

Dipl.-Chem. Birgit Perret

**Neuartige halogenfreie Flammenschutzmittel
für schnell härtende Epoxidharzsysteme
und deren kohlefaserverstärkte Komposite
in Automobilbau und Luftfahrt**

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

Impressum

**Neuartige halogenfreie Flammenschutzmittel
für schnell härtende Epoxidharzsysteme
und deren kohlefaserverstärkte Komposite
in Automobilbau und Luftfahrt**

2012

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

Internet: www.bam.de

Copyright © 2012 by

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Layout: BAM-Referat Z.8

ISSN 1613-4249

ISBN 978-3-9815134-7-9

Neuartige halogenfreie Flammschutzmittel für schnell härtende Epoxidharzsysteme und deren kohlefaserverstärkte Komposite in Automobilbau und Luftfahrt

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

Dipl. Chem. BIRGIT PERRET

aus Forst/L

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Manfred Hennecke

2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Rainer Haag

Disputation am 29. August 2012

Berlin 2012

DANKSAGUNG

Herrn Prof. Dr. Manfred Hennecke und Herrn Prof. Dr. Rainer Haag gilt mein Dank für die Übernahme der Begutachtung und Betreuung meiner Arbeit.

Insbesondere gilt mein Dank Dr. habil. Bernhard Schartel, für die Betreuung vor Ort und die Bereitstellung des Themas. Die Gewährung des nötigen forschersichen Freiraums und seine kritischen und konstruktiven Anregungen und Diskussionen haben wesentlich zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen. Vielen Dank auch für sein Vertrauen, dass er mir entgegen gebracht hat und für die Ehre, ihn auf einer Konferenz vertreten zu dürfen.

Besonders herzlichst danke ich Henrick Seefeldt für seine fast schon selbstlose Hilfsbereitschaft in vielen, nicht nur fachlichen Dingen. Vielen Dank auch fürs Zuhören.

Besonderer Dank gilt meinen Kollegen der AG „Flammschutz von Polymeren“, insbesondere Sven Brehme, Guang-Mei Wu, Eliza Wawrzyn, Patrick Klack, Marie-Claire Despinasse und Ronny Linke für die Durchführung von Messungen, als mir der Zugang zum Labor verwehrt geblieben ist. Des Weiteren gilt mein Dank Horst Bahr für die Durchführung von Cone-Versuchen und seine Hilfsbereitschaft über das fachliche hinaus. Bei ihnen und den weiteren Mitgliedern dieser Arbeitsgruppe Florian Kempel, Dr. Emanuela Gallo, Bettina Dittrich, John Burbank und Andreas Hörold bedanke ich mich für die fachlichen und nicht-fachlichen Diskussionen und für die tolle wissenschaftliche Zusammenarbeit. Letzterem gilt mein besonderer Dank für seine Ermunterungen hinsichtlich des Ortswechsels, den ich zum Ende meiner Doktorarbeit schmerzlichst habe vollziehen müssen.

Mein Dank gilt auch allen weiteren Kollegen der BAM, insbesondere Dr. Jürgen Goebels und Dietmar Meinel für die Durchführung der μ -CT-Messungen, Stefan Zirker für die Messungen der Wärmeleitfähigkeit und Dr. Volker Wachtendorf für die Stunden am Makroskop, auch wenn ich die Ergebnisse letztendlich nicht verwendet habe. Sabine Kowallik danke ich für die Übernahme einiger administrativer Angelegenheiten.

Diese Arbeit entstand im Rahmen eines DFG-Projekts in Kooperation mit dem Karlsruhe Institute of Technology (KIT) und dem Institute of Polymer Engineering der Universität Bayreuth. Vielen Dank an dieser Stelle meinen Projektpartnern Prof. Dr. Manfred Döring, Dr. Michael Ciesielski, Patrick Müller, Dr. Jan Diederichs, Dr. Yana Bykov und Kai Stöß aus Karlsruhe und Prof. Dr. Volker Altstädt und Johannes Krämer aus Bayreuth. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG (DFG SCHA 730/10-1, DFG DO 453/6-1 und DFG AL 474/14-1) danke ich für die finanzielle Unterstützung, die diese Arbeit erst möglich gemacht hat.

Meinem Mann William danke ich für seinen Beistand, seine Geduld und sein Verständnis in allen Phasen dieser Arbeit, insbesondere in der letzten Phase zu dritt.

Schließlich gilt mein besonderer Dank meinen Eltern für alles, was sie für mich während dieser ganzen nie enden wollenden Zeit als Student, Diplomand und letztendlich Doktorand getan haben.

Für Rémy

KURZFASSUNG

Phosphorhaltiger Flammenschutz als effektive halogenfreie Alternative in Epoxidharzen rückt immer mehr in den Blickpunkt des Interesses. Oft werden kommerzielle additive Flammenschutzmittel verwendet, die zu Einbußen vor allem in der Mechanik führen. Zusätze, wie Kohlefasern beeinflussen die Wirkungsmechanismen und Effektivitäten der Flammenschutzmittel zusätzlich. Der Anteil an optimal an die Epoxidharzmatrix angepassten additiven Flammenschutzmitteln ist bisher gering, da ein tieferes Verständnis von Struktureigenschaftsbeziehungen und den daraus resultierenden vorherrschenden Flammenschutzmechanismen und Einflüssen von Additiven fehlt.

In der vorliegenden Arbeit wurden Flammenschutzmechanismen von systematisch variierten neuartigen oligomeren Flammenschutzmitteladditiven auf Phosphorbasis in zwei in der Industrie gebräuchlichen Epoxidharzen, DGEBA/DMC und RTM6, aufgeklärt und ein Vergleich der Wirkungsweisen der Flammenschutzmittel in beiden Harzen gezogen. Das Brandverhalten wurde charakterisiert und die Effizienz der Flammenschutzmittel bewertet. Der Einfluss von Kohlefasern auf die Wirkungsmechanismen und das Brandverhalten wurde untersucht und die Effizienz der Flammenschutzmittel in den Kompositen mit den Reinharzen verglichen.

Das thermische Zersetzungsverhalten wurde mittels TG ermittelt. Produkte aus der Gasphase wurden mit TG-FTIR identifiziert und Wechselwirkungen in der kondensierten Phase online in einer mit FTIR gekoppelten hot-stage Zelle charakterisiert. Intrinsische Brandeigenschaften wurden mit dem Bombenkalorimeter und dem PCFC, die Entflammbarkeit mit LOI und UL 94 bestimmt. Das Brandverhalten wurde anhand von Cone Calorimeter Messungen unter Berücksichtigung verschiedener Brandzenarien beurteilt und die Brandrückstände mittels Elementaranalyse, REM und μ -CT untersucht.

Durch die sternförmige Struktur sind die untersuchten Flammenschutzmittel gut mit der Harzmatrix mischbar, ihr Einfluss auf die Mechanik ist gering und auf die Glasübergangstemperaturen moderat. In DGEBA/DMC wirken alle Flammenschutzmittel hauptsächlich in der Gasphase, in RTM6 sowohl in der Gas- als auch kondensierten Phase. Die Wirkungsweise hängt maßgeblich von vier Faktoren ab: in den Harzen von der strukturellen Beschaffenheit, sowie den Abbautemperaturen, in den Flammenschutzmitteln von der hydrolytischen Stabilität, sowie der chemischen Umgebung der Phosphorgruppen. Diese vier Faktoren steuern die Bildung reaktiver Gruppen von Harz und Flammenschutzmittel in der kondensierten Phase, die zu Vernetzungsreaktionen führen. Unabhängig von der Wirkung in der Gas- oder kondensierten Phase oder in beiden, reduzieren alle untersuchten Flammenschutzmittel das Brandrisiko drastisch, wobei die Kombination aus Gas- und Festphasenaktivität in RTM6 zu einer etwas besseren Effektivität führt. Die Performance in der Entflammbarkeit wird mit Zugabe der Flammenschutzmittel in beiden Harzen hinsichtlich des LOI verbessert. Im UL 94 bewirkt die alleinige Gasphasenaktivität der untersuchten Flammenschutzmittel in DGEBA/DMC keine Verbesserung, während das Zusammenspiel von Gas- und Festphasenaktivität in RTM6 zur besten Klassifizierung im UL 94 führt. Der Einsatz von Kohlefasern mindert zwar die Wirkung in der kondensierten Phase, die Effizienz der Flammenschutzmittel wird auf Grund der weiterhin vorherrschenden Gasphasenaktivität jedoch nur geringfügig beeinflusst. Im LOI führt die Kombination aus

Kohlefasern und Flammschutzmitteln zu teilweise drastischen Steigerungen auf Grund von synergistischen Effekten insbesondere in RTM6.

Die Ergebnisse liefern ein umfassendes Verständnis über Struktur-Eigenschaftsbeziehungen phosphorhaltiger Flammschutzmittel und Additive in Epoxidharzen. Die aufgeklärten Wirkungsmechanismen bilden wesentliche Grundlagen für die Weiterentwicklung und Optimierung des Flammschutzes in Epoxidharzen. Unter Berücksichtigung mechanischer Eigenschaften, thermischer Stabilitäten und Flammschutzeffizienz wurden mehrere optimale Flammschutzlösungen gefunden

ABSTRACT

Phosphorous-containing flame retardants as an effective alternative to halogen-containing ones are attracting growing interest for the use in epoxy resins. Commercially available additive flame retardants often lead to the deterioration of certain material properties, particularly in the mechanical properties. Additives like carbon fibres further influence the mechanisms of action and the effectiveness of flame retardants. The percentage of flame retardants that are adapted perfectly to the epoxy matrix is negligible so far, since deeper understanding is lacking of the structure-property relationships and the flame-retarding mechanisms they entail, not to mention the influence of additives.

The present study elucidates the flame-retarding mechanisms of different novel oligomeric flame retardant additives based on phosphorous, which are added to two industrially used epoxy matrices, DGEBA/DMC and RTM6. The mechanisms of action of these systematically varied flame retardants were compared in both epoxy resins. The burning behaviour was characterised and the efficiency of the flame retardants was estimated. The influence of carbon fibres on the flame-retarding mechanisms and burning behaviour was investigated, and the efficiency of the flame retardants in the composites was compared with that of the bulk materials.

The thermal decomposition behaviour was investigated using a TG. Volatile products in the gas phase were identified using a TG-FTIR. Interactions in the condensed phase were characterised online using an FTIR coupled with a hot-stage cell. Intrinsic fire properties were examined with a bomb calorimeter and PCFC, and flammability with LOI and UL 94. The burning behaviour was evaluated via a cone calorimeter under consideration of different fire scenarios. The fire residues were investigated using elemental analysis, REM and μ -CT.

All investigated flame retardants are well miscible due to their star-shaped structure, and they have a minor influence on the mechanical properties and a moderate one on the glass-transition temperature. In DGEBA/DMC all flame retardants work mainly in the gas phase. In RTM6 they work in the gas phase as well as in the condensed phase. The mechanism of action is strongly dependent on four parameters: in the epoxy resins, on their structure and the decomposition temperatures resulting from their structure; in the flame retardants, on the hydrolytical stability and chemical environment of the phosphorous. These four parameters control the formation of reactive groups from the epoxy resins and the flame retardants in the condensed phase, which lead to cross-linking reactions. Independent of the action in the gas and/or condensed phase, all flame retardants drastically reduce the fire risk, whereas the combination of gas-phase and condensed-phase action in RTM6 yields slightly better efficiency. The flammability performance with regard to the LOI increases with addition of the flame retardants. In the UL 94, for the investigated flame retardants in DGEBA/DMC, the gas-phase action alone does not improve performance, while the interplay of gas-phase and condensed-phase action in RTM6 leads to the best classification in UL 94. Indeed, the use of carbon fibres decreases the action in the condensed phase, while the efficiency of the flame retardants with respect to the gas-phase action is influenced only slightly. In the LOI the combination of carbon fibres and flame retardants leads to some drastic increases due to synergistic effects, particularly in RTM6.

The results deliver a comprehensive understanding of the structure-property relationships of phosphorous flame retardants and additives in epoxy resins. The mechanisms of action found reveal a fundamental background for the future development and optimisation of flame retardants in epoxy resins. Under consideration of mechanical properties, thermal stability and flame-retarding efficiency, some optimal flame-retarding solutions for the investigated epoxy resins were found.

INHALTSVERZEICHNIS

| | |
|--|-------------|
| DANKSAGUNG | V |
| KURZFASSUNG | IX |
| ABSTRACT | XI |
| INHALTSVERZEICHNIS | XIII |
| 1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG | 1 |
| 2 GRUNDLAGEN UND AUSGEWÄHLTE UNTERSUCHUNGEN ZUR PYROLYSE UND ZUM BRANDVERHALTEN | 3 |
| 2.1 PYROLYSE..... | 3 |
| 2.1.1 Grundlagen..... | 3 |
| 2.1.2 Ausgewählte Untersuchungen zur Pyrolyse | 4 |
| 2.2 BRANDVERHALTEN | 5 |
| 2.2.1 Grundlagen..... | 5 |
| 2.2.2 Ausgewählte Untersuchungen zum Brandverhalten..... | 7 |
| 3 FLAMMSCHUTZKONZEPTE UND AUSWAHL DER NEUARTIGEN FLAMMSCHUTZMITTEL | 11 |
| 4 AUSWAHL DER EPOXIDHARZE, HERSTELLUNG UND ZUSAMMENSETZUNG DER FLAMMGESCHÜTZTEN SYSTEME | 18 |
| 5 DIE VERSCHIEDENEN FLAMMSCHUTZMITTEL IN DEN REINHARZEN: MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN, PYROLYSE UND BRANDVERHALTEN | 22 |
| 5.1 DGEBA/DMC MIT DEN VERSCHIEDENEN FLAMMSCHUTZMITTELN | 22 |
| 5.1.1 Glasübergangstemperaturen und mechanische Eigenschaften | 22 |
| 5.1.2 Pyrolyse..... | 22 |
| 5.1.3 Wirkungsmechanismen der Flammschutzmittel in DGEBA/DMC..... | 40 |
| 5.1.4 Brandverhalten | 43 |
| 5.1.5 Effektivität der Flammschutzmittel in DGEBA/DMC..... | 54 |
| 5.2 RTM6 MIT DEN VERSCHIEDENEN FLAMMSCHUTZMITTELN | 55 |
| 5.2.1 Glasübergangstemperaturen und mechanische Eigenschaften | 55 |
| 5.2.2 Pyrolyse..... | 56 |
| 5.2.3 Wirkungsmechanismen der Flammschutzmittel in RTM6..... | 75 |
| 5.2.4 Brandverhalten | 77 |
| 5.2.5 Effektivität der Flammschutzmittel in RTM6..... | 91 |
| 5.3 VERGLEICH DER WIRKUNGSWEISE DER FLAMMSCHUTZMITTEL IN BEIDEN REINHARZSYSTEMEN | 92 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 6 | DIE VERSCHIEDENEN FLAMMSCHUTZMITTEL IN DEN EPOXIDHARZKOMPOSITEN: MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN UND BRANDVERHALTEN | 97 |
| 6.1 | DGEBA/DMC-CF MIT DEN VERSCHIEDENEN FLAMMSCHUTZMITTELN | 97 |
| 6.1.1 | Glasübergangstemperaturen und mechanische Eigenschaften | 97 |
| 6.1.2 | Brandverhalten | 98 |
| 6.1.3 | Effektivität der Flammschutzmittel in DGEBA/DMC-CF | 106 |
| 6.2 | RTM6-CF MIT DEN VERSCHIEDENEN FLAMMSCHUTZMITTELN | 107 |
| 6.2.1 | Glasübergangstemperaturen und mechanische Eigenschaften | 107 |
| 6.2.2 | Brandverhalten | 108 |
| 6.2.3 | Effektivität der Flammschutzmittel in RTM6-CF | 116 |
| 6.3 | EINFLUSS DER KOHLEFASERN AUF DIE FLAMMGESCHÜTZTEN HARZE | 117 |
| 7 | ZUSAMMENFASSUNG..... | 121 |
| 8 | SUMMARY | 127 |
| 9 | LITERATURVERZEICHNIS | 132 |
| 10 | VERZEICHNIS DER ERFOLGTEN PUBLIKATIONEN | 140 |
| 11 | ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS | 142 |
| 12 | ANHANG | 144 |
| 12.1 | HERSTELLUNG DER MATERIALIEN | 144 |
| 12.2 | VERWENDETE METHODEN ZUR PYROLYSE UND ZUM BRANDVERHALTEN ... | 144 |
| 12.3 | ERGÄNZENDE TABELLEN ZUR PYROLYSE | 150 |
| 12.4 | ERGÄNZENDE TABELLEN ZUM BRANDVERHALTEN | 159 |

1 Einleitung und Problemstellung

Epoxidharze zeichnen sich durch exzellente Eigenschaften, wie sehr gute mechanische Eigenschaften, sehr gute Beständigkeit gegen Chemikalien und Feuchtigkeit, gute thermische und elektrische Eigenschaften und geringe Schrumpfung beim Aushärten aus. Dies verhilft ihnen trotz ihres im Vergleich zu vielen anderen Polymermaterialien hohen Preises zu einem breiten Anwendungsspektrum [1-3]. Etwa die Hälfte der Epoxidharze wird für Beschichtungen verwendet. Weitere Einsatzgebiete sind Elektrotechnik und Elektronik (z.B. Isolatoren und Verkapselungen), Klebstoffe, Bindemittel und Faserverbundwerkstoffe [2]. Die Produktion von Faserverbundwerkstoffen hat in den letzten Jahren stetig zugenommen. Auf Grund ihres geringen Gewichts, verbesserter mechanischer Eigenschaften und Beständigkeit gegen Korrosion ersetzen Faserverbundwerkstoffe mittlerweile vielfach konventionelle Werkstoffe, wie z.B. Metalle [4-6]. Insbesondere im Transportwesen, im Bauwesen oder im Sport- und Freizeitbereich (z.B. Sportboote, Fahrräder, Tennisschläger, etc.) werden faserverstärkte Epoxidharze verwendet. Die Harze werden dabei mit Natur-, Glas- oder Kohlefasern verstärkt, wobei zur Verstärkung von Bauteilen für Hochleistungsanwendungen, wie z.B. in der Automobilindustrie und der Luft- und Raumfahrt, hauptsächlich Kohlefasern zum Einsatz kommen [4, 7, 8]. Ein großer Anteil an Komponenten in Autos und Flugzeugen werden bereits heute durch Faserverbundwerkstoffe insbesondere auf Epoxidharzbasis mit steigender Tendenz ersetzt.

Trotz aller Vorzüge, besitzen die meisten Epoxidharze einen entscheidenden Nachteil: sie sind sehr leicht entflammbar. Daher ist es zwingend notwendig, Epoxidharze insbesondere im Transportwesen mit Flammschutzmitteln auszurüsten, um bestehenden Brandschutzanforderungen gerecht zu werden [9]. In der Vergangenheit wurden in Epoxidharzen vor allem halogenhaltige Flammschutzmittel [9, 10], wie z.B. Tetrabrombisphenol-A, eingesetzt, die aber zunehmend auf Grund gesundheitlicher und ökologischer Risiken in der Kritik stehen. Auf der Suche nach Alternativen gerieten roter Phosphor und phosphorhaltige anorganische (z.B. Ammoniumpolyphosphat) und organische (z.B. Triphenylphosphat, TPP) Verbindungen [11-13] in den Fokus des Interesses, da sie adäquate flammerschützende Eigenschaften im Vergleich zu halogenhaltigen Flammschutzmitteln aufweisen [14, 15]. Dabei wurden je nach Art der Phosphorverbindung flammerschützende Wirkungen in der Gasphase oder der kondensierten Phase oder in beiden nachgewiesen. In der Gasphase wirken phosphorhaltige Flammschutzmittel durch Freisetzung von Phosphorradiikalen, die als Radikalfänger für beim Brand entstehende hochreaktive Radikale (insbesondere H- und OH-Radikale) fungieren und somit den Oxidationsprozess in der Flamme hemmen [16-18]. Innerhalb der kondensierten Phase begünstigen Phosphorverbindungen die Vernetzung der Polymermatrix, wobei sie die Bildung von verkohltem Rückstand fördern [16, 18-20]. Ein Spezialfall der Wirkung in der kondensierten Phase stellt die Intumeszenz dar, die zur Ausbildung einer Schutzschicht führt, die das unter der Pyrolysezone liegende Material vor Wärme- und Pyrolysegastransport schützt [21-24].

Die Wirkung eines Flammschutzmittels hängt nicht nur maßgeblich von der chemischen Struktur des Flammschutzmittels selbst, sondern auch von Wechselwirkungen mit der Polymermatrix während der Pyrolyse und von anderen Additiven, wie z.B. Kohlefasern [25-27] ab. In einigen Fällen führt dies zu einer Änderung in der Wirkungsweise des Flammschutzmittels (z.B. Verschiebung vom Gasphasenmechanismus in Richtung Festphasenmechanismus oder umgekehrt) und manche Flammschutzmittel, die in einem Polymer hoch wirksam sind, verlieren in einem anderen an Effektivität oder werden gar wirkungslos. Durch Modifizierung der chemischen Struktur der Flammschutzmittel kann die Effektivität und die Wirkungsweise neuartiger Flammschutzmittel optimal an eine bestimmte Polymermatrix angepasst werden [16, 26, 28]. Eine besondere Herausforderung stellt dabei die Erhaltung mechanischer Eigenschaften dar, die durch Zugabe von Flammschutzmitteln teilweise stark beeinflusst werden. Ein weiterer, nicht zu vernachlässigender Aspekt ist die Mischbarkeit des Flammschutzmittels mit der Polymermatrix, die vor allem bei Injektionsverfahren eine große Rolle spielt. Da eine Verschlechterung solcher Eigenschaften durch das Flammschutzmittel den Einsatz eines flammgeschützten Epoxidharzes limitiert, ist das Interesse und der Forschungsbedarf an neuartigen Flammschutzmitteln, die effektiv das Brandrisiko senken, ohne Einbußen in anderen Eigenschaften zu verursachen, groß.

Für diese Studie wurden neuartige oligomere additive Flammschutzmittel auf Phosphorbasis zwei kommerziell verwendeten Epoxidharzen beigemischt, die sich auf Grund ihrer unterschiedlichen Struktur in ihrem thermischen Abbauverhalten unterscheiden. Die oligomeren Flammschutzmittel zeichnen sich durch hohe molare Massen und eine sternförmige chemische Struktur aus, durch die negative Einflüsse auf die Mechanik und die Mischbarkeit überwunden werden sollen. Durch gezielte Variation der chemischen Umgebung am Phosphor sollen neue Erkenntnisse über die Wirkungsweisen phosphorhaltiger Flammschutzmittel speziell für Epoxidharze gewonnen werden. Auf Basis des thermischen Abbauverhaltens der flammgeschützten Harze werden Zersetzungsmechanismen vorgeschlagen und Unterschiede in den Wechselwirkungen zwischen Harzmatrix und Flammschutzmitteln in beiden Harzen herausgearbeitet. Unter der Berücksichtigung verschiedener Brandszenarien wird das Brandverhalten in Hinblick auf die Entflammbarkeit und das Verhalten unter erzwungenem Brand charakterisiert und die Wirkungsweise in beiden Harzen verglichen, um Aussagen über die Effizienz der Flammschutzmittel zu gewinnen.

Anschließend wird das Brandverhalten in den mit Kohlefasern verstärkten flammgeschützten Epoxidharzen charakterisiert und mit den nicht-faserverstärkten Äquivalenten verglichen und bewertet, um wichtige Erkenntnisse über Einflüsse der Kohlefasern auf Flammschutzmechanismen und Wirksamkeit der Flammschutzmittel zu erlangen.

Auf Basis dieser Ergebnisse werden Konzepte für die zukünftige Entwicklung neuer Flammschutzmittel in Epoxidharzen und kohlefaserverstärkten Epoxidharzen vorgeschlagen.

2 Grundlagen und ausgewählte Untersuchungen zur Pyrolyse und zum Brandverhalten

Ein Brand ist ein komplexes chemisches und physikalisches Phänomen, dessen Ausmaß von der Verfügbarkeit von Brennstoff, Sauerstoff und Wärme abhängig ist [29, 30]. Es findet eine endotherme Pyrolyse und eine exotherme Oxidation statt, wobei neben gasförmigen und festen Verbrennungsprodukten Energie in Form von Wärme und Licht (Flamme) freigesetzt und an die Umgebung abgegeben wird. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels sollen zunächst die Pyrolysevorgänge und ausgewählte Untersuchungsmethoden erläutert werden. Das Brandverhalten und die wichtigsten Untersuchungen dazu werden im Anschluss daran erläutert.

2.1 Pyrolyse

2.1.1 Grundlagen

Die Pyrolyse ist ein anaerober Zersetzungsprozess [31], bei dem sich ein Polymer thermisch durch Depolymerisation, Kettenbruch oder Abspaltung von Seitenfragmenten in kleinere Bruchstücke zersetzt [32] (*Abbildung 2.1*). Die dabei entstehenden flüchtigen Brennstoffe werden in der über der Pyrolysezone liegenden Flammenzone durch Luftsauerstoff unter Wärmeabgabe oxidiert. Ein Teil der freigesetzten Wärme wird an die Umgebung abgegeben, der andere Teil wird dem Polymer wieder zugeführt, wodurch der Pyrolyseprozess aufrecht erhalten wird. Viele Polymere, z.B. Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP), hinterlassen sehr wenig oder gar keinen Rückstand. Der Großteil des Polymermaterials wird an die Gasphase abgegeben. Andere Polymere, wie zum Beispiel Polycarbonat (PC) oder Polyvinylchlorid (PVC), bilden sowohl flüchtige Stoffe als auch verkohlten Rückstand, den sogenannten Char.

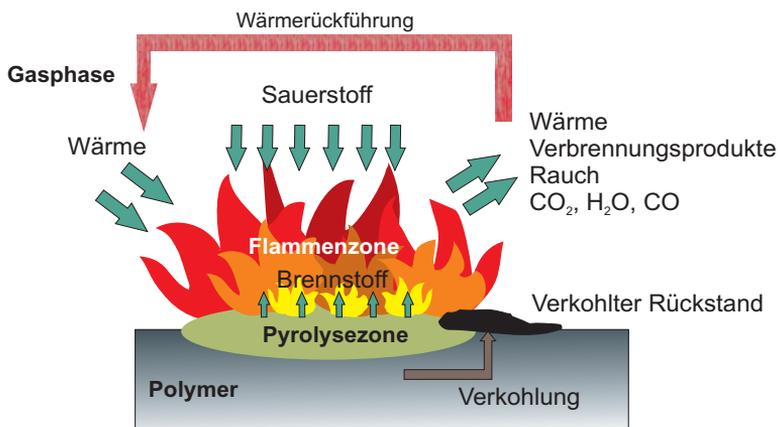


Abbildung 2.1 Verbrennungsprozess eines rückstandsbildenden Polymers

Beim Verbrennungsprozess eines Polymers in Luft finden hauptsächlich radikalische Kettenreaktionen statt, bei denen hochreaktive H- und OH-Radikale entstehen, die sehr leicht Verzweigungs- und Kettenreaktionen mit anderen Radikalen oder dem Polymermaterial eingehen. In *Abbildung 2.2* sind einige der wichtigsten Reaktionen dargestellt [33]. Diese Reaktionen und vor allem die Oxidation von Kohlenstoff zu Kohlendioxid sind hauptverantwortlich für die enorme Wärmefreisetzung während eines Brandes. Bei einer vollständigen Oxidation werden die Brennstoffe ausschließlich zu CO₂ und H₂O umgewandelt. In der Regel tritt bei einem realen Brand aber eine unvollständige Verbrennung auf, die die Bildung toxischer Gase (z.B. Kohlenmonoxid) und Rauch nach sich zieht. Die Rauchentwicklung ist ebenfalls abhängig von der Art des Brennstoffs [34]. Beispielsweise werden bei aromatischen Polymeren (z.B. Polycarbonat, Epoxide) vermehrt Aromaten freigesetzt, die auf Grund der Bildung kondensierter polyaromatischer Systeme starke Rußbildner darstellen.

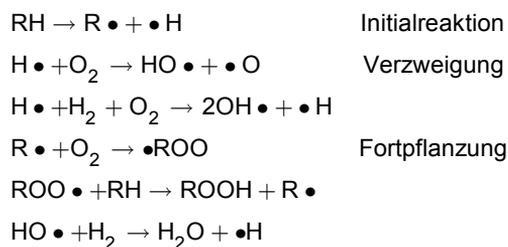


Abbildung 2.2 Radikalreaktionen im Brennprozess eines Polymers, R = organischer Rest

Der Rückstand, d.h. die kondensierte Phase, besteht aus graphitartigen polyaromatischen Pyrolyseprodukten aus unvollständig zersetztem Polymermaterial. Sind anorganische Additive zugegen, hinterlassen sie unter der Voraussetzung, dass sie bei den gegebenen Verbrennungstemperaturen nicht in die Gasphase übergehen, anorganischen Rückstand in der kondensierten Phase.

2.1.2 Ausgewählte Untersuchungen zur Pyrolyse

Der thermische Abbau eines flammgeschützten Polymers ist stark abhängig von der chemischen Struktur des Polymers, der chemischen Struktur des Flammenschutzmittels und den daraus folgenden möglichen Interaktionen mit dem Polymer. Daher ist es notwendig, die thermische Zersetzung eines Polymers mit und ohne Flammenschutzmittel, sowohl in der Gasphase als auch in der kondensierten Phase zu untersuchen. Aus den erhaltenen Ergebnissen können Informationen zu Abbaumechanismen gesammelt werden.

Zur Aufklärung der thermischen Zersetzung eines Polymers wurde die Thermogravimetrie (TG) ausgewählt, bei der die Gewichtsänderung (Massenverlust) der Probe als Funktion der Temperatur oder Zeit gemessen wird. Die DTG-Kurve (Differentielle Thermogravimetrie-Kurve) entspricht der ersten Ableitung der TG-Kurve und gibt Aufschluss über die Massenverlustrate des Polymers [35, 36].

Die Identifizierung der einzelnen Zersetzungsprodukte in der Gasphase erfolgte durch Kopplung der Thermogravimetrie online mit der Fourier Transformation Infrarot Spektroskopie (FTIR) [37]. Somit konnten wichtige Hinweise auf Gasphasenaktivitäten der

Flammschutzmittel erhalten werden. Produktfreisetzungsraten wurden durch Messung einer für das Produkt spezifischen Bande in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Durch Vergleich der Produktfreisetzungsrates eines einzelnen Pyrolyseproduktes in verschiedenen Materialien, konnten so Informationen über die zeitliche Freisetzung und die Höhe der Pyrolyseprodukte und Wechselwirkungen mit den Flammschutzmitteln gewonnen werden.

Zur Untersuchung der kondensierten Phase wurde der thermische Abbau der Materialien in einer beheizbaren Hot Stage Zelle (Linkam, Großbritannien), die mit einem FTIR-Spektrometer gekoppelt war, untersucht. Dadurch konnte jedem Zeitpunkt der thermischen Zersetzung ein charakteristisches Spektrum der kondensierten Phase zugeordnet, und daraus wichtige Aufschlüsse über chemische Reaktionen und Wechselwirkungen zwischen Flammschutzmitteln und Polymermatrix innerhalb der kondensierten Phase gewonnen werden.

2.2 Brandverhalten

2.2.1 Grundlagen

Der Verlauf eines Brandes ist stark abhängig ist von der Wechselwirkung zwischen Brennstoff, Sauerstoff und der dabei entstehenden Wärme. Die Art und die Eigenschaften des brennbaren Materials, und damit die Größe der Brandlast, die Ventilation und die beim Brand entstehenden Temperaturen spielen eine große Rolle. In *Abbildung 2.3* sind die klassischen Stadien eines Zimmerbrandes [38] dargestellt.

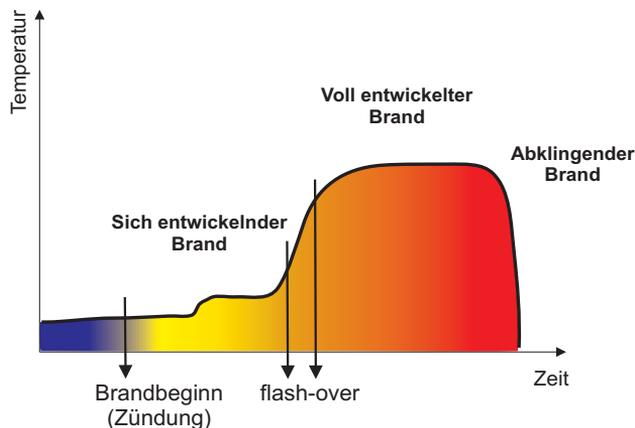


Abbildung 2.3 Schematische Darstellung der verschiedenen Stadien eines Zimmerbrandes in Abhängigkeit von der Zeit

Ein Brand beginnt mit der Erwärmung des Materials durch äußere Wärmeeinwirkung, wobei der Zersetzungsprozess (Pyrolyse) des Polymers einsetzt. Sobald die Konzentration an freigesetzten Brennstoffen (Pyrolysegasen) zusammen mit dem Luftsauerstoff ein zündfähiges Gemisch ergeben, kommt es entweder durch eine externe Zündquelle (z.B. Funken oder die offene Flamme einer Kerze) oder bei ausreichender Temperatur durch

Selbstentzündung zum Ausbruch eines Brandes (Brandbeginn). Die Wärme erhöht sich dabei zunächst noch nicht signifikant (Entstehungsbrand).

Mit Fortschreiten des Brandes steigt die Wärmeentwicklung weiter an und immer mehr Polymermaterial wird zersetzt. Die Pyrolysegase steigen nach oben und sammeln sich unter der Decke. Bei ausreichender Konzentration an Sauerstoff aus der Umgebung und ausreichender Temperatur der Pyrolysegase entsteht ein zündfähiges Gemisch, das zu einer schlagartigen Zündung, dem sogenannten flash-over, führt. Die Temperatur steigt nun rasant an, die Flammen dehnen sich mit hoher Geschwindigkeit aus und erfassen alles brennbare Material im gesamten Raum.

Im voll entwickelten Brand erreichen die Temperaturen ihren Höhepunkt. Der gesamte Raum steht in Flammen. Das Ausmaß des Brandes ist stark von der Brandlast, also der Masse des brennenden Materials abhängig. Erst wenn eine der Komponenten, Brennstoff oder Sauerstoff, erschöpft ist, klingt der Brand ab und die Temperaturen gehen allmählich zurück [29, 34].

Bei chemisch-physikalischer Betrachtung wird ein Brand mathematisch zu einem Verbrennungsmodell mit eindimensionaler Energieübertragung in stationärem Zustand vereinfacht [30, 39, 40] (*Abbildung 2.4*). Die Verbrennung ist stetig mit konstantem Wärmeeintrag aus einer Richtung, wobei sich die Pyrolysezone kontinuierlich mit der Zeit durch das Polymer bewegt. Auf die Pyrolysefront wirkt ein effektiver Wärmeeintrag, q'_{net} , der sich aus dem Wärmeeintrag einer externen Wärmequelle, q'_{ext} , dem Wärmeeintrag durch die Flamme, q'_{flame} , die Rückstrahlung der heißen Oberfläche, q'_{rerad} , und einem Wärmeverlust durch Konduktion des Materials an die Umgebung, q'_{loss} , zusammensetzt (Gleichung 1). q'_{flame} basiert auf der Wärme durch Konvektion und Strahlung von der Flamme zur Polymeroberfläche hin und q'_{ext} entsteht vor allem durch Wärmestrahlung.

$$q'_{net} = q'_{ext} + q'_{flame} - q'_{rerad} - q'_{loss} \quad (1)$$

Die Pyrolysegase passieren die Flammenzone, in der sie oxidiert werden. In realen Feuern findet allerdings keine vollständige Oxidation statt. Den Grad der Oxidation drückt die Verbrennungseffizienz, χ , aus. Sie hängt von der Zeit ab, die die Pyrolysegase in der Flammenzone verbringen. Ist $\chi = 1$, findet eine vollständige Verbrennung des gesamten gasförmigen Brennstoffs statt, ist hingegen $\chi < 1$, ist die Oxidation unvollständig.

Die idealisierte Wärmefreisetzungsrate (engl. heat release rate, HRR) eines Brandes wird durch Gleichung 2 beschrieben:

$$HRR = \chi (1 - \mu) \frac{h_c^o}{h_g} q'_{net} = \chi (1 - \mu) \frac{h_c^o}{h_g} (q'_{ext} + q'_{flame} - q'_{rerad} - q'_{loss}) \quad (2)$$

mit χ , der Verbrennungseffizienz, μ , der Rückstandsausbeute, h_c^o , der effektiven Verbrennungswärme der Pyrolysegase, und h_g (engl. heat of gasification), der Energie, die nötig ist, um den Brennstoff in den gasförmigen Zustand zu überführen.

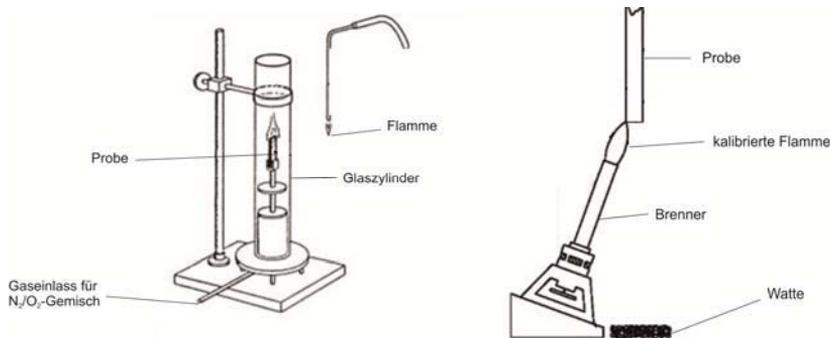


Abbildung 2.5 Schematischer Versuchsaufbau für Entflammbarkeitstests: links: LOI-Test, rechts vertikaler UL94-Test

Beim UL 94 (UL = Underwriters Laboratory) wird die Probe vertikal oder horizontal in eine Halterung eingespannt und unter Normalatmosphäre beim vertikalen Test von unten (*Abbildung 2.5*) und beim horizontalen Test von der Seite angezündet. Dabei wird die Zeit gestoppt, die die Probe benötigt, um selbst zu erlöschen. Beim vertikalen UL 94 Test werden die Proben je nach Brenndauer in bestimmte Klassen eingeteilt. Proben, die die bestmögliche V-0 Klassifizierung erreichen, erlöschen nach erster bzw. zweiter Beflammung innerhalb von 10 s und dürfen nicht brennend abtropfen. Die Summe von erster und zweiter Nachbrennzeit ($t_1 + t_2$) darf 50 s nicht überschreiten. Bei der V-1 Klassifizierung sind längere Brennzeiten (bis 30 s für t_1 , bzw. t_2) und bei V-2 zusätzlich brennendes Abtropfen erlaubt. Die Summe der Nachbrennzeiten $t_1 + t_2$ darf in beiden Fällen 250 s nicht überschreiten. Erreicht die Probe keine V-Klassifizierung, wird der horizontale UL 94 Test durchgeführt. Dieser Test stellt die geringsten Anforderungen an die Probe dar. Nach seitlicher Beflammung von 30 s wird die Zeit ermittelt, die die Flamme braucht, um eine definierte Strecke zurückzulegen. Liegen die Werte innerhalb der zulässigen Brenngeschwindigkeit von 40 mm min^{-1} (für Probendicken von 3,0 bis 13,0 mm), wird die Probe mit HB klassifiziert, überschreiten die Werte die Zeitgrenzen, dann gilt der Test für das betreffende Material als nicht bestanden. Beide Entflammbarkeitstest sind stark abhängig von den gegebenen Testparametern (z.B. Probendimension, Ausbreitungsrichtung der Flamme, Flammentemperatur, Gasfluss etc.). Daher gibt es keine klaren Zusammenhänge zwischen LOI und UL 94 und ein sehr hoher LOI bedeutet nicht gleichzeitig eine V-0 Klassifizierung im UL 94 [44, 45].

Bei Messungen mit dem Cone Calorimeter, dem am häufigsten gebrauchten Brandtest, handelt es sich um erzwungene Verbrennungen (*Abbildung 2.6*) [43, 46-48]. Durch einen definierten Wärmeeintrag zwischen 0 bis 100 kW m^{-2} , der auf die Probe einwirkt, können unterschiedliche Brandszenarien simuliert werden. Eine Bestrahlungsstärke von 35 kW m^{-2} entspricht beispielsweise der Stärke eines Papierkorbbrandes, während 70 kW m^{-2} einem voll entwickelten Brand nahe kommen. Die horizontal auf einer Waage eingespannte Probe wird von oben mit einer kegelförmigen Heizspirale bestrahlt. Durch die Wärmeeinstrahlung beginnt sich die Probe zu zersetzen und Pyrolysegase in die Umgebung freizusetzen. Diese werden durch einen mittig über der Probe angebrachten Funkengeber gezündet. Das Cone Calorimeter arbeitet nach dem sogenannten Sauerstoffverbrauchsprinzip [49, 50] das besagt, dass ein Kilogramm Sauerstoff eine Wärmeenergie von 13,1 MJ freisetzt. Anhand

dieses Prinzips wird einer der wichtigsten Messparameter des Cone Calorimeters, die Wärmefreisetzungsrate (engl. heat release rate, HRR) bestimmt [45]. Je größer die HRR ist, umso größer ist die Brandgefahr. Der höchste Wert der HRR wird als maximale Wärmefreisetzungsrate (engl. peak heat release rate, PHRR) bezeichnet. Diese gibt wichtigen Aufschluss über die Flammenausbreitung, ein weiteres Kriterium für die Brandgefahr. Das Integral der HRR ist die totale Wärmefreisetzung (engl. total heat released, THR). Mit ihr kann die Brandlast eines Materials abgeschätzt werden. Die effektive Verbrennungswärme (engl. total heat evolved per mass loss, THE/ML) ist eine materialspezifische Größe, die Auskunft über die Verbrennungswärme pro Massenverlust gibt. Weitere wichtige Größen bei Cone Calorimeter-Messungen sind die Zündzeit (engl. time to ignition, t_{ig}), der Massenverlust (engl. mass loss, ML) und die Rauch- und Kohlenmonoxidfreisetzung. Je unvollständiger eine Probe verbrannt wird, umso höher sind die Rauch- und CO-Freisetzung. Dies macht sich insbesondere bei der Zugabe von Flammschutzmitteln bemerkbar, die über Flammenvergiftung arbeiten.

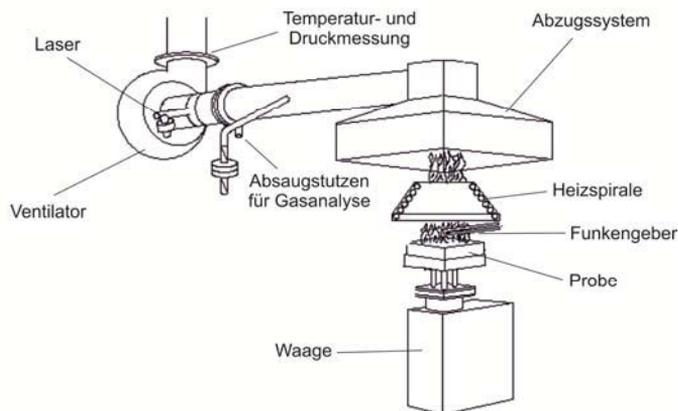


Abbildung 2.6 Schematischer Aufbau eines Cone Calorimeters

Das Pyrolyse Combustion Flow Calorimeter (PCFC) und das Bombenkalorimeter sind Methoden zur Abschätzung der Wärmefreisetzung von Materialien im Milligrammmaßstab. Da sowohl materieller als auch zeitlicher Aufwand dieser Methoden sehr gering ist, werden sie als schnelle Screeningmethoden eingesetzt. Im PCFC [51-53] wird die Probe im Pyrolyseofen anaerob unter Stickstoff zersetzt und die Pyrolysegase anschließend im Verbrennungsofen unter definierter Stickstoff/Sauerstoffatmosphäre (Verhältnis 80:20 Vol.%) vollständig zu Wasser und Kohlendioxid oxidiert. Dies soll die Verbrennung eines Polymers simulieren, dessen Zersetzung in der Pyrolysezone ebenfalls anaerob erfolgt und dessen Pyrolysegase anschließend in der Flammenzone verbrannt werden. Das PCFC arbeitet, wie das Cone Calorimeter nach dem Sauerstoffverbrauchsprinzip. Mit dem PCFC werden über die Wärmefreisetzungsrate die Gesamtwärmefreisetzung (HR) und die effektive Verbrennungswärme (h_c^0) der flüchtigen Gase bestimmt. Im Bombenkalorimeter [54] wird die gesamte Probe vollständig oxidiert. So erhält man den Brennwert (HOC_{Bomb})

der Probe [55, 56]. Diese wird unter hohem Druck in einer Sauerstoffatmosphäre durch einen Lichtbogen gezündet. Während man im PCFC die potentielle Energie der gasförmigen Produkte erhält, erhält man im Bombenkalorimeter die potentielle Energie der gesamten Probe. Da es sich beim PCFC um eine Totaloxidation der Pyrolysegase handelt, können im Gegensatz zum Cone Calorimeter Flammenschutzmechanismen, die über Flammenvergiftung agieren, nicht detektiert werden, wohl aber Flammenschutzmechanismen über Gasverdünnung und Festphasenmechanismen. Im Bombenkalorimeter können auf Grund der Totaloxidation des gesamten Materials keine Flammenschutzmechanismen beobachtet werden.

Die Beschaffenheit des Rückstands gibt wichtige Aufschlüsse über die Funktionsweise der Flammenschutzmittel. Elementaranalysen geben Informationen zur quantitativen Zusammensetzung der Rückstände. Rasterelektronenmikroskopuntersuchungen geben Aufschluss über die Morphologie des Rückstands im μ -Bereich. μ -Computertomographieuntersuchungen wurden durchgeführt, um die makroskopische Struktur des Gesamtrückstands genauer zu untersuchen. Die μ -CT erlaubt die dreidimensionale Abbildung des gesamten Rückstands, ohne diesen zu zerstören [57]. Die Probe rotiert dabei auf einem Probenhalter innerhalb eines kegelförmigen Strahls einer Röntgenröhre (Abbildung 2.7).

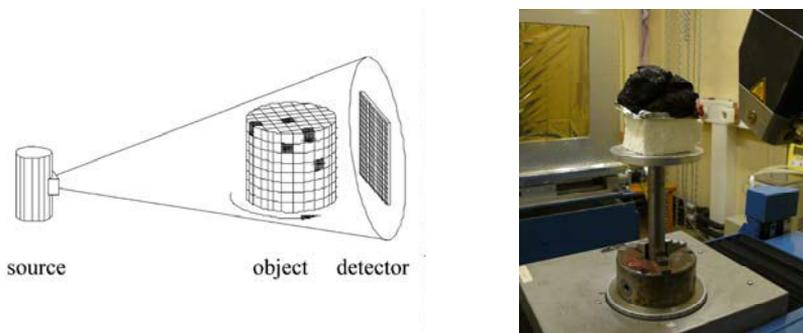


Abbildung 2.7 Links: Schematisches Prinzip der μ -Computertomographie, rechts: eine Probe positioniert vor der Röntgenröhre

Um den Einfluss der Kohlefasern auf die thermische Leitfähigkeit des Epoxidharzes zu untersuchen, wurde ein ausgewähltes Material mit und ohne Kohlefasern mit dem HotDisk-Verfahren gemessen. Bei dem HotDisk-Verfahren wirkt ein Wärmeimpuls, der von einem flächigen Sensor ausgeht, auf die Probe ein. Der Sensor dient dabei als Wärmequelle und als Temperaturfühler zugleich. Aus dem Verlauf des Temperaturanstiegs während des Heizimpulses wird die thermische Leitfähigkeit der Probe als Funktion der Zeit ermittelt.

Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur und der mechanischen Eigenschaften für diese Studie erfolgte beim Projektpartner an der Universität Bayreuth.

3 Flammschutzkonzepte und Auswahl der neuartigen Flammschutzmittel

Flammschutzmittel werden der Polymermatrix zugesetzt, um den Verbrennungsprozess zu hemmen oder gar zu unterbinden. Sie wirken hauptsächlich auf die Entzündbarkeit des Materials oder verringern die Flammenausbreitung. Dabei sollen sie andere Eigenschaften des Polymers, wie z.B. die Mechanik oder das Aussehen (z.B. Transparenz, Farbe), möglichst wenig oder gar nicht beeinflussen.

Die Wirkungsweise von Flammschutzmitteln wird in der Regel in physikalische und chemische Prozesse unterschieden [20, 58], wobei beide in der kondensierten als auch in der gasförmigen Phase oder in beiden Phasen gleichzeitig auftreten können.

Flammschutzmittel, die über physikalische Weise agieren, greifen in ihrer Wirkung nicht direkt in die chemische Struktur der Polymermatrix ein, sondern fungieren als Brennstoffverdünner oder über die Ausbildung von Schutzschichten in der kondensierten Phase oder als Gasverdünner in der Gasphase. Durch Zugabe inerter Füllstoffe, z.B. Glas- oder Kohlefasern, wird die Menge des potentiell brennbaren Materials in der kondensierten Phase und somit die potentielle Wärmefreisetzung reduziert. Intumeszierende, d.h. aufschäumende (z.B. Systeme mit Ammoniumpolyphosphat [21, 59, 60]) oder glasartige Rückstände (z.B. Borate [61]) formen Schutzschichten auf der Oberfläche des brennenden Polymers, die den Transport von Pyrolysegasen vom und den Wärmetransport zum darunterliegenden, noch unverbrannten Material hemmen oder unterbinden sollen. Auch Nanokomposite bilden solche Schutzschichten aus [62, 63]. In der Gasphase setzen die Flammschutzmittel, nicht brennbare Gase, wie CO_2 (z.B. aus Carbonaten) und H_2O (z.B. aus Hydroxiden), die die brennbaren Gase in der Flammenzone verdünnen und somit die Wärmefreisetzung herabsenken [64]. Unter den vorherrschenden Brandbedingungen kann NH_3 ebenfalls als nicht weiter oxidiert werden und entsprechend als Flammenverdünner fungieren. Dies wird z.B. in Melaminen, die sich im Brandfall hauptsächlich zu NH_3 zersetzen, ausgenutzt. Einige Flammschutzmittel, wie beispielsweise $\text{Al}(\text{OH})_3$ zersetzen sich zusätzlich endotherm und kühlen somit das System ab.

Bei der chemischen Wirkungsweise reagiert das Flammschutzmittel chemisch mit dem Polymer oder dessen Abbauprodukten und setzt so die Wärmefreisetzung herab [16, 19, 20]. In der kondensierten Phase verstärken Flammschutzmittel die Bildung von verkohltem Rückstand, dem sogenannten Char, und vermindern somit die Menge an potentiell brennbarem Material. Die bei der Verbrennung von Polymeren freigesetzten hochreaktiven H- und OH-Radikale werden in der Gasphase von Radikalen aus dem Flammschutzmittel mittels Radikalrekombination durch weniger reaktive Radikale ersetzt oder abgefangen, wodurch ebenfalls die Wärmefreisetzung herabgesenkt wird. Diese sogenannte Flammenvergiftung ist besonders effektiv bei halogenhaltigen Flammschutzmitteln, wie Tetrabrombisphenol-A [9].

Da halogenhaltige Flammschutzmittel auf Grund der hohen Toxizität und Korrosivität immer stärker in die Kritik geraten [65], wurden Forschungsaktivitäten hinsichtlich alternativer

Flammschutzmittel, vor allem auf Phosphorbasis, in den letzten Jahren massiv verstärkt [10]. Phosphorhaltige Flammenschutzmittel wirken ebenfalls über Flammenvergiftung in der Gasphase, wobei es sich bei der reaktiven Spezies um PO-Radikale handelt [16-18], deren Effektivitäten in etwa vergleichbar mit denen halogenerter Flammenschutzmittel sind. In *Abbildung 3.1* werden einige mögliche Reaktionen zwischen PO und H-, bzw. OH-Radikalen aufgezeigt.

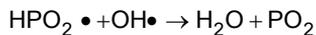
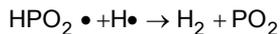
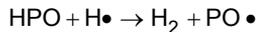


Abbildung 3.1 Schema der Reaktion zwischen PO und H-, bzw. OH-Radikalen in der Gasphase

Viele phosphorhaltige Flammenschutzmittel wirken auch in der kondensierten Phase [16, 18-20]. Dort agieren sie oder deren Abbauprodukte mit der teilweise abgebauten Polymermatrix und initiieren oder verstärken Quervernetzung und Aromatisierung. Die daraus resultierende netzartige Struktur aus hauptsächlich Kohlenstoff oder mit Phosphor vernetztem Kohlenstoff erhöht den Rückstand oder bildet anorganische glasartige Schichten, wie z.B. Polyphosphate. Die Bildung einer Schicht aus verkohltem Rückstand, dem sogenannten Char, reduziert die Menge des freizusetzenden Brennstoffes und damit die Wärmefreisetzung, glasartige Schichten dienen als Schutzschicht gegen Pyrolysegastransport und vermindern die freigesetzte Brennstoffmenge und somit die freigesetzte Wärme.

Häufig gehen physikalische und chemische Prozesse Hand in Hand, beispielsweise erzeugt eine auf chemische Weise gewonnene Charschicht auch eine Schutzschicht gegen Wärme- und Pyrolysegastransport. Hier sind insbesondere intumeszierende Schichten zu erwähnen [21-24, 59]. Daher ist die eindeutige Zuordnung der Flammschutzmechanismen in solchen Fällen oft schwierig.

Die meisten Epoxidharze verfügen auf Grund ihrer chemischen Struktur über unzureichende Brandeigenschaften und müssen daher flammgeschützt werden. Zum einen können Flammenschutzmittel in Epoxidharzen als reaktive Komponenten [9, 66-69], zum anderen als Additive eingesetzt werden [9, 12, 13, 15]. Reaktive Flammenschutzmittel werden direkt in die Polymermatrix über Copolymerisation entweder in die Polymerkette, in die Seitengruppe des Polymers oder in das Härtermolekül eingebaut und werden somit ein Teil des Polymergerüsts. Die kovalent gebundene flammeschützende Einheit gewährt dem Epoxidharz anhaltenden Flammenschutz und die mechanischen Eigenschaften bleiben erhalten oder werden nur geringfügig beeinflusst. Ein wesentlicher Nachteil reaktiver Flammenschutzmittel ist der hohe materielle, zeitliche und verarbeitungstechnische Aufwand. Dahingegen werden additive Flammenschutzmittel physikalisch, z.B. durch Rühren, in das Polymersystem eingearbeitet. Dies ist wesentlich ökonomischer, da solch

flammgeschützten Polymere schnell und unkompliziert produziert werden können. Eine wesentliche Voraussetzung für den Einsatz additiver Flammenschutzmittel ist allerdings eine gute Mischbarkeit mit der Polymermatrix, denn die Zugabe des Flammenschutzmittels führt häufig zum Anstieg in der Viskosität und damit zu Problemen in der Verarbeitung. Insbesondere bei der Herstellung faserverstärkter Lamine mittels Injektionsverfahren (Resin Transfer Moulding, RTM, oder Resin Injection, RI) ist der Einsatz schlecht mischbarer Flammenschutzmittel daher eingeschränkt oder gar unmöglich [70, 71]. Additive Flammenschutzmittel neigen häufig zum Ausblühen, wodurch der flammeschützende Effekt herab gesenkt wird [72, 73]. Des Weiteren reduzieren sie meist die mechanischen Eigenschaften, da sie oft in hoher Konzentration eingesetzt werden müssen (z.B. $\text{Al}(\text{OH})_3 > 40 \text{ Gew.}\%$), um ausreichend effektiv zu wirken [74, 75]. Dadurch wird die effektive Anzahl an Vernetzungsmöglichkeiten für das Epoxid herab gesenkt und die Glasübergangstemperatur (T_g) erniedrigt.

Bisher basiert der Großteil der kommerziell erhältlichen additiven Flammenschutzmittel für Epoxidharze auf rotem Phosphor [76, 77], Triphenylphosphat [78, 79], Aluminiumphosphinaten [80] oder anorganischen Hydroxidverbindungen, z.B. Aluminiumtrihydroxid [77, 79, 80]. Diese Flammenschutzmittel kommen auch in anderen Polymeren zum Einsatz und sind nicht auf die jeweilige Epoxidharzmatrix abgestimmt. Eine relativ große Anzahl an Studien über speziell für Epoxidharze entwickelte phosphorhaltige Flammenschutzmittel handelt von reaktiven Epoxidmonomeren oder Härtern [12], während auf Epoxidharze abgestimmte additive Flammenschutzmittel bisher noch wenig Beachtung finden. Die heterozyklische organische Phosphorverbindung 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) (*Abbildung 3.2*) stellte sich in mehreren Studien in Epoxidharzen als sehr effektiv heraus. Auf Grund seiner hohen thermischen Stabilität und seiner guten Oxidations- und Hydrolysebeständigkeit wurden seither viele Modifikationen, nicht nur reaktiver [14, 67, 81-86], sondern auch additiver [14, 85-89] Natur, synthetisiert und untersucht, wobei Flammschutzwirkungen sowohl in der Gasphase, als auch in der Gas- und kondensierten Phase nachgewiesen werden konnten. Additive Flammchutzalternativen zu DOPO-Derivaten sind bisher allerdings rar.

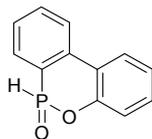


Abbildung 3.2 Chemische Struktur von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO)

Der Forschungsbedarf bei der Verbesserung und insbesondere gezielten Optimierung des additiven Flammschutzes auf ein bestimmtes Epoxidharz ist groß, da bisher wenig Studien über systematische Untersuchungen von Struktur-Eigenschaftbeziehungen zwischen Epoxidharz, Flammschutzmitteln und Additiven existieren. Daher wurden in dieser Arbeit verschiedene neuartige Flammschutzmittel für den Einsatz in zwei Epoxidharzen entwickelt, die zum einen die negativen Einflüsse additiver Flammenschutzmittel überwinden sollen. Zum anderen sollen durch systematische Variation der Phosphoreinheiten Erkenntnisse über die Wirkungsweise in Hinblick auf die chemische Umgebung und die Reaktivität der Substituenten am Phosphor und daraus resultierenden Wechselwirkungen mit der

Harzmatrix gewonnen werden. Alle Flammschutzmittel sind phosphorhaltige Oligomere, bestehend aus einem Grundkörper und mehreren phosphorhaltigen Einheiten. Als Grundkörper wurden 1,3,5-Tris-acrylsäureethylesterisocyanurat (Ac-3-THIC), 1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-isocyanurat (3-THIC) und Tetra-[(acryloyloxy)ethyl] pentythrit (Ac-4-Penta) ausgewählt (*Abbildung 3.3*). Alle Grundkörper sind industriell verfügbar und insbesondere 3-THIC findet bereits als Rohmaterial in der Produktion von hitzebeständigen Drahtlacken und Oberflächenbeschichtungen u.a. auf Grund sehr guter mechanischer Eigenschaften Verwendung.

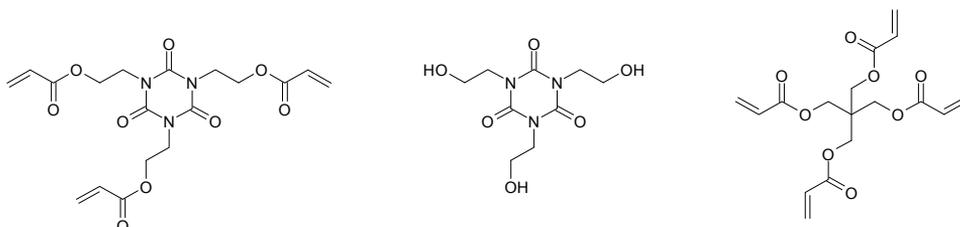


Abbildung 3.3 Chemische Struktur der Flammschutzmittelgrundkörper, links: 1,3,5-Tris-acrylsäureethylester-isocyanurat (Ac-3-THIC), mitte: 1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-isocyanurat (3-THIC) und rechts: Tetra-[(acryloyloxy)ethyl] pentythrit (Ac-4-Penta)

Die hohen molaren Massen der Flammschutzmittel sollen Ausblühungseffekte verhindern. Die Multifunktionalität der Flammschutzmittel ermöglicht es, mehrere flammschutzaktive Gruppen und damit größere Mengen an Phosphor im Molekül unterzubringen. Damit können geringere Konzentrationen an Flammschutzmittel ins Polymer eingearbeitet werden, was die mechanischen Eigenschaften in geringerem Maße beeinträchtigt. Durch die starre sternförmige Struktur der Grundkörper soll die Mischbarkeit mit dem Epoxidharz verbessert und die mechanischen Eigenschaften möglichst wenig beeinflusst werden.

Der Einfluss der chemischen Umgebung um den Phosphor und die Reaktivität der Phosphorsubstituenten spielen beim Flammschutzmechanismus eine entscheidende Rolle. In mehreren Studien [27, 90] wurde gezeigt, dass bei Erhöhung der Oxidationszahl am Phosphor die Flammschutzwirkung zu Gunsten eines Festphasenmechanismus verschoben wird. Daher wurden verschiedene Phosphoreinheiten mit unterschiedlicher Oxidationszahl am Phosphor und verschieden reaktiven Substituenten synthetisiert (*Abbildung 3.4*) und an die jeweiligen Grundkörper addiert.

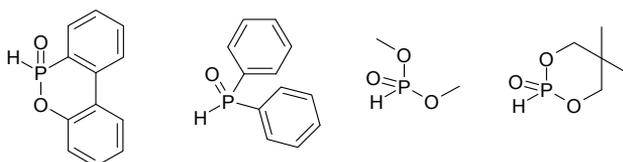


Abbildung 3.4 Chemische Struktur der verschiedenen flammschutzaktiven Phosphorgruppen, v.l.n.r. DOPO-H, DPhPO-H, DMPO-H und DDPO-H

Zur Untersuchung des Pyrolyse- und Brandverhaltens im Epoxidharz wurden die Flammschutzmittel je nach Fragestellung in drei Gruppen unterteilt.

In der ersten Gruppe werden die aromatischen Phosphorgruppen DOPO und Diphenylphosphinoxid (DPhPO) jeweils an den Grundkörpern Ac-3-THIC und 3-THIC miteinander verglichen (*Abbildung 3.5*). Auf Grund der unterschiedlichen Verknüpfung mit dem Grundkörper (bei Ac-3-THIC als P-C und bei 3-THIC als P-O Bindung) erhält man trotz gleicher Phosphoreinheit unterschiedliche chemische Umgebungen am Phosphor (DOPOAc-3-THIC = Phosphinat, DOPO-3-THIC = Phosphonat, DPhPOAc-3-THIC = Phosphinoxid, DPhPO-3-THIC = Phosphinat). Für diese Gruppe soll zum einen die Frage geklärt werden, inwieweit sich bei gleicher Phosphoreinheit die Veränderung der chemischen Umgebung am Phosphor (Vergleich DOPOAc-3-THIC mit DOPO-3-THIC, bzw. DPhPOAc-3-THIC mit DPhPO-3-THIC), zum anderen inwieweit sich die Veränderung der Phosphorgruppe (und damit der chemischen Umgebung am Phosphor) bei gleich bleibendem Grundkörper (Vergleich DOPOAc-3-THIC mit DPhPOAc-3-THIC und DOPO-3-THIC mit DPhPO-3-THIC) auf das Brandverhalten im Epoxidharz, bzw. im Komposit auswirkt.

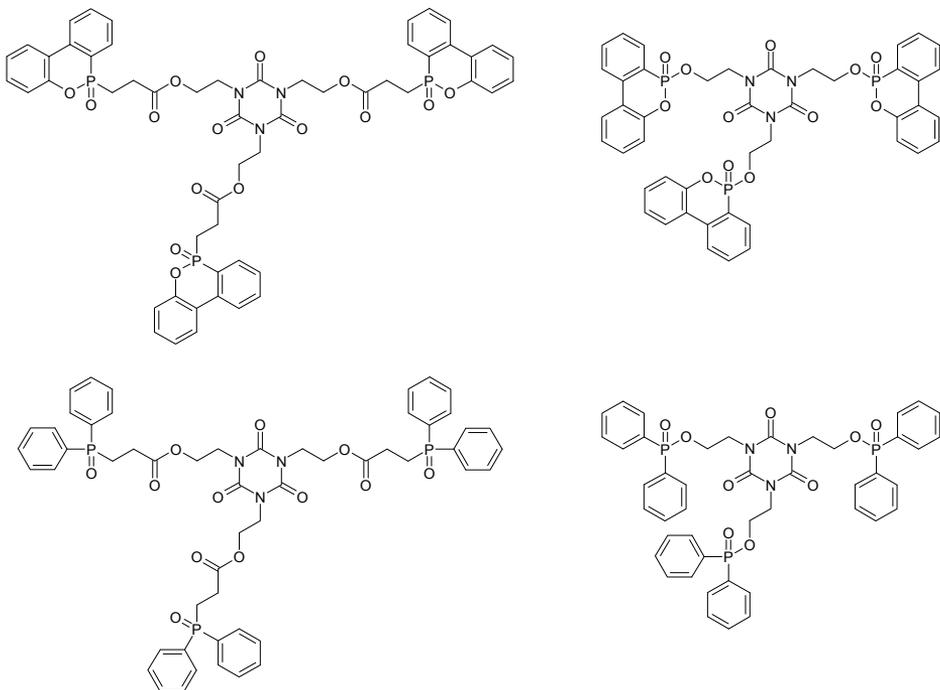


Abbildung 3.5 Chemische Struktur der ersten Gruppe an Flammschutzmitteln, oben links: DOPOAc-3-THIC, oben rechts: DOPO-3-THIC, unten links: DPhPOAc-3-THIC und unten rechts DPhPO-3-THIC

In der zweiten Gruppe (*Abbildung 3.6*) steht die Reaktivität der Substituenten am Phosphor im Vordergrund. Hierzu werden die zwei aliphatisch substituierten Flammschutzmittel DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC mit dem aromatischen Flammschutzmittel DOPO-3-THIC in den beiden verschiedenen Epoxidharzen und deren Kompositen verglichen. Während DMPOAc-3-THIC ein offenkettiges Phosphonat ist, handelt es sich bei DDPO-3-THIC um ein aliphatisches Phosphat, wobei der Substituent am Phosphor von cyclischer

Natur ist. Auch hier wird die chemische Umgebung am Phosphor in die Betrachtungen mit einbezogen.

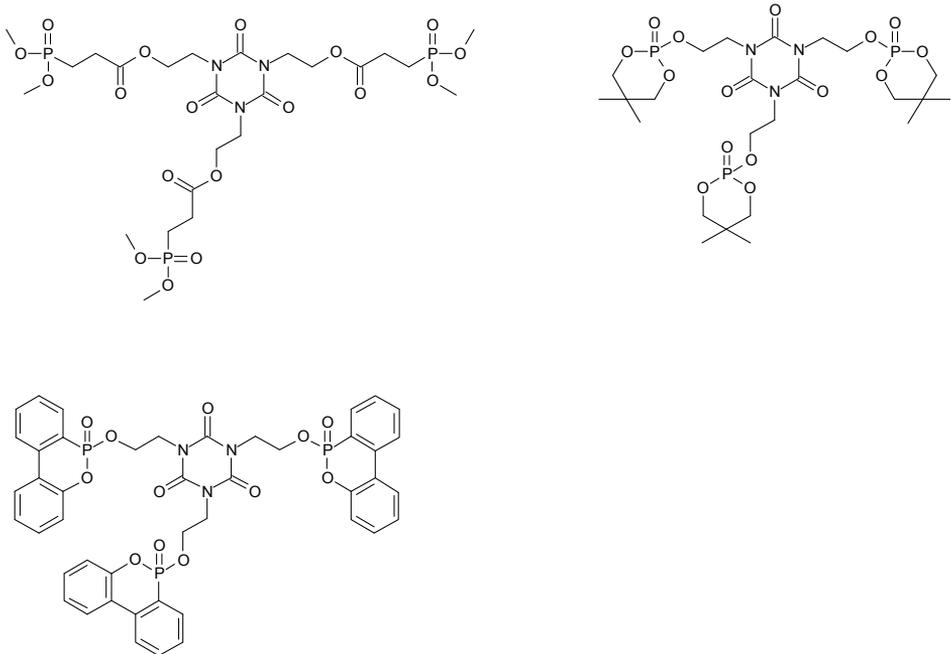


Abbildung 3.6 Chemische Struktur der zweiten Gruppe an Flammschutzmitteln, oben links: DMPOAc-3-THIC, oben rechts: DDPO-3-THIC und unten links: DOPO-3-THIC

In der dritten Flammschutzmittelgruppe soll der Einfluss des Grundkörpers bei gleichbleibendem Phosphorrest betrachtet werden. Das dreifunktionale DOPOAc-3-THIC wird dabei dem vierfunktionalen DOPOAc-4-Penta (Abbildung 3.7) in einem der beiden Epoxidharze und dem entsprechenden Komposit gegenüber gestellt. Bei beiden Flammschutzmitteln handelt es sich um Phosphinate.

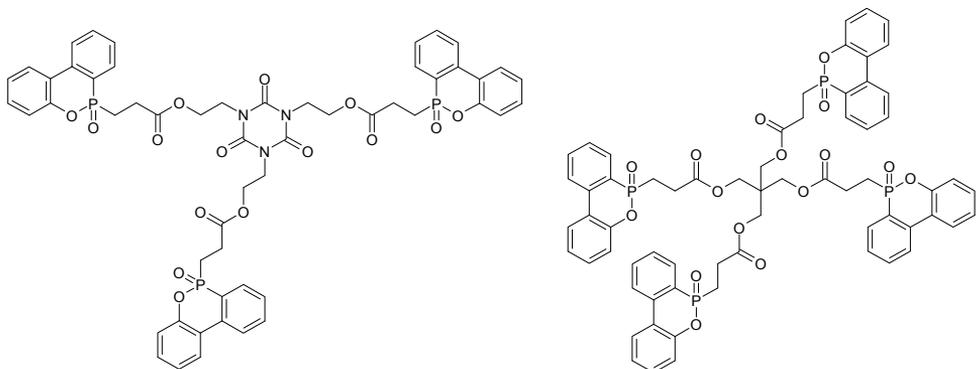


Abbildung 3.7 Chemische Struktur der dritten Gruppe an Flammschutzmitteln, links: DOPOAc-3-THIC und rechts: DOPOAc-4-Penta

Die Synthesen wurden im Rahmen dieses Forschungsprojektes am Karlsruher Institute of Technology (KIT) durchgeführt. Die molaren Massen und der Phosphorgehalt sind in *Tabelle 3.1* zusammengefasst.

Tabelle 3.1 Molare Massen und Phosphoranteile der verschiedenen Flammschutzmittel

| | DOPOAc- 3-THIC | DPhPOAc- 3-THIC | DOPO- 3-THIC | DPhPO- 3-THIC | DMPOAc- 3-THIC | DDPO- 3-THIC | DOPOAc- 4-Penta^a |
|--|---------------------------|----------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------|--|
| Molmasse FSM / g mol ⁻¹ | 1071,92 | 1029,97 | 903,72 | 867,77 | 753,53 | 705,53 | 1153,06 |
| Phosphor -anteil im FSM / % | 8,67 | 9,02 | 10,28 | 10,78 | 12,33 | 13,17 | 10,74 |

^a nur in RTM6

4 Auswahl der Epoxidharze, Herstellung und Zusammensetzung der flammgeschützten Systeme

Viele Standardepoxidharze basieren auf Diglycidylether von Bisphenol A (DGEBA), das meist verwendete Epoxidharz weltweit. Das bifunktionale Harz ist in verschiedenen Kettenlängen ($n = 0,2-35$) erhältlich und wird durch Reaktion von Epichlorhydrin mit Bisphenol A dargestellt. Weitere gebräuchliche Harze sind das trifunktionale Triglycidyl-para-aminophenol (TGPAP) oder das tetrafunktionale Tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethan (TGMDA), das auf Grund seiner hervorragenden mechanischen Eigenschaften insbesondere in der Luft- und Raumfahrt zum Einsatz kommt.

Durch Reaktion mit einer zweiten Komponente, den Härtern, werden die Epoxide dreidimensional vernetzt. Die so entstandenen Duromere sind harte, nicht mehr schmelzbare und nicht mehr lösliche Polymere. Zur Aushärtung der Epoxide wird eine Vielzahl unterschiedlichster Härter verwendet [1, 3, 91, 92]. Neben Anhydriden und Dicyandiamid (DICY) sind vor allem Amine als eine der wichtigsten Gruppen zu nennen, wobei sowohl aliphatische als auch aromatische Amine verwendet werden. Die Auswahl des Härters ist entscheidend, da dieser massiven Einfluss auf die Materialeigenschaften und die Verarbeitung des Harzes (Standzeiten, bzw. Topfzeiten, Härtingsbedingungen, etc.) ausübt. Beispielsweise beeinflussen aliphatische Amine die Viskosität nur gering und sie können bei niedrigen Härtingstemperaturen verarbeitet werden. Ihre meist hohe Toxizität, die starke Hitzeentwicklung beim Aushärten und ihr negativer Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften sind ein großer Nachteil. Die Verwendung von weniger toxischen cycloaliphatischen Aminen erlaubt u.a. längere Topfzeiten und sie können auch bei höheren Härtingstemperaturen eingesetzt werden. Allerdings sind cycloaliphatische Amine weniger reaktiv, als aliphatische Amine. Aromatische Amine sind meist Feststoffe, die sich durch sehr gute Hochtemperatureigenschaften, lange Topfzeiten und gute Chemikalienbeständigkeit auszeichnen. Sie sind aber oft wegen ihres Aggregatzustands nicht mischbar mit dem Epoxid oder sie erhöhen die Viskosität so stark, dass nicht injiziert werden kann. Des Weiteren können sich die Härtingzeiten so stark verlängern, dass die Verarbeitung wirtschaftlich nicht tragbar wäre.

Für diese Studie wurden zwei verschiedene Epoxidharzsysteme ausgewählt, die sich in ihrer Zusammensetzung und Struktur unterscheiden. Beide Harzsysteme finden im Transportwesen Anwendung. Das System DGEBA/DMC besteht aus dem zweifunktionalen DGEBA (Handelsname Epikote resin 0162 von Hexion) mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 169 g eq^{-1} und dem aminischen Härter 2,2'-Dimethyl-4,4'-methylene-bis-(cyclohexylamin) (DMC, von BASF) mit einem Aminäquivalentgewicht von $59,6 \text{ g eq}^{-1}$ (Abbildung 4.1). Dieses System findet vor allem bei der Herstellung von kohlfaserverstärkten Bauteilen in der Automobilbranche Anwendung, da die Standzeiten niedrig, und damit ein hoher Durchsatz erzielt werden kann.

