gruppen aufgebaut sind. Für PBT/ $\text{P}_r$  sind während des Auftretens der DTG Schulter zusätzlich noch Phosphoroxide zu identifizieren. Im Rückblick auf die TG Ergebnisse und die Ergebnisse der Produktgasanalyse von HIPS/ $\text{P}_r$  ist anzunehmen, dass es sich hierbei um das Produkt der Weiterreaktion von verdampftem  $\text{P}_4$  mit Sauerstoffspezies handelt (siehe Kapitel 4.1.1).

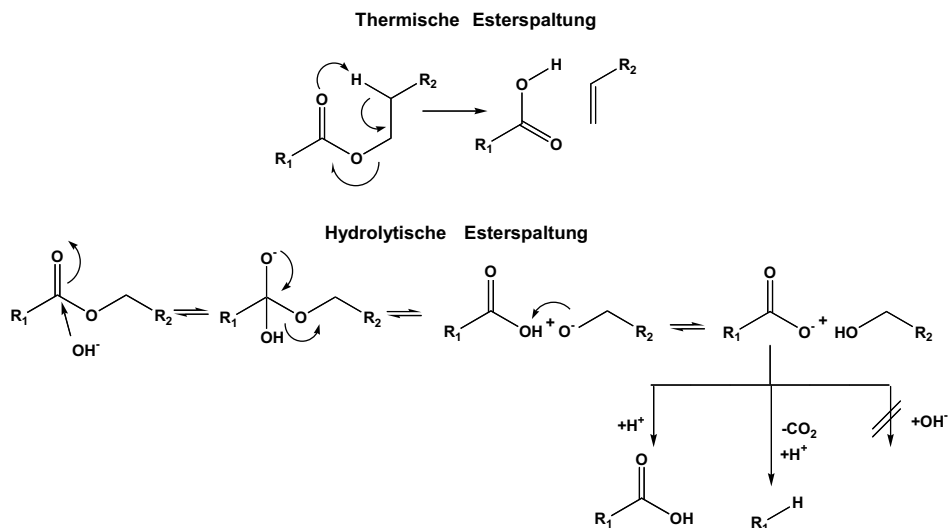
Für PBT $_{\text{ZnO}}$  und PBT $_{\text{ZnO}}/\text{P}_r$  sind die Abbauprodukte gegenüber den reinen PBT Materialien deutlich verändert. Die einzelnen Produktfreisetzungsraten der FTIR Messungen sind in Abbildung 4.6 c und d den Abbauraten gegenübergestellt. Unverändert treten Butadien, Esterderivate und Phosphoroxide auf. Es treten keine signifikanten Mengen an Terephthalsäure und Benzoesäure auf, jedoch Tetrahydrofuran (THF). Die Signale des  $\text{CO}_2$  sind verglichen mit den beiden entsprechenden reinen PBT Materialien deutlich erhöht.

Da keine größeren Mengen an Terephthalsäure entstehen, ist für diese Materialien auch eine Produktgasanalyse mittels TG-MS möglich. Während der Hauptabbaustufe werden eindeutig Butadien, THF und  $\text{CO}_2$  als Zersetzungsprodukte identifiziert. Eine Auswahl an detektierten, charakteristischen Massen, der Vergleich mit Literaturdaten, die Zuordnung einzelner Massen, sowie eine Liste der produktspezifischen Massen, anhand derer die Produktfreisetzungsraten bestimmt werden, sind im Anhang angefügt. In Analogie zu den Ergebnissen für HIPS/ $\text{P}_r$  wird beim Auftreten der DTG Schulter des PBT $_{\text{ZnO}}/\text{P}_r$  Materials im Zersetzungsgas  $\text{P}_4$  und auch  $\text{P}_2$  nachgewiesen. Während der kleinen Abbaustufe bei 765 K tritt die Bildung von Benzol auf. Die Produktfreisetzungsraten der zusätzlich identifizierten Zersetzungsspezies der MS Messungen sind in Abbildung 4.6 c und d eingefügt.

Der thermische Abbau von Estern kann auf verschiedenen Wegen erfolgen (Reaktionsschema 4.2) [Christen90]. Bei der thermischen Esterspaltung kommt es zur Ausbildung eines intramolekularen Übergangszustandes, bei dem ein Proton zum Carbonylsauerstoff verschoben wird [Bennekom96, Bothelho01]. Es bildet sich eine Carbonsäure und ein Alken. Bei der hydrolytischen Esterspaltung wird durch die

#### 4 Roter Phosphor in Thermoplasten: Pyrolyse

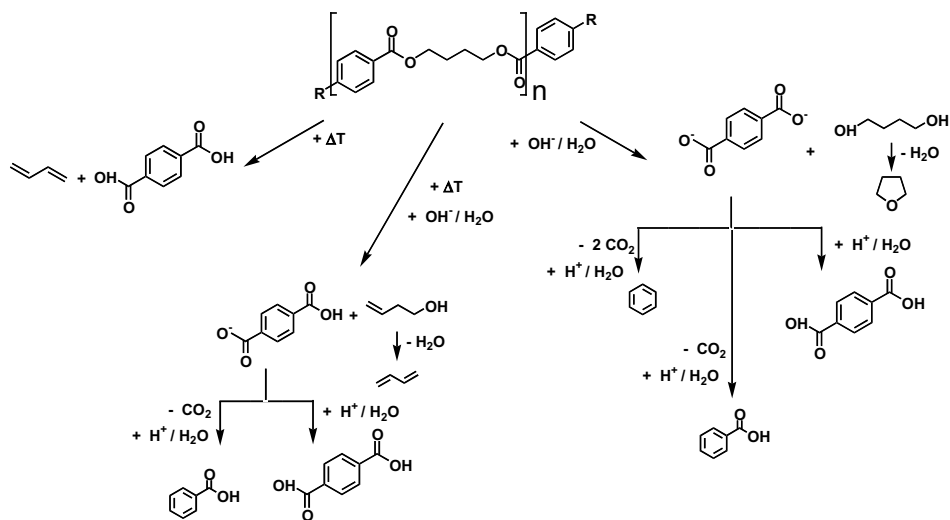
nucleophile Substitution eines Hydroxidaniums am Carbonylkohlenstoff die Esterbildung getrennt, es bildet sich ein Carboxylatanion und ein Alkohol. Unter neutralen Bedingungen kann das Carboxylatanion anschließend protoniert werden und der Ester baut als Alkohol und als Carbonsäure ab. Alternativ zur Protonierungsreaktion des Carboxylatanions kann auch  $\text{CO}_2$  abgespalten werden und erst dann die Protonierungsreaktion erfolgen. Liegt ein stärkerer alkalischer pH-Wert vor, spaltet das Carboxylatanion  $\text{CO}_2$  ab, durch den pH-Wert kann jedoch die Protonierungsreaktion nicht stattfinden.



Reaktionsschema 4.2 Mechanismen möglicher Esterzersetzungsreaktionen

Der Polyester in PBT und PBT/ $P_r$  zersetzt sich überwiegend in Terephthalsäure, Butadien, Esterderivate, Benzoesäure und  $\text{CO}_2$ . Auf Basis dieses Ergebnisses liegt eine rein thermische und partiell hydrolytische Esterspaltung vor. Die Entstehung der Zersetzungsprodukte sind mit Ausnahme der Esterderivate in Reaktionsschema 4.3 dargestellt. Die Esterderivate sind ein Produkt einer unvollständigen Zersetzung, bei der das Polymer nicht an jeder Esterbindung gespalten wird; die Spaltungsreaktionen laufen jedoch mit dem gleichen Mechanismus ab. Terephthalsäure und Butadien sind unzweifelhaft die Zersetzungsprodukte der vollständigen, rein thermischen Spaltung. Benzoesäure und  $\text{CO}_2$  treten als Zersetzungsprodukt eines gemischten Zersetzungsmechanismus auf, das heißt, eine Esterbindung des Monomers wird thermisch gespalten und eine hydrolysiert. Das resultierende Butenol kann unter Wasserabspaltung zu Butadien weiterreagieren. Bei der rein hydrolytischen

Esterspaltung können ebenfalls Terephthalsäure, Benzoesäure und  $\text{CO}_2$  entstehen, jedoch auch THF. Da keine signifikanten Mengen an THF detektiert wurden, tritt dieser Abbaueg nur in sehr geringen Maße auf. Darüber hinaus ist die rein hydrolytische Esterzerersetzung sehr unwahrscheinlich, da in PBT mit einem Wasseranteil von ca. 0,2 wt.-% ein Wassermolekül auf ca. 50 Estereinheiten kommt. Wie auch im HIPS-System verdampft  $\text{P}_r$  unabhängig von der Polymermatrix als  $\text{P}_4$ . Die Zersetzung des Phosphors beeinflusst nicht den Polymerabbau.

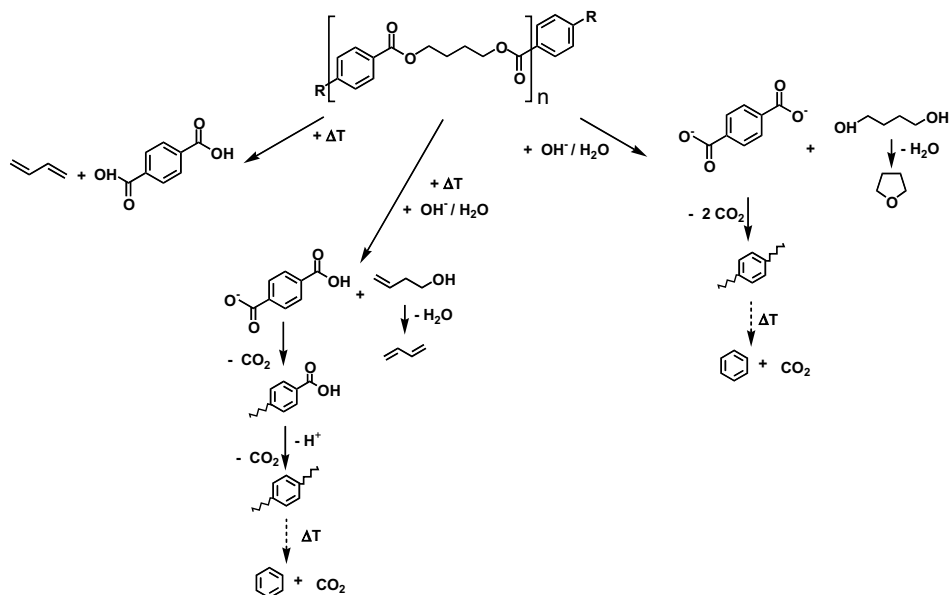


Reaktionsschema 4.3 Übersicht der möglichen Zersetzungsmechanismen und Zersetzungsprodukte von PBT (nur vollständige Esterspaltung)

Der Polyester in  $\text{PBT}_{\text{ZnO}}$  und  $\text{PBT}_{\text{ZnO}}/\text{P}_r$  zersetzt sich überwiegend in Terephthalsäure, Butadien, Esterderivate, THF, Benzol und  $\text{CO}_2$ . Auf Basis dieses Ergebnisses liegt eine rein thermische und partiell basische, hydrolytische Esterzerersetzung vor. Mit Ausnahme der Esterderivate ist die Entstehung der Zersetzungsprodukte in Reaktionsschema 4.4 dargestellt. Ein Großteil des Polymers zersetzt sich ebenfalls vollständig bzw. unvollständig rein thermisch zu Terephthalsäure, Butadien und Esterderivaten. Ein kleinerer Teil wird jedoch basisch hydrolysiert, so dass die Entwicklung von THF, sowie eine zusätzliche kleine Abbaustufe bei höherer Temperatur zu beobachten ist. Während dieser kleinen Abbaustufe werden Benzol und  $\text{CO}_2$  als Zersetzungsprodukte detektiert, was ein Hinweis auf eine thermisch induzierte, radikalische *char* Zersetzung ist. Benzoesäure als Zersetzungsprodukt eines gemischten Zersetzungsmechanismus tritt

#### 4 Roter Phosphor in Thermoplasten: Pyrolyse

nicht auf, die freie Säure wird sofort deportoniert, decarboxyliert und bei höheren Temperaturen in Form von Benzolspezies und  $\text{CO}_2$  abgebaut.



Reaktionsschema 4.4 Übersicht der Zersetzungsmechanismen und Zersetzungsprodukte von  $\text{PBT}_{\text{ZnO}}$  (nur vollständige Esterspaltung)

Eine genaue Aussage über den Anteil der basenkatalytischen Esterspaltung am Gesamtabbau kann nicht getroffen werden. Auf Basis der kleinen Abbaustufe von ca. 3 – 4 wt.-% (siehe Tabelle 4.3) werden ca. 10 % des Polymers auf diesem Wege abgebaut.

Der überwiegende Teil des Phosphorzusatzes verdampft unabhängig. Jedoch ist durch den Zusatz von  $\text{ZnO}$  und der damit verbundenen leicht alkalische Umgebung die Reaktion des Phosphors mit Wasser zu Zink-Phosphor-Sauerstoff-Salzen (siehe Kapitel 3.1.1, F 3.2 und 3.3) möglich [Semenzin94], was sich in einer leichten Reduktion der Abbaurrate bemerkbar macht. Diese Zink-Phosphor-Sauerstoff-Salze reagieren im Gegensatz zu Phosphorsäurespezies nicht unter Wasserabspaltung zu sublimierbarem Phosphorpentoxid weiter. Ursache dafür, dass der Großteil des  $\text{P}_r$  verdampft, ist wahrscheinlich auf den zu geringen Wassergehalt in der Polymermatrix zurückzuführen.

Der Polymerzersetzungsprozess ist für alle Materialien im gleichen Masse endotherm (Abbildung 4.7a), es bestehen keine erheblichen Unterschiede in der Zersetzungsenthalpie für die  $\text{ZnO}$  haltigen und  $\text{P}_r$  haltigen Materialien. Die kinetische

Auswertung der Daten für PBT und PBT/P<sub>r</sub> weist fast über den gesamten Umsatzbereich eine leicht ansteigende Aktivierungsenergie von ca. 170 bis 185 kJ/mol auf (Abbildung 4.7b). Vergleichbare Werte werden in der Literatur beschrieben [Arii04]. Erst ab einem Umsatz von über 90 % steigt die Aktivierungsenergie auf Werte von über 300 kJ/mol an. Aktivierungsenergien von mehr als 200 kJ/mol deuten auf radikalische Zersetzungsprozesse hin [Levchik94]. Die Bestimmung einer Aktivierungsenergie oberhalb eines Umsatzes von 90 % ist nicht möglich, da die Datenpunkte zu sehr streuen. Für PBT<sub>ZnO</sub> und PBT<sub>ZnO</sub>/P<sub>r</sub> wird während eines Umsatzes von 20 bis 80 % eine vergleichbare Aktivierungsenergie von 170 bis 180 kJ/mol bestimmt. Bei einem Umsatz von weniger als 20 % liegt sie für beide Materialien etwas niedriger (150 kJ/mol). Außerdem setzt der Anstieg am Ende des Abbauprozesses für beide Materialien bereits bei einem Umsatz von 85 % ein. Auch hier ist keine Bestimmung eines erhöhten Aktivierungsenergiewertes möglich. Die Kinetik bestätigt die Ergebnisse der Zersetzungsproduktanalyse; durch den ZnO Zusatz wird der Zersetzungsmechanismus teilweise verändert.

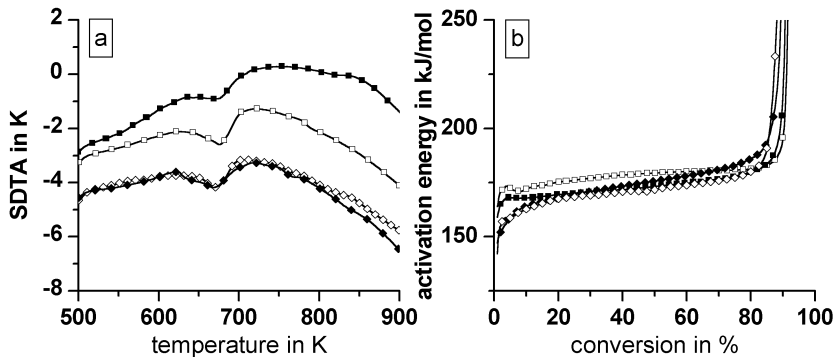


Abbildung 4.7 SDTA Signal (a) der TG in Stickstoff, 10 K/min und Aktivierungsenergie (b) der TG in Stickstoff (■ = PBT, □ = PBT/P<sub>r</sub>, ◆ = PBT<sub>ZnO</sub>, ◇ = PBT<sub>ZnO</sub>/P<sub>r</sub>)

#### 4.2.2 Thermo-oxidative Zersetzung

In synthetischer Luft zersetzen sich alle Materialien bei etwa gleicher Temperatur mit einer maximalen Abbaurrate zwischen 670 und 680 K (Tabelle 4. 4, Abbildung 4.8 und 4.9). Damit ist keine signifikante Veränderung zu den Stickstoffmessungen eingetreten. Für PBT und PBT<sub>ZnO</sub> schießt sich an den Hauptabbauprozess ein weiterer Massenverlust von ca. 7 wt.-% bei ca. 775 K an. Er ist wahrscheinlich auf eine thermo-oxidative *char*

#### 4 Roter Phosphor in Thermoplasten: Pyrolyse

Bildung zurückzuführen. Für beide Materialien ist der Rückstand um ca. 1-2 wt.-% gegenüber dem anorganischen Rückstand (Glasfaser, ZnO) erhöht.

Tabelle 4. 4 Thermogravimetrieanalyse in synthetischer Luft, 10 K/min  
(Gew. = Gewicht, T = Temperatur,  $T_{MR}$  = Temperatur der maximalen Massenverlustrate, MR = maximale Massenverlustrate,  $\Delta T$  = Peak Breite bei halber Höhe)

	PBT	PBT/P <sub>r</sub>	PBT <sub>ZnO</sub>	PBT <sub>ZnO</sub> /P <sub>r</sub>
<b>Massenabbau I</b>				
Gew. in %	63,1	57,8	59,8	51,4
T in K	625 - 691	628 - 683	620 - 687	620 - 700
$T_{MR}$ in K	675	676	676	672
MR in %/s	0,32	0,40	0,88	0,26
$\Delta T$ in K	28	20	5	34
<b>Massenzunahme</b>				
Gew. in %	-	2,3	-	1,7
T in K	-	683 - 780	-	700 - 772
<b>Massenabbau II</b>				
Gew. in %	6,2	7,8	7,9	9,4
T in K	718 - 1175	780 - 1175	709 - 780	772 - 1175
<b>Rückstand bei 1175 K</b>				
Gew. in %	30,9	37,2	32,4	40,8

Wie auch bei dem HIPS/P<sub>r</sub> Material (siehe Abbildung 4.4) tritt für die P<sub>r</sub> haltigen PBT Materialien im Anschluss an den Hauptabbau ein Massenzuwachs, gefolgt von einem Abbau bis zum Ende des Experimentes, auf. Dieses Verhalten ist auf die teilweise Oxidation des Phosphors und die anschließende Sublimation des Phosphoroxides zurückzuführen. Für beide Materialien ist der Rückstand um ca. 7-11 wt.-% gegenüber dem anorganischen Rückstand (Glasfaser, ZnO) erhöht. Der Abbauprozess des Polymers ist durch die Phosphoroxide gehemmt, was sich durch eine Reduktion der maximalen Abbaurates und einer Verbreiterung des DTG Signals über einen größeren Temperaturbereich bemerkbar macht.

Die Zersetzungsenthalpie des thermo-oxidativen Abbaus unterscheidet sich für die einzelnen Materialien stark voneinander. Unter Berücksichtigung der Probeneinwaage zersetzen sich PBT und PBT<sub>ZnO</sub> im Temperaturbereich von ca. 600 bis 700 K exotherm, für PBT/P<sub>r</sub> und PBT<sub>ZnO</sub>/P<sub>r</sub> ist weder ein eindeutig exothermes als auch ein endothermes Verhalten zu beobachten. Der exotherme Zersetzungsprozess wird durch die Oxidation des Polymermaterials bestimmt. P<sub>r</sub> hemmt den Oxidationsprozess und somit die Freisetzung von Reaktionswärme.

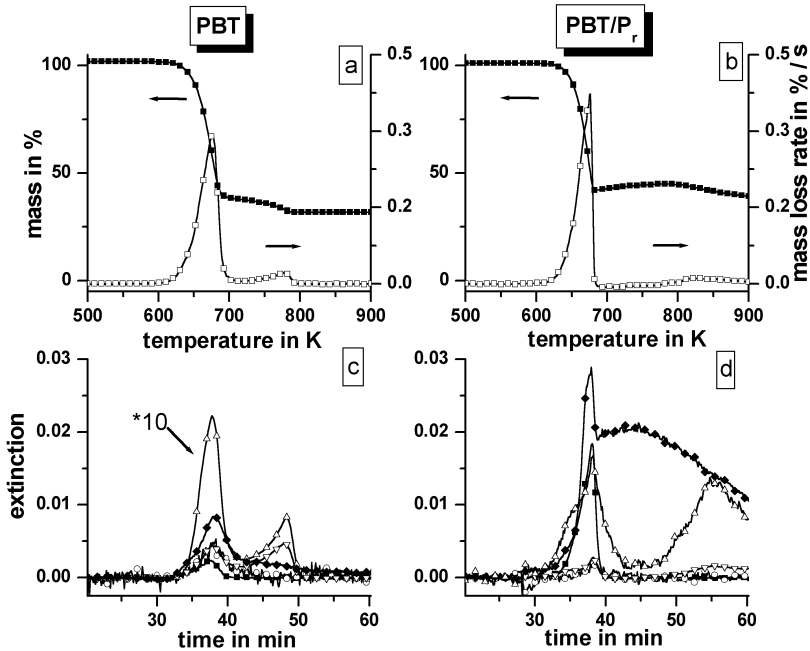


Abbildung 4.8 TG (■) und DTG (□) von PBT (a) und PBT/Pr (b) in synthetischer Luft, Heizrate 10 K/min; mittels FTIR detektierte Produktfreisetzungsraten von PBT (c) und PBT/Pr (d) (■ = Butadien, ◆ = Esterderivate, ○ = H<sub>2</sub>O, △ = CO<sub>2</sub>, ▽ = CO)

Die Analyse der entstehenden Gase mittels FTIR weist keine grundlegende Veränderung in den Zersetzungserzeugnissen des Polymeren in Luft gegenüber der Messung in Stickstoff auf [Botelho01a, Botelho01b]. Für PBT und PBT/Pr sind Butadien, Esterderivate, Carbonsäuren, CO<sub>2</sub> und zusätzlich CO zu detektieren. PBT<sub>ZnO</sub> und PBT<sub>ZnO</sub>/Pr zersetzt sich zu THF, Butadien, Esterderivaten, CO<sub>2</sub> und zusätzlich CO. Bei beiden Pr haltigen Materialien werden keine Phosphorspezies als Zersetzungserzeugnisse nachgewiesen. Die einzelnen Produktfreisetzungsraten der FTIR Messungen sind in Abbildung 4.8 c und d und Abbildung 4.9 c und d den Abbauraten gegenübergestellt. Während des Polymerabbaus fällt für beide Pr haltigen Materialien eine deutliche Reduktion der CO<sub>2</sub> Freisetzungsraten verglichen zu den beiden nicht Pr haltigen Materialien auf. Gleichzeitig ist die CO Freisetzungsraten erhöht. In Analogie zu den Ergebnissen des HIPS-Systems (siehe Kapitel 4.1.2) ist diese Beobachtung auf die Hemmung des Totaloxidationsprozesses der Kohlenwasserstoffe durch den Phosphorzusatz zurückzuführen.

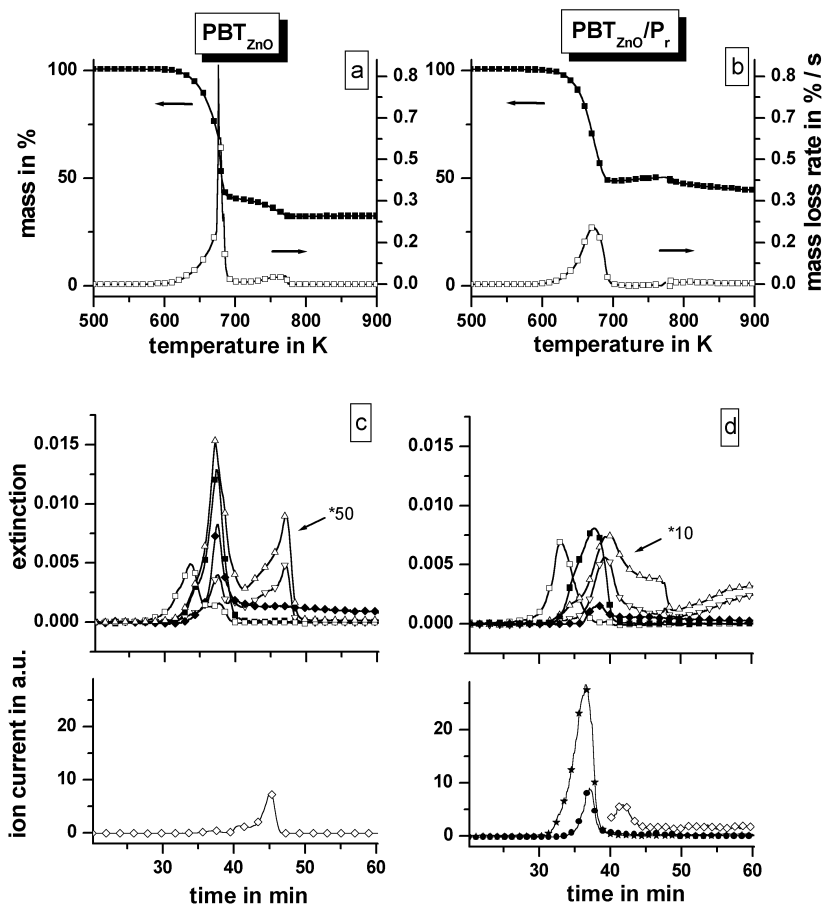


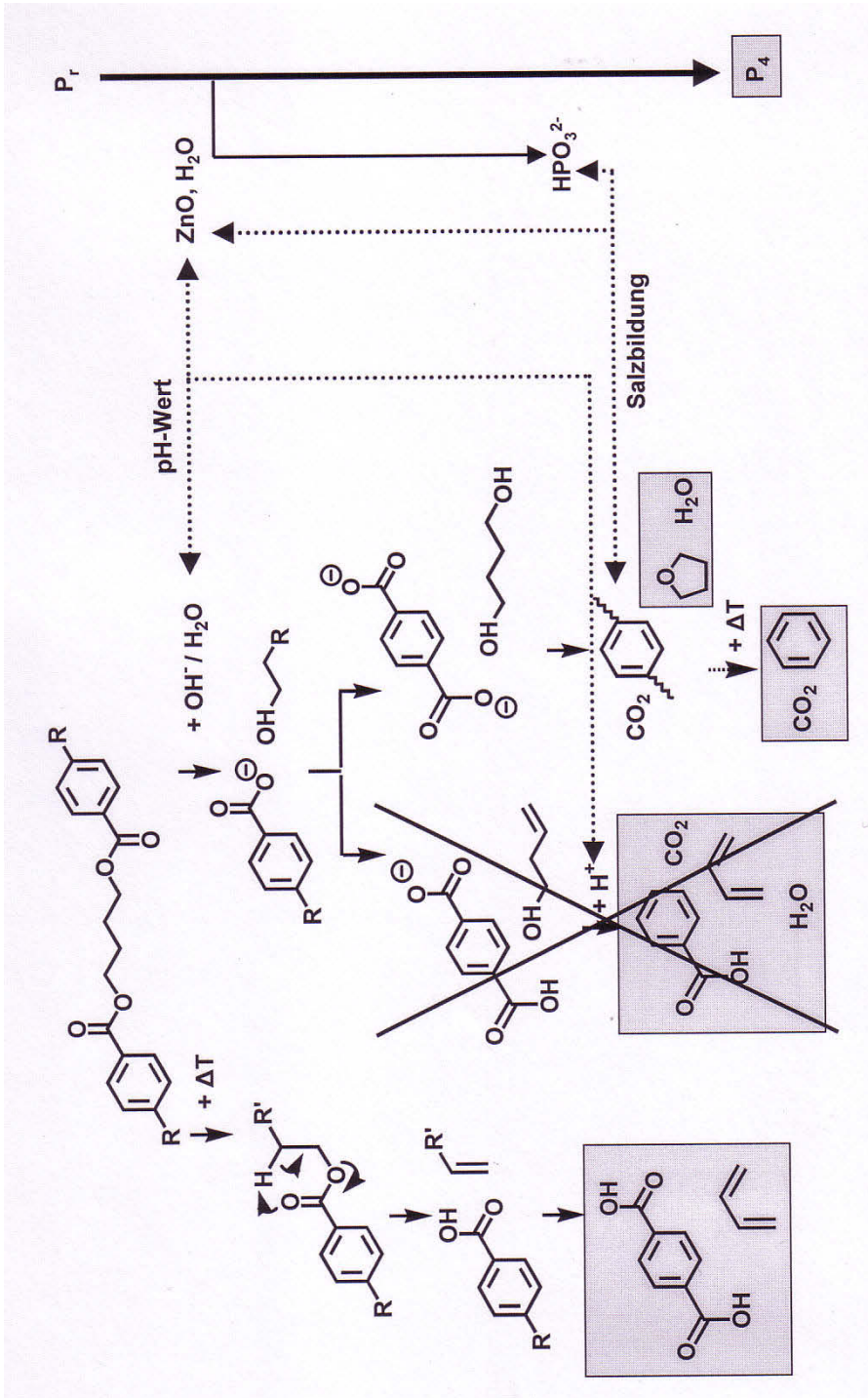
Abbildung 4.9 TG (■) und DTG (□) von PBT<sub>ZnO</sub> (a) und PBT<sub>ZnO</sub>/P<sub>r</sub> (b) in synthetischer Luft, Heizrate 10 K/min; mittels FTIR und MS detektierte Produktfreisetzungsraten von PBT<sub>ZnO</sub> (c) und PBT<sub>ZnO</sub>/P<sub>r</sub> (d) (■ = Butadien, ◆ = Esterderivate, □ = THF, ◇ = Benzol, △ = CO<sub>2</sub>, ▽ = CO, ★ = P<sub>4</sub>, ● = Terephthalsäure)

Die Analyse der Zersetzungsgase mittels TG-MS für das PBT<sub>ZnO</sub>/P<sub>r</sub> Material weist während des Abbaus des Polymers P<sub>4</sub> als Zersetzungsprodukt nach. Damit wird deutlich, dass nur ein Teil des Phosphors in der Probe oxidiert wird und der verbliebene Teil den Totaloxidationsprozess des Polymers unterdrückt. Für PBT<sub>ZnO</sub> tritt während der zweiten kleinen Abbaustufe Benzol als Zersetzungsprodukt auf. Darüber hinaus wies eine TG-MS Messung mit *Skimmer*-Kopplung die Freisetzung von Terephthalsäure nach. Die Produktfreisetzungsraten der zusätzlich identifizierten Zersetzungspezies der MS Messungen sind in Abbildung 4.9 c und d angefügt.



### 4.2.3 Modell für die Zersetzung

Auf Basis der TG Untersuchungen wird folgendes Modell für die Zersetzung von PBT mit  $P_r$  vorgeschlagen (Reaktionsschema 4.5). In PBT und PBT/ $P_r$  zersetzt sich das Polymer überwiegend thermisch und zu einem geringen Anteil hydrolytisch. Der Phosphorzusatz verdampft unabhängig und hat keine Auswirkung auf den Abbaumechanismus des Polymers. In PBT<sub>ZnO</sub> und PBT<sub>ZnO</sub>/ $P_r$  zersetzt sich das Polymer ebenfalls zum überwiegenden Teil thermisch, zu einem geringen Anteil wird es basisch hydrolysiert, was auf den ZnO Zusatz zurückzuführen ist. Der ZnO Zusatz unterdrückt die Protonierung des gebildeten Carboxylatanions, das Carboxylatanion wird decarboxyliert und es werden geringe Mengen an *char* gebildet. Dieser wird erst bei Temperaturen größer 750 K radikalisch abgebaut. Der überwiegende Teil des Phosphorzusatzes verdampft unabhängig. Jedoch ist durch den Zusatz von ZnO und der damit verbundenen leicht alkalische Umgebung die Reaktion des Phosphors mit Wasser zu Zink-Phosphor-Sauerstoff-Salzen möglich. Sowohl durch den ZnO als auch den  $P_r$  Zusatz gelingt es jedoch nicht, die thermische Spaltung des Esters zu hemmen. Ursache hierfür ist wahrscheinlich die zu geringe Wassermenge im Polymer.



Reaktionsschema 4.5 Zersetzungsmechanismus von PBT/P<sub>i</sub> und PBT<sub>ZnO</sub>/P<sub>i</sub> (graue Unterlegung = nachgewiesene Zersetzungsprodukte)

### 4.3 Roter Phosphor in Polyamid 66 (PA66)

#### 4.3.1 Thermische Zersetzung

Die Messungen zum PA66 Material wurden bereits teilweise vorgestellt [Schartel02a, Schartel02b]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Modell für den Pyrolyse Prozess von PA66 und PA66/P<sub>r</sub> entwickelt. Im Gegensatz zu den bisherigen Systemen unterscheidet sich die Zersetzung von PA66 und PA66/P<sub>r</sub> signifikant voneinander (Tabelle 4.5, Abbildung 4.10 a und b). Die thermische Zersetzung von PA66 wird durch eine Abbaustufe zwischen 600 und 770 K beschrieben, mit einer maximalen Abbaurrate bei 681 K. Dieses Verhalten entspricht den Angaben, die in der Literatur gemacht werden [Levchik93, Hornsby96]. Im DTG Signals sind zwei Schultern bei 650 und 716 K zu erkennen, so dass die Abbaustufe als drei überlagerte Abbauprozesse zu interpretieren ist. In PA66/P<sub>r</sub> ist die Starttemperatur des Abbauprozesses um ca. 50 K herabgesetzt, die Endtemperatur bleibt unbeeinflusst. Verglichen mit PA66 führt die Verbreiterung des Abbauprozesses über einen größeren Temperaturbereich zur Aufspaltung in zwei Abbaustufen und zur teilweisen Separierung der überlagerten Zersetzungsprozesse. Die erste Abbaustufe von PA66/P<sub>r</sub> mit einer maximalen Abbaurrate bei 643 K ist, verglichen mit der maximalen Abbaurrate von PA66 bei 681 K, zu einer deutlich niedrigeren Temperatur verschoben. Die zweite Abbaustufe von PA66/P<sub>r</sub> bei 724 K entspricht dagegen der Schulter des DTG Signals von PA66 bei 716 K.

Tabelle 4.5 Thermogravimetrieanalyse in Stickstoff, 5 K/min  
(Gew. = Gewicht, T = Temperatur, T<sub>MR</sub> = Temperatur der maximalen Massenverlustrate)

	PA66	PA66/P <sub>r</sub>
<b>Massenabbau I</b>		
Gew. in %	64,2	28,4
T in K	600 – 770	550 - 680
T <sub>MR</sub> in K	650 / 681 / 716	643
<b>Massenabbau II</b>		
Gew. in %		22,3
T in K		680 - 755
T <sub>MR</sub> in K		724
<b>Massenabbau III</b>		
Gew. in %		1,5
T in K		755 - 790
<b>Rückstand bei 1150 K</b>		
Gew. in %	35,8	37,8

#### 4 Roter Phosphor in Thermoplasten: Pyrolyse

Die Verbreiterung des Abbauprozesses über einen größeren Temperaturbereich führt zu einer Reduktion der Abbaurrate, ein quantitativer Vergleich ist durch die unterschiedlichen Kurvenverläufe deshalb nicht sinnvoll. Im DTG Signal ist für PA66/P<sub>r</sub> zwischen 755 und 790 K ein weiterer kleiner Abbauprozess von 1,5 wt.-% zu beobachten. In Analogie zu den bisherigen Ergebnissen für HIPS und PBT ist dieser der Sublimation von P<sub>r</sub> zuzuordnen (siehe Kapitel 4.1.1 und 4.2.1), jedoch fällt der Abbauprozess deutlich kleiner aus. Die Rückstände von beiden Materialien entsprechen dem Glasfaseranteil der Proben.

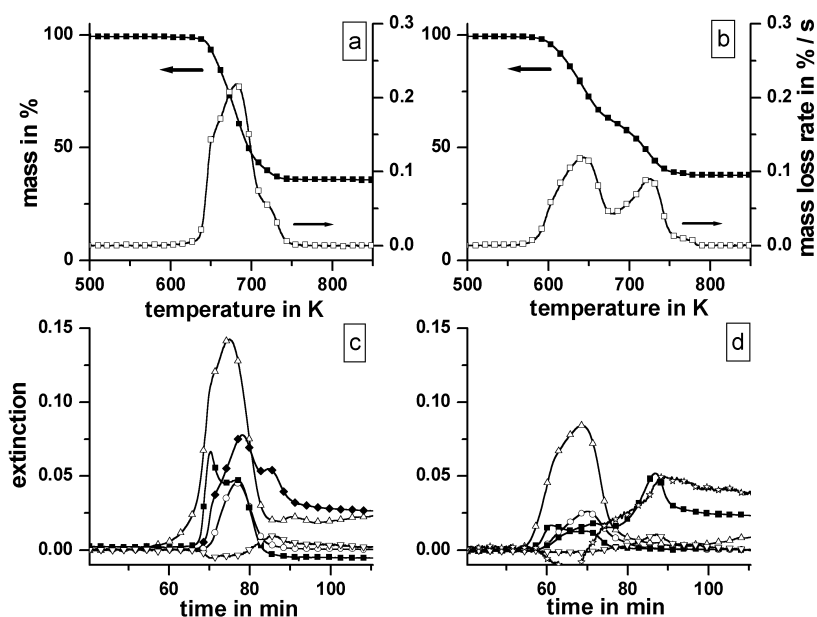
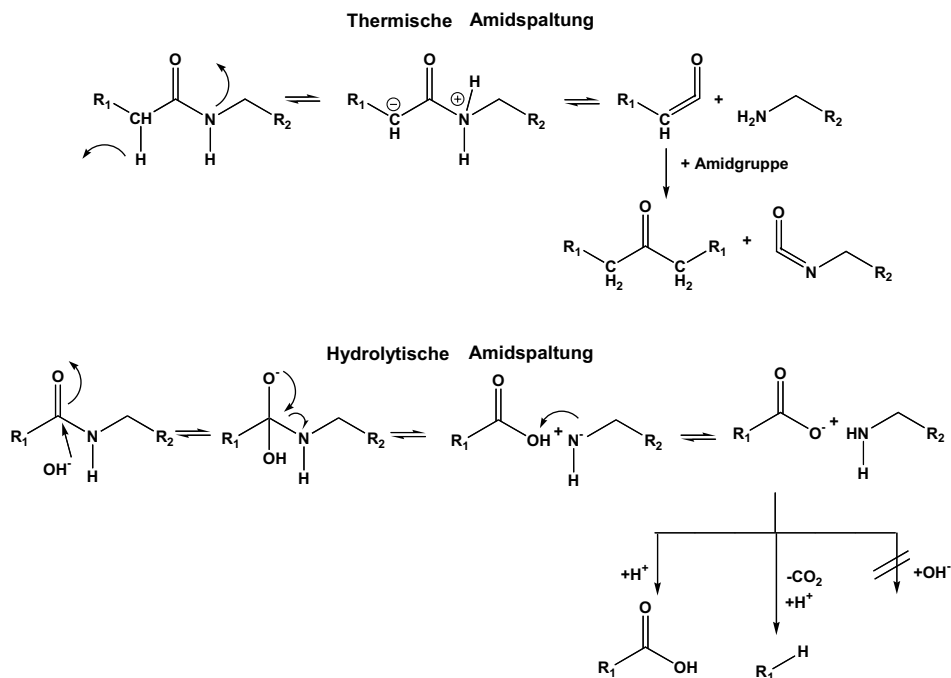


Abbildung 4.10 TG (■) und DTG (□) von PA66 (a) und PA66/P<sub>r</sub> (b) in Stickstoff, 5 K/min; mittels FTIR detektierte Produktfreisetzungsraten von PA66 (c) und PA66/P<sub>r</sub> (d) (■ = Cyclopentanon, ◆ = Hexylderivate, ○ = NH<sub>3</sub>, △ = CO<sub>2</sub>, ▽ = Methan/10, ☆ = P-O/5)

Die bei der thermischen Zersetzung entstehenden Gase wurden mittels FTIR analysiert. Die einzelnen Produktfreisetzungsraten der FTIR Messungen sind in Abbildung 4.10 c und d den Abbauraten gegenübergestellt. Im Anhang sind exemplarisch einzelne Spektren aufgeführt und ihre Zuordnung zu Referenzspektren sowie eine Auflistung der für die Produktfreisetzungsraten ausgewerteten Banden. Beide Materialien zersetzen sich zu den selben Abbauprodukten: Cyclopentanon, Ammoniak, CO<sub>2</sub>, Hexylderivate und Methan (CH<sub>4</sub>). Die Hexylderivate können sich aus Hexylamin, Cyclohexylamin oder Isocyanathexylester zusammensetzen, in welcher Zusammensetzung sie vorliegen, bleibt

offen, da sie aus spektroskopisch ähnlich aufgebauten Gruppen aufgebaut sind. Die Zersetzungsprodukte entsprechen den in der Literatur beschriebenen [Levchik94, Hornsby96, Levchik99, Gijsman02]. Während der ersten beiden Zersetzungsprozesse von PA66 und PA66/P<sub>r</sub> treten unveränderte Freisetzungsraten von Cyclopentanon, CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> auf. Die Reduktion dieser Produktfreisetzungsraten für PA66/P<sub>r</sub> korreliert mit der Reduktion der Massenabbaurate. Während des dritten Abbauprozesses treten für beide Materialien Hexylderivate und Methan als Zersetzungsprodukte auf. Der Unterschied zwischen beiden Materialien besteht nur in der Freisetzungsrate der Hexylderivate. Während des gesamten Abbauprozesses von PA66 entstehen Hexylderivate, für PA66/P<sub>r</sub> ist deren Entstehung während der ersten beiden Abbauprozesse deutlich reduziert. Die Freisetzung während des dritten Abbauprozesses bleibt unbeeinflusst. Für PA66/P<sub>r</sub> ist während des Auftretens der kleinen Schulter im DTG Signal bei 755 – 790 K die Entwicklung von geringen Mengen an Phosphoroxid Spezies zu detektieren.

