

M.Sc. Bettina Dittrich

**Graphen als Flammenschutzmittel  
in Thermoplast-Kompositen**

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

Impressum

**Graphen als Flammenschutzmittel  
in Thermoplast-Kompositen**

2014

Herausgeber:

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung  
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 © 2014 by

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Layout: BAM-Referat Z.8

ISSN 1613-4249

ISBN 978-3-9816380-6-6

# **Graphen als Flammenschutzmittel in Thermoplast-Kompositen**

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

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

vorgelegt von

M.Sc. BETTINA DITTRICH  
aus Neuburg a. d. Donau

1. Gutachter: Priv.-Doz. Dr. rer. nat. habil. Bernhard Schartel
2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Rainer Haag

Disputation am 30. April 2014

Berlin 2014



Im Folgenden möchte ich allen Menschen danken, die mich in den letzten dreieinhalb Jahren auf meinem Weg zur Promotion begleitet haben.

Mein erster Dank gilt Herrn Dr. habil. Bernhard Schartel für die Bereitstellung des Themas, für die wissenschaftliche Betreuung und die Begutachtung der Arbeit. Seine konstruktiven Anregungen und sein stetiges Bemühen um eine hohe wissenschaftliche Qualität trugen maßgeblich zum Gelingen der Arbeit bei. Ebenfalls vielen Dank für die Möglichkeit und das Vertrauen die Ergebnisse auf internationalen Tagungen präsentieren zu können.

Herrn Prof. Dr. Rainer Haag möchte ich für die Übernahme der Begutachtung der Arbeit danken.

Besonders danken möchte ich meinen aktuellen und vergangenen Kollegen des Themenbereichs „Flammschutz“ an der BAM: Marie-Claire Despinasse, Andreas Hörold, Michael Morys, Dr. Kirsten Langfeld, Dr. Antje Wilke, Aleksandra Sut, Daniele Frasca, Sebastian Rabe, Sebastian Timme, Huajie Yin, Karoline Täuber, John Burbank, Sven Brehme, Dr. Henrik Seefeldt, Dr. Eliza Wawrzyn, Dr. Birgit Perret, Dr. Emanuela Gallo, Dr. Guang-Mei Wu und Dr. Florian Kempel. Die großartige Arbeitsatmosphäre der Gruppe, die fachlichen und nicht-fachlichen Gespräche und der tolle Zusammenhalt machen die letzten Jahre zu einer unvergesslichen Zeit.

Mein Dank gilt auch besonders Horst Bahr und Patrick Klack für die vielfachen Einweisungen, Hilfestellungen und Erklärungen der Messmethoden. Michael Schneider und dem Werkstatt-Team danke ich für die jederzeit schnelle Fertigung von Werkstücken.

Mein Dank gilt auch allen weiteren Kollegen der BAM, die durch ihre Hilfe zum Gelingen dieser Promotion beigetragen haben. Ins besonders danke ich Christian Huth für unzählige Rheologie Messungen, Stefan Zirker für die Bereitstellung der Hot Disk und Christiane Weimann für ihre Hilfe am REM.

Diese Promotion steht im Kontext des Verbundprojekts FUNgraphen. Mein Dank für die gute Zusammenarbeit gilt allen Projektteilnehmern. Ein riesiges Dankeschön an meine Projektpartner Karen-Alessa Wartig, Daniel Hofmann und Prof. Dr. Rolf Mülhaupt von der Universität Freiburg für die Herstellung meiner Proben und für die großartige Zusammenarbeit bei der Publikation unserer Ergebnisse. Ein weiteres Dankeschön für die Herstellung von Proben geht an Sabrina Kerling, Chimezie Okolieocha und Prof. Dr. Volker Altstädt von der Universität Bayreuth. Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung BMBF (Vorhaben 03X0111C) danke ich für die finanzielle Unterstützung des Projekts.

Mein Dank gilt auch meinen Eltern, die mich während der ganzen Zeit als Studentin und Doktorandin jederzeit unterstützt haben.

Zum Schluss möchte ich meinem Freund für unsere gemeinsame Zeit danken.



# *Per aspera ad astra*

*Auf steinigen Wegen zu den Sternen*

(Seneca)





## KURZFASSUNG

Seit der erstmaligen erfolgreichen Isolierung von Graphen gilt das zweidimensionale Kohlenstoff Nanomaterial mit der Dicke eines Atoms als vielversprechender Füllstoff für multifunktionale Polymerwerkstoffe. Die Multifunktionalität beinhaltet auch die erwartete Flammenschutzwirkung von Graphen Nanopartikeln.

In der vorliegenden Arbeit wurde Graphen hinsichtlich seiner Flammenschutzwirkung und seines Einflusses auf Werkstoffeigenschaften wie die elektrische Leitfähigkeit in Polymer Nanokompositen charakterisiert. Durch den Vergleich mit anderen, kommerziell erhältlichen, Kohlenstoffmaterialien mit unterschiedlicher Morphologie (sphärisch, Röhren, dicke Plättchen aus 50 bis 100 Graphen Lagen und dünne Schichten aus 10 Graphen Lagen) wurde die Effektivität von Graphen eingeordnet und Rückschlüsse über die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zwischen Partikelmorphologie und Nanokomposit Merkmalen gezogen. Graphen wurde mit halogenfreien Flammenschutzmitteln, die Vertreter der unterschiedlichen Flammenschutzmechanismen (chemische und physikalische Wirkungsweise, Gas- und Festphasenaktivität) sind, kombiniert. Dabei wurde die Einsatzmöglichkeit von Graphen als Hilfsstoff zur Verbesserung der Flammenschutzwirkung der verwendeten halogenfreien Systeme untersucht.

Die Untersuchungen umfassten den thermischen Abbau, die Entflammbarkeit und das Verhalten während einer erzwungenen Verbrennung, aber auch Schlüsselexperimente. Die Schlüsselexperimente führten zum tieferen Verständnis der beobachteten Brandeigenschaften durch die Aufklärung von Wirkmechanismen und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Die teilweise selbstkonzipierten und –entwickelten Schlüsselexperimente umfassten das rheologische Verhalten, die Partikelverteilung, die Wärmeabsorption und –leitfähigkeit, die strukturelle Qualität des Brandrückstandes und den Temperaturverlauf innerhalb und an der Rückseite einer brennenden Probe.

Der dünne Schichtpartikel Graphen war besser in der Polymermatrix dispergiert als die zu vergleichenden Kohlenstoffmaterialien. Graphen bildete bei vergleichsweise niedrigeren Konzentrationen ein zusammenhängendes Partikelnetzwerk aus, das für die elektrische Leitfähigkeit der Komposite verantwortlich ist und die Viskosität der Polymerschmelze erhöhte. Durch das Zusammenwirken von erhöhter Schmelzviskosität und dem Labyrinth Effekt des Partikelnetzwerkes verschob Graphen den Beginn des Polymerabbaus am deutlichsten zu höheren Temperaturen. In den Entflammbarkeitstests Sauerstoffindex und UL 94 führte die erhöhte Schmelzviskosität aufgrund fehlenden Abfließens und Abtropfens zur vermehrten Bereitstellung von Brennstoff und abhängig vom Matrixpolymer teilweise zu einer Verschlechterung der Einstufung. Die ausschließlich festphasenaktive Flammenschutzwirkung von Graphen beruhte auf der Bildung einer Rückstandsschicht, die aus den jeweiligen Kohlenstoffpartikeln bestand und als Hitzeschild wirkte. Im Vergleich zu den anderen Kohlenstoffmaterialien hatte die Rückstandsstruktur der Graphen Komposite

## *KURZFASSUNG*

eindeutig die höchste Qualität und reduzierte die (maximale) Wärmeabgaberate am stärksten.

In Kombination mit den halogenfreien Flammenschutzsystemen bestimmte das Wirkprinzip der einzelnen Systeme die Verwendbarkeit von Graphen als Hilfsmittel. Ein kommerzielles, intumeszentes Flammenschutzmittelsystem reagierte sehr empfindlich auf die durch Graphen erhöhte Viskosität der kondensierten Phase und tolerierte nur sehr geringe Graphenmengen ohne Verschlechterung der Intumeszenz. In einem gasphasenaktiven Flammenschutzmittel fügte Graphen durch Rückstandsbildung einen Festphasenmechanismus hinzu und senkte die Brandausbreitung und somit das Brandrisiko noch einmal deutlich. Graphen und ein rückstandsbildendes Metallhydroxid verstärkten sich synergistisch hinsichtlich der Rückstandsqualität und der Entflammbarkeitstests.

Mit den erhaltenen Ergebnissen ist eine umfassende Charakterisierung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zwischen Partikelmorphologie und Compositeigenschaften und die Einordnung von Graphen in die Reihe der Kohlenstoff-Nanopartikel möglich. Die aufgeklärten Wirkprinzipien von Graphen in Nanokompositen, wie auch in Kombination mit unterschiedlichen Flammenschutzsystemen, bilden die Grundlage für eine weitere Optimierung des zweidimensionalen Kohlenstoff-Nanomaterials Graphen als Flammenschutzmittel.

## ABSTRACT

Since the first successful isolation of graphene, the two dimensional, one atom thick carbon nanomaterial is considered as promising filler for multifunctional plastic materials. This includes an expected flame retardancy effect in graphene nanocomposites caused by the nanoparticle.

In this study, the flame retardancy effect of graphene was characterized as well as its influence on polymer nanocomposite properties like electrical conductivity. By comparing with other carbon nanomaterials of varying morphology (spherical, tubular, platelets of 50 to 100 single graphene layers and layers of ten single graphene layers), the efficiency of graphene was ranked and the structure-property-relationship between particle morphology and material property was revealed. Graphene was investigated as adjuvant for three halogen-free flame retardants representing different flame retardancy mechanisms (chemical and physical action, gas and condensed phase activity).

The materials were investigated according to its pyrolysis behavior, reaction to small flame and burning behavior under forced flaming conditions. Additionally, partly self designed key experiments were performed like the investigation of the rheological behavior, particle dispersion, heat absorption, thermal conductivity, structural quality of residue and temperature development inside and on the backside of a burning sample. Due to the key experiments, a deeper understanding of the nanoparticles' modes of action was obtained and the structure-property-relationships were explained.

The thinly layered graphene particles showed the best particle dispersion within the group of carbon materials. An interconnected particle network of graphene was established throughout the polymer matrix at comparatively low concentrations. By overcoming the percolation threshold, electrical conductivity occurred for the nanocomposites. The particle network caused an increase in melt viscosity that hindered the diffusion of the pyrolysis gases and delayed the release. The shift of mass loss onset to higher temperatures was intensified by the labyrinth effect of the nanoparticle network. The increased viscosity provided the flame zones of oxygen index and UL 94 test with additional fuel as flowing and dripping off of the polymer melt stopped and the material was kept in the pyrolysis zone. The flame retardancy mechanism of graphene took place exclusively in the condensed phase by the formation of a residual protection layer consisting of the nanoparticles and heat shielding. Compared to the other carbon materials, the highest quality of residue structure was observed in case of the graphene nanocomposites. Consequently, graphene was the most effective flame retardant in changing the burning behavior and reducing the (peak) heat release rate.

The usability of graphene as adjuvant in halogen-free flame retardants is determined by the flame retardants modes of action. A commercial intumescent system was very sensitive to

## *ABSTRACT*

the increase of condensed phase viscosity due to graphene. Only very low amounts of graphene were tolerated without inhibiting the intumescence. In an exclusively gas phase active flame retardancy system, graphene was able to add condensed phase activity by residue formation and so to reduce flame spread and fire risk. By strongly enhancing the residual structure, synergistic effects occurred between graphene and a residue forming metal hydroxide in terms of reaction to small flame.

The obtained results allow characterizing the structure-property-relationship between particle morphology and composite properties comprehensively. By comparing with commercially used carbon materials, graphene was ranked according to its flame retardant and filler efficiency. Understanding of the nanoparticles' modes of action - in nanocomposites as well as in combination with different flame retardants – gives an hint how to further optimize the use of the two dimensional carbon nanomaterial graphene as polymer filler.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>KURZFASSUNG .....</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XI</b>
<b>INHALTSVERZEICHNIS .....</b>	<b>XIII</b>
<b>1 EINLEITUNG UND ZIEL DER ARBEIT .....</b>	<b>1</b>
<b>2 GRAPHEN ALS NEUARTIGES NANOFLAMMSCHUTZMITTEL .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 NANOMATERIALIEN ALS FLAMMSCHUTZMITTEL: STAND DER         TECHNIK.....</b>	<b>5</b>
<b>2.2 AUSWAHL DER UNTERSUCHTEN NANOMATERIALIEN UND         FLAMMSCHUTZSYSTEME .....</b>	<b>6</b>
<b>2.3 POLYMEREIGENSCHAFTEN ZUR BESTIMMUNG VON         BRANDVERHALTEN UND FLAMMSCHUTZWIRKUNG UND IHRE         UNTERSUCHUNGSMETHODEN .....</b>	<b>10</b>
<b>3 FLAMMSCHUTZWIRKUNG VON HOCHEXFOLIERTEM GRAPHEN IM VERGLEICH ZU KOHLENSTOFFMATERIALIEN ANDERER MORPHOLOGIE.....</b>	<b>19</b>
<b>3.1 IN POLYPROPYLEN.....</b>	<b>19</b>
<b>3.1.1 BRANDEIGENSCHAFTEN DES MATRIXPOLYMERS .....</b>	<b>19</b>
<b>3.1.2 DISPERGIERUNG DER FÜLLSTOFFE .....</b>	<b>20</b>
<b>3.1.3 RHEOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN.....</b>	<b>21</b>
<b>3.1.4 PYROLYSE .....</b>	<b>22</b>
<b>3.1.5 ENTZÜNDUNG &amp; ENTFLAMMBARKEIT.....</b>	<b>24</b>
<b>3.1.6 BRANDVERHALTEN.....</b>	<b>28</b>
<b>3.2 IN HALOGENHALTIG FLAMMGESCHÜTZTEM POLYPROPYLEN .....</b>	<b>32</b>
<b>3.2.1 BRANDEIGENSCHAFTEN DES MATRIXPOLYMERS .....</b>	<b>32</b>
<b>3.2.2 DISPERGIERUNG DER FÜLLSTOFFE .....</b>	<b>34</b>
<b>3.2.3 RHEOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN.....</b>	<b>35</b>
<b>3.2.4 PYROLYSE .....</b>	<b>37</b>
<b>3.2.5 ENTZÜNDUNG UND ENTFLAMMBARKEIT .....</b>	<b>38</b>
<b>3.2.6 BRANDVERHALTEN.....</b>	<b>41</b>
<b>3.3 SCHLUSSFOLGERUNGEN.....</b>	<b>44</b>

<b>4 EINFLUSS DER FÜLLSTOFFKONZENTRATION AUF DIE KUNSTSTOFFEIGENSCHAFTEN</b> .....	<b>45</b>
4.1 KRISTALLISATIONSTEMPERATUREN .....	45
4.2 ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT .....	46
4.3 THERMISCHE LEITFÄHIGKEIT .....	48
4.4 RHEOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN .....	49
4.5 PYROLYSE .....	52
4.6 ENTFLAMMBARKEIT .....	57
4.7 BRANDVERHALTEN .....	59
4.8 SCHLUSSFOLGERUNGEN .....	63
<b>5 HALOGENFREIE GRAPHEN / FLAMMSCHUTZMITTEL KOMBINATIONEN</b> .....	<b>65</b>
5.1 GRAPHEN & PHOSPHORHALTIGES FLAMMSCHUTZMITTEL ALUMINIUMDIETHYLPHOSPHINAT .....	65
5.1.1 PYROLYSE .....	65
5.1.2 BRANDVERHALTEN .....	66
5.1.3 ENTFLAMMBARKEIT .....	68
5.2 GRAPHEN & INTUMESZENTES AMMONIUMPOLYPHOSPHAT BASIERTES FLAMMSCHUTZMITTEL .....	69
5.2.1 PYROLYSE .....	69
5.2.2 BRANDVERHALTEN .....	71
5.2.3 ENTFLAMMBARKEIT .....	74
5.3 GRAPHEN IN KOMBINATION MIT DEM MINERALISCHEN FÜLLSTOFF MAGNESIUM HYDROXID .....	75
5.3.1 PYROLYSE .....	75
5.3.2 BRANDVERHALTEN .....	77
5.3.3 ENTFLAMMBARKEIT .....	81
5.4 SCHLUSSFOLGERUNGEN .....	82
<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>85</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>89</b>
<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>93</b>
<b>VERZEICHNIS DER ERFOLGTEN PUBLIKATIONEN</b> .....	<b>105</b>
<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>107</b>

**ANHANG..... 109**  
**VERWENDETE MATERIALIEN UND HERSTELLUNG DER PROBEN..... 109**  
**ERGÄNZENDE ABBILDUNGEN UND TABELLEN..... 111**





## 1 EINLEITUNG UND ZIEL DER ARBEIT

Nanopartikel mit ihren hohen Aspektverhältnissen verbessern gleichzeitig die mechanischen Eigenschaften und die Formstabilität von Kunststoffmaterialien. Mit exfolierten, organisch modifizierten Schichtsilikate wurde die Steifigkeit und die Zugfestigkeit verschiedener Thermoplast- und Elastomer-Nanokomposite erhöht(1-3). Beim Einsatz von Kohlenstoffnanoröhren induzieren die Nanopartikel - neben der mechanischen Verstärkung - elektrische Leitfähigkeit in den Polymerkompositen und erhöhen außerdem die thermische Leitfähigkeit(4, 5). Durch Nanopartikel verstärkte Kunststoffe sind vielversprechende Materialien um Metall- oder Betonbauteile im Transportwesen und im Bausektor zu ersetzen. Die leichteren Kunststoffbauteile reduzieren aufgrund ihres geringeren Gewichts die benötigte Treibstoffmenge eines Transportmittels. Die elektrische Leitfähigkeit von Kohlenstoffnanoröhren ermöglicht deren Einsatz als Antistatika in Kunststoffwerkstücken und -bauteilen, bei denen es zu unerwünschten elektrostatischen Aufladungen kommt.

Der entscheidende Nachteil von Kunststoffen ist ihre leichte Entflammbarkeit und ihr hohes Brandrisiko. Jedoch gelten gerade in den genannten Industriezweigen strenge Brandschutzbestimmungen, die die Sicherheit von Personen gewährleisten und die Gefahr materieller Schäden minimieren. Die Brandschutzbestimmungen stellen hohe Anforderungen an die zu verarbeitenden Kunststoffmaterialien(6, 7). Über die letzten Dekaden hinweg wurden vor allem halogenhaltige Komponenten eingesetzt, die in ihrer Flammenschutzwirkung hocheffektiv waren. Aufgrund von Bedenken hinsichtlich ihrer Toxizität und ihrer Unverträglichkeit der Umwelt gegenüber, wird der Einsatz von halogenhaltigen Flammenschutzmitteln inzwischen als kritisch angesehen und eine steigende Anzahl halogenhaltiger Flammenschutzmittel werden verboten(8). Alternativen sind vor allem phosphorhaltige anorganische und organische Verbindungen wie z.B. Aluminiumdiethylphosphinat, Ammoniumpolyphosphat und Diphenylphosphate, aber auch Metallhydroxide wie Magnesium- und Aluminiumhydroxid(9-11). Bei der Verwendung halogenfreier Flammenschutzmittel sind oftmals hohe Füllstoffmengen bis zu 60 Gew.% - wie im Fall von Aluminium- oder Magnesiumhydroxid - nötig. Diese hohen Flammenschutzmittelkonzentrationen gehen einher mit der Verschlechterung mechanischer Eigenschaften von Kunststoffen.

Neben mechanischer Verstärkung und Indizierung von Leitfähigkeit wurden Nanopartikel auch als Flammenschutzmittel getestet, die besonders das Brandverhalten eines Kunststoffs schon bei sehr geringen Nanopartikelkonzentrationen von weniger als 5 wt.% deutlich verändern. Der Flammenschutzmechanismus von Nanokompositen basiert auf der Bildung von anorganisch-organischen Rückstandsschichten während des Brandes, die sich als Schutzschichten auf der Probe befinden(12, 13). Als Hitzeschild stellt der Rückstand, durch Reflektion von Wärmestrahlung, eine Barriere gegen den Wärmeeintrag aus der Flamme dar. Verglichen mit dem ungefüllten Matrixpolymer verlangsamt sich der Temperaturanstieg innerhalb der Nanokomposite, sodass die Pyrolyse des Polymers verzögert stattfindet(14, 15). Zusätzlich behindert die Rückstandsschicht die Freisetzung der gasförmigen

## 1 EINLEITUNG

Pyrolyseprodukte in die Flammenzone, die Produktfreisetzungsrates wird reduziert. Die Nanokomposite verhalten sich wie rückstandsbildende Materialien, die vor allem die wichtigste Größe im Brandfall(16), die (maximale) Wärmeabgaberate, reduzieren(17, 18). Nanopartikel verschiedenster chemischer Natur und Morphologie, wie Schichtsilikate, Layered Double Hydroxides, Kohlenstoffnanoröhren und nano-skellige Metalloxide, wurden als Unterstützung für konventionelle Flammenschutzmittel und teilweise sogar als Ersatz vorgeschlagen(19-27).

Das neueste Mitglied in der Familie der Nanopartikel ist das zweidimensionale Kohlenstoffmaterial Graphen, das aufgrund seiner herausragenden intrinsischen Eigenschaften ein vielversprechender Füllstoff für Polymere ist. Graphen kombiniert herausragende mechanische, elektrische, thermische und strukturelle Eigenschaften, die zu multifunktionalen Polymerkomposit Werkstoffen führen(28-31). Die Herstellung einzelner Graphenschichten ist zu zeit- und kostenintensiv um größere Mengen Füllstoff zur Kompositherstellung im Labor- und Industriemaßstab zu erhalten, weshalb auf Graphen-ähnliche Multilagen Graphene ausgewichen wird. Das in dieser Arbeit verwendete Graphen wird über Oxidation von Graphit und anschließender thermischer Reduktion hergestellt. Es besteht aus drei bis sieben Lagen Graphen und ist damit laut Definition als Graphen klassifiziert (weniger als zehn Graphenschichten). Dank Verbesserungen im Herstellungsprozess ist das hier verwendete Graphen in ausreichender Menge für die Kompositherstellung verfügbar.

Ziel dieser Arbeit ist die Beurteilung des dünnen, zweidimensionalen Kohlenstoffmaterials Graphen hinsichtlich seiner Einsatzmöglichkeiten als Füllstoff und ins besonders als Flammenschutzmittel in Kunststoffen. Dabei wird Graphen entweder als alleiniges Flammenschutzadditiv eingesetzt oder als Hilfsstoff für etablierte Flammenschutzmittel.

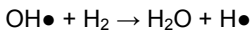
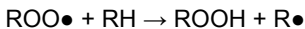
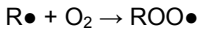
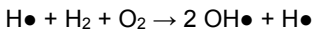
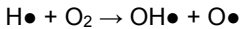
Um die Effektivität von Graphen hinsichtlich des Flammenschutzes und des rheologischen Verhaltens einordnen zu können, wird es mit anderen kommerziellen bzw. halbkommerziellen Kohlenstoffmaterialien verglichen. Die verwendeten Kohlenstoffmaterialien unterscheiden sich in ihrer Morphologie und beinhalteten sphärisches Carbon Black, mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren, aus 50 bis 100 Graphen Lagen bestehende Plättchen expandierten Graphits und ein aus zehn Graphen Lagen bestehendes Multilagen Graphen. Dabei wird zwischen zwei Faktoren unterschieden: (a) der Einfluss der verschiedenen Partikelmorphologien (sphärisch, Röhren, Plättchen, dünne Schichten) auf die Compositeigenschaften und (b) der Einfluss des unterschiedlichen Exfolierungsgrads der aus Graphenschichten bestehenden Füllstoffe. Durch Variation von Morphologie und Partikelexfolierung werden die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zwischen der Partikelstruktur und den Compositeigenschaften herausgearbeitet. Durch Variation der Füllstoffmenge von Carbon Black, mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren, expandiertem Graphit und Graphen werden die Zusammenhänge der Konzentrationsabhängigkeit von Flammschutz, elektrischer Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit ermittelt und mit den Struktur-Eigenschafts-Beziehungen verknüpft.

Ziel der Arbeit ist auch, Graphen mit drei konventionellen, halogenfreien Flammschutzmitteln zu kombinieren und die Zusammenarbeit von Nanofüllstoff und Flammschutzmittel zu bewerten. Da sich die verwendeten Flammschutzsysteme grundlegend in ihren Wirkprinzipien (chemische und physikalische Wirkungsweise, Gas- und Festphasenaktivität) unterscheiden, geben ihre Kombinationen mit Graphen Aufschluss darüber, wie die Zugabe eines Nanofüllstoffs die einzelnen Wirkprinzipien beeinflusst. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse werden weitere Verbesserungsvorschläge für die vielversprechenden Graphen / Flammschutzmittel Kombinationen gemacht, um kommerziell nutzbare Werkstoffe zu erhalten.



## 2 GRAPHEN ALS NEUARTIGES NANOFLAMMSCHUTZMITTEL

Die Verbrennung eines Kunststoffes ist ein komplexer Prozess, der durch die Verfügbarkeit von Brennstoff, Sauerstoff und Wärmeenergie gesteuert wird. Bei Erwärmung eines Polymers kommt es zum thermischen Abbau durch Kettenbruch, Umlagerungsreaktionen oder Depolymerisation. Die entstehenden kleinen Fragmente sammeln sich aufgrund ihres flüchtigen Charakters oberhalb der Pyrolysezone und werden durch den Luftsauerstoff oxidiert, sobald das richtige Verhältnis zwischen Sauerstoff und Brennstoff vorliegt und es zur Entzündung kommt. Die Verbrennung eines Polymers verläuft hauptsächlich über radikalische Kettenreaktionen, die über hochreaktive H- und OH-Radikale fortlaufen.



Neben der Entstehung von Brandgasen wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  und Rauch wird die aus dem exothermen Verbrennungsprozess freigesetzte Energie in Form von Wärme- und Lichtstrahlung abgegeben. Ein Teil der Kunststoffe wird vollständig abgebaut und ohne Rückstandsbildung verbrannt. Andere Kunststoffe verkohlen teilweise zu polyaromatischen Abbauprodukten, die in der kondensierten Phase der Probe verbleiben und den Rückstand bilden.

### 2.1 NANOMATERIALIEN ALS FLAMMSCHUTZMITTEL: STAND DER TECHNIK

Diverse Nanopartikel unterschiedlichster Morphologie und chemischer Natur wurden bereits erfolgreich als Ersatz oder Hilfsmittel für etablierte Flammschutzmittel getestet (20, 21, 24, 32-34). Der Flammschutzmechanismus der Nanopartikel basiert auf der Bildung einer anorganisch-organischen Rückstands-Schutzschicht auf der brennenden Probe (Abb. 2.1a)(13). Die Oberfläche eines brennenden Materials reflektiert einen Teil des eingestrahelten Wärmeflusses ( $\dot{q}_{\text{rerad}}''$ ) an seiner Oberfläche und reduziert so den effektiven Wärmefluss ( $\dot{q}_{\text{net}}''$ ), der sich aus dem Wärmefluss einer externen Quelle ( $\dot{q}_{\text{ext}}''$ ), dem Wärmefluss der Flamme ( $\dot{q}_{\text{flame}}''$ ),  $\dot{q}_{\text{rerad}}''$  und dem Wärmeverlust durch Wärmeleitung ( $\dot{q}_{\text{loss}}''$ ) vom Material in die Umgebung zusammensetzt (Abb. 2.1b)(14, 35).

$$\dot{q}_{\text{net}}'' = \dot{q}_{\text{ext}}'' + \dot{q}_{\text{flame}}'' - \dot{q}_{\text{rerad}}'' - \dot{q}_{\text{loss}}''$$

$\dot{q}_{\text{rerad}}''$  ist dabei proportional zu  $T^4$ , wobei T die Temperatur der Probenoberfläche ist. Verglichen mit dem ungefüllten Polymer ist die Oberflächentemperatur T von Rückständen aus Nanokompositen signifikant erhöht(14), was zu einer erhöhten Rückstrahlung der Wärme führt und  $\dot{q}_{\text{net}}''$  deutlich absenkt. Durch den verringerten Wärmeeintrag  $\dot{q}_{\text{net}}''$  verlangsamt sich die Pyrolyse und die Freisetzungsrates der Pyrolyseprodukte wird reduziert. Somit hat die Rückstrahlung an der Rückstandsfläche einen direkten Einfluss auf die durchschnittliche Wärmeabgaberrate des Brandes.

$$HRR = \chi(1 - \mu) \frac{h_c^0}{h_g} \dot{q}_{\text{net}}'' = \chi(1 - \mu) \frac{h_c^0}{h_g} (\dot{q}_{\text{ext}}'' + \dot{q}_{\text{flame}}'' - \dot{q}_{\text{rerad}}'' - \dot{q}_{\text{loss}}'')$$

$\chi$ : Verbrennungseffizienz;  $\mu$ : Rückstandsausbeute;  $h_c^0$ : effektive Verbrennungswärme der Pyrolysegase;  $h_g$ : benötigte Energie, um den Brennstoff in den gasförmigen Zustand zu überführen (heat of gasification).

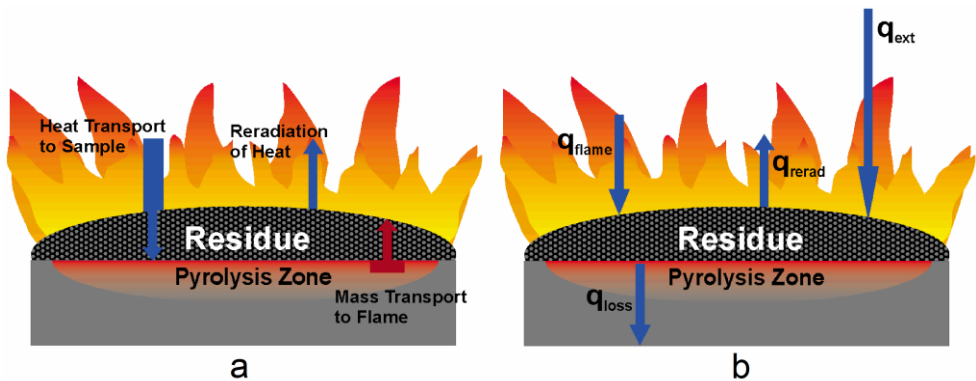


Abb. 2.1: a) Schematische Darstellung des Flammschutzmechanismus von Nanopartikeln, b) schematische Darstellung zu- und abgeführter Wärmeenergien während des Brandes von Nanokompositen ( $\dot{q}_{\text{ext}}''$ : Wärmeeintrag aus einer externen Wärmequelle (Heizspirale);  $\dot{q}_{\text{flame}}''$ : Wärmeeintrag aus der Flamme;  $\dot{q}_{\text{rerad}}''$ : Wärmeverlust durch Rückstrahlung an der heißen Probenoberfläche;  $\dot{q}_{\text{loss}}''$ : Wärmeverlust durch Wärmeleitung)

## 2.2 AUSWAHL DER UNTERSUCHTEN NANOMATERIALIEN UND FLAMMSCHUTZSYSTEME

Seit der ersten Isolierung stabiler Graphen Einzelschichten im Jahr 2004 stieg das Interesse der wissenschaftlichen Gemeinde an dem außergewöhnlichen Kohlenstoff Nanomaterial kontinuierlich an(36, 37). Graphen repräsentiert ein zweidimensionales Kohlenstoffpolymer mit der Dicke eines Atoms und besteht ausschließlich aus aneinandergelagerten, sich wiederholenden Benzolringen(38). Die seitlichen Abmessungen (Breite, Länge) eines Graphen Partikels können mehrere  $\mu\text{m}$  erreichen, womit Graphen der Nanopartikel mit der größten theoretischen spezifischen Oberfläche von  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ (39) ist.

Die herausragenden intrinsischen Eigenschaften von Graphen umfassen eine hohe thermische Leitfähigkeit von  $\sim 3000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ , eine hohe elektrische Leitfähigkeit von  $\sim 10^4 \text{ 1}/\Omega\cdot\text{cm}$  und eine hohe mechanische Steifigkeit von  $1060 \text{ GPa}$ (29-31). Durch diese Eigenschaftskombination ist Graphen ein vielversprechender Füllstoff für Kunststoffe mit dem Ziel multifunktionale Polymerwerkstoffe herzustellen. Für die Produktion defektfreier Graphene sind Methoden etabliert, wie das mechanische Abziehen einzelner Schichten von Graphit mittels eines Klebebands, Epitaxie auf Kupferfolien oder die Synthese definierter polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe. Diese Herstellungsmethoden sind jedoch zu zeit- und kostenintensiv um eine ausreichende Menge Graphen zur Einarbeitung in Nanokompositen in Labor- und Industriemaßstab zu erhalten. Ein effizienter Weg zur Herstellung größerer Mengen zweidimensionaler Kohlenstoff-Nanomaterialien ist die chemische Exfolierung aus Graphit. Graphit wird zu Graphitoxid oxidiert und anschließend entweder chemisch oder thermisch reduziert und exfoliert(40-42).

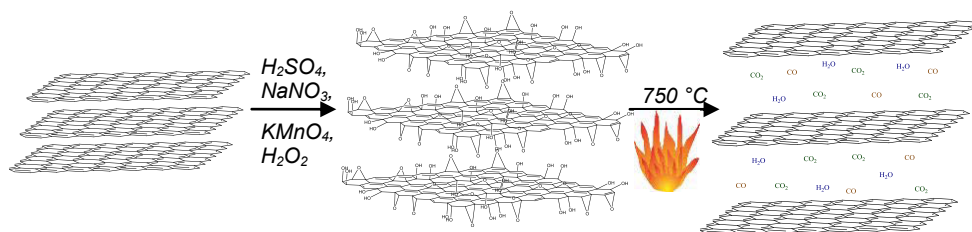


Abb. 2.2: Schematisch Darstellung der Exfolierung von Graphen aus Graphit über die Syntheseroute Oxidation / thermische Reduktion

Das in dieser Arbeit verwendete Graphen (G) als Vertreter eines zweidimensionalen Kohlenstoff Nanomaterials wurde durch Oxidation / thermische Reduktion im Rahmen des Verbundprojekts FUNgraphen hergestellt (Abb. 2.2). Die auf diese Weise entstandenen Kohlenstoff Nanopartikel bestanden aus drei bis sieben Graphen Einzelschichten. Um die Eignung des vom Projektpartner selbst hergestellten Graphens als Nanofüllstoff für Polymere beurteilen zu können, wird es mit anderen, bereits kommerziell genutzten, Kohlenstoffmaterialien verglichen. Die Kohlenstoffpartikel unterscheiden sich dabei wie folgt in ihrer Morphologie:

- Sphärisches Carbon Black (CB) mit einer spezifischen Oberfläche von  $1040 \text{ m}^2/\text{g}$  wurde aufgrund seiner kommerziellen Verwendung als Leitruß ausgewählt, um Graphen hinsichtlich der Erzeugung elektrischer Leitfähigkeit im Kunststoff einzuordnen (Abb. 2.3a).
- Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (CNT) mit einer spezifischen Oberfläche von  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  finden kommerzielle Anwendung beispielsweise bei der Verstärkung der mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen und als Hilfsmittel in Flammenschutzsystemen (Abb. 2.3b).

## 2 GRAPHEN ALS NEUARTIGES FLAMMSCHUTZMITTEL

- Plättchen aus expandiertem Graphit (EG40 / EG60) mit einer spezifischen Oberfläche von  $44 \text{ m}^2/\text{g}$  bzw.  $52 \text{ m}^2/\text{g}$  sind Bündel aus 50 bis 100 Graphen Schichten. Sie sind durch Interkalation von Graphit mit stark oxidierenden Säuren wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und thermische Expansion kommerziell in großer Menge herstellbar (Abb. 2.3c)(43, 44).
- Multilagen Graphene (MLG) mit einer spezifischen Oberfläche von  $244 \text{ m}^2/\text{g}$  werden – ähnlich dem selbst hergestellten Graphen - aus Graphit durch Oxidation / thermische Reduktion gewonnen. MLG bestehen aus ca. 10 Graphen Schichten und repräsentieren einen semi-kommerziellen dünnen Kohlenstoff Schichtpartikel (Abb. 2.3d).

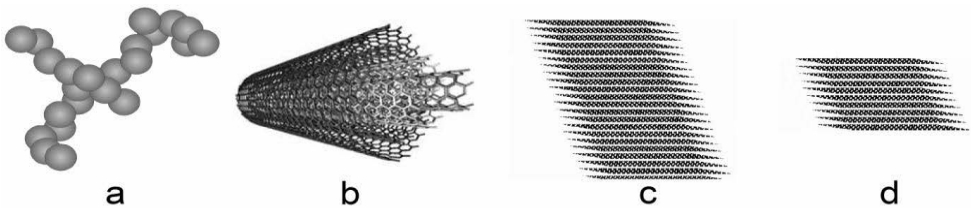


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der Partikelmorphologien von a) Carbon Black, b) mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren, c) expandiertem Graphit und d) Multilagen Graphen

Kohlenstoffmaterial Polymer Komposite wurden mit drei unterschiedlichen Matrixpolymeren hergestellt: die Massenkunststoffe Polypropylen (PP) und halogenhaltig flammgeschütztes Polypropylen (PP-FR) als Vertreter der Polyolefine und der technische Kunststoff Polybutylenterephthalat (PBT) als Vertreter der Polyester (Abb. 2.4). Für die Kombination von Graphen mit halogenfreien Flammschutzmitteln wurden PP und PBT gewählt.

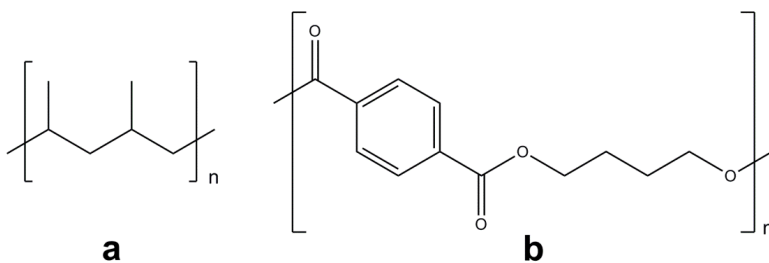
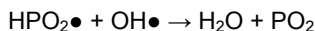
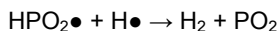
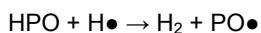
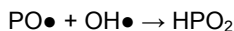


Abb. 2.4: Chemische Struktur der Matrixpolymere a) Polypropylen und b) Polybutylenterephthalat

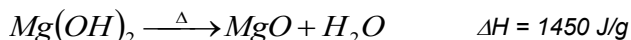
Bei den Mechanismen von Flammschutzmitteln wird hauptsächlich zwischen chemischer und physikalischer Wirkungsweise und Gas- und Festphasenmechanismus unterschieden. Um mögliche positive Wechselwirkungen von Graphen mit halogenfreien Flammschutzmitteln zu untersuchen, wurden drei Vertreter der unterschiedlichen Wirkprinzipien als halogenfreie Flammschutzmittel ausgewählt:



- Aluminiumdiethylphosphinat (AlPi) (Abb. 2.5a) ist ein Gasphasen aktives Flammenschutzmittel, das unter Freisetzung phosphorhaltiger Produkte abbaut. Die Abbauprodukte fangen die hochreaktiven H- und OH-Radikale in der Flammenzone ab und führen somit zur Flammenvergiftung(45, 46) Die Flammenschutzwirkung von AlPi ist somit chemischer Natur.



- Intumeszente Flammenschutzsysteme führen zum Aufschäumen der kondensierte Phase und bilden eine multizelluläre Rückstandsschicht, die darunterliegendes Material gegen den Wärmeeintrag aus der Flamme isoliert. Die Wirkungsweise der Intumeszenz ist physikalischer Natur und erfordert die drei Komponenten Treibmittel, anorganische Säurequelle und organischer Rückstandsbildner. Die Abbauprodukte der anorganischen Säure und des organischen Materials vernetzen und verkohlen in der kondensierten Phase, die durch das Treibgas aufgeschäumt wird. Das hier verwendete kommerzielle System basiert auf Ammoniumpolyphosphat (APP) (Abb. 2.5b), das durch thermischen Abbau gleichzeitig Säurequelle und Treibmittel ist(47).
- Magnesium Hydroxid (MH) ist ein mineralischer Füllstoff, der während eines Brandes unter Freisetzung von Wasserdampf zu MgO umgewandelt wird und eine anorganische Rückstandsschicht bildet, die als Hitzeschild gegen eingestrahlte Wärmeenergie wirkt.



Diese Reaktion ist stark endotherm und kühlt somit die kondensierte Phase des Polymerkomposits. Das freigesetzte H<sub>2</sub>O kühlt die Gasphase bei gleichzeitiger Verdünnung der brennbaren Gase in der Flammenzone und setzt die Effektivität der Verbrennung herab. MH wirkt über physikalische Mechanismen und kombiniert Gas- und Festphasenaktivität(48).

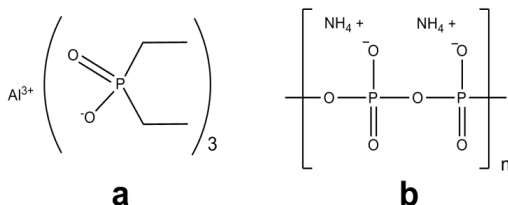


Abb. 2.5: Chemische Struktur der Flammenschutzmittel a) Aluminiumdiethylphosphinat und b) Ammoniumpolyphosphat

## 2.3 POLYMEREIGENSCHAFTEN ZUR BESTIMMUNG VON BRANDVERHALTEN UND FLAMMSCHUTZWIRKUNG UND IHRE UNTERSUCHUNGSMETHODEN

### *THERMISCHE STABILITÄT UND ABBAU DER KUNSTSTOFFMATERIALIEN*

Untersuchungen zu thermischer Stabilität und Abbau der Materialien fanden mittels Thermogravimetrie (TG) statt. Probenmassen von 5 mg bzw. 10 mg wurden in einer Netzsch-TG 209 ASC F1 (Netzsch, Selb, Deutschland) mit 10 °C/Min. von 30 °C bis 900 °C aufgeheizt. Für vergleichende Materialreihen wurden Proben derselben Masse verwendet. Die Messungen wurden unter inerter Stickstoffatmosphäre oder unter Luft mit einem Gasstrom von 30 ml/Min. durchgeführt. Der Beginn ( $T_{\text{onset}}$ ) und das Ende ( $T_{\text{end}}$ ) eines Abbauschrittes wurden durch die Tangentenmethode ermittelt.  $T_{\text{max}}$  ist die Temperatur der maximalen Massenverlustrate.

Um den Einfluss der Kohlenstofffüllstoffe auf den Abbaumechanismus der Kunststoffmaterialien zu ermitteln, wurden die gasförmigen Abbauprodukte mit Hilfe von Fourier-Transformierter Infrarotspektroskopie (FTIR) untersucht. Dazu wurde eine FTIR Apparatur Tensor 27 von Bruker Optics (Ettlingen, Deutschland) mit der TG gekoppelt. Die Verbindung wurde durch eine Transferline mit 0,7 mm Durchmesser hergestellt, die – ebenso wie die Messzelle des FTIR Geräts - auf 250 °C erwärmt war.

### *ENTFLAMMBARKEIT*

Kommt ein Bauteil in Kontakt mit einer Flamme, entscheidet die Entflammbarkeit des Materials, ob der Gegenstand zu brennen beginnt und der Brand sich ausbreitet. Eine geringe Entflammbarkeit wird besonders in der Elektro- und Elektronikindustrie gefordert.

Die Reaktion der Kunststoffkomposite auf eine kleine Flamme wurde mittels zwei Testmethoden untersucht: dem Sauerstoffindex (OI) und dem UL 94 Test. Bei beiden Methoden wird beobachtet, ob und wie die Materialien nach Entzündung mit einer kleinen Flamme verlöschen. Der OI Test entspricht der Norm ISO 4589 und wurde in einem Gerät von Fire Testing Technologies (FTT, East Grinstead, Großbritannien) durchgeführt. Die Proben mit den Dimensionen (150 x 10 x 4) mm<sup>3</sup> werden in einer definierten N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Atmosphäre von oben mittels einer Bunsenbrenner Flamme entzündet (Abb. 2.6a). Die O<sub>2</sub> Konzentration wird solange variiert bis die Konzentration erreicht ist, bei der das Material gerade noch als brennend eingestuft wird. Beim UL 94 Test werden Proben der Größe (150 x 13 x 3) mm<sup>3</sup> nach IEC 60695-11-10 in einer Brennkammer von FTT untersucht. Für eine vertikale Klassifizierung wird die vertikal orientierte Probe mit einem Bunsenbrenner von unten entzündet (Abb. 2.6b). Je nachdem ob die Probe verlöscht, wie lange es bis zum Verlöschen dauert und ob die Probe brennend abtropft wird das Material als V-2, V-1 und V-0 eingestuft. Die Anforderungen an das Material steigen in der Reihenfolge V-2 < V-1 < V-0. Wird keine vertikale Klassifizierung erreicht, wird die Probe nochmals in horizontaler Orientierung untersucht (Abb. 2.6c). Die Probe wird an einem Ende entzündet

und die Geschwindigkeit des Flammenfrontfortschritts wird gemessen. Bei einer Flammenfrontgeschwindigkeit kleiner 40 mm/Min. ist das Material HB klassifiziert.