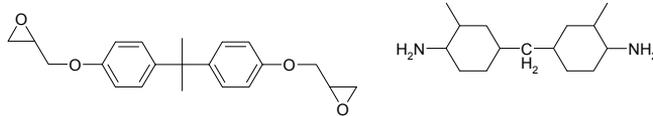


Abbildung 4.1 Chemische Struktur von links: Diglycidylether von Bisphenol A (DGEBA) und rechts: 2,2'-Dimethyl-4,4'-methylene-bis-(cyclohexylamin) (DMC)

RTM6® (von Hexcel), das zweite in dieser Studie verwendete Epoxidharzsystem, wurde speziell für Luft- und Raumfahrtanwendungen entwickelt. Es zeichnet sich durch exzellente Eigenschaften, wie hohe Glasübergangstemperaturen (nach vollständiger Härtung), sehr gute Wärme- und Feuchtigkeitsbeständigkeit und geringe Feuchtigkeitsaufnahme aus. Die Einsatztemperaturen des ausgehärteten Harzes erstrecken sich von -60°C bis 180°C . Bei Raumtemperatur ist das ungehärtete Harz eine zähflüssige transparente bräunliche Paste, die beim Erwärmen schnell dünnflüssig und damit für die in der Luftfahrt gebräuchlichen Injektionsverfahren verwendbar wird. Ein großer Vorteil für die Verarbeitung dieses Harzes ist, dass es sich bei RTM6 um ein vorgemischtes Einkomponentensystem handelt, das sofort einsetzbar ist und lediglich gekühlt gelagert werden muss. Die Epoxidkomponente ist das bereits erwähnte tetrafunktionale Tetraglycidylmethylendianilin (TGMDA), beim Härter handelt es sich um zwei aromatische Amine, Methylene-bis-(2,6-diethylanilin) und Methylene-bis-(2,6-diisopropylanilin) (Abbildung 4.2).

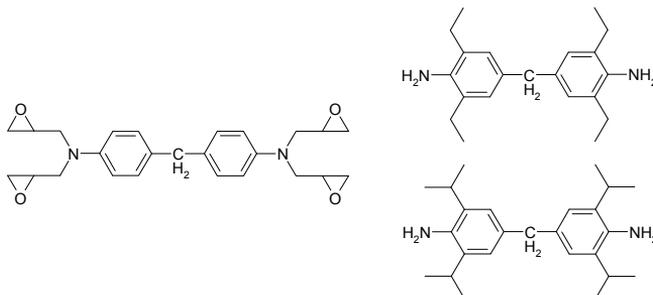


Abbildung 4.2 Chemische Struktur von links: Tetraglycidylmethylendianilin (TGMDA) und rechts Methylene-bis-(2,6-diethylanilin) und Methylene-bis-(2,6-diisopropylanilin)

Bei der Polymerisationsreaktion (Härtungsreaktion) zwischen Epoxid und primärem Amin entstehen sekundäre Hydroxy- und Aminogruppen. Die sekundären Aminogruppen reagieren weiter mit einer weiteren Epoxidgruppe und tragen somit zu Quervernetzung bei. Unter bestimmten Bedingungen, wenn beispielsweise ein Überschuss an Epoxidgruppen herrscht oder die Reaktivität der Aminogruppen gering ist, können auch die sekundären Hydroxygruppen mit noch nicht abreagierten Epoxidgruppen reagieren (Veretherung) [93, 94].

Die unterschiedliche Funktionalität beider Harze und die unterschiedliche Reaktivität und Struktur der Härter bedingen unterschiedliche Härtungsreaktionen. Beim System DGEBA/DMC dienen die im Vergleich zum RTM6 reaktiveren Aminogruppen des DMCs (aliphatisch statt aromatisch) sowohl der Kettenverlängerung als auch der Vernetzung mit weiteren Polymersträngen. Die Epoxidgruppen reagieren dementsprechend hauptsächlich

mit Aminogruppen und nur vereinzelt mit sekundären Hydroxygruppen. Es entstehen Polymerketten, die untereinander quervernetzt sind (*Abbildung 4.4*). Da auf diese Weise die meisten Aminogruppen mit zwei Epoxygruppen reagieren, bleiben nur wenige sekundäre Aminogruppen zurück.

In RTM6 ist die Difunktionalität und Reaktivität der N,N'-Diglycidylanilingroupe am TGMDA von essentieller Bedeutung, da sie stark zu Ringbildungsreaktionen neigt. Reagiert eine Aminogruppe vom Härter mit einer N,N'-Diglycidylanilingroupe, entsteht ein aliphatischer achtgliedriger Ring mit zwei sekundären Hydroxygruppen (*Abbildung 4.3*). Da die aromatischen Aminogruppen der Härter reaktionsträger und auf Grund der Seitenketten sterisch stärker gehindert sind als die im DMC und sich die beiden Epoxygruppen der N,N'-Diglycidylanilingroupe in unmittelbarer Nähe zueinander befinden, ist die Wahrscheinlichkeit von Veretherungsreaktionen (OH Gruppe reagiert mit Epoxygruppe) wesentlich höher als im System DGEBA/DMC. Daher reagieren viele zunächst gebildete sekundäre Hydroxygruppen mit der zweiten Epoxygruppe und bilden sechs- oder siebengliedrige Ringe (*Abbildung 4.3*). Diese Ringbildungsreaktionen konnten in einigen Studien mittels NMR-Versuchen nachgewiesen werden [95, 96]. Auch die Reaktion einer Epoxygruppe mit dem aromatischen Ring, die zu weiterer Bildung von sechs-Ringen führt, konnten dabei beobachtet werden (*Abbildung 4.3*).

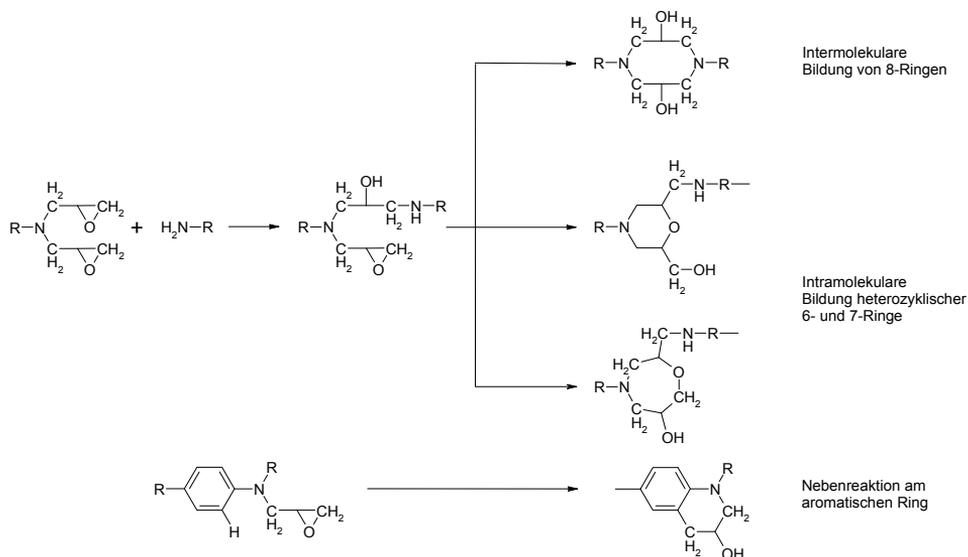


Abbildung 4.3 Inter- und intramolekulare Reaktionen der Epoxidgruppen

Auf Grund der vielen intramolekularen Ringbildungsreaktionen bleiben viele sekundäre Amine zurück. Die meisten Aminogruppen der Härtermoleküle dienen lediglich der Kettenverlängerung und nur wenige auch der Quervernetzung. Die Zahl der freien Hydroxygruppen ist im Vergleich zum DGEBA/DMC damit geringer. Es entsteht ein grobmaschigeres Polymernetz (*Abbildung 4.4*).

Die untersuchten Materialien wurden im Rahmen dieses Projektes beim Projektpartner in Bayreuth hergestellt. Beiden Epoxidharzen wurden die in Abschnitt 3 vorgestellten

Flammschutzmittel zum Zwecke der besseren Vergleichbarkeit mit einer Phosphorkonzentration von 2 Gew.% beigemischt. Auf Grund des unterschiedlichen Phosphoranteils im jeweiligen Flammschutzmittel ergeben sich daraus leicht unterschiedliche Mengen der Flammschutzmittel im Harz (*Tabelle 4.1*).

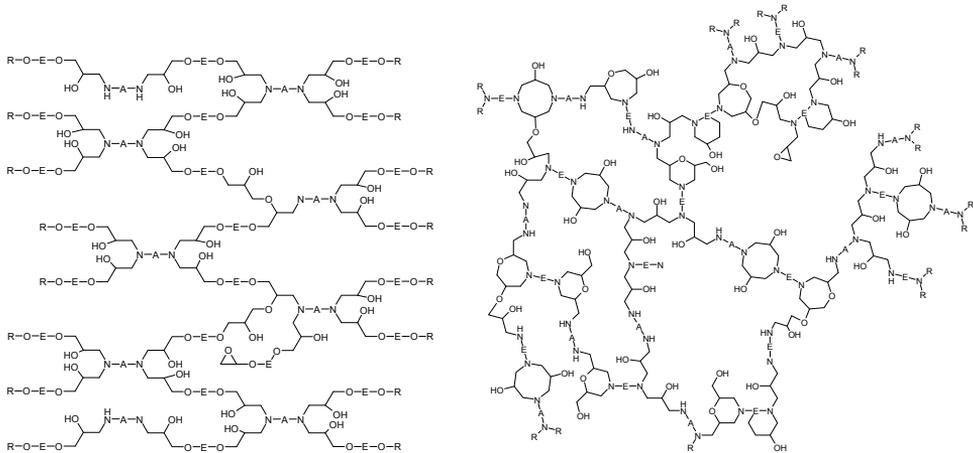


Abbildung 4.4 Links: Engmaschig verknüpftes Polymernetz von DGEBA/DMC; rechts: grobmaschiger verknüpftes Polymernetz von RTM6 mit vielen Heterozyklen, E = Epoxidgrundgerüst, A = Amingrundgerüst

Der Volumenanteil der Kohlefasern in den Kompositen betrug 60 Vol.%. Der Massenanteil des Phosphors im Harzanteil betrug ebenso wie bei den nicht-faserverstärkten Systemen 2 Gew.%, womit man bei den Kompositen auf einen Phosphormassenanteil von ca. 0,6 Gew.% kommt.

Tabelle 4.1 Zusammensetzung der flammgeschützten Epoxidharze mit identischem Massenanteil der Flammschutzmittel (FSM) in beiden Harzen und einer Phosphorkonzentration von 2 Gew.% in allen Materialien

| DGEBA/ DMC+ bzw. RTM6+ | DOPOAc- 3-THIC | DPhPOAc- 3-THIC | DOPO- 3-THIC | DPhPO- 3-THIC | DMPOAc- 3-THIC | DDPO- 3-THIC | DOPOAc- 4-Penta ^a |
|---------------------------------|-------------------|--------------------|-----------------|------------------|-------------------|-----------------|---------------------------------|
| Harz- anteil / Gew. % | 76,93 | 77,83 | 80,54 | 81,45 | 83,78 | 84,81 | 80,35 |
| FSM- Anteil / Gew. % | 23,07 | 22,17 | 19,46 | 18,55 | 16,22 | 15,19 | 19,65 |

^a DOPOAc-4-Penta nur in RTM6

5 Die verschiedenen Flammschutzmittel in den Reinharzen: Mechanische Eigenschaften, Pyrolyse und Brandverhalten

5.1 DGEBA/DMC mit den verschiedenen Flammschutzmitteln

5.1.1 Glasübergangstemperaturen und mechanische Eigenschaften

Die Glasübergangstemperaturen (T_g) und mechanischen Kennwerte einiger untersuchter Materialien sind in *Tabelle 5.1* gezeigt. Reines DGEBA/DMC zeigt eine T_g von 440 K. Die Zugabe der Flammschutzmittel zu DGEBA/DMC verringert die T_g . Dies wird durch Ersatz von Epoxidharz durch Flammschutzmittel verursacht, der eine Reduzierung der effektiven Vernetzungspunkte pro Volumeneinheit im Harz nach sich zieht. Da die Flammschutzmittel additiv vorliegen und nicht mit dem Epoxidharz reagieren, wird das Netzwerk aufgeweitet. Je nach Anwendung werden in der Automobilindustrie unterschiedliche T_g -Werte gefordert. Im Bereich Struktur liegen die Grenzen zwischen 373 und 393 K. Da die T_g s aller Materialien über 393 K liegen, sind die Flammschutzmittel in diesen Bereichen bezüglich der T_g einsetzbar.

Tabelle 5.1 Glasübergangstemperatur (T_g bei 3 Hz), Risszähigkeit (K_{IC}) und Elastizitätsmodul (E-Modul) der flammgeschützten DGEBA/DMC basierten Materialien (für die übrigen Materialien liegen keine Ergebnisse vor)

| DGEBA/DMC+ | / | DOPO-3-THIC | DPhPO- 3-THIC | DDPO-3-THIC |
|---------------------------------|------|-------------|---------------|-------------|
| $T_g / K \pm 2$ | 440 | 406 | 399 | 407 |
| $K_{IC} / M Pa m^{-2} \pm 0,07$ | 0,60 | 0,60 | 0,61 | 0,62 |
| E-Modul / M Pa ± 410 | 2960 | 3590 | 3490 | 3840 |

Die Risszähigkeit (K_{IC}) wird durch die Zugabe der Flammschutzmittel unwesentlich beeinflusst, wohingegen die Steifigkeit (E-Modul) tendenziell etwas höhere Werte aufweist. Aufgrund der hohen Streuung der Messwerte ist der Unterschied aber nicht signifikant.

Die großen sternförmigen Grundkörper der Flammschutzmittelmoleküle sorgen also dafür, dass die Mechanik von DGEBA/DMC geringfügig bzw. gar nicht beeinflusst wird. Durch die strukturelle Beschaffenheit der Grundkörper ergeben sich auch keine negativen Effekte bezüglich der Mischbarkeit, denn alle Flammschutzmittel lassen sich problemlos in die Harzmatrix einbringen. Alle Systeme konnten, trotz einer Erhöhung der Viskosität durch die Additivierung, im VARTM-Verfahren injiziert werden.

5.1.2 Pyrolyse

Die Untersuchung des Abbaus von reinem DGEBA/DMC ohne Zusatz von Flammschutzmitteln ist unerlässlich, um Wechselwirkungen zwischen Epoxidharzmatrix

und Flammenschutzmittel während des thermischen Abbaus zu verstehen. In *Abbildung 5.1* sind TG- und DTG-Signale von DGEBA/DMC dargestellt.

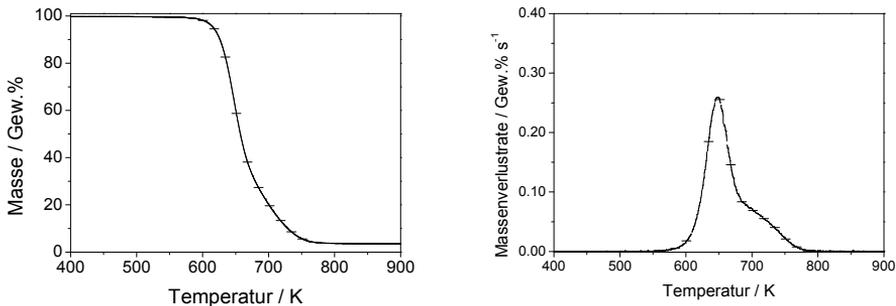


Abbildung 5.1 TG- und DTG-Signal von DGEBA/DMC unter Stickstoff, Heizrate 10 K min⁻¹

Reines DGEBA/DMC baut in einer einzigen Abbaustufe mit einer nachgelagerten Schulter ab. Die thermische Zersetzung beginnt bei einer Temperatur von 607 K (Temperatur bei 2% Massenverlust, $T_{2\%}$). Das Maximum der Massenverlustrate (T_{\max}) ist bei 649 K erreicht. Nach dem Ende des Abbaus bleiben 3,9 Gew.% Rückstand zurück.

Die Identifizierung der gasförmigen Zersetzungsprodukte während des gesamten Abbaus erfolgte anhand des Vergleichs gemessener TG-FTIR-Spektren mit Referenzspektren oder anhand der Identifizierung einzelner für bestimmte funktionelle Gruppen charakteristischen Absorptionsbanden. Einige der wichtigsten Referenzspektren sind in *Abbildung 5.2* den Spektren für reines DGEBA/DMC bei verschiedenen Stadien des Abbaus gegenübergestellt.

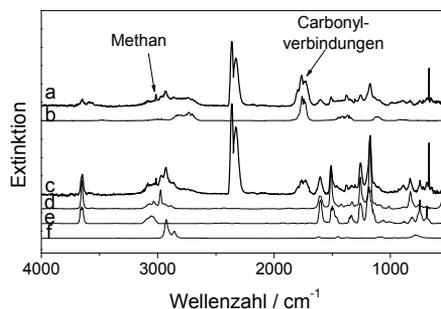


Abbildung 5.2 TG-FTIR-Spektren (TG unter Stickstoff, Heizrate 10 K min⁻¹) von (a) DGEBA/DMC bei 35,5 min, (b) Referenzspektrum von Acetaldehyd, (c) DGEBA/DMC bei 45 min, (d) Referenzspektrum von Bisphenol A, (e) Referenzspektrum von Phenol und (f) Referenzspektrum von 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan (DMC)

Für DGEBA/DMC werden Acetaldehyd, Wasser, Carbonylverbindungen, Methan und Phenolverbindungen, wie beispielsweise Bisphenol A oder Phenol als Hauptabbauprodukte identifiziert. Diese Produkte entsprechen den in der Literatur vorgeschlagenen Abbauprodukten von DGEBA-basierten Epoxidharzen [12, 97-100]. Eine starke Absorptionsbande bei 2926 cm⁻¹ wird aliphatisch-cyclischen Aminoverbindungen,

z.B. Aminocycloalkanen, wie sie im cyclo-aliphatischen Härter des Harzes vorkommen, zugeordnet.

Anhand charakteristischer Absorptionsbanden der flüchtigen Abbauprodukte können Produktfreisetzungsraten bestimmt werden (*Abbildung 5.3*). Eine Liste produktspezifischer Banden anhand derer die Produktfreisetzungsraten bestimmt wurden, ist in *Tabelle 12.15* im Anhang zu finden. Zuerst werden demnach Acetaldehyd, Wasser, Methan, Carbonyl- und leicht verzögert Phenolverbindungen mit entsprechenden Maxima der Produktfreisetzungsraten zwischen 35 und 36 min detektiert. Das Maximum der Produktfreisetzungsrates von Cycloalkanen wird bei 45 min beobachtet, was sehr gut zu der in der TG detektierten Schulter zwischen 680 und 760 K passt.

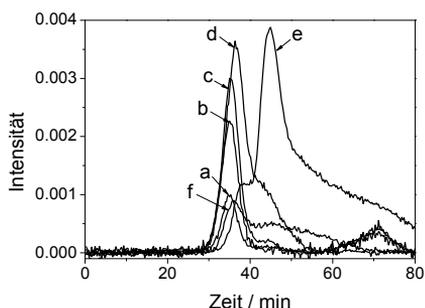


Abbildung 5.3 Produktfreisetzungsraten von DGEBA/DMC (TG-FTIR unter Stickstoff, Heizrate 10 K min^{-1}): (a) Acetaldehyd, (b) Wasser, (c) Carbonylverbindungen, (d) Phenolderivate, (e) aminische Cycloalkane und (f) Methan

Um Vorgänge während des thermischen Abbaus in der kondensierten Phase zu untersuchen, wurden Proben wie in Abschnitt 12.2 beschrieben präpariert und mit einer an ein FTIR-Spektrometer gekoppelten hot-stage-Zelle zwischen 300 und 870 K mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} unter Stickstoff vermessen. In *Abbildung 5.4* sind die Spektren von DGEBA/DMC bei verschiedenen Temperaturen in der kondensierten Phase während des thermischen Abbaus dargestellt.

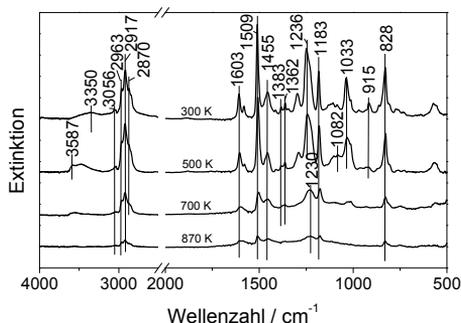


Abbildung 5.4 FTIR-Spektren von DGEBA/DMC in der kondensierten Phase bei verschiedenen Temperaturen (unter Stickstoff, Heizrate 10 K min^{-1})

Das Spektrum bei 300 K zeigt die charakteristischen Absorptionsbanden des ungehärteten Harzes. In *Tabelle 5.2* sind die wichtigsten Absorptionsbanden den entsprechenden funktionellen Gruppen zugeordnet. Während die die Epoxidgruppe kennzeichnende Deformationsschwingung bei 915 cm^{-1} bis 500 K verschwindet, sind im Spektrum bei 500 K zwei neue Banden bei 3587 und 1082 cm^{-1} zu beobachten. Diese beiden Banden sind charakteristisch für die Streck- bzw. Deformationsschwingung von sekundären OH Gruppen. Dies beweist die Härtingsreaktion zwischen Epoxidgruppen des DGEBA und Aminogruppen des DMCs, bei der sekundäre OH Gruppen entstehen. Alle anderen Banden bleiben bis 500 K unverändert.

Bei 700 K sind starke Veränderungen im Spektrum erkennbar. Insbesondere die Intensität aller Banden ist deutlich geringer geworden. Beide OH Banden verschwinden und die Bande des aromatisch-aliphatischen Ethers bei 1033 cm^{-1} von DGEBA ist ebenfalls nicht mehr detektierbar. Die bei 500 K noch deutlich zu erkennende Streckschwingungsbande von aromatisch-aliphatischen Ethern bei 1236 cm^{-1} verschiebt sich zu niedrigeren Wellenzahlen von ca. 1230 cm^{-1} . Dies weist auf eine Änderung der chemischen Umgebung der Ethergruppe zu aromatisch-ungesättigten oder komplett aromatischen Ethern hin. Diese Ergebnisse zeigen deutlich den thermischen Abbau des Harzes, der sich bis 870 K fortsetzt. Die aromatischen Absorptionsbanden sind stark verbreitert und teilweise zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Dies beweist die Polyaromatisierung des Rückstandes [101, 102]. Die Isopropylgruppe aus dem DGEBA wurde nicht vollständig zersetzt, denn es sind noch einige aliphatische Absorptionsbanden bei 2917 und 1183 cm^{-1} bei 870 K erkennbar. Aminobanden hingegen können bei 870 K nicht mehr beobachtet werden, was auf eine nahezu vollständige Freisetzung des Härter in die Gasphase schließen lässt.

Tabelle 5.2 Zuordnung charakteristischer Absorptionsbanden in der kondensierten Phase des ungehärteten DGEBA/DMC bei 300 K unter Stickstoff

| Wellenzahl / cm^{-1} | Funktionelle Gruppe | Schwingung |
|-------------------------------|---|-------------------------------------|
| 3350 | N-H primär | Streck |
| 3056 | $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ | Streck |
| 2963, 2870 | C-H von $-\text{CH}_3$ | Streck |
| 2917 | R- CH_2 -R | Streck |
| 1608, 1582, 1510 | $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$ | Streck |
| 1455 | C-H von CH_2 oder CH_3 | Deformation (bending) |
| 1383, 1362, 1183 | C-H von $\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$ (isopropyl) | Deformation (bending) |
| 1236 | C-O (aromatisch-aliphatisch) | Streck |
| 1033 | C-O | Streck |
| 915 | Epoxidgruppe | Deformation (skeletal) |
| 828 | $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ | Deformation (bending, out of plane) |

In *Abbildung 5.5* wird ein Modell für die Zersetzung von reinem DGEBA/DMC auf Basis der aus der Thermogravimetrie, der Analyse der Pyrolysegase und der Analyse der kondensierten Phase erhaltenen Ergebnisse vorgeschlagen. DGEBA/DMC zersetzt sich

dabei zunächst über zwei konkurrierende Abbauwege, die beide an der Hydroxypropylgruppe, der Verbindung zwischen Epoxid und Härter, stattfinden. Zum einen kommt es zu einer Dehydrolyse der sekundären OH Gruppen und Bildung allylischer Ether- oder Aminogruppen, zum anderen werden Carbonylverbindungen, z.B. Aceton abgespalten, wobei Phenolgruppen und sekundäre, bzw. primäre Aminogruppen entstehen. Endständige nicht-reagierte Epoxidgruppen spalten zudem Acetaldehyd ab. Da allylische Ether- und Aminobindungen thermisch relativ instabil sind [12, 99, 103, 104], werden diese im folgenden Abbau gebrochen und Phenolderivate aus dem Epoxid und verzögert cyaliphatische Amine aus dem Härter in die Gasphase freigesetzt. Der Großteil der Isopropylgruppen aus dem DGEBA zersetzt sich ebenfalls bei höheren Temperaturen, was zu weiterer Freisetzung von Phenolen und alkylsubstituierten Phenolen führt. Zusätzlich zum Hauptprozess der Kettenspaltung finden weitere Prozesse der thermischen Zersetzung statt, die zur Freisetzung von kleineren Zersetzungsprodukten, z.B. Methan (nicht im Zersetzungsmodell gezeigt), oder zur Cyclisierung von aliphatischen Kettenenden führen [12, 99, 103, 104], die dann zum Rückstand beitragen. Im Rückstand verbleiben dementsprechend hauptsächlich aromatisch-allylische teilweise cyclisierte Etherstrukturen und wasserstoffarme Kohlenstoffverbindungen. Ein graphitartiger polyaromatischer Rückstand entsteht.

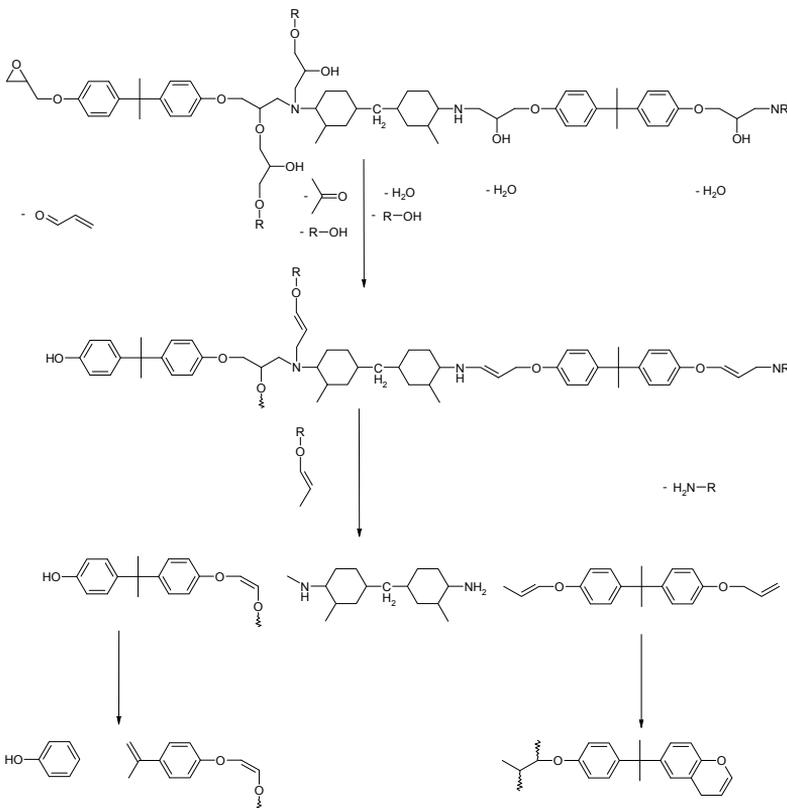


Abbildung 5.5 Thermischer Abbau von DGEBA/DMC

Die Zugabe von Flammenschutzmitteln beeinflusst den thermischen Abbau der Polymermatrix. In *Abbildung 5.6* sind die TG- und DTG-Signale der ersten Flammenschutzmittelgruppe (DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC und DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC) im Vergleich zu reinem DGEBA/DMC dargestellt. Die entsprechenden Zahlenwerte sind in *Tabelle 5.3* zusammengefasst. Alle flammgeschützten Systeme bauen wie das reine DGEBA/DMC in einer Stufe mit einer nachgelagerten Schulter ab, wobei sie die thermische Stabilität des Harzes unterschiedlich stark beeinflussen. Die Ac-3-THIC-basierten Flammenschutzmittel (DOPOAc-3-THIC und DPhPOAc-3-THIC) üben im Vergleich zu den 3-THIC-basierten Flammenschutzmitteln einen geringeren Einfluss auf die thermische Stabilität des Harzes aus. Für DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC werden $T_{2\%}$ und T_{\max} um 17 bzw. 11 K zu niedrigeren Temperaturen verschoben, für DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC verschieben sich $T_{2\%}$ und T_{\max} um 7 bzw. 2 K zu geringeren Temperaturen, wobei letzteres streng genommen innerhalb des Fehlers liegt. Damit beeinflusst DPhPOAc-3-THIC den Abbau von DGEBA/DMC am wenigsten. Die Zugabe der 3-THIC-basierten Flammenschutzmittel (DOPO-3-THIC und DPhPO-3-THIC) verringert den Beginn des thermischen Abbaus ($T_{2\%}$) deutlich von 607 K für reines DGEBA/DMC auf 573 K für DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC und 589 K für DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC. Die Maxima der Massenverlustrate sind ebenfalls stark zu niedrigeren Temperaturen verschoben, um 44 K für DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC und um 32 K für DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC.

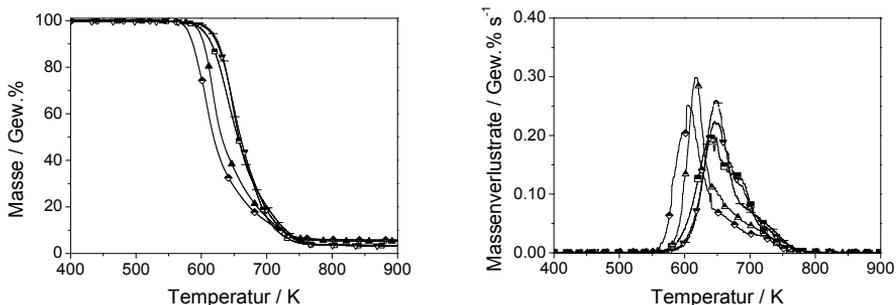


Abbildung 5.6 TG- und DTG-Signale unter Stickstoff, Heizrate 10 K min⁻¹: Querstriche = DGEBA/DMC, halbgefüllte Rechtecke = DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC, halbgefüllte umgekehrte Dreiecke = DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC, halbgefüllte Rauten = DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC, halbgefüllte Dreiecke = DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC

Bauen Flammenschutzmittel und Epoxidharz unabhängig voneinander ab, gleichen die experimentell erhaltenen den errechneten Rückständen. Die zu erwartenden Rückstände der flammgeschützten Harze wurden über eine Superposition der Rückstände der Einzelkomponenten auf Basis deren Massenanteils im flammgeschützten Harz berechnet. Aus *Tabelle 5.3* wird ersichtlich, dass die Differenz zwischen errechnetem und experimentellem Rückstand bei allen flammgeschützten Harzen nur geringfügig außerhalb des Fehlers liegt, wobei die Ac-3-THIC-basierten Flammenschutzmittel zu einem geringfügig geringeren Rückstand (-1,6 Gew.% für DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC und -0,7 Gew.% für DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC) und die 3-THIC-basierten Flammenschutzmittel zu einem, um 1,4 Gew.%, leicht erhöhten Rückstand führen. Aus dieser marginalen Änderung des Rückstands im Vergleich zu den errechneten Werten wird ersichtlich, dass

Wechselwirkungen zwischen Flammschutzmittel und Harzmatrix in der kondensierten Phase für die Ac-3-THIC-basierten Flammschutzmittel vernachlässigbar und für die 3-THIC-basierten Flammschutzmittel minimal sind.

Tabelle 5.3 Thermogravimetrische Analyse von DGEBA/DMC, DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC und DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC (T_{2%} = Beginn des Abbaus bei einem Massenverlust von 2%, T_{max} = Temperatur am Maximum der Massenverlustrate, T_{end} = Ende des Abbaus)

| DGEBA/DMC+ | / | DOPOAc-3-THIC | DPhPOAc-3-THIC | DOPO-3-THIC | DPhPO-3-THIC |
|-------------------------------|------|---------------|----------------|-------------|--------------|
| T _{2%} / K ± 2 | 607 | 590 | 600 | 573 | 589 |
| T _{max} / K ± 2 | 649 | 638 | 647 | 605 | 617 |
| T _{end} / K ± 2 | 771 | 762 | 770 | 759 | 768 |
| Massenverlust / Gew.% ± 1 | 96,1 | 96,0 | 96,1 | 93,5 | 96,0 |
| Rückstand / Gew.% ± 1 | 3,9 | 4,0 | 3,9 | 6,5 | 5,7 |
| errechneter Rückstand / Gew.% | | 5,6 | 4,6 | 5,1 | 4,3 |

Die Analyse der Pyrolysegase der flammgeschützten Harze ergab keine Änderung der Art der aus der Harzmatrix stammenden Gase. In *Abbildung 5.7* sind die entsprechenden Spektren der flammgeschützten Systeme zu Beginn und während des Hauptabbaus dargestellt.

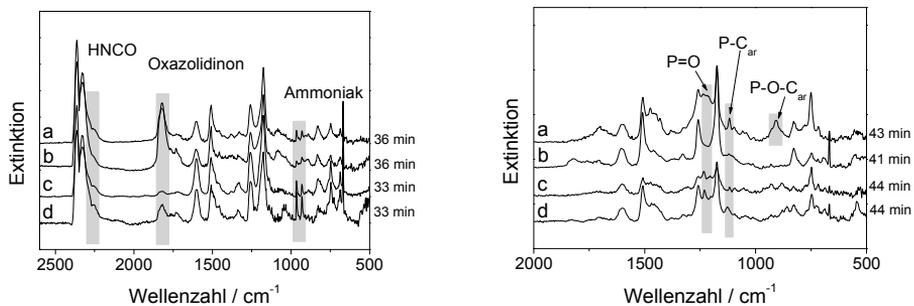


Abbildung 5.7 TG-FTIR-Spektren (TG unter Stickstoff, Heizrate 10 K min⁻¹) von (a) DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC, (b) DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC, (c) DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC und (d) DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC am Beginn des thermischen Abbaus (links) und am Hauptabbau (rechts)

Neben Wasser, Carbonylverbindungen, Methan, Phenol- und aminocyclischen Derivaten werden zusätzliche Abbauprodukte aus den Flammschutzmitteln freigesetzt. Zu Beginn des Abbaus werden Banden von Isocyanursäure (2280-2210 cm⁻¹), Oxazolidinonderivaten (1820 cm⁻¹) und Ammoniak (966 und 932 cm⁻¹) identifiziert. Diese Pyrolyseprodukte stammen aus dem Abbau des Flammschutzmittelgrundkörpers und wurden für alle vier flammgeschützten Harze beobachtet. Die entsprechenden Produktfreisetzungsraten zeigen, dass die Menge an gebildeter Isocyanursäure für alle Systeme in etwa vergleichbar ist, während die Menge an Oxazolidinonen und Ammoniak variieren. Die

Produktfreisetzungsraten von Oxazolidinonen und Ammoniak sind in *Abbildung 5.8* dargestellt. Sie zeigen, dass die Ac-3-THIC-basierten Flammenschutzmittel wesentlich mehr Oxazolidinone und weniger Ammoniak bilden, als die 3-THIC-basierten Flammenschutzmittel. Dies weist darauf hin, dass der Grundkörper der Flammenschutzmittel in allen Systemen über verschiedene Wege abbaut, die aber je nach chemischer Struktur des Grundkörpers unterschiedlich stark favorisiert werden.

Beim Hauptabbau werden neben den Abbauprodukten der Harzmatrix zusätzliche Banden von Phosphorderivaten beobachtet (*Abbildung 5.7*). Alle flammgeschützten Harze zeigen Phosphorbanden bei 1235 cm^{-1} (P=O) und bei 1118 cm^{-1} (aromatische P-C Banden). DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC zeigt zusätzlich eine P-O-C_{ar} Bande bei 909 cm^{-1} . Da Phosphorderivate in die Gasphase freigesetzt werden, ist bei allen vier flammgeschützten Harzen von einem Gasphasenmechanismus auszugehen.

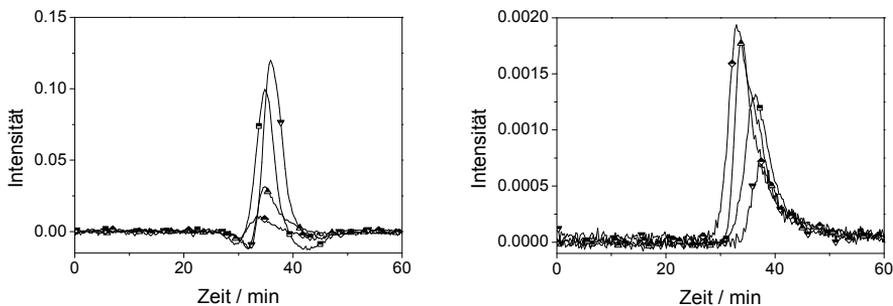


Abbildung 5.8 Produktfreisetzungsraten (TG-FTIR unter Stickstoff, Heizrate 10 K min^{-1}) von Oxazolidinonen (links) und Ammoniak (rechts): halbgefüllte Rechtecke = DOPOAc-3-THIC, halbgefüllte umgekehrte Dreiecke = DPhPOAc-3-THIC, halbgefüllte Raute = DOPO-3-THIC, halbgefülltes Dreieck = DPhPO-3-THIC

In *Abbildung 5.9* sind die Spektren der kondensierten Phase bei 300 und bei 870 K der vier flammgeschützten DGEBA/DMC-Systeme den Spektren der Einzelkomponenten gegenüber gestellt. Bei 300 K werden neben den Banden der Harzmatrix Banden aus den Flammenschutzmitteln beobachtet (siehe *Tabelle 12.2* bis *Tabelle 12.5* im Anhang). Aus den Spektren bei 870 K wird ersichtlich, dass während die Banden des Grundkörpers (Esterbande bei 1742 cm^{-1} in den Ac-3-THIC-basierten Flammenschutzmitteln und die N=C=O-Bande vom Isocyanuratrium bei 1696 cm^{-1} in Ac-3-THIC- und 3-THIC-basierten Flammenschutzmitteln) nahezu verschwinden, was auf dessen Abbau schließen lässt, die meisten Phosphorbanden aber weiterhin beobachtet werden. Die Lage dieser Banden verschiebt sich dabei nicht oder nur minimal. In den Ac-3-THIC-basierten Flammenschutzmitteln werden bei 870 K keine neu entstandenen Banden, die auf Wechselwirkungen zwischen Flammenschutzmittel und Harzmatrix hinweisen, detektiert. P=O Banden und die P-Ethylbande im Bereich von 1270 bis 1200 cm^{-1} , die mehr Aufschluss über eventuelle chemische Veränderungen am Phosphor geben könnten, werden durch die Ether- und Isopropylbanden aus dem Harz sowohl bei 300 K, als auch bei 870 K überdeckt. Da aber die anderen Phosphorbanden in ihrer Lage und ihrer Anwesenheit unverändert bleiben, ist davon auszugehen, dass der Phosphor in der

kondensierten Phase keine Wechselwirkungen mit Abbauprodukten aus der Harzmatrix eingeht.

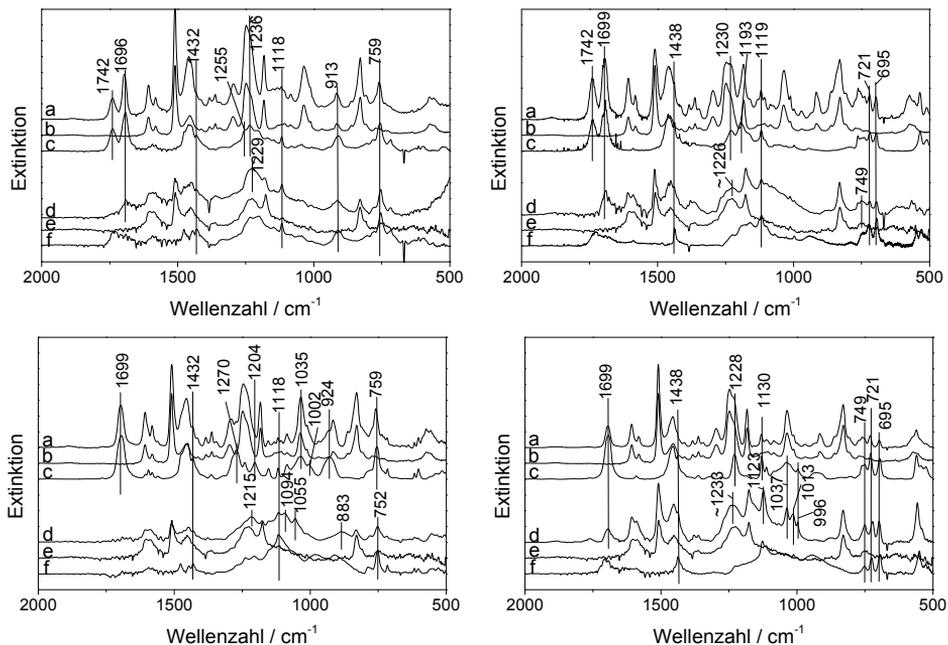


Abbildung 5.9 FTIR-Spektren der kondensierten Phase bei 300 K (oben) und 870 K (unten) (unter Stickstoff, Heizrate 10 K min⁻¹: oben links: (a,d) DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC, (b,e) DGEBA/DMC und (c,f) DOPOAc-3-THIC; oben rechts: (a,d) DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC, (b,e) DGEBA/DMC und (c,f) DPhPOAc-3-THIC; unten links: (a,d) DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC, (b,e) DGEBA/DMC und (c,f) DOPO-3-THIC; unten rechts: DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC, (b,e) DGEBA/DMC und (c,f) DPhPO-3-THIC

In den Spektren der 3-THIC-basierten Flammschutzmittel werden bei 870 K Veränderungen im Vergleich zum Ausgangsmaterial festgestellt. In DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC verschwindet die $R(OR)_2P=O$ Bande bei 1270 cm^{-1} , während zwei neue Banden bei 1215 cm^{-1} und bei 1155 cm^{-1} entstehen, die zum einen $R(OR)(OH)P=O$ und zum anderen $R(OH)_2P=O$ Strukturen zugeordnet werden. Entsprechend sind zwei P-OH Banden bei 1094 und 1055 cm^{-1} erkennbar. Die P-O-Ethyl Bande bei 1035 cm^{-1} ist bei 870 K nicht mehr zu beobachten und die P-O-C_{ar} Bande bei 924 cm^{-1} verschiebt sich zu 883 cm^{-1} , was auf die Entstehung neuer aromatischer oder aliphatischer P-O-C Verknüpfungen schließen lässt. In DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC ist das Vorhandensein einer $R_2(OR)P=O$ Bande bei 870 K nicht nachzuweisen, da in diesem Bereich starke Absorptionen von Banden der Harzmatrix auftreten. Allerdings ist davon auszugehen, dass auch hier eine zumindest teilweise Veränderung der chemischen Umgebung am Phosphor stattgefunden haben muss, da eine neue Bande bei 1013 cm^{-1} auf P-OH Gruppen hinweist. Dies zeigt den zumindest teilweisen Bindungsbruch der P-O-Ethyl Bindung und die daraus resultierende Bildung von P-OH Gruppen in beiden Systemen. Die Anwesenheit von zwei P-OH Banden in DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC deutet auf zwei P-OH Gruppen am Phosphor hin, wohingegen das Vorhandensein von nur einer P-OH Bande in DGEBA/DMC+DPhPO-3-

THIC für nur eine Hydroxygruppe am Phosphor spricht. Die starke Vergrößerung, Verbreiterung und leichte Verschiebung der Bande bei 1131 cm^{-1} zu 1123 cm^{-1} zeigt die Entstehung neuer P-O-C_{ar} oder P-O-C_{al} Verknüpfungen.

Anhand der Ergebnisse aus der Thermogravimetrie und den Analysen der Pyrolysegase und der kondensierten Phase werden Mechanismen zur thermischen Zersetzung der Flammenschutzmittel in DGEBA/DMC vorgeschlagen. In *Abbildung 5.10* und *Abbildung 5.11* ist der thermische Abbau der beiden Grundkörper dargestellt.

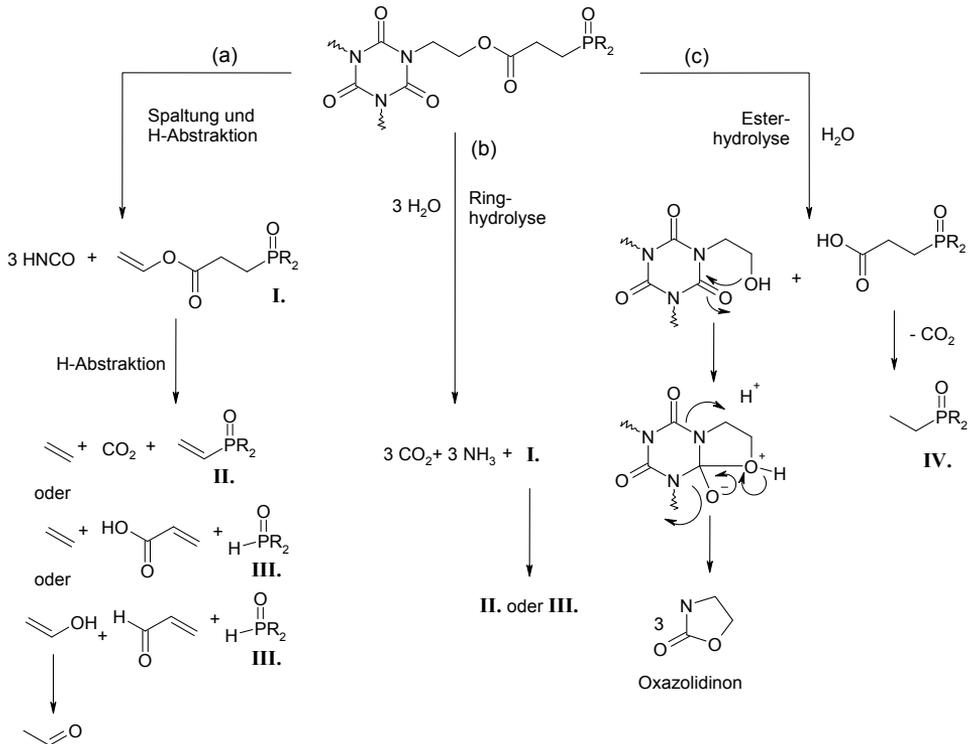


Abbildung 5.10 Thermischer Abbau des Grundkörpers von DOPOAc-3-THIC und DPhPOAc-3-THIC

Prinzipiell bauen die Grundkörper über drei mögliche Wege ab. Die Abbauwege (a) und (b) basieren auf dem Abbau des Isocyanuratrings ohne Beteiligung der Seitenkette. Bei den Ac-3-THIC-basierten Flammenschutzmitteln wird zum einen der Isocyanurating thermisch induziert in Isocyanursäure und dem Phosphorderivat **I** gespalten (a). Dieses Phosphorderivat wird dann weiter zu dem Phosphorprodukt **II** oder **III** abgebaut, wobei Ethen und CO_2 , Ethen und Acrylsäure oder Acetaldehyd und Acrolein entstehen. Die Anwesenheit dieser gasförmigen Produkte kann im Gasphasenspektrum nicht eindeutig nachgewiesen werden, da deren Banden von anderen stärker absorbierenden Pyrolysegasen überdeckt werden. Zum anderen wird der Isocyanurating hydrolysiert (b). Dabei entstehen Kohlenstoffdioxid und Ammoniak als Spaltprodukte des Ringes und ebenfalls das Phosphorderivat **I**, das dann im weiteren Verlauf zu **II** oder **III** und den entsprechenden Nebenprodukten abgebaut wird. Diese beiden Abbauwege wurden auch

für die 3-THIC-basierten Flammschutzmittel nachgewiesen, wobei zunächst das Phosphorderivat **V.** gebildet wird, das anschließend zum Phosphin- bzw. Phosphonsäurederivat **VI.** umgewandelt wird. Die Ausbildung von P-OH Gruppen wurde zudem in der Untersuchung der kondensierten Phase festgestellt. Der dritte Abbauweg (c) erfolgt über die Bildung von Oxazolidinonen. Bei den Ac-3-THIC-basierten Flammschutzmitteln beginnt er zunächst mit der hydrolytischen Spaltung der Estergruppe an der Seitenkette des Grundkörpers. Dabei entstehen eine Hydroxygruppe am Isocyanuratrest und eine Carbonsäurefunktion am Phosphorrest. Die Hydroxygruppe greift anschließend nucleophil am Carbonylkohlenstoff des Isocyanuratrings an und ein Oxazolidinonderivat wird gebildet. Diese Reaktion kann an jeder Seitenkette des Grundkörpers stattfinden, wodurch pro Isocyanuratring drei Oxazolidinone gebildet werden. Eine thermisch induzierte Spaltung der Estergruppe an der Seitenkette, bei der die Carbonsäuregruppe am Phosphorrest verbleibt und eine C-C-Doppelbindung an der Isocyanuratseite entsteht, ist auf Grund der Analyse der Pyrolysegase unwahrscheinlich. Die Carbonsäurefunktionalität am Phosphorrest spaltet Kohlenstoffdioxid ab und das Phosphorderivat **IV.** mit einer Ethylgruppe am Phosphor entsteht. Bei den 3-THIC-basierten Flammschutzmitteln kann die Phosphorsäureesterbindung ebenfalls hydrolysiert werden, wobei neben Oxazolidinonen das Phosphin- bzw. Phosphonsäurederivat **VI.** gebildet wird.

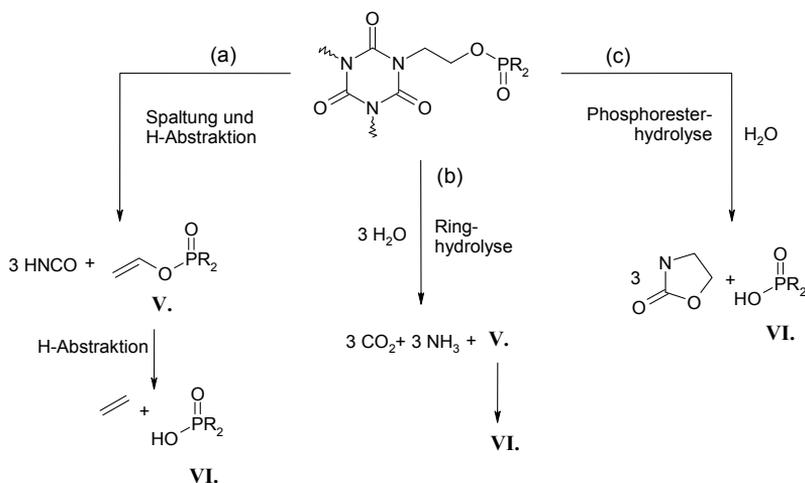


Abbildung 5.11 Abbau des Grundkörpers von DOPO-3-THIC und DPhPO-3-THIC

In allen vier Flammschutzmitteln konnten die Zersetzungsprodukte des Grundkörpers aller drei Abbauwege in der Gasphase nachgewiesen werden, jedoch sind diese unterschiedlich stark favorisiert. Da die Estergruppe der Seitenkette sehr hydrolyseinstabil ist [105], bauen die Ac-3-THIC-basierten Flammschutzmittel verstärkt über die Bildung von Oxazolidinonen ab (Abbauweg c). Die P-C Bindung dagegen ist sehr hydrolyseresistent [105], weshalb die Ethylgruppe in der Regel am Phosphor verbleibt oder später radikalisch unter Bildung einer P-H Bindung vom Phosphor abgespalten wird. Die 3-THIC-basierten Flammschutzmittel bevorzugen auf Grund der fehlenden Estergruppe in der Seitenkette die Hydrolyse des Isocyanuratrings (Abbauweg b). Da die P-O-C Bindung aber ebenfalls hydrolyseinstabil ist, werden in geringem Maße auch Oxazolidinone und das Phosphorderivat **VI.** mit einer

P-OH Gruppe gebildet. Die thermische Spaltung des Isocyanuratrings (Abbauweg a) hingegen geschieht parallel zu den anderen beiden Abbauwegen in allen vier Flammenschutzmitteln in gleichem Ausmaß, da die Menge an gebildeter Isocyanursäure laut Produktfreisetzungsraten für alle annähernd gleich ist.

Da für DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC kein erhöhter Rückstand und auch keine Veränderungen der P-Banden des Rückstands im Vergleich zum Ausgangsmaterial festgestellt wurden, ist davon auszugehen, dass die gebildeten Phosphorderivate hauptsächlich in die Gasphase übergehen und dort zur Flammvergiftung beitragen. Der im Rückstand verbleibende Phosphor reagiert nicht weiter mit Abbauprodukten der Harzmatrix. Der Rückstand für DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC und DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC zeigte eine leichte Erhöhung von 1,4 Gew.% für beide Systeme. Die Analyse der kondensierten Phase zeigte zudem die Bildung neuer aliphatischer oder aromatischer P-O-C Bindungen. Dies bedeutet, eine leichte Interaktion zwischen den Phosphorderivaten **VI.** mit DGEBA/DMC in der kondensierten Phase. In *Abbildung 5.12* sind die wahrscheinlichsten Reaktionen des Phosphorsäurederivats **VI.** mit der Harzmatrix dargestellt. Zum einen reagieren die freigesetzten P-OH Gruppen mit OH Gruppen noch nicht zersetzter Harzmatrix und aliphatische Phosphorester werden gebildet. Zum anderen verestern die P-OH Gruppen mit freigesetzten Phenolgruppen aus der schon teilweise zersetzten Epoxidmatrix unter Ausbildung von aromatischen P-O-C Bindungen. In beiden Fällen wird der Phosphor fest in den Rückstand eingebaut. Anhand der Analyse der kondensierten Phase kann nicht eindeutig geklärt werden, welche der beiden möglichen Reaktionen die wahrscheinlichere ist oder ob beide gleichermaßen auftreten.

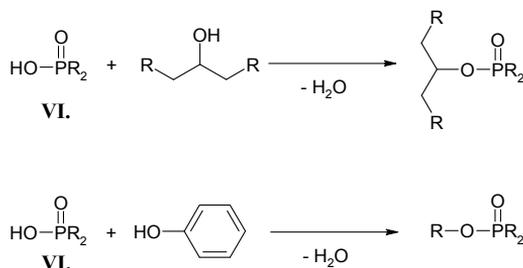


Abbildung 5.12 Reaktion zwischen Abbauprodukten von DOPO-3-THIC und DPhPO-3-THIC mit Abbauprodukten der Epoxidharzmatrix

In *Abbildung 5.13* und *Tabelle 5.4* sind die TG- und DTG-Kurven und -Werte der zweiten Flammenschutzmittelgruppe (DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC und DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC) dem thermischen Abbau von reinem DGEBA/DMC gegenübergestellt. Die aliphatisch flammgeschützten Systeme DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC bauen in einer Stufe mit einer nachgelagerten Schulter ab, die etwas stärker ausgeprägt ist, als die von DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC und DGEBA/DMC. DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC zeigt zudem noch einen kleinen Massenverlust vor dem eigentlichen Hauptabbau, der 6,2 Gew.% beträgt.

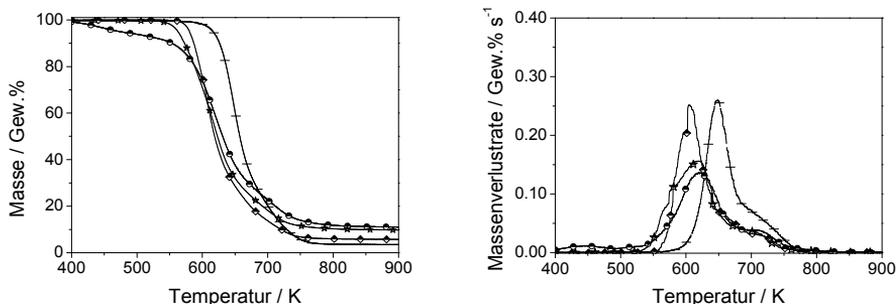


Abbildung 5.13 TG- und DTG-Signale unter Stickstoff, Heizrate 10 K min⁻¹: Querstriche = DGEBA/DMC, halbgefüllte Kreise = DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC, halbgefüllte Sterne = DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC, halbgefüllte Rauten = DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC

Alle flammgeschützten Harze sind thermisch instabiler als reines DGEBA/DMC, wobei eine deutlich bessere thermische Stabilität von DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC im Vergleich zu den aliphatisch flammgeschützten Harzen zu beobachten ist. Der Massenverlust ($T_{2\%}$) von DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC beginnt bereits bei einer Temperatur von 443 K und der von DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC bei 551 K was jeweils eine Verschiebung um 130 bzw. 22 K im Vergleich zu DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC bedeutet. Dies zeigt einen Anstieg der thermischen Stabilität in der flammgeschützten Harzmatrix von DMPOAc-3-THIC über DDPO-3-THIC zu DOPO-3-THIC in Hinblick auf den Beginn der thermischen Zersetzung. Die Maxima der Massenverlustrate (T_{\max}) liegen für DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC hingegen bei höheren Temperaturen, als das von DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC (ca. 15 K höher).

Tabelle 5.4 Thermogravimetrische Analyse von DGEBA/DMC, DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC und DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC ($T_{2\%}$ = Beginn des Abbaus bei einem Massenverlust von 2%, T_{\max} = Temperatur am Maximum der Massenverlustrate, T_{end} = Ende des Abbaus)

| DGEBA/DMC+ | / | DOPO-3-THIC | DMPOAc-3-THIC | DDPO-3-THIC |
|--------------------------------|------|-------------|---------------|-------------|
| Vorgelagerter Massenverlust | | | | |
| $T_{2\text{wt}\%}$ / K \pm 2 | - | - | 421 | - |
| T_{\max} / K \pm 2 | - | - | 443 | - |
| T_{end} / K \pm 2 | - | - | 490 | - |
| Massenverlust / Gew.% \pm 1 | - | - | 6,2 | - |
| Hauptabbaustufe | | | | |
| T_{start} / K \pm 2 | 607 | 573 | 490 | 551 |
| T_{\max} / K \pm 2 | 649 | 605 | 620 | 619 |
| T_{end} / K \pm 2 | 771 | 759 | 759 | 744 |
| Massenverlust / Gew.% \pm 1 | 96,1 | 93,5 | 80,8 | 88,2 |
| Rückstand / Gew.% \pm 1 | 3,9 | 6,5 | 13,0 | 11,8 |
| Errechneter Rückstand / Gew.% | | 5,1 | 4,2 | 7,3 |

Ein weiterer signifikanter Unterschied zwischen den aliphatisch flammgeschützten Systemen und DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC ist in den Rückstandsmengen erkennbar. Die Rückstände beider aliphatischer Systeme sind deutlich höher als die zu erwartenden Rückstände. DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC bildet 8,8 Gew.% und DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC 4,5 Gew.% mehr Rückstand, als die aus den Einzelkomponenten berechneten Rückstände. Dies zeigt eindeutig eine Aktivität beider Flammschutzmittel in der kondensierten Phase.

Während des ersten Massenverlustes vor dem Hauptabbau setzt DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC Methanol (1033 cm^{-1}) mit einer maximalen Freisetzungsrate von ca. 22 min frei (Abbildung 5.14). Weitere aus dem Flammschutzmittel stammende Pyrolysegase sind Isocyanursäure und Ammoniak. Diese Verbindungen zeigen eine spätere maximale Freisetzungsrate von ca. 34 min. Oxazolidinone, wie sie bei DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC in geringem Maße beobachtet wurden, werden in DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC nicht detektiert. Aus der Polymermatrix werden zunächst Wasser und Carbonyle mit einer maximalen Freisetzung bei 27 min, Phenol- und cycloaminische Derivate mit einer maximalen Freisetzung bei 34 min und Methan bei ca. 46 min freigesetzt.

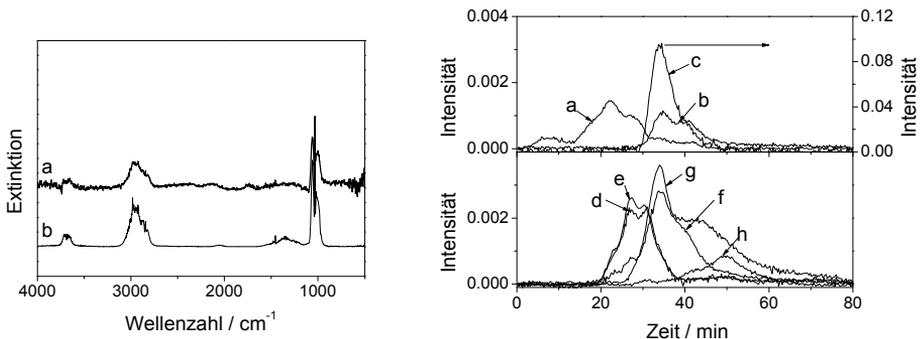


Abbildung 5.14 Links: TG-FTIR-Spektren (TG unter Stickstoff, Heizrate 10 K min^{-1}) von (a) DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC bei 19,5 min und (b) Referenzspektrum von Methanol; rechts: Produktfreisetzungsraten von DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC (TG-FTIR unter Stickstoff, Heizrate 10 K min^{-1}): (a) Methanol, (b) Ammoniak, (c) Isocyanursäure, (d) Wasser, (e) Carbonylverbindungen, (f) Phenolderivate, (g) aminische Cycloalkane und (h) Methan

Das Flammschutzmittel in DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC setzt ebenfalls ein Alkoholderivat, Ammoniak und Isocyanursäure frei. Bei dem Alkohol handelt es sich um 2,2-Dimethyl-1,3-propanediol (1047 cm^{-1}) (Abbildung 5.15), das im Vergleich zu DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC erst bei wesentlich höheren Temperaturen gebildet wird. Das Maximum der Freisetzungsrate liegt dementsprechend bei 28 min. Ammoniak und Isocyanursäure aus dem Flammschutzmittel werden wie in DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC erst zu einem späteren Zeitpunkt bei ca. 34 min und entsprechend höheren Temperaturen freigesetzt. Die weiteren Abbauprodukte der Harzmatrix gleichen denen von DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC mit entsprechenden Maxima der Produktfreisetzungsraten von ca. 27 min für Wasser und Carbonylderivaten, von 35 min für Phenole und aminocyclische Alkane und von ca. 50 min für Methan (Abbildung 5.15).

Im Gegensatz zum aromatisch flammgeschützten DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC, werden für beide aliphatisch flammgeschützten Systeme keine Oxazolidinonderivate und keine Phosphorverbindungen in der Gasphase nachgewiesen.

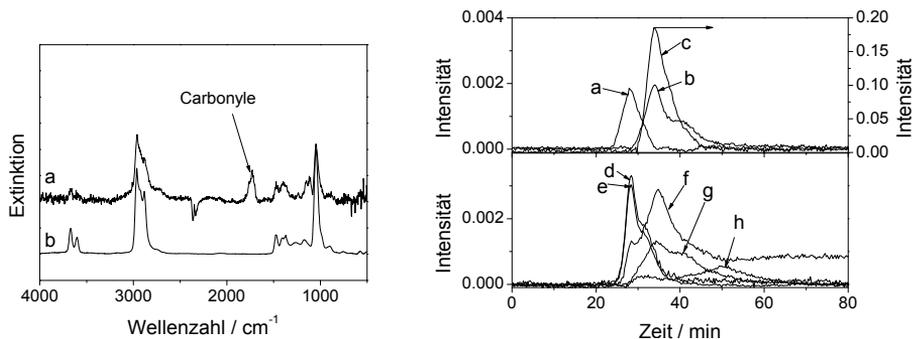


Abbildung 5.15 Links: TG-FTIR-Spektren (TG unter Stickstoff, Heizrate 10 K min⁻¹) von (a) DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC bei 28 min und (b) Referenzspektrum von 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol; rechts: Produktfreisetzungsraten von DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC (TG-FTIR unter Stickstoff, Heizrate 10 K min⁻¹): (a) 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, (b) Ammoniak, (c) Isocyanursäure, (d) Wasser, (e) Carbonylverbindungen, (f) Phenolderivate, (g) aminische Cycloalkane und (h) Methan

Abbildung 5.16 zeigt die Spektren der kondensierten Phase beider aliphatisch flammgeschützten DGEBA/DMC-Harze bei 300 und 870 K im Vergleich zu den Einzelkomponenten. In Tabelle 12.6 und Tabelle 12.7 im Anhang sind die wichtigsten flammschutzmittelspezifischen Absorptionsbanden zusammengefasst. Bei 300 K werden die meisten Phosphorbanden der Flammschutzmittel von Banden des Harzes überdeckt. Lediglich die Esterbande in DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC und die N=C=O-Bande des Isocyanuratrings des Grundkörpers in beiden aliphatisch flammgeschützten Systemen werden eindeutig identifiziert. Diese zwei Banden verschwinden nahezu im Laufe des thermischen Abbaus, was bedeutet, dass der Grundkörper beider Flammschutzmittel fast vollständig abgebaut wird. Die Phosphorbanden bei 870 K unterscheiden sich teilweise, wie auch bei DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC, in beiden Systemen von denen der unzersetzten flammgeschützten Harze. Daraus wird ersichtlich, dass die Flammschutzmittel zumindest teilweise mit der Harzmatrix reagieren. Beispielsweise verschwinden in DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC die P-O-Methyl Banden der aliphatischen Reste am Phosphor vollständig im Laufe der thermischen Zersetzung, während zwei neue Banden bei 1120 cm⁻¹ und 881 cm⁻¹ entstehen, die auf die Bildung neuer P-O-C Strukturen hinweisen. Die Breite der Bande bei 1120 cm⁻¹ lässt darauf schließen, dass es sich hierbei um eine Überlagerung mehrerer Banden handelt. Beispielsweise absorbiert die P=O Schwingung von R(OH)₂P=O oder R(OR)(OH)P=O Gruppen ebenfalls wie eine aliphatische oder aromatische P-O-C Schwingung in diesem Bereich [106]. Eine Schulter bei 1084 cm⁻¹, die auch im Spektrum bei 870 K des reinen Flammschutzmittels zu finden ist, wird P-OH Gruppen zugeordnet, weshalb das Vorhandensein von Phosphonsäurederivaten wahrscheinlich ist. Bei dieser Wellenzahl absorbieren ebenfalls aliphatische P-O-C Bindungen die durch die zusätzliche Anwesenheit einer schwachen Absorption bei 1269 cm⁻¹ von aliphatischen Phosphonsäureestern des Typs R(OR)₂P=O bestätigt werden.

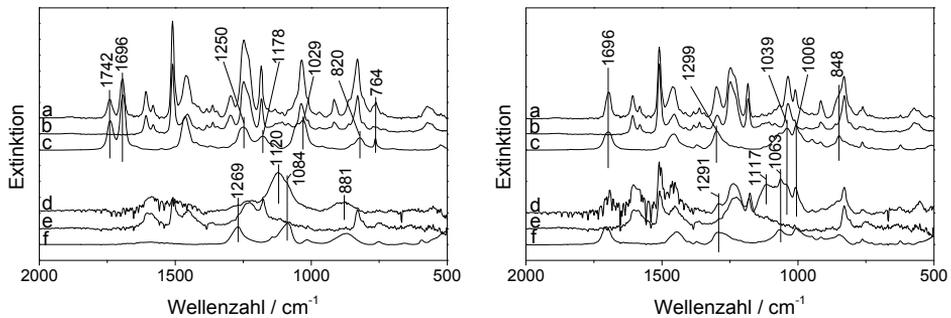


Abbildung 5.16 FTIR-Spektren der kondensierten Phase bei 300 K (oben) und 870 K (unten) (unter Stickstoff, Heizrate 10 K min⁻¹): links: (a,d) DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC, (b,e) DGEBA/DMC und (c,f) DMPOAc-3-THIC; rechts: (a,d) DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC, (b,e) DGEBA/DMC und (c,f) DDPO-3-THIC

In DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC entsteht eine neue Bande bei 1117 cm⁻¹, die wie schon bei DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC, auf aromatische P-O-C Banden schließt. Die Phosphatbande, die im Ausgangsmaterial bei 1299 cm⁻¹ zu finden ist, verschiebt sich leicht zu 1291 cm⁻¹, was die Bildung neuer Phosphate beweist. Eine neue Bande bei 1063 cm⁻¹ weist auf neue P-O-C_{al} Verknüpfungen oder P-OH Gruppen hin. Die aliphatischen P-O-C Banden bei 1039 und 1006 cm⁻¹ verkleinern sich, bleiben aber weitestgehend in ihrer Lage unverändert und sind auch nach der thermischen Zersetzung noch im Rückstand nachzuweisen. Dies zeigt, dass ein Teil des im Rückstand befindlichen Phosphors nicht mit der Polymermatrix reagiert.

In *Abbildung 5.17* ist ein Modell für den thermischen Abbau von DMPOAc-3-THIC in DGEBA/DMC dargestellt. Das Flammenschutzmittel beginnt schon bei Temperaturen abzubauen, die weit unterhalb der Zersetzungstemperatur der Harzmatrix liegen. Dies ist auf die hohe Hydrolyseinstabilität der Methoxygruppen am Phosphor zurückzuführen, die zunächst hydrolysiert werden und Methanol freisetzen. Zurück bleibt ein Phosphonsäurederivat. Die gebildeten P-OH Gruppen reagieren sofort mit den sekundären OH Gruppen aus der unzersetzten Polymermatrix weiter und bilden neue Phosphonsäureester. Damit finden Vernetzungsreaktionen zwischen unzersetzter DGEBA/DMC-Matrix und Phosphorgruppen des Flammenschutzmittels statt, die zur Erhöhung des Rückstands führen. Bei dieser Reaktion wird Wasser freigesetzt, das dann zur weiteren P-O-Methyl-Hydrolyse bereit steht. Das für die Induzierung der Hydrolyse der Methoxygruppen nötige Wasser stammt sehr wahrscheinlich aus dem Polymer selbst. Schon geringste Spuren an Wasser reichen aus, um die Hydrolyse bei erhöhten Temperaturen in Gang zu setzen. Die Menge an Methanol, die theoretisch aus dem Flammenschutzmittel freigesetzt werden kann, beträgt ca. 4 Gew.%. Ein Massenverlust von 6,2 Gew.% bedeutet, dass die P-O-Methyl-Gruppen vollständig hydrolysiert werden und die Zersetzung der Harzmatrix langsam einsetzt. Allerdings verestern nicht alle Phosphonsäurehydroxygruppen oder sie werden während des weiteren thermischen Abbaus wieder hydrolysiert, so dass freie OH Gruppen in der kondensierten Phase übrig bleiben. Dies konnte anhand der Analyse der kondensierten Phase bestätigt werden.

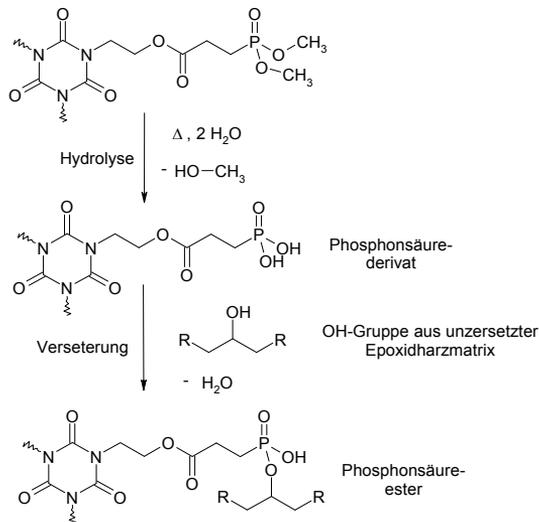


Abbildung 5.17 Hydrolyse der P-O-Methyl Gruppen von DMPOAc-3-THIC und anschließende Veresterung mit der DGEBA/DMC-Matrix

Berechnet man die potentielle Anzahl an OH Gruppen unter der Annahme, dass jedes Härtermolekül bei der Aushärtung mit insgesamt vier Epoxidgruppen reagiert, erhält man einen rund 40%-igen Überschuss an OH Gruppen von der Harzmatrix im Vergleich zu den potentiell zur Verfügung stehenden OH Gruppen aus dem Flammschutzmittel. Dies bedeutet, dass selbst wenn alle P-OH Gruppen verestern, in der Harzmatrix noch freie OH Gruppen vorhanden sind, die dann im weiteren Verlauf des thermischen Abbaus dehydrolysiert oder zu Carbonylen abgebaut und in die Gasphase freigesetzt werden (Abbildung 5.18). Dies konnte anhand der Analyse der Pyrolysegase bestätigt werden. Des Weiteren entstehen Phenolderivate und aminocyclische Alkane aus dem Härter, die ebenfalls in die Gasphase freigesetzt werden. Der Abbau des Isocyanuratinges des Flammschutzmittelgrundkörpers findet parallel dazu entweder zu Isocyanursäure oder Kohlenstoffdioxid und Ammoniak statt. Die Seitenkette spaltet Kohlenstoffdioxid und Ethen ab. Der Abbau des Grundkörpers zu Oxazolidinonen, wie im Fall von DOPO-3-THIC, findet für DMPOAc-3-THIC nicht statt. Teilweise reagieren nun noch freie OH Gruppen am Phosphor mit Phenolderivaten aus der Harzmatrix. Neue aromatische P-O-C Verknüpfungen entstehen, die auch im Rückstand nachgewiesen wurden. Diese Reaktion ist aber als Nebenreaktion anzusehen, da der überwiegende Anteil der P-OH Gruppen schon mit der Harzmatrix reagiert hat. Somit entsteht ein mit Phosphor vernetzter Rückstand.

