

Neue intrinsisch flammfeste, halogenfreie ungesättigte Polyesterharze

Von der Fakultät für Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus - Senftenberg

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Sebastian Steffen, M. Sc.

geboren am 07.11.1983 in Georgsmarienhütte

Gutachter: Prof. Dr. Monika Bauer

Gutachter: Prof. Dr. Brigitte Voit

Gutachter: apl. Prof. Dr. Siegfried Vieth

Tag der mündlichen Prüfung: 31.03.2015

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Betreuung von Frau **Prof. Dr. Monika Bauer** (Lehrstuhl für Polymermaterialien der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus - Senftenberg) an der Fraunhofer-Einrichtung für Polymermaterialien und Composite PYCO in Teltow im Rahmen verschiedener Projekte im Zeitraum April 2008 bis Juli 2014 angefertigt. Begonnen wurde diese Arbeit im April 2008 als Industrieprojekt und wurde im Rahmen der Eigenforschung der Fraunhofer-Einrichtung PYCO fortgeführt. Im Zeitraum von September 2009 bis August 2011 wurden die Arbeiten im Rahmen des Fördervorhabens „Energieeffiziente Leichtbauwerkstoffe, Halbzeuge und Strukturen auf Basis faserverstärkter Kunststoffe mit ausbalancierten Eigenschaften für ausgewählte Anwendungen“ (Unternehmen Region - Innovative Regionale Wachstumskerne – Modul WK Potenzial, BMBF (FKZ: 03WKP06A)) gefördert. Die Arbeiten zum Thema „silazanmodifizierte ungesättigte Polyesterharze“ erfolgten im Auftrag der Clariant Produkte (Deutschland) GmbH.

Frau **Prof. Dr. Monika Bauer** danke ich herzlich für die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Arbeit, für die Bereitstellung des interessanten Themas, für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen und ihr Interesse an den Ergebnissen meiner Arbeit.

Kurzfassung

Brandschutz ist eine der zentralen Herausforderungen im Verkehrswesen. Besonders für Schienenfahrzeuge definiert die Norm DIN EN 45545 höchste Anforderungen an die verwendeten Werkstoffe. Ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze) stellen eine der mengenmäßig am häufigsten eingesetzte Materialklasse für Schienenfahrzeuge dar, besitzen jedoch nur eine geringe Brandfestigkeit. Heutige flammfeste UP-Harze enthalten in der Regel sehr hohe Anteile an Aluminiumhydroxid oder enthalten halogenierte Flammschutzmittel, um die Anforderungen bezüglich der Brandfestigkeit zu erfüllen. In Bezug zur neuen DIN EN 45545 reicht dies jedoch nicht mehr aus. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden daher phosphorhaltige Monomere als Rohstoffe für UP-Harze und organisch/anorganische Hybridharze aus Polysilazanen und UP-Harzen untersucht.

Es wurden drei phosphorhaltige Monomere (eine Säurekomponente und zwei Diolkomponenten) festgelegt, die in Kombination mit Standardrohstoffen eingesetzt werden sollten. Als Säurekomponente wurde Vinylphosphonsäure verwendet. Diese Säure zeigte jedoch nur mangelhafte Kondensationseigenschaften und führte zu UP-Harzen mit schlechten Verarbeitungseigenschaften, Glasübergangstemperaturen und Brandfestigkeiten. Als phosphorhaltige Diole wurden Derivate des 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxids (DOPO) und Isobutylbis-(3-hydroxypropyl)phosphinoxid untersucht. Beide Monomere wurden in Bezug auf die Kondensations-, Verarbeitungs- (Handlaminierverfahren) und Materialeigenschaften bewertet. Die erhaltenen UP-Harze auf Basis dieser Komponenten zeigten sehr gute Werkstoffeigenschaften, besonders bei Kombination beider Komponenten. Um die Anforderungen der DIN EN 45545 zu erfüllen, war jedoch die Zugabe von ATH als zusätzliches Flammschutzmittel erforderlich. Im Rahmen dieser Arbeiten konnten vier Formulierungen identifiziert und entwickelt werden, die der höchsten Anforderung in Bezug auf den MAHRE-Wert (Maximalwert der durchschnittlichen mittleren Wärmefreisetzung) aus der DIN EN 45545 gerecht werden und gleichzeitig einfacher verarbeitet werden können als heutige kommerzielle Formulierungen.

Durch die Kombination von UP-Harzen mit Polysilazanen zu Hybridharzen sollte ebenfalls die Brandfestigkeit durch die Bildung einer keramischen Schicht erhöht werden. Da Polysilazane mit den Endgruppen (insbesondere mit den Säuregruppen) der UP reagieren, war es erforderlich, die UP-Harze mittels Endgruppenverschlusses zu modifizieren. Um zufriedenstellende Werkstoffeigenschaften zu erreichen, wurden insbesondere vernetzbare Reagenzien für den Endgruppenverschluss eingesetzt.

Die eingebrachten Polysilazane führten zu einem deutlich erhöhten Brandrückstand (keramische Abbauprodukte), einer geringeren Rauchentwicklung und einer geringeren Gesamtwärmefreisetzung als bei Standard-UP-Harzen. Besonders die hohe Festigkeit des Brandrückstands ist für zahlreiche Anwendungen, insbesondere bei tragenden Konstruktionen, interessant.

Abstract

Fire safety is one of the greatest challenges in public and individual transportation. Especially, the DIN EN 45545 standard for railway demands a very high fire retardance. One of the most commonly used materials for railway applications is the class of unsaturated polyesters (UP). Unfortunately, this widely applicable class of thermosetting composite materials shows only a low fire retardance. Due to the new European standard, UPs are highly jeopardized for further use in railway infrastructure and rolling stock. Today's UP resins and parts thereof are already fire retardant but in an unsatisfying manner. Commercial materials are filled with a high content of aluminum hydroxide (ATH) or contain halogenated fire retardants. Aim of this work was to use fire retardant monomers to achieve UP resins with high fire retardance. Therefore, phosphorus containing monomers and organic/inorganic hybrid resins from polysilazanes and UPs have been investigated.

Three different phosphorus containing monomers (one diacid and two diols) have been investigated in combination with state-of-the-art monomers for UP resins. The phosphorus containing diacid was vinyl phosphonic acid. This acid showed bad condensation properties and the resins a bad performance in terms of processing, glass transition temperature and fire retardance. A derivative from 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) and isobutylbis (hydroxypropyl) phosphine oxide have been investigated as phosphorus containing diols. These compounds were evaluated in terms of condensation, processing (hand lay-up) and material properties. Both compounds achieved very good material properties - especially in combination - but all formulations required ATH as an additional fire retardant filler to reach the highest fire retardance.

Four formulations have been identified and developed which fulfill the highest requirement for Maximum Average Rate of Heat Emission (MARHE) in DIN EN 45545 standard and showed much better processing properties than commercially available UP resins.

The combination of UPs and polysilazanes aimed to increase the fire retardance of unsaturated polyester resins without fillers for resin transfer molding by forming a ceramic protective layer. Due to their high reactivity against standard UP end groups a chemical modification of the UPs has been necessary to develop an appropriate hybrid resin with good processing properties. Crosslinkable end capping reagents are important to obtain satisfying properties in cured Fiber Reinforced Plastics (FRP).

The use of polysilazanes leads to an increase in char formation (formation of ceramic products) as well as smoke suppression and total heat reduction in comparison to standard UP resins. Beneficial for this material is a high mechanical stiffness of the burned FRPs which could be of interest for various applications, especially construction purposes, where residual mechanical properties are necessary.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Besonderer Dank gilt Herrn **Prof. Dr. Reinhard Lorenz** (Fachhochschule Münster, Fachbereich Chemieingenieurwesen, Labor für Kunststofftechnologie und makromolekulare Chemie), der stets zu kritischen und fruchtbaren Diskussionen zur Verfügung stand und der mich durch fachlichen und nicht-fachlichen Rat stets unterstützte. Gleichzeitig danke ich ihm für die Durchsicht meiner Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt auch allen Kolleginnen und Kollegen der Fraunhofer-Einrichtung für Polymermaterialien und Composite PYCO, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit in verschiedener Art und Weise unterstützt haben.

Herrn **Jens Kürsten** und Herrn **Dirk Dietrich** danke ich herzlich für die Unterstützung bei den Laborsynthesen und der Charakterisierung der Materialien. Herrn **Thomas Mühlenberg** und Herrn **Mathias Kay** danke ich besonders für die rasche und stets zuverlässige Durchführung der Brandfestigkeitsuntersuchungen bzw. chromatographischen Untersuchungen. Des Weiteren gilt mein Dank **Julia Hertig**, die ihre Bachelorarbeit unterstützend zu diesem Thema angefertigt hat und somit zum Erfolg dieser Arbeit einen Beitrag leistete. Meiner Kollegin **Franziska Köhler** danke ich für die kritische Durchsicht meiner Arbeit und für alle fachlichen und nicht-fachlichen Diskussionen. Meinen Kollegen **Dr. Maciej Gwiazda**, **Dr. Michael Stasiak** und **Jan Ahlers** danke ich für die aufmunternden Gespräche. Mein Dank gilt auch Herrn **Dr. Olaf Kahle** und Herrn **Christoph Uhlig** für ihre Hilfsbereitschaft bei physikalischen Fragen. Den Kollegen der Werkstatt, insbesondere Herrn **Björn Schöbe**, Herrn **Mario Kaiser** und Herrn **Volkmar Banse**, danke ich unter anderem für den Zuschnitt der Probekörper. Herrn **Torsten Lertz** möchte ich herzlich für die Unterstützung bei der Literaturbeschaffung danken.

Herrn **Prof. Dr. Frank Kuschel** und Herrn **Prof. Dr. René Csuk** danke ich für die Durchführung der ³¹P-NMR-Analysen an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Besonderer Dank gilt auch Herrn **Dr. Mike Ahrens**, der in zahlreichen aufmunternden Gesprächen Mut und Energie lieferte, diese Arbeit zum Abschluss zu bringen. Gleichzeitig danke ich ihm für die kritische Durchsicht dieser Arbeit. Auch Herrn **Thomas Richter** danke ich für die Durchsicht der Arbeit.

Insbesondere möchte ich mich auch bei Herrn **Dr. Berthold Just** (Schill+Seilacher „Struktol“ GmbH) bedanken, der es ermöglichte zahlreiche neue Flammenschutzbausteine auf Basis von DOPO betrachten zu können. Mein Dank gilt auch Herrn **Dr. Daniel Decker** und Herrn **Dr. Frank Richter (Clariant Produkte (Deutschland) GmbH)**, die die Untersuchung silazanbasierter Hybridharze auf Basis

ungesättigter Polyester ermöglichten und der Veröffentlichung der Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit zugestimmt haben.

Ganz herzlich möchte ich mich auch bei meinen Freunden und meinem Bruder **Marcus** bedanken, mit deren Unterstützung ich immer wieder neue Kraft für meine Arbeit finden konnte. Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern **Marita** und **Hermann Steffen**, die immer für mich da sind, mich besonders in schweren Zeiten unterstützen und mir die Ausbildung ermöglichten.

Publikationen

Veröffentlichungen

1. Cremer, J.; Steffen, S.: Silicone PU Flexible Foams – A Versatile Class of Highly Flame-Retardant Polyurethane Foams. Bauer, M. (Hrsg.): Thermosets 2011. From Monomers to Components; Proceedings of the 2nd International Conference on Thermosets, 21.-23.09.2011, Berlin, Germany, Stuttgart 2011, S. 154-156, ISBN: 978-3-8396-0312-3
2. Steffen, S.; Lorenz, R.: Shrinkage Control of High-T_g Unsaturated Polyester Resins with Polymethylmethacrylate. Bauer, M. (Hrsg.): Thermosets 2011. From Monomers to Components; Proceedings of the 2nd International Conference on Thermosets, 21.-23.09.2011, Berlin, Germany, Stuttgart 2011, S. 226-228, ISBN: 978-3-8396-0312-3
3. Steffen, S.; Bauer, M.: New High Performance Fire Retardant UP-resins. Bauer, M. (Hrsg.): Thermosets 2013. From Monomers to Components; Proceedings of the 3rd International Conference on Thermosets, Berlin, Germany 18.-20.09.2013, S. 228-231, ISBN: 978-3-00-043394-8
4. Steffen, S.; Bauer, M.; Lorenz, R.: New Optimized UP-resins with High Mechanical Properties. Bauer, M. (Hrsg.): Thermosets 2013. From Monomers to Components; Proceedings of the 3rd International Conference on Thermosets, Berlin, Germany 18.-20.09.2013, S. 232-234, ISBN: 978-3-00-043394-8
5. Steffen, S.; Bauer, M.; Decker, D.; Richter, F.: Fire-retardant hybrid thermosetting resins from unsaturated polyesters and polysilazanes. Journal of Applied Polymer Science; 2014, DOI: 10.1002/app.40375

Patente

1. Bauer, M.; Steffen, S.; Decker, D.; Richter, F.: Harze aus ungesättigten Polyestern und Polysilazanen sowie damit hergestellte duroplastische Reaktionsharz-Formstoffe, Patentnummer: DE 10 2010 046914 A1 vom 29.09.2010
2. Bauer, M.; Steffen, S.: Phosphorhaltige ungesättigte Polyester, Polyesterharze und ggf. faserverstärkte Bauteile daraus, Patentnummer: DE 10 2012 204 642 A1 vom 22.03.2012
3. Lorenz, R.; Bauer, M.; Steffen, S.: Hochzähe Werkstoffe auf Basis ungesättigter Polyester, Patentnummer: WO2013/190000A1 vom 15.10.2012
4. Bauer, M.; Gajetzki, B.; Nolte, M.; Palm, T.; Schneider, N.; Steffen, S.: Flammhemmend ausgerüstetes Holzsubstrat, Anmeldenummer: DE 10 2013 202493.2 vom 15.02.2013

Vorträge und Poster

1. Steffen, S.; Bauer, M.: Duromere – ein Überblick, Vortrag, 2. Duromertagung Wildau, Wildau, 11.03.2010
2. Steffen, S.: Materials for Lightweight Constructions – Especially for Aircraft Applications, Vortrag, Aerospace & ITSS Cooperation Platform II, Prag (CZ), 24.02.2011
3. Steffen, S.: Neuartige Flammschutzkonzepte für Faserverbundwerkstoffe auf Basis ungesättigter Harzsysteme, Vortrag, 1.AVK-Fachtagung “Flammenschutz bei Composite-Anwendungen”, Frankfurt/Main, 14.04.2011
4. Cremer, J.; Steffen, S.: Silicone PU Flexible Foams – A Versatile Class of Highly Flame-Retardant Polyurethane Foams, Vortrag, Thermosets 2011. 2nd International Conference on Thermosets, Berlin, 21.-23.09.2011
5. Steffen, S.; Lorenz, R.: Shrinkage Control of High-Tg Unsaturated Polyester Resins with Polymethylmethacrylate, Poster, Thermosets 2011. 2nd International Conference on Thermosets, Berlin, 21.-23.09.2011
6. Steffen, S.: Materials for Lightweight Constructions – Especially for Aircraft Applications, Vortrag, 12th Coatema International Coating Symposium, Dormagen, 17.-18.10.2011
7. Bauer, M.; Steffen, S.; Köhler, F.; Bauchrowitz, T.: Reaktivverdünner für ungesättigte Polyester auf Basis nachwachsender Rohstoffe, Poster, 12. Schwarzheider Kunststoffkolloquium, Schwarzheide, 19.-20.09.2012
8. Steffen, S.; Bauer, M.: New High Performance Fire Retardant UP-resins, Poster, Thermosets 2013. From Monomers to Components. 3rd International Conference on Thermosets, Berlin, 18.-20.09.2013
9. Steffen, S.; Bauer, M.; Lorenz, R.: New Optimized UP-resins with High Mechanical Properties. Poster, Thermosets 2013. From Monomers to Components. 3rd International Conference on Thermosets, Berlin, 18.-20.09.2013

Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

AAP	Acetylacetonperoxid (Peroxidgemisch)
APP	Ammoniumpolyphosphat
ARHE	mittlere Wärmefreisetzungsrage (Average Rate of Heat Emission)
ATH	Aluminiumtrihydroxid (Al(OH) ₃)
BD	1,4-Butandiol
BMC	Bulk Molding Compound
CAS	Chemical Abstracts Service
CHDM	1,4-Cyclohexandiol
DCPD	Dicyclopentadien
DEG	Diethylenglykol
Dianol 320	bispropoxyliertes Bisphenol A
DIN	Deutsches Institut für Normung
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
DMF	Dimethylformamid
DOPO	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid
DPG	Dipropylenglykol (Isomerengemisch)
EG	1,2-Ethandiol / Ethylenglykol
FS	Fumarsäure
GPC	Gelpermeationschromatographie
HET-Säure	1,4,5,6,7,7-Hexachlor-5-norbornen-2,3-dicarbonsäure
HL	Hazard Level
HPN	Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester
HQ	Hydrochinon
HRR	Wärmefreisetzungsrage (Heat Release Rate)
ISO	International Organization for Standardization
Iso	Isophthalsäure
ISOS	Isosorbid
Ma.-%	Massenanteil in Prozent
MARHE	Maximum der mittleren Wärmefreisetzungsrage (Maximum of Average Rate of Heat Emission)
MEKP	Methylethylketonperoxid (Peroxidgemisch)

Abkürzungen (Fortsetzung)

MMA	Methylmethacrylat
MS	Maleinsäure
MSA	Maleinsäureanhydrid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance - Kernspinresonanz
NPG	Neopentylglykol
OH-Zahl / OHZ	Hydroxylzahl
PDEA	n-Phenyldiethanolamin
P-Diol	phosphorhaltige Diolkomponente
PG	1,2-Propandiol / Propylenglykol
phr	Parts per Hundred
PSZ	Polysilazan
PTFE	Polytetrafluorethylen
UP	ungesättigter Polyester
RF 1243	Cyagard RF 1243 – Isobutylbis-(3-hydroxypropyl) phosphinoxid
RI	Brechungsindex (Refractive Index)
RIM	Resin Injection Molding
RTM	Resin Transfer Molding
RV	Reaktivverdünner
SEC	Size Exclusion Chromatography
SMC	Sheet Molding Compound
SRR	Rauchfreisetzungsrate (Smoke Release Rate)
SZ	Säurezahl
TBPEH	tert.-Butylperethylhexanoat
TCD-DM	Tricyclodecandimethanol
TEG	Triethylenglykol
THF	Tetrahydrofuran
THR	Gesamtwärmefreisetzung (Total Heat Released)
TMTVCTS	Trimethyltrivinylcyclotrisilazan
TSR	Gesamtrauchfreisetzung (Total Smoke Released)
TTI	Time To Ignition
Ukanol RD	Additionsprodukt aus Itaconsäure und DOPO (Handelsname)
VPS	Vinylphosphonsäure
XP3700	Triethylenglykolester des DOPO-Itaconsäure-Adduktes

Symbole

β	Kegelwinkel
$\tan \delta$	Verlustfaktor
ε	Verformungsamplitude
ΔH	Enthalpieänderung
Δm	Masseänderung
η	Viskosität
η_{app}	Apparente Viskosität
Ω	Winkelgeschwindigkeit im Bogenmaß
σ	Spannungsamplitude
τ	Scherspannung
ω	Frequenz
A	Fläche
c	Konzentration
D	Schergeschwindigkeit
D	Polydispersität
E'	Speichermodul
E''	Verlustmodul
E^*	komplexer Elastizitätsmodul
F	Kraft
G^*	komplexer Schubmodul
K^*	komplexer Kompressionsmodul
L^*	komplexer Longitudinalwellenmodul
M	Drehmoment
M	molare Masse
M_n	zahlenmittlere Molmasse
M_w	massenmittlere Molmasse
M_z	zentrifugenmittlere Molmasse
M_v	viskositätsmittlere Molmasse
r	Copolymerisationsparameter
R	Kegelradius
s	Spinquantenzahl
t	Titer
$T_{1/2}$	Halbwertszeittemperatur

Symbole (Fortsetzung)

T_g	Glasübergangstemperatur
v	Umfangsgeschwindigkeit
V	Volumen
V_h	hydrodynamisches Volumen

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Theoretische Grundlagen.....	5
2.1	Chemie der ungesättigten Polyester.....	5
2.2	Industriell bedeutsame Synthesebausteine.....	7
2.2.1	Dicarbonsäuren und Säureanhydride.....	8
2.2.2	Standarddiole.....	9
2.2.3	Spezialdiole	10
2.2.4	Formulierung von ungesättigten Polyestern.....	11
2.2.5	Herstellung und Synthese von ungesättigten Polyesterharzen	12
2.2.6	Vernetzung von ungesättigten Polyesterharzen.....	18
2.3	Flammschutz für ungesättigte Polyesterharze	19
2.3.1	Halogenhaltige Flammschutzmittel.....	20
2.3.2	Halogenfreie Flammschutzmittel	22
3	Ansätze zur Entwicklung hochflammfester ungesättigter Polyesterharze.....	26
3.1	Technischer Ausgangspunkt.....	26
3.2	Betrachtete Flammschutzansätze.....	28
3.2.1	Erster Flammschutzansatz: Flammschutz durch phosphorhaltige Kettenbausteine	29
3.2.2	Zweiter Flammschutzansatz: Flammschutz durch ungesättigte Polyester-Polysilazan-Hybridharze.....	34
4	Ergebnisse und Diskussion	38
4.1	Auswertung des ersten Flammschutzansatzes: Flammschutz durch phosphorhaltige Kettenbausteine	39
4.1.1	Konzept: Vinylphosphonsäure-haltige ungesättigte Polyesterharze	39
4.1.2	Konzept: DOPO-Itaconsäure-Addukt-Ester-haltige ungesättigte Polyesterharze	62
4.1.3	Konzept: Isobutylbis-(3-hydroxypropyl) phosphinoxid-haltige ungesättigte Polyesterharze	74
4.1.4	Konzept: Ungesättigte Polyesterharze auf Basis einer Kombinationen von DOPO-Itaconsäure-Addukt-Estern und Isobutylbis-(3-hydroxypropyl) phosphinoxid.....	77

4.2	Auswertung des zweiten Flammenschutzansatzes: Flammschutz durch ungesättigte Polyester-Polysilazan-Hybridharze.....	97
5	Zusammenfassung und abschließende Bewertung der Konzepte.....	112
6	Experimenteller Teil.....	117
6.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	117
6.1.1	Kondensation von ungesättigten Polyestern im Labormaßstab.....	117
6.1.2	Herstellung von Reinharz- und gefüllten Probekörpern.....	121
6.1.3	Herstellung von Handlaminaten.....	123
6.1.4	Herstellung von RTM-Prüfplatten.....	124
6.2	Beschreibung der Charakterisierungsmethoden.....	125
6.2.1	Cone-Kalorimeter.....	125
6.2.2	Kegel-Platte-Viskosimeter.....	127
6.2.3	Säurezahlbestimmung.....	129
6.2.4	Gelpermeationschromatographie.....	131
6.2.5	Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA).....	132
6.2.6	³¹ P-Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie).....	134
7	Literaturverzeichnis.....	136
8	Abbildungsverzeichnis.....	140
9	Tabellenverzeichnis.....	145
10	Formelverzeichnis.....	152
11	Anhang.....	153
11.1	Syntheseparameter der ungesättigten Polyester.....	153
11.2	Darstellung der ³¹ P-NMR-Referenzspektren.....	192

1 Einleitung

Ungesättigte Polyester wurden erstmals 1894 von VORLÄNDER beschrieben. Vierzig Jahre später, im Jahr 1934, wurde die Vernetzung der ungesättigten Polyester zum duromeren Werkstoff durch STAUDINGER untersucht und veröffentlicht. Zu dieser Zeit wurden ungesättigte Polyester vor allem als Lackrohstoffe eingesetzt, besaßen allerdings eine eher geringe Bedeutung. Dies änderte sich jedoch durch eine Erfindung von ELLIS und FOSTER aus dem Jahr 1936, in der sie ungesättigte Polyester mit dem Reaktivverdünner Styrol kombinierten [1, 2]. Hierdurch wurden die sonst festen und spröden ungesättigten Polyester zu einer flüssigen und leicht zu verarbeitenden Lösung, die vielseitig eingesetzt werden konnte. Die Verstärkung der nun verfügbaren sogenannten ungesättigten Polyesterharze mit Glasfasern und Füllstoffen erweiterte das Anwendungsspektrum nochmals. Dies führte zu einem Jahresverbrauch von ungesättigten Polyesterharzen im Jahr 1988 von 1,3 Mio. t [3]. Durch zahlreiche weitere Anwendungen, vor allem in der Automobilbranche, stieg der Jahresverbrauch auf 2,4 Mio. t im Jahr 2002 an, was einem Anteil von etwa 9% des weltweiten Duroplastverbrauchs entspricht [4]. Im Jahr 2013 wurden schätzungsweise etwa 2,9 Mio. t ungesättigte Polyesterharze produziert und in den unterschiedlichsten Anwendungen verarbeitet, so dass für das Jahr 2013 ein globaler Umsatz mit ungesättigten Polyesterharzen von etwa 6,8 Milliarden US-Dollar erwartet wurde (noch nicht bestätigt) [5].

Aufgrund der vielseitigen Verarbeitungsmethoden können ungesättigte Polyester zur Herstellung von Massenprodukten, aber auch von Klein- und Kleinstserien eingesetzt werden. Dabei sind die Anwendungsgebiete genauso vielfältig wie die Verarbeitungsverfahren. Die stark variierenden Anwendungsfelder sind auf das breit einstellbare Leistungsprofil der ungesättigten Polyester zurückzuführen. Ungesättigte Polyester können in ihrem chemischen Aufbau so variiert werden, dass beispielsweise die mechanische, chemische und thermische Stabilität des Werkstoffs auf jede Anwendung in Grenzen maßgeschneidert werden kann. Anwendung finden ungesättigte Polyester zum Beispiel in Wellplatten, Knöpfen und Beschichtungen, aber auch in Leichtbauteilen wie Rotoren von Windkraftanlagen oder Verkleidungselementen im Verkehrswesen und verschiedenen anderen Gehäusen (exemplarisch seien hier Elektroverteilerschränke genannt) sowie für Behälter und Rohre.

In dieser Arbeit liegt das Hauptaugenmerk auf der Anwendung im Bereich des Leichtbaus. Besonders in Bezug auf das Verkehrswesen wird eine Schwäche der ungesättigten Polyester deutlich: ungesättigte Polyester sind aufgrund ihrer überwiegend aliphatischen, chemischen Struktur sehr gut brennbar. Gerade in der jüngeren Vergangenheit führten Brände im Verkehrswesen zu großen Katastrophen, wie zum Beispiel der Standseilbahnbrand in Kaprun (Österreich, 2000), der Schlafwagenbrand nahe Nancy (Frankreich, 2002), der Brandanschlag auf die U-Bahn in Taegu

(Korea, 2003), der Großbrand in der Londoner U-Bahn-Station ‚King’s cross‘ (1987), das Busunglück auf der A2 nahe Hannover (2008) oder die jüngsten Brandanschläge auf Eisenbahnanlagen in Berlin (2011). Durch diese und weitere Brandereignisse wurde das öffentliche Interesse sowie das Interesse der Hersteller an einem gesteigerten Brandschutz in Verkehrsmitteln verstärkt. Die staatlichen Stellen und Standardisierungsorganisationen reagierten auf diese und viele weitere Unfälle mit einer deutlichen Verschärfung der geforderten Brandfestigkeiten in den jeweiligen Normen für Verkehrsmittel und -infrastruktur [6].

Für schienengebundene Verkehrsmittel wurde auf europäischer Ebene eine harmonisierte Norm erstellt, die im Jahr 2013 als DIN EN 45545 Teil 1 bis 7 eingeführt wurde. Diese Norm soll in Zusammenhang mit weiteren Normen die Interoperabilität des europäischen Eisenbahnverkehrs sicherstellen. Die Anforderungen an die Brandfestigkeit der im Schienenverkehr eingesetzten Materialien sind gegenüber den bisher geltenden Regeln deutlich gesteigert und sind mit ungesättigten Polyestern nur noch schwer zu erreichen. Die Brandfestigkeit der kommerziell verfügbaren flammfesten ungesättigten Polyesterharze (UP-Harze) reicht zur Erfüllung der höchsten Anforderung der neuen Norm nicht aus. Diese ungesättigten Polyesterharze enthalten entweder hohe Anteile an anorganischen Flammschutzfüllstoffen (in der Regel Aluminiumhydroxid, ATH) oder halogenhaltige Kettenbausteine beziehungsweise Additive. Das Eigenschaftsprofil der gefüllten ungesättigten Polyesterharze ist in Bezug auf die Verarbeitbarkeit und die mechanischen Eigenschaften des resultierenden Werkstoffs für zahlreiche Anwendungen ungeeignet (siehe hierzu Abschnitt 3.1). Die halogenhaltigen ungesättigten Polyesterharze zeichnen sich durch ihre sehr gute Brandfestigkeit aus. Diese Harze werden aber heute nicht mehr oder nur noch selten im Verkehrswesen eingesetzt, da toxische und korrosive Brandgase im Brandfall gebildet werden, die seitens der Betreiber und teilweise bereits durch die Gesetzeslage nicht mehr akzeptiert werden (siehe Abschnitt 2.3.1). Den überwiegenden Marktanteil besitzen aus diesem Grund die gefüllten Harzformulierungen, die je nach Anwendung bzw. anzuwendender Norm mit ATH eingestellt wurden.

Diese Arbeit soll dazu beitragen, in Zukunft ungesättigte Polyester und Polyesterharze mit deutlich verbessertem Eigenschaftsprofil als Konstruktionswerkstoff in Bezug auf die Brandfestigkeit zur Verfügung zu stellen. Dies soll die weitere Verwendung der ungesättigten Polyester als eine der bedeutendsten Composite-Werkstoffklasse für Schienenfahrzeuge auch nach Einführung der neuen Normen und Vorschriften ermöglichen. Um dies zu erreichen, werden zwei Flammschutzansätze,

- Flammschutz durch phosphorhaltige Kettenbausteine und
- Flammschutz durch ungesättigte Polyester-Polysilazan-Hybridharze,

verfolgt, die zu einer deutlichen Erhöhung der Brandfestigkeit ungesättigter Polyester und der Werkstoffe hieraus führen sollen. In beiden Flammschutzansätzen soll ein intrinsischer, das heißt ein kovalent in die chemische Polymer- bzw. Netzwerkstruktur eingebundener, Flammschutz erhalten werden.

Im ersten Flammschutzansatz werden phosphorhaltige Polyestersynthesebausteine untersucht, die über Alkohol- oder Säurefunktionen verfügen und so während der Polykondensation zum ungesättigten Polyester kovalent in die Hauptkette eingebaut werden können. Hierdurch soll die Wirksamkeit der Flammschutzmittel über einen langen Zeitraum erhalten bleiben, da Auswascheffekte, wie sie bei additiven Flammschutzmitteln auf Phosphorbasis häufig auftreten, vermieden werden. Um die Überführung in einen großtechnischen Maßstab durch die Harzhersteller sicherstellen zu können, müssen die Bausteine mit den heute etablierten Polykondensationsanlagen hergestellt werden können.

Als zweiter Flammschutzansatz wird die Kombination aus ungesättigten Polyestern und Polysilazanen, einem anorganischen Polymer mit einer Si-N-Hauptkette (siehe Abbildung 3-7), welches die Brandeigenschaften verbessern und auch andere positive Eigenschaften mit sich bringen soll, untersucht. Die Polysilazane sollen hierbei zum einen als Synthesebaustein und zum anderen als Reaktivverdünner bzw. als radikalisch vernetzbares Copolymer untersucht werden. Der Einsatz als Reaktivverdünner hat hierbei den Vorteil, dass die Anwendung als Flammschutzmittel generell für alle ungesättigten Polyesterharze erfolgen kann. Nachteilig ist jedoch die hohe Reaktivität dieser Stoffklasse gegenüber sauerstoffnukleophilen Verbindungen wie zum Beispiel Alkoholen, Säuren oder Wasser, aufgrund derer eine einfache Kombination der Polysilazane mit ungesättigten Polyesterharzen im Allgemeinen nicht erfolgen kann. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Modifizierung der ungesättigten Polyester untersucht, um die Kombination beider Stoffklassen und so die Untersuchung der Flammschutzwirkung der Polysilazane zu ermöglichen.

Die Charakterisierung der Flammfestigkeit der hergestellten ungesättigten Polyesterharze erfolgte im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der Cone-Kalorimetrie in Anlehnung an die ISO 5660, die zahlreiche wichtige Brandparameter liefert, anhand derer ein Vergleich der Harze erfolgen kann (siehe Kapitel 6.2.1). Als Bewertungsgrundlage wurde ein Ziel-MARHE-Wert (Maximum of Average Rate of Heat Emission) von $<60 \text{ kW/m}^2$ gewählt, der der höchsten Anforderung (Hazard Level 3) aus der DIN EN 45545-2 entspricht. Ein weiterer wichtiger Parameter für duromere Werkstoffe ist die Glasübergangstemperatur, die mittels dynamisch-mechanischer Analyse bestimmt wurde (siehe Kapitel 6.2.5). Für zahlreiche technische Anwendungen ist eine Glasübergangstemperatur (T_g) von mindestens 80 °C erforderlich, um eine ausreichende Wärmeformbeständigkeit sicherzustellen. Daher wurde eine T_g von 80 °C als Mindestanforderung im Rahmen dieser Arbeit definiert.

Die beiden Flammenschutzansätze - Flammenschutz durch phosphorhaltige Kettenbausteine und Flammschutz durch ungesättigte Polyester-Polysilazan-Hybridharze - sollen genutzt werden, um einen flammfesten ungesättigten Polyester bzw. ein flammfestes ungesättigtes Polyesterharz zu entwickeln, der bzw. das den hohen Anforderungen an Material und Brandfestigkeit standhalten kann. Ein solcher ungesättigter Polyester würde die weitere Verwendung von ungesättigten Polyestern im Verkehrswesen sichern und gleichzeitig einen Beitrag zum sicheren Reisen liefern. Zur Bewertung der Eigenschaften der ungesättigten Polyester bzw. Harze und zur Bewertung des Entwicklungserfolges wurden Grenzwerte für die Brandfestigkeit und die Wärmeformbeständigkeit in Anlehnung an heutige Werkstoffe bzw. unter Berücksichtigung der neuen Norm festgelegt, die für die technische Umsetzung der Entwicklung als Mindestanforderung gelten sollen. Die Überführung der in dieser Arbeit durchgeführten Entwicklung in eine technische Anwendung ist ein zentrales Ziel dieser Arbeit, d. h. es müssen Monomere und Synthesebedingungen zum Einsatz kommen, die kommerziell verfügbar bzw. anwendbar sind und die die Erreichung der geforderten Eigenschaften ermöglichen. Neben den definierten Grenzwerten für die technischen Eigenschaften ($MARHE < 60 \text{ kW/m}^2$ und $T_g > 80 \text{ °C}$) steht auch die Verarbeitbarkeit der entwickelten Reaktivharze im Fokus dieser Arbeit, um die Überführbarkeit in eine industrielle Anwendung sicherzustellen.