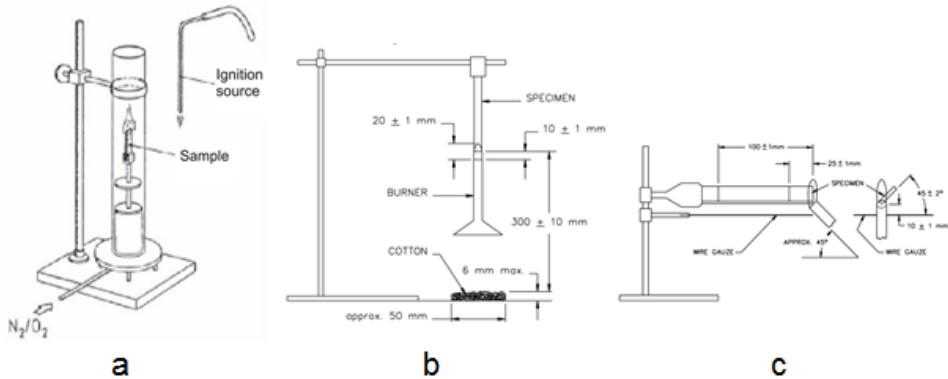


Abb. 2.6: Schematischer Testaufbau für a) Sauerstoffindex, b) vertikale UL 94 Klassifizierung und c) horizontale UL 94 Klassifizierung

### VERHALTEN BEI ERZWUNGENER VERBRENNUNG

Das Brandverhalten der Komposite wurde ISO 5660 entsprechend in einem Cone Calorimeter von FTT, das auf der Sauerstoffsverbrauchs-Methode basiert, untersucht. Der schematische Aufbau eines Cone Calorimeters ist in Abb. 2.7a dargestellt. Das Cone Calorimeter ist eine der wichtigsten Untersuchungsmethoden zum Brandverhalten von Materialien im Labormaßstab. Die daraus erhaltene maximalen Wärmeabgaberate eines Materials gilt als die wichtigste Größe im Brandfall(16). Mit dem Cone Calorimeter können Bestrahlungsstärken von  $0 \text{ kW/m}^2$  bis  $100 \text{ kW/m}^2$  realisiert werden, die verschiedene Stadien eines Brandes abbilden. Eine Bestrahlungsstärke von  $35 \text{ kW/m}^2$  simuliert beispielsweise einen brennenden Papierkorb und damit den Beginn eines Brandes. Eine Bestrahlungsstärke von  $70 \text{ kW/m}^2$  repräsentiert einen voll entwickelten Brand.

Die  $(100 \times 100 \times 3) \text{ mm}^3$  Proben wurden in einer aus Aluminiumfolie gefertigten Schale auf eine Keramikfasermatte gelegt, die Probenhalter und brennende Probe voneinander isoliert. Die Komposite wurden bei  $35 \text{ mm}$  Abstand zwischen Probe und Heizspirale mit  $50 \text{ kW/m}^2$  bestrahlt. Die verwendete Bestrahlungsstärke simuliert einen sich entwickelnden Brand und bleibt während der kompletten Testdauer bestehen. Durch Bestrahlung wird die horizontal orientierte Probe erwärmt und pyrolysiert. Sobald die benötigte Konzentration an brennbaren Pyrolyseprodukten über der Probe erreicht ist, kommt es zur Entzündung durch einen elektrischen Lichtbogen. Der Brandverlauf wird solange beobachtet, bis kein Sauerstoffverbrauch mehr vorliegt, was nicht gleichbedeutend mit dem Verlöschen der Flamme ist. Im Fall von Brandlast und Massenverlust wurden die Werte bei Verlöschen der gelben Flamme verwendet. Nach Verlöschen der Flamme findet – insbesondere bei den Kompositen mit Kohlenstoffmaterialien – Thermooxidation statt, die beide Werte verfälscht.

## 2 GRAPHEN ALS NEUARTIGES FLAMMSCHUTZMITTEL

Da Thermooxidation die Untersuchung der Brandrückstände nach Ende des Tests erschwert, wurden die PP und PP-FR Kohlenstoffkomposite sofort nach Verlöschen der Flamme aus dem Cone Calorimeter entfernt und mit flüssigem Stickstoff gequenchet.

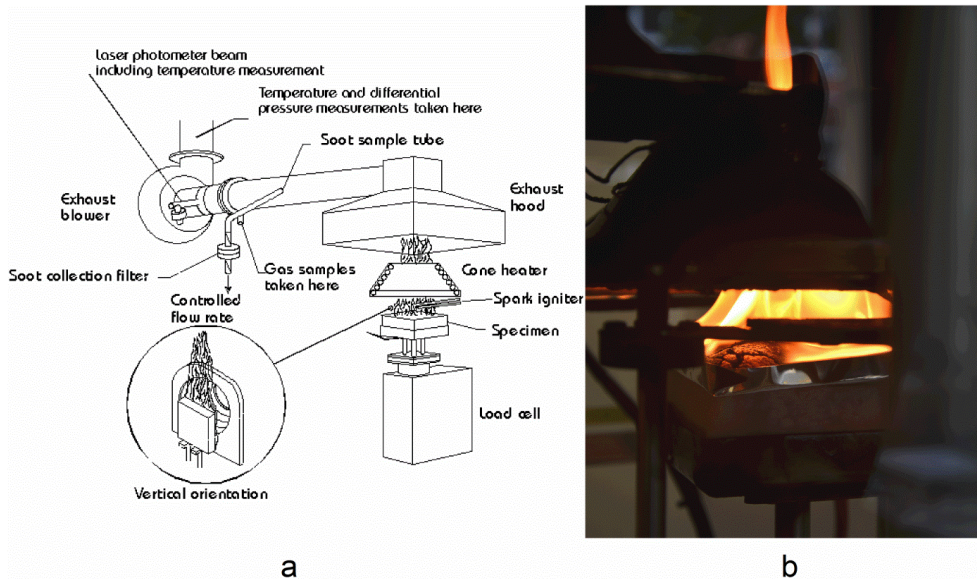


Abb. 2.7: Schematischer Aufbau des Cone Calorimeters

### **DISPERGIERUNG DER FÜLLSTOFFPARTIKEL IN DER POLYMERMATRIX**

Mit verbesserter Verteilung, Exfolierung aus Graphit und Desagglomeration von Nanopartikeln in der Polymermatrix erhöht sich der Einfluss der Partikel auf die Kunststoffeigenschaften und ihre Effektivität bei der Bildung von Rückstandsschichten(17).

Um die Dispergierung der Kohlenstoffpartikel in der PP und PP-FR Matrix zu untersuchen wurden drei bildgebende Verfahren verwendet, die in der Lage sind die Partikelverteilung in unterschiedlichen Maßstäben aufzulösen. Die dreidimensionale Partikelverteilung im mm-Maßstab wurde mithilfe eines speziell dafür aufgebauten Computer Tomographie ( $\mu$ -CT) Geräts (FMF, Freiburg, Deutschland) mit 11-facher Vergrößerung dargestellt. Die minimale Größe eines mittels  $\mu$ -CT auflösbaren Partikels beträgt 5  $\mu\text{m}$ . Zur Untersuchung der Partikelverteilung im  $\mu\text{m}$ -Maßstab wurde ein Rasterelektronenmikroskop(REM) Quanta FEG 250 (FEI, Eindhoven, Niederlande) mit 20 kV Beschleunigungsspannung verwendet. Einzelne Partikel im nm-Maßstab wurden mittels eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) LEO 912 Omega von Zeiss (Oberkochen, Deutschland, Beschleunigungsspannung: 120 kV) aufgelöst. Die ultradünnen TEM Proben (100 nm dick) wurden mit einem Diamantmesser in einem Leica Ultracut UCT (Leica Microsystems, Wetzlar, Deutschland)

geschnitten. Das zu schneidende Material wurde mit Stickstoff auf  $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und gefroren.

Die Untersuchungen zur Dispergierung wurden im Rahmen des Verbundprojekts FUNgraphen an der Universität Freiburg durchgeführt.

### **MAKROSKOPISCHE QUALITÄT DER BRANDRÜCKSTÄNDE**

Die makroskopische Struktur der Rückstandsoberfläche ist ein wichtiger Parameter für die Effektivität des Rückstands als Schutzschicht gegen den Transport von Wärme aus der Gasphase in die Pyrolysezone und gegen die Freisetzung von Pyrolysegasen in die Gasphase. Die Beurteilung der makroskopischen Rückstandsqualität beruht auf Beobachtungen während des Cone Calorimeter Tests und auf Photographien der gequenghten Rückstände.

### **MIKROSKOPISCHE QUALITÄT DER BRANDRÜCKSTÄNDE**

Aufschluss über die Effektivität der Brandrückstände gibt - neben der Oberflächenstruktur - auch die mikroskopische Struktur innerhalb der Rückstände, die mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) FEI XL30 ESEM (FEI, Eindhoven, Niederlande) untersucht wurde. Die Untersuchung der Kohlenstoff Rückstände aus den PP und PP-FR Kompositen fand unter 150-facher Vergrößerung statt und die Untersuchung der Rückstände aus der Kombination MH / G unter 4000-facher Vergrößerung.

### **ABSORPTION VON WÄRMESTRAHLUNG**

Die Wärmeabsorption der Kohlenstoffmaterial Komposite wurde mithilfe einer speziellen Versuchsanordnung im Cone Calorimeter gemessen, die ursprünglich in leicht abgewandelter Form für den Gasification Apparat entwickelt wurde(49). Ziel der Messung ist die Ermittlung des Absorptionskoeffizienten der Kompositmaterialien in unterschiedlichen Probtiefen. Die unterschiedlichen Probtiefen werden durch dünne Plättchen mit unterschiedlichen Dicken (ca. 0,4 mm, 0,6 mm, 0,9 mm und 1,4 mm) simuliert, die mittels einer Schmelzpresse hergestellt wurden. Der Durchmesser der kreisförmigen Plättchen betrug ca. 25 mm. Ein Plättchen wurde mittig unter der Heizspirale des Cone Calorimeters platziert und mit  $50\text{ kW/m}^2$  ( $I_0$ ) bestrahlt. Damit wurden die Plättchen derselben Strahlungsstärke und denselben Wellenlängen im Infrarot-Bereich ausgesetzt, wie im Fall der erzwungenen Verbrennung. Die Bestrahlungsstärke wurde gewählt, um Rückschlüsse über den Zusammenhang von Wärmeabsorption und im Brandtest beobachteter Entzündungszeit der Kunststoffmaterialien ziehen zu können. Durch eine kreisförmige Aussparung im Probenhalter konnte ein Wärmeflussmesser direkt unter dem Probenplättchen platziert werden, wie in Abb. 2.8a gezeigt. Der Wärmeflussmesser maß die Wärmestrahlung ( $I$ ) die nicht durch das Probenplättchen mit definierter Dicke absorbiert worden war. Der Zusammenhang zwischen  $I$  und dem Absorptionskoeffizienten  $a$  eines Materials ist

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = 2 \ln(1 - \rho) - aS \cdot$$

Dabei entspricht  $\rho$  dem durchschnittlichen Reflexionsgrad der Probenoberfläche und  $S$  der Plättchendicke. Bei Auftragung von  $-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$  gegen  $S$  erhält man eine Kurve, deren Steigung dem Absorptionskoeffizienten  $a$  entspricht. Aus der Kurve wird der scheinbare Absorptionskoeffizient  $a_s$  ermittelt, der der Steigung einer Ursprungsgeraden zu jedem Punkt einer gemessenen Plättchendicke entspricht (Abb. 2.8b).

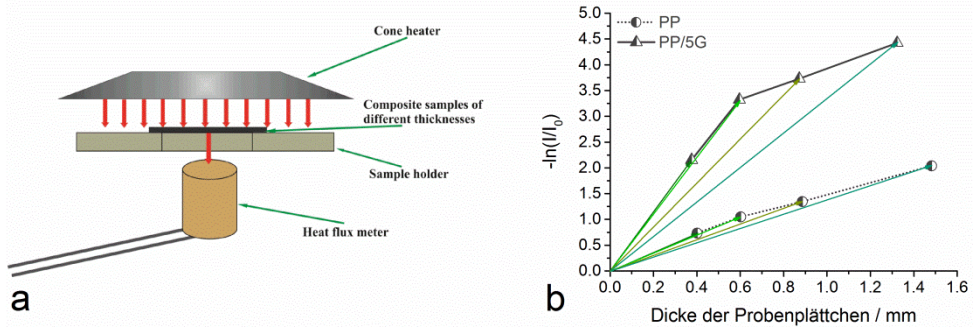


Abb. 2.8: a) Schematischer Aufbau zur Messung der durch Kohlenstoffkomposite absorbierten Wärmestrahlung; b) Ermittlung des scheinbaren Absorptionskoeffizienten  $a_s$  in Abhängigkeit der Materialtiefe durch Ursprungsgeraden

### TEMPERATURENTWICKLUNG IN BRENNENDEM MATERIAL

Die Temperaturentwicklung in brennenden Kunststoffproben ist ein komplexer Vorgang, der von mehreren Faktoren abhängt, wie dem effektiven Wärmeeintrag  $\dot{q}_{net}''$ , der Wärmeabsorption, der Wärmekapazität und der thermischen Leitfähigkeit des Materials und der thermischen Diffusion. Mit Schichtsilikaten wurden bereits erfolgreich die Heizraten innerhalb brennender Kunststoffe reduziert, was vor allem auf die Bildung eines Hitzeschildes und die Reduktion von  $\dot{q}_{net}''$  durch Reflektion des eingehenden Wärmeflusses zurückgeführt wurde(14, 15). Für Graphen wird ein ähnlicher Einfluss auf die Heizraten der Komposite erwartet.

Um den Temperaturverlauf in brennenden Kohlenstoffmaterial Komposit Proben verfolgen zu können, wurden spezielle Probenhalterrahmen für 10 mm dicke Proben konstruiert. Die Probenhalter erlauben es Thermolemente in verschiedenen Tiefen der Probe zu positionieren und nachträglich den Kunststoff einzufüllen. Die mithilfe dieser Rahmen untersuchten Materialien waren Polypropylen und Polypropylen Komposite mit jeweils 5 Gew.% CB (PP/5CB) und G (PP/5G). Die Kunststoffe wurden zu Pulver gemahlen und in die mit Typ K Thermolementen bestückten Rahmen gefüllt. Die Thermolemente waren in

0,5 mm, 1,5 mm, 2,5 mm, 3,5 mm, 4,5 mm, 5,5 mm, 6,5 mm, 7,5 mm, 8,5 mm und 9,5 mm Probertiefe positioniert (Abb. 2.9a). Die Kunststoffe wurden langsam bei 200°C aufgeschmolzen, so dass sich die Schmelze zwischen den Drähten verteilen konnte. Die Proben wurden für 2 Min. bei 110 bar gepresst und anschließend unter Luftkühlung und Druck langsam abgekühlt um Blasenbildung zu vermeiden (Abb. 2.9b). Die Proben wurden einem Cone Calorimeter Test mit einer Bestrahlungsstärke von 35 kW/m<sup>2</sup> unterzogen und der Temperaturverlauf für jede Probertiefe wurde dabei aufgezeichnet.

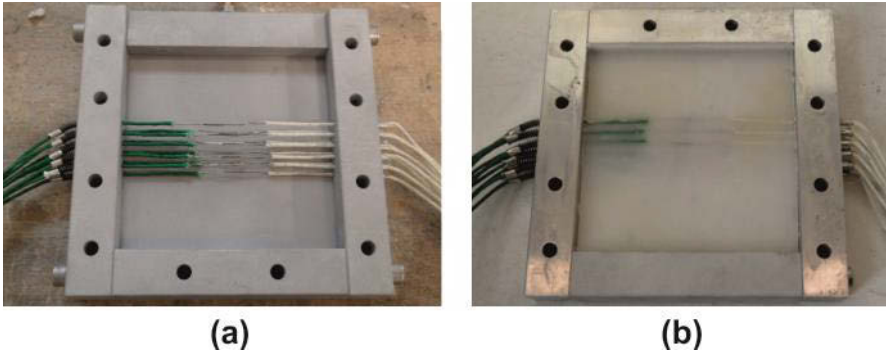


Abb. 2.9: Mit Thermoelementen ausgestatteter Probenhalter a) vor und b) nach dem Einfüllen von PP

### **ISOLATIONSEIGENSCHAFTEN DER RÜCKSTANDSSCHICHTEN**

Ein wesentlicher Aspekt von rückstandsbildenden Flammenschutzsystemen - besonders von intumeszenten Flammchutzanstrichen - ist die Isolationswirkung der Brandrückstände. Unter dem Rückstand liegende Werkstoffe werden langsamer und oft nur bis zu einer verringerten Temperatur erwärmt. Dadurch werden beispielsweise die strukturelle Integrität von Stahlträgern und die Bauwerkssicherheit gewährleistet(50, 51).

Um die Isolationswirkung der Rückstände aus den Kombinationen APP / G und MH / G zu ermitteln wurde die Temperaturentwicklung auf der Rückseite von Cone Calorimeter Proben verfolgt. Ein Thermoelement Typ K (Drahtdurchmesser 1 mm) wurde in einem gewöhnlichem Cone Calorimeter Probenhalter mit Stahlrahmen befestigt, sodass ca. 1 cm des Thermoelementdrahtes flach an der Rückseite der Cone Calorimeter Proben mit den Maßen (100 x 100 x 3) mm<sup>3</sup> anlag (Abb. 2.10, schematische Darstellung in Referenz (52)). Zur Isolierung von Probe und Probenhalter wurden statt der üblichen weichen Keramikfasermatten feste Isolierplatten verwendet. Zusammen mit dem Stahlrahmen fixierten die Isolierplatten den Thermoelementdraht und stellten den nötigen Kontakt mit der Probe sicher. Die Proben wurden unter 50 kW/m<sup>2</sup> Bestrahlung verbrannt.

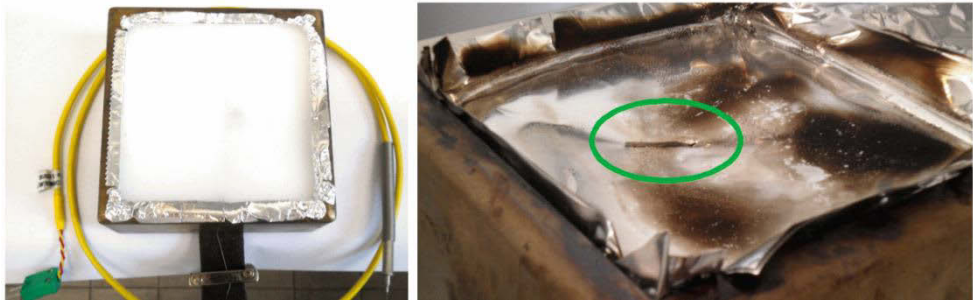


Abb. 2.10: Versuchsaufbau zur Messung der Temperaturentwicklung auf der Rückseite einer Cone Calorimeter Probe während des Brandtests (rechts, grün markiert: Thermoelementdraht)

### **RHEOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN**

Die rheologischen Eigenschaften der Kunststoffschmelzen wurden durch Frequenzhub Untersuchungen mit Kreisfrequenzen von  $0,1 \text{ s}^{-1}$  bis  $100 \text{ s}^{-1}$  ermittelt. Die Temperatureinstellung der Schmelzen und die angewendete Deformation wurden durch das untersuchte System bestimmt. Die Temperatur der PP Komposite wurde auf  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  eingestellt, die Temperatur der PP-FR Komposite auf  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ , die Temperatur der PBT Komposite auf  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  und die Temperatur der intumeszenten Komposite auf  $210 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### **THERMISCHE LEITFÄHIGKEIT**

Die thermische Leitfähigkeit der Komposite wurde mit Hilfe eines Hot Disk Geräts TPS 1500 (Hot Disk, Göteborg, Schweden) gemessen. Der Sensor wurde zwischen zwei Cone Calorimeter Platten mit 3 mm platziert und mit Gewichten beschwert um Kontakt zwischen Sensor und Material zu garantieren. Das Messprinzip der Hot Disk beruht auf Abgabe eines Heizimpulses an das Material. Aus dem Verlauf der Temperaturänderung über die Zeit während eines Heizimpulses wird die Wärmeleitfähigkeit der Probe ermittelt.

### **ELEKTRISCHER WIDERSTAND / LEITFÄHIGKEIT**

Der Einfluss der elektrisch leitenden Kohlenstoffmaterialien auf die elektrische Leitfähigkeit der entsprechenden PP-FR Komposite wurde mit einem Keithley Elektrometer 617 (Keithley, Cleveland, USA,  $R_{\text{max}}: 10^{10} \Omega$ ) gemessen. Dazu wurden Probenkörper der Größe  $(50 \times 6 \times 2) \text{ mm}^3$  vor der Messung mit einer leitfähigen Silberpaste bestrichen. Die Umrechnung des gemessenen Widerstandes  $\rho$  in den spezifischen elektrischen Widerstand  $\rho_{\text{specific}}$  erfolgte über die folgende Gleichung.

$$\rho_{\text{specific}} = \rho \frac{A}{d}$$

(A: mit Silberpaste bestrichene Fläche; d: Distanz zwischen den Silbermarkierungen)



Die Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit wurden im Rahmen des Verbundprojekts FUNgraphen an der Universität Freiburg durchgeführt.

Die Daten zur elektrischen Leitfähigkeit der PBT Komposite wurden aus Untersuchungen der dielektrischen Spektroskopie gewonnen, die im Rahmen einer Masterarbeit an der BAM durchgeführt wurden. Kompositplättchen mit Dicken zwischen 0,46 mm und 0,50 mm wurden mit dünnen Goldschichten bedampft und in einem hochauflösenden Breitbandspektrometer Novocontrol Alpha Analyzer (Novocontrol, Montabaur, Deutschland) im Frequenzbereich von  $1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  bis  $1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  und im Temperaturbereich von  $-100 \text{ °C}$  bis  $120 \text{ °C}$  untersucht.

### ***KRISTALLISATION DER KOMPOSITSCHELMELZEN***

Eine mögliche Nukleierungswirkung der Kohlenstofffüllstoff Partikel auf die Kristallisation der PBT Komposite aus der Schmelze wurde mithilfe von dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht. In einem DSC Gerät Netzsch DSC 204F1 (Netzsch, Selb, Deutschland) wurden die ca. 10 mg Proben mit  $10 \text{ °C/Min.}$  von  $-10 \text{ °C}$  auf  $250 \text{ °C}$  erwärmt, wieder abgekühlt und nochmals erwärmt.



### 3 FLAMMSCHUTZWIRKUNG VON HOCHEXFOLIERTEM GRAPHEN IM VERGLEICH ZU KOHLENSTOFFMATERIALIEN ANDERER MORPHOLOGIE

Der Einfluss von Kohlenstoffmaterialien mit unterschiedlichen Morphologien – sphärisch, röhrenförmig, Plättchen und dünne zweidimensionale Schichten – auf die Eigenschaften von zwei Matrixpolymeren wird im Folgenden untersucht.

#### 3.1 IN POLYPROPYLEN

##### 3.1.1 BRANDEIGENSCHAFTEN DES MATRIXPOLYMERS

Das hier verwendete Matrixpolymer ist ein schlagzähmodifiziertes Polypropylen (PP) Moplen EP300K von LyondellBasell. In Stickstoffatmosphäre kam es zu einem vollständigen thermischen Abbau von PP zwischen 380 °C und 500 °C (Abb. 3.1a), wobei der durch Tangentenmethode ermittelte Beginn des Polymerabbaus ( $T_{\text{onset}}$ ) bei 421 °C lag und die maximale Massenverlustrate ( $T_{\text{max}}$ ) bei 460 °C (Tab. 3.1). Die Pyrolysegase des PP Abbaus zum Zeitpunkt von  $T_{\text{max}}$  wurden mittels FTIR Spektroskopie untersucht (Abb. 3.1b). Die detektierten IR-Banden gehörten zu Valenz- und Deformationsschwingungen von C-H und C-C in Einfach- und Doppelbindungen. Die Signale bei 2960  $\text{cm}^{-1}$ , 2875  $\text{cm}^{-1}$ , 2733  $\text{cm}^{-1}$ , 1460  $\text{cm}^{-1}$ , 1379  $\text{cm}^{-1}$ , 1150  $\text{cm}^{-1}$ , 969  $\text{cm}^{-1}$  und 806  $\text{cm}^{-1}$  weisen auf  $-\text{CH}_3$  Gruppen hin. Die  $-\text{CH}_2-$  Gruppe führt zu IR-Banden bei 2920  $\text{cm}^{-1}$  und 2850  $\text{cm}^{-1}$  und die  $=\text{CH}_2$  Gruppe zu Banden bei 3079  $\text{cm}^{-1}$ , 1785  $\text{cm}^{-1}$ , 1645  $\text{cm}^{-1}$  und 887  $\text{cm}^{-1}$ . Die Abbauprodukte von PP bestanden somit aus aliphatischen und olefinischen Strukturen, wie sie typisch sind für die in der Literatur bekannten Abbauprodukte des Polymers (53, 54). PP zeigte bei Entzündung mit kleiner Flamme einen Sauerstoffindex (OI) von 19 Vol.% und erreichte die HB Klassifizierung im UL 94 Test. Das Brandverhalten der Kunststoffe wurde im Cone Calorimeter mit einer externen Bestrahlung von 50  $\text{kW/m}^2$  untersucht. Dabei handelt es sich um eine erzwungene Verbrennung, die die Situation eines sich ausbreitenden Brandes simuliert. Das Brandverhalten von PP und folglich die Form der Wärmeabgabekurve war typisch für nicht rückstandsbildende Materialien (55) (Abb. 3.1c). Nach Entzündung der Probe stieg die Wärmeabgabekurve kontinuierlich bis zu ihrem Maximum (PHRR) von 2011  $\text{kW/m}^2$  am Ende des Brandes an und fiel danach steil ab, da das gesamte Polymer verbraucht war. Es blieb kein Rückstand zurück. Die effektive Verbrennungswärme von PP betrug 4,1  $\text{MJ/m}^2 \cdot \text{g}$ .

### 3 FLAMMSCHUTZWIRKUNG VON HOCHEXFOLIERTEM GRAPHEN

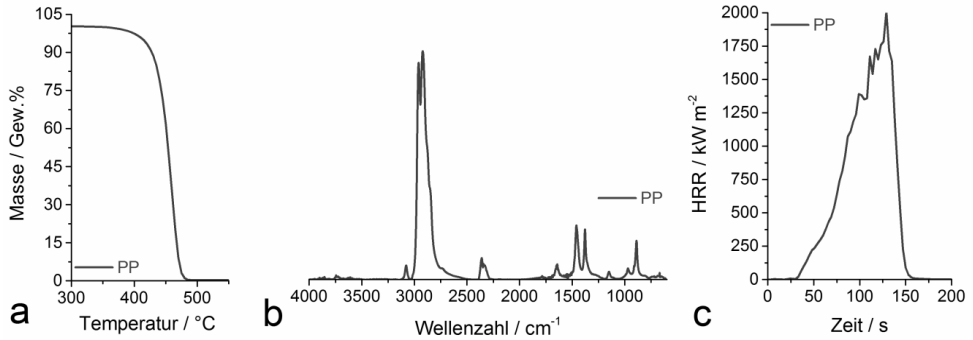


Abb. 3.1: a) Thermischer Abbau unter Stickstoff, b) IR-Spektrum der Abbauprodukte und c) Wärmeabgaberate von PP

Tab. 3.1: Kenndaten des Matrixpolymers PP aus Prolyse, Entflammbarkeit und Brandverhalten

	T <sub>onset</sub> PP Abbau [°C]	OI [Vol. %]	UL 94 Klassifizierung	Rückstand [Gew. %]	THE/TML [MJ/m <sup>2</sup> *g]
PP	421	19	HB	0	4,1

#### 3.1.2 DISPERGIERUNG DER FÜLLSTOFFE

Die Dispergierung der Kohlenstoffmaterialien in der PP Matrix wurde in einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht. Abb. 3.2a-c zeigt die TEM Aufnahmen von PP/5CB, PP/5MLG und PP/5G(56). Die hier nicht gezeigten expandierten Graphite EG40 und EG60, sowie die röhrenförmigen CNT Partikel konnten nur ungenügend verteilt werden. Es blieben Agglomerate mit Dimensionen von mehr als 100 µm aus EG40 bzw. EG60 Partikeln bestehen. Die sphärischen CB Partikel und die aus wenigen Graphen Schichten bestehenden MLG und G Partikel dagegen waren einheitlich im Matrixpolymer verteilt. Da mindestens eine Dimension der CB, MLG und G Partikelagglomerate im Matrixpolymer den nm-Maßstab nicht überschritt, handelte es sich bei den entsprechenden Kompositen um echte Nanokomposite. Bei den Graphen basierten Partikeln verbesserte sich die Dispergierung somit mit steigender Partikelexfolierung der Ausgangsmaterialien aus Graphit, messbar durch die steigenden Partikeloberflächen in der Reihenfolge EG40 / EG60 < MLG < G. Obwohl die MLG und G Partikel eine viel geringere Oberfläche als CB aufweisen, erreichten sie die gleiche sehr gute Verteilung in PP. Schichtförmige Graphenpartikel – besonders wenn sie nur aus wenigen Schichten bestehen – sind in Bezug auf die Dispergierung im Vorteil gegenüber sphärischen und röhrenförmigen Partikeln.

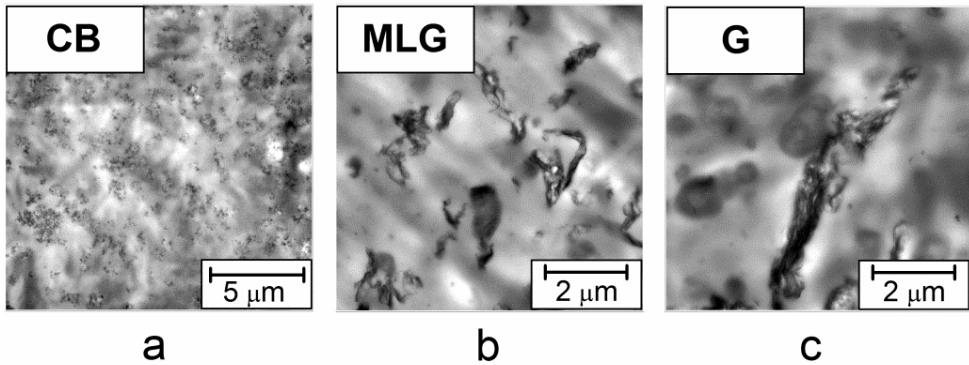


Abb. 3.2: Dispergierung der Kohlenstofffüllstoffe a) CB, b) MLG und c) G in der PP Matrix

### 3.1.3 RHEOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN

Das Fließverhalten einer Polymerschmelze hat einen bedeutenden Einfluss auf das Verhalten des Materials im Fall eines Brandes(57-60). Abhängig von Morphologie und Dispergierung in der Polymermatrix führten die Kohlenstoffmaterialien zu erhöhter Viskosität und Schubspannung. Dieser Effekt wird durch ein im Komposit vorliegendes Netzwerk aus Kohlenstoffnanopartikeln hervorgerufen, das die Schmelze „festhält“ und die Fließbewegung behindert. Der Einfluss der Kohlenstoffnanomaterialien auf die rheologischen Eigenschaften war am stärksten für geringe Kreisfrequenzen (Abb. 3.3a), da bei den geringen Schüben Partikelverteilung und -positionierung nicht gestört werden. Diese Beobachtung wurde schon in früheren Untersuchungen von Nanokompositen mit Schichtsilikat bzw. Kohlenstoffnanoröhren gemacht(18, 61, 62). In Abb. 3.3b ist die Viskosität der Komposite bei  $0,2 \text{ s}^{-1}$  Kreisfrequenz gegen die nach BET gemessene Partikeloberfläche aufgetragen. Die Oberfläche der schichtförmigen Partikel ist dabei ein direktes Maß für die Qualität der Partikelexfolierung aus Graphit und die Morphologie. Mit steigender BET der Graphen basierten Füllstoffen verbesserte sich deren Dispergierung und die Viskosität der Komposite stieg kontinuierlich an. EG40 bildete aufgrund schlechter Verteilung und großer Agglomerate kein Partikelnetzwerk und hatte keinerlei Auswirkungen auf die Viskosität der Schmelze. Die hochexfolierten Schichtpartikel MLG und G hingegen waren so gut verteilt, dass sie gegenüber PP eine Viskositätserhöhung um ca. zwei Dekaden hervorriefen. CB und CNT erhöhten die Viskosität ihrer Kompositenschmelzen um einen ähnlichen Betrag, der Effekt war jedoch geringer als für MLG und G. Während bei CB die Veränderung durch die sehr gute Verteilung begründet war, glich die röhrenförmige Morphologie der CNT die etwas schlechtere Verteilung in Bezug auf Bildung des Partikelnetzwerkes aus. In anderen Studien erhöhten CB Partikel mit ähnlichen Eigenschaften die Schmelzviskosität stärker als schichtförmige Graphen basierte Partikel(63). Allerdings handelte es sich bei diesen Schichtpartikeln um expandierten Graphit, dessen BET Oberfläche nur  $130 \text{ m}^2/\text{g}$  betrug. Die BET Werte von CB sind oftmals sehr hoch, was auch auf die uneinheitliche und zerklüftete Oberfläche des CB Partikels zurückzuführen ist. Nichtsdestotrotz war für Graphen basierte Füllstoffe eine Partikelexfolierung aus Graphit ähnlich der von MLG nötig, um CB zu übertreffen. Die

### 3 FLAMMSCHUTZWIRKUNG VON HOCHEXFOLIERTEM GRAPHEN

horizontal verlaufenden Anteile der Schubspannungskurven bei geringen Kreisfrequenzen (Abb. 3.3a) im Fall von CB, CNT, MLG und G deuten auf das Vorhandensein einer Fließgrenze und auf die Änderung des rheologischen Verhaltens von viskoelastisch zu fest hin. Steigt die Kreisfrequenz, wird das Partikelnetzwerk stärkeren Kräften ausgesetzt und bricht ähnlich einem Kartenhaus zusammen. Die Partikel richten sich entlang der Fließrichtung aus und behindern die Bewegung der Polymerschmelze nicht weiter, sodass die Viskosität mit steigender Kreisfrequenz sinkt (Abb. 1, Anhang). Die Schmelzen der Kohlenstoffkomposite verhielten sich scherverdünnend, wie es schon zuvor für Nanokomposite mit Schichtsilikaten beobachtet wurde (64, 65).

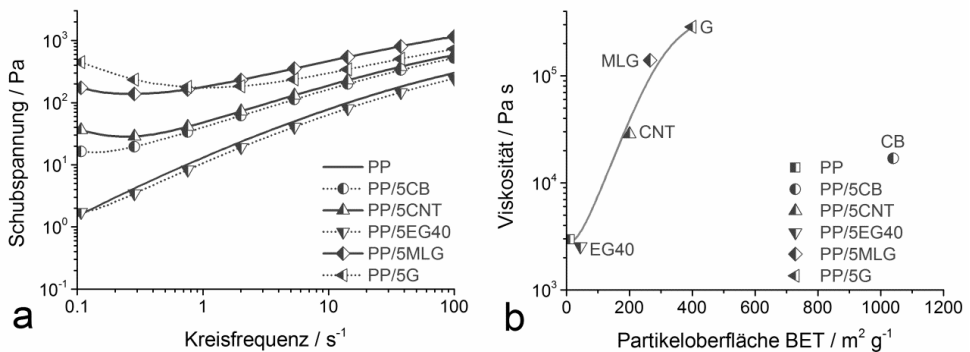


Abb. 3.3: a) Schubspannung der PP Komposite in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz; b) Viskosität der PP Komposit Polymerschmelzen (Kreisfrequenz 0,2 s<sup>-1</sup>) in Abhängigkeit der Partikeloberfläche und der Partikelmorphologie

#### 3.1.4 PYROLYSE

Der vollständige thermische Abbau von PP und von PP Kohlenstoffmaterial Kompositen unter Stickstoffatmosphäre erfolgte in einem Schritt zwischen 380 °C und 500 °C. Der  $T_{\text{onset}}$  von PP betrug 421 °C. Die Zugabe von 5 Gew.% der stark agglomerierten EG40 und EG60 Partikel führte zu keiner nennenswerten Änderung im Abbauverhalten. 5 Gew.% CB, CNT, MLG und G verschoben durch ihre bessere Verteilung den  $T_{\text{onset}}$  um 25 °C bis 30 °C zu höheren Temperaturen (Abb. 3.4a). G verschob den  $T_{\text{onset}}$  dabei am stärksten. Im Fall von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren in Polymethylmethacrylat mit unterschiedlicher Verteilungsqualität änderten sich die charakteristischen Abbauparameter wie  $T_{\text{onset}}$  nur wenig (66). Der Massenverlust in den hier untersuchten PP Kompositen wurde durch zwei Faktoren erschwert. Die erhöhte Viskosität der Polymerschmelze verlangsamte die Diffusion der Pyrolysegase durch das Material. Zudem war die Beweglichkeit der Polymerketten herabgesetzt, so dass sich die Wahrscheinlichkeit Reaktionspartner zur intermolekularen Radikalübertragung verringerte und der Abbaumechanismus langsamer ablief. Verschiedene Carbon Black und Kohlenstoffnanoröhren wurden als Radikalfänger für Sauerstoffradikale identifiziert (67-69). Es wird vermutet, dass die Kohlenstofffüllstoffe einen Teil der Radikale aus dem Abbaumechanismus von PP abfangen. In den

### 3 FLAMMSCHUTZWIRKUNG VON HOCHEXFOLIERTEM GRAPHEN

Kohlenstoffmaterial Kompositen mussten die entstandenen Pyrolysegase auf ihrem Weg durch das Polymer die Füllstoffe umrunden. Der sogenannte Labyrintheffekt verlängerte die Wegstrecke der Gase in der Schmelze und damit die Dauer, bis sie freigesetzt wurden(70). In festen Kompositen ist dieser Effekt verantwortlich für die erschwerte Permeation von Gasen(71). Abb. 3.4b zeigt die Abhängigkeit des  $T_{\text{onset}}$  von der Partikeloberfläche und damit von der Morphologie der Kohlenstofffüllstoffe. Der BET Wert charakterisiert die Partikelmorphologie, die wiederum die Verteilung der Füllstoffe in der Matrix beeinflusst. Innerhalb der Gruppe der Graphen basierten Materialien EG40, EG60, MLG und G geht der BET Wert einher mit der Exfolierung der Graphen Schichten aus Graphit, aber auch mit der Qualität der Dispergierung. Mit verbesserter Dispergierung der Partikel und steigenden Aspektverhältnis wurde der Labyrintheffekt verstärkt, die Viskosität der Schmelze erhöht und der  $T_{\text{onset}}$  kontinuierlich zu höheren Temperaturen verschoben. Das Aspektverhältnis der hochexfolierten Graphen Füllstoffe MLG und G ist besonders hoch, da sie nur wenige Nanometer dick, in den beiden anderen Dimensionen jedoch bis zu mehreren  $\mu\text{m}$  groß sind. Trotz des viel höheren BET Wertes und sehr guter Verteilung war CB nicht imstande die von MLG und G hervorgerufene Verschiebung des  $T_{\text{onset}}$  zu übertreffen. Die stärkste Struktur-Eigenschafts-Beziehung zwischen Partikeloberfläche und  $T_{\text{onset}}$  wurde für den hochexfolierten Graphen Partikel G beobachtet.

Der Stabilisierungseffekt der Kohlenstofffüllstoffe nahm mit steigender Temperatur und weiterem Verlauf des PP Abbaus ab.  $T_{\text{max}}$  der Kohlenstoffkomposite war gegenüber PP nur noch um bis zu  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu höheren Temperaturen verschoben, das Ende des Abbauschritts war für alle untersuchten Materialien bei der selben Temperatur(56). Mit fortschreitenden PP Abbau stand immer weniger Polymerschmelze zu Verfügung um die Pyrolysegase zurückzuhalten.

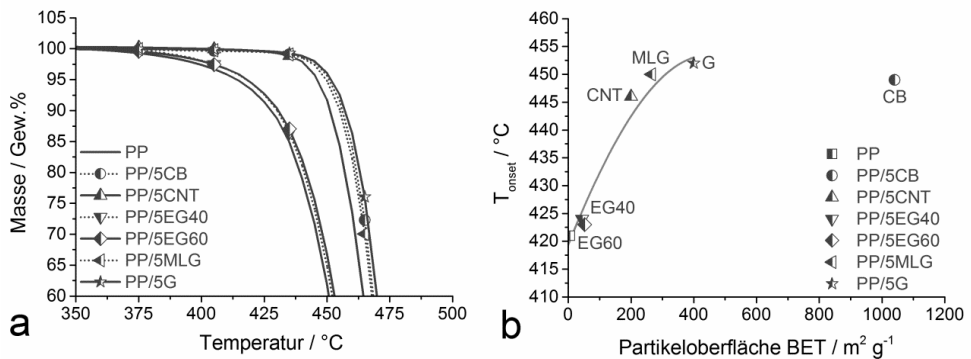


Abb. 3.4: a) Massenverlust während des PP Abbaus PP Kompositen mit je 5 Gew.% Kohlenstofffüllstoff unter Stickstoff; b)  $T_{\text{onset}}$  des PP Abbaus in Abhängigkeit von der Partikeloberfläche und Partikelmorphologie

### 3 FLAMMSCHUTZWIRKUNG VON HOCEXFOLIERTEM GRAPHEN

Die Zugabe der Kohlenstoffmaterialien CB, CNT, EG40, EG60, MLG und G führte zu keinen Veränderungen in den IR Spektren der Pyrolysegase (Abb. 3.5b-g). Auch Schichtsilikate sind dafür bekannt, keinen Einfluss auf die Abbauprodukte des Matrixpolymers aus Nanokompositen zu nehmen(72, 73). Sogar deutlich reaktivere Nanopartikel wie Metalloxide bewirken nur eine geringfügige Veränderung der Pyrolysegase und ihres mengenmäßigen Verhältnisses zueinander(21, 22). Der aus den Kompositen erhaltene Rückstand von ca. 5 Gew.% entsprach der eingesetzten Menge an Kohlenstoffpartikeln, die damit zu keiner weiteren Verkohlung des Polymers beitrugen. Folglich haben die Kohlenstoffnanomaterialien in den PP Kompositen offensichtlich keinen Einfluss auf den während des Polymerabbaus ablaufenden Reaktionsmechanismus, da sie sich unter der anaeroben Testatmosphäre inert verhielten.

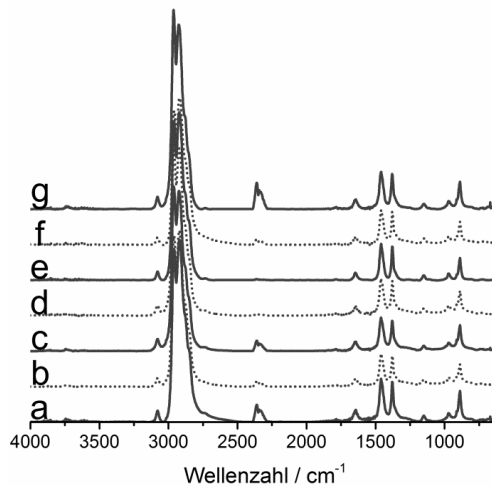


Abb. 3.5: FTIR Spektren der PP Pyrolyseprodukte aus den PP Kompositen mit je 5 Gew.% Kohlenstofffüllstoff zum Zeitpunkt des maximalen Massenverlustes; a) PP, b) PP/5CB, c) PP/5CNT, d) PP/5EG40, e) PP/5EG60, f) PP/5MLG und g) PP/5G

#### 3.1.5 ENTZÜNDUNG & ENTFLAMMBARKEIT

Das Matrixpolymer PP entzündete nach 33 s im Cone Calorimeter bei einer Bestrahlungsstärke von 50 kW/m<sup>2</sup>. Bei dieser Messmethode kommt es zur Entzündung, wenn die typische Entzündungstemperatur eines Materials an der Oberfläche der Probe erreicht ist(74, 75). Dabei wird die Entzündungszeit durch die verwendete Bestrahlungsstärke, den Temperaturunterschied der Probe zur Entzündungstemperatur und der Wärmeträgheit bestimmt(76). Anspruchsvollere Arbeiten behandeln zusätzlich die Wärmeabsorption an der Probenoberfläche und ihre Veränderung mit steigender Materialtiefe als Parameter zur Kontrolle der Entzündungszeit. Eine extreme Verzögerung der Entzündungszeit (von 60 s auf 600 s) wurde für Polyamid 66 Platten beobachtet, die mit einer IR reflektierenden Kupferschicht überzogen waren(77).



### 3 FLAMMSCHUTZWIRKUNG VON HOCHEXFOLIERTEM GRAPHEN

Die Zugabe von 5 Gew.% der unterschiedlichen Kohlenstoffmaterialien CB, CNT, EG40, MLG und G hatte eine frühere Entzündung der zugehörigen Komposite zur Folge. Die Art des Füllstoffs hatte dabei keine Auswirkungen auf die Entzündungszeit, die für alle Komposite zwischen 23 s und 25 s lag (Tab. 3.2). Der Effekt der verfrühten Entzündung von Nanokompositen ist für verschiedene Nanopartikel / Kunststoff Systeme vor allem mit Schichtsilikaten bekannt(24, 78, 79).