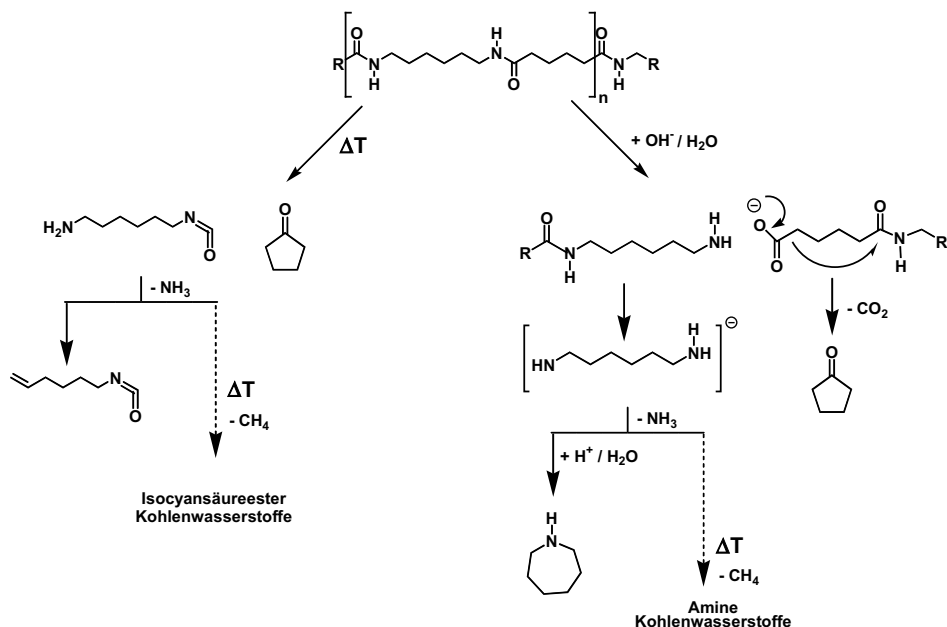
Der thermische Abbau von Amiden kann auf verschiedenen Wegen erfolgen (Reaktionsschema 4.6). Beim Abbau auf thermischen Wege wird ein Wasserstoff in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe durch die basische Amingruppe abgespalten. Das neben dem Amin entstandene Keten ist äußerst reaktiv [Christen90, Gijsman02]. Es würde sofort mit einer weiteren Amidgruppe, vorzugsweise einem deprotonierten  $\alpha$ -Kohlenstoff reagieren. Somit würde ein Keton und ein Isocyansäureester gebildet werden. Der thermische Abbau auf Basis einer Protonentransferreaktion über einen intramolekularen Übergangszustand, wie er für PBT beschrieben wurde, ist bei Amiden nicht möglich (siehe *Reaktionsschema 4.2*). Für die Ausbildung eines solchen cyclischen Übergangszustandes ist die Ringspannung zu hoch, da die Amidgruppe und ihre benachbarten Kohlenstoffatome in einer Ebene liegen. Bei der Amidhydrolyse (Reaktionsschema 4.6) wird durch eine nucleophile Substitution am Carbonylkohlenstoff die Amidbindung getrennt, und es bildet sich ein Carboxylatanion und ein Amin [Christen90]. Unter schwach basischen Bedingungen kann das Carboxylatanion wieder protoniert werden. Liegt ein stärkerer alkalischer pH-Wert vor, spaltet das Carboxylatanion CO<sub>2</sub> ab und der verbleibende Rest kann nur durch eine thermisch induzierte, radikalische *char* Zersetzung abgebaut werden.



Reaktionsschema 4.6 Mechanismen möglicher Amidspaltungsreaktionen

Polyamid in PA66 und PA66/P<sub>r</sub> zersetzt sich überwiegend in Cyclopentanon, Ammoniak, CO<sub>2</sub> und Hexylderivate. Auf Basis dieser Ergebnisse liegt für PA66 eine thermische Zersetzung und eine Amidhydrolyse vor. Die Entstehung der Zersetzungsprodukte sind in Reaktionsschema 4.7 dargestellt. Die Produkte der ersten beiden Zersetzungsprozesse bei T<sub>MR</sub> = 650 K und 681 K (Tabelle 4.5, Abbildung 4.10) werden der thermischen, aber auch der unter schwach basischen Bedingungen stattfindenden hydrolytischen Amidspaltung, zugeordnet. Der dritte Abbauprozess bei T<sub>MR</sub> = 716 K korreliert mit der radikalischen Kohlenwasserstoffzersetzung, die sich in der zusätzlichen Entwicklung von Methan bemerkbar macht. Für PA66/P<sub>r</sub> deutet der bei niedrigerer Temperatur einsetzende Abbauprozess auf eine Amidspaltung unter leicht basischen Bedingungen hin. Durch die basische Umgebung wird die Protonierungsreaktion des Diaminohexananions ausgeschlossen, was in einer Reduktion der Hexylderivate während der ersten beiden Zersetzungsprozesse resultiert. Das für die Hydrolyse notwendige Wasser stammt aus dem Polymer selber. PA66 enthält als sehr polares Polymer ca. 1,3 wt.-% Wasser; das heißt, ein Molekül Wasser kommt auf ca. 8 Amideinheiten. Unter den beschriebenen Voraussetzungen (pH-Wert, hoher Wassergehalt) kann auch P<sub>r</sub> oxidiert

werden (siehe Kapitel 4.2.1), durch den hohen Wassergehalt im Polymer effizienter als in  $\text{PBT}_{\text{ZnO}}/\text{P}_r$ .



Reaktionsschema 4.7 Übersicht der Zersetzungsmechanismen und Zersetzungsprodukte von PA66

Der Abbauprozess von PA66 verhält sich im Temperaturbereich von 600 bis 770 K weder eindeutig endotherm noch exotherm (Abbildung 4.11a). Hingegen ist für  $\text{PA66}/\text{P}_r$  ein leicht exothermer Peak zwischen 600 und 800 K zu detektieren. Da die thermische Zersetzung von Polymeren endotherm ist [Lyon00] und dies sich auch in den bisher untersuchten Systemen bestätigte, deutet das exotherme Signal des  $\text{PA66}/\text{P}_r$  Materials auf eine Oxidation des Phosphors hin (siehe Kapitel 3).

Die kinetische Untersuchung des Abbauverhaltens weist ebenfalls für beide Materialien unterschiedliche Eigenschaften auf (Abbildung 4.11b). Für PA66 ist ein kontinuierlicher Anstieg der Aktivierungsenergie von 100 kJ/mol bei niedrigem Umsatz bis 330 kJ/mol bei hohem Umsatz zu beobachten. Der Verlauf der Aktivierungsenergie für PA66 ergibt sich durch eine Überlagerung verschiedener Abbauprozesse und somit durch eine Überlagerung verschiedener Aktivierungsenergien. Ein vergleichbares Verhalten wurde bereits in der Literatur vorgestellt [Levchik94]. Dabei wurde auch darauf verwiesen, dass Aktivierungsenergien größer 200 kJ/mol typisch für radikalische Zersetzungsprozesse sind. Der Anstieg der Aktivierungsenergie auf Werte von 330 kJ/mol oberhalb eines

#### 4 Roter Phosphor in Thermoplasten: Pyrolyse

Umsatzes von 80 % korreliert damit sehr gut mit der beobachteten radikalischen Olefinzersetzung. Im Verlauf der Aktivierungsenergie über die Umsatzrate werden für PA66/P<sub>r</sub> zwei konstante Werte bestimmt. Bis zu einem Umsatz von ca. 60 % beträgt die Aktivierungsenergie ca. 120 kJ/mol und oberhalb dieser Umsatzrate eine Aktivierungsenergie von ca. 230 kJ/mol. In Übereinstimmung mit der Veränderung des Abbaumechanismus von PA66/P<sub>r</sub> gegenüber PA66 werden in der Abbaukinetik von PA66/P<sub>r</sub> die Separierung verschiedener Abbauprozesse und somit verschiedener Aktivierungsenergiewerte beobachtet.

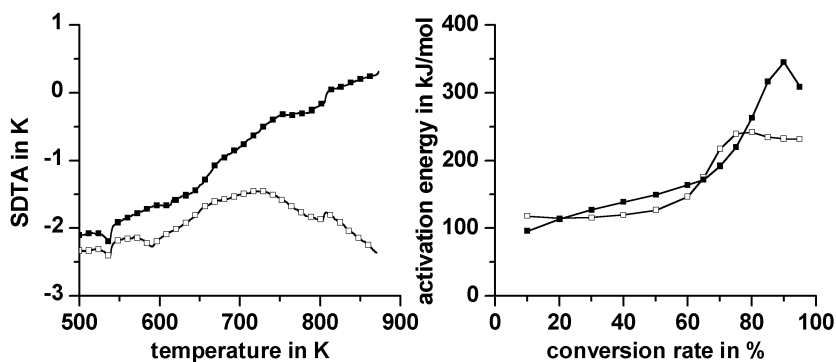


Abbildung 4.11 SDTA Signale (a) der TG in Stickstoff, 5 K/min und Aktivierungsenergien (b) der TG in Stickstoff (■ = PA66, □ = PA66/P<sub>r</sub>)

#### 4.3.2 Thermo-oxidative Zersetzung

Auch unter thermo-oxidativen Bedingungen werden beide Materialien sehr verschieden abgebaut (Tabelle 4.6, Abbildung 4.12). PA66 zersetzt sich in zwei Abbaustufen zwischen 620 und 850 K, die maximalen Abbauraten beider Stufen liegen bei 700 und 790 K. Vergleichbare Werte werden in der Literatur beschrieben [Herrera00]. Bei PA66/P<sub>r</sub> erstreckt sich der Abbaubereich von 570 K bis zum Ende der Messung bei 1275 K. Es werden mehrere Abbaustufen detektiert mit einer maximalen Abbauraten bei 700 K. Verglichen mit der Stickstoffmessung ist die Hauptabbaustufe beider Materialien zu höheren Temperaturen verschoben und deutet auf einen veränderten Abbaumechanismus hin. Bemerkenswerterweise tritt die maximale Abbauraten beider Materialien bei identischen Temperaturen auf, demnach existiert ein einheitlicher Hauptabbaumechanismus für beide Materialien. Der Rückstände beider Materialien entsprechen etwa dem theoretischen Glasfaseranteil in den Proben.



Tabelle 4.6 Thermogravimetrieanalyse in synthetischer Luft, 5 K/min  
(Gew. = Gewicht, T = Temperatur, T<sub>MR</sub> = Temperatur der maximalen Massenverlustrate)

	PA66	PA66/P <sub>r</sub>
<b>Massenabbau I</b>		
Gew. in %	57,1	40,9
T in K	620 – 740	570 - 780
T <sub>MR</sub> in K	700	620, 700
<b>Massenabbau II</b>		
Gew. in %	8,0	20,4
T in K	740 – 850	780 – 1150
T <sub>MR</sub> in K	790	825, 916
<b>Rückstand</b>		
Gew. in %	34,9 (975 K)	38,8 (1275 K)

Die Zersetzungsprodukte der Luftmessungen unterscheiden sich zum Teil von denen der Stickstoffmessungen. Für PA66 sind als Hauptzersetzungsprodukte Kohlenwasserstoffspezies, CO<sub>2</sub>, Methan und Cyansäure (HCN) zu detektieren. Es werden weder Ammoniak und Cyclopentanon, noch speziell Hexylderivate nachgewiesen. PA66/P<sub>r</sub> zersetzt sich ebenfalls zu Kohlenwasserstoffspezies, CO<sub>2</sub>, Methan und HCN; jedoch auch zu Ammoniak und Cyclopentanon. Verglichen mit PA66 ist die HCN Freisetzungsrates deutlich reduziert, die Methanfreisetzung dagegen deutlich erhöht.

Beim thermo-oxidativen Abbau von PA66 werden die Kohlenwasserstoffeinheiten vom Sauerstoff angegriffen, die Spaltung der Polymerkette erfolgt unmittelbar an den benachbarten Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen. Damit wird die C-N Bindung des Amids nicht gespalten und sie wird in Form eines Produktes mit C-N Mehrfachbindung abgebaut, zum Beispiel als HCN. Beim PA66/P<sub>r</sub> wird dieser Prozess, insbesondere zu Beginn des Abbaus gehemmt, was sich in der Freisetzung von Cyclopentanon und Ammoniak und der Reduktion der HCN Freisetzungsrates bemerkbar macht. Damit hemmt der Phosphorzusatz den radikalischen, thermo-oxidativen Abbau des Polymers in der Festphase. Im Gegensatz zu dem HIPS-System und PBT-System beeinflusst er jedoch nicht signifikant den Totaloxidationsprozess der Kohlenwasserstoffe zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O.

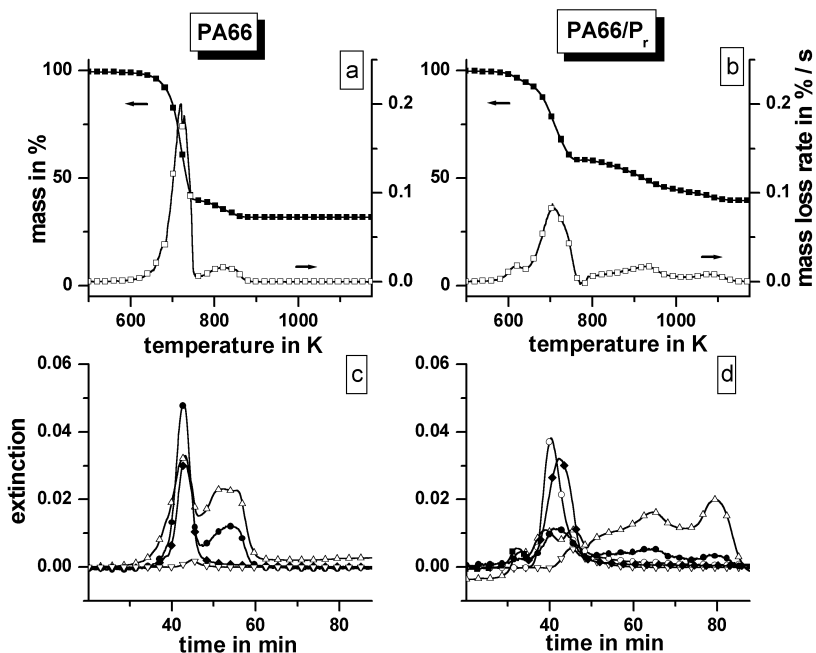


Abbildung 4.12 TG (■) und DTG (□) von PA66 (a) und PA66/P<sub>r</sub> (b) in synthetischer Luft, 10 K/min; mittels FTIR detektierte Produktfreisetzungsraten von PA66 (c) und PA66/P<sub>r</sub> (d) (■ = Cyclopentanone, ◆ = Kohlenwasserstoffe, ○ = NH<sub>3</sub>, ● = HCN, △ = CO<sub>2</sub>\*10, ▽ = Methan/10)

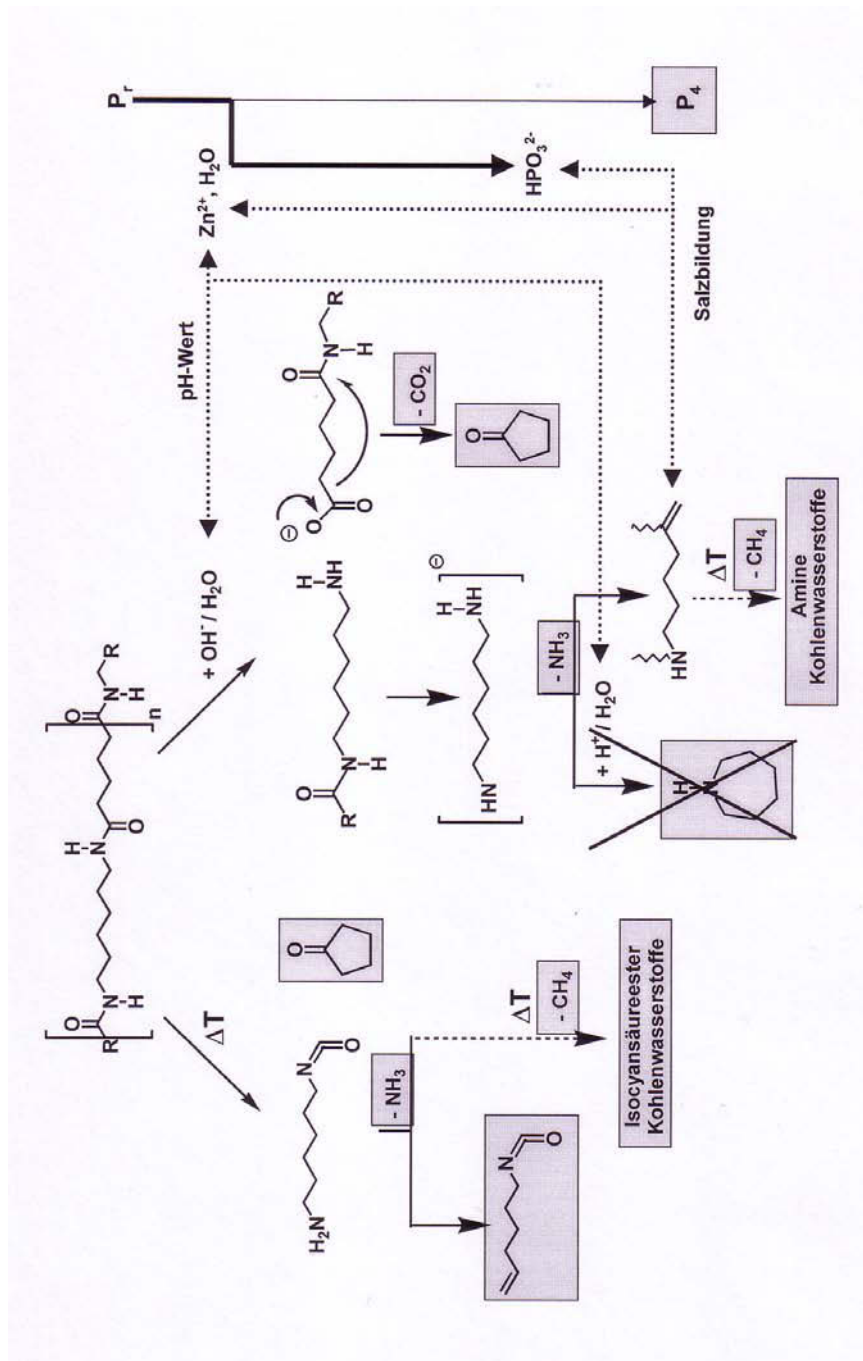
Die Zersetzungsenthalpie des thermo-oxidativen Abbaus, sowie die Zersetzungskinetik bestätigen das Ergebnis. Die Zersetzungsenthalpie unterscheidet sich für die beiden Materialien kaum voneinander, während des Hauptabbaus tritt für beide Materialien ein vergleichbares, exothermes Signal auf. Im Gegensatz zu HIPS und PBT tritt keine signifikante Beeinflussung der Totaloxidationsrate durch die Gasphasenwirkung des P<sub>r</sub> auf. Zu Beginn des Abbaus ist für PA66/P<sub>r</sub> jedoch ein leicht endothermes Signal zu beobachten, das mit dem Verhalten der Zersetzungsenthalpie unter inerten Bedingungen korreliert.

Die Aktivierungsenergie fällt bei PA66 bis zu einem Umsatz von 70 % kontinuierlich von 200 auf 120 kJ/mol ab und steigt danach auf Werte größer 400 kJ/mol an. Der Abbauprozess unterscheidet sich signifikant vom Abbauprozess in Stickstoffatmosphäre und belegt einen veränderten Abbaumechanismus des Polymers. Hingegen steigt die Aktivierungsenergie bei PA66/P<sub>r</sub> bis zu einem Umsatz von 50 % von 90 auf 400 kJ/mol an. Dieses Verhalten ergibt sich aus einer Überlagerung der Aktivierungsenergie der

Stickstoffmessung von PA66/P<sub>r</sub> zu Beginn des Abbauprozesses und der Aktivierungsenergie der Luftmessung von PA66.

#### 4.3.3 Modell für die Zersetzung

Auf Basis der TG Untersuchungen wird folgendes Modell für die Zersetzung von PA66 mit P<sub>r</sub> erstellt (Reaktionsschema 4.8). In PA66 wird das Polymer thermisch und hydrolytisch zersetzt, bei höheren Temperaturen radikalisch. In PA66/P<sub>r</sub> wird durch den Zn Zusatz die Amidhydrolyse unter pH-neutralen Bedingungen unterbunden. Die verbleibenden Aminsalze werden erst bei höheren Temperaturen radikalisch abgebaut. Von ihren thermischen Eigenschaften entsprechen sie damit *char* Material. Neben dem Einfluss des pH-Wertes auf die Polymerzersetzung ist der hohe Wassergehalt im Polymer von entscheidender Bedeutung. Er ermöglicht auch die Oxidation des Phosphors, der Zinkzusatz optimiert den notwendigen pH-Wert ein. Die entstandenen Zink-Phosphor-Sauerstoffsalze hemmen die Abbaurate des Polymers.



Reaktionsschema 4.8 Zersetzungsmechanismus von PA66/P. (graue Unterlegung = nachgewiesene Zersetzungsprodukte)

#### 4.4 Zusammenfassung

Unter thermischen Zersetzungsbedingungen wird der Rote Phosphor in HIPS und PBT vollständig verdampft und die Polymermatrix unabhängig vom Additiv zersetzt. Roter Phosphor in PBT<sub>ZnO</sub> beeinflusst den Abbaumechanismus des Polymers in einem geringen Maße, der Großteil wird ebenso verdampft. Bei allen drei Materialien ist unter thermo-oxidativen Bedingungen die Bildung von Totaloxidationsprodukten verringert. In PA66 wird Roter Phosphor unter inerter Atmosphäre nur in einem sehr geringen Maße verdampft. Die Zersetzung des Polymers ist deutlich verändert. Eine Veränderung der Totaloxidationsrate unter thermo-oxidativen Bedingungen tritt bei PA66 nicht auf.

Die Reaktivität des Phosphors hängt von der chemischen Struktur des Polymers ab. Diese beeinflusst die Adsorption von Wasser, welches für die Oxidation des Phosphors notwendig ist. Die Einstellung eines schwach alkalischen Milieus im Polymer induziert die Phosphoroxidation in der Festphase und die Bildung von *char*. Voraussetzung für die Bildung von *char* ist letztlich ein Zersetzungsmechanismus des Polymers, der auf Basis von „reaktiven“ Abbaumechanismen beruht. Eine Beeinflussung von Depolymerisationsprozessen ist nicht möglich.

Basierend auf diesen Ergebnissen ist im Brandverhalten für HIPS und PBT mit einer überwiegenden Gasphasenwirkung des Phosphors zu rechnen, in PA66 mit einer Festphasenwirkung.

## 5 Roter Phosphor in Thermoplasten: Brandverhalten

### 5.1 Roter Phosphor in Polystyrol (HIPS)

HIPS als auch die beiden HIPS/P<sub>r</sub> Materialien brennen mit intensiver, homogener Flamme. Gegen Ende des Verbrennungsprozesses ist ein Nachbrennen der Kanten im Cone Calorimeter zu beobachten. Bei niedrigen *external heat fluxes* verbleibt unverbranntes Probenmaterial unter den Rahmenkanten zurück. Außerdem fließt unter diesen Bedingungen geschmolzenes Probenmaterial über die Rahmenkanten, tropft jedoch nicht vom Probenhalter ab. Für alle Materialien kann kein Rückstand isoliert werden. Dies entspricht den Ergebnissen der TG Untersuchungen.

Abbildung 5.1 gibt exemplarisch die *heat release rate* (HRR), sowie die *total heat release* (THR) für alle Materialien bei verschiedenen verwendeten *external heat fluxes* wieder. Da sich die Kurvenverläufe der *mass loss rate* (MLR), der *rate of smoke release* (RSR) und der *rate of CO release* (RCOR) gegenüber der HRR nur in den relativen Absolutwerten voneinander unterscheiden, werden sie hier nicht diskutiert. Sie sind jedoch im Anhang angefügt. In Tabelle 5.1 sind die Absolutwerte aller Messungen zusammengestellt.

Für HIPS bildet die HRR einen scharfen Peak mit vorgelagerter Schulter (Abbildung 5.1). Der *peak of heat release rate* (pHRR) steigt mit dem verwendeten *external heat flux* stark an. Aufgrund der leichten Brennbarkeit von reinem HIPS, ist hier das kontinuierliche Abbrennen der Probe, d. h. die *steady heat release rate* (sHRR) von der thermischen Rückkopplung beim Erreichen der Pyrolysezone an Probenunterseite überlagert [Lyon02]. Damit entspricht die Schulter der HRR von HIPS der sHRR, der pHRR ist hingegen ein Maß für die thermische Rückkopplung und hängt von der Probendicke ab. Die THR weist am Ende der Messung für alle verwendeten *external heat fluxes* gleiche Werte auf. Sie entsprechen den Werten, die in der Literatur beschrieben sind [Hirschler92].

Für HIPS/P<sub>r</sub> ist die HRR gegenüber der von HIPS deutlich verringert. Für beide HIPS/P<sub>r</sub> Materialien unterscheiden sie sich nicht signifikant voneinander. Sowohl die sHRR als auch der pHRR sind ca. um die Hälfte reduziert, die Branddauer hingegen nur um ca. ein Viertel verlängert. Diese Beobachtung resultiert in einer Reduktion um ca. ein Drittel der *total heat evolved* (THE) gegenüber dem HIPS Material. Auch bei der THE besteht kein Unterschied zwischen beiden HIPS/P<sub>r</sub> Materialien.

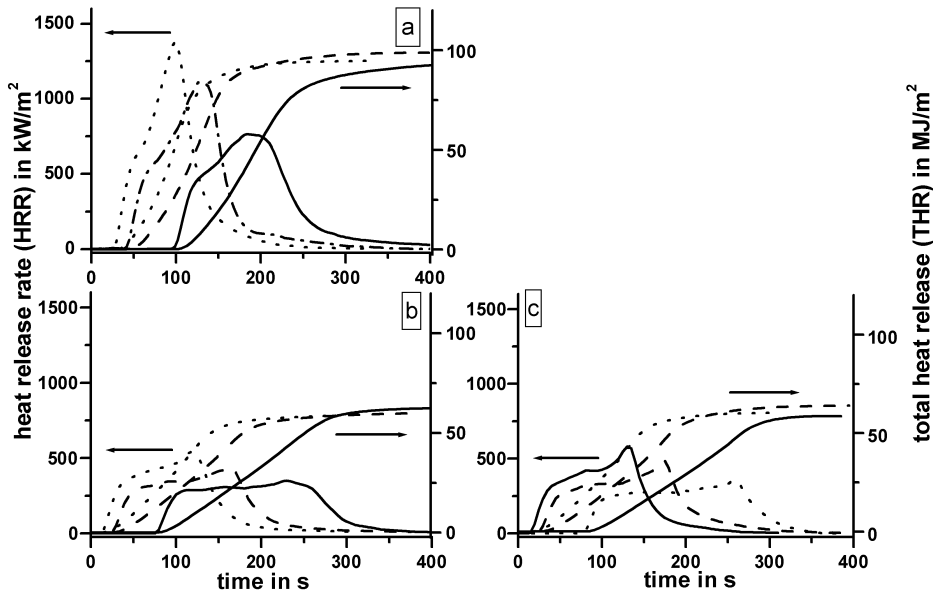


Abbildung 5.1 HRR und THR von HIPS (a), HIPS/10P<sub>r</sub> (b) und HIPS/7,5P<sub>r</sub> (c) bei verschiedenen external heat fluxes (30 kW/m<sup>2</sup> = Kompakt, 50 kW/m<sup>2</sup> = Striche, 70 kW/m<sup>2</sup> = Punkte)

Zur Ermittlung der *heat of combustion* wird die THE durch den *total mass loss* (TML) geteilt. Da alle Materialien rückstandslos verbrennen, ist hier grundsätzlich keine zusätzliche Information gegenüber der THE zu erwarten. Es heben sich jedoch die Abweichungen auf, die auf unverbranntes Probenmaterial zurückzuführen sind, wie sie besonders bei den 30 kW/m<sup>2</sup> Messungen auftreten (Abbildung 5.1, Tabelle 5.1). Um einen besseren Vergleich der Verbrennung der HIPS Pyrolysegase in den einzelnen Materialien zu gewinnen, wurde die THE durch den Polymermassenverlust (*polymer mass loss*, PML) geteilt. Dazu wurde der Massenabbau um den relativen Phosphoranteil im Probenmaterial korrigiert, basierend auf die Annahme, dass P<sub>r</sub> komplett verdampft.

Tabelle 5.1 Cone Calorimeter Daten der HIPS Materialien (Fehler basierend auf maximaler, durchschnittlicher absoluter Abweichung von den Mittelwerten)

external heat flux kW/m <sup>2</sup>	Masse g	THE	Rück-stand		THE/		THE/		pHRR kW/m <sup>2</sup>	sHRR kW/m <sup>2</sup>	flame- out		TSR	COR	
		±7	TML	stand	TML	PML	PML	t <sub>ign</sub>			dauer				
±5	±0,2	±7	±0,6	±2	±0,2	±0,6	±0,2	±90	±40	±5	±20	±25	±400	±0,4	
		MJ/m <sup>2</sup>	g	%	MJ/m <sup>2</sup> /g	g	MJ/m <sup>2</sup> /g	kW/m <sup>2</sup>	kW/m <sup>2</sup>	s	s	s		g	
HIPS	30	30,6	84	29,1	4,9	2,9	29,1	2,9	766	520	93	266	173	3804	2,0
	30	30,2	71	28,4	6,0	2,5	28,4	2,5	718	485	100	252	152	3653	1,9
	50	30,5	88	30,6	0,0	2,9	30,6	2,9	1110	578	36	175	139	3969	2,3
	50	30,5	91	30,0	1,6	3,0	30,0	3,0	1137	588	44	183	139	4037	2,5
	70	30,5	83	29,7	2,6	2,8	29,7	2,8	1384	658	24	137	113	4241	2,6
	70	30,6	98	30,3	1,0	3,2	30,3	3,2	1571	749	19	132	113	4514	2,9
	30	31,9	60	29,0	9,1	2,1	26,6	2,3	351	284	77	310	233	6182	7,4
HIPS/ 7,5P <sub>r</sub>	30	31,8	59	28,8	9,4	2,1	26,4	2,2	354	266	73	297	224	6501	7,1
	50	31,9	60	31,6	0,9	1,9	29,2	2,1	418	309	25	219	194	6690	7,2
	50	31,8	55	30,8	3,1	1,8	28,4	1,9	424	298	25	204	179	6393	7,1
	70	32,0	54	31,1	2,8	1,7	28,7	1,9	545	359	14	159	145	7231	6,8
	70	32,0	54	30,0	6,3	1,8	27,6	2,0	559	359	14	162	148	6740	6,8
HIPS/ 10P <sub>r</sub>	30	32,3	62	30,4	5,9	2,0	27,2	2,3	320	249	88	361	273	7057	8,5
	30	32,2	58	29,5	8,4	2,0	26,3	2,2	361	252	77	319	242	6797	7,6
	50	32,2	57	31,4	2,5	1,8	28,2	2,0	484	277	24	207	183	6846	8,2
	50	32,4	48	31,1	4,0	1,5	27,9	1,7	430	244	29	206	177	5929	8,2
	70	32,2	55	30,8	4,3	1,8	27,6	2,0	581	344	16	165	149	7571	7,5
70	32,2	55	32,0	0,6	1,7	28,8	1,9	558	331	16	173	157	7319	7,4	



Abbildung 5.2a zeigt diese *heat of combustion* des HIPS Anteils in Abhängigkeit vom verwendeten *external heat flux*. Für die beiden HIPS/P<sub>r</sub> Materialien ist eine Reduktion um ca. ein Drittel gegenüber HIPS zu beobachten. Diese Reduktion ist auf einen Gasphasenmechanismus des Phosphors zurückzuführen [Hastie73, Cullis86]. Die maßgeblichen Reaktionen des Phosphors sind in Kapitel 2.5 beschrieben. Zwischen den beiden P<sub>r</sub> haltigen HIPS Materialien ist kein Unterschied zu detektieren.

Im Detail betrachtet, ist für HIPS mit ansteigendem *external heat flux* ein Anstieg in der *heat of combustion* zu beobachten. Ursache hierfür ist eine Veränderung in der Brandgeschwindigkeit. In die Geschwindigkeit eines Brandprozesses fließen chemische Reaktionen, sowie Transport- und andere Ausgleichsvorgänge ein, wie z. B. Mischung, Erhitzung und Entzündung von Brennstoff und Luft. Es ist bekannt [Wichmann03], dass die Kinetik der chemischen Prozesse deutlich schneller ist als die der Transportvorgänge. Da der Sauerstoffgasstrom bei der Cone Calorimeter Messung konstant ist, kann eine Veränderung in der Brennstofffreisetzungsrates die Geschwindigkeit bestimmenden Schritt im Brandprozess signifikant beeinflussen. Ein geeigneter absoluter Parameter für die gemittelte Freisetzungsrates eines Verbrennungsprozesses ist bei konstantem Probengewicht die Branddauer. Für HIPS ist mit steigender *heat of combustion* eine Verkürzung der Branddauer zu beobachten (Tabelle 5.1). Damit wird deutlich, dass der Anstieg der *heat of combustion* von HIPS bei höheren *external heat fluxes* auf eine schlechtere Ventilation des Brandes zurückzuführen ist. Bemerkenswerterweise ist bei den HIPS/P<sub>r</sub> Materialien mit ansteigendem *external heat flux* ein Abfall in der *heat of combustion* zu beobachten. Das heißt, dass in Bränden mit hoher Brennstofffreisetzungsrates, verursacht durch einen hohen *external heat flux*, Phosphor als Flammenschutzmittel in der Gasphase wesentlich effizienter wirkt als in Bränden mit niedriger Brennstofffreisetzungsrates.

Abbildung 5.2b zeigt die sHRR in Abhängigkeit vom verwendeten *external heat flux*. Im Vergleich zu HIPS ist die sHRR für die P<sub>r</sub> haltigen Materialien um etwa die Hälfte reduziert. Es tritt eine gleichmäßige Reduktion bei allen verwendeten *external heat fluxes* auf. Die Reduktion der sHRR wird durch den Gasphasenmechanismus des Phosphors und die dadurch bedingte Verringerung der thermischen Rückkopplung bestimmt. Die gleichmäßige Reduktion der sHRR der P<sub>r</sub> haltigen HIPS Materialien gegenüber HIPS deutet auf eine einheitliche Wirkung beider Effekte hin, unabhängig von verwendeten *external heat flux*.

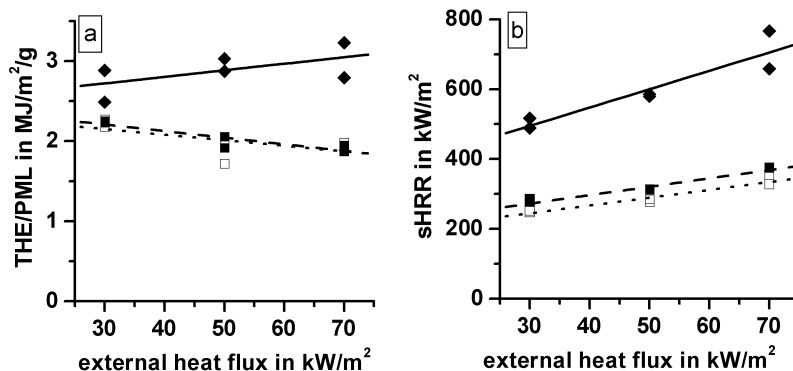


Abbildung 5.2 THE/PML (a) und sHRR (b) bei verschiedenen external heat fluxes (◆/Kompakt = HIPS, ■/Striche = HIPS/7,5P<sub>r</sub>, □/Punkte = HIPS/10P<sub>r</sub>)

Gegenüber HIPS erfolgt für die HIPS/P<sub>r</sub> Materialien der Zündzeitpunkt ( $t_{\text{ign}}$ ) ca. 20 s früher. Für den veränderten Zündzeitpunkt können eine Reihe von Faktoren verantwortlich sein. Dazu zählen die Abbautemperaturen unter thermo-oxidativer Atmosphäre, die Abbaukinetik und der Anteil an inerten bzw. hoch reaktiven Zersetzungsprodukten [Troitzsch81, Staggs01]. Die Temperatur bei maximaler Abbaurrate liegt für die HIPS/P<sub>r</sub> Materialien etwas höher als für das HIPS Material, was jedoch einen erhöhten Zündzeitpunkt erwarten lässt (siehe Tabelle 4.2, Abbildung 4.4). Ebenso kann die geringere maximale Freisetzungsrate und die höhere Aktivierungsenergie für die phosphorhaltigen Materialien zu einem späteren Zündzeitpunkt führen. Unter thermo-oxidative Bedingungen wird für HIPS gegenüber HIPS/P<sub>r</sub> eine deutlich niedrigere Aktivierungsenergie bestimmt (siehe Kapitel 4.1.2). Damit muss die Zusammensetzung der Zersetzungsgase für den Zündzeitpunkt verantwortlich sein. Die Zersetzungsgase von HIPS enthalten im Gegensatz zu HIPS/P<sub>r</sub> deutlich mehr „oxidativ inertes“ CO<sub>2</sub>, jedoch enthält HIPS/P<sub>r</sub> „oxidativ empfindliches“ P<sub>4</sub> (siehe Abbildung 4.4). Beide Effekte könnten den früheren Zündzeitpunkt für HIPS/P<sub>r</sub> erklären. Bestätigt wird das Ergebnis durch die höhere MLR, die für HIPS im Gegensatz zu HIPS/P<sub>r</sub> zum Zündzeitpunkt auftritt (siehe Anhang).

Abbildung 5.3 zeigt die Entwicklung der Brandnebenerscheinungen in Abhängigkeit vom verwendeten external heat flux. Die Rauchentwicklung, d. h. die total smoke release (TSR) für die P<sub>r</sub> haltigen Materialien ist gegenüber HIPS etwa verdoppelt, die CO Entwicklung, d. h. die CO release (COR) etwa verdreifacht. Diese Beobachtung legt nahe, dass für die P<sub>r</sub> haltigen Materialien im Vergleich zu HIPS die Reduktion in der heat

of combustion von einem Anstieg unvollständiger Verbrennungsprodukten (Rauch, CO) begleitet ist. Bei der Raumentwicklung ist ein geringer Unterschied zwischen beiden  $P_r$  Materialien zu beobachten: HIPS/10 $P_r$  entwickelt etwas mehr Rauch als HIPS/7,5 $P_r$ . Die genaue Analyse der RSR zeigt (siehe Anhang), dass der Unterschied in einer leichten Erhöhung der RSR über den gesamten Verbrennungsprozess verursacht wird. Bei der Raumentwicklung fällt der Anstieg gleichmäßig bei allen verwendeten external heat fluxes aus, bei der CO Entwicklung tritt jedoch ein deutlicher Unterschied zwischen beiden  $P_r$  haltigen Materialien auf. Außerdem ist der Anstieg gegenüber HIPS bei niedrigen external heat fluxes größer als bei hohen. Der umgekehrt proportionale Kurvenverlauf der HIPS/ $P_r$  Materialien gegenüber HIPS korreliert sehr gut mit dem Verhalten der heat of combustion (Abbildung 5.2a). Es ist bekannt, dass  $P_r$  in der Lage ist,  $CO_2$  zu CO zu reduzieren [Lomakin01]. Das bedeutet, dass bei niedrigen external heat fluxes, wenn  $P_r$  nicht als Radikalfänger wirkt,  $CO_2$  zu CO reduziert. Diese Reaktivität des Phosphors erklärt auch die nicht vorhandenen Unterschiede für beide HIPS/ $P_r$  Materialien in der heat of combustion sowie die Unterschiede in der CO Entwicklung. Ab einen Prozentsatz von mehr als 7,5 wt.- %  $P_r$  in HIPS wirkt  $P_r$  nicht mehr als Radikalfänger, sondern reduziert entstandenes  $CO_2$  zu CO.

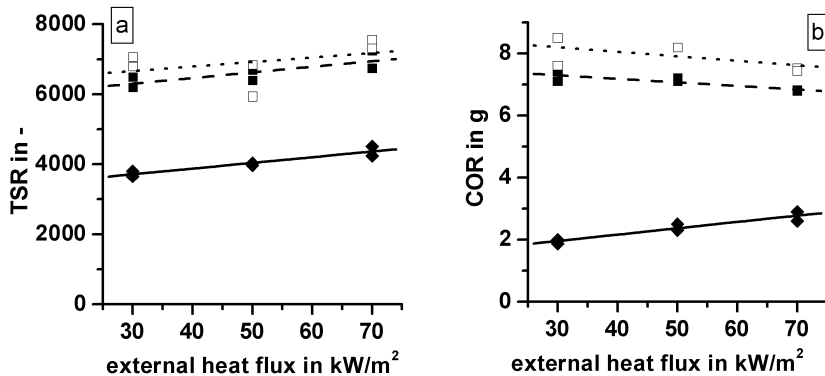


Abbildung 5.3 TSR (a) und COR (b) bei verschiedenen external heat fluxes (◆/ Kompakt = HIPS, ■/ Striche = HIPS/7,5 $P_r$ , □/ Punkte = HIPS/10 $P_r$ )

Im LOI erreicht HIPS einen Wert von 17,2 ( $\pm$  0,5) %. Für beide HIPS/ $P_r$  Materialien ist der LOI Wert erhöht, es ist jedoch kein Unterschied zwischen beiden Materialien zu beobachten: HIPS/7,5 $P_r$  = 22,2 ( $\pm$  0,5) % und HIPS/10 $P_r$  = 22,5 ( $\pm$  0,5) %. Die LOI Werte entsprechen den bekannten Literaturangaben [Cullis86, Lomakin01], für HIPS werden Werte zwischen 17,5 % und 19,0 % angegeben, für HIPS mit 30 wt.-%  $P_r$  ein LOI Wert

von 21,8 %. Die Erhöhung um ca. 5 % im LOI für HIPS/P<sub>r</sub> gegenüber HIPS reichen nicht aus, um die Erwartung, die an ein flammgeschütztes Material gestellt werden (Zielgröße ca. 27 %), zu erfüllen.

### 5.2 Roter Phosphor in Polybutylenterephthalat (PBT)

Alle PBT Materialien brennen mit intensiver, homogener Flamme. Für diese Materialien ist ein Rückstand zu isolieren, der hauptsächlich aus Glasfasermaterial besteht, bei niedrigen *external heat fluxes* ist er stärker schwarz gefärbt. Das Ende des Hauptverbrennungsprozesses ist visuell schwer zu bestimmen, da eine kleine Oberflächenflamme noch lange nachbrennt.

Abbildung 5.4 gibt exemplarisch die HRR, sowie die THR für PBT, PBT<sub>ZnO</sub>, PBT/P<sub>r</sub> und PBT<sub>ZnO</sub>/P<sub>r</sub> bei verschiedenen *external heat fluxes* wieder. Abbildung 5.5 zeigt zusätzlich die RCOR bei verschiedenen *external heat fluxes*. Der qualitative Kurvenverlauf der MLR und RSR gleicht denen der HRR und unterscheidet sich nur in den relativen Absolutwerten (*vergleiche Anhang*). Da sich die entsprechenden Kurven von PBT<sub>ZnO</sub>/7P<sub>r</sub> und PBT<sub>ZnO</sub>/10P<sub>r</sub> nicht signifikant voneinander unterscheiden, ist nur exemplarisch PBT<sub>ZnO</sub>/10P<sub>r</sub> abgebildet. In Tabelle 5.2 sind außerdem die Absolutwerte aller Messungen zusammengestellt.

Für PBT bildet die HRR einen scharfen Peak (Abbildung 5.4), dem sich eine Phase mit konstanter Wärmefreisetzungsrate anschließt. Diese kann als sHRR interpretiert werden. Unmittelbar vor dem Abklingen der HRR tritt ein erneuter leichter Anstieg auf. Dieser kann der thermischen Rückkopplung beim Erreichen der Pyrolysezone an der Probenunterseite zugeordnet werden. Der Verlauf der HRR entspricht dem Kurvenverlauf von glasfaserverstärkten, reinen Polymeren. Mit steigendem *external heat flux* ist ein Anstieg im pHRR und eine leichte Verringerung der Branddauer zu beobachten. Bei der THR ist für die Messung bei 30 kW/m<sup>2</sup> eine deutliche Abweichung zu beobachten; die THR liegt zum Ende der Messung ca. ein Viertel niedriger als bei den anderen beiden Messungen. Die Werte der THE entsprechen den Literaturwerten [Kandola01]. Die HRR des PBT/P<sub>r</sub> Materials weist gegenüber PBT eine Reduktion des pHRR um die Hälfte auf. Der Anstieg der HRR am Ende des Brandprozesses ist nicht zu beobachten und die Branddauer ist leicht verlängert. Die THE ist bei allen verwendeten *external heat fluxes* gegenüber PBT um ein Drittel reduziert.