2 Theoretische Grundlagen^a

In diesem Kapitel wird zunächst der Stand der Technik zu den ungesättigten Polyestern und den bekannten Flammenschutzmechanismen dargestellt. Im Abschnitt 2.1 wird eine Einführung in die Chemie der ungesättigten Polyester gegeben, in der die chemischen Mechanismen und Reaktionen zur Herstellung der ungesättigten Polyester und Harze diskutiert werden. Anschließend folgt in Abschnitt 2.2 eine Beschreibung der gemäß dem Stand der Technik eingesetzten Standard- und Spezialrohstoffe. Gleichzeitig werden die zentralen Struktureigenschaftsbeziehungen behandelt. Zudem erfolgt eine kurze Darstellung der Grundlagen zur Herstellung und Verarbeitung der ungesättigten Polyester. In Abschnitt 2.3 werden die bekannten Flammenschutzmittel und -mechanismen (halogenfreie und halogenierte Flammenschutzmittel) für ungesättigte Polyester beschrieben.

2.1 Chemie der ungesättigten Polyester

Ungesättigte Polyester können auf zwei unterschiedlichen Wegen durch Polykondensation - durch AB- und AA/BB-Polykondensation - hergestellt werden (siehe Abbildung 2-1). Im Falle der AB-Kondensation werden Monomere eingesetzt, die gleichzeitig Hydroxy- und Carboxyfunktionen enthalten und mit sich selbst polymerisieren können. AA/BB-Kondensate werden durch die Verwendung von in der Regel bifunktionellen Alkoholen (sogenannte Dirole) und Carbonsäuren (sogenannte Dicarbonsäuren) hergestellt.

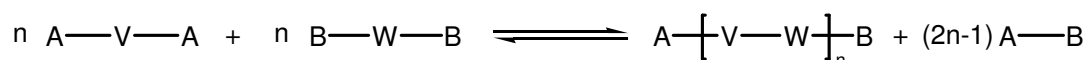
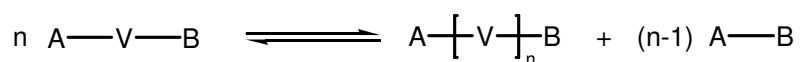


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der AB- und AA/BB-Polykondensation

Ein Beispielmonomer für die AB-Polykondensation eines ungesättigten Polyesters ist 4-Hydroxybut-2-ensäure (CAS: 24587-49-3, siehe Abbildung 2-2). Zur Eigenschaftsmodifizierung der AB-Polykondensate kann bei der AB-Polykondensation von mehreren Monomeren ausgegangen werden, zum Beispiel von einer Kombination aus 4-Hydroxybut-2-ensäure und 4-Hydroxybuttersäure (CAS: 591-81-1). Hierdurch würde beispielsweise die Vernetzungsdichte des ungesättigten Polyesterharzes deutlich gesenkt, was zu einer geringeren Sprödigkeit, aber auch zu einer niedrigeren

^a Die in diesem Kapitel wiedergegebenen Reaktionen und Mechanismen stellen Grundlagenwissen der Polymerchemie dar und waren Inhalt der Vorlesungen ‚Makromolekulare Chemie‘ und ‚Kunststofftechnologie‘ im Rahmen der Ausbildung an der Fachhochschule Münster durch Herrn Prof. Dr. Reinhard Lorenz. Zudem wurden einige Inhalte aus den Ergebnissen der Studien- und Abschlussarbeiten des Autors abgeleitet.

Wärmeformbeständigkeit führt. Technisch sind ungesättigte AB-Monomere für ungesättigte Polyester ohne Bedeutung, da die Preise dieser Verbindungen zu hoch und die Lagerstabilitäten in der Regel zu gering für eine industrielle Anwendung sind. Beispiel für ein technisch relevantes Polymer, dass durch eine AB-Polykondensation hergestellt wird, ist Polyamid 11 aus 11-Aminoundecansäure.

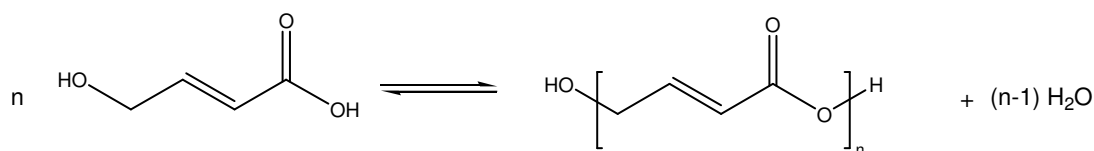


Abbildung 2-2: AB-Polykondensation am Beispiel 4-Hydroxybut-2-ensäure (technisch nicht relevant)

Der industriell übliche Weg für die Herstellung ungesättigter Polyester ist die Polykondensation von in der Regel bi-funktionellen Alkoholen mit bi-funktionellen ungesättigten Carbonsäuren, sogenannte AA- beziehungsweise BB-Monomere, in einer AA/BB-Polykondensationsreaktion (siehe Abbildung 2-3). Technisch geht man für ungesättigte Polyesterharze von rein bi-funktionellen Bausteinen aus, um einen möglichst linearen Polyester zu erhalten, d. h. der Verzweigungsgrad wird möglichst gering gehalten; einige Nebenreaktionen können jedoch zu Verzweigungen führen. Aus verarbeitungstechnischen Gründen werden für Faserverbundwerkstoffe verhältnismäßig niedermolekulare Polyester mit einer zahlenmittleren Molmasse von 1000 bis 3000 g/mol verwendet. Charakteristisch und namensgebend für ungesättigte Polyester ist die C=C-Doppelbindung, die in der Regel in Form der Dicarbonsäurekomponente in die Polyesterkette eingebracht wird. Sie dient zur Vernetzung des ungesättigten Polyesters zum duromeren Werkstoff in einer Copolymerisationsreaktion mit dem sogenannten Reaktivverdünner. Als Reaktivverdünner wird in der Regel Styrol eingesetzt. (siehe hierzu auch Kapitel 2.2.4 und 2.2.6)

Großtechnisch wird als Monomer mit C=C-Doppelbindung vor allem Maleinsäureanhydrid eingesetzt, da es sich hierbei um eine kostengünstige und gut verfügbare Syntheschemikalie handelt. Im Gegensatz hierzu verwendet man in Forschung und Entwicklung oft Fumarsäure. Fumarsäure ist das thermodynamisch stabilere Isomer zur Maleinsäure (siehe Abschnitt 2.2.1). Vor der Markteinführung wird schließlich die Verwendbarkeit von Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid geprüft, um die Rohstoffkosten der ungesättigten Polyester im Vergleich zur Verwendung von Fumarsäure zu senken. Zudem wurden Itaconsäure, Mesaconsäure und Citraconsäure als ungesättigte Dicarbonsäuren eingesetzt (siehe Kapitel 2.2.1), dies hatte jedoch vorrangig akademischen Charakter und führte nicht zu einer industriellen Nutzung. Ursachen hierfür sind vor allem der Preis der Verbindungen, aber auch zum Teil auftretende Schwierigkeiten bei der Copolymerisation mit dem Reaktivverdünner. Die Eigenschaftsvielfalt der ungesättigten Polyester ergibt sich durch eine gezielte Kombination verschiedener Dirole (siehe Abschnitte 2.2.2 und 2.2.3). Aber nicht nur Dirole, sondern auch einige gesättigte Dicarbonsäuren werden zur Eigenschaftsmodifizierung verwendet (siehe Kapitel 2.2.1). Je

nach chemischer Zusammensetzung von Diolen und Dicarbonsäuren und je nach Molmasse können die in der Polykondensationsreaktion synthetisierten ungesättigten Polyester bei Raumtemperatur flüssig, hochviskos oder fest sein.

Die Polykondensation von Diolen und Dicarbonsäuren wird durch eine Gleichgewichtsreaktion beschrieben (siehe Abbildung 2-3). Reaktionsprodukte sind der gewünschte Polyester und Wasser. Um das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite des Polyesters zu verschieben, wird während der Reaktion das entstehende Wasser durch Destillation abgetrennt und so die gewünschte Molmasse bzw. der gewünschte Polymerisationsgrad des ungesättigten Polyesters erreicht.

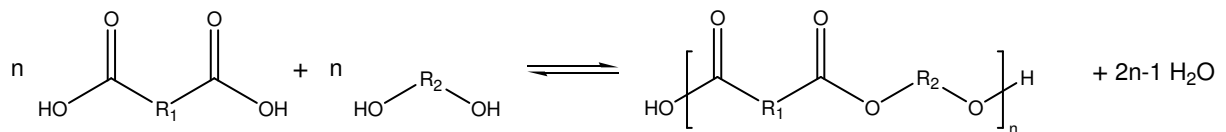


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der AA/BB-Polykondensationsreaktion eines ungesättigten Polyesters

Der durch die Polykondensation erhaltene ungesättigte Polyester wird im Anschluss an die Synthese in einem sogenannten Reaktivverdünner gelöst. Der verwendete Reaktivverdünner hat im ungesättigten Polyesterharz zwei Aufgaben. Erstens löst er den ungesättigten Polyester, so dass eine niedrigviskose, leicht zu verarbeitende Lösung entsteht, die über den Reaktivverdünnergehalt anwendungs- oder verfahrensbezogen bezüglich der Harzviskosität eingestellt werden kann. Zweitens reagiert er, wie bereits beschrieben, in einer radikalischen Copolymerisation mit den C=C-Doppelbindungen des ungesättigten Polyesters, wodurch das Reaktivharz zu einem dreidimensionalen Netzwerk vernetzt wird (siehe Abschnitt 2.2.6). Industriell verwendet man in der Regel Styrol, da es den ungesättigten Polyester gut löst und eine sehr gute Copolymerisation mit dem ungesättigten Polyester eingeht. Aber auch andere Monomere können als Reaktivverdünner eingesetzt werden, wodurch erneut Einfluss auf die Materialeigenschaften (z.B. Wärmeformbeständigkeit oder chemische Beständigkeit gegenüber verschiedenen Medien) genommen werden kann. Oftmals in Ergänzung zum Styrol, ist Methylmethacrylat in vielen kommerziellen Harzen ebenfalls ein wichtiger Reaktivverdünner. Aber auch andere Verbindungen wurden bereits als Styrolalternativen untersucht, wie z.B. Divinylbenzol, welches zwei radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen enthält und so zusätzlich als Quervernetzer (sogenannter Crosslinker) dient, wodurch eine Erhöhung der Vernetzungsdichte ermöglicht wird.

2.2 Industriell bedeutsame Synthesebausteine

Aufgrund der hohen Variabilität im Aufbau des ungesättigten Polyesters durch die unterschiedlichsten Dicarbonsäuren und Diole kann ein breites Eigenschaftsprofil eingestellt werden. Im Folgenden

werden die industriell wichtigsten Bausteine, sowie einige Spezialbausteine beschrieben, die in dieser Arbeit eingesetzt wurden.

2.2.1 Dicarbonsäuren und Säureanhydride

Zum Einbringen der reaktiven Doppelbindung in den ungesättigten Polyester werden technisch üblicherweise Fumarsäure (FS), Maleinsäure (MS) oder Maleinsäureanhydrid (MSA) eingesetzt (siehe Abbildung 2-4). Aufgrund des günstigen Preises und der sehr guten Verfügbarkeit hat sich die Verwendung des Anhydrids durchgesetzt. Bei Spezialharzen, den sogenannten Dicyclopentadienharzen (kurz: DCPD-Harze) werden zusätzliche reaktive C=C-Doppelbindungen durch das Dicyclopentadien in den ungesättigten Polyester eingebracht. Diese spielen jedoch im Rahmen dieser Arbeit keine Rolle und werden daher nicht weiter betrachtet.

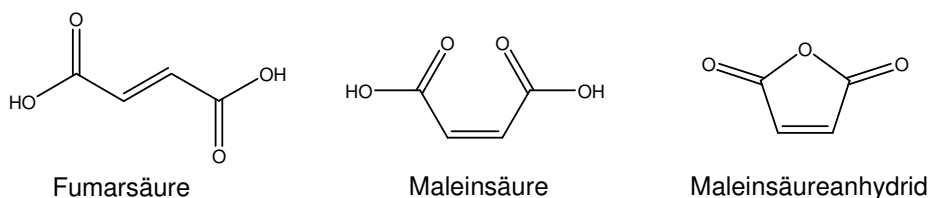


Abbildung 2-4: Wichtige Säurerohstoffe

Die in Abbildung 2-4 dargestellten Säurerohstoffe bzw. deren Ester und Diester sind sehr gut mit Styrol copolymerisierbar. Unter den eingesetzten ungesättigten Dicarbonsäuren zeigt die Fumarsäure bzw. die Fumarate die besten Copolymerisationseigenschaften mit dem Reaktivverdünner Styrol, die Verwendung der Maleinsäure bzw. des Anhydrids ist aber in der Regel dennoch möglich, da unter den Polykondensationsbedingungen im Laufe der Reaktion eine Isomerisierung der Maleinsäure zur thermodynamisch stabileren Fumarsäure erfolgt (siehe Abschnitt 2.2.5.1). Der Isomerisationsgrad ist hierbei stark von den eingesetzten Diolen abhängig. Die Auswahl zwischen Fumar- und Maleinsäure bei der Rezepturerstellung ist folglich abhängig von der weiteren Polyesterzusammensetzung. Die Isomerisierung erfolgt nahezu irreversibel (Isomerisierung der Fumarsäure zur Maleinsäure < 2%).

Neben diesen ungesättigten Dicarbonsäuren werden auch noch gesättigte Dicarbonsäuren zur Eigenschaftsmodifizierung der Harze eingesetzt (siehe Abbildung 2-5). Hierzu zählen vor allem ortho-Phthalsäure (zur Reduzierung der Netzwerkdicke und Senkung der Rohstoffkosten), Isophthalsäure (zur Steigerung der chemischen Beständigkeit) und Terephthalsäure (zur Steigerung der chemischen und thermischen Beständigkeit), sowie Adipinsäure und Bernsteinsäure für flexibilisierte Harze.

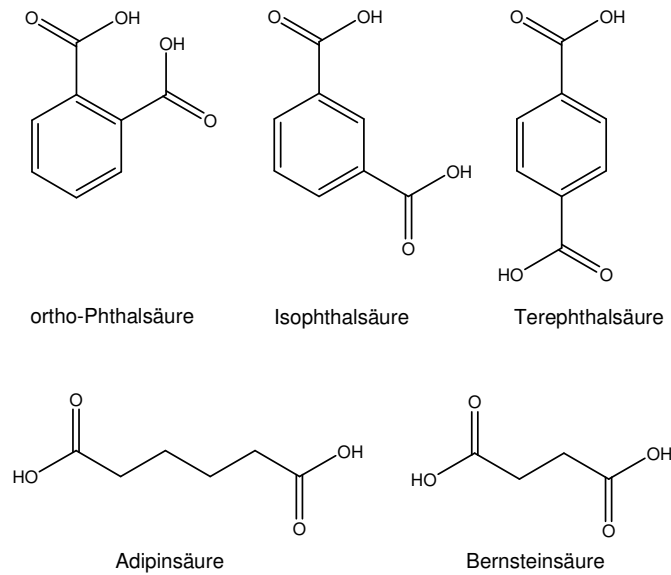


Abbildung 2-5: Technisch eingesetzte, gesättigte Dicarbonsäuren zur Eigenschaftsmodifizierung von ungesättigten Polyester

2.2.2 Standarddiole

Die tendenziell wichtigeren Synthesebausteine zur Eigenschaftsmodifizierung der ungesättigten Polyester sind die Diole. Für Standardharze wird vor allem 1,2-Propylenglykol (PG) verwendet. Ethylenglykol verringert die Styrollöslichkeit der ungesättigten Polyester soweit, so dass es nur selten zum Einsatz kommt. Auf Basis dieser ungesättigten Polyester resultieren vor allem spröde Netzwerkpolymere, so dass in der Regel verschiedene Diole im Gemisch eingesetzt werden. Zur Zähigkeitserhöhung werden Diethylenglykol (DEG), sowie Dipropylenglykol (DPG) verwendet. Ein sehr interessanter Baustein ist 1,3-Butandiol, der insbesondere den Glanz und die Witterungsbeständigkeit verbessert; wegen seiner eingeschränkten Verfügbarkeit und eines graduell höheren Preises kommt dieses Diol jedoch nur selten zum Einsatz. 1,3-Butandiol verringert die Sprödigkeit des Netzwerkes verglichen mit 1,2-Propylenglykol zumindest graduell, und zwar ohne Einbußen bei der Glasübergangstemperatur. 1,4-Butandiol führt zu kristallinen ungesättigten Polyester, die in Styrol unlöslich sind. Die Strukturformeln dieser Verbindungen sind in Abbildung 2-6 aufgeführt. Die Zähigkeitserhöhung wird bei der Verwendung dieser Diole durch ein Herabsetzen der Vernetzungsdichte im Vergleich zu den kurzkettigen Diolen erreicht, die mit einer Absenkung der Glasübergangstemperatur einhergeht. Da es sich bei ungesättigten Polyesterwerkstoffen im Vergleich zu anderen duromeren Werkstoffen aufgrund der hohen Vernetzungsdichte und der Netzwerkstruktur um vergleichsweise spröde Materialien handelt, werden die zähigkeitsliefernden Diole (vor allem DEG und DPG) in zahlreichen kommerziellen ungesättigten Polyesterharzen eingesetzt, um ein ausgewogenes Eigenschaftsprofil zu erhalten.

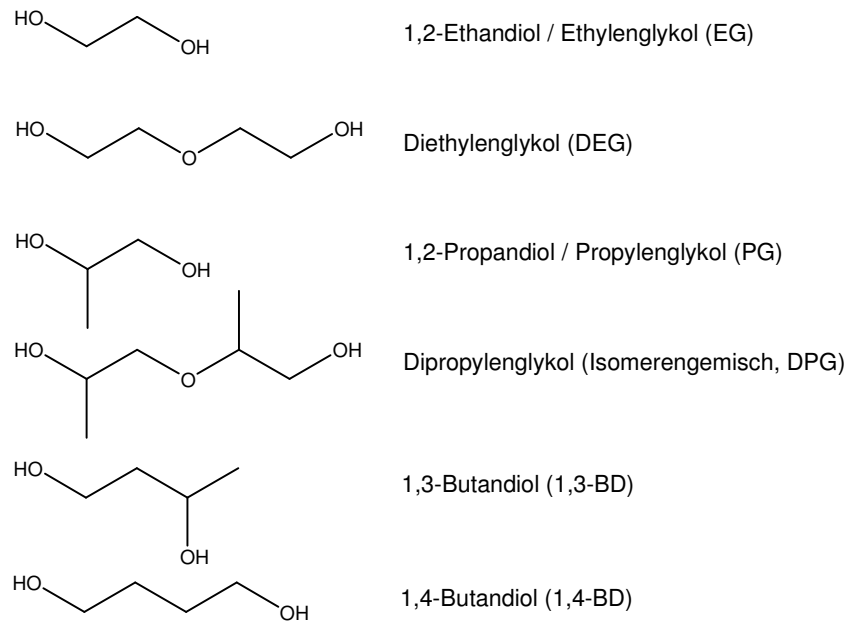


Abbildung 2-6: Wichtige Standarddiolkomponenten

2.2.3 Spezialdiole

Um ungesättigte Polyesterwerkstoffe mit einem gehobenen Eigenschaftsprofil zu erhalten, ist man jedoch auf einige speziellere Diole angewiesen. Beispielsweise wird Neopentylglykol (NPG, siehe Abbildung 2-7) zur Erhöhung der chemischen Beständigkeit, der Witterungsbeständigkeit und der Hydrolysebeständigkeit eingesetzt. Dieser besondere Synthesebaustein wird zudem häufig zusammen mit Isophthalsäure eingesetzt und bildet als sogenanntes „Iso-Neo-Harz“ eine eigenständige Gruppe innerhalb der DIN 18820 Teil 1, in der die ungesättigten Polyesterharze beschrieben werden. Ist eine gleichzeitig hohe chemische und thermische Beständigkeit gefordert, werden vor allem bisethoxyliertes oder bispropoxyliertes Bisphenol A (Dianol 220 bzw. Dianol 320, siehe Abbildung 2-7) eingesetzt, wobei sich das Bisphenol A-Strukturelement auch in Vinylesterharzen findet.

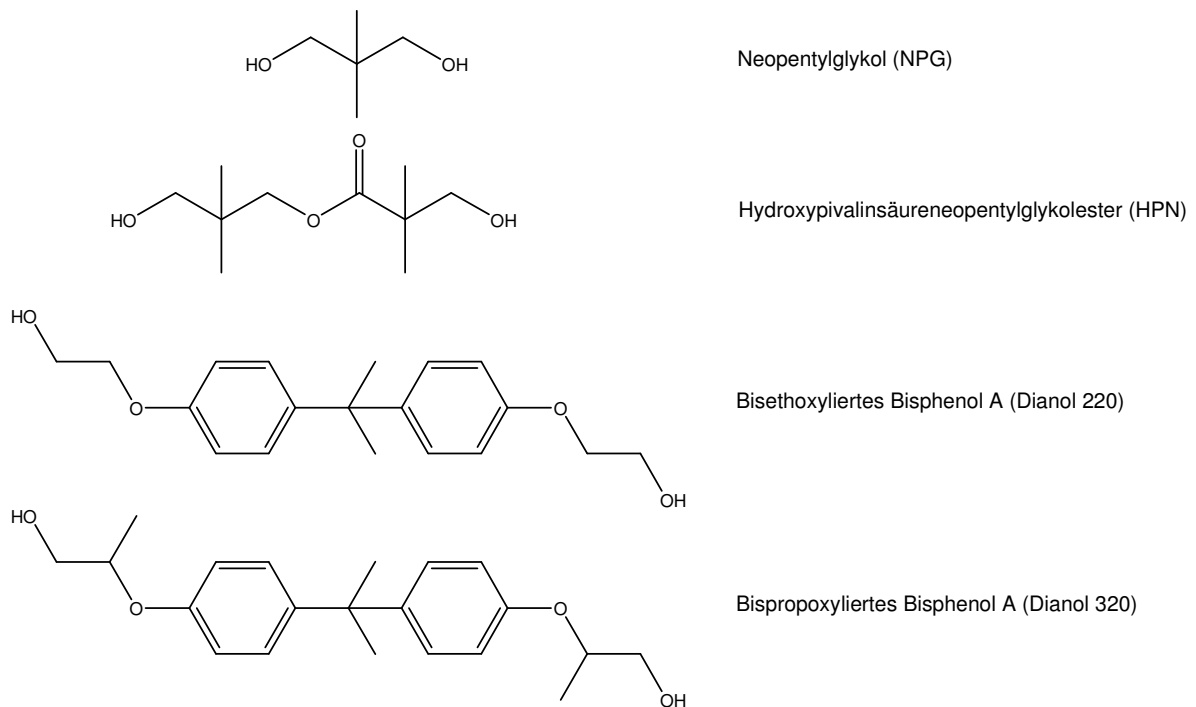


Abbildung 2-7: Wichtige Spezialdiolle

2.2.4 Formulierung von ungesättigten Polyestern

Bei der Auswahl der Monomere für die ungesättigten Polyester sind nahezu alle Kombinationen der oben genannten Rohstoffe möglich. Aufgrund dieser Vielzahl an potenziellen Synthesebausteinen ist die Kenntnis der zentralen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für die genaue Formulierung der ungesättigten Polyester essentiell. Die Formulierung erfolgt in der Regel in einem molaren 1:1-Verhältnis zwischen Carboxy- und Hydroxy-Funktionen. Jedoch kommt es häufig im Verlauf der Polykondensation zu Verlusten von in der Regel niedermolekularen, hydroxyfunktionellen Verbindungen und Edukten (besonders Propylenglykol) durch ungewollte destillative Entfernung aus dem Reaktionsgemisch. Aus diesem Grund wählt man in den meisten Fällen einen leichten, etwa 1-5%-igen Überschuss an Diol. Bei 1,2-Propylenglykol tritt in erheblichem Umfang eine Dehydratisierungsreaktion auf (Bildung von Propionaldehyd), der eine Acetalisierung mit weiterem Propylenglykol folgt (Bildung von 2-Ethyl-4-methyl-1,3-dioxolan). Zusätzlich reagiert Propylenglykol durch Adduktbildung mit Maleinsäure und Maleinsäureestern. Diese beiden Nebenreaktionen machen es notwendig, Propylenglykol in einem Überschuss von etwa 13 mol-% einzusetzen, wenn man ungesättigte Polyester auf Basis von Maleinsäureanhydrid herstellt.

Um die chemische Struktur der Polykondensate besser abbilden zu können, haben sich für die Beschreibung ungesättigter Polyester Kurzschreibweisen etabliert. Hierin werden Säuren und Säureanhydride aufgrund der ablaufenden chemischen Reaktionen zur Säurekomponente zusammengefasst. In dieser Arbeit wird folgende Darstellung verwendet:

Säurekomponente_{1a} Säurekomponente_{2b}... Diol_{1c} Diol_{2d}...

Hierbei stehen die Indices für den molaren Anteil der jeweiligen Komponente im ungesättigten Polyester. Diese Schreibweise gibt somit die chemische Zusammensetzung des ungesättigten Polyesters wieder, so dass hieraus der statistische Aufbau des ungesättigten Polyesters abgeleitet werden kann. Am Beispiel einer Formulierung aus Maleinsäureanhydrid, Propylenglykol und Dipropylenglykol folgt daraus:



Anmerkung: $\text{PG}_{\text{Soll}}=0,7$; $\text{PG}_{\text{Ist}}=0,79 \rightarrow \text{PG}_{\text{Ist}}/\text{PG}_{\text{Soll}}\approx 1,13$

Der bei der Rezeptur eingesetzte Diolüberschuss wird in dieser Schreibweise entsprechend berücksichtigt. Eine Bestimmung der tatsächlichen Zusammensetzung im Nachgang der Synthese, die zu einer Korrektur der Zusammensetzung führen würde, wird weder in der akademischen noch in der industriellen Forschung und Entwicklung durchgeführt.

2.2.5 Herstellung und Synthese von ungesättigten Polyesterharzen

An dieser Stelle ist die Einführung einer Begriffsdefinition erforderlich. In der ungesättigten Polyesterharzbranche spricht man sowohl von ungesättigten Polyestern als auch von ungesättigten Polyesterharzen. Unter dem Harz versteht man die Lösung eines ungesättigten Polyesters in einem Reaktivverdünner, in der Regel Styrol, wobei der ungesättigte Polyester das bei Raumtemperatur feste, spröde oder zäh-weiche Ausgangsprodukt für die Polyesterharzherstellung darstellt. Daher wird an dieser Stelle zwischen der Synthese des ungesättigten Polyesters und der Herstellung des ungesättigten Polyesterharzes unterschieden.

2.2.5.1 Synthese des ungesättigten Polyesters

Die Synthese kann anschaulich am Beispiel eines technisch-wichtigen ungesättigten Polyesters auf Basis von Maleinsäureanhydrid und 1,2-Propandiol beschrieben werden. Anhand dieses einfach aufgebauten Polyesters lassen sich die Reaktionsschritte und Nebenreaktionen gut darstellen und können leichter nachvollzogen werden. Industrielle Anwendung findet dieser ungesättigte Polyester bzw. das Harz hieraus, ein sogenanntes Pure-Maleic-Resin, in heißhärtenden Systemen zum Beispiel für Sheet-Molding- (SMC) und Bulk-Molding-Compounds (BMC).

Bei der Verwendung von Anhydriden (im speziellen Maleinsäureanhydrid) treten zwei Reaktionsstufen auf. Die erste Reaktionsstufe kennzeichnet die exotherme Ringöffnung des Anhydrids unter Bildung eines Halbesters. Diese Ringöffnung ist thermisch induziert und erfolgt ab einer

Temperatur von ca. 80 °C. Im konkreten Beispiel reagiert das Maleinsäureanhydrid bevorzugt mit den reaktiveren primären OH-Gruppen des 1,2-Propandiols zu einem überwiegend OH- und COOH-terminierten Monoester (Dimer). Aber auch COOH-terminierte Diester (Trimere) und nicht reagiertes Diol liegen als Nebenprodukte vor. Charakteristisch für diese Reaktionsstufe ist, dass sich kein Reaktionswasser bildet. Die exotherme Ringöffnung ($\Delta H = -34,9 \text{ kJ/mol}$ [7]) führt zu einer starken Erwärmung des Batchansatzes auf bis zu 130 °C. Besonders bei dieser Reaktionsstufe muss die Temperaturführung so kontrolliert werden, dass die Brüdeneintrittstemperatur nicht über 80 °C hinaus ansteigt. Andernfalls besteht die Gefahr, dass Diole destillativ abgetrennt werden.

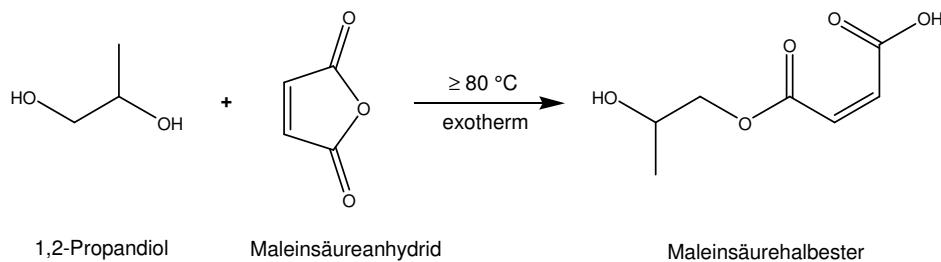


Abbildung 2-8: Reaktionsbeispiel zur Bildung der Halbesterstufe

Die Halbesterstufe wird nur bei der Verwendung eines Anhydrids gebildet, wie zum Beispiel bei Verwendung von Phthalsäure- oder Maleinsäureanhydrid. Bei der Verwendung von Säuren entfällt diese Stufe, so dass direkt die zum Kettenaufbau führende Polykondensationsreaktion erfolgt. Die Verwendung eines Dicarbonsäureanhydrids anstelle einer Dicarbonsäure wirkt sich folglich direkt auf die Temperaturführung beim Aufheizen aus, da die Exothermie der Ringöffnungsreaktion berücksichtigt werden muss.

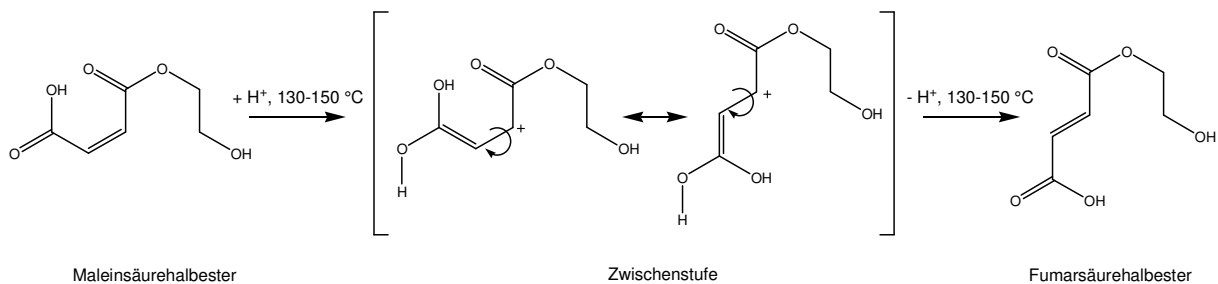


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung der Isomerisierung der Maleinsäure-Halbesterstuktur zur Fumarsäure-Halbesterstuktur nach [8, 9]

In Abbildung 2-9 ist die Isomerisierung der Z-Struktur der Maleinsäure zur E-Struktur der Fumarsäure dargestellt. Die Bildung des thermodynamisch begünstigten Isomers erfolgt in einem Temperaturbereich von 130 bis 150 °C. Die Isomerisierung wird vom vorliegenden Reaktionsmedium, durch die Säuregruppen bzw. deren Protonen, katalysiert. Auch das entstehende Wasser wirkt über die Bildung von Apfelsäure katalytisch. Gleiches gilt für Amine, die über die Bildung instabiler Michaeladdukte wirken. Der Isomerisationsgrad wird durch die Art der eingesetzten Diole maßgeblich beeinflusst, so dass bei Verwendung spezieller Diole direkt Fumarsäure zur Polykondensation

eingesetzt werden muss, um die bei der Vernetzung des ungesättigten Polyesterharzes erfolgende Copolymerisation zu begünstigen. In der Literatur wird für einen Maleinsäure-Propylenglykol-Polyester ein Isomerisationsgrad von 95% angegeben [10]. Bei der Verwendung des reaktiveren Diethylenglykols (keine sterische Hinderung der Hydroxylgruppe) lässt sich hingegen bei analoger Zusammensetzung nur noch einen Isomerisationsgrad von 50% erreichen. Ein Polyester auf Basis von Maleinsäure und 1,4-Cyclohexandiol (CHDM) weist besonders niedrige Isomerisationsgrade um 33% auf, da die Hydroxylgruppen des CHDM aufgrund der cyclischen Struktur des Moleküls besonders leicht zugänglich sind. Hieraus lässt sich die folgende Regel ableiten: Je höher die Reaktivität eines Diols bei der Veresterung ist, desto geringer ist der Isomerisationsgrad der Maleinsäure. Neben den Diolen haben auch gesättigte aromatische Dicarbonsäuren, wie zum Beispiel Phthalsäure oder Isophthalsäure einen hohen Einfluss auf die Isomerisierung der Maleinsäure zur Fumarsäure. Die Einsatzmenge und Struktur der Säure (Phthalsäure einflussreicher als Isophthalsäure) ist hierfür maßgeblich. Die zusätzlichen Säurekomponenten reagieren mit den freien OH-Gruppen weiter, so dass eine „Fixierung“ der Molekülstruktur erfolgt und hierdurch die Maleinsäure nicht mehr zur Fumarsäure isomerisieren kann [10]. Die Isomerisierung der Fumar- zur Maleinsäure erfolgt aus thermodynamischen Gründen nur in sehr geringem Maße ($< 2\%$), da die Aktivierungsenergie für die E-Z-Isomerisierung mit $66,1 \text{ kJ/mol}$ thermodynamisch ungünstig ist und einen Energieeintrag erfordert. Gleichzeitig wird bei hohen Temperaturen die Dehydratisierung zum Maleinsäureanhydrid gefördert [7].

Fumarsäureester zeigen deutlich günstigere Copolymerisationsparameter mit dem Reaktivverdünner Styrol als Maleinsäureester. Dies wird besonders bei der Betrachtung der Copolymerisationsparameter von Styrol mit Fumaraten und Styrol mit Maleaten deutlich. In [11] werden für die radikalische Copolymerisation von Styrol mit Diethylfumaraten die Copolymerisationsparameter mit $r_1 = 0,21 \pm 0,02$ und $r_2 = 0,025 \pm 0,01$ ($60 \text{ }^\circ\text{C}$) und für Styrol mit Diethylmaleat mit $r_1 = 8,5 \pm 0,2$ und $r_2 = 0,03 \pm 0,1$ ($60 \text{ }^\circ\text{C}$) angegeben. Die Copolymerisationsparameter zeigen, dass im Fall des Styrol-Diethylmaleat-Copolymers ein hoher Anteil von längeren Styrolsegmenten zu erwarten ist ($r_1/r_2=233$) während im Copolymer Styrol-Diethylfumarat die reinen Styrolsegmente deutlich geringer ausgeprägt sein sollten ($r_1/r_2= 8,4$). Grundlagen für die Betrachtung der Copolymerisationsparameter bilden die Arbeiten von ALFREY, PRICE, MAYO und LEWIS [12, 13]. Für die Betrachtung der Copolymerisationsparameter legt man folgende Zusammenhänge zugrunde [14]:

- Statistische Verteilung im Copolymer bei $r_1 \approx r_2 \approx 1$ oder $r_1/r_2=1$
- Rein alternierendes Copolymer bei $r_1=r_2=0$
- Längere Sequenzen des Comonomers 1 (hier Styrol) bei $r_1 > r_2$
- Längere Sequenzen des Comonomers 2 bei $r_1 < r_2$

Aus wirtschaftlichen Gründen, setzt man Fumarsäure nur in Harzen ein, in denen die Monomerzusammensetzung die Isomerisierung von Maleinsäure zur Fumarsäure behindert oder diese nicht zulässt. Grund hierfür ist der deutlich niedrigere Rohstoffpreis für Maleinsäure und insbesondere für Maleinsäureanhydrid im Vergleich zur Fumarsäure.