Tab. 3.2: Entzündungszeit, scheinbarer Wärmeabsorptionskoeffizient  $a_s$  und Wärmeleitfähigkeit der PP Komposite mit je 5 Gew.% Kohlenstofffüllstoff

PP/5...	---	CB	CNT	EG40	MLG	G
Entzündungszeit [s]	33	25	23	24	25	23
Wärmeabsorptionskoeffizient $a_s$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1,8	5,1	5,5	5,1	6,4	5,7
Wärmeleitfähigkeit [ $\text{W/m}^*\text{K}$ ]	0,20	0,20	0,21	0,26	0,28	0,26

Ein hauptsächlichlicher Faktor zur Beeinflussung der Entzündungscharakteristika von Kunststoffen ist die Wärmeträgheit. Die Wärmeträgheit eines Materials ist das Produkt aus spezifischer Wärmekapazität, Werkstoffdichte und Wärmeleitfähigkeit(80). Von den in dieser Arbeit untersuchten Kohlenstoffpartikeln wurde aufgrund ihrer hohen intrinsischen Wärmeleitfähigkeit ( $\sim 3000 \text{ W/m}^*\text{K}$  für Graphen und CNT) erwartet, dass sie die Wärmeleitfähigkeit der entsprechenden Komposite signifikant erhöhen. Gesteigerte Wärmeleitfähigkeit um ca. 30% wurde bereits für PP Komposite mit 5 Gew.% an mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren berichtet(81). Die Wärmeleitfähigkeit von PP betrug  $0,2 \text{ W/m}^*\text{K}$  (Tab. 3.2). CB und CNT in PP führten zu keiner oder nur marginaler Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit. Eine stärkere Veränderung wurde für die Zugabe von Graphen basiertem EG40, MLG und G zu PP beobachtet. Die Schichtpartikel erhöhten die Wärmeleitfähigkeit der Komposite um 30% bis 40% auf bis zu  $0,28 \text{ W/m}^*\text{K}$ . Durch die höhere Wärmeleitfähigkeit steigt die Wärmeträgheit der PP Kohlenstoffpartikel Komposite und ihre Erwärmung verlangsamt sich. Die Zeit bis zum Erreichen der Entzündungstemperatur in der ersten Pyrolysezone des Materials verlängert sich.

Eine gesteigerte Absorption der Wärmestrahlung konzentriert die gesamte Wärmeenergie in den obersten Schichten eines Polymermaterials. Die Aufheizung der ersten Pyrolysezone, aus der die brennbaren Gase für die Entzündung freigesetzt werden, verläuft folglich schneller und die Zeit bis zur Entzündung sinkt. In früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass, bei deutlicher Veränderung, die Absorptionseigenschaften zu den Hauptfaktoren werden, die die Entzündung eines Materials kontrollieren(77). Die Wärmeabsorption von PP, PP/5CB, PP/5CNT, PP/5EG40, PP/5MLG und PP/5G in Abhängigkeit von der Probentiefe wurde im Cone Calorimeter untersucht. Eine 1,4 mm dicke PP Schicht ließ noch 13% der  $50 \text{ kW/m}^2$  Anfangsstrahlung durch. Die Kohlenstoffkomposite dagegen absorbierten die gesamte Strahlungsstärke bereits

### 3 FLAMMSCHUTZWIRKUNG VON HOCHEXFOLIERTEM GRAPHEN

innerhalb der ersten 0,6 mm Probentiefe. Die Pyrolysezone, die für die Entzündung eines Materials verantwortlich ist, befindet sich direkt an der Oberfläche der Probe und ist ca. 0,5 mm dick(14, 35). Aus diesem Grund wurde der Wärmeabsorptionskoeffizient  $a_s$  aus 0,4 mm Probentiefe herangezogen um den Einfluss der Wärmeabsorption auf die Entzündungszeit abzuschätzen. Im Vergleich zu PP lag der Absorptionskoeffizient der untersuchten Kohlenstoffpartikel Composite zwischen 2,8- (PP/5EG40) und 3,5-mal (PP/5MLG) höher (Tab. 3.2). Kohlenstoffmaterialien sind gute Absorber von IR Strahlung, wie sie von der Heizspirale des Cone Calorimeter freigesetzt wird. Durch die verstärkte Absorption sammelte sich in der obersten Schicht der Composite eine deutlich höhere Wärmemenge als in der obersten Schicht des Matrixpolymers PP.

Die Entzündungszeiten von Kunststoffen betreffend, führen Wärmeleitfähigkeit und Wärmeabsorption zu gegenteiligen Effekten. Der Temperaturverlauf innerhalb einer Probe im Cone Calorimeter wird sehr gut durch das Phänomen der eindimensionalen Wärmeleitung abgebildet und kann mit Hilfe der Methode der finiten Elemente (FEM) berechnet werden(82, 83). Die Leitung thermischer Energie verläuft mit dem Temperaturunterschied zwischen zwei Punkten im Material. Die Rückstrahlung von Wärmeenergie an der heißen Probenoberfläche ist proportional zu  $T^4$ , wobei T die Temperatur der Probenoberfläche ist. Bei steigender Oberflächentemperatur wirken sowohl Wärmeleitung als auch Rückstrahlung effektiv der Konzentration von Wärmeenergie in der ersten Materialschicht entgegen. Um eine grobe Abschätzung der Entzündungscharakteristika zu erhalten, wurde die 3 mm dicke Cone Calorimeter Probe in zehn Schichten eingeteilt. Der Temperaturverlauf jedes Abschnittes wurde unter Verwendung der gemessenen Wärmeleitfähigkeiten und Wärmeabsorptionskoeffizienten in kleinen Zeitintervallen von  $< 0,2$  s berechnet. Zur Vereinfachung der Berechnung wurde der Wärmetransport ausschließlich in einem Festkörper betrachtet, da der Wärmetransport in einer Kunststoffschmelze völlig anderen Gesetzmäßigkeiten gehorcht. Des Weiteren wurde die Temperaturabhängigkeit der Parameter Wärmeleitfähigkeit und –kapazität ignoriert(84). Die FEM Berechnungen dienten somit nur der groben Abschätzung des Einflusses von Kohlenstoffmaterialien auf die Entzündungszeit der Composite und nicht der Ermittlung der genauen Werte. Die Berechnungen zeigten im Vergleich zu PP eine erhöhte Heizrate in der Oberflächenschicht der Kompositproben zu Beginn der Bestrahlung. Dieser Effekt verschwindet nach einem kurzen Zeitabschnitt von ungefähr 12 s, sodass im Folgenden ähnliche Heizraten für PP und für die PP Composite auftraten. Nichtsdestotrotz erreichten die Composite mit den CB, CNT, EG40, MLG und G Partikeln - laut FEM und in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen - die Entzündungstemperatur um ca. 8 s früher als das Matrixpolymer PP. Die Unterschiede in der Wärmeabsorption werden als der dominierende Faktor angenommen, durch den es zu früherer Entzündung kommt.

Der Sauerstoffindex OI von PP betrug 19 Vol.% (Tab. 3.3), wobei das Abschmelzen der Flammenzone eine schnelle Ausbreitung des Brandes entlang der vertikal orientierten Probe bewirkte. Die Zugabe von je 5 Gew.% Kohlenstoffnanomaterialien erhöht den OI um 1 Vol.% bis 2 Vol.%. Die Veränderung war dabei zu gering um als signifikant angesehen zu werden. Jedoch bildeten sich bei den Materialien mit CB, CNT, MLG und G Rückstände auf

### 3 FLAMMSCHUTZWIRKUNG VON HOCHEXFOLIERTEM GRAPHEN

den von oben beflamten Probekörpern, die ausschließlich aus Agglomeraten des jeweiligen Füllstoffs bestanden. Auch Schichtsilikate führen im OI Test zur Bildung von Rückstandsschichten auf der Probe, die zwar die Intensität der Flamme verringern, jedoch zu keiner quantitativen Verbesserung des OI führen(18).

Tab. 3.3: Sauerstoffindex OI und UL 94 Klassifizierung der PP Komposite mit je 5 Gew.% Kohlenstofffüllstoff (n.k. = nicht klassifiziert)

PP/5...	---	CB	CNT	EG40	EG60	MLG	G
OI [Vol.%]	19	21	20	19	19	21	20
UL 94	HB	HB	n.k.	HB	HB	HB	HB

Abb. 3.6 zeigt die die Rückstände des vertikalen UL 94 Testaufbaus und damit die Auswirkungen der Kohlenstoffnanomaterialien auf das Tropfverhalten der Polymerschmelze. Die Schmelze von PP (Abb. 3.6a) wie auch von PP/5EG40 und PP/5EG60 (Abb. 3.6d,e) tropfte brennend ab. Im Fall der Komposite mit 5 Gew.% CB, CNT, MLG und G (Abb. 3.6b,c,f,g) verhinderte die auftretende Fließgrenze das Abtropfen während des Tests. Anstelle kleiner Tropfen entstanden durch das Gewicht der Probe horizontale Risse entlang des Probekörpers und Teile von mindestens 1 cm Länge brachen ab. Aufgrund der Fließgrenze können CB, CNT, MLG und G – ähnlich wie PTFE in PC(85) - als Anti-Tropf Mittel eingesetzt werden. Alle PP basierten Materialien brannten länger als 30 s und damit zu lange um eine vertikale UL 94 Klassifizierung zu erreichen. Im horizontalen Testaufbau erreichten PP und die PP Kohlenstoffkomposite – außer PP/5CNT – die HB Klassifizierung. In PP-graft-Maleinsäure verschlechterte die Anti-Tropf Wirkung von Schichtsilikaten sogar die UL 94 Klassifizierung von V-2 auf HB(18).



Abb. 3.6: Rückstände aus dem vertikalen UL 94 Testaufbau: a) PP, b) PP/5CB, c) PP/5CNT, d) PP/5EG40, e) PP/5EG60, f) PP/5MLG, g) PP/5G

#### 3.1.6 BRANDVERHALTEN

Den Einfluss der Kohlenstoffnanomaterialien auf das Brandverhalten betreffend, wird zwischen zwei Parametern unterschieden. Abb. 3.7a zeigt den Einfluss der unterschiedlichen Partikelmorphologien von je 5 Gew.% CB (sphärisch), CNT (Röhren), EG40 (Plättchen) und G (dünne Schichten aus wenigen Graphen Lagen) auf die HRR. Mit Zugabe der Füllstoffe veränderte sich das Brandverhalten der jeweiligen Komposite entscheidend. Die PHRR am Ende des Brandes wurde reduziert, die Brenndauer verlängert und die HRR Kurve flachte immer weiter ab, bis sie über die Dauer des Brandes konstant war. Diese Veränderungen in der Kurvenform sind Kennzeichen eines rückstandsbildenden Materials(18, 55) und waren in der Reihenfolge PP/5EG40 < PP/5CNT < PP/5CB < PP/5G verstärkt ausgeprägt. Abb. 3.7b vergleicht die Graphen basierten Füllstoffe EG40, EG60, MLG und G, die sich in ihrer Exfolierung aus Graphit unterscheiden und folglich in der Anzahl an Graphen Schichten, aus denen sie bestehen. Die gering exfolierten EG40 und EG60 Partikel reduzierten die PHRR und verlängerten die Brenndauer, führten jedoch zu keinem wirklichen Abflachen der HRR Kurve. PP/5MLG und PP/5G mit, aus wenigen - bis zu 10 - Graphen Lagen bestehenden, hochexfolierten Partikeln verhielten sich wie typisch rückstandsbildende Materialien. Der Flammenschutzmechanismus von Kohlenstoffnanomaterialien besteht – wie auch bei anderen Nanofüllstoffen – in der Bildung eines aus den Nanopartikeln bestehenden Rückstands während des Brandes. Dieser Brandrückstand wirkt als Hitzeschild gegen den Wärmeeintrag aus Flamme und Heizspirale und verlangsamt Aufheizung und Pyrolyse des Polymers in der kondensierten Phase. Zusätzlich verzögert die Rückstandsschicht die Freisetzung der Pyrolysegase in die Gasphase.

### 3 FLAMMSCHUTZWIRKUNG VON HOCHEXFOLIERTEM GRAPHEN

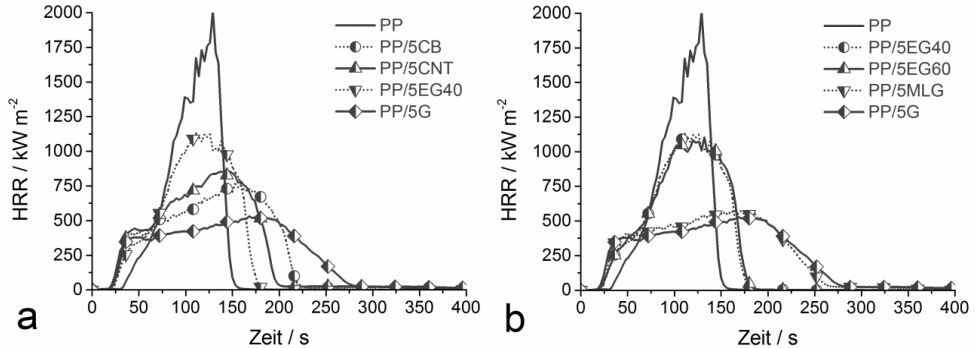


Abb. 3.7: a) Wärmeabgaberraten der PP Komposite mit je 5 Gew.% Kohlenstofffüllstoffe unterschiedlicher Partikelmorphologien; b) Wärmeabgaberraten der PP Komposite mit je 5 Gew.% graphen-basierter Füllstoffe unterschiedlicher Partikelexfolierung aus Graphit

Die Effektivität der Brandrückstände als Schutzschichten wird durch ihre Struktur bestimmt, wobei eine möglichst geschlossene Oberfläche und eine möglichst dichte Zusammenlagerung der Partikel von Vorteil ist. Bei den Kompositen mit CB, CNT und EG40 (Abb. 3.8b-d) bestanden die Rückstände makroskopisch aus lose zusammengelagerten Partikelagglomeraten. Nichtsdestotrotz waren CB und CNT Partikel wirksamere Flammenschutzmittel bezüglich des Brandverhaltens als EG40 und EG60. Die Betrachtung der mikroskopischen Struktur zeigte eindeutige Unterschiede zwischen der Rückstandsstruktur. Während der EG40 Rückstand mikroskopisch aus Plättchen ohne erkennbaren Zusammenhalt bestand, wiesen CB und CNT eine Struktur aus dicht zusammengelagerten Partikeln auf. Die hochexfolierten Graphen Füllstoffe MLG und G (Abb. 3.8e,f) bewirkten die Bildung einer dichten und geschlossenen makroskopischen Oberflächenstruktur, auch die mikroskopische Struktur beider Rückstände bestand aus dicht gelagerten, miteinander verbundenen Partikeln. Tatsächlich war das Brandverhalten der Komposite mit MLG und G schon sehr nah am Idealverhalten von rückstandsbildenden Materialien. Wie schon für Epoxidharze mit Schichtsilikaten gezeigt (72, 73), wird effektiver Flammenschutz durch Nanopartikel nur erreicht, wenn eine hohe strukturelle Rückstandsqualität in beiden Maßstäben – makroskopisch und mikroskopisch – vorliegt. Der positive Effekt von verbesserter Partikelverteilung auf die Qualität der Brandrückstände, wie er hier für die Graphen basierte Partikel EG40, MLG und G vorkommt, wurde auch für Kohlenstoffnanoröhren mit unterschiedlicher Verteilung beobachtet (17, 66).

### 3 FLAMMSCHUTZWIRKUNG VON HOCEXFOLIERTEM GRAPHEN

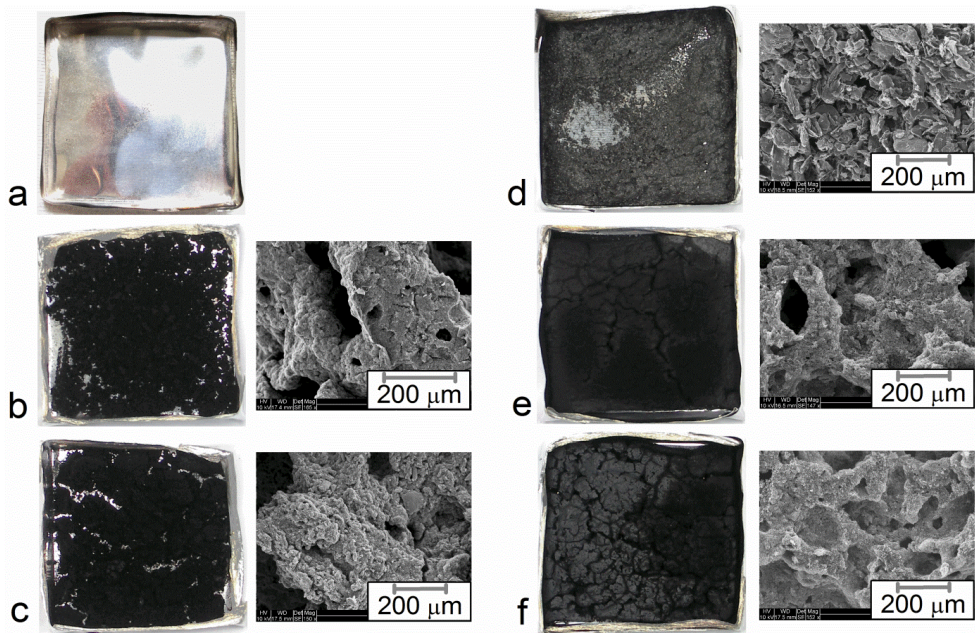


Abb. 3.8: Rückstände von a) PP und von den PP Kompositen mit je 5 Gew.% b) CB, c) CNT, d) EG40, e) MLG und f) G

Mit einer möglichst dichten und geschlossenen Struktur wirkt ein Brandrückstand aus Nanopartikeln auf einer brennenden Kompositprobe durch Rückstrahlung als effektiver Hitzeschild gegen die Wärmestrahlung aus der Flamme und aus externen Strahlungsquellen (Cone Heizung)(14, 15, 86). Zusätzlich wird die Wirkung eines Brandrückstands als Barriere gegen die Freisetzung von Pyrolysegasen vermutet. Der Rückstand ist in der Lage den Wärmetransport von der Flamme in die Pyrolysezone zu verzögern und die Heizraten des Materials zu reduzieren, wie schon für Schichtsilikat Nanokomposite gezeigt wurde(14). Generell nehmen die Heizraten eines ungefüllten Polymers – wie für PMMA berichtet - in tieferen Materialschichten ab(87). Abb. 3.9 zeigt die Temperaturentwicklung in verschiedenen Tiefen von 10 mm dicken PP, PP/5CB und PP/5G Proben während des Brandes im Cone Calorimeter und gibt somit Aufschluss über die Effektivität des Brandrückstands als Hitzeschild. Da sich die Proben schon nach wenigen Sekunden entzündeten, befanden sich die Proben während des gesamten Testes unter Flammen. An der Oberfläche der Proben (0,5 mm) und in den geringen Probentiefen bis 3,5 mm hatten die beiden Kohlenstoffnanomaterialien keinen Einfluss auf die Temperaturentwicklung. In PP wie auch in den Kohlenstoffnanokompositen wurde ausgehend von Raumtemperatur innerhalb von ca. 4 Min. eine Temperatur von 600 °C erreicht. Zu dieser Beobachtung passt, dass auch die HRR der verschiedenen Proben kurz nach Entzündung für eine kurze Zeit den gleichen steilen Anstieg aufweist. Während dieser Anfangsphase existierte noch keine Rückstands- und Schutzschicht aus Kohlenstoffmaterialien. Ein deutlicher Unterschied zwischen PP und den PP Kompositen mit je 5 Gew.% CB und G war in den tieferen Schichten (6,5 mm) und auf der Rückseite

(9,5 mm) der Proben zu beobachten. In diesen Probentiefen fand in den Kompositen im Vergleich zu PP eine verlangsamte Aufheizung des Materials statt. Die Schmelztemperatur der PP basierten Materialien beträgt ca. 160 °C. In PP schmolz die Rückseite der Probe etwa 130 s nach Beginn der Bestrahlung, in PP/5CB nach 230 s und in PP/5G nach 270 s. Zu diesen Zeitpunkten im Testverlauf brannten die Proben schon einige Zeit, sodass sich Rückstände aus CB und G gebildet hatten, die als Schutzschichten gegen Wärmeeintrag wirkten. Eine Reduktion der Heizraten mit Beginn der Rückstandsbildung wurde bereits für die Probenrückseite eines PA-6 Schichtsilikat Nanokomposits nachgewiesen(88). Der thermische Abbau des Polymer PP beginnt in den getesteten Materialien zwischen 420 °C und 450 °C. In PP kam es nach 7 Min. Testdauer zum thermischen Abbau der untersten Materialschicht auf der Probenrückseite. Mit 5 Gew.% CB als Flammschutzmittel begann die Pyrolyse des Polymer auf der Probenrückseite nach 12,5 Min. und mit 5 Gew.% G nach 37,5 Min.. Der Unterschied zwischen CB und G Partikeln in ihrer Effektivität als Hitzeschild liegt in der unterschiedlichen Qualität der Rückstandstrukturen begründet. Im Vergleich zu den lose zusammengelagerten Agglomeraten von CB, verlangsamte der dichte und geschlossene Rückstand von PP/5G (vergleiche Abb. 3.8) die Aufheizung des darunter liegenden Materials um ein Vielfaches. Da der Einsatz eines rückstandsbildenden Flammschutzmittels zu einem großen Teil auf der Wirkung als Wärmebarriere basiert, ist eine möglichst einheitliche und dichte Struktur auf makroskopischer und mikroskopischer Ebene notwendig.

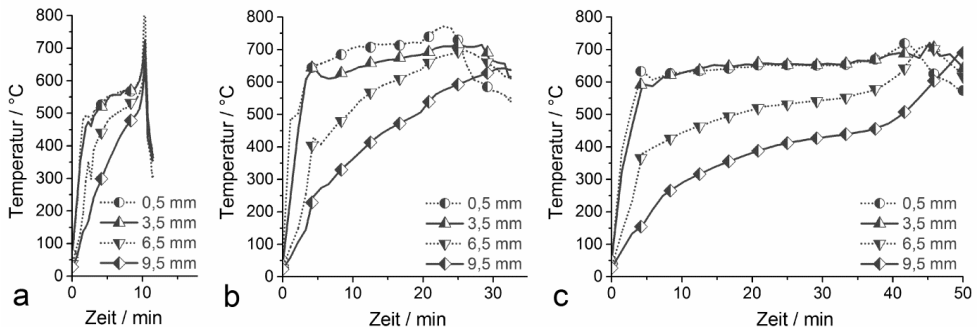


Abb. 3.9: Temperaturentwicklung in a) PP und PP Kompositen mit 5 Gew.% b) CB und c) G während des Brandes im Cone Calorimeter

Wie schon für verschiedene Kohlenstoffnanoröhrchen und Schichtsilikate mit unterschiedlicher Partikeloberfläche gezeigt(23, 89), ist die Verteilung der Partikel in der Polymermatrix verantwortlich für die Fähigkeit effektive Schutzschichten aus Nanopartikeln zu bilden. Die hier untersuchten Kohlenstoffnanomaterialien unterscheiden sich in ihrer Partikelmorphologie und damit vor allem in ihrer Partikeloberfläche nach BET. Um die Effektivität der Füllstoffe zu vergleichen ist hier die PHRR als wichtigster Parameter des Brandverhaltens gegen den BET Wert der Partikel aufgetragen (Abb. 3.10). Die Graphenbasierten Füllstoffe EG40, EG60, MLG und G reduzierten die PHRR kontinuierlich mit steigender BET Zahl und mit damit einhergehender verbesserter Verteilung der Partikel.

### 3 FLAMMSCHUTZWIRKUNG VON HOCEXFOLIERTEM GRAPHEN

Insgesamt schwächte sich der Effekt der PHRR Reduktion jedoch mit steigender BET Zahl ab. Verglichen mit PP reduzierten EG40 und EG60 die PHRR um 44% / 45%, wobei der Unterschied in BET Zahl und Partikelexfolierung aus Graphit zu gering ist um einen Unterschied in der Verteilung zu sehen. MLG reduzierte die PHRR um 72% und G um 74%. Trotz des Unterschieds in der BET Zahl von 150 m<sup>2</sup>/g (250 m<sup>2</sup>/g für MLG und 400 m<sup>2</sup>/g für G) ist die Effektivität der beiden Partikel in Bezug auf die Reduktion der PHRR ähnlich. Beide Partikel waren gut im Polymer verteilt und bildeten Rückstände von ähnlich hoher Qualität. Diese Rückstände führten zu beinahe schon idealen HRR Kurven mit den Kennzeichen rückstandsbildender Materialien. Die sphärischen, sehr gut verteilten CB Partikel führten zu einer Abnahme der PHRR um 62% und die röhrenförmigen CNT Partikel zu einer Abnahme um 57%. Obwohl MLG und G eine viel geringere Partikeloberfläche aufweisen, zeigen sie ebenso wie CB eine sehr gute Verteilung in der Polymermatrix und haben aufgrund ihrer schichtförmigen Morphologie Vorteile bei der Bildung effektiver Schutzschichten

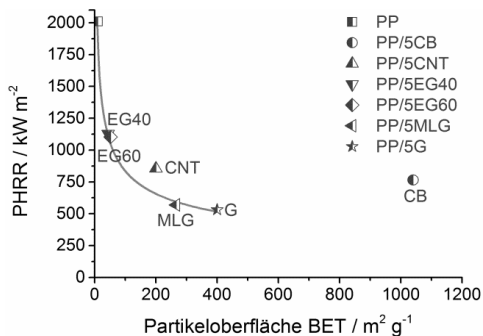


Abb. 3.10: Maximale Wärmeabgaberrate der PP Komposite mit je 5 Gew.% Kohlenstofffüllstoffe in Abhängigkeit von Partikeloberfläche und Partikelmorphologie

## 3.2 IN HALOGENHALTIG FLAMMGESCHÜTZTEM POLYPROPYLEN

### 3.2.1 BRANDEIGENSCHAFTEN DES MATRIXPOLYMERS

Der flammgeschützte Kunststoff PP-FR basiert auf dem bisherig beschriebenen PP und beinhaltet das bromhaltige Flammenschutzmittel Tetrabromobisphenol A bis(2,3-dibromopropylether) (BDDP) (Abb. 3.11) mit Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Synergisten. BDDP besteht aus aliphatischen und aromatischen Molekülgruppen, an die jeweils vier Bromatome gebunden sind. PP-FR baute thermisch in zwei Schritten ab (Abb. 3.12a). Der erste Schritt zwischen 260 °C und 350 °C ist mit einem Massenverlust von 4,9 Gew.% dem Abbau von BDDP zugeordnet. Im zweiten Schritt zwischen 350 °C und 500 °C wurde das Polymer PP vollständig pyrolysiert. Der durch Tangentenmethode ermittelte Beginn (T<sub>onset</sub>) des PP Abbaus lag in PP-FR (409 °C) bei niedrigeren Temperaturen als in PP (421 °C) (Tab. 3.4). Bromradikale, die aus aliphatischen Verbindungen stammen, sind bekannt dafür in der kondensierten Phase eine radikalische Spaltung der Polymerketten hervorzurufen(45, 90). Im Fall von PP-FR lagen eben diese Bromradikale während des thermischen Abbaus von BDDP vor und waren in der Lage die Pyrolyse des Polymers bei niedrigeren Temperaturen



### 3 FLAMMSCHUTZWIRKUNG VON HOCHEXFOLIERTEM GRAPHEN

zu initiieren. Trotz leichter Überlappung der beiden Abbauschritte zeigte BDDP keine Auswirkungen auf den Abbaumechanismus von PP. Die FTIR Spektren der Pyrolysegase (Abb. 3.12b) zeigten Schwingungsbanden aliphatischer und olefinischer Verbindungen, die als Abbauprodukte von PP bekannt sind(53, 54, 91).

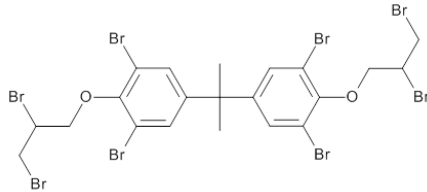


Abb. 3.11: Chemische Struktur des halogenhaltigen Flammschutzmittels Tetrabromobisphenol A bis(2,3-dibromopropylether) (BDDP)

BDDP verringerte im Vergleich zu PP die Entflammbarkeit des Kunststoffes PP-FR durch die Erhöhung des Sauerstoffindex (OI) von 19 Vol.% auf 29 Vol.% und die Verbesserung der UL 94 Klassifizierung von HB auf V-2. Durch Freisetzung von Bromradikalen aus dem aromatischen Teil von BDDP kam es zu einer Vergiftung der Flammenzone. Hierbei werden zur Verbrennung benötigte Radikale von den Bromradikalen abgefangen und stehen nicht länger zur Verfügung. Zusätzlich wird die Gasphase verdünnt. Die Spaltung der Polymerketten durch den aliphatischen Teil von BDDP verringert das Molekulargewicht des Kunststoffes und damit die Viskosität der Polymerschmelze bei kleinen Belastungen. Dies wiederum führte zu verstärktem Abtropfen der Schmelze von den vertikal orientierten UL 94 Probestäben. Die komplette Flammenzone tropfte innerhalb weniger Sekunden (< 10 s) ab und die Probe verlöschte. Bei den von oben entzündeten OI Proben fand ein erhöhter Abfluss der Schmelze aus der Flammenzone statt und brennbares Material wurde damit der Pyrolyse entzogen.

Bei erzwungener Verbrennung zeigte PP-FR ein Brandverhalten typisch für thermisch dünne Materialien ohne Rückstandsbildung ähnlich zu PP (Abb. 3.12c). Durch Flammenvergiftung reduzierte sich der Wirkungsgrad der Verbrennung und die Entzündungszeit erhöhte sich von 33 s auf 41 s. Es wird angenommen, dass eine höhere Produktfreisetzungsrates erforderlich ist, um eine stabile Verbrennung zu gewährleisten, oder dass die Entzündung erst stattfand als die Gasphase nicht mehr von den zuerst freigesetzten BDDP Abbauprodukten dominiert wurde. Die PHRR wurde aufgrund des Gasphasenmechanismus um 5% auf  $1909 \text{ kW/m}^2$  reduziert und die effektive Verbrennungswärme auf  $3,7 \text{ MJ/m}^2\cdot\text{g}$ .

### 3 FLAMMSCHUTZWIRKUNG VON HOCEXFOLIERTEM GRAPHEN

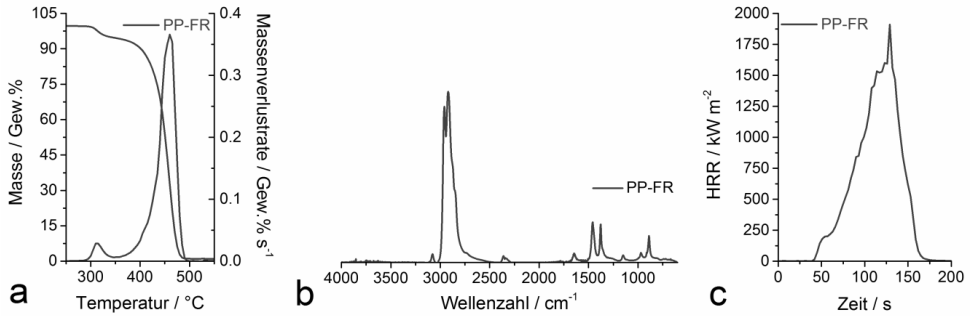


Abb. 3.12: a) Thermischer Abbau, b) IR-Spektrum der gasförmigen PP Pyrolyseprodukte, c) Wärmeabgaberate des Matrixpolymers

Tab. 3.4: Kenngröße des Matrixpolymers PP-FR in Pyrolyse, Entflammbarkeit und Brandverhalten

	T <sub>onset</sub> PP Abbau [°C]	OI [Vol. %]	UL 94 Klassifizierung	Rückstand [Gew. %]	THE/TML [MJ/m <sup>2</sup> *g]
PP-FR	409	29	V-2	0	3,7

#### 3.2.2 DISPERGIERUNG DER FÜLLSTOFFE

Die Dispergierung der Kohlenstofffüllstoffe in der PP-FR Polymermatrix wurde in unterschiedlichen Maßstäben untersucht. Die Mikro-Computertomographie ( $\mu$ -CT) ist in der Lage die dreidimensionale Verteilung von Partikeln bzw. Agglomeraten größer 5  $\mu\text{m}$  in einem Bildausschnitt mit mm-Maßstab aufzulösen. Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) zeigt Bildausschnitte im  $\mu\text{m}$ -Maßstab. Die  $\mu$ -CT Aufnahme von PP-FR in Abb. 3.13a zeigt einige  $\mu\text{m}$  große Agglomerate, die dem Flammschutzmittel-Synergisten  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  zugeordnet werden(92). PP-FR/5CNT und PP-FR/5EG40 weisen darüber hinaus im gesamten Bulk-Material des  $\mu$ -CT Tests eine hohe Anzahl weiterer Agglomerate auf. Während bei CNT zumindest eine einheitliche Verteilung der 15-20  $\mu\text{m}$  großen Agglomerate vorliegt, sind die bis zu 50  $\mu\text{m}$  großen EG40 Agglomerate vollkommen uneinheitlich verteilt. Die im REM sichtbaren Agglomerate von MLG in der PP-FR Matrix bestehen aus wenigen Partikeln und sind zu klein um in der  $\mu$ -CT aufgelöst zu werden, was für eine insgesamt gute Verteilung von MLG spricht. Bei PP-FR/5CB und PP-FR/5G liegen die Partikel in sehr guter Verteilung im Polymer vor. Fehlende Agglomerate im  $\mu\text{m}$ -Maßstab in den REM Aufnahmen legen die vollständige Zerstörung der Partikelagglomerate während des Herstellungsprozesses nahe. Die Größe der Partikelagglomerate in PP-FR/5CB und PP-FR/5G blieb in mindestens einer Dimension im nm-Maßstab(92), womit es sich bei diesen beiden Materialien um Nanokomposite laut Definition (Partikelgröße < 100 nm) handelte. Damit verbessert sich die Partikelverteilung mit steigender nach BET gemessener spezifischer Partikeloberfläche in der Reihenfolge EG40 (44  $\text{m}^2/\text{g}$ ) / EG60 (52  $\text{m}^2/\text{g}$ ) < CNT (200  $\text{m}^2/\text{g}$ ) < MLG (266  $\text{m}^2/\text{g}$ ) < G (400  $\text{m}^2/\text{g}$ ) = CB (1040  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Bei den schichtförmigen Graphen-basierten Füllstoffen EG40, EG60, MLG und G ist die BET Oberfläche ein Maß für die Partikelexfolierung der Füllstoffe aus Graphit und damit für ihre Morphologie. Die Verteilung der Graphen-basierten

Partikel in der Polymermatrix verbesserte sich mit sinkender Anzahl einzelner Graphenschichten aus denen der jeweilige Partikel bestand.

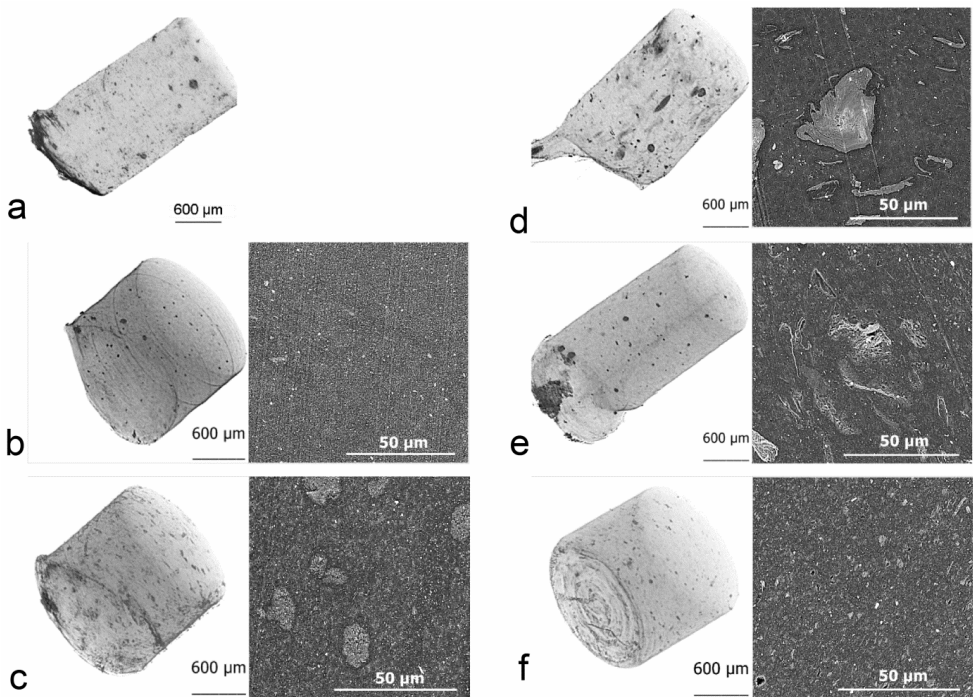


Abb. 3.13: Dispergierung der Kohlenstofffüllstoffe in der PP-FR Matrix; a) PP-FR, b) PP-FR/5CB, c) PP-FR/5CNT, d) PP-FR/5EG40, e) PP-FR/5MLG, f) PP-FR/5G (Verteilung von PP-FR/5EG60 entspricht der Verteilung von PP-FR/5EG40 und ist hier nicht gezeigt)

#### 3.2.3 RHEOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN

Die Zugabe von 5 Gew.% der Kohlenstoffnanomaterialien CB, CNT, MLG und G erhöhte Schubspannung und Viskosität der Nanokompositschmelzen (Abb. 3.14), wie im Allgemeinen für Nanokomposite bekannt(93). Einzig der expandierte Graphit EG40 hatte aufgrund seiner schlechten Verteilung in der Polymermatrix keine Auswirkung auf die rheologischen Eigenschaften, allerdings handelt es sich bei PP-FR/EG40 auch um ein Mikrokomposit. Die Schubspannungskurve von PP-FR/5EG40 verlief fast über den kompletten Frequenzbereich gleich mit der Kurve von PP-FR (Abb. 3.14a). Die restlichen Kohlenstoffmaterialien zeigten erhöhte Schubspannung über den gesamten Frequenzbereich in der Reihenfolge PP-FR < PP-FR/5CNT < PP-FR/5CB < PP-FR/5MLG < PP-FR/5G. Der Einfluss der Kohlenstoffmaterialien auf die rheologischen Eigenschaften der Kunststoffschmelzen nahm mit steigender Kreisfrequenz ab. Bei kleinen Frequenzen bis zu  $0,5 \text{ s}^{-1}$  für die Komposite mit CB, CNT und MLG und bis zu  $1 \text{ s}^{-1}$  für PP-FR/5G war der Einfluss der Füllstoffe am stärksten. In diesem Frequenzbereich lagen die Partikel noch in ihrer durch Verarbeitung bestimmten zufälligen und chaotischen Orientierung in der

### 3 FLAMMSCHUTZWIRKUNG VON HOCHEXFOLIERTEM GRAPHEN

Schmelze vor und die Wechselwirkungen zwischen den Füllstoffen dominierten(61). Bei ausreichender Verteilung und hohem Aspektverhältnis bilden die Partikel Netzwerke innerhalb des Matrixpolymers(62). Die ungeordneten Partikelnetzwerke behindern den Fluss der Polymerschmelze in Richtung der Drehbewegung und führen zu einer Fließgrenze, wie durch den teilweise horizontalen Verlauf der Schubspannungskurve angedeutet. Im Bereich der Fließgrenze verhalten sich die Polymerschmelzen rheologisch wie feste Materialien. Bei Kreisfrequenzen über  $0,5 \text{ s}^{-1}$  bzw.  $1 \text{ s}^{-1}$  näherten sich die Schubspannungskurven der Komposite immer mehr geringfügig erhöhten Parallelen der PP-FR Kurve an. Mit steigender Kreisfrequenz kommt es zur Zerstörung des Partikelnetzwerkes und zur Ausrichtung der anisotropen Partikel entlang der Fließrichtung der Kunststoffschmelze. Es setzen scherverdünnende Effekte ein, durch die die Viskosität der Kompositenschmelzen mit steigender Kreisfrequenz abnimmt (Abb. II, Anhang). Das rheologische Verhalten der Schmelzen ist bei höheren Kreisfrequenzen viskoelastisch.

Bei den Graphen basierten Kohlenstoffmaterialien EG40, MLG und G bestand ein linearer Zusammenhang zwischen steigender Partikeloberfläche bzw. verbesserter Partikelverteilung und Erhöhung der Schmelzviskosität bei einer Kreisfrequenz von  $0,2 \text{ s}^{-1}$  (Abb. 3.14b). Die Bildung eines Partikelnetzwerkes wurde durch steigendes Aspektverhältnis der anisotropen Graphen Partikel gefördert, wie es auch für Kohlenstoffnanoröhren mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen der Fall ist(94). Zusätzlich ist die schichtförmige Morphologie der hochexfoliierten MLG und G Partikel von Vorteil besonders gegenüber der sphärischen Morphologie von CB. MLG und G bildeten deutlich effektivere Partikelnetzwerke innerhalb der Polymermatrix und übertrafen, trotz geringerer BET Zahl und teilweise schlechterer Verteilung, CB in Bezug auf die Erhöhung der Schmelzviskosität.

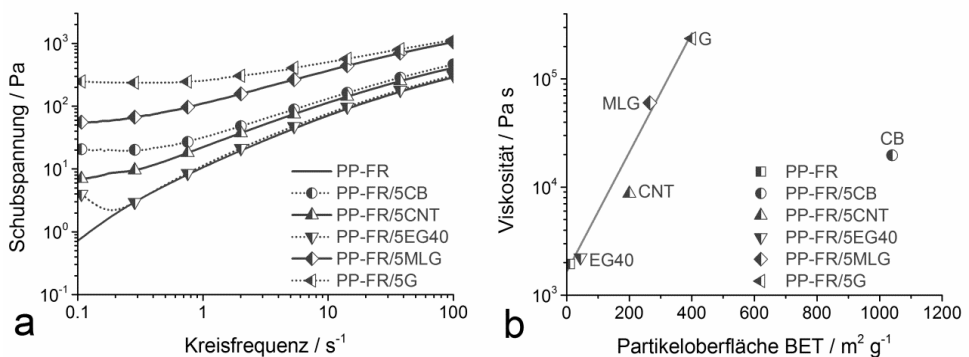


Abb. 3.14: a) Schubspannungskurven der PP-FR Komposite ; b) Viskosität der PP-FR Komposit Polymerschmelzen (Kreisfrequenz  $0,2 \text{ s}^{-1}$ ) in Abhängigkeit der Partikeloberfläche und der Partikelmorphologie

### 3.2.4 PYROLYSE

In Abb. 3.15a sind die Massenverlustkurven der PP-FR basierte Kohlenstoff Komposite aufgetragen, wobei der Fokus auf dem Beginn des PP Abbaus liegt. Die Zugabe von 5 Gew.% der Kohlenstoffpartikel CB, CNT, MLG und G verschob den  $T_{\text{onset}}$  des zweiten Abbauschritts von PP-FR um bis zu 37 °C zu höheren Temperaturen. Der zweite Abbauschritt charakterisiert die vollständige Pyrolyse des Polymers PP, sodass am Ende des Tests nur 0,9 Gew.% Rückstand übrigblieb. Einzig die schlecht verteilten expandierten Graphite EG40 und EG60 hatten keinen bis sehr geringen Einfluss auf die Abbaucharakteristika der entsprechenden PP-FR Komposite. Offensichtlich hängt die Verschiebung des  $T_{\text{onset}}$  von der Art des verwendeten Füllstoffs ab und verbessert sich mit steigender Dispergierung der Partikel in der PP-FR Polymermatrix in der Reihenfolge PP-FR < PP-FR/5EG40 = PP-FR/EG60 < PP-FR/5CNT < PP-FR/5MLG = PP-FR/5CB < PP-FR/5G. Die beobachtete Verschiebung des  $T_{\text{onset}}$  wurde durch die verlangsamte Freisetzung gasförmiger Pyrolyseprodukte hervorgerufen. Erschwerte Gasdiffusion aufgrund erhöhter Schmelzviskosität und Verlängerung des Diffusionsweges aufgrund des Labyrintheffekts der Partikelnetzwerke behinderten die Produktfreisetzung und führten zu verspätetem Massenverlust. Der  $T_{\text{onset}}$  der PP-FR Kohlenstoff Komposite wurde in exakt der gleichen Reihenfolge zu höheren Temperaturen verschoben, in der auch die Viskosität der Polymerschmelze anstieg. Die vermutete Fähigkeit der Kohlenstoffpartikel als Radikale aus den Abbauprozessen von PP abzufangen, kann eine weitere Rolle in der Verschiebung des  $T_{\text{onset}}$  spielen.