Der Verlauf der HRR von PBT<sub>ZnO</sub> unterscheidet sich nicht signifikant von PBT. Jedoch ist der pHRR weniger stark ausgeprägt und die Branddauer leicht verlängert. Verglichen mit PBT ist die THR für PBT<sub>ZnO</sub> am Ende des Brandprozesses nicht verändert. Wie auch bei

PBT/P<sub>r</sub> zeichnet sich das Brandverhalten für PBT<sub>ZnO</sub>/P<sub>r</sub> durch eine deutliche Reduktion der HRR, des pHRR und eine leichte Verlängerung der Branddauer gegenüber den nicht flammgeschützten PBT Materialien aus. Für PBT<sub>ZnO</sub>/7P<sub>r</sub> und PBT<sub>ZnO</sub>/10P<sub>r</sub> ist ein vergleichbares Brandverhalten zu beobachten, sodass in einem Teil der Abbildungen nur exemplarisch PBT<sub>ZnO</sub>/10P<sub>r</sub> dargestellt ist.

Der qualitative Kurvenverlauf der RCOR (Abbildung 5.5) der einzelnen Materialien während des Hauptbrandes gleicht dem der HRR. Es sind jedoch deutlich Unterschiede in den relativen Intensitäten zu beobachten. Verglichen mit den PBT Materialien sind für die P<sub>r</sub> haltigen Materialien deutlich höhere Werte der RCOR als der HRR zu beobachten. Außerdem kann in der RCOR für alle Materialien ein zweiter Anstieg zum Zeitpunktes des Abklingens der HRR detektiert werden. Der Zeitpunkt der minimalen RCOR wird als *flame out* definiert. Dementsprechend ist die THE und die TML in zwei Werte zu unterteilen. Eine Unterteilung der TSR ist nicht notwendig, da die Rauchentwicklung nach dem *flame out* zu vernachlässigen ist. Der Gesamtwert der THE, der TML und der CO Entwicklung wird mit *total* bezeichnet, die partiellen Werte in *I. part*, beziehungsweise *II. part*.

Das Verhalten der RCOR kann so interpretiert werden, dass sich dem Verbrennungsprozess des Polymers ein weiterer Oxidationsprozess anschließt, der nicht auf der anaeroben Pyrolyse des Polymers beruht. In Anlehnung an die Ergebnisse der Pyrolyse (*siehe Kapitel 4.2*), sowie die erhöhte RCOR gegenüber der HRR ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um die thermo-oxidative Zersetzung eines Brandrückstandes handelt. Der zu diesem Zeitpunkt bestehende Rückstand kann auf gebildetem *char* beruhen. Bei der Verbrennung von *char* müssten zusätzlich die Mechanismen der Graphitoxidation (Struktur, Temperatur) berücksichtigt werden [Blöcker94], dies würde jedoch zu weit von der eigentlichen Fragestellung abweichen und wird deshalb nicht weiter diskutiert. Dementsprechend werden für die Aufklärung des Verbrennungsmechanismus nur die Absolutwerte der Polymerverbrennung, d.h. des *I. part* diskutiert. Die Daten des *I. part* stellen jedoch keine quantitativen Angaben über den kompletten Verbrennungsprozess des gesamten Polymers dar.

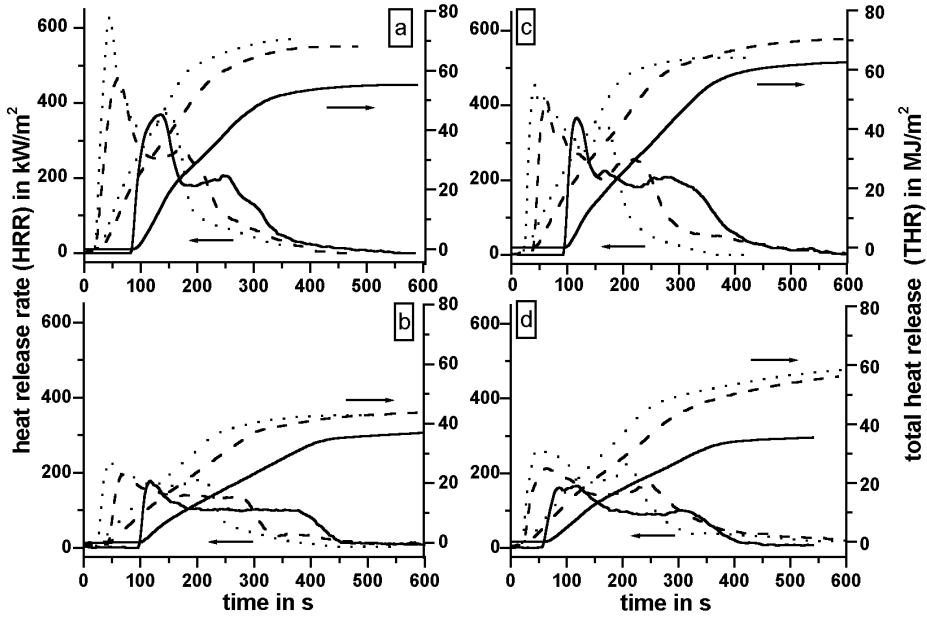


Abbildung 5.4 HRR und THR von PBT (a), PBT/P<sub>r</sub> (b), PBT<sub>ZnO</sub> (c) und PBT<sub>ZnO</sub>/10P<sub>r</sub> (d) bei verschiedenen external heat fluxes (30 kW/m<sup>2</sup> = Kompakt, 50 kW/m<sup>2</sup> = Striche, 70 kW/m<sup>2</sup> = Punkte)

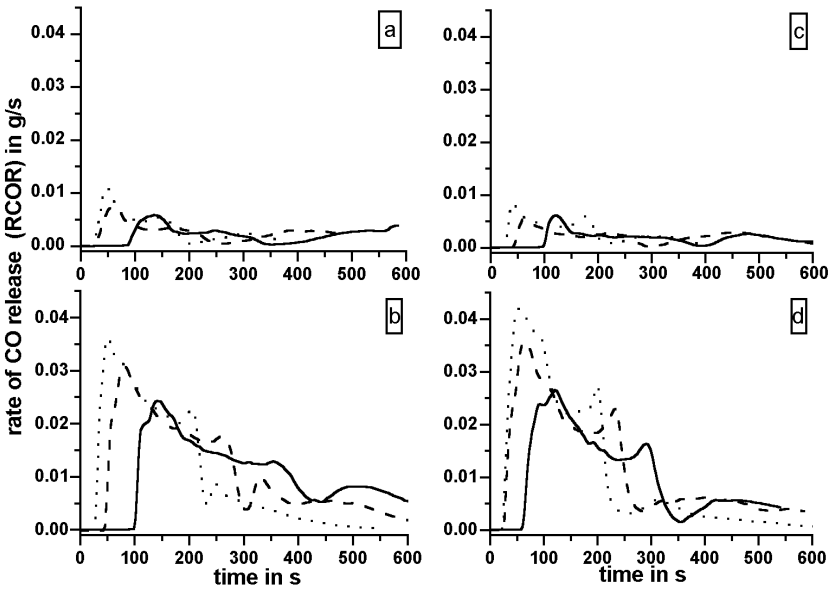


Abbildung 5.5 RCOR von PBT (a), PBT/P<sub>r</sub> (b), PBT<sub>ZnO</sub> (c) und PBT<sub>ZnO</sub>/10P<sub>r</sub> (d) bei verschiedenen external heat fluxes (30 kW/m<sup>2</sup> = Kompakt, 50 kW/m<sup>2</sup> = Striche, 70 kW/m<sup>2</sup> = Punkte)

Tabelle 5.2 Cone Calorimeter Daten der PBT Materialien (Fehler-basierend auf maximaler, durchschnittlicher absoluter Abweichung von den Mittelwerten)

ex. heat flux kW/m <sup>2</sup>	Masse		THE		TML		Rückstand (ohne Glasfaser)		THE / TML		pHRR	t <sub>ign</sub>	flame-out	Brand-dauer	TSR	COR
	± 5	± 0,1	± 7	± 3	± 1	± 1	± 2	± 2	± 0,2	± 0,1	± 20	± 10	± 20	± 30	± 400	± 0,1
	g	MJ/m <sup>2</sup>	MJ/m <sup>2</sup>	MJ/m <sup>2</sup>	g	g	%	%	MJ/m <sup>2</sup> /g	MJ/m <sup>2</sup> /g	kW/m <sup>2</sup>	s	s	s	-	g
	total	l.part	total	l.part	total	l.part	total	l.part	total	l.part						l.part
	30	43,7	76,1	58,4	29,4	25,5	1,2	11,6	2,6	2,3	365	76	351	275	1867	1,0
	30	43,7	55,2	52,1	29,2	25,9	1,7	10,7	1,9	2,0	370	80	354	274	1577	0,8
	50	43,6	68,1	61,5	30,7	27,5	0,0	6,9	2,2	2,2	468	17	262	245	1748	0,8
PBT	50	43,8	80,5	65,5	30,9	28,2	0,0	5,6	2,6	2,3	485	30	273	243	1801	0,8
	70	43,7	70,6	62,7	30,9	28,2	0,0	4,0	2,3	2,2	659	22	206	243	3025	0,9
	70	43,7	70,6	62,3	30,8	28,2	0,0	4,0	2,3	2,2	630	21	204	243	2093	0,9
	30	45,2	37,4	35,0	27,0	24,1	10,3	16,7	1,4	1,5	178	98	441	343	3916	4,9
	30	45,1	41,1	36,5	27,0	24,3	10,1	16,1	1,5	1,5	193	93	421	328	3706	4,7
	50	45,3	44,2	37,4	29,3	26,3	5,3	11,9	1,5	1,4	195	39	305	266	4218	5,0
PBT/P <sub>r</sub>	50	45,2	42,7	36,7	29,2	26,8	5,4	10,7	1,5	1,4	191	36	308	272	4755	5,0
	70	45,2	43,0	36,5	29,7	27,2	4,3	9,8	1,4	1,3	232	24	234	210	4776	4,9
	70	45,2	46,4	39,4	30,3	28,2	3,0	7,6	1,5	1,4	246	23	237	214	4569	4,9

Tabelle 5.2 Fortsetzung Cone Calorimeter Daten der PBT Materialien

ex. heat flux kW/m <sup>2</sup>	Masse		THE		TML		Rückstand (ohne Glasfaser)		THE / TML		pHRR	t <sub>ign</sub>	flame-out		Brand-dauer		TSR	COR
	± 5	± 0,1	± 7	± 3	± 1	± 1	± 2	± 2	± 2	± 0,2	± 0,1	± 20	± 10	± 20	± 30	± 400	± 0,1	
	g	MJ/m <sup>2</sup>	MJ/m <sup>2</sup>	g	g	g	%	%	MJ/m <sup>2</sup> /g	MJ/m <sup>2</sup> /g	kW/m <sup>2</sup>	s	s	s	s	-	-	
	total	i.part	total	i.part	total	i.part	total	i.part	total	i.part								
	30	44,8	62,5	58,0	29,3	26,5	3,1	9,3	2,1	2,2	368	93	389	296	1344	0,7		
	30	44,9	65,8	60,8	28,8	26,4	4,4	9,7	2,3	2,3	372	84	395	311	1226	0,6		
	50	44,9	70,1	62,0	30,0	27,1	1,7	8,1	2,3	2,3	406	35	273	238	1569	0,7		
PBT <sub>ZnO</sub>	50	44,9	70,4	61,3	30,3	26,9	1,0	8,6	2,3	2,3	414	37	300	263	1574	0,7		
	70	45,0	64,1	59,1	30,4	28,1	0,9	6,1	2,1	2,1	455	22	214	192	1784	0,9		
	70	44,8	66,8	61,2	30,4	28,3	0,6	5,3	2,2	2,2	502	19	216	197	1803	0,9		
	30	46,3	34,5	33,0	25,2	23,5	15,6	19,2	1,4	1,4	191	100	381	281	3519	4,4		
	30	46,3	46,3	39,9	25,3	23,8	15,4	18,6	1,8	1,7	210	86	366	280	3399	4,5		
	50	45,4	48,1	40,0	26,9	25,1	10,7	14,7	1,8	1,6	231	41	279	238	3698	5,3		
PBT <sub>ZnO</sub> / 7P <sub>r</sub>	50	46,5	61,4	45,2	29,8	27,1	5,9	11,7	2,1	1,7	222	20	294	274	3636	5,1		
	70	47,0	49,5	39,5	30,2	27,0	3,6	10,4	1,6	1,5	260	21	218	197	3443	5,1		
	70	46,0	58,5	43,4	30,5	26,9	2,8	10,5	1,9	1,6	281	19	222	203	3374	5,0		
	30	47,4	35,5	32,2	23,9	22,0	18,1	22,1	1,5	1,5	166	54	354	300	3796	4,6		
	30	47,3	37,1	35,2	26,0	24,6	13,5	16,5	1,4	1,4	179	79	402	323	4061	5,2		
	50	47,3	64,6	43,9	30,2	26,2	4,7	13,1	2,1	1,7	229	37	299	323	4036	5,4		
PBT <sub>ZnO</sub> / 10P <sub>r</sub>	50	47,3	56,2	41,9	29,5	26,4	6,1	12,7	1,9	1,6	213	21	285	264	4141	5,4		
	70	47,3	58,6	47,3	31,0	28,7	3,0	7,8	1,9	1,6	261	17	265	264	3901	5,6		
	70	47,4	62,1	45,4	30,4	26,7	4,4	12,2	2,0	1,7	277	19	229	264	3535	5,4		



Zur Diskussion der *heat of combustion* wird die THE (*l. part*) und der TML (*l. part*) berücksichtigt. Eine Korrelation der Rückstandsmengen mit denen der TG Experimente in Stickstoff ist nicht sinnvoll, da der *l. part* des TML nicht den vollständigen Pyrolyseprozess des Polymers beschreibt und somit kein quantitativer Vergleich möglich ist. Für PBT/P<sub>r</sub> ist gegenüber PBT eine leicht erhöhte Rückstandsmenge von ca. 5 wt.-% ohne Glasfaseranteil zu beobachten (Tabelle 5.2). In Abbildung 5.6 ist der THE gegenüber der TML aufgetragen. Eine durch den Koordinatenursprung gehenden linearen Regression zeigt, dass die THE Werte bei verschiedenen *external heat fluxes* über eine konstante *heat of combustion* miteinander korrelieren. Demnach sind niedrigere Werte in der THE auf einen geringeren Massenverlust zurückzuführen. Dieser kann auf unverbranntes Probenmaterial unter den Rahmenkanten zurückzuführen sein (insbesondere 30 kW/m<sup>2</sup> Messungen) oder auf die Bildung von *char*. Für PBT<sub>ZnO</sub> sind vergleichbare Rückstandsmengen zu PBT zu beobachten, für die beiden PBT<sub>ZnO</sub>/P<sub>r</sub> Materialien sind sie um ca. 5 – 10 wt.-% erhöht.

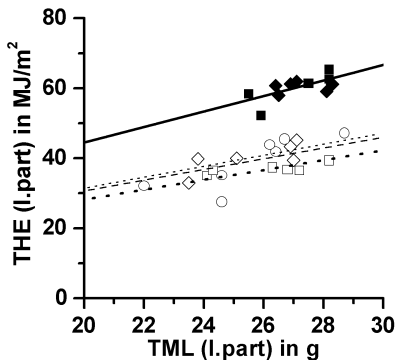


Abbildung 5.6 Korrelation der THE über die TML bei verschiedenen *external heat fluxes*  
 (PBT = ■/kompakt, PBT/P<sub>r</sub> = □/Punkte, PBT<sub>ZnO</sub> = ◆/dünn kompakt, PBT<sub>ZnO</sub>/7P<sub>r</sub> = ◇/dünn Punkte,  
 PBT<sub>ZnO</sub>/10P<sub>r</sub> = ○/dünn Striche)

Für PBT und PBT<sub>ZnO</sub> können konstante Werte für die *heat of combustion* beobachtet werden (Tabelle 5.2, Abbildung 5.7a). Für PBT/P<sub>r</sub> ist eine Reduktion um etwa ein Drittel der *heat of combustion* zu beobachten. Diese Reduktion ist auf den Gasphasenmechanismus des Phosphors zurückzuführen. Verglichen mit den reinen PBT Materialien ist für beide PBT<sub>ZnO</sub>/P<sub>r</sub> Materialien eine niedrigere Reduktion gegenüber PBT<sub>ZnO</sub> zu beobachten. Dies ist ein Hinweis auf einen partiellen Festphasenmechanismus des Phosphors.

Der im Detail bei HIPS zu beobachtende Anstieg bzw. bei HIPS/P<sub>r</sub> zu beobachtende Abfall der *heat of combustion* bei höheren *external heat fluxes* ist bei PBT bzw. PBT/P<sub>r</sub> nicht zu detektieren (siehe Abbildung 5.2a). Die Brandgeschwindigkeit wird bei PBT für alle *external heat fluxes* durch den Glasfaseranteil, der selber als Barriere wirkt, bestimmt. Die Reduktion der *heat of combustion* fällt für PBT<sub>ZnO</sub>/10P<sub>r</sub> etwas geringer aus als für PBT<sub>ZnO</sub>/7P<sub>r</sub>; die Abweichung liegt jedoch im Rahmen der Messunsicherheit.

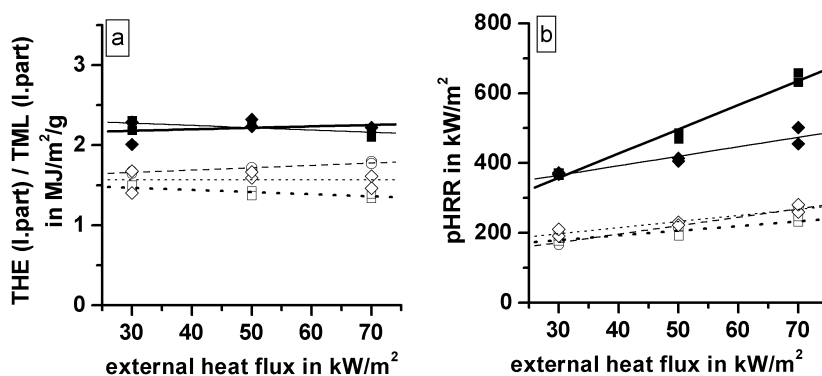


Abbildung 5.7 THE / TML (a) und pHRR (b) bei verschiedenen *external heat fluxes* (PBT = ■/kompakt, PBT/P<sub>r</sub> = □/Punkte, PBT<sub>ZnO</sub> = ◆/dünn kompakt, PBT<sub>ZnO</sub>/7P<sub>r</sub> = ◇/dünn Punkte, PBT<sub>ZnO</sub>/10P<sub>r</sub> = ○/dünn Striche)

Abbildung 5.7b zeigt den pHRR in Abhängigkeit vom verwendeten *external heat flux*. Für die P<sub>r</sub> haltigen Materialien tritt eine deutliche Reduktion gegenüber den nicht flammgeschützten PBT Materialien auf. Die detaillierte Auswertung zeigt, dass die Reduktion des pHRR bei PBT/P<sub>r</sub> gegenüber PBT mit verwendetem *external heat flux* stark ansteigt. Die Reduktion des pHRR wird durch den Gasphasenmechanismus des P<sub>r</sub> und durch die dadurch bedingte Hemmung der thermischen Rückkopplung bedingt. Im Gegensatz zum HIPS Material (siehe Abbildung 5.2b) wirken sich je nach Verbrennungsbedingungen beide Einflüsse unterschiedlich stark aus. Verglichen mit PBT ist für PBT<sub>ZnO</sub> bei niedrigen *external heat fluxes* ein vergleichbarer Wert des pHRR zu beobachten, bei höheren liegt er jedoch deutlich niedriger. Diese Abweichung ist auf die Barriereigenschaften des PBT<sub>ZnO</sub> Materials selber zurückzuführen. Der durch die leicht alkalische Esterhydrolyse entstehende *char* wirkt als Barriere auf den Wärme- und Stofftransport und reduziert so den pHRR bei höheren *external heat fluxes*. Der pHRR der PBT<sub>ZnO</sub>/P<sub>r</sub> Materialien zeigt ein vergleichbares Verhalten wie PBT/P<sub>r</sub>. Die Ausbildung des pHRR ist bei den P<sub>r</sub> haltigen Materialien überwiegend durch den

Gasphasenmechanismus des  $P_r$  bestimmt und nicht durch die geringe *char* Bildung im  $PBT_{ZnO}/P_r$  Material.

Der Zündzeitpunkt lässt für alle Materialien keine signifikanten Unterschiede erkennen. Für PBT und  $PBT_{ZnO}/10P_r$  liegt der Zündzeitpunkt bei niedrigen *external heat fluxes* zwar etwas niedriger als für die anderen Materialien, jedoch liegen die Abweichungen noch im Rahmen der Messunsicherheit. Die für einen veränderten Zündzeitpunkt verantwortlichen Faktoren wurden bereits diskutiert (*siehe Kapitel 5.1*). Beim HIPS-System zeigte sich, dass der Anteil an inerten bzw. hoch reaktiven Zersetzungsprodukten für den Zündzeitpunkt verantwortlich ist. Diese Interpretation kann mit den PBT Materialien nicht bestätigt werden. Zum einen ist das Ausmaß der Messunsicherheit bei den PBT Materialien deutlich größer, zum anderen können auch Eigenschaften der Glasfasern einen zusätzlichen Einfluss auf den Zündzeitpunkt haben [Casu98, Kandola01].

Abbildung 5.8 gibt die Entwicklung der Brandnebenerscheinungen in Abhängigkeit vom verwendeten *external heat flux* wieder. Wie auch beim HIPS-System ist für die  $P_r$  haltigen PBT Materialien ein deutlicher Anstieg in der Rauch- und CO Entwicklung zu beobachten. Dieses Verhalten ist auf die Reduktion der *heat of combustion* zurückzuführen. Bei der detaillierten Analyse existieren jedoch Unterschiede. Die Rauchentwicklung von  $PBT_{ZnO}$  ist gegenüber PBT um einen Betrag von ca. 500 erniedrigt. Die Rauch vermindernde Wirkung von Übergangsmetalloxiden wird in der Literatur beschrieben [Troitzsch81, Horn00]. Für  $PBT/P_r$  und  $PBT_{ZnO}/7P_r$  ist die TSR gegenüber den reinen PBT Materialien um ca. 2200 bzw. 2000 erhöht, für  $PBT_{ZnO}/10P_r$  zusätzlich um einen Betrag von etwa 400. Der Anstieg in der TSR von  $PBT_{ZnO}/7P_r$  gegenüber  $PBT_{ZnO}/10P_r$  kann nicht einfach von Produkten der unvollständigen Verbrennung verursacht werden, wie sie bei der Gasphasenwirkung von  $P_r$  zu beobachten sind, da für beide Materialien vergleichbare Werte in der *heat of combustion* auftreten. Bei der Detailanalyse der RSR im Vergleich mit der HRR (*siehe Anhang*), wird deutlich, dass sich die Kurvenverläufe insbesondere zu Beginn der Messung voneinander unterscheiden.

Bei der CO Entwicklung wird für PBT und  $PBT_{ZnO}$  ein vergleichbarer Wert beobachtet. Für alle  $P_r$  haltigen Materialien ist sie unabhängig vom ZnO Zusatz und  $P_r$  Anteil um ca. 5 g erhöht. Im Gegensatz zum HIPS-System tritt hier nicht die alternative Reaktion des Phosphors mit  $CO_2$  auf.

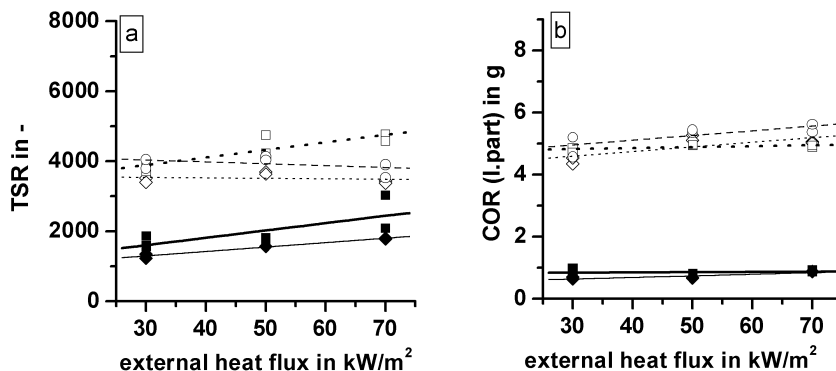


Abbildung 5.8 TSR (a) und COR (b) bei verschiedenen external heat fluxes  
 (PBT = ■/kompakt, PBT/P<sub>r</sub> = □/Punkte, PBT<sub>ZnO</sub> = ◆/dünn kompakt, PBT<sub>ZnO</sub>/7P<sub>r</sub> = ◇/dünn Punkte,  
 PBT<sub>ZnO</sub>/10P<sub>r</sub> = ○/dünn Striche)

Im LOI erreicht PBT und PBT<sub>ZnO</sub> einen Wert von 19,6 (± 0,5) % bzw. 20,1 (± 0,5) %. Der Wert entspricht den Angaben aus der Literatur von glasfaserverstärktem PBT (19,5 – 21,0 %) [Casu98]. Für PBT/P<sub>r</sub> wird eine Erhöhung auf 25,4 (± 0,5) %, für PBT<sub>ZnO</sub>/7P<sub>r</sub> und PBT<sub>ZnO</sub>/10P<sub>r</sub> eine vergleichbare Erhöhung auf 26,7 (± 0,5) % bzw. 26,8 (± 0,5) % festgestellt. In der Literatur wird für PBT mit 7,5 wt.-% P<sub>r</sub> ein Wert von 24,0 % angegeben [Balabanovich04]. Eine vergleichbare absolute Erhöhung des LOI Wertes wurde aufgrund des Gasphasenmechanismus des P<sub>r</sub> im HIPS Material beobachtet (ca. +5 %). Außerdem wird anhand der Ergebnisse deutlich, wie die Bildung geringer Mengen an *char* (ZnO Materialien) die Entflammbarkeit beeinflussen (Erhöhung des LOI um ca. +1 %). Die Erhöhung des LOI bei den P<sub>r</sub> haltigen Materialien reicht schon sehr gut an die anvisierte Zielgröße von >27 % heran.

### 5.3 Roter Phosphor in Polyamid 66 (PA66)

Das Brandverhalten von PA66 und PA66/P<sub>r</sub> wurde bereits vorgestellt [Schartel02a, Schartel02b, Schartel03] sowie mit den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen verglichen. Jedoch werden an dieser Stelle die wichtigsten Ergebnisse vergleichend zum HIPS-System und PBT-System aufbereitet und diskutiert. In Analogie zu den bisherigen Kapiteln ist nur die HRR abgebildet; die MLR, RSR und RCOR sind im Anhang angefügt.

Alle PA66 Materialien brennen mit homogener Flame, für PA66/P<sub>r</sub> ist die Intensität der Flamme deutlich vermindert. Es wird für alle Materialien ein Rückstand isoliert, bestehend

aus Glasfasermaterial. Für PA66/P, ist dieser deutlich mit *char* durchsetzt, insbesondere bei niedrigen *external heat flux*.

Wie auch bei PBT kann in der RCOR die Ausbildung eines Minimums am Ende des Hauptbrandes beobachtet werden. Wie auch bei PBT wird dieser Zeitpunkt der minimalen RCOR als *flame out* definiert. Die THE und der TML werden entsprechend unterteilt, bei der Rauchentwicklung ist auch hier eine Unterteilung zu vernachlässigen. Bei der Analyse der Ergebnisse wird nur der *I. part* berücksichtigt (siehe Kapitel 5.2).

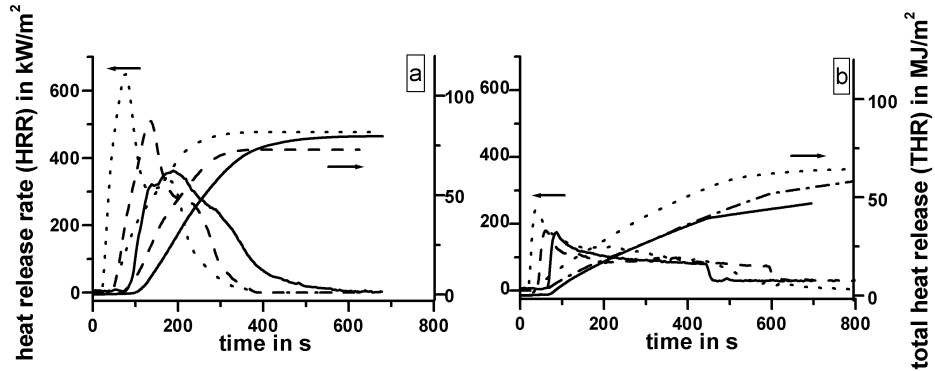


Abbildung 5.9 HRR und THR von PA66 (a) und PA66/P, (b) bei verschiedenen *external heat fluxes* ( $40 \text{ kW/m}^2 = \text{Kompakt}$ ,  $50 \text{ kW/m}^2 = \text{Striche}$ ,  $75 \text{ kW/m}^2 = \text{Punkte}$ )

Tabelle 5.3 Cone Calorimeter Daten der PA66 Materialien (Fehler basierend auf maximaler, durchschnittlicher absoluter Abweichung von den Mittelwerten)

ex. heat flux kW/m <sup>2</sup>	Masse		THE		TML		Rückstand (ohne Glasfaseranteil)		THE / TML		pHRR	t <sub>ign</sub>	flame-out		Brand-dauer		TSR	COR
	± 5	± 0,1	± 4	± 4	± 1	± 1	± 3	± 3	± 0,1	± 0,1	± 30	± 10	± 20	± 30	± 100	± 0,1		
	g	MJ/m <sup>2</sup>	MJ/m <sup>2</sup>	MJ/m <sup>2</sup>	g	g	%	%	MJ/m <sup>2</sup> g	MJ/m <sup>2</sup> g	MJ/m <sup>2</sup>	s	s	s	s	s		
	total	total	total	total	total	total	total	total	total	total	total	total	total	total	total	total	total	total
PA66	40	41,1	79,7	73,8	24,9	23,0	4,4	9,0	3,2	3,2	362	81	391	310	642	0,4		
	40	41,1	74,4	69,1	25,4	23,1	3,2	8,8	2,9	3,0	367	60	361	301	778	0,4		
	50	41,0	73,0	71,6	25,6	23,8	2,6	7,0	2,9	3,0	509	44	322	278	711	0,3		
	50	41,1	74,4	69,9	26,9	24,3	0,0	5,9	2,8	2,9	434	41	310	269	869	0,4		
	75	42,0	81,8	76,9	27,0	25,7	0,7	3,8	3,0	3,0	649	20	248	228	784	0,3		
	75	42,2	78,8	76,0	27,2	26,7	0,5	1,7	2,9	2,8	646	22	264	242	885	0,4		
	40	42,0	39,0	40,0	16,3	12,9	26,2	34,3	2,4	3,1	176	67	471	404	1002	1,5		
	40	42,0	46,3	45,2	17,8	14,6	22,6	30,2	2,6	3,1	176	64	534	470	1002	1,7		
PA66/ P <sub>r</sub>	50	41,9	53,7	51,6	19,3	17,5	18,9	23,2	2,8	2,9	180	40	595	555	1169	2,1		
	50	42,0	59,8	60,1	21,1	19,8	14,8	17,8	2,8	3,0	194	41	617	576	1272	2,5		
	75	41,9	64,7	59,6	27,6	21,6	0,0	13,4	2,3	2,8	226	20	520	500	1635	2,8		
	75	42,0	59,3	57,8	25,2	22,7	5,0	11,0	2,4	2,5	228	20	520	500	1767	2,9		

Die HRR für PA66 bildet einen Peak, dem sich eine Phase der mehr oder weniger konstanten Wärmefreisetzungsrate anschließt (Abbildung 5.9). Damit entspricht auch der Verlauf der HRR von PA66 dem von glasfaserverstärkten, reinen Polymeren. Mit steigendem *external heat flux* ist ein Anstieg im pHRR und eine leichte Verringerung der Branddauer zu beobachten. Die HRR und der pHRR des PA66/P<sub>r</sub> Materials weist gegenüber PA66 eine Reduktion um ca. zwei Drittel auf; die Branddauer ist etwa verdoppelt. Dieses Verhalten resultiert bei niedrigen *external heat fluxes* in einer Reduktion der THE um ca. die Hälfte, bei hohen *external heat fluxes* um ca. ein Viertel.

Zur Ermittlung der *heat of combustion* wird der gesamte Massenverlust berücksichtigt, weil bei PA66 auf Basis der Pyrolyse Ergebnisse ein Festphasenmechanismus vorliegt und der P<sub>r</sub> somit überwiegend im Rückstand verbleibt. Die Verringerung der THE ist in PA66 Material eindeutig auf die Erhöhung des Rückstandes bzw. auf die *char* Bildung zurückzuführen (Abbildung 5.10).

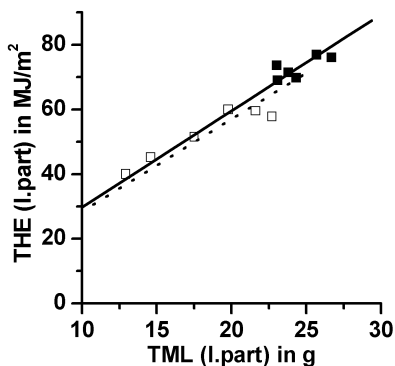


Abbildung 5.10 Korrelation der THE über die TML für PA66 Materialien bei verschiedenen *external heat fluxes* (PA66 = ■/kompakt, PA66/P<sub>r</sub> = □/Punkte)

Für PA66 und PA66/P<sub>r</sub> werden konstante Werte für die *heat of combustion* beobachtet (Tabelle 5.3, Abbildung 5.11a). Dieses Verhalten ist unzweifelhaft eine Eigenschaft des Festphasenmechanismus vom P<sub>r</sub>, sowie eines fehlenden relevanten Gasphasenmechanismus. Die leichte Abweichung für die 75 kW/m<sup>2</sup> Messungen in Abbildung 5.10 und 5.11a können ein Hinweis auf einen geringen Anteil eines Gasphasenmechanismus des Phosphors sein. Für das HIPS-System (siehe Kapitel 5.1) konnte gezeigt werden, dass die Gasphasenwirkung besonders bei hohen *external heat fluxes* wirksam ist. Außerdem konnte die Verdampfung von P<sub>4</sub> des PA66/P<sub>r</sub> Materiales in den Pyrolyseexperimenten nachgewiesen werden (siehe Kapitel 4.3).

Abbildung 5.11b zeigt den pHRR in Abhängigkeit vom verwendeten *external heat flux*. Für PA66 steigt der pHRR mit verwendetem *external heat flux* stark an. Dagegen ist bei PA66/P<sub>r</sub> eine deutlich geringere Ausprägung des pHRR zu beobachten und der Anstieg ist mit verwendetem *external heat flux* stark abgeflacht. Auf Basis der bisherigen Ergebnisse ist von einem überwiegenden Festphasenmechanismus des Phosphors auszugehen. Die Reduktion des pHRR ist also nur durch die *char* Bildung und dessen Wirkung auf den Stofftransport (Brennstoffe) sowie die dadurch bedingte Hemmung der thermischen Rückkopplung bedingt. Je nach Verbrennungsbedingungen wirken sich beide Einflüsse unterschiedlich stark aus.

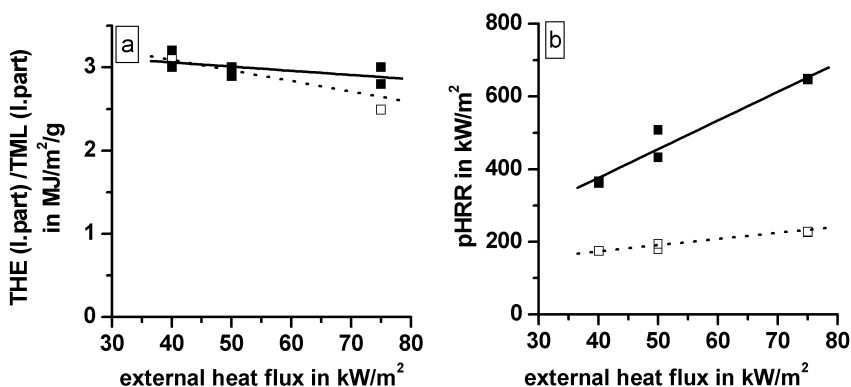


Abbildung 5.11 THE/TML (a) und pHRR (b) bei verschiedenen external heat fluxes (PA66 = ■/kompakt, PA66/P<sub>r</sub> = □/Punkte)

Zum weiteren Verständnis wird der Rückstand mittels XPS untersucht und die Lage der Signale im Übersichtsspektrum mit Literaturangaben verglichen [Moulder95]. Es können Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O), Stickstoff (N), Phosphor (P), Zink (Zn), Silizium (Si) und Kalzium (Ca) im Rückstand nachgewiesen werden. Damit ist belegt, dass *char* gebildet worden ist und dass Phosphor in der Festphase oxidiert wird und im Rückstand verbleibt. Die atomare Zusammensetzung ist in Tabelle 5.4 wiedergegeben. Bei der Auswertung zeigte sich jedoch, dass eine Normalisierung auf den Gewichtsanteil der unveränderlichen Rückstandskomponenten (Zn, Si, Ca) nicht möglich ist (Tabelle 5.4). Die Summe der Einzelkomponenten sollte etwa die Menge des beobachteten Rückstandes ergeben (44,5 wt.-%). Für die Normalisierung auf Zn würde ein wesentlich kleinerer Rückstand erwartet werden, für die Normalisierung auf Si und Ca ein deutlich größerer. Damit wird deutlich, dass in der durchgeführten Weise für die quantitative



Analyse dieses Rückstandes XPS nicht geeignet ist. Es gelingt durch die Präparation nicht, ein für XPS homogenes Probenmaterial herzustellen.

Tabelle 5.4 Mittels XPS bestimmte atomare Zusammensetzung des Rückstandes von PA66/P<sub>r</sub>

XPS Messung Zusammensetzung	Normalisierung auf Zn		Normalisierung auf Si		Normalisierung auf Ca	
	at.-%	wt.-%	wt.-%	wt.-%	wt.-%	wt.-%
C	55,7	1,7	113,4	56,8		
O	26,4	1,1	71,7	35,9		
N	5,2	0,4	27,3	13,7		
P	4,0	0,1	9,5	4,8		
Zn	3,5	0,6	37,5	18,8		
Si	3,1	0,2	11,7	7,4		
Ca	2,1	0,2	14,3	7,1		

Zur Analyse der Peakstruktur (Abbildung 5.12) wird das XPS Signal auf den Kohlenstoff Peak bei 284,5 eV kalibriert, basierend auf der Annahme, dass der Großteil des Kohlenstoffs in Form von graphitischen Strukturen vorliegt. Die somit erhaltenen Peak Signale werden mit Literaturangaben verglichen [Moulder95], auf eine detailliertere Auswertung (Analyse mittels Gauß-Lorentz Fit) wird verzichtet, da nicht mit einheitlichen Verbindungen im Rückstand zu rechnen ist. Die unsymmetrische Form des Kohlenstoff Peaks zeigt, dass Kohlenstoff auch in Form von oxidierten Spezies (C/O Verbindungen 286 - 291,5 eV) und/oder Kohlenstoff-Stickstoff Komponenten (C/N Verbindungen 285 – 288,5 eV) vorliegt. Der Sauerstoff Peak lässt ausschließlich kovalent gebundene Sauerstoffverbindungen erkennen, wie sie im Siliziumoxid (Glasfasern) sowie in Phosphoroxiden und Phosphaten auftreten (SiO<sub>2</sub> 532,5 – 533,5 eV, P/O Verbindungen 530,5 - 533 eV). Der Stickstoff Peak lässt auf Ammoniumsalz Verbindungen schließen (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> Salze 400,5 – 403 eV) oder auf Spezies mit C/N Mehrfachbindungen (C/N 397,5 – 400,5 eV). Letztlich besteht der Phosphor Peak aus einem deutlichen Maximum bei 134,4 eV, der dem Auftreten von Metaphosphaten zugeordnet werden kann (134 – 134,5 eV), und einer Schulter bei ca. 136 eV, welcher mit dem Phosphorsignal von Phosphorpentoxid korreliert (135 – 135,5 eV). Mittels der Rückstandsanalyse konnte die Oxidation des P<sub>r</sub> zu Metaphosphaten oder hoch vernetzten Phosphoroxiden in der Festphase und die Bildung von *char*, bestehend aus überwiegend graphitischen vorliegenden Kohlenstoff, bewiesen werden.

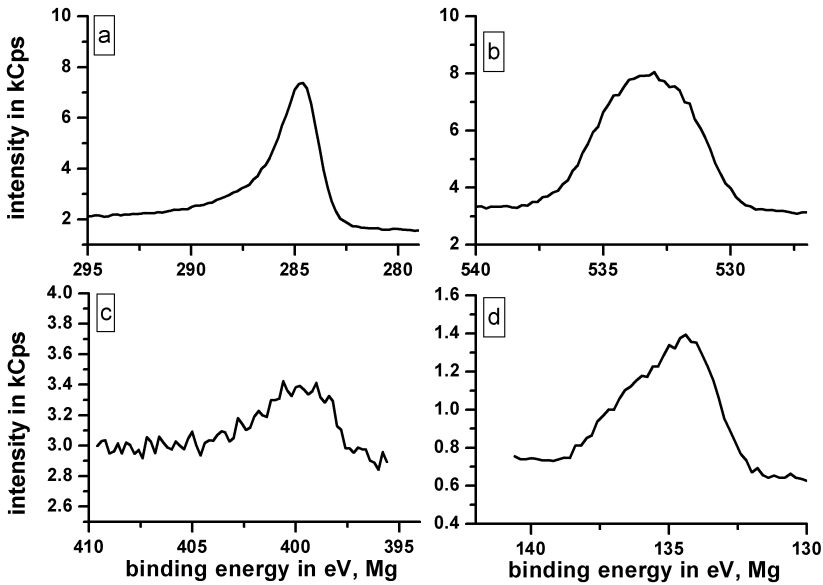


Abbildung 5.12 XPS Einzelspektren des Brandrückstandes von PA66/P<sub>r</sub> (25 wt.-% Glasfaseranteil) Kohlenstoff Signal (a), Sauerstoff Signal (b), Stickstoff Signal (c) und Phosphor Signal (d)

Der Zündzeitpunkt liegt für PA66/P<sub>r</sub> etwas früher als für PA66 (Tabelle 5.3). Die für einen veränderten Zündzeitpunkt verantwortlichen Faktoren wurden bereits diskutiert (siehe Kapitel 5.1 und 5.2). Es zeigte sich, dass deren Einfluss nicht nur von der Reaktivität der Zersetzungsgase abhängt (HIPS-System), sondern wahrscheinlich auch von der Zusammensetzung des Materials (PBT Material). Beim PA66 Material kann ein deutlicher Unterschied im thermo-oxidativen Abbauverhalten beider Materialien beobachtet werden. Unter thermo-oxidativen Bedingungen baut PA66/P<sub>r</sub> eher ab als PA66 und die thermo-oxidativen Abbauprodukte sind durch den P<sub>r</sub> Zusatz zu Beginn des Abbaus deutlich vermindert (siehe Kapitel 4.3.2). Beide Kriterien sprechen für einen früheren Zündzeitpunkt von PA66/P<sub>r</sub>. Außerdem ist für PA66/P<sub>r</sub> zu Beginn des thermo-oxidativen Abbaus eine niedrigere Aktivierungsenergie als für PA66 zu beobachten, die ebenfalls einen früheren Zündzeitpunkt erklärt.