Nach der Bildung des Halbesters in der ersten Reaktionsstufe (siehe Abbildung 2-8) und der Isomerisierung zur Fumarsäure-Struktur, erfolgt in der zweiten Reaktionsstufe ab einer Temperatur von etwa 135 °C die sogenannte thermische Veresterung von Säure- und Alkoholfunktion (siehe Abbildung 2-10). Dieser Reaktionsschritt wird durch die Säuregruppen katalysiert und führt zum Aufbau der Polyesterketten. Diese carboxylkatalysierte Reaktion verläuft gemäß einer Kinetik 3. Ordnung. Alternativ kann aber auch die Veresterung durch einen zusätzlichen Katalysator gefördert werden, was wiederum dazu führt, dass die Kinetik nach der 2. Ordnung beschrieben werden kann, da der zugesetzte Katalysator die Reaktion dominiert.

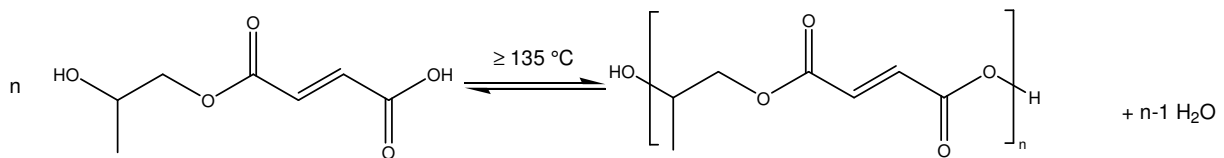


Abbildung 2-10: Thermische Veresterung des Fumarsäure-Halbesters (siehe Abbildung 2-9)

Der in Abbildung 2-10 dargestellte Reaktionsschritt führt zur Bildung von Wasser. Zur Verschiebung der Gleichgewichtsreaktion zum Polyester muss das Reaktionswasser abgetrennt werden. Dies erfolgt durch eine einfache Destillation. Dieses Vorgehen ermöglicht es, die technisch benötigten Polymerisationsgrade von 15 bis 25, manchmal von bis zu 50, zu realisieren [15].

Die Polykondensation wird durch wenige Nebenreaktionen begleitet. In einer Nebenreaktion reagieren OH-Gruppen mit den Doppelbindungen der Fumar- bzw. Maleinsäure in einer Michaeladdition. Diese Reaktion führt zu einer Verzweigung des Polyesters, die größenordnungsmäßig an 15% der Maleinsäureeinheiten stattfindet. Bei Verwendung von Fumarsäure tritt diese Nebenreaktion in deutlich geringerem Maße auf [16]. Die Michaeladdition von Alkoholen an die Doppelbindung führt zu einer alkoxylierten Bernsteinsäurestruktur (Abbildung 2-11). Besonders bei der Verwendung von 1,2-Propandiol kann die Michaeladdition beobachtet werden. Die Verzweigung der Polyesterkette führt zu einer deutlichen „Verbreiterung“ der Molmasse, die sich mittels Gelpermeationschromatographie und $^1\text{H-NMR}$ nachweisen lässt [17].

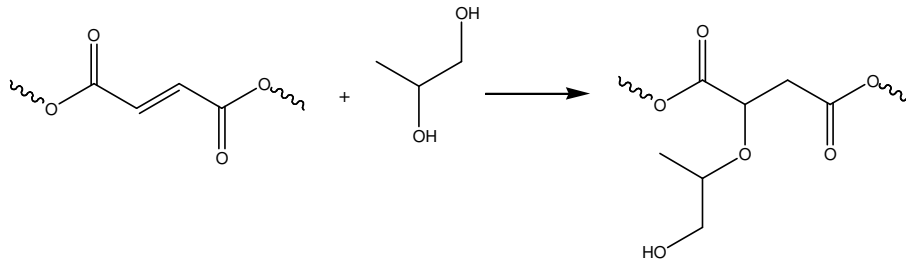


Abbildung 2-11: Darstellung des Michaeladdukts

Als zweite, wesentliche Nebenreaktion erfolgt in geringem Umfang eine Decarboxylierung der endständigen Säuregruppen zu Acrylestern (Abbildung 2-12). Diese Nebenreaktion ist jedoch technisch nicht von Bedeutung, da die Acrylsäureester problemlos mit dem Reaktivverdünner copolymerisieren und daher keinen negativen Einfluss auf die Netzwirkbildung haben. Möglicherweise bilden sich auch durch thermisch generierte Radikale kurzkettige hochverzweigte Polyacrylate, die die Molmassenverteilung graduell verbreitern.

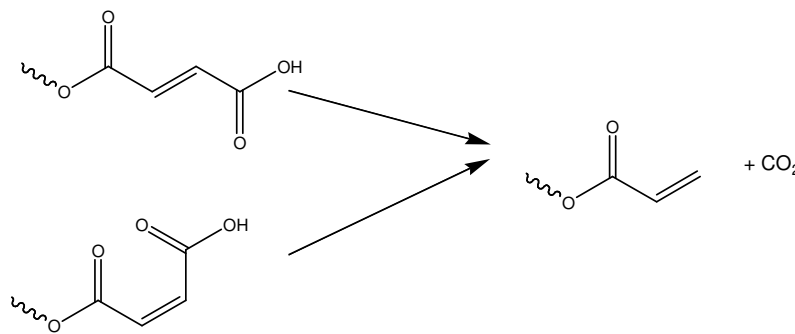


Abbildung 2-12: Decarboxylierung von endständigen Fumar- und Maleinsäureestern zu Acrylsäureestern

Des Weiteren geht die Veresterungsreaktion in geringem Maße mit Umesterungen einher, die zu einer Umverteilung innerhalb der Polyestermerkmale führt und so die Molmassenverteilung und die Endgruppenverteilung beeinflusst. Aus den Umesterungen folgt daher eine statistische Verteilung der Kettenbausteine innerhalb der Polyestermerkmale. Technisch ist diese Nebenreaktion ohne Bedeutung, da hieraus keine Beeinflussung der Eigenschaften resultiert [16].

Während der Polykondensationsreaktion müssen Radikale (vor allem thermisch generierte Radikale) unbedingt abgefangen werden, da sie bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen zu einer radikalischen Homopolymerisation der C=C-Doppelbindungen führen können, die nicht gestoppt werden kann. Hierdurch entstehen unlösliche, vernetzte Strukturen, die nicht weiter verwendet werden können und manuell aus den Synthesebehältern entfernt werden müssen, was besonders im großen Maßstab (besonders im Tonnenmaßstab) sehr aufwändig ist. Aus diesem Grund setzt man der Reaktionsmischung einen Inhibitor zu, der die Radikale nahezu vollständig abfängt.

Technisch benötigt man ungesättigte Polyester mit einer engen Molmassenverteilung, um eine gute Materialperformance zu erhalten. Die Molmasse und Molmassenverteilung hat einen sehr großen Einfluss auf die Verarbeitungs- und Werkstoffigenschaften, wie zum Beispiel die Löslichkeit im Reaktivverdünner, die Harzviskosität, die Wärmeformbeständigkeit der Bauteile (Vernetzungsdichte) oder die chemische Beständigkeit (Anzahl der freien Kettenenden). Aus diesem Grund muss während der Polykondensation der Reaktionsfortschritt überwacht werden. Dies kann durch einfache analytische Methoden erfolgen. Vor allem die Bestimmung der Säurezahl und der Schmelzviskosität werden als prozessbegleitende Analytik durchgeführt. Ergänzt werden diese Methoden durch die Gelpermeationschromatographie sowie die Bestimmung der OH-Zahl, die in der Regel nach Beendigung der Reaktion durchgeführt werden.

2.2.5.2 Herstellung von ungesättigten Polyesterharzen

Die Herstellung des ungesättigten Polyesterharzes umfasst neben der Polykondensation des ungesättigten Polyesters im Wesentlichen auch das Lösen des ungesättigten Polyesters im Reaktivverdünner. Der Reaktivverdünner ist wie bereits erwähnt, gleichzeitig Lösungsmittel und Vernetzer während der Härtung (radikalische Copolymerisation, siehe Abschnitt 2.2.6). Als Reaktivverdünner eignen sich Vinyl-, Allyl- oder Acryl-Verbindungen. Die Auswahl richtet sich nach dem Lösungsvermögen des ungesättigten Polyesters und den Copolymerisationseigenschaften der beiden Reaktionspartner. Compositharze benötigen in der Regel eine niedrigere bis mittlere Viskosität, die über den Gehalt an Reaktivverdünner, in der Regel Styrol, in Grenzen eingestellt werden kann. Der Reaktivverdünnergehalt beträgt in der Regel zwischen 25 und 60 Ma.-% (überwiegend zwischen 30 und 45 Ma.-%). Da die toxikologischen Eigenschaften (häufig diskutierte, potenzielle karzinogene Wirkung) und die Geruchsbelästigung von Styrol von immer mehr Anwendern nicht mehr toleriert werden, wurden zahlreiche Alternativen untersucht, die sich aber bislang technisch nicht durchsetzen konnten. Mögliche Alternativen stellen 4-Methylstyrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, Methylmethacrylat und andere Acrylate und Methacrylate dar (Abbildung 2-13). Diese Alternativen weisen jedoch eine zum Teil signifikant geringere Reaktivität gegenüber den Fumarsäureestern auf und haben in Bezug auf die Geruchsbelästigung wenige Vorteile. Abmischungen der verschiedenen Reaktivverdünner sind hingegen weit verbreitet. Neben den Reaktivverdünnern mit einer reaktiven C=C-Doppelbindung werden weitere Quervernetzer (mehrfunktionelle, radikalisch polymerisierbare Verbindungen), sogenannte Cross-Linker, eingesetzt, die die Vernetzungsdichte erhöhen, wie zum Beispiel Diallylphthalat oder Triallylisocyanurat (für feste Pulverharzformulierungen). Ebenfalls wirkt Divinylbenzol als Cross-Linker [18].

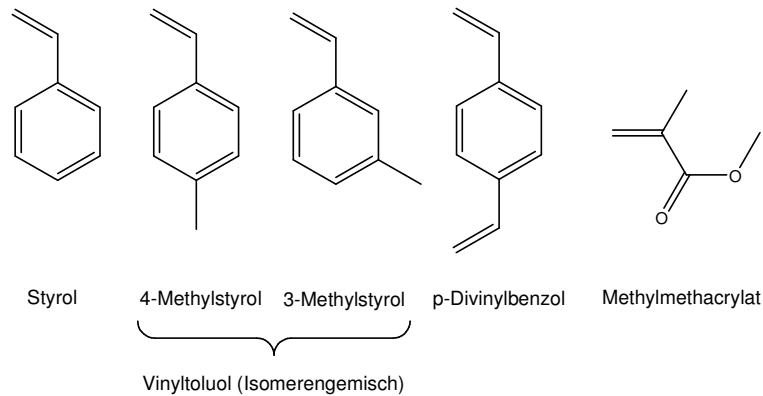


Abbildung 2-13: Reaktivverdünner

Technisch erfolgt nach dem Lösen des ungesättigten Polyesters im Reaktivverdünner gegebenenfalls eine Additivierung mit weiterem Inhibitor, um die Lagerstabilität zu erhöhen und die Reaktivität des Harzes auf die jeweilige Anwendung einzustellen. Eine Vorbeschleunigung durch Zugabe von Beschleunigeradditiven auf Basis von Sikkativmetallen (siehe Abschnitt 2.2.6) sowie die Zugabe von UV-Stabilisatoren, Schwundkompensatoren, um den hohen Härtungsschwund zu verringern und weiteren Prozessadditive (zum Beispiel Netz- und Dispergieradditive) ist in der Industrie Praxis.

2.2.6 Vernetzung von ungesättigten Polyesterharzen

Die im ungesättigten Polyester vorliegenden C=C-Doppelbindungen sind in der Lage, mit dem Reaktivverdünner eine radikalische Copolymerisation einzugehen, bei der sich ein drei-dimensionales Netzwerk ausbildet. Diese Copolymerisation bezeichnet man als Härtung und wird durch einen Radikalstarter initiiert.

Industriell setzt man vor allem thermisch-labile Peroxide zur Initiierung der radikalischen Copolymerisation bzw. Härtung ein; seltener Azo-Verbindungen, da diese aus wirtschaftlichen Gründen eher uninteressant für die technische Verwendung sind. Neben der thermischen Härtung wird auch die strahlenchemische Härtung der ungesättigten Polyesterharze mittels UV-Strahlung unter der Verwendung entsprechender UV-Initiatoren in zahlreichen Anwendungen, wie zum Beispiel für Beschichtungen und Lackierungen, angewendet.

In dieser Arbeit wurde nur die thermische Härtung zur Vernetzung der ungesättigten Polyesterharze eingesetzt. Daher werden im Folgenden die ablaufenden Prozesse für die strahlenchemische Härtung nicht weiter behandelt.

Für die Einstellung der Härtungsbedingungen ist die Halbwertzeittemperatur $T_{1/2}$ des Peroxides entscheidend. Diese Temperatur entspricht einer definierten Halbwertzeit (technisch meist für 0,1 Stunde, eine Stunde und 10 Stunden angegeben) bei der die Hälfte aller Peroxidmoleküle durch

homolytische Spaltung in freie Radikale umgesetzt wurden. Durch diese Angabe kann die Härtungstemperatur und –dauer für die Bauteile festgelegt werden.

Auch eine Härtung bei Raumtemperatur ist mit bestimmten Peroxiden möglich und wird besonders bei der Herstellung großvolumiger Bauteile, wie sie in der Bahn- oder Marineindustrie Anwendung finden, durchgeführt. Neben den Peroxiden werden hierbei Beschleuniger benötigt, die als wirksame Komponente Sikkativ-Metalle ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, u.a) oder tertiäre aromatische Amine enthalten. Bei der Verwendung von Beschleunigern ist zu beachten, dass diese auf das Peroxid abgestimmt sind. Technisch üblich sind die Kombinationen von Sikkativ-Metall-Beschleuniger mit Methylketonperoxid (MEKP) oder Acetylacetonperoxid (AAP) und tertiäre Amine mit Dibenzoylperoxid. Vor allem der Einsatz von Cobalt-Beschleunigern in Verbindung mit Methylketonperoxid (technisch eine Mischung aus verschiedenen Peroxiden, Abbildung 2-14) ist industriell weit verbreitet und wird in dieser Arbeit als Standardsystem für die Härtung der Harze bei Raumtemperatur verwendet.

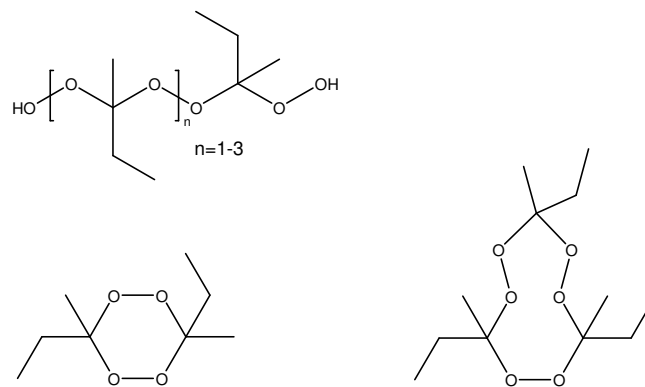


Abbildung 2-14: Bestandteile von technischem MEKP

2.3 Flammschutz für ungesättigte Polyesterharze

Aufgrund der überwiegend aliphatischen Struktur der ungesättigten Polyesterharze sind die hieraus hergestellten Bauteile brennbar. Um die hierdurch entstehenden Einschränkungen in der Anwendung zu überwinden, werden den ungesättigten Polyesterharzen Flammschutzmittel zugegeben, um so die erforderliche Brandklassifizierung in Abhängigkeit von der angestrebten Anwendung zu erreichen. Die etablierten Methoden und Mechanismen werden im Folgenden beschrieben. Eine generelle, sehr grobe Einteilung der Flammschutzmittel erfolgt in halogenhaltige und halogenfreie Flammschutzmittel.

2.3.1 Halogenhaltige Flammschutzmittel

Halogenhaltige Flammschutzmittel zeichnen sich durch ihre hohe Wirksamkeit aus. Die halogenhaltigen Verbindungen, oftmals Chlor- oder Brom-Verbindungen, wirken als Radikalfänger in der Gasphase und retardieren die radikalische Degradationsreaktion im Brandfall (siehe Formel 2-1). Diese Flammschutzmittel können sowohl additiv zugegeben werden, als auch als Synthesebausteine in die Polymermatrix eingebaut werden. Die ersten flammgeschützten ungesättigten Polyesterharze mit kovalent eingebauten, halogenhaltigen Synthesebausteinen entstanden in den 1950er Jahren unter dem Namen HETRON. Diese ungesättigten Polyesterharze wurden unter Verwendung eines Additionsprodukts aus Hexachlorocyclopentadien und Maleinsäureanhydrid der sogenannten HET-Säure (1,4,5,6,7,7-Hexachlor-5-norbornen-2,3-dicarbonsäure, chlorendic acid, siehe Abbildung 2-15) hergestellt. Diese Produkte sind immer noch unter dem Handelsnamen HETRON kommerziell erhältlich (Ashland Inc.). Heutige Produkte enthalten jedoch anstatt der HET-Säure Tetrabromophthalsäure oder -anhydrid (siehe Abbildung 2-15). Dieses und analoge Harzsysteme können von zahlreichen Herstellern wie z.B. AOC (UK) Ltd., Ashland Inc. oder Reichhold Inc. bezogen werden [19].

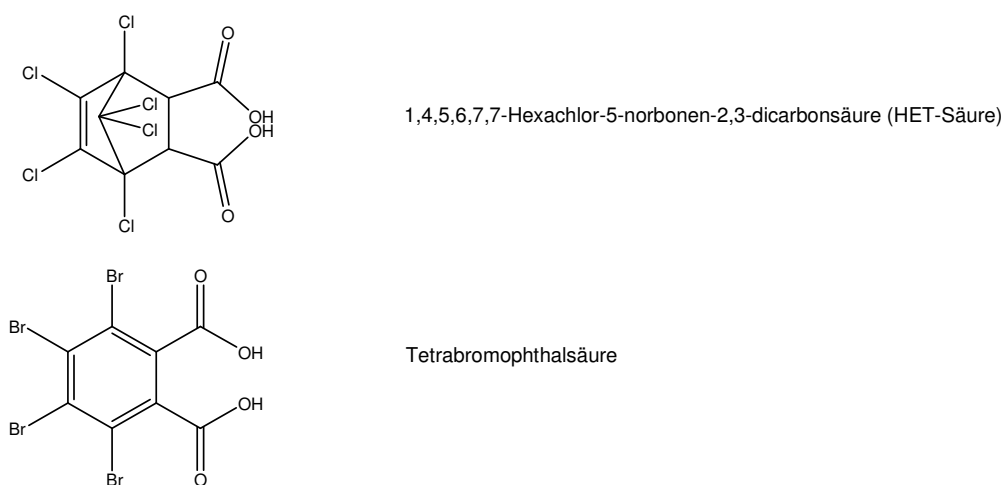
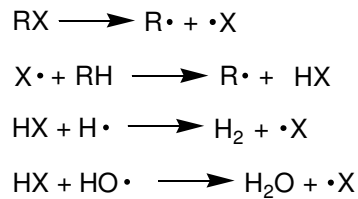


Abbildung 2-15: Industriell übliche halogenierte Synthesebausteine

Die Wirkungsweise ist bei allen halogenhaltigen Flammschutzmitteln identisch. Der initiiierende Schritt ist die thermische Abspaltung eines Halogenradikals, welches dann mit Wasserstoff- oder Hydroxygruppen rekombiniert. Die Reaktionsprodukte sind molekularer Wasserstoff, Wasser sowie Halogenwasserstoffe (siehe Formel 2-1). Die entstehenden Kettenradikale können wiederum rekombinieren, so dass die Kettenreaktion der Zersetzung stark gestört wird. Verstärkt wird die Wirkung der halogenhaltigen Flammschutzmittel und -bausteine durch den Einsatz von Antimontrioxid (Sb_2O_3) oder Dicumene[®] (2,3-Diphenyl-2,3-dimethylbutan), die als Synergisten

wirken und die thermische Zersetzung der halogenhaltigen Verbindungen fördern. Zur Reduzierung der Rauchdichte wird zudem teilweise Zinkborat eingesetzt.



Formel 2-1: Zerfallsgleichung für halogenhaltige Flammschutzmittel

Vor allem bei Anwendern und Umweltschutzorganisationen geraten halogenhaltige Flammschutzmittel in die Diskussion [20]. Diese basiert aber vor allem auf den Eigenschaften einiger kritischer halogener Verbindungen, ohne erwiesenermaßen unkritische Produkte zu berücksichtigen. Als kritisch werden hierbei nicht nur die Abbauprodukte während der Verbrennung der halogenierten Flammschutzmittel, sondern auch die gesundheitsschädlichen, halogenhaltigen Flammschutzmittel an sich angesehen. Die Wirkungen auf Mensch und Umwelt dieser Verbindungen sind sehr vielfältig. Sie können beispielsweise als endokriner Disruptor, karzinogen, immun- und reproduktionstoxisch wirken und können zu Fehl- und Missbildung beim Fötus führen. Besonders die Stabilität dieser Verbindungen führt dazu, dass sich diese Verbindungen in der Umwelt und auch in Lebensmitteln anreichern. Darüber hinaus führt der thermische Abbau dieser Verbindungen zur Bildung von Halogenwasserstoffen, die zu erhöhter Korrosion an Baumaterialien z. B. Stahlträgern führen, und auch zu Dioxin, welches hochgradig krebserregend und umwelttoxisch ist [21]. Diese Gründe führen zu der Diskussion, ob die besonders gute Flammschutzwirkung diese hohen Risiken rechtfertigt. Festzuhalten ist jedoch, dass es besonders bei Bauteilen mit großer Oberfläche und wenig Volumen bzw. Masse quasi keine Alternativen zu halogenhaltigen Flammschutzmitteln gibt. Gleiches gilt auch, wenn die Polymere bzw. Formulierungen nur wenige Fremdstoffe ohne Eigenschaftseinbußen vertragen.

Um den Einsatz kritischer halogener Flammschutzmittel zu begrenzen, wurden bereits für einige Branchen und Anwendungen Richtlinien entwickelt und umgesetzt. Beispiel hierfür ist die RoHS-Richtlinie (**R**estriction **o**f (the use of certain) **H**azardous **S**ubstances) für Leiterplatten für die Elektro- und Elektronikindustrie, die die Verwendung halogenhaltiger Flammschutzmittel verbindungsbezogen stark einschränkt. Zur Reduzierung der halogenierten Flammschutzmitteln wurden in Verkehrsmitteln (zivile Flugzeuge und Schienenfahrzeuge) diese nicht direkt untersagt, jedoch wurden strenge Grenzwerte für die Halogenwasserstoffkonzentration in den Brandgasen in den entsprechenden Normen (ABD0031 (Airbus), FAR 25.853 (FAA) oder DIN EN 45545 (Schienenfahrzeuge)) festgelegt, wodurch die Verwendung halogener Flammschutzmittel nahezu ausgeschlossen ist.

2.3.2 Halogenfreie Flammschutzmittel

Will man auf halogenhaltige Flammschutzmittel verzichten, so ist die Zugabe von Flammschutzfüllstoffen die technisch einfachste Lösung, um die Flammfestigkeit von ungesättigten Polyestern zu erhöhen. Man unterscheidet hierbei zwei Arten von Füllstoffen. Zum einen die inerten Füllstoffe, die nicht brennbar sind und im Wesentlichen dadurch wirken, dass die brennbare Polymermatrix reduziert wird, ohne selbst aktiv als Flammschutzmittel zu wirken. Bedeutsamer jedoch sind aktive Flammschutzfüllstoffe, wie z. B. Aluminiumtrihydroxid (ATH), Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), Antimonoxid, Zinkoxid und einige weitere. Technisch ist jedoch nur die Verwendung von ATH und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ von Bedeutung, wobei die Verwendung von ATH deutlich überwiegt. Der Flammschutzmechanismus des ATHs beruht auf der endothermen Abspaltung von Wasser bei höheren Temperaturen (siehe Formel 2-2). Das abgespaltene Wasser verdampft an der Oberfläche und entzieht auf diese Weise dem Feuer weitere Energie und kühlt die Oberfläche, hierdurch wird die Zersetzung verzögert. ATH zersetzt sich zwischen 220 und 400 °C und verbraucht hierbei ca. 1,2 kJ pro Gramm ATH an Wärmeenergie.



Formel 2-2: Zersetzungsgleichung für Aluminiumtrihydroxid

Bei der Verwendung von Flammschutzfüllstoffen sind in der Regel sehr hohe Füllstoffgehalte notwendig. Man spricht von mind. 20 Ma.-%, um eine erste Wirkung zu erzielen, bis hin zu 75 Ma.-% im Reaktivharz, um einen hochwertigen Flammschutz zu erreichen. Der notwendige Anteil an Füllstoffen hängt von der chemischen Natur des jeweiligen Matrixharzes ab. Die mögliche Einsatzmenge des Flammschutzmittels bzw. Füllstoffs wird durch die Verarbeitbarkeit des Harzes und die Verarbeitungstechnologie stark limitiert. Große Füllstoffanteile wirken sich generell negativ auf die Performance von Harzen aus. Neben einer Viskositätserhöhung und einem zusätzlichen Compoundierungsschritt wirken sich die Füllstoffe ebenfalls auf die Vernetzungsreaktion raumtemperaturhärtender Harzmassen negativ aus. Die Füllstoffe nehmen die für die homolytische Spaltung der Peroxide notwendige Wärme auf, wodurch die radikalische Vernetzung gestört wird. Hierdurch führen die Füllstoffe zu einer unvollständigen Aushärtung bzw. längeren Härtingszeit; gegebenenfalls ist eine weitere thermische Nachhärtung notwendig. Des Weiteren verschlechtern die Füllstoffe die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs und seine Oberflächenqualität, so dass dies ebenfalls ein limitierender Faktor ist.

Neben den anorganischen Flammschutzmitteln, die vorwiegend durch Wasserabspaltung wirken, gewinnen immer mehr die phosphorhaltigen Flammschutzmittel an Bedeutung. Phosphorhaltige Flammschutzmittel allein wirken in der Kondensatphase durch die Ausbildung einer

Polyphosphorsäureschicht, die das tieferliegende Substrat vor der weiteren thermischen Zersetzung schützt, oder in der Gasphase, wo sie analog zu Halogenen als Radikalfänger wirken.

Im Verlauf der Kondensatphasenreaktion werden in einem ersten Schritt die Flammenschutzmittel thermisch zur Phosphorsäure abgebaut, die dann im Anschluss zusammen mit den sich bildenden organischen Verbrennungsprodukten ein interpenetrierendes, schützendes Netzwerk ausbildet, die als Barrierschicht bezeichnet wird. Am Beispiel der sauren Dehydratisierung eines Zuckers zu Kohlenstoff ist diese Reaktion in Abbildung 2-16 exemplarisch dargestellt.

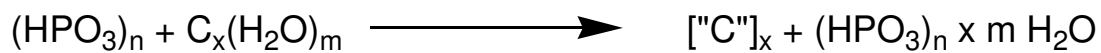


Abbildung 2-16: Reaktionsschema zur Barrierschichtbildung am Beispiel der sauren Dehydratisierung eines Zuckers

Aufbauend auf diesem Flammenschutzmechanismus wurden sogenannte Intumeszenzadditive entwickelt. Diese Additive enthalten als wesentliche Komponenten Phosphor und Stickstoff. Hauptvertreter dieser Klasse ist Ammoniumpolyphosphat (APP, siehe Abbildung 2-17), das als Pulver mit unterschiedlichen Modifizierungen (zur Erhöhung der Kompatibilität) und Partikelgrößenverteilungen kommerziell erhältlich ist.

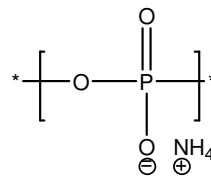


Abbildung 2-17: schematische Darstellung der Repeating Unit von Ammoniumpolyphosphat

Der Intumeszenzmechanismus (siehe Abbildung 2-18) verläuft im Wesentlichen analog zur Barrierschichtbildung (siehe Abbildung 2-16). Bei der Intumeszenz wird diese durch die Freisetzung von gasförmigen Abbauprodukten begleitet, die die Barrierschicht aufschäumen, wodurch das tieferliegende Substrat besser vor der thermischen Zersetzung geschützt werden kann.

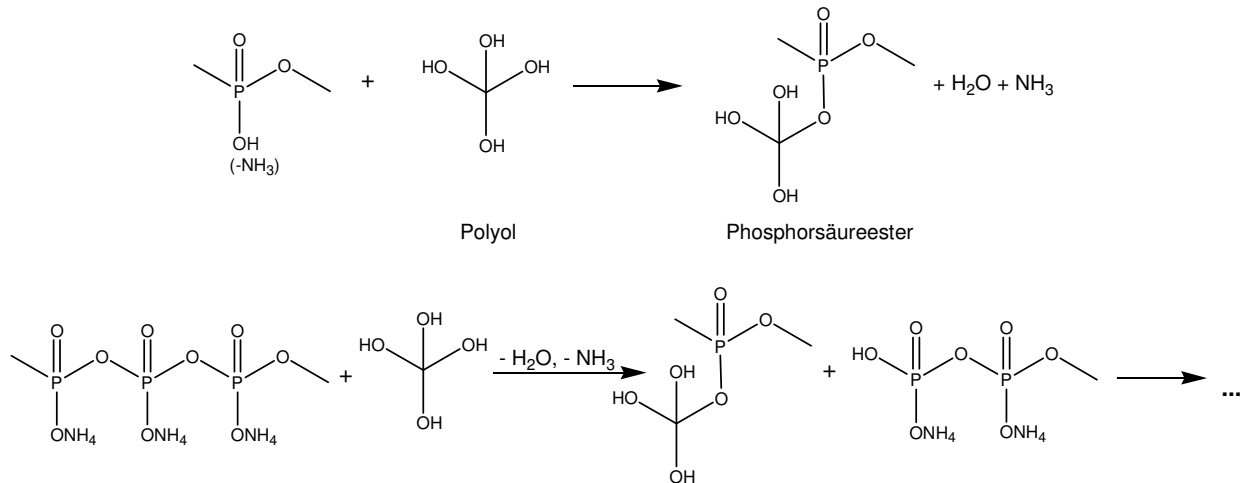


Abbildung 2-18: Vorgelagerte bzw. parallel verlaufende, gasbildende Reaktionen für den Intumeszenzmechanismus am Beispiel von APP und einem Polyol

Neben der Wirkungsweise durch Intumeszenz (siehe Abbildung 2-18) bzw. die Barrierschichtbildung (Kondensatphasenreaktion, siehe Abbildung 2-16) kann auch eine analoge radikalfangende Wirkungsweise (Gasphase) wie bei den halogenierten Produkten vorliegen. Welcher Flammenschutzmechanismus im Falle der phosphorhaltigen Flammenschutzmittel vorliegt, hängt wesentlich vom eingesetzten Matrixmaterial und dem Oxidationszustand des Phosphors ab [22]. Die in dieser Arbeit betrachteten ungesättigten Polyester enthalten zahlreiche Säure- und Alkoholfunktionen, die die Kondensatphasenreaktion begünstigen. Durch die enthaltenen Säure- bzw. Alkoholfunktionen, kann das Flammenschutzmittel an das Polymer während der Verbrennung kovalent gebunden werden, wodurch die Bildung von Meta- und Polyphosphorsäuren unterstützt wird und die Barrierschichtbildung des festen Brandrückstands gefördert wird [23] [24].

Halogenfreie ungesättigte Polyesterharze, die ohne einen zusätzlichen hydratisierten mineralischen Füllstoff auskommen und die strengen Flammfestigkeitsanforderungen für Verkehrsmittel oder Bauanwendungen erfüllen, sind nicht bekannt. Auch die Kombination aus phosphorhaltigen und halogenierten Flammenschutzadditiven ist möglich. Beispiele hierfür sind Tris(2-chloroethyl)-phosphat oder Tris(2-chloroisopropyl)phosphat (siehe Abbildung 2-19).

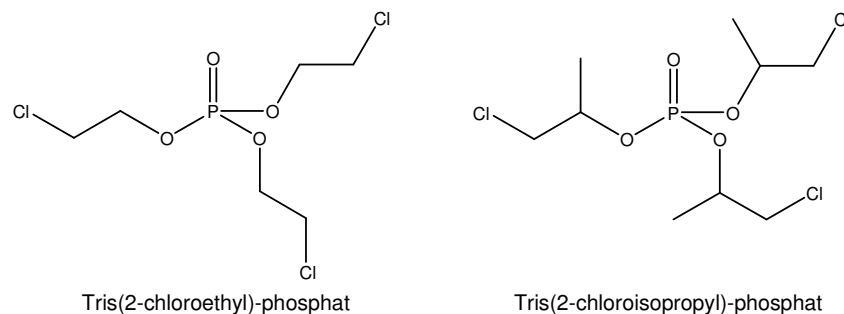


Abbildung 2-19: Strukturformel Tris(2-chloroethyl)-phosphat und Tris(2-chloroisopropyl)-phosphat

In der Vergangenheit beschäftigten sich zahlreiche Unternehmen und Forschungseinrichtungen mit dem Einbau kommerzieller phosphorhaltiger Verbindungen in die Polyesterstruktur. Dies führte allerdings nicht zu kommerziellen Produkten, da sie oftmals sehr teure Rohstoffe enthielten und zudem schlechte Harz- und Bauteileigenschaften aufwiesen.

Ein generelles Problem bei der Verwendung von phosphorhaltigen Flammschutzmitteln ist die höhere Rauchentwicklung im Vergleich zu ungeschützten Harzen. Diese Problematik kann je nach Einsatzgebiet schwerwiegender sein als die mangelnde Flammfestigkeit allein. Zurückzuführen ist die hohe Rauchentwicklung auf den Flammschutzmechanismus: Die entstehende Barrierschicht besteht im Wesentlichen aus Kohlenstoff. Die entstehenden gasförmigen Brandabbauprodukte reißen einen Teil des Kohlenstoffs in Form von Rußpartikeln mit, was zu einer starken Rauchentwicklung führt.

3 Ansätze zur Entwicklung hochflammfester ungesättigter Polyesterharze

3.1 Technischer Ausgangspunkt

Besonders strenge Anforderungen an den Brandschutz gelten im Bereich des Schienenfahrzeugbaus (DIN EN 45545-2). Diese Forderungen muss das neue ungesättigte Polyesterharz bzw. das resultierende Bauteil erfüllen, wenn der Werkstoff GFK seine führende Rolle bei der Innenausstattung von Wagnen für den Personenverkehr sowie weiteren Schienenfahrzeug-Anwendungen behalten soll. GFK weist hier substantielle Vorteile z. B. gegenüber Blechteilen auf: Keine Neigung zum Dröhnen, keine Korrosion, keine Notwendigkeit einer Lackierung, keine Bildung von Beulen durch Schlageinwirkung, große Freiheiten bei der Formgebung usw.