Da die Verbesserung der Partikelverteilung mit der Erhöhung der spezifischen Partikeloberfläche einhergeht, sind in Abb. 3.15b die  $T_{\text{onset}}$  des PP Abbaus aus den PP-FR Kompositen gegen den Oberflächenwert nach BET aufgetragen. Bei den Graphen basierten EG40, EG60, MLG und G Partikeln existierte ein linearer Zusammenhang zwischen dem Anstieg des  $T_{\text{onset}}$  und dem BET Wert, der gleichbedeutend ist mit der abnehmenden Anzahl an einzelnen Graphen Schichten pro Partikel. Obwohl CB die vergleichsweise größte Partikeloberfläche hat, war der Einfluss von CB auf den Beginn des PP Abbaus deutlich geringer als der Einfluss der MLG und G Partikel. Die Struktur-Eigenschaftsbeziehung zwischen BET Wert und Verschiebung des  $T_{\text{onset}}$  war für die hochexfoliierten Schichtpartikel am stärksten ausgeprägt.

### 3 FLAMMSCHUTZWIRKUNG VON HOCEXFOLIERTEM GRAPHEN

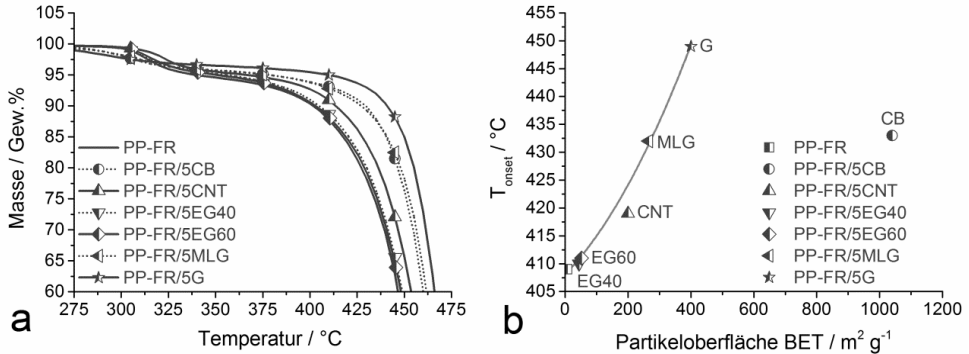


Abb. 3.15: Massenverlust während des BDDP und PP Abbaus in PP-FR Kompositen mit je 5 Gew.% Kohlenstofffüllstoff unter Stickstoff; b)  $T_{\text{onset}}$  des PP Abbaus in PP-FR Kompositen in Abhängigkeit von der Partikeloberfläche und Partikelmorphologie

Auf den Abbau des Matrixpolymers hatten die Kohlenstofffüllstoffe keinen Einfluss. Die während der Pyrolyse von PP aus allen PP-FR basierenden Materialien freigesetzten gasförmigen Abbauprodukte wiesen dieselben aliphatischen und olefinischen strukturellen Gruppen auf, die typisch sind für die Abbauprodukte von PP(53, 54). Die Rückstände nach Pyrolyse der Komposite mit 5 Gew.% CB, CNT, EG40, EG60, MLG und G entsprachen der eingesetzten Menge an Kohlenstoffpartikeln. Die Füllstoffe wechselwirkten somit nicht mit dem Matrixpolymer und seinen Abbauprodukten und waren nicht in der Lage die Verkohlung des Polymers zu initiieren. Die untersuchten Kohlenstoffpartikel verhielten sich wie inerte Füllstoffe unter der anaeroben Atmosphäre der Untersuchung.

#### 3.2.5 ENTZÜNDUNG UND ENTFLAMMBARKEIT

Die PP-FR Proben entzündeten im Cone Calorimeter nach 41 s Bestrahlung mit 50 kW/m<sup>2</sup> (Tab. 3.5). Bei Zugabe von jeweils 5 Gew.% der untersuchten Kohlenstoffpartikel zu PP-FR sank die Entzündungszeit. Je nach Art und Verteilung der Füllstoffe, entzündeten die Komposite nach 20 s bis 29 s. Bei den Graphen basierten Kohlenstoffmaterialien EG40, MLG und G reduzierte sich die Entzündungszeit der Komposite mit verbesserter Partikelexfolierung der Schichtpartikel aus Graphit. Um den Einfluss der Kohlenstoffpartikel auf die Entzündungscharakteristika von PP-FR theoretisch abschätzen zu können, wurden die beiden wichtigen Faktoren Wärmeabsorption und Wärmeleitfähigkeit für die PP-FR Komposite untersucht.

Der Einfluss der Kohlenstoffmaterialien auf die Wärmeleitfähigkeit der PP-FR Komposite ist abhängig von der Art des verwendeten Partikels (Tab. 3.5). Im Vergleich zu PP-FR (0,18 W/m\*K) erhöhte die Zugabe von 5 Gew.% CB und CNT die Wärmeleitfähigkeit von PP-FR/5CB und PP-FR/5CNT nur marginal auf 0,20 W/m\*K, was einer Erhöhung von ca. 11% entspricht. Bei den Schichtpartikeln EG40, MLG und G kam es zu einem Anstieg der

### 3 FLAMMSCHUTZWIRKUNG VON HOCHEXFOLIERTEM GRAPHEN

Wärmeleitfähigkeit um ungefähr 50% auf maximal 0,30 W/m\*K für PP-FR/EG40 und PP-FR/5MLG. Die Zugabe der Kohlenstoffmaterialien zu PP-FR resultierte in einer starken – allerdings von der Dispergierung der Partikel in der Polymermatrix abhängigen - Zunahme des scheinbaren Wärmeabsorptionskoeffizient  $a_s$ . Aufgrund der Schichtdicke der für Entzündung verantwortlichen Pyrolysezone von ca. 0,5 mm wird – wie schon für PP - auch für die PP-FR Materialien der Wärmeabsorptionskoeffizient in 0,4 mm Probentiefe betrachtet. Die sehr schlecht verteilten EG40 Partikel hatten fast keinen Einfluss auf die Wärmeabsorption des zugehörigen Komposits und die etwas besser, jedoch nicht gut verteilten CNT Partikel erhöhten die Wärmeabsorption um 80%. Im Fall der gut verteilten CB, MLG und G Partikel war der Wärmeabsorptionskoeffizient der Komposite, im Vergleich zum Matrixpolymer, in 0,4 mm Probentiefe um das 2,2- bis 2,5-fache erhöht. Die Wärmeabsorption stieg also in der Reihenfolge PP-FR < PP-FR/5EG40 < PP-FR/5CNT < PP-FR/5MLG < PP-FR/5G < PP-FR/5CB an.

Die Wärmeleitfähigkeit als Faktor der Wärmeträgheit führt bei Erhöhung zur Verzögerung der Entzündung. Ihr entgegen wirkt die verstärkte Wärmeabsorption, bei der durch Konzentration der Wärmeenergie in der obersten Probenschicht die Entzündung nach kürzerer Zeit erreicht wird. Die Entzündungszeit eines Materials wird durch die Temperaturentwicklung in der Probe und den Temperaturgradienten in Abhängigkeit von Probentiefe und Zeit bestimmt. Die Beschreibung der Temperaturentwicklung ist ein komplexes Phänomen aus Wärmeleitfähigkeit, Wärmeabsorption, zu  $T^4$  proportionaler Rückstrahlung an der Probenoberfläche und weiterer thermischer Eigenschaften des Polymers. Wie schon in Abschnitt 3.1.5 für PP beschrieben, wurde für die Abschätzung der Entzündungszeit von PP-FR Kompositen ein vereinfachtes eindimensionales Modell der Wärmeleitung verwendet und mit FEM berechnet. Bei den PP-FR Materialien mit Kohlenstofffüllstoff kommt es zu einer schnelleren Aufheizung der obersten Probenschicht gleich zu Beginn (< 12 s) der Bestrahlung. Obwohl Wärmeleitfähigkeit und Rückstrahlung die Wärmeabsorption nach 12 s ausgleichen und die Heizraten für alle Materialien sich angleichen, wurde für die Komposite mit Kohlenstoffpartikeln eine frühere Entzündung berechnet.

Tab. 3.5: Entzündungszeit, scheinbarer Wärmeabsorptionskoeffizient  $a_s$  und Wärmeleitfähigkeit der PP-FR Komposite mit je 5 Gew.% Kohlenstofffüllstoff

PP-FR/5...	---	CB	CNT	EG40	MLG	G
Entzündungszeit [s]	41	25	25	29	26	20
Wärmeabsorptionskoeffizient $a_s$ [mm <sup>-1</sup> ]	3,0	7,4	5,5	3,4	6,6	7,0
Wärmeleitfähigkeit [W/m*K]	0,18	0,20	0,20	0,30	0,30	0,26

### 3 FLAMMSCHUTZWIRKUNG VON HOCEXFOLIERTEM GRAPHEN

Dank Flammenvergiftung aus dem halogenhaltigen Flammenschutzmittel BDDP erreichte das Matrixpolymer PP-FR einen OI Wert von 29 Vol.% (Tab. 3.6). Die V-2 Klassifizierung im UL 94 Test wurde einerseits durch die flammenhemmenden Eigenschaften von BDDP und andererseits durch das verstärkte Abtropfen der Flammenzone hervorgerufen (Abb. 3.16a). Tropft die Flammenzone ab, werden Material und Energie aus der Pyrolysezone abgezogen und die Probe verlöscht. Der deutliche Einfluss der Kohlenstoffpartikel auf das Fließverhalten und die Wärmeabsorption hatte auch Auswirkungen auf den OI und die UL 94 Klassifizierung der entsprechenden PP-FR Komposite.

Tab. 3.6: Sauerstoffindex OI und UL 94 Klassifizierung der PP-FR Komposite mit je 5 Gew.% Kohlenstofffüllstoff

PP-FR/5...	---	CB	CNT	EG40	EG60	MLG	G
OI [Vol. %]	29	20	20	26	26	21	21
UL 94	V-2	HB	HB	V-2	V-2	HB	HB

Die Verteilung und damit die Morphologie der CB, CNT, EG40, EG60, MLG und G Partikel bestimmte die Entflammbarkeit der Komposite. In den schlecht verteilten Systemen PP-FR/5EG40 und PP-FR/5EG60 kam es zu einem mäßigen Abfall des OI auf 26 Vol.%. Beide expandierte Graphite erhöhten die Viskosität der Kompositschmelzen kaum, der Pyrolysezone wurde brennbares Material durch Abfließen in der gleichen Größenordnung entzogen wie bei PP-FR(95, 96). Einzig durch die leichte Erhöhung der Wärmeabsorption für PP-FR/5EG40 und PP-FR/5EG60 kommt es zu geringfügig verstärkter Pyrolyse und Freisetzung brennbarer Produkte. Im UL 94 Test wurden beide Komposite als V-2 eingestuft, da die Probenkörper aufgrund schnellen Abtropfens, wie für V-2 gefordert, innerhalb von 30 s verlöschten (Abb. 3.16d,e). Die in PP-FR besser verteilten Partikel CB, CNT, MLG und G veränderten die rheologischen Eigenschaften und das Fließverhalten ihrer Kompositschmelzen deutlich. Das Auftreten einer Fließgrenze bei kleinen Belastungen verhinderte schnelles Abtropfen der Polymerschmelze, stattdessen kam es zum langsamen Abbrechen großer Probenteile aufgrund des Materialgewichts (Abb. 3.16b,c,f,g). Dieser Prozess war bei weitem zu langsam, sodass die Probenkörper innerhalb der geforderten Zeit nicht verlöschten und anstatt einer vertikalen nur die horizontale HB Klassifizierung möglich war. Der OI von PP-FR/5CB, PP-FR/5CNT, PP-FR/5MLG und PP-FR/5G sank auf 20 Vol.% bzw. 21 Vol.%. Ähnliche Beobachtungen wurden auch schon für Kohlenstoffnanoröhren und Glasfasern in Polyamid 6 gemacht(12, 19, 97). Die erhöhte Viskosität der Polymerschmelze wurde durch ein Partikelnetzwerk in der Polymermatrix hervorgerufen, das imstande ist die Schmelze zu stabilisieren und das Abfließen des Materials aus der Pyrolysezone der OI Probe zu verhindern. Dadurch steht genug brennbares Material zur Verfügung um eine stabile Flamme schon bei niedrigen OI Werten zu gewährleisten. Zusätzlich wird durch die deutlich erhöhte Wärmeabsorption der PP-FR Komposite mit CB, CNT, MLG und G die Pyrolyse beschleunigt und die Produktfreisetzungsraten brennbarer Gase erhöht.



### 3 FLAMMSCHUTZWIRKUNG VON HOCHEXFOLIERTEM GRAPHEN



Abb. 3.16: Rückstände aus dem vertikalen UL 94 Testaufbau: a) PP-FR, b) PP-FR/5CB c) PP-FR/5CNT, d) PP-FR/5EG40, e) PP-FR/5EG60, f) PP-FR/5MLG, g) PP-FR/5G

#### 3.2.6 BRANDVERHALTEN

Die Kohlenstoffpartikel CB, CNT, EG40, EG60, MLG und G führten in PP-FR zu einer deutlichen Veränderung des Brandverhaltens in einem erzwungenen Brandszenario. Die Änderung des Brandverhaltens wird durch die veränderte Kurvenform der Wärmeabgaberate (HRR) über die Brandzeit in Abb. 3.17a veranschaulicht. Während die HRR Kurve von PP-FR typische Charakteristika eines nicht-rückstandsbildenden Polymers vorweist, geht das Brandverhalten der PP-FR Komposite abhängig vom jeweiligen Füllstoff in das Verhalten eines rückstandsbildenden Materials über(55). Diese Veränderung ist charakteristisch für Nanokomposite und ist für unterschiedlichste Polymer / Füllstoff Kombinationen bekannt(12, 19). Nanopartikel bilden typischerweise während der Verbrennung Rückstandsstrukturen, die als Hitzeschilde gegen den Wärmetransport wirken, auf der Oberfläche der geschmolzenen Komposite. Partikelverteilung in der Polymermatrix, Morphologie und Partikelexfolierung der Graphenschichten aus Graphit bestimmen die Qualität der Rückstände, die aus den hier untersuchten Kohlenstoffmaterialien erhalten wurden. Zusätzlich zur Wärmebarriere reduzieren die Rückstände die Freisetzungsrates an brennbaren Gasen aus der Pyrolysezone der Probe und führen damit zur Reduktion der maximalen HRR (PHRR). Im Vergleich zu PP-FR senkten die Füllstoffe den PHRR der Komposite in der Reihenfolge EG60 (-41%) < CNT (-46%) < EG40 (-47%) < CB (-55%) < MLG (-68%) < G (-74%). Im Fall der Graphenbasierten Partikel EG40, EG60, MLG und G wurde der PHRR kontinuierlich mit verbesserter Partikelexfolierung der Graphen Schichten aus Graphit reduziert. Nach Einarbeitung in die PP-FR Matrix entsprach die Exfolierung der Partikel und die Verteilung der Schichtpartikel der spezifischen Partikeloberfläche (BET Wert) der Ausgangsmaterialien. Neben der PHRR Reduktion kam es mit steigender BET auch zu

### 3 FLAMMSCHUTZWIRKUNG VON HOCHEXFOLIERTEM GRAPHEN

einer Annäherung der generellen HRR Kurvenform an die Idealkurve eines rückstandsbildenden Materials. Die schlecht verteilten EG40 und EG60 Komposite brannten ähnlich PP-FR wie nicht-rückstandsbildende Materialien. Die HRR Kurven von PP-FR/5MLG und besonders von PP-FR/5G mit sehr guter Partikelverteilung zeigten eindeutige Eigenschaften rückstandsbildender Materialien wie die Entstehung eines zweiten Maximums zu Beginn des Brandes und die beinahe konstante HRR zwischen den beiden Maxima. Bei Auftragung des PHRR gegen die BET Oberfläche (Abb. 3.17b) zeigt sich eine kontinuierliche Abnahme der PHRR mit steigender Partikeloberfläche und verbesserter Partikelexfolierung der Graphen Schichten in den Ausgangsmaterialien. Auch bei Schichtsilikaten führt verstärkte Exfolierung der einzelnen Schichten zur Reduktion der PHRR(23). Die Effektivität der schichtförmigen Kohlenstoffpartikel schwächte sich allerdings mit steigender Partikeloberfläche ab. Bei Vergleich der verschiedenen Morphologien ist ein klarer Vorteil der Graphen-basierten Füllstoffe zu erkennen. Obwohl die EG40 und EG60 Plättchen die schlechteste Verteilung aufweisen, senkten sie die PHRR um denselben Betrag ab wie die CNT mit höherem BET Wert und besserer Dispergierung. CB zeigt die vergleichsweise größte spezifische Partikeloberfläche kombiniert mit sehr guter Verteilung in PP-FR. Nichtsdestotrotz erreichte CB nicht dieselbe Flammenschutzwirkung bezüglich der PHRR wie die hochexfolierten, aber teilweise schlechter dispergierten Schichtpartikel MLG und G mit kleinerer BET Zahl.

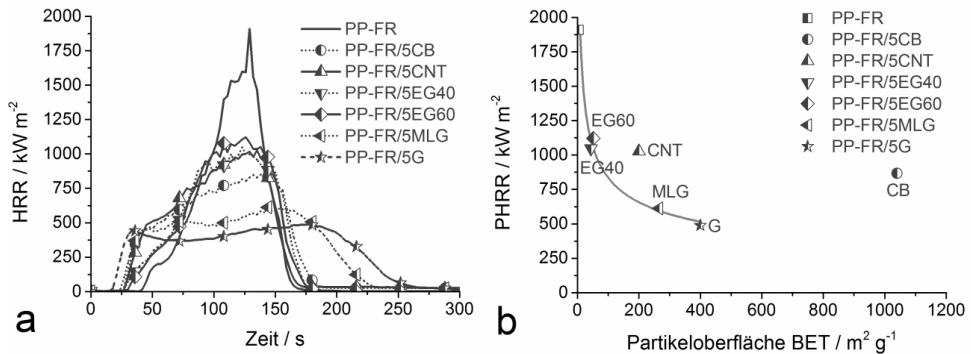


Abb. 3.17: a) Wärmeabgaberraten der PP-FR Komposite mit je 5 Gew.% Kohlenstofffüllstoffe unterschiedlicher Partikelmorphologien; b) maximale Wärmeabgaberrate der PP-FR Komposite mit je 5 Gew.% Kohlenstofffüllstoffe in Abhängigkeit von Partikeloberfläche und Partikelmorphologie

Die Effektivität der Kohlenstoffpartikel als Flammenschutzmittel im Cone Calorimeter wird durch die strukturelle Beschaffenheit der Brandrückstände bestimmt. Bei den Graphen-basierten Schichtpartikeln EG40, MLG und G (Abb. 3.18d-f) verbesserte sich die makroskopische Oberflächenstruktur deutlich mit zunehmender Verteilung. Der aus EG40 gebildete Rückstand bestand makroskopisch und mikroskopisch aus einzelnen flockigen Agglomeraten ohne Bindung. Dagegen bildeten die hochexfolierten Graphenpartikel makroskopisch dichte Rückstände mit geschlossener Oberfläche. Wird nur die makroskopische Beschaffenheit des Rückstands betrachtet, scheint MLG die beste

### 3 FLAMMSCHUTZWIRKUNG VON HOCHEXFOLIERTEM GRAPHEN

Schutzschicht während des Brandes zu bilden. Die stärkste Reduktion der PHRR wurde jedoch durch die G Partikel hervorgerufen. In den Rasterelektronenaufnahmen mit 150-facher Vergrößerung ist für den G Rückstand die beste mikroskopische Struktur zu erkennen. Verglichen mit den verhältnismäßig locker zusammenhängenden EG40 und MLG Agglomeraten, sind die G Partikel dicht aneinander gelagert und führen somit zu der beobachteten Verbesserung des Brandverhaltens. Der Rückstand aus PP-FR/5G rief während des Brandes die beinahe ideale Kurvenform eines rückstandsbildenden Materials hervor, sodass eine weitere Verbesserung trotz weiter steigender Exfolierung der Graphenpartikel kaum möglich scheint. Die Rückstände von PP-FR/5CB und PP-FR/5CNT (Abb. 3.18b,c) bestanden aus locker aneinander gelagerten Partikelagglomeraten ohne erkennenswerten Zusammenhalt und waren nicht in der Lage eine makroskopisch geschlossene Oberfläche zu bilden. Mikroskopische Aufnahmen der Rückstände zeigen für beide Partikel Löcher und Risse, die sich durch das gesamte Material ziehen und die Freisetzung von Pyrolysegasen erlauben. Die unzureichende Qualität des Rückstands ist somit der Grund, dass die CB Partikel trotz hoher Oberfläche und sehr guter Verteilung nicht mit der Flammschutzeffektivität der hochexfolierten MLG und G Partikel konkurrieren können.

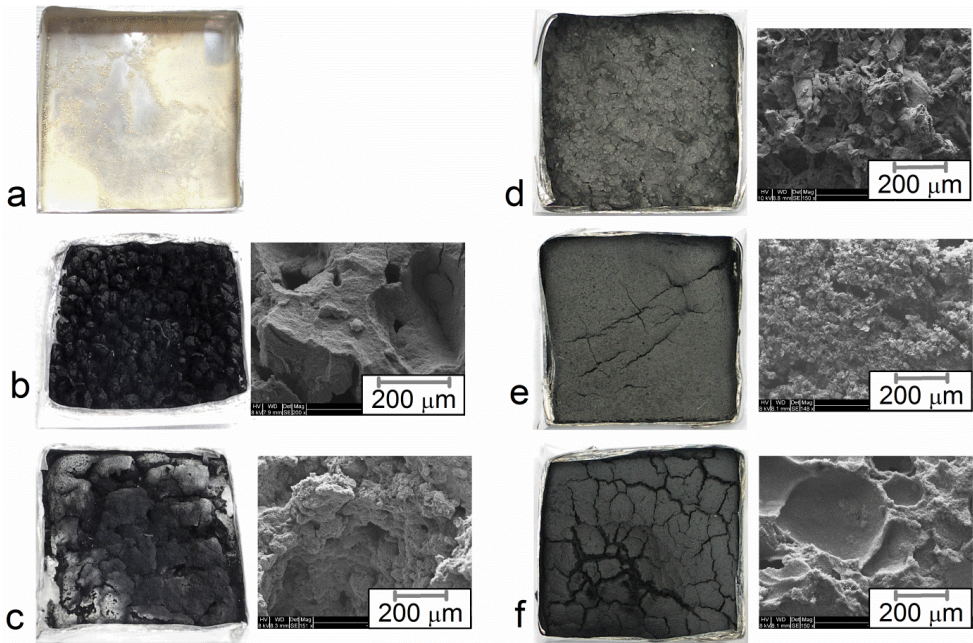


Abb. 3.18: Rückstände von a) PP-FR und von PP-FR Komposite mit je 5 Gew.% b) CB, c) CNT, d) EG40, e) MLG und f) G

#### 3.3 SCHLUSSFOLGERUNGEN

In den vorangegangenen Abschnitten wurde der Einfluss der Partikelmorphologie auf die Materialeigenschaften der entsprechenden Komposite untersucht. Die verwendeten Kohlenstoffmaterialien entsprachen vier unterschiedlichen Partikelmorphologien: sphärisches CB, röhrenförmige CNT, Plättchen, die aus 50 bis 100 Graphen Lagen bestehen (EG40, EG60) und dünne aus maximal 10 Graphen Lagen bestehende Schichten (MLG und G). Die spezifische Oberfläche eines Partikels stellt ein direkt messbares Kennzeichen der Morphologie dar. Mit steigender Oberfläche verbesserte sich die Verteilung der Füllstoffe in den beiden verwendeten Kunststoffen PP und PP-FR. Besonders im Fall der Graphen basierten EG40, EG60, MLG und G Partikel ist die Oberfläche ein direktes Maß für die Exfolierung der Graphen Schichten aus Graphit und entscheidend, ob der Partikel als Plättchen oder als dünne Schicht angesehen wird. Mit Ausnahme der sehr schlecht verteilten expandierten Graphite, erhöhten die Kohlenstoffpartikel die Viskosität der Polymerschmelze und veränderten das Fließ- und Tropfverhalten so stark, dass es in PP-FR zur Reduktion des OI und zur Änderung der UL 94 Klassifizierung von V-2 zu HB kam. Die erhöhte Schmelzviskosität und die in der Polymermatrix vorliegenden Partikel verlängerten und erschwerten den Diffusionsweg der Pyrolysegase durch die Polymerschmelze und verschoben somit den Beginn der Freisetzung um bis zu 40 °C zu höheren Temperaturen. Der Abbaumechanismus der Matrixpolymere wurde durch den unter anaerober Atmosphäre inerten Charakter der Kohlenstofffüllstoffe nicht beeinflusst. Bei Einwirkung von externer Bestrahlung wurden die Kohlenstoffkomposite aufgrund der erhöhten – über die ebenfalls erhöhte Wärmeleitfähigkeit dominierenden - Wärmeabsorption schneller erwärmt, pyrolysiert und entzündet. Während des Brandes bildete sich ein Rückstand aus den jeweiligen Kohlenstoffpartikeln, dessen strukturelle Qualität von der Art des verwendeten Partikels abhing. Nur bei gleichzeitig makroskopisch möglichst geschlossener Oberfläche und mikroskopisch möglichst dichter Zusammenlagerung der Partikel wurde die optimale Schutzwirkung des Rückstands erreicht. Die Rückstände wirkten als Hitzeschilde gegen den Wärmetransport von der Flammenzone in die kondensierte Phase und verlangsamten die Erwärmung der tieferliegenden Probenschichten. Zudem sind sie Barrieren gegen die Freisetzung der Pyrolysegase in die Gasphase. Das Brandverhalten der Komposite veränderte sich damit von einem nicht rückstandsbildenden Material zu einem typisch rückstandsbildenden Material. Die Flammschutzwirkung der Kohlenstoffpartikel zeigte sich hauptsächlich in der deutlichen Reduktion der maximalen Wärmeabgaberate, wobei die dünnen Schichtpartikel MLG und G die effektivsten Flammschutzmittel waren.

Je stärker die Graphen basierten Partikel exfoliert waren, umso stärker war ihr Einfluss auf die genannten Kunststoff- und Brandeigenschaften. Die sphärischen CB Partikel waren aufgrund ihrer sehr hohen spezifischen Oberfläche sehr gut im Polymer verteilt. Trotzdem wurden sie - trotz niedrigerer Oberfläche und teilweise schlechterer Verteilung - von den hochexfolierten zweidimensionalen Graphen Partikeln MLG und G übertroffen. Eine dünne, schichtförmige Morphologie wird demzufolge im Fall von Kohlenstoffpartikeln als vorteilhaft gegenüber sphärischer, röhrenförmiger und Plättchen-Morphologie angesehen.

## 4 EINFLUSS DER FÜLLSTOFFKONZENTRATION AUF DIE KUNSTSTOFFEIGENSCHAFTEN

### 4.1 KRISTALLISATIONSTEMPERATUREN

Bei der Kristallisation eines Polymers aus der Schmelze ist die primäre Nukleierung ein entscheidender Schritt. Bei der homogenen Nukleierung bilden sich die ersten Keimzellen aus Segmenten der Polymerketten in einer unterkühlten Schmelze. Die ersten Keimzellen werden durch die Bildung der energetisch günstigeren kristallinen Struktur stabilisiert, jedoch durch die Bildung einer Grenzfläche zwischen Festphase und Schmelze und die damit verbundene Erhöhung der freien Energie destabilisiert. Um eine stabile Keimzelle zu erhalten, muss die Energiebarriere für die Kristallisation überschritten werden. Das ist der Fall, wenn die Keimzelle eine kritische Größe erreicht und die durch Anordnung der Kettensegmente frei werdende Energie überwiegt. Keimzellen aus homogener Nukleierung treten nur sehr selten auf. Bei der Keimbildung durch Anlagerung von Kettensegmenten an Fremdkörper in der Schmelze – wie beispielsweise Staub – spricht man von heterogener Nukleierung.(98). Schichtsilikate, Metalloxide, Kohlenstoffnanoröhren etc. sind bekannt für ihre Nukleierungswirkung bei der Kristallisation von Kunststoffen(99-101). Die Nanopartikel fördern den heterogenen Kristallisationsprozess und führen zu einer erhöhten Anzahl an Keimzellen(102, 103).

Abb. 4.1 zeigt wie sich die Kristallisationstemperatur  $T_K$  der PBT Kohlenstoffmaterial Komposite mit steigender Füllstoffmenge verändert. Schon die Zugabe geringer Partikelmengen von 0,5 Gew.% erhöhte  $T_K$  um bis zu 25 °C von 183 °C für PBT auf 208 °C für PBT/0.5G. Die Veränderung von  $T_K$  hing davon ab welche Art von Partikel verwendet wurde und steigerte sich in der Reihenfolge  $CB < EG60 < CNT < G$ . Bei höheren Konzentrationen an CB, CNT und EG60 blieb  $T_K$  konstant, für PBT/G allerdings fiel  $T_K$  auf die Werte von PBT/EG60 ab. Dieselben Kohlenstofffüllstoffe wurden hinsichtlich ihrer Nukleierungseffekts auch in PP-FR untersucht, wobei die Verschiebung von  $T_K$  zu höheren Temperaturen von der Partikelverteilung aber auch stark von der Morphologie beeinflusst wurde(92). Die stärksten Veränderungen in PP-FR wurden bei guter Verteilung der Graphen basierten Schichtpartikel erreicht (+11 °C). Die sphärischen CB Partikel führten trotz ausgezeichneter Verteilung nur zu geringer Verschiebung der  $T_K$  (+2 °C)(92).

## 4 EINFLUSS DER FÜLLSTOFFKONZENTRATION

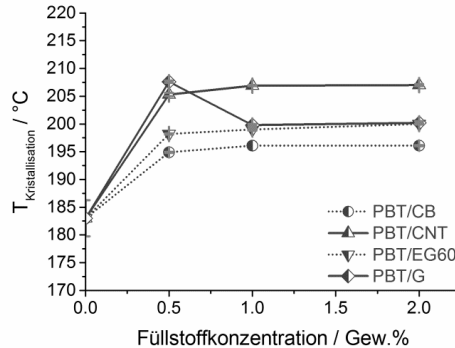


Abb. 4.1: Konzentrationsabhängigkeit der Kristallisationstemperatur von PBT in PBT Kohlenstoffnanomaterial Kompositen mit CB, CNT, EG60 und G

### 4.2 ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT

Die elektrische Leitfähigkeit von Kohlenstoffnanomaterialien beruht auf der graphitischen Molekülstruktur mit konjugiertem  $\pi$ -Elektronensystem aus Doppelbindungen. Ob und wie stark die Kohlenstofffüllstoffe in der Lage sind elektrische Leitfähigkeit in Kunststoffen hervorzurufen hängt von der Qualität der graphitischen Struktur, der Partikelverteilung in der Polymermatrix und dem Aspektverhältnis ab. Abb. 4.2 zeigt die Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands der PP-FR Komposite mit CB, CNT, EG40 und G von der Füllstoffkonzentration. Im Fall der PP-FR/G Komposite fiel der elektrische Widerstand zwischen 2 Gew.% und 5 Gew.% plötzlich ab, was typisch für die Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit ist. Durch das Überschreiten der Perkolationschwelle bei dieser Konzentration lag in der Polymermatrix ein zusammenhängendes Netzwerk aus anisotropen G Partikeln vor. Durch das Entstehen eines zusammenhängenden Netzwerkes ist das gesamte Komposit mit Pfaden aus  $\pi$ -Elektronensystemen durchzogen. Elektronen ist es jetzt möglich sich entlang der Partikelpfade zu bewegen. Die Partikel müssen sich dabei nicht berühren, ein maximaler Abstand von 5 nm kann durch das Springen der Elektronen von einem Graphen Partikel zum nächsten überwunden werden(61, 104). Insgesamt fiel der elektrische Widerstand innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs um zehn Dekaden ab. Bei PP-FR/CB und PP-FR/CNT lag ein zusammenhängendes Partikelnetzwerk erst bei Füllstoffkonzentrationen über 5 Gew.% vor. Höhere Konzentrationen an CB und CNT waren nötig, um ein Partikelnetzwerk aufzubauen und die verglichen mit G schlechtere Verteilung (CNT) und die niedrigeren Aspektverhältnisse (CB, CNT) auszugleichen. Es kam zu einem Abfall des Widerstandes um sieben bis acht Dekaden, wobei das speziell als Leitruß ausgewählte CB zu etwas besseren Ergebnissen führte als die CNT. In der Literatur sind auch Nanokomposite bekannt, in denen eine geringere Menge an Kohlenstoffnanoröhren ausreicht um die Perkolationschwelle zu überwinden. Dabei handelt es sich jedoch nicht um die hier verwendeten Baytubes von Bayer Material Science, sondern um Kohlenstoffnanoröhren der Firma Nanocyl(105, 106), die dafür bekannt sind, sehr hohe

#### 4 EINFLUSS DER FÜLLSTOFFKONZENTRATION

Dispergierung in Kunststoffen zu erreichen. Bis 7,5 Gew.% war der expandierte Graphit EG40 nicht in der Lage elektrische Leitfähigkeit in den jeweiligen Kompositen hervorzurufen. Starke Agglomeration der Partikel und damit verbundene schlechte Verteilung verhindern das Entstehen eines zusammenhängenden Elektronenpfades durch das Material.

Umfassende Untersuchungen an verschiedenen Kohlenstoffnanoröhren zeigten, dass Partikel mit dem höchsten Aspektverhältnis imstande sind die effektivsten leitfähigen Netzwerke innerhalb von Polymeren aufzubauen(94, 107). In dieser Arbeit ist G der Partikel mit dem höchsten Aspektverhältnis, wodurch - trotz Störung des  $\pi$ -Elektronensystems durch funktionelle Gruppen (-OH, -COOH) am Graphen - die Perkolationschwelle in G Kompositen bei niedrigeren Konzentrationen erreicht wurde als in CB und CNT Kompositen.

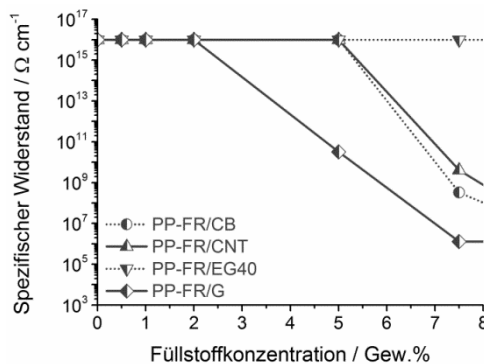


Abb. 4.2: Konzentrationsabhängigkeit des spezifischen Widerstands der PP-FR Komposite mit CB, CNT, EG40 und G

Wie auch in PP, resultierte die Zugabe von steigenden CB, CNT und G Konzentrationen zu PBT in elektrischer Leitfähigkeit der Komposite. Bei welcher Füllstoffmenge die Perkolationschwelle erreicht wurde, hing vom verwendeten Kohlenstoffpartikel ab. CNT bildete bereits mit weniger als 0,5 Gew.% Partikelpfade zur Elektronenleitung durch die Polymermatrix. Die Perkolationschwelle in PBT/G Komposite wurde zwischen 0,5 Gew.% und 1 Gew.% erreicht und die Perkolationschwelle der PBT/CB Komposite zwischen 1 Gew.% und 2 Gew.%. Expandierter Graphit – hier EG60- war in PBT nicht in der Lage im untersuchten Konzentrationsbereich bis 2 Gew.% elektrische Leitfähigkeit in den Kompositen hervorzurufen (Tab. XV, Anhang). Je geringer die Partikelmengen sind, die für die Ausbildung eines miteinander verbundenen Netzwerks benötigt werden, umso besser muss die Verteilung der Partikel sein. Daraus folgt, dass sich die Verteilung und Desagglomeration der Kohlenstoffpartikel in der PBT Matrix in der Reihenfolge EG60 << CB < G < CNT verbessert. Verglichen mit PP riefen die Kohlenstoffpartikel CB, CNT und G in den PBT Kompositen schon bei deutlich geringeren Füllstoffkonzentrationen elektrische

Leitfähigkeit hervor. Dies wird auf verbesserte Partikelverteilung durch einen zusätzlichen Extrusionsschritt vor dem Spritzguss zurückgeführt, bei dem ein PBT / Kohlenstoffpartikel Masterbatch auf die erwünschte Konzentration verdünnt wurde. Verarbeitungsbedingungen wie die Schneckenkonfiguration eines Extruders oder die Verweilzeit bzw. Scherzeit sind bekannt für ihren Einfluss auf Desagglomeration und Dispergierung von Nanopartikeln(108).

### 4.3 THERMISCHE LEITFÄHIGKEIT

Thermische Leitfähigkeit in einem Kompositmaterial wird durch Bewegung von Phononen durch Polymer- und Füllstoffphase hervorgerufen. Phononen sind Schwingungen des Molekülgitters, die von einem Atom zum nächsten übertragen werden. Die Wärmeleitfähigkeit der PP-FR Matrix betrug  $0,18 \text{ W/m}^{\circ}\text{K}$ , was ein typischer Wert für Thermoplasten ist ( $\sim 10^{-1} \text{ W/m}^{\circ}\text{K}$ )(109). Die Zugabe der Kohlenstoffnanopartikel CB, CNT und G zu PP-FR führte zu einem Anstieg der Wärmeleitfähigkeit in den Kompositen, allerdings unterschieden sich die drei Füllstoffe stark in ihrer Effektivität (Abb. 4.3). In PP-FR/CNT kam es bis zu 1 Gew.% CNT zu einem nur sehr geringen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit auf  $0,19 \text{ W/m}^{\circ}\text{K}$ , danach stagnierte der Wert. Die Entwicklung der Wärmeleitfähigkeit verhielt sich bei den PP-FR/CB Kompositen ähnlich, einzig 5 Gew.% der CB Partikel erhöhten die Wärmeleitfähigkeit noch einmal auf  $0,21 \text{ W/m}^{\circ}\text{K}$ , was einem Anstieg von 17% gegenüber PP-FR entspricht. Dabei waren keine charakteristischen Zusammenhänge zwischen CB und CNT Konzentration und thermischer Leitfähigkeit zu erkennen. Die Ergebnisse der CNT Komposite blieben hinter den Erwartungen zurück. Als Grund dafür wird hauptsächlich die schlechte Verteilung der CNT in der PP-FR Matrix angesehen. Frühere Untersuchungen berichten von einem stärkeren Anstieg der Wärmeleitfähigkeit in Polykarbonat Kompositen bei Verwendung von Kohlenstoffnanoröhren anstelle von CB(5). Die Wärmeleitfähigkeit der PP-FR/G Konzentrationsreihe nahm linear mit steigender Füllstoffmenge zu. Verglichen mit PP-FR erhöhten 5 Gew.% G die thermische Leitfähigkeit des Komposits um 44% von  $0,18 \text{ W/m}^{\circ}\text{K}$  auf  $0,26 \text{ W/m}^{\circ}\text{K}$ . Lineare Abhängigkeit zwischen Wärmeleitfähigkeit und Multilagen Graphen Konzentration ist schon aus früheren Arbeiten bekannt, während für CB keine Auswirkungen nachzuweisen waren(110).



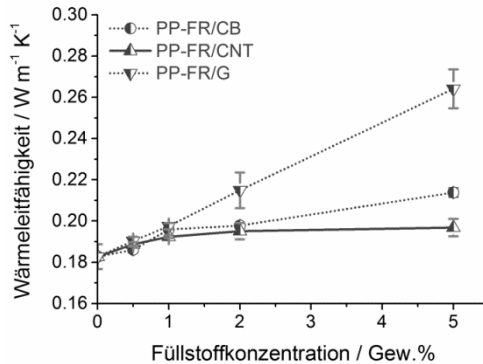


Abb. 4.3: Konzentrationsabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der PP-FR Komposite mit CB, CNT und G

Die theoretisch erwartete Leitfähigkeit eines Komposits wird typischerweise mit Hilfe einer linearen Mischungsregel ermittelt(104). Demnach wird bei 5 Gew.% Kohlenstofffüllstoff (Wärmeleitfähigkeit ungefähr 3000 W/m<sup>2</sup>K) in thermoplastischen Kunststoffen (Wärmeleitfähigkeit in der Größenordnung von 10<sup>-1</sup>W/m<sup>2</sup>K) eine theoretische Leitfähigkeit von 150 W/m<sup>2</sup>K erwartet. Die hier gemessenen thermischen Leitfähigkeiten der Kohlenstoffmaterial Komposite sind jedoch viel niedriger als erwartet. Trotz des Partikelnetzwerks, das zumindest in PP-FR/5G deutlich ausgeprägt ist und elektrische Leitfähigkeit ermöglicht, ist die Bewegung der Phononen durch das Komposit nur sehr eingeschränkt möglich. Grund dafür ist eine Streuung der Phononen, die an Defekten in der Partikelstruktur und Grenzflächen auftritt und ein hoher Widerstand zwischen zwei Grenzflächen(94, 104, 107, 111). Die daraus hervorgehende Beschränkung der thermischen Leitfähigkeit wurde schon ausführlich für Kohlenstoffnanoröhren beschrieben. Bei einem hohen Widerstand zwischen zwei Grenzflächen ist der Austausch von Phononen zwischen Kohlenstoffpartikel und Kunststoffmatrix, aber auch zwischen zwei Kohlenstoffpartikeln erschwert. Liegen bei einem Kohlenstoffpartikel hochfrequente Phononen vor, müssen sie durch Kopplung der Schwingungen in einen niederfrequenten Zustand überführt werden. Erst dann können sie von einem Molekül zum nächsten übertragen werden. Die Bewegung der Phononen ist durch die in den untersuchten Kompositen ineffektiv, da sie in den Partikeln „gefangen“ sind. Nichtsdestotrotz wurden die Phononen in den Graphen Schichten von G gleichmäßig verteilt, sodass sie die thermische Leitfähigkeit der Komposite stärker erhöhen als CB und CNT.

#### 4.4 RHEOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN

Die rheologischen Eigenschaften von Kunststoffschmelzen haben einen starken Einfluss auf die Produktionsbedingungen von Werkstoffen und Produkten, aber auch auf andere Eigenschaften wie das Brandverhalten. Generell führen Nanopartikel zu Erhöhung der Schmelzviskosität der entsprechenden Nanokomposite(93). Auch die Zugabe steigender Konzentrationen der Kohlenstoffmaterialien CB, CNT, EG40 und G veränderten die

#### 4 EINFLUSS DER FÜLLSTOFFKONZENTRATION

Rheologie der PP-FR Komposite. Inwieweit die Füllstoffe die Eigenschaften der Schmelze beeinflussen, hängt von der Kreisfrequenz und somit von der auf die Probe angewendeten Energie ab (Abb. 4.4). Bei höheren Kreisfrequenzen verliefen die Schubspannungskurven der Komposite gleich zur PP-FR Kurve oder parallel zu höheren Schubspannungen verschoben. Nur bei den Kompositen mit jeweils 5 Gew.% CB und CNT, 2 Gew.% G und 5 Gew.% G waren die Schubspannungen gegenüber PP-FR erhöht. Je nach verwendetem Kohlenstofffüllstoff begann der parallele Kurvenbereich bei unterschiedlichen Frequenzen von  $0,4 \text{ s}^{-1}$  bis  $1,2 \text{ s}^{-1}$ . Der geringe Einfluss von Kohlenstofffüllstoffen auf die rheologischen Eigenschaften der Komposite bei höheren Kreisfrequenzen ist allgemein bekannt und wurde schon früher für Schichtsilikate und Kohlenstoffnanoröhren bewiesen(61, 64, 112). Der Einfluss der Kohlenstoffpartikel wird erst signifikant, wenn die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Partikeln stark genug sind um die Fließbewegung der Polymerschmelze zu dominieren(61) und ihr entgegenzuwirken. Mit steigender Füllstoffkonzentration bildet sich je nach Verteilung ein Netzwerk aus Partikeln das auch unter Belastung durch Wechselwirkungen zwischen den Partikeln zusammengehalten wird(19, 62). Das Partikelnetzwerk kann als eine Art „Kartenhaus“ aus anisotropen Partikeln betrachtet werden, das mit steigender Belastung durch steigende Kreisfrequenz zerstört wird. Die Partikel werden dabei in Richtung der Fließbewegung der Schmelze ausgerichtet.

EG40 war aufgrund der sehr schlechten Dispergierung nicht in der Lage Veränderungen des Fließverhaltens über den gemessenen Frequenzbereich hervorzurufen. Die benötigte Füllstoffmenge für ein vollständiges Partikelnetzwerk war für CB und CNT mindestens 5 Gew.% und für G mindestens 2 Gew.%. Bei diesen Konzentrationen ist die sogenannte rheologische Perkolationsschwelle erreicht(61). Für die zugehörigen Komposite trat ein horizontaler Verlauf der Schubspannungskurve im Bereich kleiner Kreisfrequenzen auf, der auf die Existenz einer Fließgrenze hinweist(64). Durch das Auftreten der Fließgrenze verhielten sich die Schmelzen von PP-FR/5CB, PP-FR/5CNT, PP-FR/2G und PP-FR/5G nicht länger viskoelastisch. Sie zeigten stattdessen die rheologischen Eigenschaften eines Festkörpers, bei denen das Abtropfen von Polymerschmelze nicht mehr möglich ist. Die Kohlenstoffnanopartikel CB, CNT und G können ähnlich PTFE in Polykarbonat(57) als Antitropfmittel für Kunststoffe eingesetzt werden.