Abbildung 5.13 zeigt die Entwicklung der Brandnebenscheinungen in Abhängigkeit vom verwendeten *external heat flux*. Für das P<sub>r</sub> haltige Material tritt ein geringer Anstieg in der Rauchentwicklung um ca. 500 auf. Die CO Entwicklung ist um ca. 2 g erhöht. Die leichten Erhöhungen beider Größen können nicht von einem Anstieg an Produkten der

unvollständigen Verbrennung verursacht werden, da für beide Materialien vergleichbare Werte in der *heat of combustion* vorliegen. Die Erhöhung der Rauchentwicklung wird durch eine leichte Veränderung in der RSR Kurve hervorgerufen (*vergleiche Anhang*). Bei der Erhöhung der CO Entwicklung ist zu berücksichtigen, dass sie nicht nur durch die Polymerpyrolyse bestimmt wird. Sie kann auch durch die thermo-oxidative *char* Zersetzung beeinflusst werden. Die *char* Zersetzung basiert auf der Zersetzung von Graphit, die -abhängig von den Zersetzungsbedingungen- sehr empfindlich auf die CO Freisetzung reagiert [Blöcker94].

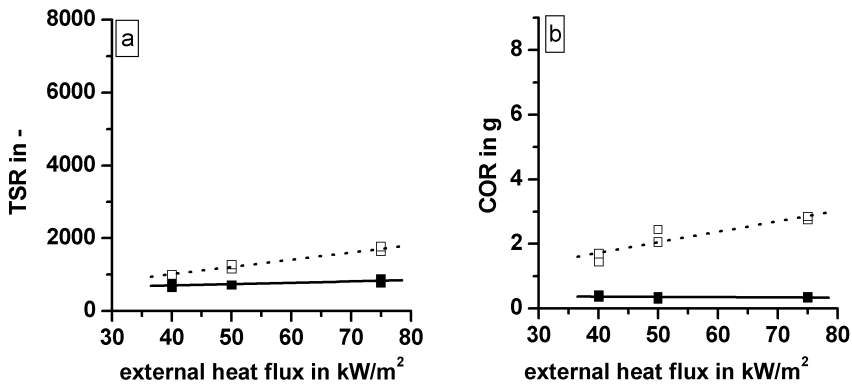


Abbildung 5.13 TSR (a) und COR (b) bei verschiedenen external heat fluxes (PA66 = ■/kompakt, PA66/P<sub>r</sub> = □/Punkte)

Im LOI erreicht PA66 einen Wert von 22,7 (± 0,5) %, für PA66/P<sub>r</sub> ist eine Erhöhung auf 27,2 (± 0,5) % zu beobachten. In der Literatur wird für glasfaserverstärktes PA66 einen Wert von 23 % beschrieben (van Krevelen75). Die relative, absolute Erhöhung um ca. 5 % unterscheidet sich nicht von den anderen beiden Materialien (HIPS ca. 5 %, PBT ca. 6 %), jedoch wird in PA66 die Zielgröße von 27 % überschritten. Der Unterschied im Mechanismus von P<sub>r</sub> in PA66 im Gegensatz zu P<sub>r</sub> in HIPS oder PBT lässt sich nicht im LOI erkennen.

### 5.4 Zusammenfassung

In HIPS und PBT wirkt Roter Phosphor nur in der Gasphase als Radikalfänger, in PBT<sub>ZnO</sub> zu einem geringen Anteil und in PA66 vollständig in der Festphase als *char* Bildner bzw. Barrierebildner. In HIPS und PBT wird die *heat of combustion* verringert durch den

## 5 Roter Phosphor in Thermoplasten: Brandverhalten

Prozess der unvollständigen Verbrennung, in PA66 durch eine Verringerung der Brandlast.

In PA66 erfüllt der Rote Phosphor die Voraussetzung für ein effizient flammgeschütztes Material, nicht jedoch in HIPS und PBT. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Kapitel 4 kann geschlussfolgert werden, dass die chemische Struktur des Polymers von entscheidender Bedeutung für die Wirkungsweise des Phosphors in der Festphase oder Gasphase ist. In reinen Kohlenwasserstoffpolymeren wirkt der Phosphor nur als Radikalfänger, in Polymeren mit Heteroatomen kann er sowohl in der Gasphase als auch der Festphase wirken. Die Gasphasenwirkung des Roten Phosphors in HIPS und PBT erreicht ab einem Additivzusatz von ca. 7-8 % ihr Maximum.

In den nun folgenden Kapitel soll versucht werden Roten Phosphor als Flammschutzmittel in HIPS und PBT mit weiteren Flammschutzadditiven zu kombinieren um seine Wirksamkeit zu verbessern. Als weitere Flammschutzadditive wurden Melaminsalze und Magnesiumhydroxid verwendet. Melaminsalze wirken als Flammschutzmittel auf Basis eines brennstoffverdünnenden Effektes und zum Teil einer schwachen Barrierebildung. Magnesiumhydroxid wirkt zwar auch als Brennstoffverdünner, hier ist jedoch auch eine ausgeprägtere Barrierewirkung durch einen hohen Anteil eines anorganischen Füllstoffes zu erwarten. Die Kombination des Roten Phosphors mit einem wasserabspaltenden, alkalischen Additiv ist hinsichtlich der in Kapitel 4 beschriebenen Voraussetzungen für die Oxidation des Phosphors in der Festphase besonders vielversprechend.

## 6 Roter Phosphor in kombiniert flammgeschützten Thermoplasten: Pyrolyse

### 6.1 Roter Phosphor / Melaminsalze

#### 6.1.1 Thermische Zersetzung

Wird Roter Phosphor in HIPS mit Melaminpolyphosphat (MeIPP) kombiniert, setzt der Hauptabbauprozess unverändert bei 610 K ein, ebenso bleibt der Endpunkt unbeeinflusst (Tabelle 6.1, Abbildung 6.1). Das Maximum des DTG Signals ist jedoch ca. um 10 K zu höheren Temperaturen auf 718 K verschoben und um ein Viertel reduziert. Dem Polymerabbau schließt sich wie bei HIPS/P<sub>r</sub> eine Schulter im DTG Signal an, jedoch tritt im Temperaturbereich zwischen 790 und 1175 K noch ein weiterer leichter Massenverlust von ca. 2,5 wt.-% auf und ein Rückstand von 2,5 wt.-% verbleibt am Ende der Messung. Die beobachteten Abweichungen des HIPS/P<sub>r</sub>/MeIPP Materials gegenüber HIPS/P<sub>r</sub> sind dem Einfluss des MeIPP Zusatzes zuzuordnen. Auch bei HIPS/MeIPP ist das Maximum der Abbaurrate zu höheren Temperaturen (722 K) verschoben und um ein Viertel reduziert. Ebenso tritt oberhalb des Polymerabbaus ein leichter Massenverlust von 2,3 wt.-% auf und ein Rückstand von 2,5 wt.-% verbleibt am Ende der Messung. Reines MeIPP zersetzt sich in einem Temperaturbereich von 650 bis 1200 K in mehreren Stufen (Abbildung 6.2). Bis 800 K verliert das Material 60 wt.-% seines ursprünglichen Gewichtes, oberhalb der Temperatur bis zum Ende der Messung tritt ein langsamer Massenabbau um ca. 30 wt.-% auf. Der beobachtete Verlauf der thermischen Zersetzung von MeIPP entspricht den Ergebnissen in der Literatur [Camino91].

Damit setzt sich das Abbauverhalten des kombiniert flammgeschützten Materials aus dem Abbauverhalten der einfach flammgeschützten Materialien zusammen. Der Hauptabbauprozess lässt sich der thermischen Zersetzung von HIPS und die Schulter im DTG Signal der Verdampfung von P<sub>r</sub> zuordnen. Der Hauptabbau von MeIPP in HIPS wird von der Polymerzerersetzung überlagert, hingegen ist der Massenverlust oberhalb 800 K sowie die Bildung von Rückstand im Kurvenverlauf von HIPS/P<sub>r</sub>/MeIPP und HIPS/MeIPP zu verfolgen. Die Bildung des anorganischen Rückstandes führt zu einer Reduktion der Massenabbaurrate, die auf einen Barriereeffekt des MeIPP Zusatzes hinweist.

## 6 Roter Phosphor in kombiniert flammgeschützten Thermoplasten: Pyrolyse

Tabelle 6.1 Thermogravimetrieanalyse in Stickstoff, 10 K/min

(Gew. = Gewicht, T = Temperatur,  $T_{MR}$  = Temperatur der maximalen Massenverlustrate, MR = maximale Massenverlustrate,  $\Delta T$  = Peak Breite bei halber Höhe)

	HIPS	HIPS/P <sub>r</sub>	HIPS/MelPP	HIPS/P <sub>r</sub> /MelPP
<b>Massenabbau I</b>				
Gew. in %	99,3	94,8	95,2	90,7
T in K	610 - 765	610 - 755	610 - 790	610 - 755
$T_{MR}$ in K	703	710	718	722
MR in %/s	0,44	0,39	0,31	0,28
$\Delta T$ in K	28	33	48	48
<b>Massenabbau II</b>				
Gew. in %	-	3,5	-	4,3
T in K	-	755 - 790	-	755 - 790
<b>Massenabbau III</b>				
Gew. in %	-	-	2,3	2,5
T in K	-	-	790 - 1175	790 - 1175
<b>Rückstand bei 1175 K</b>				
Gew. in %	0,7	1,5	2,5	2,5

Tabelle 6.2 Thermogravimetrieanalyse in Stickstoff, 10 K/min

(Gew. = Gewicht, T = Temperatur,  $T_{MR}$  = Temperatur der maximalen Massenverlustrate, MR = maximale Massenverlustrate,  $\Delta T$  = Peak Breite bei halber Höhe)

	PBT	PBT/P <sub>r</sub>	PBT/MelCy	PBT/P <sub>r</sub> /MelCy
<b>Massenabbau I</b>				
Gew. in %	64,4	62,5	65,8	59,5
T in K	630 - 690	633 - 692	615 - 700	615 - 692
$T_{MR}$ in K	677	674	670	670
MR in %/s	0,32	0,32	0,27	0,25
$\Delta T$ in K	31	27	37	33
<b>Massenabbau II</b>				
Gew. in %	-	3,8	-	4,1
T in K	-	692 - 775	-	692 - 775
<b>Massenabbau III</b>				
Gew. in %	2,6	1,2	1,9	1,7
T in K	690 - 1175	775 - 1175	700 - 1175	775 - 1175
<b>Rückstand bei 1175 K</b>				
Gew. in %	33,4	33,2	32,6	34,8

Wird Roter Phosphor mit Melamincyanurat (MelCy) in PBT kombiniert, setzt der Hauptabbauprozess gegenüber PBT/P<sub>r</sub> etwa 15 K eher ein. Der Endpunkt bleibt

unbeeinflusst (Tabelle 6.2, Abbildung 6.1). Das Maximum des DTG Signals ist um ca. 5 K zu niedrigeren Temperaturen auf 670 K verschoben und um ein Sechstel reduziert. Dem Polymerabbau schließt sich wie bei PBT/P<sub>r</sub> eine Schulter im DTG Signal an, ebenso ein leichter Massenabbau von ca. 2 wt.-% zwischen 775 und 1175 K und ein geringer Rückstand, ca. 4 wt.-% über dem Glasfaseranteil. Die beobachteten Abweichungen des PBT/P<sub>r</sub>/MelCy Materials gegenüber PBT/P<sub>r</sub> sind dem Einfluss des MelCy Zusatzes zuzuordnen. Auch bei PBT/MelCy ist eine Verbreiterung des Abbauprozesses über einen größeren Temperaturbereich zu beobachten, das Maximum ist unverändert und um ein Sechstel reduziert. Ebenso tritt oberhalb des Polymerabbaus ein leichter Massenverlust von 2 wt.-% auf und ein Rückstand von 3 wt.-% oberhalb des Glasfaseranteils verbleibt am Ende der Messung. Reines MelCy zersetzt sich in einer Abbaustufe zwischen 580 und 700 K mit einer maximalen Abbaurrate bei 680 K, dem sich ein geringer Massenabbau von ca. 3 wt.-% bis zum Ende der Messung anschließt, wobei eine geringe Rückstandsmenge von 2 wt.-% verbleibt (Abbildung 6.2).

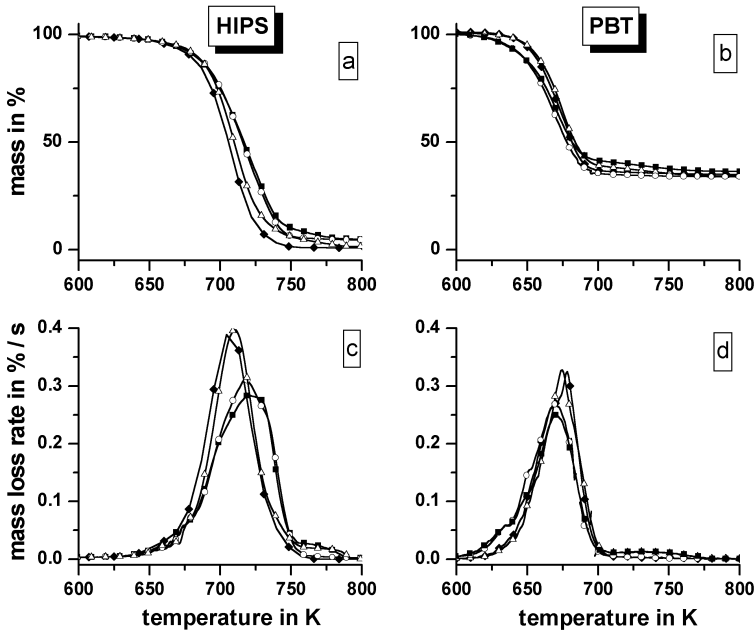


Abbildung 6.1 TG (a) und DTG (c) der HIPS Materialien in Stickstoff, 10 K/min (◆ = HIPS, △ = HIPS/P<sub>r</sub>, ■ = HIPS/P<sub>r</sub>/MelPP, ○ = HIPS/MelPP)  
 TG (b) und DTG (d) der PBT Materialien in Stickstoff, 10 K/min (◆ = PBT, △ = PBT/P<sub>r</sub>, ■ = PBT/P<sub>r</sub>/MelCy, ○ = PBT/MelCy)

Wie bei HIPS setzt sich bei PBT das Abbauverhalten des kombiniert flammgeschützten Materials aus dem Abbauverhalten der einfach flammgeschützten Materialien zusammen. Der Hauptabbauprozess lässt sich der thermischen Zersetzung von PBT und die Schulter im DTG Signal der Verdampfung von  $P_r$  zuordnen. Der Hauptabbau von MeCy in PBT wird von der Polymerzerersetzung überlagert, der Massenverlust oberhalb 700 K ist nicht zu verfolgen, da er zu gering ist. Da bei MeCy kein anorganischer Rückstand auftritt, ist die Massenfreisetzungsrate nicht verringert. Es tritt somit kein Barriereeffekt auf.

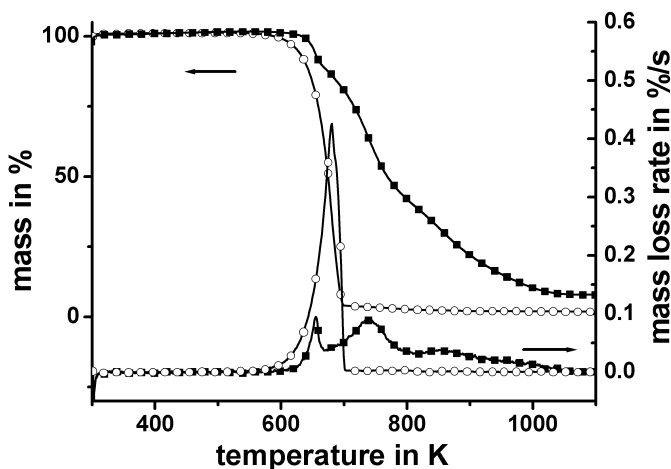


Abbildung 6.2 TG und DTG von MeIPP (■) und MeCy (○) in Stickstoff, 10 K/min

Die Zersetzungsgase der Materialien werden mittels FTIR und MS analysiert. Als Zersetzungsprodukte für das Polymer werden unverändert gegenüber den nicht flammgeschützten Materialien bei HIPS Styrol und Styrololigomere, bei PBT Butadien, Esterderivate und Benzoesäure bestimmt. Ebenso unverändert gegenüber HIPS/ $P_r$  und PBT/ $P_r$  tritt  $P_4$  als Zersetzungsprodukt des  $P_r$  auf. Für MeIPP werden im FTIR Isocyanäure (HOCN) und  $CO_2$  als Zersetzungsprodukte identifiziert, im MS zusätzlich  $NH_3$ . Die fehlende Detektion von  $NH_3$  in der FTIR Zelle ist wahrscheinlich auf die Adsorption oder Reaktion von  $NH_3$  mit polyaromatischen Verunreinigungen in der Transferleitung zurückzuführen.

Eine Auswahl an detektierten, charakteristischen Spektren, der Vergleich mit Referenzspektren sowie die Zuordnung einzelner Banden enthält der Anhang, ebenso



eine Liste der produktspezifischen Banden, anhand derer die Produktfreisetzungsraten bestimmt werden. Die im folgenden beschriebenen Ergebnisse treten auch bei der Pyrolyse von HIPS/MelPP und PBT/MelCy auf und wurden durch Messungen mit reinem MelPP und MelCy bestätigt. Auf diese Ergebnisse wird nicht im Detail eingegangen.

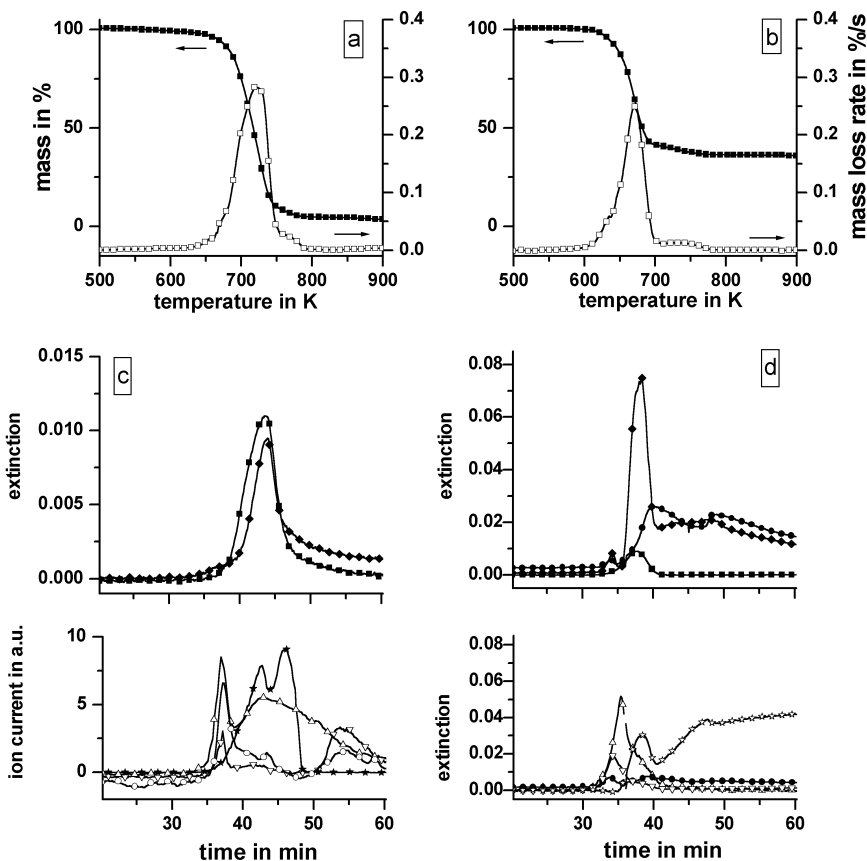


Abbildung 6.3 TG (■) und DTG (□) von HIPS/P<sub>i</sub>/MelPP (a) und PBT/P<sub>i</sub>/MelCy (b) in Stickstoff, 10 K/min;

mittels FTIR und MS detektierte Produktfreisetzungsraten von (c) HIPS/P<sub>i</sub>/MelPP (■ = Styrol, ◆ = Styrolerivate, ▽ = HOCN, ○ = NH<sub>3</sub>, △ = CO<sub>2</sub>, ★ = P<sub>4</sub>) und (b) PBT/P<sub>i</sub>/MelCy (■ = Butadien, ◆ = Esterderivate, ● = Benzoesäure, ▽ = HOCN, △ = CO<sub>2</sub>, ● = Cyanursäure, ☆ = P-O)

Die Produktfreisetzungsraten der TG-FTIR und TG-MS Messung von HIPS/P<sub>i</sub>/MelPP sind in Abbildung 6.3c der Massenabbauraten gegenübergestellt. Zu Beginn des Polymerabbauprozesses treten bei ca. 670 K HOCN, CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> als Zersetzungsprodukte auf. Bei Temperaturen oberhalb 800 K kann nochmals ein Anstieg

## 6 Roter Phosphor in kombiniert flammgeschützten Thermoplasten: Pyrolyse

in der HOCN und  $\text{NH}_3$  Entwicklung beobachtet werden. In der Literatur wird nur die Entwicklung von  $\text{NH}_3$  zwischen 650 und 850 K beschrieben, basierend auf der sukzessiven  $\text{NH}_3$  Abspaltung von Melamin ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ ) zu Melam ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_{11}$ ), Melem ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{10}$ ) und letztlich zu Melon ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_9$ ) [Camino91]. Die zusätzliche Detektion von  $\text{CO}_2$  und HOCN deutet auf eine Hydrolysereaktion des Melamins hin. Melamin kann in Gegenwart von Wasser durch die Substitution der Amingruppen zu Cyanursäure reagieren, die durch Ringspaltung in Form von HOCN abgebaut wird oder nach Addition von weiterem Wasser zu  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  [Belsky97]. Eine quantitative Aussage, inwieweit die Melaminhydrolyse als Alternativreaktion zur  $\text{NH}_3$  Abspaltung von Melamin auftritt, ist nicht möglich.

Die Zersetzungsprodukte geben keinen Hinweis auf eine Reaktion des MelPP mit der Polymermatrix bzw. den Zersetzungsprodukten des Polymers und dem Phosphorzusatz. Es bestätigt sich, dass sowohl der  $\text{P}_r$  als auch MelPP Zusatz unabhängig voneinander und unabhängig vom Polymer zersetzt wird.

Die Zersetzungsprodukte von PBT/ $\text{P}_r$ /MelCy weichen nicht von den bereits beschriebenen Ergebnissen für PBT/ $\text{P}_r$  ab (siehe Kapitel 4.2). Zusätzlich werden für MelCy HOCN und  $\text{CO}_2$  detektiert, außerdem noch schwache Signale der Cyanursäure. Die Produktfreisetzungsraten der TG-FTIR Messung von PBT/ $\text{P}_r$ /MelCy sind in Abbildung 6.3d der Abbauraten in Abbildung 6.3b gegenübergestellt. Aufgrund der Entstehung von Terephthalsäure konnten keine ergänzenden TG-MS Messungen durchgeführt werden (siehe Kapitel 4.2). Basierend auf den Ergebnissen von MelPP wird darauf geschlossen, dass sich MelCy überwiegend durch Ammoniakabspaltung und Melaminvernetzung sowie Melaminhydrolyse und Cyanursäurespaltung abbaut. Wie auch bei HIPS/ $\text{P}_r$ /MelPP geben die Zersetzungsprodukte von PBT/ $\text{P}_r$ /MelCy keinen Hinweis auf eine Reaktion des MelCy mit der Polymermatrix bzw. den Zersetzungsprodukten des Polymers und dem Phosphorzusatz. Es bestätigt sich, dass sowohl der  $\text{P}_r$  als auch MelCy Zusatz unabhängig voneinander und unabhängig vom Polymer zersetzt werden.

Der Abbauprozess aller HIPS und PBT Materialien ist endotherm und unter Berücksichtigung der Probeneinwaage und des Temperaturbereichs von 610 bis 755 K quantitativ vergleichbar. Somit sind auch die einzelnen Prozesse, die thermische Zersetzung des Polymers, die Verdampfung von  $\text{P}_r$  (siehe Kapitel 4.1 und 4.2) und die thermische Zersetzung von MelPP und MelCy endotherm.

Die Aktivierungsenergie von HIPS (ca. 230 kJ/mol) ist über den gesamten Abbauprozess konstant, für HIPS/ $\text{P}_r$  fällt sie von 270 kJ/mol auf 215 kJ/mol kontinuierlich ab (siehe

Kapitel 4.1). Für HIPS/P<sub>r</sub>/MeI<sub>2</sub>PP tritt bei niedrigem Umsatz eine Aktivierungsenergie von 250 kJ/mol auf, die bei einem Umsatz von 40 – 50 % auf 280 kJ/mol ansteigt und bei hohen Umsätzen auf Werte kleiner 220 kJ/mol abfällt. Bei HIPS/MeI<sub>2</sub>PP ist ein vergleichbares Verhalten zu beobachten, jedoch steigt das Maximum der Aktivierungsenergie nur auf 260 kJ/mol an. Das Verhalten der Aktivierungsenergie von HIPS/P<sub>r</sub>/MeI<sub>2</sub>PP kann als eine Überlagerung der Aktivierungsenergien der einzelnen Materialkomponenten interpretiert werden. Damit wird auch auf Basis der Kinetik deutlich, dass sich HIPS, P<sub>r</sub> und MeI<sub>2</sub>PP unabhängig voneinander zersetzen.

### 6.1.2 Thermo-oxidative Zersetzung

Der Beginn des thermo-oxidative Abbauprozesses und das Maximum der Abbaurrate von HIPS/P<sub>r</sub>/MeI<sub>2</sub>PP ist gegenüber HIPS/P<sub>r</sub> unbeeinflusst, jedoch ist die maximale Abbaurrate um ca. ein Viertel reduziert (Tabelle 6.3, Abbildung 6.4). Der weitere Verlauf der Abbaukurve entspricht dem Abbauverhalten von HIPS/P<sub>r</sub>. Bei HIPS/MeI<sub>2</sub>PP ist gegenüber HIPS der Beginn des Abbauprozesses und das Maximum der Abbaurrate unverändert, das Maximum jedoch deutlich reduziert. Demnach hemmt MeI<sub>2</sub>PP auch unter thermo-oxidativen Bedingungen die Abbaugeschwindigkeit des Polymers.

Tabelle 6.3 Thermogravimetrieanalyse in Synthetischer Luft, 10 K/min  
(Gew. = Gewicht, T = Temperatur, T<sub>MR</sub> = Temperatur der maximalen Massenverlustrate, MR = maximale Massenverlustrate, ΔT = Peak Breite bei halber Höhe)

	HIPS	HIPS/P <sub>r</sub>	HIPS/MeI <sub>2</sub> PP	HIPS/P <sub>r</sub> /MeI <sub>2</sub> PP
<b>Massenabbau I</b>				
Gew. in %	96,4	87,1	93,4	84,9
T in K	540 – 715	540 – 740	540 – 726	540 – 745
T <sub>MR</sub> in K	687	718	694	720
MR in %/s	0,60	0,33	0,32	0,22
ΔT in K	17	38	43	58
<b>Massenzuwachs</b>				
Gew. in %	-	3,3	-	4,0
T in K	-	740 - 782	-	745 - 788
<b>Massenabbau II</b>				
Gew. in %	3,0	13,9	4,7	15,9
T in K	715 - 1175	782 - 1175	726 - 1175	782 - 1175
<b>Rückstand bei 1175 K</b>				
Gew. in %	0,6	2,4	1,8	2,9

## 6 Roter Phosphor in kombiniert flammgeschützten Thermoplasten: Pyrolyse

Tabelle 6.4 Thermogravimetrieanalyse in Synthetischer Luft, 10 K/min

(Gew. = Gewicht, T = Temperatur,  $T_{MR}$  = Temperatur der maximalen Massenverlustrate, MR = maximale Massenverlustrate,  $\Delta T$  = Peak Breite bei halber Höhe)

	PBT	PBT/P <sub>r</sub>	PBT/MeI Cy	PBT/P <sub>r</sub> /MeI Cy
<b>Massenabbau I</b>				
Gew. in %	63,0	57,8	64,4	57,0
T in K	625 - 693	625 - 686	605 - 693	605 - 688
$T_{MR}$ in K	676	672	677	671
MR in %/s	0,32	0,41	0,29	0,38
$\Delta T$ in K	29	22	29	22
<b>Massenzuwachs</b>				
Gew. in %	-	2,3	-	3,1
T in K	-	684 - 778	-	685 - 769
<b>Massenabbau II</b>				
Gew. in %	5,8	7,8	4,4	10,0
T in K	693 - 1175	778 - 1175	693 - 1175	769 - 1173
<b>Rückstand bei 1175 K</b>				
Gew. in %	32,0	37,2	32,0	36,6

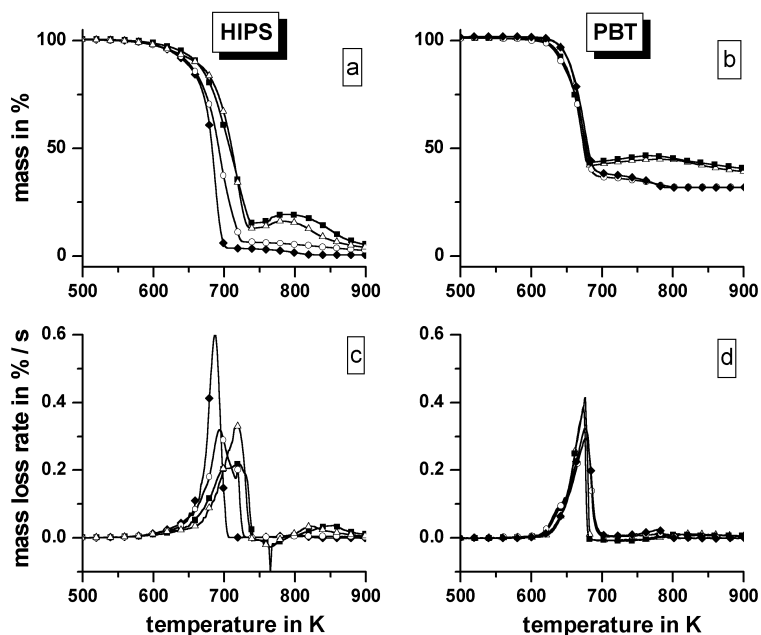


Abbildung 6.4 TG (a) und DTG (c) der HIPS Materialien in Synthetischer Luft, 10 K/min (◆ = HIPS, △ = HIPS/P<sub>r</sub>, ■ = HIPS/P<sub>r</sub>/MeI PP, ○ = HIPS/MeI PP)

TG (b) und DTG (d) der PBT Materialien in Synthetischer Luft, 10 K/min (◆ = PBT, △ = PBT/P<sub>r</sub>, ■ = PBT/P<sub>r</sub>/MeI Cy, ○ = PBT/MeI Cy)

Der Abbauprozess von PBT/P<sub>r</sub>/MeiCy setzt gegenüber PBT/P<sub>r</sub> ca. 20 K eher ein, die Temperatur und die Größe der maximalen Abbaurrate bleiben jedoch unbeeinflusst (Tabelle 6.4, Abbildung 6.4). Der weitere Verlauf der Abbaukurve entspricht dem Abbauverhalten von PBT/P<sub>r</sub>. Bei PBT/MeiCy tritt der Beginn des Abbauprozesses gegenüber PBT ebenfalls ca. 20 K eher ein, die Temperatur und die Größe der maximalen Abbaurrate bleiben unbeeinflusst. MeiCy beeinflusst damit nicht die Abbaurrate des Polymers.

Die Zersetzungsgase des thermo-oxidativen Abbaus von den HIPS und PBT Materialien werden mittels FTIR und MS analysiert. Für das Polymer treten die in Kapitel 4.1.2 und 4.2.2 beschriebenen Zersetzungsprodukte auf. Unverändert gegenüber den Stickstoffmessungen sind die unter 6.1.1 beschriebenen Zersetzungsprodukte der Melaminsalzzusätze zu detektieren. Auf eine detaillierte Beschreibung der Ergebnisse wird deshalb verzichtet.

Das SDTA Signal von HIPS/P<sub>r</sub>/MeiPP gleicht dem von HIPS/P<sub>r</sub> (Abbildung 6.5). Im Temperaturbereich von ca. 600 bis 725 K ist unter Berücksichtigung der Probeneinwaage weder ein eindeutig exothermes als auch ein eindeutig endothermes Verhalten zu beobachten. Hingegen ist für HIPS/MeiPP das SDTA Signal exotherm, jedoch weniger stark als für HIPS. Da sich MeiPP unter Stickstoff und Luft unverändert endotherm zersetzt, wird deutlich, dass der Zusatz zum einem den Anteil an exotherm abzubauenem Polymer verringert und zum anderen durch die Reduktion der Polymerabbaurrate und der Entstehung innerer Zersetzungsprodukte die Oxidations- bzw. Wärmefreisetzungsrates gehemmt wird.

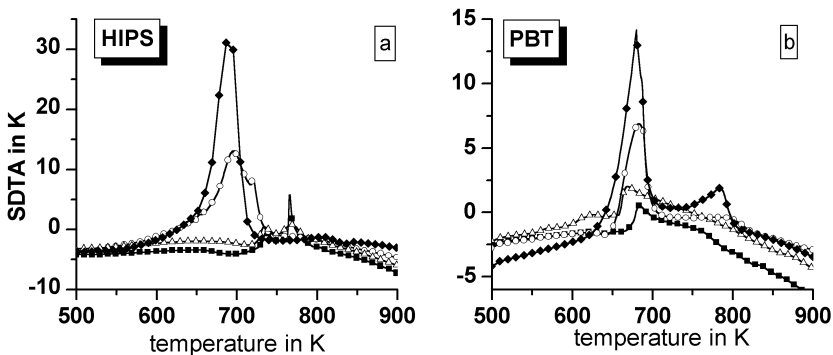


Abbildung 6.5 SDTA Signal der (a) HIPS Materialien (◆ = HIPS, △ = HIPS/P<sub>r</sub>, ■ = HIPS/P<sub>r</sub>/MeiPP, ○ = HIPS/MeiPP) und der (b) PBT Materialien (◆ = PBT, △ = PBT/P<sub>r</sub>, ■ = PBT/P<sub>r</sub>/MeiCy, ○ = PBT/MeiCy) in Synthetischer Luft, 10 K/min.

Ein ähnlicher Effekt kann auch in den PBT Materialien beobachtet werden. In Analogie zu PBT/P<sub>r</sub> tritt für PBT/P<sub>r</sub>/MelCy im Temperaturbereich von ca. 600 bis 725 K ein schwach exothermes Signal auf. PBT zersetzt sich stark exotherm, jedoch weniger stark als HIPS, wahrscheinlich auch aufgrund des Glasfaseranteiles. Das SDTA Signal von PBT/MelCy fällt geringer exotherm als für PBT aus.

## 6.2 Roter Phosphor / Magnesiumhydroxid

### 6.2.1 Thermische Zersetzung

Wird Roter Phosphor in HIPS mit Magnesiumhydroxid (Mg(OH)<sub>2</sub>) kombiniert, setzt der Hauptabbauprozess des Polymers gegenüber HIPS bzw. HIPS/P<sub>r</sub> unverändert bei 610 K bei einem unbeeinflussten Zersetzungsendpunkt ein (Tabelle 6.5, Abbildung 6.6). Das Maximum des DTG Signals ist jedoch um ca. 10 K zu höheren Temperaturen auf 714 K verschoben und um ein Viertel reduziert. Dem Polymerabbau schließt sich wie bei HIPS/P<sub>r</sub> eine Schulter im DTG Signal an, die auf die Verdampfung von P<sub>r</sub> zurückzuführen ist. Im Temperaturbereich zwischen 790 und 1175 K tritt noch ein weiterer leichter Massenverlust von ca. 1 wt.-% auf und ein Rückstand von ca. 15 wt.-% verbleibt am Ende der Messung. Die Veränderungen im Abbauverhalten von HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> gegenüber HIPS/P<sub>r</sub> können zum Teil dem Einfluss des Mg(OH)<sub>2</sub> zugeordnet werden. Auch bei HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub> ist das Maximum der Abbaurrate zu höheren Temperaturen auf 722 K verschoben, die Abbaurrate ist gegenüber HIPS nicht signifikant beeinflusst. Oberhalb des Polymerabbaus tritt ebenfalls ein leichter Massenverlust von 2 wt.-% auf, jedoch verbleibt zum Ende der Messung nur ein Rückstand von 10,5 wt.-%. Das Abbauverhalten von HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub> entspricht den Angaben für Mg(OH)<sub>2</sub> [Hornsby94, Hornsby96, Horn01]. Mg(OH)<sub>2</sub> spaltet zwischen 620 und 770 K Wasser ab. In diesem Temperaturbereich wird auch HIPS abgebaut, so dass beide Prozesse nicht voneinander zu trennen sind. Oberhalb 700 K ist die Freisetzung von CO<sub>2</sub> und CO zu beobachten, die auf die Zersetzung von Magnesiumcarbonat als Verunreinigung in Mg(OH)<sub>2</sub> zurückzuführen ist [Hornsby96]. Die Menge des Rückstandes am Ende des TG-Experiments entspricht sehr gut dem berechneten Rückstand von 10,3 wt.-% MgO. Demnach beeinflusst Mg(OH)<sub>2</sub> zwar die Abbautemperatur des Polymermaterials, beeinflusst jedoch nicht die Stofftransporteigenschaften.

Im kombiniert flammgeschützten Material ist gegenüber HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub> die Abbaurrate verringert und der Rückstand deutlich erhöht. Die veränderten Barriereigenschaften sowie die erhöhte Rückstandsmenge von HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> deuten darauf hin, dass sich Magnesiumphosphate gebildet haben. Analog zu den Phosphorsäuren existieren die

Magnesium-Phosphor-Sauerstoff Verbindungen in einer Vielzahl an Zusammensetzungen [Gmelin39]. Die Verbindungen unterscheiden sich im Oxidationsgrad und Kondensationsform des Phosphors, die gängigsten sind Magnesiumorthophosphat ( $Mg_3(PO_4)_2$ ) und Magnesiumpyrophosphat ( $Mg_2P_2O_7$ ). Nieder-oxidierte Phosphor-Sauerstoff Spezies, wie z. B. Magnesiumphosphine oder Magnesiumphosphone sind bei höheren Temperaturen chemisch instabil, so dass ihre Bildung auszuschließen ist. Wird der Magnesiumanteil im Probenmaterial berücksichtigt, würde es bei der Bildung von  $Mg_3(PO_4)_2$  zu einer Rückstandsmenge von 23 wt.-% kommen, bei  $Mg_2(P_2O_7)$  von 29 wt.-%. Dabei würden 5 wt.-% bzw. 8 wt.-% der ursprünglich 10 wt.-% Phosphor im Rückstand verbleiben. Für beide Verbindungen wäre die Zufuhr von zusätzlichem Sauerstoff nötig. Der Rückstand von 15 wt.-% bei der Pyrolyse von HIPS/ $P_r$ / $Mg(OH)_2$  muss sich demnach aus einer Mischung von Magnesiumoxid mit Magnesiumphosphaten zusammensetzen.

Tabelle 6.5 Thermogravimetrieanalyse in Stickstoff, 10 K/min  
(Gew. = Gewicht, T = Temperatur,  $T_{MR}$  = Temperatur der maximalen Massenverlustrate,  
MR = maximale Massenverlustrate,  $\Delta T$  = Peak Breite bei halber Höhe)

	HIPS	HIPS/ $P_r$	HIPS/ $Mg(OH)_2$	HIPS/ $P_r$ / $Mg(OH)_2$
<b>Massenabbau I</b>				
Gew. in %	99,3	94,7	87,7	81,1
T in K	610 - 765	610 - 755	610 - 765	610 - 755
$T_{MR}$ in K	703	703	722	714
MR in %/s	0,44	0,40	0,37	0,28
$\Delta T$ in K	28	30	31	42
<b>Massenabbau II</b>				
Gew. in %	-	3,9	-	3,6
T in K	-	755 - 792	-	755 - 792
<b>Massenabbau III</b>				
Gew. in %	-	-	1,7	0,8
T in K	-	-	765 - 1175	792 - 1175
<b>Rückstand bei 1175 K</b>				
Gew. in %	0,7	1,2	10,5	14,6

Die Pyrolyse einer HIPS/PBT Mischung mit  $P_r$  und  $Mg(OH)_2$  wurde ebenso analysiert. Obwohl PBT nur in einem geringen Anteil von 10 wt.-% in HIPS vorliegt, kann anhand der Ergebnisse dieses Materiales gezeigt werden, wie  $P_r$  in Kombination mit  $Mg(OH)_2$  in PBT abbaut und die Polymerzersetzung beeinflusst. Vergleichend sind in Tabelle 6.6 und Abbildung 6.6 die Ergebnisse der thermischen Analyse von HIPS/PBT/ $P_r$ / $Mg(OH)_2$  den

## 6 Roter Phosphor in kombiniert flammgeschützten Thermoplasten: Pyrolyse

Ergebnissen von HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> gegenübergestellt. Die Hauptabbaustufe des Materials wird weiterhin durch die HIPS Zersetzung bestimmt, es treten keine signifikanten Abweichungen hinsichtlich der Abbautemperatur und Abbauraten auf. Ebenso kann unverändert die P<sub>r</sub> bedingte Schulter des DTG Signals im Temperaturbereich von 755 bis 790 K und ein Rückstand von ca. 14,5 wt.-% detektiert werden. Zusätzlich treten jedoch zwei Abbaustufen mit einem Massenverlust von ca. 4 wt.-% vor und nach der Hauptabbaustufe bei 590 und 880 K auf. Diese können nicht mit der thermischen Zersetzung von reinem PBT korreliert werden (siehe Kapitel 4.2).

Tabelle 6.6 Thermogravimetrieanalyse in Stickstoff, 10 K/min  
(Gew. = Gewicht, T = Temperatur, T<sub>MR</sub> = Temperatur der maximalen Massenverlustrate)

	HIPS/P <sub>r</sub> /Mg(OH) <sub>2</sub>	HIPS/PBT/P <sub>r</sub> /Mg(OH) <sub>2</sub>
Massenabbau I		
Gew. in %	-	4,2
T <sub>MR</sub> in K	-	590
Massenabbau II		
Gew. in %	81,1	73,0
T <sub>MR</sub> in K	714	708
Massenabbau III		
Gew. in %	3,6	3,3
T in K	755 - 792	757 - 791
Massenabbau IV		
Gew. in %	-	3,9
T <sub>MR</sub> in K	-	879
Massenabbau V		
Gew. in %	0,8	1,4
T in K	792 - 1175	900 - 1175
Rückstand bei 1175 K		
Gew. in %	14,6	14,4

Die Zersetzungsgase der HIPS Materialien wurden mittels FTIR und MS analysiert. Charakteristische Spektren, Bandenzuordnungen sowie die Information zur Auswertungsprozedur sind dem Anhang zu entnehmen. Als Zersetzungsprodukte für das Polymer werden unverändert gegenüber den bisher untersuchten Materialien Styrol und Styrolerivate bestimmt. Ebenso unverändert gegenüber HIPS/P<sub>r</sub> treten im FTIR Phosphoroxide und im MS P<sub>4</sub> als Zersetzungsprodukt auf. Als Zersetzungsprodukt des Mg(OH)<sub>2</sub> Zusatzes sind H<sub>2</sub>O (Hydroxidzerlegung) und CO<sub>2</sub> (Carbonatzerlegung)



nachzuweisen. In den Zersetzungsgasen der HIPS/PBT Mischung tritt zusätzlich THF und H<sub>2</sub>O sowie erhöhte CO<sub>2</sub> Signale auf.