Neben den skizzierten Anforderungen kommen weitere hinzu, die sich aus den Verarbeitungs- bzw. Herstellverfahren ergeben. Für die Bauteile im Schienenfahrzeugbau kommen vor allem drei Herstellverfahren in Betracht.

A. Resin Transfer Molding (RTM) bzw. Resin Injection Molding (RIM)

RTM / RIM verlangen niederviskose, füllstoffarme bzw. besser noch füllstofffreie Harzsysteme, die lange Fließwege erlauben. In diesen Verarbeitungsverfahren führen hohe Füllstoffgehalte zu einer Füllstoff-Filtration an den Fasergelegen in der Nähe des Einspritzpunktes, woraus ein starker Druckanstieg im Werkzeug und eine ungleichmäßige Verteilung von Fasergelegen und Füllstoff im Bauteil oder sogar eine unvollständige Ausfüllung des Werkzeugs bzw. Bauteils resultieren. Man verwendet beim RTM / RIM Verfahren UP-Harze mittlerer Reaktivität, die auch kalt gehärtet werden und gegebenenfalls eine thermische Nachhärtung erfahren. Die erzielten Glastemperaturen betragen hierbei etwa 80 bis 130 °C.

Bemerkungen: RTM und RIM bezeichnen technisch sehr ähnliche Verfahren: RTM ist die gängige Verfahrensbezeichnung in der GFK-Branche, RIM die gängige in der Polyurethanbranche. Man arbeitet im Bereich relativ geringer Drücke (wenige bar) mit geschlossenen Werkzeugen, in die die Glasfasergelege vor der Injektion formschlüssig eingelegt werden. Im Flugzeugbau haben diese Verfahren inzwischen große Bedeutung zur Herstellung der benötigten CFK-Bauteile erlangt.

B. Handlaminieren

Handlaminat erlauben einen mittleren bis hohen Füllstoffgehalt, weil das Harz mit einer Imprägnierwalze von Hand auf der Oberfläche der Glasfaserplatte verteilt wird und unter leichtem Druck eingearbeitet wird. Der Fließweg ist kurz und durch die Höhe der frisch aufgelegten Faserplatte

gegeben. Das Bauteil wird in einem „Mutterwerkzeug“ Schicht für Schicht aufgebaut. Zu Beginn wird das Werkzeug oft mit einem sogenannten Gelcoat belegt, der später die äußere Oberfläche des gehärteten Bauteils bildet. Zum Abschluss des Schichtaufbaus wird zum Teil noch ein sogenannter Topcoat aufgebracht. Gelcoat und Topcoat können wichtige Funktionen im Rahmen des Flammenschutzes übernehmen.

Die am Markt verfügbaren flammfesten Harze, die für Handlaminierverfahren eingesetzt werden können, sind in den meisten Fällen halogeniert und stehen damit nicht als Laminierharz gemäß der DIN EN 45545-2 zur Verfügung, da halogenierte Systeme aufgrund der Rauchgasgrenzwerte ausgeschlossen sind. Halogenfreie Systeme sind nicht bekannt. Einzige Ausnahme bildet ein Harzsystem der Fa. MÄDER, das auf Grundlage eines vollständigen Materialkonzepts ausreichenden Flammschutz ermöglicht. Dieses System besteht aus einem speziellen Laminierharz und einem Gel- und einem Topcoat (funktionelle Abschlussbeschichtung). Nur so kann hier die Klassifizierung gemäß DIN EN 45545-2 HL3 erreicht werden.

Für die Harzauswahl gilt ähnliches wie beim RTM / RIM: Man verwendet UP-Harze mittlerer Reaktivität, die kalt gehärtet werden und gegebenenfalls eine thermische Nachhärtung erfahren. Die erzielten Glastemperaturen betragen etwa 80 bis 130 °C. Aufgrund der Größe der Bauteile würden hierfür jedoch große Öfen benötigt, die zu hohen Energiekosten führen, wodurch die Nachhärtung oftmals nicht gewünscht ist.

C. Sheet Molding Compound (SMC) / Bulk Molding Compound (BMC)

Bei diesen Verfahren werden verarbeitungsfertige Compounds mit hohen und höchsten Füllstoffanteilen (200 bis 350 Teile Füllstoff pro 100 Teile Harz) sowie geschnittene Glasfasern – typischerweise 25 mm lange Glasfasern beim SMC und 6 mm lange beim BMC - verwendet. Beide Compounds werden jeweils auf Spezialmaschinen hergestellt. Ein hochwertiger Flammschutz lässt sich durch hohe und höchste ATH-Anteile erzielen. Zumindest in der Vergangenheit wurden auf diesem Weg praktisch alle Brandschutzanforderungen des Schienenverkehrs erfüllt.

Die Verarbeitung erfolgt beim SMC durch Heißpressen (typischerweise 50 bis 100 bar, 140 bis 165 °C) oder beim BMC durch Spritzguss unter ähnlichen Bedingungen. Unter diesen Bedingungen werden die teils Knete-artigen und teils Leder-artigen Compounds in Stahlwerkzeugen lunkerfrei geformt. Beide Verfahren erfordern hochreaktive UP-Harze mit Glastemperaturen, die nach der Härtung etwa 160 bis 185 °C betragen. Verwendet man Harze mittlerer Reaktivität, so treten zahlreiche Probleme und Einschränkungen auf, was die Zykluszeit bei der Härtung, die Entformung nach der Härtung, die Oberflächenqualität des Bauteils usw. betrifft.

Vergleicht man die drei genannten Verfahren unter ökonomischen Aspekten, so lässt sich sagen, dass das Handlaminieren bei Klein- und Kleinstserien am wirtschaftlichsten ist (einige Dutzend bis einige 100 Teile pro Jahr). RTM / RIM folgt mit mehreren Hundert bis wenigen Tausend Teilen pro Jahr. SMC- und BMC-Teile sind ab etwa 5000 Teilen pro Jahr kostenseitig im Vorteil [25]. Der Hintergrund: Beim Handlaminieren arbeitet man mit den preisgünstigsten Werkzeugen, bei SMC und BMC mit den teuersten. Gleichzeitig nehmen Produktivität und Automatisierbarkeit vom Handlaminieren über das RTM- zum SMC- und BMC-Verfahren sehr stark zu; entsprechend nimmt der manuelle Arbeitsanteil substantiell ab.

Im Schienenfahrzeugbau werden Bauteile benötigt, die in alle drei Kategorien fallen. Daher wäre es sehr vorteilhaft, alle drei Verfahren nebeneinander nutzen zu können. Wegen der hohen ATH-Anteile für den Flammschutz dominierten bisher SMC und BMC.

Die Verarbeitungsverfahren RTM / RIM und das Handlaminieren erfordern – vor dem Hintergrund begrenzter Mengenanteile des Füllstoffs ATH – für Bauteile mit höchstem Flammschutz neue UP-Harze mit intrinsischer Flammfestigkeit. Hier setzt die vorliegende Arbeit an. Sie hat sich zum Ziel gesetzt,

- ein mittelreaktives UP-Harz mit bestmöglichem intrinsischen Flammschutz zu entwickeln,
- den intrinsischen Flammschutz sowohl beim ungesättigten Polyester als auch beim Reaktivverdünner bzw. einer Reaktivverdünnermischung zu realisieren,
- neue Einsatzstoffe, neue Konzepte und Synthesestrategien zu erproben, zu entwickeln und so weit auszuarbeiten, dass eine möglichst breite Anwendung möglich ist (zum Beispiel auch bei hochreaktiven UP-Harzen) und dabei
- auf halogenhaltige Flammschutzmittel vollständig zu verzichten.

In dieser Arbeit stehen die technischen Ziele im Vordergrund, Kostenaspekte spielen eine untergeordnete Rolle. Allerdings sollten alle eingesetzten Rohstoffe kommerziell / industriell verfügbar sein, damit sich die Ergebnisse der Arbeit praktisch umsetzen lassen.

3.2 Betrachtete Flammschutzansätze

Additiver Flammschutz wie er zurzeit in der Regel genutzt wird, reicht allein nicht mehr aus, um die immer stärker steigenden Brandschutzanforderungen zu erreichen. Aus diesem Grund werden zwei neuartige Flammschutzansätze untersucht:

- Flammschutz durch phosphorhaltige Kettenbausteine
- Flammschutz durch ungesättigte Polyester-Polysilazan-Hybridharze

Im ersten Ansatz werden daher Flammenschutzbausteine kovalent in die Polyesterstruktur eingebaut, wodurch ein intrinsischer Flammenschutz erreicht werden soll. Hierzu eignen sich besonders phosphorhaltige Bausteine, die durch eine Bifunktionalität (entweder säurefunktionell oder alkoholfunktionell) in die Polyester- bzw. Netzwerkstruktur während der Polykondensation eingebaut werden können. Industriell ist kein Harz bekannt, das bereits nach diesem Ansatz hergestellt wurde, so dass keine Informationen zur Kondensationsfähigkeit der Moleküle vorliegen.

Im zweiten Flammenschutzansatz wird die Herstellung eines Hybridharzsystems auf Basis eines ungesättigten Polyesters zusammen mit neuartigen anorganischen Polymeren (bzw. Oligomeren), den Polysilazanen (siehe Abbildung 3-7), untersucht. Dabei sollen die Polysilazane über Vinylgruppen während der Vernetzung in die Polymerstruktur eingebaut werden (siehe Abbildung 3-9). Polysilazane sind Si-N-Polymere, die selbst nur durch ihre organischen Reste brennen und dabei eine Art Keramik bilden. Auf diese Weise soll die Brandfestigkeit deutlich gesteigert werden.

Für beide Ansätze wird ein ausreichender Flammenschutz ohne Füllstoffe bzw. weitere Flammenschutzadditive angestrebt. Die neuen Harze sollen im Idealfall für alle Verarbeitungs- bzw. Härtingsverfahren geeignet sein, insbesondere für das Handlaminieren und das Resin Transfer Molding-Verfahren, die in der Praxis sehr häufig zum Einsatz kommen.

3.2.1 Erster Flammenschutzansatz: Flammschutz durch phosphorhaltige Kettenbausteine

Es sind zahlreiche potenzielle phosphorhaltige Flammenschutzbausteine bekannt, jedoch eignen sich nur wenige Produkte auch für den Einbau in ungesättigte Polyesterharze. Verschiedene Voraussetzungen müssen erfüllt sein, damit die phosphorhaltigen Verbindungen als Synthesebausteine in das Polymer eingebaut werden können. Der ausschlaggebende Parameter ist die chemische Funktionalität der phosphorhaltigen Synthesebausteine. Idealerweise sollten sie über Alkohol- oder Säuregruppen verfügen, die für eine Polykondensation zugänglich sind. Aromatische Hydroxygruppen, wie sie für Phenole typisch sind, eignen sich nicht für eine direkte Veresterung, wie sie bei ungesättigten Polyestern praktiziert wird. Folglich müssen aliphatische Hydroxyverbindungen ausgewählt werden. Ein weiterer Punkt ist die Kettenlänge der Bausteine. Lange Alkylketten führen zu elastischen Harzen (das heißt zu weichen Formteilen), weil die Vernetzungsdichte und damit die Glasübergangstemperaturen stark herabgesetzt wird. Die Kettenlänge der Diolkomponenten sollte im Mittel zwischen 4 und 10 Kettenatomen liegen; damit sind Glasübergangstemperaturen zwischen etwa 180 bzw. 120 °C zu erwarten (vergleiche Tabelle 3-1).

Tabelle 3-1: Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit der Diolkettenlänge einiger ungesättigter Polyesterformulierungen [26]

Ungesättigte Polyesterformulierung	Mittlere Anzahl C-analoger Atome im Diol	Glasübergangstemperatur
MS ₁ PG ₁	2	180 °C
MS ₁ BD13 ₁	3	195 °C
MS ₁ NPG _{0,5} DPG _{0,5}	4	180-185 °C
MS ₁ DPG ₁	5	170 °C
MS ₁ HPN ₁	7	150 °C
MS ₁ PSA ₁ PG ₂	10	120-125 °C

Die ideale Vernetzungsdichte für SMC- und BMC-Harze liegt damit bei einer Kettenlänge von 2 bis 5 C- bzw. C-äquivalenten Atomen und liefern Glasübergangstemperaturen von 170 bis 195 °C [27]. Gerade in Fällen, in denen neben den reaktiven Dicarbonsäuren noch weitere Dicarbonsäuren wie Isophthalsäure oder ortho-Phthalsäure als Säurekomponenten eingesetzt werden, ist dieser Aspekt zu berücksichtigen – solche Harze werden insbesondere bei offenen Verfahren (z.B. Handlaminierten) und beim Resin Transfer Molding eingesetzt.

Insbesondere bei carboxysäurefunktionellen, phosphorhaltigen Synthesebausteinen ist die Auswahl technisch verfügbarer Verbindungen stark eingeschränkt - es steht nur ein Produkt (DOPO-Itaconsäure-Addukt, Ukanol RD) zur Verfügung (siehe Kapitel 4.1.2).

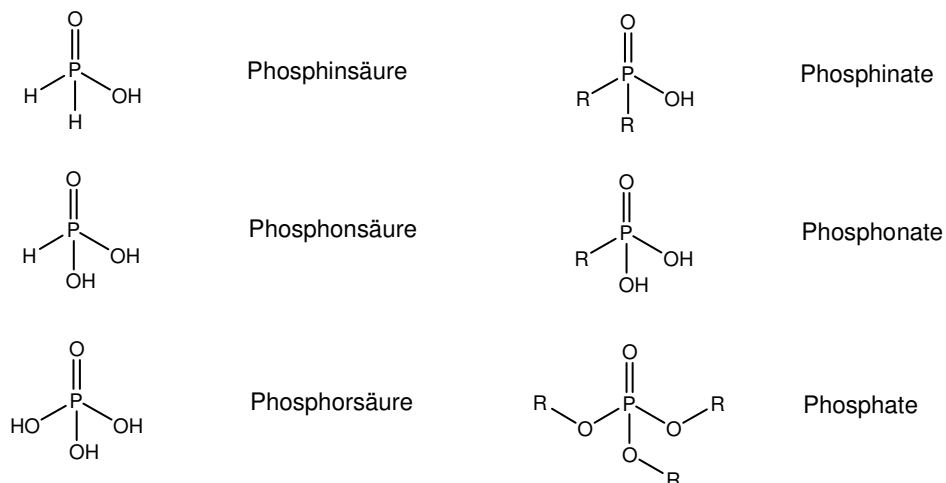


Abbildung 3-1: Relevante Säuren des Phosphors und ihre organischen Derivate

Allerdings stehen organisch modifizierte Phosphor-, Phosphon- oder Phosphinsäurederivate grundsätzlich zur Verfügung (vergleiche Abbildung 3-1). Für diese organisch modifizierten Säuren ist

der Einbau in ungesättigte Polyester in der Literatur nicht beschrieben. Allerdings findet man Hinweise auf sehr langsam ablaufende Veresterungsreaktionen, die technisch ohne Relevanz sind [28]. Eine nähere Betrachtung dieser Reaktion erfolgt in Abschnitt 3.2.1.1.

Phosphorhaltige Bausteine mit alkoholischen OH-Gruppen lassen eine deutlich höhere Variationsbreite bei der Synthese der ungesättigten Polyester zu. Beim Einsatz dieser phosphorhaltigen Diole kann die vernetzende Komponente, Fumar- oder Maleinsäure, gemäß dem Stand der Technik beibehalten werden. Durch die breiten Variations- und Kombinationsmöglichkeiten mit verschiedenen Standard- und Spezialdiolen kann die Vernetzungsdichte in Grenzen eingestellt werden. Damit können die thermischen Eigenschaften des Netzwerkes und weitere Struktureigenschaften-Beziehungen an die Anwendung angepasst werden.

Die verfügbaren phosphorhaltigen Einsatzstoffe erhöhen die Polarität der ungesättigten Polyester und verringern damit die Löslichkeit in Styrol. Zur Herstellung klarer und einphasiger Harze ist daher oft ein zusätzlicher polarerer Reaktivverdünner z. B. ein Acrylat oder Methacrylat erforderlich. Mit anderen Worten: Die Polaritätsänderung durch die phosphorhaltigen Komponenten erfordert eine substanzielle Modifikation der ungesättigten Polyesterharze.

Auf Basis dieser Überlegungen konnten vier Konzepte entwickelt werden, die sich in den eingesetzten Flammenschutzbausteinen unterscheiden.

3.2.1.1 Konzept: Vinylphosphonsäure-haltige ungesättigte Polyesterharze

In diesem Konzept wird die Verwendung der Vinylphosphonsäure (VPS) als Synthesebaustein für ungesättigte Polyester untersucht – nicht als Reaktivverdünner (dies wäre ein separates Konzept). Die Vinylphosphonsäure ist aufgrund ihres chemischen Aufbaus (siehe Abbildung 3-2) sehr interessant für die Chemie der ungesättigten Polyester.

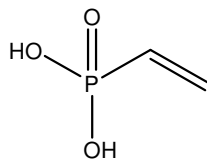


Abbildung 3-2: chemische Struktur der Vinylphosphonsäure

Die VPS ist ein kurzketziger Baustein, der mittels der enthaltenen Vinylgruppe in das dreidimensionale Netzwerk aus ungesättigtem Polyester und Styrol eingebaut werden kann und so einen Vernetzungspunkt im Duomer beisteuert. Zudem ist durch den Phosphor ein erheblicher Beitrag zur Brandfestigkeit der resultierenden Materialien zu erwarten. Nachteilig kann jedoch sein, dass die VPS nur sehr langsam analog zu einer Dicarbonsäure reagiert. Dennoch wird ein analoger Einbau wie für

Dicarbonsäuren angestrebt. Die Reaktion ist am Beispiel eines ungesättigten Polyesters aus Propylenglykol, Fumarsäure und VPS schematisch in Abbildung 3-3 dargestellt.

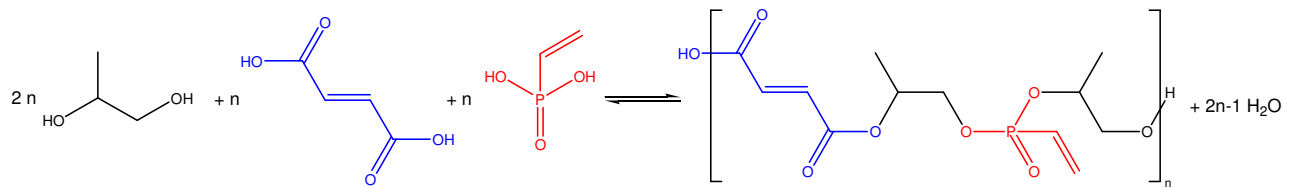


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung der Polykondensationsreaktion mit Fumarsäure, Vinylphosphonsäure und Propylenglykol

3.2.1.2 Konzept: DOPO-Itaconsäure-Addukt-Ester-haltige ungesättigte Polyesterharze

In der wissenschaftlichen Literatur und der Patentliteratur wird das Flammenschutzmittel 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid, unter der Abkürzung DOPO (siehe Abbildung 3-4) bekannt, bereits umfangreich beschrieben und untersucht – vor allem für Epoxidharze [19, 22, 29]. Die Struktur des DOPO eignet sich nicht direkt als Synthesebaustein für ungesättigte Polyesterharze, da die für den strukturellen Einbau notwendige Bifunktionalität nicht gegeben ist. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit Umsetzungsprodukte des DOPO untersucht. Für ungesättigte Polyester eignet sich besonders das Additionsprodukt aus DOPO und Itaconsäure, das kommerziell unter dem Handelsnamen Ukanol RD bei der Schill + Seilacher "Struktol" GmbH erhältlich ist (siehe Abbildung 3-4).

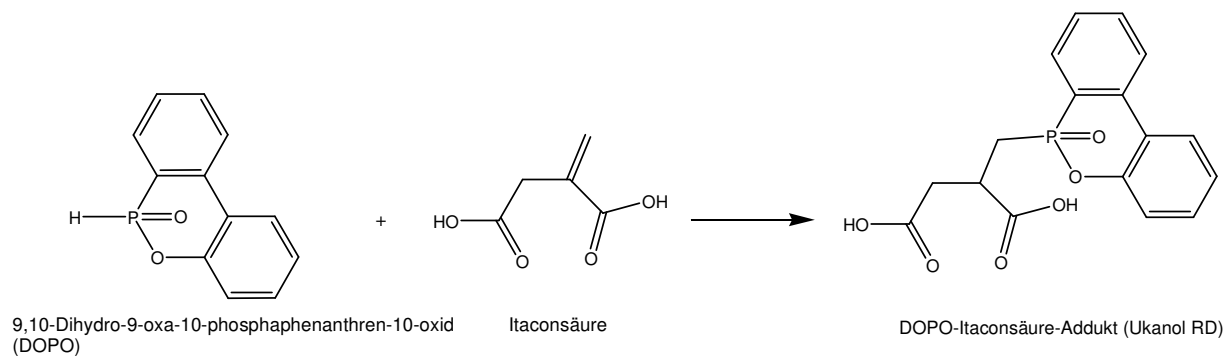


Abbildung 3-4: Schematische Reaktionsgleichung zur Additionsreaktion von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) und Itaconsäure zum DOPO-Itaconsäure-Addukt (Ukanol RD)

Das biscarboxyfunktionelle Ukanol RD kann mit verschiedenen Diolen verestert werden, wodurch wiederum ein Diol als Synthesebaustein erhalten werden kann. Besonders das Veresterungsprodukt mit Triethylenglykol (siehe Abbildung 3-5) war zu Beginn der Arbeit technisch unter der Versuchsproduktbezeichnung ‚XP3700‘ bei der Schill + Seilacher "Struktol" GmbH verfügbar und wurde daher im Rahmen dieser Arbeit intensiv untersucht. Heute wird das XP3700 unter dem Handelsnamen ‚Struktol VP 3700‘ vertrieben. Der Einbau in die Struktur des ungesättigten Polyesters

kann für diese DOPO-Umsetzungsprodukte – Ukanol RD und XP3700 – analog zu herkömmlichen Standard-Dicarbonsäure- bzw. Standard-Diol-Komponenten (vergleiche Kapitel 2.2.5.1) erfolgen.

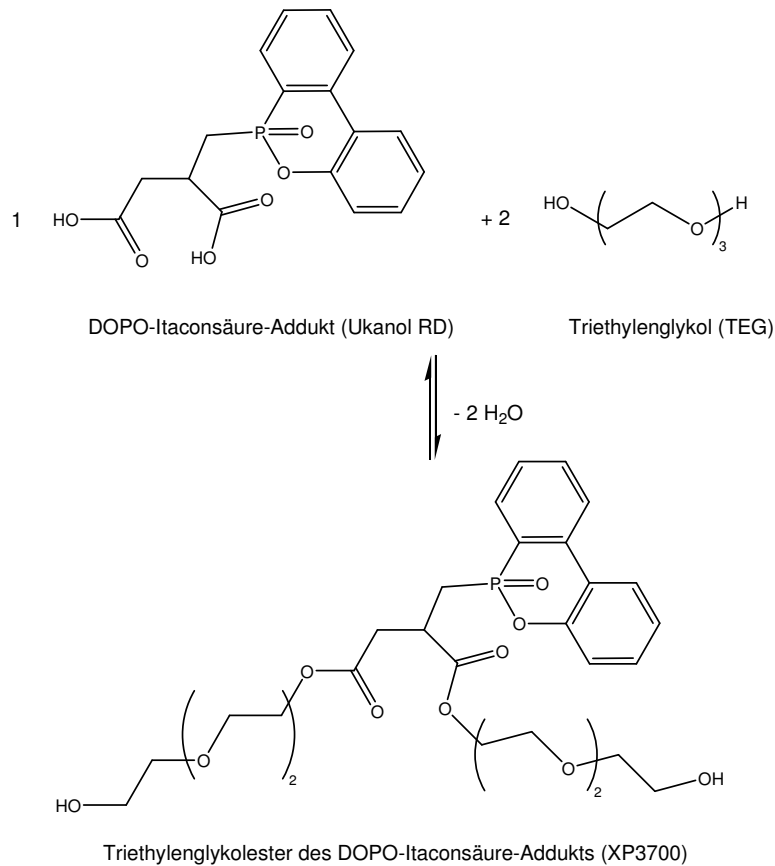


Abbildung 3-5: Schematische Reaktionsgleichung der Veresterung von Triethylenglykol mit DOPO-Itaconsäure-Addukt

Neben dem Triethylenglykolester (siehe Abbildung 3-5) wurden auch die Diethylenglykolester (XP3700-DEG) und Monoethylenglykolester (XP3700-EG) sowie ein gemischter Ester aus Tri-, Di- und Monoethylenglykol (XP3700-Komp.) untersucht (siehe Abbildung 4-18). Um die Styrollöslichkeit der aus diesen Synthesebausteinen hergestellten ungesättigten Polyestern zu erhöhen, wurde des Weiteren auch der Ester auf Basis von Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester und dem DOPO-Itaconsäure-Addukt verwendet (siehe Abbildung 4-18).

3.2.1.3 Konzept: Isobutylbis-(3-hydroxypropyl) phosphinoxid-haltige ungesättigte Polyesterharze

Als weiterer phosphorhaltiger Diolbaustein wurde der Synthesebaustein Isobutylbis-(3-hydroxypropyl) phosphinoxid (siehe Abbildung 3-6) untersucht, das als kommerzielles Flammschutzmittel für Polyurethane, Polyethylenterephthalate und Epoxidharze von CYTEC INDUSTRIES B.V. unter dem Handelsnamen ‚Cyagard RF 1243‘ vertrieben wird [30]. Das

vergleichsweise kleine Molekül mit einer Kettenlänge von sieben C-Äquivalenten zwischen den beiden alkoholischen Funktionen ist den standardmäßig eingesetzten Diolen sehr ähnlich, wodurch sich sehr gute Kondensationseigenschaften ergeben sollten. Besonders in Bezug auf die Wärmeformbeständigkeit sollte durch den Einsatz des RF 1243 ein deutlicher Vorteil gegenüber dem langkettigen XP3700 erzielt werden. Dieser Synthesebaustein sollte ebenfalls analog zu Standard-Diolkomponenten eingesetzt und in die Struktur der ungesättigten Polyesterkette eingebaut werden (vergleiche Abbildung 2-3)

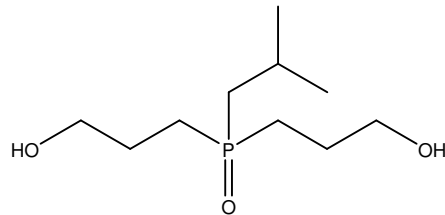


Abbildung 3-6: Strukturformel des Isobutylbis-(3-hydroxypropyl) phosphinoxids (Cyagard RF 1243; kurz: RF 1243)

3.2.1.4 Konzept: Ungesättigte Polyesterharze auf Basis einer Kombinationen von DOPO-Itaconsäure-Addukt-Estern und Isobutylbis-(3-hydroxypropyl) phosphinoxid

Ein wesentlicher Unterschied der beiden Bausteine betrifft die Position und den Oxidationszustand des Phosphoratoms. Im Triethylenglykolester des DOPO-Itaconsäure-Addukts XP3700 ist das Phosphoratom im ungesättigten Polyester kovalent an eine Seitenkette gebunden, während das Phosphoratom des Isobutylbis-(3-hydroxypropyl) phosphinoxids (RF 1243) kovalent in die Hauptkette des ungesättigten Polyesters eingebunden wird (vergleiche Abbildung 3-5 und Abbildung 3-6). Bezüglich der Flammwirkung der beiden Phosphorbausteine wird davon ausgegangen, dass aufgrund des unterschiedlichen Oxidationsgrades das XP3700 sowohl in der kondensierten Phase als auch in der Gasphase aktiv ist, während das RF 1243 überwiegend als Radikalfänger in der Gasphase wirkt. Durch die Kombination sollte sich somit eine höhere Verkohlungsrate des Brandrückstands ergeben und gleichzeitig ein großer Beitrag zur ‚Flammenvergiftung‘ in der Gasphase erhalten werden [31].

3.2.2 Zweiter Flammschutzansatz: Flammschutz durch ungesättigte Polyester-Polysilazan-Hybridharze

Charakteristisch für Polysilazane (PSZ) ist die Si-N-Polymerkette. Durch verschiedene organische Substituenten am Silicium können zahlreiche Eigenschaften der Polysilazane eingestellt werden. Üblich sind Methyl-Substituenten, die zum Beispiel die Verträglichkeit zu organischen Reaktivharzen ermöglichen. Für diese Arbeit werden überwiegend vinyl- und methylsubstituierte Polysilazane

eingesetzt (siehe Abbildung 3-7), um einen Einbau in das duromere Netzwerk aus ungesättigtem Polyester und Reaktivverdünner zu erzielen.

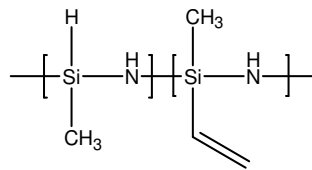


Abbildung 3-7: Schematische Darstellung der untersuchten vinyl- und methyloxy-substituierten Polysilazane

Polysilazane sind hochreaktive Verbindungen und reagieren leicht mit Protonen und sauerstoffnukleophilen Verbindungen, insbesondere mit -OH, -COOH und H₂O. Aus diesem Grund muss bei der Kombination von ungesättigten Polyesterharzen mit den Polysilazanen vor allem die Reaktivität gegenüber Hydroxyl- und Carboxylgruppen, die als Endgruppen im ungesättigten Polyester vorliegen, berücksichtigt und im Vorfeld untersucht werden. Bei der Härtung von ungesättigten Polyestern werden bekanntlich in der Regel organische Peroxide eingesetzt. Diese Verbindungen reagieren ebenfalls heftig mit Polysilazanen, wenn sie ein hohes Oxidationspotenzial aufweisen. Dies führt dann dazu, dass bereits beim Vermischen der Reaktionsmischung mit dem Initiator eine heftige Reaktion zu erwarten ist. Bei der Auswahl des Initiators muss dies entsprechend berücksichtigt werden. Die Raumtemperaturhärtung mittels Co-Beschleuniger und MEKP ist ebenfalls ausgeschlossen, da eine Reaktion mit dem Beschleuniger auftritt. Um eine handhabbare Kombination aus Polysilazanen mit ungesättigten Polyestern zu erhalten, müssen alle angesprochenen Reaktionen umgangen werden. Nur so kann ein Reaktivharzsystem erhalten werden, dass eine spätere großtechnische Umsetzung erlaubt.

In Bezug auf den Flammschutz wirken die Polysilazane durch die Bildung einer nicht-brennbaren Keramik. Diese entsteht während der Verbrennung und schirmt die tieferliegenden Schichten des Substrats ab. Des Weiteren weisen die Si-C-N-Keramiken einen geringen thermischen Durchgangskoeffizienten auf, wodurch die Temperatureinwirkung auf tieferliegende Schichten verringert und das Substrat zusätzlich geschützt wird.

Bei der Keramisierung der Polysilazane erfolgt ein thermischer Abbau in vier Schritten. Zunächst entweichen Ammoniak und kurzkettige oligomere Polysilazane (nicht reagierte Restmonomere). Im Anschluss werden die organischen Bestandteile des Polysilazans, z.B. Methyl- oder Vinylsubstituenten, abgebaut. Durch diese Abbauvorgänge erleidet das Polysilazan bei der Pyrolyse einen Massenverlust von etwa 25%. Dies macht den großen Vorteil der Polysilazane deutlich, da durch den hohen Massenrückstand in den Bauteilen eine hohe Restfestigkeit erhalten bleibt, was vor allem in tragenden Anwendungen von zentraler Bedeutung ist [32]. Der von BILL ET AL. postulierte

Mechanismus der Keramisierung von Polysilazanen zu Si-C-N-Keramiken ist in Abbildung 3-8 dargestellt [33].

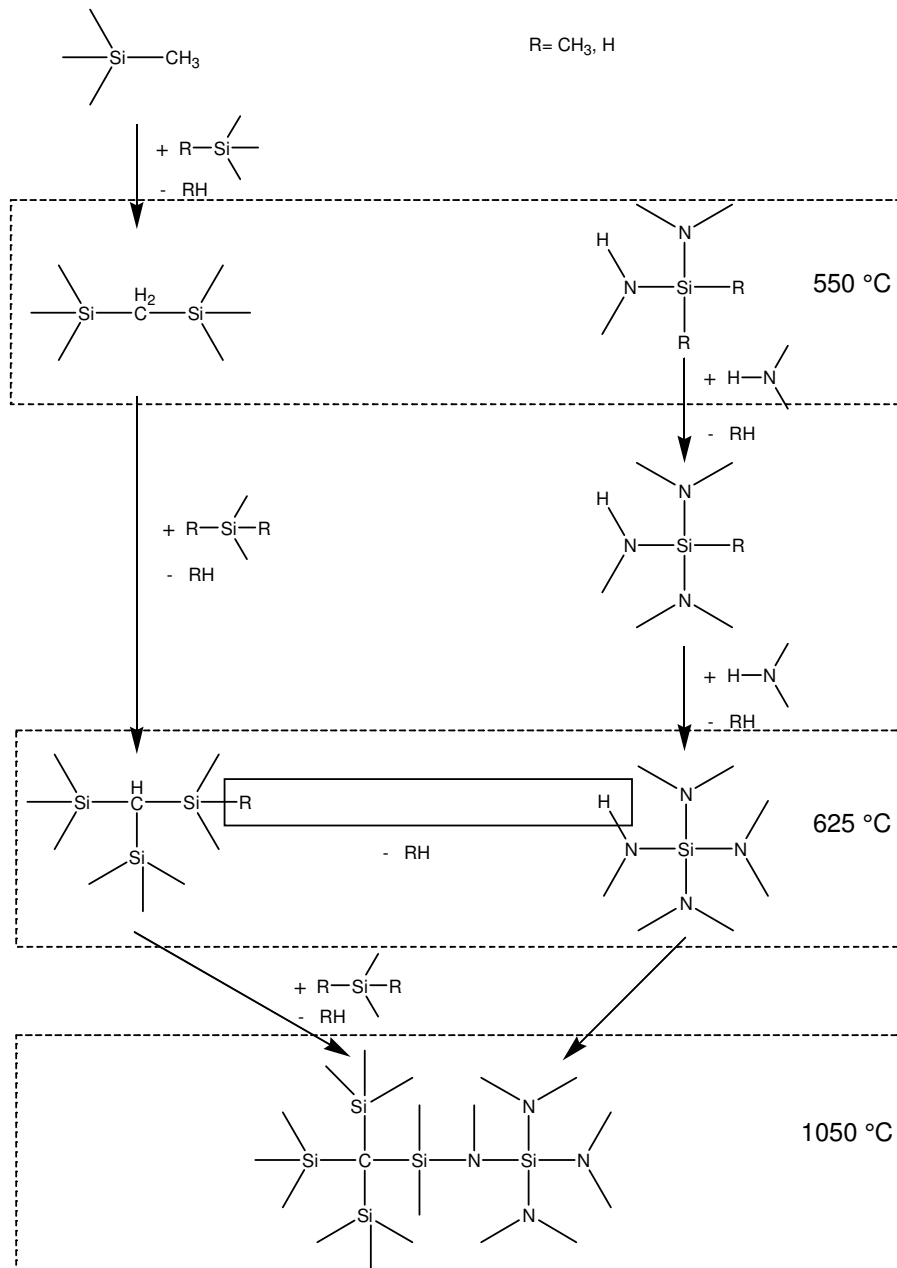


Abbildung 3-8: Postulierter Mechanismus der Keramisierung von Polysilazanen nach Bill et al. [33]

Der Einbau in das Netzwerk soll im Rahmen dieser Arbeit vorrangig über die Vinylfunktionen der Polysilazane erfolgen (siehe Abbildung 3-9). Hierfür wird eine Copolymerisation zwischen dem „Reaktivverdünner“ Polysilazan und den Fumarsäureestern postuliert. In Folge der Copolymerisationsreaktion wird ein statistisch aufgebautes Netzwerk im Bauteil aus ungesättigtem Polyester, Styrol und Polysilazan gebildet. Aufgrund der zum Teil hohen sterischen Hinderung zwischen den Polymerketten des Polysilazans und des ungesättigten Polyesters ist eine Bevorzugung

der monomeren Styroleinheiten an beiden reaktiven Doppelbindungen (Fumarsäure-Doppelbindung und Vinyl-Doppelbindung im Polysilazan) zu erwarten.