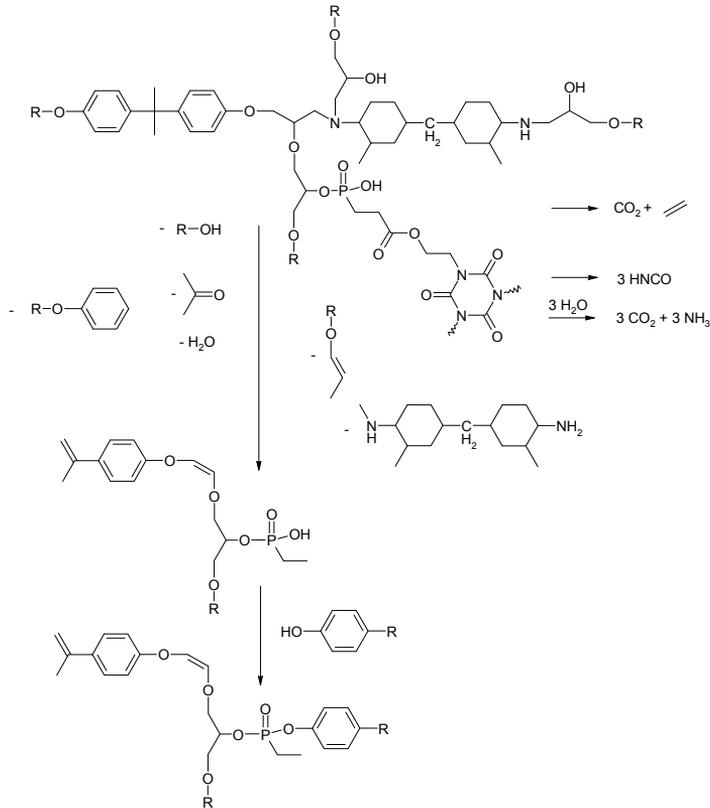


Abbildung 5.18 Weitere thermische Zersetzung von DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC, wobei die Reaktion einer P-OH Gruppe mit einem Phenolderivat als Nebenreaktion anzusehen ist

Der cycloaliphatische Rest am Phosphor in DDPO-3-THIC ist thermisch, wie hydrolytisch stabiler als die P-O-Methyl Gruppe in DMPOAc-3-THIC. Daher beginnt der Abbau von DDPO-3-THIC zu 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol und einer Phosphorsäuregruppe in DGEBA/DMC bei höheren Temperaturen und ungefähr zeitgleich mit der Dehydrolyse und Carbonylabspaltung in der Harzmatrix (Abbildung 5.19). Da zu diesem Zeitpunkt bereits Wasser und Carbonylverbindungen aus der Harzmatrix freigesetzt werden, kann keine quantitative Abschätzung der Menge an 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol anhand des Massenverlustes vorgenommen werden. Das gebildete Phosphorsäurederivat kann auf Grund der schon eingesetzten Zersetzung der Harzmatrix nur bedingt mit Hydroxygruppen aus der Hydroxypropylgruppe des DGEBA/DMCs verestern. Teilweise reagieren die P-OH Gruppen mit Phenolderivaten aus dem partiell abgebauten Harz zu aromatischen Phosphorsäureestern, die im Rückstand nachgewiesen wurden. Ein Teil der P-OH Gruppen bleibt allerdings frei, oder wird im Laufe des thermischen Abbaus durch Hydrolyse wieder freigesetzt und ist ebenfalls im Rückstand nachzuweisen. Der weitere Abbau der Harzmatrix verläuft wie bei DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC. Der Isocyanuratingrundkörper des Flammschutzmittelgrundkörpers wird zu Isocyanursäure oder Kohlenstoffdioxid und Ammoniak abgebaut, die Seitenkette spaltet entweder Ethen ab, wobei eine weitere

P-OH Gruppe entsteht, oder die P-O-Ethyl Gruppe wird hydrolysiert, wobei Ethanol und ebenfalls eine P-OH Gruppe entsteht. Die in beiden Fällen entstehende P-OH Gruppe verestert dann im weiteren Verlauf des Abbaus entweder mit Phenolderivaten aus der Harzmatrix oder bleibt frei.

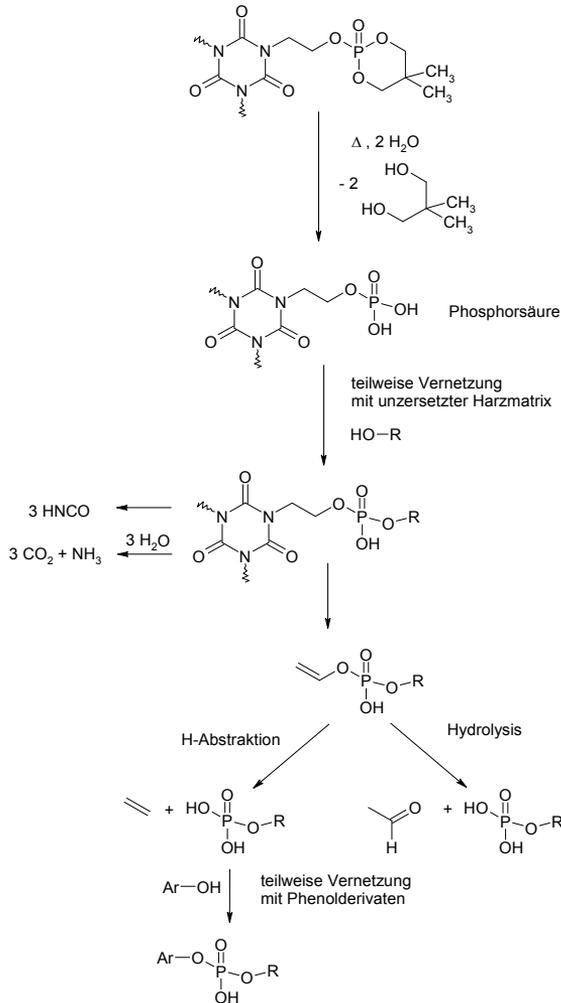


Abbildung 5.19 Hydrolyse der cycloaliphatischen P-O-C Gruppen von DDPO-3-THIC

5.1.3 Wirkungsmechanismen der Flammschutzmittel in DGEBA/DMC

Die Ergebnisse der Pyrolyse zeigen unterschiedliche Wirkungsweisen der Flammschutzmittel in DGEBA/DMC, die in *Abbildung 5.20* dargestellt sind. Bei allen Flammschutzmitteln konnten Phosphorverbindungen in der Gasphase nachgewiesen werden, die als Voraussetzung für Gasphasenaktivität gelten. Phosphorhaltige Radikale, in erster Linie PO-Radikale, reagieren dabei mit OH- und H-Radikalen und bilden beispielsweise HPO. In der kondensierten Phase wurden deutliche Unterschiede zwischen

den einzelnen Flammschutzmitteln sichtbar. Während in der ersten Flammschutzmittelgruppe DOPOAc-3-THIC und DPhPOAc-3-THIC nicht mit der Harzmatrix interagieren, wurden bei DOPO-3-THIC und DPhPO-3-THIC zum einen Wechselwirkungen mit der unzersetzten, zum anderen mit der teilweise zersetzten Harzmatrix beobachtet. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Veresterungsreaktionen zwischen P-OH Gruppen und OH Gruppen aus der Harzmatrix. Allerdings wird die Festphasenaktivität auf Grund des nur geringfügig erhöhten Rückstands als sehr gering bewertet. In der zweiten Flammschutzmittelgruppe reagiert DMPOAc-3-THIC hauptsächlich mit der noch unzersetzten Harzmatrix und bildet ein Phosphonatnetzwerk, was maßgeblich zum erhöhten Rückstand beiträgt. Reaktionen mit Abbauprodukten des Harzes sind sehr gering. DDPO-3-THIC reagiert zunächst mit der unzersetzten und anschließend mit der teilweise zersetzten Harzmatrix (Phenolgruppen). Da die Rückstandshöhe von DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC aber nicht größer ist, als die von DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC sind letztere Wechselwirkungen schwach, so dass sie sich nicht zusätzlich auf den Rückstand auswirken.

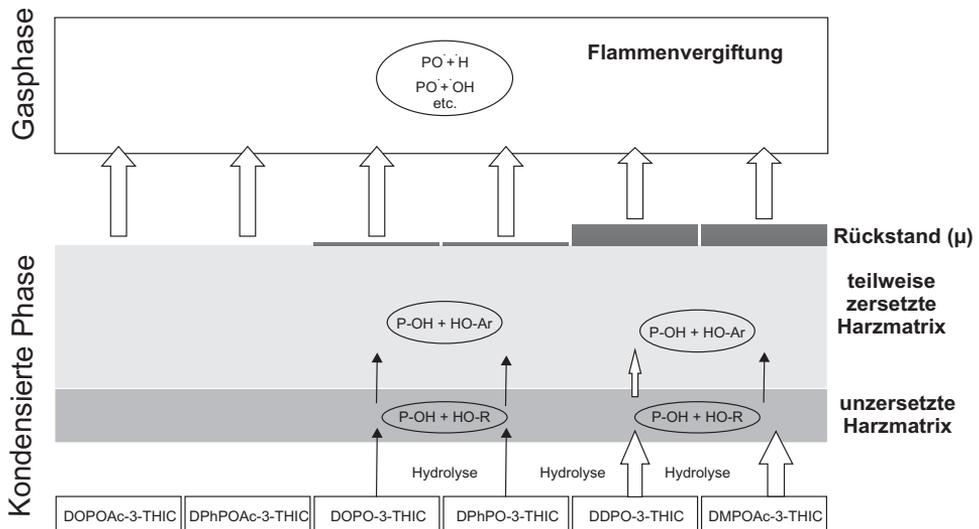


Abbildung 5.20 Model der Wirkungsmechanismen aller Flammschutzmittel in DGEBA/DMC

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass leichte Modifizierungen an den Flammschutzmitteln in ein und demselben Polymer zu einer veränderten Wirkungsweise führen. In *Tabelle 5.5* sind die Arten der Verknüpfung der Phosphorgruppe an den Grundkörper, die Verknüpfung der Substituenten an den Phosphor und die Oxidationszahlen am Phosphor für alle flammgeschützten Systeme zusammengefasst. Bei allen Verknüpfungen handelt es sich entweder um aliphatische oder aromatische P-C bzw. P-O-C Bindungen. Die molare Bindungsenergie von P-C Bindungen ist mit 264 kJ um ca. ein Drittel geringer, als die von P-O Bindungen, die eine molare Bindungsenergie von 407 kJ aufweisen [105, 107]. Dies bedeutet, dass die Flammschutzmittel mit überwiegend P-C Bindungen die thermisch instabileren sind und dementsprechend auch im Harz zu früherer thermischer Zersetzung des Materials führen sollten. Betrachtet man das tatsächliche Verhalten der flammgeschützten Systeme, wird deutlich, dass genau das Gegenteil zutrifft.

Beispielsweise baut das System DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC, also das Material mit dem einzigen Flammschutzmittel das ausschließlich P-C Bindungen enthält, bei den höchsten Temperaturen ab. Dies zeigt, dass weitere Einflüsse eine wichtige Rolle spielen müssen. Wie in der Pyrolysegasanalyse festgestellt, wird während des frühen thermischen Abbaus des Harzes Wasser gebildet. Dieses Wasser spielt eine Schlüsselrolle in Hinblick auf den Abbau der Flammschutzmittel, denn während P-C Bindungen sehr resistent gegen Hydrolyse sind, können P-O-C Bindungen sehr leicht hydrolysiert [105] und dementsprechend früher abgebaut werden. In der ersten Flammschutzmittelgruppe führt dies dazu, dass DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC und DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC, in denen in beiden Flammschutzmitteln der Phosphorrest über eine aliphatische P-O-C Bindung an die Seitenkette des Grundkörpers gebunden ist, thermisch instabiler werden als DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC, in denen der Phosphorrest über eine aliphatische P-C Bindung an den Grundkörper geknüpft ist. Dies erklärt auch, warum DOPOAc-3-THIC, mit einer zusätzlichen aromatischen P-O-C Bindung, zu einem früheren Abbau des Systems führt, als DPhPOAc-3-THIC, das keine P-O-C Bindungen besitzt. Das gleiche gilt auch, wenn man DOPO-3-THIC mit DPhPO-3-THIC vergleicht. Die thermische Stabilität ist also in erster Linie von der Hydrolyse-resistenz der Phosphorbindungen abhängig. Zieht man die Rückstände in die Betrachtungen mit ein, zeigt sich dass Wechselwirkungen der Flammschutzmittel mit der Harzmatrix sowohl von der Hydrolysestabilität als auch von der Oxidationszahl des Phosphors abhängig sind. Vergleicht man DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC mit DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC, bzw. DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC mit DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC (jeweils gleiche Phosphoreinheit, aber unterschiedliche Oxidationszahl am Phosphor), wird deutlich dass für die Systeme mit den höheren Oxidationszahlen (DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC und DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC) leichte Wechselwirkungen mit DGEBA/DMC nachweisbar sind, wohingegen die anderen beiden Flammschutzmittel nicht mit der Harzmatrix reagieren. Die Aktivität des Flammschutzmittels wird also mit steigender Oxidationszahl leicht in Richtung Festphasenaktivität verschoben.

Tabelle 5.5 Chemische Bindungen um den Phosphor in den verschiedenen Flammschutzmitteln

| DGEBA/DMC+ | | DOPOAc-3-THIC | DPhPOAc-3-THIC | DOPO-3-THIC | DPhPO-3-THIC | DMPOAc-3-THIC | DDPO-3-THIC |
|----------------------------|---------------|--|---------------------|--|---------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| Phosphor verknüpft mit: | Seitenkette | P-C _{al} | P-C _{al} | P-O-C _{al} | P-O-C _{al} | P-C _{al} | P-O-C _{al} |
| | Substituenten | P-C _{ar} P-O-C _{ar} | 2 P-C _{ar} | P-C _{ar} P-O-C _{ar} | 2 P-C _{ar} | 2 P-O-C _{al} | 2 P-O-C _{al} (cyclisch) |
| Oxidationszahl am Phosphor | | + I | - I | + III | + I | + III | + V |

Die Oxidationszahl am Phosphor spielt in der zweiten Flammschutzmittelgruppe keine signifikante Rolle, sonst müsste DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC als einziges Phosphat in dieser Gruppe den höchsten Rückstand zeigen. Tatsächlich bildet DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC den höchsten Rückstand aus und zeigt zudem die geringste thermische Stabilität. Dies ist eine Folge der chemischen Struktur der Phosphorsubstituenten und der daraus resultierenden Reaktivität. Die Methoxygruppen in DMPOAc-3-THIC sind sehr klein und

Methanol lässt sich einfach bilden. Bei DDPO-3-THIC handelt es sich um einen cyclisch aliphatischen Substituenten, der über zwei P-O-C Bindungen ans Phosphoratom geknüpft ist. Es müssen erst beide Bindungen gelöst werden, um das Alkoholderivat freizusetzen. Betrachtet man mesomere Grenzstrukturen, können in DDPO-3-THIC mehr gebildet werden als in DMPOAc-3-THIC, was zu einer höheren thermischen Stabilität der Gruppe führt. Eine weitere wichtige Erkenntnis ist, dass aromatische Bindungen, sei es in P-C oder P-O-C Bindungen, stabiler sind als aliphatische. Dies wird deutlich am früheren Abbau beider aliphatisch flammgeschützten Systeme im Vergleich zum aromatisch flammgeschützten DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC.

5.1.4 Brandverhalten

Im Bombenkalorimeter wird das maximale Potential eines Materials, während eines Feuers Wärme abzugeben, über den Brennwert ermittelt. Der Brennwert ist stark abhängig vom Kohlenstoffanteil der Probe. Je höher der C-Anteil eines Materials ist, desto höher ist auch sein Brennwert. In *Tabelle 5.6* sind die Ergebnisse der Bombenkalorimetermessungen und der C-Anteil für alle flammgeschützten Systeme zusammengefasst. DGEBA/DMC weist mit $32,5 \text{ kJ g}^{-1}$ den höchsten Brennwert und mit 74,5 Gew.% den höchsten C-Anteil auf. Da die reinen Flammenschutzmittel selbst einen beachtlichen C-Anteil aufweisen (zwischen 60 und 63 Gew.%), ist C-Anteil der flammgeschützten Systeme der ersten Gruppe nur geringfügig kleiner als der von DGEBA/DMC, obwohl 19 bis 23 Gew.% Epoxidharz durch Flammenschutzmittel ersetzt wurden. Daher liegen die Brennwerte mit $30,6$ bis $31,8 \text{ kJ g}^{-1}$ nur knapp unterhalb des Wertes für reines DGEBA/DMC.

In der zweiten Flammenschutzmittelgruppe besitzen die reinen Flammenschutzmittel DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC beide einen mit 38 bzw. 41 Gew.% geringeren C-Anteil als DOPO-3-THIC (C-Anteil 60 Gew.%). Dennoch unterscheidet sich HOC_{bomb} beider Systeme nicht wesentlich von DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC. Dies ist auf die geringere Menge an Flammenschutzmittel in DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC zurückzuführen (15 bzw. 16 Gew.% statt 20 Gew.% in DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC), so dass der C-Anteil gerade mal um 2-3 Gew.% geringer ist als bei DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC. Dies reicht nicht aus, um den Brennwert der Materialien signifikant zu senken.

Der Ersatz von Epoxidharz durch Flammenschutzmittel ist in allen flammgeschützten Systemen nicht ausreichend, um zu einer signifikanten Verringerung der im System gespeicherten Energie beizutragen.

Tabelle 5.6 Bombenkalorimeterergebnisse und Kohlenstoffanteile für DGEBA/DMC, DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC, DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC, DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC

| DGEBA/DMC+ | / | DOPOAc-3-THIC | DPhPOAc-3-THIC | DOPO-3-THIC | DPhPO-3-THIC | DMPOAc-3-THIC | DDPO-3-THIC |
|---|-------|---------------|----------------|-------------|--------------|---------------|-------------|
| $\text{HOC}_{\text{bomb}} / \text{kJ g}^{-1} \pm 0,2$ | 34,4 | 32,3 | 32,7 | 32,5 | 33,5 | 31,6 | 32,4 |
| C-Anteil / Gew.% | 74,48 | 71,25 | 71,93 | 71,62 | 72,3 | 68,6 | 69,37 |

Unter realen Brandbedingungen bleibt meist ein Rückstand zurück, der nicht verbrannt und damit auch nicht zur Wärmefreisetzung beiträgt. Im Pyrolyse Combustion Flow Calorimeter (PCFC) wird die reale Verbrennung einer Probe simuliert. Dafür wird die Probe zunächst thermisch unter anaeroben Bedingungen zersetzt (Pyrolyse in der kondensierten Phase) und die gasförmigen Produkte werden anschließend unter oxidativen Bedingungen umgesetzt (Verbrennung in der Flammenzone). Die ermittelte Wärmefreisetzung entspricht damit der potentiellen Energie der gasförmigen Produkte und die im Rückstand gespeicherte Energie wird nicht erfasst.

Wichtigste Parameter aus dem PCFC sind die totale Wärmefreisetzung pro Gramm (HR_{PCFC}), die effektive Verbrennungswärme der totalen Oxidation der Pyrolysegase (h_c^0) und der Rückstand. h_c^0 ergibt sich folgendermaßen aus der HR_{PCFC} und dem Rückstand, μ :

$$h_c^0 = \frac{HR_{PCFC}}{1 - \mu} \quad (3)$$

In *Abbildung 5.21* sind die Ergebnisse aus den PCFC-Messungen dargestellt. In *Tabelle 5.7* sind die entsprechenden Zahlenwerte zusammengefasst. Die Systematik im Rückstand stimmt in beiden Flammschutzmittelgruppen sehr gut mit den Ergebnissen aus der thermogravimetrischen Untersuchung überein.

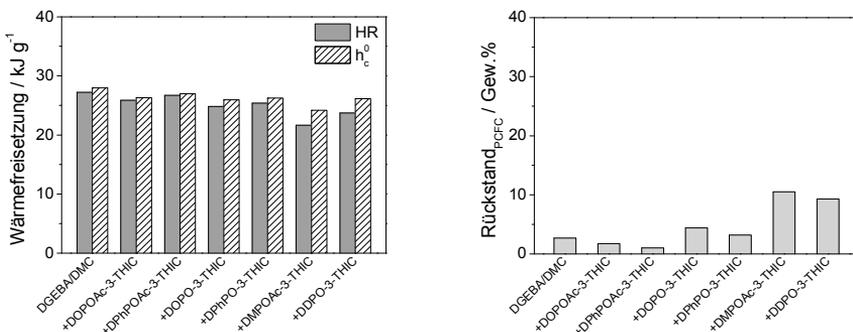


Abbildung 5.21 Totale Wärmefreisetzung (HR_{PCFC}), effektive Verbrennungswärme der totalen Oxidation der Pyrolysegase (h_c^0) und Rückstand $_{PCFC}$ von DGEBA/DMC, DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC, DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC, DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC

In der ersten Flammschutzmittelgruppe unterscheidet sich die HR_{PCFC} nur geringfügig von der reinen DGEBA/DMCs (Reduzierung unter 10%). Auch das Wärmefreisetzungspotential der gasförmigen Produkte (h_c^0) der flammgeschützten Systeme ist annähernd gleich dem des ungeschützten Harzes. Dies zeigt, dass die Flammschutzmittel, kohlenstoffreiche aromatische Pyrolyseprodukte bilden, deren gespeicherte Energie den Pyrolyseprodukten von reinem DGEBA/DMC sehr ähnlich ist. Da die Pyrolysegase im PCFC auf Grund des gerätespezifischen Aufbaus vollständig oxidiert werden, können Flammschutzeffekte, wie Flammenvergiftung nicht detektiert werden, wohl aber Flammenverdünnungseffekte. Bei der Flammenverdünnung treten gasförmige Produkte, wie CO_2 , Wasser oder Ammoniak auf, die nicht mehr weiter oxidiert werden können und dementsprechend auch nicht im PCFC erfasst werden. Dies würde zu einer Senkung der h_c^0 führen. Die Ergebnisse der

flammsgeschützten Systeme zeigen, dass es keine Flammenverdünnungseffekte gibt. Die Menge an in der Pyrolysegasanalyse beobachteten Produkte Wasser und Ammoniak, reichen nicht aus, um Verdünnungseffekte hervorzubringen.

In der zweiten Flammschutzmittelgruppe ist die HR_{PCFC} von DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC etwas stärker reduziert als die HR_{PCFC} von DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC. Dies ist auf die höheren Rückstände beider aliphatisch flammgeschützten Systeme zurückzuführen. Die Zusammensetzung der Pyrolysegase ist allerdings in allen drei Systemen sehr ähnlich, da sich deren h_c^0 kaum voneinander unterscheiden. Die etwas geringere h_c^0 von DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC ist auf die Freisetzung von Methanol zurückzuführen, welches auf Grund seines geringeren C-Anteils bei der Totaloxidation weniger Wärme freisetzt, als Pyrolyseprodukte von DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC und DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC.

Tabelle 5.7 PCFC-Daten für DGEBA/DMC, DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC, DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC, DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC

| DGEBA/DMC+ | / | DOPOAc-3-THIC | DPhPOAc-3-THIC | DOPO-3-THIC | DphPO-3-THIC | DMPOAc-3-THIC | DDPO-3-THIC |
|---|------|---------------|----------------|-------------|--------------|---------------|-------------|
| $HR_{PCFC} / \text{kJ g}^{-1} \pm 0,4$ | 27,2 | 25,9 | 26,7 | 24,8 | 25,4 | 21,7 | 23,7 |
| $h_c^0 / \text{kJ g}^{-1} \pm 0,4$ | 28,0 | 26,3 | 27,0 | 25,9 | 26,2 | 24,2 | 26,1 |
| Rückstand $_{PCFC} / \text{Gew.}\% \pm 1,0$ | 2,7 | 1,7 | 1,0 | 4,4 | 3,2 | 10,5 | 9,3 |

Im Cone Calorimeter verläuft die Verbrennung unter gut ventilerten atmosphärischen Bedingungen [45]. Daher können im Gegensatz zum PCFC auch Flammenvergiftungseffekte beobachtet werden, da die Pyrolysegase nicht komplett oxidiert werden. In *Abbildung 5.22* sind die Wärmefreisetzungsraten (HRR) und die Gesamtwärmefreisetzung (THR) im Cone Calorimeter von reinem DGEBA/DMC und der ersten Flammschutzmittelgruppe, DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC und DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC, bei verschiedenen Bestrahlungsstärken dargestellt. In *Tabelle 12.16* im Anhang sind die wichtigsten Daten der Cone Calorimeter-Messungen zusammengefasst. Reines DGEBA/DMC brennt gleichmäßig mit sehr intensiver Flamme. Vor der Zündung wölbt sich die Probenplatte von einer Kante oder von der Mitte her leicht nach oben und beginnt auf der Oberfläche Bläschen zu bilden. Dies kennzeichnet den Beginn der Pyrolyse, bei dem sich die Probe zu zersetzen beginnt und erste Abbauprodukte in die Gasphase übertreten. Hat die Probe dann gezündet, brennt sie innerhalb kurzer Zeit ab, ohne nennenswerten Rückstand zu hinterlassen. Die flammgeschützten Systeme zeigen ein ähnliches Brandverhalten. Sie wölben sich insbesondere bei niedriger Bestrahlungsstärke ebenso nach oben wie reines DGEBA/DMC und bilden dabei auf der Oberfläche kleine Bläschen. Ein signifikanter Unterschied zwischen flammgeschütztem und reinem DGEBA/DMC ist in der Zündzeit (t_{ig}) zu finden. Diese wird vor allem bei niedriger Bestrahlungsstärke für alle flammgeschützten Systeme verkürzt. Für die 3-THIC-basierten Flammschutzmittel ist die Zündzeit dabei noch kürzer als für die Ac-3-THIC-basierten Flammschutzmittel. Die Zugabe der Flammschutzmittel zu

DGEBA/DMC führt also zu einer früheren thermischen Zersetzung, d.h. zu einer geringeren thermischen Stabilität der flammgeschützten Systeme in der Reihenfolge DOPO-3-THIC < DPhPO-3-THIC < DOPOAc-3-THIC < PhPOAc-3-THIC. Dies entspricht den Ergebnissen aus der Thermogravimetrie. Bei höheren Bestrahlungsstärken ist die Differenz der t_{ig} zwischen flammgeschütztem und reinem DGEBA/DMC auf Grund der hohen Bestrahlungsstärke und der damit schneller ablaufenden Pyrolyse nicht mehr so signifikant, dennoch sind auch hier die Zündzeiten der flammgeschützten Systeme verkürzt. Eine Ausnahme bildet dabei lediglich das System DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC bei dem die t_{ig} im Vergleich zu reinem DGEBA/DMC leicht erhöht ist. Alle fünf untersuchten Materialien zeigen eine ausgeprägte maximale Wärmefreisetzung (PHRR) mit einer leichten vorgelagerten Schulter, wobei die PHRR der flammgeschützten Systeme niedriger ist als die für reines DGEBA/DMC. Diese Kurvenform entspricht nicht rückstandsbildenden Materialien [45]. Die Gesamtwärme (THR) wird durch die Zugabe der Flammschutzmittel stark herabgesenkt, wobei alle flammgeschützten Systeme am Ende der Messungen ähnliche Werte aufweisen.

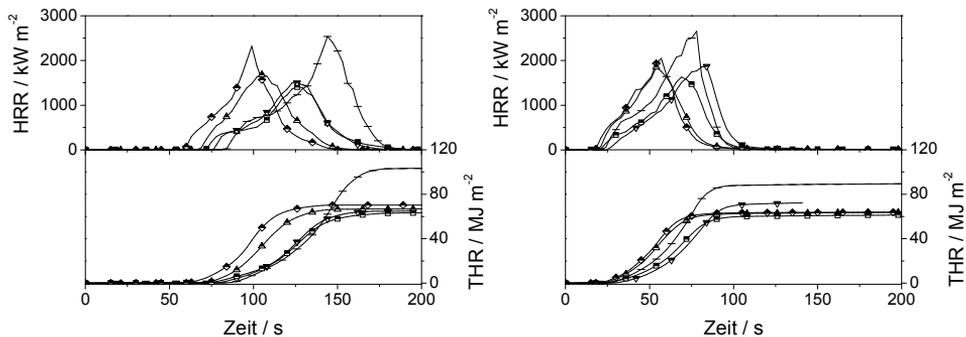


Abbildung 5.22 Wärmefreisetzungsraten (HRR) und Gesamtwärmefreisetzung (THR) bei verschiedenen Bestrahlungsstärken (links: 35 kW m^{-2} , rechts: 70 kW m^{-2}): Querstriche = DGEBA/DMC, halbgefüllte Rechtecke = DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC, halbgefüllte umgekehrte Dreiecke = DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC, halbgefüllte Rauten = DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC, halbgefüllte Dreiecke = DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC

Abbildung 5.23 zeigt die Abhängigkeit einiger ausgewählter Messwerte von der Bestrahlungsstärke, d.h. vom Brandszenario. Die Gesamtwärmefreisetzung am Ende der Messung (THE) ist bei allen flammgeschützten Systemen deutlich niedriger als bei reinem DGEBA/DMC, wobei bei 35 kW m^{-2} die Reduktion der THE für DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC etwas stärker ist (um ca. 36%), als für die anderen drei flammgeschützten Systeme (um 28-33%). Mit steigender Bestrahlungsstärke nimmt die THE aller flammgeschützten Systeme, mit Ausnahme von DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC, leicht ab. Da dies auch für das ungeschützte DGEBA/DMC zu beobachten ist, bleibt die Reduktion der THE und damit die Effektivität der Flammschutzmittel für DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC und DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC bei allen Bestrahlungsstärken weitestgehend konstant, also unabhängig vom Brandszenario. Für DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC bleibt die THE hingegen bei allen Bestrahlungsstärken auf gleichem Niveau und demzufolge nimmt die Reduktion, bzw. die Effektivität des Flammschutzmittels von 33% bei 35 kW m^{-2} auf 22% bei 70 kW m^{-2} ab. Die PHRR ist wie die THE bei allen flammgeschützten Systemen deutlich niedriger als bei reinem

DGEBA/DMC und steigt mit Ausnahme für DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC mit steigender Bestrahlungsstärke leicht an. Dieser Anstieg, der auch bei reinem DGEBA/DMC zu beobachten ist, wird durch die Erhöhung der Bestrahlungsstärke verursacht, bei der auf Grund des hohen Wärmeeintrags mehr Material schneller verbrennt. Betrachtet man die PHRR der flammgeschützten Systeme im Detail, kann man deutlichere Unterschiede zwischen den einzelnen Materialien erkennen als bei der THE. Am stärksten wird die PHRR bei DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC abgesenkt (um ca. 44% bei 35 kW m^{-2}), am schwächsten bei DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC (um ca. 11% bei 35 kW m^{-2}). Die anderen beiden Systeme liegen dazwischen (Reduktion der THE um ca. 33-34%) und zeigen keine deutlichen Unterschiede zueinander. Für DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC ist die PHRR weitestgehend unabhängig vom Wärmeeintrag, da die Reduktion konstant mit steigendem Wärmeeintrag bleibt, wohingegen der Peak von DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC bei hohen Bestrahlungsstärken deutlich stärker abgesenkt wird als bei niedrigen (um 11% bei 35 kW m^{-2} , um 21% bei 70 kW m^{-2}). Dennoch bleibt die Reduzierung der PHRR bei diesem System geringer als bei den anderen drei Materialien.

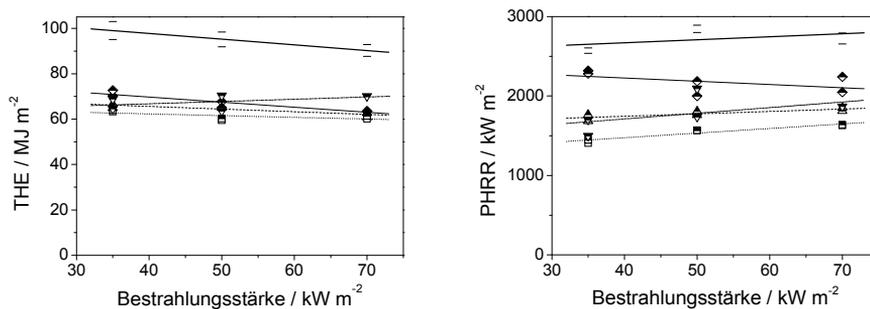


Abbildung 5.23 THE (Gesamtwärmefreisetzung) und PHRR (maximale Wärmefreisetzung) bei verschiedenen Bestrahlungsstärken (35 , 50 und 70 kW m^{-2}): Querstriche/dicke Linie = DGEBA/DMC, halbgefüllte Rechtecke/Punkte = DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC, halbgefüllte umgekehrte Dreiecke/Strich-Punkt = DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC, halbgefüllte Rauten/dünne Linie = DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC, halbgefüllte Dreiecke/Striche = DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC

Eine Reduktion der THE und der PHRR in einem flammgeschützten Material spiegelt die Wirkung des Flammenschutzmittels wider. Die Reduktion der THE wird dabei durch verschiedene Flammenschutzmechanismen in der kondensierten Phase oder Gasphase hervorgerufen. Oft handelt es sich auch um eine Kombination aus Fest- und Gasphasenmechanismen. Die Reduktion der PHRR ist wie die THE abhängig von Gas- und Festphasenmechanismen. Oftmals wird sie aber durch Ausbildung einer Schutzschicht des Rückstands zusätzlich reduziert. Eine solche Schutzschicht wirkt abschirmend zum einen gegenüber dem Wärmetransport von der brennenden Oberfläche in das noch unzersetzte unter der Pyrolysezone liegende Material, zum anderen gegenüber der Migration von Pyrolysegasen aus dem Polymer in die Flammenzone. Um die Art des Flammenschutzmechanismus zu identifizieren, werden verschiedene charakteristische Messwerte herangezogen. Der Rückstand gibt Aufschluss über Festphasenaktivitäten durch Rückstandserhöhung oder Schutzfunktion. Teilt man die THE durch den Gesamtmassenverlust (ML) erhält man die effektive Verbrennungswärme (THE/ML) der

flüchtigen Gase. Mit ihr können Flammenvergiftungsmechanismen eines Flammschutzmittels in der Gasphase quantifiziert werden.

In *Abbildung 5.24* sind die Rückstände und die THE/ML der fünf untersuchten Materialien dargestellt. DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC bilden ca. 4 Gew.% mehr Rückstand, als reines DGEBA/DMC. Dies liegt nur geringfügig oberhalb der Fehlergrenze (3,0 Gew.%), d.h. die drei Flammschutzmittel wirken allenfalls minimal in der kondensierten Phase. Daher kann eine Festphasenaktivität in diesen drei Systemen weitestgehend vernachlässigt werden. Der Rückstand von DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC zeigt eine leichte Abhängigkeit vom Brandszenario mit einer Erhöhung des Rückstands um ca. 8 Gew.% bei 35 kW m^{-2} und um ca. 5 Gew.% bei 70 kW m^{-2} im Vergleich zu ungeschütztem DGEBA/DMC. Der leicht höhere Rückstand im Vergleich zu den anderen drei flammgeschützten Systemen weist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Pyrolyse auf eine höhere Festphasenaktivität von DOPO-3-THIC in DGEBA/DMC insbesondere bei niedriger Bestrahlungsstärke hin.

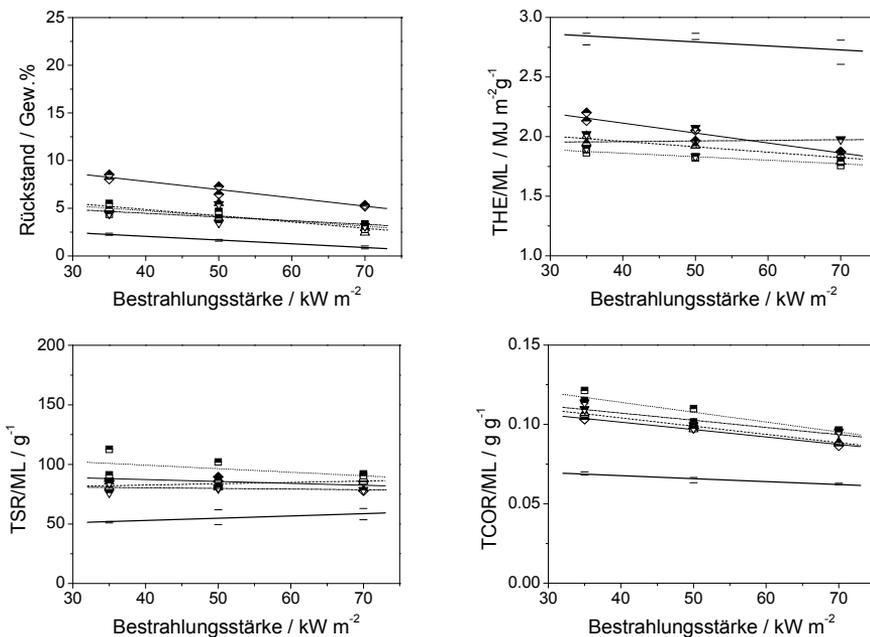


Abbildung 5.24 Rückstand, THE/ML (effektive Verbrennungswärme), TSR/ML (effektive Rauchfreisetzung) und TCOR/ML (effektive CO-Freisetzung) bei verschiedenen Bestrahlungsstärken (35, 50 und 70 kW m^{-2}): Querstriche/dicke Linie = DGEBA/DMC, halbgefüllte Rechtecke/Punkte = DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC, halbgefüllte umgekehrte Dreiecke/Strich-Punkt = DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC, halbgefüllte Rauten/dünne Linie = DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC, halbgefüllte Dreiecke/Striche = DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC

In allen flammgeschützten Systemen ist die THE/ML im Vergleich zum reinen DGEBA/DMC deutlich herabgesenkt, was eine hohe Aktivität der Flammschutzmittel in Form von Flammenvergiftung in der Gasphase beweist. Dies entspricht den Erwartungen aus der spektroskopischen Untersuchung der Pyrolyse, bei der bei allen flammgeschützten

Systemen Phosphorderivate in der Gasphase beobachtet wurden. DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC zeigt dabei eine etwas höhere Effektivität als die übrigen flammgeschützten Materialien. Durch die Flammvergiftung entstehen mehr unvollständig verbrannte Produkte in der Gasphase in Form von Rauch und Kohlenmonoxid (CO), als bei der Verbrennung von nicht flammgeschütztem Material. Dies macht sich in einer starken Erhöhung der Rauch- und CO-Freisetzung (TSR, TCOR) bemerkbar. Alle untersuchten flammgeschützten Systeme zeigen einen starken Anstieg in der effektiven Rauchfreisetzung (TSR/ML) und in der effektiven CO-Freisetzung (TCOR/ML), was den Gasphasenmechanismus bestätigt (*Abbildung 5.24*). Dass DOPOAc-3-THIC die effektivste Gasphasenwirkung aufweist, wird durch die höchste TSR/ML und die höchste TCOR/ML untermauert.

Während die Reduktion der THE/ML für DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC (um ca. 33% bei 35 kW m⁻², um ca. 34% bei 70 kW m⁻²), DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC (um ca. 30% bei 35 kW m⁻², um ca. 27%) und DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC (um ca. 30% bei 35 kW m⁻², um ca. 33% bei 70 kW m⁻²) relativ konstant und damit unabhängig von der Bestrahlungsstärke ist, steigt die Reduktion der THE/ML für DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC mit steigendem Wärmeeintrag von 23 auf 31% an. Dies bedeutet, dass DOPO-3-THIC bei geringer Bestrahlungsstärke in der Gasphase weniger effektiv wirkt als die anderen drei Flammenschutzmittel, aber mit steigender Bestrahlungsstärke das Niveau der anderen Flammenschutzmittel erreicht. Die geringere Gasphasenaktivität von DOPO-3-THIC bei niedriger Bestrahlungsstärke ist auf eine geringere Menge an Phosphor in der Gasphase zurückzuführen. Elementaranalysen des Rückstands bei 35 kW m⁻² bestätigen dies (*Tabelle 5.8*). In DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC bleibt rund ein Viertel des Phosphors im Rückstand zurück, während bei den anderen flammgeschützten Systemen mehr als 90% des Phosphors in die Gasphase übergehen. Dies erklärt auch die geringere Reduktion der PHRR von DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC bei 35 kW m⁻². Die geringere Gasphasenaktivität des Flammenschutzmittels reicht trotz des höheren Rückstands nicht aus, um die PHRR genauso stark wie bei den anderen drei Systemen herabzusetzen. Dies zeigt im Übrigen auch, dass der doppelt so hohe Rückstand von DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC bei 35 kW m⁻² keine ausreichende Schutzfunktion gegen Wärme- und Pyrolysegastransport aufweist.

Tabelle 5.8 Phosphorgehalt von Cone-Rückständen (bei 35 kW m⁻² am flame out) aus der Elementaranalyse von DGEBA/DMC, DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC und DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC (Werte sind Mittelwerte aus zwei Messungen)

| DGEBA/DMC+ | / | DOPOAc-3-THIC | DPhPOAc-3-THIC | DOPO-3-THIC | DPhPO-3-THIC |
|-----------------------------------|---|---------------|----------------|-------------|--------------|
| P _{im Rückstand} / Gew.% | 0 | 8,53 | 2,22 | 25,82 | 4,95 |
| P _{Verlust} / Gew.% | 0 | 91,47 | 97,78 | 74,18 | 95,05 |

Bei der Untersuchung der Entflammbarkeit (*Tabelle 5.9*) erreicht reines DGEBA/DMC einen LOI-Wert von 20,4 %. Auf Grund der Gasphasenaktivität der Flammenschutzmittel im Cone Calorimeter wird der LOI in allen vier flammgeschützten Systemen um 2,3 bis 4,6 % erhöht. Keines der flammgeschützten Materialien bildet dabei einen nennenswerten Rückstand aus. DOPOAc-3-THIC zeigt mit der effektivsten Gasphasenaktivität auch den höchsten LOI-

Wert. Trotz der teilweise starken Erhöhung des LOI werden im UL 94 keine besseren Klassifizierungen als bei reinem DGEBA/DMC (HB) erreicht. Die Gasphasenaktivität der Flammschutzmittel ist nicht ausreichend, um den Erwartungen an ein flammgeschütztes Material (mindestens V-1) gerecht zu werden.

Tabelle 5.9 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests von DGEBA/DMC, DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC und DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC

| DGEBA/DMC+ | / | DOPOAc-3-THIC | DPhPOAc-3-THIC | DOPO-3-THIC | DPhPO-3-THIC |
|---------------|------|---------------|----------------|-------------|--------------|
| LOI / % ± 1,0 | 20,4 | 25,0 | 23,8 | 22,7 | 22,9 |
| UL 94 | HB | HB | HB | HB | HB |

Das Brandverhalten der zweiten Flammschutzmittelgruppe im Cone Calorimeter ist in *Abbildung 5.25* dargestellt. Charakteristische Werte aus den Messungen sind in *Tabelle 12.16* im Anhang zusammengefasst. Im Vergleich zu DGEBA/DMC und DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC bilden DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC, wie bereits bei der Untersuchung der Pyrolyse festgestellt, einen voluminösen Rückstand aus (*Abbildung 5.26*). Insbesondere DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC formt einen hohen Rückstandsturm, der in die Heizspirale des Cone Calorimeters hineinwächst und diese schließlich berührt. Daher wurden die Proben dieses Materials geviertelt und der Abstand zur Heizspirale auf 60 mm erhöht. Auf Grund des erhöhten Abstands konnte als höchste Bestrahlungsstärke nur ein Wert von 65 kW m^{-2} erreicht werden. Der Einfluss der veränderten Messparameter ist insbesondere bei der PHRR zu beachten, während er beim Rückstand auf Grund der hohen Menge sehr gering ist (siehe Abschnitt 12.2).

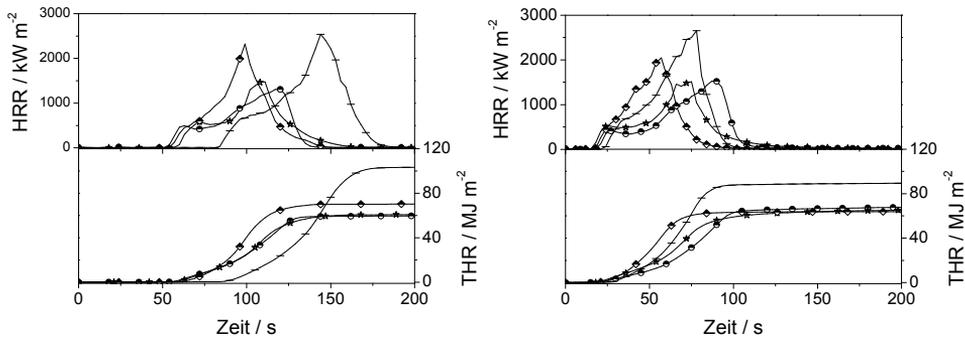


Abbildung 5.25 Wärmefreisetzungsraten (HRR) und Gesamtwärmefreisetzung (THR) bei verschiedenen Bestrahlungsstärken (links: 35 kW m^{-2} , rechts: 70 kW m^{-2}): Querstriche = DGEBA/DMC, halbgefüllte Kreise = DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC, halbgefüllte Sterne = DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC, halbgefüllte Rauten = DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC

Die veränderte Rückstandsbildung beider aliphatisch flammgeschützten Systeme spiegelt sich in einer veränderten Kurvenform wider, die stark rückstandsbildenden Materialien entspricht [45]. Nach der Zündung steigt die HRR zunächst bis zu einem kleinen Peak an, bis sich eine ausreichend große Rückstandsschicht gebildet hat und die HRR damit in ein

Plateau übergeht. Die Flammen gehen zurück, Rückstand wird allerdings weiterhin kontinuierlich gebildet. Zum Ende der Messung steigt die HRR nochmals bis zum PHRR an und fällt dann mit einer langgezogenen Schulter am Ende der Messung wieder ab. Dieser zweite Anstieg der HRR ist auf ein Aufbrechen der unteren Rückstandsschicht zurückzuführen, bei der verstärkt Pyrolysegase in die Flammzone gelangen und damit die Flammen wieder intensivieren. Die t_{ig} von DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC ist wie die von DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC deutlich geringer als die von ungeschütztem DGEBA/DMC, d.h. beide aliphatischen Flammschutzmittel wirken sich genauso wie DOPO-3-THIC destabilisierend auf den thermischen Abbau des Harzes aus. Dies entspricht den Resultaten aus der Pyrolyse. Mit steigender Bestrahlungsstärke nähern sich die t_{ig} der von DGEBA/DMC an, bleiben jedoch unterhalb dieser.

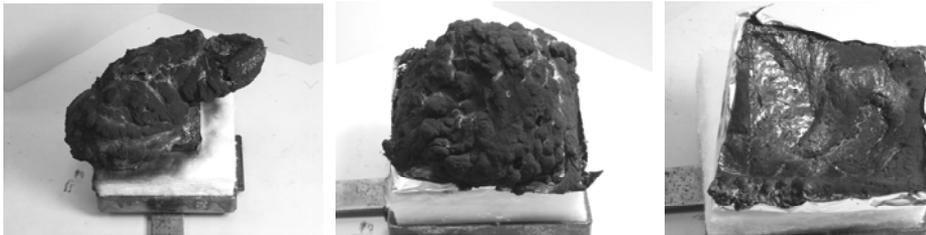


Abbildung 5.26 Cone-Rückstände von DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC (links) und DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC (mitte) im Vergleich zu DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC (rechts) bei 35 kW m^{-2}

In *Abbildung 5.27* ist die Abhängigkeit der THE und der PHRR von der Bestrahlungsstärke dargestellt. Während die Reduktion der THE für DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC mit ca. 28-30% unabhängig von der Bestrahlungsstärke ist, sinkt die Reduktion der THE für DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC mit steigender Bestrahlungsstärke von ca. 39-40% auf 26-28% ab. Die PHRR beider aliphatisch flammgeschützten Systeme ist deutlich stärker reduziert als die PHRR von DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC im Vergleich zu DGEBA/DMC. Die Zugabe von DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC zu DGEBA/DMC reduziert die PHRR bei niedrigen Bestrahlungsstärken um mehr als das Vierfache (Reduzierung um ca. 44-48%) im Vergleich zu DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC mit einer Reduzierung der PHRR um ca. 10%. Die PHRR von DGEBA/DMC ist vermutlich auf Grund der Viertelung der Probenplatten niedriger als sie bei einer Probenplatte der Dimension $10 \times 10 \text{ cm}$ zu erwarten wäre (siehe Abschnitt 12.2). Dies wirkt sich allerdings nicht auf die Abhängigkeit der PHRR von der Bestrahlungsstärke aus. Die Reduzierung der PHRR der beiden aliphatisch flammgeschützten Systeme bleibt mit steigender Bestrahlungsstärke relativ konstant, wohingegen die Reduzierung der PHRR von DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC auf ca. 21% zunimmt. Diese ist jedoch noch immer um ca. die Hälfte niedriger als bei DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC.

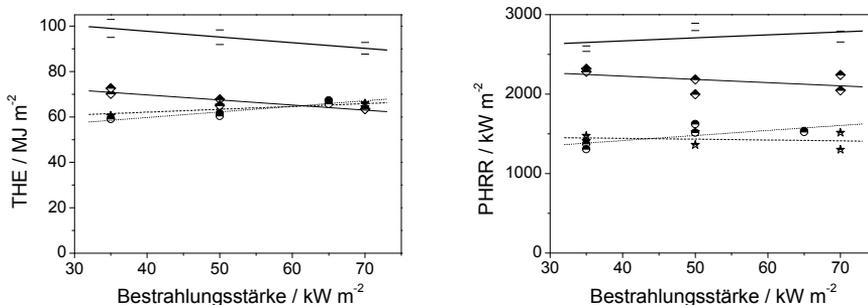


Abbildung 5.27 THE (Gesamtwärmefreisetzung) und PHRR (maximale Wärmefreisetzung) bei verschiedenen Bestrahlungsstärken (35, 50 und 70 kW m⁻²): Querstriche/dicke Linie = DGEBA/DMC, halbgefüllte Kreise/Punkte = DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC, halbgefüllte Sterne/Strich = DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC, halbgefüllte Rauten/dünne Linie = DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC

Die Abhängigkeit der THE von DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC von der Bestrahlungsstärke ist zu erklären, wenn man den Rückstand und die THE/ML im Detail betrachtet (Abbildung 5.28). Bei niedriger Bestrahlungsstärke ist der Rückstand beider aliphatisch flammgeschützten Systeme um ca. 14-15 Gew.% höher als der von reinem DGEBA/DMC. Der erhöhte Rückstand beider aliphatisch flammgeschützten Systeme untermauert die Schlussfolgerungen aus der Untersuchung der Pyrolyse, bei der Vernetzungsreaktionen zwischen Phosphor und Harzmatrix vorgeschlagen wurden, wobei ein Teil des Phosphors im Rückstand verbleibt.

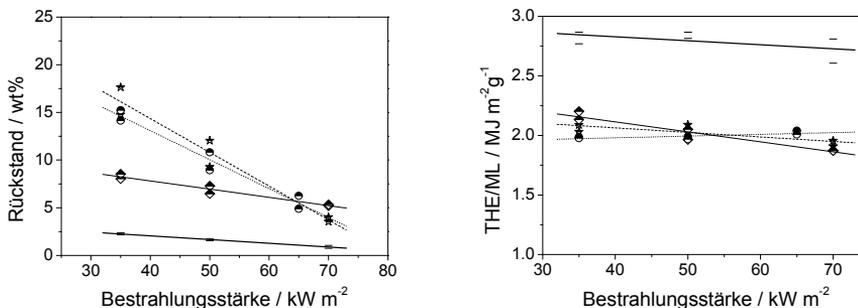


Abbildung 5.28 Rückstand und THE/ML (effektive Verbrennungswärme) bei verschiedenen Bestrahlungsstärken (35, 50 und 70 kW m⁻²): Querstriche/dicke Linie = DGEBA/DMC, halbgefüllte Kreise/Punkte = DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC, halbgefüllte Sterne/Striche = DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC, halbgefüllte Rauten/dünne Linie = DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC

Elementaranalysen (Tabelle 5.10) bestätigen dies. In DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC bleiben ca. 54 bzw. 85 Gew.% Phosphor im Rückstand zurück. Bei steigender Bestrahlungsstärke sinkt die Bildung von Rückstand allerdings stark ab und erreicht bei hohem Wärmeeintrag in etwa die Rückstandsmenge von DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC. Die Wirkung von DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC in der kondensierten Phase ist also stark abhängig vom Brandszenario.

Tabelle 5.10 Phosphorgehalt von Cone-Rückständen (bei 35 kW m⁻² am flame out) von DGEBA/DMC, DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC und DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC (Werte sind Mittelwerte aus zwei Messungen)

| DGEBA/DMC+ | / | DMPOAc-3-THIC | DDPO-3-THIC | DOPO-3-THIC |
|------------------------------------|---|---------------|-------------|-------------|
| P _{im Rückstand} / Gew. % | 0 | 54,17 | 85,43 | 25,82 |
| P _{Verlust} / Gew. % | 0 | 45,83 | 14,57 | 74,18 |

Ein möglicher Grund dafür ist die höhere Heizrate bei hoher Bestrahlungsstärke, bei der sich die Pyrolysezone schneller durch das Polymer bewegt und dementsprechend mehr Material pyrolysiert wird. Ein weiterer möglicher Grund ist eine heftigere Pyrolyse, bei der Material in die Gasphase „mitgerissen“ wird, das normalerweise bei niedriger Bestrahlungsstärke im Rückstand verbleibt. Die Verringerung der Festphasenaktivität mit steigendem Wärmeeintrag erhöht allerdings nicht die Gasphasenaktivität beider Flammenschutzmittel, da die THE/ML unabhängig von der Bestrahlungsstärke bei allen Messungen um ca. 30% reduziert ist. Die Abhängigkeit der THE von DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC von der Bestrahlungsstärke resultiert daher allein aus der Abhängigkeit des Rückstands vom Wärmeeintrag.

Anhand der Ergebnisse aus THE, Rückstand und THE/ML ist für DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC mit steigender Bestrahlungsstärke ein Anstieg der PHRR und damit eine sinkende Reduktion dieser erwarten. Stattdessen ist die PHRR aber unabhängig von der Bestrahlungsstärke mit gleichbleibenden Werten bei niedrigerem wie bei hohem Wärmeeintrag. Zudem ist die PHRR etwas stärker reduziert als die THE. In DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC beispielsweise ist die PHRR bei 35 kW m⁻² um ca. 48%, die THE dagegen um ca. 40% reduziert. Dies bedeutet, dass der Rückstand zusätzlich zum Entzug des Brennstoffs als Schutzschicht gegen Wärme- und Pyrolysegastransport für das noch unzersetzte unter der Pyrolysezone liegende Material fungiert und damit die PHRR etwas stärker herabgesenkt wird als die THE. Mit steigender Bestrahlungsstärke wird die Schutzschicht in DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC effektiver, da die Differenz zwischen der Reduzierung der PHRR (um ca. 44%) und der THE (um ca. 26%) trotz geringeren Rückstands größer wird. Der gleiche Effekt konnte in gleicher Stärke auch bei DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC beobachtet werden, während ein solcher Effekt bei DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC nicht auftritt.

Die Kombination aus Gas- und Festphasenmechanismus beider aliphatisch flammgeschützten Systeme macht sich in einer deutlichen Erhöhung des LOI bemerkbar (Tabelle 5.11). DMPOAc-3-THIC erhöht den LOI auf 25,6% im Vergleich zu 20,4% für reines DGEBA/DMC. DDPO-3-THIC erhöht den LOI auf 24,9%. Diese Erhöhung ist größer als bei DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC, bei dem nur ein minimaler Festphasenmechanismus auftritt. Allerdings reicht dies nicht, um eine bessere Klassifizierung als HB im UL 94 zu erreichen. Keines der Materialien dieser Gruppe ist damit ausreichend gerüstet, um den Anforderungen an ein flammgeschütztes Material gerecht zu werden.

Tabelle 5.11 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests von DGEBA/DMC, DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC und DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC

| DGEBA/DMC+ | / | DMPOAc-3-THIC | DDPOAc-3-THIC | DOPO-3-THIC |
|---------------|------|---------------|---------------|-------------|
| LOI / % ± 1,0 | 20,4 | 25,6 | 24,9 | 22,7 |
| UL 94 | HB | HB | HB | HB |

5.1.5 Effektivität der Flammschutzmittel in DGEBA/DMC

Die Gasphasenaktivität aller sechs Flammschutzmittel konnte durch die Untersuchung des Brandverhaltens als Hauptflammschutzmechanismus identifiziert werden. DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC wirken zusätzlich in der kondensierten Phase unter Bildung einer Schutzschicht, die sich in einer stark reduzierten PHRR bemerkbar macht. Alle anderen Flammschutzmittel zeigen keine effektive Wirkung in der kondensierten Phase. In einer Auftragung nach Petrella werden verschiedene Brandrisiken miteinander vereint [108]. Die Wahrscheinlichkeit eines lang anhaltenden Feuers kann durch die Brandlast (THE) ausgedrückt werden. Das Risiko eines sich schnell ausbreitenden Feuers wird vor allem durch die Höhe der PHRR und der t_{ig} bestimmt. In *Abbildung 5.29* wird deutlich, dass die Effektivität der Flammschutzmittel in DGEBA/DMC unterschiedlich stark ist und bei einigen Flammschutzmitteln abhängig vom Brandszenario. Innerhalb der ersten Flammschutzmittelgruppe reduzieren alle Flammschutzmittel die Brandlast sowohl bei niedriger, als auch bei hoher Bestrahlungsstärke deutlich in etwa gleich stark. Das Risiko eines schnell wachsenden Feuers hingegen wird von DOPOAc-3-THIC und DPhPOAc-3-THIC bei niedriger Bestrahlungsstärke am effektivsten verringert, während sich dieses Risiko bei Zugabe von DOPO-3-THIC auf Grund der frühzeitigen t_{ig} und der geringeren Reduzierung der PHRR im Vergleich zu DGEBA/DMC sogar erhöht. Bei hoher Bestrahlungsstärke ist das Risiko eines schnell wachsendes Feuer für DPhPOAc-3-THIC am kleinsten, während DOPO-3-THIC nun zwar auch ein geringeres Risiko als ungeschütztes DGEBA/DMC aufweist, aber dennoch in seiner Wirkung deutlich hinter den übrigen Flammschutzmitteln zurück liegt.

In der zweiten Flammschutzmittelgruppe ist die Kombination aus Gas- und Festphasenmechanismus von DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC trotz starker Reduzierung der PHRR in Hinblick auf die Brandlast sowohl bei niedriger als auch bei hoher Bestrahlungsstärke nicht effektiver als die bei DOPO-3-THIC dominierende Gasphasenaktivität. Allerdings wirkt sich die stark reduzierte PHRR nicht nur bei niedriger sonder auch bei hoher Bestrahlungsstärke auf das Risiko eines schnell wachsenden Feuers aus, das bei beiden aliphatischen Flammschutzmitteln zu einer stärkeren Reduzierung führt als bei DOPO-3-THIC.

Die Gas- und Festphasenaktivitäten der Flammschutzmittel in DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC sorgen für ein etwas besseres Abschneiden im LOI. Allerdings werden auch diese beiden Materialien den Anforderungen an ein flammgeschütztes Polymer hinsichtlich der Entflammbarkeit nicht gerecht, da sie im UL 94

genauso wie die übrigen flammgeschützten Systeme mit HB klassifiziert werden und damit keine Verbesserung zu reinem DGEBA/DMC zeigen.

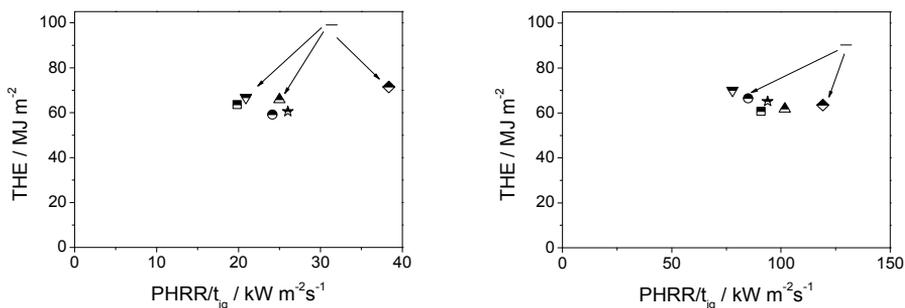


Abbildung 5.29 Abschätzung der Brandrisiken nach Petrella bei verschiedenen Bestrahlungsstärken mit gemittelten Werten (links: 35 kW m⁻², rechts: 70 kW m⁻², DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC bei 65 kW m⁻²): Querstriche = DGEBA/DMC, halbgefüllte Rechtecke = DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC, halbgefüllte umgekehrte Dreiecke = DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC, halbgefüllte Rauten = DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC, halbgefüllte Dreiecke = DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC, halbgefüllte Kreise = DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC, halbgefüllte Sterne = DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC

5.2 RTM6 mit den verschiedenen Flammenschutzmitteln

5.2.1 Glasübergangstemperaturen und mechanische Eigenschaften

Generell sind die Glasübergangstemperaturen der auf RTM6-basierenden Materialien höher als die der auf DGEBA/DMC-basierenden Äquivalente. Beispielsweise beträgt die T_g von reinem RTM6 500 K, während für reines DGEBA/DMC eine T_g von 440 K gemessen wurde. Dies ist eine Folge des tetrafunktionalen Harzes und der vielen Heterozyklen im Polymernetz, die dazu führen, dass die Kettensteifigkeit und die Netzwerkdicke erhöht wird. Die T_g und die mechanischen Eigenschaften einiger ausgewählter Flammenschutzmittel ist in *Tabelle 5.12* dargestellt.

Tabelle 5.12 Glasübergangstemperatur (T_g bei 3 Hz), Risszähigkeit (K_{IC}) und Elastizitätsmodul (E -Modul) der flammgeschützten RTM6 basierten Materialien (für die übrigen Materialien liegen keine Ergebnisse vor)

| RTM6+ | / | DOPOAc-3-THIC | DOPO-3-THIC | DPhPO-3-THIC | DDPO-3-THIC | DOPOAc-4-Penta |
|---|------|---------------|-------------|--------------|-------------|----------------|
| T_g / K \pm 2 | 500 | 449 | 468 | 461 | 478 | 464 |
| K_{IC} / M Pa m ² \pm 0,07 | 0,59 | 0,64 | 0,51 | 0,62 | 0,60 | 0,59 |
| E-Modul / M Pa \pm 410 | 3296 | 3940 | 3650 | 3590 | 3350 | 3650 |

Die Zugabe der Flammenschutzmittel zu RTM6 führt zu einer Abnahme der T_g als Folge der Reduzierung potentieller Vernetzungspunkte durch den Ersatz von Epoxidharz mit nicht an der Vernetzung teilnehmendem Flammenschutzmittel. Der Abfall der T_g bei RTM6+DOPOAc-3-THIC ist in Bezug auf die Anwendung kritisch zu sehen, da im Flugzeugbau eine T_g von

mindestens 453 K gefordert wird. Für die anderen Materialien bleibt die T_g auf hohem Niveau oberhalb der geforderten Mindestgrenze. Die Risszähigkeit und die Steifigkeit werden hingegen unwesentlich beeinflusst. Sowohl K_{IC} , als auch das E-Modul der flammgeschützten Harze unterscheiden sich innerhalb der Fehler nicht vom ungeschützten Harz und alle Flammschutzmittel waren mit der Harzmatrix gut mischbar. Der Einsatz dieser Flammschutzmittel in RTM6 wird also durch die mechanischen Eigenschaften nicht limitiert.

5.2.2 Pyrolyse

Reines RTM6 baut in einer Stufe zwischen 572 und 763 K ab (*Abbildung 5.30*). Das Maximum der Massenverlustrate, T_{max} , liegt bei 673 K. Am Ende des thermischen Abbaus bleiben 7,8 Gew.% Rückstand zurück.

Zu Beginn der Pyrolyse setzt RTM6 Acetaldehyd, Wasser und Carbonylderivate in die Gasphase frei. Während des Hauptabbaus werden hauptsächlich verschiedene Anilinderivate freigesetzt. Dabei ist die Unterscheidung der verschiedenen Anilinderivate schwierig, da alle aus spektroskopisch ähnlichen Gruppen bestehen und daher ähnliche Absorptionsbanden im IR-Spektrum aufweisen.

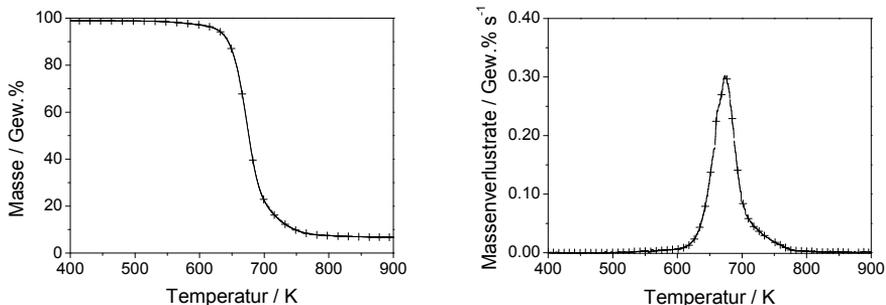


Abbildung 5.30 TG- und DTG-Signal von RTM6 unter Stickstoff, Heizrate 10 K min⁻¹

In *Abbildung 5.31* sind exemplarisch die Vergleichsspektren zweier möglicher Anilinderivate dargestellt. Die Abbauprodukte entsprechen den in der Literatur beschriebenen Pyrolyseprodukten für RTM6 [99, 100, 109]. Die Produktfreisetzungsraten (*Abbildung 5.31*) von Acetaldehyd, Wasser und Carbonylderivaten zeigen Maxima zwischen 36 und 37 min. Die Bestimmung der Produktfreisetzungsrates der Anilinderivate gelang eindeutig nur mit Hilfe der Infrarotbande bei 3499 cm⁻¹, da alle Anilinderivate bei dieser Wellenzahl absorbieren, aber keine anderen Abbauprodukte störende Banden zeigen. Die Intensität dieser Bande ist sehr schwach, was aber keinerlei Auskunft über die tatsächliche Menge an Anilinen in der Gasphase gibt. Die Anilinderivate werden etwas später in die Gasphase freigesetzt und zeigen ein Maximum in der Produktfreisetzungsrates bei 40 min. Das Maximum der Produktfreisetzungsrates von Methan liegt bei ca. 37,5 min, es wird aber auch während des Abbaus der Anilinderivate noch in größeren Mengen freigesetzt.

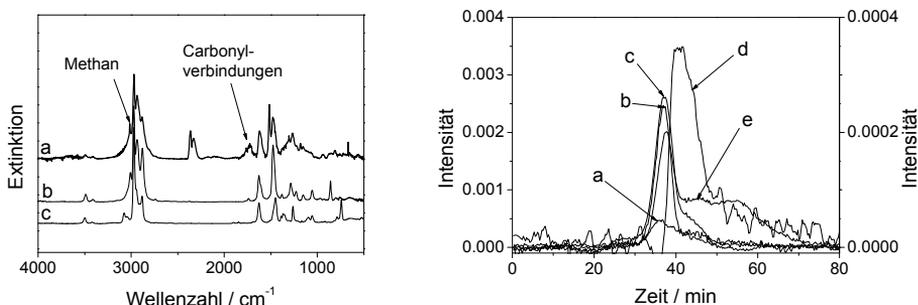


Abbildung 5.31 Links: TG-FTIR-Spektrum (TG unter Stickstoff, Heizrate 10 K min⁻¹) von (a) RTM6 am Hauptabbau bei 40 min, (b) Referenzspektrum von 2,6-Diethyl-4-methylanilin und (c) Referenzspektrum von 2,6-Diisopropylanilin; rechts: Produktfreisetzungsraten von RTM6 (TG-FTIR unter Stickstoff, Heizrate 10 K min⁻¹): (a) Acetaldehyd, (b) Wasser, (c) Carbonylverbindungen, (d) Anilinderivate und (e) Methan

Die Untersuchung der kondensierten Phase von reinem RTM6 ist in *Abbildung 5.32* dargestellt. In *Tabelle 5.13* sind den Absorptionsbanden entsprechende funktionelle Gruppen zugeordnet. Das Spektrum des ungehärteten Harzes bei 300 K zeigt charakteristische Absorptionsbanden der Epoxidgruppe bei 2993, 1258 und 907 cm⁻¹. Diese Banden verschwinden oberhalb einer Temperatur von 500 K. Zeitgleich zum Verschwinden der Epoxidbanden entstehen zwei neue Banden von sekundären OH Schwingungen bei 3566 und 1038 cm⁻¹, die bei 700 K deutlich im Spektrum zu erkennen sind. Dies zeigt die Härtingsreaktion zwischen Epoxid- und Aminogruppen im Harz. Die anderen Banden des Spektrums bleiben bis 500 K nahezu unverändert.

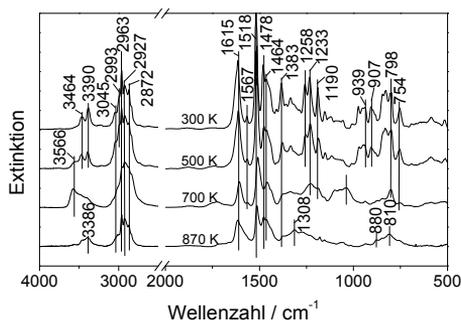


Abbildung 5.32 FTIR-Spektren von RTM6 in der kondensierten Phase bei verschiedenen Temperaturen (unter Stickstoff, Heizrate 10 K min⁻¹)

Im Spektrum bei 700 K hingegen sind deutliche Veränderungen bei allen Banden zu erkennen. Dies zeigt den thermischen Abbau des Harzes. Die Intensität der Banden nimmt deutlich ab. Bei 870 K sind die aromatischen Absorptionsbanden verbreitert. Des Weiteren weist das Spektrum Absorptionsbanden von sekundären und tertiären Aminen auf (1310 und 880 cm⁻¹), die zeigen, dass der Rückstand von RTM6 nicht nur aus polyaromatischen [101], sondern auch aus aminischen Strukturen besteht. Diese Aminobanden können sowohl aus dem Epoxid als auch aus dem Härter stammen.

Tabelle 5.13 Zuordnung charakteristischer Absorptionsbanden in der kondensierten Phase des ungehärteten RTM6 bei 300 K unter Stickstoff

| Wellenzahl / cm^{-1} | Funktionelle Gruppe | Schwingung |
|-------------------------------|---|-------------------------------------|
| 3464, 3390 | N-H primär | Streck |
| 3045 | $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ | Streck |
| 2993 | $-\text{CH}_2-$ von Epoxidgruppe | Streck |
| 2963, 2872 | C-H von $-\text{CH}_3$ | Streck |
| 2927 | R- CH_2 -R | Streck |
| 1615, 1567, 1518 | $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$ | Streck |
| 1478 | C-H von CH_2 oder CH_3 | Deformation (bending) |
| 1462, 1233 | $\text{C}_{\text{ar}}\text{-N}$ | Streck |
| 1383 | C-H von aliph. Seitenketten C-H von Epoxidgruppe | Deformation (bending) |
| 1258 | C-O von Epoxidgruppe | Streck |
| 1190 | C-H von tert. C | Deformation (bending) |
| 939 | N-C | Streck |
| 907 | Epoxidgruppe | Deformation (skeletal) |
| 798, 754 | $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ | Deformation (bending, out of plane) |

Aus den Ergebnissen der Pyrolyse wird ein entsprechender Abbaumechanismus für RTM6 vorgeschlagen (Abbildung 5.33). Der Abbau beginnt, mit der Dehydrolyse der sekundären Hydroxygruppe und anschließender Bildung allylischer C-N-Bindungen oder mit der Abspaltung von Carbonylen und der Bildung primärer, bzw. sekundärer Aminogruppen. Acetaldehyd wird durch Abspaltung aus nicht reagierten Epoxidgruppen gebildet (nicht im Mechanismus gezeigt). Allylische C-N-Bindungen sind wesentlich instabiler, als aliphatische C-N-Bindungen aus der unzersetzten Matrix. Daher kommt es im weiteren Verlauf des Abbaus zur Spaltung dieser Bindungen und der Freisetzung des Härterers in Form von primären aromatischen Aminen. Da im Rückstand Aminobanden beobachtet werden, verbleibt ein Teil der Härtermoleküle im Rückstand. Die Amine aus dem Rückstand können ebenfalls aus dem Epoxidmolekül stammen. Ausgehend von der Struktur des unzersetzten Harzes, befinden sich viele sekundäre Hydroxygruppen an heterocyclischen Ringstrukturen. Diese Hydroxygruppen spalten ebenso, wie solche aus der Kette, Wasser ab und es entstehen ungesättigte Heterocyclen, die aber stabiler als allylische Strukturen in der Kette sind. Daher werden diese nicht weiter gespalten, sondern nehmen an der Bildung von Rückstand teil, indem sie beispielsweise aromatisieren oder polymerisieren. Zusätzliche sekundäre Abbauprozesse, wie die Abspaltung von Seitenketten aus den Härtermolekülen, die Freisetzung von Methan oder Cyclisierung allylischer Kettenden finden ebenfalls statt [12, 99, 103, 104, 109, 110]. Der Rückstand besteht aus polyaromatischen und aminischen Strukturen.