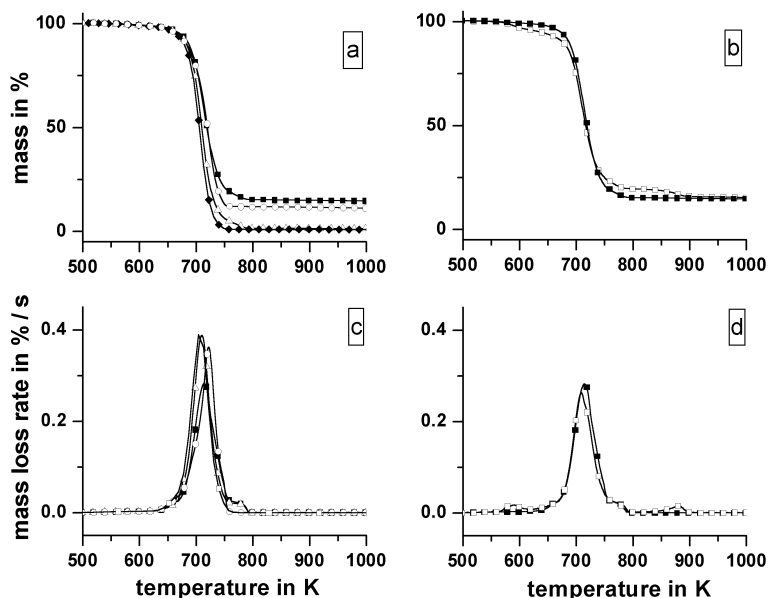


Abbildung 6.6 TG (a) und DTG (c) der HIPS Materialien in Stickstoff, 10 K/min (◆ = HIPS, △ = HIPS/P<sub>r</sub>, ■ = HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub>, ○ = HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub>, TG (b) und DTG (d) von HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> und (■), HIPS/PBT/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub>, (□) in Stickstoff, 10 K/min

Die Produktfreisetzungsraten der TG-FTIR Messungen von HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> und HIPS/PBT/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> sind in Abbildung 6.7 den Abbauraten gegenübergestellt. Bei den Experimenten wurde eine Abbau-kontrollierte Heizrate verwendet, deshalb ist das TG Experiment über die Zeit dargestellt und zusätzlich eine Temperaturkurve eingefügt. Experimente dieser Art haben den Vorteil, dass überlappende Abbauprozesse getrennt werden können. Bei der Auswertung sollte jedoch berücksichtigt werden, dass es - abhängig von den gewählten Parametern des TG Experiments - zu einem Überschwingen des Regelkreises beim Umschalten der schnellen zur langsamen Heizrate kommen kann. Dies äußert sich in einer erhöhten Abbaurrate bzw. Produktfreisetzungsrate, kurz bevor die Heizrate herabgesetzt wird.

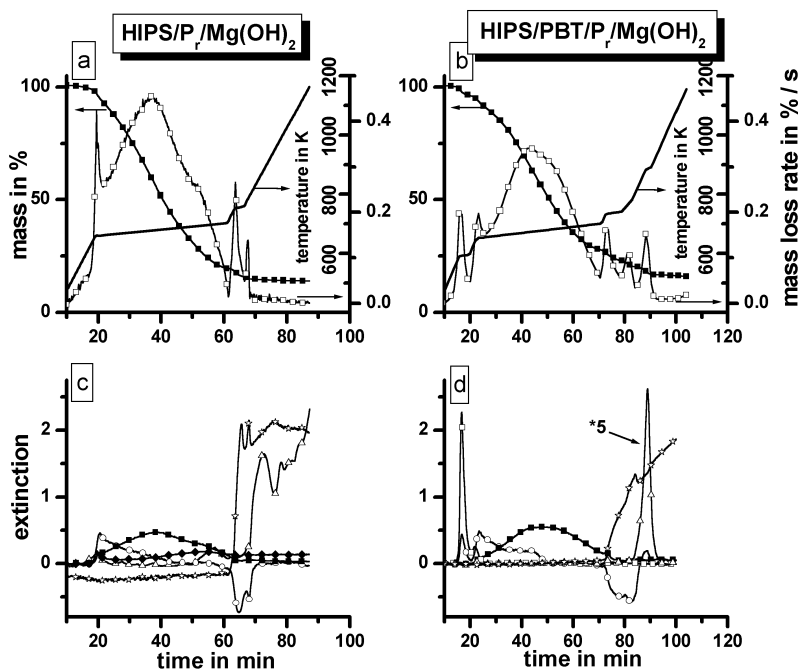


Abbildung 6.7 TG (■), DTG (□) und Temperaturverlauf (Linie) von HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> (a) und HIPS/PBT/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> (b) in Stickstoff mit Abbau-kontrollierter Heizrate; mittels FTIR detektierte Produktfreisetzungsraten von (c) HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> und (d) HIPS/PBT/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> (■ = Styrol, ◆ = Styrolderivate, ○ = H<sub>2</sub>O, △ = CO<sub>2</sub>, ☆ = P-O, □ = THF)

Für die HIPS Materialien dominiert während des Hauptabbaus zwischen 20 und 60 min (ca. 660 – 700 K) die Bildung von Styrol und Styrolderivaten (Abbildung 6.10c). Die erhöhte Freisetzungsrates des Wassers zwischen 20 und 50 min (660 – 690 K) ist auf die Zersetzung des Mg(OH)<sub>2</sub> zurückzuführen. Zwischen 60 und 68 min (700 – 790 K) tritt die Verdampfung des P<sub>r</sub> Zusatzes auf, die im FTIR zur Reduktion des Wasseruntergrundsignals führt und zu einem Anstieg der P-O Signale. Der Massenabbau dieser Stufe beträgt, wie auch im isothermen TG-Experiment 4 wt.-%. Ein Teil des P<sub>r</sub> wird während der Polymerzerersetzung abgebaut (Nachweis MS) und ein Teil verbleibt im Rückstand. Oberhalb 70 min (800 K) tritt die Carbonatzersetzung mit der Bildung von CO<sub>2</sub> auf.

Während des Auftretens der ersten Abbaustufe des HIPS/PBT/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> Materials wird im Zersetzungsgasstrom THF und Wasser nachgewiesen, während der zusätzlichen vierten Abbaustufe die Entstehung von CO<sub>2</sub> (Abbildung 6.7d). In Anlehnung an die bisherigen Ergebnisse zu den PBT Materialien in Kapitel 4.2 zeigt dieses Ergebnis, dass

es bei der Kombination von HIPS/PBT mit  $P_r$  und  $Mg(OH)_2$  zu einer vollständigen basischen Esterhydrolyse kommt (siehe Reaktionsschema 4.4). Die erste Abbaustufe von 4,2 wt.-% korreliert sehr gut mit dem berechneten, theoretischen Gehalt an Butandiolat von 4,0 wt.-% im PBT Anteil der Probe, die 3,9 wt.-% der vierten Abbaustufe mit dem theoretischen Gehalt des decarboxylierten Terephthalataromaten von 3,5 wt.-%.

Die Flammschutzadditive  $P_r$  und  $Mg(OH)_2$  beeinflussen sich gegenseitig durch die partielle Bildung von Magnesiumphosphaten, hingegen bewirken sie nicht einen veränderten Abbaumechanismus von HIPS. Im Gegensatz dazu wird der Zersetzungsmechanismus von PBT deutlich durch den  $Mg(OH)_2$  Zusatz verändert.

Der Abbauprozess aller HIPS Materialien ist im gleichen Maße endotherm unter Berücksichtigung der Probeneinwaage im Temperaturbereich von 650 und 770 K. Der endotherme Prozess der Wasserabspaltung aus  $Mg(OH)_2$  im Pyrolyseprozess übersteigt damit nicht die endotherme Zersetzungsenthalpie des Polymers.

Die Aktivierungsenergie von HIPS/ $P_r$ / $Mg(OH)_2$  ergibt sich wie bei den bisherigen Systemen aus einer Addition der Aktivierungsenergien der Einzelmaterialien. Bei niedrigem Umsatz liegt sie unter der von HIPS bei ca. 215 kJ/mol und steigt bis zu einem Umsatz von 40 % kontinuierlich bis auf 240 kJ/mol an. Dieses Verhalten basiert auf einer Überlappung der Zersetzungsprozesse von  $Mg(OH)_2$  und HIPS mit konstanten Aktivierungsenergien von 140 kJ/mol bzw. 235 kJ/mol. Oberhalb eines Umsatzes von 40 % ist ein kontinuierlicher Abfall bis 180 kJ/mol zu beobachten. Dieses Verhalten tritt auch bei der Zersetzung von HIPS/ $P_r$  auf. Für HIPS/ $Mg(OH)_2$  wird in Übereinstimmung mit dem Ergebnis ein Anstieg der Aktivierungsenergie von 220 auf 250 kJ/mol bis zu einem Umsatz von 50 % bestimmt, die im weiteren Umsatzverlauf konstant bei 250 kJ/mol bleibt.

### 6.2.2 Thermo-oxidative Zersetzung

Der thermo-oxidative Abbau des Polymers von HIPS/ $P_r$ / $Mg(OH)_2$  unterscheidet sich gegenüber HIPS/ $P_r$  nicht (Tabelle 6.7, Abbildung 6.8). Der Temperaturbereich des Zersetzungsprozesses und die Temperatur und Größe der maximalen Abbauraten sind unverändert. Dem Hauptabbau folgt ein abrupter Massenzuwachs, dem sich ein weiterer Massenabbau anschließt. Während dieser bei HIPS/ $P_r$  ca. 17 wt.-% beträgt, verliert HIPS/ $P_r$ / $Mg(OH)_2$  in dieser Abbaustufe nur 5 wt.-% seiner ursprünglichen Masse. Am Ende der Messung verbleibt ein Rückstand von 27 wt.-%. Die Menge des gebildeten Rückstandes entspricht der Bildung von sauerstoffreichen Magnesiumphosphaten, wie z. B.  $Mg_3(PO_4)_2$  oder  $Mg_2(P_2O_7)_2$  (siehe Kapitel 6.2.1).

## 6 Roter Phosphor in kombiniert flammgeschützten Thermoplasten: Pyrolyse

Tabelle 6.7 Thermogravimetrieanalyse in synthetischer Luft, 10 K/min  
(Gew. = Gewicht, T = Temperatur,  $T_{MR}$  = Temperatur der maximalen Massenverlustrate,  
MR = maximale Massenverlustrate,  $\Delta T$  = Peak Breite bei halber Höhe)

	HIPS	HIPS/P <sub>r</sub>	HIPS/Mg(OH) <sub>2</sub>	HIPS/P <sub>r</sub> /Mg(OH) <sub>2</sub>
<b>Massenabbau I</b>				
Gew. in %	96,4	84,7	86,1	72,7
T in K	540 - 715	540 - 738	540 - 723	540 - 727
$T_{MR}$ in K	685	718	711	718
MR in %/s	0,60	0,32	0,32	0,30
$\Delta T$ in K	19	36	38	34
<b>Massenzuwachs</b>				
Gew. in %	-	4,1	-	4,1
T in K	-	738 - 783	-	727 - 732
<b>Massenabbau II</b>				
Gew. in %	3,0	17,2	4,1	5,2
T in K	715 - 1175	783 - 1175	723 - 1175	732 - 1175
<b>Rückstand at 1175 K</b>				
Gew. in %	0,6	2,2	10,3	26,7

Basierend auf dem theoretischen Magnesiumanteil verbleiben je nach Art der gebildeten Magnesiumphosphatverbindungen zwischen 5 und 8 wt.-% Phosphor im Rückstand. Die Magnesiumphosphate beeinflussen den Polymerzersetzungsprozess in gleicher Weise wie die gebildeten Phosphoroxide des HIPS/P<sub>r</sub> Materials. Für HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub> setzt der Abbauprozess in Analogie zu HIPS etwas eher ein; die maximale Abbaurrate ist jedoch deutlich verringert und der Abbauprozess über einen größeren Temperaturbereich verbreitert. Demnach weist HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub> im Gegensatz zur thermischen Zersetzung unter thermo-oxidativen Bedingungen Barriereigenschaften auf. Wie auch bei HIPS ist ein kleiner Massenverlust bei ca. 770 K zu beobachten. Entsprechend dem theoretisch berechneten MgO Anteil im Material verbleibt ein Rückstand von 10,3 wt.-%.

Der thermo-oxidative Abbau des Polymers von HIPS/PBT/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> unterscheidet sich von HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> (Tabelle 6.8, Abbildung 6.8). Zum einen ist der Abbauprozess um ca. 30 K zu niedrigeren Temperaturen verschoben, zum anderen ist der Rückstand für HIPS/PBT/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> ca. 2 wt.-% größer als für HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub>. Im Gegensatz zur Stickstoffmessung des Materials tritt nur eine Abbaustufe für die Polymerzersetzung auf.

## 6 Roter Phosphor in kombiniert flammgeschützten Thermoplasten: Pyrolyse

Tabelle 6.8 Thermogravimetrieanalyse in synthetischer Luft, 10 K/min  
(Gew. = Gewicht, T = Temperatur,  $T_{MR}$  = Temperatur der maximalen Massenverlustrate,  
MR = maximale Massenverlustrate,  $\Delta T$  = Peak Breite bei halber Höhe)

	HIPS/P <sub>r</sub> /Mg(OH) <sub>2</sub>	HIPS/PBT/P <sub>r</sub> /Mg(OH) <sub>2</sub>
Massenabbau I		
Gew. in %	72,7	68,2
T in K	540 – 727	540 – 697
$T_{MR}$ in K	718	682
Massenzuwachs		
Gew. in %	4,1	3,7
T in K	727 - 732	697 - 775
Massenabbau II		
Gew. in %	5,2	6,7
$T_{MR}$ in K	732 - 1175	775 - 1175
Rückstand bei 1175 K		
Gew. in %	26,7	28,8

Der Beginn des thermo-oxidativen Abbauprozesses korreliert mit dem Auftreten der ersten Abbaustufe der Stickstoffmessung bei ca. 600 K (PBT Zersetzung); das Maximum der Abbaurate ist um 36 K zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Damit entspricht die Temperatur der HIPS Zersetzung in HIPS/PBT/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> der von reinem HIPS. In allen bisher untersuchten HIPS Materialien führt der P<sub>r</sub> Zusatz dazu, dass der thermo-oxidative Abbau des Polymers gehemmt wird und das Polymermaterial anaerob, d.h. bei ca. 720 K, abgebaut wird. Dies tritt in HIPS/PBT/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> nicht auf. Die leicht erhöhte Rückstandsmenge kann einerseits auf einen erhöhten Kohlenstoffrückstand hindeuten, andererseits aber auch auf eine veränderte Magnesiumphosphatzusammensetzung mit z. B. erhöhtem Phosphor- oder Sauerstoffanteil.

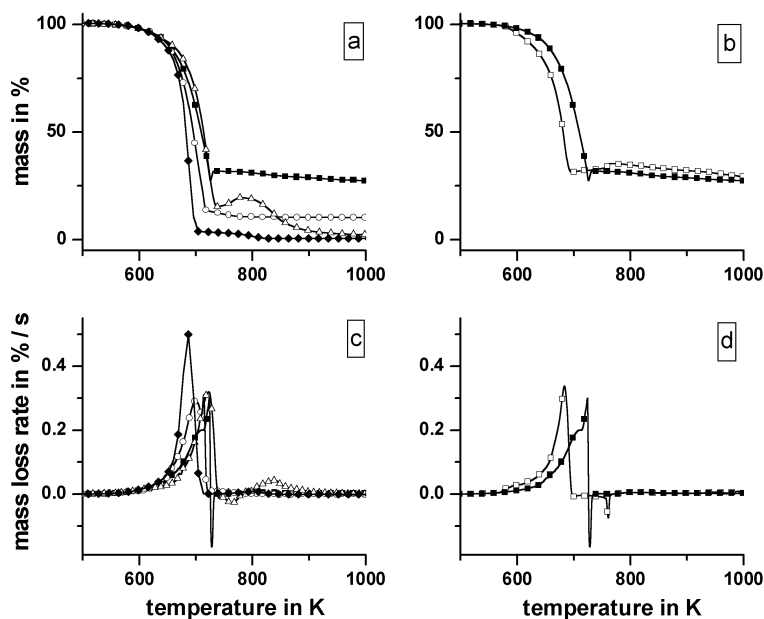


Abbildung 6.8 TG (a) und DTG (c) der HIPS Materialien in synthetischer Luft, 10 K/min (◆ = HIPS, △ = HIPS/P<sub>r</sub>, ■ = HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub>, ○ = HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub>), TG (b) und DTG (d) von HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> (■) und HIPS/PBT/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> (□) in synthetischer Luft, 10 K/min

Die Zersetzungsprodukte des thermo-oxidativen Abbaus von HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> wurden mittels FTIR und MS analysiert. Unverändert gegenüber den Stickstoffmessungen treten die unter 6.2.1 beschriebenen Zersetzungsprodukte auf, zusätzlich Benzaldehyd und CO, jedoch keine Phosphorspezies. Die relativen Produktfreisetzungsraten während des Hauptabbaus entsprechen mit Ausnahme des Wassersignals den von HIPS/P<sub>r</sub> (siehe Kapitel 4.1.2), das Wassersignal ist entsprechend der Abspaltung aus Mg(OH)<sub>2</sub> leicht erhöht. Diese Ergebnisse bestätigen, dass der P<sub>r</sub> Zusatz den Totaloxidationsprozess des Polymers hemmt.

Die Zersetzungsprodukte von HIPS/PBT entsprechen den unter 6.2.1 beschriebenen. Zu Beginn des Abbauprozesses treten unverändert THF und H<sub>2</sub>O auf, die Produktfreisetzungsraten gleichen denen der Stickstoffmessung. In Übereinstimmung mit den Zersetzungsprodukten von HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> sind während der Hauptabbaustufe Styrol, Styrolerivate, Benzaldehyd und Wasser zu detektieren, jedoch auch eine leicht erhöhte CO<sub>2</sub> Entwicklung. Die Entstehung von CO<sub>2</sub> basiert auf dem

Totaloxidationsprozess des Polymers, der insbesondere beim thermo-oxidativen Abbau von nicht  $P_r$  haltigen HIPS Materialien beobachtet wird.  $P_r$  hemmt demnach in HIPS/PBT/ $P_r$ /Mg(OH)<sub>2</sub> den thermo-oxidativen Abbauprozess des Polymers nicht. Dieses Verhalten konnte auch bei den Abbautemperaturen beobachtet werden.

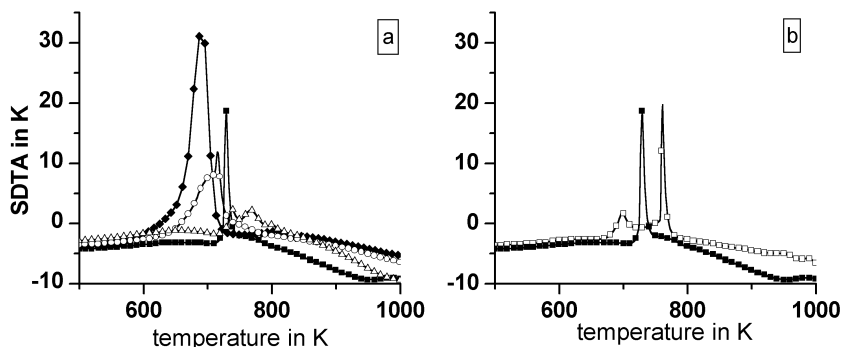


Abbildung 6.9 SDTA Signale der (a) HIPS Materialien (◆ = HIPS, △ = HIPS/ $P_r$ , ■ = HIPS/ $P_r$ /Mg(OH)<sub>2</sub>, ○ = HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub>) und (b) von HIPS/ $P_r$ /Mg(OH)<sub>2</sub>, (■) und HIPS/PBT/ $P_r$ /Mg(OH)<sub>2</sub> (□) in synthetischer Luft, 10 K/min

Die Zersetzungsenthalpie von HIPS/ $P_r$ /Mg(OH)<sub>2</sub> gleicht der von HIPS/ $P_r$  (Abbildung 6.9a). Während des Hauptabbauprozesses im Temperaturbereich von 600 bis 725 K ist weder ein eindeutig exothermes noch eindeutig endothermes Signal zu detektieren. Hingegen ist für HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub> das SDTA Signal exotherm, jedoch weniger stark als für HIPS. Mg(OH)<sub>2</sub> ersetzt somit nicht nur exotherm abzubauenendes Polymer, sondern verringert durch die Reduzierung der Abbaurrate und bei der Entstehung von innerten Zersetzungsprodukten die Wärme- bzw. Oxidationsfreisetzungsrates.

Die Beobachtung, dass  $P_r$  in HIPS/PBT/ $P_r$ /Mg(OH)<sub>2</sub> den thermo-oxidativen Abbauprozess des Polymers nicht hemmt wie in HIPS/ $P_r$ /Mg(OH)<sub>2</sub>, bestätigt sich auch im SDTA Signal (Abbildung 6.9b). Während der HIPS Zersetzung tritt ein leicht exothermes Signal bei HIPS/PBT/ $P_r$ /Mg(OH)<sub>2</sub> auf.

### 6.3 Zusammenfassung

Für die Kombination von Rotem Phosphor mit Melaminsalzen kann für HIPS und PBT nachgewiesen werden, dass unter innerten Bedingungen  $P_r$  unabhängig von der Polymermatrix verdampft. Die Melaminsalze zersetzen sich ebenfalls unabhängig von der Polymermatrix. Beide Flammschutzmittel beeinflussen sich hinsichtlich ihres Abbaus

nicht gegenseitig. Bei MelPP bildet sich ein Rückstand, der die Polymerabbaurate beeinflusst und somit Barriereigenschaften aufweist; bei MelCy treten keine Barriereigenschaften auf. Unter thermo-oxidativen Bedingungen ist bei beiden Polymeren die Bildung von Totaloxidationsprodukten durch den  $P_r$  Zusatz verringert. Die Melaminsalze zeigen kein verändertes Abbauverhalten in sauerstoffhaltiger Atmosphäre.

In der Kombination mit Magnesiumhydroxid in HIPS reagiert ein Teil des  $P_r$  mit  $Mg(OH)_2$  zu Magnesiumphosphaten, die in Form einer Barriere die Abbaurate signifikant beeinflussen. Der Großteil des Phosphors verdampft unabhängig. Die Zersetzung der Polymermatrix wird durch die Flammschutzzusätze nicht verändert. Unter thermo-oxidativen Bedingungen ist die Bildung von Totaloxidationsprodukten durch den  $P_r$  Zusatz verringert. In HIPS/PBT reagiert auch ein Teil des  $P_r$  mit  $Mg(OH)_2$  zu Magnesiumphosphaten, jedoch beeinflusst das  $Mg(OH)_2$  die Zersetzung des PBT entscheidend. Unter der vorliegenden Zusammensetzung wird der Polyester vollständig basisch hydrolysiert abgebaut und entsprechend dem Reaktionsschema 4.4 bilden sich geringe Mengen an *char*. Bei diesen Material wird durch  $P_r$  Zusatz unter thermo-oxidativen Bedingungen die Totaloxidationsrate deutlich geringer unterdrückt.



## 7 Roter Phosphor in kombiniert flammgeschützten Thermoplasten: Brandverhalten

### 7.1 Roter Phosphor / Melaminsalze

#### 7.1.1 Wärmeabgabe

Analog zu den in Kapitel 5.1 beschriebenen HIPS Materialien verbrennen die MelPP haltigen HIPS Materialien im Cone Calorimeter mit intensiver homogener Flamme. Die Auswertung und Diskussion geschieht analog zu der in Kapitel 5.1. Ein Unterschied zu den bisherigen Messungen ist, dass für die MelPP haltigen Materialien geringe Mengen an porösem, schwarzen Rückstand zu isolieren sind. Mit Ausnahme der Messungen bei  $30 \text{ kW/m}^2$ , bei denen unverbranntes Probenmaterial unter den Rahmenkanten verblieb, variiert die Menge des Rückstandes je nach verwendetem *external heat flux* zwischen 2,6 und 8,3 wt.-% für HIPS/P<sub>r</sub>/MelPP und zwischen 2,5 und 3,0 wt.-% für HIPS/MelPP. Eine Rückstandsmenge von ca. 2 - 3 wt.-% für HIPS/P<sub>r</sub>/MelPP und HIPS/MelPP sowie kein Rückstand für HIPS und HIPS/P<sub>r</sub> entspricht den Rückständen der TG Experimente unter Stickstoff (*siehe Kapitel 6.1.1*).

Auch die Verbrennung der MelCy haltigen PBT Materialien im Cone Calorimeter erfolgt mit intensiver homogener Flamme (*siehe Kapitel 5.2*). Die Auswertung und Diskussion der Daten geschieht analog zu der in Kapitel 5.2. PBT/P<sub>r</sub>/MelCy neigt bei  $30 \text{ kW/m}^2$  zur Selbstverlöschung. Die Proben wurden durch eine kleine externe Zündquelle am Brennen gehalten. Da sich der Rückstand hauptsächlich aus Glasfasermaterial zusammensetzt, besteht kein Unterschied in der Konsistenz des Rückstands zwischen den MelCy haltigen bzw. nicht MelCy haltigen Materialien. Die Menge des Rückstandes oberhalb des Glasfaseranteils variiert mit Ausnahme der Messungen bei  $30 \text{ kW/m}^2$  je nach verwendetem *external heat flux* zwischen 6,9 und 12,3 wt.-% für PBT/P<sub>r</sub>/MelCy und 3,2 und 5,9 wt.-% für PBT/MelCy. Es wurde bereits in Kapitel 5.2 erläutert, warum eine Korrelation mit den Rückständen der TG Messungen nicht sinnvoll ist.

Exemplarisch sind in Abbildung 7.1 die HRR und THR aller HIPS Materialien, in Abbildung 7.2 aller PBT Materialien dargestellt. Im Anhang sind zusätzlich die MLR, die RSR sowie die RCOR angefügt. Die wichtigsten Absolutwerte dieser Messungen sind in Tabelle 7.1 und Tabelle 7.2 zusammengefasst.

Die Reduktion der HRR von HIPS/P<sub>r</sub> gegenüber HIPS ist bei HIPS/P<sub>r</sub>/MelPP stärker ausgeprägt (Abbildung 7.1). Die sHRR und der pHRR ist gegenüber HIPS um mehr als die Hälfte reduziert, die Branddauer um ca. ein Drittel verlängert. Dieses Verhalten resultiert in einer Reduktion der THE um ein Drittel. Damit entspricht die THE von

HIPS/P<sub>r</sub>/MeI<sub>2</sub>PP der von HIPS/P<sub>r</sub>. Für HIPS/MeI<sub>2</sub>PP ist die HRR gegenüber HIPS nur um ein Drittel reduziert, die Branddauer um ca. ein Viertel verlängert. Verglichen mit HIPS resultiert dieses Verhalten in einer gleichbleibenden THE. Die HRR von HIPS/P<sub>r</sub>/MeI<sub>2</sub>PP kann in erster Näherung durch eine Superposition der einzelnen flammgeschützten Materialien beschrieben werden.

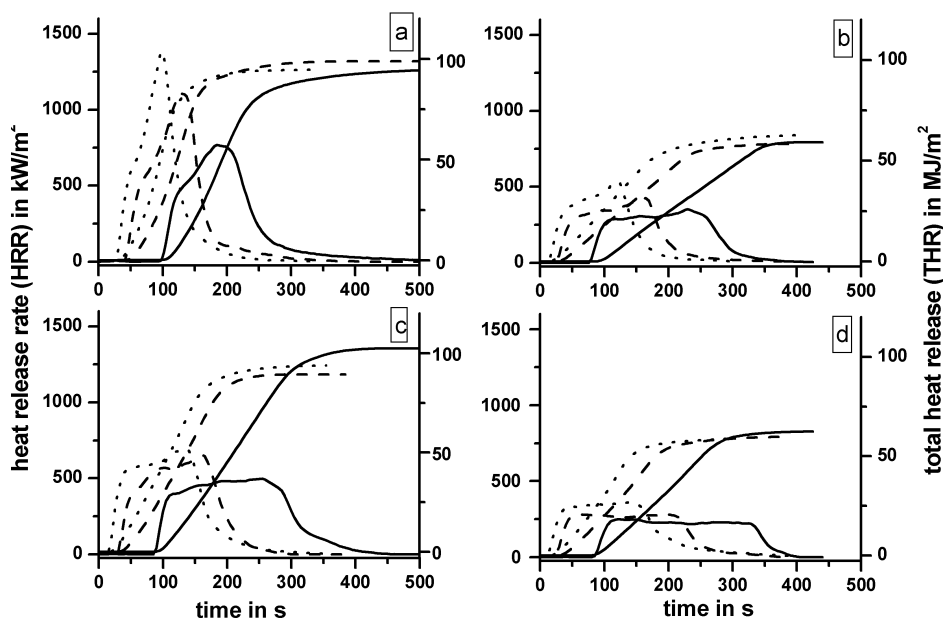


Abbildung 7.1 HRR und THR von HIPS (a), HIPS/P<sub>r</sub> (b) HIPS/MeI<sub>2</sub>PP (c) und HIPS/P<sub>r</sub>/MeI<sub>2</sub>PP (d) bei verschiedenen external heat fluxes (30 kW/m<sup>2</sup> = Kompakt, 50 kW/m<sup>2</sup> = Striche, 70 kW/m<sup>2</sup> = Punkte)

Die Reduktion der HRR von PBT/P<sub>r</sub> gegenüber PBT ist auch bei PBT/P<sub>r</sub>/MeI<sub>2</sub>Cy stärker ausgeprägt (Abbildung 7.2). Der pHRR ist gegenüber PBT um mehr als die Hälfte reduziert, die Branddauer etwa verdoppelt. Dieses Verhalten resultiert in einer Reduktion der THE um ein Drittel. Damit entspricht die THE von PBT/P<sub>r</sub>/MeI<sub>2</sub>Cy der von PBT/P<sub>r</sub>. Für PBT/MeI<sub>2</sub>PP ist die HRR gegenüber PBT nur geringfügig verändert. Die THE bleibt unbeeinflusst, der pHRR ist um ein Fünftel reduziert und die Branddauer um ein Viertel verlängert. Die HRR von PBT/P<sub>r</sub>/MeI<sub>2</sub>Cy kann somit auch in erster Näherung durch eine Superposition der einzelnen flammgeschützten Materialien beschrieben werden.

Tabelle 7.1 Cone Calorimeter Daten der HIPS Materialien (Fehler basierend auf maximaler, durchschnittlicher absoluter Abweichung von den Mittelwerten)

external heat flux kW/m <sup>2</sup>	Masse g	THE MJ/m <sup>2</sup>	Rück- stand		THE/ TML		THE/ PML		pHRR kW/m <sup>2</sup>	sHRR kW/m <sup>2</sup>	t <sub>ign</sub> s	flame- out		TSR	COR
			TML g	%	TML MJ/m <sup>2</sup>	TML g	PML MJ/m <sup>2</sup>	PML g				s	s		
±5	±0,2	±7	±0,6	±2	±0,2	±0,6	±0,2	±0,2	±90	±40	±5	±20	±25	±400	±0,4
30	30,6	84	29,1	4,9	2,9	29,1	2,9	766	520	93	266	173	3804	2,0	
30	30,2	71	28,4	6,0	2,5	28,4	2,5	718	485	100	252	152	3653	1,9	
50	30,5	88	30,6	0,0	2,9	30,6	2,9	1110	578	36	175	139	3969	2,3	
50	30,5	91	30,0	1,6	3,0	30,0	3,0	1137	588	44	183	139	4037	2,5	
70	30,5	83	29,7	2,6	2,8	29,7	2,8	1384	658	24	137	113	4241	2,6	
70	30,6	98	30,3	1,0	3,2	30,3	3,2	1571	749	19	132	113	4514	2,9	
30	31,9	60	29,0	9,1	2,1	26,6	2,3	351	284	77	310	233	6182	7,4	
30	31,8	59	28,8	9,4	2,1	26,4	2,2	354	266	73	297	224	6501	7,1	
50	31,9	60	31,6	0,9	1,9	29,2	2,1	418	309	25	219	194	6690	7,2	
50	31,8	55	30,8	3,1	1,8	28,4	1,9	424	298	25	204	179	6393	7,1	
70	32,0	54	31,1	2,8	1,7	28,7	1,9	545	359	14	159	145	7231	6,8	
70	32,0	54	30,0	6,3	1,8	27,6	2,0	559	359	14	162	148	6740	6,8	
30	31,6	97	30,5	3,5	3,2	29,2	3,3	496	386	88	333	245	4279	1,9	
30	31,5	85	28,6	9,2	3,0	27,3	3,1	470	386	82	306	224	4210	1,8	
50	31,4	93	30,3	3,5	3,1	29,0	3,2	598	456	25	226	201	4373	2,0	
50	31,7	86	29,2	7,9	2,9	27,9	3,1	655	515	28	213	185	4144	2,0	
70	31,5	87	31,0	1,6	2,8	29,7	2,9	699	558	16	185	169	5015	2,1	
70	31,6	93	31,3	0,9	3,0	30,0	3,1	797	571	15	184	169	4792	2,3	

Tabelle 7.1 Fortsetzung der Cone Calorimeter Daten der HIPS Materialien

external heat flux kW/m <sup>2</sup>	Masse g	THE MJ/m <sup>2</sup>	Rück- stand		THE/ TML		THE/ PML		pHRR kW/m <sup>2</sup>	sHRR kW/m <sup>2</sup>	t <sub>ign</sub> s	flame- out		Brand- dauer		TSR	COR
			TML g	%	TML g	%	PML g	%				s	s	s	s		
± 5	± 0,2	± 7	± 0,6	± 2	± 0,2	± 0,6	± 0,2	± 0,6	± 40	± 90	± 40	± 5	± 20	± 25	± 400	± 0,4	
	30	32,8	58	29,4	10,4	2,0	25,6	2,3	249	248	85	368	283	5919	7,1		
	30	32,8	48	29,1	11,3	1,6	25,3	1,9	214	207	84	357	273	5218	7,2		
HIPS/ MeIPP/ 7,5P <sub>r</sub>	50	32,8	57	30,3	7,6	1,9	26,5	2,1	301	285	28	259	231	6293	7,5		
	50	33,3	56	30,3	9,0	1,8	26,4	2,1	282	269	25	262	237	6050	7,2		
	70	32,9	55	31,9	3,0	1,7	28,1	2,0	363	269	11	202	191	7333	7,7		
	70	32,7	43	32,0	2,1	1,3	28,2	1,5	288	336	13	195	182	6651	7,2		

Tabelle 7.2 Cone Calorimeter Daten der PBT Materialien (Fehler basierend auf maximaler, durchschnittlicher absoluter Abweichung von den Mittelwerten)

ex. heat flux kW/m <sup>2</sup>	Masse g	THE MJ/m <sup>2</sup>	Rückstand (ohne Glasfaser)		THE / TML		pHRR kW/m <sup>2</sup>	t <sub>ign</sub> s	flame- out		Brand- dauer		TSR	COR	
			TML g	%	total	%			total	%	s	s			s
± 5	± 0,1	± 7	± 3	± 1	± 2	± 2	± 0,2	± 0,1	± 20	± 10	± 20	± 30	± 400	± 0,1	
	30	43,7	76,1	58,4	29,4	25,5	1,2	11,6	2,6	2,3	365	76	351	1867	1,0
	30	43,7	55,2	52,1	29,2	25,9	1,7	10,7	1,9	2,0	370	80	354	1577	0,8
	50	43,6	68,1	61,5	30,7	27,5	0,0	6,9	2,2	2,2	468	17	262	1748	0,8
PBT	50	43,8	80,5	65,5	30,9	28,2	0,0	5,6	2,6	2,3	485	30	273	1801	0,8
	70	43,7	70,6	62,7	30,9	28,2	0,0	4,0	2,3	2,2	659	22	206	3025	0,9
	70	43,7	70,6	62,3	30,8	28,2	0,0	4,0	2,3	2,2	630	21	204	2093	0,9

Tabelle 7.2 Fortsetzung der Cone Calorimeter Daten der PBT Materialien

ex. heat flux kW/m <sup>2</sup>	Masse		THE		TML		Rückstand (ohne Glasfaser)		THE / TML		pHRR	t <sub>ign</sub>	flame-out		Brand-dauer		TSR	COR	
	± 5	± 0,1	± 7	± 3	± 1	± 1	± 2	± 2	± 0,2	± 0,1	± 20	± 10	± 20	± 30	± 400	± 0,1			
	g	MJ/m <sup>2</sup>	MJ/m <sup>2</sup>	MJ/m <sup>2</sup>	g	g	%	%	MJ/m <sup>2</sup> /g	MJ/m <sup>2</sup> /g	kW/m <sup>2</sup>	s	s	s	s	g	g	g	
	30	45,2	37,4	35,0	27,0	24,1	10,3	16,7	1,4	1,5	178	98	441	343	3916	4,9			
	30	45,1	41,1	36,5	27,0	24,3	10,1	16,1	1,5	1,5	193	93	421	328	3706	4,7			
	50	45,3	44,2	37,4	29,3	26,3	5,3	11,9	1,5	1,4	195	39	305	266	4218	5,0			
PBT/P <sub>r</sub>	50	45,2	42,7	36,7	29,2	26,8	5,4	10,7	1,5	1,4	191	36	308	272	4755	5,0			
	70	45,2	43,0	36,5	29,7	27,2	4,3	9,8	1,4	1,3	232	24	234	210	4776	4,9			
	70	45,2	46,4	39,4	30,3	28,2	3,0	7,6	1,5	1,4	246	23	237	214	4569	4,9			
	30	44,8	62,7	58,7	28,3	26,1	6,8	10,2	2,2	2,2	337	86	434	348	1456	0,7			
	30	44,9	61,4	57,3	28,6	26,3	6,3	9,9	2,1	2,2	353	95	455	360	1443	0,6			
	50	44,9	68,7	62,4	30,3	28,1	2,5	5,9	2,3	2,2	430	38	322	284	1548	0,7			
PBT/MeiCy	50	44,9	68,6	62,3	30,5	28,1	2,1	5,9	2,2	2,2	402	37	335	298	1499	0,7			
	70	44,9	67,2	62,0	30,9	29,3	1,2	3,2	2,2	2,1	458	19	249	230	1883	0,9			
	70	45,0	68,4	62,0	31,2	29,4	0,7	3,2	2,2	2,1	491	19	250	231	1947	0,9			
	30	46,5	40,6	38,0	25,9	23,7	14,3	17,5	1,6	1,6	151	98	547	449	3154	4,4			
	30	46,6	43,4	39,7	25,9	23,8	14,4	17,4	1,7	1,7	151	100	558	458	2784	4,2			
	50	46,3	42,6	38,6	29,8	25,2	5,6	14,1	1,4	1,5	176	40	365	325	4565	5,2			
PBT/P <sub>r</sub> /MeiCy	50	46,4	49,0	40,6	29,5	26,9	6,4	10,5	1,7	1,5	170	39	372	333	3519	4,8			
	70	46,5	46,0	42,1	30,7	28,7	4,0	6,8	1,5	1,5	203	23	288	265	4135	5,1			
	70	46,5	51,2	45,3	30,7	28,6	4,0	7,0	1,7	1,6	204	22	294	272	3883	5,0			

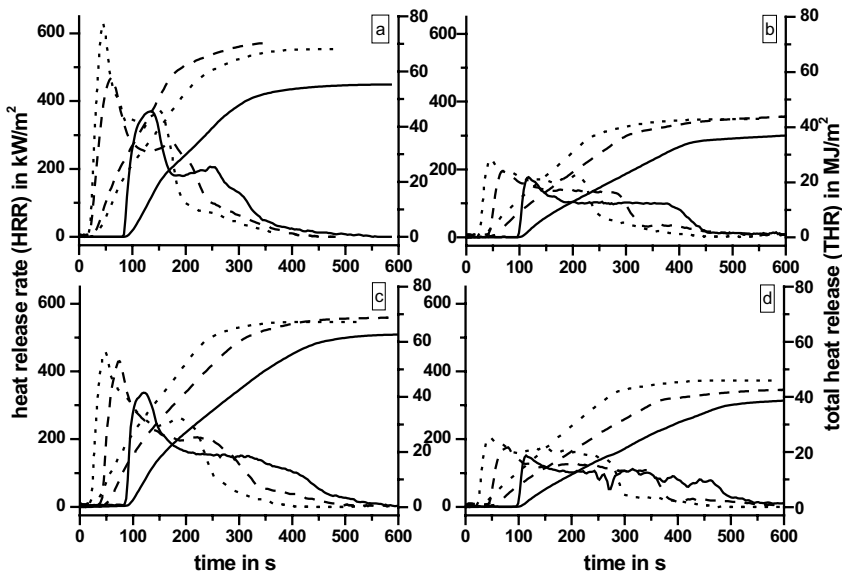


Abbildung 7.2 HRR und THR von PBT (a), PBT/Pr (b) PBT/MelCy (c) und PBT/Pr/MelCy (d) bei verschiedenen external heat fluxes ( $30 \text{ kW/m}^2$  = Kompakt,  $50 \text{ kW/m}^2$  = Striche,  $70 \text{ kW/m}^2$  = Punkte)

### 7.1.2 Verbrennungswärme

Zur Ermittlung der *heat of combustion* wird bei HIPS die THE durch den PML geteilt, bei den PBT Materialien die THE (I. part) durch den TML (I. part) (siehe Kapitel 5.1 und 5.2). Bei den HIPS Materialien wird für die Pr haltigen Materialien der gesamte ursprüngliche Pr Anteil vom TML subtrahiert, basierend auf der Annahme, dass er komplett verdampft. Für die MelPP haltigen Materialien werden zwei Drittel des ursprünglichen Additivanteiles subtrahiert, entsprechend dem Massenverlustes im TG Experiment bis 800 K (siehe Abbildung 6.2). Bei PBT wird der TML (I. part) berücksichtigt, da offen ist, ob die vollständige Pyrolyse der Additive im I. part erfolgt (siehe Kapitel 5.2).

Die *heat of combustion* von HIPS/Pr/MelPP unterscheidet sich nicht von HIPS/Pr (Abbildung 7.3a). Damit wird deutlich, dass der Flammenschutzmechanismus des Pr Zusatzes in der Gasphase nicht durch das MelPP beeinflusst wird. Die *heat of combustion* des HIPS/MelPP Materials entspricht hingegen etwa der von HIPS. Demnach wirkt MelPP nur als Barriere auf die Brennstofffreisetzung im Brandprozess. Der leicht erhöhte Wert für HIPS/MelPP im Vergleich zu HIPS ist auf die reduzierte Brennstofffreisetzungsrates und somit die bessere Ventilation des Brennstoffes,

insbesondere bei niedrigen *external heat fluxes* zurückzuführen (siehe Kapitel 7.2.3). Analog dazu verhält sich das PBT Material (Abbildung 7.3b). PBT/P<sub>r</sub>/MeIcy unterscheidet sich in der *heat of combustion* nicht von PBT/P<sub>r</sub> und PBT/MeIcPP nicht von PBT.