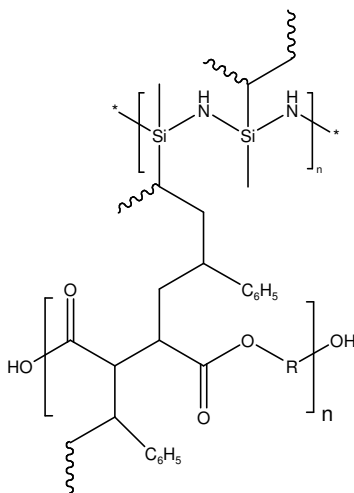


Abbildung 3-9: Postulierte schematische Darstellung eines Netzwerkausschnittes aus Polysilazan, ungesättigten Polyester und Styrol als Reaktionsprodukt der radikalischen Copolymerisation

4 Ergebnisse und Diskussion

Die beiden Flammenschutzansätze (siehe Kapitel 3)

- Flammenschutz durch phosphorhaltige Kettenbausteine und
- Flammenschutz durch ungesättigte Polyester-Polysilazan-Hybridharze

werden im Folgenden getrennt voneinander dargestellt und ausgewertet. Zuerst erfolgt die Auswertung des ersten Flammenschutzansatzes: ‚Flammschutz durch phosphorhaltige Kettenbausteine‘ (siehe Kapitel 3.2.1), der in die vier Konzepte

- Vinylphosphonsäure-haltige ungesättigte Polyesterharze,
- DOPO-Itaconsäure-Addukt-Ester-haltige ungesättigte Polyesterharze,
- Isobutylbis-(3-hydroxypropyl)phosphinoxid-haltige ungesättigte Polyesterharze und
- Ungesättigte Polyesterharze auf Basis einer Kombinationen von DOPO-Itaconsäure-Addukt-Estern und Isobutylbis-(3-hydroxypropyl)phosphinoxid,

aufgeteilt wurde, um die untersuchten Flammenschutzbausteine separat zu betrachten. Ziel dieser vier Konzepte war es, die jeweiligen Flammenschutzbausteine während der Polykondensationsreaktion in die ungesättigten Polyesterketten einzubauen, in denen sie als kovalent eingebundenes Flammenschutzmittel im Brandfall wirken sollen. Der Effekt jedes Synthesebausteins und der Baustein-Kombination auf die Verarbeitungseigenschaften des ungesättigten Polyesterharzes und die technischen Eigenschaften der hergestellten Werkstoffe wurde untersucht. Durch die Kombination der Flammenschutzbausteine mit weiteren Diolen gemäß dem Stand der Technik wurde in den vier Konzepten versucht, jeweils einen Werkstoff zu entwickeln, der die vorgegebenen Zielwerte für die Brandfestigkeit (MARHE $<60 \text{ kW/m}^2$) und die Wärmeformbeständigkeit bzw. Glasübergangstemperatur ($T_g >80 \text{ }^\circ\text{C}$) erreicht und der problemlos zu faserverstärkten Bauteilen verarbeitet werden kann.

Im zweiten Teil der Diskussion wird der Flammenschutzansatz: ‚Flammschutz durch ungesättigte Polyester-Polysilazan-Hybridharze‘ betrachtet, in dem die Kombinationen aus Polysilazanen mit ungesättigten Polyesterharzen ausgewertet werden. In diesem Ansatz wird die Entwicklung eines füllstofffreien und gleichzeitig flammfesten ungesättigten Polyesterharzes angestrebt. Als Flammschutzkomponente dient bei dieser Kombination das Polysilazan, welches bei der Verbrennung eine Si-C-N-Keramik ausbildet, die als Barrierschicht das Substrat vor der weiteren thermischen Zersetzung schützen soll. Für diesen Flammschutzansatz wurden identische Zielwerte für Brandfestigkeit (MARHE $<60 \text{ kW/m}^2$) und Glasübergangstemperatur ($T_g >80 \text{ }^\circ\text{C}$), wie bei den phosphorbasierenden Produkten im ersten Flammschutzansatz, definiert.

Zur brandtechnischen Charakterisierung der entwickelten ungesättigten Polyesterharze bzw. Formteile (Prüfplatten) wurde in beiden Flammschutzansätzen die Cone-Kalorimetrie herangezogen. Die dynamisch-mechanische Analyse diente zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur und des mechanischen Relaxationsverhaltens, die Gelpermeationschromatographie zur Bestimmung der Molmasse und der Molmassenverteilung. Besonders die Glasübergangstemperatur und die Brandfestigkeit sind von großer Bedeutung, da anhand dieser Ergebnisse die technische Einsetzbarkeit der Materialien bewertet werden kann. Des Weiteren wurden bei der Synthese der ungesättigten Polyester die Säurezahl (Titration) und die Schmelzviskosität bei 150 °C (mittels ICI-Kegel-Platteviskosimeter) bestimmt.

Anmerkung:

Die im Rahmen dieser Arbeiten hergestellten ungesättigten Polyester wurden zur Vereinfachung der Darstellung und Auswertung nummeriert (siehe zum Beispiel Tabelle 4-1). Für die ungesättigten Polyester und die daraus hergestellten ungesättigten Polyesterharze wurde die jeweils identische Nummer verwendet. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Harze unter der Verwendung der standmäßig eingesetzten Reaktivverdünnermischung (50 Ma.-% Styrol / 10 Ma.-% MMA) hergestellt. Abweichungen hierzu sind entsprechend im Text beschrieben.

4.1 Auswertung des ersten Flammschutzansatzes: Flammschutz durch phosphorhaltige Kettenbausteine

4.1.1 Konzept: Vinylphosphonsäure-haltige ungesättigte Polyesterharze

Im Folgenden werden die Arbeiten und Synthesen mit dem Baustein Vinylphosphonsäure (VPS, siehe Abbildung 3-2) ausgewertet und diskutiert. Diese Arbeiten sind teilweise während der Bachelorarbeit von Julia Hertig entstanden (deren Betreuer der Autor war). Im Rahmen der Dissertation wurden weiterführende Synthesen und analytische Arbeiten durchgeführt, um die Ergebnisse der Bachelorarbeit zu untermauern und auszuweiten.

Unter den betrachteten Reaktionsbedingungen für die Polykondensationsreaktion können im Verlauf der Reaktion die in Abbildung 4-1 dargestellten Einbauzustände bzw. Reaktionsstufen entstehen. Der dargestellte Diester stellt das angestrebte Reaktionsprodukt dar, während der Monoester als Zwischenstufe und die VPS als Restedukt ebenfalls vorliegen können. Da die Polykondensation stets auch säurefunktionelle Endgruppen aufweist, ist zu erwarten, dass auch in Harzen mit vollständiger bzw. weit fortgeschrittener Polykondensation der VPS auch der Vinylphosphonsäuremonoester anteilig als Endgruppe zu finden ist.

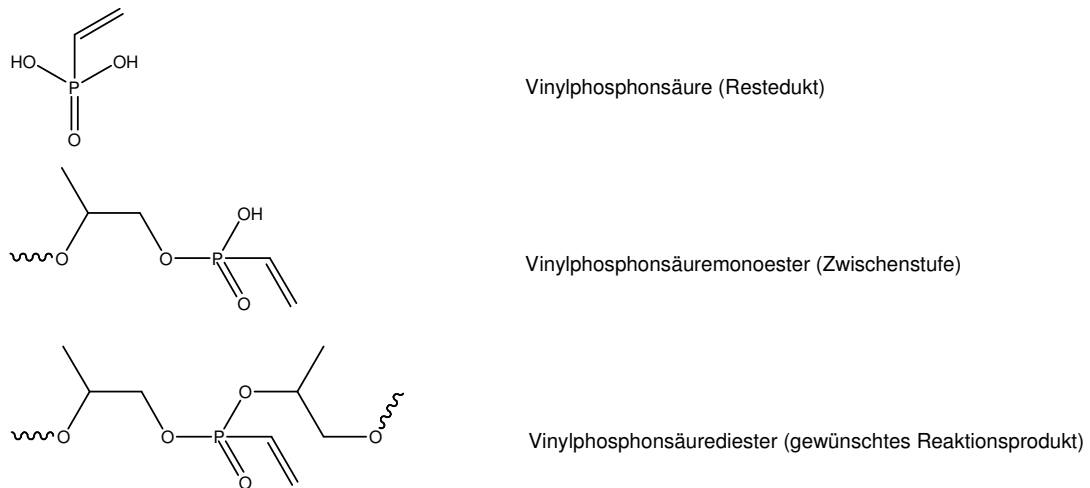


Abbildung 4-1: Reaktionsstufen der Vinylphosphonsäure während der Polykondensation mit Propylenglykol (schematisch)

Die Eignung von Vinylphosphonsäure (VPS) in Bezug auf die Synthese von ungesättigten Polyestern wurde in 16 verschiedenen Formulierungen untersucht. Um einen möglichst hohen Brandschutz zu erreichen, wurden zudem die beiden bishydroxyfunktionellen Synthesebausteine XP3700 und RF1243 (siehe Abschnitte 3.2.1.2 und 3.2.1.3 sowie Abschnitte 4.1.2 und 4.1.3 (Bewertung als Synthesebaustein)) als phosphorhaltige Diole in den ungesättigten Polyestern eingesetzt.

Tabelle 4-1: Übersicht der ungesättigten Polyester unter Verwendung von Vinylphosphonsäure (Gehalt an VPS und P-Diol gerundet, Angaben beziehen sich auf den ungesättigten Polyester)

UP- Nr.	Zusammensetzung	Gehalt VPS im UP [Ma.- %]	Gehalt XP3700/RF1243 im UP [Ma.- %]	P-Gehalt im UP [Ma.- %]
17	FS _{0,6} VPS _{0,4} PG _{0,303} DPG _{0,303} NPG _{0,404}	24	0 / 0	6,65
18	FS _{0,8} VPS _{0,2} PG _{0,202} NPG _{0,303} XP-3700 _{0,5}	5	72 / 0	4,95
19	FS _{0,7} VPS _{0,3} PG _{0,21} NPG _{0,315} XP3700 _{0,5}	7	73 / 0	5,63
20	FS _{0,5} VPS _{0,5} PG _{0,31} NPG _{0,415} XP3700 _{0,3}	16	58 / 0	7,27
21	FS _{0,4} VPS _{0,67} PG _{0,41} NPG _{0,4635} XP3700 _{0,25}	23	53 / 0	8,43
22	FS _{0,75} VPS _{0,25} PG _{0,21} NPG _{0,315} XP3700 _{0,5}	6	72 / 0	5,09
23	VPS ₁ XP3700 _{1,02}	14	90 / 0	8,43
24	FS _{0,75} VPS _{0,25} PG _{0,17} NPG _{0,17} XP3700 _{0,4} PDEA _{0,3}	6	62 / 0	4,72
25	FS _{0,85} VPS _{0,15} PG _{0,21} NPG _{0,315} XP3700 _{0,5}	4	72 / 0	4,42
26	FS _{0,8} VPS _{0,2} PG _{0,17} NPG _{0,18} XP3700 _{0,65}	4	80 / 0	4,88
27	FS _{0,85} VPS _{0,15} PG _{0,16} NPG _{0,16} XP3700 _{0,1} RF1243 _{0,4} Dianol320 _{0,2}	5	20 / 27	6,15
28	FS _{0,85} VPS _{0,15} PG _{0,21} NPG _{0,21} RF1243 _{0,4} Dianol320 _{0,2}	6	32 / 0	6,21
29	FS _{0,7} VPS _{0,3} PG _{0,2} NPG _{0,3} RF1243 _{0,4}	14	39 / 0	9,52
30	FS _{0,7} VPS _{0,3} NPG _{0,1} DPG _{0,5} RF1243 _{0,4}	13	36 / 0	8,89
31	FS ₁ VPS-NPG _{0,4} PG _{0,3} XP3700 _{0,3}	10	45 / 0	4,98
32	FS ₁ VPS-NPG _{0,25} RF1243 _{0,3} XP3700 _{0,3} HPN _{0,15}	6	44 / 15	5,91

Charakteristisch für die Synthese der ungesättigten Polyester (Synthese gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift (siehe Abschnitt 6.1.1)) unter Verwendung von VPS war eine, im Vergleich zu Standardformulierungen, sehr lange Kondensationszeit, die trotz der Verwendung von Veresterungskatalysatoren nicht merklich verkürzt werden konnte. Hauptkriterium bei der Synthese war das Erreichen einer hinreichend niedrigen Säurezahl. Diese konnte jedoch nur bei den ungesättigten Polyestern 18, 19, 22, 25 und 26 erzielt werden. Hier sollten daher auch annähernd geeignete zahlenmittlere Molmasse (M_N) für die ungesättigten Polyester erreicht worden sein. Charakteristisch für diese ungesättigten Polyester ist, dass diese einen VPS-Gehalt von maximal 7 Ma.-% (bezogen auf die Gesamtmasse des ungesättigten Polyesters) aufweisen, was einem, im Vergleich zu den übrigen Formulierungen, geringen Gehalt entspricht.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Phosphorsäure aufgrund der sehr geringen Reaktionsgeschwindigkeit (geringer Umsatz zu Monophosphorsäureester nach 7 Stunden in der Siedehitze [28]) nur schwer als Säure im Sinne einer Polykondensationsreaktion (vergleiche Abbildung 3-3) eingesetzt werden kann. Da für die Veresterung von VPS (analog zu einer Dicarbonsäure) keine Literatur gefunden werden konnte, wurde mittels ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchungen exemplarisch an den ungesättigten Polyestern 18, 22 und 25 untersucht, inwieweit das für Phosphorsäure beschriebene Reaktionsverhalten auch auf die VPS zutrifft.

Um eine eindeutige Zuordnung der ^{31}P -NMR-Signale zu ermöglichen, wurden Referenzsubstanzen analysiert, die den entsprechenden Einbauzuständen entsprechen. Da ein VPS-Monoester nicht kommerziell verfügbar ist, konnte für diese Substanz kein Vergleichsspektrum aufgenommen werden. Aus diesem Grund konnten nur Vinylphosphonsäuredimethylester (vollständige Veresterung) und reine VPS (Restmonomer) als Referenzsubstanzen für die Einbauzustände herangezogen werden (siehe Abbildung 4-2). Die Zuordnung der ^{31}P -NMR-Signale des Monoesters ist dennoch möglich, da diese zwischen dem Vinylphosphonsäurediester und der VPS liegen müssen.

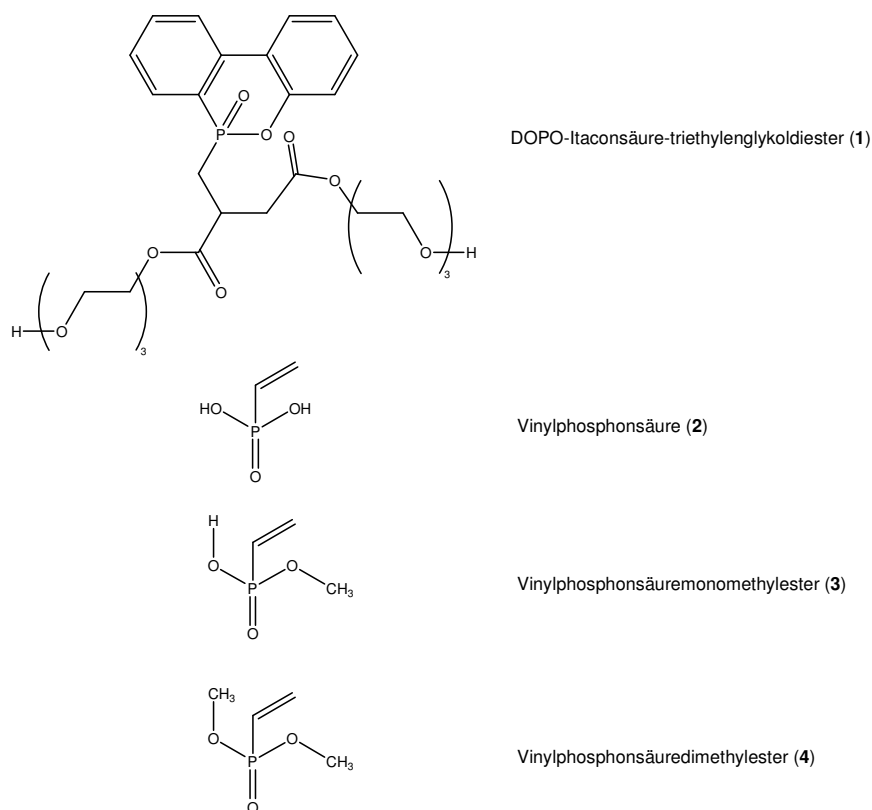


Abbildung 4-2: ^{31}P -NMR-Referenzsubstanzen

Die ungesättigten Polyester 18, 22 und 25 enthalten neben der VPS auch den DOPO-Itaconsäure-triethylenglykoldiester (XP3700) als phosphorhaltige Verbindung (siehe Abbildung 4-2), so dass auch dieses als Diol eingesetzte Edukt mittels ^{31}P -NMR charakterisiert wurde, um die Signale entsprechend

zuordnen zu können. Die Untersuchung aller ^{31}P -NMR-Proben erfolgte in deuteriertem Aceton. Die Auswertung von ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren trägt im Zusammenhang zur Aufklärung des Einbauverhaltens der VPS nur wenig bei, weshalb auf diese Messungen verzichtet wurde. Die folgende Tabelle 4-2 gibt die Signale der Vergleichssubstanzen wieder. Zur Vereinfachung der Darstellung der Ergebnisse wurden die Substanzen nummeriert (1-4). Die Zuordnung dieser Nummern zu den einzelnen Substanzen ist ebenfalls in Tabelle 4-2 gegeben. Die ^{31}P -NMR-Spektren der Referenzsubstanzen sind im Anhang (Kapitel 11.2) dargestellt.

Tabelle 4-2: ^{31}P -NMR-Verschiebungen für die untersuchten Referenzsubstanzen (*: Annahme aufgrund der gemessenen Ergebnisse für Vinylphosphonsäure und Vinylphosphonsäuredimethylester)

Substanz	Substanznr.	Signale/Signalbereich [ppm]		
		TEG-Ester des DOPO-Itaconsäure-Adduktes (XP3700)	1	7,5
Vinylphosphonsäure (VPS)	2	17,6		
Vinylphosphonsäuremonomethylester (VPS-ME)*	3	>18		<20
Vinylphosphonsäuredimethylester (VPS-DME)	4	20,0		36

Die Abbildungen 4-3 bis 4-5 zeigen die für die ungesättigten Polyester 18, 22 und 25 aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektren. Wie erwartet, wurde eine Vielzahl an Signalen für die verschiedenen phosphorhaltigen Synthesebausteine gefunden. In den Tabellen 4-3 bis 4-5 werden diese Signale den Vergleichssubstanzen für die einzelnen ungesättigten Polyester zugeordnet.

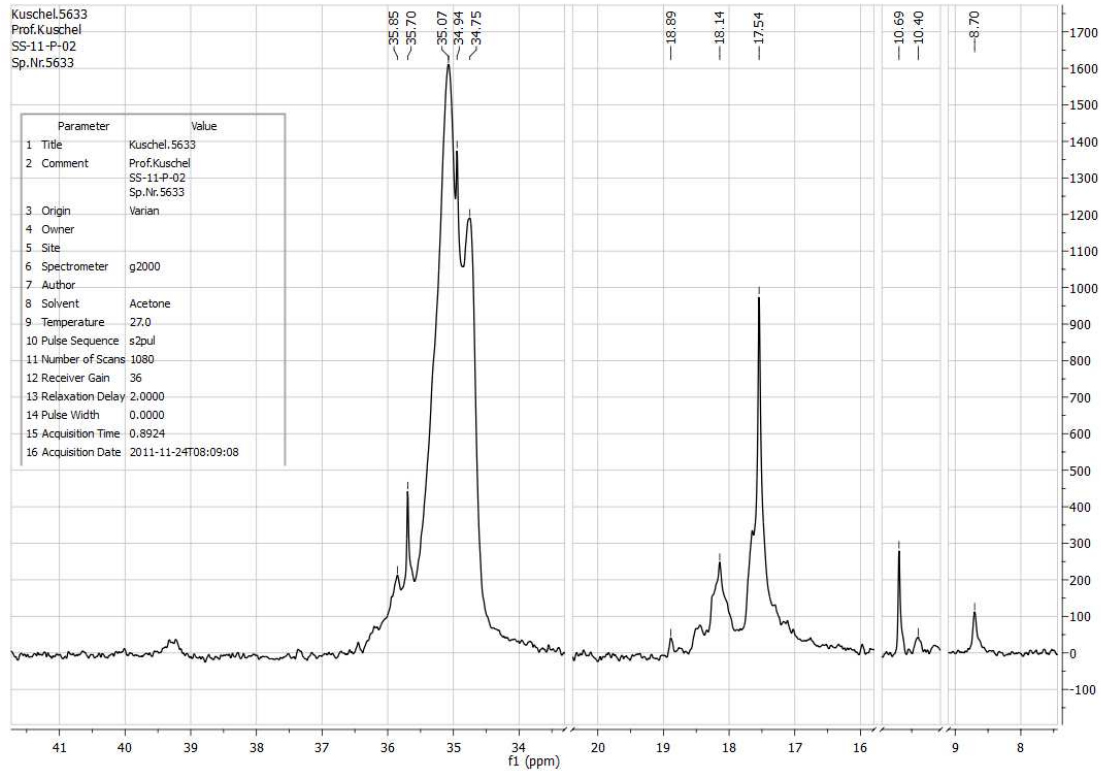
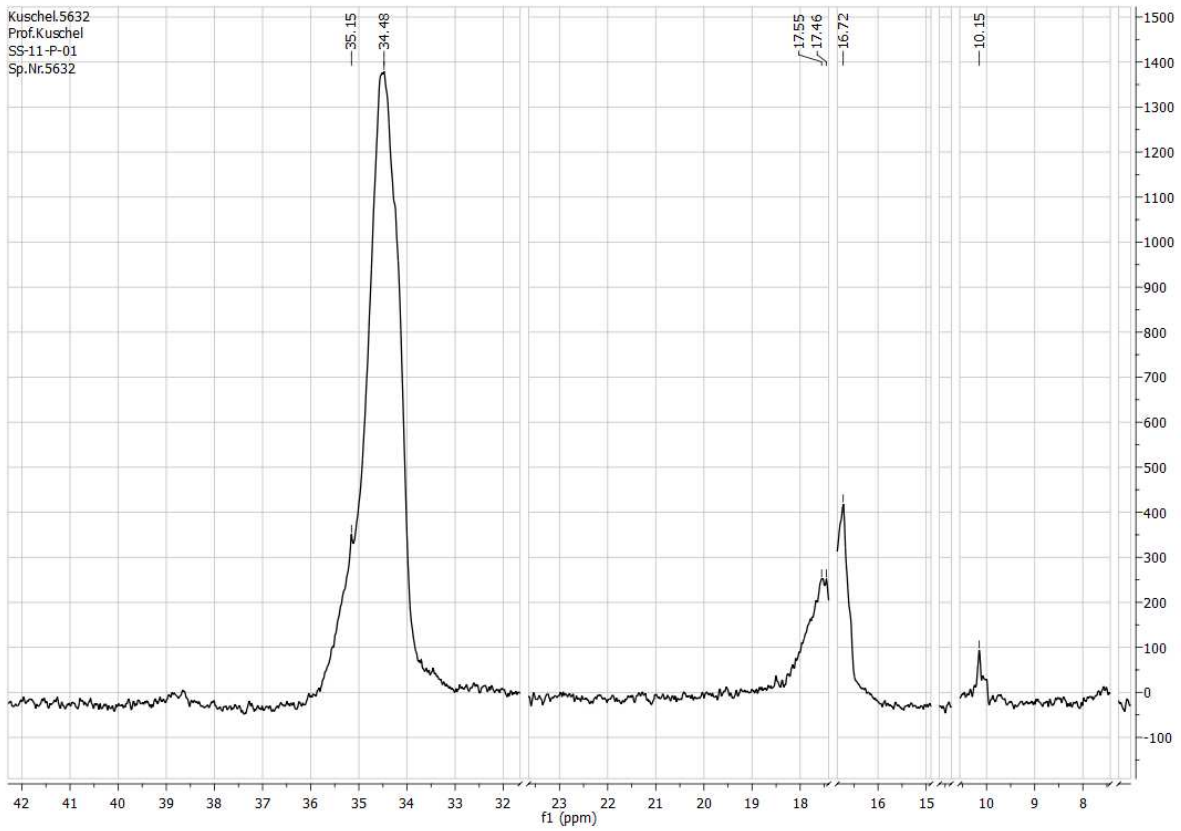


Abbildung 4-3: ^{31}P -NMR-Spektrum: ungesättigter Polyester 18

Tabelle 4-3: ^{31}P -NMR-Signaluordnung ungesättigter Polyester 18

Signal [ppm]	Zuordnung Referenzsubstanz
8,70	XP3700 (1)
10,40 + 10,69	XP3700 (1)
17,54	VPS (2)
18,14	VPS-ME (3)
34,75 – 35,85	XP3700 (1)

Abbildung 4-4: ^{31}P -NMR-Spektrum: ungesättigter Polyester 22Tabelle 4-4: ^{31}P -NMR-Signaluordnung ungesättigter Polyester 22

Signal [ppm]	Zuordnung
10,15	XP3700 (1)
16,72	VPS (2)
17,54 – 18,0	VPS-ME (3)
34,75 – 35,85	XP3700 (1)

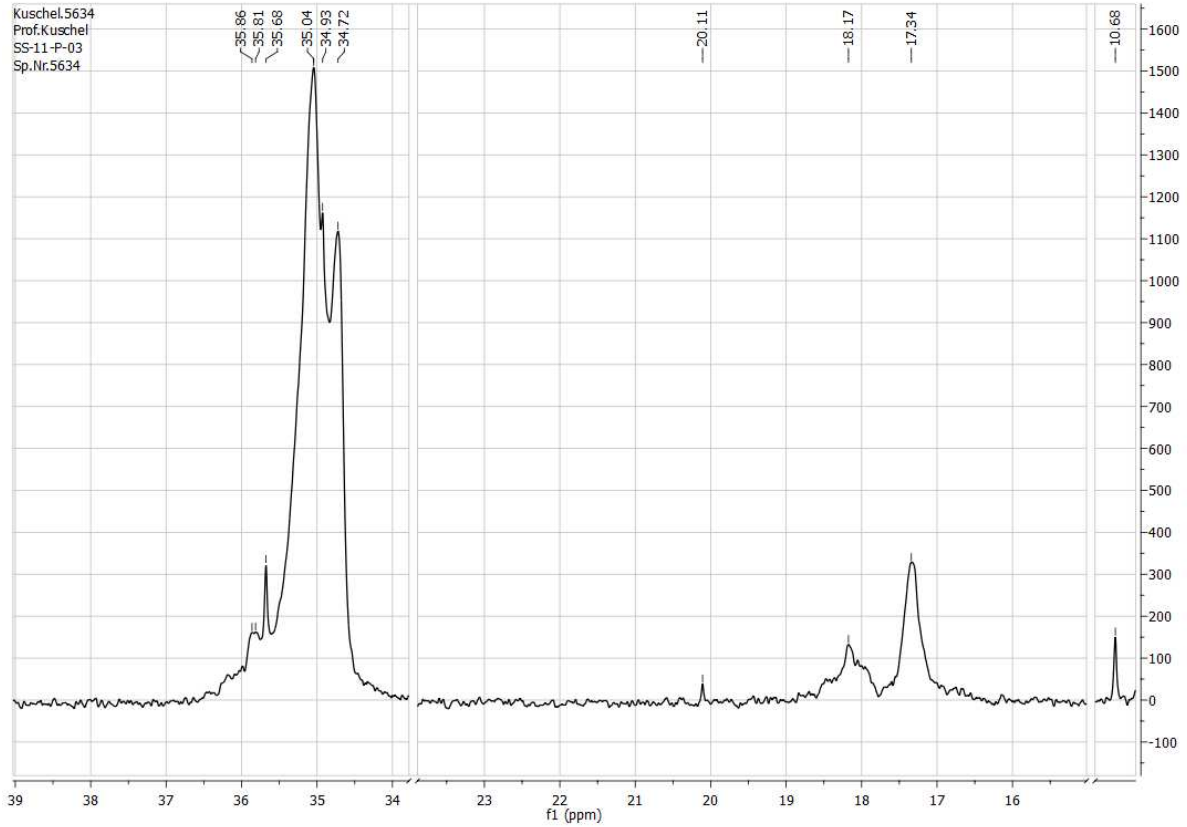


Abbildung 4-5: ³¹P-NMR-Spektrum: ungesättigter Polyester 25

Tabelle 4-5: ³¹P-NMR-Signaluordnung ungesättigter Polyester 25

Signal [ppm]	Zuordnung
10,68	XP3700 (1)
17,34	VPS (2)
18,17	VPS-ME (3)
20,11	VPS-DME (4)
34,72 – 35,86	XP3700 (1)

Zum einfacheren Vergleich der drei ungesättigten Polyester 18, 22 und 25 werden die in den Messungen bestimmten ^{31}P -NMR-Signale in Tabelle 4-6 einander gegenübergestellt.

Tabelle 4-6: Zuordnung der ermittelten ^{31}P -NMR-Signale zu den relevanten NMR-aktiven Substanzen in den ungesättigten Polyestern 18, 22 und 25

ungesättigter Polyester	Nachweis Substanz 1	Nachweis Substanz 2	Nachweis Substanz 3	Nachweis Substanz 4
18	ja	ja	ja	
22	ja	ja	ja	
25	ja	ja	ja	ja

Für alle Proben ist deutlich zu erkennen (siehe Tabelle 4-6), dass in keinem Fall ein vollständiger Einbau der VPS (2) erfolgt ist. Alle ^{31}P -NMR-Spektren zeigen ein deutliches Signal für das VPS-Monomer (2) und den VPS-Monoester (3). Lediglich im ungesättigten Polyester 25 konnte ein sehr geringes Signal des VPS-Diesters (4) gefunden werden. Aus den ^{31}P -NMR-Ergebnissen muss daher gefolgert werden, dass in allen untersuchten ungesättigten Polyestern der überwiegende Teil der eingesetzten VPS (2) noch frei vorliegt. Dies bedeutet, dass nahezu keine Kondensationsreaktion an der VPS stattgefunden hat. Ein geringerer Teil wurde als Monoester (3) als Endgruppe an die Polyesterkette bzw. an ein Diol gebunden.

Korreliert man diese Ergebnisse mit den Beobachtungen während der Synthese, so bestätigt sich die These, dass es teilweise zum Endgruppenverschluss durch die VPS kommt. Die ermittelten Säurezahlen sind im Vergleich zur theoretischen Säurezahl bei vollständig unreaktiver VPS deutlich geringer. Wenn die zweite Veresterungsreaktion des Vinylphosphonsäure-Monoesters nicht erfolgt, hat dies für die Polykondensation zum ungesättigten Polyester kritische Folgen. Der Molmassenaufbau kann hierdurch nicht weiter erfolgen, so dass die gesamte Polykondensation gestört wird und die benötigten Kondensationsgrade und Polyesterparameter (Säurezahl und Schmelzviskosität) nicht erhalten werden können. Der mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachgewiesene sehr hohe Anteil an freier VPS in den betrachteten ungesättigten Polyestern erklärt somit auch die sehr hohen Säurezahlen und die lange Kondensationszeit, die während der Synthese beobachtet wurden. Durch den erfolgten Endgruppenverschluss reduziert sich die Anzahl der freien Säuregruppen aus der VPS. Der hierdurch entstehende stöchiometrische Überschuss an Diolen würde entsprechend zu vorwiegend OH-terminierten Fumaraten und Oligo-Fumaraten führen.

Um den Anteil an VPS-Restmonomer im ungesättigten Polyester besser abschätzen zu können, wurde ergänzend zur ^{31}P -NMR-Spektroskopie Extraktionsversuche an den Harzen 18, 19, 22, 25 und 26 durchgeführt. Hierzu wurde die VPS mit Wasser aus einer Dichlormethanlösung der ausgewählten ungesättigten Polyester extrahiert und mittels konduktometrischer Titration bestimmt. Die in Tabelle

4-7 angegebenen Ergebnisse können jedoch nur näherungsweise den freien VPS-Anteil im ungesättigten Polyester angeben, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass noch freie VPS in der organischen Phase enthalten ist, die durch die gewählte Vorgehensweise nicht extrahiert werden konnte. Die erhaltenen Werte zeigen jedoch deutlich, dass ein erheblicher Anteil der für das äquimolare Verhältnis zwischen OH- und COOH-Funktionen vorgesehenen VPS nicht eingebaut werden konnte.

Tabelle 4-7: Übersicht der Massenanteile an freier Vinylphosphonsäure (VPS) und eingebauter Vinylphosphonsäure für ausgewählte ungesättigte Polyester

UP- / Harz-Nr.	VPS-Gehalt nach Einwaage	Freier VPS-Gehalt	Anteil freie VPS bezogen auf Einwaage	Anteil eingebaute VPS bezogen auf Einwaage
18	4,3 Ma.-%	1,40 Ma.-%	32,56%	67,44%
19	6,6 Ma.-%	3,34 Ma.-%	50,60%	49,40%
22	5,5 Ma.-%	1,76 Ma.-%	32,00%	68,00%
25	3,3 Ma.-%	0,90 Ma.-%	27,27%	72,73%
26	3,8 Ma.-%	1,84 Ma.-%	48,42%	51,58%

Aufgrund der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Ergebnisse und des hierdurch belegten ungenügenden Polykondensationsverhaltens muss die technische Eignung der VPS als Synthesebaustein für ungesättigte Polyester sehr kritisch betrachtet werden. Dennoch wurde in weiteren Synthesen versucht, die Kondensationsneigung der VPS zu erhöhen, um einen kovalenten Einbau in die ungesättigten Polyester zu erreichen. VPS als Restmonomer ist in Bezug auf die Flammfestigkeit der ungesättigten Polyesterharze unkritisch, da VPS auch im nicht-eingebauten Zustand als Flammenschutzmittel wirkt und zudem aufgrund der chemischen Struktur (siehe Abbildung 3-2) als Reaktivverdünner bzw. vernetzendes Monomer in das dreidimensionale Duromernetzwerk eingebaut werden sollte. Daher wurde die Verarbeitbarkeit zum faserverstärkten Werkstoff und die Brandfestigkeit der Werkstoffe auch für solche Harze untersucht, deren ungesättigte Polyester während der Synthese nicht zu den angestrebten Endkondensationsparametern, insbesondere in Bezug auf die Säurezahl, geführt werden konnten (siehe Abschnitt 6.1.1).