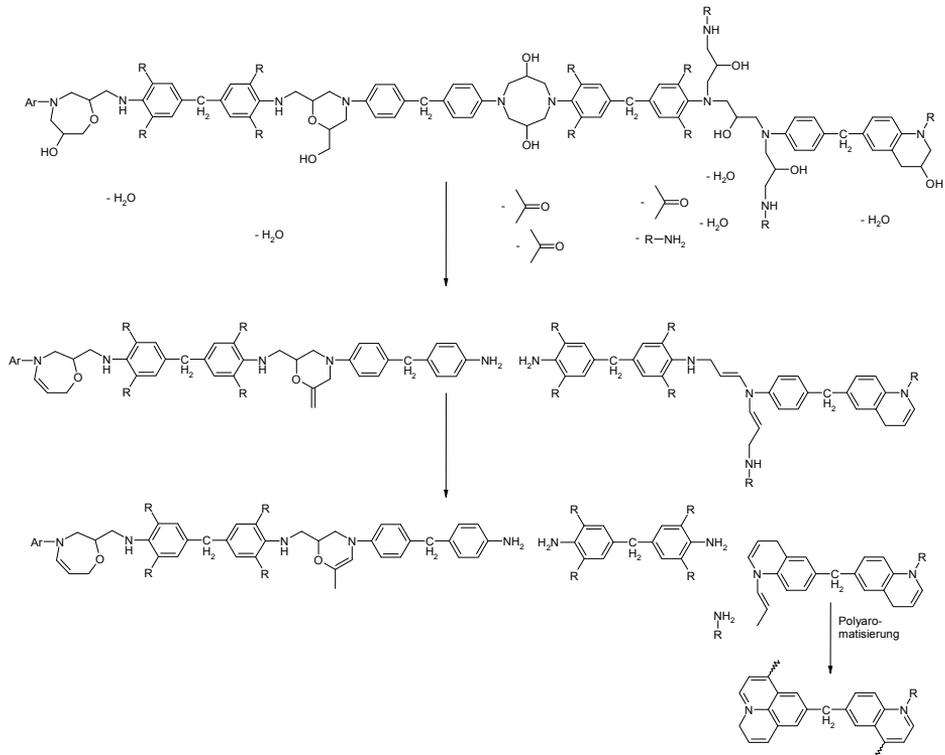


Abbildung 5.33 Thermischer Abbau von RTM6

In *Abbildung 5.34* sind die TG- bzw. DTG-Kurven von RTM6+DOPOAc-3-THIC, RTM6+DPhPOAc-3-THIC, RTM6+DOPO-3-THIC und RTM6+DPhPO-3-THIC, der ersten Flammschutzmittelgruppe im Vergleich zu reinem RTM6 dargestellt. In *Tabelle 5.14* sind die entsprechenden Daten des thermischen Abbaus zusammengefasst. RTM6 mit den Ac-3-THIC-basierten Flammschutzmitteln baut wie reines RTM6 in einer einzigen Stufe ab, wobei die thermische Stabilität unterschiedlich stark beeinflusst wird. RTM6+DOPOAc-3-THIC beginnt ca. 7 K früher abzubauen als reines RTM6. Das Maximum des Massenverlusts, T_{max} , liegt um 9 K niedriger. Im Gegensatz dazu stabilisiert die Zugabe von DPhPOAc-3-THIC zu RTM6 den Beginn des thermischen Abbaus ($T_{2\%}$) des Harzes. Er ist um 31 K zu höheren Temperaturen verschoben, das T_{max} ist lediglich um 5 K geringer als das von reinem RTM6. Die 3-THIC-basierten Flammschutzmittel verändern den thermischen Abbau weitaus stärker. Der Abbau von RTM6+DOPO-3-THIC beginnt bereits bei 516 K, dies sind 56 K niedriger als reines RTM6 und zeigt ein um 51 K zu niedrigeren Temperaturen verschobenes T_{max} von 664 K. Der Abbau endet mit einer langgezogenen Schulter, die auf eine zweite Abbaustufe nach dem Hauptabbau hindeutet. Der Abbau von RTM6+DPhPO-3-THIC beginnt bei 569 K. Die Differenz zum Abbaubeginn von reinem RTM6 beträgt lediglich 3 K. Im Gegensatz zu den anderen flammgeschützten Systemen sind bei RTM6+DPhPO-3-THIC eindeutig zwei Abbaustufen zu erkennen, deren Maxima der Massenverlustrate bei 623 und 672 K liegen. Das erste T_{max} unterscheidet sich um 1 K vom T_{max} von RTM6+DOPO-3-THIC. Das zweite T_{max} unterscheidet sich lediglich um 1 K im

Vergleich zum T_{max} von reinem RTM6. Alle flammgeschützten Systeme zeigen mehr Rückstand als die durch Superposition der Rückstände der Einzelkomponenten bezogen auf ihren Massenanteil im System berechneten Rückstände (Tabelle 5.14). Dies weist auf eine Aktivität in der kondensierten Phase in allen vier Systemen hin. Betrachtet man die Rückstandswerte im Einzelnen fällt auf, dass eine Systematik in der Erhöhung der Rückstände besteht. Die Ac-3-THIC-basierten Flammschutzmittel formen im Vergleich zu ihren 3-THIC-basierten Äquivalenten weniger Rückstand. RTM6+DOPOAc-3-THIC bildet also 4,5 Gew.% weniger zusätzlichen Rückstand als RTM6+DOPO-3-THIC, RTM6+DPhPOAc-3-THIC bildet 5,2 Gew.% weniger zusätzlichen Rückstand als RTM6+DPhPO-3-THIC. Außerdem ist zwischen den Flammschutzmitteln mit gleicher Phosphorgruppe ein Unterschied zu beobachten. Die Flammschutzmittel basierend auf DOPO-Resten bilden mehr Rückstand als die Flammschutzmittel basierend auf DPhPO-Resten, also RTM6+DOPOAc-3-THIC bildet 6,7 Gew.% mehr Rückstand als RTM6+DPhPOAc-3-THIC und RTM6+DOPO-3-THIC bildet 6,0 Gew.% mehr Rückstand als RTM6+DPhPO-3-THIC. Die Art des Grundkörpers und die Art des Phosphorrestes am Grundkörper sind demnach bedeutend für die Aktivität des Flammschutzmittels in der kondensierten Phase der Harzmatrix.

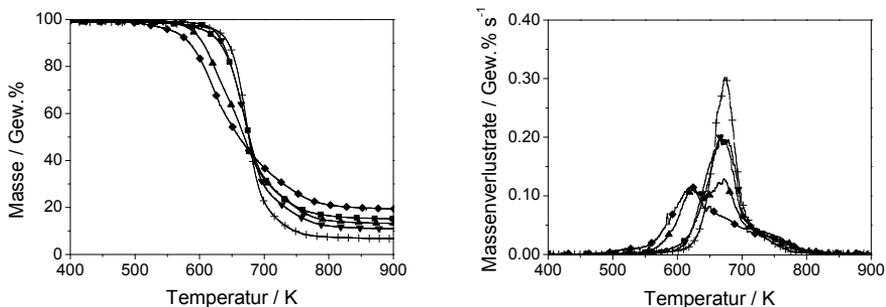


Abbildung 5.34 TG- und DTG-Signale unter Stickstoff, Heizrate 10 K min⁻¹: Längsstriche = RTM6, Rechtecke = RTM6+DOPOAc-3-THIC, umgekehrte Dreiecke = RTM6+DPhPOAc-3-THIC, Rauten = RTM6+DOPO-3-THIC, Dreiecke = RTM6+DPhPO-3-THIC

Tabelle 5.14 Thermogravimetrische Analyse von RTM6, RTM6+DOPOAc-3-THIC, RTM6+DPhPOAc-3-THIC, RTM6+DOPO-3-THIC und RTM6+DPhPO-3-THIC ($T_{2\%}$ = Beginn des Abbaus bei einem Massenverlust von 2%, T_{max} = Temperatur am Maximum der Massenverlustrate, T_{end} = Ende des Abbaus)

| RTM6+ | / | DOPOAc-3-THIC | DPhPOAc-3-THIC | DOPO-3-THIC | DPhPO-3-THIC |
|-------------------------------|------|---------------|----------------|-------------|--------------|
| $T_{2\%}$ / K ± 2 | 572 | 565 | 603 | 516 | 569 |
| T_{max} / K ± 2 | 673 | 664 | 668 | 622 | 623/672 |
| T_{end} / K ± 2 | 763 | 790 | 794 | 793 | 793 |
| Massenverlust / Gew.% ± 1 | 91,5 | 83,1 | 87,7 | 78,6 | 85,3 |
| Rückstand / Gew.t% ± 1 | 7,8 | 17,3 | 12,4 | 21,4 | 14,7 |
| errechneter Rückstand / Gew.% | | 8,6 | 10,4 | 8,2 | 7,5 |

Hauptabbauprodukte der Flammschutzmittel während der Pyrolyse der vier flammgeschützten Systeme sind Isocyanursäure, Oxazolidinone und Ammoniak. Während die Menge an Isocyanursäure für alle Systeme annähernd gleich ist, setzen die Ac-3-THIC-basierten Flammschutzmittel mehr Oxazolidinone und die 3-THIC-basierten Flammschutzmittel mehr Ammoniak frei. Dies lässt auf einen unterschiedlichen Abbau des Grundkörpers der verschiedenen Flammschutzmittel in der Harzmatrix schließen. Zusätzlich zu den Abbauprodukten der Flammschutzmittelgrundkörper werden in den Gasphasenspektren des Hauptabbaus Phosphorbanden bei 1233 cm^{-1} ($\text{P}=\text{O}$), 1118 cm^{-1} ($\text{P}-\text{C}_{\text{ar}}$) und um 882 cm^{-1} ($\text{P}-\text{O}-\text{C}_{\text{ar}}$) beobachtet, die darauf schließen lassen, dass alle Flammschutzmittel in der Gasphase aktiv sind.

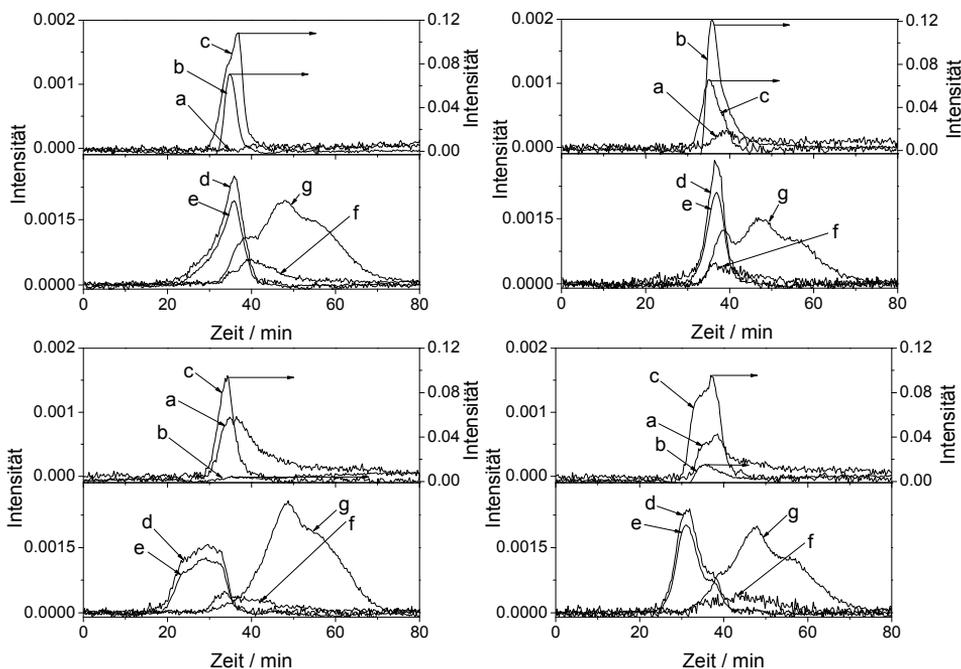


Abbildung 5.35 Produktfreisetzungsraten von RTM6+DOPOAc-3-THIC (oben links), RTM6+DPhPOAc-3-THIC (oben rechts), RTM6+DOPO-3-THIC (unten links), RTM6+DPhPO-3-THIC (unten rechts), (TG-FTIR unter Stickstoff, Heizrate 10 K min^{-1}): (a) Ammoniak, (b) Oxazolidinonen, (c) Isocyanursäure, (d) Wasser, (e) Carbonylverbindungen, (f) Anilinderivate und (g) Methan

Carbonyl, Wasser, Methan und Anilinderivate sind die thermischen Hauptabbauprodukte des Harzes der flammgeschützten Systeme. Sie gleichen den thermischen Abbauprodukten des reinen RTM6. Für RTM6 mit den Ac-3-THIC-basierten Flammschutzmitteln werden Wasser und Carbonyl zu Beginn des Abbaus zeitgleich mit Oxazolidinonen und Ammoniak freigesetzt (bei ca. 35-36,5 min), während Anilinderivate und Methan ihr Maximum in der Produktfreisetzungsrate zu einem späteren Zeitpunkt (bei ca. 40 bzw. 47 min) aufweisen (Abbildung 5.35). Die Produktfreisetzungsraten zeigen, dass die Freisetzung von Anilinen und Methanol bereits während der Freisetzung von Wasser und Carbonylen einsetzt und sich diese Prozesse somit überlagern. Demnach ist in der thermogravimetrischen Untersuchung nur eine Abbaustufe zu erkennen. Bei der Zugabe der 3-THIC-basierten

Flammschutzmittel, DOPO-3-THIC und DPhPO-3-THIC, zu RTM6 kommt es zu einer deutlicheren Separierung der Abbauprodukte (*Abbildung 5.35*). Wasser und Carbonyl werden deutlich früher freigesetzt mit entsprechenden Maxima der Produktfreisetzungsraten zwischen 29 und 31 min, während Isocyanursäure und Ammoniak aus den Flammschutzmitteln erst bei ca. 34-37 min ihre maximalen Freisetzungsraten zeigen. Das Maximum der Produktfreisetzungsrate für Aniline liegt ebenfalls bei ca. 34-37 min, das von Methan bei ca. 48 min. Dies spiegelt den langgezogenen Abbau in der Thermogravimetrie wieder, in der sich mehrere Abbauprozesse überlagern.

Die Untersuchung der kondensierten Phase der vier Systeme ist in *Abbildung 5.36* dargestellt. In allen Systemen werden sowohl in den Ausgangsmaterialien, als auch im Rückstand, neben den charakteristischen Banden der Harzmatrix Banden der Flammschutzmittel nachgewiesen. Diese sind im Anhang in *Tabelle 12.8* bis *Tabelle 12.11* zusammengefasst. Alle Systeme weisen bei 870 K verbreiterte und teilweise zu anderen Wellenzahlen verschobene Aromatenbanden auf, die auf eine Polyaromatisierung [101] hinweisen. Weiterhin zeigen alle Spektren bei 870 K Banden von sekundären oder tertiären Aminen, die beweisen, dass ein Teil der Aminogruppen im Rückstand verbleibt und nicht in die Gasphase freigesetzt wird.

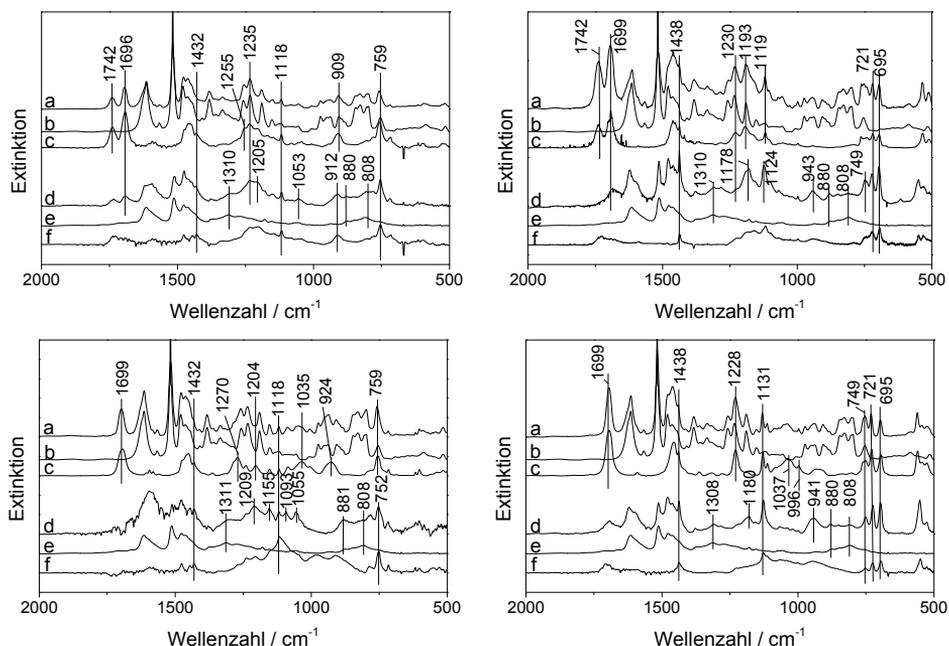


Abbildung 5.36 FTIR-Spektren der kondensierten Phase bei 300 K (oben) und 870 K (unten) (unter Stickstoff, Heizrate 10 K min⁻¹: oben links: (a,d) RTM6+DOPOAc-3-THIC, (b,e) RTM6 und (c,f) DOPOAc-3-THIC; oben rechts: (a,d) RTM6+DPhPOAc-3-THIC, (b,e) RTM6 und (c,f) DPhPOAc-3-THIC; unten links: (a,d) RTM6+DOPO-3-THIC, (b,e) RTM6 und (c,f) DOPO-3-THIC; unten rechts: RTM6+DPhPO-3-THIC, (b,e) RTM6 und (c,f) DPhPO-3-THIC

Die Absorptionsbanden des Flammschutzmittelgrundkörpers (Esterbande in Ac-3-THIC-basierten Flammschutzmitteln und N=C=O-Bande vom Isocyanurating in allen vier

Flammschutzmitteln) verschwinden nahezu vollständig, was auf einen Abbau des Grundkörpers schließen lässt. Einige der im Ausgangsmaterial identifizierten Phosphorbanden, insbesondere aromatische P-C Banden, werden auch bei 870 K in allen vier Systemen beobachtet. P=O und P-O-C Banden hingegen verschwinden im Laufe des Abbaus und bei 870 K sind neue P=O und P-O-C Banden nachweisbar.

In RTM6+DOPOAc-3-THIC verschwindet die $R_2(OR)P=O$ Bande, während im Rückstand eine neue $R_2(OH)P=O$ Bande entsteht, die auf eine Hydrolyse der P-O-C_{ar} Bindung hinweist. Die Verschiebung der P-O-C_{ar} Bande von 909 cm^{-1} auf 912 cm^{-1} lässt auf eine teilweise Veresterung der entstandenen P-OH Gruppe mit einer aromatischen Hydroxygruppe während des thermischen Abbaus schließen. Des Weiteren ist bei 870 K eine Absorptionsbande bei 1053 cm^{-1} zu erkennen, die auf eine P-N Verknüpfung hindeutet. In RTM6+DPHPOAc-3-THIC verschiebt sich die $R_3P=O$ Bande von 1193 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen von 1178 cm^{-1} , was die Bildung neuer P-C Bindungen beweist. Dies ist auch am Verschwinden der P-Ethyl-Bande und der Entstehung einer neuen P-C_{ar}-Bande feststellbar. Eine Absorption bei 1178 cm^{-1} ist auch für eine $R_2NHRP=O$ Gruppe (R = aryl) möglich. Die Bande bei 943 cm^{-1} lässt auf P-N oder P-O-C_{ar} Bindungen schließen, wobei P-N Bindungen auf Grund der chemischen Struktur und der möglichen Reaktionen des Phosphorrestes in der kondensierten Phase wahrscheinlicher sind.

Bei RTM6+DOPO-3-THIC sind die größten Veränderungen erkennbar. Während die im Ausgangsmaterial identifizierte $R(OR)_2P=O$ Schwingungsbande verschwindet, entstehen zwei neue Banden bei 1209 und 1155 cm^{-1} , die das Vorhandensein von $R(OR)(OH)P=O$ bzw. $R(OH)_2P=O$ Gruppen im Rückstand beweist. Zusätzlich werden zwei P-OH Banden im Rückstand nachgewiesen, die auf einen Phosphorrest mit zwei OH Gruppen hindeuten. Neue P-O-C Verknüpfungen sind nicht feststellbar, da eine mögliche Bande zwischen 1260 und 1160 cm^{-1} durch andere Banden überlagert sein kann. Eine weitere mögliche P-O-C Bande zwischen 995 und 915 cm^{-1} fehlt. Diese Bande ist aber oft sehr schwach und muss nicht immer erkennbar sein. Auf Grund der während des thermischen Abbaus entstehenden P-OH Gruppen ist jedoch davon auszugehen, dass durch Veresterung mit OH Gruppen aus der Harzmatrix neue P-O-C Bindungen entstehen. In RTM6+DPHPO-3-THIC verschwindet die $R_2(OR)P=O$ Bande vom Ausgangsmaterial und eine neue Absorptionsbande bei 1180 cm^{-1} entsteht. Diese deutet auf $R_2(OH)P=O$ oder $R_2NHRP=O$ hin. Eine neue Bande bei 941 cm^{-1} könnte die P-N Bindungen bestätigen, wobei diese Bande auch von P-O-C_{ar} Gruppen stammen kann. Beide Bindungstypen sind möglich, eine P-N Verknüpfung wegen der chemischen Struktur und der daraus resultierenden möglichen Reaktionen des Phosphorrestes, aber auch die Veresterung einer P-OH Gruppe mit OH Gruppen aus der Harzmatrix.

Die Grundkörper der vier Flammschutzmittel bauen basierend auf den aus der Pyrolyse erhaltenen Ergebnissen entweder zu Isocyanursäure, zu Ammoniak und Kohlendioxid oder zu Oxazolidinonen ab. Die entsprechenden Abbaumechanismen wurden bereits in Abschnitt 5.1.2 vorgestellt. Obwohl in allen vier flammgeschützten Systemen Abbauprodukte aller drei Wege identifiziert wurden, zeigen die unterschiedlichen Grundkörperertypen in der RTM6-Harzmatrix eine unterschiedliche Bevorzugung des Abbauweges. Die Ac-3-THIC-basierten Flammschutzmittel DOPOAc-3-THIC und DPHPOAc-3-THIC bauen bevorzugt über die Bildung von Oxazolidinonen ab, die als Folge

der Hydrolyse der Estergruppen in der Seitenkette entstehen (siehe *Abbildung 5.10* in *Abschnitt 5.1.2*). Die 3-THIC-basierten Flammschutzmittel DOPO-3-THIC und DPhPO-3-THIC bevorzugen hingegen auf Grund der fehlenden Estergruppe in der Seitenkette den Weg über die Hydrolyse des Isocyanuratrings (siehe *Abbildung 5.11* in *Abschnitt 5.1.2*). Über den dritten Abbauweg bauen alle vier Flammschutzmittel gleichermaßen den Isocyanurating thermisch induziert zu Isocyanursäure ab. Die beim Abbau der Grundkörper entstehenden Phosphorderivate (**I.** bis **VI.** in *Abbildung 5.10* und *Abbildung 5.11* in *Abschnitt 5.1.2*) werden anschließend in die Gasphase freigesetzt und reagieren aktiv als Flammenvergifter mit hochreaktiven radikalischen Abbauprodukten der Harzmatrix. Die Existenz phosphorhaltiger Derivate konnte mittels der Untersuchung der Gasphase in allen vier Systemen nachgewiesen werden. Auf Grund der erhöhten Rückstände und der Untersuchung der kondensierten Phase aller vier flammgeschützten RTM6-Systeme verbleibt ein Teil des Phosphors in der kondensierten Phase und reagiert mit der Harzmatrix. Wie bereits bei der Diskussion der thermogravimetrischen Ergebnisse erwähnt, besteht ein Zusammenhang in der Rückstandserhöhung zwischen der Art des Grundkörpers und der Art des Phosphorrestes. Zum einen erhöhen die 3-THIC-basierten Flammschutzmittel den Rückstand stärker, als die Ac-3-THIC-basierten Flammschutzmittel, zum anderen erhöhen die Flammschutzmittel mit DOPO-Resten den Rückstand stärker als die mit DPhPO-Resten. Im ersten Fall ist der höhere Rückstand auf die Art der Verknüpfung des Phosphorrestes mit der Seitenkette des Flammschutzmittelgrundkörpers zurückzuführen, wobei die P-O-C Bindung in DOPO-3-THIC und DPhPO-3-THIC hydrolyseempfindlich ist, während die P-C Bindung in DOPOAc-3-THIC und DPhPOAc-3-THIC hydrolyseresistent ist. Daher kommt es beim Abbau von DOPO-3-THIC und DPhPO-3-THIC zur Freisetzung von P-OH Gruppen (Phosphorderivat **VI.** in *Abbildung 5.11* in *Abschnitt 5.1.2*) die dann durch Veresterung weiter reagieren und damit zur Vernetzung und demzufolge zur Erhöhung des Rückstands beitragen. Reaktionspartner bei dieser Reaktion sind OH Gruppen aus der Harzmatrix, die nicht oder noch nicht thermisch abgebaut worden sind. Diese Reaktion kann bei den Ac-3-THIC-basierten Flammschutzmitteln nicht auftreten, da aus einem Bindungsbruch zwischen der Seitenkette des Grundkörpers und dem Phosphorrest keine P-OH Bindung entstehen kann. Hier kommt es zur Bildung von P-Ethyl (**IV.** in *Abbildung 5.10* in *Abschnitt 5.1.2*) oder P-CH=CH₂ Resten (**II.** in *Abbildung 5.10* in *Abschnitt 5.1.2*). Die P-Ethyl-Gruppe wird durch Abspaltung von Wasserstoff zu einer P-CH=CH₂ Gruppe umgewandelt. Dies ist in *Abbildung 5.37* dargestellt. Diese nun entstandene Doppelbindung addiert anschließend an Doppelbindungen in der Harzmatrix. Die entsprechenden Doppelbindungen aus der Harzmatrix wurden vorher durch Dehydrolyse der unzersetzten Hydroxypropylgruppen gebildet. Es entstehen neue Vernetzungen von aliphatischen Gruppen, die im Rückstand fixiert und nicht mehr in die Gasphase abgegeben werden können. Ein Beweis dafür ist das Vorhandensein von neuen aliphatischen P-C Bindungen, die im Rückstand von RTM6+DOPOAc-3-THIC und RTM6+DPhPOAc-3-THIC nachgewiesen wurden. Solche Additionsreaktionen an Doppelbindungen können auch Phosphorreste aus RTM6+DOPO-3-THIC und RTM6+DPhPO-3-THIC eingehen unter der Voraussetzung, dass zunächst nicht alle P-O-C Bindungen hydrolysiert werden, sondern ein CH₂=CH-O Rest am Phosphor verbleibt (**V.** in *Abbildung 5.37*). Im Gegensatz zur Bildung des Phosphorderivats **II.**, bei dem zu dessen Bildung mehrere Schritte nötig sind, wird für die Bildung des ungesättigten Phosphorrests **V.** in den 3-THIC-basierten Flammschutzmitteln nur ein Schritt

benötigt. Daher kann die Addition an Doppelbindungen der Harzmatrix schneller erfolgen, als bei den Ac-3-THIC-basierten Flammschutzmitteln. Dies ist ein möglicher Grund zur stärkeren Erhöhung des Rückstands der 3-THIC-basierten Flammschutzmittel. Allerdings ist eine anschließende Hydrolyse der P-O-C Bindungen weiterhin möglich, während dies bei den Ac-3-THIC-basierten Flammschutzmitteln nicht möglich ist. Die Hydrolyse der P-O-C Bindungen führt zu einer weiteren Bereitstellung von OH Gruppen, die dann mit dem Phosphorderivat VI. weiterreagieren können. Dies trägt zu einer zusätzlichen Erhöhung des Rückstands in den 3-THIC-basierten Flammschutzmitteln bei.

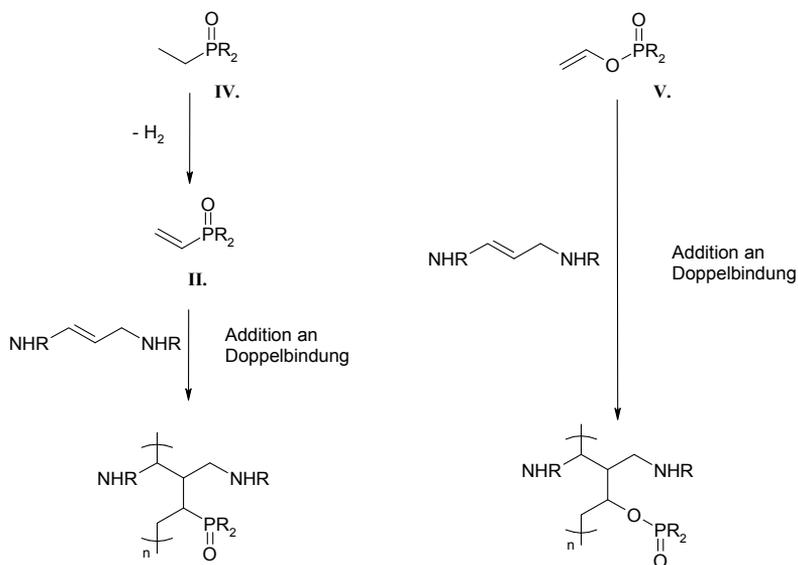


Abbildung 5.37 Reaktion ungesättigter Abbauprodukte der Ac-3-THIC-basierten Flammschutzmittel (links) und der 3-THIC-basierten Flammschutzmittel (rechts) mit Doppelbindungen aus der teilweise thermisch zersetzten RTM6-Matrix

Eine weitere Reaktion zwischen dem Phosphor der Flammschutzmittel und der Harzmatrix zeigt der Nachweis von P-N Bindungen in der kondensierten Phase von RTM6+DOPOAc-3-THIC und RTM6+DPhPOAc-3-THIC. Solche Bindungen entstehen bei der Reaktion einer P-H Gruppe mit einer primären oder sekundären Aminogruppe. In *Abbildung 5.38* ist diese Reaktion dargestellt. Das Phosphorderivat IV. bildet durch Abspaltung von Ethen und anschließender H-Abstraktion eine P-H Funktion, die dann mit einem aus der thermischen Zersetzung des Harzes freigesetzten Anilinderivat reagiert und eine P-N Verknüpfung bildet. Da die P-N Banden in den Rückstandsspektren sehr schwach sind, ist diese Reaktion als Nebenreaktion anzusehen. Die Bildung einer P-H Bindung muss über mehrere Schritte erfolgen, zudem ist eine P-C Bindung thermisch relativ stabil. Etwaige Reaktionen mit der Harzmatrix finden daher eher an reaktiveren Phosphorderivaten wie II. statt. In RTM6+DPhPO-3-THIC ist anhand der Analyse des Rückstandes das Vorhandensein von P-N Strukturen möglich, allerdings ist die Reaktion einer P-OH Gruppe mit einer Aminogruppe unter Abspaltung von Wasser unwahrscheinlich, denn sonst wären P-N Bindungen auch in RTM6+DOPO-3-THIC möglich. Im Rückstand von RTM6+DOPO-3-THIC konnten aber keine P-N Banden identifiziert werden. Daher wird die Abspaltung einer

Phenylgruppe vom Phosphorrest von DPhPO-3-THIC unter Bildung einer P-H Bindung und die anschließende Reaktion mit einer Aminogruppe (*Abbildung 5.38*) vorgeschlagen. Da die thermische Stabilität einer aromatischen P-C Bindung höher ist, als die einer aliphatischen P-C Bindung [105], muss für die Spaltung der Phenylgruppe vom Phosphor eine beachtliche Menge an Energie aufgebracht werden. Daraus ist zu schlussfolgern, dass es sich bei den entsprechenden im Rückstand von RTM6+DPhPO-3-THIC befindlichen Banden überwiegend um $R_2(OH)P=O$ und P-O-C_{ar} Banden anstatt $R_2NHRP=O$ und P-N Banden handelt.

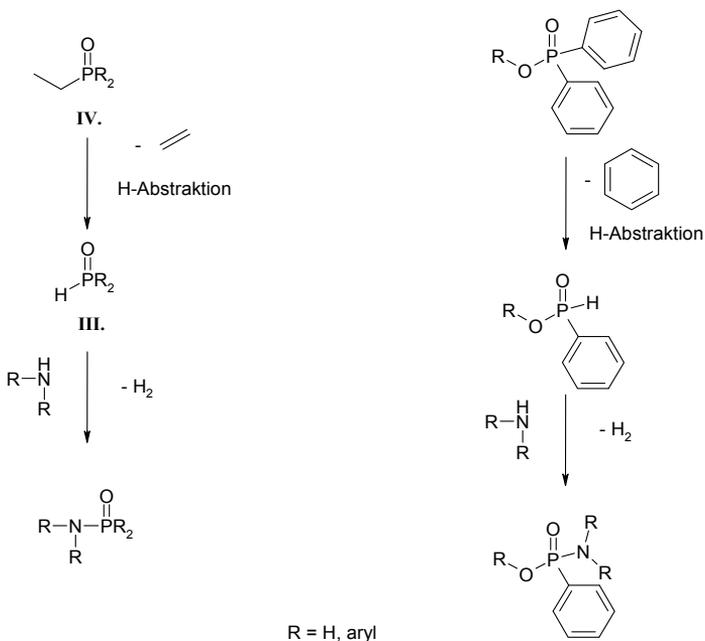


Abbildung 5.38 Bildung von P-N Bindungen in RTM6+Ac-3-THIC-basierten Flammschutzmitteln (links) und RTM6+DPhPO-3-THIC (rechts)

Die stärkere Bildung von Rückstand der Flammschutzmittel mit DOPO-Resten im Vergleich zu den Flammschutzmitteln mit DPhPO-Resten, ist auf die zusätzliche P-O-C_{ar} Bindung im Heterozyklus des DOPO-Moleküls zurückzuführen. Diese Bindung ist wie die P-O-Ethyl Bindung in den 3-THIC-basierten Flammschutzmitteln hydrolyseempfindlich, auch wenn in der Regel aromatische P-O-C Bindungen stabiler sind als aliphatische. Sie kann also während des thermischen Abbaus hydrolysiert werden (*Abbildung 5.39*). Die daraus resultierende P-OH Gruppe verestert anschließend mit anderen freien OH Gruppen aus der Harzmatrix oder eines anderen hydrolysierten DOPO-Restes und bindet somit den Phosphor in der kondensierten Phase ein.

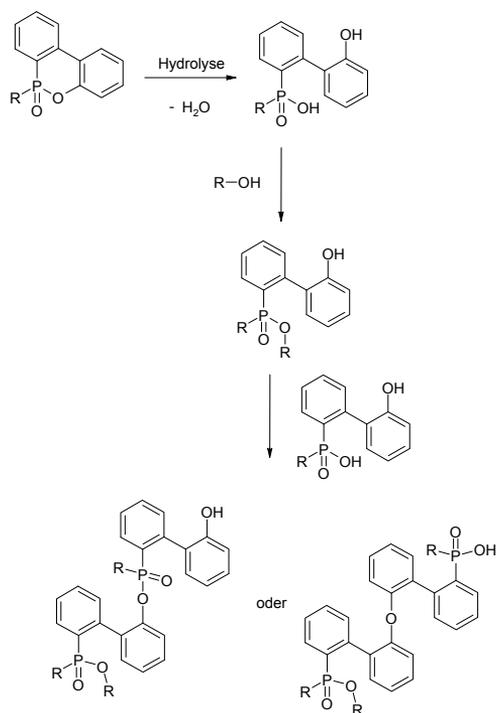


Abbildung 5.39 Hydrolyse und anschließende Veresterung des DOPO-Restes in RTM6+DOPOAc-3-THIC und RTM6+DOPO-3-THIC

Der thermische Abbau der zweiten Flammenschutzmittelgruppe ist in *Abbildung 5.40* und *Tabelle 5.15* im Vergleich zu reinem RTM6 dargestellt und zusammengefasst. Die Zugabe von DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC zu RTM6 führt zu einer thermischen Destabilisierung der Materialien. Beide Systeme zeigen eine Abbaustufe, wobei RTM6+DMPOAc-3-THIC eine kleine Schulter vor dem Hauptabbau mit einem Massenverlust von 8,3 Gew.% aufweist. Der Abbau beider Systeme erstreckt sich dabei wie bei RTM6+DOPO-3-THIC über einen größeren Temperaturbereich als der von reinem RTM6. Im Einzelnen ist der thermische Abbau von RTM6+DMPOAc-3-THIC im Vergleich zu reinem RTM6 und RTM6+DOPO-3-THIC um 86 K bzw. 30 K zu niedrigeren Temperaturen verschoben, wobei das T_{\max} bei 646 K zwischen denen von RTM6+DOPO-3-THIC und reinem RTM6 liegt. RTM6+DDPO-3-THIC ist im Vergleich zu RTM6+DOPO-3-THIC thermisch etwas stabiler. Der Beginn des Abbaus ist um 15 K zu höheren Temperaturen verschoben, jedoch liegt er um 41 K niedriger als der von reinem RTM6. Das Maximum der Massenverlustrate ist höher als das von RTM6+DMPOAc-3-THIC (+13 K) und RTM6+DOPO-3-THIC (+37 K), aber niedriger als das von reinem RTM6 (-14 K). Die Rückstandserhöhung der beiden aliphatisch flammgeschützten Systeme ist höher als die entsprechenden berechneten Rückstände. RTM6+DMPOAc-3-THIC bildet einen Rückstand von 32,0 Gew.%. Dies sind 24,4 Gew.% mehr Rückstand, als theoretisch zu erwarten ist. Der Rückstand von RTM6+DDPO-3-THIC liegt in ähnlicher Größenordnung wie RTM6+DOPO-3-THIC (21,4 Gew.%) bei 22,4 Gew.%. Dies sind 11,8 Gew.% mehr als zu

erwarten ist. Dies zeigt eine ausgeprägte Aktivität der aliphatischen Flammschutzmittel in der kondensierten Phase, wobei die Festphasenaktivität für DMPOAc-3-THIC am stärksten ist.

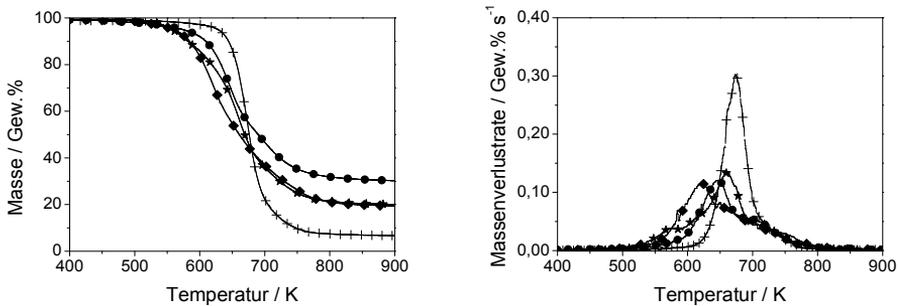


Abbildung 5.40 TG- und DTG-Signale unter Stickstoff, Heizrate 10 K min⁻¹: Längsstriche = RTM6, Kreise = RTM6+DMPOAc-3-THIC, Sterne = RTM6+DDPO-3-THIC, Rauten = RTM6+DOPO-3-THIC

Tabelle 5.15 Thermogravimetrische Analyse von RTM6, RTM6+DOPO-3-THIC, RTM6+DMPOAc-3-THIC und RTM6+DDPO-3-THIC (T_{2%} = Beginn des Abbaus bei einem Massenverlust von 2%, T_{max} = Temperatur am Maximum der Massenverlustrate, T_{end} = Ende des Abbaus)

| RTM6+ | / | DOPO-3-THIC | DMPOAc-3-THIC | DDPO-3-THIC |
|-------------------------------|------|-------------|---------------|-------------|
| Vorgelagerter Massenverlust | | | | |
| T _{2wt%} / K ± 2 | - | - | 486 | - |
| T _{max} / K ± 2 | - | - | - | - |
| T _{end} / K ± 2 | - | - | 588 | - |
| Massenverlust / Gew.% ± 1 | - | - | 8,3 | - |
| Hauptabbaustufe | | | | |
| T _{start} / K ± 2 | 572 | 516 | 588 | 531 |
| T _{max} / K ± 2 | 673 | 622 | 646 | 659 |
| T _{end} / K ± 2 | 763 | 793 | 765 | 778 |
| Massenverlust / Gew.% ± 1 | 91,5 | 78,6 | 59,7 | 77,6 |
| Rückstand / Gew.% ± 1 | 7,8 | 21,4 | 32,0 | 22,4 |
| Errechneter Rückstand / Gew.% | | 8,2 | 7,6 | 10,6 |

Die Analyse der Pyrolysegase ergab für beide aliphatisch flammgeschützten Systeme die Freisetzung eines Alkoholderivats zu Beginn des thermischen Abbaus. In RTM6+DMPOAc-3-THIC wurde Methanol und im System RTM6+DDPO-3-THIC 2,2-Dimethyl-1,3-propanediol eindeutig identifiziert. Dies sind die Abbauprodukte der sich am Phosphor befindlichen aliphatischen Reste, die durch Hydrolyse vom Flammschutzmittel abgespalten werden. Im Unterschied zu RTM6+DDPO-3-THIC ist Methanol in RTM6+DMPOAc-3-THIC das zeitlich früheste Abbauprodukt mit einer maximalen Produktfreisetzungsrates von ca. 27,5 min (Abbildung 5.41). Das entspricht der dem Hauptabbau vorgelagerten Stufe. Der

Massenverlust von 8,3 Gew.% ist allerdings höher, als bei der vollständigen Hydrolyse der Methoxygruppen (ca. 4 Gew.%) zu erwarten ist. Dies ist durch die Überlappung der Freisetzung von Wasser und Carbonylderivaten, den frühen Abbauprodukten der RTM6+Matrix, zu erklären. Deren maximale Produktfreisetzungsraten liegen bei ca. 31,5 min. Die weiteren Abbauprodukte des Flammschutzmittels sind Isocyanursäure mit einer maximalen Freisetzung bei ca. 34,5 min gefolgt von Ammoniak bei ca. 38 min. Anilinderivate und Methan werden zuletzt freigesetzt mit einem Maximum der Freisetzungsrates bei ca. 39 und 48,5 min. In RTM6+DDPO-3-THIC wird 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol in etwa zeitgleich mit Wasser und Carbonylderivaten bei einer maximalen Freisetzungsrates von ca. 28 min freigesetzt (*Abbildung 5.41*). Isocyanursäure und Ammoniak, die übrigen Abbauprodukte des Flammschutzmittels zeigen ihre maximalen Produktfreisetzungsrates zwischen 36 und 38 min. Aniline und Methan werden wie in RTM6+DMPOAc-3-THIC bei einer maximalen Freisetzungsrates von ca. 40 bzw. 47,5 min als spätere Abbauprodukte der Harzmatrix freigesetzt. Die maximalen Produktfreisetzungsrates von RTM6+DDPO-3-THIC gleichen im Gegensatz zu RTM6+DMPOAc-3-THIC in ihrer Reihenfolge denen des aromatisch flammgeschützten Systems RTM6+DOPO-3-THIC. In beiden aliphatisch flammgeschützten Materialien wurden im Gegensatz zu RTM6+DOPO-3-THIC keine Oxazolidinonderivate in der Gasphase festgestellt.

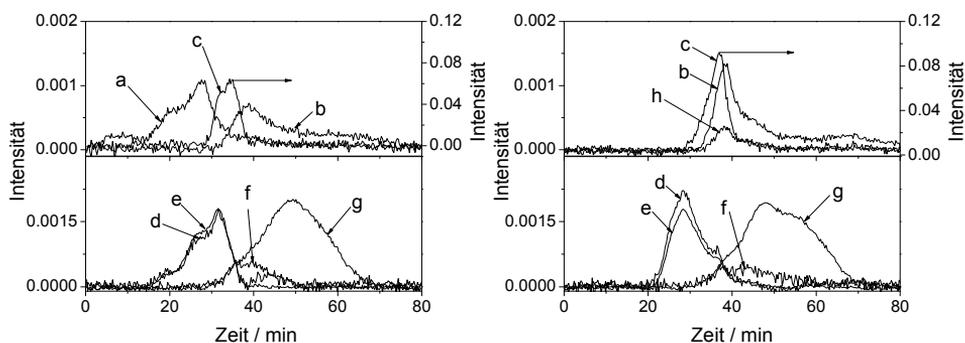


Abbildung 5.41 Produktfreisetzungsrates von RTM6+DMPOAc-3-THIC (oben links) und RTM6+DDPO-3-THIC (oben rechts) (TG-FTIR unter Stickstoff, Heizrate 10 K min⁻¹): (a) Methanol, (b) Ammoniak, (c) Isocyanursäure, (d) Wasser, (e) Carbonylverbindungen, (f) Anilinderivate, (g) Methan und (h) 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol

In RTM6+DMPOAc-3-THIC und RTM6+DDPO-3-THIC wurden im Gegensatz zu RTM6+DOPO-3-THIC keinerlei Phosphorbanden in der Gasphase nachgewiesen. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC im Gegensatz zu DOPO-3-THIC nicht in der Gasphase aktiv sind, d. h. keine Flammenvergiftung zeigen.

In *Abbildung 5.42* ist die Untersuchung der kondensierten Phase von RTM6+DMPOAc-3-THIC und RTM6+DDPO-3-THIC dargestellt. Die charakteristischen Phosphorbanden sind im Anhang in *Tabelle 12.12* und *Tabelle 12.13* zusammengefasst. Die N-C=O-Bande des Isocyanurtringes beider Flammschutzmittelgrundkörper und die Esterbande der Seitenkette in RTM6+DMPOAc-3-THIC verschwinden im Laufe des thermischen Abbaus vollständig, was auf die Zersetzung der Grundkörper schließen lässt. Phosphorbanden verändern sich im Laufe des Abbaus in beiden Systemen. In RTM6+DMPOAc-3-THIC

verschwinden die P-O-Methyl Banden bei 1033 und 820 cm^{-1} vollständig. Im Rückstand ist eine neue Bande bei 1084 cm^{-1} zu beobachten, die das Vorhandensein von P-OH Gruppen beweist. Dies bestätigt den hydrolytischen Abbau der P-O-Methyl Gruppen. Die Breite der Bande bei 1084 cm^{-1} deutet auf eine Überlagerung der Absorption zweier funktioneller Gruppen hin. In diesem Bereich absorbieren neben P-OH Gruppen auch aliphatische P-O-C Schwingungen [106]. Die Verschiebung der $R(OR)_2P=O$ Bande bei 1250 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen von 1269 cm^{-1} zeigt die Bildung neuer Phosphonatgruppen, die zu neuen aliphatischen P-O-C Verknüpfungen führen. Außerdem wird eine Bande bei 850 cm^{-1} festgestellt, die ebenfalls aliphatische P-O-C Banden zeigt. Demnach ist eine Überlagerung von P-OH und P-O-C_{al} Banden bei 1084 cm^{-1} begründet. Eine schwache Bande bei 962 cm^{-1} im Rückstand deutet auf die Bildung von P-N oder aromatischen P-O-C Bindungen hin. Eine P-O-C_{ar} Schwingungsbande zwischen 1260 und 1160 cm^{-1} fehlt allerdings, während eine Bande bei 752 cm^{-1} eine mögliche weitere P-N Bande anzeigt. Aus diesem Grund und aus der chemischen Struktur von DMPOAc-3-THIC und den daraus möglichen Reaktionen des Phosphorrests wird bei der Bande bei 962 cm^{-1} auf eine P-N Bande geschlossen.

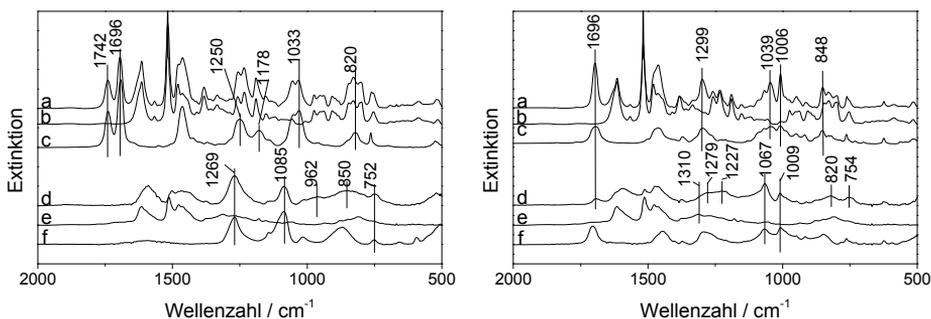


Abbildung 5.42 FTIR-Spektren der kondensierten Phase bei 300 K (oben) und 870 K (unten) (unter Stickstoff, Heizrate 10 K min^{-1}): links: (a,d) RTM6+DMPOAc-3-THIC, (b,e) RTM6 und (c,f) DMPOAc-3-THIC; rechts: (a,d) RTM6+DDPO-3-THIC, (b,e) RTM6 und (c,f) DDPO-3-THIC

In RTM6+DDPO-3-THIC verschiebt sich die Phosphatbande bei 1299 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen von 1279 cm^{-1} was die Bildung neuer Phosphatgruppen anzeigt. Eine Bande bei 1227 cm^{-1} weist auf $(OR)_2(OH)P=O$, eine Bande bei 1067 cm^{-1} auf P-OH Gruppen hin. Dies bedeutet die Hydrolyse des aliphatischen Rests am Phosphor. Die Bande bei 1067 cm^{-1} lässt wegen ihrer Breite und Höhe zusätzlich auf eine Überlagerung von P-OH Banden und neu ausgebildeten P-O-C_{al} Banden schließen. Eine solche Veränderung am Phosphor wird des Weiteren durch Banden bei 1009 und 754 cm^{-1} bestätigt, die neu entstandene aliphatische P-O-C Bindungen untermauern. Im Gegenzug dazu verschwinden die aliphatischen P-O-C Banden bei 1039 , 1006 und 848 cm^{-1} , die von den unterschiedlichen P-O-C_{al} Verknüpfungen im Ausgangsmaterial, zum einen zur Seitenkette des Grundkörpers, zum anderen zum cycloaliphatischen Rest, stammen.

In RTM6+DMPOAc-3-THIC beginnt auf Grund der hohen Hydrolyseinstabilität der Methoxygruppen am Phosphor, deren Abbau schon bei niedrigen Temperaturen unterhalb der Temperatur des Abbaubeginns der Harzmatrix. Das dabei entstehende Methanol wird in die Gasphase freigesetzt und die am Phosphor verbliebenen Hydroxygruppen verestern

sofort mit anderen Hydroxygruppen vorzugsweise aus der Harzmatrix. Der Abbaumechanismus wurde bereits in Abschnitt 5.1.3 in *Abbildung 5.17* vorgestellt. Dabei reagieren sie mit einer oder mehreren Hydroxygruppen. In *Abbildung 5.43* sind die Vernetzung mit zwei Hydroxygruppen aus der Harzmatrix und der weitere Abbau gezeigt.

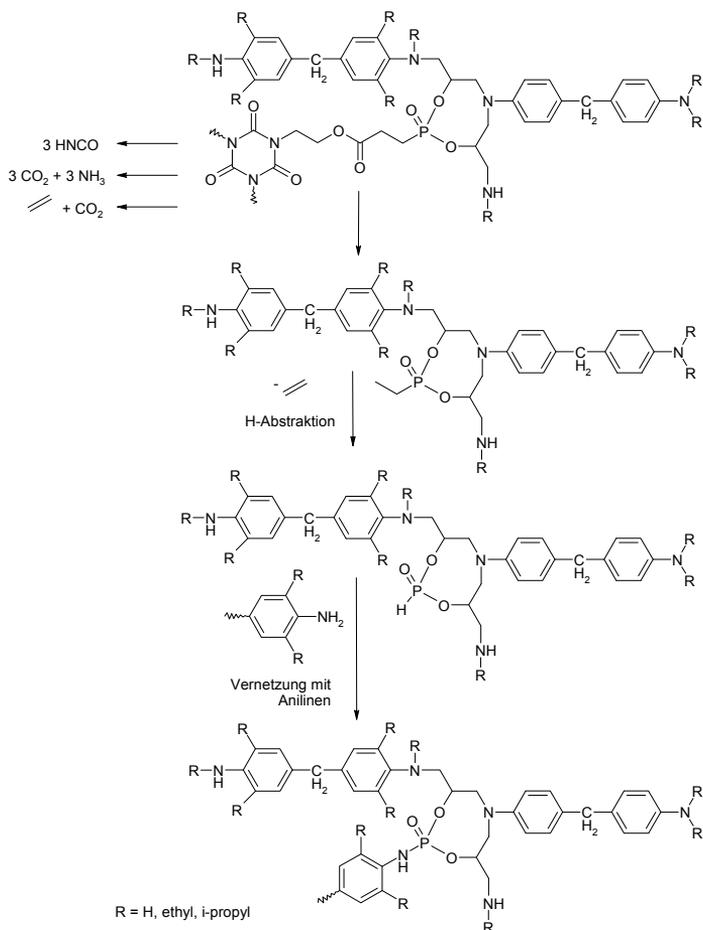


Abbildung 5.43 Vernetzung und Abbau von DMPOAc-3-THIC in RTM6

Im Anschluss an die Vernetzung baut der Grundkörper des Flammschutzmittels entweder thermisch induziert zu Isocyanursäure oder hydrolytisch zu Ammoniak und Kohlendioxid ab. Die versetzte Freisetzung von Ammoniak im Vergleich zu Isocyanursäure, die bei der Pyrolysegasanalyse festgestellt wurde, zeigt, dass die Hydrolyse des Isocyanuratringes erst dann einsetzt, wenn die Freisetzung von Methanol abgeschlossen ist, also keine Methoxygruppen mehr hydrolysiert werden können. Die Seitenkette des Grundkörpers wird unterdessen zu Kohlendioxid und Ethen abgebaut, wobei eine Ethylengruppe am Phosphor verbleibt. Im weiteren Verlauf der thermischen Zersetzung kommt es dann zur Abspaltung dieser verbliebenen Ethylengruppe und zur Ausbildung einer P-H Gruppe, die anschließend in einem weiteren Schritt mit primären oder sekundären Anilinderivaten aus der teilweise

abgebauten Harzmatrix weiter reagiert. Somit entsteht ein stark vernetzter aromatischer Rückstand, in dem ein Großteil des Phosphors eingebunden ist.

In RTM6+DDPO-3-THIC wird der cycloaliphatische Rest am Phosphor in etwa zeitgleich zur Wasser- und Carbonylabspaltung aus der Harzmatrix abgebaut. Es entstehen Phosphorsäuregruppen, die anschließend mit anderen Hydroxygruppen, z.B. aus der noch unzersetzten Harzmatrix reagieren und Phosphorsäureester bilden (siehe *Abbildung 5.19* in *Abschnitt 5.1.3*). Die Analyse der kondensierten Phase bestätigt das Vorhandensein von aliphatischen Phosphatgruppen. Auf Grund der im Vergleich zu RTM6+DMPOAc-3-THIC späten Hydrolyse des cycloaliphatischen Rests am Phosphor können hier nicht alle P-OH Gruppen mit Hydroxygruppen aus der unzersetzten Harzmatrix reagieren, da diese teilweise schon abgebaut sind. Somit bleiben einige OH Gruppen frei. Der Grundkörper von DDPO-3-THIC baut auf Grund der Pyrolysegasanalyse und der Analyse der kondensierten Phase in gleicher Weise ab wie der Grundkörper von DMPOAc-3-THIC. Die Seitenkette spaltet Ethen oder Ethanol ab und eine weitere P-OH Gruppe wird gebildet.

In *Abbildung 5.44* sind die thermogravimetrischen Daten der Untersuchung der dritten Flammschutzmittelgruppe (RTM6+DOPOAc-4-Penta und RTM6+DOPOAc-3-THIC) im Vergleich zu reinem RTM6 dargestellt. Der thermische Abbau von RTM6+DOPOAc-4-Penta unterscheidet sich kaum von dem von RTM6+DOPOAc-3-THIC (*Tabelle 5.16*). Beide Systeme bauen, wie reines RTM6 in einer Stufe ab. DOPOAc-4-Penta destabilisiert den thermischen Abbau von RTM6 in gleicher Größenordnung wie DOPOAc-3-THIC. Abbaubeginn und T_{\max} von RTM6+DOPOAc-4-Penta unterscheiden sich lediglich um 3-5 K von denen von RTM6+DOPOAc-3-THIC.

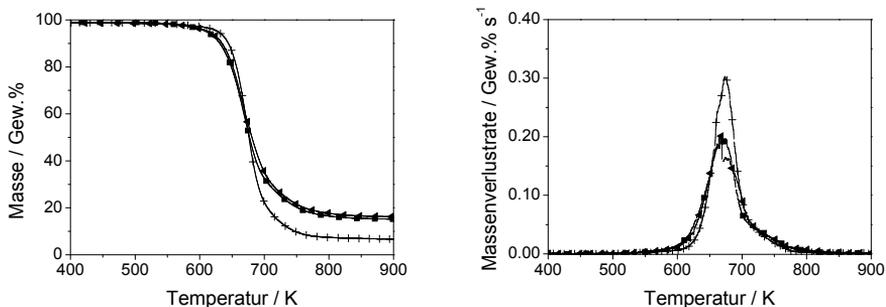


Abbildung 5.44 TG- und DTG-Signale unter Stickstoff, Heizrate 10 K min⁻¹: Längsstriche = RTM6, gekippte Dreiecke = RTM6+DOPO-4-Penta, Rechtecke = RTM6+DOPOAc-3-THIC

Der Rückstand von RTM6+DOPOAc-4-Penta (18,2 Gew.%) ist um 10 Gew.% höher als der aus der Superposition der Rückstände der Einzelkomponenten bezogen auf den Massenanteil berechnete Rückstand. Der Unterschied zum Rückstand von RTM6+DOPOAc-3-THIC, dessen Rückstand 17,3 Gew.% beträgt, liegt innerhalb der Fehlergrenzen. Demnach agiert DOPOAc-4-Penta in der kondensierten Phase von RTM6 in gleicher Stärke wie DOPOAc-3-THIC.

Die Zugabe von DOPOAc-4-Penta zu RTM6 ergab keine Änderung in der Art und der Reihenfolge der Freisetzung der Pyrolysegase im Vergleich zu RTM6+DOPOAc-3-THIC. Zunächst werden kleine leichte Abbauprodukte, wie Wasser und Carbonylderivate

freigesetzt. Später werden Anilinderivate und Methan in der Gasphase beobachtet. Während des Hauptabbaus werden wie für RTM6+DOPOAc-3-THIC Phosphorbanden im Gasphasenspektrum von RTM6+DOPOAc-4-Penta bei 1233 cm^{-1} (P=O) und bei 1118, 1475 und 1431 cm^{-1} (P-C_{ar}) nachgewiesen. Abbauprodukte vom Flammenschutzmittelgrundkörper werden hingegen nicht beobachtet.

Tabelle 5.16 Thermogravimetrische Analyse von RTM6, RTM6+DOPOAc-3-THIC und RTM6+DOPOAc-4-Penta (T_{2%} = Beginn des Abbaus bei einem Massenverlust von 2%, T_{max} = Temperatur am Maximum der Massenverlustrate, T_{end} = Ende des Abbaus)

| RTM6+ | / | DOPOAc-4-Penta | DOPOAc-3-THIC |
|-------------------------------|------|----------------|---------------|
| T _{start} / K ± 2 | 572 | 560 | 565 |
| T _{max} / K ± 2 | 673 | 667 | 664 |
| T _{end} / K ± 2 | 763 | 788 | 790 |
| Massenverlust / Gew.% ± 1 | 91,5 | 81,8 | 83,1 |
| Rückstand / Gew.% ± 1 | 7,8 | 18,2 | 17,3 |
| Errechneter Rückstand / Gew.% | | 8,2 | 8,6 |

In *Abbildung 5.45* und *Tabelle 12.14* im Anhang ist die Untersuchung der kondensierten Phase von RTM6+DOPOAc-4-Penta dargestellt. Vor der thermischen Zersetzung sind neben den Banden von RTM6 nur wenige Banden vom Flammenschutzmittel, z.B. die Esterbande aus der Seitenkette bei 1742 cm^{-1} und einige P-C_{ar}-Banden bei 1446, 1432 und 1118 cm^{-1} , erkennbar. Alle anderen Flammenschutzmittelbanden werden von den Absorptionsbanden der Harzmatrix überdeckt. Das Spektrum des Rückstands von RTM6+DOPOAc-4-Penta unterscheidet sich unwesentlich von dem von RTM6+DOPOAc-3-THIC (siehe *Abbildung 5.36*). Von der Harzmatrix bleiben wie in RTM6+DOPOAc-3-THIC neben Absorptionsbanden von polyaromatischen Gruppen, Banden von sekundären und tertiären Aminen zurück.

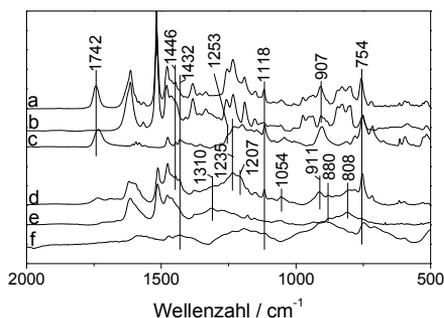


Abbildung 5.45 FTIR-Spektren der kondensierten Phase bei 300 K (oben) und 870 K (unten) unter Stickstoff, Heizrate 10 K min^{-1} : (a,d) RTM6+DOPOAc-4-Penta, (b,e) RTM6 und (c,f) DOPOAc-4-Penta

Das nahezu vollständige Verschwinden der Estergruppe der Seitenkette des Flammenschutzmittelgrundkörpers bei 1742 cm^{-1} zeigt deren Abbau. Weder im Spektrum des unzersetzten Materials, noch im Spektrum des Rückstands sind Banden vom Pentaerythrit-

Grundkörper nachzuweisen. P-C_{ar}-Banden, die im Ausgangsmaterial identifiziert wurden, sind auch im Rückstand zu finden, was auf einen Bindungserhalt der P-C_{ar}-Gruppen schließen lässt. Dies konnte auch bei RTM6+DOPOAc-3-THIC beobachtet werden. P=O und P-O-C_{ar} Banden verändern sich im Laufe des Abbaus. Die R₂(OR)P=O Schwingung bei 1253 cm⁻¹ verschwindet, an dessen Stelle tritt eine Bande bei 1207 cm⁻¹, die das Vorhandensein von R₂(OH)P=O Gruppen im Rückstand beweist. Die P-O-C_{ar} Bande bei 907 cm⁻¹ ist bei 870 K nicht mehr nachweisbar, dahingegen deuten zwei Banden bei 911 und 880 cm⁻¹ auf neue aromatische P-O-C Verknüpfungen hin. Eine daraus resultierende R₂(OR)P=O Schwingung, die in einem Bereich von 1265 bis 1200 cm⁻¹ absorbiert [106], wird höchstwahrscheinlich durch die starke P-Ethylbande überdeckt und kann dementsprechend im Spektrum nicht nachgewiesen werden. Wie in RTM6+DOPOAc-3-THIC wurde eine Absorptionsbande bei 1054 cm⁻¹, die auf eine P-N Bindung im Rückstand hinweist, identifiziert.

Anhand der Ergebnisse der Pyrolyse agiert DOPOAc-4-Penta ebenso wie DOPOAc-3-THIC in der kondensierten Phase von RTM6 und in der Gasphase. In der Gasphase setzt es dabei die gleichen Phosphorderivate frei, wie RTM6+DOPOAc-3-THIC. In *Abbildung 5.46* wird ein Abbaumechanismus von DOPOAc-4-Penta in RTM6 vorgeschlagen.

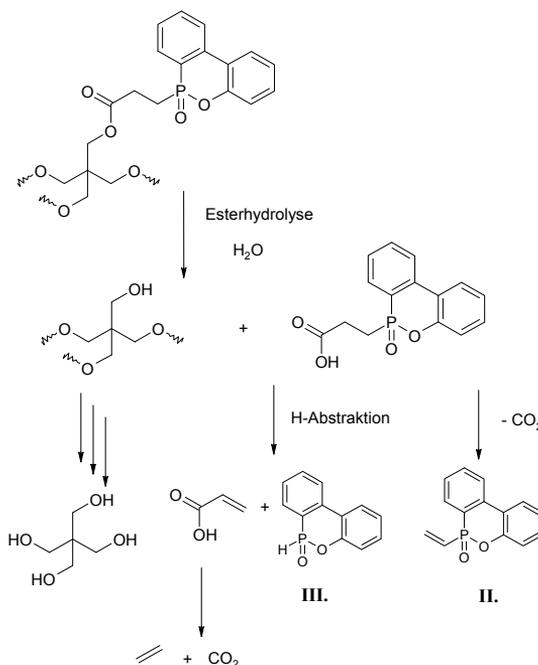


Abbildung 5.46 Thermischer Abbau des Grundkörpers von DOPOAc-4-Penta

Zunächst wird die Estergruppe der Seitenkette des Grundkörpers hydrolysiert, wobei eine Hydroxygruppe am Pentaerythrit-Rest und eine Propansäuregruppe am Phosphor verbleiben. Die Propansäuregruppe baut anschließend über zwei verschiedene Wege ab. Zum einen wird sie thermisch in Form von Acrylsäure vom Phosphor abgespalten, wobei am Phosphor eine P-H Bindung (III.) entsteht. Die Acrylsäure kann dann im weiteren

Verlauf der Zersetzung zu Ethen und Kohlendioxid abgebaut werden. Zum anderen spaltet die Propansäure CO_2 ab und ein DOPO-Derivat mit einer $-\text{CH}=\text{CH}_2$ Gruppe (**II.**) entsteht. Die beiden Phosphorderivate (**II.** und **III.**) reagieren anschließend in gleicher Weise, wie es schon für RTM6+DOPOAc-3-THIC gezeigt wurde, wobei die Doppelbindung im Phosphorderivat **II.** an Doppelbindungen aus der Harzmatrix addiert (siehe *Abbildung 5.37*) und das Phosphorderivat **III.** mit Anilinderivaten aus teilweise abgebautem Harz reagiert und P-N Bindungen bildet (siehe *Abbildung 5.38*). Die P-O-C_{ar} Bindung im DOPO-Rest kann ebenso wie in DOPOAc-3-THIC hydrolysiert werden, wobei eine P-OH Gruppe entsteht, die anschließend mit einer Hydroxygruppe wieder verestert (siehe *Abbildung 5.39*). Die Hydroxygruppen am Pentaerythritrest können ebenso mit P-OH Gruppen reagieren, jedoch gibt es keinen Hinweis auf aliphatische P-O-C Bindungen im Rückstand. Die Hydroxygruppen am Pentaerythritrest nehmen keinen zusätzlichen Einfluss auf die kondensierte Phase, beispielsweise in Form einer Erhöhung des Rückstands, da die Rückstände von RTM6+DOPOAc-4-Penta und RTM6+DOPOAc-3-THIC annähernd gleich sind. Daher ist davon auszugehen, dass ein Großteil dieses Pentaerythritrestes in die Gasphase übergeht. Ein Nachweis dieser Gruppe oder Abbauprodukten dieser in der Gasphase gelang mit der verwendeten Methode (TG-FTIR) nicht, da Absorptionsbanden von beispielsweise quartären C-Atomen zu schwach sind oder von Banden anderer funktioneller Gruppen überlagert worden sein können.

5.2.3 Wirkungsmechanismen der Flammschutzmittel in RTM6

Die verschiedenen Wirkungsweisen der Flammschutzmittel in RTM6 sind in *Abbildung 5.47* dargestellt. Für die Flammschutzmittel der ersten und dritten Gruppe (DOPOAc-3-THIC, DPhPOAc-3-THIC, DOPO-3-THIC, DPhPO-3-THIC und DOPOAc-4-Penta) wurden Phosphorderivate in der Gasphase festgestellt, die ein eindeutiger Hinweis auf Flammenvergiftung sind. Bei der Untersuchung der kondensierten Phase wurden in allen Systemen Wechselwirkungen zwischen Phosphor und der Harzmatrix beobachtet, die zu einer teilweise sogar starken Erhöhung des Rückstands führen. Der Phosphor wird dabei fest in das Rückstandsnetzwerk eingebunden. In der ersten Flammschutzmittelgruppe reagieren DOPOAc-3-THIC und DPhPOAc-3-THIC mit der teilweise zersetzten Harzmatrix, wobei durch Additionsreaktionen von während des Abbaus entstehenden Doppelbindungen im Flammschutzmittel und in der Harzmatrix neue aliphatische P-C Bindungen und durch Reaktion von P-H mit N-H Gruppen aus dem Harz aromatische P-N Bindungen entstehen. Durch Hydrolyse der aromatischen P-O-C Bindung im DOPO-Rest von DOPOAc-3-THIC werden zusätzliche P-OH Gruppen frei, die durch Veresterung aktiv in die Vernetzung des Rückstands eingreifen und so im Vergleich zu DPhPOAc-3-THIC für einen höheren Rückstand sorgen. Die Wechselwirkungen in der kondensierten Phase von DOPO-3-THIC und DPhPO-3-THIC unterscheiden sich zum Teil von den Ac-3-THIC-basierten Flammschutzmitteln. Es werden keine P-N Bindungen geknüpft, sondern der hohe Rückstand wird hauptsächlich durch Veresterungsreaktionen von während des Abbaus entstandenen P-OH Gruppen mit OH Gruppen der noch unzersetzten, hauptsächlich aber mit OH Gruppen der teilweise zersetzten Harzmatrix verursacht. Auch Additionsreaktionen zwischen Doppelbindungen aus Flammschutzmittel und Harzmatrix werden beobachtet. Die Hydrolyse der aromatischen P-O-C Bindung im DOPO-Rest führt auch bei DOPO-3-THIC im Vergleich zu DPhPO-3-THIC zu einem höheren Rückstand. In der zweiten Gruppe

reagiert DDPO-3-THIC hauptsächlich durch Veresterung zwischen P-OH Gruppen des Flammschutzmittels mit sekundären OH Gruppen der unzeretzten Harzmatrix in der kondensierten Phase. Dabei wird fast der gesamte Phosphor im Rückstand gebunden, so dass keine Gasphasenaktivität möglich ist. Das gleiche Verhalten wurde für DMPOAc-3-THIC beobachtet, wobei die Rückstandsbildung noch stärker ausgeprägt war. Dies ist auf eine zusätzliche Ausbildung von P-N Bindungen, also die Reaktion mit Abbauprodukten aus der Harzmatrix zurück zu führen. DOPOAc-4-Penta aus der dritten Flammschutzmittelgruppe zeigt in der Festphase die gleichen Wechselwirkungen wie DOPOAc-3-THIC.

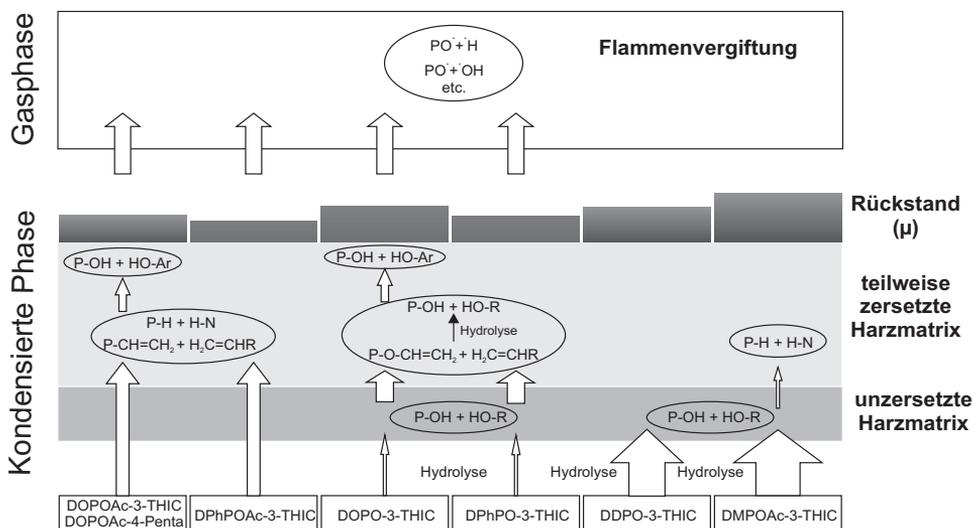


Abbildung 5.47 Model der Wirkungsmechanismen aller Flammschutzmittel in RTM6

Da die Reihenfolge der Abbautemperaturen der flammgeschützten RTM6-basierten Materialien, der Reihenfolge der Abbautemperaturen der flammgeschützten DGEBA/DMC-basierten Materialien entspricht, wird auch in RTM6 die thermische Stabilität maßgeblich von die Hydrolysestabilität der Phosphorgruppen in den einzelnen Flammschutzmitteln beeinflusst. In der ersten Flammschutzmittelgruppe ist zusätzlich die Stärke der Wechselwirkungen in der kondensierten Phase (also die Höhe des Rückstands) von der chemischen Umgebung des Phosphors abhängig. Je höher die Oxidationszahl, umso höher ist der Rückstand. Hingegen wird die Höhe des Rückstands in der zweiten Flammschutzmittelgruppe in erster Linie von der chemischen Struktur und der daraus folgenden Reaktivität der Phosphorsubstituenten bestimmt. Aliphatische Substituenten werden früher hydrolysiert, als aromatische. Die kleinen Methoxygruppen in DMPOAc-3-THIC werden einfacher gelöst, als der cyclische Substituent in DDPO-3-THIC. Die Flammschutzmittel folgen also den gleichen Prinzipien, wie sie für DGEBA/DMC beobachtet wurden. Allerdings sind die Wechselwirkungen in der kondensierten Phase von RTM6 wesentlich stärker als in DGEBA/DMC.

5.2.4 Brandverhalten

Die Brennwerte aller Materialien sind in *Tabelle 5.17* zusammengefasst. Die Brennwerte HOC_{bomb} aller flammgeschützten Harze sind im Vergleich zu reinem RTM6 um 3,5 bis 7% reduziert. Der Ersatz von Harz durch Flammschutzmittel führt in keinem der flammgeschützten Systeme zu einer signifikanten Verringerung der potentiell gespeicherten Energie, da der C-Anteil nicht stark gesenkt wird.

Tabelle 5.17 Bombenkalorimterergebnisse und Kohlenstoffanteile für RTM6, RTM6+DOPOAc-3-THIC, RTM6+DPhPOAc-3-THIC, RTM6+DOPO-3-THIC, RTM6+DPhPO-3-THIC, RTM6+DMPOAc-3-THIC, RTM6+DDPO-3-THIC und RTM6+DOPOAc-4-Penta

| RTM6+ | / | DOPOAc-3-THIC | DPhPOAc-3-THIC | DOPO-3-THIC | DPhPO-3-THIC | DMPOAc-3-THIC | DDPO-3-THIC | DOPOAc-4-Penta |
|--|-------|---------------|----------------|-------------|--------------|---------------|-------------|----------------|
| $HOC_{\text{bomb}} / \text{kJ g}^{-1} \pm 0,2$ | 34,8 | 32,6 | 33,2 | 33,0 | 33,6 | 32,4 | 32,5 | 32,6 |
| C-Anteil / Gew. % | 74,99 | 71,65 | 71,32 | 72,04 | 72,71 | 69,03 | 69,81 | 72,86 |

In *Abbildung 5.48* sind die HR_{PCFC} , die h_c^0 und der Rückstand der RTM6-basierten Materialien dargestellt. Die entsprechenden Zahlenwerte befinden sich in *Tabelle 5.18*. Alle flammgeschützten Harze zeigen im Vergleich zu reinem RTM6 eine geringere HR_{PCFC} , die mit der Höhe der Rückstände korreliert. Die Systeme mit der geringsten HR_{PCFC} zeigen auch den höchsten Rückstand.

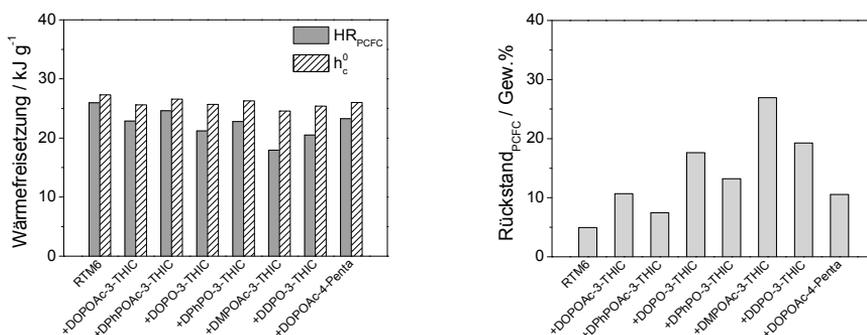


Abbildung 5.48 Totale Wärmefreisetzung (HR_{PCFC}), effektive Verbrennungswärme der totalen Oxidation der Pyrolysegase (h_c^0) und Rückstand $PCFC$ von RTM6, RTM6+DOPOAc-3-THIC, RTM6+DPhPOAc-3-THIC, RTM6+DOPO-3-THIC, RTM6+DPhPO-3-THIC, RTM6+DMPOAc-3-THIC, RTM6+DDPO-3-THIC und RTM6+DOPOAc-4-Penta

Die Systematik in der Höhe der Rückstände korreliert gut mit den Ergebnissen aus der Pyrolyse. Dies zeigt, dass der Ersatz von hoch brennbarem Polymermaterial durch Flammschutzmittel die totale Wärmefreisetzung verringern kann, wenn die Flammschutzmittel Festphasenaktiv sind.