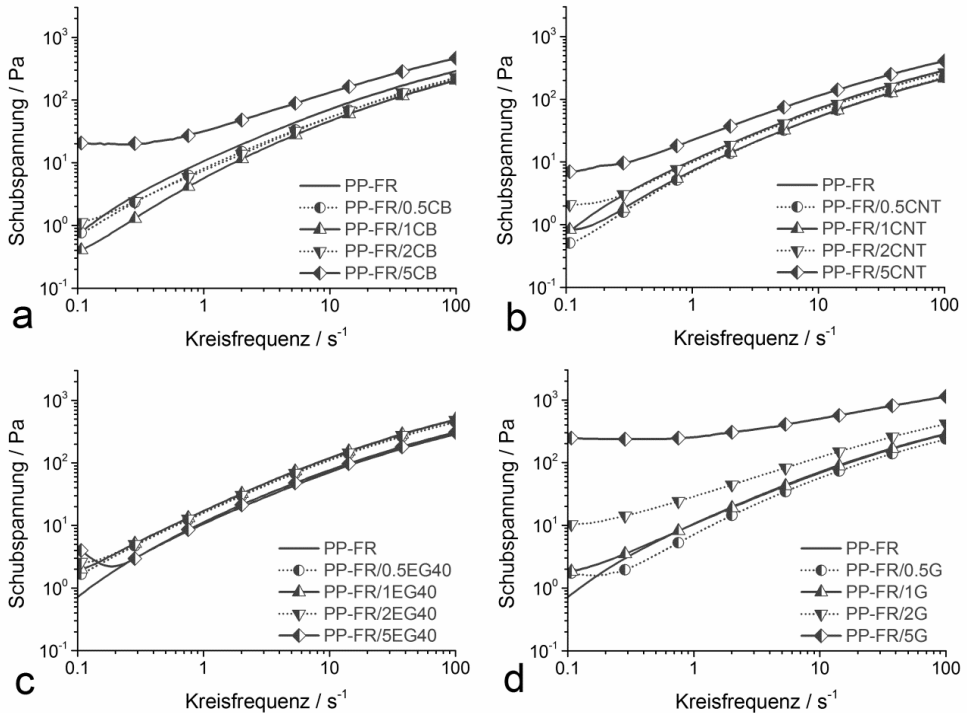


Abb. 4.4: Entwicklung der Schubspannung der PP-FR Komposite mit steigenden Konzentrationen von a) CB, b) CNT, c) EG40, d) G

Im Frequenzbereich des horizontalen Kurvenverlaufs von 0,1 s<sup>-1</sup> bis – je nach verwendetem Füllstoff – 1,2 s<sup>-1</sup> erhöhten sich Schubspannung und Viskosität der Kompositschmelzen mit steigender Füllstoffmenge. In Abb. 4.5 ist die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität bei 0,2 s<sup>-1</sup> Kreisfrequenz von PP-FR und PBT Kompositen mit CB, CNT, EG40 und G aufgetragen. Hervorgerufen durch starke Agglomeration und schlechter Verteilung der Partikel hatte EG40 in beiden Kunststoffen keine Auswirkungen auf die Viskosität. Im Fall der PP-FR Komposite mit CB und CNT stieg die Viskosität um ein bis zwei Dekaden an, allerdings waren erst mit 5 Gew.% Veränderungen erkennbar (Abb. 4.5a). Mit G als Füllstoff war dieselbe Steigerung schon mit 2 Gew.% erreicht. Weitere Erhöhung der G Konzentration führte zu einer Verstärkung des Effekts, sodass ein logarithmischer Zusammenhang zwischen G Konzentration und Viskosität besteht. Verglichen mit den anderen hier verwendeten Füllstoffen, führte die sehr gute Verteilung der G Partikel in PP-FR und ihre schichtförmige Morphologie zur Bildung des stabilsten Partikelnetzwerkes, das der Fließbewegung der Kunststoffschmelze am effektivsten entgegenwirkt.

In PBT führte EG60 zu keiner Veränderung der Schmelzviskosität und CB nur zu einer geringen Erhöhung innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs von 0,5 Gew.% bis

## 4 EINFLUSS DER FÜLLSTOFFKONZENTRATION

2 Gew.% (Abb. 4.5b und Abb. III, Anhang). CNT und G dagegen erhöhten die Viskosität der PBT Komposite schon ab 1 Gew.% deutlich. Bei 2 Gew.% wurde eine Erhöhung um drei Dekaden erreicht, die Partikel behindern schon bei dieser Konzentration effektiv die Fließbewegung des Polymers. Die Effektivität von CNT und G unterschied sich damit eindeutig je nachdem, ob PBT oder PP-FR als Polymermatrix verwendet wurde. Der Unterschied war besonders deutlich im Fall der CNT, die in PP-FR bis 2 Gew.% keinen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften hatten, in PBT dagegen zu einer Erhöhung der Schmelzviskosität um drei Dekaden führten. Da die Effektivität von Nanopartikeln von ihrer Verteilung bestimmt wird, wird für G und besonders für CNT eine gute Dispergierung in PBT mit nur wenigen Agglomeraten angenommen.

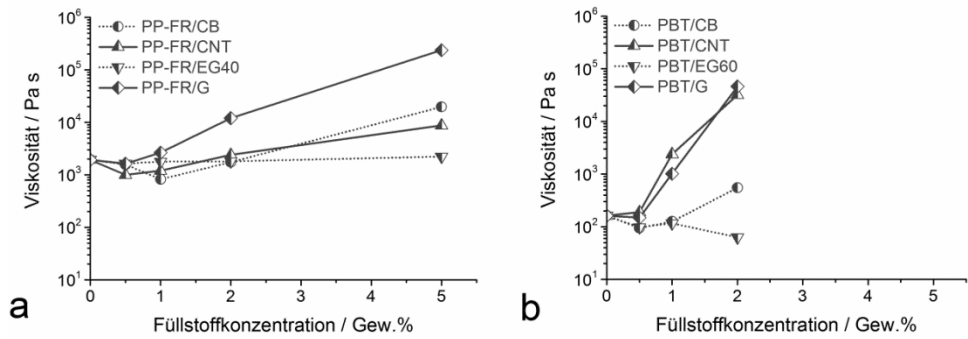


Abb. 4.5: Konzentrationsabhängigkeit der Schmelzviskosität von a) PP-FR und b) PBT Kompositen bei einer Kreisfrequenz von  $0,2 \text{ s}^{-1}$

## 4.5 PYROLYSE

In Abb. 4.6 ist sind die vergrößerten Massenverlustkurven der PP-FR Komposite mit den Konzentrationsreihen CB, CNT, EG40 und G aufgetragen.

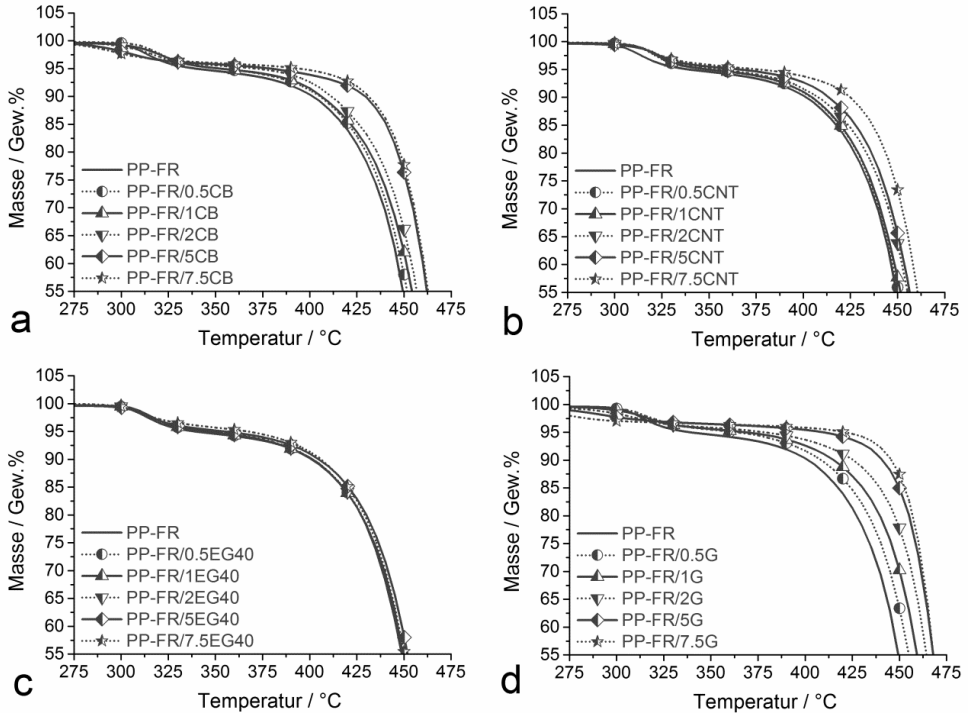


Abb. 4.6: Einfluss steigender a) CB, b) CNT, c) EG40 und d) G Konzentrationen auf das Abbauverhalten von halogenhaltigem Flammschutzmittel BDDP (erster Abbauschritt) und von Polypropylen (zweiter Abbauschritt)

Während des ersten Abbauschritts der PP-FR Komposite zwischen 250 °C und ca. 350 °C fand die Pyrolyse des halogenhaltigen Flammschutzmittels BDDP statt. In PP-FR lag der maximale Massenverlust  $T_{max}$  bei 313 °C. Die Zugabe steigender Konzentrationen an CB und G verschob den BDDP Abbau kontinuierlich zu niedrigeren Temperaturen (Abb. 4.7). EG40 und CNT hatten keinen Einfluss auf  $T_{max}$  des Flammschutzmittels. Die Pyrolyse von BDDP beginnt mit der Eliminierung von HBr aus Dibrompropan durch Dehydrobromierung(113, 114). Nach Eliminierung aller Bromatome aus dem aliphatischen Teil des Moleküls bricht die Etherverbindung zum aromatischen Tetrabromobisphenol A, das anschließend über radikalische Debromierung abbaut(115, 116). Die Dehydrobromierungsreaktion wird durch nukleophile funktionelle Gruppen wie  $-COOH$  und  $-OH$  beschleunigt, wie sie auf der Oberfläche von Kohlenstoffnanomaterialien vorliegen. Durch den Oxidations- / Reduktions-Herstellungprozess von G ist die Partikeloberfläche mit einer großen Anzahl an  $-COOH$  und  $-OH$  funktionalisiert(92). Die sehr gute Dispergierung der G Partikel mit großer spezifischer Oberfläche führte zu hohem Kontakt zwischen der PP-FR Matrix und den Nukleophilen. Aus diesem Grund beschleunigten steigende Konzentrationen an G die Dehydrobromierung von BDDP und verschoben den Abbau zu niedrigeren Temperaturen. Im Vergleich zu G sind auf der Oberfläche der CB Partikel weniger funktionelle Gruppen zu finden, aber aufgrund guter Verteilung und hoher

#### 4 EINFLUSS DER FÜLLSTOFFKONZENTRATION

Partikeloberfläche war auch für die CB Konzentrationsreihe eine Verschiebung des  $T_{max}$  sichtbar. Die Herstellungsprozesse von CNT(117) und EG40 (Interkalation, thermische Expansion)(118) führten nur zu einer geringen Zahl an nukleophilen Gruppen. Zudem waren CNT und EG40 stark agglomeriert und hatten nur sehr kleine Kontaktflächen mit dem umgebenden Polymer.

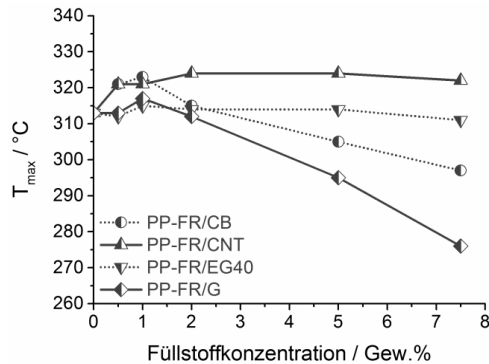


Abb. 4.7:  $T_{max}$  des Flammenschutzmittel BDDP Abbaus in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration in PP-FR Kompositen

Der Massenverlust während der BDDP Pyrolyse wurde am Minimum der Massenverlustrate zwischen dem ersten und dem zweiten Abbauschritt ermittelt. Je höher die Konzentration der Füllstoffe umso geringer war der Massenverlust, besonders bei CB und G. Mit Ausnahme von PP-FR/5G überlappten die beiden Abbauschritte bei allen untersuchten PP-FR Kohlenstoff Kompositen. Da CB und G den Abbau von BDDP zu niedrigeren Temperaturen verschoben, verringerten sich auch die Überlappungen der Abbauschritte (Abb. 4.6). Jedoch ist nur bei PP-FR/5G davon auszugehen, dass keine Überlappung mehr vorlag und der Massenverlust von 3,2 Gew.% allein durch den Abbau von BDDP hervorgerufen wurde.

Der zweite Abbauschritt von PP-FR, der zwischen 350 °C und 500 °C stattfand (Abb. 4.6), charakterisiert die vollständige Pyrolyse von PP. Bei Zugabe von EG40 kam es trotz steigender Füllstoffmengen zu keiner Veränderung der Abbaucharakteristika. Dies steht im Gegensatz zu anderen Studien an Kompositen mit expandiertem Graphit, der den Abbau des Kunststoffes zu höheren Temperaturen verschob(119). Mit steigenden Konzentrationen an CB, CNT und G beginnt der PP Abbau bei immer höheren Temperaturen (Abb. 4.8a). Der  $T_{onset}$  der PP-FR/CNT Konzentrationsreihe wurde mit steigender Konzentration um bis zu 22 °C von 409 °C (PP-FR) zu 431 °C (PP-FR/7.5CNT) verschoben. Mit den CB Nanopartikeln verschob sich der  $T_{onset}$  um 25 °C. Die stärkste Verschiebung des Abbaubeginns – um 37 °C auf 446 °C bei 7,5 Gew.% Füllstoff - wurde für PP-FR/G Komposite beobachtet. Trägt man den  $T_{onset}$  der jeweiligen Kohlenstoffkomposite gegen die Füllstoffkonzentration auf, ist keine eindeutige Beziehung zwischen den beiden Parametern

#### 4 EINFLUSS DER FÜLLSTOFFKONZENTRATION

zu erkennen. Die Verschiebung des  $T_{\text{onset}}$  zu höheren Temperaturen ist das Resultat mehrerer parallel laufender, durch Nanofüllstoffe hervorgerufener, Effekte, die keine eindeutige Abhängigkeit zulassen.

Befinden sich Füllstoffpartikel in der Polymermatrix, verlängert sich der Weg der gasförmigen Abbauprodukte des Kunststoffs. Statt auf direktem Wege durch die Schmelze zu diffundieren, müssen die Pyrolysegase die Partikel umrunden. Dieser Effekt wird auch als „Labyrintheffekt“ bezeichnet. In festen Nanokompositen führt der Labyrintheffekt zu verringerter Permeation von Gasen, wie bereits für verschiedene Polymere und Nanopartikel beschrieben (71, 120-122). Kohlenstoffnanomaterialien bildeten mit steigender Füllstoffkonzentration eine Netzwerk-ähnliche Struktur innerhalb des Matrixpolymers. Zusätzlich zum Labyrintheffekt war die Schmelzviskosität der Nanokomposite erhöht, was die Diffusion der gasförmigen Abbauprodukte durch die Schmelze behinderte und deren Freisetzung verzögerte. Diese Behinderung der Diffusion war zu Beginn des PP Abbaus besonders ausgeprägt, da noch die gesamte Polymerschmelze zur Verfügung stand. Die erhöhte Viskosität der Polymerschmelze schränkte auch die Beweglichkeit der Polymerketten ein und damit ihre Chancen auf ein Zusammentreffen mit potentiellen Reaktionspartnern. Der für radikalische Kettenspaltung von PP nötige Übertrag der Radikale von einem Polymersegment zum anderen war eingeschränkt. Das Ausmaß der Verschiebung von  $T_{\text{onset}}$  wurde durch die Verteilung der Kohlenstoffpartikel und durch ihre Morphologie bestimmt. Wie in Abschnitt 3.2.2 gezeigt, verbessert sich die Dispergierung der Partikel in PP-FR in der Reihenfolge EG40 < CNT < CB = G. Die dünne Schichtstruktur des Graphenpartikels G führte zum besten Netzwerk über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich und zum stärksten Anstieg der Schmelzviskosität.

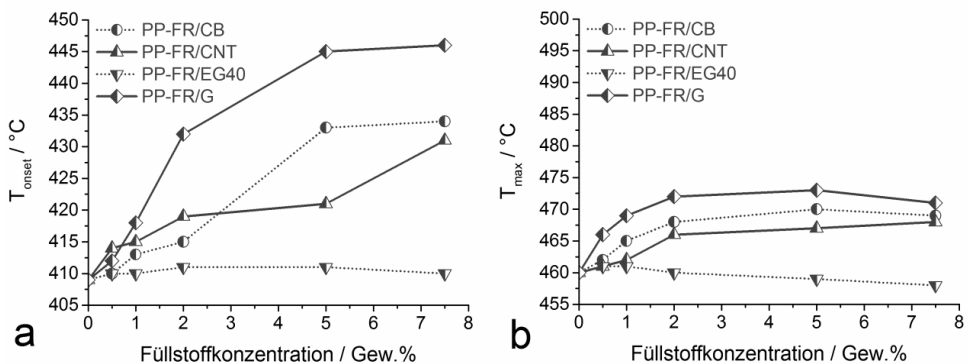


Abb. 4.8: a)  $T_{\text{onset}}$  und b)  $T_{\text{max}}$  des PP Abbaus in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration in PP-FR Kompositen

Verglichen mit  $T_{\text{onset}}$  hatte die Zugabe steigender Konzentrationen CB, CNT, EG40 und G keinen oder nur sehr geringen Einfluss auf die Temperatur des maximalen Massenverlusts  $T_{\text{max}}$  (Abb. 4.8b). Die anfängliche Behinderung der Freisetzung von Pyrolysegasen

#### 4 EINFLUSS DER FÜLLSTOFFKONZENTRATION

schwächte sich mit fortschreitendem PP Abbau ab. Zum Zeitpunkt von  $T_{\max}$  bis zum Ende des Abbaus war bereits ein Großteil der Polymermatrix aus dem Komposit pyrolysiert und in die Gasphase freigesetzt. Die zurückbleibenden Partikel waren ohne die Polymermatrix nicht mehr in der Lage die Pyrolysegase zurückzuhalten, sodass ab  $T_{\max}$  der Verlauf der Massenverlustkurven der Komposite mit der Massenverlustkurve von PP-FR übereinstimmte.

In PBT hatten die unterschiedlichen Konzentrationen an CB, CNT, EG60 und G keine Auswirkungen auf die thermische Stabilität –  $T_{\text{onset}}$  und  $T_{\max}$  - der erhaltenen Komposite wie in Abb. 4.9 und Abb. IV (Anhang) gezeigt. Die Viskositätswerte der Kompositenschmelzen von PBT/EG60, PBT/CB, PBT/CNT bis 1 Gew.% und PBT/G bis 1 Gew.% lagen unter oder gleichauf mit den Viskositätswerten von PP-FR und PP-FR mit 0,5 Gew.% bis 1 Gew.% Kohlenstofffüllstoff. Zwar erhöhten CB, CNT und G die Viskosität der entsprechenden PBT Komposite, allerdings waren die Viskositätswerte vermutlich zu gering um die Diffusion der PBT Pyrolysegase effektiv zu erschweren.

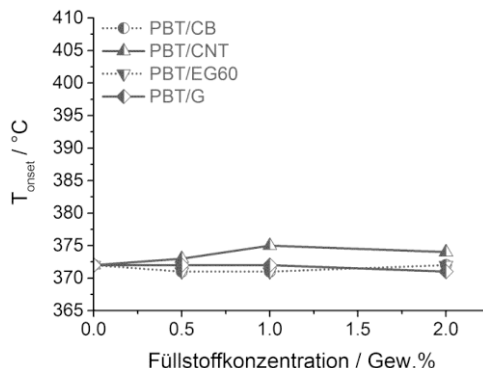


Abb. 4.9:  $T_{\text{onset}}$  des PBT Abbaus in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration in PBT Kompositen

Am Ende des Abbaus von PP-FR blieben Rückstände entsprechend der jeweiligen Füllstoffkonzentration an CB, CNT, EG40 und G zurück. Die Rückstände der PBT Komposite entsprachen dem Rückstand von PBT (ca. 5 Gew.%) plus der jeweiligen Menge an Kohlenstoffpartikeln. Ebenso wie in PP-FR führten die Kohlenstofffüllstoffe in PBT zu keiner Veränderung der gasförmigen Abbauprodukte. Die FTIR Spektren der Gasphase von PBT und von den PBT Kompositen zeigten identische Banden (Abb. V, Anhang). Die Kohlenstoffnanomaterialien führten also zu keiner weiteren Rückstandsbildung in der kondensierten Phase durch Reaktionen und Wechselwirkungen zwischen den Füllstoffen und den Abbauprodukten des Polymers. Die unveränderten Pyrolysegase und die beobachtete Rückstandsmenge sprechen dafür, dass die Kohlenstoffmaterialien keinen Einfluss auf den Abbaumechanismus der untersuchten Kunststoffe haben und sich als inerte Füllstoffe in anaerober Stickstoffatmosphäre verhielten.



## 4.6 ENTFLAMMBARKEIT

PP-FR Komposite mit EG40 und mit geringen Konzentrationen an CNT (bis 2 Gew.%), CB und G (bis 1 Gew.%) waren im UL 94 Test ähnlich dem Matrixpolymer V-2 klassifiziert (Tab. 4.1). Bei diesen Materialien tropfte die Flammen- und Pyrolysezone ab, sodass die Probe – wie für V-2 gefordert - innerhalb von 30 s verlöschte. Bei Zugabe immer höherer Konzentrationen an Kohlenstoffnanopartikeln CB, CNT und G veränderte sich das Fließverhalten der Komposite, sodass die Geschwindigkeit und das Ausmaß des Abtropfens nachließen. Ab 5 Gew.% CNT, sowie ab 2 Gew.% CB und G kam es zu keinem Verlust kleiner Tropfen mehr. Stattdessen brachen große Teile von mindestens 1 cm Länge langsam durch ihr Gewicht ab. Hervorgerufen wurde dieser Prozess, der bei Weitem zu langsam ist um zum Verlöschen der Probe zu führen, vom Auftreten einer Fließgrenze bei kleinen Scherkräften. Für die Materialien PP-FR/2CB, PP-FR/5CB, PP-FR/5CNT, PP-FR/2G und PP-FR/5G änderte sich die UL 94 Klassifizierung von der vertikalen Einstufung V-2 zur horizontalen Einstufung HB.

Das Matrixpolymer PBT war im UL 94 Test als HB eingestuft. Im vertikalen Versuchsaufbau tropfte es brennend ab, allerdings etwas zu langsam und die Probe brannte weiter. Mit Zugabe steigender Konzentrationen der Kohlenstofffüllstoffe CB, CNT und G veränderte sich das Abtropfverhalten der PBT Komposite. Das Auftreten einer Fließgrenze verhinderte weiteres Abtropfen der Polymerschmelze, es kam wie in PP-FR zu Einscherung durch Gewicht und Brechen großer Materialstücke. Alle PBT Kohlenstoffmaterial Komposite waren HB klassifiziert.

Tab. 4.1: UL 94 Klassifizierung der PP-FR Komposite in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration

Füllstoffkonzentration in PP-FR [Gew.%]	CB	CNT	EG40	G
0	V-2			
0,5	V-2	V-2	V-2	V-2
1				HB
2	HB			HB
5		HB		

Abb. 4.10 präsentiert die Konzentrationsabhängigkeit des Sauerstoffindex OI von PP-FR und PBT Kompositen mit CB, CNT, EG40 bzw. EG60 und G. Steigende Konzentrationen von Kohlenstoffnanomaterialien in PP-FR reduzierten den OI. Zugabe von EG40 zu PP-FR führte zu vergleichsweise langsamer Abnahme des OI von 29 Vol.%(PP-FR) auf 26 Vol.% für 5 Gew.% EG40 (Abb. 4.10a). Bei CB und CNT fiel der OI bis 2 Gew.% fast linear mit steigender Füllstoffmenge ab, bis er ein Minimum von 20 Vol.% erreichte, das mit G schon

#### 4 EINFLUSS DER FÜLLSTOFFKONZENTRATION

bei 1 Gew.% erreicht wurde. Als Grund für die beobachtete Reduktion des OI werden die veränderten rheologischen Eigenschaften der Polymerschmelze und die erhöhte Wärmeabsorption der Komposite angenommen. Die PP-FR Schmelze geringer Viskosität wurde durch Abfließen der Flammenzone entzogen, wodurch weniger brennbares Material zur Verfügung stand(95, 96). Dagegen wurde die PP-FR Schmelze in den Kohlenstoffmaterial Kompositen durch das vorhandene Partikelnetzwerk in der Flammenzone gehalten(12, 19). Das mit steigender Konzentration entstandene Partikelnetzwerk stabilisierte den geschmolzenen Kunststoff in der Pyrolysezone immer stärker, was zu einer verbesserten Bereitstellung brennbarer Gase in der Flammenzone führte und einen geringeren OI ermöglichte. Dieser Effekt ist nur bei nicht-rückstandsbildenden Kunststoffen wie Polyamid zu beobachten, bei denen Flammenschutz durch Entziehen brennbaren Materials hervorgerufen wird(12, 19). Verkohlt das verwendete Matrixpolymer, hat die Zugabe von Nanopartikeln keinen Einfluss auf den OI des entsprechenden Komposits(62). Die Wärmeabsorption der Materialien ist ein zweiter wichtiger Parameter bezüglich des OI. Wie in Abschnitt 3.2.5 gezeigt, ist die Wärmeabsorption der Kohlenstoffmaterial Komposite in der Reihenfolge EG40 < CNT < G < CB erhöht. Verstärkte Absorption der Wärmestrahlung resultierte in schnellerer Erwärmung des Kompositmaterials und in schnellerer Pyrolyse des Polymers an der Oberfläche der Probe. Die Zeit um die kritische Freisetzungsrates brennbarer Gase zu erreichen, wurde folglich verkürzt. Da der Einfluss von EG40 Partikel auf das Fließverhalten der Komposite nur sehr gering war, wurde der OI von PP-FR/EG40 Kompositen einzig durch die erhöhte Wärmeabsorption reduziert. Ab 5 Gew.% CB und CNT und ab 2 Gew.% G stabilisierte sich der OI der entsprechenden PP-FR Komposite bei 20 Vol.% bzw. stieg wieder leicht an. Auch der OI der PBT Komposite fiel mit steigender Füllstoffmenge ab und pendelte sich über den untersuchten Konzentrationsbereich bei 20 Vol.% ein (Abb. 4.10b). Ein stabiler OI ist in der Literatur für Polypropylen / Schichtsilikat Nanokomposite bekannt(18), bei denen - ähnlich den hier untersuchten Kompositen - eine kleinere, weniger intensiv brennende Flamme beobachtet wurde. Während des Brandes bildeten die Kohlenstoffmaterialien CB, CNT und G Rückstände auf dem Probenkörper. Menge und Qualität der Rückstände erhöhte sich mit steigender Füllstoffkonzentration, sodass sie verstärkt als Hitzeschild gegen die Wärmestrahlung der Flamme wirkten. Die Kohlenstoffrückstände werden somit als Grund für die Stabilisierung des OI vorgeschlagen. Rückstände aus Nanomaterialien sind Barrieren gegen den Wärmetransport in die Probe und reduzieren dabei die Heizraten des unter den Rückständen liegenden Kunststoffs(14, 15, 56).

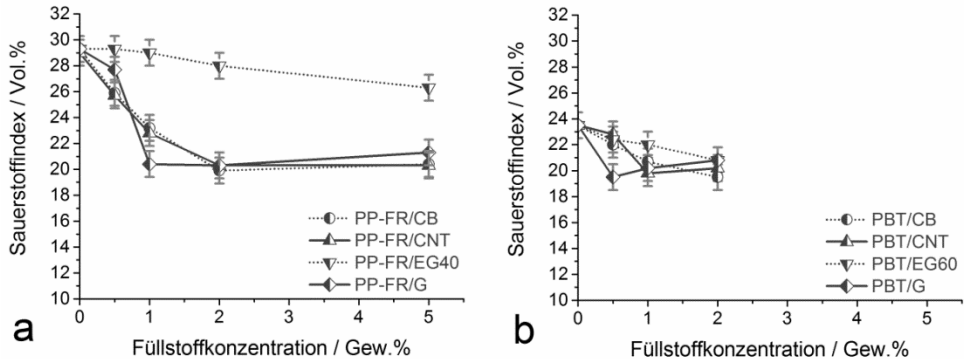


Abb. 4.10: Sauerstoffindex OI in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration in den a) PP-FR Kompositen und in den b) PBT Kompositen

## 4.7 BRANDVERHALTEN

Das Verhalten der PP-FR und PBT Komposite mit steigenden Konzentrationen an CB, CNT, EG40 bzw. EG60 und G in einem erzwungenen Brandszenario wurde im Cone Calorimeter mit externer Bestrahlung von  $50 \text{ kW/m}^2$  untersucht. Die Brandlast (THE) (Abb. 4.11a) der PP-FR Kohlenstoffnanomaterial Komposite nahm linear mit steigender Füllstoffkonzentration ab. Die während des Brandes inertierten Nanopartikel ersetzen den Kunststoff, der daraufhin für die Verbrennung nicht mehr zur Verfügung stand. Im Fall der Komposite mit CB, CNT und EG40 und mit bis zu 2 Gew.% G entsprach die Reduktion wie erwartet der eingesetzten Menge an Füllstoff (Abb. 4.11b). Allein PP-FR/5G führte zu einer unerwartet niedrigen Brandlast mit 11% Reduktion gegenüber PP-FR, hervorgerufen durch die dichte Struktur des G Rückstands. Die in Abschnitt 3.2.6 gezeigte mikroskopische Rückstandsstruktur aus G Partikeln war somit vermutlich in der Lage die vollständige Pyrolyse des Polymers zu verhindern. Die Rückstandsmenge bei Verlöschen der Flamme entsprach innerhalb der Fehlergrenzen der jeweils eingesetzten Konzentration an Kohlenstofffüllstoff. Es fand keine vermehrte Rückstandsbildung durch Verkohlung des Polymers PP-FR statt. Die Abwesenheit eines Flammenschutzmechanismus in der Gasphase führte zu derselben effektiven Verbrennungswärme (Quotient aus THE und totalem Massenverlust(TML)) für PP-FR und PP-FR Kohlenstoffnanokomposite. Auch für PBT Komposite mit 0,5 Gew.% bis 2 Gew.% CB, CNT, EG60 und G wurde keine zusätzliche Verkohlung des Polymers beobachtet, die erhaltenen Brandrückstände entsprachen dem Rückstand von PBT (ca. 3 Gew.%) plus der jeweiligen Füllstoffmenge. Die Flammenschutzwirkung der Kohlenstoffnanomaterialien spielte sich allein in der kondensierten Phase ab. Die kondensierte Phase einer brennenden, von Flammen bedeckten Probe befindet sich in anaerober Atmosphäre, sodass sich die Kohlenstoffpartikel als inerte Füllstoffe verhalten, die Schutzschichten bilden. Für anorganische Nanopartikel wie Schichtsilikate sind ähnliche Ergebnisse bekannt(18).

#### 4 EINFLUSS DER FÜLLSTOFFKONZENTRATION

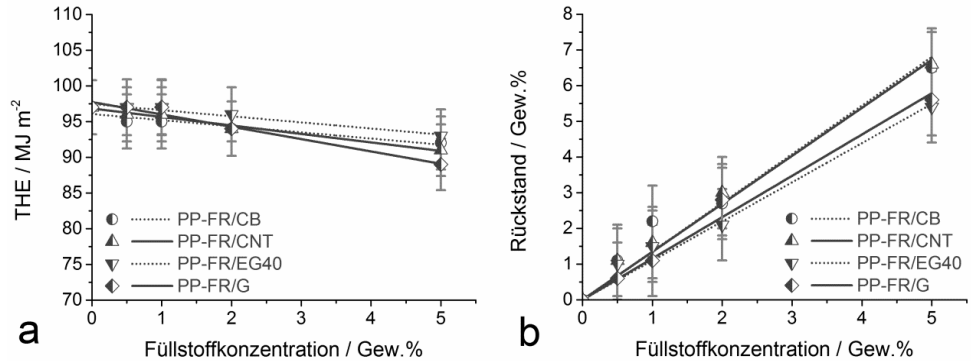


Abb. 4.11: Abhängigkeit der a) Brandlast THE und b) des Rückstands bei Verlöschen der Flamme von der Füllstoffkonzentration in den PP-FR Kompositen

Die Auswirkungen von steigenden Konzentrationen morphologisch unterschiedlicher Kohlenstoffmaterialien auf das Brandverhalten von PP-FR Kompositen sind besonders deutlich in der Wärmeabgaberate (HRR) zu erkennen. Der generelle Effekt der Kohlenstoffpartikel ist die Bildung einer Rückstandsschicht während des Brandes die als Schutzschicht funktioniert und die Veränderung des Brandverhaltens hervorruft. Während die HRR von PP-FR die typischen Eigenschaften eines nicht rückstandbildenden Materials zeigte(55), orientierten sich die HRR der Komposite mit steigender Konzentration immer stärker an der für rückstandbildende Materialien üblichen Kurvenform. Die dazu gehörenden Charakteristika umfassen die Verlängerung der Branddauer, ein zweites Maximum der HRR (PHRR) direkt nach der Entzündung, eine konstante HRR während des Brandes und insbesondere die Reduktion der maximalen PHRR, wie in Abb. 4.12 gezeigt. Wie stark diese Veränderungen ausgeprägt sind hängt von der Art der Partikel und ihrer Fähigkeit effektive Rückstände zu bilden ab. Die Erhöhung der CB, CNT, EG40 und G Konzentration reduzierte die PHRR der zugehörigen Komposite kontinuierlich, wobei der sich der Effekt mit steigender Konzentration abschwächte (Abb. 4.13a). Den PHRR betreffend waren die Kohlenstoffpartikel bei kleinen Konzentrationen bis 0,5 Gew.% am effektivsten, wobei die Art der Partikel keine Rolle spielte. Bei höheren Füllstoffmengen bestimmten Partikelmorphologie und -dispergierung die Schutzwirkung der Rückstandsschichten. Dabei muss die Rückstandsstruktur makroskopisch und mikroskopisch dicht und geschlossen sein um ein effektives Hitzeschild zu erhalten(72, 73). CB, CNT und EG40 bildeten Rückstände aus Partikelagglomeraten, die ohne erkennbaren Zusammenhalt wie Inseln auf dem geschmolzenen Komposit vorlagen. Die Zugabe weiterer Partikel führte lediglich zu einer höheren Anzahl an Agglomeraten (vergleiche Abb. 3.18) und nicht wie gewünscht zur Verdichtung und Schließung der Rückstandsstruktur. Die Reduktion der PHRR ist besonders bei den höheren hier verwendeten Konzentrationen an CB, CNT und EG40 ähnlich, einzig PP-FR/5CB führte zu einem etwas besseren Ergebnis. 5 Gew.% CB reduzierten den PHRR um 55% im Vergleich zu 5 Gew.% CNT und EG mit Reduktionen von 45% bis 46% gegenüber PP-FR. Begründet wird dieser Unterschied in der mikroskopischen Struktur der Partikelagglomerate, die im Fall von CB aus dicht

gelagerten Partikeln bestand und somit stabiler erschienen als die Partikelagglomerate aus CNT und EG40. Dazu passte die Form der HRR Kurven der CB, CNT und EG40 Komposite, die trotz steigender Partikelkonzentration auf das Brandverhalten nicht-rückstandsbildender Materialien hinwies. Ausnahme ist auch hier PP-FR/5CB, das durch beginnendes Abflachen der HRR Kurve einen Wechsel des Brandverhaltens hin zu rückstandsbildenden Materialien zeigte.

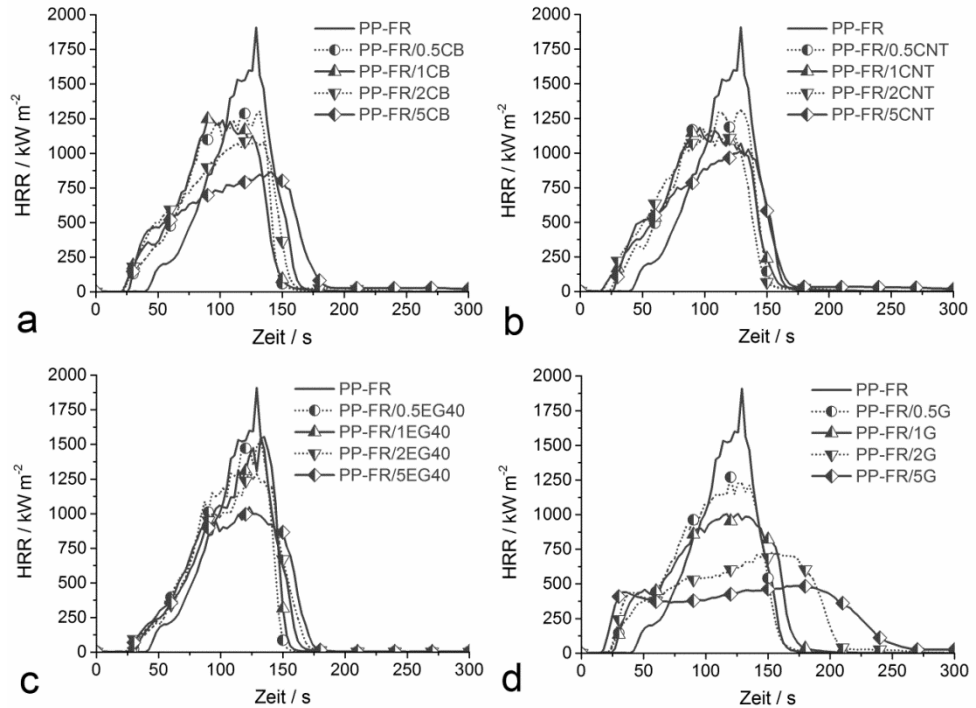


Abb. 4.12: Einfluss steigender Konzentrationen von a) CB, b) CNT, c) EG40 und d) G auf die Wärmeabgaberraten der PP-FR Komposite

Die Zugabe steigender G Mengen senkten den PHRR von 1909 kW/m<sup>2</sup> (PP-FR) bis auf 489 kW/m<sup>2</sup> (PP-FR/5G), was einer Reduktion um 74% entspricht. Verglichen mit den anderen untersuchten Kohlenstoffpartikeln führte G über den Konzentrationsbereich von 1 Gew.% bis 5 Gew.% zu einem deutlich stärkeren Abfall der PHRR. Die Erhöhung der Füllstoffmenge verbesserte die Qualität der schützenden Rückstandsschicht, sodass bei 5 Gew% eine makroskopisch geschlossenen Oberfläche vorlag, genauso wie eine mikroskopisch dichte und stabile Struktur innerhalb des Rückstands.

In PBT führten die Kohlenstoffmaterialien CB, CNT, EG60 und G ebenfalls zu einer Änderung des Brandverhaltens mit steigender Konzentration (Abb. VI, Anhang). Während

#### 4 EINFLUSS DER FÜLLSTOFFKONZENTRATION

des Brandes verhielten sich die Komposite mit CB, CNT und EG60 trotz Reduktion der PHRR wie nicht-rückstandsbildende Materialien. Bei den PBT/G Kompositen näherte sich die Kurvenform der HRR bis 2 Gew.% deutlich der Idealkurve eines rückstandsbildenden Materials an. Mit der Veränderung des Brandverhaltens ging einher, dass 2 Gew.% G die PHRR um ca. 15% stärker reduzierte als dieselbe Menge CB, CNT und EG60 (Abb. 4.13b).

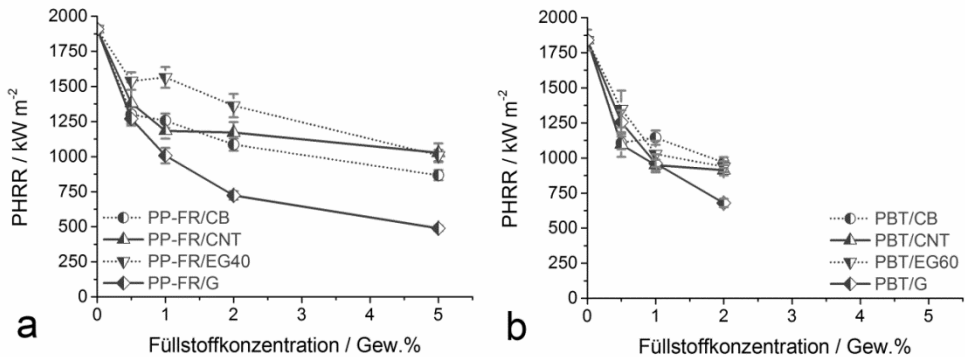


Abb. 4.13: Abhängigkeit der maximalen Wärmeabgaberate PHRR von der Füllstoffkonzentration in den a) PP-FR Kompositen und in den b) PBT Kompositen

Mit steigender Partikelmenge schwächte sich die Effektivität der Kohlenstoffmaterialien als Flammenschutzmittel in PP-FR wie auch in PBT ab. Dieser Effekt ist typisch für die Wirkungsweise von Nanopartikeln, die auf der Bildung einer Schutzschicht aus Partikelagglomeraten basiert(12). Je höher die Füllstoffkonzentration und je besser die Verteilung der Partikel im Polymer ist, umso höher ist die Chance eine hochqualitative Rückstandsstruktur zu erhalten(17). Bei Zugabe weiterer CB, CNT und EG40/60 Partikel, lagerten sich kleinere Agglomerate lose an bereits vorhandene Agglomerate an. Sie waren jedoch nicht in der Lage die Oberflächenstruktur des Rückstands zu schließen. Die Schmelzen der Komposite mit CB, CNT und EG40/60 verhielten sich – auch bei 2 Gew.% und 5 Gew.% Füllstoffanteil - während des Brandes wie Flüssigkeiten. Die Blasen stören die Zusammenlagerung der Kohlenstoffmaterialien zu einer geschlossenen Rückstandsoberfläche und führen zur Bildung separater „Agglomeratinseln“(17). Generell funktioniert die Rückstandsbildung aus G Partikeln auf demselben Weg. Die gut verteilten Schichtpartikel lagerten sich im Gegensatz zu CB, CNT und EG40/60 in den Lücken zwischen den Agglomeraten an und führten somit zu einem geschlossenen Rückstand. Die Schmelzen der G Komposite verhielten sich mit steigender Füllstoffmenge immer mehr wie Feststoffe während des Brandes. Die Blasenbildung wird reduziert und die Zusammenlagerung der G Nanopartikel zu einer geschlossenen Rückstandsschicht wird nicht gestört. Der mit steigender Partikelmenge verbesserte Rückstand wirkte als Hitzeschild, der den Wärmetransport von der Flamme in das Material erschwerte und zu immer geringeren Heizraten innerhalb der brennenden Probe führte(14, 15, 56).

### 4.8 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Der Einfluss der Kohlenstoffpartikel CB, CNT, EG40 bzw. EG60 und G auf die Komposit Eigenschaften hängt von der eingesetzten Konzentration der Füllstoffe ab. Die Beziehung zwischen Füllstoffmenge und Materialparameter wird dabei von dem jeweiligen Wirkmechanismus der Kohlenstoffpartikel bestimmt und ist oft eine Kombination aus mehreren Parametern.

Die Ausbildung von verknüpften Partikelnetzwerken innerhalb der Polymermatrix ist die Grundlage für die Veränderung vieler Compositeigenschaften mit steigender Füllstoffmenge. Die Erzeugung der elektrischen Leitfähigkeit in Polymer Kohlenstoffmaterial Kompositen erfolgte durch Überschreiten einer Perkolationschwelle. Ein zusammenhängendes Netzwerk aus Kohlenstoffpartikeln bildet elektrisch leitfähige Pfade, die sich durch die gesamte Polymermatrix ziehen und die Bewegung der Elektronen durch das Komposit ermöglichen. Die mit steigender Partikelkonzentration verstärkte Verschiebung des beginnenden Massenverlusts während der Polymerpyrolyse folgt keiner eindeutigen Abhängigkeit. Der Effekt gründet sich auf die Kombination der beiden Parameter Schmelzviskosität und Labyrintheffekt, die ihrerseits von der Konzentration der Partikel abhängen. Eine Fließgrenze der Nanokomposit Schmelzen tritt erst auf, wenn die „rheologische Perkolationschwelle“ erreicht ist, die Partikel miteinander wechselwirken und das Partikelnetzwerk der Bewegung der Schmelze entgegen wirkt. Bei welchen Konzentrationen es zur Netzwerkbildung kommt, hängt von der Partikelmorphologie, dem Aspektverhältnis und der Partikelverteilung ab. Die schlecht verteilten EG40 und EG60 Partikel zeigten über den untersuchten Konzentrationsbereich in den beiden Kunststoffen PP-FR und PBT keine Anzeichen einer Netzwerkbildung. Die Netzwerkbildung aus dem hochexfolierten und sehr gut verteilten Schichtpartikel G erfolgte in PP-FR bei geringeren Konzentrationen als aus den CB und CNT Partikeln mit geringerem Aspektverhältnis. In PBT dagegen wiegt die offensichtlich bessere Verteilung der CNT Partikel das höhere Aspektverhältnis der G Partikel auf. Die zur Netzwerkbildung benötigte Partikelmenge setzt sich aus Partikelverteilung und –morphologie zusammen und sinkt mit verbesserter Verteilung in der Polymermatrix und mit steigendem Aspektverhältnis.