Um der schlechten Kondensationsneigung der VPS entgegenzuwirken, wurde in zwei Versuchen (ungesättigte Polyester 31 und 32), im Gegensatz zu den Synthesen der ungesättigten Polyester 17 bis 30, zuvor der Vinylphosphonsäureneopentylglykolester (VPS-NPG, siehe Abbildung 4-6) unter speziellen Veresterungsbedingungen als neuer Synthesebaustein für ungesättigte Polyester synthetisiert und im Anschluss als Diolkomponente in die ungesättigten Polyester eingebaut. Für die Synthesen der VPS-Diester wurde Neopentylglykol ausgewählt, da aufgrund der Struktur-

Eigenschaftsbeziehungen dieser Verbindung eine gute Löslichkeit der ungesättigten Polyester zusammen mit einer guten chemischen und thermischen Beständigkeit im gehärteten ungesättigten Polyester erwartet wurde. Zudem ist Neopentylglykol ein reaktionsfreudiges Diol und zeigt hervorragende Polykondensationseigenschaften.

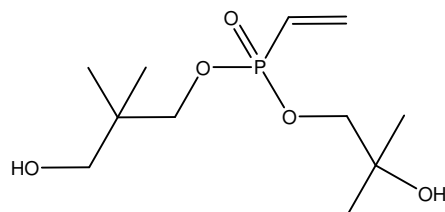


Abbildung 4-6: Neopentylglykolester der Vinylphosphonsäure (VPS-NPG) als Ausgangsverbindung für Harz 31 und 32

Für die Synthese des ungesättigten Polyesters 31 (FS₁ VPS-NPG_{0,4} PG_{0,3} XP3700_{0,3}) wurde der VPS-NPG zuvor unter den katalytischen Bedingungen der Mitsunobu-Umlagerung hergestellt. Die Mitsunobu-Umlagerung beschreibt die Synthese von Menthol mit Benzoesäure unter speziellen katalytischen Bedingungen [34]. Für die Mitsunobu-Umlagerung wird zur Katalyse der Veresterung Diethylazodicarboxylat sowie Triphenylphosphan eingesetzt. Diese Bedingungen werden in der Literatur als besonders vorteilhaft für die Veresterung sterisch anspruchsvoller und wenig reaktiver Veresterungsprodukte beschrieben und daher für die Synthese des VPS-NPG-Diesters eingesetzt. Abbildung 4-7 zeigt die für die Synthese des VPS-NPG aus der Mitsunobu-Umlagerung abgeleitete Reaktionsgleichung.

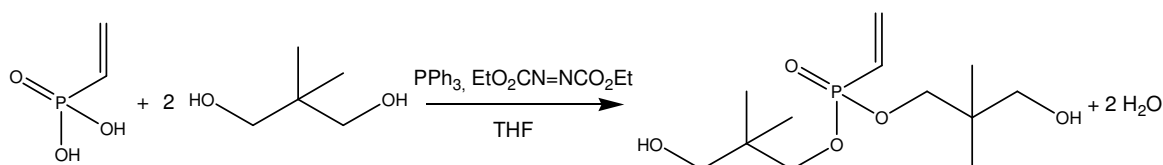


Abbildung 4-7: Reaktionsgleichung der Veresterung von Vinylphosphonsäure mit Neopentylglykol unter Verwendung katalytischer Bedingungen mittels Mitsunobu-Umlagerung

Auch unter diesen Bedingungen war eine vollständige Umsetzung der VPS zum Diester nicht möglich. Die Reinigung des Syntheseprodukts gestaltete sich sehr schwierig und konnte mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht vollständig erfolgen. Das erhaltene, nicht vollständig aufgereinigte Syntheseprodukt wurde dennoch als Ausgangsmaterial für die Synthese des ungesättigten Polyesters 31 eingesetzt, die jedoch fehlschlug. Besonders die für die Mitsunobu-Umlagerung benötigte Azo-Verbindung könnte hierfür ursächlich sein, da Azo-Verbindungen als thermisch-labile Vernetzungsinitiatoren bekannt sind und so wahrscheinlich während der Polykondensation des ungesättigten Polyesters eine, durch die Azo-Verbindungen initiierte, Vernetzung der C=C-Doppelbindungen erfolgte. Indiz hierfür ist, dass der erhaltene ungesättigte Polyester weder im

Reaktivverdünner (Styrol/Methylmethacrylat) gelöst noch eine Quellung durch den Reaktivverdünner beobachtet werden konnte. Aus diesem Grund konnte der ungesättigte Polyester 31 nicht weiter verwendet und charakterisiert werden.

Ausgangsmaterial für die Synthese des ungesättigten Polyesters 32 (FS₁ VPS-NPG_{0,25} RF1243_{0,3} XP3700_{0,3} HPN_{0,15}) war ein VPS-NPG, der zuvor aus Vinylphosphonsäuredichlorid (Umsetzung von VPS mit Thionylchlorid) und Neopentylglykol unter den in [35] beschriebenen Reaktionsbedingungen hergestellt wurde. Die Synthesevorschrift beschreibt die Veresterung von Phosphonsäurechlorid mit einem monofunktionellen Alkohol zum resultierenden Ester. Da jedoch für den Einsatz als Synthesebaustein für ungesättigte Polyester zwei Hydroxyfunktionen benötigt werden, musste die in [35] beschriebene Reaktion auf ein Diol angepasst werden. Aufgrund der Verwendung von Diolen müssen auch oligomere Reaktionsprodukte erwartet werden, da es zu einem Kettenaufbau kommen kann. Diese oligomeren Reaktionsprodukte lassen sich aber gleichermaßen als Synthesebausteine in ungesättigten Polyestern einsetzen. Das abgeleitete Reaktionsschema ist in Abbildung 4-8 dargestellt.

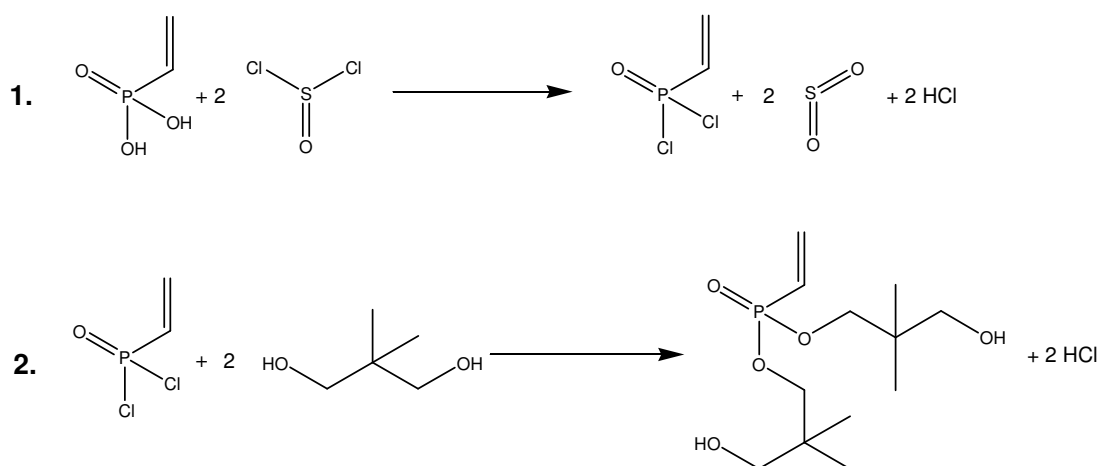


Abbildung 4-8: Schematische Reaktionsgleichung für die Synthese von Vinylphosphonsäuredichlorid (1.) und die Umsetzung von Vinylphosphonsäuredichlorid mit Neopentylglykol zum Bisneopentylglykolester der Vinylphosphonsäure (2.)

Beide Syntheseschritte verliefen wie erwartet und in [35] beschrieben. Eine Aufreinigung des Syntheseprodukts zum gewünschten Monomer (VPS-NPG, siehe Abbildung 4-6) stellte sich als wenig aussichtsreich dar, da die entstandenen oligomeren Produkte nicht fraktioniert werden konnten. Aus diesem Grund konnte das Produkt lediglich gewaschen und anschließend in der Polyestersynthese eingesetzt werden.

Die Synthese des ungesättigten Polyesters 32 verlief unauffällig. Aufgrund der vorliegenden unterschiedlichen VPS-Diesteroligomere und der unbekannteren mittleren Funktionalität bzw. der

mittleren Molmasse konnte die Stöchiometrie der Edukte für die Synthese nicht korrekt berechnet werden, woraus eine verhältnismäßig hohe Säurezahl (38 mg KOH/g) resultierte. Trotz der Verwendung von NPG als Diol konnte keine ausreichende Löslichkeit des ungesättigten Polyesters im Reaktivverdünner erreicht werden. Der ungesättigte Polyester 32 wurde daher nicht weiter verwendet.

Im Folgenden wird die Eignung der Harze auf ihre technische Umsetzbarkeit und die erreichten Werkstoffeigenschaften beschrieben. Aufgrund der Schwierigkeiten während der Synthesen konnten lediglich die Harze 18, 19, 22, 25 und 26 zu anwendungsnahen, mit Glasfasern verstärkten, Laminaten (siehe Abschnitt 6.1.3) verarbeitet und die Werkstoffeigenschaften charakterisiert werden. Um die Flammfestigkeit sowie die Glasübergangstemperatur genauer untersuchen zu können, wurden zudem Reinharzplatten und gefüllte Platten (siehe Abschnitt 6.1.2) hergestellt. Die Aushärtung der Lamine und der unverstärkten Platten erfolgte thermisch, ohne Ausschluss von Luftsauerstoff in einem Trockenschrank.

Als zusätzliches Flammenschutzmittel wurde für die Herstellung der Handlamine und der gefüllten Platten das mineralische Flammenschutzmittel Aluminiumtrihydroxid (ATH) als Füllstoff eingesetzt, da aufgrund der erreichten Phosphorgehalte im ungesättigten Polyester von einem unzureichenden Flammenschutz ausgegangen werden musste. Als Füllstoffgehalt wurden 100, sowie 200 Teile ATH bezogen auf 100 Teile ungesättigtes Polyesterharz, bestehend aus 50 Ma.-% Styrol, 10 Ma.-% Methylmethacrylat und 40 Ma.-% ungesättigter Polyester, festgelegt. Da der Füllstoffgehalt einen gravierenden Einfluss auf die Verarbeitbarkeit der Harze hat, konnten die Handlamine lediglich mit einem maximalen ATH-Gehalt von 150 phr bezogen auf die Harzeinwaage hergestellt werden.

Die hergestellten Lamine wurden mittels dynamisch-mechanischer Analyse (siehe Abschnitt 6.2.5) bezüglich ihrer thermomechanischen Eigenschaften charakterisiert. Die Charakterisierung der Flammfestigkeit der Lamine, gefüllten und ungefüllten Prüfplatten erfolgte mittels Cone-Kalorimetrie (siehe Abschnitt 6.2.1).

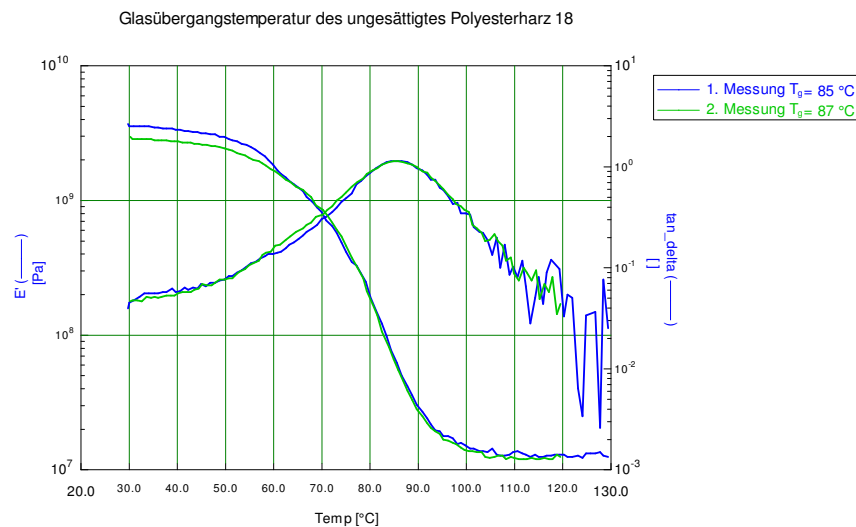


Abbildung 4-9: Glasübergangstemperatur des gehärteten ungesättigten Polyesterharz 18 (Doppelbestimmung)

Abbildung 4-9 zeigt einen typischen DMA-Verlauf für ungesättigte Polyesterharzprobekörper am Beispiel des ausgehärteten ungesättigten Polyesterharzes 18 (FS_{0,8} VPS_{0,2} PG_{0,202} NPG_{0,303} XP-3700_{0,5}; Nummerierung des Harzes ist gleichbedeutend mit der Nummer des ungesättigten Polyesters, siehe Anmerkung in Abschnitt 4). Der breite Glasübergang ist auf den statistischen Aufbau und die sehr breite Molmassenverteilung des ungesättigten Polyesters zurückzuführen. Trotz des sehr breiten Glasübergangs spricht man in der Branche von einer Glasübergangstemperatur, obwohl die Angabe eines Glasübergangsbereichs wissenschaftlich und technisch korrekter wäre.

Tabelle 4-8: Glasübergangstemperaturen der ausgehärteten ungesättigten Polyesterharze 18, 19, 22, 25 und 26 (UP-Harze)

UP- / Harz-Nr.	P-Gehalt [Ma.-%]	T_g (1 Hz), [°C]
18	4,95	86
19	5,63	86
22	5,09	85
25	4,42	86
26	4,88	84

Die Glasübergangstemperaturen der an dieser Stelle betrachteten Harze 18, 19, 22, 25 und 26 sind wenig zufriedenstellend. Aufgrund des chemischen Aufbaus dieser Harze (überwiegend kurzkettige Diole und daraus resultierende hohe Vernetzungsdichte) wurden Glasübergangstemperaturen ≥ 120 °C erwartet. Die ermittelten, niedrigen Glasübergangstemperaturen können verschiedene Ursachen haben. Eine mögliche Ursache ist der sehr hohe Restmonomergehalt an VPS beziehungsweise das Vorhandensein kurzkettiger vinylphosphonsäureterminierter Estereinheiten. Die

betrachteten Harzformulierungen wurden so ausgelegt, dass ein äquimolares Verhältnis an reaktiven OH- und COOH-Funktionen vorliegt. Dadurch, dass die VPS nicht vollständig eingebaut wurde, konnte der Molmassenaufbau während der Polykondensation nicht wie gewünscht erfolgen. In der Gelpermeationschromatographie konnten zudem hohe Restmonomergehalte, eine überdurchschnittlich breite Molmassenverteilung und zudem definierte Peaks für einzelne Oligoester (siehe beispielhaft Abbildung 4-10) für die ungesättigten Polyester 18, 19, 22, 25 und 26 ermittelt werden. Anhand der bestimmten Molmassenverteilung kann zudem erklärt werden, dass bei der radikalischen Copolymerisation das für gute Bauteileigenschaften wichtige „engmaschige“ Netzwerk nicht im benötigten Maße aufgebaut werden kann. Dies führt dazu, dass die erwarteten Glasübergangstemperaturen nicht erreicht werden.

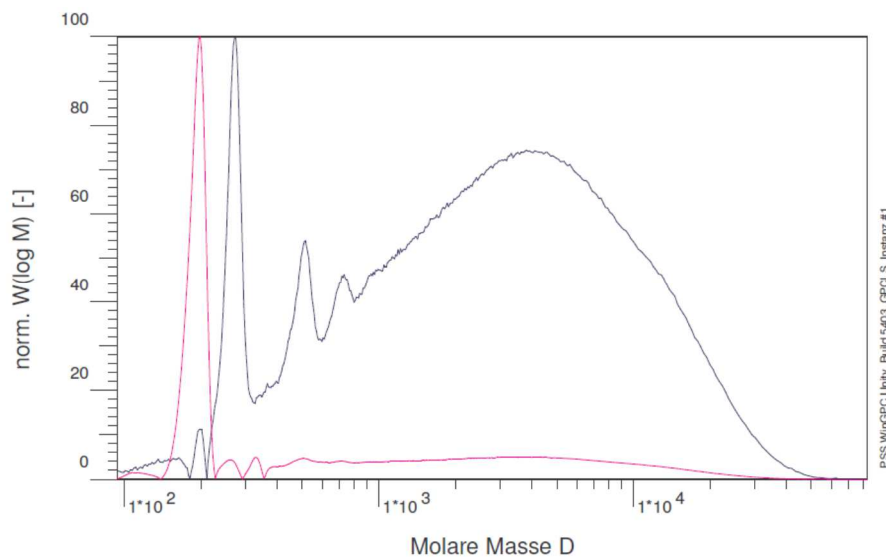


Abbildung 4-10: Molmassenverteilung aus GPC für UP-Harz 22 (blau: UV-Dektorsignal ($\lambda=254$ nm), pink: RI-Dektorsignal)

Durch die niedrigen Glasübergangstemperaturen ist die technische bzw. kommerzielle Umsetzbarkeit dieses Flammschutzkonzeptes wenig wahrscheinlich. Die Glasübergangstemperatur geht direkt mit der thermischen Belastbarkeit der Werkstoffe einher und ist somit für den thermischen Einsatzbereich der Werkstoffe entscheidend. Für industrielle Anwendungen im betrachteten Anwendungsfall sind in der Regel Glasübergangstemperaturen deutlich oberhalb von 80 °C als Mindestwert gefordert. Im Außenbereich kann zum Beispiel bei direkter Sonneneinstrahlung leicht eine Bauteiltemperatur von 80 °C und höher erreicht werden. Ein weiterer, nicht unerheblicher, Aspekt ist die Emission von niedermolekularen Bestandteilen. Bei der Verwendung der hier beschriebenen Harze könnten durch die enthaltenen Restmonomere ungewünschte Effekte, wie zum Beispiel die Kondensatbildung an optisch-relevanten Flächen oder an elektrischen Baugruppen (und hierdurch resultierende Fehlfunktionen), auftreten. Zudem entspricht die Brandfestigkeit nicht mehr den rechtlichen

Anforderungen, da das Flammenschutzmittel über die Gebrauchsdauer ausgewaschen wird oder in die Umgebung emittiert.

Die Flammfestigkeit bzw. die Wirkungsweise des eingebauten Phosphors kann vorteilhafterweise anhand von Reinharzplatten (gehärtete Platten aus ungesättigtem Polyester und dem Reaktivverdünner) betrachtet werden. Hierdurch kann der Einfluss weiterer Additive (bei gefüllten Platten und Laminaten) ausgeschlossen werden.

Tabelle 4-9: Übersicht der wesentlichen Brandparameter der ausgewählten Reinharzplatten (A= 88,4 mm², Wärmestrahlung: 50 kW/m², Pfeile zeigen den erwarteten Trend mit steigendem Phosphorgehalt)

UP- / Harz-Nr.	P-Gehalt [Ma.- %]	m [g]	d [mm]	TTI [s]	HRRp [kW/m ²]	MARHE [kW/m ²]	THR [MJ/m ²]	TSR [m ² /m ²]	Δm [%]
Referenz ¹⁾	0,00	24,80	3,50	20	586	348	53,6	2790	100
25	4,41	33,04	4,05	37	501	259	52,2	4880	99
18	4,78	37,09	3,05	31	457	248	53,6	5250	98
22²⁾	5,09	46,38	4,70	39	502	275	75,2	9260	99
19	5,45	41,60	4,58	35	360	220	60,7	6230	98

¹⁾phosphorfreie Harzformulierung (MSA₁ PSA_{0,5} PG_{0,84} DPG_{0,75})

²⁾nicht vergleichbar da deutlich höhere Masse als bei den übrigen Proben

Bei allen betrachteten phosphorhaltigen Polyesterharzen (Harz 18, 19, 22 und 25) ist eine deutliche Reduzierung des MARHE-Wertes (Maximum of Average Rate of Heat Emission) und des Peaks der Wärmefreisetzungsrate (HRRp) gegenüber der Referenz (MSA₁ PSA_{0,5} PG_{0,84} DPG_{0,75}) zu beobachten. Mit steigendem Phosphorgehalt erhöht sich erwartungsgemäß die Flammfestigkeit des Werkstoffs. Nachteilig ist, dass durch den Einsatz von Phosphor als Flammenschutzmittel die Rauchfreisetzung (TSR) stark gegenüber phosphorfreien Harzen (Referenz) erhöht ist. Dieses Verhalten ist auf den Flammenschutzmechanismus (siehe Abschnitt 2.3.2), d. h. die stark erhöhte Verkohlung zurückzuführen, da kleine Partikel (Ruße) mit den Brandgasen mitgerissen werden. Die Ergebnisse in Tabelle 4-9 zeigen die beschriebenen Trends deutlich. Das Harz 22 (FS_{0,75} VPS_{0,25} PG_{0,21} NPG_{0,315} XP3700_{0,5}; durchgestrichen) fällt jedoch aufgrund der höheren Probenmasse aus der Reihe heraus und ist nicht für einen Vergleich mit den übrigen Proben geeignet.

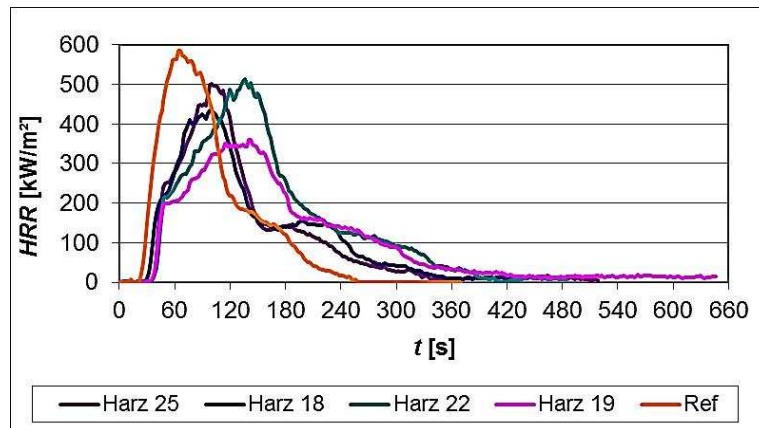


Abbildung 4-11: Grafische Darstellung der Wärmefreisetzungsrate (HRR) der Reinharzplatten für die Harze 18, 19, 22 und 25 sowie des Referenzsystems

Abbildung 4-11 zeigt den zeitlichen Verlauf der Wärmefreisetzungsrate während der Messungen der Reinharzproben. Dem Brandverlauf ist zu entnehmen, dass nach der Entzündung der Proben und dem daraus resultierenden Peak der Wärmefreisetzungsrate keine Passivierungsschicht (Metaphosphorsäureschicht) gebildet wird, beziehungsweise diese zu dünn ist, um das Substrat vor der Flammen- und Hitzeeinwirkung zu schützen. Bei der Ausbildung einer hinreichenden Passivierungsschicht würde ein deutliches Plateau der Wärmefreisetzungsrate nach Überschreiten des ersten Entzündungspeaks ermittelt werden können. Im weiteren Brandverlauf bricht diese Passivierungsschicht dann in der Regel auf und es kommt zu einem zweiten Peak der Wärmefreisetzungsrate. Der beobachtete Brandverlauf (Abbildung 4-11) zeigt eher einen fortwährenden Abbrand. Ursächlich hierfür können die niedermolekularen Bestandteile sein, die sich negativ auf die Passivierungsschichtbildung aufgrund des Verbrennens beziehungsweise Verdampfens auswirken, wodurch die Bildung einer geschlossenen Oberfläche gestört wird.

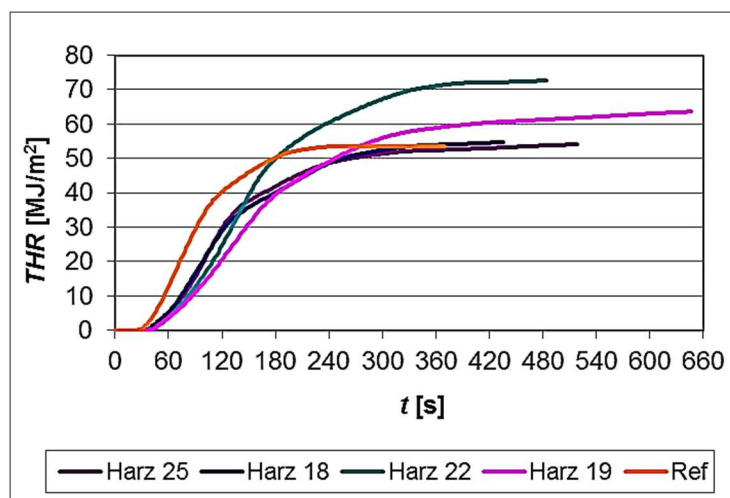


Abbildung 4-12: Grafische Darstellung der Gesamtwärmefreisetzung (THR) der Reinharzproben für die Harze 18, 19, 22 und 25 sowie des Referenzsystems

Abbildung 4-12 zeigt die zeitliche Entwicklung der Gesamtwärmefreisetzung (THR) und eignet sich gut zur Darstellung der Vergleichbarkeit der Proben in Bezug auf die Branddauer. Beim Vergleich der Proben ist zu berücksichtigen, dass die Probenmasse aufgrund der händischen Probenpräparation nur in weiten Grenzen konstant gehalten werden konnte. Angestrebt war für alle Proben eine Einwaage von etwa 95 g. Vor allem die Reinharzplatte des ungesättigten Polyesterharzes 22 und das Referenzsystem weichen sehr stark von der angestrebten Masse ab (Reinharzplatte 22 plus 20% und die Referenz minus 15%, siehe Tabelle 4-9). Bei Harz 22 führt die wesentlich höhere Probenmasse zu einer deutlich höheren Brenndauer und somit zu einer deutlich erhöhten Wärme- und Rauchfreisetzung. Bei der Referenz hingegen kommt es aufgrund der signifikant niedrigeren Probenmasse zu einer deutlich kürzeren Brenndauer als bei den übrigen Proben. Eine identische Probenmasse würde demnach zu deutlich höheren bzw. niedrigeren Werten für HRRp, MARHE sowie THR im Falle der beiden stark abweichenden Proben führen.

An dieser Stelle erfolgt ein kurzer Exkurs, um Unterschiede in der Wirkungsweise der VPS im Vergleich zu den OH-funktionellen Flammschutzmitteln (siehe Kapitel 4.1.2 bis 4.1.4) zu erkennen. Der Vergleich erfolgt anhand der ungesättigten Polyesterharze 25 und 43, die einen vergleichbaren Phosphorgehalt aufweisen.

Die Harzsysteme haben die folgende chemische Zusammensetzung:

- Harz 25: FS_{0,85} VPS_{0,15} PG_{0,21} NPG_{0,315} XP3700_{0,5} (4,41 Ma.-% Phosphor im ung. Polyester)
- Harz 43: FS₁ HPN_{0,1} PG_{0,1} RF1243_{0,4} XP3700-Komp._{0,4} (4,1 Ma.-% Phosphor im ung. Polyester)

Tabelle 4-10 zeigt die Gegenüberstellung der wesentlichen Brandparameter und Abbildung 4-13 den Verlauf der Wärmefreisetzungsrates der Reinharzproben. Aufgrund der inhaltlichen Zuordnung erfolgt die detaillierte Auswertung der Ergebnisse des Harzes 43 in Kapitel 4.1.4.

Tabelle 4-10: Übersicht der wesentlichen Brandparameter für den Vergleich von säurefunktionellen und hydroxyfunktionellen Flammschutzbausteinen (A= 88,4 mm², Wärmestrahlung: 50 kW/m²)

UP- / Harz-Nr.	m [g]	d [mm]	TTI [s]	HRRp [kW/m ²]	MARHE [kW/m ²]	THR [MJ/m ²]	TSR [m ² /m ²]	Δm [%]
25	33,04	4,05	37	501	259	52,2	4880	99
43	63,08	5,5	34	524	283	99,1	14671	97

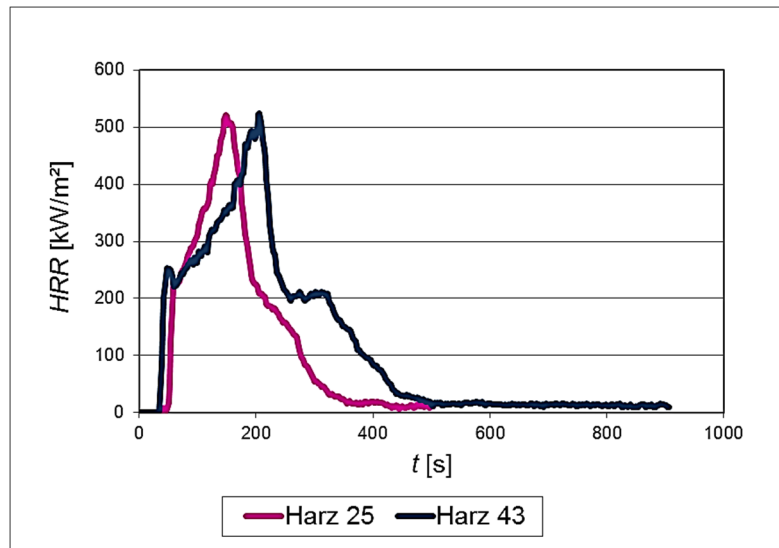


Abbildung 4-13: Vergleich der Reinharz-Cone-Kalorimetrie-Ergebnisse für Harz 25 (säurefunktioneller Baustein) und Harz 43 (hydroxyfunktioneller Baustein, vgl. Kapitel 4.1.4)

Der Kurvenverlauf der Wärmefreisetzungsrate ist für beide Proben vergleichbar und unterscheidet sich nur in Entzündungszeit und Branddauer. Diese Unterschiede sind auf die unterschiedliche Probenmasse zurückzuführen (vgl. Tabelle 4-10). Eine eindeutige Differenzierung der Wirkungsweise zwischen den untersuchten säurefunktionellen und hydroxyfunktionellen phosphorhaltigen Verbindungen kann anhand des Brandverlaufes im Cone-Kalorimeter (Abbildung 4-13) nicht erfolgen. Um die gegebenenfalls unterschiedliche Wirkung der untersuchten Flammenschutzmittel nachvollziehen zu können, wären zusätzliche Untersuchungen mit sensibleren Messverfahren notwendig, die jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnten.

Sowohl die Auswertung der Reinharzplattencharakterisierung für VPS-haltige Harze (Harze 16 bis 32) als auch der Vergleich mit den hydroxyfunktionellen Flammenschutzmittel-haltigen Harzen macht deutlich, dass die Brandfestigkeit der phosphorhaltigen ungesättigten Polyesterharze ohne die Zugabe weiterer Flammenschutzmittel nicht zum Erreichen der angestrebten Zielwerte für die Brandfestigkeit (MARHE <60 kW/m²) ausreicht.

Vergleicht man die Brandfestigkeit der gefüllten Harzplatten miteinander (siehe Tabelle 4-11), so wird deutlich, dass die Flammfestigkeit vom hohen ATH-Gehalt dominiert wird. Die Flammfestigkeit der Proben ist gegenüber den Reinharzplatten wesentlich verbessert. Eine eindeutige Tendenz mit steigendem Phosphorgehalt ist, anders als bei den Reinharzplatten (siehe Tabelle 4-9), nicht mehr zu erkennen.

Tabelle 4-11: Übersicht der wesentlichen Brandparameter der ausgewählten gefüllten Harzplatten (A= 88,4 mm², Wärmestrahlung: 50 kW/m², Füllstoffgehalt: 200 phr ATH)

UP- / Harz-Nr.	P-Gehalt [Ma.-%]	m [g]	d [mm]	TTI [s]	HRRp [kW/m ²]	MARHE [kW/m ²]	THR [MJ/m ²]	TSR [m ² /m ²]	Δm [%]
25	4,41	90,06	5,50	202	147	81	93,4	2080	50
18	4,78	100,22	5,50	357	150	63	68,1	1310	43
22	5,09	114,97	7,30	224	115	73	126,2	3070	50
19	5,45	105,66	6,75	249	153	78	86,9	1700	47
Referenz ¹⁾	0,00	82,93	4,60	120	137	86	89,1	1160	50

¹⁾phosphorfreie Harzformulierung (MSA₁ PSA_{0,5} PG_{0,84} DPG_{0,75})

Besonders deutlich wird der massive Einfluss des ATHs bei der Betrachtung der Referenzwerte, die im Vergleich zu den ungefüllten Platten (Tabelle 4-9) eine wesentlich höhere Brandfestigkeit zeigen und nun im Vergleich mit den phosphorhaltigen Proben gleichwertig sind. Der Anteil der Flammfestmachung durch den enthaltenen Phosphor geht bei diesen Proben nahezu vollständig verloren bzw. wird vom ATH überdeckt. Berücksichtigt werden muss aber die deutlich geringere Masse des Referenzprobekörpers, wodurch die Ergebnisse verfälscht werden. Gleiches gilt für das ungesättigte Polyesterharz 22.

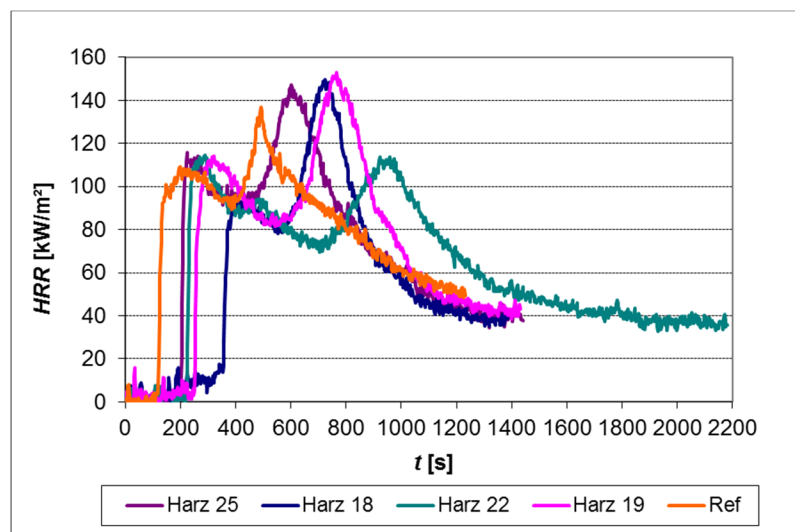


Abbildung 4-14: Grafische Darstellung der Wärmefreisetzungsrate (HRR) der gefüllten Harzplatten

Abbildung 4-14 zeigt den Brandverlauf der gefüllten Prüfplatten. Im Vergleich zu den ungefüllten Reinharzplatten ist eine deutlich verzögerte Entzündung zu beobachten. Dies kann durch die einsetzende Wasserabspaltung des ATHs erklärt werden. Durch das abgespaltene Wasser und durch die ‚Verdünnung des brennbaren Substrats‘, wird die Bildung eines zündfähigen Gemisches in der Gasphase gehemmt, so dass die Entzündung erst deutlich später eintritt. Nach der Entzündung bildet sich im Gegensatz zu den Reinharzplatten erwartungsgemäß die bereits beschriebene

Passivierungsschicht (Brennstoffarmut und Metaphosphorsäureschicht), die wenige Minuten später aufbricht und so zu einem erneuten Maximum der Wärmefreisetzung führt. Nach dem Aufbrechen der ‚Schutzschicht‘ verbrennt die Probe dann solange weiter, bis kein brennbares Material mehr vorhanden ist.