5 Die verschiedenen Flammschutzmittel in den Reinharzen

Tabelle 5.18 PCFC-Daten für RTM6, RTM6+DOPOAc-3-THIC, RTM6+DPhPOAc-3-THIC, RTM6+DOPO-3-THIC, RTM6+DPhPO-3-THIC, RTM6+DMPOAc-3-THIC und RTM6+DDPO-3-THIC

| RTM6+ | / | DOPOAc-3-THIC | DPhPOAc-3-THIC | DOPO-3-THIC | DPhPO-3-THIC | DMPOAc-3-THIC | DDPO-3-THIC | DOPOAc-4-Penta |
|--|------|---------------|----------------|-------------|--------------|---------------|-------------|----------------|
| HR _{PCFC} / kJ g ⁻¹ ± 0,4 | 27,3 | 25,6 | 26,6 | 25,7 | 26,3 | 24,6 | 25,4 | 26,0 |
| h _c ⁰ / kJ g ⁻¹ ± 0,4 | 26,0 | 22,9 | 24,6 | 21,2 | 22,8 | 18,0 | 20,5 | 23,3 |
| Rückstand _{PCFC} / Gew.% ± 1,0 | 5,0 | 10,7 | 7,5 | 17,6 | 13,2 | 26,9 | 19,3 | 10,6 |

Im Cone Calorimeter brennt reines RTM6 mit intensiver homogener Flamme und geringem Rückstand ab. Dabei ist vor der Zündung eine leichte Wölbung einer der Kanten nach oben zu beobachten. Die HRR-Kurve ist mit einem Anstieg der HRR zu einer kleinen Schulter und einem anschließenden intensiven PHRR am Ende des Brandes in guter Übereinstimmung mit einem nicht rückstandsbildenden Material [45] (Abbildung 5.49).

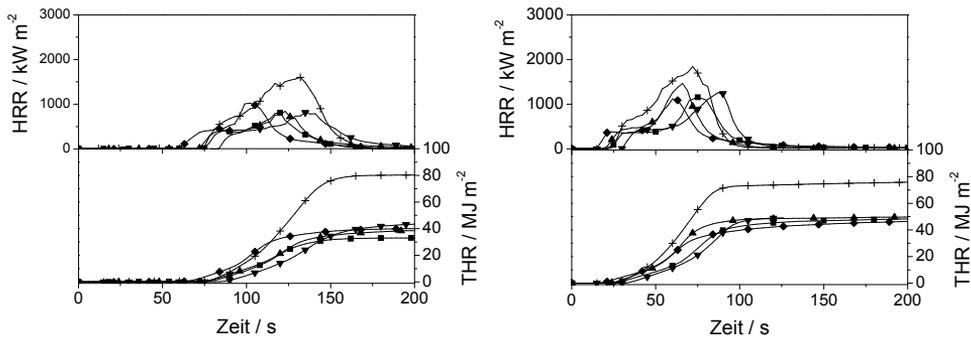


Abbildung 5.49 Wärmefreisetzungsrate (HRR) und Gesamtwärmefreisetzung (THR) bei verschiedenen Bestrahlungsstärken (links: 35 kW m⁻², rechts: 70 kW m⁻²): Kreuze = RTM6, Rechtecke = RTM6+DOPOAc-3-THIC, umgekehrte Dreiecke = RTM6+DPhPOAc-3-THIC, Rauten = RTM6+DOPO-3-THIC, Dreiecke = RTM6-3-THIC

Im Unterschied zu reinem RTM6 zeigen die flammgeschützten Systeme RTM6+DOPOAc-3-THIC, RTM6+DPhPOAc-3-THIC, RTM6+DOPO-3-THIC und RTM6+DPhPO-3-THIC der ersten Gruppe eine stärker ausgeprägte Schulter mit einem anschließenden im Vergleich zu RTM6 kleineren Peak am Ende des Brandes. Diese Kurvenformen ähneln rückstandsbildenden Materialien und in der Tat wird die stärker ausgeprägte Schulter in der HRR aller Materialien durch die Bildung einer Rückstandsschicht auf der Oberfläche der brennenden Proben verursacht. RTM6+DOPO-3-THIC zeigt die geringste thermische Stabilität, da es die geringste Zündzeit aufweist. RTM6+DPhPOAc-3-THIC besitzt im Gegensatz dazu die größte thermische Stabilität bei allen Bestrahlungsstärken, da es sogar später als reines RTM6 zündet. RTM6+DOPOAc-3-THIC und RTM6+DPhPO-3-THIC zünden in etwa zur gleichen Zeit wie reines RTM6. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Thermogravimetrie.

Die THE aller flammgeschützten Systeme der ersten Gruppe ist im Vergleich zu reinem RTM6 stark reduziert (Abbildung 5.50), wobei eine eindeutige Abhängigkeit von der

Bestrahlungsstärke und demnach vom Brandszenario besteht. Bei niedriger Bestrahlungsstärke ist die THE wesentlich stärker reduziert als bei hoher Bestrahlungsstärke, wobei RTM6+DOPOAc-3-THIC die beste Effektivität (Reduzierung um 59%) bei 35 kW m^{-2} im Vergleich zu den anderen drei flammgeschützten Systemen (Reduzierung zwischen 46 und 51%) zeigt. Bei 70 kW m^{-2} zeigen alle vier Flammenschutzmittel eine vergleichbare Effektivität mit einer Reduzierung der THE zwischen 33 und 36%. Diese Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke ist auch bei der PHRR mit Ausnahme vom System RTM6+DOPO-3-THIC zu erkennen (*Abbildung 5.50*). RTM6+DOPOAc-3-THIC, RTM6+DPhPOAc-3-THIC und RTM6+DPhPO-3-THIC zeigen bei niedriger Bestrahlungsstärke eine Reduzierung der PHRR von 53, 49 bzw. 51% und bei hoher Bestrahlungsstärke eine Reduzierung von 38, 33 bzw. 15%. Die PHRR von RTM6+DOPO-3-THIC bleibt wie bei reinem RTM6 hingegen bei allen Bestrahlungsstärken relativ konstant mit einer Reduzierung zwischen 35 und 36%.

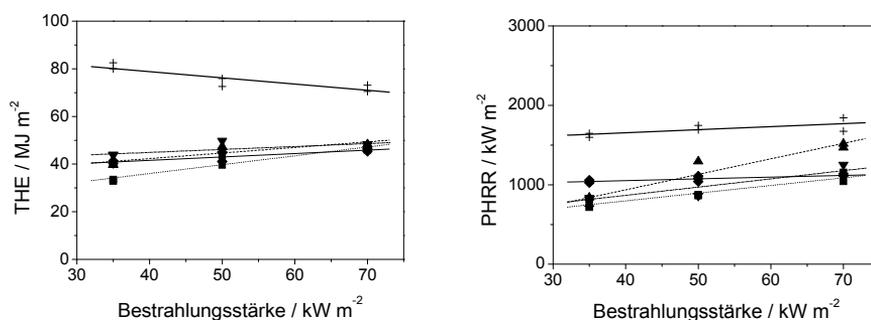


Abbildung 5.50 THE (Gesamtwärmefreisetzung) und PHRR (maximale Wärmefreisetzung) bei verschiedenen Bestrahlungsstärken (35, 50 und 70 kW m^{-2}): Kreuze/dicke Linie = RTM6, Rechtecke/Punkte = RTM6+DOPOAc-3-THIC, umgekehrte Dreiecke/Strich-Punkt = RTM6+DPhPOAc-3-THIC, Rauten/dünne Linie = RTM6+DOPO-3-THIC, Dreiecke/Striche = RTM6 +DPhPO-3-THIC

Alle flammgeschützten Systeme zeigen bei 35 kW m^{-2} im Vergleich zu reinem RTM6 (9,6 Gew.% Rückstand) eine deutliche Erhöhung des Rückstands in der Reihenfolge RTM6+DOPO-3-THIC (27,9 Gew.%) > RTM6+DOPOAc-3-THIC (20,7 Gew.%) = RTM6+DPhPO-3-THIC (20,5 Gew.%) > RTM6+DPhPOAc-3-THIC (14,7 g Gew.%) (*Abbildung 5.51*). Dies wird durch Elementaranalysen (*Tabelle 5.19*) bestätigt, bei der der Phosphoranteil direkt mit der Menge des Brandrückstands korreliert.

Tabelle 5.19 Phosphorgehalt von Cone-Rückständen (bei 35 kW m^{-2} am flame out) aus der Elementaranalyse von RTM6, RTM6+DOPOAc-3-THIC, RTM6+DPhPOAc-3-THIC, RTM6+DOPO-3-THIC und RTM6+DPhPO-3-THIC (Werte sind Mittelwerte aus zwei Messungen)

| RTM6+ | / | DOPOAc-3-THIC | DPhPOAc-3-THIC | DOPO-3-THIC | DPhPO-3-THIC |
|-----------------------------------|---|---------------|----------------|-------------|--------------|
| $P_{\text{im Rückstand}}$ / Gew.% | 0 | 16,54 | 5,14 | 29,62 | 9,43 |
| P_{verlust} / Gew.% | 0 | 83,46 | 94,86 | 70,38 | 90,57 |

Je mehr Phosphor im Rückstand verbleibt, umso mehr Vernetzungsreaktionen können stattfinden und umso höher wird der daraus resultierende Rückstand. Es zeigt sich zudem, dass sich der Rückstand aller vier flammgeschützten Systeme bei 70 kW m^{-2} ungefähr halbiert. Da dies auch für das ungeschützte RTM6 zu beobachten ist, ist die Effektivität der Flammschutzmittel in der kondensierten Phase unabhängig vom Brandszenario.

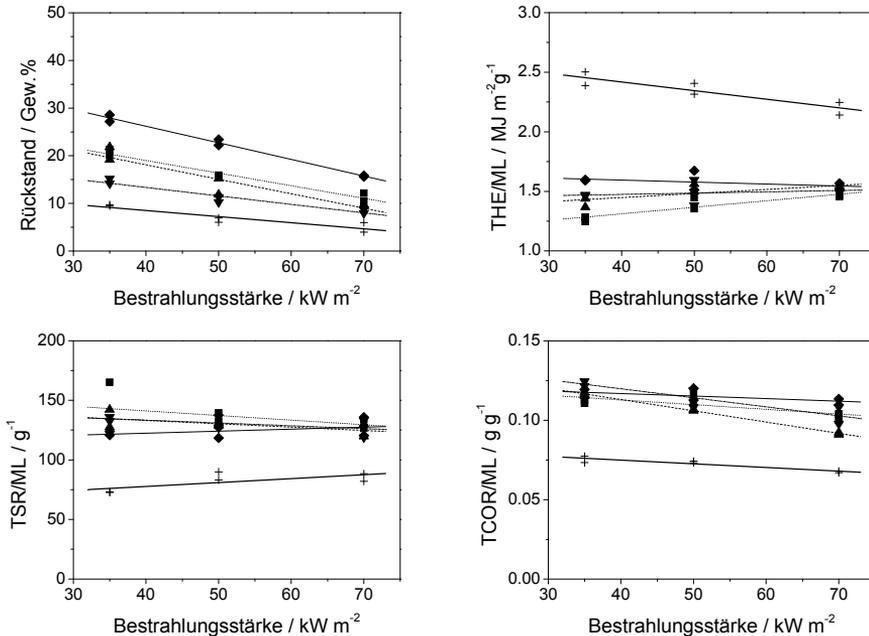


Abbildung 5.51 Rückstand, THE/ML (effektive Verbrennungswärme), TSR/ML (effektive Rauchfreisetzung) und TCOR/ML (effektive CO-Freisetzung) bei verschiedenen Bestrahlungsstärken (35 , 50 und 70 kW m^{-2}): Kreuze/dicke Linie = RTM6, Rechtecke/Punkte = RTM6+DOPOAc-3-THIC, umgekehrte Dreiecke/Strich-Punkt = RTM6+DPhPOAc-3-THIC, Rauten/dünne Linie = RTM6+DOPO-3-THIC, Dreiecke/Striche = RTM6 +DPhPO-3-THIC

Einen beachtlichen Anteil an der Reduzierung der THE tragen Gasphasenaktivitäten der Flammschutzmittel bei. Dies wird bei der Betrachtung der THE/ML deutlich (Abbildung 5.51). Durch Flammenvergiftung wird diese für alle flammgeschützten Systeme stark herabgesenkt, wobei RTM6+DOPOAc-3-THIC die stärkste und RTM6+DOPO-3-THIC die schwächste Wirkung zeigen. Die anderen zwei Systeme liegen dazwischen und unterscheiden sich nur geringfügig. Dabei zeigt die THE/ML wie THE, PHRR und Rückstand, die gleiche Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke. Die stärkste Abhängigkeit besitzt RTM6+DOPOAc-3-THIC bei dem die Reduktion der THE/ML mit steigender Bestrahlungsstärke von 48 auf 33% abfällt. Die schwächste Abhängigkeit zeigt RTM6+DOPO-3-THIC mit einer Absenkung der Reduktion der THE/ML von 35 auf 30% . Eine Erhöhung der TSR/ML und TCOR/ML (Abbildung 5.51) aller flammgeschützten Systeme im Vergleich zum ungeschützten RTM6 bestätigen die Gasphasenaktivitäten und spiegeln in etwa die gleichen Abhängigkeiten wider. Nach den oben diskutierten Ergebnissen sind alle Flammschutzmittel bei niedriger Bestrahlungsstärke in der Gasphase effektiver, während sie in der kondensierten Phase bei allen Bestrahlungsstärken in etwa

die gleiche Wirkung zeigen. Aus der besseren Effektivität der Flammschutzmittel in der Gasphase ergibt sich die Abhängigkeit der THE mit einer stärkeren Reduktion bei 35 kW m^{-2} im Vergleich zu 70 kW m^{-2} .

Die in den Cone Calorimeter-Messungen nachgewiesenen Gas- und Festphasenaktivitäten der vier Flammschutzmittel in RTM6 stimmen sehr gut mit den Ergebnissen der Pyrolyseuntersuchungen überein, bei denen in der Gasphase spektroskopisch phosphorhaltige Derivate nachgewiesen und in der Thermogravimetrie erhöhte Rückstände in gleicher Reihenfolge wie im Cone Calorimeter ermittelt wurden.

Vergleicht man die THE mit der PHRR, fällt auf, dass bei 35 kW m^{-2} die Reduzierung der PHRR von RTM6+DOPOAc-3-THIC und RTM6+DOPO-3-THIC geringer ausfällt, als die Reduzierung der THE. Die PHRR ist neben der verringerten Wärmefreisetzung durch Gasphasenaktivität und Brennstoffreduzierung durch Festphasenreaktionen vor allem von der Beschaffenheit des Rückstands in Hinblick auf Abschirmungseffekte (Schutzschicht) abhängig. Ein grobporöser Rückstand schützt oft schlechter vor insbesondere Pyrolysegastransport, als ein kompakter, auf der Oberfläche geschlossener Rückstand. Die Rückstände beider Materialien sind von stark poröser Natur (*Abbildung 5.52*). Beide Rückstände zeigen Risse und Löcher auf der Oberfläche, durch die Pyrolysegase ungehindert in die Flammzone gelangen und somit die Verbrennung aufrechterhalten. Daher ist in beiden Fällen die PHRR weniger stark reduziert als die THE. Da die Rückstände mit steigender Bestrahlungsstärke deutlich geringer werden, gleichen sich die Reduktionen der PHRR und der THE allmählich aneinander an, denn nun trägt hauptsächlich die Gasphasenaktivität zur Reduzierung der PHRR bei und Rückstandseffekte spielen eine stark verminderte Rolle.

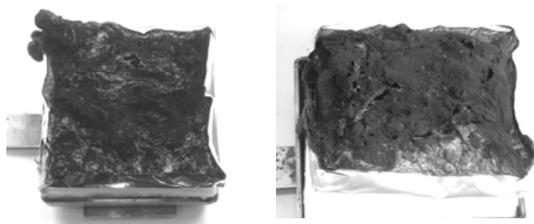


Abbildung 5.52 Cone-Rückstände von RTM6+DOPOAc-3-THIC (links) und RTM6+DOPO-3-THIC (rechts) bei 35 kW m^{-2}

Bei der Untersuchung der Entflammbarkeit (*Tabelle 5.20*) ergibt sich für reines RTM6 ein LOI-Wert von 25,0%. Da RTM6 in der vertikalen Anordnung im UL 94-Test brennend abtropft und bis zur Halterung durchbrennt, wird lediglich eine HB-Klassifizierung erreicht. Die Zugabe der Flammschutzmittel der ersten Gruppe resultiert in deutlich erhöhten LOI-Werten in der Reihenfolge RTM6+DPhPOAc-3-THIC (46,5 %) > RTM6+DPhPO-3-THIC (39,8 %) ≥ RTM6+DOPO-3-THIC (38,3 %) > RTM6+DOPOAc-3-THIC (34,2 %). Dabei bilden alle flammgeschützten Materialien im LOI einen faserigen leicht zerbrechlichen Rückstand aus, der deutlich voluminöser ist, als der Rückstand von reinem RTM6 (*Tabelle 5.20*). Obwohl RTM6+DPhPOAc-3-THIC den größten LOI-Wert erreicht, wird es im UL 94 auf Grund längerer Brennzeiten mit V-1 klassifiziert, während alle anderen Materialien V-0, und damit die beste V-Klassifizierung erreichen. Die Diskrepanz zwischen LOI und UL 94

für RTM6+DPhPOAc-3-THIC hängt von mehreren Faktoren ab. Die Gasphasenaktivität in Kombination mit der höheren thermischen Stabilität, die sowohl in der Thermogravimetrie als auch im Cone Calorimeter nachgewiesen wurde, führen sehr wahrscheinlich zu dem höheren LOI-Wert im Vergleich zu den übrigen flammgeschützten Systemen. Da auf Grund der Versuchsanordnung im LOI die Probe von oben gezündet wird und die Flamme nach unten brennt, spielt der Rückstand eine geringere Rolle. Auch wenn Gasphasenaktivitäten den Großteil des Brandverhaltens im UL 94 bestimmen, haben Festphasenaktivitäten auf Grund des Zündens der Probe von unten einen größeren Einfluss als im LOI. Für RTM6+DPhPOAc-3-THIC wurden im Vergleich zu den anderen Flammschutzmitteln dieser Gruppe sowohl im Cone Calorimeter als auch in der Thermogravimetrie die geringsten Rückstände beobachtet. Die geringere Festphasenaktivität ist möglicherweise für die schlechtere Klassifizierung im UL 94 verantwortlich, da hier der Rückstand eine Schutzfunktion ausübt, die die noch unverbrannte Probe vor der von unten nach oben brennenden Flamme abschirmt.

Tabelle 5.20 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests von RTM6, RTM6+DOPOAc-3-THIC, RTM6+DPhPOAc-3-THIC, RTM6+DOPO-3-THIC und RTM6+DPhPO-3-THIC

| RTM6+ | / | DOPOAc-3-THIC | DPhPOAc-3-THIC | DOPO-3-THIC | DPhPO-3-THIC |
|---------------|------|---------------|----------------|-------------|--------------|
| LOI / % ± 1,0 | 25,0 | 34,2 | 46,5 | 38,3 | 39,8 |
| UL 94 | HB | V-0 | V-1 | V-0 | V-0 |

In *Abbildung 5.53* ist das Brandverhalten im Cone Calorimeter der Materialien der zweiten Flammschutzmittelgruppe im Vergleich zum ungeschützten RTM6 dargestellt. Beide aliphatisch geschützten Systeme, RTM6+DMPOAc-3-THIC und RTM6+DDPO-3-THIC, formen während des Brennens eine sehr hohe Menge an Rückstand, die weit in die Heizspirale des Cone Calorimeters hineinwächst (*Abbildung 5.54*). Aus diesem Grund wurden die Probenplatten beider Materialien wie bei DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC geviertelt und bei einem Abstand von 60 mm vermessen. Auf Grund der veränderten Messparameter und Probendimension muss dies auch hier besonders bei der Betrachtung der PHRR berücksichtigt werden.

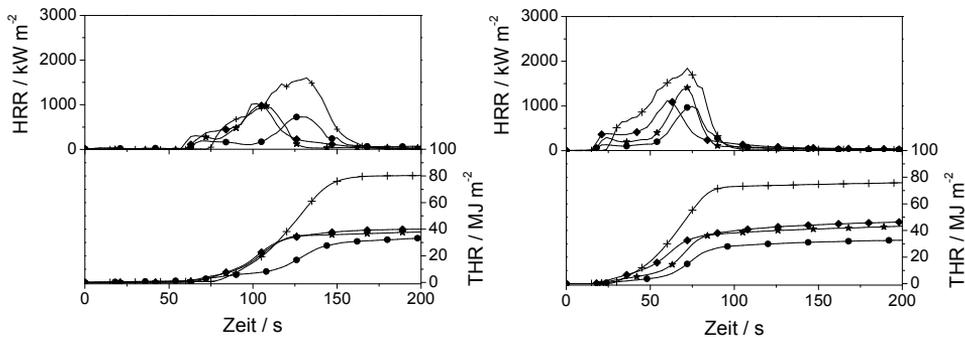


Abbildung 5.53 Wärmefreisetzungsraten (HRR) und Gesamtwärmefreisetzung (THR) bei verschiedenen Bestrahlungsstärken (links: 35 kW m⁻², rechts: 70 kW m⁻²): Kreuze = RTM6, Kreise = RTM6+DMPOAc-3-THIC, Sterne = RTM6+DDPO-3-THIC, Rauten = RTM6+DOPO-3-THIC

Die Formen der HRR- und THR- Kurven beider Materialien unterscheiden sich insbesondere bei niedriger Bestrahlungsstärke voneinander. Grundsätzlich ähneln beide Kurven denen stark rückstandsbildender Materialien [45] mit einem Anstieg der HRR zu einem kleinen ersten Peak, der dann in ein Plateau übergeht und einem anschließenden größeren zweiten Peak am Ende des Brandes. In RTM6+DMPOAc-3-THIC ist das Plateau wesentlich langgezogener und der zweite Peak erscheint später und ist nicht so scharf. Dies wirkt sich auch auf die THR von RTM6+DMPOAc-3-THIC aus, bei der das Plateau ebenfalls zu beobachten ist. Im Gegensatz dazu ähneln HRR und THR von RTM6+DDPO-3-THIC denen von RTM6+DOPO-3-THIC. Die t_{ig} beider aliphatisch flammgeschützter Systeme ist wie die von RTM6+DOPO-3-THIC kürzer, als die von reinem RTM6. Dies entspricht der bei der Untersuchung der Pyrolyse beobachteten geringeren thermischen Stabilität aller flammgeschützten Systeme dieser Gruppe im Vergleich zu RTM6.



Abbildung 5.54 Cone-Rückstände von RTM6+DMPOAc-3-THIC (links) und RTM6+DDPO-3-THIC (rechts) bei 35 kW m⁻²

RTM6+DMPOAc-3-THIC und RTM6+DDPO-3-THIC zeigen wie RTM6+DOPO-3-THIC eine starke Reduzierung der THE und der zweiten PHRR mit einer leichten Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke (Abbildung 5.55). Dabei ist die Reduktion von THE und PHRR von RTM6+DMPOAc-3-THIC stärker als die von RTM6+DDPO-3-THIC. Obwohl RTM6+DOPO-3-THIC bereits eine beachtliche Menge an Rückstand bildet, ist eine solch extreme Verformung des Rückstands wie in RTM6+DMPOAc-3-THIC und RTM6+DDPO-3-THIC nicht zu beobachten (Abbildung 5.55). Beide aliphatisch flammgeschützten Harze bilden ca. das 1,5- bis 2-fache an Rückstand (RTM6+DMPOAc-3-THIC = 48 Gew.%, RTM6+DDPO-3-THIC = 38,5 Gew.%) im Vergleich zu RTM6+DOPO-3-THIC (27,9 Gew.%) und das drei- bis vierfache im Vergleich zu reinem RTM6 (9,6 Gew.%). DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC sind demnach wesentlich stärker in der kondensierten Phase aktiv, als DOPO-3-THIC. Auf Grund der extrem hohen Rückstandsbildung ist von einer geringen Abweichung zwischen Standard- und veränderten Messparametern (kleinere Probendimension) auszugehen.

Eine solch extrem voluminöse Rückstandsbildung, wie sie für RTM6+DMPOAc-3-THIC und RTM6+DDPO-3-THIC beobachtet wird, ist kennzeichnend für intumescierende Systeme. Damit es in einem flammgeschützten System zur Intumescenz kommt, müssen drei wichtige Faktoren erfüllt sein [21-23]: Zunächst muss im System eine Substanz vorliegen, die unter erhöhten Temperaturen eine Säurefunktionalität ausbildet. Des Weiteren muss ein kohlenstoffreiches Material vorhanden sein, das die Grundlage für den Rückstand bildet und zuletzt muss eine weitere Komponente als Treibmittel (auch Blähmittel genannt) fungieren, die flüchtige Gase bildet, welche den Rückstand zum Aufblähen bringen. In manchen Fällen kann ein und dieselbe Substanz auch in mehr als einer der genannten

Funktionen agieren. In beiden aliphatisch flammgeschützten Systemen ist die Phosphorgruppe der Säurebildner, da die aliphatischen Substituenten im Laufe der thermischen Zersetzung auf Grund ihrer Hydrolyseinstabilität abgespalten (siehe *Abbildung 5.17* und *Abbildung 5.19*) und Phosphonsäure- bzw. Phosphorsäuregruppen gebildet werden. Diese nehmen unter Wasserabspaltung an der Vernetzung des Harzes, der Kohlenstoffquelle teil, die die Grundlage des Rückstands bildet. Die gasförmigen Abbauprodukte aus Harz und Flammschutzmittel fungieren als Blähmittel, die den Rückstand zum Aufblähen bringen und somit eine multizelluläre Schutzschicht gegen Wärme- und Massentransport formen.

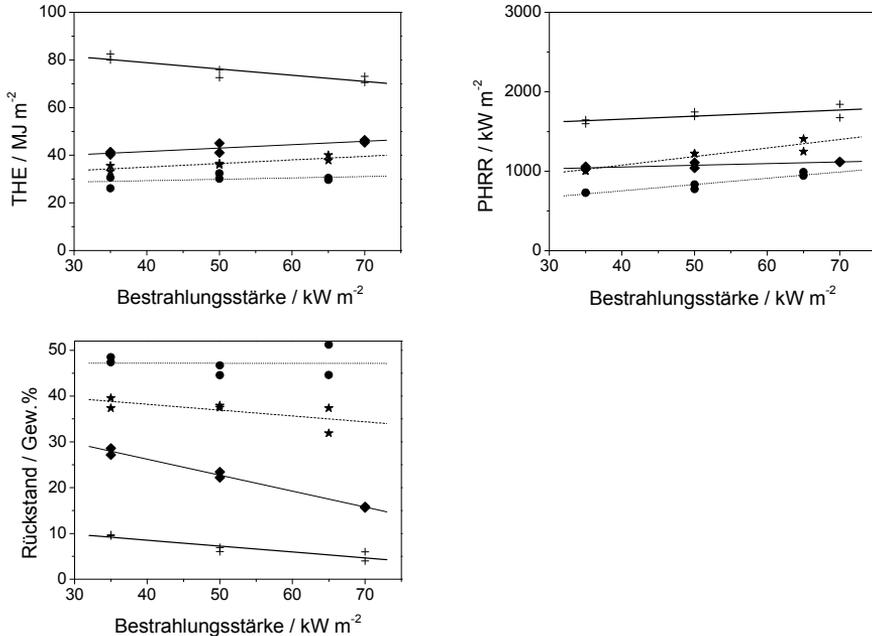


Abbildung 5.55 THE (Gesamtwärme freisetzung), PHRR (maximale Wärme freisetzung) und Rückstand bei verschiedenen Bestrahlungsstärken (35, 50 und 70 kW m⁻²): Kreuze/dicke Linie = RTM6, Rechtecke/Punkte = RTM6+DOPOAc-3-THIC, umgekehrte Dreiecke/Strich-Punkt = RTM6+DPhPOAc-3-THIC, Rauten/dünne Linie = RTM6+DOPO-3-THIC, Dreiecke/Striche = RTM6 +DPhPO-3-THIC

Die Betrachtung der Brandrückstände im Elektronenrastermikroskop (REM) gibt wichtige Aufschlüsse über deren Morphologie (*Abbildung 5.56*). Da die Rückstände auf Grund der kleinen Probenmengen für das REM zerschnitten werden mussten, wurden die Zellstrukturen des sehr leicht zerbrechlichen Rückstands beschädigt. Dennoch ist ein prinzipieller Unterschied zwischen den Rückständen der beiden aliphatisch flammgeschützten Systeme RTM6+DMPOAc-3-THIC und RTM6+DDPO-3-THIC und dem aromatisch flammgeschützten RTM6+DOPO-3-THIC festzustellen. Bei RTM6+DMPOAc-3-THIC und RTM6+DDPO-3-THIC ist eine multizelluläre feinporöse Struktur zu erkennen, die sich durch den gesamten Rückstand zieht. Dabei wird sie nur stellenweise unterbrochen von größeren Löchern. Die Wände jeder Zelle sind sehr dünn und die Zellen sind über Stege dreidimensional miteinander verknüpft, so dass eckige Zellen entstehen. In

RTM6+DOPO-3-THIC besteht der Rückstand überwiegend aus schichtförmigen Strukturen. Da es auch dünnwandigere Bereiche mit dickeren Stegen gibt, ist ein Ansatz von Zellbildung zu erkennen. Anhand der Morphologie der Brandrückstände wird auf einen Unterschied in der Viskosität der kondensierten Phase während der Verbrennung von RTM6+DMPOAc-3-THIC und RTM6+DDPO-3-THIC im Vergleich zu RTM6+DOPO-3-THIC geschlossen. Die richtige Viskosität sorgt erst dafür, dass sich in der „flüssig-festen“ Phase durch den Druck der entstehenden Gase stabile zelluläre Strukturen ausbilden und Pyrolysegase eingeschlossen werden. Weitere Gase können nur langsam durch die hochviskose Schmelze diffundieren. In RTM6+DOPO-3-THIC ist die kondensierte Phase hingegen zu flüssig. Ein schichtartiger Rückstand wird gebildet, durch den die Gase schnell hindurch diffundieren und damit die Verbrennung unterstützen. Ein Zusammenspiel zwischen den einzelnen für die Intumeszenz wichtigen Komponenten und der Viskosität wird auch in der Literatur beschrieben [21, 59, 60]. Die Verschiebung in der Viskosität wird sehr wahrscheinlich durch die Vernetzungsreaktionen zwischen den P-OH Gruppen und den OH Gruppen der unzersetzten Harzmatrix gesteuert. Je stärker diese Vernetzungen sind, umso viskoser wird die kondensierte Phase während des Brandes.

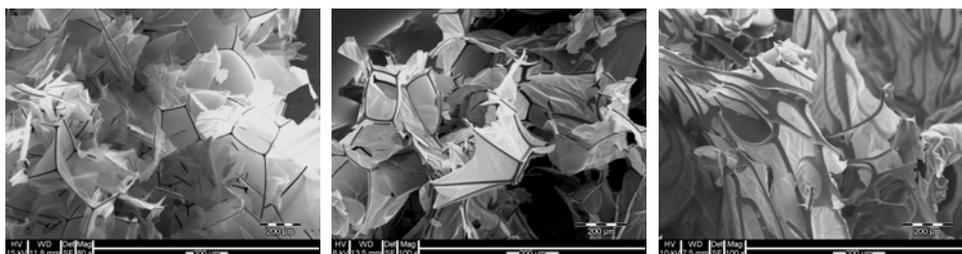


Abbildung 5.56 REM-Aufnahmen der Cone-Rückstände (bei 35 kW m^{-2}) von RTM6+DMPOAc-3-THIC (links), RTM6+DDPO-3-THIC (mitte) und RTM6+DOPO-3-THIC (rechts)

Betrachtet man das Brandverhalten beider aliphatisch flammgeschützter Materialien rein optisch, erkennt man eine zweistufige Rückstandsbildung, die weder in reinem RTM6, noch in RTM6+DOPO-3-THIC zu beobachten ist. In *Abbildung 5.57* ist der Brandverlauf von RTM6+DMPOAc-3-THIC anhand des HRR-Kurvenverlaufs dargestellt. Ist die Probe der Wärmestrahlung der Heizspirale ausgesetzt, beginnt sie nach kurzer Zeit an der Oberfläche zu pyrolysieren. Dies ist an der Rauchfreisetzung zu erkennen (a). Sobald die Probe ein zündfähiges Gemisch über der Oberfläche gebildet hat, zündet sie mit Hilfe des Funkengebers und bildet sofort deutlich erkennbaren Rückstand aus. Dieser fungiert als Schutzschicht gegen Wärme- und Pyrolysegastransport, die HRR erreicht ein erstes Maximum (b). Danach bleibt die Menge an Rückstand gleich und die HRR geht in ein Plateau über. Die Flammen werden weniger und aus einigen Löchern in der Oberfläche des Rückstands treten Pyrolysegase aus, die teilweise nicht zünden, sondern die Probe in Form von weißem Rauch verlassen (c). Die Schutzfunktion des Rückstands ist nicht ausreichend, um die Probe zum Erlöschen zu bringen. Daher beginnt die Probe auf Grund fortsetzender Wärmebestrahlung wieder heftiger zu brennen. Hierbei brechen die Flammen insbesondere von unten aus dem Rückstand heraus. Weiterer, noch intensiverer stark intumeszierender Rückstand wird gebildet, der ebenfalls von unten her aus der Probe herausquillt (d). Nach Erreichen des zweiten Maximums der HRR erlischt die Probe langsam. Vereinzelt züngeln noch kleine Flammen aus einigen Löchern im Rückstand, bis die Probe gänzlich erlischt

und die HRR ein Minimum erreicht (e). Direkt nach dem Erlöschen der Flammen sackt der Rückstand teilweise in sich zusammen, was zeigt, dass noch einige Pyrolysegase entweichen. Zurück bleibt ein Rückstand, der auf der Oberfläche einige Löcher und Risse aufweist. Die Zeit nach dem ersten Peak und dem erneuten Anstieg der HRR zum zweiten Peak ist in RTM6+DDPO-3-THIC kürzer, was sich in einem kleineren Plateau ausdrückt.

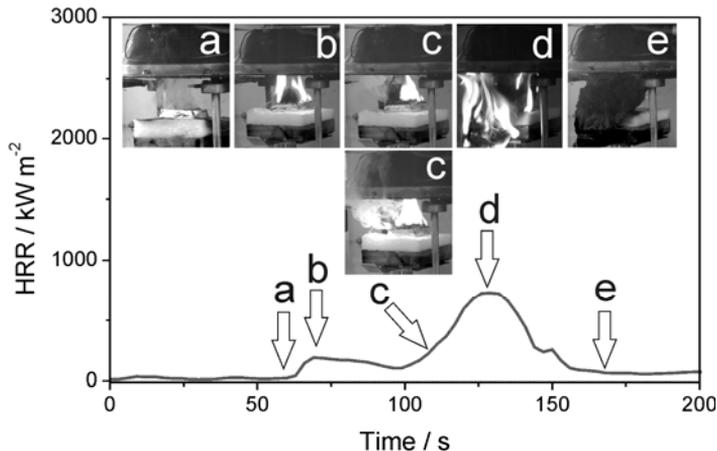


Abbildung 5.57 Brandverlauf von RTM6+DMPOAc-3-THIC anhand des HRR-Kurvenverlaufs bei 35 kW m⁻²

Um Strukturen des Rückstands insbesondere in Hinblick auf die zweistufige Rückstandsbildung zu untersuchen, wurden Rückstände von RTM6+DMPOAc-3-THIC, zum einen direkt nach dem ersten PHRR, zum anderen am Ende der Cone Calorimeter-Messung (beim Erlöschen der Flammen) mit der Mikro-Computertomographie (μ -CT) untersucht. In *Abbildung 5.58* sind entsprechende dreidimensionale Querschnitte dargestellt. Nach der ersten PHRR ist deutlich eine Rückstandsschicht zu erkennen, die schützend über noch unzersetztem Material liegt. Dieser Rückstand ist größtenteils von feinporös, weist jedoch auch einige größere Hohlräume auf.

Der größte Hohlraum befindet sich zwischen Rückstand und unzersetzter Probe. Er wird im weiteren Verlauf des Brandes sehr wahrscheinlich immer größer, da sich dort eine hohe Konzentration an Pyrolysegasen sammeln kann, die auf Grund der darüber liegenden Rückstandsschicht zunächst nur erschwert durch einige kleine Löcher entweichen kann. Durch den steigenden Gasdruck, bricht der Rückstand nach einer gewissen Zeit von unten her auf, so dass Pyrolysegase auf einmal in die Flammenzone gelangen, die Verbrennung wieder heftiger und die zweite Rückstandsbildung in Gang gesetzt wird. Die Bildung des Hohlräume unter der Probe passt sehr gut zu der Beobachtung, dass in der zweiten Stufe die Flammen hauptsächlich von unten her aus der Probe austreten und somit den Weg des geringsten Widerstands gehen. Der neue Rückstand geht dementsprechend denselben Weg. Der Massenverlust an der ersten PHRR beträgt gerade rund 11 Gew.%. Dies erklärt die im Vergleich zur ersten Stufe weitaus intensivere Rückstandsbildung im zweiten Schritt, bei der sich das Probenmaterial dann vollständig zersetzt. Der im zweiten Schritt gebildete

Rückstand ist ebenfalls feinporös, durchzogen von größeren und kleineren Hohlräumen, die teilweise in Form von Löchern auch auf der Oberfläche zu erkennen sind.

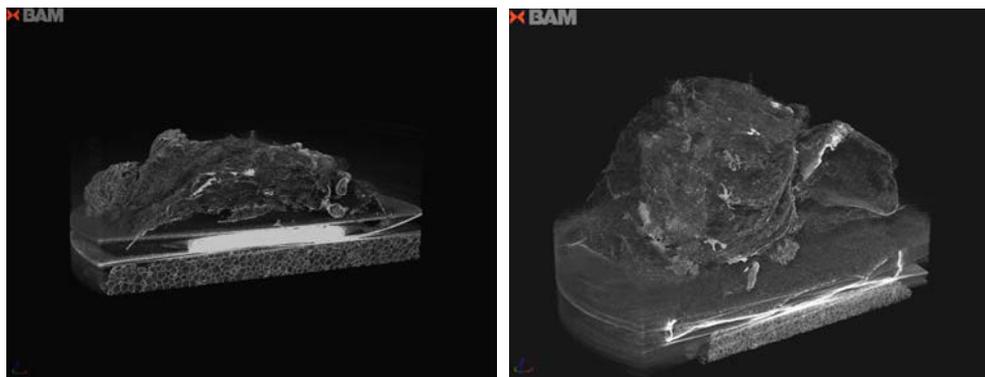


Abbildung 5.58 Dreidimensionale \square -CT-Querschnitte von Cone Calorimeter-Rückständen von RTM6+DMPOAc-3-THIC nach der ersten PHRR (links) und am Ende der Messung (rechts) bei 35 kW m⁻²

Berechnet man die effektive Verbrennungswärme scheint es, dass DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC in der Gasphase aktiv sind, da beide aliphatisch flammgeschützten Systeme eine reduzierte THE/ML aufweisen (Abbildung 5.59). Für beide Systeme kann aber keine erhöhte effektive Rauch- und CO- Freisetzung beobachtet werden. Beide Werte liegen sogar unter denen von reinem RTM6. Dies widerspricht eindeutig einer Gasphasenaktivität. Durch die elementaranalytische Untersuchung des Rückstandes wird dies bestätigt, nach der fast der gesamte Phosphor (ca. 97-98 Gew.%) im Rückstand verbleibt (Tabelle 5.21). Der geringe Teil an Phosphor, der in die Gasphase abgegeben wird, ist nicht in der Lage, eine solch starke Reduzierung der THE/ML zu verursachen. Auch konnten anhand der Untersuchung der Pyrolysegase mittels TG-FTIR keine erhöhten Konzentrationen an nicht oxidierbaren Gasen, wie CO₂, H₂O oder NH₃ im Vergleich zu RTM6+DOPO-3-THIC gefunden werden, die auf eine Gasverdünnung und eine dementsprechende Absenkung der THE hindeuten.

Tabelle 5.21 Phosphorgehalt von Cone-Rückständen (bei 35 kW m⁻² am flame out) von RTM6, RTM6+DMPOAc-3-THIC, RTM6+DDPO-3-THIC RTM6+DOPO-3-THIC (Werte sind Mittelwerte aus zwei Messungen)

| RTM6+ | / | DMPOAc-3-THIC | DDPO-3-THIC | DOPO-3-THIC |
|------------------------------------|---|---------------|-------------|-------------|
| P _{im Rückstand} / Gew. % | 0 | 97,09 | 98,44 | 29,62 |
| P _{Verlust} / Gew. % | 0 | 2,91 | 1,56 | 70,38 |

Der Grund für die reduzierte THE/ML ist im Brandverhalten der Proben zu suchen. Wie bereits oben erwähnt, entweichen in der Zeit zwischen erster und zweiter PHRR viele Pyrolysegase, die nicht zünden. Diese Gase tragen zwar zum Massenverlust der Probe bei, aber nicht zur Wärmefreisetzung, da sie nicht verbrannt werden. Dies wirkt sich sowohl auf die THE als auch auf die PHRR aus, die damit geringer ausfallen. Dies erklärt im Übrigen

auch die geringere TSR/ML und TCOR/ML im Vergleich zu reinem RTM6. Aus diesem Ergebnis wird ersichtlich, dass lediglich der Rückstand aussagekräftig ist.

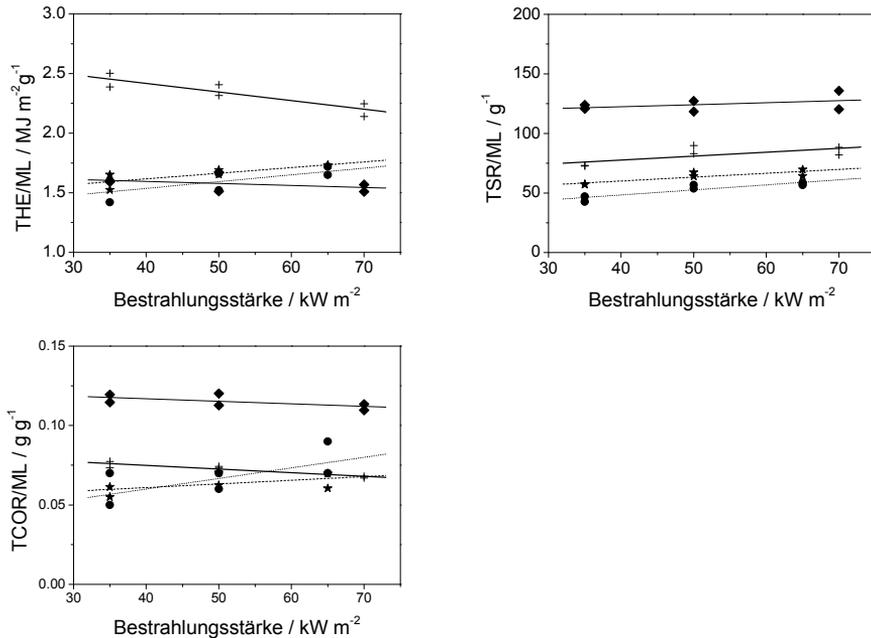


Abbildung 5.59 THE/ML (effektive Verbrennungswärme), TSR/ML (effektive Rauchfreisetzung) und TCOR/ML (effektive CO-Freisetzung) bei verschiedenen Bestrahlungsstärken (35, 50 und 65 bzw. 70 kW m⁻²): Kreuze/dicke Linie = RTM6, Kreise/Punkte = RTM6+DMPOAc-3-THIC, Sterne/Striche = RTM6+DDPO-3-THIC, Rauten/dünne Linie = RTM6+DOPO-3-THIC

Das Fehlen von Gasphasenreaktionen in beiden aliphatisch flammgeschützten Systemen macht sich in der Untersuchung der Entflammbarkeit bemerkbar (Tabelle 5.22). Beide Systeme zeigen einen niedrigeren LOI-Wert von 34,5 % für RTM6+DMPOAc-3-THIC und 30,8 % für RTM6+DDPO-3-THIC im Vergleich zu RTM6+DOPO-3-THIC (38,3 %).

Tabelle 5.22 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests von RTM6, RTM6 +DMPOAc-3-THIC, RTM6 +DDPO-3-THIC und RTM6+DOPO-3-THIC

| RTM6+ | / | DMPOAc-3-THIC | DDPO-3-THIC | DOPO-3-THIC |
|---------------|------|---------------|-------------|-------------|
| LOI / % ± 1,0 | 25,0 | 34,5 | 30,8 | 38,3 |
| UL 94 | HB | V-0 | V-0 | V-0 |

Die Festphasenaktivität ist allerdings ausreichend, um eine schützende Haube aus verkohltem Rückstand auszubilden, der das darunter liegende unverbrannte Polymermaterial vor Zersetzung schützt. Daher erreichen beide einen deutlich höheren LOI-Wert als reines RTM6 und eine V-0 Klassifizierung im UL 94. Der höhere LOI-Wert von

RTM6+DMPOAc-3-THIC passt sehr gut zur effektiveren Ausbildung von intumeszierendem Rückstand.

Die HRR- und THR- Kurven von RTM6+DOPOAc-4-Penta im Vergleich zu RTM6+DOPOAc-3-THIC und reinem RTM6 sind in *Abbildung 5.60* dargestellt. Die von RTM6+DOPOAc-4-Penta gleichen stark denen von RTM6+DOPOAc-3-THIC mit HRR-Kurvenformen für rückstandsbildende Materialien. Auch in der t_{ig} ist kein Unterschied zu erkennen. Innerhalb der Fehlergrenzen ist das Brandverhalten beider flammgeschützter Materialien unter erzwungenem Brand gleich.

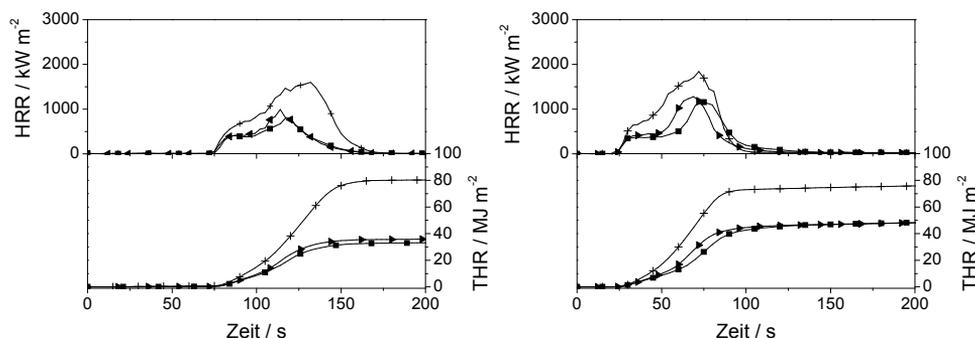


Abbildung 5.60 Wärmefreisetzungsrate (HRR) und Gesamtwärmefreisetzung (THR) bei verschiedenen Bestrahlungsstärken (links: 35 kW m⁻², rechts: 70 kW m⁻²): Kreuze = RTM6, gekippte Dreiecke = RTM6+DOPOAc-4-Penta, Rechtecke = RTM6+DOPOAc-3-THIC

Das ähnliche Brandverhalten von RTM6+DOPOAc-4-Penta und RTM6+DOPOAc-3-THIC korreliert sehr gut mit dem nahezu identischen thermischen Abbau beider Systeme in der Thermogravimetrie. THE, Rückstand, THE/ML, TSR/ML und TCOR/ML (*Abbildung 5.61*) sind weitestgehend innerhalb des Fehlers gleich und sind in gleicher Weise von der Bestrahlungsstärke und damit vom Brandszenario abhängig. Die PHRR von RTM6+DOPOAc-4-Penta ist tendenziell etwas höher, was auf eine etwas bessere Schutzfunktion des Rückstands von RTM6+DOPAc-3-THIC schließen lässt. Allerdings liegen die Werte der PHRR nur geringfügig außerhalb des Fehlers. Demnach ist DOPOAc-4-Penta ebenso wie DOPOAc-3-THIC in der Gas- und kondensierten Phase von RTM6 mit gleicher Effektivität aktiv. Durch die Veränderung des Grundkörpers bei gleichbleibendem Phosphorrest wird das Brandverhalten weder verbessert noch verschlechtert.

Bei der Untersuchung der Entflammbarkeit (*Tabelle 5.23*) zeigt RTM6+DOPOAc-4-Penta einen hohen LOI-Wert von 37,9 %. Dieser Wert ist um 3,7 % höher, als der LOI-Wert von RTM6+DOPOAc-3-THIC (34,2 %). Im UL 94 wird RTM6+DOPOAc-4-Penta auf Grund einer längeren Brennzeit mit V-1 klassifiziert. Die bessere V-0 Klassifizierung von RTM6+DOPOAc-3-THIC wird möglicherweise durch die leicht bessere Schutzfunktion des Rückstands hervorgerufen, wodurch die Probe schneller erlischt.

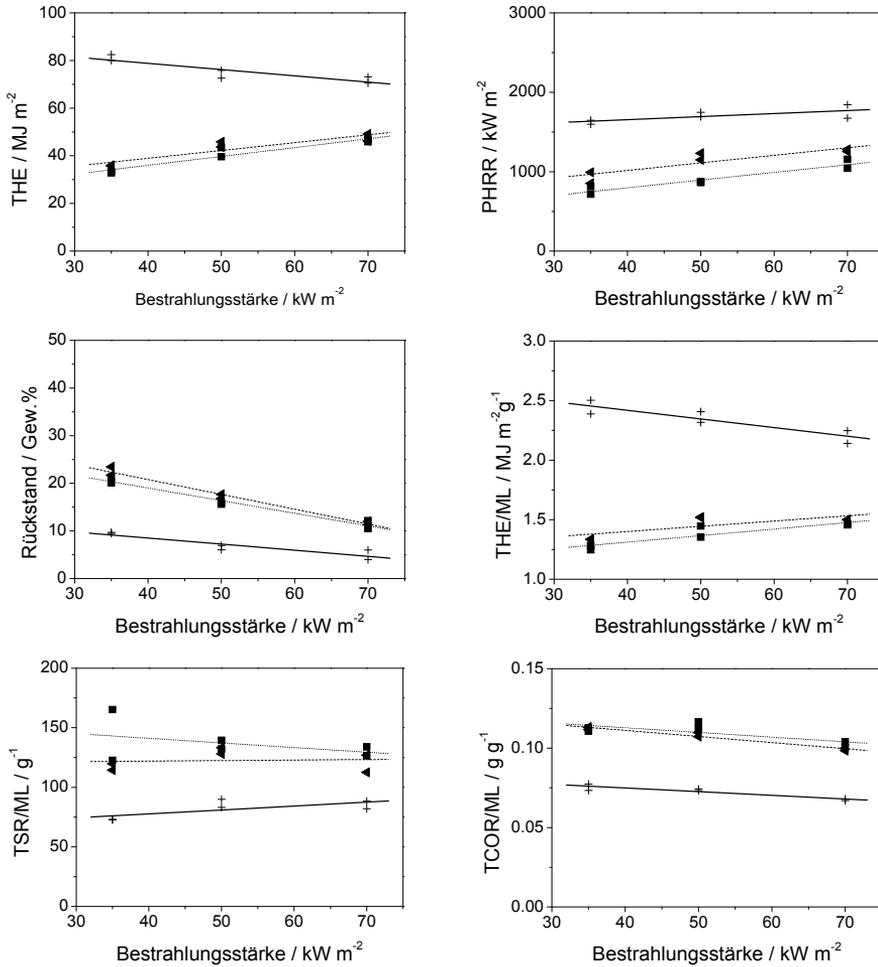


Abbildung 5.61 THE (Gesamtwärmefreisetzung), PHRR (maximale Wärmefreisetzung), Rückstand, THE/ML (effektive Verbrennungswärme), TSR/ML (effektive Rauchfreisetzung) und TCOR/ML (effektive CO-Freisetzung) bei verschiedenen Bestrahlungsstärken (35, 50 und 70 kW m⁻²): Kreuze/dicke Linie = RTM6, gekippte Dreiecke/Striche = RTM6+DOPOAc-4-Penta, Rechtecke/Punkte = RTM6+DOPOAc-3-THIC

Tabelle 5.23 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests von RTM6, RTM6 +DOPOAc-4-Penta und RTM6 +DOPOAc-3-THIC

| RTM6+ | / | DOPOAc-4-Penta | DOPOAc-3-THIC |
|---------------|------|----------------|---------------|
| LOI / % ± 1,0 | 25,0 | 37,9 | 34,2 |
| UL 94 | HB | V-1 | V-0 |

5.2.5 Effektivität der Flammschutzmittel in RTM6

Gasphasenaktivität macht innerhalb der ersten Flammschutzmittel den Hauptteil der Wirkung von DOPOAc-3-THIC, DPhPOAc-3-THIC, DOPO-3-THIC und DPhPO-3-THIC aus, wobei alle Flammschutzmittel aber auch in der kondensierten Phase aktiv sind. Die Festphasenaktivität trägt aber in geringerem Maße zur Reduzierung des Brandrisikos bei (Abbildung 5.62). Die Effektivität der vier Flammschutzmittel ist abhängig vom Brandszenario.

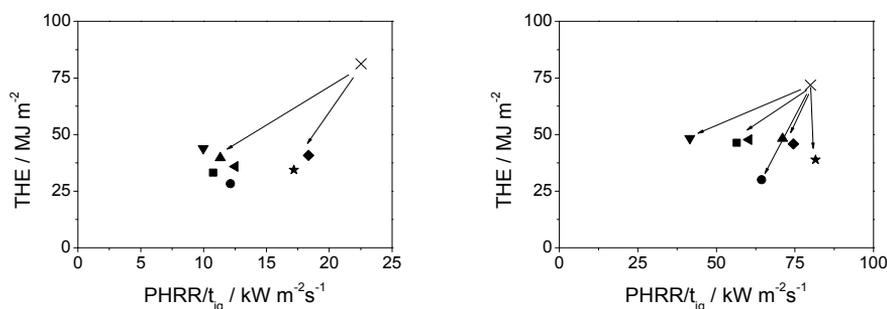


Abbildung 5.62 Abschätzung der Brandrisiken nach Petrella bei verschiedenen Bestrahlungsstärken mit gemittelten Werten (links: 35 kW m⁻², rechts: 70 kW m⁻², RTM6+DMPOAc-3-THIC und RTM6+DDPO-3-THIC bei 65 kW m⁻²): Kreuze = RTM6, Rechtecke = RTM6 +DOPOAc-3-THIC, umgekehrte Dreiecke = RTM6+DPhPOAc-3-THIC, Rauten = RTM6+DOPO-3-THIC, Dreiecke = RTM6+DPhPO-3-THIC, Kreise = RTM6+DMPOAc-3-THIC, Sterne = RTM6+DDPO-3-THIC, gekippte Dreiecke = RTM6+DOPOAc-4-Penta

Sowohl die Brandlast (THE) und damit das Risiko eines lang anhaltenden Feuers, als auch die Flammenausbreitung (PHRR/t_{ig}) und damit das Risiko eines schnell wachsenden Feuers sind bei niedriger Bestrahlungsstärke geringer als bei hoher Bestrahlungsstärke. Während die THE bei allen vier Flammschutzmitteln in ähnlicher Größenordnung gesenkt wird, ist die PHRR/t_{ig} bei RTM6+DOPO-3-THIC auf Grund seiner geringeren thermischen Stabilität (geringere t_{ig}) und geringeren Reduzierung der PHRR bei allen Bestrahlungsstärken höher als für RTM6+DOPOAc-3-THIC, RTM6+DPhPOAc-3-THIC und RTM6+DPhPO-3-THIC. DOPO-3-THIC ist innerhalb dieser Gruppe am ineffektivsten, während DPhPOAc-3-THIC in Hinblick auf die Flammenausbreitung am effektivsten in RTM6 wirkt. Die Kombination aus Gasphasen- und Festphasenaktivität führt zu einer deutlichen Verbesserung der Entflammbarkeit im Vergleich zu reinem RTM6. Sowohl hohe LOI-Werte, als auch V-0, bzw. V-1 Klassifizierungen werden erreicht.

In der zweiten Gruppe stellt Festphasenaktivität für DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC den Hauptflammschutzmechanismus dar. Beide Flammschutzmittel bilden einen stark intumeszierenden Rückstand, der zusätzlich zum Entzug brennbaren Materials aus der Pyrolysezone als eine effektive Schutzschicht gegen Wärme- und Pyrolysegastransport fungiert. Im Gegensatz zu DOPO-3-THIC zeigen weder DDPO-3-THIC noch DMPOAc-3-THIC Gasphasenaktivitäten. DMPOAc-3-THIC ist innerhalb dieser Gruppe das effektivste Flammschutzmittel, das sowohl die Brandlast, als auch die Flammenausbreitung bei allen Bestrahlungsstärken am stärksten reduziert. Bei hoher Bestrahlungsstärke verlieren alle drei Flammschutzmittel an Wirkung. Im Falle von DDPO-3-THIC ist bei hohem

Wärmeeintrag im Vergleich zu reinem RTM6 keine Reduzierung des Risikos eines schnell wachsenden Feuers mehr zu beobachten. RTM6+DMPOAc-3-THIC und RTM6+DDPO-3-THIC erreichen wie RTM6+DOPO-3-THIC V-0 Klassifizierungen im UL 94. Die fehlende Gasphasenaktivität macht sich im LOI bemerkbar, der für beide aliphatisch flammgeschützten Systeme niedriger ist als für das aromatisch flammgeschützte System.

DOPOAc-4-Penta aus der dritten Flammschutzmittelgruppe ist sowohl bei niedrigem, als auch bei hohem Wärmeeintrag und auch in der Entflammbarkeit in etwa gleich effektiv wie DOPOAc-3-THIC.

5.3 Vergleich der Wirkungsweise der Flammschutzmittel in beiden Reinharzsystemen

In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass kleine Modifizierungen der Phosphorgruppe im Flammschutzmittel erheblichen Einfluss auf dessen Wirkung in einem Polymer haben. Vergleicht man die Wirkung der Flammschutzmittel in DGEBA/DMC und RTM6, wird deutlich, dass ein und dasselbe Flammschutzmittel eine unterschiedliche Wirkungsweise in beiden Polymeren zeigt. In *Abbildung 5.63* sind die Gas- bzw. Festphasenmechanismen der Flammschutzmittel in beiden Harzen anhand von Cone Calorimeter-Messungen bei 35 kW m^{-2} zusammengefasst.

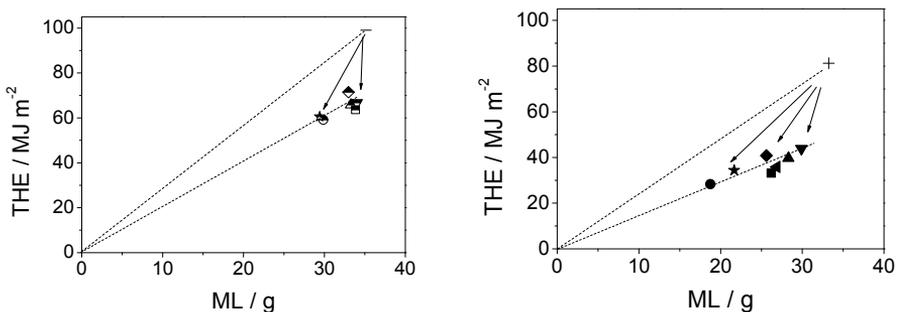


Abbildung 5.63 Gasphasen- und Festphasenaktivität der flammgeschützten Systeme mit gemittelten Werten. Links: Querstriche = DGEBA/DMC, halbgefüllte Rechtecke = DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC, halbgefüllte umgekehrte Dreiecke = DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC, halbgefüllte Rauten = DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC, halbgefüllte Dreiecke = DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC, halbgefüllte Kreise = DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC, halbgefüllte Sterne = DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC und rechts: Kreuze = RTM6, Rechtecke = RTM6+DOPOAc-3-THIC, umgekehrte Dreiecke = RTM6+DPhPOAc-3-THIC, Rauten = RTM6+DOPO-3-THIC, Dreiecke = RTM6+DPhPO-3-THIC, Kreise = RTM6+DMPOAc-3-THIC, Sterne = RTM6+DDPO-3-THIC

In DGEBA/DMC senken alle Flammschutzmittel die Brandlast durch Gasphasenaktivität, gekennzeichnet durch eine geringere Steigung, die die Verbrennungseffizienz multipliziert mit der effektiven Verbrennungswärme der flüchtigen Gase darstellt, allerdings wirken lediglich DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC zusätzlich in der kondensierten Phase, gekennzeichnet durch einen geringeren Massenverlust. In RTM6 wirken dieselben Flammschutzmittel sowohl in der Gas- als auch in der kondensierten Phase. Die Harzmatrix spielt demnach neben der Art der Phosphorgruppe bei der Wirkungsweise eines Flammschutzmittels ebenfalls eine entscheidende Rolle.

Wie in *Abschnitt 4* beschrieben, bestehen strukturelle Unterschiede zwischen beiden Epoxidharzen. Im Unterschied zu DGEBA/DMC enthält das Polymergerüst von RTM6 auf Grund der aminischen Tetrafunktionalität des Epoxids viele Heterozyklen, mehr sekundäre Amine und bedingt durch den aromatischen statt aliphatischen Härter wesentlich mehr aromatische Ringe. Die einzelnen Polymerketten sind zwar weniger stark miteinander vernetzt, das Polymergerüst ist aber wesentlich komplexer aufgebaut als in DGEBA/DMC. Diese Unterschiede wirken sich massiv auf den thermischen Abbau der Harze aus. Der Abbau beider Harze beginnt zunächst mit den gleichen Mechanismen, nämlich der Dehydrolyse oder Carbonatabspaltung an der Hydroxypropylgruppe. Da die bei der Dehydrolyse gebildeten allylischen Ether- bzw. Aminogruppen thermisch instabiler sind als aliphatische, werden diese nachfolgend relativ schnell gespalten. DGEBA/DMC wird dabei direkt in seine Einzelbestandteile (Phenolderivate vom DGEBA und Cyclohexylaminderivate vom DMC) zerlegt. Diese sind leicht flüchtig und nahezu das gesamte Polymermaterial geht in die Gasphase über. Auch in RTM6 finden diese Prozesse statt, allerdings werden einige Hydroxygruppen der sich im Polymergerüst von RTM6 befindlichen Heterozyklen hauptsächlich dehydrolysiert anstatt einer Carbonylabspaltung, so dass ungesättigte Ringe entstehen. Die vermehrte Dehydrolyse kann anhand der Produktfreisetzungsraten aus der Pyrolysegasanalyse nachgewiesen werden. Während das Verhältnis Wasser zu Carbonylverbindungen in DGEBA/DMC nahezu 1:1 beträgt, wird in RTM6 mehr Wasser als Carbonyle freigesetzt. Die ungesättigten Ringe in RTM6 werden im Anschluss unter Wasserstoffabspaltung aromatisiert und es entstehen im weiteren Verlauf des Abbaus größere Bruchstücke, die weniger leicht flüchtig sind und daher zum Teil im Rückstand verbleiben. Dies ist der Grund für die höhere Rückstandsbildung von RTM6 im Vergleich zu DGEBA/DMC. Des Weiteren bleiben in RTM6 im Gegensatz zu DGEBA/DMC auf Grund der chemischen Struktur im Rückstand aromatische Aminogruppen zurück. Als Konsequenz aus der chemischen Struktur ist RTM6 auf Grund der aromatischen Härter und der komplexeren Polymerstruktur thermisch stabiler als DGEBA/DMC und baut dementsprechend bei höheren Temperaturen ab.

In *Abbildung 5.64* ist der thermische Abbau der reinen Flammschutzmittel im Vergleich zum Abbau von DGEBA/DMC und RTM6 dargestellt. Die thermische Stabilität der reinen Flammschutzmittel in Hinblick auf den Beginn des thermischen Abbaus ($T_{2\%}$) in der Reihenfolge DMPOAc-3-THIC < DDPO-3-THIC < DOPO-3-THIC < DPhPO-3-THIC < DOPOAc-3-THIC = DPhPOAc-3-THIC korreliert sehr gut mit der thermischen Stabilität der flammgeschützten Harze (*Abschnitt 5.1.2* und *5.2.2*). Im Falle von DOPOAc-3-THIC, DPhPOAc-3-THIC, DOPO-3-THIC und DPhPO-3-THIC überlappt der Abbau von DGEBA/DMC und RTM6 dabei unterschiedlich stark mit dem Abbau der Flammschutzmittel. Betrachtet man die Rückstände der entsprechend flammgeschützten Materialien (*Tabelle 5.24*), korreliert die Höhe der Rückstände mit der Stärke der Überlappung der thermischen Abbauprozesse von Harz und Flammschutzmittel. Eine solche Korrelation zwischen den Abbautemperaturen von Polymer und Flammschutzmittel ist auch für andere Systeme bekannt [111, 112].

Tabelle 5.24 Zusammenfassung der Thermogravimetrierückstände aller flammgeschützten Systeme

| / | DOPOAc-3-THIC | DPhPOAc-3-THIC | DOPO-3-THIC | DPhPO-3-THIC | DMPOAc-3-THIC | DDPO-3-THIC | |
|--|---------------|----------------|-------------|--------------|---------------|-------------|------|
| In DGEBA/DMC+ Rückstand / Gew.% | 3,9 | 4,0 | 3,9 | 6,5 | 5,7 | 13,0 | 11,8 |
| In RTM6+ Rückstand / Gew.% | 7,8 | 17,3 | 12,4 | 21,4 | 14,7 | 32,0 | 22,4 |

Innerhalb der ersten Flammschutzmittelgruppe wurden bei DOPOAc-3-THIC und DPhPOAc-3-THIC Festphasenaktivitäten mit der teilweise zersetzten RTM6-Matrix festgestellt, während DGEBA/DMC unabhängig von beiden Flammschutzmitteln abbaut. Die Überlappung des Abbaus von DGEBA/DMC mit dem der beiden Flammschutzmittel ist im Vergleich zu RTM6 gering. Daraus kann geschlossen werden, dass eine Wechselwirkung zwischen Harzmatrix und DOPOAc-3-THIC, bzw. DPhPOAc-3-THIC auftritt, wenn reaktive Zwischenprodukte von Harzmatrix und Flammschutzmittel nebeneinander vorliegen und entsprechend miteinander reagieren können. Im konkreten Fall addieren die bei der Dehydrolyse der sekundären OH Gruppen in der Harzmatrix von RTM6 gebildeten allylischen Aminobindungen an die während des Abbaus im Flammschutzmittel geformten P-CH=CH₂ Gruppen. Der Großteil der Harzmatrix von DGEBA/DMC ist bereits abgebaut, bevor die Flammschutzmittel abzubauen beginnen. Demzufolge finden keine Wechselwirkungen in der kondensierten Phase mehr statt und der Rückstand wird nicht erhöht. Der Abbau von DOPO-3-THIC und DPhPO-3-THIC überlappt mit dem von DGEBA/DMC etwas stärker als bei den Ac-3-THIC-basierten Flammschutzmitteln, im Vergleich zu RTM6 beginnt der Abbau der beiden Flammschutzmittel sogar vor dem von RTM6 und dementsprechend kommt es hier zu einer sehr viel stärkeren Überlappung als bei DOPOAc-3-THIC und DPhPOAc-3-THIC. Durch den früheren Abbau der Flammschutzmittel wird für RTM6 nun neben der oben bereits erwähnten Additionsreaktion mit der teilweise zersetzten Matrix, die Reaktion zwischen den sekundären Hydroxygruppen der unzersetzten Harzmatrix und den durch Hydrolyse gebildeten P-OH Gruppen der Flammschutzmittel möglich. Die Reaktion mit dem unzersetzten Polymer wurde in der Untersuchung der Pyrolyse für RTM6+DOPO-3-THIC und RTM6+DPhPO-3-THIC eindeutig nachgewiesen. Da der Abbau aller Komponenten voranschreitet, treten diese Wechselwirkungen nur zu Beginn des Abbaus und in geringerem Maße als Wechselwirkungen mit der teilweise zersetzten RTM6-Matrix auf. Die Pyrolyseergebnisse der entsprechenden DGEBA/DMC-Äquivalente zeigen, dass Wechselwirkungen zwischen unzersetzter Harzmatrix und Flammschutzmittel möglich sind, aber auch Reaktionen zwischen P-OH Gruppen und Phenolgruppen, die als Abbauprodukt aus der thermischen Zersetzung von DGEBA/DMC entstehen, nicht ausgeschlossen werden konnten. Betrachtet man den thermischen Abbau der Einzelkomponenten ist auf Grund der stärkeren Überlappung des Abbaus der Flammschutzmittel mit dem Hauptabbau von DGEBA/DMC, die Reaktion von P-OH Gruppen mit Phenolen wahrscheinlicher. Die geringere Überlappung des Abbaus von DOPO-3-THIC und DPhPO-3-THIC mit DGEBA/DMC im Vergleich zu RTM6 führt jedoch zu weitaus geringeren

Wechselwirkungen. Beispielsweise sind Additionsreaktionen zwischen allylischen Gruppen von teilweise abgebautem DGEBA/DMC und während der Pyrolyse gebildeten P-CH=CH₂ Gruppen der Flammschutzmittel nicht möglich, da die P-CH=CH₂ Gruppen später als die allylischen Gruppen gebildet werden.

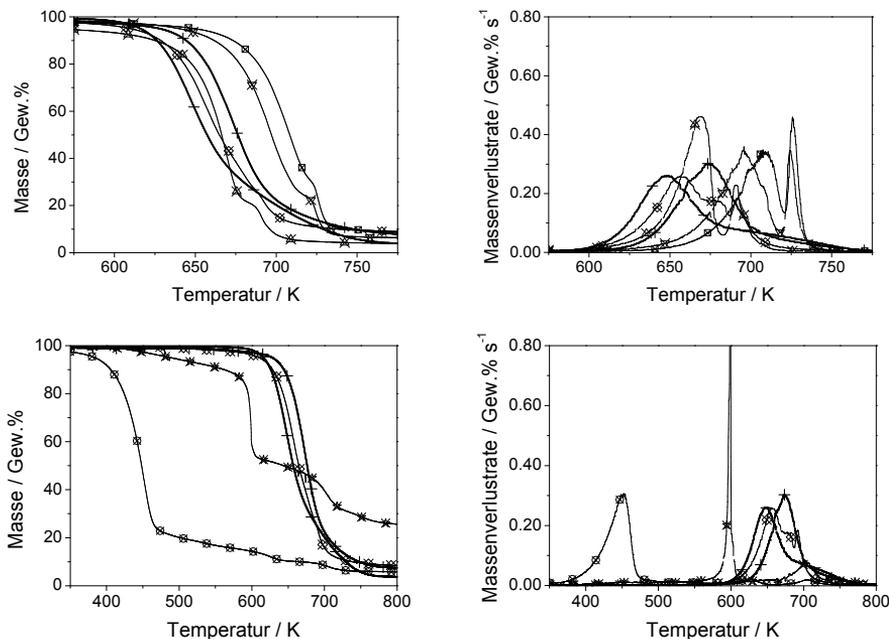


Abbildung 5.64 TG- und DTG-Signale der Einzelkomponenten unter Stickstoff, Heizrate 10 K min⁻¹: dicke Linie/Querstriche = DGEBA/DMC, dicke Linie/Kreuze = RTM6, gekreuzte Rechtecke = DOPOAc-3-THIC, gekreuzte umgekehrte Dreiecke = DPhPOAc-3-THIC, gekreuzte Rauten = DOPO-3-THIC, gekreuzte Dreiecke = DPhPO-3-THIC, gekreuzte Kreise = DMPOAc-3-THIC, gekreuzte Sterne = DDPO-3-THIC

Aus der Pyrolyseuntersuchung der zweiten Flammschutzmittelgruppe ging hervor, dass die auf Grund der geringen Hydrolysebeständigkeit der aliphatischen P-O-C Bindungen frühzeitig gebildeten P-OH Gruppen von DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC in beiden Harzen in erster Linie mit der unzersetzten Matrix über Veresterungsreaktionen mit sekundären OH Gruppen der Polymere interagieren. Dies führt zu wesentlich höheren Rückständen im Vergleich zu den übrigen Flammschutzmitteln, wobei die Rückstände für RTM6+DMPOAc-3-THIC und RTM6+DDPO-3-THIC mindestens doppelt so hoch sind, wie die für die entsprechenden DGEBA/DMC-Äquivalente. Des Weiteren sorgt DMPOAc-3-THIC jeweils in beiden Harzen für mehr Rückstand als DDPO-3-THIC. Betrachtet man nun den Abbau der Einzelkomponenten, zeigt sich, dass der Abbau von DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC vor dem Abbau von DGEBA/DMC und von RTM6 stattfindet und im Falle von DMPOAc-3-THIC mit keinem von beiden überlappt. Die Veresterung zwischen P-OH aus DMPOAc-3-THIC und OH der unzersetzten Polymermatrix findet also in beiden Harzen ungehindert statt, so dass ein Großteil des Phosphors in der kondensierten Phase und damit im Rückstand verbleibt. In RTM6+DMPOAc-3-THIC treten im späteren Verlauf des

Abbau noch zusätzliche Reaktionen zwischen P-H und NH-Gruppen, also Pyrolyseprodukten aus der RTM6-Matrix auf, die auch in der Pyrolyseuntersuchung nachgewiesen wurden. In DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC treten leichte zusätzliche Veresterungsreaktionen mit Phenolgruppen aus dem teilweise abgebauten Harz auf. Laut Pyrolysegasanalyse beginnt der Abbau der Phosphorgruppe von DDPO-3-THIC in etwa zeitgleich mit dem Abbau der Harze. Dies bedeutet, dass der folgenden Veresterung weniger sekundäre OH Gruppen aus der Harzmatrix zur Verfügung stehen und dementsprechend weniger Rückstand gebildet werden kann. In DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC treten allerdings wie in DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC Veresterungsreaktionen mit Phenolgruppen aus dem teilweise abgebauten Harz auf, während in RTM6+DDPO-3-THIC keine Wechselwirkungen mit Abbauprodukten der RTM6-Matrix beobachtet werden. Dennoch ist der Rückstand von RTM6+DDPO wesentlich höher als der von DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC. Gleiches gilt auch für DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC für das man auf Grund ähnlicher Wechselwirkungen einen ähnlich hohen Rückstand wie für RTM6+DMPOAc-3-THIC erwarten würde. Im Cone Calorimeter zeigen beide auf RTM6 basierenden Materialien starkes intumeszierendes Verhalten. Intumeszenz ist für die auf DGEBA/DMC basierenden Materialien nicht zu beobachten. Die hohe Intumeszenz wurde einer veränderten Viskosität zugeschrieben, die es ermöglicht dass Pyrolyseprodukte im zähen, zellartig aufgebauten Rückstand eingeschlossen werden, bzw. nur langsam durch die Rückstandsschicht hindurch diffundieren. Durch den längeren Aufenthalt der Pyrolysegase in der kondensierten Phase werden weitere chemische Reaktionen zwischen Phosphoraten und Abbauprodukten aus der RTM6-Matrix möglich, die schließlich dazu führen, dass im Gegensatz zu den auf DGEBA/DMC basierenden Materialien fast der gesamte Phosphor in den Rückstand eingebaut wird. Die elementare Analyse der Brandrückstände auf Phosphor konnten dies beweisen.