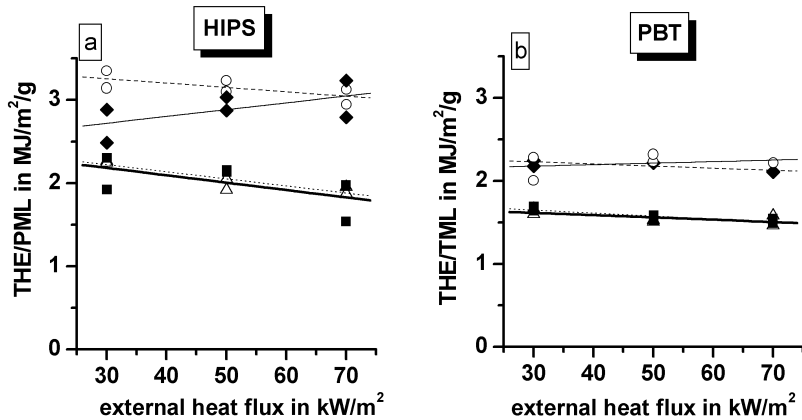


Abbildung 7.3 (a) THE/PML der HIPS Materialien (◆ = HIPS, △ = HIPS/P<sub>r</sub>, ■ = HIPS/P<sub>r</sub>/MeIcPP, ○ = HIPS/MeIcPP) und (b) THE/TML der PBT Materialien (◆ = PBT, △ = PBT/P<sub>r</sub>, ■ = PBT/P<sub>r</sub>/MeIcCy, ○ = PBT/MeIcCy) bei verschiedenen external heat fluxes

Auch die sHRR bzw. der pHRR zeigt für beide Materialsysteme ein vergleichbares Verhalten (Abbildung 7.4a und b). Verglichen zum P<sub>r</sub> haltigen Thermoplastmaterial sind die sHRR und der pHRR des kombiniert flammgeschützten Materials geringfügig reduziert. Auch die sHRR und der pHRR des melaminhaltigen Thermoplastmaterial sind gegenüber dem reinen Thermoplasten verringert.

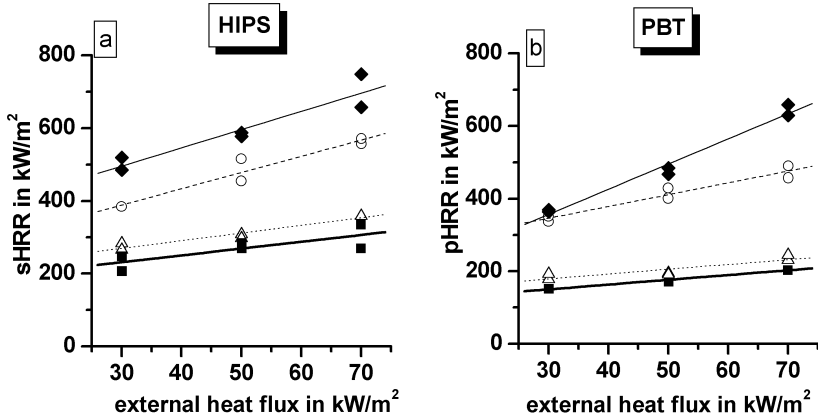


Abbildung 7.4 (a) sHRR der HIPS Materialien ( $\blacklozenge$  = HIPS,  $\triangle$  = HIPS/P<sub>r</sub>,  $\blacksquare$  = HIPS/P<sub>r</sub>/MeI<sub>2</sub>P,  $\circ$  = HIPS/MeI<sub>2</sub>P) und (b) pHRR der PBT Materialien ( $\blacklozenge$  = PBT,  $\triangle$  = PBT/P<sub>r</sub>,  $\blacksquare$  = PBT/P<sub>r</sub>/MeI<sub>2</sub>Cy,  $\circ$  = PBT/MeI<sub>2</sub>Cy) bei verschiedenen external heat fluxes

### 7.1.3 Entzündbarkeit und Entflammbarkeit

Der Zündzeitpunkt von HIPS/P<sub>r</sub>/MeI<sub>2</sub>P ist gegenüber HIPS/P<sub>r</sub> unverändert und gegenüber HIPS deutlich verringert (Tabelle 7.1). In Kapitel 5.1 wurde bereits erläutert, dass hierfür der „oxidationsempfindliche“ Phosphorzusatz verantwortlich ist. Für HIPS/MeI<sub>2</sub>P liegt der Zündzeitpunkt zwischen dem von HIPS und HIPS/P<sub>r</sub>/MeI<sub>2</sub>P bzw. HIPS/P<sub>r</sub>. Der thermo-oxidative Abbau von HIPS/MeI<sub>2</sub>P erfolgt bei einer vergleichbaren Temperatur wie von HIPS. Ebenso können keine signifikant veränderten Polymerfreisetzungsraten gegenüber HIPS oder zusätzliche, vom MeI<sub>2</sub>P stammende „oxidationsempfindliche“ Zersetzungsprodukte beobachtet werden, die den früheren Zündzeitpunkt erklären. Die Ursache hierfür bleibt unklar.

Die Zündzeitpunkte der einzelnen flammgeschützten PBT Materialien variieren nicht signifikant voneinander. Sie liegen alle leicht erhöht gegenüber PBT. In Kapitel 5.2 wurde bereits darauf verwiesen, dass eine systematische Korrelation der Ergebnisse für die einzelnen PBT Materialien auf Grund der Messwertschwankung nicht möglich ist.

Für HIPS/P<sub>r</sub>/MeI<sub>2</sub>P wird ein LOI von 22,8 (± 0,5) % bestimmt (Tabelle 7.3), der nicht signifikant gegenüber dem LOI von HIPS/P<sub>r</sub> erhöht ist. Jedoch wird der LOI von HIPS/MeI<sub>2</sub>P gegenüber HIPS um einen Absolutwert von 2,2 % erhöht. Für PBT/P<sub>r</sub>/MeI<sub>2</sub>Cy beträgt der LOI 27,4 (± 0,5) % und ist damit gegenüber dem von PBT/P<sub>r</sub> um einen



Absolutwert von 2,0 % erhöht. Der LOI von PBT/MelCy ist gegenüber PBT um einen Absolutwert von 1,6 % erhöht.

Tabelle 7.3 LOI Werte der einzelnen HIPS und PBT Materialien

LOI in ( $\pm 0,5$ ) %	HIPS Materialien	PBT Materialien
Polymer	17,2	19,6
Polymer/Mel-Salz	19,4	21,2
Polymer/P <sub>r</sub>	22,2	25,4
Polymer/P <sub>r</sub> /Mel-Salz	22,8	27,4

In beiden Materialien ist durch den Melaminzusatz gegenüber dem reinen Polymer der LOI um ca. 2 % erhöht. In Kombination mit P<sub>r</sub> kann in HIPS keine Verbesserung erreicht werden, in PBT jedoch eine Verbesserung des LOI um ca. 2 %. Demnach tritt für die Kombination beider Flammenschutzmittel hinsichtlich des LOI Wertes für HIPS ein Antisnergismus, für PBT eine Superposition auf. Da für beide Materialien der Brandschutzmechanismus von P<sub>r</sub> vergleichbar ist, muss die Ursache dieses Verhaltens in dem leicht verschiedenen Brandschutzmechanismen der beiden Melaminsalze liegen. MelCy wirkt als Flammenschutzmittel auf Basis von Brennstoffverdünnung und somit der Verringerung der thermischen Rückkopplung. MelPP wirkt zwar auch auf diese Weise, jedoch bildet der Polyphosphatanteil eine Barriere, die die Brennstofffreisetzung hemmt. Diese Barrierebildung muss also die Wirksamkeit von P<sub>r</sub> als Radikalfänger verschlechtern, insbesondere unter mäßigen Brandbedingungen wie sie beim LOI Tests vorliegen. Dieses Verhalten wird in Kapitel 7.2.3 noch ausführlicher diskutiert.

#### 7.1.4 Brandnebenerscheinungen

Die Entwicklung der Brandnebenerscheinungen, Rauch- und CO Entwicklung sind Tabelle 7.1 und 7.2 zu entnehmen. Für die HIPS Materialien werden vergleichbar erhöhte Werte für HIPS/P<sub>r</sub> und HIPS/P<sub>r</sub>/MelPP gegenüber HIPS detektiert. Bereits in Kapitel 5.1 wurde erläutert, dass für P<sub>r</sub> haltige Materialien die Reduktion der *heat of combustion* mit einem Anstieg an Produkten der unvollständigen Verbrennung korreliert. Die Rauch- und CO Entwicklung von HIPS/MelPP entspricht in etwa der von HIPS.

Die detaillierte Analyse der Daten zeigt, dass für HIPS/MelPP die Rauchentwicklung gegenüber HIPS um einen Betrag von ca. 400 leicht erhöht ist. Eine Erhöhung der Rauchentwicklung durch MelPP wurde bereits in der Literatur beschrieben [Cullis86]. Die

CO Entwicklung von HIPS/MelPP gegenüber HIPS ist um ca. 0,4 g leicht verringert. Diese Verringerung der CO Entwicklung ist auf die bessere Ventilation durch die reduzierte Brennstofffreisetzungsrates bedingt. Im Gegensatz dazu unterscheidet sich die Rauch- und CO Entwicklung von HIPS/P<sub>r</sub>/MelPP und HIPS/P<sub>r</sub> nicht.

Für die PBT Materialien treten ebenfalls deutlich erhöhte Rauch- und CO Entwicklungsdaten für die P<sub>r</sub> haltigen Materialien auf. Auch in PBT korreliert die Reduktion der *heat of combustion* für die P<sub>r</sub> haltigen Materialien mit einem Anstieg an Produkten der unvollständigen Verbrennung. Jedoch liegen die detaillierte Werte für PBT/P<sub>r</sub>/MelCy um ca. 500 in der TSR und um ca. 0,2 g in der CO Entwicklung niedriger als für PBT/P<sub>r</sub>. Analog dazu liegen sowohl die Rauch- als auch die CO Entwicklung für PBT/MelCy um einen Betrag von 200 bzw. 0,1 g niedriger als für PBT. Dieses Verhalten ist durch eine verringerte Brennstofffreigabe und damit bessere Ventilation der Brennstoffe durch den Brennstoffverdünnungseffekt des MelCy zu erklären.

### 7.1.5 Modell für das Brandverhalten

In Abbildung 7.5 sind Modelle für die Flammenschutzwirkung von Rotem Phosphor in Kombination mit Melaminsalzen in HIPS und PBT schematisch dargestellt. Die Kombination von P<sub>r</sub> und Melaminsalzen in HIPS und PBT resultiert im Brandverhalten überwiegend in einer unabhängigen Wirkung. P<sub>r</sub> verringert die *heat of combustion*, indem er als Radikalfänger wirkt und so den Oxidationsprozess in der Flamme hemmt. Dadurch steigen die Produkte der unvollständigen Verbrennung, Rauch und CO an. Die Melaminspezies wirken als Brennstoffverdünner und verlängern so die Branddauer. Beide Mechanismen verringern die thermische Rückkopplung. Im Gegensatz zu MelCy bildet MelPP zusätzlich eine Barriere, hauptsächlich bestehend aus vernetzten Polyphosphatstrukturen. Diese hemmt insbesondere unter mäßigen Brandbedingungen (niedrige *external heat fluxes*, Entflammbarkeitstests) die Wirksamkeit von P<sub>r</sub> als Radikalfänger. Der Glasfaseranteil in PBT beeinflusst im geringen Maße auch die Brennstofffreisetzung, jedoch nicht die Wirkung des P<sub>r</sub>. Bei beiden Polymeren kann keine direkte Beeinflussung der Flammzuschätze auf die Polymerzersetzung beobachtet werden (*char* Bildung).

Damit kann die Wirkung von P<sub>r</sub> und MelPP in HIPS durch eine Superposition beschrieben werden, bei mäßigen Brandbedingungen tritt ein leichter Antisynergismus auf. Die Wirkung von P<sub>r</sub> und MelCy in glasfaserverstärktem PBT ist durch eine reine Superposition zu beschreiben.

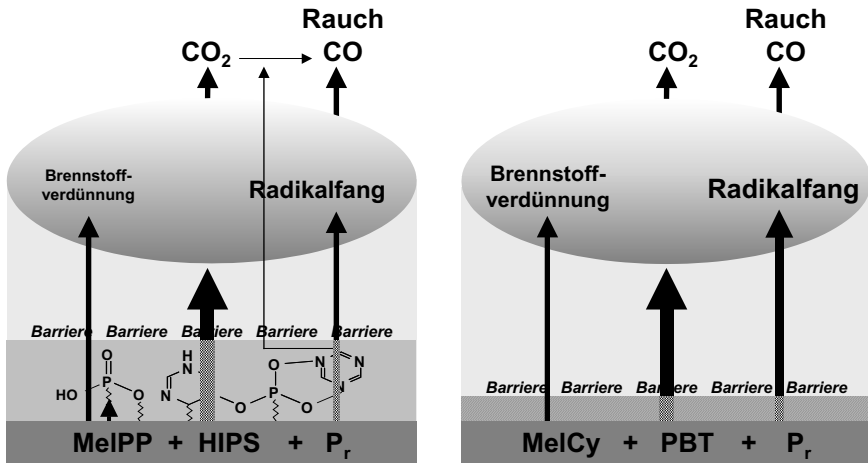


Abbildung 7.5 Modelle für die Flammgeschützwirkung von P<sub>r</sub> und Melaminsalzen in HIPS und PBT

## 7.2 Roter Phosphor / Magnesiumhydroxid

### 7.2.1 Wärmefreisetzung

Analog zu den in Kapitel 5.1 beschriebenen HIPS Materialien verbrennen die Mg(OH)<sub>2</sub> haltigen HIPS bzw. HIPS/PBT Materialien im Cone Calorimeter mit intensiver homogener Flamme. Für die Mg(OH)<sub>2</sub> haltigen Materialien sind Rückstände zu isolieren. HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> und HIPS/PBT/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> hinterlassen einen grau-schwarz gefärbten, leicht aufgeschäumten, harten Rückstand. Der Rückstand von HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub> besteht aus einem grauen Pulver.

In Abbildung 7.6 und 7.7 sind exemplarisch die HRR und THR aller HIPS bzw. HIPS/PBT Materialien des „Mg(OH)<sub>2</sub>“-Systems dargestellt. Im Anhang sind zusätzlich die MLR, die SRS und RCOR angefügt. Die wichtigsten Absolutwerte der Messungen in Tabelle 7.4 und 7.5 zusammengefasst.

Die HRR von HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> ist gegenüber HIPS/P<sub>r</sub> und HIPS deutlich verringert (Abbildung 7.6). Außerdem wird durch den Mg(OH)<sub>2</sub> Zusatz der Verlauf der HRR signifikant verändert. Nach dem Erreichen der sHRR fällt die HRR kontinuierlich bis zum Ende des Brandexperimentes ab. Die thermische Rückkopplung am Ende des Brandprozesses ist soweit verringert, dass der pHRR mit der sHRR zusammenfällt. Die sHRR ist gegenüber HIPS um mehr als die Hälfte reduziert, die Branddauer mehr als verdoppelt. Dieses Verhalten resultiert in einer Reduktion der THE um ein Drittel. Damit

entspricht die THE von HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> der von HIPS/P<sub>r</sub>. Bei HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub> ist der Verlauf der HRR wie auch in HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> signifikant verändert. Nach dem Erreichen der sHRR fällt die HRR kontinuierlich bis zum Ende des Brandprozesses ab. Damit fällt der pHRR mit der sHRR zusammen. Die sHRR ist gegenüber HIPS kaum beeinflusst, die Branddauer jedoch verdoppelt. Dieses Verhalten resultiert gegenüber HIPS in einer gleichbleibenden THE. Damit kann die HRR von HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> in erster Näherung durch eine Superposition der einzelnen flammgeschützten Materialien beschrieben werden.

Der Verlauf der HRR von HIPS/PBT/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> entspricht dem von HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub>, jedoch ist die HRR deutlicher verringert (Abbildung 7.7). Durch den PBT Zusatz ist der pHRR leicht reduziert, die Branddauer um ca. die Hälfte verlängert. Dieses Verhalten bewirkt jedoch keine Veränderung in der THE. Obwohl sich die Zusammensetzung der Probe nicht signifikant von HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> unterscheidet, ist im Brandverhalten eine deutliche Veränderung zu beobachten.

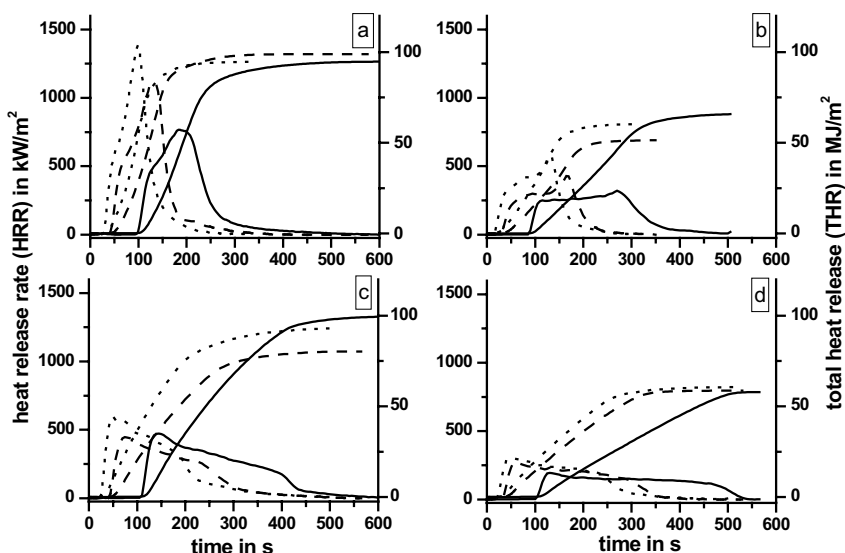


Abbildung 7.6 HRR und THR von HIPS (a), HIPS/P<sub>r</sub> (b) HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub> (c) und HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> (d) bei verschiedenen external heat fluxes (30 kW/m<sup>2</sup> = Kompakt, 50 kW/m<sup>2</sup> = Striche, 70 kW/m<sup>2</sup> = Punkte)

Tabelle 7.4 Cone Calorimeter Daten der HIPS Materialien (Fehler basierend auf maximaler, durchschnittlicher absoluter Abweichung von den Mittelwerten)

external heat flux	Masse	THE	Rück- stand		THE/ TML		THE/ PML		pHRR	sHRR	t <sub>ign</sub>	flame- out		Brand- dauer	TSR	COR
			THE	TML	PML	PML	± 5	± 20				± 25	± 400			
± 5 kW/m <sup>2</sup>	± 0,2 g	± 7 MJ/m <sup>2</sup>	± 0,6 g	± 2 %	± 0,2 ± 0,6 MJ/m <sup>2</sup> /g	± 0,2 MJ/m <sup>2</sup> /g	± 0,2 MJ/m <sup>2</sup> /g	± 0,2 MJ/m <sup>2</sup> /g	± 90 kW/m <sup>2</sup>	± 40 kW/m <sup>2</sup>	± 5 s	± 20 s	± 25 s	± 400 s	± 0,4	g
HIPS	30	30,6	84	29,1	4,9	2,9	29,1	2,9	766	520	93	266	173	3804	2,0	2,0
	30	30,2	71	28,4	6,0	2,5	28,4	2,5	718	485	100	252	152	3653	1,9	1,9
	50	30,5	88	30,6	0,0	2,9	30,6	2,9	1110	578	36	175	139	3969	2,3	2,3
	50	30,5	91	30,0	1,6	3,0	30,0	3,0	1137	588	44	183	139	4037	2,5	2,5
	70	30,5	83	29,7	2,6	2,8	29,7	2,8	1384	658	24	137	113	4241	2,6	2,6
	70	30,6	98	30,3	1,0	3,2	30,3	3,2	1571	749	19	132	113	4514	2,9	2,9
	30	32,3	62	30,4	5,9	2,0	27,2	2,3	320	249	88	361	273	7057	8,5	8,5
HIPS/ 10P <sub>r</sub>	30	32,2	58	29,5	8,4	2,0	26,3	2,2	361	252	77	319	242	6797	7,6	7,6
	50	32,2	57	31,4	2,5	1,8	28,2	2,0	484	277	24	207	183	6846	8,2	8,2
	50	32,4	48	31,1	4,0	1,5	27,9	1,7	430	244	29	206	177	5929	8,2	8,2
	70	32,2	55	30,8	4,3	1,8	27,6	2,0	581	344	16	165	149	7571	7,5	7,5
	70	32,2	55	32,0	0,6	1,7	28,8	1,9	558	331	16	173	157	7319	7,4	7,4
	30	33,3	96	28,9	13,2	3,3	27,7	3,5	492	492	110	452	342	3874	1,7	1,7
	30	33,2	86	27,7	16,6	3,1	26,5	3,2	440	440	112	465	353	3666	1,6	1,6
HIPS/ Mg(OH) <sub>2</sub>	50	33,1	93	29,8	10,0	3,1	28,5	3,3	530	530	40	331	291	4004	1,7	1,7
	50	33,3	76	29,4	11,7	2,6	28,1	2,7	447	447	42	325	283	3325	1,8	1,8
	70	33,2	81	29,3	11,7	2,8	28,0	2,9	595	595	25	233	208	4386	1,7	1,7
70	33,3	85	28,5	14,4	3,0	27,3	3,1	614	614	24	236	212	3769	1,8	1,8	

Tabelle 7.4 Fortsetzung der Cone Calorimeter Daten der HIPS Materialien

external heat flux kW/m <sup>2</sup>	Masse g	THE MJ/m <sup>2</sup>	TML g	Rück- stand %	THE/ PML		sHRR kW/m <sup>2</sup>	t <sub>ign</sub> s	flame- out		TSR ± 400	COR ± 0,4
					± 0,2	± 0,6			± 5	± 20		
30	35,3	58	28,0	20,7	2,1	25,2	194	103	536	433	5223	9,0
30	35,2	50	24,7	29,8	2,0	22,2	211	98	501	403	5143	7,2
50	35,1	58	28,8	17,9	2,0	25,9	269	33	361	328	6086	8,0
50	35,4	48	27,1	23,4	1,8	24,4	243	42	359	317	5000	7,8
70	35,0	57	28,7	18,0	2,0	25,8	301	21	286	265	6792	7,6
70	35,0	52	29,9	14,6	1,7	26,9	304	21	289	268	6316	7,6

Tabelle 7.5 Cone Calorimeter Daten HIPS/PBT Material (Fehler basierend auf maximaler, durchschnittlicher absoluter Abweichung von den Mittelwerten)

external heat flux kW/m <sup>2</sup>	Masse g	THE MJ/m <sup>2</sup>	TML g	Rück- stand %	THE/ PML		sHRR kW/m <sup>2</sup>	t <sub>ign</sub> s	flame- out		TSR ± 400	COR ± 0,4
					± 0,2	± 0,6			± 5	± 20		
30	36,2	52	23,8	34,3	2,2	-	136	76	686	610	3797	8,2
30	36,3	62	25,8	28,9	2,4	-	153	71	727	656	4162	9,1
50	36,6	74	28,8	21,3	2,6	-	170	29	597	568	4564	8,6
50	36,4	85	28,7	21,2	3,0	-	182	29	651	622	4414	9,9
70	36,3	68	30,0	17,4	2,3	-	196	16	517	501	5056	9,2
70	36,2	66	30,3	16,3	2,2	-	208	17	482	465	5287	9,0

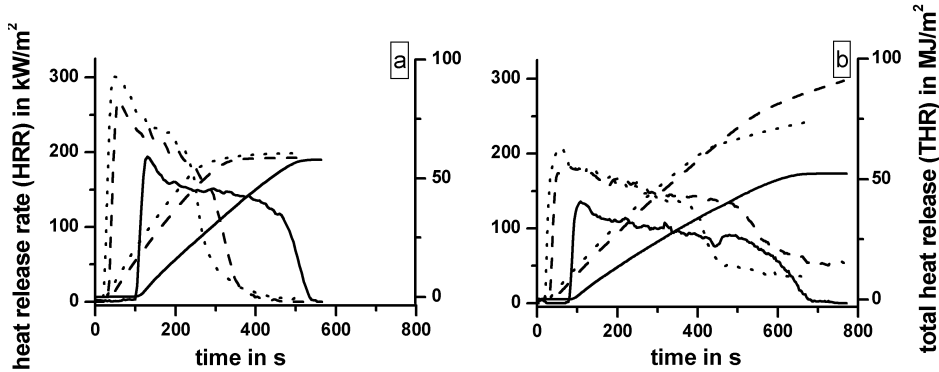


Abbildung 7.7 HRR und THR von HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> (a) und HIPS/PBT/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> (b) bei verschiedenen external heat fluxes (30 kW/m<sup>2</sup> = Kompakt, 50 kW/m<sup>2</sup> = Striche, 70 kW/m<sup>2</sup> = Punkte)

### 7.2.2 Rückstandsanalyse

Für HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> wird abhängig vom *external heat flux* ein Rückstand von 16 – 25 wt.-% bestimmt (Tabelle 7.4). Eine Korrelation mit dem Rückstand der TG Experimente von 14,6 – 15,4 wt.-% ist problematisch, da fast immer unverbranntes Probenmaterial unter den Rahmenkanten verbleibt. Für HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub> besteht am Ende der Messung ein Rückstand von 11 – 15 wt.-% (Tabelle 7.4), der dem Rückstand in den TG Experimenten von ca. 10,5 – 12,2 wt.-% entspricht.

Für HIPS/PBT/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> ist ebenfalls eine deutlich erhöhte Rückstandsmenge von 17 – 32 wt.-% zu isolieren; sie ist sogar noch etwas größer als die von HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub>. Ein Vergleich mit den TG Ergebnissen belegt, dass die zusätzliche Rückstandsmenge auf die Bildung von *char* zurückzuführen ist.

Die Rückstände von HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> und HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub> werden mittels XPS untersucht. Zur Identifizierung der einzelnen Elemente werden zunächst Übersichtsspektren aufgenommen, für HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> können die Elemente Mg, O, C und P nachgewiesen werden und für HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub> nur Mg, O und C. Von den identifizierten Elementen wurden Einzelspektren aufgenommen, die auf das Mg<sup>2+</sup> Signal bei 90,0 eV kalibriert wurden, da Mg nur als ionische Verbindung im Rückstand vorliegen kann (Abbildung 7.8) [Moulder95, Crist99].

Für HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub> können zwei verschiedene Sauerstoffspezies mit Peaks bei ca. 533 eV und 532 eV identifiziert werden. Anhand der Peak Positionen werden sie als MgCO<sub>3</sub> (533,2 eV) und MgO (530,9 eV) identifiziert [Crist99]. Die Existenz von MgCO<sub>3</sub> kann auch durch das Kohlenstoffsignal mit einem schwachen Peak bei 291 eV belegt werden.

Dieser entspricht  $\text{MgCO}_3$  bei 291,7 eV [Crist99]. Der breite Kohlenstoff Peak zwischen 289 und 280 belegt, dass kein *char* Rückstand gebildet worden ist (siehe Kapitel 5.3, Abbildung 5.12). Die auftretenden Signale sind wahrscheinlich hauptsächlich auf Verunreinigungen von der Präparation zurückzuführen.

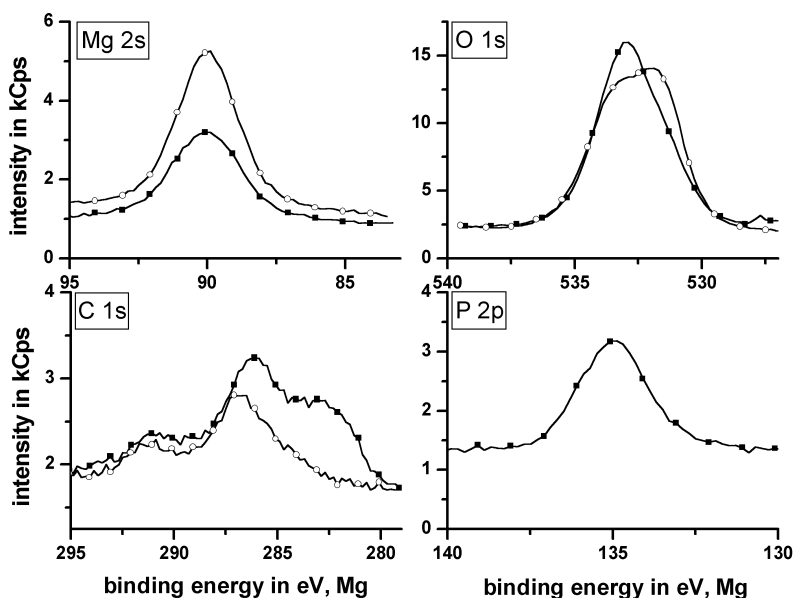


Abbildung 7.8 XPS Spektren der nachgewiesenen Elemente im Rückstand von HIPS/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (○) und HIPS/ $\text{P}_i/\text{Mg}(\text{OH})_2$  (■)

Für HIPS/ $\text{P}_i/\text{Mg}(\text{OH})_2$  tritt ein breiter Phosphor Peak zwischen 137,5 und 132,5 eV auf. Dieser besteht aus überlappten Phosphor-Sauerstoff Signalen wie sie z. B. in Metaphosphaten (~ 134,5 eV), Pyrophosphaten (~133,0 eV) und Phosphaten (~ 132,5 eV) vorliegen [Moulder95]. Das Vorkommen von nicht reagiertem  $\text{P}_r$  (~130 eV) und die Bildung von Phosphor-Kohlenstoff Spezies (~131 eV) kann ausgeschlossen werden [Moulder95]. Jedoch kann neben Phosphaten auch  $\text{P}_2\text{O}_5$  vorliegen (~ 135,5 eV) [Moulder95], denn die Sublimation des Phosphorpentoxides kann durch die Magnesiumphosphatbarriere gehemmt worden sein. Gegenüber dem Sauerstoffsignal von HIPS/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ist bei dem von HIPS/ $\text{P}_i/\text{Mg}(\text{OH})_2$  der Peak bei 532 eV verringert und der bei 533 eV deutlich erhöht. Das bedeutet, dass der Anteil an ionisch gebundenem Sauerstoff in Form von MgO verringert und der von kovalent gebundenem erhöht ist. Kovalent liegt neben dem Carbonat auch der Sauerstoff in den Phosphatverbindungen



vor. Die Existenz von Carbonat wird durch den Kohlenstoff Peak bei 291 eV bestätigt. Im Kohlenstoff Signal wird zusätzlich ein Peak bei 283 eV beobachtet, dieser ist wahrscheinlich auf geringe Mengen an graphitartig vorliegenden Kohlenstoff (284,5 eV) zurückzuführen [Moulder95].

Zur quantitativen Analyse der XPS Daten wird die atomare Zusammensetzung des Rückstandes auf den Gewichtsanteil des Mg in der Probe vor der Verbrennung kalibriert (Tabelle 7.6). Die Summen von 10,8 wt.-% bzw. 16,6 wt.-% der Einzelkomponenten in den Rückständen entsprechen den Rückstandsmengen von 10,5 – 12,2 wt.-% und 14,6 – 15,4 wt.-% in den TG-Experimenten. Von den ursprünglich 10 wt.-%  $P_r$  in HIPS/ $P_r$ /Mg(OH)<sub>2</sub> verbleiben 2 wt.-% im Rückstand als Magnesiumphosphat, von den ursprünglich 8,3 wt.-% O im Mg(OH)<sub>2</sub> Zusatz verbleiben 6 wt.-%. Der nur leicht erhöhte Kohlenstoffanteil in der Probe belegt, dass sich keine signifikanten Mengen an *char* Rückstand gebildet haben. Auf Basis dieser Daten kann keine einheitliche Magnesiumphosphatkomponente im Rückstand bestimmt werden.

Mittels der XPS Messungen wird gezeigt, dass nur etwa die Hälfte des aus Mg(OH)<sub>2</sub> entweichenden Wassers mit einem Fünftel des  $P_r$  zu Magnesiumphosphaten reagiert. Die Bildung dieser Magnesiumphosphate beeinflusst jedoch nicht den Polymerabbau hinsichtlich der Bildung von *char*. Damit sollte die Gasphasenwirkung des  $P_r$  mit der in HIPS/ $P_r$  mit 7,5 wt.-% Zusatz vergleichbar werden.

Tabelle 7.6 Mittels XPS Messung bestimmte Zusammensetzung des Rückstandes von HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub> und HIPS/ $P_r$ /Mg(OH)<sub>2</sub>

		C (± 2 at.-%)	O (± 1 at.-%)	P (± 1 at.-%)	Mg (± 1 at.-%)	Summe (± 5 at.-%)
HIPS/ Mg(OH) <sub>2</sub>	at.-%	12,7	41,7	-	43,9	98,3
	wt.-%	0,5	4,0	-	6,3	10,8
HIPS/ $P_r$ / Mg(OH) <sub>2</sub>	at.-%	21,2	41,5	8,0	29,4	100,1
	wt.-%	2,2	5,9	2,2	6,3	16,6

### 7.2.3 Verbrennungswärme

Auf Basis der XPS Ergebnisse kann für HIPS/ $P_r$ /Mg(OH)<sub>2</sub> der PML für die Ermittlung der *heat of combustion* bestimmt werden. Für HIPS/ $P_r$  wird die vollständige Verdampfung des Flammschutzzusatzes angenommen und für HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub> der Verlust von 4,7 wt.-% der ursprünglichen Additivmenge, entsprechend der theoretischen Zusammensetzung von Mg(OH)<sub>2</sub>. Für HIPS/ $P_r$ /Mg(OH)<sub>2</sub> werden 10 wt.-% der ursprünglichen Probenmasse vom TML subtrahiert. Dieser Wert setzt sich aus dem Verlust von 8 wt.-%  $P_r$  und 2 wt.-% H<sub>2</sub>O

aus  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  zusammen. Der Vergleich und die Diskussion der *heat of combustion* von  $\text{HIPS}/\text{P}_r/\text{Mg}(\text{OH})_2$  und  $\text{HIPS}/\text{P}_r$  erfolgt auf Basis der Ergebnisse des TML.

Die *heat of combustion* von  $\text{HIPS}/\text{P}_r/\text{Mg}(\text{OH})_2$  unterscheidet sich nicht erheblich von  $\text{HIPS}/\text{P}_r$  (Abbildung 7.9). Bei beiden  $\text{P}_r$  haltigen Materialien ist die *heat of combustion* gegenüber HIPS deutlich reduziert. Für  $\text{HIPS}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  tritt ein vergleichbares Verhalten wie bei HIPS auf. Für  $\text{HIPS}/\text{PBT}/\text{P}_r/\text{Mg}(\text{OH})_2$  liegt die *heat of combustion* deutlich höher als für  $\text{HIPS}/\text{P}_r/\text{Mg}(\text{OH})_2$ , demnach beeinflusst der geringe PBT Zusatz die Gasphasenwirkung des  $\text{P}_r$  signifikant.

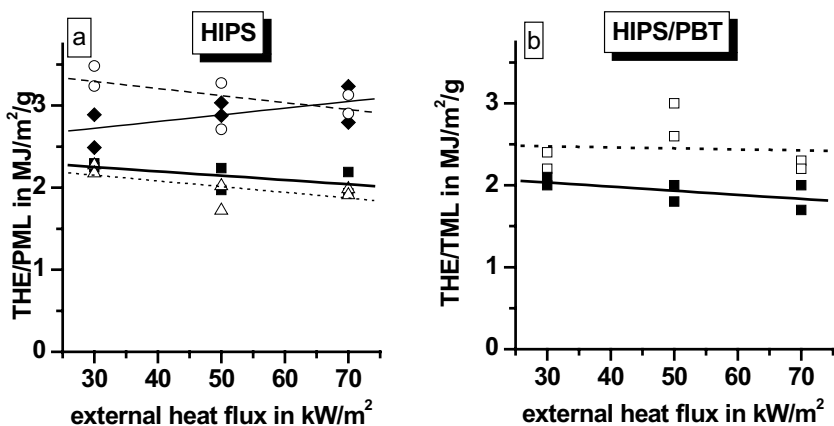


Abbildung 7.9 (a) THE/PML der HIPS Materialien ( $\blacklozenge$  = HIPS,  $\triangle$  =  $\text{HIPS}/\text{P}_r$ ,  $\blacksquare$  =  $\text{HIPS}/\text{P}_r/\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\circ$  =  $\text{HIPS}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) und (b) THE/TML von  $\text{HIPS}/\text{P}_r/\text{Mg}(\text{OH})_2$  ( $\blacksquare$ ) und  $\text{HIPS}/\text{PBT}/\text{P}_r/\text{Mg}(\text{OH})_2$  ( $\square$ ) bei verschiedenen external heat fluxes

Die detaillierte Auswertung der Daten zeigt, dass die *heat of combustion* von  $\text{HIPS}/\text{P}_r/\text{Mg}(\text{OH})_2$  gegenüber  $\text{HIPS}/\text{P}_r$  sowie von  $\text{HIPS}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  gegenüber HIPS etwas höher liegt. Wie auch bei den Melaminzusätzen ist die erhöhte *heat of combustion* auf die verringerte Brennstofffreisetzung und der damit verbundenen besseren Ventilation des Brennstoffes durch die Barriereeigenschaft des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  Additivs zurückzuführen. Dementsprechend erklärt auch die lange Branddauer von  $\text{HIPS}/\text{PBT}/\text{P}_r/\text{Mg}(\text{OH})_2$  den höheren Wert der *heat of combustion* im Gegensatz zu  $\text{HIPS}/\text{P}_r/\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Eine Korrelation der *heat of combustion* aller untersuchter HIPS Materialien über die Branddauer bestätigt dies (Abbildung 7.10). Im Gegensatz zu den Materialien des „HIPS-MelPP-Systems“, die ebenfalls in die Abbildung eingefügt sind, variieren die  $\text{Mg}(\text{OH})_2$

7 Roter Phosphor in kombiniert flammgeschützten Thermoplasten: Brandverhalten

haltigen Materialien die Branddauer so stark, dass sich eine eindeutige systematische Korrelation für die  $P_r$  haltigen und die nicht  $P_r$  haltigen Materialien ergibt.

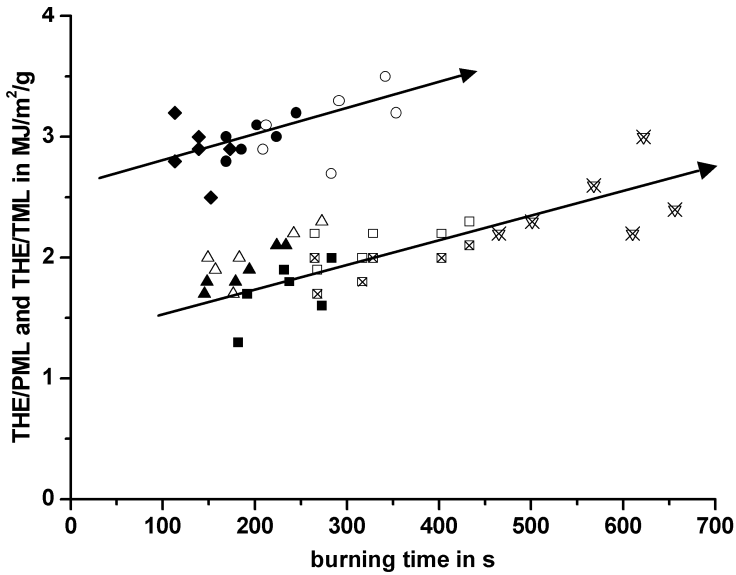


Abbildung 7.10 THE/PML der HIPS Materialien ( $\blacklozenge$  = HIPS,  $\blacktriangle$  = HIPS/7,5 $P_r$ ,  $\triangle$  = HIPS/10 $P_r$ ,  $\bullet$  = HIPS/MelPP  $\circ$  = HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub>  $\blacksquare$  = HIPS/ $P_r$ /MelPP,  $\square$  = HIPS/ $P_r$ /Mg(OH)<sub>2</sub>, und THE/TML von HIPS/ $P_r$ /Mg(OH)<sub>2</sub> ( $\boxtimes$ ) und HIPS/PBT/ $P_r$ /Mg(OH) ( $\boxtimes$ ) aufgetragen über die Branddauer

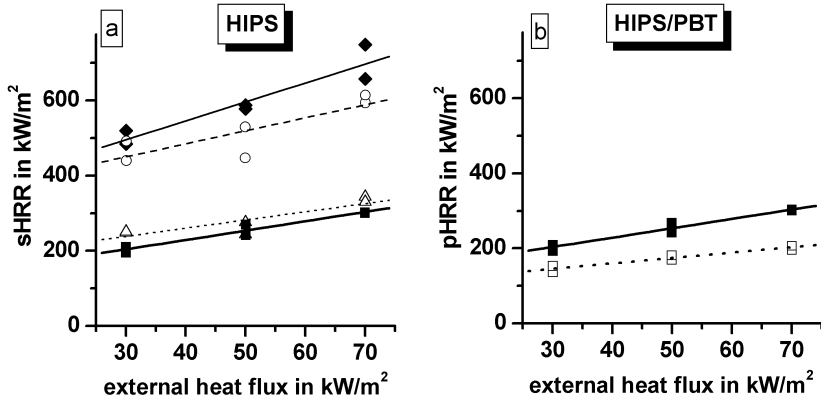


Abbildung 7.11 (a) sHRR der HIPS Materialien ( $\blacklozenge$  = HIPS,  $\triangle$  = HIPS/ $P_r$ ,  $\blacksquare$  = HIPS/ $P_r$ /Mg(OH)<sub>2</sub>,  $\circ$  = HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub>) und (b) pHRR von HIPS/ $P_r$ /Mg(OH)<sub>2</sub> ( $\blacksquare$ ) und HIPS/PBT/ $P_r$ /Mg(OH) ( $\square$ ) bei verschiedenen external heat fluxes

Der sHRR bzw. die pHRR ist für die  $P_r$  haltigen Materialien gegenüber den nicht  $P_r$  haltigen Materialien deutlich reduziert (Abbildung 7.11). Ebenso tritt eine Reduktion der sHRR/pHRR von HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub> gegenüber HIPS auf. Bei HIPS/PBT/ $P_r$ /Mg(OH)<sub>2</sub> ist der pHRR gegenüber HIPS/ $P_r$ /Mg(OH)<sub>2</sub> zusätzlich verringert.

#### 7.2.4 Entzündbarkeit und Entflammbarkeit

Für den Zündzeitpunkt ergibt sich für die HIPS Materialien eine Reihenfolge mit ansteigender Werten: HIPS/ $P_r$  < HIPS < HIPS/ $P_r$ /Mg(OH)<sub>2</sub> < HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub> (Tabelle 7.4). Der durch den  $P_r$  Zusatz bedingte niedrigere Zündzeitpunkt wird durch den Mg(OH)<sub>2</sub> Zusatz aufgehoben, dieser verschiebt den Zündzeitpunkt zu höheren Temperaturen. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich auf eine Verdünnung des Brennstoffes durch das abgespaltene Wasser zurückzuführen.

Für HIPS/PBT/ $P_r$ /Mg(OH)<sub>2</sub> liegt der Zündzeitpunkt deutlich niedriger als für HIPS/ $P_r$ /Mg(OH)<sub>2</sub>. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich auf den bei niedrigeren Temperaturen stattfindenden Zersetzungsprozess des PBT Zusatzes zurückzuführen (siehe Tabelle 6.7).

Für HIPS/ $P_r$ /Mg(OH)<sub>2</sub> beträgt der LOI 22,8 (± 0,5) % und unterscheidet sich nicht erheblich von HIPS/ $P_r$  mit 22,5 ± (0,5) %. Im Gegensatz dazu erhöht der Mg(OH)<sub>2</sub> Zusatz den LOI auf 19,5 (± 0,5) % gegenüber reinem HIPS von 17,2 (± 0,5) %. Demnach resultiert die Kombination von  $P_r$  und Mg(OH)<sub>2</sub> in HIPS im Entflammbarkeitsverhalten in einem Antisinergerismus. Ein vergleichbares Ergebnis wurde bereits beim HIPS/ $P_r$ /MelPP Material beobachtet. Die effiziente Barriere aus Magnesiumphosphat beeinflusst die Wirksamkeit von  $P_r$  als Radikalfänger in der Gasphase.