Der Flammschutzmechanismus der Kohlenstoffmaterialien beruhte auf der Bildung einer Rückstandsschicht, deren Qualität und folglich deren Effektivität als Hitzeschild sich mit steigender Füllstoffkonzentration verbesserte. Die Reduktion der maximalen Wärmeabgaberate (PHRR) ist der wichtigste Effekt beim Einsatz von Nanopartikeln als Flammschutzmittel. Die Reduktion der PHRR erfolgte kontinuierlich - jedoch immer schwächer - mit steigender Partikelmenge. Die Bildung des effektivsten und qualitativ hochwertigsten Rückstands wurde innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs für Graphen (G) beobachtet. Durch den Zusammenhang von Schmelzviskosität und struktureller Qualität des Rückstands beruht auch die Konzentrationsabhängigkeit der Flammschutzwirkung auf Partikelverteilung und –morphologie.





## 5 HALOGENFREIE GRAPHEN / FLAMMSCHUTZMITTEL KOMBINATIONEN

Die dünnen schichtförmigen Graphen Partikel (G) wurden mit drei konventionellen Flammenschutzmitteln kombiniert, die sich in ihrem grundlegenden Wirkungsmechanismus unterscheiden: phosphorhaltiges Aluminiumdiethylphosphinat, ein auf Ammoniumpolyphosphat basierendes intumeszentes System und der Mineralfüllstoff Magnesiumhydroxid.

### 5.1 GRAPHEN & PHOSPHORHALTIGES FLAMMSCHUTZMITTEL ALUMINIUMDIETHYLPHOSPHINAT

Die Kombination von Graphen (G) mit Aluminiumdiethylphosphinat (AlPi) in Polybutylenterephthalat (PBT) wurde hinsichtlich Pyrolyse, Entflammbarkeit und Brandverhalten der entsprechenden Kunststoffmaterialien untersucht.

#### 5.1.1 PYROLYSE

Die Massenverlustkurven von PBT, AlPi, PBT/8AlPi und PBT/8AlPi/2G sind in Abb. 5.1a abgebildet. Der thermische Abbau von PBT unter Stickstoff erfolgte in einem Schritt zwischen 350 °C und 450 °C. Der Abbau der Polymerkette beginnt durch H-Umlagerung während eines zyklischen Übergangszustands und führt zur Spaltung zwischen Ester- und Butylgruppe (123, 124). Dieser hauptsächliche Abbaumechanismus setzt Terephthalsäure und Butadien frei. Die Rückstandsbildung von ca. 5 Gew. % resultiert aus untergeordneten Abbaumechanismen, bei denen - durch Spaltung der Estergruppe - Tetrahydrofuran und CO<sub>2</sub> freigesetzt werden(125). Das Flammenschutzmittel Aluminiumdiethylphosphinat (AlPi) pyrolysierte in einem Schritt zwischen 350 °C und 470 °C unter Freisetzung von Diethylphosphinsäure. Der thermische Abbau von PBT/8AlPi verlief in zwei separaten Schritten, wobei der erste Schritt zwischen 350 °C und 450 °C mit einem Massenverlust von 87 Gew.% zur Bildung von Aluminiumphosphinat Terephthalsäure Salzen aus PBT und AlPi führte. Diese Zwischenprodukte wurden während des zweiten, viel kleineren Abbauschrittes zwischen 450 °C und 550 ° zu CO<sub>2</sub>, Benzol und Ethen abgebaut, sodass Aluminiumphosphate in der kondensierten Phase zurückblieben. Der Abbaumechanismus der Kombination PBT/AlPi wurde bereits für Glasfaser verstärkte PBT Komposite und für PBT Komposite mit Nano-Metalloxiden vorgeschlagen(21, 125, 126). In Polyethylenterephthalat wurde der Abbau von Zinkdiethylphosphinat über die Bildung von Zinkphosphonaten, -pyrophosphaten und -phosphaten durch Freisetzung von Diethylphosphin vorgeschlagen(127).

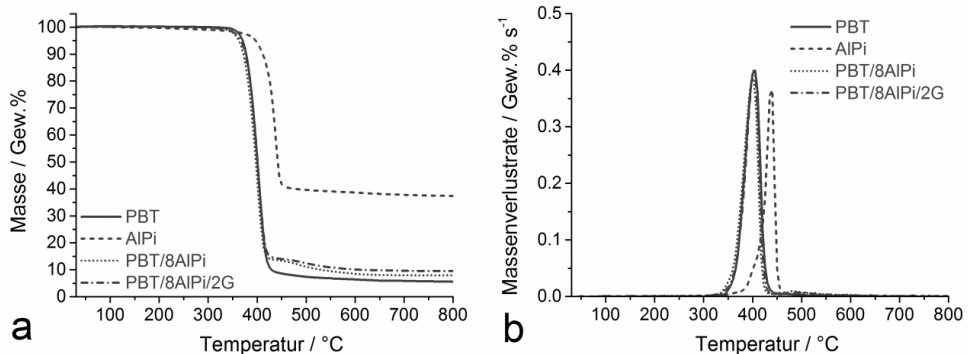


Abb. 5.1: a) Massenverlust und b) Massenverlustraten der Kombination G / AlPi in PBT in Stickstoffatmosphäre

Die Kombination von AlPi mit dem Kohlenstoff Nanopartikel G in PBT/8AlPi/2G führte zu keiner Veränderung des Abbauverhaltens. Die Pyrolysen von PBT/8AlPi und PBT/8AlPi/2G fanden mit denselben Abbaucharakteristika und derselben Massenverlustrate (Abb. 5.1b) statt, einzig der Rückstand am Ende des Testes war leicht erhöht. Die Erhöhung des Rückstandes entsprach innerhalb der Messungenauigkeit der zugegebenen Menge an G Partikeln. Damit führte G zu keiner weiteren Verkohlung des Matrixpolymers PBT. Auch die Kombination von AlPi / Melaminpolyphosphat mit Schichtsilikaten in PA-6 führte zu keiner Veränderung des Abbauverhaltens und erhöhte den Rückstand um den Anteil an Schichtsilikaten(128). Das steht im Gegensatz zu Metalloxiden im nm-Maßstab, die durch Wechselwirkungen zwischen den Metallkationen und den Elektronen der Carbonylgruppe die Zwischenprodukte des PBT Abbaus stabilisieren und Verkohlung des Polymers begünstigen(21, 129).

### 5.1.2 BRANDVERHALTEN

Das Brandverhalten von PBT und PBT/8AlPi zeichnete sich durch ein deutliches Maximum der HRR Kurve am Ende der Verbrennung aus (Abb. 5.2a). 8 Gew.% des Flammschutzmittels AlPi führte zur Entstehung einer breiten Schulter am Anfang des Brandes und reduzierte die PHRR dabei um 41% von  $1840 \text{ kW/m}^2$  auf  $1093 \text{ kW/m}^2$ . PBT/2G verhielt sich während des Cone Calorimeter Brandes wie ein rückstandsbildendes Material mit der dafür typischen HRR Kurve. Die über den gesamten Brandverlauf beinahe konstante HRR hatte ihren maximalen Wert bei  $679 \text{ kW/m}^2$ , was einer Reduktion von 63% gegenüber PBT entspricht. Die Kombination aus AlPi und G zeigt denselben Kurvenverlauf der HRR Kurve, allerdings mit konstant herabgesetzter HRR. Verglichen mit PBT, war die PHRR von PBT/8AlPi/2G somit um 73% reduziert. Die Brandlast THE erfuhr die stärkste Veränderung durch das Flammschutzmittel AlPi, das die THE von  $79 \text{ MJ/m}^2$  (PBT) auf  $53 \text{ MJ/m}^2$  (PBT/8AlPi) absenkte (Abb. 5.2b). Eine deutliche Reduktion der effektiven Verbrennungswärme THE/TML wie hier von  $2,1 \text{ MJ/m}^2\text{*g}$  (PBT) auf  $1,5 \text{ MJ/m}^2\text{*g}$  (PBT/8AlPi) ist ein Indikator für die flammenhemmende Wirkung eines Flammschutzmittels

in der Gasphase. In AlPi Kompositen wird der Flammenschutz durch Freisetzung phosphorhaltiger Moleküle erreicht, die in der Lage sind als Radikalfänger zu wirken und die Flamme zu vergiften(21, 46, 130). Die Zugabe von 2 Gew.% G zu PBT/8AlPi hatte aufgrund des inerten Charakters des Graphen Füllstoffs keinen weiteren Einfluss auf die THE und die THE/TML des Komposits. Allerdings bildete sich während des Brandes ein Rückstand aus G Partikeln, der als Hitzeschild gegen die eingestrahlte Wärme funktionierte.

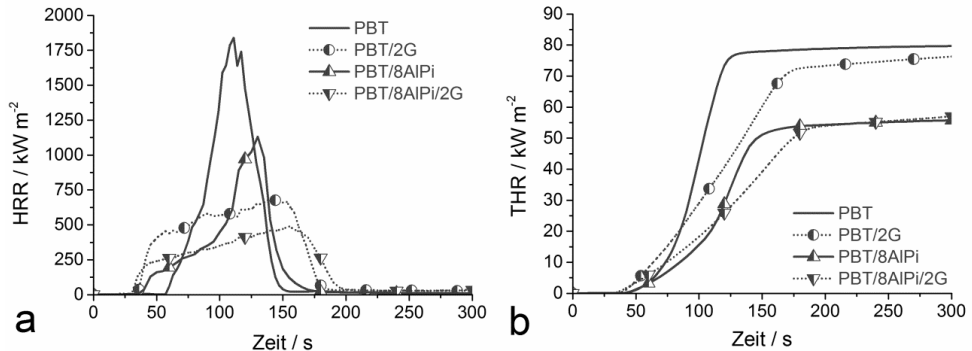


Abb 5.2: a) Wärmeabgaberraten und b) totale Wärmeabgabe der Kombination G / AlPi in PBT im zeitlichen Verlauf des Brandes

Das Brandrisiko eines Materials lässt sich durch Auftragung der Brandlast gegen die Flammenausbreitung abschätzen (Abb. 5.3). Eine Möglichkeit die Flammenausbreitung zu quantifizieren ist die Ermittlung des FIGRA Wertes, dem maximalen Wert der Gleichung  $HRR(t)/t$ . Idealerweise verschiebt ein Flammenschutzsystem das Brandrisiko durch Kombination von Gas- und Festphasenmechanismus in Richtung des Ursprungs. Durch den rückstandbildenden Festphasenmechanismus der Graphen Partikel und die damit verbundene starke Reduktion der HRR, reduzierten 2 Gew.% G die Brandausbreitung deutlich. Der Einsatz von 8 Gew.% AlPi in PBT verwirklichte den Gasphasenmechanismus der Flammenschutzmittelkombination durch die Verringerung der THE. Die ausgeprägte Schulter der HRR Kurve zu Beginn des Brandes kennzeichnet eine zusätzliche, verlangsamte Brandausbreitung in PBT/8AlPi. Die insgesamt stärkste Reduktion des Brandrisikos wurde in PBT/8AlPi/2G durch die Kombination aus rückstandbildendem Nanofüllstoff und gasphasenaktivem phosphorhaltigem Flammenschutzmittel erreicht.

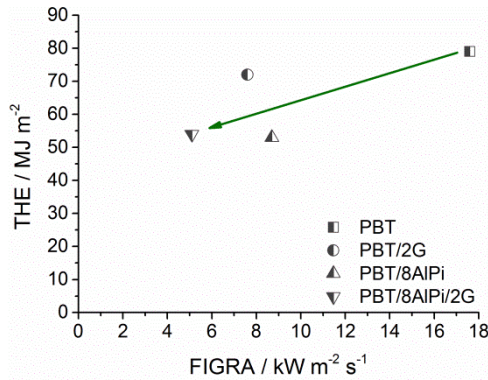


Abb. 5.3: Abschätzung des Brandrisikos der Kombination G / AlPi in PBT durch Auftragung der Brandlast gegen die Brandausbreitungsrate FIGRA

### 5.1.3 ENTFLAMMBARKEIT

Der Sauerstoffindex OI von PBT betrug 24 Vol.% und es wurde die HB Klassifizierung im UL 94 Test erreicht (Tab. 5.1). 2 Gew.% G reduzierten aufgrund erhöhter Schmelzviskosität und vermutlich verstärkter Wärmeabsorption den OI auf 21 Vol.%. Die flammenhemmende Wirkung in PBT/8AlPi macht eine höhere O<sub>2</sub> Konzentration von mindestens 33 Vol.% nötig, um eine stabile Flamme zu erhalten. Schnelles Abtropfen der Flammenzone führte zur Verbesserung der UL 94 Klassifizierung von HB auf V-2. Beobachtungen der Entflammbarkeitstests legen die Erhöhung der Schmelzviskosität durch die Zugabe von 2 Gew.% G zu PBT/8AlPi nahe. Damit wurde die Freisetzung der phosphorhaltigen Abbauprodukte aus der Kompositschmelze verzögert und der OI von PBT/8AlPi/2G betrug 27 Vol.%. Mit einem OI von 27 Vol.% ist PBT/8AlPi/2G in Luft nicht entflammbar. Im UL 94 Test änderten die G Partikel durch Veränderung des Abtropfverhaltens die Einstufung von V-2 auf HB. Ein Beispiel für die Notwendigkeit von Anti-Tropf-Eigenschaften ist das System PC/ABS-phosphorhaltiges Flammschutzmittel-PTFE, in dem erst die Kombination aus Anti-Tropf-Mittel PTFE und den phosphorhaltigen Flammschutzmitteln BDP, RDP bzw. TPP zu V-0 führten(59).

Tab. 5.1: Sauerstoffindex und UL 94 Klassifizierung der Kombination G / AlPi in PBT

PBT/...	---	2G	8AlPi	8AlPi/2G
OI [Vol.%]	24	21	33	27
UL 94	HB	HB	V-2	HB

Die Anti-Tropf-Wirkung, der vermehrte Rückstand und die Reduzierung des Brandrisikos machen G zu einem potentiellen Hilfsmittel für phosphorhaltiges AlPi in PBT. Durch weitere

Optimierung der Zusammensetzung von PBT/AlPi/G und Erhöhung des Flammenschutzmittelanteils ist die Realisierung der V-0 Klassifizierung möglich.

## 5.2 GRAPHEN & INTUMESZENTES AMMONIUMPOLYPHOSPHAT BASIERTES FLAMMSCHUTZMITTEL

Die Kombination aus Graphen (G) und einem intumeszenten auf Ammoniumpolyphosphat (APP) basierenden Flammenschutzsystem wurde in Polypropylen (PP) hinsichtlich ihres Einflusses auf den thermischen Abbau, die Entflammbarkeit und das Brandverhalten der entsprechenden Komposite untersucht. Bei dem verwendeten intumeszenten System handelt es sich um ein kommerzielles Produkt, das für den Einsatz in PP optimiert ist.

### 5.2.1 PYROLYSE

Die Untersuchungen zum thermischen Abbau der Flammenschutzmittelkombination aus G und einem intumeszenten, auf APP basierenden kommerziellen Flammenschutzsystem wurden unter Luft-Atmosphäre durchgeführt. Bei der Verbrennung von beispielsweise reinen Polymeren und Nanokompositen bedeckt die Flamme die gesamte kondensierte Phase, sodass kein Sauerstoff die Pyrolysezone erreicht und der thermische Abbau in anaerober Atmosphäre stattfindet. Bei intumeszent flammgeschützten Materialien dagegen gibt es durch das Anschwellen des Rückstands nur wenige, sehr kleine Flammen, der Luftsauerstoff erreicht die Pyrolysezone und es kann zu Thermooxidation kommen. TG Messungen unter Luft sind somit realistischer in Bezug auf das Brandverhalten intumeszenter Systeme im Cone Calorimeter oder während der Entflammbarkeitstests.

Die Massenverlustkurven von PP, APP und PP/APP sind in Abb. 5.4a aufgetragen. Während des Hauptabbauschlusses von PP zwischen 250 °C und 400 °C kam es zur thermischen Oxidation, wobei ein Teil des Polymers verkohlte und in der kondensierten Phase zurückblieb. Die Verkohlung eines Polymers durch thermische Oxidation ist ein komplexer Prozess, der die Bildung von Doppelbindungen, Zyklisierung, Aromatisierung und Graphitisierung beinhaltet(131-133). In einem anschließenden, weitaus kleineren Abbauschritt wurde der Rückstand vollständig oxidiert, sodass am Ende des Tests kein Rückstand zurück blieb. Der thermische Abbau von APP verlief in den bekannten zwei Schritten(134, 135). Zwischen 250 °C und 450 °C erfolgte die Eliminierung von NH<sub>3</sub> und Freisetzung von Wasser aus der Kondensation und Vernetzung der APP Ketten zu Polyphosphorsäuren. Diese Polyphosphorsäuren wurden im zweiten Abbauschritt ab 450 °C verdampft oder durch weitere Dehydrierung zu sublimierendem P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> umgewandelt. Der Abbau von PP/APP (27,5 Gew.% APP) verlief ähnlich zu APP, einzig eine zusätzliche kleine Schulter zwischen 250 °C und 300 °C (Abb. 5.4b) kennzeichnet den Beginn der PP Oxidation. Nach anfänglicher Freisetzung wurden die gasförmigen Abbauprodukte von PP in den Poren der sich entwickelnden intumeszenten Schicht festgehalten und erst verspätet freigesetzt. Durch lineare Kombination der Rückstände von PP und APP wird nach dem ersten Abbauschritt in PP/APP eine Rückstandsmenge von

ca. 21 Gew.% erwartet. Die tatsächlich erhaltene Rückstandsmenge von 23 Gew.% spricht dafür, dass keine oder nur sehr geringe Vernetzung zwischen den Abbauprodukten von PP und APP stattfand.

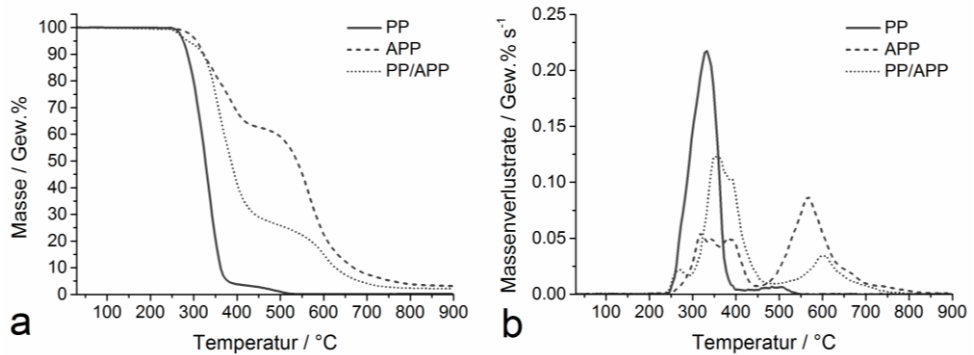


Abb. 5.4: a) Massenverlust und b) Massenverlustrate von PP, APP und PP/APP in Luft in Abhängigkeit der Temperatur

Die Kombination von APP mit steigenden Graphen G Partikel Konzentrationen (0,5 Gew.%, 1 Gew.%, 2 Gew.%) in PP führte zu keiner signifikanten Änderung des thermischen Abbaus (Abb. 5.5). Einzig das Ende des Abbauschlittes mit Verlust von NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O und der PP Abbauprodukte verschob sich mit steigender G Menge um bis zu 40 °C zu höheren Temperaturen. Die schichtförmigen Partikel verdichteten vermutlich die Struktur der vernetzten Polyphosphorsäuren und führten zu einer erschwerten Diffusion der Abbauprodukte aus dem Rückstand. Damit hat G das Potential die Rückstandseigenschaften der intumeszierten Schutzschicht zu verstärken. Bei der Oxidation des Rückstands im dritten Abbauschlitt zeigten die G Partikel keinen Einfluss und wurden selbst abgebaut.

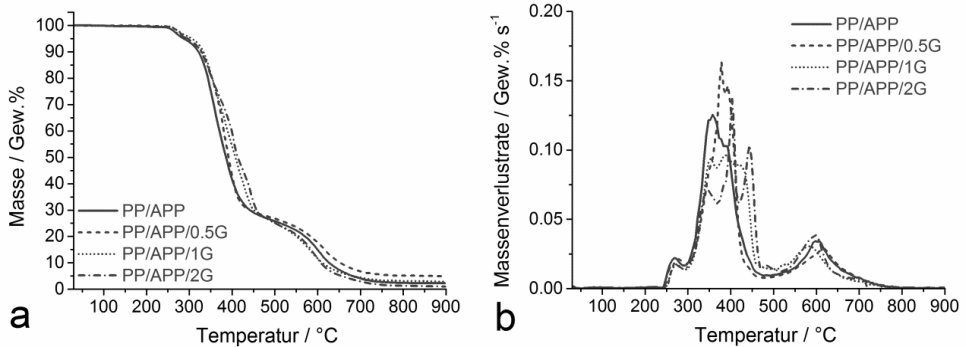


Abb. 5.5: a) Massenverlust und b) Massenverlustrate der Kombination G / APP in PP in Luft in Abhängigkeit der Temperatur

### 5.2.2 BRANDVERHALTEN

Der Flammschutzmechanismus eines intumeszenten Systems besteht in der isolierenden Wirkung eines aufgeschäumten Rückstands, der den Transport von Wärme und Brennstoff zwischen Gasphase und Pyrolysezone verlangsamt(47). Das intumeszente APP System scholl direkt nach der Entzündung des PP/APP Komposits stark an und bildete eine erste isolierende Schicht auf der brennenden Probe. Direkt zu Beginn des Brandes hatte die HRR ein kleines Maximum von ca.  $100 \text{ kW/m}^2$ , die jedoch mit der Bildung der ersten Schutzschicht sofort deutlich abfiel (Abb. 5.6a). Durch die Schutzschicht traten nur noch vereinzelte kleine Flammen an den Rändern der Probe auf. Mit dem weiteren Anschwellen der kondensierten Phase kam es zur Freisetzung brennbarer Gase aus nicht abgeschlossenen Poren an den Rändern der intumeszenten Schicht. Dieser Effekt verstärkte sich je weiter die Entwicklung der Intumeszenz voranschritt und führte zur kontinuierlichen Erhöhung der HRR mit fortschreitender Branddauer. Die PHRR von PP/APP wurde am Ende des Tests erreicht und betrug  $254 \text{ kW/m}^2$ , was einer Reduktion von 88% gegenüber PP entspricht. Abb. 5.7a zeigt den Rückstand von PP/APP, der um das 17-fache der Probendicke angeschwollen war.

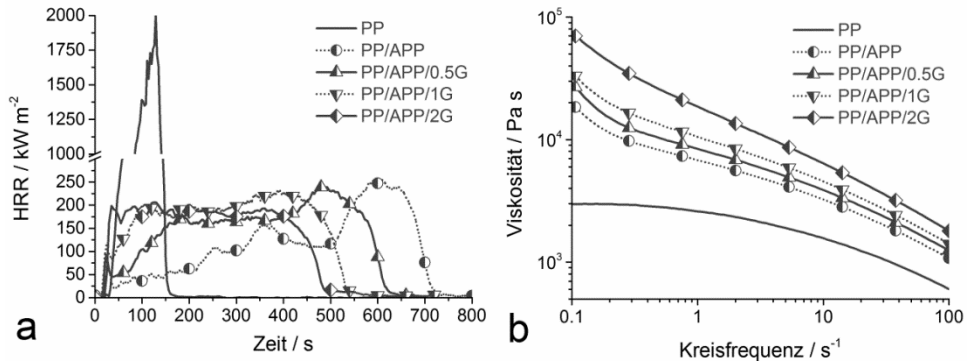


Abb. 5.6: a) Wärmeabgaberraten im zeitlichen Verlauf des Brandes und b) Schmelzviskosität der Kombination G / APP in PP

Mit der Zugabe steigender G Konzentrationen zu PP/APP verändert sich das Brandverhalten der Komposite und die Entwicklung der Intumescenz grundlegend. Das Anschwellen der Proben setzte in der Reihenfolge PP/APP < PP/APP/0.5G < PP/APP/1G < PP/APP/2G zeitlich verzögert ein und die Effektivität der Intumescenz sank ebenfalls mit steigender Partikelmenge (Abb. 5.7). Während PP/APP/0.5G sich noch ähnlich wie PP/APP verhielt, schwoll PP/APP/1G nur noch um das 13-fache der anfänglichen Probendicke an und PP/APP/2G nur noch um das 10-fache. Auch in Epoxidharzen wurde von verringerter Intumescenzentwicklung durch Kombination von APP mit Schichtsilikaten berichtet(136). Das Brandverhalten der PP/APP/G Komposite veränderte sich in Richtung eines typisch rückstandsbildenden Materials mit konstanter HRR zwischen Entzündung und Verlöschen der Flammen, wie es an der HRR Kurvenform von PP/APP/2G deutlich zu erkennen ist. Nichtsdestotrotz reduzierten die G Partikel mit steigender Konzentration die PHRR immer weiter bis auf 216 kW/m<sup>2</sup> (89% Reduktion gegenüber PP). Für die abgeschwächte Intumescenz der PP/APP/G Materialien ist die durch die Nanopartikel erhöhte Viskosität der Kompositschmelzen verantwortlich (Abb. 5.6b). Die Viskosität der kondensierten Phase eines intumescenzent Systems ist entscheidend für die Effektivität der Intumescenz(137, 138). Ist die Viskosität zu gering, werden die zum Anschwellen des Rückstands benötigten Gase – NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O im Fall von APP – durch Blasenbildung freigesetzt und verlieren ihre Wirkung als Treibmittel. Bei zu hoher Viskosität ist der Gasdruck zu gering um ein effektives Aufschäumen der kondensierten Phase zu gewährleisten. Da es sich bei APP um ein optimiertes kommerzielles System mit einer empfohlenen APP Konzentration von 27,5 Gew.% in PP handelt, zeigte PP/APP die ideale Schmelzviskosität für die Entwicklung der Intumescenz. Die Viskositäten der PP/APP/G Materialien stiegen kontinuierlich mit steigender G Konzentration und erschwerten das Anschwellen der Rückstände. Jedoch besteht die Möglichkeit, Weichmacher einzusetzen um der Viskositätserhöhung durch Graphen entgegen zu wirken.





Abb. 5.7: Einfluss steigender G Konzentration auf die Entwicklung der intumeszenten Schicht während des Brandes: a) ohne G, b) 0,5 Gew.% G, c) 1 Gew.% G, d) 2 Gew.% G

Eine häufige kommerzielle Anwendung von intumeszenten Systemen ist ihre isolierende Wirkung von darunterliegendem Material gegen den Wärmeeintrag eines Brandes(51, 139). Die Betrachtung des Temperaturverlaufs an der Rückseite einer Probe im Cone Calorimeter Test gibt Aufschluss über die Effektivität der Isolationseigenschaften eines intumeszenten Rückstands. Abb. 5.8a zeigt die Temperaturentwicklung unterhalb von 3 mm dicken PP, PP/APP, PP/APP/0.5G, PP/APP/1G und PP/APP/2G Cone Calorimeter Proben während eines Brandes mit  $50 \text{ kW/m}^2$  Bestrahlungsstärke. Zu Beginn der Bestrahlung stieg die Temperatur aller untersuchten Materialien mit ähnlichen Heizraten an, solange die Entwicklung der intumeszenten Rückstandsschicht noch nicht begonnen hatte. Sobald die erste Schicht der kondensierten Phase aufgeschäumt wurde, kam es zur Isolierung des darunterliegenden Materials und die Aufheizung der Probenrückseiten verlangsamte sich. Unter den intumeszenten Materialien setzte die Reduktion der Heizraten in zeitlich in der Reihenfolge PP/APP < PP/APP/0.5G < PP/APP/1G < PP/APP/2G ein. Der weitere Temperaturanstieg auf der Probenrückseite verlief mit relativ konstanten Heizraten, da sich die zur Erwärmung des Polymermaterials effektiv vorhandene Energiemenge durch Rückstrahlung an der Rückstandsoberfläche und Barriere Wirkung eingependelt hatte. Die maximale Temperatur der Probenrückseite wurde umso später erreicht, je schneller und stärker sich die intumeszente Schicht entwickelte. Zusätzlich war die maximale Temperatur mit steigender Effektivität des intumeszenten Systems um beinahe  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  reduziert. Folglich gibt es einen direkten Zusammenhang zwischen der effektiven Entwicklung und der Isolationswirkung eines intumeszenten Rückstands. Bei der Verwendung von intumeszenten Beschichtungen auf Stahlplatten ging die Isolationswirkung des Rückstands mit der anfänglichen Dicke der Beschichtung einher und damit vermutlich auch mit der Höhe der Rückstandsschicht(82, 83).

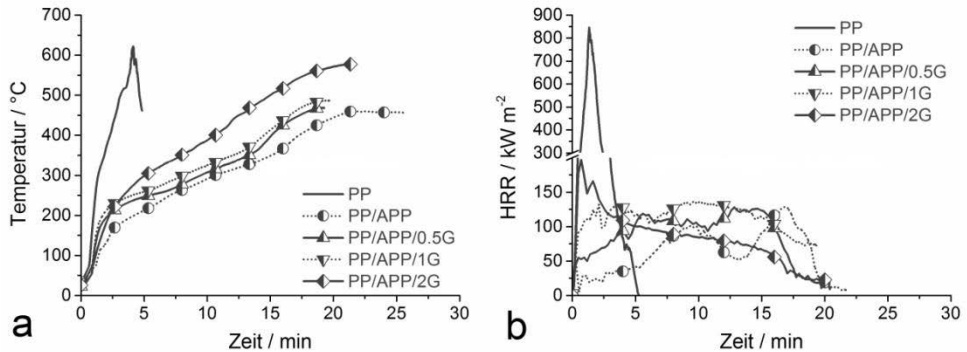



Abb. 5.8: a) Temperaturentwicklung an der Rückseite von 3 mm dicken Cone Calorimeter Proben der Flammenschutzmittelkombination APP / G in PP während des Brandes mit 50 kW/m<sup>2</sup> Bestrahlung und b) die dazugehörigen HRR Kurven

### 5.2.3 ENTFLAMMBARKEIT

APP in PP/APP erhöhte den OI auf 40 Vol% und führte zur V-0 Klassifizierung im UL 94 Test. Die schnelle Bildung einer intumeszenten Schicht erschwerte die Pyrolyse und die Freisetzung brennbarer Gase deutlich (Tab. 5.2). Die Zugabe steigender Mengen G reduzierte den OI wieder bis auf 24 Vol.%, da das Anschwellen der Rückstandsschicht abgeschwächt war. Das steht im Gegensatz zu anderen Nanopartikel / Intumeszenz Kombinationen, bei denen beispielsweise der Ersatz eines intumeszenten Flammenschutzmittels durch geringe Mengen POSS zur Erhöhung des OI und zu ausgeprägterer Intumeszenzentwicklung beitrug(140). Aufgrund des nachlassenden Aufschäumens änderte sich die UL 94 Klassifizierung für PP/APP/2G von V-0 zu HB. Nichtsdestotrotz ist es möglich, G Konzentrationen bis zu 1 Gew.% in dem verwendeten APP System zu tolerieren, da PP/APP/0.5G und PP/APP/1G als V-0 eingestuft sind und bezüglich ihrer OI Werte in Luft nicht entflammbar sind.

Tab. 5.2: Sauerstoffindex, UL 94 Klassifizierung und Rückstände des vertikalen UL 94 Tests der Kombination G / APP in PP

PP/...	APP	APP/0.5G	APP/1G	APP/2G
OI [Vol.%]	40	36	31	24
UL 94	V-0	V-0	V-0	HB
Rückstand				

### 5.3 GRAPHEN IN KOMBINATION MIT DEM MINERALISCHEN FÜLLSTOFF MAGNESIUM HYDROXID

Die Kombination von Graphen (G) mit dem rückstandsbildenden Mineralfüllstoff Magnesiumhydroxid  $Mg(OH)_2$  (MH) in Polypropylen (PP) wurde hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf Pyrolyse, Entflammbarkeit und Brandverhalten untersucht.

#### 5.3.1 PYROLYSE

Magnesium Hydroxid (MH) baut thermisch – wie auch in Abb. 5.9a gezeigt - üblicherweise in einem Schritt zwischen 300 °C und 400 °C durch Umwandlung von MH zu Magnesiumoxid  $MgO$  ab. Diese Reaktion ist mit 1450 J/g stark endotherm und setzt 32 Gew.% Wasserdampf frei(48). In den PP/MH Kompositen mit 53 Gew.%, 54 Gew.%, 59 Gew.% und 60 Gew.% Füllstoff kam es zum Abbau der Komposte in zwei leicht überlappenden Schritten. Der erste Schritt kennzeichnet die Pyrolyse von MH, die in PP/MH ebenfalls bei 300 °C begann, allerdings durch Reduktion der Massenverlustrate (MLR) und Verschiebung des MLR Maximums zu höheren Temperaturen bis mindestens 430 °C verlängert war (Abb. 5.9b). Die Reduktion der MLR ist ein Resultat der Polymermatrix, durch die der Wasserdampf erst diffundieren muss um freigesetzt zu werden. Durch die MH Partikel wird eine Erhöhung der Schmelzviskosität vermutet, die die Diffusion des Wasserdampfes durch die Polymermatrix erschwert. Der vollständige Abbau des Polymers aus PP/MH Kompositen im zweiten Schritt fand zwischen 400 °C und 500 °C statt und damit im selben Temperaturbereich wie der Abbau von PP allein. Die Reduktion der MLR wurde durch den verringerten Gewichtsanteil von PP in PP/MH Kompositen hervorgerufen. In den Kompositen wurde über die Hälfte des Polymers durch Füllstoffpartikel ersetzt. Bis 59 Gew.% hatte die MH Konzentration keinen Einfluss auf die Abbaucharakteristika von PP. Bei PP/60MH dagegen kam es zu einer Destabilisierung von PP, sodass  $T_{max}$  des PP Abbaus um ca. 10 °C zu niedrigeren Temperaturen verschoben wurde. Das ist ungewöhnlich, da in vielen Polymer /  $Mg(OH)_2$  Systemen keine Veränderung des Polymerabbaus bis hin zur Stabilisierung des Polymers unter Stickstoffatmosphäre beobachtet wird(141-143). Eine Destabilisierung des Polymers ist nur für wenige Polymere wie Polyamid bekannt(144). Die Destabilisierung der PP Matrix in PP/60MH wird vermutlich durch stressinduzierten Polymerabbau während der Extrusion des Komposits hervorgerufen. Der am Ende der Pyrolyse erhaltene Rückstand entsprach dem rechnerischen Anteil an  $MgO$ , der aus der eingesetzten Menge MH entstehen kann.

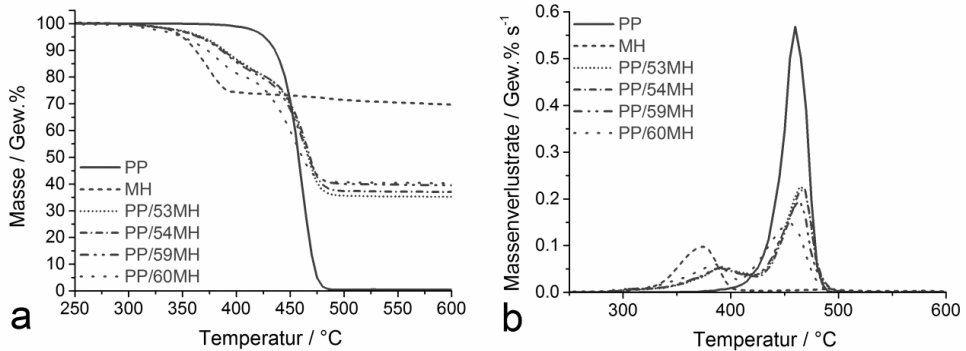


Abb. 5.9: a) Massenverlust und b) Massenverlustrate der PP / MH Komposite unter Stickstoffatmosphäre in Abhängigkeit der Temperatur

Abb. 5.10 zeigt die Veränderung von Massenverlust und MLR von PP/53MH und PP/59MH bei Zugabe von 1 Gew.% des Graphenpartikels G. Die Kombination von MH mit G resultierte in einer verzögerten Freisetzung der PP Pyrolyseprodukte, wobei die Überlappung der beiden Abbauschritte reduziert wurde. Die Stabilisierung des Polymers und die Verschiebung des thermischen Abbaus wurde auch für andere Metallhydroxid / Nanopartikel Kombinationen – wie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  + Schichtsilikate in Ethylvinylacetat Copolymer(145) - beobachtet. Das Ausmaß der Verzögerung wurde durch den MH Anteil im Komposit bestimmt. In PP/53MH/1G war vor allem der  $T_{\text{onset}}$  des PP Abbaus um 5 °C verschoben. Die zusätzlichen G Partikel erhöhten – wie schon für Schichtsilikate in anderen Polypropylen / Magnesiumhydroxid Kompositen berichtet wurde(146) - die Viskosität der PP/MH Kompositenschmelze weiter und erschwerten somit die Diffusion der Pyrolysegase durch die Polymermatrix. Mit fortschreitendem Verlust der Polymermatrix wurden die gasförmigen Abbauprodukte nicht mehr in der Schmelze zurückgehalten. Der stabilisierende Effekt schwächte sich ab, sodass  $T_{\text{max}}$  keine nennenswerte Verschiebung aufwies. Bei PP/59MH/1G war die Viskosität der MH Partikel durch die Graphen Schichten in G soweit erhöht, dass, trotz fortschreitendem Abbau des Polymers, die Diffusion der Pyrolysegase im verbleibenden Kompositmaterial erschwert wurde. Das Partikelnetzwerk aus 59 Gew.% MH und 1 Gew.% G scheint dicht genug zu sein, um ebenfalls die Diffusion und die Freisetzung der Pyrolysegase zu verzögern.. Nicht nur der  $T_{\text{onset}}$ , sondern der komplette Abbauschritt des Polymers war zu höheren Temperaturen verschoben.. Die G Partikel erhöhten den Rückstand der Komposite um die eingesetzte Menge von 1 Gew.%. Da es zu keiner weiteren Verkohlung des Polymers durch G kam, gelten die Graphenpartikel auch in der Kombination mit MH als inerte Füllstoffe unter anaerober Testatmosphäre.

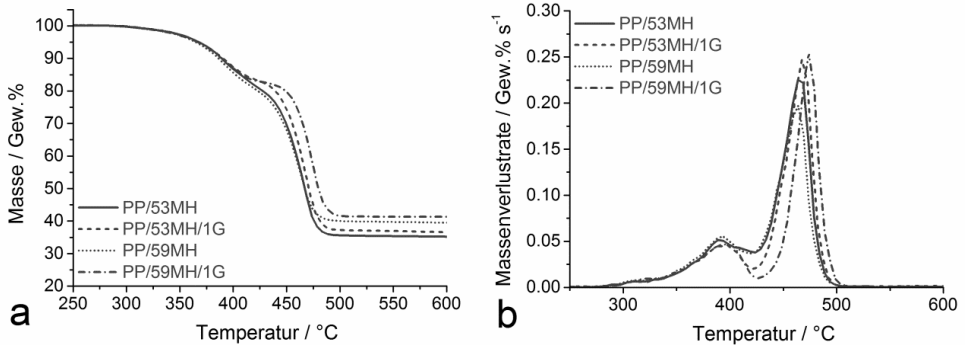


Abb. 5.10: a) Massenverlust und b) Massenverlustrate der G / MH Kombination in PP unter Stickstoffatmosphäre in Abhängigkeit der Temperatur

### 5.3.2 BRANDVERHALTEN

Die Zugabe von 53 Gew.% bis 60 Gew.% MH zu PP reduzierte die PHRR um 88% bis 89% gegenüber dem Matrixpolymer (Abb. 5.11a). Der Flammschutzmechanismus von MH beruht auf mehreren Faktoren während des thermischen Abbaus von MH und nach Bildung von MgO(9, 147). Durch den hohen Anteil an MH in den PP Kompositen wird das Polymer verdünnt und es steht – im Vergleich zu einer PP Probe der gleichen Größe - viel weniger brennbares Material zur Verfügung. In der Gasphase werden die brennbaren Gase durch Wasserdampf verdünnt und gleichzeitig gekühlt. Die endotherme Reaktion von MH zu MgO entzieht der kondensierten Phase Wärmeenergie, die damit nicht mehr für Erwärmung und Pyrolyse von PP zur Verfügung steht. Der zurückbleibende MgO Rückstand bildet an der Oberfläche der Probe eine Schutzschicht, die als Hitzeschild gegen die eingestrahelte Wärme aus Flamme und Heizspirale dient. Metallhydroxide wie MH oder auch Al(OH)<sub>3</sub> verbinden Flammschutzmechanismen in Gas- und Festphase. Neben der Reduktion der PHRR am Ende des Brandes kam es zu einem zweiten Maximum der HRR unmittelbar nach Entzündung des Materials. Die nach Beginn des Brandes entstehende Schutzschicht verlangsamte die weitere Aufheizung der Probe und führte dabei zur Abnahme der HRR bis etwa zur Hälfte der Branddauer. Im weiteren Verlauf des Brandes näherte sich die Pyrolysezone der Rückseite der Probe wo es aufgrund einer Isolationsschicht unter der Probe zur Stauung der Wärmeenergie kam(55, 148). Die gestaute Wärmeenergie beschleunigte die Pyrolyse des restlichen Polymers. Die Freisetzungsrates brennbarer Produkte, die Brandintensität und somit die HRR wurden erhöht bis kein pyrolysierbares Material mehr vorhanden war. Der Effekt des thermischen Rückstaus wurde schon bei verschiedenen rückstandsbildenden Materialien wie Flachs- und Glasfaser Kompositen(125, 149) beobachtet, aber auch in Nanokompositen mit Schichtsilikaten und Kohlenstoffnanoröhren(15, 81). Die Struktur der MgO Rückstände verbesserte sich mit steigender MH Konzentration. Die makroskopische Oberflächenstruktur des Rückstands aus PP/53MH (Abb. 5.12a) bestand aus großen, locker zusammengelagerten MgO Agglomeraten, die die Oberfläche der Probe zwar vollständig bedeckten, untereinander aber keinen Zusammenhalt aufwiesen. Der MgO Rückstand aus 59 Gew.% MH dagegen

wies kompakt zusammengelagerte, miteinander verbundene Agglomerate auf (Abb. 5.12c). Die MgO Partikel lagerten sich bei PP/59MH zwischen die schon vorhandenen Agglomerate und schlossen deren Lücken. Auch mikroskopisch bei 4000-facher Vergrößerung wirkte der Rückstand aus PP/59MH dichter und kompakter als der Rückstand aus PP/53MH. Die beobachtete Verbesserung und Verdichtung der Oberflächenstruktur ging mit der Verbesserung der mikroskopischen Struktur einher. Nach Verbrennung der PP/MH Komposite im Cone Calorimeter blieben mit steigender MH Konzentration Rückstandsmengen von 33 Gew.% bis 40 Gew.% zurück, die mit den Rückstandsmengen aus der anaeroben Pyrolyse übereinstimmten. Durch Flammenentwicklung während des erzwungenen Brandes fand der thermische Abbau von PP unter Ausschluss von Sauerstoff statt, wodurch die Verkohlung des Polymers verhindert wurde. Die Verdünnung der gasförmigen PP Abbauprodukte durch Freisetzung von Wasserdampf reduzierte die effektive Verbrennungswärme der PP/MH Komposite mit steigender MH Konzentration von 4,1 MJ/g\*m<sup>2</sup> auf 3,2 MJ/g\*m<sup>2</sup> (PP/53MH) bis 2,9 MJ/g\*m<sup>2</sup> (PP/60MH).