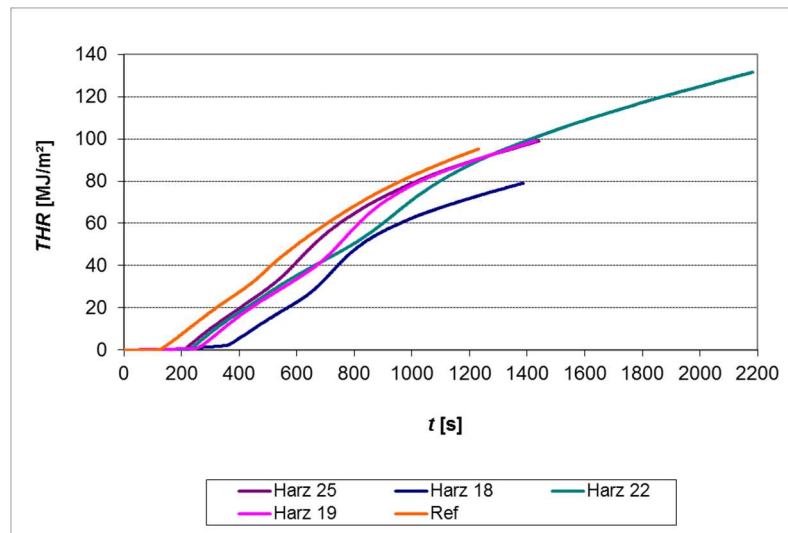


Abbildung 4-15: Grafische Darstellung der Gesamtwärmefreisetzung (THR) der gefüllten Harzplatten

Die praktische, technische und industrielle Eignung eines ungesättigten Polyesterharzes kann erst durch konkrete Verarbeitungsversuche nachgewiesen werden. Daher wurden Handlamine angefertigt, die sich für die Bewertung der Verarbeitung und der anwendungsnahen Bewertung der Flammfestigkeit sehr gut eignen. Dies ist besonders in Bezug auf die Erfüllung von Normen und Zulassungsvoraussetzungen relevant, da hier in der Regel die Brandfestigkeit an fertigen Bauteilen nachgewiesen werden muss.

Die Viskosität und das Tränkverhalten von gefüllten ungesättigten Polyesterharzen werden maßgeblich durch den Füllstoffgehalt bestimmt. Um die Verarbeitbarkeit kommerzieller Handlaminierharze zu verbessern werden daher oft Additive eingesetzt, die die Viskosität steuern und die Sedimentation der Füllstoffpartikel verhindern. Die Auswahl des Additivs (zahlreiche Möglichkeiten und Produkte sind kommerziell von Herstellern wie zum Beispiel Byk oder Weka erhältlich) sollte stets auf das jeweilige Harzsystem abgestimmt werden, um eine möglichst gute Performancesteigerung durch die Additive zu erreichen. Zweckmäßigerweise erfolgt daher die Additivierung erst in der industriellen Umsetzung von Neuentwicklungen. An dieser Stelle wird auf jegliche Verarbeitungsadditive verzichtet.

Soweit die Viskosität dies zuließ, wurden zwei verschiedene Füllstoffgehalte in den Laminaten untersucht. Wie sich bereits bei den gefüllten Harzplatten gezeigt hat, ist die Füllstoffmenge für die

Flammfestigkeit entscheidend. Aus diesem Grund wurden 100 phr und 150 phr als Füllstoffgehalt festgelegt (industriell übliche flammfeste, gefüllte Harze weisen in der Regel einen Füllstoffgehalt von 300 bis 400 phr auf).

Mit der 1:1-Mischung (100 phr ATH je 100 phr UP-Harzlösung) konnten aus vier Harzen (Harz 18, 22, 25 und 26) gute Lamine hergestellt werden. Als Verstärkungsmaterial wurden 5 Lagen eines Glaskomplexes der Fa. Saertex eingesetzt (0°/90°-Glaslege mit aufgenähter Wirrglasmatte (Gesamtflächengewicht 861 g/m²)). Der Laminataufbau erfolgte schichtweise wie in Abschnitt 6.1.3 beschrieben. Auf die Anfertigung von Referenzlaminaten wurde an dieser Stelle bewusst verzichtet, da in erster Linie eine Bewertung der technischen Verarbeitbarkeit der neuentwickelten Harze erfolgen sollte und für dessen Beurteilung die Heranziehung einer Referenz nicht erforderlich ist.

Tabelle 4-12: Übersicht der wesentlichen Brandparameter der ausgewählten Laminatproben (A= 88,4 mm², Wärmestrahlung: 50 kW/m², Füllstoffgehalt: 100 phr ATH)

UP-Harz	P-Gehalt [Ma.-%]	m [g]	d [mm]	TTI [s]	HRRp [kW/m ²]	MARHE [kW/m ²]	THR [MJ/m ²]	TSR [m ² /m ²]	Δm [%]
25	4,41	124,58	7,0	93	190	113	116,4	4020	38
18	4,78	123,61	7,1	77	157	100	114	3190	39
26	4,89	125,99	7,3	142	170	96	100,2	5440	39
22	5,09	111,46	6,4	88	169	95	96,0	2630	37

Wie zu erwarten war, ist der Masseverlust der Proben während der Verbrennung vergleichsweise gering. Dies ist auf den hohen Anteil an Füllstoff und Glasfasern zurückzuführen. Geht man von einer vollständigen Verbrennung des Harzes (organische Matrix) aus, so besteht der Brandrückstand lediglich noch aus Aluminiumoxid und Glasfasern. Technisch macht man sich diesen Effekt der Verwendung von Glasfasern und anderer nichtbrennbarer Verstärkungsfasern zu Nutze, da durch die Verdünnung des brennbaren Materials in der Probe bzw. die Verdrängung des brennbaren Materials von der Oberfläche ein erheblicher Beitrag zur Flammfestigkeit geleistet wird.

Vergleicht man die Brandergebnisse der 1:1-Lamine (siehe Tabelle 4-12) mit denen der gefüllten Harzplatten (siehe Tabelle 4-11), so wird deutlich, dass der Flammenschutz der Lamine etwas geringer ist als bei den gefüllten Platten. Dies trifft vor allem auf den MARHE-Wert zu. Dieser Effekt kann jedoch leicht durch den niedrigeren ATH-Gehalt und die höhere Probenmasse der Lamine erklärt werden. Auch die Rauchgasentwicklung ist bei den Laminaten leicht erhöht, was ebenfalls auf die höhere Probenmasse zurückgeführt werden kann.

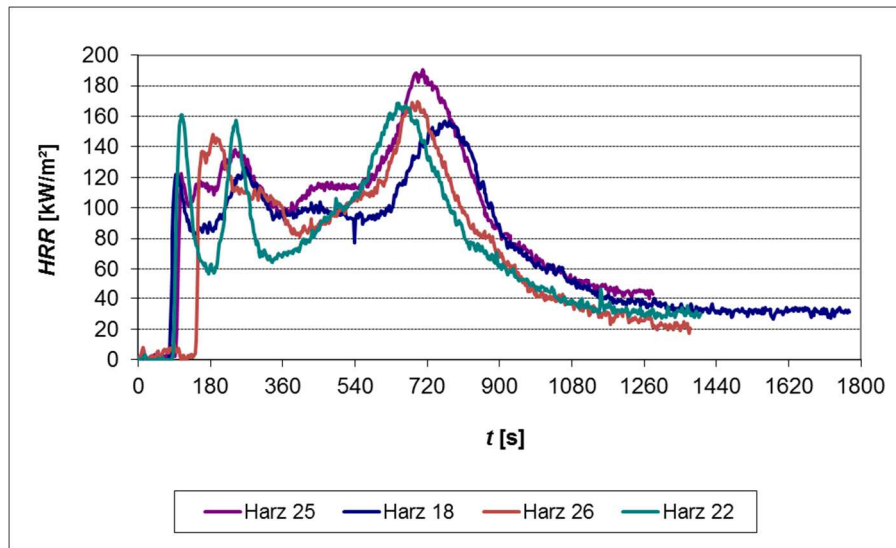


Abbildung 4-16: Grafische Darstellung der Wärmefreisetzungsrate (HRR) der 1:1-Laminatproben

Bewertet man die Brandfestigkeit dieser Laminatproben gemäß den Kriterien der DIN EN 45545-2, so muss man feststellen, dass die Flammfestigkeit dieses Werkstoffs nicht ausreichend ist. Für die höchste Klassifizierung (Hazard Level 3) nach DIN EN 45545-2 ist ein MARHE-Wert von $<60 \text{ kW/m}^2$ zu erreichen.

Eine weitere Steigerung der Flammfestigkeit ist für die vorliegenden Harzsysteme nur durch die Erhöhung des Füllstoffgehalts möglich. Da dies wie bereits beschrieben jedoch stets mit einer deutlichen Steigerung der Viskosität und in der Regel auch mit einer deutlich reduzierten Tränkbarkeit einhergeht, konnten nur noch für drei Harzsysteme Laminatproben hergestellt werden, die mit einer 1,5:1-Mischung (150 phr Füllstoff auf 100 phr UP-Harzlösung) hergestellt wurden.

Tabelle 4-13: Übersicht der wesentlichen Brandparameter der ausgewählten Laminatproben ($A = 88,4 \text{ mm}^2$, Wärmestrahlung: 50 kW/m^2 , Füllstoffgehalt: 150 phr ATH)

UP- / Harz-Nr.	P-Gehalt [Ma.-%]	m [g]	d [mm]	TTI [s]	HRRp [kW/m^2]	MARHE [kW/m^2]	THR [MJ/m^2]	TSR [m^2/m^2]	Δm [%]
25	4,41	127,43	7,1	173	145	80	100	1720	36
18	4,78	101,83	5,6	150	161	85	73,0	1710	35
26	4,89	132,77	7,4	192	127	78	107,3	1850	39

Durch den erhöhten ATH-Gehalt konnte der MARHE-Wert für alle Laminatproben noch einmal deutlich reduziert werden (siehe Tabelle 4-13). Naturgemäß ist auch der Masseverlust bei der Verbrennung niedriger als bei den 1:1-Laminaten. Rauchgas- und Wärmefreisetzung der 1,5:1-Laminatproben sind ebenfalls stark erniedrigt.

Trotz der weiteren Verbesserung der Flammfestigkeit aufgrund der Erhöhung des Füllstoffgehalts ist eine Klassifizierung gemäß Hazard Level 3 (HL 3) aus DIN EN 45545-2 nicht möglich. Im Gegensatz zu den 1:1-Laminaten würden die hier ermittelte Brandfestigkeit für die Hazard Level 2 (HL2) Klassifizierung (MARHE <90 kW/m²) ausreichen.

Betrachtet man die Verarbeitbarkeit der Harze und die resultierende Flammfestigkeit der Werkstoffe, so ist festzustellen, dass die angestrebte Brandfestigkeit in Anlehnung an die Zulassungskriterien nach DIN EN 45545-2 (HL 3) nicht erreicht werden konnte. Die notwendige weitere Steigerung des Füllstoffgehalts kann aufgrund der schlechten Verarbeitbarkeit der gefüllten Harzmischungen nicht erfolgen. Zusammen mit den schlechten Kondensationseigenschaften und dem daraus resultierenden schlechten Einbau der VPS muss zusammenfassend festgestellt werden, dass sich dieser Synthese- bzw. Flammenschutzbaustein für ungesättigte Polyester nur bedingt eignet. Eine Umsetzung der Ergebnisse in technische, kommerzielle Produkte ist unwahrscheinlich.

Aufgrund der für ungesättigte Polyesterharze sehr interessanten chemischen Struktur der VPS könnten die beschriebenen Arbeiten die Grundlage für die Entwicklung verschiedener VPS-Derivate bilden. Beispielsweise konnte gezeigt werden, dass durch die vorgelagerte Veresterung der VPS mit NPG eine deutliche Verbesserung der Kondensationseigenschaften erreicht wurde. Ausgehend hiervon könnten technisch-relevante VPS-Diester-Vorprodukte mit hydroxyfunktionellen Endgruppen entwickelt werden, die als aussichtsreiche Synthesebausteine für flammfeste, ungesättigte Polyesterharze dienen könnten.

4.1.2 Konzept: DOPO-Itaconsäure-Addukt-Ester-haltige ungesättigte Polyesterharze

Im folgendem Kapitel werden die Arbeiten zum Konzept: ‚DOPO-Itaconsäure-Addukt-Ester-haltige ungesättigte Polyesterharze‘ dargestellt und ausgewertet. Es wurden der Triethylenglykolester des DOPO-Itaconsäure-Addukts (XP3700, siehe Abbildung 3-5) sowie hierzu analoge Ester im Rahmen dieses Konzeptes bezüglich ihres Kondensationsverhaltens – Einbau in den ungesättigten Polyester – untersucht (siehe Abbildung 4-17). Des Weiteren wurden die Eigenschaften der hieraus hergestellten Harze und der resultierenden Werkstoffe in Bezug auf die Brandfestigkeit und die Glasübergangstemperatur bewertet.

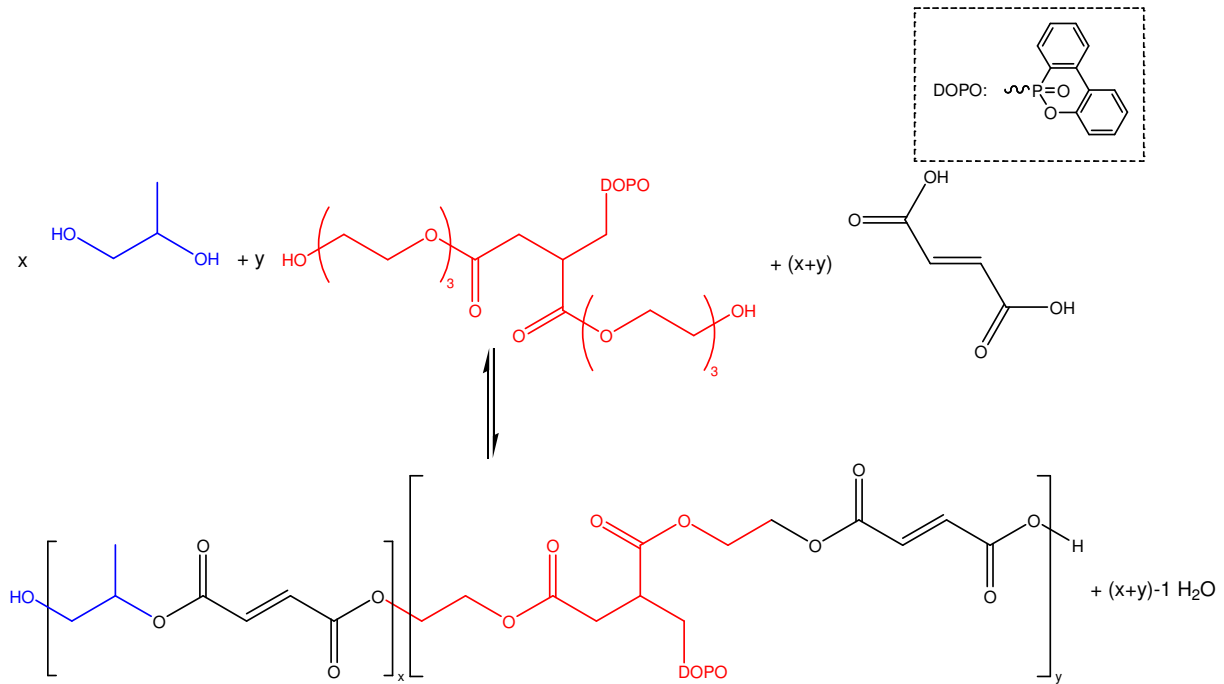


Abbildung 4-17: Schematische Darstellung der Reaktionsgleichung zur Polykondensation eines ungesättigten Polyester auf Basis von Fumarsäure (schwarz), XP3700 (rot) und 1,2-Propandiol (blau)

Zur Bewertung der Eigenschaften XP3700-haltiger ungesättigter Polyester (vergleiche Abbildung 3-5) beziehungsweise auf analogen Bausteinen basierender ungesättigter Polyester und der hieraus hergestellten Harzlösungen wurden 16 verschiedene ungesättigte Polyester im Labor hergestellt. Aufgrund der bisher erzielten Ergebnisse (Kapitel 4.1.1) und den beobachteten sehr hohen Schmelz- und Verarbeitungsviskositäten stand die Verarbeitbarkeit zu anwendungsnahen Laminaten im Vordergrund dieser Arbeiten. Tabelle 4-14 zeigt eine Übersicht der Harzformulierungen unter Verwendung des XP3700 und der hierzu analogen Ester. Neben dem Triethylenglykolester (XP3700) wurden auch die Ester auf Basis Diethylenglykol (XP3700-DEG) und Ethylenglykol (XP3700-EG) des DOPO-Itaconsäure-Addukts untersucht. Abbildung 4-18 zeigt die strukturellen Unterschiede der verschiedenen eingesetzten DOPO-Itaconsäure-Ester und deren Benennung. Um einen Vergleich zwischen den ‚Diol-reinen‘ Estern (XP3700, XP3700-EG und XP3700-DEG) und einem statistisch verteilten Mischester auf Basis der drei Diolkomponenten (als XP3700-Komponente bezeichnet) zu erhalten, wurde dieser ausgehend von den entsprechenden Edukten Triethylenglykol, Diethylenglykol und Ethylenglykol zusammen mit dem dicarbonsäurefunktionellen DOPO-Itaconsäure-Addukt (Ukanol RD, siehe Abbildung 4-18) synthetisiert und in ungesättigte Polyester eingebaut. Als weiteres XP3700-Analogon wurde das Umsetzungsprodukt aus Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester (HPN) und dem DOPO-Itaconsäure-Addukt untersucht und als XP3700-HPN bezeichnet (siehe Abbildung 4-18). Neben den hydroxyfunktionellen Bausteinen wurde auch der Grundbaustein des XP3700, das DOPO-Itaconsäure-Addukt (Ukanol RD), als Säurekomponente vergleichend untersucht.

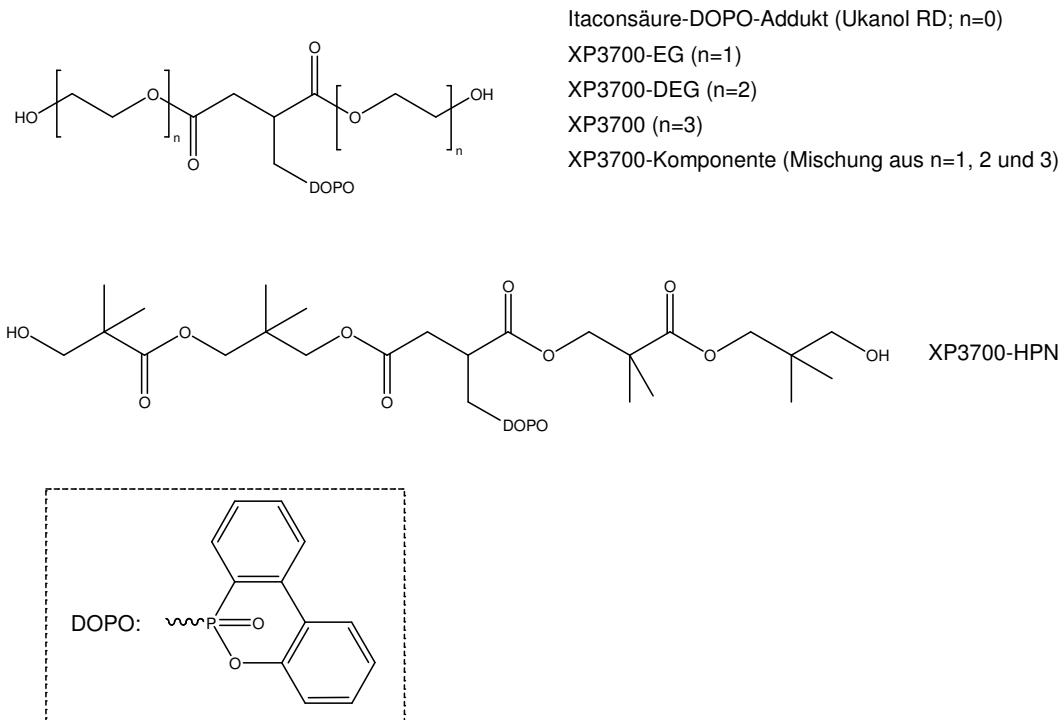


Abbildung 4-18: Strukturelle Unterscheidung der eingesetzten DOPO-Itaconsäure-Ester

Je nach Zusammensetzung der ungesättigten Polyester unterscheidet sich der Phosphorgehalt dieser ungesättigten Polyester deutlich. Generell wurde versucht, einen möglichst hohen Phosphorgehalt im ungesättigten Polyester zu erzielen, ohne hierbei jedoch die Harz- und Werkstoffeigenschaften zu verschlechtern. Als vorteilhaft beziehungsweise realisierbar erwies sich ein Phosphorgehalt im Bereich von 3,5 bis etwa 5,2 Ma.-% im ungesättigten Polyester. Aufgrund der niedrigeren Molmasse und Kettenlänge konnte bei der Verwendung von Ukanol RD ein sehr hoher Phosphorgehalt erzielt werden. Als Standard-Säurekomponente wurden Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure eingesetzt. Die Formulierungen enthalten zudem verschiedene Standard- und Spezialdiöle (siehe Abschnitte 2.2.2 und 2.2.3). Tabelle 4-14 enthält ebenfalls die genaue Zusammensetzung des jeweiligen ungesättigten Polyesters. Aus Gründen der Übersichtlichkeit erfolgt die Auflistung der erreichten Syntheseparameter im Anhang. Auf die Besonderheiten der verschiedenen Diolkombinationen, insbesondere der eingesetzten Standard- und Spezialdiölen, wird in der weiteren Auswertung eingegangen.

Tabelle 4-14: Übersicht der ungesättigten Polyester mit DOPO-Itaconsäure und deren Estern (siehe Abbildung 4-18) als Flammenschutzbaustein

UP- / Harz-Nr.	Zusammensetzung	P-Gehalt [Ma.- %]
1	MSA _{1,5} XP3700 _{0,9} PG _{0,3} NPG _{0,3}	3,56
2	FS _{1,5} XP3700 _{0,9} PG _{0,3} NPG _{0,3}	3,56
3	FS _{1,5} XP3700-DEG _{0,9} PG _{0,3} NPG _{0,3}	4,35
4	FS _{1,22} XP3700 _{0,9} PG _{0,3} NPG _{0,3}	3,92
5	FS _{1,7} XP3700 _{1,1} PG _{0,3} NPG _{0,3}	3,73
6	FS _{1,5} XP3700-EG _{0,9} PG _{0,3} NPG _{0,3}	4,20
7	FS ₁ XP3700-EG _{0,5} PG _{0,152} NPG _{0,354}	3,62
8	FS _{0,5} Ukanol RD _{0,5} PG _{0,3} DPG _{0,3} NPG _{0,4}	5,16
9	FS _{0,6} Ukanol RD _{0,4} PG _{0,55} NPG _{0,55}	4,57
10	FS _{0,45} Ukanol RD _{0,55} DEG _{0,309} EG _{0,206} NPG _{0,515}	5,57
11	FS _{0,6} Ukanol RD _{0,4} DEG _{0,505} Dianol 320 _{0,505}	3,65
12	FS _{1,7} XP3700 _{1,1} CHDM _{0,6}	3,66
13	FS _{1,7} XP3700-HPN _{0,444} XP3700 _{0,656} PG _{0,3} NPG _{0,3}	3,62
14	FS _{1,7} XP3700 _{0,5} XP3700-DEG _{0,3} XP3700-EG _{0,3} PG _{0,3} NPG _{0,3}	4,07
15	FS _{1,7} XP3700 _{0,366} XP3700-DEG _{0,366} XP3700-EG _{0,366} PG _{0,3} NPG _{0,3}	4,16
16	FS _{1,7} XP3700-Komp. _{1,1} PG _{0,3} NPG _{0,3}	3,47

Während der Synthesen der ersten beiden ungesättigten Polyester 1 (MSA_{1,5} XP3700_{0,9} PG_{0,3} NPG_{0,3}) und 2 (FS_{1,5} XP3700_{0,9} PG_{0,3} NPG_{0,3}) konnte beobachtet werden, dass sich der Baustein XP3700 gut als Kondensationskomponente für ungesättigte Polyester eignet (rasche Kondensation der ungesättigten Polyester und niedrige resultierende Säurezahl). Beide ungesättigten Polyester unterscheiden sich lediglich in der eingesetzten Säurekomponente. In der Synthese des ungesättigten Polyesters 1 wurde Maleinsäureanhydrid eingesetzt und der resultierende ungesättigte Polyester im Wesentlichen für Vorversuche verwendet. Anhand des ungesättigten Polyesters 1 konnte gleichzeitig geprüft werden, ob die Verwendung von Maleinsäureanhydrid möglich ist, was für die großtechnische Umsetzung aufgrund der Reduzierung der Rohstoffkosten förderlich wäre (vergleiche Abschnitt 2.2.1). Der ungesättigte Polyester 2 wurde hingegen unter Verwendung von Fumarsäure synthetisiert. Dieser ungesättigte Polyester wurde im Gegensatz zum ungesättigten Polyester 1 für die Bewertung der Brandfestigkeit und der technischen Eigenschaften eingesetzt und als Ausgangspunkt für weitere Formulierungen verwendet. Als weitere Diolkomponenten kamen in diesen beiden Formulierungen 1,2-Propandiol und Neopentylglykol zum Einsatz. Beide Bausteine ermöglichen eine gute Styrollöslichkeit und eine engmaschige Vernetzung, woraus technisch geeignete Glastemperaturen

resultieren sollten. Beide Bausteine zeichnen sich zudem durch hervorragende Kondensationseigenschaften aus.

Diese Versuche (ungesättigte Polyester 1 und 2) dienten vor allem zur Festlegung des Reaktivverdünnergehaltes und des notwendigen Anteils an Aluminiumhydroxid als zusätzliches Flammenschutzmittel, da aufgrund des niedrigen Phosphorgehalts auch bei diesen Formulierungen keine Bauteile (Lamine) mit ausreichender Brandfestigkeit erwartet werden konnten. Löslichkeitsuntersuchungen an den beiden ungesättigten Polyestern zeigten, dass eine Reaktivverdünnermischung aus Styrol und Methylmethacrylat (MMA) eingesetzt werden sollte. Die Zugabe von MMA hat hierbei zwei Vorteile. Zum einen kann durch das MMA die Kompatibilität des gefüllten ungesättigten Polyesterharzes zum Flammenschutzmittel ATH und dem im Vergleich zu Standard-Polyesterharzen höher polaren P-haltigen Harzen deutlich verbessert werden, wodurch ein höherer Füllstoffgehalt bei niedrigerer Viskosität erreicht werden konnte. Zum anderen wird durch die Wirkung von MMA als Rauchgasunterdrücker die Rauchgasfreisetzung deutlich reduziert [20]. Als geeignet zeigte sich eine Mischung von 40 bis 50 Ma.-% Styrol und 10 bis 20 Ma.-% MMA bezogen auf 100 Ma.-% Harz (40 Ma.-% ungesättigter Polyester). Diese Harzlösungen wiesen eine akzeptable Viskosität bei Raumtemperatur auf, so dass laminierfähige, gefüllte Harzmischungen hergestellt werden konnten. Der notwendige Füllstoffgehalt für diese Harzklasse wurde zunächst für die Charakterisierung der Brandfestigkeit auf 200 phr festgelegt. Als Füllstoff wurde im Rahmen dieser Voruntersuchungen ein nicht weiter spezifiziertes, oberflächenmodifiziertes ATH vom Typ Crystic A433 Filler eingesetzt. Durch die Oberflächenmodifizierung des ATHs kann im Vergleich zu Standard-ATH-Typen eine deutlich niedrigere Verarbeitungsviskosität bei gleichem Füllstoffgehalt erhalten werden. Höhere Füllstoffgehalte, wie sie für kommerziell verfügbare Vergleichsharze eingesetzt werden - 300 bis 400 phr - konnten für das ungesättigte Polyesterharz 1 (Harznummer ist gleichbedeutend zur Nummer des ungesättigten Polyesters, siehe Anmerkung in Abschnitt 4) als „Screeningharz“ nicht realisiert werden, da die Verarbeitungsviskosität der Harzmischung zu hoch war. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde das ‚Spezial-ATH‘ Crystic A433 Filler durch Standard-Typen ersetzt, wodurch eine realistischere Betrachtung der technischen Umsetzbarkeit aufgrund der signifikant niedrigeren Rohstoffkosten ermöglicht wurde.

Betrachtet man die Werkstoffperformance, so sind hohe Füllstoffgehalte nicht zielführend, da diese die mechanischen Eigenschaften deutlich verschlechtern. Somit ist die Reduzierung des Füllstoffanteils im Vergleich zu kommerziellen Harzsystemen von Vorteil, wenn gleichzeitig eine ausreichende Flammfestigkeit sichergestellt werden kann. Aus diesem Grund sollte der Füllstoffgehalt immer, mit Ausnahme von verstärkend wirkenden Füllstoffen (z.B. Ruß in Kautschuk), möglichst gering sein, um hohe mechanische Festigkeiten und Steifigkeiten zu erzielen.

Das aus Harz 2 hergestellte Laminat 1 (siehe Tabelle 4-15) sowie die hergestellten gefüllten Prüfplatten (zur Ermittlung der Glasübergangstemperatur) zeigten trotz eines Füllstoffgehalts von 200 phr Crystic A433 Filler nicht die angestrebten Eigenschaften in Bezug auf Flammfestigkeit und Glasübergangstemperatur. Die Glasübergangstemperatur von lediglich 58 °C im ersten Durchlauf beziehungsweise von 80 °C im zweiten Durchlauf (Nachhärtung der Proben aufgrund der Temperatureinwirkung während der ersten Messung) ist für die betrachtete Anwendung (Karosseriebauteile für Schienenfahrzeuge) ungeeignet.

Die sehr niedrige Glasübergangstemperatur dieses Harzes kann auf die hohe Kettenlänge des Bausteins XP3700 zurückgeführt werden, das mit 22 C-analogen Kettenatomen im Vergleich zu Standarddiolen deutlich langkettiger ist. Zweiter wesentlicher Aspekt ist das Härtingsprofil. Gemäß der angestrebten Verarbeitung wurde als Härtingsregime eine Raumtemperaturhärtung (Initiator: Methylethylketonperoxid, Beschleuniger: Cobaltoctanoat, vgl. Abschnitt 2.2.6) gewählt. Aufgrund der hohen Füllstoffgehalte reichte die durch die homolytische Spaltung der Peroxide erhaltene Wärme, die für die Beschleunigung der Aushärtung erforderlich ist, nicht aus, so dass eine vollständige Aushärtung der Harze nicht erreicht werden konnte. Daher ist es umso bedeutsamer, dass die Harze auch bei einer Raumtemperaturhärtung ausreichend hohe Wärmeformbeständigkeiten, in diesem Fall näherungsweise durch die Glasübergangstemperatur von mindestens 80 °C festgelegt, aufweisen. Diese sollte idealerweise ohne eine nachträgliche thermische Behandlung erzielt werden. Besonders für die angestrebten Bauteile, die oft sehr großvolumig sind, ist dies von Bedeutung, da sehr große Temperkammern für die thermische Nachhärtung eingesetzt werden müssten. Dieser zusätzliche Prozessschritt würde zu deutlich höheren Prozesskosten führen.

Um den Einfluss der Kettenlänge des Flammenschutzbausteins zu ermitteln, wurden in den ungesättigten Polyestern 3 (FS_{1,5} XP3700-DEG_{0,9} PG_{0,3} NPG_{0,3}) und 6 (FS_{1,5} XP3700-EG_{0,9} PG_{0,3} NPG_{0,3}) zum XP3700 analoge Bausteine auf Basis von Diethylenglykol (XP3700-DEG) mit 16 C-analogen Kettenatomen, und von Ethylenglykol (XP3700-EG) mit 10 C-analogen Kettenatomen (vergleiche Abbildung 4-18) unter Verwendung der ansonsten identischen Zusammensetzung synthetisiert. Durch die deutliche Reduzierung der Anzahl der Kettenatome in den Bausteinen und die daraus resultierende Reduzierung des Vernetzungspunktabstandes sollte eine wesentliche Steigerung der Glasübergangstemperatur erzielt werden. Die ermittelte Glasübergangstemperatur für Harz 3 (XP3700-DEG) liegt jedoch nur 4 K (64 °C im ersten Durchlauf und 82 °C im zweiten Durchlauf) oberhalb der Glasübergangstemperatur des Ausgangsharzes 2 (FS_{1,5} XP3700_{0,9} PG_{0,3} NPG_{0,3}, siehe Abbildung 4-19). Ein Vergleich mit dem Baustein XP3700-EG konnte nicht erfolgen, da der ungesättigte Polyester 6 nur sehr schwer im Reaktivverdünner löslich war und die resultierende Verarbeitungsviskosität eine Probenpräparation für die Bestimmung der Glasübergangstemperatur und der Brandfestigkeit nicht zuließ.

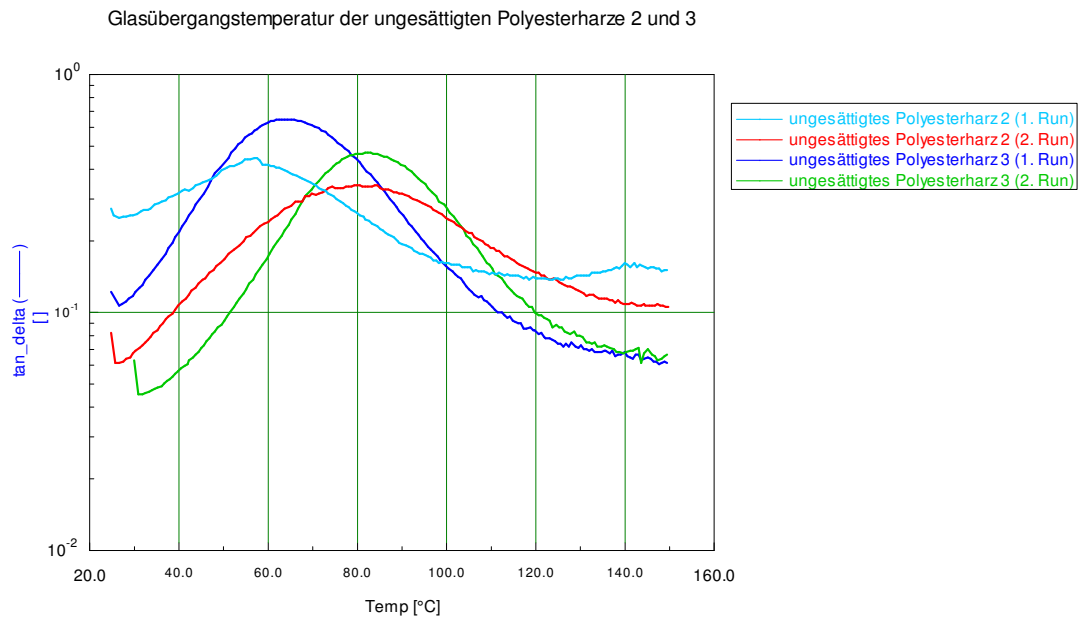


Abbildung 4-19: Glasübergangstemperaturen der ungesättigten Polyesterharze 2 und 3

Der in Abbildung 4-19 zu erkennende Unterschied der Glasübergangstemperatur zwischen den Harzen 2 und 3 ist auf die unterschiedliche Kettenlänge der enthaltenen Flammenschutzbausteine zurückzuführen. Durch die größeren Abständen zwischen den Vernetzungspunkten bei der Verwendung von XP3700 im Vergleich zu XP3700-DEG wird die dreidimensionale Netzwerkstruktur stärker ‚aufgeweicht‘, was bei einer thermischen Belastung zu einer deutlich früheren Erweichung des Werkstoffs führt. Beide Harze zeigen eine deutliche Nachhärtungscharakteristik, was auf ein nicht vollständig ausgebildetes Netzwerk hindeutet. Nach der ‚vollständigen‘ Aushärtung ist die Glasübergangstemperatur beider Harze vergleichbar. Die Breite des Glasübergangs des Harzes 2 spiegelt jedoch die zuvor angesprochene niedrige Vernetzungsdichte wieder. Aus diesen Versuchen kann abgeleitet werden, dass die Verwendung des Bausteins XP3700-DEG aufgrund der geringeren Anzahl an Kettenatomen zu bevorzugen ist. Nachteilig ist jedoch, dass der Baustein XP3700-DEG deutlich aufwändiger in der Herstellung ist, wodurch der technische Nutzen durch die Verfügbarkeit und den höheren Preis der Verbindung eingeschränkt wird.