Für HIPS/PBT/ $P_r$ /Mg(OH)<sub>2</sub> liegt der LOI bei 23,3 (± 0,5) % und ist damit gegenüber HIPS/ $P_r$ /Mg(OH)<sub>2</sub> leicht erhöht. In den Cone Calorimeter und TG Untersuchungen zeigt sich, dass bei dem PBT haltigen Material der Rückstand erhöht und die Barriereeigenschaft stärker ausgeprägt ist gegenüber HIPS/ $P_r$ /Mg(OH)<sub>2</sub>. Basierend auf den bisherigen Ergebnissen für die Kombination von  $P_r$  und MelPP bzw.  $P_r$  und Mg(OH)<sub>2</sub> müsste die Wirksamkeit von  $P_r$  in der Gasphase durch die Barrierebildung stärker eingeschränkt sein. Jedoch ist durch die geringe Menge an *char* auch von einer Festphasenwirkung des  $P_r$  auszugehen. Beide Effekte beeinflussen den LOI.

#### 7.2.5 Brandnebenscheinungen

Die Rauch- und CO Entwicklung von HIPS/ $P_r$ /Mg(OH)<sub>2</sub> liegt wie die von HIPS/ $P_r$  deutlich über der von den nicht  $P_r$  haltigen HIPS Materialien (Tabelle 7.4). Für HIPS und

HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub> sind vergleichbare Werte zu beobachten. Die Reduktion der *heat of combustion* führt zu einem Anstieg an Produkten der unvollständigen Verbrennung.

Die detaillierte Auswertung der Daten zeigt, dass für HIPS und HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub> eine vergleichbare Rauchentwicklung auftritt, für HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> ist die Rauchentwicklung gegenüber HIPS/P<sub>r</sub> um einen Betrag von ca. 700 niedriger. Diese leichte Verringerung ist mit der Reduktion der *heat of combustion* korrelierbar, für HIPS/P<sub>r</sub> liegt sie geringfügig niedriger als für HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> (Abbildung 7.12). Auch hier sind ergänzend die Ergebnisse des „HIPS-MelPP-Systems“ eingetragen.

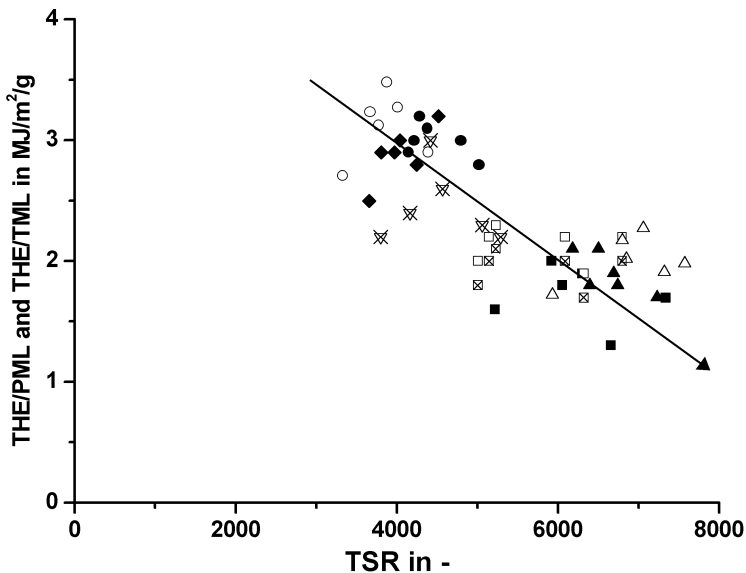


Abbildung 7.12 THE/PML der HIPS Materialien (◆ = HIPS, ▲ = HIPS/7,5P<sub>r</sub>, △ = HIPS/10P<sub>r</sub>, ● = HIPS/MelPP ○ = HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub> ■ = HIPS/P<sub>r</sub>/MelPP, □ = HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub>, und THE/TML von HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> (⊗) und HIPS/PBT/P<sub>r</sub>/Mg(OH) (⊗) aufgetragen über die Rauchentwicklung

Die CO Entwicklung für HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub> ist gegenüber HIPS um ca. 0,5 g reduziert. Eine Verringerung der CO Entwicklung durch Mg(OH)<sub>2</sub> Zusätze ist bereits beschrieben [Hornsby96, Horn01]. Die CO Entwicklung von HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub> ist gegenüber HIPS mit der Branddauer und damit der Intensität des Brandes bzw. der Ventilation im Brand korrelierbar (Abbildung 7.13). Bei langen Branddauern (effiziente Barrieren, niedrige *external heat fluxes*) ist die CO Entwicklung deutlich verringert. Beim Vergleich der CO Entwicklung von HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> und HIPS/10P<sub>r</sub> muss berücksichtigt werden, dass bei HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> nur ca. 8 wt.-% des P<sub>r</sub> in der Gasphase wirksam sind (siehe Kapitel

7.2.2). Folglich muss die CO Entwicklung von HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> mit der von HIPS/7,5P<sub>r</sub> verglichen werden. Die CO Entwicklung von HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> ist gegenüber HIPS/7,5P<sub>r</sub> um ca. 0,7 g erhöht. Diese Beobachtung entspricht nicht dem Verhalten von HIPS und HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub>. Abbildung 7.13 zeigt, dass bei den P<sub>r</sub> haltigen Materialien ein Anstieg der CO Entwicklung mit der Branddauer auftritt. Ergänzend sind die Daten des „HIPS-MelPP-Systems“ eingefügt. Bei langen Branddauern, d.h. bei Materialien mit effizienten Barrieren oder bei niedrigen *external heat fluxes* reduziert P<sub>r</sub> CO<sub>2</sub> zu CO im Abgasstrom. Damit zeigt sich unabhängig von der *heat of combustion*, dass P<sub>r</sub> als Radikalfänger in der Gasphase weniger effizient in Kombination mit Barrierebildnern ist. Außerdem wird deutlich, dass bei P<sub>r</sub> Zusätzen von mehr als 7 - 8 wt.-%, P<sub>r</sub> anstatt als Radikalfänger zu wirken, CO<sub>2</sub> zu CO reduziert.

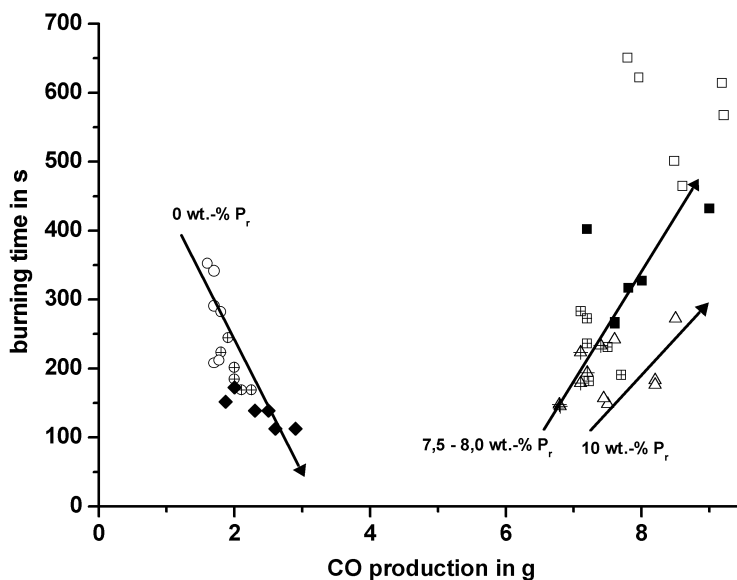


Abbildung 7.13 Branddauer der HIPS Materialien (◆ = HIPS, ▲ = HIPS/7,5P<sub>r</sub>, △ = HIPS/10P<sub>r</sub>, ● = HIPS/MelPP, ○ = HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub>, ■ = HIPS/P<sub>r</sub>/MelPP, □ = HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub>, und THE/TML von HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> (⊗) und HIPS/PBT/P<sub>r</sub>/Mg(OH) (⊗) aufgetragen über die CO Entwicklung

Für HIPS/PBT/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> ist die Rauchentwicklung gegenüber HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> um einen Betrag von ca. 1500 verringert, die CO Entwicklung um ca. 1,2 g erhöht. Sowohl die Verringerung der Rauchentwicklung als auch die CO Entwicklung sind mit dem Anstieg der *heat of combustion* (Abbildung 7.12) bzw. der Verlängerung der Branddauer korrelierbar (Abbildung 7.13).

### 7.2.6 Modell für das Brandverhalten

In Abbildung 7.14 sind die Modelle für die Flammenschutzwirkung von Rotem Phosphor in Kombination mit Magnesiumhydroxid in HIPS und in einer HIPS/PBT Mischung schematisch dargestellt. Die Kombination von  $P_r$  und  $Mg(OH)_2$  in HIPS resultiert im Brandverhalten in einem leichten Antisynergismus. Der Großteil des  $P_r$  wirkt als Radikalfänger und hemmt so den Oxidationsprozess in der Flamme. Dadurch steigen die Produkte der unvollständigen Verbrennung, Rauch und  $CO$  an. Ein kleinerer Teil des  $P_r$  reagiert mit den  $Mg(OH)_2$  zu Magnesiumphosphat und bildet somit eine effiziente Barriere. Diese verlängert die Branddauer deutlich und führt zu einer besseren Ventilation. Die Barriere hemmt somit die Wirksamkeit des  $P_r$  als Radikalfänger in der Gasphase. Der nicht reagierte Phosphor reduziert  $CO_2$  zu  $CO$ .

Die Kombination von  $P_r$  und  $Mg(OH)_2$  beeinflussen den Zersetzungsprozess des PBT signifikant. Durch den  $Mg(OH)_2$  Zusatz wird das Polymer alkalisch hydrolysiert. Es resultiert eine erhöhte Rückstandsmenge, die wahrscheinlich aus vernetzten aromatischen Kohlenstoffrückstand besteht. Dieser verstärkt zusätzlich die Barrierewirkung der gebildeten Magnesiumphosphate. Die Barrierebildung schränkt die Gasphasenwirkung des  $P_r$  ein.

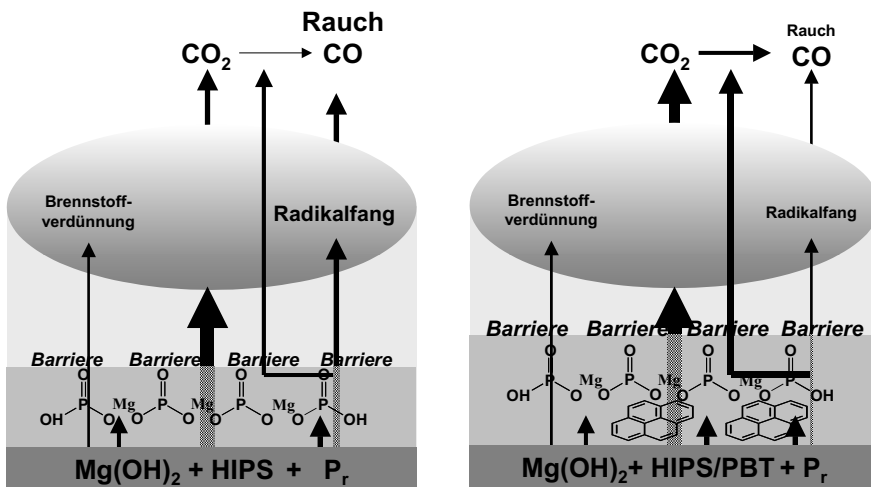


Abbildung 7.14 Modelle für die Flammenschutzwirkung von  $P_r$  und Magnesiumhydroxid in HIPS und HIPS/PBT

### 7.3 Zusammenfassung

In Kombination mit Melaminsalzen wirkt Roter Phosphor in HIPS und PBT überwiegend in der Gasphase als Radikalfänger. Die Melaminsalze, Melaminpolyphosphat und Melamincyanurat wirken als Brennstoffverdünner in der Gasphase, für Melaminpolyphosphat tritt zusätzlich eine leichte Barrierewirkung auf. Der Pyrolyseprozess des Polymers ist von beiden Flammenschutzadditiven nicht verändert.

In Kombination mit Magnesiumhydroxid bildet ein Teil des Roten Phosphors Magnesiumphosphate, die eine sehr effiziente Barriere bilden. Der Großteil des Phosphors wirkt jedoch in der Gasphase als Radikalfänger. Die Wirksamkeit von Rotem Phosphor als Radikalfänger ist jedoch durch die Magnesiumphosphatbarriere verringert. Daraus leitet sich die allgemeine Schlussfolgerung ab, dass Roter Phosphor als Radikalfänger nicht effizient mit einem Barrierebildner kombiniert werden kann. Außerdem ist seine Wirksamkeit unter mäßigen Brandbedingungen schwächer ausgeprägt als in intensiven Bränden.

Wird Roter Phosphor mit Magnesiumhydroxid in HIPS kombiniert, ist der Pyrolyseprozess des Polymers nicht beeinflusst. Werden beide Flammenschutzadditive hingegen in PBT kombiniert, verändert das Magnesiumhydroxid den Abbauprozess des Polymers signifikant und es bilden sich geringe Mengen *char*. Der gebildete *char* verringert die Brandlast und wirkt als Barriere auf die Transportprozesse, womit er die Wirksamkeit des  $P_r$  in der Gasphase zusätzlich verringert.



## 8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Brandschutzmechanismen von Rotem Phosphor in verschiedenen Thermoplasten aufgeklärt. Es zeigt sich, dass die Mechanismen und ihre Effizienz insbesondere von der chemischen Struktur des Polymers abhängen. Als wichtigste Einflussgrößen wurden strukturspezifische Zersetzungswegen, der von der Polarität des Polymers abhängende Wassergehalt und der durch Additive beeinflussbare pH-Wert nachgewiesen. Durch die gezielte Kombination mehrerer Flammenschutzadditive in den Thermoplasten konnten diese Ergebnisse bestätigt werden. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass die Effizienz von Phosphor als Flammenschutzmittel auch von den Bedingungen der Verbrennung beeinflusst wird. Anhängig von den *external heat fluxes* können antisynergistische Effekte auftreten, die auf der Ventilation des Brennstoffes beruhen.

In glasfaserverstärktem Polyamid 66 (PA66) wirkt Roter Phosphor als Flammenschutzmittel in der Festphase. Phosphor wird in der Polymermatrix oxidiert und induziert die *char* Bildung des Polymers. Entscheidende Randbedingung für diesen Wirkungsmechanismus ist der hohe Wassergehalt im Polyamid sowie der schwach alkalische pH-Wert in der Polymermatrix. Das Wasser dient als Reaktionspartner für den Phosphor und die Amidzersetzungreaktion. Der schwach alkalische pH-Wert führt zur Bildung von *char*. Die Bildung von *char* führt zu einem effizienten flammgeschützten Material, speziell unter mäßigen Brandbedingungen, wie sie z. B. in Entflammbarkeitstest oder unter niedrigen *external heat fluxes* in Cone Calorimeter Tests vorherrschen.

In Polystyrol (HIPS), ein reines Kohlenwasserstoffpolymer, wirkt Roter Phosphor als Flammenschutzmittel in der Gasphase. Phosphor verdampft aus der Polymermatrix und hemmt den Oxidationsprozess in der Flamme durch Radikalfang. Voraussetzung für diese Wirkungsweise ist die unpolare Struktur des Polymers und dem daraus zu vernachlässigenden Wassergehalt im Polymer. Es steht kein Reaktionspartner für den Oxidationsprozess des Phosphors zur Verfügung. Darüber hinaus bietet die Polystyrolzersetzung keinen Ansatz zur *char* Bildung. Ab einem Gewichtsanteil von 7-8 wt.-% Phosphor in Polystyrol ist das Maximum der Flammenschutzwirkung erreicht. Die alleinige Flammenschutzwirkung des Phosphors in der Gasphase führt bei HIPS zu keinem effizient flammgeschützten Material.

In glasfaserverstärktem Polybutylenterephthalat (PBT), welches eine dem Polyamid verwandte Acylfunktion aufweist, wirkt Roter Phosphor als Flammenschutzmittel in der Gasphase. Ursache hierfür ist, dass im PBT deutlich weniger Wasser als im Polyamid 66

## 8 Zusammenfassung

vorhanden und der notwendige alkalische pH-Wert nicht eingestellt ist. Durch Zusatz von Zinkoxid stellt sich der pH-Wert ein und es tritt eine geringe Festphasenwirkung des Phosphors auf. Der geringe Wasseranteil im Polymer ermöglicht jedoch nur die partielle Oxidation des Phosphors und somit eine geringe Bildung von *char*.

Die Kombination des Roten Phosphors als Flammschutzmittel mit Melaminsalzen in Polystyrol und glasfaserverstärktem Polybutylenterephthalat führt zu keiner Beeinflussung des Gasphasenmechanismus des Phosphors. Mit Melamincyanurat in Polybutylenterephthalat wird einer Superposition der Flammschutzwirkung beider Additive erreicht. Bei der Kombination von Rotem Phosphor und Melaminpolyphosphat in Polystyrol tritt, speziell unter mäßigen Brandbedingungen, ein leichter Antisynergismus auf. Es zeigt sich, dass die Wirksamkeit von Rotem Phosphor als Flammschutzmittel in der Gasphase unter diesen Bedingungen verringert ist. Die Kombination von Rotem Phosphor als Radikalfänger mit einem Barrierebildner als Flammschutzmittel ist nicht effizient. Dagegen bewirkt die Kombination von Rotem Phosphor mit Melamincyanurat, welches rein als Brennstoffverdünner wirkt, eine Superposition. Dies führt im Falle des PBT zur Erfüllung der Kriterien für ein effizient flammgeschütztes Material.

Die Kombination von Rotem Phosphor als Flammschutzmittel mit Magnesiumhydroxid in Polystyrol bewirkt die teilweise Umsetzung des Phosphors zu Magnesiumphosphaten, die eine sehr effiziente Barriere bilden. Der größte Teil des Phosphors wirkt in der Gasphase. Durch die Magnesiumphosphatbarriere wird der Zersetzungsmechanismus des Polystyrols nicht verändert. Jedoch beeinflusst die Barriere die Wirksamkeit von Rotem Phosphor als Flammschutzmittel in der Gasphase. Es bestätigte sich, dass die Kombination von Rotem Phosphor als Radikalfänger mit einem Barrierebildner nicht effizient ist. Die Kombination des Roten Phosphors mit Magnesiumhydroxid als Flammschutzmittel in Polystyrol führt zu keinem effizient flammgeschützten Material.

Die Kombination von Rotem Phosphor als Flammschutzmittel mit Magnesiumhydroxid in Polystyrol/Polybutylenterephthalat Mischungen führt ebenfalls zur Bildung von Magnesiumphosphaten. Während die Polystyrolzersetzung unverändert bleibt, beeinflusst der Magnesiumhydroxidzusatz die Polybutylenterephthalatzersetzung. Magnesiumhydroxid als Wasserabspaltender, alkalischer Zusatz induziert die Festphasenwirkung des Phosphors, d. h. die Bildung von *char* und einer effizienten Barriere. Die Kombination des Roten Phosphors mit Magnesiumhydroxid als Flammschutzmittel in Polystyrol/ Polybutylenterephthalat Mischungen führt zu leicht verbesserten Brandeigenschaften.

Die Ergebnisse begründen, warum in der Praxis der effiziente Einsatz von Rotem Phosphor als Flammschutzmittel in Thermoplasten auf bestimmte Materialien, wie z. B. Polyamid 66, beschränkt ist. In diesen Systemen ist eine eindeutige Festphasenwirkung des Phosphors nachzuweisen. Obwohl Polybutylenterephthalat eine vergleichbare chemische Struktur des Polymers aufweist (Acylfunktion), liegen veränderte chemische Voraussetzungen vor (weniger Wasser, pH-neutral), die einen effizienten Flammschutz erschweren. In Polystyrol sind die chemischen Voraussetzungen für eine vergleichbare Wirkung wie in Polyamid 66 nicht gegeben. Hier kann eine Flammschutzwirkung nur in der Gasphase stattfinden.

## 9 Literaturverzeichnis

- ASTM D 2863 ASTM D2863-2000, Standard Test Method for measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle Like Combustion of Plastics (Oxygen Index).
- Arii04 T. Arii, Y. Masuda, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, 71, 525.
- Balabanovich03 A.I. Balabanovich, J. Engelmann, *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, 79, 85.
- Balabanovich04 A.I. Balabanovich, T.A. Zevaco, W. Schnabel, *Macro. Mater. Eng.* **2004**, 289, 181.
- Belsky97 A.J. Belsky, T.J. Li, T.B. Brill, *J. Supercritical Fluids* **1997**, 10, 201.
- Bennekorn96 A.C.M. van Bennekorn, P.A.A.T. Willemsen, R.J. Gaymans, *Polymer* **1996**, 37, 5447.
- Blöcker94 J.H. Blöcker "Untersuchungen zur Verbrennung von Kohlenstoffmaterialien unter Berücksichtigung struktureller Eigenschaften" , Dissertation, Frankfurt/Main 1994.
- Botelho01a G. Botelho, A. Queiros, P. Gijsman, *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, 73, 431.
- Botelho01b G. Botelho, A. Queiros, S. Liberal, P. Gijsman, *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, 74, 39.
- Braumann83 S.K. Braumann, I.J. Chen, D.P. Matzinger, *J. Polym. Sci. Part-A* **1983**, 21, 1831.
- Camino91 G. Camino, L. Costa, M.P. Luda di Cortemiglia, *Polym. Degrad. Stab.* **1991**, 33, 131.
- Christen90 H.R. Christen, F. Vögtle, "Organische Chemie", Otto Salle Verlag, Frankfurt 1990.
- Costa82 L. Costa, G. Camino, *Polym. Degrad. Stab.* **1982**, 4, 245.
- Casu98 A. Casu, G. Camino, M. de Giorgi, D. Flath, A. Laudi, V. Morone, *Fire Mater.* **1998**, 22, 7.
- Chen00 F. Chen, J. Qian, *Fuel Processing Technology* **2000**, 67, 53
- Cowie97 J.M.G. Cowie, "Chemie und Physik der synthetischen Polymeren", Vierweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig 1997.

- Crist99 B.V. Crist, "*Handbook of Monochromatic XPS Spectra, The Elements of Native Oxides*", Wiley, West Sussex UK 2000.
- Cullis86 C.F. Cullis, M.M. Hirschler, Q.M. Tao, *Eur. Polym. J.* **1986**, 22, 161.
- Cullis91 C.F. Cullis, M.M. Hirschler, Q.M. Tao, *Eur. Polym. J.* **1991**, 27, 281.
- Ehrenstein98 G.W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawel, „*Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*“, Carl Hauser Verlag, München, 1998
- Friedman69 H.L. Friedman, *Polym. Lett.* **1969**, 7, 41.
- Gijsman95 P. Gijsman, D. Tummers, K. Janssen, *Polym. Degrad. Stab.* **1995**, 49, 121.
- Gmelin39 "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Magnesium, Teil B", Sys.Nr.27, Verlag Chemie, Berlin 1939.
- Gottwald97 W. Gottwald, G. Wachter, "*IR-Spektroskopie für Anwender*", Wiley-VCH, Weinheim 1997.
- Green00 J. Green, "Phosphorus-containing Flame Retardants", in: *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, A.F. Grand, C.A. Wilkie, Eds., Marcel Dekker, New York 2000, p. 147.
- Hastie73 J.W. Hastie, *J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.* **1973**, 77A, 733.
- Herrera00 M. Herrera, G. Matuschek, A. Kettrup, *Thermochemic Acta* **2000**, 361, 69.
- Hirschler92 M.M. Hirschler, "Heat Release from Plastic Materials", in: *Heat Release in Fires*, V. Babrauskas, S.J. Grayson, Eds., Elsevier Science Publishers LTD, Barking 1992, p. 375.
- Hollemann85 A.F. Holleman, E. Wiberg, "*Lehrbuch der Organischen Chemie*", Walter de Gruyter, Berlin 1985.
- Hopkins96 D. Hopkins, J. G. Quintiere, *Fire Safety Journal* **1996**, 26, 241.
- Horn01 W. E. Horn, "Inorganic Hydroxides and Hydroxycarbonates: Their Function and Use as Flame-Retardant Additives", in: *Fire retardant materials*, A.R. Horrocks, D. Price, Eds., Woodhead Publishing Ltd., Cambridge 2001, p. 285.

## 9 Literaturverzeichnis

- Hornsby94 P.R. Hornsby, *Fire Mater.* **1994**, 18, 269.
- Hornsby96 P.R. Hornsby, J. Wang, R. Rotheron, G. Jackson, G. Wilkinson, K. Cossick, *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, 51, 235.
- ISO 5660 ISO 5660-1:2002, Reaction-to-fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate Part 1: heat release rate (cone calorimeter method).
- Kandola01 B.K. Kandola, A.R. Horrocks, P. Myler, D. Blair, *Composites: Part A* **2002**, 33, 805.
- Krevelen75 D.W. van Krevelen, *Polymer* **1975**, 16, 615.
- Krevelen76 D.W. van Krevelen, "*Properties of Polymers*", 2<sup>nd</sup> Edition, Elsevier, Amsterdam 1976.
- Küper94 G. Küper, J. Hormes, K. Sommer, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 1741.
- Levchik94 S.V. Levchik, L. Costa, G. Camino, *Polym. Degrad. Stab.* **1994**, 43, 43.
- Levchik97 S.R. Levchik, A.I. Balabanovich, G.F. Levchik, L. Costa, *Fire Mater.* **1997**, 21, 75.
- Levchik99 S. V. Levchik, E.D. Weil, M. Lewin, *Polym. Int.* **1999**, 48, 532.
- Lewin01 M. Lewin, E.D. Weil, "Mechanism and modes of action in flame retardancy of polymers", in: *Fire retardant materials*, A.R. Horrocks, D. Price, Eds., Woodhead Publishing Ltd., Cambridge 2001, p. 31.
- Lomakin99 S.M. Lomakin, G.E. Zaikov, "*Ecological Aspects of Polymer Flame Retardancy*", VSP, Netherlands 1999.
- Lyon00 R.E. Lyon, "Solid-State Thermochemistry of Flaming Combustion", in: *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, A.F. Grand, C.A. Wilkie, Eds., Marcel Dekker, New York 2000, p. 391.
- Lyon02 R.E. Lyon, "Ignition Resistance of Plastics", in: *Proceedings of 13th Annual BCC Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*, M. Lewin, Ed., BCC, Norwalk 2002. p. 14.
- Martel88 B. Martel, *J. App. Polym. Sci.* **1988**, 35, 1213.

- McLafferty95 F.W. McLafferty, F. Turecek, "Interpretationen von Massenspektren", Spektrum Verlag, Heidelberg 1995.
- McNeill90 I.C. McNeill, M. Zulfiqar, T. Kousar, *Polym. Degrad. Stab.* **1990**, 28, 131.
- Metcalfe01 E. Metcalfe, J. Tetteh "Combustion Toxicity and Chemometrics", in *Fire and Polymers*, L. Gordon, L. Nelson, C.A. Wilkie, Eds., Oxford University Press, New York, 2001, p.321.
- Moulder95 J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", J. Chastain, R.C. King, Eds., Physical Electronics Inc., Minnesota 1995.
- NISTa NIST. *NIST/EPA Gas-Phase Infrared Database*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg.
- NISTb NIST. *NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg.
- NISTc NIST. *Phase change data*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg.
- Peters79 E.N. Peters, *Flame Retardancy of Polymeric Materials* **1979**, 5, 113.
- Schartel02a B. Schartel, R. Kunze, D. Neubert, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 83, 2060.
- Schartel02b B. Schartel, R. Kunze, D. Neubert, U. Braun, "Mechanistic Studies on PA-66 Fire Retarded with Red Phosphorus", in: *Proceedings of 13th Annual BCC Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*, M. Lewin Ed., BCC, Norwalk. 2002. p. 93.
- Schartel03 B. Schartel, U. Braun, *e-Polymers* **2003**, art. no. 013.
- Schrader95 B. Schrader, "Infrared and Raman spectroscopy", Wiley-VCH, Weinheim 1995.
- Semenzin94 D. Semenzin, G. Etemad-Moghadam, D. Albouy, M. Koenig, *Tetra. Lett.* **1994**, 35, 3297.
- Shriver94 D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, "Inorganic Chemistry", Oxford University Press, Oxford 1994.
- Staggs01 J.E.J. Staggs, *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, 74, 433.

## 9 Literaturverzeichnis

- Troitzsch81 J. Troitzsch *“Brandverhalten von Kunststoffen”*, Carl Hanser Verlag München 1981.
- Troitzsch04 J. Troitzsch *“Plastics Flammability Handbook“*, Carl Hauser Verlag, München 2004
- UBA01 UBA, *“Substituting Environmentally Relevant Flame Retardants: Assessment Fundamentals”*, Research Report UBA-FB 000171/1e, Federal Environmental Agency’s TEXTE No. 40/2001, Federal Environmental Agency, Berlin 2001.
- Weil00 E.D. Weil, *“Formulation and Modes of Action of Red Phosphorus”*, in: *Proceedings of the 11th Annual BCC Conference on Flame Retardancy*, M. Lewin, Ed., BCC, Norwalk 2000, p. 179.
- West92 A.R. West, *“Grundlagen der Festkörperchemie”*, VCH, Weinheim 1992.
- Wichman03 I.S. Wichman, *Prog. in Energy Comb. Sci.* **2003**, 29, 247.
- Zhu97 X. Zhu, M. Elomaa, F. Sundholm, C.H. Lochmüller, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 3137.



## 10 Anhang

## 10.1 Ergänzende Abbildungen / Tabellen

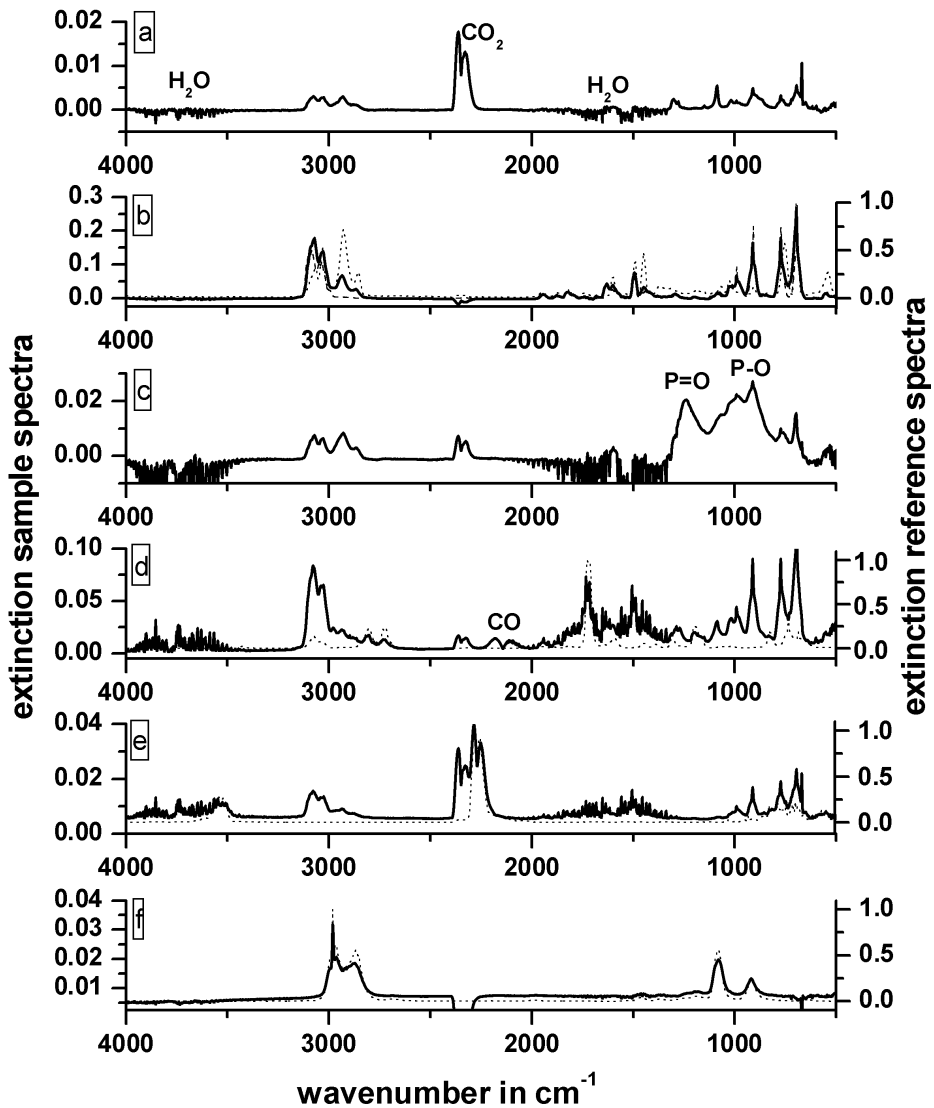


Abbildung 10.1 HIPS Materialien, exemplarische FT-IR Spektren (massiv), TG mit 10 K/min (a) HIPS bei 36 min in  $\text{N}_2$ , (b) HIPS bei 42 min in  $\text{N}_2$  mit Referenzspektren von Styrol (Striche) und Polystyrol Film (Punkte), (c) HIPS/ $\text{P}_r$  bei 49 min in  $\text{N}_2$ , (d) HIPS/ $\text{P}_r$  bei 43 min in syn. Luft mit Referenzspektrum von Benzaldehyd (Punkte), (e) HIPS/ $\text{P}_r$ /MelPP bei 38 min in  $\text{N}_2$  mit Referenzspektrum von HOCN, (f) HIPS/ $\text{PBT}_r$ / $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bei 30 min in  $\text{N}_2$  mit Referenzspektrum von THF

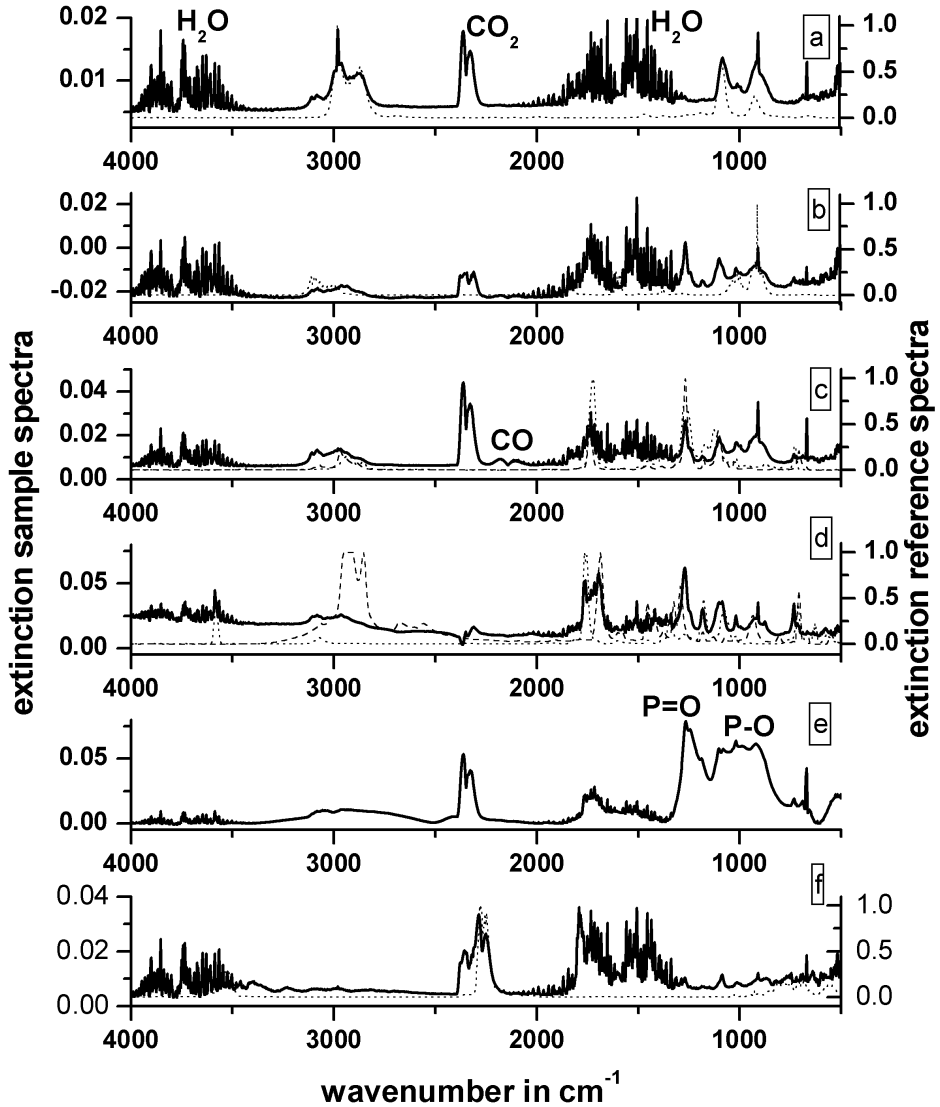


Abbildung 10.2 PBT Materialien exemplarische FT-IR Spektren (massiv), TG mit 10 K/min (a) PBT<sub>ZnO</sub> bei 34 min in N<sub>2</sub> mit Referenzspektrum von THF (Punkte), (b) PBT bei 38 min in N<sub>2</sub> mit Referenzspektren von Butadien (Punkte), (c) PBT<sub>ZnO</sub> bei 38 min in N<sub>2</sub> mit Referenzspektren von Polyester (Punkte) und Butylbenzoat (Striche), (d) PBT/P<sub>r</sub> bei 38 min in N<sub>2</sub> mit Referenzspektren von Benzoessäure (Punkte) und Festphasen Spektrum Benzoessäure (Striche), (e) PBT<sub>ZnO</sub>/P<sub>r</sub> bei 48 min in N<sub>2</sub> (f) PBT/P<sub>r</sub>/MelCy bei 34 min in N<sub>2</sub> mit Referenzspektrum von HOCN

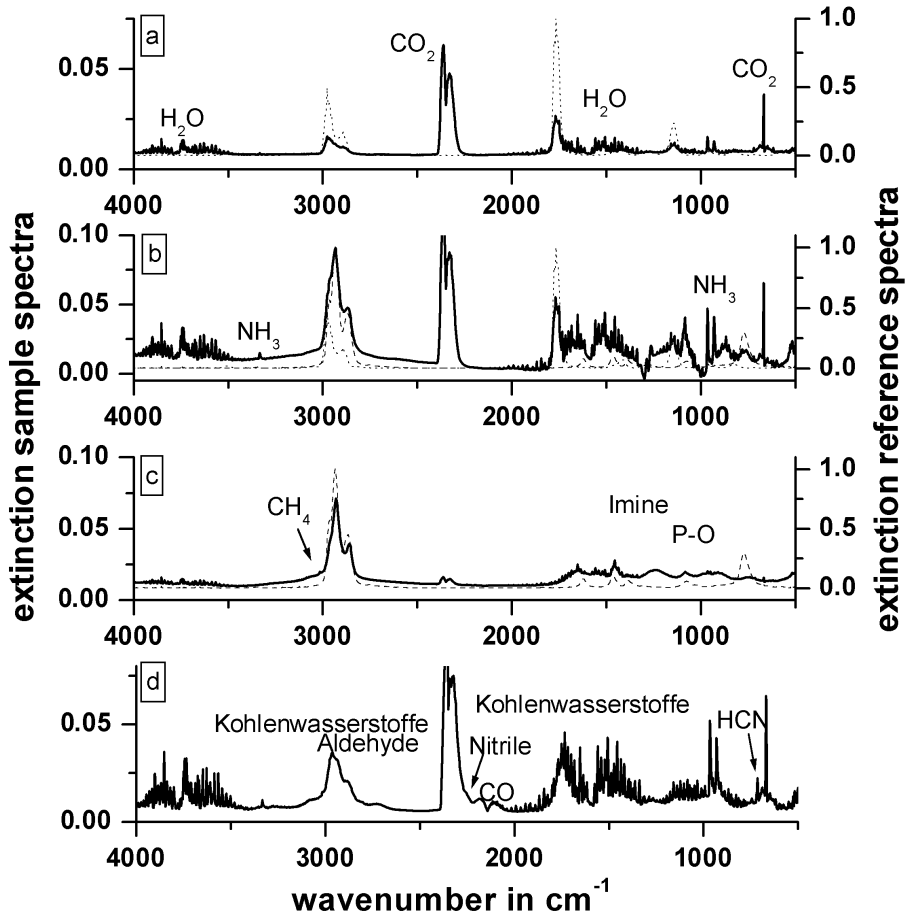


Abbildung 10.3 PA66 Materialien, exemplarische FT-IR Spektren (massiv), TG mit 5 K/min (a) PA66/P, bei 61 min in N<sub>2</sub> mit Referenzspektrum von Cyclopentanon, (b) PA66 bei 78 min in N<sub>2</sub> mit Referenzspektren von Cyclopentanon (Punkte) und Hexanamin (Striche), (c) PA66/P, bei 87 min in N<sub>2</sub> mit Referenzspektren von Hexanamin (Striche); (d) PA66/P, bei 41 min in syn. Luft

## 10 Anhang

Tabelle 10.1 Vergleich der Angaben zu Schwingungen von Phosphor-Sauerstoff-Wasserstoff Verbindungen in der Literatur [NISTa]

	Ox. Stufe	H-OPX	O=PXY	(O=) <sub>2</sub> PX	P-O-X	P <sub>r</sub>
P <sub>r</sub>	0					466
P <sub>4</sub> O	+0,5		1241s			603
P <sub>2</sub> O	+1		1270			
(PO) <sub>2</sub>	+2		1155			
HOPO	+3	3551	1253		841	
HOPO	+3	3227	1226		915	
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+3		1273		913	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	+5			1473	1158	735
PO <sub>3</sub> H	+5	3585		1451	1193	913

Tabelle 10.2 HIPS Materialien TG-MS Messungen, Übersicht über die detektierten spezifischen Massen und deren Intensitäten

Produkt	Detektierte, spezifische Massen in m/e	Intensität in a.u.	
		Literaturangabe	Messung
Kohlendioxid	44		
Wasser	17	0,25	0,29
	18	1,00	1,00
Styrol	50	0,15	0,19
	51	0,30	0,35
	77	0,25	0,17
	78	0,35	0,35
	103	0,40	0,24
	104	1,00	0,36
Methylstyrol	58	0,10	0,10
	115	0,20	0,27
	116	0,70	0,57
	118	1,00	0,62
Benzaldehyd	106		
Phosphor	124		
HOCN	43		
NH <sub>3</sub>	17		

*Tabelle 10.3 HIPS Materialien, Übersicht der produktspezifischen Banden und Massen der TG-FTIR bzw. TG-MS Messungen, anhand derer die Produktfreisetzungsraten bestimmt wurden*

Produkt	Bande in $\text{cm}^{-1}$	Massen in m/e
Kohlendioxid	2360	44
Wasser	3853	18
Kohlenmonoxid	2180	
Styrol	3070	104
Polystyrol	2930	
Methylstyrol		118
Benzaldehyd	2728	106
Butadien	-	54
Phosphor		124
Phosphoroxid	1240	
HOCN	2284	43
NH <sub>3</sub>	-	17
THF	2980	-

## 10 Anhang

*Tabelle 10.4 PBT Materialien TG-MS Messungen, Übersicht über die detektierten spezifischen Massen und deren Intensitäten*