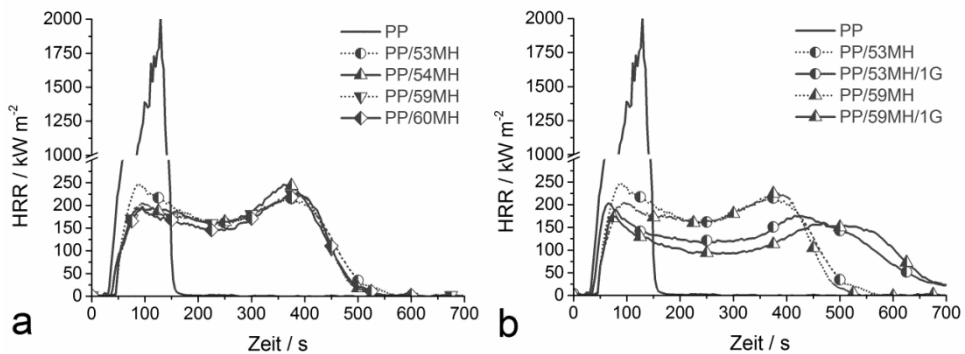


Abb. 5.11: a) Wärmeabgaberraten der PP / MH Komposite und b) ausgewählte Wärmeabgaberraten der Kombination G / MH in PP im zeitlichen Verlauf des Brandes

Abb. 5.11b stellt den Einfluss von 1 Gew.% G auf das Brandverhalten der PP/MH Komposite dar. Zur besseren Übersicht sind nur die Komposite mit jeweils 53 Gew.% und 59 Gew.% aufgetragen. Die Zugabe von 1 Gew.% G zu den PP/MH Kompositen reduzierte die HRR weiter, die PHRR war im Vergleich zu PP um 90% bis 91% abgesenkt. Die geringste PHRR wurde mit 181 kW/m<sup>2</sup> für PP/59MH/1G erreicht. Auch Schichtsilikate unterstützen die Flammenschutzwirkung von MH, sodass die PHRR von Polymer MH Kompositen durch Zugabe der Nanofüllstoffe weiter reduziert wird(150). Während bei den PP/MH Kompositen – mit Ausnahme von PP/53MH - die PHRR am Ende der Verbrennung lag, kam es durch Zugabe von G Partikeln zu einer Verschiebung des PHRR an den Beginn des Brandes. Kurz nach der Entzündung der Probe lag das Material noch ungeschützt vor und der Anstieg der HRR war für die Komposite wie auch für das Matrixpolymer derselbe. Mit Bildung der ersten Rückstandsschicht reduzierte sich der

effektive Wärmeeintrag  $\dot{q}_{net}''$  durch Rückstrahlung an der Rückstandsoberfläche und die HRR fiel ab. Der Anstieg der HRR am Ende des Brandes zu einem zweiten Maximum war für die Kombination MH / G deutlich geringer ausgeprägt. In der Literatur ist das Verschwinden der zweiten PHRR bei Verbesserung der Barriere Eigenschaften der Rückstände bekannt(13, 125). Die verlängerte Branddauer und die Absenkung der HRR über den gesamten Brandverlauf sprechen dafür, dass die Rückstände aus PP/53MH/1G und PP/59MH/1G effektivere Schutzschichten gegen Wärme- und Massentransport sind als die Rückstände aus den PP/MH Kompositen. Tatsächlich verstärkten die G Schichtpartikel die makroskopische Oberflächenstruktur der Brandrückstände (Abb. 5.12b,d). Die Rückstände aus PP/53MH/1G und PP/59MH/1G zeigten eine vollständig geschlossene und kompakte Oberfläche, die nur eine geringe Anzahl an kleinen Rissen aufwies. Die Rückstände erschienen gleichzeitig stabil und flexibel, da Bewegung und Verformung des Probenkörpers während des Tests lediglich zu oberflächlichen Rissen führten. Auch mikroskopisch verbesserten die G Partikel die Rückstände der Composite, da sie die Lücken der MgO Rückstände ausfüllten. Zusammen bildeten die G und MgO Partikel eine Struktur aus dicht zusammengelagerten, untereinander verbundenen Agglomeraten. Wie schon bei den PP/MH Kompositen verbesserte sich die makroskopische und die mikroskopische Rückstandsqualität der PP/MH/1G Composite mit Verwendung höherer MH Konzentrationen. Die Graphenpartikel G sind in den untersuchten Kompositen in Kombination mit MH inerte Füllstoffe, die nicht in der Lage waren Verkohlung von PP hervorzurufen. Die Zugabe von 1 Gew.% G als inertem Füllstoff zu PP/MH Kompositen ist eine zu geringe Menge um die Brandlast und die Rückstandsmenge nennenswert zu verändern. Da G in den PP/MH/1G Materialien nur zur Verstärkung der FlammSchutzwirkung in der kondensierten Phase beitrug und keinen Gasphasenmechanismus zeigte, blieb die effektive Verbrennungswärme unverändert.

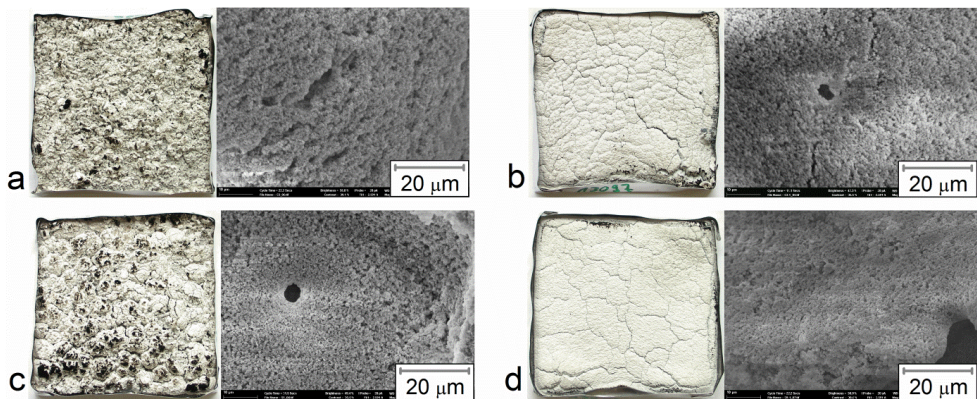


Abb. 5.12: Makroskopische Aufnahmen der Rückstandsoberfläche und mikroskopische Aufnahmen (4000-fache Vergrößerung) der Struktur innerhalb des Rückstands von a) PP/53MH, b) PP/53MH/1G, c) PP/59MH und d) PP/59MH/1G

Eine effektive Rückstandsschicht wirkt als Hitzeschild gegen den Transport von Wärmestrahlung in das darunterliegende Material und isoliert es somit. Die Isolationswirkung wurde für unterschiedliche rückstandsbildende Flammschutzmittel wie Nanopartikel(14, 15, 52, 56) oder intumeszente Systeme(83, 138) gemessen und resultiert in verlangsamer Aufheizung der tieferen Probenschichten und der Probenrückseite. In Abb. 5.13a ist der Verlauf der Temperaturentwicklung auf der Rückseite von PP, PP/60MH und PP/60MH/1G in Abhängigkeit von der Branddauer aufgetragen. Im Vergleich zu PP waren die Heizraten von PP/60MH und PP/60MH/1G nach ca. 1 Min. Testdauer deutlich reduziert. Zu diesem Zeitpunkt hatte die Entzündung der untersuchten Materialien schon stattgefunden und die flammgeschützten Composite hatten eine erste Rückstandsschicht auf der Oberfläche der Probe gebildet. Im weiteren Brandverlauf sanken die Heizraten weiter, bis sie nach ca. 5 Min. konstant blieben, während sich die Pyrolysezone mit konstanter Geschwindigkeit durch die Composite bewegte. Die konstante Heizrate wurde erreicht, sobald sich ein Gleichgewicht zwischen eingestrahelter Wärme (Flamme, Cone Heizung) und Wärmeverlust (Rückstrahlung an der Probenoberfläche, thermische Leitfähigkeit) eingestellt hatte(14, 35). Dabei wurde durch die Zugabe von 1 Gew.% G zu PP/60MH und durch die damit verbundene Verdichtung der Rückstandsstruktur die Aufheizung der Probenrückseite nochmals verlangsamt. Die maximale Temperatur der Probenrückseite betrug für PP/60MH und PP/60MH/1G etwa 450 °C und liegt damit fast 200 °C niedriger als die maximale Temperatur für PP. In PP stellte nur die noch nicht pyrolysierte Polymerschmelze eine Art Schutz vor der Wärmestrahlung der Cone Heizspirale dar. Ist diese Polymerschicht verbraucht, detektiert das Thermoelement am Boden des Probenhalters die Temperatur der Flammenzone. Im Fall von PP/60MH und PP/60MH/1G wirkten die Rückstände aus MgO und G Partikeln als effektive Hitzeschilde, die einen Teil der eingestrahelten Wärmeenergie reflektierten.

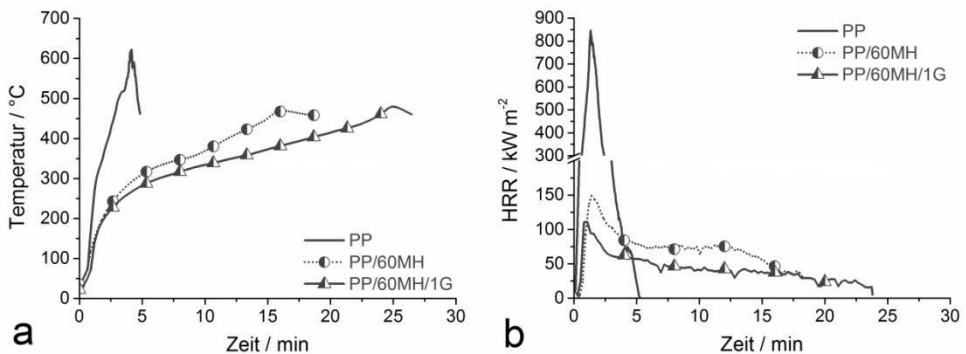


Abb. 5.13: a) Temperaturentwicklung an der Rückseite von 3 mm dicken PP, PP/60MH und PP/60MH/1G Cone Calorimeter Proben während des Brandes mit 50 kW/m<sup>2</sup> Bestrahlung und b) die dazugehörigen HRR Kurven



### 5.3.3 ENTFLAMMBARKEIT

Die Verwendung von 50 Gew.% bis 60 Gew.% MH in PP Kompositen erhöhte den Sauerstoffindex OI von 19 Vol.% auf bis zu 32 Vol.% (Abb. 5.14). Der Anstieg des OI verlief bis 59 Gew.% mit steigender MH Konzentration, da eine immer höhere Sauerstoff Konzentration nötig ist, um bei den stark durch Wasserdampf verdünnten brennbaren Pyrolysegasen eine stabile Flamme hervorzurufen. Zudem verbesserten sich die Rückstandsstruktur von MH und ihre Barrierewirkung gegen Wärme- und Gastransport, wodurch die Versorgung der Gasphase mit Pyrolyseprodukten weiter verringert wurde. 1 Gew.% G in PP führte zu keiner nennenswerten Verbesserung des OI. Die Kombination von PP/53MH, PP/54MH, PP/59MH und PP/60MH mit 1 Gew.% G erhöhte den OI jedoch um 3 Vol.% bis 5 Vol.%, wobei PP/59MH/1G mit 37 Vol.% den höchsten Wert erreichte. Die Synergie-Koeffizienten  $SE_{OI}$  aller untersuchter PP/MH/1G Komposite wurden mithilfe der Gleichung

$$SE_{OI} = \frac{OI_{PP+xMH+yG} - OI_{PP}}{(OI_{PP+xMH} - OI_{PP}) + (OI_{PP+yG} - OI_{PP})}$$

berechnet und lagen zwischen 1,276 und 1,522 (Tab. 5.3). x und y entsprechen den jeweiligen Gewichtsanteilen an MH und G. Bei  $SE_{OI} > 1$  verstärken sich die FlammSchutzwirkungen der beiden Füllstoffe MH und G in Bezug auf den OI synergistisch. Im UL 94 Test waren die PP Komposite mit 50 Gew.% bis 59 Gew.% HB klassifiziert, ebenso wie PP/1G. Einzig PP/60MH erreichte durch Verlöschen der Flamme innerhalb von 30 s die vertikale V-1 Einstufung (Tab. 5.3) Bei Kombination von 1 Gew.% G mit 53 Gew.%, 54 Gew.%, 59 Gew.% und 60 Gew.% MH verbesserte sich die UL 94 Klassifizierung für alle Materialien auf V-0. Somit lag auch in Bezug auf die UL 94 Klassifizierung Synergismus zwischen MH und G vor. Der hier beobachtete Synergismus wurde durch die Verdichtung und Verstärkung des MgO Rückstands mithilfe der G Partikel hervorgerufen. Die verbesserte Rückstandsqualität bewirkte eine effektivere Barrierewirkung, sodass der Transport von Wärme aus der Flamme in die Probe und die Pyrolyse des Materials erschwert wurden. Durch die stark herabgesetzte Produktfreisetzungsrates stand nur eine geringe Menge an Pyrolysegasen für die Verbrennung zur Verfügung. Der aus MH freigesetzte Wasserdampf verdünnte die Pyrolysegase weiter, sodass deren Konzentration zu gering war um eine flammende Verbrennung aufrechtzuerhalten.

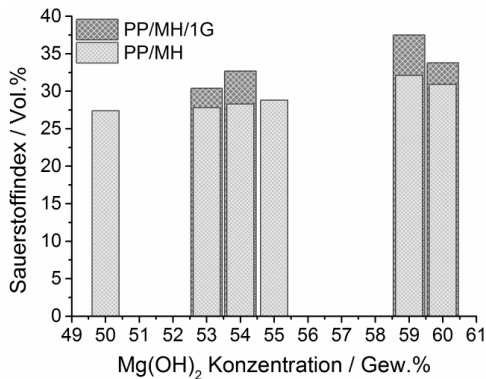


Abb. 5.14: Sauerstoffindex der Kombination G / MH in PP

Tab. 5.3: Synergie-Koeffizient des Sauerstoffindex  $SE_{OI}$  und UL 94 Klassifizierung der Kombination G / MH in PP

PP/...	50-59MH	60MH	53MH/1G	54MH/1G	59MH/1G	60MH/1G
SEOI	---	---	1,341	1,522	1,445	1,276
UL 94	HB	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0

## 5.4 SCHLUSSFOLGERUNGEN

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Möglichkeit einer kommerziell erfolgreichen Kombination aus konventionellen, halogenfreien Flammschutzmitteln und zweidimensionalen Graphen G Nanopartikeln untersucht. Die Auswirkungen der G Zugabe auf Pyrolyse, Entflammbarkeit und Brandverhalten wird dabei durch die Wirkungsweise und Mechanismen der verwendeten Flammschutzmittel bestimmt.

In Kombination mit dem phosphorhaltigen, gasphasenaktiven Aluminiumdiethylphosphinat (AlPi), erfüllt G die Rolle eines festphasenaktiven Flammschutzmittels. Die Bildung einer Rückstandsschicht zusätzlich zur Flammenhemmung reduzierte die maximale Wärmeabgaberate und die Brandausbreitung noch einmal. Das Brandrisiko eines Kunststoffes mit der Kombination AlPi / G ist folglich geringer als eines Kunststoffes mit einem der beiden Komponenten allein. Im Hinblick auf eine kommerzielle Nutzung sind weitere Verbesserungen des Systems notwendig, da G bei den Entflammbarkeitstests zwar das für die UL 94 V-0 Klassifizierung unerwünschte Abtropfen der Polymerschmelze verhindert, aber auch die Freisetzung der gasphasenaktiven Phosphormoleküle erschwert. Nichtsdestotrotz besteht für das System AlPi / G bei weiterer Optimierung aufgrund der Kombination von Fest- und Gasphasenmechanismus die Möglichkeit eines effektiven Flammschutzmittels.

In der Kombination mit einem intumeszenten, auf Ammoniumpolyphosphat (APP) basierenden, Flammenschutzmittelsystem, hat G durch seine viskositätserhöhende Wirkung vor allem Einfluss auf die zeitliche und qualitative Entwicklung der Intumeszenz. Im vorliegenden System wird die Zugabe geringer Mengen G bis maximal 1 Gew.% toleriert, ohne dass es zu Einbußen in der Intumeszenz Entwicklung und in den kommerziell wichtigen Entflammbarkeitstests kommt. Bei dem verwendeten intumeszenten System handelt es sich um ein kommerzielles Produkt, das durch Zusatzstoffe bereits hinsichtlich der Viskosität der Polymerschmelze optimiert ist und das durch weitere Zugabe von Partikeln leicht gestört werden kann. Jedoch besteht die Möglichkeit, Weichmacher einzusetzen, um der Viskositätserhöhung durch Graphen entgegen zu wirken. In einem neuen intumeszenten System können die Graphenpartikel zur Viskositätseinstellung der kondensierten Phase genutzt werden.

Bei Zugabe der Graphen Partikel zu dem selbst rückstandsbildenden Mineralfüllstoff Magnesiumhydroxid (MH) kommt es zu einer deutlichen Verdichtung der Rückstandsstruktur. Diese wirkt als effektiver Hitzeschild und führt zu einer besonders signifikanten Verringerung der Entflammbarkeit, wobei die für den Elektrobereich besonders wichtige UL 94 V-0 Klassifizierung erreicht wird. Die Flammenschutzwirkungen von MH und G verstärken sich durch die verbesserte Rückstandsqualität in Bezug auf die Entflammbarkeit synergistisch. Zudem ist es im vorliegenden System möglich mehrere Gew.% MH durch nur 1 Gew.% G zu ersetzen. Die insgesamt benötigte Menge an Flammenschutzmittel und ihre oft negativen Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften des Kunststoffes nehmen damit ab, was die Kombination aus MH und dem zweidimensionalen Kohlenstoffmaterial Graphen besonders aussichtsreich macht.



## ZUSAMMENFASSUNG

Kunststoffe sind durch ihr geringes Gewicht und ihre einfache Formbarkeit beliebte Werkstoffe in allen Industriezweigen, müssen jedoch aufgrund ihres hohen Brandrisikos besonders für Anwendungen in der Elektroindustrie, dem Transport- und Bauwesen flammgeschützt werden. Durch die Toxizität der jahrelang gebräuchlichen halogenhaltigen Flammschutzmittel, liegt der Fokus heutzutage auf der Etablierung halogenfreier Systeme. Eine wichtige Gruppe der neuen Flammschutzmittel sind Nanopartikel unterschiedlichster Morphologie und chemischer Natur, wie Schichtsilikate, Kohlenstoffnanoröhren, Metalloxide, POSS etc. Seit seiner erstmaligen Isolierung vor zehn Jahren stellt Graphen aufgrund seiner herausragenden Eigenschaftskombination einen hochinteressanten Nanofüllstoff für die Herstellung multifunktionaler Polymerwerkstoffe dar. Bis jetzt wurden vor allem Vorläufer von Graphen wie Graphit, expandierter und expandierbarer Graphit oder Graphitoxide als Kunststoffadditive und Flammschutzmittel charakterisiert.

In der vorliegenden Arbeit lag der Fokus auf dünnen zweidimensionalen Partikeln, die aus drei bis sieben Graphen Einzelschichten bestehen und somit unter die Definition des Begriffs Graphen (G) fallen (weniger als zehn Graphen Lagen). Der Einfluss von Graphen auf das Brandverhalten der Kunststoffe Polypropylen (PP), halogenhaltig flammgeschütztes PP (PP-FR) und Polybutylenterephthalat (PBT) wurde untersucht. Um Graphen in seiner Wirkung als Füllstoff in Polymerkompositen einordnen zu können wurde es mit anderen Kohlenstoffmaterialien verglichen. Dabei wurde durch Einsatz von sphärischem Carbon Black (CB), mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (CNT), aus 50 bis 100 Graphen Lagen bestehenden, dicken Plättchen expandierten Graphits (EG) und aus zehn Graphen Lagen bestehendem Multilagen-Graphen (MLG) die Morphologie der Partikel systematisch variiert und die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen herausgearbeitet. Zusätzlich zur Variation der Morphologie wurde für G, CB, CNT und EG die Konzentrationsabhängigkeit der Brandeigenschaften und der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit ermittelt.

Neben der Charakterisierung des thermischen Abbaus, der Entflammbarkeit und des Brandverhaltens erfolgte eine umfangreiche Durchführung von Schlüsselexperimenten, durch die ein tieferes Verständnis der Brandeigenschaften erreicht wurde. Dazu gehören Partikelverteilung, rheologisches Verhalten, Wärmeabsorption und -leitfähigkeit, Temperaturentwicklung innerhalb und auf der Rückseite einer brennenden Probe und die strukturelle Qualität des Brandrückstandes.

Im Vergleich mit den Kohlenstoffmaterialien CB, CNT, EG und MLG, zeigte Graphen den deutlichsten Einfluss auf die untersuchten Compositeigenschaften. Dies ist auf seine sehr gute Dispergierung in der Polymermatrix und seine zweidimensionale Schichtstruktur mit dem höchsten Aspektverhältnis zurückzuführen. Generell stieg der Einfluss der Kohlenstoffpartikel mit verbesserter Dispergierung und steigendem Aspektverhältnis in der Reihenfolge  $EG < CNT < CB < MLG < G$ . Durch Ausbildung eines Partikelnetzwerkes innerhalb der Matrix mit steigender Konzentration, behinderten die Kohlenstoffpartikel – mit

## ZUSAMMENFASSUNG

Ausnahme von EG - bei kleinen Belastungen die Fließbewegung der Polymerschmelze und führten zu einer Fließgrenze bei erhöhter Schmelzviskosität. Die erhöhte Schmelzviskosität erschwerte zusammen mit dem Labyrinth Effekt der Partikel die Diffusion der Pyrolysegase durch das Polymer und verschob somit den Beginn der Freisetzung und des thermischen Abbaus um bis zu 37 °C zu höheren Temperaturen. Als inerte Füllstoffe in der anaeroben Atmosphäre der Pyrolyse gingen die Kohlenstoffmaterialien keine Wechselwirkungen mit den Abbauprodukten der Polymere ein beeinflussten den Abbaumechanismus nicht. Die erhöhte Wärmeabsorption der Kohlenstoffpartikel Komposite dominierte direkt zu Beginn eines Wärmeeintrags aus Flamme oder externer Strahlungsquelle über die ebenfalls erhöhte Wärmeleitfähigkeit und führte zu einer verfrühten Entzündung der Komposite gegenüber den Matrixpolymeren. Die Fließgrenze verhinderte im vertikalen UL 94 Test das Abtropfen der Flammenzone und das Verlöschen der Probe, sodass nur die horizontale Klassifizierung HB möglich war. Für die PP-FR basierten Komposite bedeutete das sogar eine Verschlechterung der UL 94 Klassifizierung von V-2 auf HB. Im Fall eines erzwungenen Brandes veränderten die Kohlenstoffpartikel mit steigender Konzentration, verbesserter Verteilung und erhöhtem Aspektverhältnis das Brandverhalten der Komposite deutlich. Grundlage war die Bildung einer Rückstandsschicht aus den jeweiligen Partikeln auf der brennenden Probe. Diese Rückstandsschicht wirkte als Hitzeschild gegen den Wärmeeintrag aus Flamme und Heizspirale, reduzierte die Heizraten des darunterliegenden Kompositmaterials und verlangsamte die Pyrolyse. Die Effektivität der Schutzschicht wurde durch ihre strukturelle Qualität bestimmt, wobei für ein optimales Ergebnis sowohl eine makroskopisch geschlossene Oberfläche als auch eine mikroskopisch dicht gelagerte Partikelstruktur vorliegen musste. Dies war nur für Graphen der Fall. Durch die verlangsamte Pyrolyse wurden die Produktfreisetzungsraten der Brennstoffe reduziert und damit verbunden die Wärmefreisetzungsraten (HRR). Die stärkste Reduktion der maximalen HRR (PHRR) wurde für Graphen beobachtet, das mit 5 Gew.% in PP und PP-FR die PHRR gegenüber den Matrixpolymeren um 74% absenkte.

Die Kombination von Graphen mit halogenfreien, auf unterschiedlichen Mechanismen basierenden Flammenschutzsystemen stellt den zweiten Ansatz dieser Arbeit dar. Verwendet wurden phosphorhaltiges, gasphasenaktives Aluminiumdiethylphosphinat (AlPi), ein kommerzielles, intumeszentes System auf Grundlage von Ammoniumpolyphosphat (APP) und der mineralische Füllstoff Magnesiumhydroxid (MH).

Graphen fügte zur flammenhemmenden Gasphasenaktivität von AlPi eine Festphasenaktivität durch Bildung einer Rückstandsschicht hinzu. Die Kombination beider Mechanismen führte vor allem zu einer Reduktion des Brandrisikos, da Graphen die Brandausbreitung durch eine deutliche Reduktion der PHRR verlangsamte.

Graphen erhöhte die für ein intumeszentes System sehr wichtige Viskosität der kondensierten Phase, sodass das Aufschäumen und die Bildung eines isolierenden Rückstands zeitlich verzögert und qualitativ erschwert wurden. Dabei muss bedacht werden, dass das hier verwendete intumeszente System ein kommerzielles Produkt ist, das – inklusive Viskositätseinstellung – für den Einsatz in Kunststoffen optimiert ist.

In MH verstärkte und verdichtete Graphen den sich während des Brandes bildenden Rückstand aus MgO so signifikant, dass es in den Entflammbarkeitstests Sauerstoffindex

und UL 94 zur Synergie zwischen den beiden Füllstoffen kam. Zudem konnten in PP mindestens 7 Gew.% MH durch 1 Gew.% Graphen ersetzt werden (von 60 Gew.% MH auf 53 Gew.% MH) und die entsprechenden Komposite erreichten noch immer die für die Elektroindustrie wichtige V-0 Klassifizierung.

In der Reihe der Kohlenstoffmaterialien ist Graphen aufgrund seiner hochexfolierten dünnen zweidimensionalen Schichtstruktur der vielversprechendste Nanofüllstoff zur Realisierung von multifunktionalen Werkstoffen. In Kombination mit halogenfreien Flammschutzmitteln wird der Einfluss von Graphen durch die Wirkungsweise der verwendeten Flammschutzsysteme bestimmt.

Mit den erhaltenen Ergebnissen ist eine umfassende Charakterisierung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zwischen Partikelmorphologie und Compositeigenschaften und die Einordnung von Graphen in die Reihe der Kohlenstoff-Nanopartikel möglich. Die aufgeklärten Wirkprinzipien von Graphen in Nanokompositen, wie auch in Kombination mit unterschiedlichen Flammschutzsystemen, bilden die Grundlage für eine weitere Optimierung des zweidimensionalen Kohlenstoff-Nanomaterials Graphen als Flammschutzmittel.





## SUMMARY

Based on their low weight and easy processability, polymers are popular materials in all sectors of industry. However, polymers are easy flammable and possess a high fire risk, what makes it necessary to flame retard the materials especially in the E&E, transport and construction industry. Nowadays, long time used halogen containing flame retardants are strictly regulated because of their toxicity. Current research focuses on establishing halogen-free flame retardants like nanoparticles of various morphology and chemical constitution (layered silicates, carbon nanotubes, metal oxides, POSS...). Since the first successful isolation ten years ago, graphene has been considered as promising filler for multifunctional plastic materials due to the outstanding intrinsic properties of the two dimensional carbon nanomaterial. So far, mainly graphene precursors like graphite, expanded and expandable graphite and graphite oxide were investigated as polymer additives and flame retardants.

The present work focused on thin two dimensional carbon particles that consist of three to seven single graphene layers and that are classified as graphene (G) (less than ten single layers). The influence of graphene on the burning behavior of plastic materials was tested in polypropylene (PP), halogenated flame retarded PP (PP-FR) and poly(butylene terephthalate) (PBT). In order to evaluate the flame retardancy efficiency, graphene was compared to other, commercially used carbon materials. The used carbon materials - spherical carbon black CB, tubular multiwall carbon nanotubes CNT, 50 to 100 graphene layers thick platelets expanded graphite EG and multi-layer graphene MLG (of ten single graphene layers) - presented a systematic variation of particle morphology to reveal the existing structure-property-relationships. Additionally, the relationship between filler concentration and fire properties and electrical or thermal conductivity was identified for G, CB, CNT and EG.

Beside the characterization of pyrolysis, reaction to small flame and burning behavior under forced flaming conditions, key experiments were performed in order to gain a deeper understanding of the burning properties. Key experiments included particle dispersion, rheological behavior, heat absorption, thermal conductivity, temperature development inside and on the backside of burning samples und the structural quality of the residue.

Compared to the carbon materials CB, CNT, EG and MLG, graphene had the most significant influence on the investigated composite properties. This result is based on the homogenous dispersion of graphene in the polymer matrix and on the two dimensional layered morphology of graphene with the highest aspect ratio among the carbon materials. In general, the efficiency of carbon particles increased with improved dispersion and with increasing aspect ratio in the order of  $EG < CNT < CB < MLG < G$ . When low forces were applied, an interconnected network of carbon nanoparticles – with the exception of EG - restrained the flowage of the polymer melt, leading to increased melt viscosity and to the occurrence of a flow limit. The increased melt viscosity and the labyrinth effect of the filler

## SUMMARY

particles hindered the diffusion of polymer decomposition products through the polymer melt and shifted the release of pyrolysis gases and onset of mass loss by up to 37 °C to higher temperatures. Under anaerobic conditions, the carbon nanomaterials acted as inert fillers and showed no interactions with the pyrolysis products of the polymers and had no influence on the decomposition mechanisms. The increased heat absorption of the nanocomposites dominated over the as well increased thermal conductivity at the very beginning of irradiation by flame or heating coil and decreased the time to ignition. In the vertical UL 94 set-up, the flow limit stopped dripping off of the flame zone and the sample did not extinguish. Consequently, only HB classification was possible, representing a worsening of UL 92 classification from V-2 to HB in case of the PP-FR nanocomposites. The carbon nanomaterials changed the burning behavior under forced flaming conditions with increasing particle concentration, improved particle dispersion and increasing aspect ratio. The effect was based on the formation of a residual layer on top of the burning specimen. The residue was a shield against heat input and impeded pyrolysis by decelerating the heating of the underlying composite material. The request for an optimum protection layer is the combination of a macroscopically closed residue surface and a microscopically densely agglomerated structure of particles. Only graphene fulfilled this request. The fuel release rates and the related heat release rate (HRR) were reduced by the decelerated pyrolysis thanks to the protection layer. The strongest reduction of peak HRR (PHRR) was observed for 5 wt% graphene in PP and PP-FR (-74% compared to the matrix polymers).

A second important task of this work was the combination of graphene with halogen-free flame retardants that are based on different flame retardancy mechanisms. The tested flame retardants included phosphorous containing aluminum diethylphosphinate (ALPi) with gas phase activity, a commercial intumescent system based on ammonium polyphosphate (APP) and the mineral filler magnesium hydroxide (MH).

With ALPi, graphene led to the combination of flame inhibiting gas phase activity and condensed phase activity by residue formation. Combining both mechanisms reduced flame spread and fire risk by a significant reduction of PHRR.

Graphene increased the viscosity of the molten condensed phase, which is extremely important for an intumescent system. The swelling of the intumescent layer and consequently the formation of an insulating residue was reduced in pace and quantity. It's important to consider that the used intumescent system is a commercial product and already optimized for its use in plastic materials – including viscosity adjustment.

Graphene strongly enhanced the MgO residue which is formed from MH so that both fillers show synergistic effects in terms of oxygen index and UL 94 classification. Additionally, it was possible to replace at least 7 wt% MH (from 60 wt% to 53 wt%) by 1 wt% graphene without losing the desired V-0 classification.

Thanks to its highly exfoliated, two dimensional, layered structure, graphene is the most promising filler among the tested carbon materials to enhance polymer properties and to

realize multifunctional plastic materials. The impact of graphene as adjuvant for halogen-free flame retardants is determined by the already existing flame retardancy mechanisms.

The obtained results allow characterizing the structure-property-relationship between particle morphology and material property comprehensively. By comparing with commercially used carbon materials, it's possible to rank graphene according to its flame retardant and filler efficiency. Understanding of the nanoparticles' modes of action - in nanocomposites as well as in combination with different flame retardants – helps to further optimize the use of the two dimensional carbon nanomaterial graphene as polymer filler.



**LITERATURVERZEICHNIS**

1. Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T, et al. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*. 1993;8(05):1185-9.
2. Pinnavaia T, Beall, GW. Eds *Nanocomposites, Polymer-Clay*: New York: Wiley; 2000.
3. Thomas S, Stephen R. *Rubber nanocomposites: preparation, properties and applications*: John Wiley & Sons; 2010.
4. Pötschke P, Abdel-Goad M, Alig I, Dudkin SM, Lellinger D. Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer*. 2004;45(26):8863-70.
5. King JA, Via MD, King ME, Miskioğlu I, Bogucki GR. Electrical and Thermal Conductivity and Tensile and Flexural Properties: Comparison of Carbon Black/Polycarbonate and Carbon Nanotube/Polycarbonate Resins. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011;121(4):2273-81.
6. DIN EN 45545-2:2005-04. *Bahnanwendungen - Brandschutz in Schienenfahrzeugen - Teil 2: Anforderungen an das Brandverhalten von Materialien und Komponenten*. DIN. Berlin. 2005.
7. DIN EN 13501-1:2007-05. *Klassifizierung von Bauprodukten und Bauarten zu ihrem Brandverhalten – Teil 1: Klassifizierung mit den Ergebnissen aus den Prüfungen zum Brandverhalten von Bauprodukten*. DIN. Berlin. 2007.
8. Bocchini S, Camino G. Halogen Containing Flame Retardants. In: Morgan AB, Wilkie CA, editors. *Fire retardancy of polymeric materials*. Boca Raton: CRC Press; 2010.
9. Horn WE. Inorganic hydroxides and hydroxycarbonates: their function and use as flame-retardant additives. In: Grand FA, Wilkie CA, editors. *Fire retardancy of polymeric materials*. New York (NY), USA: Marcel Dekker; 2000. p. 285-352.
10. Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, Lopez-Cuesta JM, Dubois P. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2009;63(3):100-25.
11. Levchik SV, Weil ED. A Review of Recent Progress in Phosphorus-based Flame Retardants. *J Fire Sci*. 2006;24(5):345-64.
12. Scharfel B, Bartholmai M, Knoll U. Some comments on the main fire retardancy mechanisms in polymer nanocomposites. *Polymers for Advanced Technologies*. 2006; 17(9-10):772-7.
13. Scharfel B, Weiss A, Sturm H, Kleemeier M, Hartwig A, Vogt C, et al. Layered silicate epoxy nanocomposites: formation of the inorganic-carbonaceous fire protection layer. *Polymers for Advanced Technologies*. 2011;22(12):1581-92.
14. Scharfel B, Weiss A. Temperature inside burning polymer specimens: Pyrolysis zone and shielding. *Fire and Materials*. 2010;34(5):217-35.

15. Wu GM, Schartel B, Bahr H, Kleemeier M, Yu D, Hartwig A. Experimental and quantitative assessment of flame retardancy by the shielding effect in layered silicate epoxy nanocomposites. *Combustion and Flame*. 2012;159(12):3616-23.
16. Babrauskas V, Peacock RD. Heat release rate: The single most important variable in fire hazard. *Fire Safety Journal*. 1992;18(3):255-72.
17. Kashiwagi T, Du FM, Winey KI, Groth KA, Shields JR, Bellayer SP, et al. Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: effects of nanotube dispersion and concentration. *Polymer*. 2005;46(2):471-81.
18. Bartholmai M, Schartel B. Layered silicate polymer nanocomposites: new approach or illusion for fire retardancy? Investigations of the potentials and the tasks using a model system. *Polymers for Advanced Technologies*. 2004;15(7):355-64.
19. Schartel B, Pötschke P, Knoll U, Abdel-Goad M. Fire behaviour of polyamide 6/multiwall carbon nanotube nanocomposites. *European Polymer Journal*. 2005;41(5):1061-70.
20. Kashiwagi T, Grulke E, Hilding J, Harris R, Awad W, Douglas J. Thermal degradation and flammability properties of poly(propylene)/carbon nanotube composites. *Macromolecular Rapid Communications*. 2002;23(13):761-5.
21. Gallo E, Braun U, Schartel B, Russo P, Acierno D. Halogen-free flame retarded poly(butylene terephthalate) (PBT) using metal oxides/PBT nanocomposites in combination with aluminium phosphinate. *Polymer Degradation and Stability*. 2009;94(8):1245-53.
22. Gallo E, Schartel B, Acierno D, Russo P. Flame retardant biocomposites: Synergism between phosphinate and nanometric metal oxides. *European Polymer Journal*. 2011;47(7):1390-401.
23. Schartel B, Knoll U, Hartwig A, Pütz D. Phosphonium-modified layered silicate epoxy resins nanocomposites and their combinations with ATH and organo-phosphorus fire retardants. *Polymers for Advanced Technologies*. 2006;17(4):281-93.
24. Gilman JW. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science*. 1999;15(1-2):31-49.
25. Zammarano M, Franceschi M, Bellayer S, Gilman JW, Meriani S. Preparation and flame resistance properties of revolutionary self-extinguishing epoxy nanocomposites based on layered double hydroxides. *Polymer*. 2005;46(22):9314-28.
26. Camino G, Tartaglione G, Frache A, Manfredi C, Costa G. Thermal and combustion behaviour of layered silicate-epoxy nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2005;90(2):354-62.
27. Uhl FM, Wilkie CA. Polystyrene/graphite nanocomposites: effect on thermal stability. *Polymer Degradation and Stability*. 2002;76(1):111-22.
28. Geim AK, Kim P. Carbon Wonderland. *Scientific American*. 2008;April:90-7.
29. Allen MJ, Tung VC, Kaner RB. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chemical Reviews*. 2009;110(1):132-45.

30. Wu JS, Pisula W, Mullen K. Graphenes as potential material for electronics. *Chemical Reviews*. 2007;107(3):718-47.
31. Yu MF, Lourie O, Dyer MJ, Moloni K, Kelly TF, Ruoff RS. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*. 2000;287(5453):637-40.
32. Zammarano M, Bellayer S, Gilman JW, Franceschi M, Beyer FL, Harris RH, et al. Delamination of organo-modified layered double hydroxides in polyamide 6 by melt processing. *Polymer*. 2006;47(2):652-62.
33. Pawlowski KH, Scharfel B. Flame retardancy mechanisms of aryl phosphates in combination with boehmite in bisphenol A polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends. *Polymer Degradation and Stability*. 2008;93(3):657-67.
34. Fina A, Abbenhuis HCL, Tabuani D, Camino G. Metal functionalized POSS as fire retardants in polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*. 2006;91(10):2275-81.
35. Lyon RE. Heat release kinetics. *Fire and Materials*. 2000;24(4):179-86.
36. Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 2004;306(5696):666-9.
37. Steurer P, Wissert R, Thomann R, Mülhaupt R. Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based upon Expanded Graphite Oxide. *Macromolecular Rapid Communications*. 2009;30(4-5):316-27.
38. Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nature Materials*. 2007;6(3):183-91.
39. Peigney A, Laurent C, Flahaut E, Bacsá RR, Rousset A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon*. 2001;39(4):507-14.
40. Wissert R, Steurer P, Schopp S, Thomann R, Mülhaupt R. Graphene Nanocomposites Prepared From Blends of Polymer Latex with Chemically Reduced Graphite Oxide Dispersions. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2010;295(12):1107-15.
41. Ruess G, Vogt F. \*Hochstlamellarer Kohlenstoff Aus Graphitoxhydroxyd - Über Den Ort Der Aktiven Eigenschaften Am Kohlenstoffkristall. *Monatshefte für Chemie*. 1948;78(3-4):222-42.
42. Boehm HP, Clauss A, Fischer GO, Hofmann U. Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1962;316(3-4):119-27.
43. Carr KE. Intercalation and Oxidation Effects on Graphite of a Mixture of Sulphuric and Nitric Acids. *Carbon*. 1970;8(2):155-8.
44. Chen GH, Wu DJ, Weng WU, Wu CL. Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites. *Carbon*. 2003;41(3):619-21.
45. Levchik SV. Introduction to Flame Retardancy and Polymer Flammability. *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*: John Wiley & Sons, Inc.; 2006. p. 1-29.

46. Schartel B. Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms - Old Hat or a Starting Point for Future Development? *Materials*. 2010;3(10):4710-45.
47. Bourbigot S, Le Bras M, Duquesne S, Rochery M. Recent Advances for Intumescent Polymers. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2004;289(6):499-511.
48. Rothon RN, Hornsby PR. Flame retardant effects of magnesium hydroxide. *Polymer Degradation and Stability*. 1996;54(2-3):383-5.
49. Linteris G, Wilthan B, Zammarano M, Hanssen L. Absorption and Reflection of Infrared Radiation by Polymers in Fire-Like Environment. *Fire and Materials*. 2012;36(7):537-53.
50. Rhys JA. Intumescent coatings and their uses. *Fire and Materials*. 1980;4(3):154-6.
51. Duquesne S, Magnet S, Jama C, Delobel R. Intumescent paints: fire protective coatings for metallic substrates. *Surface and Coatings Technology*. 2004;180-181(0):302-7.
52. Fina A, Cuttica F, Camino G. Ignition of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2012;97(12):2619-26.
53. Tsuchiya Y, Sumi K. Thermal decomposition products of polypropylene. *Journal of Polymer Science*. 1969;7(7):1599-607.
54. Kiran E, Gillham JK. Pyrolysis-molecular weight chromatography: A new on-line system for analysis of polymers. II. Thermal decomposition of polyolefins: Polyethylene, polypropylene, polyisobutylene. *Journal of Applied Polymer Science*. 1976;20(8):2045-68.
55. Schartel B, Hull TR. Development of fire-retarded materials - Interpretation of cone calorimeter data. *Fire and Materials*. 2007;31(5):327-54.
56. Dittrich B, Wartig K-A, Hofmann D, Mülhaupt R, Schartel B. Flame retardancy through carbon nanomaterials: Carbon black, multiwall nanotubes, expanded graphite, multi-layer graphene and graphene in polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*. 2013;98(8):1495-505.
57. Wawrzyn E, Schartel B, Ciesielski M, Bernd K, Braun U, Döring M. Are novel aryl phosphates competitors for bisphenol A bis(diphenyl phosphate) in halogen-free flame-retarded polycarbonate/acrylonitril-butadiene-styrene blends? *European Polymer Journal*. 2012;48(9):1561-74.
58. Wawrzyn E, Schartel B, Karrasch A, Jäger C. Flame-retarded bisphenol A polycarbonate/silicon rubber/bisphenol A bis(diphenyl phosphate): Adding inorganic additives. *Polymer Degradation and Stability*. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.08.006.
59. Pawlowski KH, Schartel B. Flame retardancy mechanisms of triphenyl phosphate, resorcinol bis(diphenyl phosphate) and bisphenol bis(diphenyl phosphate) in polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends. *Polymer International*. 2007;56(11):1404-14.



60. Köppl T, Brehme S, Wolff-Fabris F, Altstädt V, Schartel B, Döring M. Structure–property relationships of halogen-free flame-retarded poly(butylene terephthalate) and glass fiber reinforced PBT. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012;124(1):9-18.
61. Pötschke P, Fornes TD, Paul DR. Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites. *Polymer*. 2002;43(11):3247-55.
62. Schartel B, Braun U, Knoll U, Bartholmai M, Goering H, Neubert D, et al. Mechanical, thermal, and fire behavior of bisphenol a polycarbonate/multiwall carbon nanotube nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*. 2008;48(1):149-58.
63. Via MD, Morrison FA, King JA, Beach EA, Wiese KR, Bogucki GR. Effects of multiple carbon fillers on the rheology of polycarbonate-based composites. *Polymer Composites*. 2012;33(2):306-16.
64. Wagener R, Reisinger TJG. A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites. *Polymer*. 2003;44(24):7513-8.
65. Krishnamoorti R, Vaia RA, Giannelis EP. Structure and Dynamics of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. *Chemistry of Materials*. 1996;8(8):1728-34.
66. Kashiwagi T, Fagan J, Douglas JF, Yamamoto K, Heckert AN, Leigh SD, et al. Relationship between dispersion metric and properties of PMMA/SWNT nanocomposites. *Polymer*. 2007;48(16):4855-66.
67. Watts PCP, Fearon PK, Hsu WK, Billingham NC, Kroto HW, Walton DRM. Carbon nanotubes as polymer antioxidants. *Journal of Materials Chemistry*. 2003;13(3):491-5.
68. Fenoglio I, Tomatis M, Lison D, Muller J, Fonseca A, Nagy JB, et al. Reactivity of carbon nanotubes: Free radical generation or scavenging activity? *Free Radical Biology and Medicine*. 2006;40(7):1227-33.
69. Mwila J, Mirafteb M, Horrocks AR. Effect of carbon black on the oxidation of polyolefins—An overview. *Polymer Degradation and Stability*. 1994;44(3):351-6.
70. Zanetti M, Camino G, Thomann R, Mülhaupt R. Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites. *Polymer*. 2001;42(10):4501-7.
71. Choudalakis G, Gotsis AD. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. *European Polymer Journal*. 2009;45(4):967-84.
72. Wu GM, Schartel B, Kleemeier M, Hartwig A. Flammability of layered silicate epoxy nanocomposites combined with low-melting inorganic ceepree glass. *Polymer Engineering and Science*. 2012;52(3):507-17.
73. Wu GM, Schartel B, Yu D, Kleemeier M, Hartwig A. Synergistic fire retardancy in layered-silicate nanocomposite combined with low-melting phenysiloxane glass. *Journal of Fire Science*. 2012;30(1):69-87.
74. Babrauskas V. *Ignition handbook: Fire Science Publ.*; 2003.
75. Lyon R. In: Harper C, editor. *Handbook of Building Materials for Fire Protection*. New York: McGraw-Hill, New York; 2004. p. 3.1-3.51.