Sowohl die höhere thermische Stabilität und die damit verbundene stärkere Überlappung der Abbauparameter von Harz und Flammschutzmittel, als auch das Vorhandensein von Aminen in der kondensierten Phase von RTM6 sind die Hauptgründe dafür, dass DOPOAc-3-THIC, DPhPOAc-3-THIC, DOPO-3-THIC und DPhPO-3-THIC in RTM6 (stärker) festphasenaktiv sind. Im Falle von DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC spielt vor allem eine Änderung der Viskosität in der kondensierten Phase, die in RTM6 starke Intumeszenz ermöglicht, die entscheidende Rolle.

6 Die verschiedenen Flammschutzmittel in den Epoxidharzkompositen: Mechanische Eigenschaften und Brandverhalten

6.1 DGEBA/DMC-CF mit den verschiedenen Flammschutzmitteln

6.1.1 Glasübergangstemperaturen und mechanische Eigenschaften

Wie bereits bei den Reinharzen erwähnt, sind alle Flammschutzmittel gut mit der Harzmatrix mischbar und sie beeinflussen die Viskosität der Mischung in Maßen. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für das Vacuum-assisted resin transfer moulding (VARTM)-Verfahren, mit dem sie hergestellt wurden. In *Tabelle 6.1* sind die Glasübergangstemperaturen und mechanischen Kennwerte einiger Materialien gezeigt. Die T_g von ungeschütztem DGEBA/DMC-CF beträgt 420 K. Dies ist eine Absenkung um 20 K im Vergleich zu nicht-faserverstärktem DGEBA/DMC. Ein solcher Effekt ist, wenn auch geringfügiger, bei den flammgeschützten Kompositen ebenfalls zu beobachten, die alle etwas niedrigere T_g -Werte, als ihre nicht-faserverstärkten Äquivalente aufweisen. Diese Diskrepanz ist überraschend, denn die Kohlefasern sollten die T_g nicht beeinflussen. Der Unterschied in der T_g kann den Härtingsbedingungen zugeordnet werden. Die Reaktionsexothermie der Vernetzungsreaktion kann im Reinharz zu einer höheren Temperatur als die Werkzeugtemperatur führen. Im Laminat kann ein Großteil dieser freiwerdenden Wärme von den Fasern abgeleitet werden. Damit steigt die Temperatur nicht so stark an, was in der Konsequenz eine geringere Glasübergangstemperatur zur Folge hat. Auch die Schlichte der Kohlenstofffasern ist hier als ein Einflussfaktor zu nennen. Ein Tempern der Proben führte im Laminat zu einer um 20 K – 30 K erhöhten T_g . Die gleiche Behandlung hat bei den Reinharzen lediglich einen Effekt von etwa 15 K – 20 K zur Folge. Generell führt die Zugabe der Flammschutzmittel, wie bei den Reinharzen zu einer Reduzierung der T_g , da auch hier die Vernetzungsdichte im Harz herabgesenkt wird.

Tabelle 6.1 Glasübergangstemperatur (T_g bei 3 Hz), interlaminare Scherfestigkeit (ILSS) und interlaminare Risszähigkeit (G_{IC}) der flammgeschützten DGEBA/DMC-CF basierten Materialien (für die übrigen Materialien liegen keine Ergebnisse vor)

| DGEBA/DMC-CF+ | / | DOPOAc-3-THIC | DPhPOAc-3-THIC | DOPO-3-THIC | DPhPO-3-THIC | DDPO-3-THIC |
|----------------------------|-----|---------------|----------------|-------------|--------------|-------------|
| $T_g / K \pm 2$ | 420 | 395 | 392 | 405 | 393 | 404 |
| ILSS / M Pa ± 5 | 58 | - | 58 | 52 | 61 | 51 |
| $G_{IC} / J m^{-2} \pm 81$ | 512 | - | 551 | 817 | 596 | 812 |

Bei DOPO-3-THIC und DDPO-3-THIC ist tendenziell eine Verringerung der Werte der interlaminaren Scherfestigkeit, ILSS, und eine Erhöhung der interlaminaren Risszähigkeit, G_{IC} , zu beobachten. Die Verringerung der ILSS deutet auf eine schlechtere Faser-Matrix-Anbindung, verursacht durch den hohen Flammschutzmittelanteil, hin. Streng genommen

liegen diese Werte aber innerhalb des Fehlers. Die verbesserten G_{IC} -Werte können zum jetzigen Zeitpunkt nicht vollständig erklärt werden. Vermutlich kommen hier Mechanismen zum Tragen, die im Reinharz aufgrund der veränderten Wirkungsmöglichkeiten keinen Effekt zeigen. Bei DPhPOAc-3-THIC und DPhPO-3-THIC sind weder in der ILSS, noch im G_{IC} Einflüsse der Flammschutzmittel zu beobachten, was bedeutet, dass diese beiden Flammschutzmittel die mechanischen Eigenschaften (zumindest in Hinblick auf ILSS und G_{IC}) nicht verschlechtern.

6.1.2 Brandverhalten

Die alleinige Zugabe von 60 Vol.% Kohlefasern (CF) zu DGEBA/DMC vermindert das Brandrisiko stark. DGEBA/DMC-CF brennt mit homogener Flamme auf der gesamten Oberfläche. Zum Brandende hin züngeln nur noch vereinzelt kleine Flammenzungen, insbesondere an den Kanten der Probe, die nach und nach verlöschen (*Abbildung 6.1*). Dieses Brandverhalten spiegelt sich im HRR-Kurvenverlauf des Komposits mit einem zügigen Anstieg der HRR bis zu einem im Gegensatz zum nicht-faserverstärktem DGEBA/DMC leicht ausgeprägten Peak und einem langsamen und langgezogenen Ausklingen des Brandes wider (*Abbildung 6.2*). Diese Kurvenform ist typisch für faserverstärkte Materialien [45]. Die PHRR und die THR von DGEBA/DMC-CF sind im Vergleich zu DGEBA/DMC stark herab gesenkt. Nach dem Brandende bleiben lediglich die einzelnen Kohlefaserschichten (*Abbildung 6.1*) als Rückstand zurück, die nun lose aufeinander liegen.



Abbildung 6.1 Links: DGEBA/DMC-CF am Ende des Brandes rechts: Rückstand von DGEBA/DMC-CF (bei 50 kW m⁻²)

Der Massenanteil von Harz und Kohlefasern wurde über den Durchschnittswert des Gewichts der Cone-Probenplatten bei bekannter Dichte der Kohlefasern und bekannten Probendimensionen errechnet. Da mit Durchschnittswerten (der Massen) gerechnet wurde, sind die Massenangaben nicht exakt, sondern lediglich als Näherungswerte anzusehen. Dies wird deutlich, wenn man den Massenanteil der im Komposit enthaltenen Kohlefasern vom Rückstand abzieht. Dabei erhält man negative Zahlen für alle drei Bestrahlungsstärken (minus 3-5 Gew.%). Dennoch zeigt diese Berechnung, dass das Epoxidharz das die Fasern zusammenhält, komplett verbrennt und dementsprechend nicht zum Rückstand beiträgt.

Die Auftragung nach Petrella (*Abbildung 6.2*) zeigt, dass sowohl Brandlast als auch Brandausbreitung, und damit die Wahrscheinlichkeiten eines lang anhaltenden und schnell wachsenden Feuers für das faserverstärkte Material weitaus geringer sind als für das nicht-faserverstärkte Harz, wobei eine eindeutige Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke

besteht. Bei hoher Bestrahlungsstärke wird das Brandrisiko stärker reduziert als bei niedriger Bestrahlungsstärke.

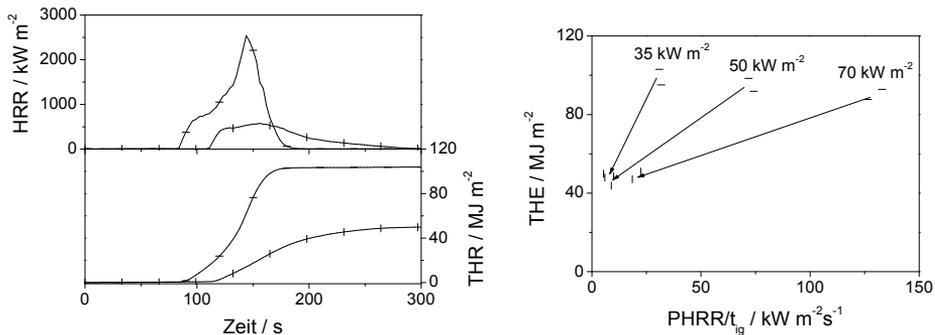


Abbildung 6.2 Links: Wärmefreisetzungsraten (HRR) und Gesamtwärmefreisetzung (THR) bei 35 kW m^{-2} ; rechts: Abschätzung des Brandrisikos nach Petrella bei verschiedenen Bestrahlungsstärken, Querstriche = DGEBA/DMC, senkrechte Striche = DGEBA/DMC-CF

Die Untersuchung der Entflammbarkeit ergab einen um 6,6 % höheren LOI-Wert für DGEBA/DMC-CF (LOI = 27,0 %) im Vergleich zu DGEBA/DMC (LOI = 20,4 %). In der Literatur wird häufig erwähnt, dass die Zugabe von 20-40 Vol.% Kohle- oder Glasfasern durch Reduzierung des Schmelzflusses und induzierte Dochteffekte zu einer Verschlechterung des LOI führen, obwohl brennbares Material durch inerten Füllstoff ersetzt wird [44, 113]. Da der Kohlefaseranteil in DGEBA/DMC-CF mit 60 Vol.% wesentlich höher ist, überwiegt der Effekt der Reduzierung der Brandlast gegenüber Veränderungen im Schmelzfluss und Dochteffekten und ein besseres Ergebnis im LOI wird erzielt. Obwohl durch die Kohlefasern keine Verbesserung im UL 94 erreicht wurde (sowohl DGEBA/DMC, als auch DGEBA/DMC-CF wurden mit HB klassifiziert), verändern die Kohlefasern das Brennverhalten positiv, indem sie im Vergleich zum reinen DGEBA/DMC brennendes Abtropfen unterdrücken.

Obwohl mehr als die Hälfte brennbaren Materials durch Kohlefasern ersetzt wurde, verlängert sich die Brenndauer des Komposits signifikant und die Zündzeit verschiebt sich nach hinten. Die verlängerte Brenndauer wurde auch bei anderen Studien mit faserverstärkten Polymeren festgestellt [113]. Dieses Verhalten ist nicht nur für ungeschütztes DGEBA/DMC-CF zu beobachten, sondern auch für alle flammgeschützten Komposite im Vergleich zu ihren nicht-faserverstärkten Äquivalenten. Die Zündzeit, wird durch die Gleichung

$$t_{ig} \propto \kappa \rho c \left[\frac{T_{ig} - T_0}{q'_{ext} - q'_{krit}} \right]^2 \quad (4)$$

mit der Wärmeleitfähigkeit, κ , der Dichte, ρ , der spezifischen Wärmekapazität, c , der Zündtemperatur, T_{ig} , der Umgebungstemperatur, T_0 und dem kritischen Wärmeeintrag, q'_{krit} , der nötig ist, um die Probe zu zünden, definiert [45, 47, 114]. Da die Messparameter und das brennbare Material nicht verändert werden, sind T_{ig} , T_0 , q'_{ext} und q'_{krit} sowohl für das

nicht-faserverstärkte Polymer, als auch das Komposit gleich. Die t_{ig} hängt hauptsächlich von der Dichte, der Wärmeleitfähigkeit und der spezifischen Wärmekapazität ab. Die Kohlefasern besitzen eine niedrigere Wärmekapazität und eine höhere Wärmeleitfähigkeit als das reine Epoxidharz. In der Literatur werden für Epoxidharze Wärmeleitfähigkeiten zwischen $0,20$ und $0,28 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ angegeben [1], wobei der Wert von den eingesetzten Komponenten (Epoxid und Härter) abhängig ist. Weitere Zusätze und Füllstoffe haben großen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit, beispielsweise erhöhen Kohlefasern auf Grund ihrer eigenen hohen thermischen Leitfähigkeit die Wärmeleitfähigkeit des Gesamtsystems stark. Die in dieser Arbeit eingesetzten Kohlefasern weisen eine Wärmeleitfähigkeit von $17 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ entlang der Faser auf. Obwohl die Wärmeleitfähigkeit in den Kompositen von der Ausrichtung der Kohlefasern abhängig ist (in den Proben sind die Fasern entlang der x- und y-Ebene in einem Winkel von 90° angeordnet), ist auf Grund des hohen Faseranteils eine höhere Wärmeleitfähigkeit für das Komposit zu erwarten. Eine entsprechende Wärmeleitfähigkeitsmessung wurde am System DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC im Vergleich zum Komposit DGEBA/DMC-CF+DOPOAc-3-THIC durchgeführt. Für DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC wurde eine thermische Leitfähigkeit von $0,30 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ und eine spezifische Wärmekapazität von $1,33 \text{ MJ m}^{-3}\text{K}^{-1}$ ermittelt. Die leichte Abweichung der Wärmeleitfähigkeit von den Literaturwerten ist auf den Zusatz des Flammschutzmittels zurückzuführen, das zu ca. 20 Gew.% im System vorliegt. Für DGEBA/DMC-CF+DOPOAc-3-THIC wurde eine Wärmeleitfähigkeit von $1,29 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ und eine spezifische Wärmekapazität von $0,51 \text{ MJ m}^{-3}\text{K}^{-1}$ gemessen. Dies sorgt für ein tieferes Eindringen der von oben aus der Heizspirale des Cone Calorimeters eingestrahlt Wärme und eine bessere Wärmeverteilung innerhalb der Probe. Die Wärme konzentriert sich im Gegensatz zum nicht-faserverstärkten Material nicht so stark auf der Oberfläche, die sich dementsprechend langsamer erhitzt. Dadurch braucht die Probe mehr Zeit, um zu pyrolysieren und die Zündzeit verlängert sich im Vergleich zum nicht-faserverstärkten Äquivalent.

Durch die Zugabe von Kohlefasern werden verschiedene Brandcharakteristika, wie Wärme- und Massentransport, Rückstand, Heizrate usw. verändert, wodurch das Brandverhalten in Richtung stark-rückstandsbildender Materialien verschoben wird. Da die Kohlefasern nicht verbrannt werden, tragen sie als inerter Füllstoff zum Brandrückstand bei. Dadurch werden im Komposit der Wärme- und Massentransportmechanismus zur Pyrolysezone verändert. Im nicht-faserverstärkten Material wird der Wärmetransport direkt durch Wärmestrahlung und Konvektion des Pyrolysegasflusses an der Grenzschicht zwischen kondensierter und Gasphase an der Oberfläche der Probe bestimmt. Im Komposit tritt nur an der Oberfläche des festen Rückstands Wärmestrahlung und Konvektion auf, während der Wärmetransport innerhalb des Rückstands zur Pyrolysezone vor allem durch die Wärmeleitfähigkeit des Rückstands und Konvektion der Pyrolysegase innerhalb des Rückstands bestimmt wird. Der Massentransport wird durch die Kohlefasern erschwert.

Mehrere Studien besagen, dass die Temperatur der Pyrolysezone, die sich kontinuierlich durch das Polymermaterial bewegt, durch Zusatz inerten Füllstoffs nicht verändert wird, es aber zur Änderung der Temperatur, T_s , an der Oberfläche des brennenden Polymers kommt [30, 115]. Während im nicht-faserverstärkten Material, bei dem kein bzw. sehr wenig Rückstand zurück bleibt, T_s der Pyrolysetemperatur entspricht, wirken die Kohlefasern im Komposit als isolierende Schicht. Die Pyrolysezone bewegt sich nach unten durch das

Polymer, während die Oberfläche des Rückstands der Flamme ausgesetzt und T_s dementsprechend höher als die Pyrolysetemperatur ist. Die Rückstrahlung der heißen Oberfläche, q'_{rerad} definiert als

$$q'_{\text{rerad}} = \sigma \varepsilon T_s^4 \quad (5)$$

mit der Boltzmann-Konstante, σ , und dem Emissionsgrad, ε , wird durch die Änderung der Oberflächentemperatur, T_s , im Komposit erhöht. Da der Wärmeeintrag der Heizspirale des Cone Calimeters, q'_{ext} und der Wärmeverlust durch Konduktion über die Rückseite der Probe und an die Umgebung, q'_{loss} , in beiden Proben gleich ist [116, 117], wird der effektive Wärmeeintrag, q'_{net} , im Wesentlichen durch q'_{rerad} bestimmt (siehe Gleichung (1) in Abschnitt 2.2.1). Im Komposit ist q'_{net} dementsprechend niedriger als im nicht-faserverstärkten Material. Die Verringerung von q'_{net} und die Erhöhung der Rückstandsausbeute, μ , im Komposit wirken sich gemäß Gleichung (2) in Abschnitt 2.2.1 direkt auf die HRR aus, die entsprechend absinkt. Durch die erhöhte Rückstrahlung und den dadurch reduzierten effektiven Wärmeeintrag wird die Heizrate im Komposit gesenkt [30, 118-120]. Die reduzierte Heizrate verringert die Brenngeschwindigkeit. Dadurch wird die Brenndauer erhöht.

In *Abbildung 6.3* sind HRR und THR von DGEBA/DMC-CF+DOPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC-CF+DPhPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC-CF+DOPO-3-THIC und DGEBA/DMC-CF+DPhPO-3-THIC, der ersten Flammenschutzmittelgruppe, im Vergleich zum ungeschützten DGEBA/DMC-CF bei verschiedenen Bestrahlungsstärken aufgetragen. Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Kompositmessungen war dabei im Vergleich zu den nicht-faserverstärkten Materialien sehr gut und dementsprechend sind die Fehler relativ klein. Die entsprechenden Daten der Cone Calimetermessungen sind in *Tabelle 12.18* im Anhang zusammengefasst. Für DGEBA/DMC-CF+DPhPOAc-3-THIC standen nur 3 Probenplatten zur Verfügung. Auf Grund der sehr guten allgemeinen Reproduzierbarkeit der Kompositmessungen, wurde jeweils eine Messung pro Bestrahlungsstärke durchgeführt.

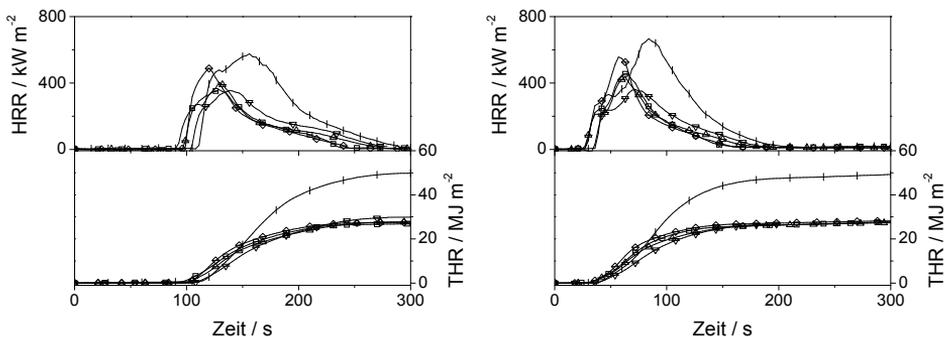


Abbildung 6.3 Wärmefreisetzungsrate (HRR) und Gesamtwärmefreisetzungsrate (THR) bei verschiedenen Bestrahlungsstärken (links: 35 kW m⁻², rechts: 70 kW m⁻²): senkrechte Striche = DGEBA/DMC-CF, Rechtecke = DGEBA/DMC-CF+DOPOAc-3-THIC, umgekehrte Dreiecke = DGEBA/DMC-CF+DPhPOAc-3-THIC, Rauten = DGEBA/DMC-CF+DOPO-3-THIC, Dreiecke = DGEBA/DMC-CF+DPhPO-3-THIC

Das prinzipielle Brennverhalten aller flammgeschützten Komposite entspricht dem von DGEBA/DMC-CF mit homogener Flamme auf der gesamten Oberfläche und allmählichem Verlöschen zum Brandende hin. Dementsprechend ähneln die Kurvenformen der flammgeschützten Komposite auch der von DGEBA/DMC-CF. Die t_{ig} aller flammgeschützten Komposite ist (mit Ausnahme von DGEBA/DMC-CF+DPhPOAc-3-THIC bei hoher Bestrahlungsstärke) kürzer als beim ungeschützten DGEBA/DMC-CF. Die thermische Stabilität der flammgeschützten Komposite wird demnach gemäß den nicht-faserverstärkten Proben durch Zugabe der Flammschutzmittel herabgesenkt. Für DGEBA/DMC-CF+DPhPOAc-3-THIC konnte auch schon beim nicht-faserverstärkten Äquivalent bei hoher Bestrahlungsstärke eine höhere Zündzeit beobachtet werden. Dies spiegelt die in der Pyrolyseuntersuchung beobachtete höhere thermische Stabilität von DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC im Vergleich zu den übrigen flammgeschützten Materialien wider.

Die THE aller flammgeschützten Komposite ist im Vergleich zu DGEBA/DMC-CF bei 35 kW m^{-2} zwischen 40 und 45% reduziert (*Abbildung 6.4*). Die Abhängigkeit vom Brandszenario ist für alle Komposite relativ gering mit einer leichten Verstärkung der Reduktion der THE bei hoher Bestrahlungsstärke (47-48%). In der PHRR sind deutlichere Unterschiede zwischen den einzelnen Materialien zu beobachten. DGEBA/DMC-CF+DOPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC-CF+DPhPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC-CF+DPhPO-3-THIC reduzieren die PHRR bei niedriger Bestrahlungsstärke um ca. 40%, wobei diese für DGEBA/DMC-CF+DOPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC-CF+DPhPO-3-THIC mit steigender Bestrahlungsstärke relativ konstant bleibt. Die PHRR von DGEBA/DMC-CF+DPhPOAc-3-THIC ist bei hohem Wärmeeintrag auf ca. 48% reduziert. Für DGEBA/DMC-CF+DOPO-3-THIC ist die Reduzierung der PHRR deutlich geringer. Sie liegt etwa bei 20% und ist relativ unabhängig vom Brandszenario. Dies entspricht den Ergebnissen des nicht-faserverstärkten DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC, das ebenfalls eine deutlich geringer reduzierte PHRR im Vergleich zu den übrigen Systemen zeigte, allerdings mit einer Abhängigkeit vom Brandszenario (siehe *Kapitel 5.1.4*). Alle flammgeschützten Komposite hinterlassen wie DGEBA/DMC-CF eine große Menge an Rückstand, der hauptsächlich aus Kohlefasern besteht. Zieht man den Massenanteil der Kohlefasern ab, erhält man keinen erhöhten Rückstand. Dies zeigt, dass die Flammschutzmittel nicht in der kondensierten Phase wirken, die Senkung der THE also ausschließlich durch Gasphasenaktivitäten der Flammschutzmittel verursacht wird. Entsprechend der Flammenvergiftung ist die THE/ML bei allen flammgeschützten Kompositen deutlich herabgesenkt. Bei 35 kW m^{-2} beträgt die Reduzierung für DGEBA/DMC-CF+DOPOAc-3-THIC 31% und ist damit am stärksten. Für DGEBA/DMC-CF+DPhPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC-CF+DPhPO-3-THIC liegt sie bei 25%. Für DGEBA/DMC-CF+DOPO-3-THIC ist sie mit 21% am geringsten. Die Reduzierung der THE/ML erhöht sich bei allen flammgeschützten Kompositen mit steigender Bestrahlungsstärke unwesentlich, ist also unabhängig vom Brandszenario. Die Gasphasenaktivität zeigt sich auch in einer Erhöhung der TSR/ML und der TCOR/ML. Dabei bildet DGEBA/DMC-CF+DOPOAc-3-THIC mehr Rauch als die anderen Kompositen, DGEBA/DMC-CF+DOPO-3-THIC den wenigsten Rauch und CO. DOPOAc-3-THIC ist demnach am stärksten, DOPO-3-THIC am schwächsten in der Gasphase von brennendem DGEBA/DMC-CF aktiv. Dieses Ergebnis deckt sich sehr gut mit den Cone Calorimeterergebnissen aus der Untersuchung der nicht-faserverstärkten Systeme.

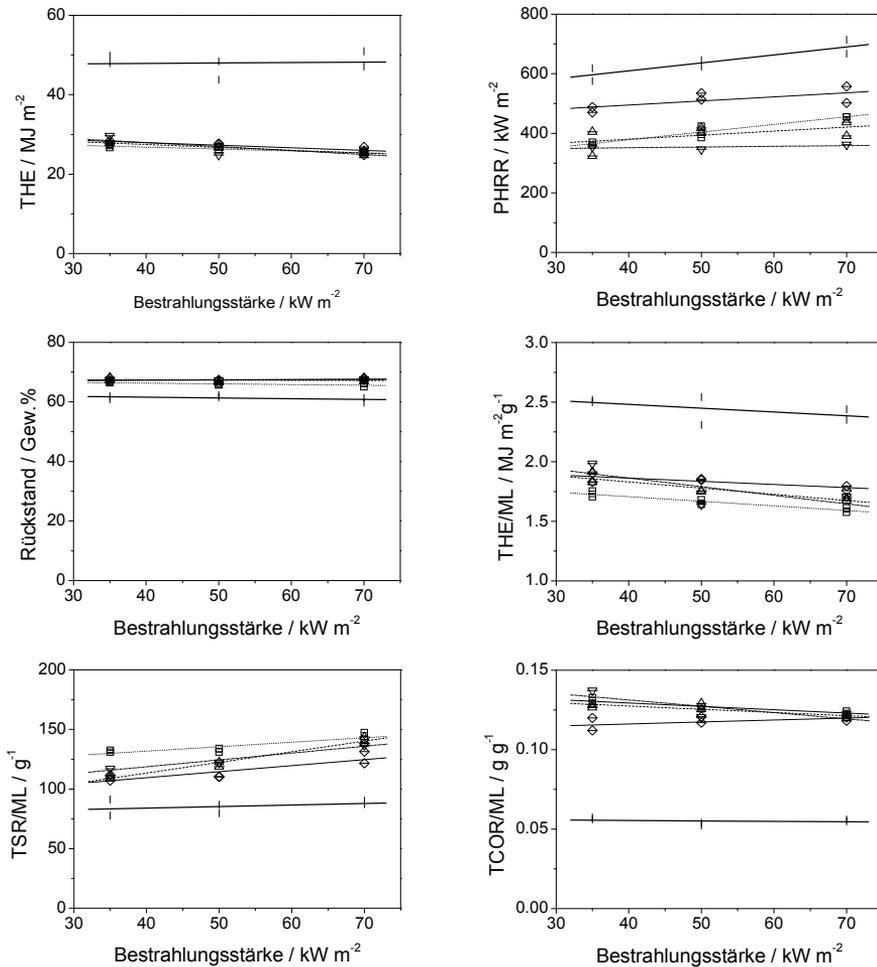


Abbildung 6.4 THE (Gesamtwärmefreisetzung), PHRR (maximale Wärmefreisetzung), Rückstand, THE/ML (effektive Verbrennungswärme), TSR/ML (effektive Rauchfreisetzung) und TCOR/ML (effektive CO-Freisetzung) bei verschiedenen Bestrahlungsstärken (35, 50 und 70 kW m⁻²): senkrechte Striche = DGEBA/DMC-CF, Rechtecke = DGEBA/DMC-CF+DOPOAc-3-THIC, umgekehrte Dreiecke = DGEBA/DMC-CF+DPhPOAc-3-THIC, Rauten = DGEBA/DMC-CF+DOPO-3-THIC, Dreiecke = DGEBA/DMC-CF+DPhPO-3-THIC

Die Zugabe der vier Flammenschutzmittel zu DGEBA/DMC-CF führt in allen Fällen zu einer deutlichen Erhöhung des LOI (Tabelle 6.2). Betrachtet man dabei den Effekt der Einzelkomponenten (siehe Kapitel 5.1.4), erhält man für DGEBA/DMC-CF+DOPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC-CF+DOPO-3-THIC in etwa den aus den Einzelergebnissen (+ 6,6 % für den Effekt der Kohlefasern und + 4,6 % für DOPOAc-3-THIC, bzw. + 2,3 % für DOPO-3-THIC) zu erwartenden LOI. Für DGEBA/DMC-CF+DPhPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC-CF+DPhPO-3-THIC wird ein Synergismus beobachtet. Beide LOI-Wert sind höher (+ 3,0 % für DGEBA/DMC-CF+DPhPOAc-3-THIC und + 3,8 % für DGEBA/DMC-CF+DPhPO-3-THIC) als man aus den Effekten der Additive erwarten würde. Im UL 94

erreicht DGEBA/DMC-CF+DOPOAc-3-THIC als einziges eine V-0 Klassifizierung, während die anderen flammgeschützten Komposite auf Grund langer Brennzeiten keine Verbesserung im Vergleich zu DGEBA/DMC-CF zeigen und weiterhin mit HB klassifiziert werden müssen. Die bessere Klassifizierung von DGEBA/DMC-CF+DOPOAc-3-THIC ist auf die im Vergleich zu den anderen Materialien höhere Gasphasenaktivität des Flammschutzmittels zurückzuführen.

Tabelle 6.2 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests von DGEBA/DMC-CF, DGEBA/DMC-CF+DOPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC-CF+DPhPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC-CF+DOPO-3-THIC und DGEBA/DMC-CF+DPhPO-3-THIC

| DGEBA/DMC-CF+ | / | DOPOAc-3-THIC | DPhPOAc-3-THIC | DOPO-3-THIC | DPhPO-3-THIC |
|---------------|------|---------------|----------------|-------------|--------------|
| LOI / % ± 1,0 | 27,0 | 31,8 | 37,2 | 30,0 | 36,2 |
| UL 94 | HB | V-0 | HB | HB | HB |

In *Abbildung 6.5* sind HRR und THR der zweiten Flammschutzmittelgruppe im Vergleich zu ungeschütztem DGEBA/DMC-CF dargestellt. Die entsprechenden Zahlenwerte finden sich in *Tabelle 12.18* im Anhang. Das prinzipielle Brennverhalten für alle Materialien unterscheidet sich dabei nicht. Auffällig in der HRR ist der im Vergleich zu DGEBA/DMC-CF+DOPO-3-THIC bei niedriger Bestrahlungsstärke wesentlich stärker abgesenkte Peak der beiden aliphatisch flammgeschützten Komposite DGEBA/DMC-CF+DMPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC-CF+DDPO-3-THIC, wohingegen die THR für alle drei Materialien sehr ähnlich ist. Bei hoher Bestrahlungsstärke ist nur der Peak von DGEBA/DMC-CF+DMPOAc-3-THIC deutlich abgesenkt, während der Peak von DGEBA/DMC-CF+DDPO-3-THIC eine ähnliche Höhe, wie der von DGEBA/DMC-CF+DOPO-3-THIC erreicht.

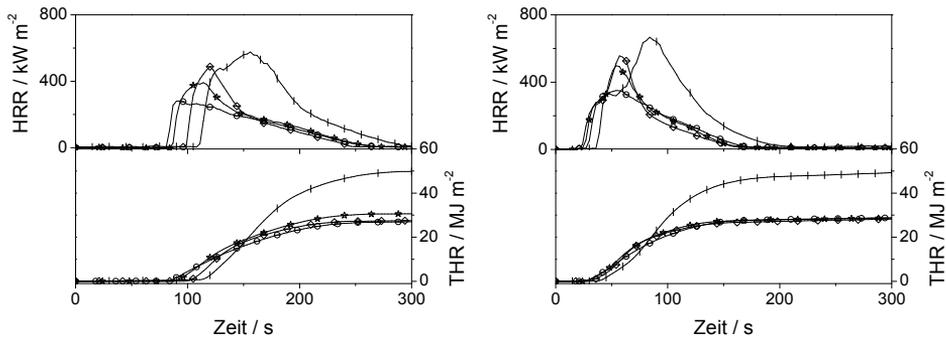


Abbildung 6.5 Wärmefreisetzungsrate (HRR) und Gesamtwärmefreisetzungsrate (THR) bei verschiedenen Bestrahlungsstärken (links: 35 kW m⁻², rechts: 70 kW m⁻²): senkrechte Striche = DGEBA/DMC-CF, Kreise = DGEBA/DMC-CF+DMPOAc-3-THIC, Sterne = DGEBA/DMC-CF+DDPO-3-THIC, Rauten = DGEBA/DMC-CF+DOPO-3-THIC

Während die THE der aliphatisch flammgeschützten Komposite wie die von DGEBA/DMC-CF+DOPO-3-THIC in gleicher Intensität und unabhängig von der Bestrahlungsstärke um 40-45% abgesenkt wird, gibt es wesentliche Unterschiede in der PHRR (*Abbildung 6.6*). Die PHRR von DGEBA/DMC-CF+DMPOAc-3-THIC ist bei niedrigem Wärmeeintrag um 53%,

die von DGEBA/DMC-CF+DDPO-3-THIC um 36% reduziert. Dies ist eine deutlich stärkere Reduzierung als bei DGEBA/DMC-CF+DOPO-3-THIC, das lediglich eine Reduzierung von ca. 20% erreicht. Beide aliphatisch flammgeschützten Komposite zeigen im Vergleich zu DGEBA/DMC-CF+DOPO-3-THIC eine etwas geringere Gasphasenaktivität, was sich in einer geringeren Reduzierung der THE/ML (um ca. 19-21% im Vergleich zu 25% für DGEBA/DMC-CF+DOPO-3-THIC) und einer geringeren Rauch- und CO- Freisetzung ausdrückt.

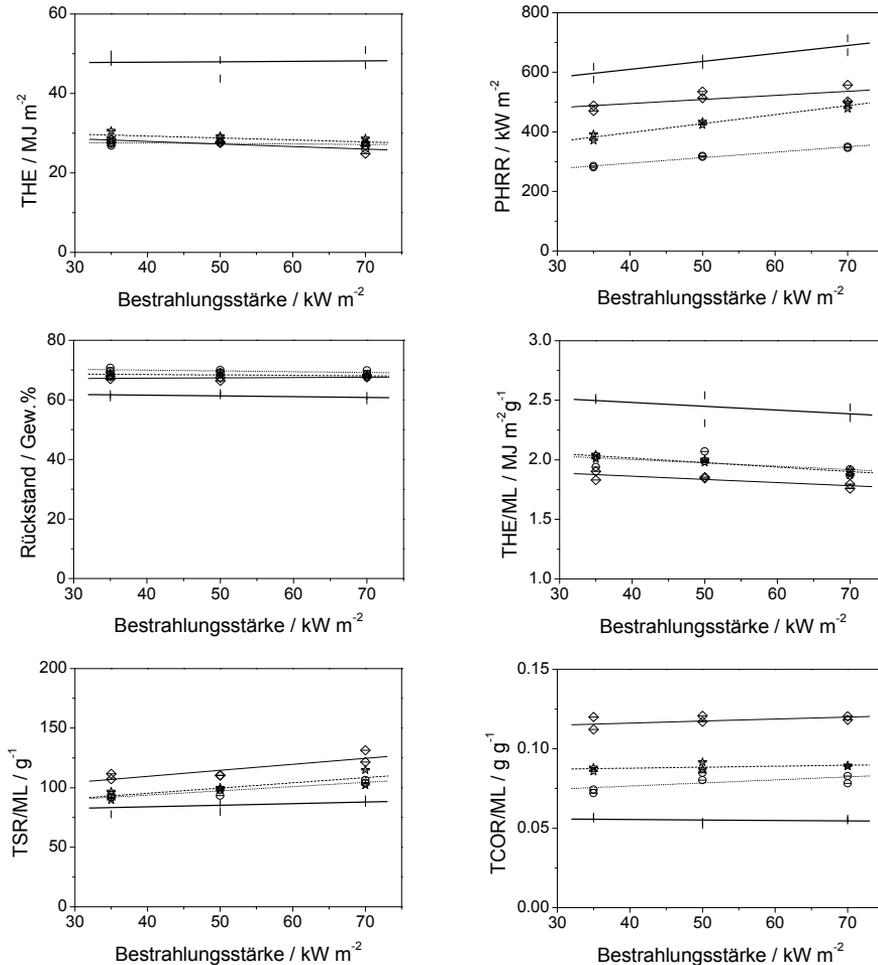


Abbildung 6.6 THE (Gesamtwärmefreisetzung), PHRR (maximale Wärmefreisetzung), Rückstand, THE/ML (effektive Verbrennungswärme), TSR/ML (effektive Rauchfreisetzung) und TCOR/ML (effektive CO-Freisetzung) bei verschiedenen Bestrahlungsstärken (35, 50 und 70 kW m⁻²): senkrechte Striche = DGEBA/DMC-CF, Kreise = DGEBA/DMC-CF+DMPOAc-3-THIC, Sterne = DGEBA/DMC-CF+DDPO-3-THIC, Rauten = DGEBA/DMC-CF+DOPO-3-THIC

Im Falle von DGEBA/DMC-CF+DMPOAc-3-THIC konnte nach Abzug des Massenanteils der Kohlefasern ein im Vergleich zu DGEBA/DMC-CF+DOPO-3-THIC leicht erhöhter

Rückstand (um 3,5 Gew.% bei 35 kW m⁻² und um 2,1 Gew.% bei 70 kW m⁻²) beobachtet werden, was für eine geringe Aktivität des Flammschutzmittels in der kondensierten Phase spricht. Bei DGEBA/DMC-CF+DDPO-3-THIC ist der Rückstand im Vergleich zu DGEBA/DMC-CF+DOPO-3-THIC ebenfalls leicht erhöht (um 1,7 Gew.% bei 35 kW m⁻² und um 0,8 Gew.% bei 70 kW m⁻²), aber nicht im gleichen Maße wie bei DGEBA/DMC-CF+DMPOAc-3-THIC. Dementsprechend ist der Festphasenmechanismus geringer als bei DGEBA/DMC-CF+DMPOAc-3-THIC. Die Ergebnisse zeigen klar, dass obwohl die Festphasenaktivität beider aliphatisch flammgeschützten Komposite gering ist, sie eine wesentliche Rolle in der Reduzierung der PHRR spielt, während ihr Einfluss auf die Reduzierung der THE unbedeutend ist. DGEBA/DMC-CF+DMPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC-CF+DDPO-3-THIC bilden zu Beginn des Brandes einen isolierenden Rückstand, der für die extrem niedrige PHRR (zwischen 53-50% für DGEBA/DMC-CF+DMPOAc-3-THIC, bzw. zwischen 36-29% für DGEBA/DMC-CF+DDPO-3-THIC) sorgt. Der relativ geringe Unterschied in der Höhe des Rückstandes am Brandende im Vergleich zu DGEBA/DMC-CF+DOPO-3-THIC zeigt aber auch, dass der Rückstand im weiteren Verlauf des Brandes an seiner isolierenden Funktion verliert und durchlässig wird für Pyrolysegas- und Wärmetransport, denn sonst wäre am Brandende mit mehr Rückstand zu rechnen. Die Pyrolyse und damit eine Zersetzung des Harzanteils wird also weiterhin fortgesetzt und immer mehr Probenmaterial verbrannt.

Bei der Untersuchung der Entflammbarkeit konnten weder DMPOAc-3-THIC noch DDPO-3-THIC den LOI von faserverstärktem DGEBA/DMC signifikant erhöhen (*Tabelle 6.3*). Die LOI-Werte sind lediglich um 1,1 und 1,9% im Vergleich zu DGEBA/DMC-CF erhöht. Diese Werte liegen streng genommen innerhalb oder nur leicht oberhalb der Fehlergrenze und ähneln dem Wert von DGEBA/DMC-CF+DOPO-3-THIC stark. In beiden Fällen handelt es sich um einen leichten antagonistischen Effekt, da die erhaltenen LOI-Werte unter den aus den Effekten der Einzelkomponenten liegenden Werte liegen. Im UL 94 erreichen beide Flammschutzmittel keine Verbesserung im Vergleich zu DGEBA/DMC-CF und DGEBA/DMC-CF+DOPO-3-THIC. Beide Komposite wurden mit HB bewertet.

Tabelle 6.3 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests von DGEBA/DMC-CF, DGEBA/DMC-CF+DMPOAc-3-THIC, DGEBA/DMC-CF+DDPO-3-THIC und DGEBA/DMC-CF+DOPO-3-THIC

| DGEBA/DMC-CF+ | / | DMPOAc-3-THIC | DDPOAc-3-THIC | DOPO-3-THIC |
|---------------|------|---------------|---------------|-------------|
| LOI / % ± 1,0 | 27,0 | 28,1 | 29,9 | 30,0 |
| UL 94 | HB | HB | HB | HB |

6.1.3 Effektivität der Flammschutzmittel in DGEBA/DMC-CF

In allen flammgeschützten Kompositen (mit Ausnahme von DGEBA/DMC-CF+DMPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC-CF+DDPO-3-THIC) konnte Gasphasenaktivität in Form von Flammenvergiftung als einziger Flammschutzmechanismus identifiziert werden. DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC bilden zusätzlich zur Gasphasenaktivität zu Beginn des Brandes durch Festphasenaktivität eine Schutzschicht gegen Wärme- und Pyrolysegastransport aus, die zu einer signifikanten Reduzierung der PHRR führt. Diese Schutzschicht ist

allerdings über den gesamten Brand hinweg nicht stark genug, um die Brandlast effektiv zu senken. Nach Petrella (*Abbildung 6.7*) zeigt sich, dass die Brandlast (THE), also das Risiko eines schnell wachsenden Feuers für alle Komposite unabhängig von der Bestrahlungsstärke in gleicher Größenordnung gesenkt wird. In der ersten Flammenschutzmittelgruppe schneidet DGEBA/DMC-CF+DPhPOAc-3-THIC hinsichtlich der Reduzierung des Risikos der Flammenausbreitung (PHRR/ t_{ig}) am besten ab, wobei die Effektivität mit steigender Bestrahlungsstärke noch zunimmt. DGEBA/DMC-CF+DOPO-3-THIC zeigt in dieser Gruppe auf Grund seiner höheren PHRR die schlechteste Performance und reduziert das Risiko der Flammenausbreitung bei niedriger Bestrahlungsstärke nur geringfügig und bei hoher Bestrahlungsstärke gar nicht. Das gleiche gilt für DGEBA/DMC-CF+DDPO-3-THIC aus der zweiten Flammenschutzmittelgruppe, wohingegen DGEBA/DMC-CF+DMPOAc-3-THIC auf Grund seiner niedrigen PHRR, sowohl bei niedriger, als auch bei hoher Bestrahlungsstärke eine Reduzierung der Flammenausbreitung bewirkt. Die Wirkung aller Flammenschutzmittel führt in allen Kompositen zu höheren LOI-Werten, im Vergleich zu ungeschütztem DGEBA/DMC-CF, jedoch reicht ihre Effektivität nicht aus, um den UL 94 zu verbessern. Alle Komposite werden mit HB klassifiziert.

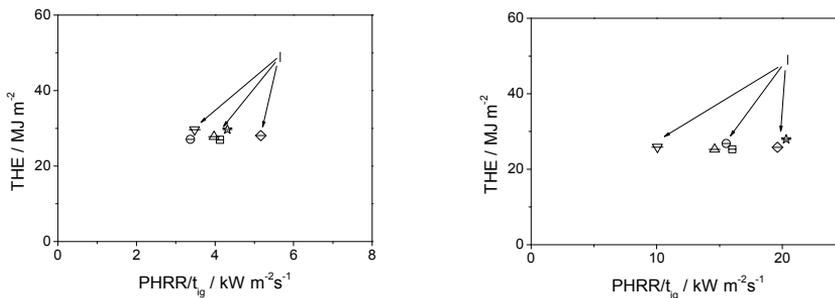


Abbildung 6.7 Abschätzung der Brandrisiken nach Petrella bei verschiedenen Bestrahlungsstärken mit gemittelten Werten (links: 35 kW m⁻², rechts: 70 kW m⁻²): senkrechte Striche = DGEBA/DMC, Rechtecke = DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC, umgekehrte Dreiecke = DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC, Rauten = DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC, Dreiecke = DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC, Kreise = DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC, Sterne = DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC

6.2 RTM6-CF mit den verschiedenen Flammenschutzmitteln

6.2.1 Glasübergangstemperaturen und mechanische Eigenschaften

Einflüsse auf Viskositätsänderungen der Harzmatrix nach Zugabe der Flammenschutzmittel waren gering, so dass alle Materialien mit dem VARTM-Verfahren hergestellt werden konnten. Die T_g von reinem RTM6-CF ($T_g = 488$ K) ist um 12 K geringer als bei nicht-faserverstärktem RTM6 ($T_g = 500$ K). Gleiche Effekte zeigten sich auch bei den flammgeschützten Kompositen im Vergleich zu den Reinharzen (*Tabelle 6.4*). Dies ist vermutlich wie bei DGEBA/DMC-CF auf die Schlichte der Fasern zurückzuführen. Grundsätzlich verringern sich die T_g s mit der Zugabe der Flammenschutzmittel, wie ebenfalls bei den Reinharzen beobachtet, auf Grund der Verringerung der Vernetzungsdichte. Im Falle von DOPOAc-3-THIC, DPhPOAc-3-THIC und DPhPO-3-THIC liegen die T_g s leicht unterhalb der für den Flugzeugbau erforderlichen Mindestgrenze von 453 K.

Tabelle 6.4 Glasübergangstemperatur (T_g bei 3 Hz), interlaminare Scherfestigkeit (ILSS) und interlaminare Risszähigkeit (G_{IC}) der flammgeschützten RTM6-CF basierten Materialien (für die übrigen Materialien liegen keine Ergebnisse vor)

| RTM6-CF+ | / | DOPOAc-3-THIC | DPhPOAc-3-THIC | DOPO-3-THIC | DPhPO-3-THIC | DDPO-3-THIC | DOPOAc-4-Penta |
|----------------------------|-----|---------------|----------------|-------------|--------------|-------------|----------------|
| $T_g \pm 2$ | 488 | 448 | 445 | 453 | 446 | 458 | 463 |
| ILSS / M Pa ± 5 | 67 | 62 | 71 | 57 | 68 | 67 | 60 |
| $G_{IC} / J m^{-2} \pm 50$ | 348 | 335 | 366 | 285 | 377 | 346 | 356 |

Die Einflüsse auf ILSS und G_{IC} sind gering (Tabelle 6.4). Lediglich bei DOPO-3-THIC und DOPOAc-4-Penta wird eine etwas schlechtere Faser-Matrix-Anbindung auf Grund von etwas niedrigeren ILSS-Werten indiziert. Beim G_{IC} ist tendenziell bei DOPO-3-THIC eine im Vergleich zu den übrigen Kompositen etwas stärkere Absenkung zu beobachten, die aber genau genommen, wie bei den übrigen Materialien, innerhalb des Fehlers liegt. Mit Zugabe der Flammschutzmittel wird die Mechanik also geringfügig bis gar nicht beeinflusst.

6.2.2 Brandverhalten

Das Brandrisiko für RTM6-CF wird durch Zugabe der Kohlefasern drastisch gesenkt. Im Vergleich zu reinem RTM6 zeigt das kohlefaserverstärkte RTM6-CF bei 35 kW m^{-2} einen um ca. 81% deutlich reduzierten Peak und eine um ca. 66% deutlich reduzierte THR (Abbildung 6.8).

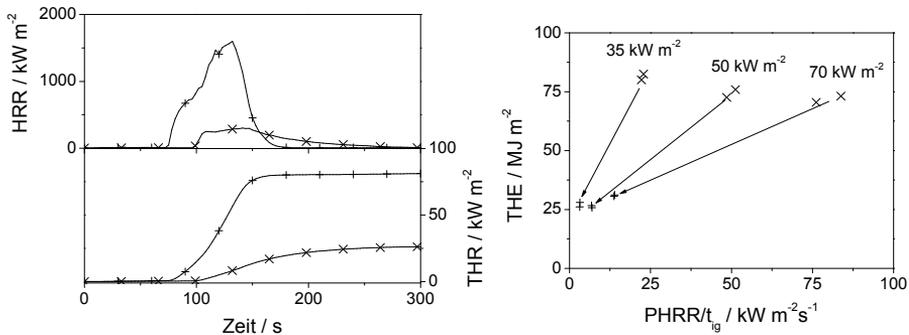


Abbildung 6.8 Wärmefreisetzungsraten (HRR) und Gesamtwärmefreisetzungsrate (THR) bei 35 kW m^{-2} und Abschätzung des Brandrisikos nach Petrella bei verschiedenen Bestrahlungsstärken Querstriche = DGEBA/DMC, senkrechte Striche = DGEBA/DMC-CF

Die Brenndauer verlängert sich signifikant. Das Komposit hinterlässt nach Abzug des Massenanteils an Kohlefasern keinen nennenswerten Rückstand. Brandlast (THE) und Flammenausbreitung ($PHRR/t_{ig}$) werden bei allen Bestrahlungsstärken signifikant herab gesenkt, wobei das Brandrisiko im Hinblick auf die Flammenausbreitung bei hoher Bestrahlungsstärke stärker reduziert wird, als bei niedriger Bestrahlungsstärke (Abbildung 6.8).

Im LOI erreicht RTM6-CF einen Wert von 33,2%. Dies ist eine Erhöhung um 8,2% im Vergleich zu reinem RTM6 (LOI = 25,0%), während der UL 94 keine Verbesserung in der

Klassifizierung bringt (beide HB), jedoch brennendes Abtropfen durch die Kohlefasern verhindert wird.

Das Brandverhalten im Cone Calorimeter nach Zugabe der Flammschutzmittel der ersten Gruppe (DOPOAc-3-THIC, DPhPOAc-3-THIC, DOPO-3-THIC und DPhPO-3-THIC) zu kohlefaserverstärktem RTM6 ist in *Abbildung 6.9* dargestellt. In *Tabelle 12.19* im Anhang sind die entsprechenden Zahlenwerte zusammen gefasst. Alle flammgeschützten Komposite zeigen das gleiche prinzipielle Brennverhalten, wie ungeschütztes RTM6-CF mit gleichmäßiger Flamme auf der gesamten Oberfläche und langsamem Abklingen des Brandes, das sich in lang gezogenen HRR-Kurven widerspiegelt. Der Peak der flammgeschützten Komposite ist niedriger, insbesondere bei hoher Bestrahlungsstärke, die THR ist ebenfalls niedriger als bei ungeschütztem RTM6-CF. Die t_{ig} für RTM6-CF+DOPOAc-3-THIC, RTM6-CF+DOPO-3-THIC und RTM6-CF+DPhPO-3-THIC entspricht in etwa der von RTM6-CF, wohingegen die t_{ig} für RTM6-CF+DPhPOAc-3-THIC stark verlängert ist. Dies entspricht einer höheren thermischen Stabilität, die bereits in dem nicht-faserverstärkten Äquivalent beobachtet wurde.

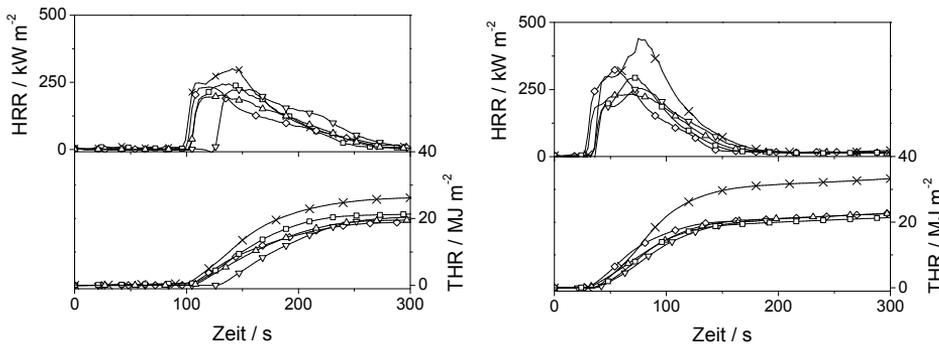


Abbildung 6.9 Wärmefreisetzungsrate (HRR) und Gesamtwärmefreisetzungsrate (THR) bei verschiedenen Bestrahlungsstärken (links: 35 kW m^{-2} , rechts: 70 kW m^{-2}): Kreuze = RTM6-CF, Rechtecke = RTM6-CF+DOPOAc-3-THIC, umgekehrte Dreiecke = RTM6-CF+DPhPOAc-3-THIC, Rauten = RTM6-CF+DPhPO-3-THIC

Die THE (*Abbildung 6.10*) ist bei allen flammgeschützten Kompositen gleich, allerdings abhängig vom Brandszenario mit einer geringeren Reduzierung bei niedriger Bestrahlungsstärke (um 24-28%) und einer höheren Reduzierung bei hoher Bestrahlungsstärke (um 35-39%). Die gleiche Abhängigkeit vom Brandszenario zeigt sich auch in der PHRR (Reduzierung um 21-32% bei 35 kW m^{-2} und um 30-47% bei 70 kW m^{-2}). Da die THE/ML für alle vier flammgeschützten Komposite gleich ist, weisen alle Flammschutzmittel die gleiche Gasphaseneffektivität auf.

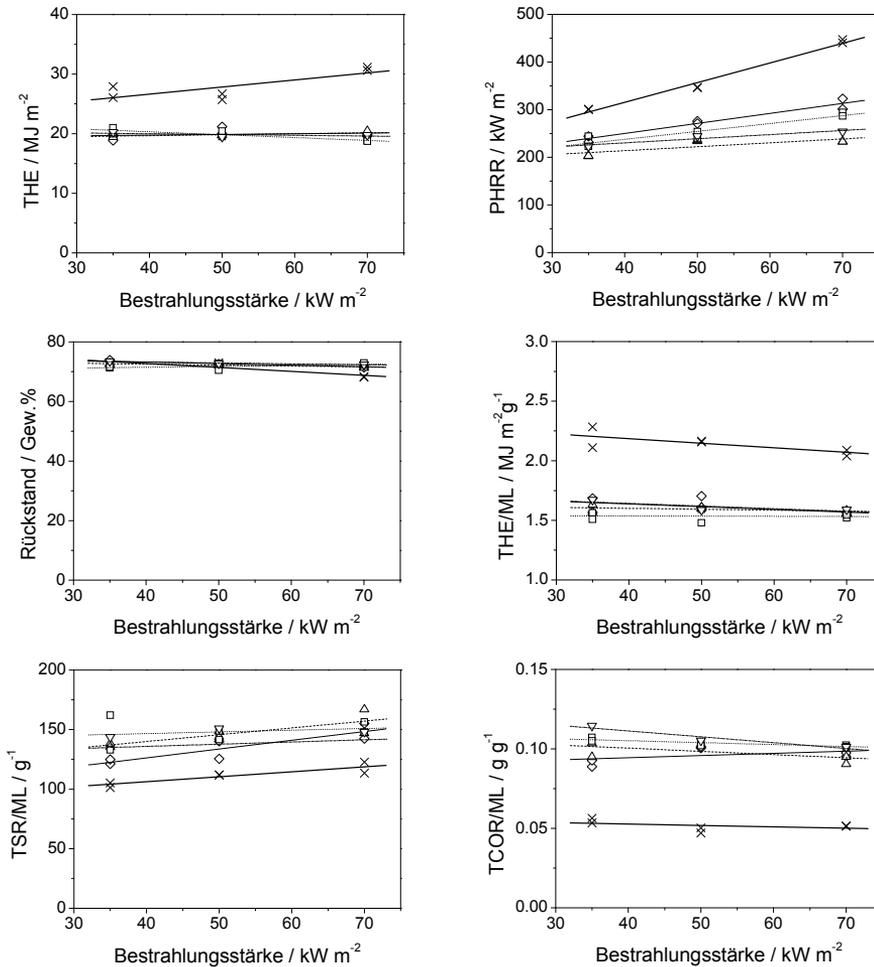


Abbildung 6.10 THE (Gesamtwärmefreisetzung), PHRR (maximale Wärmefreisetzung), Rückstand, THE/ML (effektive Verbrennungswärme), TSR/ML (effektive Rauchfreisetzung) und TCOR/ML (effektive CO-Freisetzung) bei verschiedenen Bestrahlungsstärken (35, 50 und 70 kW m⁻²): Kreuze = RTM6-CF, Rechtecke = RTM6-CF+DOPOAc-3-THIC, umgekehrte Dreiecke = RTM6-CF+DPPhPOAc-3-THIC, Rauten = RTM6-CF+DOPO-3-THIC, Dreiecke = RTM6-CF+DPPhPO-3-THIC

Die Reduzierung der THE/ML ist im Gegensatz zur THE und zur PHRR nicht von der Bestrahlungsstärke abhängig. Der Rückstand bleibt bei allen vier Kompositen mit steigender Bestrahlungsstärke gleich (Abbildung 6.10), während der Rückstand von RTM6-CF mit steigender Bestrahlungsstärke leicht absinkt. Bei niedriger Bestrahlungsstärke bilden alle Komposite in etwa die gleiche Menge an Rückstand wie RTM6-CF aus. Dies bedeutet, dass bei hoher Bestrahlungsstärke ein Festphasenmechanismus zum Wirken kommt, während bei niedriger Bestrahlungsstärke einzig der Gasphasenmechanismus der Flammschutzmittel die THE und die PHRR absenkt. Dies erklärt die Abhängigkeit der THE und PHRR vom Brandszenario. Die steigende Reduzierung der THE und der PHRR mit steigendem Wärmeeintrag ist also auf den bei hoher Bestrahlungsstärke entstehenden

Rückstand zurückzuführen. Da Rückstand und THE für alle Composite annähernd gleich sind und die unterschiedlich starke Reduzierung der PHRR bei 70 kW m^{-2} nicht auf den Fehler zurückzuführen ist, wird auf einen unterschiedlich starken Schutzeffekt des Rückstands geschlossen. Bei RTM6-CF+DOPO-3-THIC und RTM6-CF+DOPOAc-3-THIC ist dieser Schutzeffekt geringer (Reduzierung um 34%, bzw. 30%) als bei RTM6-CF+DPhPOAc-3-THIC und RTM6-CF+DPhPO-3-THIC (Reduzierung um 43%, bzw. 47%).

Bei den Entflammbarkeitstests schneiden alle flammgeschützten Composite deutlich besser ab als ungeschütztes RTM6-CF (*Tabelle 6.5*). Der LOI ist bei allen Compositen deutlich zwischen 14 und 26,6 % erhöht und im UL 94 erreichen alle, mit Ausnahme von RTM6-CF+DOPO-3-THIC, das mit V-1 klassifiziert wurde, eine V-0 Klassifizierung. Da alle LOI-Werte höher sind, als die aus der Addition der Einzelergebnisse zu erwartenden Werte, handelt es sich bei allen flammgeschützten Compositen um einen Synergismus aus der Wirkung der Kohlefasern und der Flammschutzmittel. Beide, auf DPhPO-basiert flammgeschützten Composite zeigen einen noch deutlich höheren LOI-Wert ($>10\%$), als die beiden auf DOPO-basiert flammgeschützten Composite. Die Entflammbarkeitsergebnisse zeigen eine außerordentliche Effektivität der Flammschutzmittel in RTM6-CF.

Tabelle 6.5 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests von RTM6-CF, RTM6-CF+DOPOAc-3-THIC, RTM6-CF+DPhPOAc-3-THIC, RTM6-CF+DOPO-3-THIC und RTM6-CF+DPhPO-3-THIC

| RTM6-CF+ | / | DOPOAc-3-THIC | DPhPOAc-3-THIC | DOPO-3-THIC | DPhPO-3-THIC |
|-------------------|------|---------------|----------------|-------------|--------------|
| LOI / % $\pm 1,0$ | 33,2 | 47,7 | 58,4 | 49,2 | 59,8 |
| UL 94 | HB | V-0 | V-0 | V-1 | V-0 |

Bei den Cone Calorimeter Ergebnissen der zweiten Flammschutzmittelgruppe (*Abbildung 6.11* und *Tabelle 12.19* im Anhang) sind deutliche Unterschiede zwischen den aliphatisch flammgeschützten Compositen RTM6-CF+DMPOAc-3-THIC und RTM6-CF+DDPO-3-THIC und dem aromatisch flammgeschützten RTM6-CF+DOPO-3-THIC zu erkennen. Bei allen Bestrahlungsstärken zeigt RTM6-CF+DOPO-3-THIC eine deutlich bessere Leistung mit einer niedrigeren PHRR und einer niedrigeren THR.

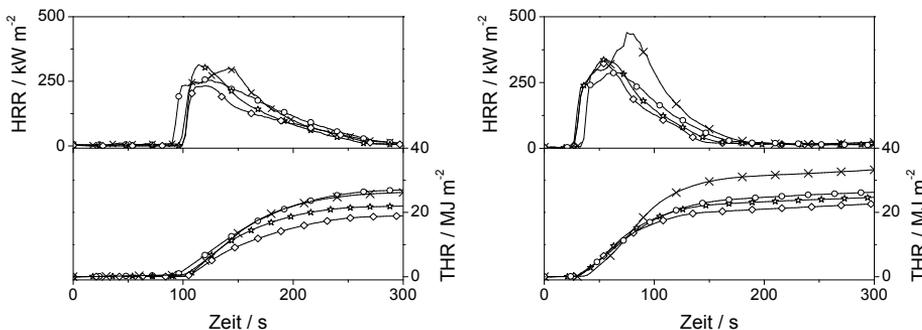


Abbildung 6.11 Wärmefreisetzungsrate (HRR) und Gesamtwärmefreisetzung (THR) bei verschiedenen Bestrahlungsstärken (links: 35 kW m^{-2} , rechts: 70 kW m^{-2}): Kreuze = RTM6-CF, Kreise = RTM6-CF+DMPOAc-3-THIC, Sterne = RTM6-CF+DDPO-3-THIC, Rauten = RTM6-CF+DOPO-3-THIC

Die Abhängigkeit vom Brandszenario durch Effekte aus dem Rückstand wird bei beiden aliphatisch flammgeschützten Kompositen besonders deutlich (*Abbildung 6.12*). Insbesondere bei RTM6-CF+DMPOAc-3-THIC ist bei 35 kW m^{-2} keine Verbesserung des Brandverhaltens zu beobachten. Die THE zeigt fast die gleiche Höhe wie ungeschütztes RTM6-CF mit einer minimalen Reduzierung von gerade 4%. Der Rückstand entspricht dem von RTM6-CF, was einen Festphasenmechanismus ausschließt. Die minimale Reduzierung der THE kommt also ausschließlich durch Flammenvergiftung zu Stande, wobei diese nicht besonders effektiv ist (Reduzierung der THE/ML um ca. 10%). Erst bei hoher Bestrahlungsstärke macht sich der bei nicht-faserverstärktem RTM6+DMPOAc-3-THIC sonst so starke Festphasenmechanismus bemerkbar. Der Rückstand von RTM6-CF+DMPOAc-3-THIC ist im Vergleich zu ungeschütztem RTM6-CF nach Abzug der Kohlefasern leicht erhöht, während die Reduktion der effektiven Verbrennungswärme (THE/ML) konstant bleibt. Die Rückstandserhöhung wirkt sich direkt auf die PHRR aus. Bei hoher Bestrahlungsstärke ist sie mehr als doppelt so stark reduziert (um ca. 39%) wie bei niedriger Bestrahlungsstärke (um ca. 18%). Da die Gasphaseneffektivität unabhängig vom Brandszenario ist, ist die deutliche Verbesserung der PHRR auf den Rückstand zurückzuführen. Auf Grund der vergleichsweise geringen Erhöhung des Rückstands von RTM6-CF+DMPOAc-3-THIC im Vergleich zu RTM6-CF wird bei der starken Reduzierung der PHRR auf eine effektive Schutzschicht des Rückstands geschlossen. Die starke Schutzwirkung wurde bereits bei nicht-faserverstärktem RTM6+DMPOAc-3-THIC beobachtet. Ein solcher Effekt ist auch bei RTM6-CF+DDPO-3-THIC bei hoher Bestrahlungsstärke zu beobachten. Da die PHRR lediglich um ca. 26% reduziert ist, fällt die Schutzfunktion des Rückstands deutlich geringer aus, als bei RTM6-CF+DMPOAc-3-THIC, obwohl die Menge an Rückstand beider Komposite annähernd gleich ist. Bei hoher Bestrahlungsstärke ist die Gasphasenaktivität von RTM6-CF+DDPO-3-THIC in etwa mit der von RTM6-CF+DMPOAc-3-THIC zu vergleichen (Reduktion um ca. 14%). Auch die THE beider Komposite ist in ihrer Höhe gleich. Bei niedriger Bestrahlungsstärke ist die effektive Verbrennungswärme von RTM6-CF+DDPO-3-THIC um ca. 20% reduziert, was der Reduzierung der THE (um ca. 21%) entspricht. Die Gasphasenaktivität ist deutlich höher als die von RTM6-CF+DMPOAc-3-THIC (Reduzierung der THE/ML um ca. 9%). Festphaseneffekte tragen bei niedriger Bestrahlungsstärke, wie bei RTM6-CF+DMPOAc-3-THIC nicht zur Verbesserung des Brandverhaltens bei. Dies zeigt, dass RTM6-CF+DDPO-3-THIC zwar den besseren Gasphasenmechanismus aufweist, dieser aber mit steigender Bestrahlungsstärke an Effektivität verliert. Im Gegensatz dazu besitzt RTM6-CF+DMPOAc-3-THIC den besseren Festphasenmechanismus, der sich vor allem bei hoher Bestrahlungsstärke bemerkbar macht. Im Vergleich zum aromatisch flammgeschützten RTM6-CF+DOPO-3-THIC schneiden beide Komposite bei allen Bestrahlungsstärken schlechter ab. Die wesentlich stärkere Gasphasenaktivität von DOPO-3-THIC im Vergleich zu DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC führt zu einer stärkeren Reduktion der Brandlast (THE). Selbst die PHRR wird im Gegensatz zu den beiden aliphatisch flammgeschützten Kompositen durch die hohe Gasphasenwirkung beeinflusst und entsprechend reduziert.

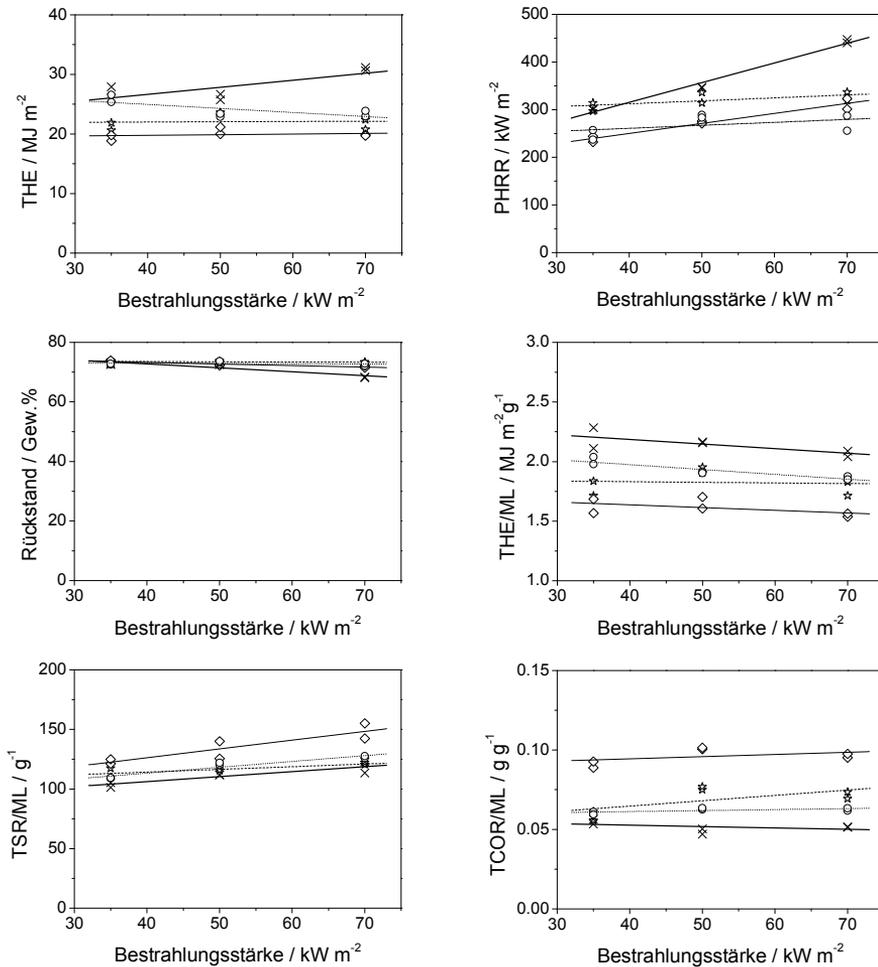


Abbildung 6.12 THE (Gesamtwärmefreisetzung), PHRR (maximale Wärmefreisetzung), Rückstand, THE/ML (effektive Verbrennungswärme), TSR/ML (effektive Rauchfreisetzung) und TCOR/ML (effektive CO-Freisetzung) bei verschiedenen Bestrahlungsstärken (35, 50 und 65 bzw. 70 kW m⁻²): Kreuze/dicke Linie = RTM6-CF, Kreise/Punkte = RTM6-CF+DMPOAc-3-THIC, Sterne/Striche = RTM6-CF+DDPO-3-THIC, Rauten/dünne Linie = RTM6-CF+DOPO-3-THIC

Die deutlich höhere Gasphasenaktivität von RTM6-CF+DOPO-3-THIC innerhalb dieser Gruppe spiegelt sich bei der Untersuchung der Entflammbarkeit wider (Tabelle 6.6). Einzig RTM6-CF+DOPO-3-THIC erreicht eine V-1 Klassifizierung, während beide aliphatisch flammgeschützten Composite keine Verbesserung des UL 94 zeigen (beide HB). Die geringe Gasphasenaktivität von RTM6-CF+DMPOAc-3-THIC führt zwar zu einem hohen LOI-Wert von 40,0%, aber der Wert liegt unter dem zu erwartenden Wert aus der Addition der Einzelergebnisse von Kohlefasern und Flammenschutzmittel. RTM6-CF+DDPO-3-THIC, das eine höhere Aktivität in der Gasphase aufzeigt, erreicht annähernd den Wert von RTM6-CF+DOPO-3-THIC (LOI = 48,3%). Jedoch reicht die Stärke der Gasphasenaktivität nicht aus, um auch den UL 94 zu verbessern. Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, dass

die Gasphasenaktivität die entscheidende Rolle bei der Entflammbarkeit, insbesondere im Hinblick auf den UL 94 spielt und für eine V-Klassifizierung sehr hohe LOI-Werte benötigt werden.

Tabelle 6.6 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests von RTM6-CF, RTM6-CF +DMPOAc-3-THIC, RTM6-CF +DDPO-3-THIC und RTM6-CF+DOPO-3-THIC

| RTM6-CF+ | / | DMPOAc-3-THIC | DDPO-3-THIC | DOPO-3-THIC |
|---------------|------|---------------|-------------|-------------|
| LOI / % ± 1,0 | 33,2 | 40,0 | 48,3 | 49,2 |
| UL 94 | HB | HB | HB | V-1 |

In *Abbildung 6.13* und *Abbildung 6.14* sind die Cone Calorimeter Ergebnisse der dritten Flammschutzmittelgruppe im Vergleich zu ungeschütztem RTM6-CF dargestellt. In *Tabelle 12.19* im Anhang sind die entsprechenden Zahlenwerte zusammengefasst. RTM6-CF+DOPOAc-4-Penta zeigt das gleiche prinzipielle Brennverhalten, wie RTM6-CF+DOPOAc-3-THIC und ungeschütztes RTM6-CF.

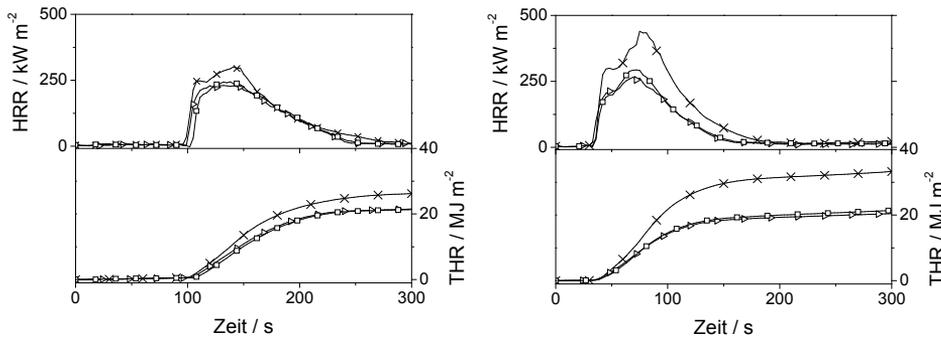


Abbildung 6.13 Wärmefreisetzungsrate (HRR) und Gesamtwärmefreisetzung (THR) bei verschiedenen Bestrahlungsstärken (links: 35 kW m⁻², rechts: 70 kW m⁻²): Kreuze = RTM6-CF, Rechtecke = RTM6-CF+DOPOAc-3-THIC, gekippte Dreiecke = RTM6-CF+DOPOAc-4-Penta

Sowohl THE, als auch PHRR von RTM6-CF+DOPOAc-4-Penta sind im Vergleich zu RTM6-CF deutlich reduziert. Dabei zeigt sich für beide Werte eine Abhängigkeit von vom Brandszenario. Die Reduzierung der THE steigt mit steigendem Wärmeeintrag von 23 auf 39% an, die der PHRR von 27 auf 39%. Die THE/ML ist reduziert, TSR/ML und TCOR/ML sind dagegen stark erhöht, was auf einen intensiven Gasphasenmechanismus schließen lässt. Die Gasphaseneffektivität bleibt auch bei steigender Bestrahlungsstärke relativ konstant. Da bei niedriger Bestrahlungsstärke im Vergleich zu RTM6-CF kein erhöhter Rückstand zu beobachten ist, werden THE und PHRR einzig durch Gasphaseneffekte reduziert. Bei hoher Bestrahlungsstärke kommt zusätzlich ein Festphasenmechanismus hinzu, da der Rückstand im Vergleich zu RTM6-CF höher ist. Dieser sorgt für eine deutlich stärker reduzierte THE und PHRR im Vergleich zu niedrigen Bestrahlungsstärken. Da alle gemessenen Werte von RTM6-CF+DOPOAc-4-Penta denen von RTM6-CF+DOPOAc-3-THIC innerhalb des Fehlers gleichen, ist von einer gleichen Effektivität beider Flammschutzmittel in RTM6-CF auszugehen. Beide Flammschutzmittel

wirken sich in gleicher Weise und in gleicher Abhängigkeit vom Brandszenario auf das Brandverhalten von kohlefaserverstärktem RTM6 aus.