Produkt	Detektierte, spezifische Massen in m/e	Intensität in a.u.	
		Literaturangabe	Messung
Kohlendioxid	44		
Wasser	17	0,25	0,29
	18	1,00	1,00
THF	41	0,45	0,60
	42	1,00	1,00
	71	0,30	0,30
	72	0,30	0,30
Butadien	50	0,30	0,30
	51	0,25	0,30
	54	0,80	0,80
Esterderivate	105		
	121		
	123		
	149		
Benzoessäure	122		
Terephthalsäure	166		
Benzol	50	0,20	0,25
	51	0,20	0,25
	77	0,15	0,25
	78	1,00	1,00
Phosphor	124		
	62		

*Tabelle 10.5 PBT Material, Übersicht der produktspezifischen Banden und Massen der TG-FTIR bzw. TG-MS Messungen, anhand derer die Produktfreisetzungsraten bestimmt wurden*

Produkt	Bande in cm <sup>-1</sup>	Massen in m/e
Kohlendioxid	2360	44
Wasser	3853	18
Butadien	908	54
Esterderivate	1724	105
Benzol		78
Tetrahydrofuran	2980	42
Terephthalsäure		166
Benzoessäure	1762	122
Phosphor		124
Phosphoroxid	1240	
HOCN	2284	

*Tabelle 10.6 PA66 Materialien, Übersicht der produktspezifischen Banden der TG-FTIR Messungen, anhand derer die Produktfreisetzungsraten bestimmt wurden*

Produkt	Bande in cm <sup>-1</sup>
Kohlendioxid	2360
Wasser	3853
Kohlenmonoxid	2180
Ammoniak	
Cyclopentanon	1764
Hexylderivate	2924
Methan	3017
Phosphor	
Phosphoroxid	1240

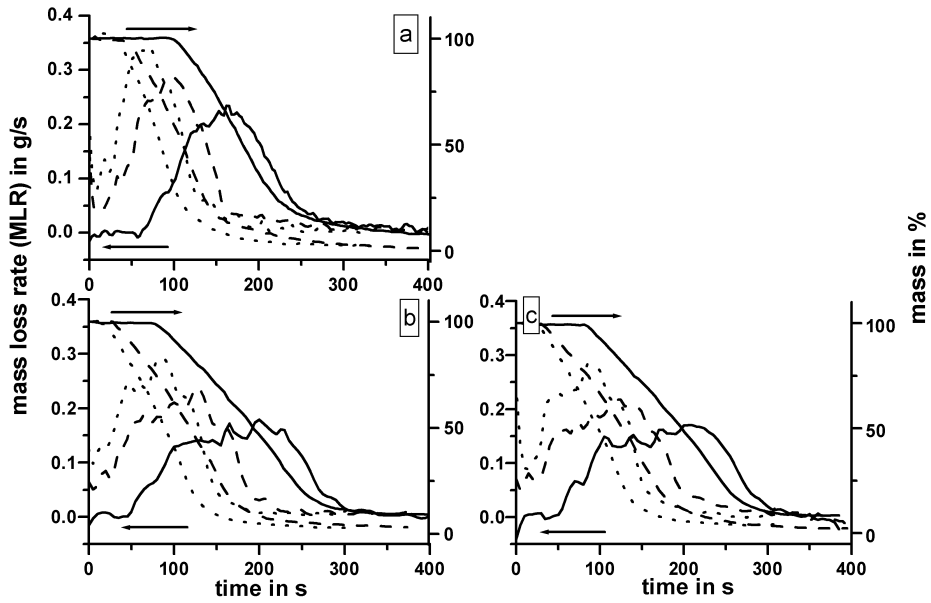


Abbildung 10.4 MLR und Masse von HIPS (a), HIPS/10Pr (b) und HIPS/7,5Pr (c) bei verschiedenen external heat fluxes ( $30 \text{ kW/m}^2 = \text{Kompakt}$ ,  $50 \text{ kW/m}^2 = \text{Striche}$ ,  $70 \text{ kW/m}^2 = \text{Punkte}$ )

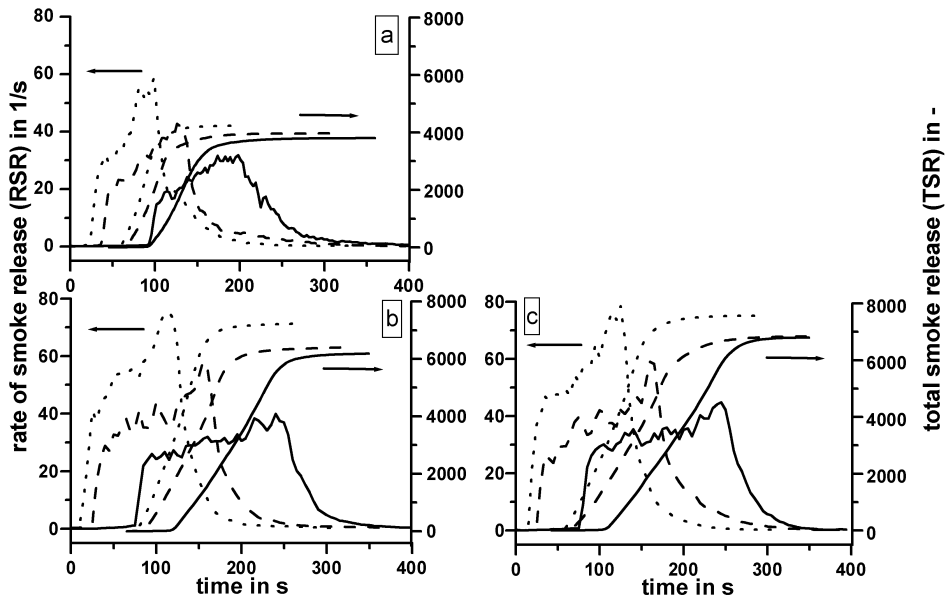


Abbildung 10.5 RSR und TSR von HIPS (a), HIPS/10Pr (b) und HIPS/7,5Pr (c) bei verschiedenen external heat fluxes ( $30 \text{ kW/m}^2 = \text{Kompakt}$ ,  $50 \text{ kW/m}^2 = \text{Striche}$ ,  $70 \text{ kW/m}^2 = \text{Punkte}$ )



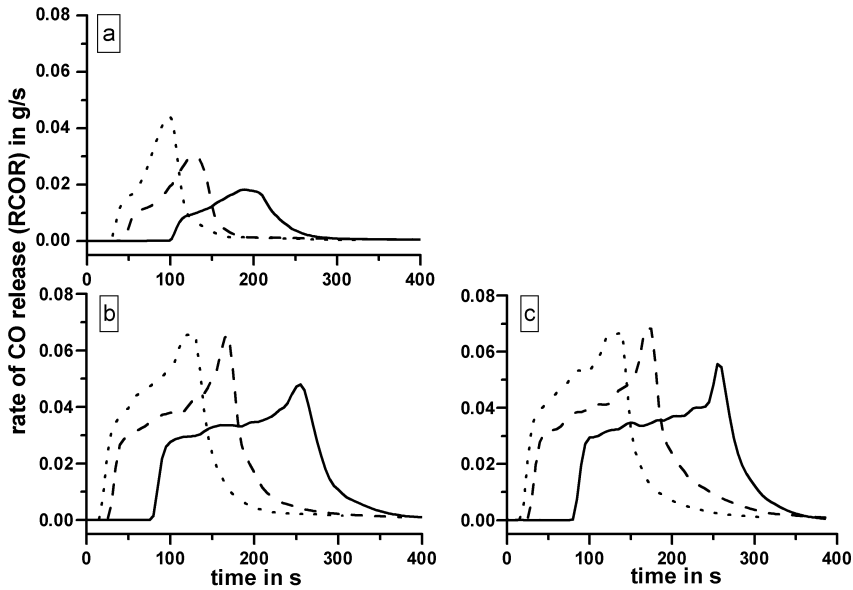


Abbildung 10.6 RCOR von HIPS (a), HIPS/10Pr (b) und HIPS/7,5Pr (c) bei verschiedenen external heat fluxes ( $30 \text{ kW/m}^2 = \text{Kompakt}$ ,  $50 \text{ kW/m}^2 = \text{Striche}$ ,  $70 \text{ kW/m}^2 = \text{Punkte}$ )

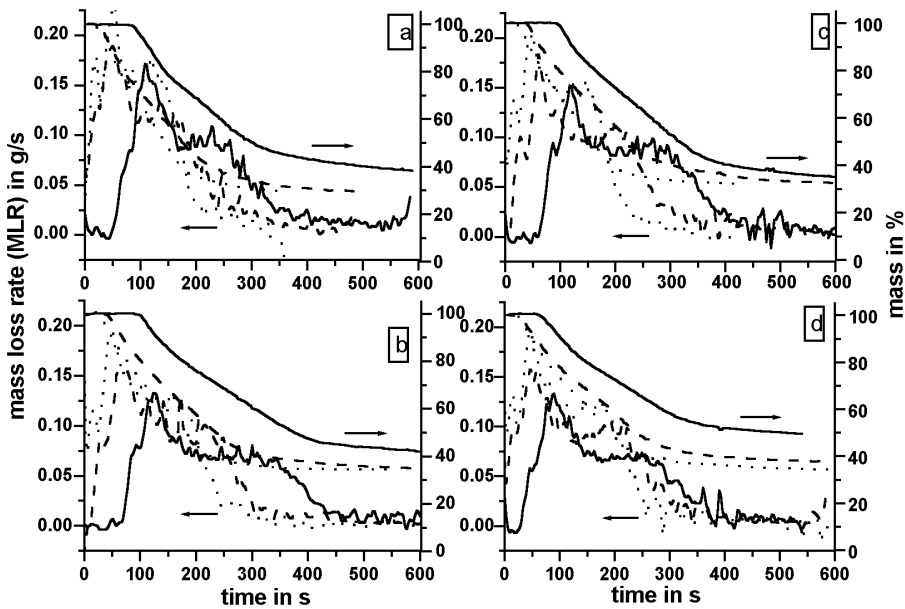


Abbildung 10.7 MLR und Masse von PBT (a), PBT/Pr (b), PBT<sub>2nO</sub> (c) und PBT<sub>2nO</sub>/10Pr (d) bei verschiedenen external heat fluxes ( $30 \text{ kW/m}^2 = \text{Kompakt}$ ,  $50 \text{ kW/m}^2 = \text{Striche}$ ,  $70 \text{ kW/m}^2 = \text{Punkte}$ )

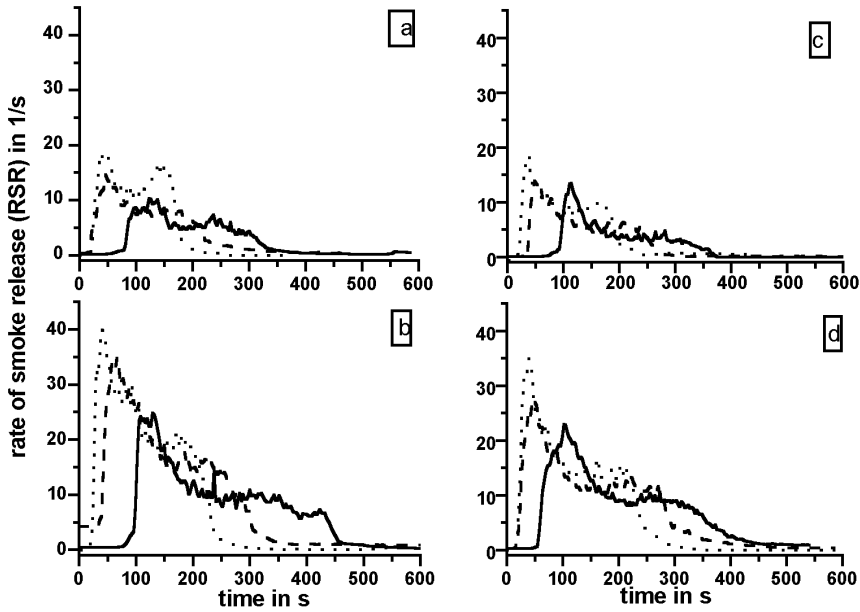


Abbildung 10.8 RSR von PBT (a), PBT/P<sub>r</sub> (b), PBT<sub>ZnO</sub> (c) und PBT<sub>ZnO</sub>/10P<sub>r</sub> (d) bei verschiedenen external heat fluxes (30 kW/m<sup>2</sup> = Kompakt, 50 kW/m<sup>2</sup> = Striche, 70 kW/m<sup>2</sup> = Punkte)

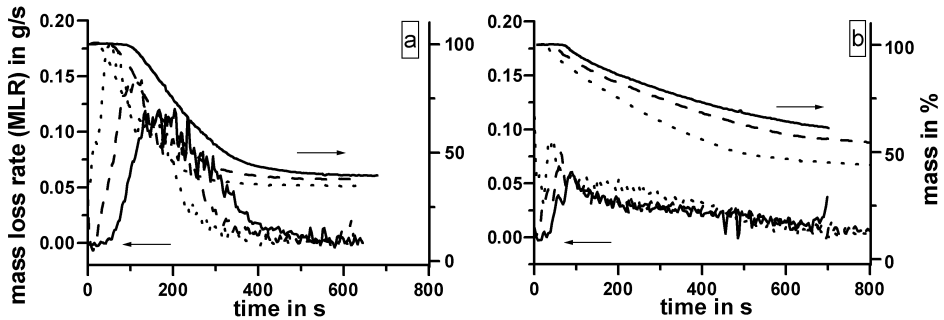


Abbildung 10.9 MLR und Masse von PA66 (a) und PA66/P<sub>r</sub> (b) bei verschiedenen external heat fluxes (40 kW/m<sup>2</sup> = Kompakt, 50 kW/m<sup>2</sup> = Striche, 75 kW/m<sup>2</sup> = Punkte)

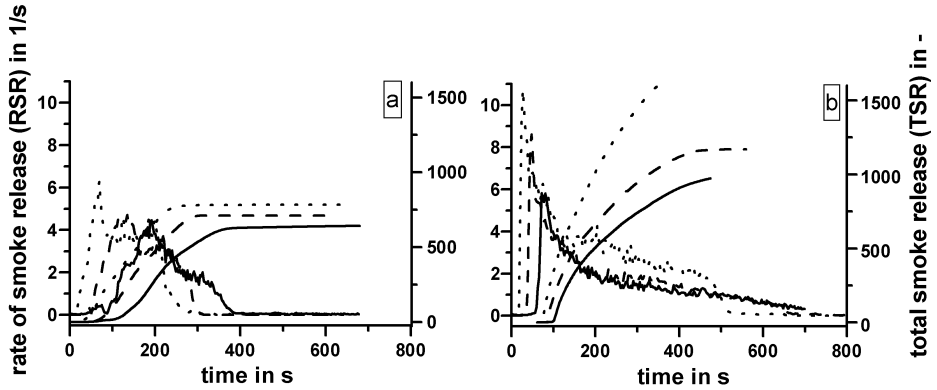


Abbildung 10.10 RSR und TSR von PA66 (a) und PA66/Pr (b) bei verschiedenen external heat fluxes ( $40 \text{ kW/m}^2 = \text{Kompakt}$ ,  $50 \text{ kW/m}^2 = \text{Striche}$ ,  $75 \text{ kW/m}^2 = \text{Punkte}$ )

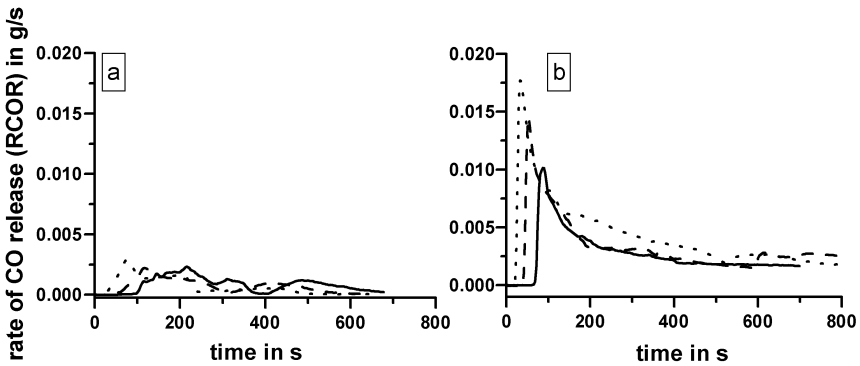


Abbildung 10.11 RCOR von PA66 (a) und PA66/Pr (b) bei verschiedenen external heat fluxes ( $40 \text{ kW/m}^2 = \text{Kompakt}$ ,  $50 \text{ kW/m}^2 = \text{Striche}$ ,  $75 \text{ kW/m}^2 = \text{Punkte}$ )

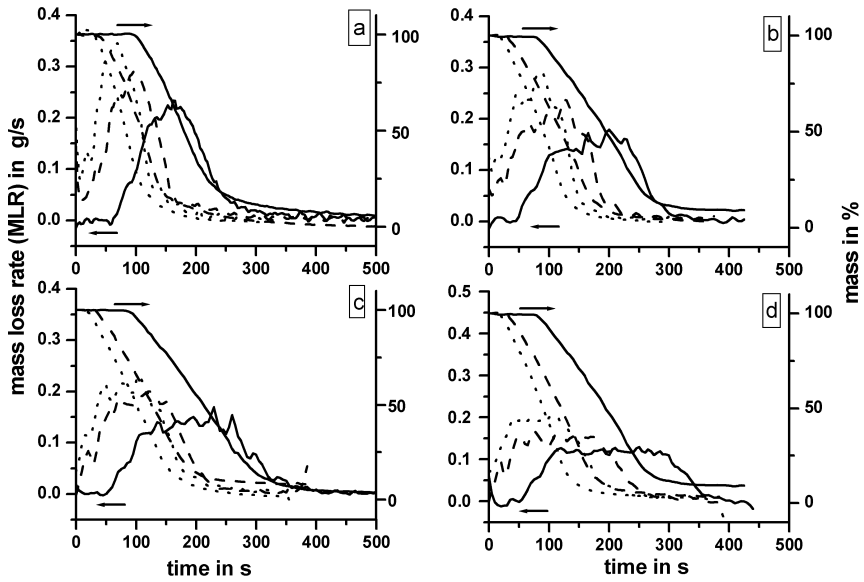


Abbildung 10.12 MLR und Masse von HIPS (a), HIPS/P, (b), HIPS/MeI PP (c) und HIPS/P<sub>1</sub>/MeI PP (d) bei verschiedenen external heat fluxes (30 kW/m<sup>2</sup> = Kompakt, 50 kW/m<sup>2</sup> = Striche, 70 kW/m<sup>2</sup> = Punkte)

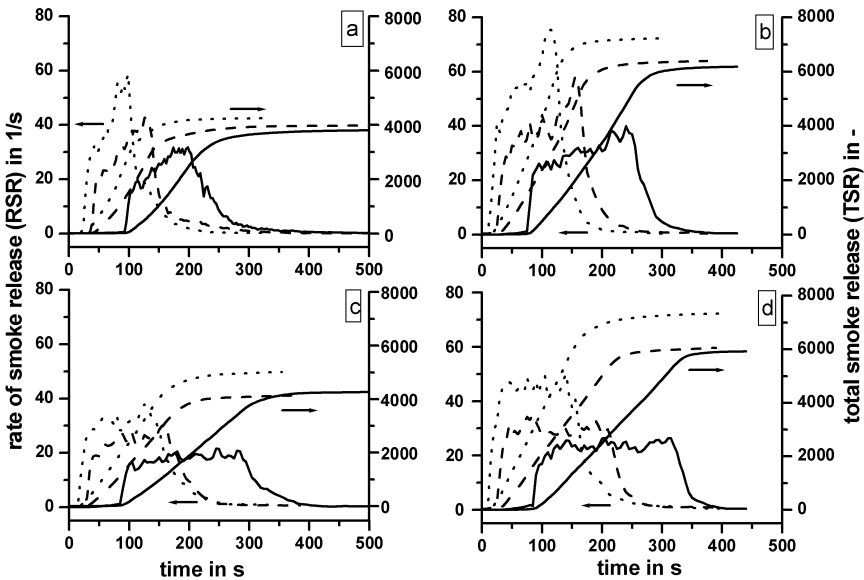


Abbildung 10.13 RSR und TSR von HIPS (a), HIPS/P, (b), HIPS/MeI PP (c) und HIPS/P<sub>1</sub>/MeI PP (d) bei verschiedenen external heat fluxes (30 kW/m<sup>2</sup> = Kompakt, 50 kW/m<sup>2</sup> = Striche, 70 kW/m<sup>2</sup> = Punkte)

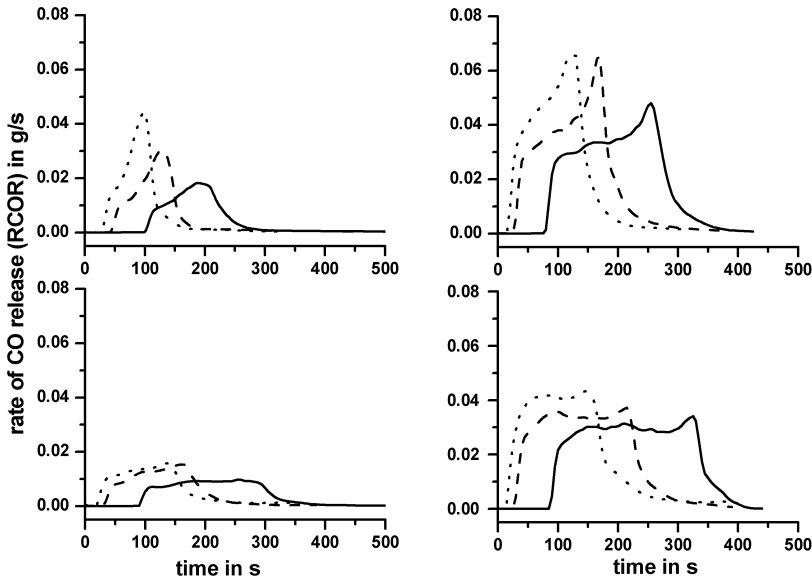


Abbildung 10.14 RCOR von HIPS (a), HIPS/ $P_r$  (b), HIPS/MelPP (c) und HIPS/ $P_r$ /MelPP (d) bei verschiedenen external heat fluxes ( $30 \text{ kW/m}^2$  = Kompakt,  $50 \text{ kW/m}^2$  = Striche,  $70 \text{ kW/m}^2$  = Punkte)

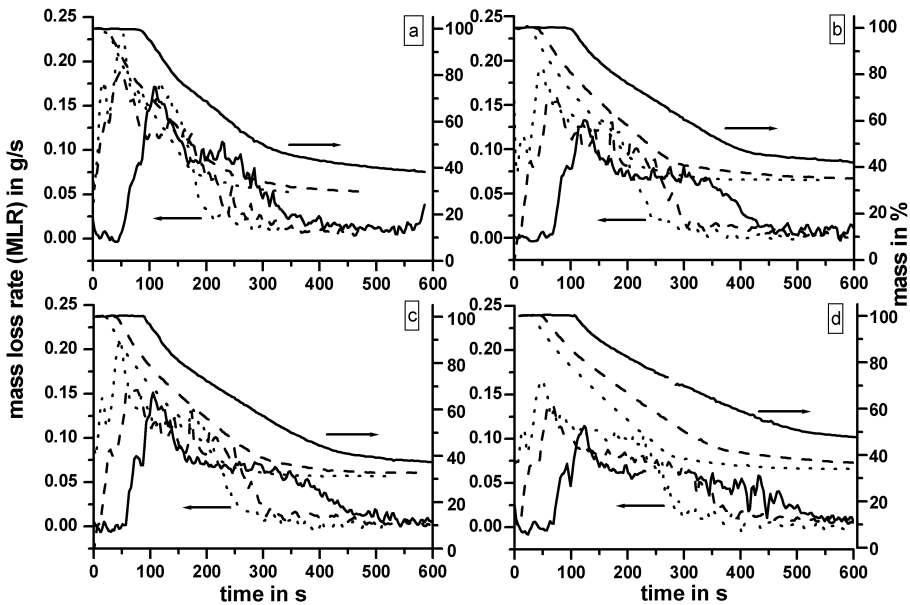


Abbildung 10.15 MLR und Masse von PBT (a), PBT/ $P_r$  (b), PBT/MelCy (c) und PBT/ $P_r$ /MelCy (d) bei verschiedenen external heat fluxes ( $30 \text{ kW/m}^2$  = Kompakt,  $50 \text{ kW/m}^2$  = Striche,  $70 \text{ kW/m}^2$  = Punkte)

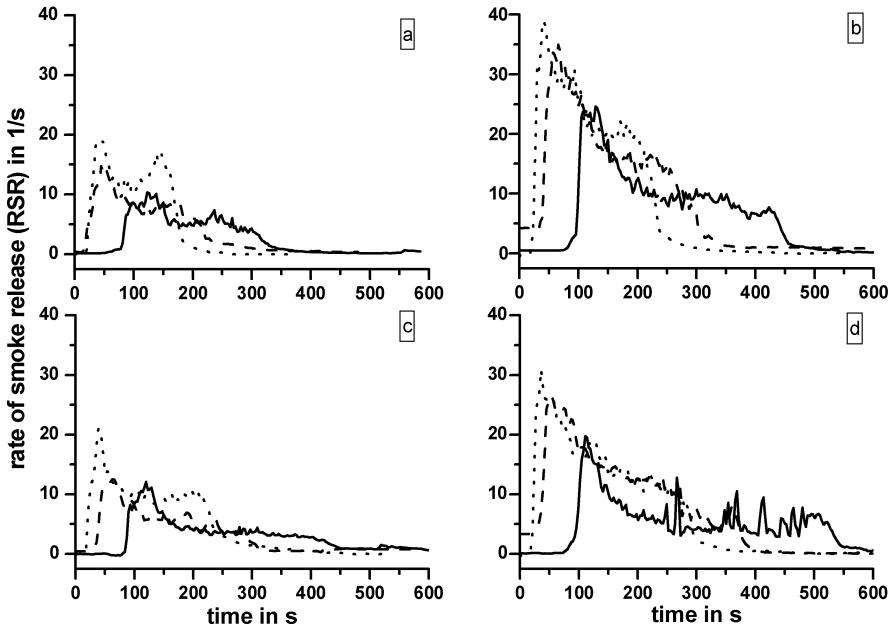


Abbildung 10.16 RSR von PBT (a), PBT/P<sub>r</sub> (b), PBT/MelCy (c) und PBT/P<sub>r</sub>/MelCy (d) bei verschiedenen external heat fluxes (30 kW/m<sup>2</sup> = Kompakt, 50 kW/m<sup>2</sup> = Striche, 70 kW/m<sup>2</sup> = Punkte)

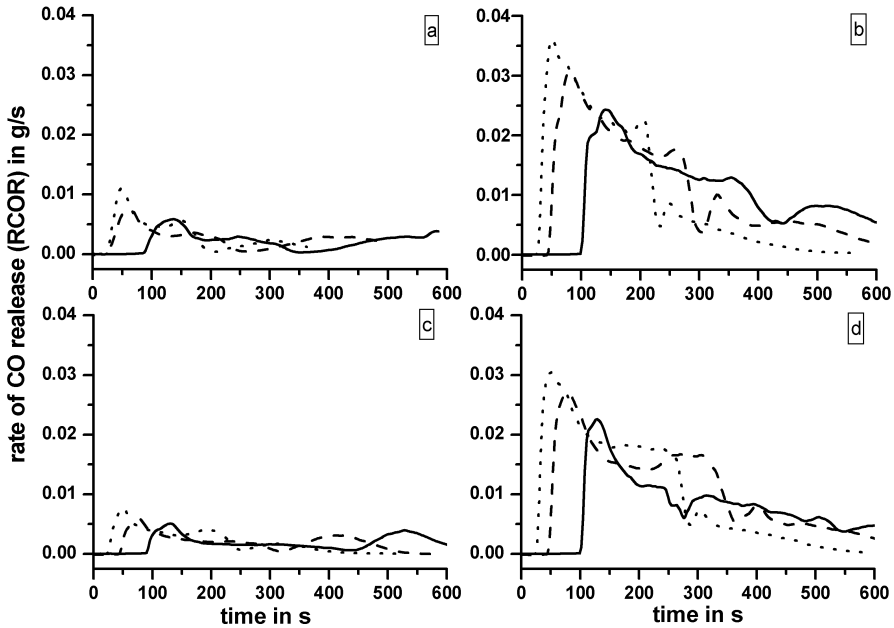


Abbildung 10.17 RCOR von PBT (a), PBT/P<sub>r</sub> (b), PBT/MelCy (c) und PBT/P<sub>r</sub>/MelCy (d) bei verschiedenen external heat fluxes (30 kW/m<sup>2</sup> = Kompakt, 50 kW/m<sup>2</sup> = Striche, 70 kW/m<sup>2</sup> = Punkte)

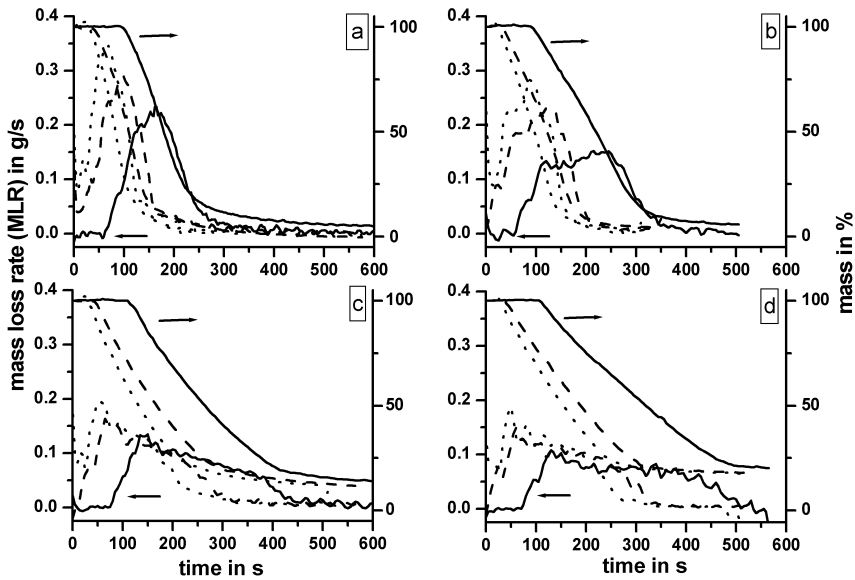


Abbildung 10.18 MLR und Masse von HIPS (a), HIPS/P, (b), HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub> (c) und HIPS/P/Mg(OH)<sub>2</sub> (d) bei verschiedenen external heat fluxes (30 kW/m<sup>2</sup> = Kompakt, 50 kW/m<sup>2</sup> = Striche, 70 kW/m<sup>2</sup> = Punkte)

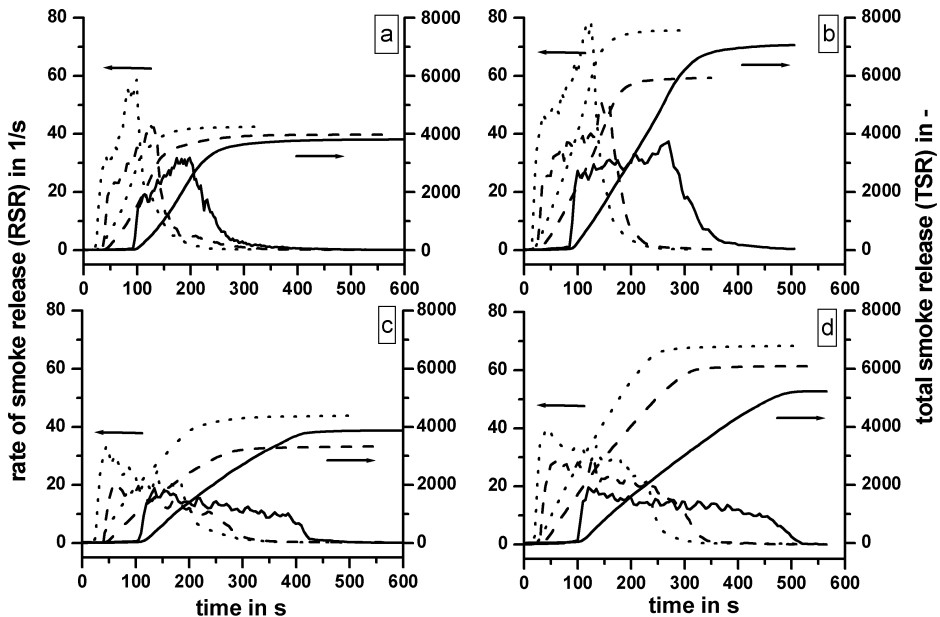


Abbildung 10.19 RSR und TSR von HIPS (a), HIPS/P, (b), HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub> (c) und HIPS/P/Mg(OH)<sub>2</sub> (d) bei verschiedenen external heat fluxes (30 kW/m<sup>2</sup> = Kompakt, 50 kW/m<sup>2</sup> = Striche, 70 kW/m<sup>2</sup> = Punkte)

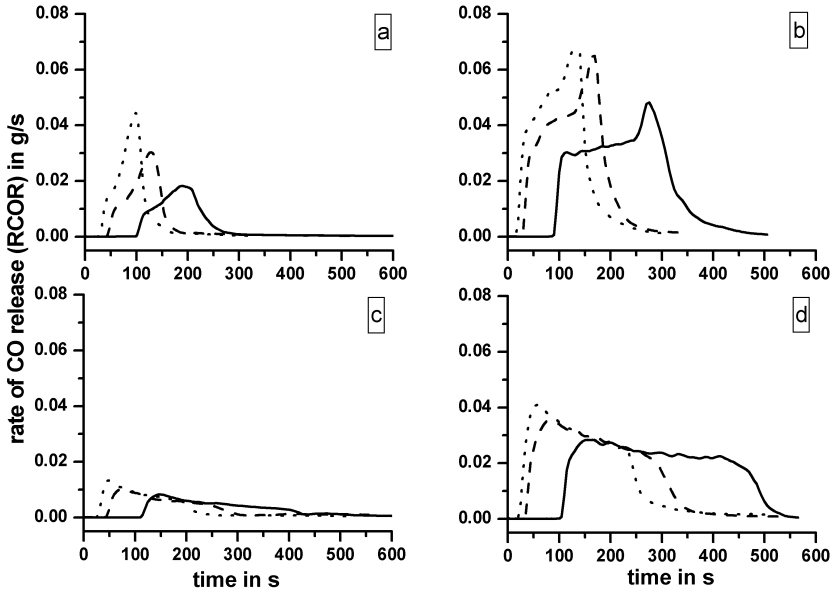


Abbildung 10.20 RCOR von HIPS (a), HIPS/P<sub>r</sub> (b), HIPS/Mg(OH)<sub>2</sub> (c) und HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> (d) bei verschiedenen external heat fluxes (30 kW/m<sup>2</sup> = Kompakt, 50 kW/m<sup>2</sup> = Striche, 70 kW/m<sup>2</sup> = Punkte)

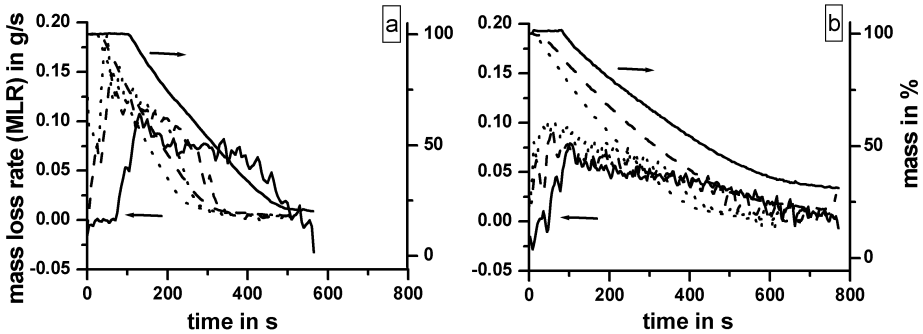


Abbildung 10.21 MLR und Masse von HIPS/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> (a) und HIPS/PBT/P<sub>r</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> (b) bei verschiedenen external heat fluxes (30 kW/m<sup>2</sup> = Kompakt, 50 kW/m<sup>2</sup> = Striche, 70 kW/m<sup>2</sup> = Punkte)



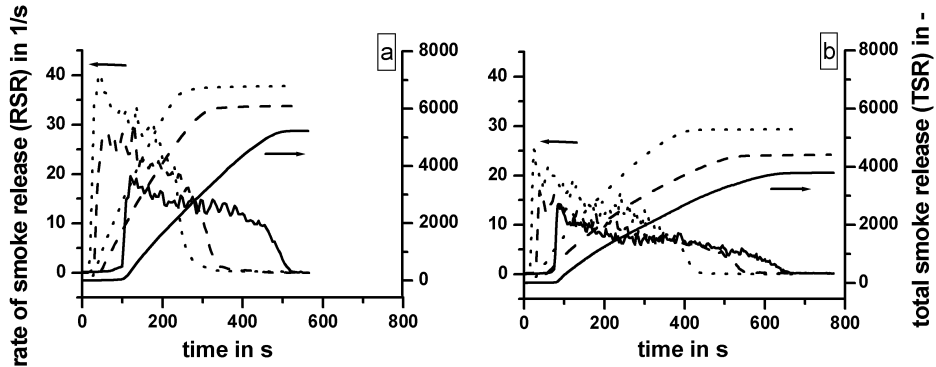


Abbildung 10.22 RSR und TSR von HIPS/P/Mg(OH)<sub>2</sub> (a) und HIPS/PBT/P/Mg(OH)<sub>2</sub> (b) bei verschiedenen external heat fluxes (30 kW/m<sup>2</sup> = Kompakt, 50 kW/m<sup>2</sup> = Striche, 70 kW/m<sup>2</sup> = Punkte)

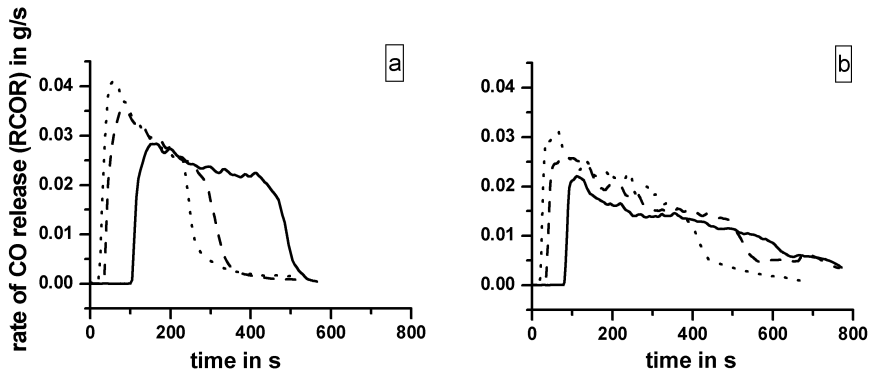


Abbildung 10.23 RCOR von HIPS/P/Mg(OH)<sub>2</sub> (a) und HIPS/PBT/P/Mg(OH)<sub>2</sub> (b) bei verschiedenen external heat fluxes (30 kW/m<sup>2</sup> = Kompakt, 50 kW/m<sup>2</sup> = Striche, 70 kW/m<sup>2</sup> = Punkte)

## 10.2 Abkürzungen

Tabelle 10.7 Übersicht der verwendeten Abkürzungen, englischer und deutscher Begriffe

Deutscher Ausdruck	Englischer Ausdruck	Abkürzung
Thermogravimetrie	Thermogravimetry	TG
Thermogravimetrie –Fourier transformierte Infrarot Spektroskopie	Thermogravimetry - Fourier-Transform Infrared Spectroscopy	TG-FTIR
Thermogravimetrie – Massen Spektrometrie	Thermogravimetry – Mass Spectroscopy	TG-MS
Differentielle Thermogravimetrie	Differential Thermogravimetry	DTG
Differentielle Thermoanalyse	Differential Thermo Analysis	DTA
	Differential Scanning Calorimetry	DSC
	Single Point Differential Thermo Analysis	SDTA
Röntgenphotoelektronenspektroskopie	X-ray photoelctronspectroscopy	XPS
	Limited Oxygen Index	LOI
externer Wärmeeintrag	external heat flux	
Wärmefreisetzungsrate	heat release rate	HRR
maximale Wärmefreisetzungsrate	peak of heat release	pHRR
	steady heat release	sHRR
integrierte Wärmefreisetzungsrate	total heat release	THR
gesamte Wärmefreisetzung	total heat evolved	THE
Rauchentwicklungsrate	rate of smoke release	RSR
gesamte Rauchentwicklung	total smoke release	TSR
CO Entwicklungsrate	rate of CO release	RCOR
gesamte CO Entwicklung	CO release	COR
Rückstand	residue	
Graphit-artiger Kohlenstoffrückstand	char	
Massenverlustrate	mass loss rate	MLR
absoluter Massenverlust	total mass loss	TML
Polymer Massenverlust	polymer mass loss	PML
Verbrennungswärme	heat of combustion	
Zündzeitpunkt	time to ignition	$t_{ign}$
Entflammbarkeit	flammability	

Tabelle 10.7 Fortsetzung verwendete Abkürzungen und Begriffe

Deutscher Ausdruck	Englischer Ausdruck	Abkürzung
Flammenerlöschungszeitpunkt	flame out	
Branddauer	burning time	

Tabelle 10.8 Übersicht der Materialabkürzungen

Ausdruck	Abkürzung	Struktur
Schlagfest modifiziertes Polystyrol (High Impact Polystyrene)	HIPS	$(C_8H_8)_n$
Polybutylenterephthalat	PBT	$(C_{12}H_{12}O_4)_n$
Polyhexamethylenadipamid	PA 66	$(C_{12}H_{22}O_2N_2)_n$
Roter Phosphor	P <sub>r</sub>	
Magnesiumhydroxid		Mg(OH) <sub>2</sub>
Melaminpolyphosphat	MelPP	$[(P_nO_{3n+1})(C_3H_7N_6)_{n+2}]$
Melamincyanurat	MelCy	$(C_3H_2O_3N_3)(C_3H_7N_6)$
Kohlendioxid		CO <sub>2</sub>
Kohlenmonoxid		CO
Wasser		H <sub>2</sub> O
Tetrahydrofuran	THF	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
Ammoniak		NH <sub>3</sub>
Isocyan säure		HOCN
Cyan säure		HCN
Cyanursäure		C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub>
Methan		CH <sub>4</sub>

## Danksagung

Bei der Erstellung meiner Doktorarbeit wurde mir von verschiedenen Seiten durch Rat und Tat Unterstützung zuteil. Denjenigen Personen, deren Beitrag das normale Maß üblicher Zusammenarbeit überstieg, möchte ich an dieser Stelle meinen speziellen Dank aussprechen.

Prof. Dr. Hennecke und Dr. Schartel von der BAM gilt mein besonderer Dank für die Bereitstellung des Themas, die wissenschaftliche und fachliche Unterstützung und die freundliche Betreuung.

Für die Finanzierung des Projektes und die Bereitstellung der Probenmaterialien danke ich Dr. J. Engelmann und Dr. F. Gruber von der BASF, sowie dem Doktorandenprogramm der BAM.

Besonders herzlich danke ich meinen Kolleginnen und Kollegen der Fachgruppe VI.1 von der BAM für die ihre Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft, speziell Matthias Bartholmai, Petra Fengler, Uta Knoll, Dietmar Neubert und Volker Wachtendorf.

Bei Thomas Braun bedanke ich mich für viele Anregungen und Diskussionen zur Arbeit und seinen menschlichen Beistand, sowie bei Christel und Ulrich Hagendorf, die zuvor zuständig waren.

Darüber hinaus möchte ich mich bei den zahlreichen Stationen der liebevollen Kinderbetreuung bedanken, ohne deren Hilfe das organisatorische Zustandekommen der Arbeit nicht möglich gewesen wäre: die Kindertagesstätte Clayallee, die Athene Grundschule, der Schülerladen Bettina Brentano und der Krümelclub in der Drakestrasse.

Die Arbeit ist Aki gewidmet.