## LITERATURVERZEICHNIS

76. Babrauskas V, Grayson S. Heat release in fires: Taylor & Francis; 1992.
77. Schartel B, Beck U, Bahr H, Hertwig A, Knoll U, Weise M. Sub-micrometre coatings as an infrared mirror: A new route to flame retardancy. *Fire and Materials*. 2011;36(8):671-7.
78. Fina A, Camino G. Ignition mechanisms in polymers and polymer nanocomposites. *Polymers for Advanced Technologies*. 2011;22(7):1147-55.
79. Morgan AB, Chu L-L, Harris JD. A flammability performance comparison between synthetic and natural clays in polystyrene nanocomposites. *Fire and Materials*. 2005;29(4):213-29.
80. Thomson HE, Drysdale DD. Flammability of plastics I: Ignition temperatures. *Fire and Materials*. 1987;11(4):163-72.
81. Kashiwagi T, Grulke E, Hilding J, Groth K, Harris R, Butler K, et al. Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites. *Polymer*. 2004;45(12):4227-39.
82. Bartholmai M, Schartel B. Assessing the performance of intumescent coatings using bench-scaled cone calorimeter and finite difference simulations. *Fire and Materials*. 2007;31(3):187-205.
83. Bartholmai M, Schriever R, Schartel B. Influence of external heat flux and coating thickness on the thermal insulation properties of two different intumescent coatings using cone calorimeter and numerical analysis. *Fire and Materials*. 2003;27(4):151-62.
84. Kempel F, Schartel B, Linteris GT, Stoliarov SI, Lyon RE, Walters RN, et al. Prediction of the mass loss rate of polymer materials: Impact of residue formation. *Combustion and Flame*. 2012;159(9):2974-84.
85. Despinasse M-C, Schartel B. Influence of the structure of aryl phosphates on the flame retardancy of polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene. *Polymer Degradation and Stability*. 2012;97(12):2571-80.
86. Zhang J, Delichatsios MA, Bourbigot S. Experimental and numerical study of the effects of nanoparticles on pyrolysis of a polyamide 6 (PA6) nanocomposite in the cone calorimeter. *Combustion and Flame*. 2009;156(11):2056-62.
87. Vovelle C, Delfau J-L, Reuillon M, Bransier J, Laraqui N. Experimental and Numerical Study of the Thermal Degradation of PMMA. *Combustion Science and Technology*. 1987;53(2-3):187-201.
88. Gilman J, Kashiwagi T, Giannelis E, Manias E, Lomakin S, Lichtenhan J, et al. Nanocomposites: radiative gasification and vinyl polymer flammability. *SPECIAL PUBLICATION-ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY*. 1998;224:203-21.
89. Kashiwagi T, Du F, Douglas JF, Winey KI, Harris RH, Shields JR. Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites. *Nature Materials*. 2005;4(12):928-33.

90. Kaspersma J, Doumen C, Munro S, Prins A-M. Fire retardant mechanism of aliphatic bromine compounds in polystyrene and polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*. 2002;77(2):325-31.
91. Dittrich B, Wartig K-A, Hofmann D, Mülhaupt R, Schartel B. Carbon black, multiwall carbon nanotubes, expanded graphite and functionalized graphene flame retarded polypropylene nanocomposites. *Polymers for Advanced Technologies*. 2013;24(10):916-26.
92. Hofmann D, Wartig K-A, Thomann R, Dittrich B, Schartel B, Mülhaupt R. Functionalized Graphene and Carbon Materials as Additives for Melt-Extruded Flame Retardant Polypropylene. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2013; 298(12): 1322-34.
93. Krishnamoorti R, Giannelis EP. Rheology of End-Tethered Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules*. 1997;30(14):4097-102.
94. Moniruzzaman M, Winey KI. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. *Macromolecules*. 2006;39(16):5194-205.
95. Reimschüssel HK, Shalaby SW, Pearce EM. On the Oxygen Index of Nylon 6. *Journal of Fire and Flammability*. 1973;4:299.
96. Wharton RK. Identification of two pass regimes for nylon-66 based rods in the critical oxygen index test. *Journal of Applied Polymer Science*. 1982;27(9):3193-7.
97. Isitman NA, Gunduz HO, Kaynak C. Nanoclay synergy in flame retarded/glass fibre reinforced polyamide 6. *Polymer Degradation and Stability*. 2009;94(12):2241-50.
98. Elias H-G. *An introduction to plastics: VCH Weinheim*; 1993.
99. Ou C, Ho M, Lin J. The Nucleating Effect of Montmorillonite on Crystallization of PET/Montmorillonite Nanocomposite. *Journal of Polymer Research*. 2003;10(2):127-32.
100. Chan C-M, Wu J, Li J-X, Cheung Y-K. Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. *Polymer*. 2002;43(10):2981-92.
101. Machado MAL, Valentini L, Biagiotti J, Kenny JM. Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotubes–polypropylene composites prepared by melt processing. *Carbon*. 2005;43(7):1499-505.
102. Gopakumar TG, Lee JA, Kontopoulou M, Parent JS. Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. *Polymer*. 2002;43(20):5483-91.
103. Kim SH, Ahn SH, Hirai T. Crystallization kinetics and nucleation activity of silica nanoparticle-filled poly(ethylene 2,6-naphthalate). *Polymer*. 2003;44(19):5625-34.
104. Du F, Guthy C, Kashiwagi T, Fischer JE, Winey KI. An infiltration method for preparing single-wall nanotube/epoxy composites with improved thermal conductivity. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2006;44(10):1513-9.

## LITERATURVERZEICHNIS

105. Castillo FY, Socher R, Krause B, Headrick R, Grady BP, Prada-Silvy R, et al. Electrical, mechanical, and glass transition behavior of polycarbonate-based nanocomposites with different multi-walled carbon nanotubes. *Polymer*. 2011;52(17):3835-45.
106. Lahelin M, Annala M, Nykänen A, Ruokolainen J, Seppälä J. In situ polymerized nanocomposites: Polystyrene/CNT and Poly(methyl methacrylate)/CNT composites. *Composites Science and Technology*. 2011;71(6):900-7.
107. Gojny FH, Wichmann MHG, Fiedler B, Kinloch IA, Bauhofer W, Windle AH, et al. Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites. *Polymer*. 2006;47(6):2036-45.
108. Dennis HR, Hunter DL, Chang D, Kim S, White JL, Cho JW, et al. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*. 2001;42(23):9513-22.
109. Han Z, Fina A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review. *Progress in Polymer Science*. 2011;36(7):914-44.
110. Shahil KMF, Balandin AA. Graphene–Multilayer Graphene Nanocomposites as Highly Efficient Thermal Interface Materials. *Nano Letters*. 2012;12(2):861-7.
111. Huxtable ST, Cahill DG, Shenogin S, Xue L, Ozisik R, Barone P, et al. Interfacial heat flow in carbon nanotube suspensions. *Nature Materials*. 2003;2(11):731-4.
112. McNally T, Pötschke P, Halley P, Murphy M, Martin D, Bell SEJ, et al. Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer*. 2005;46(19):8222-32.
113. Antoš K, Sedlář J. Influence of brominated flame retardant thermal decomposition products on HALS. *Polymer Degradation and Stability*. 2005;90(1):188-94.
114. Barontini F, Cozzani V, Cuzzola A, Petarca L. Investigation of hexabromocyclododecane thermal degradation pathways by gas chromatography/mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2001;15(9):690-8.
115. Barontini F, Marsanich K, Petarca L, Cozzani V. The Thermal Degradation Process of Tetrabromobisphenol A. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2004;43(9):1952-61.
116. Factor A. Thermal decomposition of 4,4'-isopropylidene bis-2,6-dibromophenol (tetrabromobisphenol-A). *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1973;11(7):1691-701.
117. Bierdel M, Buchholz S, Michele V, Mleczko L, Rudolf R, Voetz M, et al. Industrial production of multiwalled carbon nanotubes. *physica status solidi (b)*. 2007;244(11):3939-43.
118. Yakovlev A, Finaenov A, Zabud'kov S, Yakovleva E. Thermally expanded graphite: Synthesis, properties, and prospects for use. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2006;79(11):1741-51.

119. Murariu M, Dechief AL, Bonnaud L, Paint Y, Gallos A, Fontaine G, et al. The production and properties of polylactide composites filled with expanded graphite. *Polymer Degradation and Stability*. 2010;95(5):889-900.
120. Picard E, Vermogen A, Gérard JF, Espuche E. Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocomposite membranes prepared by melt blending: Influence of the clay content and dispersion state: Consequences on modelling. *Journal of Membrane Science*. 2007;292(1–2):133-44.
121. Wang ZF, Wang B, Qi N, Zhang HF, Zhang LQ. Influence of fillers on free volume and gas barrier properties in styrene-butadiene rubber studied by positrons. *Polymer*. 2005;46(3):719-24.
122. Kim H, Abdala AA, Macosko CW. Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecules*. 2010;43(16):6515-30.
123. Lum RM. Thermal decomposition of poly(butylene terephthalate). *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1979;17(1):203-13.
124. Levchik SV, Weil ED. A review on thermal decomposition and combustion of thermoplastic polyesters. *Polymers for Advanced Technologies*. 2004;15(12):691-700.
125. Braun U, Schartel B. Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine cyanurate in glass-fibre-reinforced poly(1,4-butylene terephthalate). *Macromolecular Materials and Engineering*. 2008;293(3):206-17.
126. Braun U, Bahr H, Sturm H, Schartel B. Flame retardancy mechanisms of metal phosphinates and metal phosphinates in combination with melamine cyanurate in glass-fiber reinforced poly(1,4-butylene terephthalate): the influence of metal cation. *Polymers for Advanced Technologies*. 2008;19(6):680-92.
127. Vannier A, Duquesne S, Bourbigot S, Alongi J, Camino G, Delobel R. Investigation of the thermal degradation of PET, zinc phosphinate, OMPOSS and their blends—Identification of the formed species. *Thermochimica Acta*. 2009;495(1–2):155-66.
128. Ramani A, Hagen M, Hereid J, Zhang J, Delichatsios M. Interaction of a phosphorus-based FR, a nanoclay and PA6. Part 2 interaction of the complete PA6 polymer nanocomposites. *Fire and Materials*. 2010;34(2):77-93.
129. Gallo E, Schartel B, Braun U, Russo P, Acierno D. Fire retardant synergisms between nanometric Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and aluminum phosphinate in poly(butylene terephthalate). *Polymers for Advanced Technologies*. 2011;22(12):2382-91.
130. Brehme S, Schartel B, Goebbels J, Fischer O, Pospiech D, Bykov Y, et al. Phosphorus polyester versus aluminium phosphinate in poly(butylene terephthalate) (PBT): Flame retardancy performance and mechanisms. *Polymer Degradation and Stability*. 2011;96(5):875-84.
131. Zanetti M, Bracco P, Costa L. Thermal degradation behaviour of PE/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2004;85(1):657-65.

132. Tidjani A, Wald O, Pohl M-M, Hentschel MP, Schartel B. Polypropylene-graft-maleic anhydride-nanocomposites: I--Characterization and thermal stability of nanocomposites produced under nitrogen and in air. *Polymer Degradation and Stability*. 2003;82(1):133-40.
133. Levchik S, Wilkie CA. Char formation. Fire retardancy of polymeric materials. 2000:171-215.
134. Camino G, Costa L, Trossarelli L. Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part I—Thermal degradation of ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures. *Polymer Degradation and Stability*. 1984;6(4):243-52.
135. Duquesne S, Le Bras M, Bourbigot S, Delobel R, Camino G, Eling B, et al. Mechanism of fire retardancy of polyurethanes using ammonium polyphosphate. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001;82(13):3262-74.
136. Schartel B, Weiss A, Mohr F, Kleemeier M, Hartwig A, Braun U. Flame Retarded Epoxy Resins by Adding Layered Silicate in Combination with the Conventional Protection-Layer-Building Flame Retardants Melamine Borate and Ammonium Polyphosphate. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010;118(2):1134-43.
137. Bugajny M, Bras ML, Bourbigot S. New approach to the dynamic properties of an intumescent material. *Fire and Materials*. 1999;23(1):49-51.
138. Jimenez M, Duquesne S, Bourbigot S. Characterization of the performance of an intumescent fire protective coating. *Surface and Coatings Technology*. 2006;201(3–4): 979-87.
139. Jimenez M, Duquesne S, Bourbigot S. High-Throughput Fire Testing for Intumescent Coatings. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2006;45(22): 7475-81.
140. Vannier A, Duquesne S, Bourbigot S, Castrovinci A, Camino G, Delobel R. The use of POSS as synergist in intumescent recycled poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*. 2008;93(4):818-26.
141. Kim S. Flame retardancy and smoke suppression of magnesium hydroxide filled polyethylene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2003;41(9):936-44.
142. Haurie L, Fernández AI, Velasco JI, Chimenos JM, Lopez Cuesta J-M, Espiell F. Thermal stability and flame retardancy of LDPE/EVA blends filled with synthetic hydromagnesite/aluminium hydroxide/montmorillonite and magnesium hydroxide/aluminium hydroxide/montmorillonite mixtures. *Polymer Degradation and Stability*. 2007;92(6):1082-7.
143. Braun U, Schartel B. Flame retardant mechanisms of red phosphorus and magnesium hydroxide in high impact polystyrene. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2004;205(16):2185-96.
144. Hornsby PR, Wang J, Rothern R, Jackson G, Wilkinson G, Cossick K. Thermal decomposition behaviour of polyamide fire-retardant compositions containing magnesium hydroxide filler. *Polymer Degradation and Stability*. 1996;51(3):235-49.

145. Beyer G. Flame retardant properties of EVA-nanocomposites and improvements by combination of nanofillers with aluminium trihydrate. *Fire and Materials*. 2001;25(5): 193-7.
146. Marosfoi BB, Garas S, Bodzay B, Zubonyai F, Marosi G. Flame retardancy study on magnesium hydroxide associated with clays of different morphology in polypropylene matrix. *Polymers for Advanced Technologies*. 2008;19(6):693-700.
147. Hornsby PR. The application of magnesium hydroxide as a fire retardant and smoke-suppressing additive for polymers. *Fire and Materials*. 1994;18(5):269-76.
148. Scharfel B, Bartholmai M, Knoll U. Some comments on the use of cone calorimeter data. *Polymer Degradation and Stability*. 2005;88(3):540-7.
149. Scharfel B, Braun U, Schwarz U, Reinemann S. Fire retardancy of polypropylene/flax blends. *Polymer*. 2003;44(20):6241-50.
150. Schall N, Engelhardt T, Simmler-Hübenthal H, Beyer G. Flameproof polymer composition. US 6750282 B1, Bevollmächtigter: Süd-Chemie AG. Patenterteilung: 15. Juni 2004.





## VERZEICHNIS DER ERFOLGTEN PUBLIKATIONEN

### IN FACHZEITSCHRIFTEN UND ALS BUCHBEITRÄGE

- Bettina Dittrich, K.-A. Wartig, D. Hofmann, R. Mülhaupt, B. Schartel, Flame retardancy through carbon nanomaterials: Carbon black, multiwall nanotubes, expanded graphite, multi-layer graphene and graphene in polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, 98 (2013), 1495-1505.
- Bettina Dittrich, K.-A. Wartig, D. Hofmann, R. Mülhaupt, B. Schartel, Carbon Black, multiwall carbon nanotubes, expanded graphite and functionalized graphene flame retarded polypropylene nanocomposites, *Polymers for Advanced Technologies*, 24 (2013), 916-926.
- Bettina Dittrich, K.-A. Wartig, D. Hofmann, R. Mülhaupt, B. Schartel, The influence of layered, spherical and tubular carbon nanomaterials' concentration on the flame retardancy of polypropylene, *Polymer Composites* (eingereicht).
- D. Hofmann, K.-A. Wartig, R. Thomann, Bettina Dittrich, B. Schartel, R. Mülhaupt, Functionalized graphene and carbon materials as additives for melt-extruded flame retardant polypropylene, *Macromolecular Materials and Engineering*, 298 (2013), 1322-1334.
- A. Fina, F. Cuttica, J. Feng, Bettina Dittrich, B. Schartel, G. Camino, Experimental measurements on pre-ignition thermal/physical/chemical evolution in condensed phase: the key to understand polymer nanocomposites ignition, in: *Flame Retardancy and Protection of Materials: Recent Advances and Current Perspectives*, Springer (eingereicht).
- Bettina Dittrich, B. Schartel, D. Hofmann, K.-A. Wartig, R. Mülhaupt, Carbon black, multiwall nanotubes and graphene – promising approach to flame retarded nanocomposites?, In: *23<sup>rd</sup> Annual Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*, C. Wilkie (Ed.), BCC, Wellesley, 2012.

### VORTRÄGE UND POSTER AUF INTERNATIONALEN TAGUNGEN

- Bettina Dittrich, B. Schartel, D. Hofmann, K.-A. Wartig, R. Mülhaupt, *Carbon black, multiwall nanotubes and graphene – promising approach to flame retarded nanocomposites?*, 23<sup>rd</sup> Annual Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, 21. – 23. Mai 2012, Stamford (CT), USA.
- Bettina Dittrich, B. Schartel, K.-A. Wartig, D. Hofmann, R. Mülhaupt, *Graphene – Born in Fire to Kill Fire*, 14th European Meeting on Flame Retardancy and Protection of Materials, 30. Juni – 04. Juli 2013, Lille, Frankreich.
- Bettina Dittrich, B. Schartel, A. Meyer-Plath, S. Petrov, R. Mach, D. Hofmann, F. Tölle, K.-A. Wartig, R. Mülhaupt, *Born in Fire to Kill Fire*, Makromolekulares Kolloquium 2012, 23. – 25. Februar 2012, Freiburg (Breisgau).
- K.-A. Wartig, D. Hofmann, Bettina Dittrich, B. Schartel, R. Mülhaupt, *Functionalized graphene as carbon nanofiller for improving mechanical, electrical and flame retardant properties of polypropylene*, Eurofillers 2013, 25. – 29. August 2013, Bratislava, Slowakei.



## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Tab. I: Verzeichnis der verwendeten Materialnamen

Abkürzung	Vollständige Bezeichnung
G	Graphen
CB	Carbon Black (Ruß)
CNT	Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren
EG40/60	Expandierter Graphit
MLG	Multilagen Graphen
PP	Polypropylen
PP-FR	Halogenhaltig flammgeschütztes Polypropylen
PBT	Polybutylenterephthalat
BDDP	Tetrabromobisphenol A bis(2,3-dibromopropylether)
AlPi	Aluminiumdiethylphosphinat
APP	Ammoniumpolyphosphat
MH	Magnesiumhydroxid
GO	Graphitoxid

Tab. II: Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abkürzung	Englische Bezeichnung	Deutsche Bezeichnung
TG	Thermogravimetry	Thermogravimetrie
FTIR	Fourier-transformed infrared spectroscopy	Fourier-Transformations-Infrarot Spektroskopie
T <sub>onset</sub>		Temperatur Abbaubeginn
T <sub>max</sub>		Temperatur maximale Abbaurate
T <sub>end</sub>		Temperatur Abbauende
MLR	Mass loss rate	Massenverlustrate

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

$\mu$ -CT	Micro computed tomography	Mikro-Computertomographie
REM	Scanning electron microscopy	Rasterelektronenmikroskop
TEM	Transmission electron microscopy	Transmissionselektronenmikroskop
DSC	Differential scanning calorimetry	Dynamische Differenzkalorimetrie
$a_s$	Apparent absorption coefficient	Scheinbarer Absorptionskoeffizient
FEM	Finite element method	Finite-Elemente-Methode
OI	Oxygen index	Sauerstoffindex
UL	Underwriters Laboratory	
$T_K$	Cristallization temperature	Kristallisationstemperatur
HRR	Heat release rate	Wärmeabgaberate
PHRR	Peak heat release rate	Maximale Wärmeabgaberate
THE	Total heat evolved	Brandlast
TML	Total mass loss	Gesamtmassenverlust
FIGRA	Fire growth rate index	Brandausbreitungsrate
THE/TML	Effective heat of combustion	Effektive Verbrennungswärme

---

## ANHANG

### VERWENDETE MATERIALIEN UND HERSTELLUNG DER PROBEN

#### **VERWENDETE MATERIALIEN**

Die untersuchten Komposite basieren auf schlagzähmodifiziertem Polypropylen (PP, Moplen EP300K, LyondellBasell, Frankfurt, Deutschland), halogenhaltig flammgeschütztem Polypropylen (PP-FR, Hostacom PPR 7342 FL, LyondellBasell) und Polybutylenterephthalat (PBT, Ultradur B 4520, BASF, Ludwigshafen, Deutschland). PP-FR besteht aus PP mit Tetrabromobisphenol A bis(2,3-dibromopropylether) (BDDP) und dem Synergisten  $Sb_2O_3$  als Flammschutzmittel.

Zur Herstellung der Kohlenstoff Komposite wurden sechs Kohlenstoffmaterialien unterschiedlicher Morphologie verwendet: Carbon Black (CB, spezifische Oberfläche  $1040 \text{ m}^2/\text{g}$ , Printex XE 2-B, Orion Engineered Carbons, Hanau, Deutschland), mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (CNT,  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ , Baytubes C150 P, Bayer Material Science, Leverkusen, Deutschland), zwei expandierte Graphite (EG40,  $44 \text{ m}^2/\text{g}$ , VEG 98-40 und EG60,  $52 \text{ m}^2/\text{g}$ , VEG 98-60, AMG Mining AG, Hauzenberg, Deutschland), Multilagengraphen (MLG,  $244 \text{ m}^2/\text{g}$ , VEG 98-250, AMG Mining AG) und thermisch reduziertes Graphitoxid (G,  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  bzw.  $750 \text{ m}^2/\text{g}$ , Universität Freiburg, Deutschland). G mit  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  spezifischer Oberfläche wurde für den Vergleich der Kohlenstofffüllstoffe und die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit verwendet; G mit  $750 \text{ m}^2/\text{g}$  wurde für die Herstellung der Graphen-Flammschutzmittel-Systeme verwendet.

Für die Kombination mit Graphen wurden drei unterschiedliche Flammschutzmittel-Systeme benutzt: Der Mineralfüllstoff Magnesiumhydroxid (MH) Magnifin H-10 MH von Albemarle, das intumeszente Ammoniumpolyphosphat (APP) basierte System Budit 3167 von der Chemischen Fabrik Budenheim (Budenheim, Deutschland) und Aluminiumdiethylphosphinat (AlPi) Exolit OP 1240 von Clariant.

#### **HERSTELLUNG DES GRAPHEN-FÜLLSTOFFS G**

Die Herstellung von G erfolgte durch Oxidation von Graphit (natürlicher Graphit, KFL 99.5, AMG Mining AG) über die Hummers Methode. Die angegebenen Mengen sind pro 10 g Graphit angegeben. Das Graphit wurde in 250 ml konzentrierter Schwefelsäure dispergiert und 5 g  $NaNO_3$  wurden unter Rühren zugegeben. Nach einer Stunde Rühren wurde die Dispergierung mithilfe von Eiswasser auf  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  herunter gekühlt. Anschließend wurden 30 g  $KMnO_4$  innerhalb von 5 Stunden zur Dispergierung gegeben und für weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Dispergierung wurde in 0,5 L Eiswasser gegossen, wodurch die Oxidationsreaktion unterbrochen wurde. Die Zugabe einiger Milliliter  $H_2O_2$  führte zur Zerstörung des überschüssigen  $KMnO_4$ . Das entstandene Graphitoxid (GO) wurde abfiltriert und mit wässriger HCL Lösung gespült bis kein  $BaSO_4$  mehr aus einer wässrigen  $BaCl_2$  Lösung ausfiel. Das GO wurde solange mit Wasser gewaschen bis der Chlorrest mit  $AgNO_3$  negativ ausfiel. Nach Gefriertrocknung wurde das GO mit der empirischen Formel  $C_6O_3H_2$  in einem Drehrohrföfen durch schnelles Aufheizen auf  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Stickstoffatmosphäre thermisch reduziert. Dabei entstand thermisch reduziertes Graphitoxid (G) als schwarzes Pulver mit sehr geringer Dichte, das ohne weitere Aufreinigung verwendet wurde.

### **HERSTELLUNG DER PP UND PP-FR PROBENKÖRPER**

Die Herstellung der PP und PP-FR basierten Proben erfolgte durch Projektpartner im Verbundprojekt FUNgraphen an der Universität Freiburg. Dazu wurde die für die jeweilige Füllstoffkonzentration benötigte Menge an Kohlenstoffmaterial in Aceton mittels Ultraschall (Bandelin Sonopuls K76, Berlin, Deutschland) dispergiert. Dabei wurde mit einer Konzentration von 5 g Kohlenstoffmaterial pro Liter Aceton gearbeitet. Die Kunststoffe wurden mit einer Schneidmühle (Hellweg M50/80, Rötgen, Deutschland) gemahlen und mit der Kohlenstoffpartikel / Aceton Dispergierung vermischt. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt. Nach Trocknung des mit Kohlenstoffmaterial überzogenen Kunststoffpulvers über Nacht bei 60 °C, wurde das Material extrudiert. Die Flammenschutzmittel APP und MH wurden in einem Taumelmischer mit dem vorbereiteten Kunststoffpulver vermischt. Zur Extrusion der Composite wurde ein Gleichdralldoppelschneckenknetzer (Collin Teach-Line ZK 25 T, Dr. Collin GmbH, Ebersberg, Deutschland, L/D 24,  $T_{\max}$ : 210 °C) mit 120 rpm und einer durchschnittlichen Verweilzeit von einer Minute verwendet.

Das erhaltene Granulat wurde bei 65 °C und 20 mbar über Nacht getrocknet. Die Probenkörper zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurden auf einer Ferromatik Milacron K40E (Ferromatik Milacron, Malterdingen, Deutschland,  $T_{\max}$ : 210 °C,  $T_{\text{mold}}$ : 30 °C,  $p_{\max}$ : 50 bar) spritzgegossen. Die Probenkörper für Sauerstoffindex, UL 94 und Cone Calorimeter wurden auf einer K 65/180/55 CX V (Krauss Maffei, München, Deutschland,  $T_{\max}$ : 210 °C,  $T_{\text{mold}}$ : 30 °C,  $p_{\max}$ : 900 bar) im Rahmen des Verbundprojekts FUNgraphen an der Universität Bayreuth spritzgegossen.

### **HERSTELLUNG DER PBT PROBENKÖRPER**

Die Herstellung der PBT basierten Proben erfolgte durch Projektpartner im Verbundprojekt FUNgraphen an der Universität Bayreuth. Das Aufziehen der Kohlenstofffüllstoffe auf PBT für ein Masterbatch mit 10 Gew.% Füllstoffkonzentration erfolgte an der Universität Freiburg nach der oben beschriebene Methode. Das Masterbatch wurde an der Universität Bayreuth in einem Gleichdralldoppelschneckenknetzer Brabender DSE 20/40 (Brabender, Duisburg, Deutschland) extrudiert. In einem zweiten Extrusionsschritt wurden das Masterbatch auf die gewünschte Füllstoffkonzentration verdünnt und anschließend auf einer K 65/180/55 CX V (Krauss Maffei, München, Deutschland,  $T_{\max}$ : 210 °C,  $T_{\text{mold}}$ : 30 °C,  $p_{\max}$ : 900 bar) spritzgegossen.

## ERGÄNZENDE ABBILDUNGEN UND TABELLEN

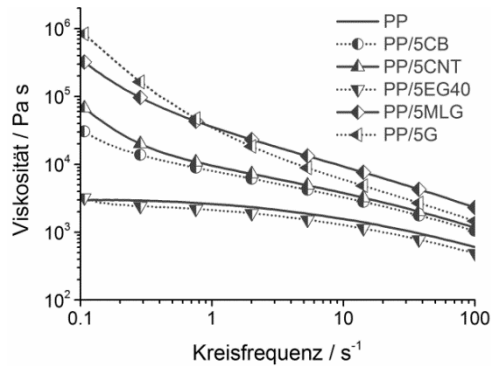


Abb. I: Viskosität der PP Komposite in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz

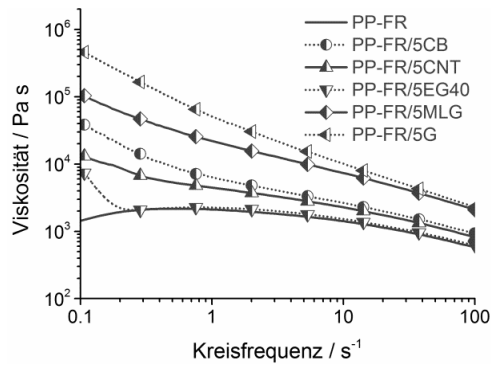


Abb. II: Viskosität der PP-FR Komposite in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz

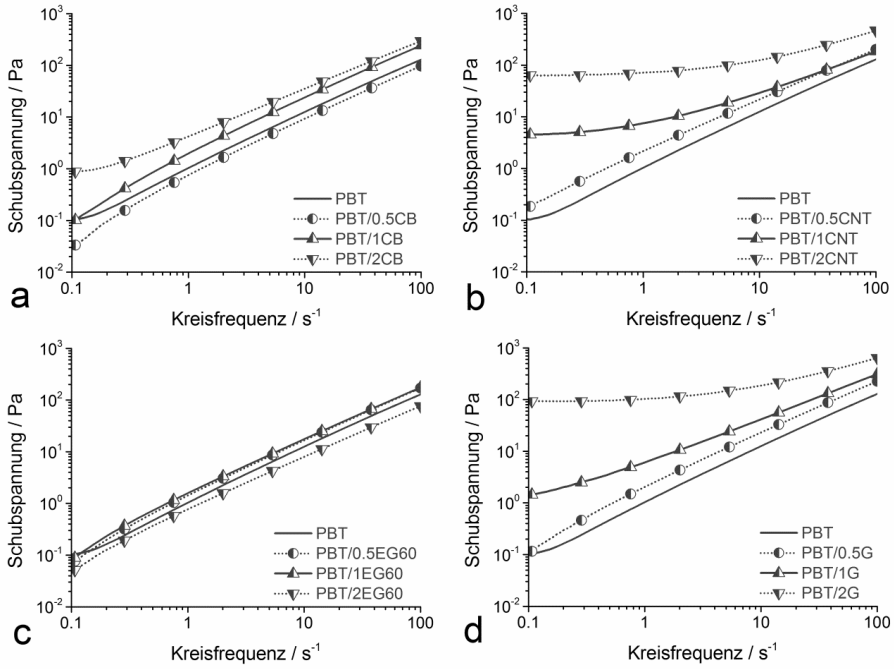


Abb. III: Entwicklung der Schubspannung der PBT Komposite mit steigenden Konzentrationen von a) CB, b) CNT, c) EG60, d) G

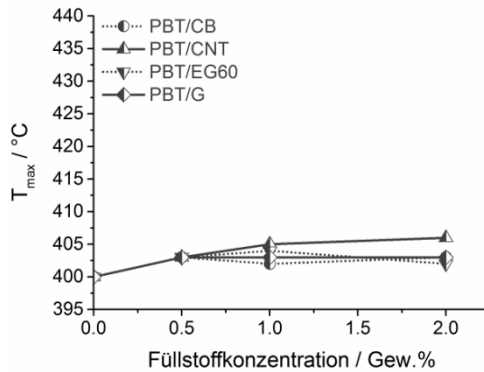


Abb. IV: T<sub>max</sub> des PBT Abbaus in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration in PBT Kompositen



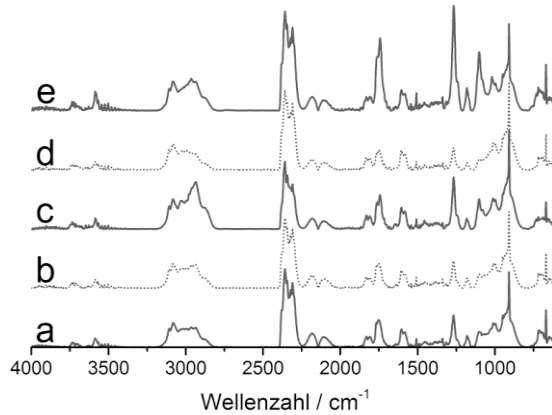


Abb. V: FTIR Spektren der PBT Pyrolyseprodukte aus PBT Kompositen zum Zeitpunkt des maximalen Massenverlustes; a) PBT, b) PBT/2CB, c) PBT/2CNT, d) PBT/2EG60, e) PBT/2G

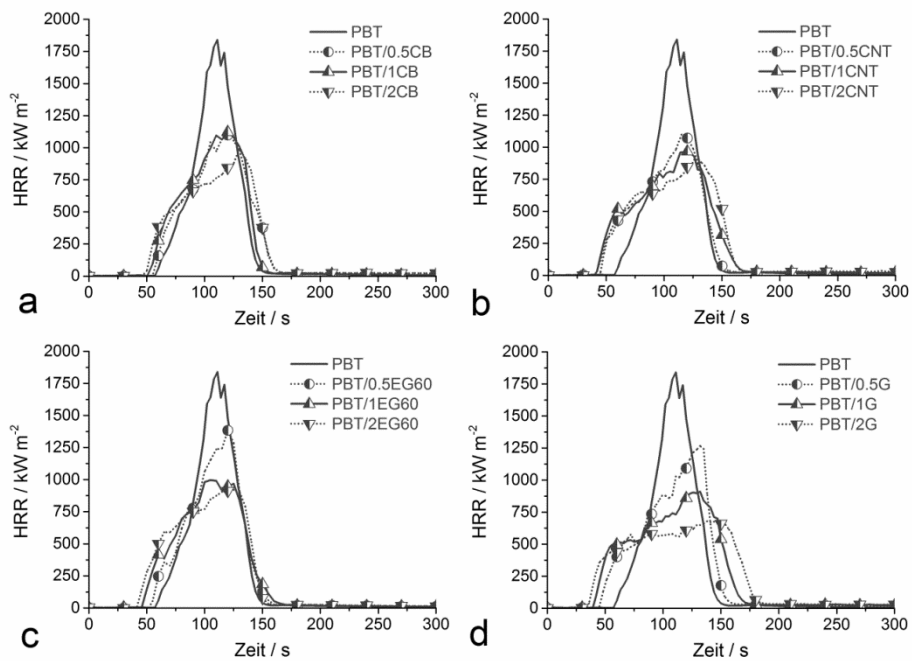


Abb. VI: Einfluss steigender Konzentrationen von a) CB, b) CNT, c) EG60 und d) G auf die Wärmeabgaberraten der PBT Komposite

**KENNDATEN DER PYROLYSE**

Tab. III: Kenndaten der Pyrolyse von PP Kohlenstoffpartikel Kompositen unter Stickstoffatmosphäre

	$T_{\text{onset}}$ [°C]	$T_{\text{max}}$ [°C]	Rückstand [Gew. %]
PP	421	460	0
PP/5CB	449	474	4,8
PP/5CNT	446	470	5,2
PP/5EG40	424	459	4,5
PP/5EG60	423	461	4,6
PP/5MLG	450	474	4,5
PP/0.5G	423	461	0,7
PP/1G	434	463	0,2
PP/2G	450	471	1,8
PP/5G	452	475	4,8

Tab. IV: Kenndaten der Pyrolyse von PP-FR Kohlenstoffpartikel Kompositen unter Stickstoffatmosphäre

	1. Abbauschritt		2. Abbauschritt		
	T <sub>max</sub> [°C]	Δ Masse [Gew. %]	T <sub>onset</sub> [°C]	T <sub>max</sub> [°C]	Rückstand [Gew. %]
PP-FR	313	4,9	409	460	0,9
PP-FR/0.5CB	321	4,9	410	462	1,3
PP-FR/1CB	323	4,8	413	465	1,4
PP-FR/2CB	315	4,3	415	468	2,7
PP-FR/5CB	305	4,0	433	470	5,4
PP-FR/7.5CB	297	3,9	434	469	8,3
PP-FR/0.5CNT	321	5,1	414	461	1,3
PP-FR/1CNT	321	5,0	415	462	1,6
PP-FR/2CNT	324	4,9	419	466	2,7
PP-FR/5CNT	324	4,6	421	467	5,0
PP-FR/7.5CNT	322	4,5	431	468	8,0
PP-FR/0.5EG40	312	5,0	410	461	1,1
PP-FR/1EG40	315	4,9	410	461	1,5
PP-FR/2EG40	314	4,9	411	460	2,4
PP-FR/5EG40	314	4,6	411	459	5,2
PP-FR/7.5EG40	311	4,2	410	458	7,6
PP-FR/0.5G	313	4,5	412	466	1,1
PP-FR/1G	317	4,3	418	469	1,8
PP-FR/2G	312	4,1	432	472	2,5
PP-FR/5G	295	3,7	445	473	5,6
PP-FR/7.5G	276	3,2	446	471	8,0
PP-FR/5EG60	302	4,5	411	460	5,4
PP-FR/5MLG	289	3,5	449	473	5,9

ANHANG

Tab. V: Kenndaten der Pyrolyse von PBT Kohlenstoffpartikel Kompositen unter Stickstoffatmosphäre

	$T_{\text{onset}}$ [°C]	$T_{\text{max}}$ [°C]	Rückstand [Gew. %]
PBT	372	400	5,4
PBT/0.5CB	371	403	7,3
PBT/1CB	371	402	7,6
PBT/2CB	372	403	9,1
PBT/0.5CNT	373	403	5,4
PBT/1CNT	374	405	6,5
PBT/2CNT	375	406	7,5
PBT/0.5EG60	371	403	6,9
PBT/1EG60	371	404	7,1
PBT/2EG60	372	402	7,4
PBT/0.5G	372	403	1,2
PBT/1G	372	403	7,1
PBT/2G	371	403	10,2

Tab. VI: Kenndaten der Pyrolyse der G / AlPi Kombination in PBT unter Stickstoffatmosphäre

	1. Abbauschritt			2. Abbauschritt		
	$T_{\text{onset}}$ [°C]	$T_{\text{max}}$ [°C]	$\Delta$ Masse [Gew. %]	$T_{\text{onset}}$ [°C]	$T_{\text{max}}$ [°C]	Rückstand [Gew. %]
AlPi				401	438	37
PBT/8AlPi	362	401	87	467	482	8
PBT/8AlPi/2G	367	402	86	476	495	9

Tab. VII: Kenndaten der Pyrolyse der G / APP Kombination in PP in Luft

	1. Abbauschritt		2. Abbauschritt		3. Abbauschritt	
	$T_{\text{onset}} - T_{\text{end}} [^{\circ}\text{C}]$	$\Delta \text{ Masse} [\text{Gew.}\%]$	$T_{\text{onset}} - T_{\text{end}} [^{\circ}\text{C}]$	$\Delta \text{ Masse} [\text{Gew.}\%]$	$T_{\text{onset}} - T_{\text{end}} [^{\circ}\text{C}]$	Rückstand [Gew. %]
PP			274 – 367	96	461 - 526	0
APP			291 – 415	37	513 - 783	3
PP/APP	253 - 325	5	325 – 422	67	567 – 725	3
PP/APP/0.5G	260 - 330	5	330 – 415	67	550 – 713	5
PP/APP/1G	258 - 328	4	328 – 445	70	544 – 720	3
PP/APP/2G	253 - 322	4	322 – 457	72	557 – 713	1

Tab. VIII: Kenndaten der Pyrolyse der G / MH Kombination in PP unter Stickstoffatmosphäre

	1. Abbauschritt			2. Abbauschritt		
	$T_{\text{onset}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{max}} [^{\circ}\text{C}]$	$\Delta \text{ Masse} [\text{Gew.}\%]$	$T_{\text{onset}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{max}} [^{\circ}\text{C}]$	Rückstand [Gew. %]
MH	340	374	27			68
PP/53MH	343	390	19	438	466	35
PP/53MH/1G	339	397	17	443	468	35
PP/54MH	346	390	19	440	467	37
PP/54MH/1G	340	397	17	451	473	37
PP/59MH	340	393	19	439	464	39
PP/59MH/1G	338	397	17	455	474	41
PP/60MH	336	389	20	427	453	40
PP/60MH/1G	339	395	19	445	468	42

**KENNDATEN DES BRANDVERHALTENS**

Tab. IX: Kenndaten des Brandverhaltens von PP Kohlenstoffpartikel Kompositen bei 50 kW/m<sup>2</sup> Bestrahlung

	PHRR [kW/m <sup>2</sup> ]	THE [MJ/m <sup>2</sup> ]	Rückstand [Gew.%]	THE/TML [MJ/m <sup>2</sup> *g]
PP	2011	106	0	4,1
PP/5CB	765 (-62%)	103	5,0	4,1
PP/5CNT	855 (-57%)	100	4,9	4,1
PP/5EG40	1129 (-44%)	105	4,7	4,1
PP/5EG60	1104 (-45%)	105	4,5	4,2
PP/5MLG	570 (-72%)	96	3,9	3,9
PP/0.5G	1421 (-29%)	111	1,0	4,2
PP/1G	1392 (-31%)	110	1,0	4,2
PP/2G	772 (-62%)	96	2,0	3,7
PP/5G	532 (-74%)	97	4,5	3,8

Tab. X: Kenndaten des Brandverhaltens von PP-FR Kohlenstoffpartikel Kompositen bei 50 kW/m<sup>2</sup> Bestrahlung

	PHRR [kW/m <sup>2</sup> ]	THE [MJ/m <sup>2</sup> ]	Rückstand [Gew.%]	THE/TML [MJ/m <sup>2</sup> *g]
PP-FR	1909	97	0	3,7
PP-FR/0.5CB	1300 (-32%)	95	1,1	3,6
PP-FR/1CB	1255 (-34%)	95	2,2	3,6
PP-FR/2CB	1086 (-43%)	94	2,7	3,6
PP-FR/5CB	867 (-55%)	92	6,5	3,6
PP-FR/0.5CNT	1382 (-28%)	96	1,1	3,6
PP-FR/1CNT	1184 (-38%)	96	1,6	3,6
PP-FR/2CNT	1171 (-39%)	94	3,0	3,6
PP-FR/5CNT	1027 (-46%)	91	6,6	3,5
PP-FR/0.5EG40	1538 (-19%)	97	1,0	3,7
PP-FR/1EG40	1564 (18%)	97	1,5	3,7
PP-FR/2EG40	1363 (-29%)	96	2,1	3,7
PP-FR/5EG40	1008 (-47%)	93	5,4	3,6
PP-FR/5EG60	1122 (-41%)	93	5,4	3,6
PP-FR/5MLG	612 (-68%)	88	7,0	3,5
PP-FR/0.5G	1270 (-33%)	97	0,6	3,6
PP-FR/1G	1007 (-47%)	97	1,1	3,6
PP-FR/2G	724 (-62%)	94	2,8	3,5
PP-FR/5G	489 (-74%)	86	5,6	3,5

## ANHANG

Tab. XI: Kenndaten des Brandverhaltens von PBT Kohlenstoffpartikel Kompositen bei 50 kW/m<sup>2</sup> Bestrahlung

	PHRR [kW/m <sup>2</sup> ]	THE [MJ/m <sup>2</sup> ]	Rückstand [Gew.%]	THE/TML [MJ/m <sup>2</sup> *g]
PBT	1840	79	3,1	2,1
PBT/0.5CB	1108 (-40%)	68	4,0	1,9
PBT/1CB	1145 (-38%)	69	4,2	1,9
PBT/2CB	967 (-47%)	67	6,3	1,9
PBT/0.5CNT	1096 (-40%)	68	4,3	1,9
PBT/1CNT	949 (-48%)	71	4,5	2,0
PBT/2CNT	913 (-50%)	70	6,1	2,0
PBT/0.5EG60	1349 (-27%)	70	4,3	2,0
PBT/1EG60	1028 (-44%)	69	4,9	1,9
PBT/2EG60	938 (-49%)	68	5,6	1,9
PBT/0.5G	1255 (-32%)	76	3,5	2,1
PBT/1G	962 (-48%)	75	4,2	2,1
PBT/2G	679 (-63%)	72	7,2	2,0

Tab. XII: Kenndaten des Brandverhaltens der Kombination AlPi / G in PBT bei 50 kW/m<sup>2</sup> Bestrahlung

	PHRR [kW/m <sup>2</sup> ]	THE [MJ/m <sup>2</sup> ]	Rückstand [Gew.%]	THE/TML [MJ/m <sup>2</sup> *g]
PBT/8AlPi	1093 (-41%)	53	6,3	1,5
PBT/8AlPi/2G	488 (-73%)	54	7,5	1,5



Tab. XIII: Kenndaten des Brandverhaltens der Kombination APP / G in PP bei 50 kW/m<sup>2</sup> Bestrahlung

	PHRR [kW/m <sup>2</sup> ]	THE [MJ/m <sup>2</sup> ]	Rückstand [Gew.%]	THE/TML [MJ/m <sup>2</sup> *g]
PP/APP	254 (-88%)	86	14	3,2
PP/APP/0.5G	243 (-88%)	93	16	3,6
PP/APP/1G	230 (-89%)	93	16	3,6
PP/APP/2G	216 (-89%)	79	17	3,1

Tab. XIV: Kenndaten des Brandverhaltens der Kombination MH / G in PP bei 50 kW/m<sup>2</sup> Bestrahlung

	PHRR [kW/m <sup>2</sup> ]	THE [MJ/m <sup>2</sup> ]	Rückstand [Gew.%]	THE/TML [MJ/m <sup>2</sup> *g]
PP/53MH	240 (-88%)	81	33	3,2
PP/53MH/1G	203 (-90%)	82	34	3,2
PP/54MH	241 (-88%)	78	36	3,1
PP/54MH/1G	195 (-90%)	79	36	3,1
PP/59MH	226 (-89%)	75	38	3,0
PP/59MH/1G	181 (-91%)	75	38	3,0
PP/60MH	225 (-89%)	72	40	2,9
PP/60MH/1G	190 (-91%)	72	41	3,0

Tab. XV: Perkolationschwellen der elektrischen Leitfähigkeit von PBT Kohlenstoffpartikel Kompositen

PBT/...	CB	CNT	EG60	G
Perkolationschwelle x [Gew.%]	1 < x < 2	x < 0,5	x > 2	0,5 < x < 1