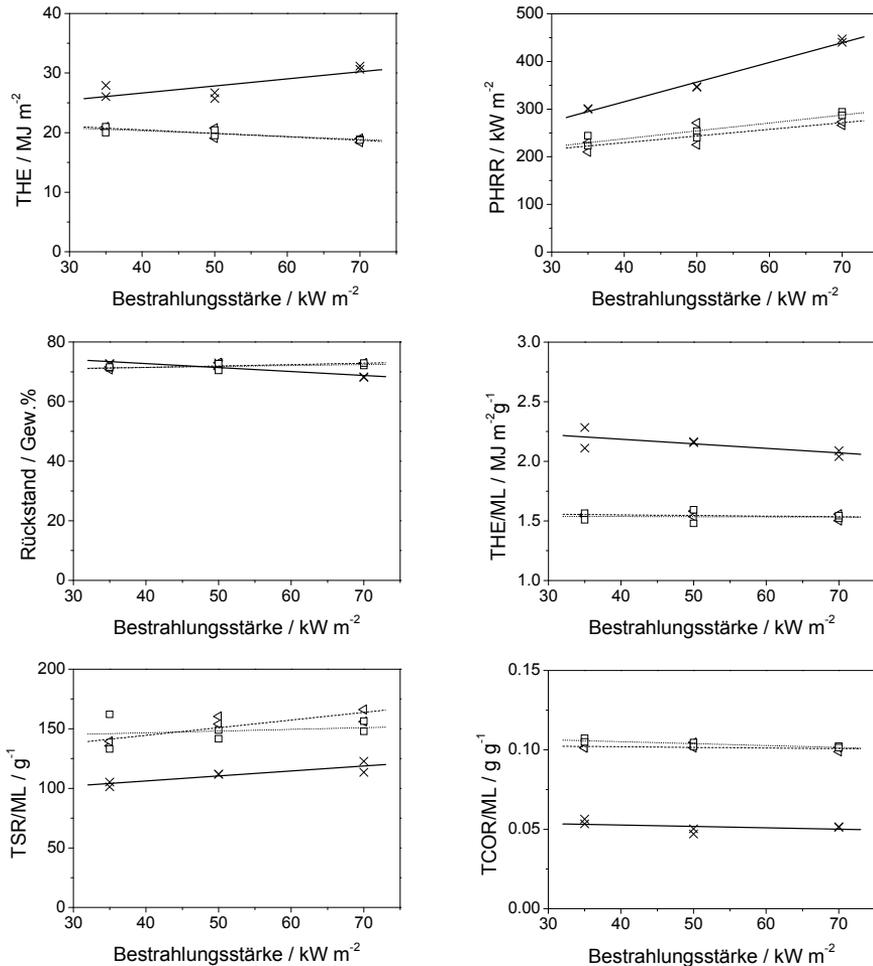


Abbildung 6.14 THE (Gesamtwärmefreisetzung), PHRR (maximale Wärmefreisetzung), Rückstand, THE/ML (effektive Verbrennungswärme), TSR/ML (effektive Rauchfreisetzung) und TCOR/ML (effektive CO-Freisetzung) bei verschiedenen Bestrahlungsstärken (35, 50 und 70 kW m⁻²): Kreuze/dicke Linie = RTM6-CF, gekippte Dreiecke/Striche = RTM6-CF+DOPOAc-4-Penta, Rechtecke/Punkte = RTM6-CF+DOPOAc-3-THIC

Im LOI zeigt RTM6-CF+DOPOAc-4-Penta einen im Vergleich zu RTM6-CF deutlich erhöhten Wert von 45,3% (Tabelle 6.7). Bei diesem Wert handelt es sich wie bei RTM6-CF+DOPOAc-3-THIC um einen synergistischen Effekt zwischen Kohlefasern und Flammenschutzmittel. Aus der Verbesserung durch die Einzelkomponenten nach simpler Superposition wäre ein Wert um 40,6% zu erwarten. Im UL 94 Test wird RTM6-CF+DOPOAc-4-Penta wie RTM6-CF+DOPOAc-3-THIC mit V-0 klassifiziert

Tabelle 6.7 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests von RTM6-CF, RTM6-CF +DOPOAc-4-Penta und RTM6-CF +DOPOAc-3-THIC

| RTM6-CF+ | / | DOPOAc-4-Penta | DOPOAc-3-THIC |
|---------------|------|----------------|---------------|
| LOI / % ± 1,0 | 33,2 | 45,3 | 47,7 |
| UL 94 | HB | V-0 | V-0 |

6.2.3 Effektivität der Flammschutzmittel in RTM6-CF

Die Zugabe der Flammschutzmittel beeinflusst das Brandverhalten von kohlefaserverstärktem RTM6 unterschiedlich. Das Fehlen einer Festphasenwirkung bei niedriger Bestrahlungsstärke führt bei den Flammschutzmitteln der ersten Gruppe zu einer geringeren Reduzierung der Brandlast (Abbildung 6.15)

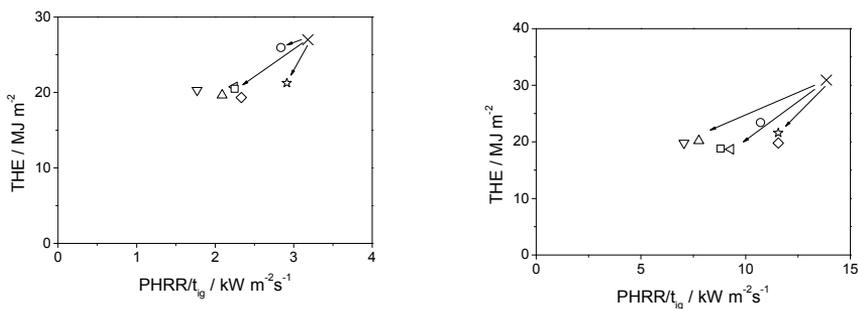


Abbildung 6.15 Abschätzung der Brandrisiken nach Petrella bei verschiedenen Bestrahlungsstärken mit gemittelten Werten (links: 35 kW m⁻², rechts: 70 kW m⁻²): Kreuze = RTM6, Rechtecke = RTM6+DOPOAc-3-THIC, umgekehrte Dreiecke = RTM6+DPhPOAc-3-THIC, Rauten = RTM6+DOPO-3-THIC, Dreiecke = RTM6+DPhPO-3-THIC, Kreise = RTM6+DMPOAc-3-THIC, Sterne = RTM6+DDPO-3-THIC, gekippte Dreiecke = RTM6+DOPOAc-4-Penta

im Vergleich zu hohem Wärmeeintrag, wo die Kombination aus Flammenvergiftung und Festphasenaktivität sowohl die Brandlast als auch das Risiko eines schnell wachsenden Feuers stärker herabsenkt. Bei hoher Bestrahlungsstärke fällt DOPO-3-THIC von den anderen in Hinblick auf die Flammenausbreitung etwas ab. Die Gasphasenaktivität äußert sich in sehr hohen LOI-Werten und V-0, bzw. V-1 Klassifizierungen in der Entflammbarkeit. In der zweiten Flammschutzmittelgruppe wurde für DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC ebenfalls Flammenvergiftung nachgewiesen, die Gasphaseneffektivität der beiden aliphatischen Flammschutzmittel ist jedoch wesentlich geringer als für das aromatische Flammschutzmittel DOPO-3-THIC. Dies macht sich in geringeren LOI-Werten und der schlechteren HB-Klassifizierung im UL 94 bemerkbar. Die bei hoher Bestrahlungsstärke identifizierte Festphasenaktivität von DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC führt zu einer Reduzierung der PHRR, da der Rückstand eine schützende Wirkung gegen Wärme- und Hydrolysegastransport besitzt. Dies spiegelt sich in einer Reduzierung der Flammenausbreitung wider. Obwohl DOPO-3-THIC auch bei hoher Bestrahlungsstärke die bessere Gasphasenaktivität zeigt, ist die Kombination aus Flammenvergiftung und

Festphasenaktivität von DDPO-3-THIC ausreichend, um annähernd die gleiche Effektivität wie DOPO-3-THIC zu zeigen, während DMPOAc-3-THIC in seiner Performance hinter den beiden zurück bleibt. DOPOAc-4-Penta aus der dritten Flammschutzmittelgruppe zeigt eine nahezu identische Effektivität zu DOPOAc-3-THIC, sowohl in der Entflammbarkeit, als auch im Cone Calorimeter.

6.3 Einfluss der Kohlefasern auf die flammgeschützten Harze

Wie bereits in Abschnitt 6.1.2 und 6.2.2 für die ungeschützten Reinharze und Composite gezeigt wurde, führt die Einführung von Kohlefasern zu einer drastischen Reduzierung des Brandrisikos bei allen flammgeschützten Materialien in beiden Harzen. Sowohl die Brandlast (THE) als auch das Risiko eines schnell wachsenden Feuers (PHRR/t_{ig}) werden stark verringert. In DGEBA/DMC-CF werden Effektivität und Wirkungsweise der Flammschutzmittel im Vergleich zu nicht-faserverstärktem DGEBA/DMC nicht wesentlich verändert. In *Abbildung 6.16* sind die Effektivitäten der Flammschutzmittel in Form der Reduktion der THE und THE/ML bezogen auf ungeschütztes DGEBA/DMC, bzw. DGEBA/DMC-CF dargestellt. Die Reduktion der THE ist sowohl im Reinharz als auch im Komposit weitgehend unabhängig vom Brandszenario. Die Gasphasenwirkung der Flammschutzmittel (THE/ML) ist im Reinharz und im Komposit relativ gleich stark und in beiden Materialgruppen weitgehend unabhängig vom Brandszenario. Lediglich bei DGEBA/DMC-CF+DMPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC-CF+DDPO-3-THIC ist eine etwas geringere Gasphaseneffektivität im Vergleich zu den entsprechenden Reinharzen zu beobachten. Dies steht in direktem Zusammenhang mit dem Festphasenmechanismus beider Flammschutzmittel. Sowohl im Reinharz als auch im Komposit zeigen beide Flammschutzmittel Wechselwirkungen in der kondensierten Phase, die sich in erhöhtem Rückstand widerspiegeln.

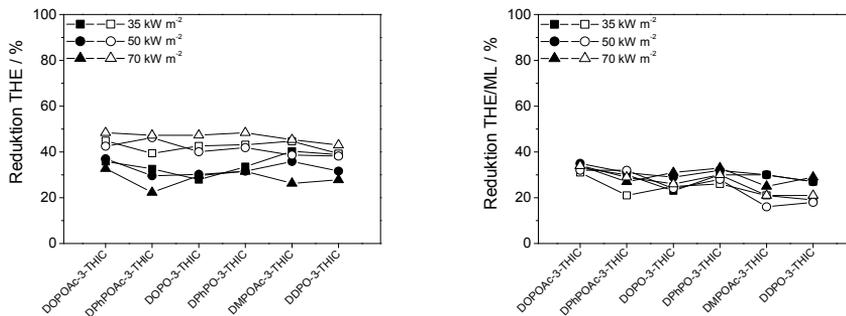


Abbildung 6.16 Effektivitäten der einzelnen Flammschutzmittel in DGEBA/DMC-basierten Materialien ausgedrückt durch die Reduktion der THE und THE/ML im Verhältnis zu ungeschütztem DGEBA/DMC, bzw. DGEBA/DMC-CF bei 35, 50 und 70 kW m⁻²: gefüllte Symbole = Reinharze, offene Symbole = Komposite (Werte ermittelt aus Mittelwerten der einzelnen Messungen)

In den Kompositen ist die Festphasenaktivität jedoch so gering, dass sie keine zusätzliche Auswirkung auf die THE hat, die nicht zusätzlich reduziert wird. Im Gegenteil dazu zeigen die nichtfaserverstärkten Äquivalente eine höhere Festphasenaktivität, welche dementsprechend in einer stärkeren Reduzierung der THE resultiert. Dies bedeutet, dass

die Kohlefasern Festphasenaktivitäten, sprich die Ausbildung von Rückstand erschweren. Dies ist durch den hohen Anteil an Kohlefasern zu erklären, der die Morphologie und die thermischen Eigenschaften (z.B. höhere Wärmeausbreitung) des Rückstands stark verändert. Die Anordnung der Kohlefasern ermöglicht es der Probe, an den Kanten Luftsauerstoff zu ziehen. Dadurch kommt es zur teilweise thermo-oxidativen Zersetzung innerhalb des Polymers. Die Pyrolyse ist nicht mehr 100%ig anaerob. Dies führt dazu, dass Phosphor verstärkt zu Polyphosphaten oxidiert wird. Damit steht entsprechend weniger Phosphor zur Verfügung, um mit der Polymermatrix zu reagieren und den Rückstand zu erhöhen.

In RTM6 wirken die Flammschutzmittel bei niedrigem Wärmeeintrag am effektivsten in den Reinharzen (*Abbildung 6.17*). Die im Vergleich zur THE der Komposite deutlich stärker reduzierte THE der Reinharze ist einzig auf die von der Bestrahlungsstärke abhängige Gasphasenaktivität zurückzuführen, da die Brennstoffspeicherung im Rückstand im Verhältnis zu ungeschütztem RTM6 vom Brandszenario unabhängig bei allen Bestrahlungsstärken gleich ist. Bei hohem Wärmeeintrag gleicht sich die THE der Komposite (mit Ausnahme von RTM6-CF+DMPOAc-3-THIC und RTM6-CF+DDPO-3-THIC) an die THE der Reinharze an und die Flammschutzmittel sind in Hinblick auf die Reduzierung der Brandlast (THE) in Reinharzen und Kompositen gleich effektiv.

Der bereits bei den DGEBA/DMC-Kompositen festgestellte Einfluss der Kohlefasern auf Festphasenaktivitäten der Flammschutzmittel, wird bei den RTM6-Kompositen noch deutlicher. Im Gegensatz zu den Reinharzen geben die Komposite bei niedriger Bestrahlungsstärke fast den kompletten Brennstoff in die Gasphase ab. Die Festphasenaktivität wird nahezu ausgeschaltet. Bei hoher Bestrahlungsstärke wird im Verhältnis zu ungeschütztem RTM6-CF mehr Brennstoff in der kondensierten Phase gespeichert, der für die Flammschutzmittel der ersten Gruppe in etwa der Menge der Reinharze entspricht. Währenddessen ist die Gasphasenaktivität der Flammschutzmittel bei jeder Bestrahlungsstärke konstant. Hier wird der Einfluss der durch die Kohlefasern verursachten Verschiebung der anaeroben Pyrolyse hin zu thermo-oxidativer Zersetzung besonders deutlich. Bei niedriger Bestrahlungsstärke spielt die bei den DGEBA/DMC-Kompositen vorgestellte Verschiebung zu thermo-oxidativer Zersetzung eine entscheidende Rolle. Hier ist die Heizrate am niedrigsten und die thermische Zersetzung am langsamsten. Die Brenndauer wird demzufolge länger als bei hoher Bestrahlungsstärke. In die Pyrolysezone gelangt nun verstärkt Luftsauerstoff, der den Phosphor oxidiert. Es bildet sich ein im Rückstand verbleibendes Polyphosphatnetzwerk, das den Phosphor fest einbindet und somit Vernetzungsreaktionen mit dem Harz oder Flammenvergiftung in der Gasphase unterbindet. Dies äußert sich in verminderten Festphasen- und Gasphasenaktivitäten der Flammschutzmittel, die bei niedriger Bestrahlungsstärke in allen Kompositen geringer sind als bei den Reinharzen. Bei hoher Bestrahlungsstärke ist die Brenndauer hingegen auf Grund der höheren Wärmeeinstrahlung kürzer, da die Heizrate höher ist. Damit wird die Brandgeschwindigkeit größer. Der Abbau verschiebt sich nun wieder zu anaerober Zersetzung, so dass der Phosphor insbesondere in der kondensierten Phase die gleiche Wirkungsweise entfaltet wie in den Reinharzen. Dies führt zu mehr Rückstand, durch den die THE gesenkt wird. Da die Gasphasenaktivitäten der Flammschutzmittel in den Kompositen weitgehend unabhängig vom Brandszenario sind, ist

die höhere Effektivität der Flammschutzmittel bei hoher Bestrahlungsstärke im Gegensatz zu den Reinharzen einzig auf Festphasenmechanismen zurückzuführen.

Bei Flammschutzmitteln, die über Intumescenz wirken, ist der Einfluss der Kohlefasern noch signifikanter. DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC zeigen in den Reinharzen die stärkste Reduktion der THE, die auf einen voluminösen, stark intumescierenden Rückstand zurückzuführen ist. Dabei werden zwischen 60 bis 65% des Brennstoffs im Rückstand gespeichert. In den Kompositen hingegen wird die THE sehr viel schwächer reduziert. Bei 35 kW m^{-2} beträgt die Differenz zwischen der THE von Reinharz und Komposit im Falle von DMPOAc-3-THIC ca. 60%, im Falle von DDPO-3-THIC ca. 40%. Da bei der Untersuchung des Brandverhaltens in Abschnitt 5.2.4 Gasphasenaktivität ausgeschlossen wurde, ist die hohe Reduzierung der THE beider Reinharze einzig auf den hohen, intumescierenden Rückstand zurückzuführen. In den Kompositen hingegen wird auch bei hoher Bestrahlungsstärke kein höherer Rückstand im Vergleich zu den anderen Flammschutzmitteln beobachtet. Intumescenz findet nicht statt. Dies ist auf die dichte Packung der Kohlefasern zurückzuführen. Durch die enge Anordnung der einzelnen CF-Schichten ist nicht genügend Platz, um einen zellulären, sich aufblähenden Rückstand auszubilden. Auch thermo-oxidative Zersetzung spielt, wie bei den übrigen Kompositen eine wichtige Rolle. Da beide Komposite eine nur sehr schwache Gasphasenaktivität zeigen, bleibt höchstwahrscheinlich der Großteil des Phosphors zwischen den Kohlefasern in Form von Polyphosphaten zurück.

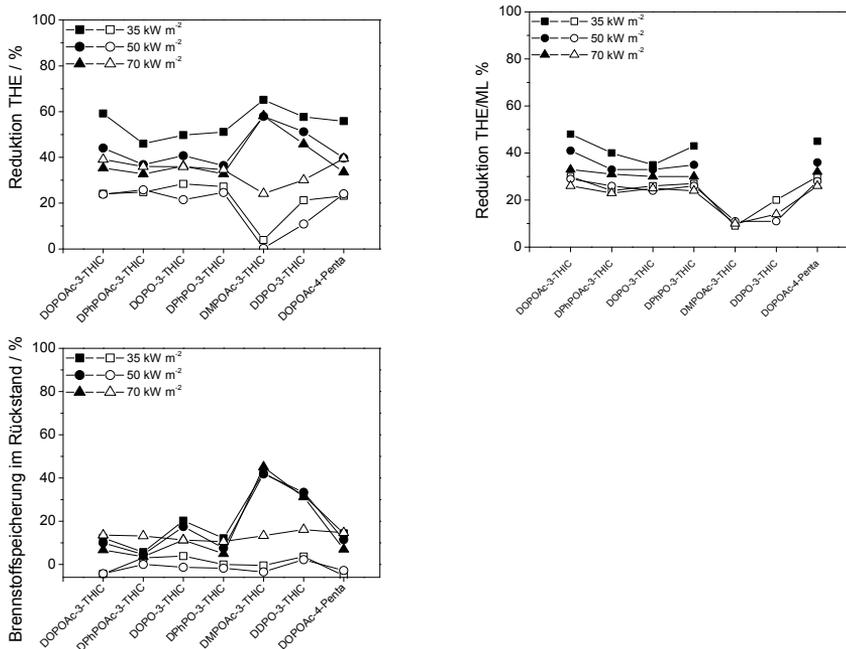


Abbildung 6.17 Effektivitäten der einzelnen Flammschutzmittel in RTM6-basierten Materialien ausgedrückt durch die Reduktion der THE, THE/ML und Brennstoffspeicherung im Rückstand im Verhältnis zu ungeschütztem RTM6, bzw. RTM6-CF bei 35, 50 und 70 kW m^{-2} : gefüllte Symbole = Reinharze, offene Symbole = Komposite (Werte ermittelt aus Mittelwerten der einzelnen Messungen)

In der Entflammbarkeit werden die LOI-Werte mit Einführung der Kohlefasern stark erhöht. In der ersten Flammschutzmittelgruppe führt dies in beiden Harzen (und in der dritten Flammschutzmittelgruppe in RTM6) zu Superpositionen, bzw. Synergismen der Effekte der Einzelkomponenten. In der zweiten Flammschutzmittelgruppe werden hingegen in beiden Harzen antagonistische Effekte im LOI festgestellt. Dies ist auf die schwächere Gasphasenaktivität zurückzuführen. Über einem LOI-Wert von 40 % werden im UL 94 V-Klassifizierungen erreicht. Da die LOI-Werte der flammgeschützten Komposite von DGEBA/DMC unter 40 % liegen, erreichen sie (mit Ausnahme von DGEBA/DMC-CF+DOPOAc-3-THIC) weiterhin keine V-Klassifizierung.

7 Zusammenfassung

Epoxidharze finden auf Grund ihrer ausgezeichneten Verarbeitungs- und Materialeigenschaften ein immer breiteres Anwendungsspektrum. Insbesondere im Automobil- und Flugzeugbau nimmt der Einsatz von Epoxidharzen in Form von Faserverbundwerkstoffen stetig zu. Die meisten Epoxidharze sind auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung leicht brennbar und müssen daher in vielen Anwendungsbereichen flammgeschützt werden. Auf Grund toxischer und ökologischer Bedenken gegenüber halogenhaltigen Flammschutzmitteln geht der Trend immer mehr hin zu phosphorhaltigen Flammschutzmitteln als adäquate Alternative. Die Wirkung von Flammschutzmitteln ist dabei nicht nur abhängig von ihrer chemischen Struktur, sondern auch von der sie umgebenden Harzmatrix und Additiven. Oft werden mit der Verwendung von Flammschutzmitteln Verschlechterungen anderer Eigenschaften, insbesondere mechanischer Eigenschaften, erkauf. Der Forschungsbedarf nach wirksamen Flammschutzmitteln, die ohne Einbußen in anderen Eigenschaften optimal an die Harzmatrix und eventuelle Additive angepasst sind, ist daher groß. Studien über die systematische Untersuchung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen sind bis heute jedoch selten.

Um diese Lücke zu schließen, wurden in der vorliegenden Arbeit Wirkungsmechanismen neuartiger oligomerer additiver phosphorhaltiger Flammschutzmittel in zwei im Automobil- und Flugzeugbau gebräuchlichen Epoxidharzen aufgeklärt und das Brandverhalten beider Harze charakterisiert. Durch systematische Variation der chemischen Umgebung am Phosphoratom wurden wichtige Erkenntnisse über Wechselwirkungen mit der Harzmatrix und die daraus resultierenden Unterschiede in der Effektivität der Flammschutzmittel gewonnen. Des Weiteren wurden die Wirkungsweisen der Flammschutzmittel in beiden mit Kohlefasern verstärkten Harzen untersucht und deren Effizienz mit den nicht-faserverstärkten Äquivalenten verglichen.

Bei den Epoxidharzen handelte es sich zum einen um Diglycidylether von Bisphenol A (DGEBA) gehärtet mit cycloaliphatischem 2,2'-Dimethyl-4,4'-methyl-bis-(cyclohexylamin) (DMC) und zum anderen um das kommerziell erhältliche Einkomponentensystem RTM6, das sich aus Tetraglycidylmethyldianilin als Epoxid und den zwei aromatischen Härtern (Methylen-bis-(2,6-diethylanilin) und Methylen-bis-(2,6-diisopropylanilin) zusammensetzt. Die Flammschutzmittel DOPOAc-3-THIC, DPhPOAc-3-THIC, DOPO-3-THIC, DPhPO-3-THIC, DMPOAc-3-THIC, DDPO-3-THIC und DOPOAc-4-Penta, die sich durch unterschiedliche Grundkörper und Modifikationen in der Phosphorgruppe unterscheiden, sind durch ihre sternförmige Struktur gut mit der Harzmatrix mischbar und ihr Einfluss auf die Mechanik ist sehr gering. Die Glasübergangstemperaturen werden moderat verringert.

Prinzipiell wurden für alle Flammschutzmittel sowohl Gasphasenaktivitäten in Form von Flammenvergiftung, als auch Aktivitäten in der kondensierten Phase in Form von Vernetzungsreaktionen zwischen den Phosphorgruppen der Flammschutzmittel und der Harzmatrix nachgewiesen. Aus den Ergebnissen wird zum einen ersichtlich, dass die verschiedenen Flammschutzmittel je nach chemischer Umgebung am Phosphoratom

innerhalb ein und derselben Harzmatrix unterschiedliche Wirkungsweisen zeigen. Zum anderen ist die Wirkungsweise ein und desselben Flammschutzmittels je nach Harzmatrix unterschiedlich.

In DGEBA/DMC wirken alle Flammschutzmittel hauptsächlich in der Gasphase durch Flammenvergiftung. Für DOPOAc-3-THIC und DPhPOAc-3-THIC ist dies der einzige Flammschutzmechanismus. Bei den übrigen Flammschutzmitteln konnten zusätzlich Interaktionen in der kondensierten Phase nachgewiesen werden. DOPO-3-THIC und DPhPO-3-THIC zeigen sehr leichte Wechselwirkungen mit der Harzmatrix, wodurch ein minimal erhöhter Rückstand gebildet wird. Die Festphasenaktivität hat jedoch keinen Einfluss auf die Effektivität und der Gasphasenmechanismus dominiert. Bei DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC führen Vernetzungsreaktionen zwischen Phosphor und der Harzmatrix zu einem im Vergleich zu den anderen Flammschutzmitteln hohen Rückstand, der sich vor allem auf eine stärkere Absenkung der PHRR auswirkt. Die Brandlast (THE) wird hingegen nicht stärker als bei den übrigen Flammschutzmitteln gesenkt. Demnach stellen die hohen Rückstände vor allem eine gute Schutzschicht gegen Wärme- aber weniger gegen Pyrolysegastransport dar und Flammschutz wird vor allem durch Flammenvergiftung erreicht. Der überwiegende Mechanismus der Flammenvergiftung aller Flammschutzmittel in DGEBA/DMC ist maßgebend für die Ergebnisse der Entflammbarkeit. Der LOI in allen flammgeschützten Materialien wird im Vergleich zu ungeschütztem DGEBA/DMC zwischen 2,3 und 5,2 % erhöht. Der UL 94 bleibt davon weitgehend unbeeinflusst. Alle Materialien werden, wie das ungeschützte Harz mit HB, der schlechtesten Klassifizierung bewertet.

In RTM6 sind die Flammschutzmittel effektiver als in DGEBA/DMC, da sie die Brandlast stärker absenken. Dies wird bei DOPOAc-3-THIC, DPhPOAc-3-THIC, DOPO-3-THIC, DPhPO-3-THIC und DOPOAc-4-Penta durch eine Kombination aus Flammenvergiftung und Rückstandserhöhung erreicht. Für DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC konnten Gasphasenaktivitäten hingegen ausgeschlossen werden. Beide Flammschutzmittel interagieren ausschließlich in der kondensierten Phase von RTM6. Hier führen die Wechselwirkungen bei beiden Flammschutzmitteln zu einer Änderung in der Viskosität der kondensierten Phase, wodurch die Rückstände während des Brandes stark aufblähen, d.h. intumeszieren. Elementaranalysen zeigen, dass dadurch fast der gesamte Phosphor in der kondensierten Phase eingebunden wird. Die Intumeszenz der Rückstände wirkt zusätzlich zum Entzug von Brennstoff aus der Gasphase als Schutzschicht gegen Wärme- und Pyrolysegastransport, wodurch beide Flammschutzmittel trotz fehlender Gasphasenaktivität zu den effektivsten Flammschutzmitteln in RTM6 zählen. Die Wirkung aller Flammschutzmittel ist abhängig vom Brandszenario. Im Cone Calorimeter konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass alle Flammschutzmittel bei moderaten Brandbedingungen, wie sie beim Brandbeginn vorherrschen, effektiver sind, als bei hohen. Dies wird durch die Gasphasenaktivität verursacht, die bei niedriger Bestrahlungsstärke höher ist. Die Kombination aus Gas- und Festphasenaktivität von DOPOAc-3-THIC, DPhPOAc-3-THIC, DOPOAc-4-Penta, DOPO-3-THIC und DPhPO-3-THIC führt zu einer deutlichen Verbesserung der Entflammbarkeit, mit deutlich höheren LOI-Werten (Erhöhung zwischen 9,2 und 21,5 %) und größtenteils V-0 Klassifizierungen, der bestmöglichen Klassifizierung im UL 94, wohingegen die alleinige Festphasenaktivität von DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-

THIC zwar ebenfalls zu höheren LOI-Werten führt (um 9,5 bzw. 5,8 %), aber nicht für eine V-0 Klassifizierung im UL 94 ausreicht.

Ob die Flammschutzmittel in der Gasphase oder der kondensierten Phase oder in beiden agieren und wie stark, hängt im Wesentlichen von vier Faktoren ab: von der strukturellen Beschaffenheit der Harzmatrix, von den Abbauparametern der Harze, von der hydrolytischen Stabilität der Phosphorgruppen in den Flammschutzmitteln und von der chemischen Umgebung am Phosphor. Die Ergebnisse dieser Studie zeigen, dass das Zusammenspiel dieser vier Faktoren, in erster Linie großen Einfluss auf die Wirkung der Flammschutzmittel in der kondensierten Phase hat, denn Vernetzungsreaktionen zwischen Flammschutzmittel und Harz treten nur dann auf, wenn für eine bestimmte reaktive Phosphorgruppe der passende Reaktionspartner aus der Harzmatrix bereit steht. P-OH Gruppen aus dem Flammschutzmittel reagieren dabei mit OH Gruppen aus der Harzmatrix, P-CH=CH₂ Gruppen mit Doppelbindungen von allylischen Aminogruppen und P-H Gruppen mit N-H Gruppen. P-CH=CH₂ und P-H Gruppen reagieren ausschließlich mit der teilweise zersetzten Harzmatrix von RTM6, während P-OH Gruppen mit der unzersetzten oder teilweise zersetzten Matrix beider Harze reagieren. Eine Voraussetzung für das Zustandekommen einer Reaktion ist das zeitgleiche nebeneinander Vorliegen der entsprechenden Reaktionspartner in der kondensierten Phase. Auf Grund der vier oben genannten Einflussgrößen, ist dies nicht immer der Fall. Da beide Harze während des thermischen Abbaus Wasser freisetzen, wird die thermische Stabilität der Flammschutzmittel in den Harzen vor allem durch die Hydrolysebeständigkeit der Phosphorsubstituenten bestimmt. P-O-C Bindungen werden daher vor den eigentlich thermisch instabileren P-C Bindungen gebrochen, bzw. hydrolysiert, aus denen P-OH Gruppen als erste reaktive Spezies hervorgehen. P-CH=CH₂ und P-H Gruppen werden aus P-C Bindungen gebildet, aber erst bei höheren Temperaturen. Wann die Hydrolyse der P-O-C Bindungen stattfindet, hängt von der Art der Phosphorsubstituenten ab. Es wurde bewiesen, dass aromatische P-O-C Bindungen stabiler sind als aliphatische und größere Substituenten die P-O-C Bindung stärker stabilisieren, als kleine. Demnach beginnt der thermische Abbau beider flammgeschützten Harze in der Reihenfolge des Zusatzes von: DMPOAc-3-THIC < DDPO-3-THIC < DOPO-3-THIC < DPhPO-3-THIC < DOPOAc-3-THIC = DPhPOAc-3-THIC < DOPOAc-4-Penta. Die gebildeten P-OH Gruppen reagieren nun entweder mit den sekundären OH Gruppen aus dem unzersetzten Harz oder mit OH Gruppen aus der teilweise abgebauten Harzmatrix. DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC sind die beiden einzigen Flammschutzmittel, die neben einer signifikanten Rückstandserhöhung in RTM6 auch in der kondensierten Phase von DGEBA/DMC aktiv sind, denn die Hydrolyse der P-O-C Bindungen beginnt weit vor der thermischen Zersetzung der Harze. Die gebildeten P-OH Gruppen verestern sofort mit den sekundären OH Gruppen beider noch unzersetzten Harze. Reaktionen anderer reaktiver Phosphorspezies finden bei höheren Temperaturen in geringem Maße zwischen P-H und N-H Gruppen in der kondensierten Phase von RTM6 statt, wobei P-N Bindungen geformt werden. Die leicht flüchtigen Aminoverbindungen aus dem Härter von DGEBA/DMC werden hauptsächlich in die Gasphase freigesetzt und reagieren daher nicht mit P-H. Wie stark Wechselwirkungen zwischen Harz und Flammschutzmittel bei DOPOAc-3-THIC, DPhPOAc-3-THIC, DOPO-3-THIC und DPhPO-3-THIC auftreten, hängt im Wesentlichen vom thermischen Abbau der beiden Harze ab, denn diese vier Flammschutzmittel sind thermisch stabiler als DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC und der Abbau überlappt

stärker oder schwächer mit dem der beiden Harze. Aufgrund der chemischen Struktur von Epoxid und Härter beginnt der thermische Abbau von DGEBA/DMC bei niedrigeren Temperaturen als RTM6 und vor dem der Flammschutzmittel. Dadurch kommt es erst gegen Ende des thermischen Abbaus zu einer geringeren Überlagerung mit dem Abbau der Flammschutzmittel. Im Falle von DOPOAc-3-THIC und DPhPOAc-3-THIC ist der Abbau des Harzes weitgehend abgeschlossen, bevor reaktive Phosphorgruppen im Flammschutzmittel gebildet werden. Vernetzungsreaktionen in der kondensierten Phase treten demnach nicht auf. Der Abbau von DOPO-3-THIC und DPhPO-3-THIC überlappt etwas stärker mit dem von DGEBA/DMC, daher sind leichte Wechselwirkungen in der kondensierten Phase zu beobachten. Diese sind aber so gering, dass sie sich nicht auf die Effektivität beider Flammschutzmittel auswirken. Der Abbau von RTM6 überlappt wesentlich stärker mit dem der vier Flammschutzmittel und alle Flammschutzmittel sind in diesem Harz festphasenaktiv. Der Rückstand nimmt entsprechend mit steigender Überlappung in der Reihenfolge $RTM6+DPhPOAc-3-THIC < RTM6+DPhPO-3-THIC < RTM6+DOPOAc-3-THIC < RTM6+DOPO-3-THIC$ zu. Da die Phosphorgruppen dieser vier Flammschutzmittel sich in ihrer Struktur relativ ähnlich sind, stimmt der Anstieg im Rückstand gut mit dem Anstieg in der Oxidationszahl am Phosphor überein. Der geringste Rückstand von $RTM6+DPhPOAc-3-THIC$ ist vor allem auf das Fehlen einer hydrolysierbaren P-O-C Bindung im Flammschutzmittel zurückzuführen. Hier finden hauptsächlich Wechselwirkungen zwischen P-CH=CH₂ und allylischen Aminoverbindungen, bzw. P-H und N-H Gruppen statt. DOPOAc-3-THIC, DOPO-3-THIC und DPhPO-3-THIC wechselwirken über alle drei reaktiven Phosphorspezies mit der Harzmatrix von RTM6.

Die Untersuchung der Pyrolyse und des Brandverhaltens zeigt, dass die verschiedenen Grundkörper keinen signifikanten Beitrag zur Flammschutzwirkung leisten. Dies wird vor allem beim Vergleich der Flammschutzmittel DOPOAc-3-THIC und DOPOAc-4-Penta in RTM6 deutlich, die sich bei gleicher Phosphorgruppe stark in ihrem Grundkörper unterscheiden. Sowohl die thermische Stabilität, als auch das Brandverhalten und die Effektivität der Flammschutzmittel unterscheiden sich in beiden Systemen nicht voneinander.

Bei der Untersuchung der kohlefaserverstärkten Komposite wurde gezeigt, dass sich die Kohlefasern bei der Verbrennung wie ein inerter Füllstoff verhalten und das Brandrisiko drastisch herabsenken, auch bei den ungeschützten Harzen. Der LOI in beiden ungeschützten Kompositen, DGEBA/DMC-CF und RTM6-CF, wird im Vergleich zu den Reinharzen mit Einführung der Kohlefasern stark erhöht (um 6,6 bzw. 8,2 %). Dies ist auf den Austausch von 60 Vol.% brennbaren Polymers durch inertes Material zurückzuführen. Die Zugabe von Kohlefasern allein reicht jedoch nicht aus, um den UL 94 zu verbessern. Beide ungeschützten Komposite werden wie ihre nicht-faserverstärkten Äquivalente mit HB klassifiziert. In den flammgeschützten Kompositen haben die Kohlefasern bei niedriger Bestrahlungsstärke massiven Einfluss auf die Wirkungsweisen und die Effizienz der Flammschutzmittel, wenn diese in den Reinharzen von DGEBA/DMC oder RTM6 festphasenaktiv sind (DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC in DGEBA/DMC, bzw. alle Flammschutzmittel in RTM6). Die anaerobe Pyrolyse verschiebt sich auf Grund der Kohlefasern hin zu einer thermo-oxidativen Zersetzung. Der Phosphor wird verstärkt zu Polyphosphaten oxidiert und steht Vernetzungsreaktionen mit der Harzmatrix nicht mehr zur Verfügung. Daher wird im Vergleich zum ungeschützten Komposit kein erhöhter

Rückstand ausgebildet und Flammenvergiftung wird zum Hauptflammschutzmechanismus, wobei diese allerdings geringer ist, als bei den Reinharzen. Dies ist ebenfalls eine Folge der Polyphosphatbildung, da dadurch auch für die Gasphase weniger Phosphor bereitgestellt wird. Daraus ergibt sich im Vergleich zu den Reinharzen bei niedriger Bestrahlungsstärke eine geringere Effizienz der Flammschutzmittel in diesen Kompositen. Bei hohem Wärmeeintrag erreichen die Flammschutzmittel in etwa die gleiche Effektivität wie die nicht-faserverstärkten Äquivalente, da auf Grund der höheren Heizrate und der damit verbundenen kürzeren Brenndauer der Abbau des Materials wieder in Richtung anaerober Zersetzung verschoben wird. Durch die dichte Packung der einzelnen Kohlefaserschichten wird die Ausbildung von Intumeszenz, wie sie im Falle von DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC in RTM6 beobachtet wurde, bei allen Bestrahlungsstärken gänzlich ausgeschaltet. Die Effektivität der Flammschutzmittel, die hauptsächlich über die Gasphase agieren (DOPOAc-3-THIC, DPhPOAc-3-THIC, DOPO-3-THIC und DPhPO-3-THIC in DGEBA/DMC), werden durch die Kohlefasern nicht beeinflusst. Hier ist die Wirkungsweise sowohl der Reinharze, als auch der Komposite unabhängig vom Brandszenario.

Wie oben bereits erwähnt, reicht die Zugabe von 60 Vol.% Kohlefasern allein nicht aus, um den UL 94 zu verbessern, während der LOI bereits dadurch stark erhöht wird. Eine Verbesserung des UL 94 erfordert einen ausreichenden Flammschutz. Dies ist der Fall in den, mit DOPOAc-3-THIC, DPhPOAc-3-THIC, DOPO-3-THIC, DPhPO-3-THIC und DOPOAc-4-Penta flammgeschützten RTM6-Kompositen, die alle mit V-0/V-1 bewertet werden. Die Kombination aus Kohlefasern und Flammschutzmittel wirkt sich außerdem synergistisch auf den LOI aus. Alle Komposite erreichen außergewöhnlich hohe Werte zwischen 45,3 und 59,8 %. Die Komposite von DGEBA/DMC erreichen (bis auf DGEBA/DMC-CF+DOPOAc-3-THIC) keine Verbesserung im UL 94, obwohl teilweise synergistische Effekte im LOI beobachtet wurden. Die Werte liegen jedoch unter denen der RTM6-Komposite zwischen 30,0 und 37,2 %. Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, dass sehr hohe LOI-Werte (> 40 %) erforderlich sind, um V-Klassifizierungen zu erreichen. Bei DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC wird bei der Kombination aus Kohlefasern und Flammschutzmittel in beiden Harzen ein Antagonismus im LOI beobachtet, was sich auch auf den UL 94 auswirkt. Keines dieser Komposite erreicht eine V-Klassifizierung. Dies ist auf die geringere Gasphasenaktivität im Vergleich zu den übrigen flammgeschützten Kompositen zurückzuführen.

Im Falle von DGEBA/DMC besteht weiterer Verbesserungsbedarf, da keines der untersuchten Flammschutzmittel die Ergebnisse der Entflammbarkeit insbesondere bezogen auf den UL 94 verbessert. Durch Erhöhung des Phosphoranteils kann dies sehr wahrscheinlich erreicht werden, wobei allerdings größere Einbußen in der Mechanik zu erwarten sind. Hinsichtlich des thermischen Abbaus sind dann Flammschutzmittel vorzuziehen, die wie DOPOAc-3-THIC und DPhPOAc-3-THIC die thermische Stabilität möglichst wenig beeinflussen.

In RTM6 erzielen alle Flammschutzmittel hinsichtlich der Entflammbarkeit eine beachtliche Verbesserung, sowohl im LOI, als auch im UL 94. Hinsichtlich der Reduzierung der Brandlast führt erhöhte Festphasenaktivität weder zu einer signifikanten Verbesserung, noch zu einer signifikanten Verschlechterung in der Effektivität der Flammschutzmittel. Eine Erhöhung der Festphasenaktivität ist auf Grund der Erhöhung der Anzahl

hydrolyseinstabiler P-O-C Bindungen, aber immer verbunden mit einer Verringerung der thermischen Stabilität. Dies erhöht das Risiko der Flammenausbreitung, was besonders gut am Beispiel von DOPO-3-THIC deutlich wird. Daher sind Flammschutzmittel mit überwiegend hydrolyseresistenten P-C Bindungen statt P-O-C Bindungen, wie bei DPhPOAc-3-THIC, DOPOAc-3-THIC und DOPOAc-4-Penta, für RTM6 die geeigneteren Flammschutzmittel. DMPOAc-3-THIC und DDPO-3-THIC, die durch die aliphatischen Phosphorsubstituenten die thermische Stabilität noch stärker herabsenken, sind daher trotz starker Intumeszenz am wenigsten für den Einsatz in einem bulk-RTM6-Harz geeignet. Für intumeszierende Beschichtungen, z.B. auf Metallen, wären diese beiden Flammschutzmittel in Kombination mit RTM6 jedoch bestens einsetzbar.

Da Kohlefasern Festphasenreaktionen mindern und Intumeszenz gar unterdrücken, sind in beiden kohlefaserverstärkten Epoxidharzen eindeutig Flammschutzmittel vorzuziehen, die hauptsächlich in der Gasphase arbeiten.

Durch detaillierte Aufklärung des Abbauverhaltens und der daraus resultierenden Flammschutzmechanismen neuartiger oligomerer auf Phosphor basierender Flammschutzmittel als halogenfreie Alternative, wurden wichtige Erkenntnisse zur allgemeinen Wirkungsweise von Flammschutzmitteln in Epoxidharzen gewonnen. Zusammen mit der ausführlichen Beurteilung des Brandverhaltens unter Berücksichtigung verschiedener Brandszenarien wurden wichtige Grundlagen für die Weiterentwicklung zukünftiger Flammschutzmittel geschaffen.

8 Summary

Due to their excellent processing ability and material properties epoxy resins are used in a wide range of application. Particularly in the automotive and aviation industries, the use of epoxy resins as fibre reinforced composites is steadily increasing. Due to their chemical composition most epoxy resins are highly flammable, making the addition of a flame retardant essential. For toxicological and environmental reasons, halogen-containing flame retardants are increasingly being replaced by phosphorous-containing alternatives. The efficiency of flame retardants is dependent, not only on their own chemical structure, but also on the surrounding polymer matrix and additives. The use of flame retardants often leads to the deterioration of other properties, namely mechanical properties. The demand for efficient flame retardants, which are perfectly adapted for a certain polymer matrix and possible additives without influencing other properties, is high. Studies about the systematic investigation of structure-property relationships are, to this day, still lacking.

To fill this gap, this study investigates the reaction mechanisms of different novel oligomeric additive flame retardants based on phosphorous, which are incorporated in two different epoxy resins suitable either for the automotive industry or for the aviation industry. Furthermore, the burning behaviour was characterised in detail. By systematic variation of the chemical environment around the phosphorous atom in the flame retardants, important insights into the interactions with the epoxy matrix and the resulting differences in the efficiency of the flame retardants were attained. Additionally, the mode of action of the flame retardants in the carbon fibre reinforced epoxy resins was investigated and compared with their efficiency in the non-reinforced counterparts.

One epoxy system chosen was based on the diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) cured with the aliphatic hardener 2,2'-dimethyl-4,4'-methylenebis(cyclohexylamine) (DMC) used in the automotive industry. The other epoxy system was RTM6, a commercially available monocomponent system consisting mainly of the tetra-functional tetraglycidylmethylenedianiline as the epoxide and methylene-bis(2,6-diethylaniline) and methylene-bis(2,6-diisopropylaniline) as the aromatic hardeners. The flame retardants DOPAc-3-THIC, DPhPOAc-3-THIC, DOPO-3-THIC, DPhPO-3-THIC, DMPOAc-3-THIC, DDPO-3-THIC and DOPOAc-4-Penta are differentiated by their ground bodies and the modification of the phosphorous groups. Due to the star-shaped structure of the flame retardants they are nicely miscible with the epoxy matrix and their influence in the mechanical properties is low. The glass transition temperatures are, however, lowered moderately.

In principle, all flame retardants act in the gas phase via flame inhibition and in the condensed phase via cross-linking reactions of the phosphorous groups with the epoxy matrix. On the one hand, within one epoxy resin the action of the different flame retardants is strongly dependent on the chemical surrounding the phosphorous. On the other hand, the action of a single flame retardant is strongly dependent on the epoxy resin into which it is incorporated.

In DGEBA/DMC all flame retardants mainly act in the gas phase. For DOPOAc-3-THIC and DPhPOAc-3-THIC, this is the only identified flame retarding mechanism. For the other flame retardants, some additional condensed phase interactions were observed. DOPO-3-THIC and DPhPO-3-THIC show very subtle interactions with the epoxy matrix. However, the increase in residue is so little that no influence in the efficiency of the flame retardant by the condensed phase activity was observed and flame inhibition is the dominant mechanism. In contrast, the early cross-linking reactions between phosphorous and epoxy matrix in DMPOAc-3-THIC and DDPO-3-THIC lead to a significant increase in residue. This affects the PHRR, in particular, which is strongly decreased. The decrease in fire load (THE) on the other hand is not greater compared to the other flame retardants. Therefore, the higher residues form a protection layer on the surface of the burning material, which works sufficiently well against heat transport, but less than sufficiently against pyrolysis gas transport and the efficiency of the flame retardants is mainly caused by flame inhibition. The predominant mechanism of flame inhibition of all flame retardants influences the performance in the flammability testing. The LOI is increased between 2.3 and 5.2 % in comparison to unprotected DGEBA/DMC, but the UL 94 remains unaffected. All materials are, like neat DGEBA/DMC, rated with HB, the worst classification in this test.

In RTM6 the flame retardants are more effective, since they decrease the fire load more strongly. In the case of DOPOAc-3-THIC, DPhPOAc-3-THIC, DOPO-3-THIC, DPhPO-3-THIC and DOPOAc-4-Penta, this is achieved by a combination of flame inhibition and increase in residue. For DMPOAc-3-THIC and DDPO-3-THIC gas phase activity is not observed. Both flame retardants act exclusively in the condensed phase of RTM6. There, strong intumescence was observed as a consequence of changes in the viscosity of the condensed phase of both systems. Elemental analyses show that almost all phosphorous is captured in the condensed phase. The intumescence of the residues lead, in addition to the decrease in the potential available fuel, to the formation of a protection layer which works sufficiently well against heat and pyrolysis gas transport. Although without flame inhibition, both flame retardants are among the most efficient flame retardants in RTM6.

The action of all flame retardants is dependent on the fire scenario. In the cone calorimeter it was proven that the flame retardants work more efficiently at moderate fire conditions, such as the start of a fire. This is due to the gas phase activity, which is higher at low external heat flux. The combination of gas and condensed phase action of DOPOAc-3-THIC, DPhPOAc-3-THIC, DOPO-3-THIC, DPhPO-3-THIC and DOPOAc-4-Penta lead to significant enhancement in flammability with clearly increased LOI values (+ 9.2 to 21.5 %) and mostly V-0 classifications, the best ones, in the UL 94. The sole condensed phase action of DMPOAc-3-THIC and DDPO-3-THIC led to smaller increases in the LOIs (+ 9.5 and 5.8 %) but, these flame retardants did not yield a material efficient enough to reach a V-classification in the UL 94.

The occurrence and the efficiency of gas phase or condensed phase activity in the different flame retardants is strongly dependent on four factors: firstly the structural nature of the epoxy resin, secondly the decomposition temperatures of the epoxy resin, thirdly the hydrolytic stability of the phosphorous groups and fourthly chemical environment of the phosphorous in the flame retardants. The results of this study show that the interplay of these four factors mainly affect the action of the flame retardants in the condensed phase. Cross-linking reactions only occur, if reactive phosphorous groups and appropriate reaction

partners of the epoxy matrix are present at the same time and temperature, respectively. Three types of reactive phosphorous groups were identified: P-OH, P-CH=CH₂ and P-H groups. While P-OH groups react with OH groups from the undecomposed or partially decomposed epoxy matrix, P-CH=CH₂ and N-H groups react with allylic double bonds and P-H groups and N-H groups, respectively, exclusively from the partially decomposed epoxy resin. Since the different reactive groups are formed at different stages of the thermal decomposition, not all reaction partners are always coexistent in the condensed phase at the same time. Since both epoxy resins release water during thermal decomposition, the decomposition of the flame retardants is primarily dependent on the hydrolysis stability of the phosphorous substituents. Therefore, P-O-C bonds are hydrolysed and P-OH groups are formed as first reactive groups of the flame retardants. P-C=CH₂ and P-H groups result from P-C bonds. Since P-C bonds are resistant to hydrolysis, they are broken at higher temperatures than P-O-C bonds and the resulting active phosphorous groups are formed later than P-OH. At what temperature the hydrolysis of the P-O-C bonds occurs is dependent on the kind of phosphorous substituents in the flame retardants. It was proven that aromatic P-O-C bonds are more stable than aliphatic ones and bigger substituents stabilise the bond more than smaller ones. Consequently, the thermal decomposition of the flame retarded epoxy resins starts in the order of the addition of: DMPOAc-3-THIC < DDPO-3-THIC < DOPO-3-THIC < DPhPO-3-THIC < DOPOAc-3-THIC = DPhPOAc-3-THIC < DOPOAc-4-Penta. The P-OH groups formed react either with secondary OH groups from the undecomposed or with OH groups from the partially decomposed epoxy matrix. DMPOAc-3-THIC and DDPO-3-THIC are the only flame retardants which are, next to a strong increase in residue in RTM6, also significantly active in the condensed phase of DGEBA/DMC. Due to the very low hydrolytic stability of the aliphatic phosphorous substituents these two flame retardants begin to decompose at much lower temperatures than both epoxy resins. The P-OH groups formed react immediately with the secondary OH groups of both undecomposed epoxy resins. Reactions with other reactive phosphorous species at higher temperatures occur in moderation between P-H and N-H groups of partially decomposed RTM6 under the formation of P-N groups. However the amino derivatives from the hardener of DGEBA/DMC are highly volatile. Therefore they are mainly released in the gas phase and do not react with P-H. The intensity of interactions between flame retardant and epoxy resins in the case of DOPOAc-3-THIC, DPhPOAc-3-THIC, DOPO-3-THIC, DPhPO-3-THIC and DOPOAc-4-Penta are strongly dependent on the decomposition temperatures of both epoxy resins, since all of these flame retardants are more thermally stable than DMPOAc-3-THIC and DDPO-3-THIC and their decomposition overlaps stronger or weaker with those of DGEBA/DMC and RTM6. Due to the chemical structure of epoxide and hardener, the thermal decomposition of DGEBA/DMC starts at lower temperatures compared to RTM6 and the flame retardants. Thus, only at the end of the decomposition of DGEBA/DMC does an overlap with the decompositions of the flame retardants arise. In the case of DOPOAc-3-THIC and DPhPOAc-3-THIC the decomposition of DGEBA/DMC is completed well before appropriate reactive groups from the flame retardants are formed so cross-linking reactions do not take place. The decomposition of DOPO-3-THIC and DPhPO-3-THIC overlaps more strongly with that of DGEBA/DMC, thus few interactions in the condensed phase were observed. Furthermore, these interactions are so weak, that they do not contribute to the efficiency of the two flame retardants. The thermal decomposition of RTM6 overlaps much stronger with those of the flame retardants,

therefore all flame retardants are active in the condensed phase of this resin. The residue increases according to the increase in overlap in the order: RTM6+DPhPOAc-3-THIC < RTM6+DPhPO-3-THIC < RTM6+DOPOAc-3-THIC < RTM6+DOPO-3-THIC. Since the phosphorous groups in these four flame retardants are quite similar in chemical structure, the increase in residue is in good agreement with the increase in the oxidation state of the phosphorous. The lower lowest residue of RTM6+DPhPOAc-3-THIC within this group is due in particular to the lack of P-O-C bonds in the flame retardant. In this system interactions between P-CH=CH₂ and allylic amino derivatives and between P-H and N-H only can occur, while in the other three systems interactions of all three reactive phosphorous species and the epoxy matrix take place.

The investigation of the pyrolysis and the burning behaviour also shows that the different ground bodies of the flame retardants do not contribute to the flame retarding performance. This becomes particularly apparent when comparing DOPOAc-3-THIC and DOPOAc-4-Penta in RTM6. Both flame retardants differ only in the ground body, but not in the phosphorous group. The thermal stability, the burning behaviour and the efficiency of the two flame retardants are similar in both flame retardants.

Carbon fibre behaves like inert filler when added to the flame retarded epoxy resins. It drastically decreases the fire risk in both, the flame retarded and the non-protected thermosets. The LOI in both non-protected epoxy resins is strongly increased by 6.6 to 8.2 %. This is due to the exchange of 60 Vol.% of flammable material by inert carbon fibre. However, the addition of carbon fibre does not enhance the UL 94 classification. Both composites are classified with HB, the worst rating under the specified test conditions.

At moderate fire conditions the carbon fibre strongly influences the action and the efficiency of the flame retardants, which are active in the condensed phase in DGEBA/DMC and RTM6. Due to the carbon fibre, the anaerobic pyrolysis shifts to a thermo-oxidative decomposition. The phosphorous of the flame retardants is now mainly oxidised to yield polyphosphates. Thus, the oxidised phosphorous is no longer available for cross-linking reactions with the epoxy matrix. Consequently the fire residue is not enhanced, like in the non-reinforced counterparts, and flame inhibition becomes the predominant flame retarding mechanism. However, the flame inhibition is less effective compared to the non-reinforced epoxy resins. The reason for that is the formation of polyphosphates as well, which also decreases the available phosphorous for gas phase action. Therefore the efficiency at low external heat flux is lower for these composites in comparison to the non-reinforced thermosets. At high external heat fluxes the efficiency of all flame retardants reaches approximately the same efficiency like in the non-reinforced composites, since the higher heating rate and the resulting shorter burning time re-shift the decomposition to an anaerobic pyrolysis. Due to the dense packing of the carbon fibres, intumescence, like in the case of DMPOAc-3-THIC and DDPO-3-THIC in RTM6, is completely switched off. The efficiency of those flame retardants, which mainly act in the gas phase (DOPOAc-3-THIC, DPhPOAc-3-THIC, DOPO-3-THIC and DPhPO-3-THIC in DGEBA/DMC) is not influenced by the carbon fibres. Their action mechanisms and efficiency is also independent of the fire scenario.

As mentioned above, the addition of 60 Vol.% of carbon fibres alone is not sufficient to enhance the UL 94, while the LOI is significantly improved. Satisfying UL 94 classifications

demand for efficient flame retardancy. In carbon fibre reinforced RTM6 the addition of DOPOAc-3-THIC, DPhPOAc-3-THIC, DOPO-3-THIC, DPhPO-3-THIC and DOPOAc-4-Penta leads to an improvement in the UL 94, with classifications of V-0/V-1 being reached. The combination of carbon fibre and these flame retardants additionally lead to synergistic effects in the LOI, since all of these composites reach remarkable high values between 45.3 and 59.8 %. The flame retarded composites of DGEBA/DMC do not reach V-classifications apart from DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC, although synergistic effects were partially observed as well. However, the LOI values lie between 30.0 and 37.2 %. From this result it becomes clear that LOIs above around 40 % are necessary to yield an enhancement in UL 94 with V-classifications. In the case of DMPOAc-3-THIC and DDPO-3-THIC the combination of carbon fibre and flame retardant leads to an antagonistic effect in the LOI, which results in no amelioration in the UL 94. None of these composites reached a V-classification. This is due to the lower gas phase activity in comparison to all of the other flame retarded composites.

The results of this study show that there is a need for improvement in DGEBA/DMC, since none of the investigated flame retardants reduces the flammability with respect to the UL 94. Probably with the increase in the phosphorous content an improvement is possible, though a decrease in the mechanical properties has to be expected. Regarding the thermal decomposition, flame retardants with higher thermal stability, such as DOPOAc-3-THIC and DPhPOAc-3-THIC, should be chosen.

In RTM6 all flame retardants obtain considerable enhancement with respect to the flammability. With respect to the decrease in the fire load a higher condensed phase action does not improve but also does not decrease the efficiency of the flame retardants, but an increase in the condensed phase activity leads to a decrease in the thermal stability of the polymer system due to the increase in the number of P-O-C bonds which are highly susceptible to hydrolysis. Consequently, the risk of the flame spread is increased, since the materials ignite earlier. Therefore, flame retardants with predominantly P-C instead of P-O-C bonds, such as DPhPOAc-3-THIC, DOPOAc-3-THIC and DOPOAc-4-Penta are more convenient. Even though, DMPOAc-3-THIC and DDPO-3-THIC lead to high intumescence in RTM6, they are least appropriate for a bulk-RTM6 resin, since, due to their aliphatic phosphorous substituents they decrease the thermal stability of the resin the most. However, they are very suitable as intumescent coating in combination with RTM6.

Since carbon fibre reduces condensed phase activity of a flame retardant, and even suppresses intumescence, the most suitable flame retardants for composites are those who mainly work via flame inhibition.

Through comprehensive investigation of the thermal decomposition and the resulting flame retarding mechanisms of novel oligomeric phosphorous-based flame retardants as halogen-free alternatives, important insight into the interaction of flame retardants in epoxy resins was gained. Together with a detailed characterisation of the burning behaviour under consideration of different fire scenarios important fundamentals were achieved for future developments

9 Literaturverzeichnis

- [1] Lee H and Neville K, *Handbook of epoxy resins*, McGraw-Hill, New York **1982**
- [2] Ellis B, *Chemistry and technology of epoxy resins*, Blackie Academic & Professional, London; New York **1993**
- [3] Pham HQ and Marks MJ, Epoxy Resins, in *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. vol., Wiley-VCH, Weinheim **2005**
- [4] Mouritz AP and Gibson AG, Fire reaction properties of composites, in *Fire properties of polymer composite materials*. vol. A. P. Mouritz and A. G. Gibson, (eds). Springer, Dordrecht **2006**, S. 59
- [5] May CA, *Epoxy Resins, Chemistry and Technology*, 2nd vol. Marcel Dekker, New York **1988**
- [6] Petrie EM, *Epoxy Adhesive Formulations*, McGraw-Hill Companies, Inc, New York **2006**
- [7] Arnold C, Hergenrother P, and McGrath J, in *Composite Applications: the Role of Matrix, Fiber and Interface*. vol. T. Vigo, (eds). VCH, New York **1992**, S. 3
- [8] Hohenberger W, Fillers and Reinforcements / Coupling Agents, in *Plastics Additives Handbook*. vol. H. Zweifel, (eds). Hanser, Munich **2001**, S. 901
- [9] Weil ED and Levchik S, A Review of Current Flame Retardant Systems for Epoxy Resins, *Journal of Fire Sciences* **2004** 22, S. 25
- [10] Lu S-Y and Hamerton I, Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers, *Progress in Polymer Science* **2002** 27, S. 1661
- [11] Levchik SV, Bright DA, Moy P, and Dashevsky S, New developments in fire retardant non-halogen aromatic phosphates, *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2000** 6, S. 123
- [12] Levchik SV and Weil ED, Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins - a review of the recent literature, *Polymer International* **2004** 53, S. 1901
- [13] Jain P, Choudhary V, and Varma IK, Flame retarding epoxies with phosphorus, *Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews* **2002** C42, S. 139
- [14] Levchik SV and Weil ED, A Review of Recent Progress in Phosphorus-based Flame Retardants, *Journal of Fire Sciences* **2006** 24, S. 345
- [15] Levchik S, Piotrowski A, Weil E, and Yao Q, New developments in flame retardancy of epoxy resins, *Polymer Degradation and Stability* **2005** 88, S. 57
- [16] Lewin M and Weil ED, Mechanisms and Modes of Action in Flame Retardancy of Polymers, in *Fire Retardant Materials*. vol. A. R. Horrocks and D. Price, (eds). Woodhead Publishing Limited, Cambridge **2001**, S. 31
- [17] Green J, Phosphorus-Containing Fire-Retardant Compounds, in *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. vol. A. F. Grand and C. A. Wilkie, (eds). Marcel Dekker Inc., New York **2000** S. 147
- [18] Schartel B, Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms-Old Hat or a Starting Point for Future Development?, *Materials* **2010** 3, S. 4710

- [19] Bourbigot S and Le Bras M, Flame Retardant Plastics, in *Plastics Flammability Handbook*. vol. J. Troitzsch, (eds). Hanser, Munich **2004**, S. 133
- [20] Camino G, Costa L, and Luda di Cortemiglia MP, Overview of fire retardant mechanisms, *Polymer Degradation and Stability* **1991** 33, S. 131
- [21] Bourbigot S, Le Bras M, Duquesne S, and Rochery M, Recent Advances for Intumescent Polymers, *Macromolecular Materials and Engineering* **2004** 289, S. 499
- [22] Vandersall HL, Intumescent Coating Systems, their Development and Chemistry, *Journal of Fire and Flammability* **1971** 2, S. 97
- [23] Camino G and Delobel R, Intumescence, in *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. vol. A. F. Grand and C. A. Wilkie, (eds). Marcel Dekker, New York **2000**, S. 217
- [24] Camino G and Lomakin S, Intumescent Materials, in *Fire Retardant Materials*. vol. A. R. Horrocks and D. Price, (eds). Woodhead Publishing, Cambridge **2001**, S. 318
- [25] Brauman SK, Phosphorus Fire Retardance in Polymers. 2. Retardant-Polymer Substrate Interactions, *Journal of Fire Retardant Chemistry* **1977** 4, S. 38
- [26] Pearce EA, Weil ED, and Barinov VY, Fire Smart Polymers, in *Fire and Polymers, Materials and Solutions for Hazard Prevention, ACS Symposium Series 797*. vol. G. L. Nelson and C. A. Wilkie, (eds). American Chemical Society, Washington, DC, USA **2001**, S. 37
- [27] Braun U, Balabanovich AI, Schartel B, Knoll U, Artner J, Ciesielski M, Döring M, Perez R, Sandler JKW, Altstädt V, Hoffmann T, and Pospiech D, Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites, *Polymer* **2006** 47, S. 8495
- [28] Weil ED, Synergists, Adjuvants and Antagonists in Flame-Retardant Systems, in *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. vol. A. F. Grand and C. A. Wilkie, (eds). Marcel Dekker, New York **2000**, S. 115
- [29] Emmons HW, Heat-transfer in fire, *Mechanical Engineering* **1973** 95, S. 62
- [30] Lyon RE, Solid-State Thermochemistry of Flaming Combustion, in *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. vol. A. F. Grand and C. A. Wilkie, (eds). Marcel Dekker, New York **2000**, S. 391
- [31] Hirschler MM, Chemical aspects of thermal decomposition, in *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. vol. A. F. Grand and C. A. Wilkie, (eds). Marcel Dekker Inc., New York **2000**
- [32] Mita I, Effect of structure on degradation and stability of polymers, in *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*. vol. H. H. G. Jellinek, (eds). Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York **1978**
- [33] Wilkie CA and McKinney MA, Thermal Properties and Burning Behavior of the Most Important Plastics, in *Plastics Flammability Handbook*. vol. J. Troitzsch, (eds). Hanser Verlag, München **2004**
- [34] Troitzsch J, *Plastics flammability handbook*, Carl Hanser Verlag, München **2004**
- [35] Wendlandt WW and Gallagher PK, Instrumentation, in *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. vol. E. A. Turi, (eds). Academic Press, San Diego **1981**
- [36] Ehrenstein GW, Riedel G, and Trawiel P, *Praxis in der Thermischen Analyse von Kunststoffen*, Hanser Verlag, München **1998**
- [37] Materazzi S, Thermogravimetry - Infrared Spectroscopy (TG-FTIR) Coupled Analysis, *Applied Spectroscopy Reviews* **1997** 32, S. 385

- [38] Troitzsch J, Der Vorgang eines Brandes, in *Brandverhalten von Kunststoffen*. vol. J. Troitzsch, (eds). Hanser Verlag, München **1982**, S. 11
- [39] Lyon RE, Heat Release Kinetics, *Fire and Materials* **2000** 24, S. 179
- [40] Quintiere JG, Fire growth: an overview, *Fire Technology* **1997** 33, S. 179
- [41] Hall JR and Bukowsli RW, Fire-hazard and fire-risk assessment of fire-retardant polymers, in *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. vol. A. F. Grand and C. A. Wilkie, (eds). Marcel Dekker, Inc., **2000**
- [42] Levchik SV, Introduction to flame retardancy and polymer flammability, in *Flame Retardant Polymer Nanocomposite*. vol. A. B. Morgan and C. A. Wilkie, (eds). John Wiley & Sons, Inc., **2007**
- [43] Schartel B, Use of fire tests in materials flammability development, in *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. vol. C. A. Wilkie and A. B. Morgan, (eds). Taylor and Francis Group, LLC, **2010**
- [44] Weil ED, Hirschler MM, Patel NG, Said MM, and Shakir S, Oxygen index: Correlations to other fire tests, *Fire and Materials* **1992** 16, S. 159
- [45] Schartel B and Hull TR, Development of fire-retarded materials - Interpretation of cone calorimeter data, *Fire and Materials* **2007** 31, S. 327
- [46] Babrauskas V, Development of the cone calorimeter - A bench-scale heat release rate apparatus based on oxygen consumption, *Fire and Materials* **1984** 8, S. 81
- [47] Lyon RE, Plastics and Rubber, in *Handbook of Building Materials for Fire Protection*. vol. C. A. Harper, (eds). McGraw-Hill, New York **2004**
- [48] Babrauskas V, The cone calorimeter, in *Heat Release in Fires*. vol. V. Babrauskas and S. J. Grayson, (eds). Elsevier, Amsterdam **1992** S. 61
- [49] Huggett C, Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements, *Fire and Materials* **1980** 4, S. 61
- [50] Babrauskas V and Peacock RD, Heat release rate: the single most important variable in fire hazards, *Fire Safety Journal* **1992** 18, S. 255
- [51] Lyon RE and Walters RN, A microscale combustion calorimeter, Final Report DOT/FAAAR-01/117, **2002**
- [52] Lyon RE and Walters RN, Pyrolysis combustion flow calorimeter, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2004** 71, S. 27
- [53] Schartel B, Pawlowski KH, and Lyon RE, Pyrolysis combustion flow calorimeter: A tool to assess flame retarded PC/ABS materials?, *Thermochimica Acta* **2007** 462, S. 1
- [54] Jessup RS, *The Precise Measurement of Heat of Combustion with a Bomb Calorimeter*, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, **1960**
- [55] Walters RN, Hackett S, and Lyon RE, Heats of Combustion of High Temperature Polymers, *Fire and Materials* **2000** S. 245
- [56] Walters R, N. , Molar group contributions to the heat of combustion, *Fire and Materials* **2002** 26, S. 131
- [57] Goebbels J, Illerhaus B, Onel Y, Riesmeier H, and Weidemann G, "3D-computed tomography over four orders of magnitude," in *16th World conference on nondestructive testing*, Montréal, Canada, **2004**, S. CD of proceedings
- [58] Green J, Mechanisms for flame retardancy and smoke suppression - a review, *Journal of Fire Sciences* **1996** 14, S. 426

- [59] Duquesne S, Magnet S, Jama C, and Delobel R, Intumescent paints: fire protective coatings for metallic substrates, *Surface and Coatings Technology* **2004** 180-181, S. 302
- [60] Jimenez M, Duquesne S, and Bourbigot S, Characterization of the performance of an intumescent fire protective coating, *Surface and Coatings Technology* **2006** 201, S. 979
- [61] Shen KK and Olson E, Borates as fire retardants in halogen-free polymers, *Fire and Polymers IV-ACS symposium Series 922* **2005**, S. 224
- [62] Gilman JW, Flame retardant mechanism of polymer-clay nanocomposites, in *Flame Retardant Nanocomposites*. vol. A. B. Morgan and C. A. Wilkie, (eds). John Wiley & Sons Inc., **2007**
- [63] Kandola B, Nanocomposites, in *Fire Retardant Materials*. vol. A. R. Horrocks and D. Price, (eds). Woodhead Publishing, Cambridge **2001**
- [64] Molname M, Mizsey P, and Schroder V, Flammability of gas mixtures Part 2: Influence of inert gases, *Journal of Hazardous Materials* **2005** 121, S. 45
- [65] Agency for Toxic Substances, "Toxicological Profile for Polybrominated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers (PBBs and PDBEs)," Public Health Service, Altana, GA: US Department of Health and Human Services, **2004**
- [66] Hergenrother PM, Thompson CM, Smith JGG, Connell JW, Hinkley JA, Lyon RE, and Moulton R, Flame retardant aircraft epoxy resins containing phosphorus, *Polymer* **2005** 46, S. 5012
- [67] Artner J, Ciesielski M, Walter O, Döring M, Perez RM, Sandler JKW, Altstädt V, and Scharfel B, A Novel DOPO-Based Diamine as Hardener and Flame Retardant for Epoxy Resin Systems, *Macromolecular Materials and Engineering* **2008** 293, S. 503
- [68] Lin CH, Synthesis of novel phosphorus-containing cyanate esters and their curing reaction with epoxy resin, *Polymer* **2004** 45, S. 7911
- [69] Wang CS and Lin CH, Properties and curing kinetic of diglycidyl ether of bisphenol A cured with a phosphorus-containing diamine, *Journal of Applied Polymer Science* **1999** 74, S. 1635
- [70] Delmonte J, Hoggatt J, and May C, Epoxy Resins, in *Chemistry and Technology*. vol. C. May, (eds). Macel Dekker, New York **1988**, S. 885
- [71] Jones F, in *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. vol. B. Ellis, (eds). Blackie Academic & Professional, Glasgow **1993**, S. 256
- [72] Troitzsch J, *International Plastics Flammability Handbook*, Hanser, München **1990**
- [73] Shaw SJ, Additives and modifiers for epoxy resins, in *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. vol. B. Ellis, (eds). Blackie Academic, London **1993**
- [74] Horn WEJ, Inorganic Hydroxides and Hydroxycarbonates: Their Function and Use as Flame-Retardant Additives in *Fire retardancy of polymeric materials*. vol. A. F. Grand and C. A. Wilkie, (eds). Marcel Dekker, New York **2000**, S. 285
- [75] Hörold S, Phosphorus flame retardants in thermoset resins, *Polymer Degradation and Stability* **1999** 64, S. 427
- [76] Kim J, Yoo S, Bae J-Y, Yun H-C, Hwang J, and Kong B-S, Thermal stabilities and mechanical properties of epoxy molding compounds (EMC) containing encapsulated red phosphorous, *Polymer Degradation and Stability* **2003** 81, S. 207

- [77] US Patent 5.994.429 Honda N and Sugiyama T **1999**
- [78] La Rosa AD, Recca A, Carter JT, and McGrail PT, An oxygen index evaluation of flammability on modified epoxy/polyester systems, *Polymer* **1999** 40, S. 4093
- [79] Xiao W, Xe P, Hu G, and He B, Study on the Flame-retardance and Thermal Stability of the Acid Anhydride-cured Epoxy Resin Flame-retarded by Triphenyl Phosphate and Hydrated Alumina *Journal of Fire Sciences* **2001** 19, S. 369
- [80] US Patent 6.420.459 Hörold S **2002**
- [81] Shieh J-Y and Wang C-S, Effect of the organophosphate structure on the physical and flame-retardant properties of an epoxy resin, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2002** 40, S. 369
- [82] Shieh J-Y and Wang C-S, Synthesis of novel flame retardant epoxy hardeners and properties of cured products, *Polymer* **2001** 42, S. 7617
- [83] Lin CH, Cai SX, and Lin CH, Flame-retardant epoxy resins with high glass-transition temperatures. II. Using a novel hexafunctional curing agent: 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-yl-tris(4-aminophenyl) methane, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005** 43, S. 5971
- [84] Liu YL, Epoxy resins from novel monomers with a bis-(9,10-dihydro-9-oxa-10-oxide-10-phosphaphenanthrene-10-yl-) substituent, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2002** 40, S. 359
- [85] Perez R, Sandler J, Altstädt V, Hoffmann T, Pospiech D, Ciesielski M, and Döring M, Effect of DOP-based compounds on fire retardancy, thermal stability, and mechanical properties of DGEBA cured with 4,4'-DDS, *Journal of Materials Science* **2006** 41, S. 341
- [86] Schartel B, Balabanovich AI, Braun U, Knoll U, Artner J, Ciesielski M, Döring M, Perez R, Sandler JKW, Altstädt V, Hoffmann T, and Pospiech D, Pyrolysis of epoxy resins and fire behavior of epoxy resin composites flame-retarded with 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide additives, *Journal of Applied Polymer Science* **2007** 104, S. 2260
- [87] Hussain M, Varley RJ, Mathys Z, Cheng YB, and Simon GP, Effect of organophosphorus and nano-clay materials on the thermal and fire performance of epoxy resins, *Journal of Applied Polymer Science* **2004** 91, S. 1233
- [88] Perez R, Sandler J, Altstädt V, Hoffmann T, Pospiech D, Artner J, Ciesielski M, Döring M, Balabanovich A, and Schartel B, Effective halogen-free flame retardancy for a monocomponent polyfunctional epoxy using an oligomeric organophosphorus compound, *Journal of Materials Science* **2006** 41, S. 8347
- [89] Schartel B, Braun U, Balabanovich AI, Artner J, Ciesielski M, Döring M, Perez RM, Sandler JKW, and Altstädt V, Pyrolysis and fire behaviour of epoxy systems containing a novel 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide-(DOPO)-based diamino hardener, *European Polymer Journal* **2008** 44, S. 704
- [90] Pawlowski KH and Schartel B, Flame retardancy mechanisms of triphenyl phosphate, resorcinol bis(diphenyl phosphate) and bisphenol A bis(diphenyl phosphate) in polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends, *Polymer International* **2007** 56, S. 1404
- [91] Mika T and Bauer R, in *Epoxy Resins, Chemistry and Technology*. vol. C. May, (eds). Marcel Dekker, New York **1988**

- [92] Ashcroft W, in *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. vol. B. Ellis, (eds). Blackie Academic & Professional, Glasgow **1993**, S. 37
- [93] Pascault JP, Sautereau H, Verdu J, and J. WRJ, *Thermosetting polymers*, Marcel Dekker, New York **2002**
- [94] Prime RB, in *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. vol. E. A. Turi, (eds). Academic Press Inc, New York **1981**
- [95] Régnier N, Fayos M, Moreau P, Lafontaine E, and Mortaigne B, Cure behavior and thermal degradation mechanisms of epoxy and epoxy–cyanate resins, *Polymers for Advanced Technologies* **1999** 10, S. 637
- [96] Attias AJ, Bloch B, and Laupretre F, Chemical structure of networks resulting from curing of N,N-diglycidylaniline-type resins with aromatic amines. IV. Characterization of TGDDM/DDS and TGDDM/DDM networks by high-resolution solid-state ¹³C-NMR, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1990** 28, S. 3445
- [97] Dyakonov T, Mann PJ, Chen Y, and Stevenson WTK, Thermal analysis of some aromatic amine cured model epoxy resin systems--II: Residues of degradation, *Polymer Degradation and Stability* **1996** 54, S. 67
- [98] Levchik SV, Camino G, Luda MP, Costa L, Muller G, and Costes B, Epoxy resins cured with aminophenylmethylphosphine oxide--II. Mechanism of thermal decomposition, *Polymer Degradation and Stability* **1998** 60, S. 169
- [99] Lee L-H, Mechanisms of thermal degradation of phenolic condensation polymers. II. Thermal stability and degradation schemes of epoxy resins, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1965** 3, S. 859
- [100] Bishop DP and Smith DA, Combined pyrolysis and radiochemical gas chromatography for studying the thermal degradation of epoxy resins and polyimides. I. The degradation of epoxy resins in nitrogen between 400°C and 700°C, *Journal of Applied Polymer Science* **1970** 14, S. 205
- [101] Factor A, *Fire and polymers hazards identification and prevention*, ACS symposium series 425, Washington: ACS **1990**
- [102] Bourbigot S, Le Bras M, Delobel R, Bréant P, and Trémillon J-m, Carbonization mechanisms resulting from intumescence-part II. Association with an ethylene terpolymer and the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system, *Carbon* **1995** 33, S. 283
- [103] Lee L-H, Mechanisms of thermal degradation of phenolic condensation polymers. III. Cleavage of phenolic segments during the thermal degradation of uncured epoxy resins, *Journal of Applied Polymer Science* **1965** 9, S. 1981
- [104] Paterson-Jones JC, Percy VA, Giles RGF, and Stephen AM, The thermal degradation of model compounds of amine-cured epoxide resins. II. The thermal degradation of 1,3-diphenoxypropan-2-ol and 1,3-diphenoxypropene, *Journal of Applied Polymer Science* **1973** 17, S. 1877
- [105] Corbridge DEC, *Phosphorus 2000 : chemistry, biochemistry & technology*, Elsevier, Amsterdam; New York **2000**
- [106] Thomas LC, *Interpretation of the infrared spectra of organophosphorus compounds*, Heyden and Son Ltd., London, New York, Rheine **1974**
- [107] Holleman AF, Wiberg E, and Wiberg N, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin; New York **2007**

- [108] Petralla RV, The assessment of full scale fire hazards from cone calorimeter data, *Journal of Fire Sciences* **1994** 12, S. 14
- [109] Levchik SV, Camino G, Luda MP, Costa L, Costes B, Henry Y, Morel E, and Muller G, Mechanistic study of thermal behavior and combustion performance of epoxy resins: I homopolymerized TGDDM, *Polymers for Advanced Technologies* **1995** 6, S. 53
- [110] Keenan MA and Smith DA, Further aspects of the thermal degradation of epoxide resins, *Journal of Applied Polymer Science* **1967** 11, S. 1009
- [111] Perret B, Pawlowski KH, and Schartel B, Fire retardancy mechanisms of arylphosphates in polycarbonate (PC) and PC/acrylonitrile-butadiene-styrene, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2009** 97, S. 949
- [112] Georgette P, Simons J, and Costa L, Halogen-containing fire-retardant compounds, in *Fire retardancy of polymeric materials*. vol. A. F. Grand and C. A. Wilkie, (eds). Marcel Dekker Inc., New York **2000**, S. 245
- [113] Casu A, Camino G, Giorgi MD, Flath D, Laudi A, and Morone V, Effect of glass fibres and fire retardant on the combustion behaviour of composites, glass fibres-poly(butylene terephthalate), *Fire and Materials* **1998** 22, S. 7
- [114] Babrauskas V, *Ignition Handbook*, Fire Science Publishers and SFPE, Issaquah, WA **2003**
- [115] Henderson JB, Wiebelt JA, and Tant MR, A model for the thermal response of polymer composite materials with experimental verification, *Journal of Composite Materials* **1985** 19, S. 579
- [116] Wu GM, "Quantitative Assessment and Optimization of Flame Retardancy by the Shielding Effect in Epoxy Nanocomposites," Bundesanstalt für Materialforschung- und prüfung, Berlin, **2011**
- [117] Wu GM, Schartel B, Bahr H, Kleemeier M, Yu D, and Hartwig A, Experimental and quantitative assessment of flame retardancy by the shielding effect in layered silicate epoxy nanocomposites, *Combustion Flame* **2010**, submitted
- [118] Quintiere JG and Iqbal N, An approximate integral model for the burning rate of a thermoplastic-like material, *Fire and Materials* **1994** 18, S. 89
- [119] Vovelle C, Delfau JL, Reuillon M, Bransier J, and Laraqui N, Experimental and numerical study of the thermal degradation of PMMA, *Combustion Science Technology* **1987** 53, S. 187
- [120] Schartel B and Weiß A, Temperature inside burning polymer specimens: Pyrolysis zone and shielding, *Fire and Materials* **2010** 34, S. 217
- [121] IEC 60695-11-10: Fire hazard testing - Part 11-10: Test flames - 50 W horizontal and vertical flame test methods, **1999**
- [122] ISO 5660-1: 2002: Reaction-to-Fire Tests—Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate—Part 1: Heat Release Rate (Cone Calorimeter Method), **2002**
- [123] ISO 5660-2: 2002: Reaction to Fire Tests- Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate - Part 2: Smoke Production Rate (Dynamic Measurements), **2002**
- [124] ISO/TR 5660-3: Reaction to Fire Tests Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate - Part 3: Guidance on Measurement, **2003**
- [125] ISO 22007-1: Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity - Part 1: General principles, **2008**

- [126] ISO 22007 - 2: Plastics — Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity - Part 2: Transient plane heat source (hot disc) method, **2008**
- [127] ISO DE 6721 Plastics - Determination of dynamic mechanical properties - Part 3: Flexural vibration; resonance-curve, **1995**
- [128] ISO 13586: Plastics -- Determination of fracture toughness (GIC and KIC) -- Linear elastic fracture mechanics (LEFM) approach,
- [129] Saxena A and Hudak S, Review and extension of compliance information for common crack growth specimens, *International Journal of Fracture* **1978** S. 14
- [130] DIN EN 2563 Aerospace series - Carbon fibre reinforced plastics - Unidirectional laminates; determination of apparent interlaminar shear strength, **1997**
- [131] DIN EN 6033 Draft Document - Aerospace series - Carbon fibre reinforced plastics - Test method; determination of interlaminar fracture toughness energy; mode I, GIC

10 Verzeichnis der erfolgten Publikationen

In Fachzeitschriften

- [1] Perret B, Schartel B, Stöß K, Ciesielski M, Diederichs J, Döring M, Krämer J, Altstädt V, Novel DOPO-based flame retardants in high-performance carbon fibre epoxy composites for aviation, *European Polymer Journal*, **2010**, 47, S. 1081
- [2] Krämer K, Beier U, Altstädt V, Stöß K, Diederichs J, Ciesielski M, Döring M, Perret B, Schartel B, New halogen free flame retardants for high performance epoxy resins, *SAMPE fall technical conference proceedings: advanced materials and processes: enabling the future*, October 11–14, 2010, Salt Lake City, Utah. Society for the Advancement of Material and Process Engineering, CD-ROM, **2010**.
- [3] Perret B, Schartel B, Stöß K, Diederichs J, Ciesielski M, Döring M, Krämer J, Altstädt V, Novel Phosphorus-based Flame Retardants for Epoxy Resins and Carbon Fiber Composites: Decomposition Mechanisms and Fire Behavior, In: *Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*, Vol. 21, Lewin M. (Ed.), BCC, Wellesley, **2010**, 134
- [4] Perret B, Schartel B, Stöß K, Ciesielski M, Diederichs J, Döring M, Krämer J, Altstädt V, A new halogen-free flame retardant based on 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenathrene-10-oxide for epoxy resins and their carbon fiber composites for the automotive and aviation industries, *Macromolecular Materials and Engineering*, **2010**, 296, S. 14
- [5] Perret B, Schartel B, TGA-FTIR: Von der Untersuchung der Pyrolyse zur Aufklärung von Flammenschutzmechanismen, *UserCom*, **2010**, 32 (2), S. 16

Vorträge auf internationalen Tagungen

- [1] Krämer J, Beier U, Altstädt V, Stöß K, Diederichs J, Ciesielski M, Döring M, Perret B, Schartel B, New Halogen Free Flame Retardants for High Performance Epoxy Resins, SAMPE Fall Technical Conference, Salt Lake City, UT, USA, 11th-14th October **2010**
- [2] Döring M, Wagner S, Bykov Y, Müller P, Schäfer A, Zang L, Schartel B, Perret B, Altstädt V, Krämer J, Non-halogenated flame retardant epoxy resins and their fiber reinforced composites, 2010' International Symposium on Flame-Retardant Materials and Technologies, Sichuan University, Chengdu, China, 17th-20th September **2010**
- [3] Perret B, Schartel B, Krämer J, Altstädt V, Stöß K, Diederichs J, Ciesielski M, Döring M, Novel phosphorus-based flame retardants for epoxy resins and their carbon fiber reinforced composites in automotive and aviation industry, 14th European Conference on Composite Materials, Budapest, Hungary, 7th-10th June **2010**
- [4] Döring M, Bykov Y, Schmidt A, Krämer J, Altstädt V, Perret B, Schartel B, Flame retardancy of epoxy resins and their carbon fiber reinforced composites, 14th European Conference on Composite Materials, Budapest, Hungary, 7th-10th June **2010**

- [5] Perret B, Schartel B, Stöß K, Diederichs J, Cielski M, Döring M, Krämer J, Altstädt V, Novel phosphorus-based Flame Retardants for Epoxy Resins and Carbon Fiber Composites: Decomposition Mechanisms and Fire Behavior, 21st Annual Conference on Recent Advances on Flame Retardancy of Polymeric Materials, Stamford, CT, USA, 24th-26th May **2010**
- [6] Perret B, Schartel B, Stöß K, Diederichs J, Döring M, Krämer J, Altstädt V, A new DOPO based flame retardant for different epoxy resins and their composites, 12th European Meeting on Fire Retardancy and Protection of Materials, Poznan, Polen, 31st August-3rd September **2009**

Poster

- [1] Müller P, Cielski M, Bykov Y, Döring M, Krämer J, Altstädt V, Perret B, Schartel B, Phosphorous containing flame retardant additives via Michael-Addition to acrylates, 12th European Meeting on Fire Retardancy and Protection of Materials, Alessandria, Italy, 26th – 30th June **2011**

11 Abkürzungsverzeichnis

Tabelle 11.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

| Abkürzung | Englische Bezeichnung | Deutsche Bezeichnung |
|---------------------|---|--|
| χ | Combustion efficiency | Verbrennungseffizienz |
| CF | Carbon fibre | Kohlefaser |
| μ -CT | μ -Computertomography | μ -Computertomographie |
| DTG | Differential thermogravimetry | Differentielle Thermogravimetrie |
| FTIR | Fourier Transform Infrared Spectroscopy | Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie |
| h_c^0 | Heat of complete combustion of the volatiles | Effektive Verbrennungswärme der gasförmigen Produkte |
| HOC _{bomb} | Heat of combustions (bomb calorimeter) | Brennwert (Bombenkalorimeter) |
| HRR | Heat release rate | Wärmefreisetzungsrate |
| LOI | Limiting oxygen index | Sauerstoff-Index |
| ML | Mass loss | Massenverlust |
| NMR | Nuclear magnetic resonance spectroscopy | Kernresonanz-Spektroskopie |
| PCFC | Pyrolysis combustion flow calorimeter | |
| PHRR | Peak heat release rate | Maximale Wärmefreisetzungsrate |
| REM | Scanning electron microscope | Rasterelektronenmikroskop |
| Tmax | Maximum weight loss rate | Maximale Massenverlustrate |
| TG | Thermogravimetry | Thermogravimetrie |
| T _g | Glass transition temperature | Glasübergangstemperatur |
| THE | Total heat evolved | Gesamtwärmefreisetzungsrate |
| THE/ML | Total heat per mass loss (effective heat of combustion) | Effektive Verbrennungswärme pro Massenverlust |
| t _{ig} | Time to ignition | Zündzeitpunkt |
| T _{2%} | | Temperatur Abbaubeginn |
| T _{end} | | Temperatur Abbauende |
| TCOR | Total CO release | Gesamt-CO-Freisetzungsrate |
| TCOR/ML | Total CO release per mass loss (effective CO release) | Effektive CO-Freisetzungsrate |

| | | |
|--------|---|----------------------------|
| TSR | Total smoke release | Gesamtrauchfreisetzung |
| TSR/ML | Total smoke release per mass loss (effective smoke release) | Effektive Rauchfreisetzung |
| UL | Underwriters Laboratory | |

Tabelle 11.2 Verzeichnis der verwendeten Material- und Stoffnamen

| Abkürzung | Vollständiger Ausdruck |
|------------------|--|
| Ac-3-THIC | 1,3,5-Tris-acrylsäureethylester-iscyanurat |
| Ac-4-Penta | Tetra-[(acryloyloxy)ethyl] pentarythrit |
| CH ₄ | Methan |
| CO | Kohlenmonoxid |
| CO ₂ | Kohlendioxid |
| DGEBA | Diglycidylether von Bisphenol A |
| DMC | 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan |
| DOPO | 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid |
| HNCO | Isocyanursäure |
| H ₂ O | Wasser |
| NH ₃ | Ammoniak |
| RTM6 | Handelsname |
| TGMDA | Tetraglycidylmethyldianilin |
| 3-THIC | 1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-iscyanurat |

12 Anhang

12.1 Herstellung der Materialien

Für die Herstellung der DGEBA/DMC-Systeme wurde zunächst das DGEBA auf 363 K erhitzt und anschließend bei gegebener Temperatur das jeweilige Flammschutzmittel nach und nach hinzu gegeben. Die Mischung wurde mit einem mechanischen Rührer gerührt (ca. 45 min), bis zur vollständigen Lösung des Flammschutzmittels im Harz. Die homogene Lösung wurde anschließend in einen Vakuummischer gegeben und für 5 bis 10 min entgast. Dann wurde der Härter unter Rühren hinzu gegeben und die Mischung in einer Aluminiumform in einem Konvektionsofen für 30 min unter 363 K gehärtet gefolgt von einer Nachhärtungsphase bei 423 K für 30 min. Für die Herstellung der RTM6-Systeme wurde das vorgemischte RTM6 auf 363 K erhitzt und die jeweiligen Flammschutzmittel unter Rühren hinzugefügt. Nach einer 45 minütigen Rührphase wurde die Mischung im Vakuummischer entgast und anschließend in der Aluminiumform im Konvektionsofen gehärtet. Der Härtungszyklus gestaltete sich wie folgt: nach einer Rampe von 2 K min^{-1} von 393 auf 453 K wurden die Proben für 2 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend in einer -2 K min^{-1} Rampe auf Raumtemperatur gebracht. Um die fertigen Proben leichter zu lösen, wurde die Aluminiumform mit einer dünnen Schicht Loctite 770-NC Frekote versehen. Die so erhaltenen $150 \times 150 \times 3\text{-}4 \text{ mm}$ Probenplatten wurden anschließend in die gewünschten Probendimensionen für die verschiedenen Brandtests gebracht. Die Vergleichsproben der beiden Harze ohne Flammschutzmittel wurden auf gleiche Weise hergestellt.

Für die Herstellung der faserverstärkten Systeme kamen Kohlefasern (CF) (Tenax HTS 12k) von Saertex zum Einsatz. Die Kohlefasern (CF) mit einem Flächengewicht von 250 g m^{-2} pro Biaxiallage waren mit einem Garn aus Polyester mit einer Garnfeinheit von 48 dtex vernäht.

Die kohlefaserverstärkten Proben wurden mittels Vacuum-assisted resin transfer moulding (VARTM) hergestellt. Mehrere Schichten trockener Kohlefasermatten wurden jeweils in einem Winkel von 90° zueinander in eine mit Loctite 770-NC Frekote vorbehandelte Form gelegt. Die Form wurde dann evakuiert und auf 363 K für die DGEBA/DMC-CF-Systeme und auf 393 K für die RTM6-CF-Systeme aufgeheizt und anschließend die fertige Harzmischung mit einem Druck von 1,5 bar in die Form injiziert. Nach vollständiger Imprägnierung wurde für 10 min ein Nachdruck von 2,5 bar angelegt. Die nachfolgenden Härtungszyklen waren mit denen der nicht-faserverstärkten Systeme identisch.

12.2 Verwendete Methoden zur Pyrolyse und zum Brandverhalten

Thermogravimetrie

Für diese Studie kam eine einarmige Thermowaage (TGA/SDTA 851) der Firma Mettler/Toledo zum Einsatz. Es wurden Tiegel aus Aluminiumoxid mit einem

Fassungsvermögen von 150 μL verwendet. Die ausgehärteten Proben wurden zunächst mit einer Kryomühle unter flüssigem Stickstoff gemahlen. Einzelkomponenten wurden je nach ihrem Aggregatzustand entweder als Pulver oder Flüssigkeit vermessen. Die Probeneinwaagen betragen $5 \pm 0,1$ mg. Unter Annahme, dass in der Pyrolysezone anaerobe Bedingungen herrschen, wurden alle Untersuchungen unter Stickstoff mit einer kontinuierlichen Durchflussrate von 30 mL min^{-1} innerhalb eines Temperaturbereichs von 298 bis 1173 K mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} durchgeführt. Der Abbaubeginn ($T_{2\%}$) wurde bei 2 Gew.% Massenverlust festgelegt, das Maximum der Massenverlustrate (T_{max}) wurde über das Maximum des DTG-Signals bestimmt. Die Werte für den Rückstand wurden am Ende des Abbaus genommen. Alle Messungen wurden auftriebskorrigiert und um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurde jede Messung wiederholt. Die Standardabweichung für die TG-Ergebnisse betragen 1 Gew.% bzw. 2 K.

Pyrolysegasanalyse: Thermogravimetrie gekoppelt mit Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie

Das verwendete FTIR-Spektrometer war vom Typ Nexus 470 von Nicolet Instruments, Germany. Die Absorption der einzelnen Schwingungen wurde über einen Wellenlängenbereich von 4000 bis 500 cm^{-1} mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} mit 16 Scans pro Spektrum und ca. 7 Spektren pro min gemessen. Die Pyrolysegase, die während des thermischen Abbaus entstanden, wurden in einem kontinuierlichen Gasstrom durch eine Transferline in die Analysenzelle geleitet. Um Kondensationen der gasförmigen Produkte zu vermeiden, wurden sowohl Transferline als auch Analysenzelle beheizt. Die Temperaturen betragen in der Transferline 523 K und in der Analysenzelle 533 K. Die Länge der Transferline betrug 1,5 m mit einem Innendurchmesser von 1 mm. Die Analysenzelle bestand aus Glas und besaß einen Innendurchmesser von 27 mm bei einer Länge von 85 mm. Die Zelle war mit einem KBr-Fenster ausgestattet, durch das der Infrarotstrahl zunächst ein- und nach Reflexion an einem auf der anderen Seite angebrachten Spiegel wieder austrat. Auf Grund der Länge der Transferleitung und der Größe der Messzelle ist eine zeitliche Verzögerung der Detektion der Pyrolysegase zwischen 1,5 und 2 min zu erwarten. Zur Identifizierung der Pyrolyseprodukte wurden die Spektren mit Referenzspektren aus der Nicolet-Spektrendatenbank verglichen und einzelne Produkte oder charakteristische Banden funktioneller Gruppen den einzelnen Komponenten zugeordnet. Zur Bestimmung der Produktfreisetzungsraten wurden entweder Bandenhöhe oder Bandenfläche zur Auswertung herangezogen. Auch im Falle der TG-FTIR-Messungen wurden Wiederholungsmessungen durchgeführt.

Analyse der kondensierten Phase: Hotstage-Zelle gekoppelt mit Fourier-Transformationesspektroskopie

Die ungehärteten Epoxide wurden zunächst bei 353 K verflüssigt und unter Rühren die Additive (Flammschutzmittel, Härter) zugefügt, bis eine homogene Lösung entstand. Anschließend wurden die Gemische dünn auf KBr-Fenster aufgetragen und zeitnah in einer vertikal montierten Hot Stage Zelle der Firma Linkam innerhalb eines Temperaturbereichs von 303 bis 873 K mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} unter kontinuierlichem Stickstofffluss

(100 mL min⁻¹) vermessen. Die Auflösung im FTIR-Spektrometer betrug 4 cm⁻¹ mit 32 Scans pro Spektrum und ca. 4 Spektren pro min.

Entflammbarkeit: Sauerstoff Index (engl. limiting oxygen index, LOI) und UL 94

Alle Probenkörper für die Untersuchung der Entflammbarkeit wurden für 48 Stunden bei 50 ± 5 % Luftfeuchtigkeit und 296 ± 2 K konditioniert.

Die Probenkörperdimensionen für den LOI Test betragen 150 x 7 x 3 mm. Die Messung und Auswertung erfolgte nach der ISO-Norm ISO 4589.

Für die UL 94 Untersuchungen wurden Probenkörper der Dimensionen 125 x 12,5 x 3 mm verwendet und die Versuche wurden gemäß der Norm IEC 60695-11-10 [121] durchgeführt und ausgewertet.

Erzwungener Brand: Cone Calorimeter

Für diese Studie wurde ein Cone Calorimeter der Firma Fire Testing Technology, Großbritannien verwendet. Die Messungen wurden gemäß ISO 5660-1, ISO 5660-2, ISO/TR 5660-3 [122-124] durchgeführt. Die Probenkörper der Maße 100 x 100 x 3 mm wurden in Aluminiumfolie eingeschlagen und horizontal vermessen. Die Probenplatten von DGEBA/DMC-CF weisen im Vergleich zu allen übrigen in dieser Studie untersuchten Materialien eine Dicke von 0,35 mm auf. Die bestrahlte Oberfläche betrug 0,01 m², der Abstand bis auf wenige Ausnahmen (siehe unten) betrug 35 mm. Alle Materialien wurden bei drei Bestrahlungsstärken (35, 50 und 70 kW m⁻²) untersucht, um verschiedene Brandszenarien zu simulieren. Zur Fehlerabschätzung wurden Doppelbestimmungen durchgeführt und die Mittelwerte zur Auswertung herangezogen. Um reproduzierbare Werte zu erhalten, wurde das Ende der Messung aller Materialien bei konstanter Rauchfreisetzung bestimmt. Alle Proben wurden vor der Messung für 48 Stunden bei 50 ± 5 % Luftfeuchtigkeit und 296 ± 2 K konditioniert

Einige Proben erforderten auf Grund starker Intumescenz eine Veränderung der Messparameter. Die entsprechenden Proben wurden geviertelt und bei einem Abstand von 60 mm vermessen. Bei einer Veränderung der Messparameter ist grundsätzlich auch mit einer Veränderung der Messergebnisse zu rechnen. Um dies zu überprüfen, wurden Vergleichsmessungen von einem der Reinharze (RTM6) erstellt. In *Tabelle 12.1* sind die Daten der wichtigsten Ergebnisse bei 50 kW m⁻² zusammengefasst. Dabei wurde der Massenverlust mal vier genommen, um mit den größeren Probenplatten verglichen werden zu können. Die Abweichungen in THE und THE/ML sind sehr gering und können beim späteren Vergleich nahezu vernachlässigt werden. Die Abweichung im Rückstand wird mit steigendem Rückstand immer kleiner. Bei Vergleichsmessungen bei 35 kW m⁻² beträgt die Abweichung ca. 25%.

Bei den stark intumeszierenden Proben, die deutlich mehr Rückstand als das Reinharz bilden, ist dementsprechend auch mit einer wesentlich kleineren Abweichung zu rechnen. Dennoch sollte dies bei der späteren Diskussion der Ergebnisse berücksichtigt werden. Der wesentlichste Unterschied zwischen den verschiedenen Messungen ist in der PHRR zu

finden. Bei 50 x 50 mm Probendimension ist die PHRR ca. 23% höher als bei 100 x 100 mm. Dies ist bei der Diskussion der Ergebnisse zu beachten.

Tabelle 12.1 Vergleich Cone Calorimetermessungen von RTM6 mit verschiedenen Probendimensionen und verschiedenen Abständen (für 100 x 100 mm = 35 mm Abstand, für 50 x 50 mm = 60 mm Abstand) bei 50 kW m⁻²

| | THE / MJ m ⁻² | PHRR / kW m ⁻² | Rückstand / Gew. % | THE/ML / MJ m ⁻² g ⁻¹ |
|-----------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------|--|
| 100 x 100 mm | 74.2 | 1719 | 6.5 | 2.36 |
| 50 x50 mm | 72.4 | 2231 | 3.5 | 2.26 ^a |
| Abweichung / % | 2.4 | 22.9 | 46.2 | 4.2 |

^aMassenverlust mal vier genommen

Pyrolyse Combustion Flow Calorimeter (PCFC)

Für die Messungen am PCFC wurde ein Gerät der Firma Fire Testing Technology, Großbritannien, verwendet. Die pulverförmige Probenmenge betrug $2 \pm 0,1$ mg bei einer Heizrate von 1 K s^{-1} . Die Temperatur im Pyrolyseofen betrug 1023 K, die Temperatur im Verbrennungsofen betrug 1173 K.

Bombenkalorimeter

Das Probenvolumen für Messungen mit dem Bombenkalorimeter betrug zwischen 0,8 und 1,2 g in Pulverform. Die Brennwerte wurden nach DIN 51900 mit einem Bombenkalorimeter (Isoperiboles Kalorimeter 6200) von Parr Instruments nach isoperibolem Messprinzip ermittelt.

Untersuchungen des Brandrückstandes: Elementaranalysen, Rasterelektronenmikroskop (REM), μ -Computertomographie (μ -CT)

Für die Elementaranalysen wurden UL 94 Stäbe im Cone Calorimeter bei einer Bestrahlungsstärke von 35 kW m^{-2} entzündet und mit flüssigem Stickstoff übergossen, sobald die Flammen zu verlöschen begannen. Die Elementaranalysen selbst wurden als Auftragsarbeit im Mikroanalytischen Laboratorium KOLBE in Mühlheim an der Ruhr durchgeführt. Es erfolgte eine Zweifachbestimmung des Phosphors für jedes Material.

Für die Untersuchung der Morphologie einiger Rückstände im μm -Bereich, wurde ein Rasterelektronenmikroskop (REM) mit Sekundärelektronendetektor und einer Beschleunigung von 10 kV verwendet. Um Aufladungseffekte während der Untersuchung zu vermeiden, wurden die Proben vor der Messung unter Argonatmosphäre für 80 s mit Gold besputtert.

Bei der μ -Computertomographie (μ -CT) erfolgte die Detektion des 3D-Bildes über einen digitalen Flachdetektor von Perkin Elmer. Das bei dieser Studie verwendete Gerät wurde in der Bundesanstalt für Materialforschung- und prüfung entwickelt [57]. Die Messungen wurden mit einer Mikrofokus Röntgenröhre mit max. 225kV mit temperaturstabilisiertem Detektor von Perkin Elmer XRD 1620 AM3 (CsI-Scintillator Screen, 2048 x 2048 Elemente pro 200 x 200 μm) bei 50 kV und 160 μA durchgeführt. Auf Grund der komplexen Probenstruktur wurden 2400 Projektionen über einen Winkel von 360° gemessen. Die Eindringzeit war 8 bzw. 12 s pro Winkel bei einer Auflösung von 46 μm pro Voxelkantenlänge. Die 3D-Bilder wurden mit dem Programm VGStudio MAX der Firma Volume Graphics GmbH erstellt.

Thermische Leitfähigkeit

Für die Messung der thermischen Leitfähigkeit wurde ein HotDisk Thermal Constants Analyser TPS 1500 der Firma C3 Prozess- und Analysetechnik GmbH verwendet. Der Kapton-Sensor 5465 besaß eine Fläche von 3,189 mm mit einem Wärmeimpuls der Ausgangsleistung von 0,1 W. Die Messtemperatur betrug 23°C , die Messzeit betrug 20 s pro Messung. Gemessen wurde per „Single Side“. Dies bedeutet, dass der Sensor zwischen die Probe und einen Styroporblock platziert wurde. Der Styroporblock diente als Isolator, so dass die gemessene thermische Leitfähigkeit nur abhängig von der Probe war. Um Einflüsse der Probengröße auf den Temperaturanstieg auszuschließen, wurden drei Probenplatten der Maße 100 x 100 x 3 mm übereinander gelegt, um so eine ausreichende Probendicke zu gewährleisten. Die Messungen erfolgen gemäß ISO 22007-1 und ISO 22007- 2 [125, 126]

Mechanische Eigenschaften

Die Dynamisch-mechanische Analyse (DMA) an den gehärteten Materialien wurde an einer RDAIII (Fa. Rheometric Scientific) nach DIN EN ISO 6721 [127] mit einer Heizrate von 3 K/min durchgeführt. Dazu wurden mindestens zwei Proben mit der Geometrie 50 x 10 x 2 mm unter sinusförmiger Beanspruchung bei einer Frequenz von 1 Hz und 0,1 % Deformation untersucht. Als Glasübergangstemperatur des Materials wurde der Maximalwert des Verlustfaktors $\tan \delta$ ausgewertet.

Zur Bestimmung der statischen Bruchzähigkeit, K_{Ic} , wurden jeweils fünf Compact-Tension Prüfkörper (CT-33) an einer Universalprüfmaschine BZ2.5/TN1S der Firma Zwick untersucht. Die Versuche wurden unter Normklima mit einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min nach ISO13586 [128] durchgeführt. Zusätzlich wurde nach [129] der Elastizitätsmodul berechnet.

Die scheinbare interlaminaire Scherfestigkeit ILSS wurde gemäß DIN EN 2563 [130] an mindestens zehn Probekörpern ($25 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$) mit einer Universalprüfmaschine Z020 der Firma Zwick mit 1 mm min^{-1} unter Normklima gemessen.

Die Messungen der interlaminaren Bruchzähigkeit in Mode I, G_{Ic} , wurden ebenfalls mit der Universalprüfmaschine BZ2.5/TN1S nach DIN EN 6033 [131] an mindestens fünf Probekörpern der Dimension 250 x 25 x 3 mm mit 10 mm min⁻¹ durchgeführt .

12.3 Ergänzende Tabellen zur Pyrolyse

Tabelle 12.2 Wellenzahlen und zugehörige funktionelle Gruppen der Spektren der kondensierten Phase vom Ausgangsmaterial von DOPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC und bei 870 K von DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC

| Wellenzahl / cm^{-1} | Funktionelle Gruppe | DOPOAc-3-THIC | | DGEBA/DMC+DOPOAc-3-THIC | |
|-------------------------------|--------------------------------------|------------------|------------------|-------------------------|-------------------|
| | | Ausgangsmaterial | Ausgangsmaterial | Ausgangsmaterial | Rückstand |
| 1742 | -(C=O)-O- Ester | x | | x | |
| 1696 | N-C=O Isocyanuratrium | x | | x | stark verkleinert |
| 1432 | P-C _{ar} | x | | überlagert | x |
| 1255 | R ₂ (OR)P=O | x | | überlagert | |
| 1236 | P-Ethyl | x | | Schulter | |
| 1229 | evtl. P-Ethyl P=O | | | | stark überlagernd |
| 1118 | P-C _{ar} | x | | x | x |
| 913 | P-O-C _{ar} | x | | x | x |
| 759 | H-C _{ar} ortho-substituiert | x | | x | x |

Tabelle 12.3 Wellenzahlen und zugehörige funktionelle Gruppen der Spektren der kondensierten Phase vom Ausgangsmaterial von DPhPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC und bei 870 K von DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC

| Wellenzahl / cm^{-1} | Funktionelle Gruppe | DPhPOAc-3-THIC | | DGEBA/DMC+DPhPOAc-3-THIC | |
|-------------------------------|---|------------------|------------------|--------------------------|-------------------|
| | | Ausgangsmaterial | Ausgangsmaterial | Ausgangsmaterial | Rückstand |
| 1742 | -(C=O)-O- Ester | x | | x | |
| 1696 | N-C=O Isocyanuratrium | x | | x | stark verkleinert |
| 1438 | P-Phenyl | x | | x | x |
| 1230 | P-Ethyl | x | | Schulter | |
| ~1226 | evtl. P-Ethyl P=O | | | | stark überlagernd |
| 1193 | R ₃ P=O | x | | überlagert | |
| 1118 | P-C _{ar} | x | | x | x |
| 749 | H-C _{ar} para substituiert von DGEBA | | | | x |
| 721, 695 | H-C _{ar} mono-substituiert von Flammschutzmittel | x | | x | x |

Tabelle 12.4 Wellenzahlen und zugehörige funktionelle Gruppen der Spektren der kondensierten Phase vom Ausgangsmaterial von DOPO-3-THIC und DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC und bei 870 K von DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC

| Wellenzahl / cm^{-1} | Funktionelle Gruppe | DOPO-3-THIC | | DGEBA/DMC+DOPO-3-THIC | |
|-------------------------------|--------------------------------------|------------------|------------------|-----------------------|-----------|
| | | Ausgangsmaterial | Ausgangsmaterial | Ausgangsmaterial | Rückstand |
| 1699 | N-C=O Isocyanuratrium | x | | x | |
| 1432 | P-C _{ar} | x | | x | x |
| 1270 | R(OR) ₂ P=O | x | | überlagert | |
| 1215 | R(OR)(OH)P=O | | | | x |
| 1204 | P-O-C _{ar} | x | | Schulter | x |
| 1155 | R(OH) ₂ P=O | | | | x |
| 1118 | P-C _{ar} | x | | x | x |
| 1094, 1055 | P-OH | | | | x |
| 1035, 1002 | P-O-Ethyl | x | | überlagert | |
| 924 | P-O-C _{ar} | x | | Schulter | |
| 883 | P-O-C _{ar} | | | | x |
| 759 | H-C _{ar} ortho-substituiert | x | | x | |
| 752 | H-C _{ar} ortho-substituiert | | | | x |

Tabelle 12.5 Wellenzahlen und zugehörige funktionelle Gruppen der Spektren der kondensierten Phase vom Ausgangsmaterial von DPhPO-3-THIC und DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC und bei 870 K von DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC

| Wellenzahl / cm^{-1} | Funktionelle Gruppe | DPhPO-3-THIC | | DGEBA/DMC+DPhPO-3-THIC | |
|-------------------------------|---|------------------|------------------|------------------------|---------------------|
| | | Ausgangsmaterial | Ausgangsmaterial | Ausgangsmaterial | Rückstand |
| 1696 | N-C=O Isocyanuratrium | x | | x | x stark verkleinert |
| 1438 | P-Phenyl | x | | x | x |
| ~1233 | P=O DGEBA/DMC | | | | x |
| 1228 | R ₂ (OR)P=O | x | | Schulter | |
| 1130 | P-C _{ar} | x | | x | |
| 1123 | P-C _{ar} P-O-C _{ar} | | | | x |
| 1037, 996 | P-O-Ethyl | x | | x | x |
| 749 | H-C _{ar} para substituiert von DGEBA | | | | x |
| 721, 695 | H-C _{ar} mono-substituiert von Flammenschutzmittel | x | | x | x |

Tabelle 12.6 Wellenzahlen und zugehörige funktionelle Gruppen der Spektren der kondensierten Phase vom Ausgangsmaterial von DMPOAc-3-THIC und DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC und bei 870 K von DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC

| Wellenzahl / cm^{-1} | Funktionelle Gruppe | DMPOAc-3-THIC | DGEBA/DMC+DMPOAc-3-THIC | |
|-------------------------------|---|------------------|-------------------------|-----------|
| | | Ausgangsmaterial | Ausgangsmaterial | Rückstand |
| 1742 | -(C=O)-O- Ester | x | x | |
| 1696 | N-C=O Isocyanuratrium | x | x | |
| 1269 | $\text{R(OR)}_2\text{P=O}$ | | | x |
| 1250 | $\text{R(OR)}_2\text{P=O}$ | x | überlagert | |
| 1178 | O=C-O-C Ester | x | überlagert | |
| 1120 | P-O-C _{ar} $\text{R(OH)}_2\text{P=O}$ | | | x |
| 1084 | P-O-C _{al} P-OH | | | x |
| 1029 | P-O-Methyl | x | überlagert | |
| 881 | P-O-C _{ar} P-O-C _{al} | | | x |
| 820 | P-O-Methyl | x | überlagert | |
| 764 | | x | x | |

Tabelle 12.7 Wellenzahlen und zugehörige funktionelle Gruppen der Spektren der kondensierten Phase vom Ausgangsmaterial von DDPO-3-THIC und DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC und bei 870 K von DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC

| Wellenzahl / cm^{-1} | Funktionelle Gruppe | DDPO-3-THIC | DGEBA/DMC+DDPO-3-THIC | |
|-------------------------------|-----------------------------|------------------|-----------------------|-----------|
| | | Ausgangsmaterial | Ausgangsmaterial | Rückstand |
| 1696 | N-C=O Isocyanuratrium | x | x | |
| 1299 | $(\text{OR})_3\text{P=O}$ | x | überlagert | |
| 1290 | $(\text{OR})_3\text{P=O}$ | | | x |
| 1117 | P-O-C _{ar} | | | x |
| 1063 | P-O-C _{al} P-OH | | | x |
| 1039 | P-O-C _{al} | x | überlagert | Schulter |
| 1009 | P-O-C _{al} | | | x |
| 1006 | P-O-C _{al} | x | überlagert | |
| 848 | P-O-C _{al} | x | überlagert | |

Tabelle 12.8 Wellenzahlen und zugehörige funktionelle Gruppen der Spektren der kondensierten Phase vom Ausgangsmaterial von DOPOAc-3-THIC und RTM6+DOPOAc-3-THIC und bei 870 K von RTM6+DOPOAc-3-THIC

| Wellenzahl / cm ⁻¹ | Funktionelle Gruppe | DOPOAc-3-THIC | | RTM6+DOPOAc-3-THIC | |
|----------------------------------|--|------------------|------------------|--------------------|-------------------|
| | | Ausgangsmaterial | Ausgangsmaterial | Ausgangsmaterial | Rückstand |
| 1742 | -(C=O)-O- Ester | x | x | x | stark verkleinert |
| 1696 | N-C=O Isocyanuratrium | x | x | x | stark verkleinert |
| 1432 | P-C _{ar} | x | überlagert | | x |
| 1310, 880 | sek. und tert. Amine aus RTM6 | | | | x |
| 1255 | R ₂ (OR)P=O | x | überlagert | | |
| 1235 | P-Ethyl | x | überlagert | | x |
| 1205 | R ₂ (OH)P=O | | | | x |
| 1118 | P-C _{ar} | x | x | | x |
| 1053 | P-N | | | | x |
| 912 | P-O-C _{ar} | | | | x |
| 909 | P-O-C _{ar} | x | x | | |
| 808 | H-C _{ar} von RTM6 | | | | x |
| 759 | H-C _{ar} ortho- substituiert | x | x | | x |

Tabelle 12.9 Wellenzahlen und zugehörige funktionelle Gruppen der Spektren der kondensierten Phase vom Ausgangsmaterial von DPhPOAc-3-THIC und RTM6+DPhPOAc-3-THIC und bei 870 K von RTM6+DPhPOAc-3-THIC

| Wellenzahl / cm ⁻¹ | Funktionelle Gruppe | DPhPOAc-3-THIC | | | RTM6+DPhPOAc-3-THIC | |
|----------------------------------|---|------------------|------------------|-------------------|---------------------|-----------|
| | | Ausgangsmaterial | Ausgangsmaterial | Rückstand | Ausgangsmaterial | Rückstand |
| 1742 | -(C=O)-O- Ester | x | x | | | |
| 1696 | N-C=O | | | | | |
| 1696 | Isocyanuratri- ng | x | x | stark verkleinert | | |
| 1432 | P-Phenyl | x | x | | x | |
| 1230 | P-Ethyl | x | überlagert | | Schulter | |
| 1310, 880 | sek. und tert. Amine aus RTM6 | | | | | |
| 1193 | R ₃ P=O | x | überlagert | | | |
| 1178 | R ₃ P=O evtl. R ₂ NHRP=O | | | | x | |
| 1124 | P-C _{ar} | | | | x | |
| 1118 | P-C _{ar} | x | x | | x | |
| 943 | P-N | | | | x | |
| 808 | evtl. P-O-C _{ar} H-C _{ar} aus RTM6 | | | | x | |
| 749 | H-C _{ar} para substituiert von RTM6 | | | | x | |
| 721, 695 | H-C _{ar} mono- substituiert von Flammschutz mittel | x | x | | x | |

Tabelle 12.10 Wellenzahlen und zugehörige funktionelle Gruppen der Spektren der kondensierten Phase vom Ausgangsmaterial von DOPO-3-THIC und RTM6+DOPO-3-THIC und bei 870 K von RTM6+DOPO-3-THIC

| Wellenzahl / cm ⁻¹ | Funktionelle Gruppe | DOPO-3-THIC | | RTM6+DOPO-3-THIC | |
|----------------------------------|--|------------------|------------------|------------------|-----------|
| | | Ausgangsmaterial | Ausgangsmaterial | Ausgangsmaterial | Rückstand |
| 1699 | N-C=O Isocyanuratrium | x | | x | |
| 1432 | P-C _{ar} | x | | x | Schulter |
| 1311, 881 | sek. und tert. Amine aus RTM6 | | | | |
| 1270 | R(OR) ₂ P=O | x | | überlagert | |
| 1209 | R(OR)(OH)P=O | | | | x |
| 1204 | P-O-C _{ar} | x | | überlagert | |
| 1155 | R(OH) ₂ P=O | | | | x |
| 1118 | P-C _{ar} | x | | x | x |
| 1093, 1055 | P-OH | | | | x |
| 1035 | P-O-Ethyl | x | | x | |
| 924 | P-O-C _{ar} | x | | Schulter | |
| 808 | H-C _{Ar} aus RTM6 | | | | x |
| 759 | H-C _{ar} ortho- substituiert | x | | x | |
| 752 | H-C _{ar} ortho- substituiert | | | | x |

Tabelle 12.11 Wellenzahlen und zugehörige funktionelle Gruppen der Spektren der kondensierten Phase vom Ausgangsmaterial von DPhPO-3-THIC und RTM6+DPhPO-3-THIC und bei 870 K von RTM6+DPhPO-3-THIC

| Wellenzahl / cm^{-1} | Funktionelle Gruppe | DPhPO-3-THIC | | RTM6+DPhPO-3-THIC |
|-------------------------------|--|------------------|------------------|----------------------|
| | | Ausgangsmaterial | Ausgangsmaterial | Rückstand |
| 1696 | N-C=O Isocyanuratrings | x | x | stark verkleinert |
| 1438 | P-Phenyl | x | x | x |
| 1308, 880 | sek. und tert. Amine aus RTM6 | | | x |
| 1228 | $\text{R}_2(\text{OR})\text{P}=\text{O}$ | x | überlagert | |
| 1180 | $\text{R}_2(\text{OH})\text{P}=\text{O}$ evtl. $\text{R}_2\text{NHRP}=\text{O}$ | | | x |
| 1131 | P-C _{ar} | x | x | x |
| 1037, 996 | P-O-Ethyl | x | x | |
| 941 | P-O-C _{ar} evtl. P-N | | | x |
| 808 | H-C _{ar} aus RTM6 | | | x |
| 749 | H-C _{ar} para substituiert von RTM6 | | | x |
| 721, 695 | H-C _{ar} mono- substituiert von Flammschutzmittel | x | x | x |

Tabelle 12.12 Wellenzahlen und zugehörige funktionelle Gruppen der Spektren der kondensierten Phase vom Ausgangsmaterial von DMPOAc-3-THIC und RTM6+DMPOAc-3-THIC und bei 870 K von RTM6+DMPOAc-3-THIC

| Wellenzahl / cm^{-1} | Funktionelle Gruppe | DMPOAc-3-THIC | | RTM6+DMPOAc-3-THIC |
|-------------------------------|--|------------------|------------------|--------------------|
| | | Ausgangsmaterial | Ausgangsmaterial | Rückstand |
| 1742 | -(C=O)-O- Ester | x | x | |
| 1696 | N-C=O Isocyanuratrings | x | x | |
| 1269 | $\text{R}(\text{OR})_2\text{P}=\text{O}$ | | | x |
| 1250 | $\text{R}(\text{OR})_2\text{P}=\text{O}$ | x | überlagert | |
| 1178 | O=C-O-C Ester | x | überlagert | |
| 1084 | P-O-C _{al} P-OH | | | x |
| 1033 | P-O-Methyl | x | x | |
| 962 | P-N | | | x |
| 850 | P-O-C _{al} | | | x |
| 820 | P-O-Methyl | x | überlagert | |
| 752 | P-C _{al} | | | x |

Tabelle 12.13 Wellenzahlen und zugehörige funktionelle Gruppen der Spektren der kondensierten Phase vom Ausgangsmaterial von DDPO-3-THIC und RTM6+DDPO-3-THIC und bei 870 K von RTM6+DDPO-3-THIC

| Wellenzahl / cm^{-1} | Funktionelle Gruppe | DDPO-3-THIC | | RTM6+DDPO-3-THIC | |
|-------------------------------|----------------------------------|------------------|------------------|------------------|---|
| | | Ausgangsmaterial | Ausgangsmaterial | Rückstand | |
| 1696 | N-C=O Isocyanurating | x | x | | |
| 1310 | sek. und tert. Amine aus RTM6 | | | | x |
| 1299 | (OR) ₃ P=O | x | x | | |
| 1279 | (OR) ₃ P=O | | | | x |
| 1227 | (OR) ₂ (OH)P=O | | | | x |
| 1067 | P-O-C _{al} P-OH | | | | x |
| 1039 | P-O-C _{al} | x | x | | |
| 1009 | P-O-C _{al} | | | | x |
| 1006 | P-O-C _{al} | x | x | | |
| 848 | P-O-C _{al} | x | x | | |
| 820 | P-O-C _{al} | | | | x |
| 754 | P-O-C _{al} | | | | x |

Tabelle 12.14 Wellenzahlen und zugehörige funktionelle Gruppen der Spektren der kondensierten Phase vom Ausgangsmaterial von DDPO-3-THIC und RTM6+DOPOAc-4-Penta und bei 870 K von RTM6+DOPOAc-4-Penta

| Wellenzahl / cm^{-1} | Funktionelle Gruppe | DOPOAc-4-Penta | | RTM6+DOPOAc-4-Penta | |
|-------------------------------|--|------------------|------------------|---------------------|------------------------|
| | | Ausgangsmaterial | Ausgangsmaterial | Rückstand | |
| 1742 | -(C=O)-O- Ester | x | x | | x stark verkleinert |
| 1446, 1432 | P-C _{ar} | x | überlagert | | x |
| 1310, 808 | sek. und tert. Amine aus RTM6 | | | | x |
| 1253 | R ₂ (OR)P=O | x | überlagert | | |
| 1235 | P-Ethyl | x | überlagert | | x |
| 1207 | R ₂ (OH)P=O | | | | x |
| 1118 | P-C _{ar} | x | x | | x |
| 1054 | P-N | | | | x |
| 911, 880 | P-O-C _{ar} | | | | x |
| 907 | P-O-C _{ar} | x | x | | |
| 754 | H-C _{ar} ortho- substituiert | x | x | | x |

Tabelle 12.15 Charakteristische produktspezifische Banden (Bandenfläche für Isocyanursäure) anhand derer die Produktfreisetzungsraten in den Materialien bestimmt wurden

| Produkt | Charakteristische Bande / cm-1 |
|-----------------------------|---------------------------------------|
| Acetaldehyd | 2737 |
| Aminische Cycloalkane | 2926 |
| Ammoniak | 966 |
| Anilinderivate | 3499 |
| Carbonylverbindungen | 1730 |
| 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol | 1047 |
| Isocyanursäure | 2280-2210 |
| Methan | 3015 |
| Methanol | 1033 |
| Oxazolidinonderivate | 1820 |
| Phenolderivate | 3651 |
| Wasser | 3905 |

12.4 Ergänzende Tabellen zum Brandverhalten

Tabelle 12.16 Cone Calorimeterdaten von DGEBA/DMC und den verschiedenen Flammschutzmitteln
(aMassenverlust mal vier genommen; bAusreißer nicht einbezogen)

| DGEBA/DMC+ | | | | | | | | |
|--|----|-------------------|--------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|------|
| Bestrahlungs- stärke / kW m ⁻² | / | DOPOAc- 3-THIC | DPhPOAc- 3-THIC | DOPO- 3-THIC | DPhPO- 3-THIC | DMPOAc- 3-THIC | DDPO- 3-THIC | |
| t_{ig} / s ± 5 | 35 | 82 | 70 | 75 | 60 | 69 | 54 | 54 |
| | 35 | 82 | 74 | 78 | 60 | 69 | 57 | 57 |
| | 50 | 39 | 36 | 45 | 30 | 33 | 33 | 27 |
| | 50 | 39 | 36 | 45 | 30 | 33 | 30 | 30 |
| | 70 | 21 | 18 | 24 ^b | 18 | 18 | 18 | 15 |
| | 70 | 21 | 18 | 24 | 18 | 18 | 18 | 15 |
| THE / MJ m ⁻² ± 4 | 35 | 95,1 | 63,3 | 64,5 | 70,2 | 66,6 | 59,1 | 60,6 |
| | 35 | 103,0 | 63,9 | 68,9 | 72,7 | 65,0 | 59,2 | 60,5 |
| | 50 | 98,4 | 59,5 | 63,6 | 67,8 | 65,1 | 60,4 | 65,0 |
| | 50 | 91,9 | 60,3 | 70,4 | 65,0 | 65,1 | 61,6 | 65,0 |
| | 70 | 87,7 | 60,1 | 31,1 ^b | 63,5 | 62,7 | 65,7 | 66,0 |
| | 70 | 92,9 | 61,4 | 70,1 | 63,5 | 60,9 | 67,3 | 64,3 |
| PHRR / kW m ⁻² ± 100 | 35 | 2606 | 1407 | 1498 | 2320 | 1685 | 1307 | 1476 |
| | 35 | 2538 | 1447 | 1703 | 2281 | 1765 | 1372 | 1410 |
| | 50 | 2800 | 1568 | 1736 | 2186 | 1762 | 1514 | 1524 |
| | 50 | 2893 | 1565 | 2094 | 1998 | 1806 | 1623 | 1362 |
| | 70 | 2656 | 1630 | 879 ^b | 2241 | 1851 | 1523 | 1301 |
| | 70 | 2794 | 1639 | 1868 | 2048 | 1813 | 1536 | 1515 |
| ML / g ± 0,8 | 35 | 34,3 | 34,0 | 33,9 | 32,9 | 33,2 | 30,0 ^a | 29,8 |
| | 35 | 35,9 | 33,7 | 34,1 | 33,0 | 33,4 | 30,0 ^a | 29,0 |
| | 50 | 35,0 | 32,7 | 31,8 | 33,0 | 33,8 | 30,7 ^a | 31,9 |
| | 50 | 32,0 | 32,9 | 31,2 | 33,1 | 33,8 | 31,0 ^a | 31,1 |
| | 70 | 33,7 | 34,2 | 34,3 ^b | 33,9 | 34,0 | 32,7 ^a | 33,8 |
| | 70 | 33,1 | 34,2 | 35,5 | 33,9 | 34,0 | 33,0 ^a | 33,7 |
| Rück- stand / Gew.% ± 2,0 | 35 | 2,2 | 1,6 | 4,5 | 8,0 | 4,8 | 14,1 | 14,8 |
| | 35 | 2,4 | 2,0 | 4,5 | 8,5 | 5,0 | 15,2 | 17,6 |
| | 50 | 1,6 | 4,7 | 10,3 | 6,5 | 5,5 | 10,8 | 9,3 |
| | 50 | 1,7 | 4,0 | 11,3 | 7,3 | 3,9 | 8,9 | 12,0 |
| | 70 | 0,7 | 1,2 | 2,0 ^b | 5,2 | 2,4 | 4,9 | 3,5 |
| | 70 | 1,0 | 1,0 | 3,1 | 5,3 | 2,9 | 6,3 | 4,0 |
| THE/ML / MJm ⁻² g ⁻¹ ± 0,11 | 35 | 2,77 | 1,86 | 1,90 | 2,13 | 2,01 | 1,98 ^a | 2,03 |
| | 35 | 2,87 | 1,89 | 2,02 | 2,20 | 1,95 | 1,98 ^a | 2,09 |
| | 50 | 2,81 | 1,82 | 1,83 | 2,05 | 1,93 | 1,97 ^a | 2,04 |
| | 50 | 2,87 | 1,83 | 2,07 | 1,96 | 1,92 | 1,99 ^a | 2,09 |
| | 70 | 2,61 | 1,76 | 0,91 ^b | 1,87 | 1,85 | 2,01 ^a | 1,96 |
| | 70 | 2,81 | 1,79 | 1,98 | 1,87 | 1,79 | 2,04 ^a | 1,91 |

| | | | | | | | | |
|---|----|------|-------|-------------------|------|------|-------------------|------|
| | 35 | 50,9 | 112,7 | 84,5 | 87,8 | 81,1 | 75,5 ^a | 62,8 |
| | 35 | 52,1 | 91,2 | 76,3 | 86,1 | 85,5 | 76,3 ^a | 69,9 |
| TSR/ML / g⁻¹ ± 21 | 50 | 61,9 | 87,0 | 80,7 | 89,6 | 82,6 | 82,5 ^a | 69,6 |
| | 50 | 49,5 | 102,0 | 79,8 | 85,8 | 80,8 | 87,8 ^a | 74,0 |
| | 70 | 62,9 | 92,0 | 81,7 ^b | 85,4 | 85,5 | 85,5 ^a | 76,1 |
| | 70 | 53,5 | 90,6 | 78,6 | 77,8 | 88,3 | 84,6 ^a | 78,9 |
| TCOR/ML / m²m⁻²g⁻¹ ± 0,01 | 35 | 0,07 | 0,12 | 0,11 | 0,10 | 0,11 | 0,08 | 0,11 |
| | 35 | 0,07 | 0,11 | 0,11 | 0,10 | 0,11 | 0,09 | 0,11 |
| | 50 | 0,07 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,08 | 0,11 |
| | 50 | 0,06 | 0,11 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,09 | 0,12 |
| | 70 | 0,06 | 0,10 | 0,07 ^b | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 0,11 |
| | 70 | 0,06 | 0,10 | 0,10 | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 0,11 |

Tabelle 12.17 Cone Calorimeterdaten von RTM6 und den verschiedenen Flammschutzmitteln
(aMassenverlust mal vier genommen)

| RTM6+ | | | | | | | | | |
|---|----|-------------------|--------------------|-----------------|------------------|-------------------|-------------------|--------------------|------|
| Bestrahlungs- stärke / kW m ⁻² | / | DOPOAc- 3-THIC | DPhPO Ac-3-THIC | DOPO- 3-THIC | DPhPO- 3-THIC | DMPOAc- 3-THIC | DDPO- 3-THIC | DOPOAc -4-Penta | |
| t_{ig} / s ± 5 | 35 | 72 | 71 | 84 | 60 | 72 | 60 | 57 | 76 |
| | 35 | 72 | 71 | 81 | 54 | 69 | 60 | 60 | 72 |
| | 50 | 33 | 36 | 48 | 27 | 39 | 27 | 27 | 39 |
| | 50 | 36 | 36 | 45 | 27 | 39 | 33 | 30 | 41 |
| | 70 | 22 | 19 | 30 | 15 | 21 | 15 | 15 | 21 |
| | 70 | 22 | 20 | 27 | 15 | 21 | 15 | 18 | 21 |
| THE / MJ m⁻² ± 4 | 35 | 80,0 | 32,9 | 43,8 | 40,3 | 39,7 | 30,6 | 35,6 | 36,0 |
| | 35 | 82,5 | 33,5 | 43,9 | 41,4 | 39,7 | 26,1 | 33,2 | 35,8 |
| | 50 | 75,9 | 43,5 | 43,9 | 41,1 | 47,1 | 32,4 | 36,5 | 43,7 |
| | 50 | 72,6 | 39,6 | 49,8 | 45,0 | 47,2 | 30,1 | 36,0 | 45,8 |
| | 70 | 70,5 | 46,9 | 48,4 | 46,3 | 48,3 | 30,5 | 37,8 | 46,3 |
| | 70 | 73,1 | 45,9 | 48,2 | 45,3 | 48,1 | 29,6 | 40,0 | 49,2 |
| PHRR / kW m⁻² ± 100 | 35 | 1598 | 812 | 812 | 1025 | 840 | 728 | 1007 | 854 |
| | 35 | 1646 | 716 | 834 | 1059 | 759 | 729 | 1002 | 992 |
| | 50 | 1691 | 862 | 861 | 1041 | 1295 | 773 | 1222 | 1149 |
| | 50 | 1747 | 876 | 1053 | 1109 | 1106 | 832 | 1223 | 1232 |
| | 70 | 1675 | 1155 | 1253 | 1115 | 1468 | 989 | 1408 | 1280 |
| | 70 | 1843 | 1043 | 1115 | 1120 | 1517 | 943 | 1247 | 1255 |
| ML / g ± 0,8 | 35 | 33,5 | 26,4 | 29,8 | 25,2 | 27,6 | 19,2 ^a | 21,5 ^a | 26,9 |
| | 35 | 33,0 | 26,1 | 30,0 | 26,0 | 29,0 | 18,3 ^a | 21,8 ^a | 26,8 |
| | 50 | 32,8 | 30,1 | 31,8 | 27,2 | 30,2 | 19,5 ^a | 21,6 ^a | 28,8 |
| | 50 | 30,2 | 29,3 | 31,2 | 26,9 | 31,5 | 19,8 ^a | 21,8 ^a | 30,1 |
| | 70 | 32,9 | 32,0 | 32,3 | 29,6 | 31,5 | 17,8 ^a | 21,8 ^a | 30,9 |
| | 70 | 32,5 | 31,5 | 31,8 | 30,0 | 31,5 | 18,0 ^a | 23,2 ^a | 32,8 |

12.4 Ergänzende Tabellen zum Brandverhalten

| | | | | | | | | | |
|--|----|------|-------|-------|-------|-------|-------------------|-------------------|-------|
| Rückstand / Gew.% ± 2,0 | 35 | 9,5 | 21,3 | 15,2 | 28,6 | 21,8 | 48,5 | 39,6 | 23,5 |
| | 35 | 9,7 | 20,1 | 14,2 | 27,2 | 19,2 | 47,4 | 37,4 | 21,7 |
| | 50 | 6,9 | 15,6 | 10,3 | 22,2 | 15,3 | 44,5 | 37,9 | 16,8 |
| | 50 | 6,0 | 15,9 | 11,3 | 23,4 | 11,8 | 46,7 | 37,5 | 17,7 |
| | 70 | 4,0 | 10,5 | 7,9 | 15,8 | 9,6 | 51,2 | 37,4 | 11,3 |
| | 70 | 6,0 | 12,1 | 8,8 | 15,6 | 9,7 | 44,6 | 31,9 | 12,0 |
| THE/ML / MJ m⁻²g⁻¹ ± 0,11 | 35 | 2,39 | 1,25 | 1,47 | 1,60 | 1,44 | 1,60 ^a | 1,65 ^a | 1,34 |
| | 35 | 2,50 | 1,28 | 1,46 | 1,59 | 1,37 | 1,42 ^a | 1,52 ^a | 1,34 |
| | 50 | 2,32 | 1,45 | 1,38 | 1,51 | 1,56 | 1,66 ^a | 1,69 ^a | 1,52 |
| | 50 | 2,41 | 1,35 | 1,60 | 1,67 | 1,50 | 1,52 ^a | 1,65 ^a | 1,52 |
| | 70 | 2,14 | 1,47 | 1,50 | 1,57 | 1,53 | 1,72 ^a | 1,73 ^a | 1,50 |
| | 70 | 2,25 | 1,46 | 1,51 | 1,51 | 1,53 | 1,65 ^a | 1,73 ^a | 1,50 |
| TSR/ML / g⁻¹ ± 21 | 35 | 72,6 | 165,2 | 132,5 | 123,9 | 127,4 | 42,7 ^a | 57,4 ^a | 119,7 |
| | 35 | 73,1 | 122,6 | 135,9 | 120,8 | 142,2 | 47,1 ^a | 57,1 ^a | 114,4 |
| | 50 | 89,9 | 139,3 | 135,8 | 127,2 | 128,8 | 53,8 ^a | 64,1 ^a | 133,3 |
| | 50 | 83,0 | 132,1 | 127,2 | 118,3 | 130,6 | 56,9 ^a | 67,3 ^a | 128,0 |
| | 70 | 88,3 | 133,9 | 118,9 | 120,3 | 119,7 | 58,5 ^a | 69,8 ^a | 127,0 |
| | 70 | 82,0 | 126,4 | 133,2 | 135,8 | 130,2 | 56,7 ^a | 64,2 ^a | 112,5 |
| TCOR/ML / m² m⁻²g⁻¹ ± 0,01 | 35 | 0,07 | 0,11 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,05 | 0,06 | 0,11 |
| | 35 | 0,08 | 0,11 | 0,12 | 0,11 | 0,12 | 0,07 | 0,06 | 0,11 |
| | 50 | 0,07 | 0,12 | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,07 | 0,07 | 0,11 |
| | 50 | 0,07 | 0,11 | 0,12 | 0,12 | 0,11 | 0,06 | 0,06 | 0,11 |
| | 70 | 0,07 | 0,10 | 0,10 | 0,11 | 0,09 | 0,09 | 0,07 | 0,10 |
| | 70 | 0,07 | 0,10 | 0,11 | 0,11 | 0,09 | 0,07 | 0,06 | 0,10 |

Tabelle 12.18 Cone Calorimeterdaten von DGEBA/DMC-CF und den verschiedenen Flammenschutzmitteln

| | | DGEBA/DMC-CF+ | | | | | | |
|--|----|---------------|----------------|-------------|--------------|---------------|-------------|------|
| Bestrahlungsstärke / kW m ⁻² | / | DOPOAc-3-THIC | DPhPOAc-3-THIC | DOPO-3-THIC | DPhPO-3-THIC | DMPOAc-3-THIC | DDPO-3-THIC | |
| t_{ig} / s ± 5 | 35 | 107 | 90 | 102 | 99 | 99 | 87 | 87 |
| | 35 | 104 | 87 | | 87 | 84 | 81 | 90 |
| | 50 | 65 | 48 | 63 | 48 | 57 | 36 | 45 |
| | 50 | 70 | 48 | | 45 | 54 | 42 | 45 |
| | 70 | 36 | 27 | 36 | 27 | 30 | 24 | 24 |
| | 70 | 32 | 30 | | 27 | 27 | 21 | 24 |
| THE / MJ m⁻² ± 1,0 | 35 | 49,8 | 26,7 | 29,6 | 27,7 | 27,7 | 27,3 | 30,6 |
| | 35 | 48,0 | 27,2 | | 28,4 | 27,8 | 26,9 | 28,8 |
| | 50 | 48,4 | 26,1 | 24,8 | 27,5 | 26,7 | 27,7 | 29,3 |
| | 50 | 43,8 | 26,9 | | 27,7 | 26,9 | 28,8 | 27,7 |
| | 70 | 47,1 | 25,4 | 25,8 | 26,8 | 24,7 | 27,6 | 28,7 |
| | 70 | 50,9 | 25,2 | | 24,8 | 25,8 | 26,0 | 27,2 |

12 Anhang

| | | | | | | | | |
|--|----|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 35 | 576 | 360 | 355 | 488 | 405 | 285 | 392 |
| | 35 | 618 | 370 | | 470 | 324 | 281 | 371 |
| PHRR / kW m⁻² ± 40 | 50 | 646 | 386 | 346 | 535 | 418 | 316 | 434 |
| | 50 | 624 | 424 | | 513 | 401 | 319 | 423 |
| | 70 | 667 | 455 | 362 | 557 | 391 | 350 | 497 |
| | 70 | 714 | 455 | | 502 | 437 | 346 | 478 |
| ML / g ± 0,8 | 35 | 19,8 | 15,6 | 14,9 | 15,2 | 15,2 | 13,5 | 15,0 |
| | 35 | 19,2 | 15,5 | | 14,9 | 14,5 | 13,9 | 14,4 |
| | 50 | 19,1 | 15,9 | 15,1 | 14,9 | 15,2 | 14,0 | 14,6 |
| | 50 | 19,0 | 16,0 | | 15,0 | 15,3 | 13,9 | 14,0 |
| | 70 | 20,0 | 16,1 | 15,1 | 15,0 | 14,6 | 14,4 | 15,0 |
| | 70 | 20,9 | 15,6 | | 14,1 | 15,4 | 13,9 | 14,5 |
| Rückstand / Gew.% ± 0,8 | 35 | 60,8 | 66,4 | 67,4 | 66,99 | 67,2 | 70,8 | 67,8 |
| | 35 | 61,9 | 66,7 | | 67,91 | 68,2 | 69,6 | 68,9 |
| | 50 | 62,3 | 66,0 | 67,3 | 66,4 | 66,9 | 70,0 | 68,2 |
| | 50 | 61,5 | 65,7 | | 67,4 | 66,6 | 69,2 | 69,3 |
| | 70 | 61,4 | 65,1 | 67,6 | 67,6 | 68,0 | 68,7 | 67,8 |
| | 70 | 59,8 | 66,3 | | 68,1 | 66,9 | 69,9 | 68,1 |
| THE/ML / MJ m⁻²g⁻¹ ± 0,11 | 35 | 2,52 | 1,71 | 1,98 | 1,83 | 1,83 | 2,03 | 2,04 |
| | 35 | 2,50 | 1,75 | | 1,90 | 1,92 | 1,94 | 2,01 |
| | 50 | 2,54 | 1,64 | 1,64 | 1,85 | 1,75 | 1,99 | 2,00 |
| | 50 | 2,31 | 1,68 | | 1,85 | 1,76 | 2,07 | 1,98 |
| | 70 | 2,35 | 1,58 | | 1,80 | 1,70 | 1,92 | 1,92 |
| | 70 | 2,44 | 1,61 | | 1,76 | 1,68 | 1,87 | 1,87 |
| TSR/ML / g⁻¹ ± 14 | 35 | 91,2 | 130,9 | 117,1 | 107,1 | 111,0 | 94,0 | 89,8 |
| | 35 | 77,7 | 132,5 | | 111,7 | 108,9 | 92,1 | 96,7 |
| | 50 | 86,7 | 131,0 | 122,3 | 110,5 | 118,8 | 97,9 | 100,0 |
| | 50 | 79,8 | 133,9 | | 110,2 | 122,6 | 93,3 | 99,1 |
| | 70 | 87,3 | 141,4 | 136,8 | 121,5 | 138,2 | 406,4 | 114,8 |
| | 70 | 90,2 | 147,3 | | 131,4 | 143,6 | 104,0 | 102,1 |
| TCOR/ML / m² m⁻²g⁻¹ ± 0,01 | 35 | 0,06 | 0,13 | 0,10 | 0,11 | 0,13 | 0,07 | 0,09 |
| | 35 | 0,06 | 0,13 | | 0,12 | 0,13 | 0,07 | 0,09 |
| | 50 | 0,05 | 0,13 | 0,11 | 0,12 | 0,13 | 0,08 | 0,09 |
| | 50 | 0,05 | 0,13 | | 0,12 | 0,13 | 0,08 | 0,09 |
| | 70 | 0,05 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,08 | 0,09 |
| | 70 | 0,06 | 0,12 | | 0,12 | 0,12 | 0,08 | 0,09 |

12.4 Ergänzende Tabellen zum Brandverhalten

Tabelle 12.19 Cone Calorimeterdaten von RTM6-CF und den verschiedenen Flammschutzmitteln

| | | RTM6-CF+ | | | | | | | |
|--|----|-------------------|--------------------|-----------------|------------------|-------------------|-------------------|--------------------|------|
| Bestrahlungs- stärke / kW m ⁻² | / | DOPOAc- 3-THIC | DPhPOAc- 3-THIC | DOPO- 3-THIC | DPhPO- 3-THIC | DMPOAc- 3-THIC | DDPOAc- 3-THIC | DOPOAc-4- Penta | |
| t_{ig} / s ± 5 | 35 | 96 | 102 | 126 | 102 | 90 | 87 | 105 | 98 |
| | 35 | 93 | 106 | | 102 | 105 | 87 | 99 | 98 |
| | 50 | 50 | 60 | 63 | 45 | 51 | 48 | 51 | 53 |
| | 50 | 51 | 60 | | 45 | 57 | 50 | 51 | 59 |
| | 70 | 32 | 33 | 36 | 27 | 30 | 27 | 27 | 29 |
| | 70 | 32 | 33 | | 27 | 30 | 24 | 30 | 29 |
| THE / MJ m⁻² ± 1,0 | 35 | 26,1 | 21,0 | 20,3 | 18,9 | 19,8 | 25,4 | 20,6 | 20,5 |
| | 35 | 27,9 | 20,0 | | 19,8 | 19,5 | 26,6 | 21,9 | 21,0 |
| | 50 | 25,7 | 19,5 | 19,5 | 20,0 | 19,7 | 26,2 | 23,1 | 19,1 |
| | 50 | 26,7 | 20,4 | | 21,2 | 19,8 | 26,1 | 23,6 | 20,8 |
| | 70 | 31,2 | 18,9 | 19,8 | 19,9 | 19,9 | 23,0 | 22,4 | 18,4 |
| | 70 | 30,6 | 18,7 | | 19,7 | 20,5 | 23,9 | 20,8 | 19,0 |
| PHRR / kW m⁻² ± 40 | 35 | 300 | 244 | 223 | 232 | 202 | 237 | 297 | 210 |
| | 35 | 301 | 223 | | 244 | 203 | 257 | 314 | 230 |
| | 50 | 346 | 254 | 244 | 276 | 234 | 269 | 336 | 225 |
| | 50 | 347 | 240 | | 271 | 236 | 277 | 314 | 271 |
| | 70 | 447 | 294 | 254 | 323 | 233 | 256 | 337 | 266 |
| | 70 | 440 | 287 | | 301 | 233 | 287 | 319 | 273 |
| ML / g ± 0,8 | 35 | 12,4 | 13,4 | 12,1 | 12,0 | 12,2 | 12,8 | 12,0 | 13,2 |
| | 35 | 12,2 | 13,2 | | 11,8 | 12,4 | 13,0 | 11,9 | 13,6 |
| | 50 | 11,9 | 12,2 | 12,3 | 12,4 | 12,3 | 13,5 | 12,1 | 12,0 |
| | 50 | 12,3 | 13,8 | | 12,4 | 12,3 | 13,6 | 12,1 | 13,5 |
| | 70 | 14,9 | 12,4 | 12,4 | 12,9 | 12,7 | 12,4 | 12,2 | 12,2 |
| | 70 | 15,0 | 12,1 | | 12,6 | 12,9 | 12,7 | 12,1 | 12,2 |
| Rückstand / Gew.% ± 0,8 | 35 | 72,5 | 71,3 | 73,5 | 73,5 | 72,8 | 72,8 | 73,3 | 71,7 |
| | 35 | 72,8 | 71,6 | | 73,9 | 72,5 | 72,5 | 74,0 | 70,8 |
| | 50 | 73,0 | 72,7 | 72,8 | 72,5 | 72,2 | 72,0 | 73,6 | 73,1 |
| | 50 | 72,5 | 70,5 | | 72,2 | 72,3 | 71,6 | 73,1 | 70,9 |
| | 70 | 68,3 | 72,2 | 72,4 | 71,5 | 71,9 | 72,8 | 71,5 | 72,8 |
| | 70 | 68,1 | 72,5 | | 72,2 | 71,3 | 72,1 | 72,2 | 72,9 |
| THE/ML / MJ m⁻²g⁻¹ ± 0,11 | 35 | 2,39 | 1,56 | 1,67 | 1,57 | 1,63 | 1,98 | 1,71 | 1,55 |
| | 35 | 2,50 | 1,51 | | 1,69 | 1,56 | 2,04 | 1,84 | 1,54 |
| | 50 | 2,16 | 1,59 | 1,59 | 1,61 | 1,60 | 1,94 | 1,91 | 1,58 |
| | 50 | 2,16 | 1,48 | | 1,70 | 1,61 | 1,91 | 1,95 | 1,54 |
| | 70 | 2,09 | 1,52 | 1,59 | 1,54 | 1,56 | 1,85 | 1,83 | 1,50 |
| | 70 | 2,04 | 1,54 | | 1,56 | 1,58 | 1,88 | 1,71 | 1,56 |

12 Anhang

| | | | | | | | | | |
|---|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| TSR/ML / g⁻¹ ± 14 | 35 | 101,4 | 162,0 | 143,8 | 121,3 | 138,3 | 109,4 | 117,5 | 135,7 |
| | 35 | 105,2 | 133,0 | | 124,9 | 135,4 | 109,2 | 109,7 | 139,6 |
| | 50 | 111,8 | 148,9 | 151,0 | 140,0 | 148,5 | 115,7 | 115,5 | 160,5 |
| | 50 | 112,0 | 141,6 | | 125,5 | 143,9 | 119,1 | 115,9 | 154,0 |
| | 70 | 122,7 | 147,8 | 148,1 | 142,4 | 166,9 | 127,6 | 120,5 | 166,1 |
| | 70 | 113,5 | 156,4 | | 155,1 | 146,9 | 126,0 | 122,1 | 156,0 |
| TCOR/ML m² m⁻² g⁻¹ ± 0,01 | 35 | 0,05 | 0,11 | 0,11 | 0,09 | 0,10 | 0,06 | 0,06 | 0,10 |
| | 35 | 0,06 | 0,10 | | 0,09 | 0,09 | 0,06 | 0,06 | 0,10 |
| | 50 | 0,05 | 0,10 | 0,11 | 0,10 | 0,10 | 0,06 | 0,08 | 0,10 |
| | 50 | 0,05 | 0,10 | | 0,10 | 0,01 | 0,06 | 0,08 | 0,10 |
| | 70 | 0,05 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,09 | 0,06 | 0,07 | 0,10 |
| | 70 | 0,05 | 0,10 | | 0,10 | 0,09 | 0,06 | 0,07 | 0,10 |