Vergleicht man die Brandfestigkeit der beiden Laminare aus Harz 2 und 3 (200 phr Crystic A433 Filler, Glasfasergelege und Wirrglasmatte), zeigen sich beim Laminat aus dem ungesättigten Polyesterharz 3 nur geringe Vorteile, die auf den erhöhten Phosphorgehalt (Δ Ma.-% P= 0,79) zurückzuführen sind. Besonders auffällig ist die deutlich geringere Rauchfreisetzung (TSR, Tabelle 4-15) bei Harz 3. Die ermittelten Brandwerte sind jedoch für die angestrebte Anwendung (MARHE <60 kW/m²) nicht ausreichend. Bewertet man zudem die Verarbeitbarkeit der Harze beziehungsweise der füllstoffhaltigen Laminiermischungen, ist keines der beiden ungesättigten Polyesterharze zum

Erreichen der Ziele geeignet. Tabelle 4-15 zeigt die wesentlichen Brandergebnisse der beiden Lamine 1 und 2 auf Basis der Harze 2 und 3.

Anmerkung:

Auf die grafische Darstellung des Brandverlaufs wird im Folgenden verzichtet. Die in Kapitel 4.1.1 dargestellten Brandverläufe repräsentieren grundlegend die hier zu erwartenden Kurvenverläufe, da der Effekt der phosphorhaltigen Bausteine durch das ATH überlagert wird. Um die Eignung der Harze in Bezug auf die, als Zielkriterium definierte, DIN EN 45545-2 zu bewerten, ist die Auswertung der tabellarisch dargestellten wesentlichen Brandparameter zielführender.

Tabelle 4-15: Vergleich der Brandfestigkeit der Lamine 1, 2 und 3 (A= 88,4 mm², Wärmestrahlung: 50 kW/m²)

Laminat	Harz	ATH-Gehalt	m [g]	d [mm]	TTI [s]	HRRp [kW/m ²]	MARHE [kW/m ²]	THR [MJ/m ²]	TSR [m ² /m ²]	Δm [%]
1	2	200 phr	113,52	5,5	139	113/124	70	71	875	36
2	3	200 phr	93,12	5,0	119	132	64	50	490	34
3	5	200 phr	104,46	5,0	152	128	63	65	1177	38

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden für die Harze 4 (FS_{1,22} XP3700_{0,9} PG_{0,3} NPG_{0,3}) und 5 (FS_{1,7} XP3700_{1,1} PG_{0,3} NPG_{0,3}), im Vergleich zur Ausgangsformulierung von Harz 2 (FS_{1,5} XP3700_{0,9} PG_{0,3} NPG_{0,3}), die Massenanteile der eingesetzten Standard- und Flammschutzkomponenten angepasst, um die Verarbeitbarkeit der Harze und die Brandfestigkeit der Lamine zu verbessern. Eine deutliche Verbesserung der Verarbeitbarkeit konnte mit Harz 5 erreicht werden, während bei Harz 4 keine Verbesserung der Verarbeitbarkeit beobachtet werden konnte. Die Brandfestigkeit des Laminats auf Basis des ungesättigten Polyesterharzes 5 (Laminat 3) ist gegenüber dem ungesättigten Polyesterharz 2 leicht verbessert und nur geringfügig vom Erreichen des angestrebten MARHE-Wertes mit <60 kW/m² entfernt (siehe Tabelle 4-15). Die Glasübergangstemperatur des gefüllten Harzes 5 beträgt 55 °C nach dem ersten Durchlauf und 82 °C nach dem zweiten Durchlauf und unterscheidet sich somit nur marginal von den für das ungesättigte Polyesterharz 2 ermittelten Werten.

Für die Synthese des ungesättigten Polyesters 7 (FS₁ XP3700-EG_{0,5} PG_{0,152} NPG_{0,354}) wurde die chemische Zusammensetzung gegenüber dem ungesättigten Polyester 6 (XP3700-EG) verändert. In diesem ungesättigten Polyester wurde der Anteil an Neopentylglykol deutlich erhöht, um die Styrollöslichkeit zu verbessern und die Schmelzviskosität des ungesättigten Polyesters zu senken. Gleichzeitig wurde der Anteil des Flammschutzbausteins XP3700-EG deutlich reduziert. Die Verarbeitungseigenschaften konnten hierdurch jedoch nicht weiter verbessert, so dass auch mit diesem

ungesättigten Polyester keine Fortschritte in Bezug auf die Eignung des XP3700-EG als potenzieller Flammenschutzbaustein erzielt wurden.

Bestandteil der ungesättigten Polyester 8 bis 11 ist der Synthesebaustein Ukanol RD (DOPO-Itaconsäure-Addukt, siehe Abbildung 4-18), der als gesättigter Säurebaustein in das Harz eingebaut werden soll. In Kombination mit den kurzkettigen Standarddiolen soll hierdurch der Vernetzungsabstand im ausgehärteten Duomer gegenüber den auf XP3700-basierenden ungesättigten Polyestern deutlich reduziert werden. Zudem erfolgt ein statistischer Einbau der Flammenschutzkomponente in die Polyesterkette. Es ergeben sich somit zahlreiche Variationen der XP3700-Struktureinheit in der Kette des ungesättigten Polyesters, wodurch eine bessere Styrolverträglichkeit erwartet wurde (Verringerung der kristallisationsfähigen Segmente). In den ungesättigten Polyestern 8 bis 11 wurden zur Bausteinuntersuchung unterschiedliche Phosphorgehalte und entsprechend unterschiedliche Anteile an Ukanol RD untersucht. Die weiteren Standarddirole bzw. Spezialdirole wurden ebenfalls variiert, um eine möglichst gute Veresterung zu erhalten.

Die ungesättigten Polyester 8 (FS_{0,5} Ukanol RD_{0,5} PG_{0,3} DPG_{0,3} NPG_{0,4}), 9 (FS_{0,6} Ukanol RD_{0,4} PG_{0,55} NPG_{0,55}) und 11 (FS_{0,6} Ukanol RD_{0,4} DEG_{0,505} Dianol 320_{0,505}) zeigten sehr hohe Schmelzviskositäten mit >7500 mPas (bei 150 °C), so dass ein schlechtes Lösungsverhalten erwartet werden musste. Erwartungsgemäß resultierten aus den hohen Schmelzviskositäten ebenfalls hohe Harzviskositäten für die Harze 8, 9 und 11 (Harznummern entsprechen den Nummern der ungesättigten Polyester, siehe Anmerkung in Kapitel 4). Harz 11 konnte daher weder zu gefüllten Platten noch zu Laminaten verarbeitet werden. Aus den Harzen 8, 9 und 10 (FS_{0,45} Ukanol RD_{0,55} DEG_{0,309} EG_{0,206} NPG_{0,515}) konnten gefüllte Platten (100 Teile ATH) zur Bewertung der Brandfestigkeit hergestellt werden. Die Herstellung gefüllter Platten mit höherem Füllstoffgehalt sowie von Laminaten konnte aufgrund der pastenartigen Konsistenz für diese Harze nicht erfolgen. Im Cone-Kalorimeter wurden die in Tabelle 4-16 dargestellten Brandergebnisse für die gefüllten Platten der Harze 8, 9 und 10 ermittelt.

Tabelle 4-16: Vergleich der Brandfestigkeit Ukanol RD-basierter Harze (A= 88,4 mm², Wärmestrahlung: 50 kW/m²)

UP- / Harz-Nr.	ATH-Gehalt	m [g]	d [mm]	TTI [s]	HRRp [kW/m ²]	MARHE [kW/m ²]	THR [MJ/m ²]	TSR [m ² /m ²]	Δm [%]
8	100 phr	91,20	6	132	132	93	114	1360	51
9	100 phr	80,74	6	136	136	85	95	1190	53
10	100 phr	105,05	6	187	172	93	103	2446	50

Aufgrund der beobachteten Kondensationseigenschaften und den resultierenden Brand- und Verarbeitungseigenschaften der Werkstoffe wurde der Einbau von Ukanol RD im Rahmen dieser

Arbeit nicht weiter untersucht und die Verwendung dieses Bausteins verworfen. Zudem ist die Verfügbarkeit des Ukanol RD für eine technische Umsetzung der Ergebnisse kritisch, da es zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht mehr als Handelsprodukt verfügbar ist.

Hintergrund der Synthese des ungesättigten Polyesters 12 (FS_{1,7} XP3700_{1,1} CHDM_{0,6}) war es, die Glasübergangstemperatur des gehärteten Harzes im Vergleich zum ungesättigten Polyester 5 (FS_{1,7} XP3700_{1,1} PG_{0,3} NPG_{0,3}) deutlich zu steigern und die guten Eigenschaften in Bezug zur Verarbeitbarkeit und Brandfestigkeit dieses ungesättigten Polyesters beizubehalten. Um die Glasübergangstemperatur zu erhöhen, wurde als Diolkomponente Cyclohexandimethanol eingesetzt, das eine kettensteifere chemische Struktur als die bisher betrachteten Diole 1,2-Propylendiol und Neopentylglykol aufweist. Durch die kettensteife Struktur wird die Segmentbeweglichkeit im ungesättigten Polyester eingeschränkt und hierdurch die Glasübergangstemperatur erhöht.

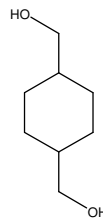


Abbildung 4-20: Strukturformel des Cyclohexandimethanols

Das vollständig ausgehärtete ungesättigte Polyesterharz 12 zeigt eine Glasübergangstemperatur von 105 °C. Die Glasübergangstemperatur liegt somit 20 K über der Glasübergangstemperatur des ungesättigten Polyesterharzes 5. Die Brandfestigkeit der Lamine aus den ungesättigten Polyesterharzen 5 und 12 ist vergleichend in Tabelle 4-17 dargestellt.

Tabelle 4-17: Vergleich der Brandfestigkeiten der Handlamine aus den ungesättigten Polyesterharzen 5, 12 und 13 (A= 88,4 mm², Wärmestrahlung: 50 kW/m²)

Laminat	Harz	ATH-Gehalt	m [g]	d [mm]	TTI [s]	HRRp [kW/m ²]	MARHE [kW/m ²]	THR [MJ/m ²]	TSR [m ² /m ²]	Δm [%]
3	5	200 phr	104,46	5,0	152	128	63	65	1177	38
4	12	200 phr	159,27	8,0	178	116	57	95	1690	35
5	13	200 phr	133,25	8,0	106	161	68	95	850	34

Die Verarbeitbarkeit der Laminiermischung für Harz 12 ist im Vergleich zu Harz 5 jedoch deutlich schlechter. Aus diesem Grund wurde dieser Synthesebaustein trotz der vielversprechenden T_g-Steigerung nicht weiter verfolgt.

Ausgehend von den Ergebnissen, die anhand der ungesättigten Polyester 8 bis 11 (ungesättigte Polyester mit Ukanol RD) erhalten wurden, wurde in einer separaten Veresterungsreaktion ein neuer

Baustein XP3700-HPN (siehe Abbildung 4-18) synthetisiert. XP3700-HPN ist das Veresterungsprodukt aus dem DOPO-Itaconsäure-Addukt (Ukanol RD) mit Hydroxypivalinsäureneopentylglykol (HPN). Die Reaktionsgleichung zur Synthese des XP3700-HPN ist in Abbildung 4-21 dargestellt.

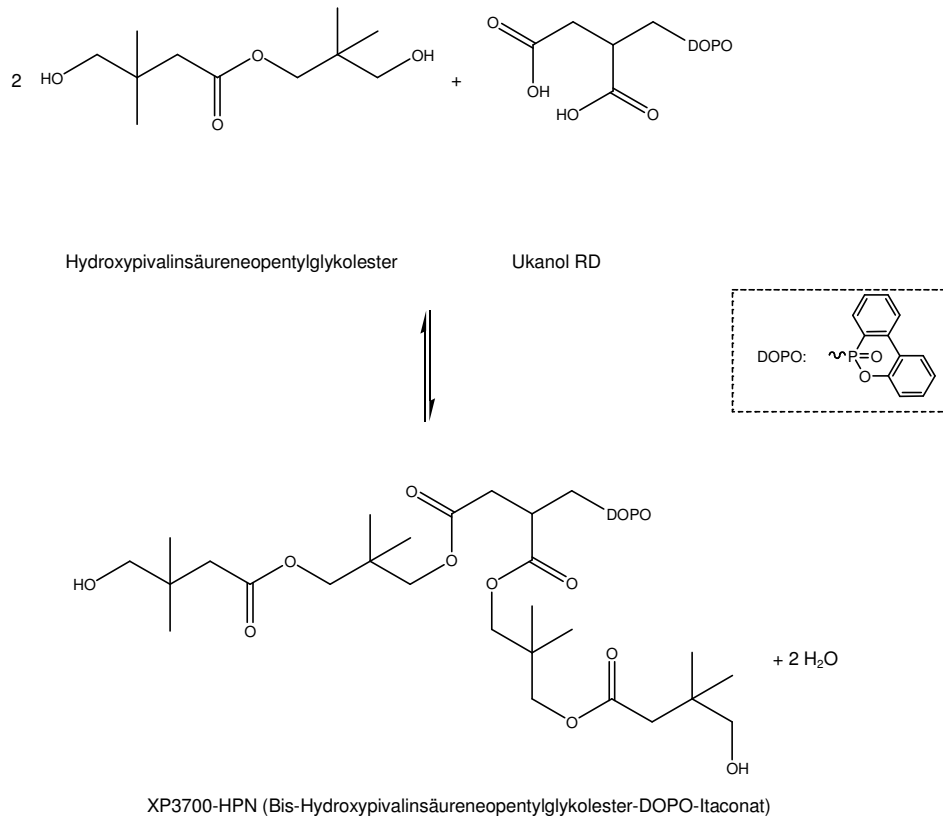


Abbildung 4-21: Reaktionsgleichung zur Synthese von XP3700-HPN

HPN wurde als Diolkomponente für den neuen XP3700-analogen Baustein XP3700-HPN ausgewählt, da die chemische Struktur des HPN zu ungesättigten Polyestern mit einer sehr guten Styrolverträglichkeit und Styrollöslichkeit führt. Gleichzeitig sollte durch die Verwendung des Ukanol RD zusammen mit HPN die resultierende Glasübergangstemperatur im vernetzten Duromer erhöht werden, da die Kettenlänge im Vergleich zum XP3700 deutlich kürzer ist. Der neue Baustein XP3700-HPN wurde in den ungesättigten Polyester 13 (FS_{1,7} XP3700-HPN_{0,444} XP3700_{0,656} PG_{0,3} NPG_{0,3}) eingebaut und die Eigenschaften des Harzes untersucht. Als weiterer Baustein wurde in diesem ungesättigten Polyester auch XP3700 verwendet, um eine vergleichbare Phosphorkonzentration einstellen zu können. Die Schmelzviskosität der ungesättigten Polyesterschmelze ist sehr gut (750 mPas / 150 °C), woraus auch eine sehr gute Verarbeitbarkeit des ungesättigten Polyesterharzes resultierte. Die Glasübergangstemperatur liegt bei 105 °C und ist somit für die angestrebte Anwendung ausreichend. Die Brandfestigkeit des ungesättigten Polyesters 13 wurde anhand eines Laminates (Laminat 5) aus fünf Lagen Glaslege mit 200 phr ATH (siehe Tabelle 4-17) bestimmt.

Die Brandfestigkeit des Laminates ist im Vergleich zu den übrigen Laminaten bereits sehr gut, erreicht aber trotz des sehr hohen Füllstoffgehalts nicht den angestrebten MARHE-Wert von $<60 \text{ kW/m}^2$ (siehe Tabelle 4-17 im Vergleich zu Laminat 3 und 4). Folglich steht der vorteilhaften Verarbeitbarkeit eine unzureichende Brandfestigkeit gegenüber.

Aus diesen Erfahrungen wurde abgeleitet, dass eine Mischung der verschiedenen XP3700-Bausteine (siehe Abbildung 4-18) bzw. der unterschiedlichen Kettenlängen der XP3700-analogen Bausteine zu Vorteilen in der Kondensation und so zu besseren Verarbeitungseigenschaften führen sollten. Aus diesem Grund wurde in den ungesättigten Polyestern 14 bis 16 die Verwendung einer Mischung der verschiedenen XP3700-Bausteine (XP3700, XP3700-EG und XP3700-DEG) untersucht. Bei den ungesättigten Polyestern 14 ($\text{FS}_{1,7} \text{XP3700}_{0,5} \text{XP3700-DEG}_{0,3} \text{XP3700-EG}_{0,3} \text{PG}_{0,3} \text{NPG}_{0,3}$) und 15 ($\text{FS}_{1,7} \text{XP3700}_{0,366} \text{XP3700-DEG}_{0,366} \text{XP3700-EG}_{0,366} \text{PG}_{0,3} \text{NPG}_{0,3}$) wurden die einzelnen Bausteine zur Kondensation des ungesättigten Polyesters eingesetzt, während für den ungesättigten Polyester 16 ($\text{FS}_{1,7} \text{XP3700-Komp.}_{1,1} \text{PG}_{0,3} \text{NPG}_{0,3}$) ein zuvor synthetisierter Mischester mit analoger Zusammensetzung aber statistischem Aufbau eingesetzt wurde. Hierbei wurden alle Diole gleichzeitig mit dem DOPO-Itaconsäure-Addukt verestert, wodurch eine statistische Verteilung der Diole in den Estern ermöglicht wurde. Die Berechnung der molaren Anteile erfolgte so, dass identische Anteile wie bei den einzelnen Bausteinen (XP3700, XP3700-DEG und XP3700-EG) vorlagen. Alle Harze zeigten zwar gute Kondensationseigenschaften (Schmelzviskosität und Säurezahl), die Harzlösungen waren jedoch nicht stabil (Phasentrennung zwischen styrolischer und methacrylatischer Phase). Bei der Verarbeitung der zweiphasigen Harze erfolgte bei der Zugabe von ATH eine direkte Trennung der Komponenten zusammen mit einer starken Erwärmung, so dass keine Lamine oder gefüllte Prüfplatten hergestellt werden konnten. Ursächlich hierfür sind vermutlich die verschiedenen Ethylenglykole (TEG, DEG und EG), die auch in Standardharzen oftmals zu Problemen in der Styrolverträglichkeit führen (siehe Kapitel 2.2.2), da sie kristallisationsfähige Phasen bilden können.

Im Rahmen dieses Konzeptes konnte gezeigt werden, dass der Baustein XP3700 unabhängig von der Art des Esters des DOPO-Itaconsäure-Addukts (TEG-, DEG-, EG- oder HPN-basiert) gut als Synthesebaustein für ungesättigte Polyester geeignet ist. Schwachstelle dieses Synthesebausteins ist jedoch die hohe Anzahl an C-analogen Kettenatomen (besonders im XP3700), wodurch nur niedrige Phosphorgehalte im ungesättigten Polyester eingestellt werden können und zudem die resultierende Glasübergangstemperatur der ausgehärteten Harze sehr niedrig ist.

Aufgrund des niedrigen Phosphorgehalts war es im Rahmen der Konzeptbetrachtung nicht möglich, ein ungesättigtes Polyesterharz zu synthetisieren, das in der Lage ist, einfach, schnell und effektiv zu Handlaminaten verarbeitet zu werden und gleichzeitig den hohen Anforderungen der DIN EN 45545-2

(MARHE <60 kW/m², HL 3) in Bezug zur Brandfestigkeit des Werkstoffs gerecht wird. Die niedrige Glasübergangstemperatur schränkt das Anwendungsgebiet zusätzlich weiter ein.

4.1.3 Konzept: Isobutylbis-(3-hydroxypropyl) phosphinoxid-haltige ungesättigte Polyesterharze

Als Alternative zum Baustein XP3700 und den verwandten Verbindungen wurde im Rahmen dieses Konzeptes der Baustein Isobutylbis-(3-hydroxypropyl)phosphinoxid, großtechnisch unter der Bezeichnung Cyagard RF 1243 (kurz: RF 1243, siehe Abschnitt 3.2.1.3 und Abbildung 3-6) erhältlich, in analoger Weise untersucht. Der Einbau des Bausteins RF 1243 erfolgte unter Zugrundelegung der in Abbildung 4-22 dargestellten schematischen Reaktionsgleichung. Die Bewertung der synthetisierten ungesättigten Polyester erfolgte wie auch zuvor beim XP3700 in Bezug auf die Verarbeitbarkeit der Harze, sowie auf die Flammfestigkeit und Glasübergangstemperatur der resultierenden Werkstoffe. Im Rahmen dieser Arbeiten wurden neun Versuchsrezepturen erarbeitet und die ungesättigten Polyester im Labor hergestellt. Die chemische Zusammensetzung und der Phosphorgehalt dieser Formulierungen sind in Tabelle 4-18 zusammengefasst.

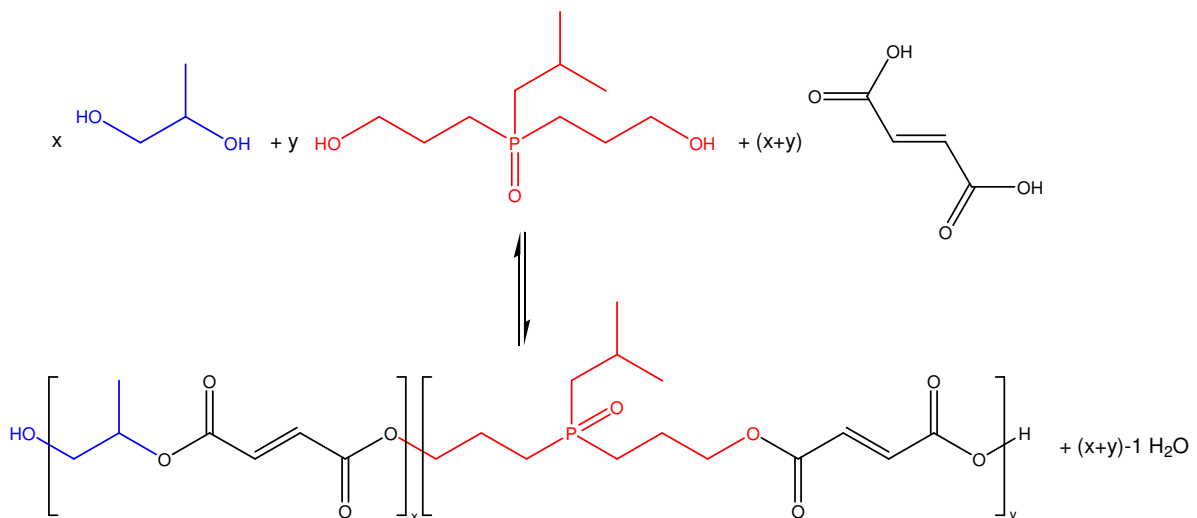


Abbildung 4-22: Schematische Darstellung der Reaktionsgleichung zur Polykondensation eines ungesättigten Polyesters aus Fumarsäure (schwarz), RF 1243 (rot) und 1,2-Propandiol (blau)

Tabelle 4-18: Übersicht der Harzformulierungen mit Cyagard RF1243 als Flammschutzbaustein

UP- / Harz-Nr.	Zusammensetzung	P-Gehalt [Ma.-%]
33	FS ₁ PG _{0,105} NPG _{0,1} Dianol 320 _{0,3} RF1243 _{0,5}	4,95
34	FS ₁ PG _{0,25} RF1243 _{0,5} HPN _{0,25}	5,93
35	FS ₁ PG _{0,1} Dianol320 _{0,2} RF1243 _{0,5} HPN _{0,2}	5,02
36	FS ₁ Isosorbid _{0,5} RF1243 _{0,5}	6,36
37	FS ₁ PG _{0,1} RF1243 _{0,6} HPN _{0,3}	6,58
38	FS ₁ NPG _{0,1} RF1243 _{0,6} HPN _{0,3}	6,52
39	FS ₁ Dianol 320 _{0,25} RF1243 _{0,75}	6,98
40	FS ₁ RF1243 ₁	10,25
41	FS ₁ PG _{0,105} Dianol 320 _{0,2} PDEA _{0,1} RF1243 _{0,6}	6,03

Bei den Synthesen der ungesättigten Polyester 33 bis 36 wurde versucht, eine möglichst optimale Zusammensetzung der weiteren Diole bei einem konstanten molaren Anteil an RF1243 (0,5 mol je Repetiereinheit) zu erhalten. Hierbei stand insbesondere das Erreichen sehr guter Eigenschaften in Bezug auf die Verarbeitbarkeit, die Glasübergangstemperatur und die Brandfestigkeit im Fokus. In diesen ungesättigten Polyestern wurden Propylenglykol (PG), Neopentylglykol (NPG), Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolester (HPN), bispropoxyliertes Bisphenol A (Dianol 320) (siehe Abbildung 2-6 und Abbildung 2-7) und Isosorbid (ISOS, siehe Abbildung 4-27) eingesetzt. Die Polykondensationsreaktionen der ungesättigten Polyester 33 bis 36 konnten jedoch nicht bis zum angestrebten Ziel- bzw. Endkriterium der Polykondensation ‚Säurezahl ca. 25 mg KOH/g‘ geführt werden. Die niedrigste Säurezahl wurde für den ungesättigten Polyester 35 mit 42 mg KOH/g ermittelt. Bei Harz 36 konnte die Synthese nur bis zu einer Säurezahl >113 mg KOH/g (Bestimmung wurde nach Erreichen dieses Wertes abgebrochen) geführt werden. Die geringe Kondensationsneigung des RF1243 war nicht zu erwarten und kann nicht durch die chemische Struktur des RF 1243 (siehe Abbildung 3-6 oder Abbildung 4-22) erklärt werden. Trotz der Ergebnisse der Kondensationsversuche zu den ungesättigten Polyestern 33 bis 36 wurde in den Formulierungen der ungesättigten Polyester 37 (FS₁ PG_{0,1} RF1243_{0,6} HPN_{0,3}) und 38 (FS₁ NPG_{0,1} RF1243_{0,6} HPN_{0,3}) der Anteil an RF1243 unter Verwendung von HPN als nicht-phosphorhaltiges Diol weiter erhöht. Diese Versuche schlugen jedoch fehl. Während der Synthese des ungesättigten Polyesters 37 wurde bereits frühzeitig eine Gelierung beobachtet. Auch Wiederholungsversuche führten zum selben Ergebnis, welches aber nicht weiter nachvollzogen werden konnte. Im Gegensatz hierzu konnte der ungesättigte Polyester 38 zwar kondensiert werden, zeigte jedoch am Ende der Kondensation, wie bereits bei den ungesättigten Polyestern 33 bis 36, eine sehr hohe Säurezahl. Trotz der hohen Säurezahl konnte aus diesem ungesättigten Polyester ein lagerstabiles, niedrigviskoses ungesättigtes Polyesterharz hergestellt

werden, welches zusammen mit 150 und 200 Teilen ATH zu Handlaminaten verarbeitet werden konnte. Die Verarbeitungseigenschaften dieses Harzes sind zwar noch nicht ideal (Viskosität des gefüllten Harzes zu hoch), es lässt sich jedoch auch auf schwierig zu imprägnierenden Glasfasergelegen und -komplexen verarbeiten. Zentrales Problem ist hierbei das Tränkungsverhalten des Harzes, das nur eine langsame Durchtränkung der Fasern erlaubt. Die an diesen Laminaten ermittelten Brandparameter der Cone-Kalorimeteruntersuchung sind in Tabelle 4-19 angegeben.

Tabelle 4-19: Vergleich der Brandfestigkeiten der Handlaminat aus den ungesättigten Polyestern 39 mit 150 und 200 phr ATH (A= 88,4 mm², Wärmestrahlung: 50 kW/m²)

Laminat	Harz	ATH-Gehalt	m [g]	d [mm]	TTI [s]	HRRp [kW/m ²]	MARHE [kW/m ²]	THR [MJ/m ²]	TSR [m ² /m ²]	Δm [%]
6	38	150 phr	116,02	6,2	120	137	82	100	1673	36
7	38	200 phr	144,68	8,2	165	90	37	50	1644	33

Während der Verbrennung des Laminates 7 (200 phr ATH) wurden sehr gute Brandparameter ermittelt. Dies betrifft vor allem den MARHE-Wert. Dieser unterschreitet den geforderten Grenzwert von 60 kW/m² um 23 kW/m². Dies zeigt, dass dieser Flammenschutzbaustein sehr vielversprechend ist und trotz schlechter Kondensationsneigung weiter untersucht werden sollte. Daher wurden weitere ungesättigte Polyester hergestellt, in denen der Anteil an RF 1243 trotz der erwarteten Schwierigkeiten nochmal weiter gesteigert wurde.

Im ungesättigten Polyester 39 (FS₁ Dianol 320_{0,25} RF1243_{0,75}) wurde ein erhöhter RF 1243-Anteil von 0,75 mol je Repetiereinheit eingesetzt. Die weiteren Bestandteile dieser Rezeptur waren Fumarsäure als Dicarbonsäure und bispropoxyliertes Bisphenol A (Dianol 320) als zusätzliches Diol. Die Polykondensationsreaktion musste jedoch vorzeitig abgebrochen werden, da keine ausreichend niedrige Säurezahl erhalten werden konnte. Auch die Polykondensationsreaktion zum ungesättigten Polyester 40 (FS₁ RF1243₁), bei der als einziges Diol RF 1243 eingesetzt wurde, führte nicht zum gewünschten Synthesergebnis.

Da der Flammenschutzbaustein RF 1243 in keinem der betrachteten ungesättigten Polyester erwartungsgemäß eingebaut werden konnte, wurde dieser nicht weiter als einzelner Flammenschutzbaustein untersucht.

Die Betrachtung der chemischen Struktur dieses Bausteins führte zu der Idee, diesen mit einem Stickstoff-haltigen Baustein zu kombinieren, um hierdurch die Flammfestigkeit des ungesättigten Polyesters weiter zu erhöhen. Derartige Flammenschutzmittelkombinationen aus Phosphor- und Stickstoff-haltigen Verbindungen sind in zahlreichen Quellen beschrieben. Teilweise wird hier von einem synergistischen Effekt gesprochen [36], wobei andere Quellen nur eine ‚Addition‘ der

Flammschutzeigenschaften des Phosphors und des Stickstoffs beschreiben [23]. Die potenziell positiven Eigenschaften einer Kombination von Phosphor- und Stickstoff-haltigen Flammschutzmitteln wurden ausgehend von RF 1243 und n-Phenyldiethanolamin als Diolkomponenten im ungesättigten Polyester 41 (FS₁ PG_{0,105} Dianol 320_{0,2} PDEA_{0,1} RF1243_{0,6}) untersucht. Die Aminkomponente wurde ausgewählt, da durch die tertiäre Amingruppe die Michaeladdition an die C=C-Doppelbindung der Fumarate erschwert werden sollte. Eine ausgeprägte Michaeladdition von Aminen an die C=C-Doppelbindungen führt zu einer Gelierung des ungesättigten Polyesters (siehe Kapitel 2.2.5), wodurch dieser in der Regel nicht weiter eingesetzt und charakterisiert werden kann. Trotz der Wahl des tertiären und sterisch gehinderten n-Phenyldiethanolamins konnte die Gelierung des ungesättigten Polyesters 41 nicht verhindert werden. Während der Polykondensation verfärbte sich die Schmelze, wie für aminhaltige Systeme typisch, von Gelb über Rot nach Braun [37] und gelierte bei bereits weit fortgeschrittener Polykondensation exotherm. Die Kombination aus Phosphor- und Stickstoff-haltigen flammeschützenden Synthesebausteinen wurde aufgrund dieser Ergebnisse nicht weiter verfolgt.

4.1.4 Konzept: Ungesättigte Polyesterharze auf Basis einer Kombinationen von DOPO-Itaconsäure-Addukt-Estern und Isobutylbis-(3-hydroxypropyl) phosphinoxid

Die Ergebnisse der separaten Betrachtung der beiden Flammschutzbausteine XP3700 und RF 1243 als Synthesebaustein für ungesättigte Polyester (siehe Abschnitt 4.1.2 und 4.1.3) zeigten, dass das Erreichen der angestrebten Ziele bei alleiniger Verwendung dieser Flammschutzbausteine nicht möglich war. Beide Bausteine zeigten hierbei Vor- und Nachteile. XP3700 erweicht das Harz aufgrund der hohen Anzahl an Kettenatomen sehr stark (Absenkung der Glasübergangstemperatur), lässt sich aber einfach und schnell in den ungesättigten Polyester einbauen (vergleiche Abbildung 4-17). RF1243 ist deutlich schwerer zu kondensieren (vergleiche Abbildung 4-22), zeigt jedoch eine hervorragende Wirkung in Bezug zur Brandfestigkeit. Aus diesem Grund wurden 25 ungesättigte Polyester untersucht, in denen die beiden Flammschutzbausteine miteinander kombiniert zum Einsatz kamen. Um die Eigenschaften der ungesättigten Polyester, der Harze und der Werkstoffe daraus auf die festgelegten Zielwerte (MARHE <60 kW/m² und T_g >80 °C, bei gleichzeitig guter Verarbeitbarkeit zu Handlaminaten) einzustellen, wurden die Flammschutzbausteine mit weiteren Standard- und Spezial-Diolkomponenten (siehe Abbildung 2-6 und Abbildung 2-7) kombiniert. Tabelle 4-20 gibt eine Übersicht über die untersuchten ungesättigten Polyester.

Tabelle 4-20: Übersicht der Harzformulierungen auf Basis einer Kombination aus den Flammenschutzbausteinen RF1243 und XP3700

UP- / Harz-Nr.	Zusammensetzung	P-Gehalt [Ma.-%]
42	FS ₁ NPG _{0,1} RF1243 _{0,6} XP3700-HPN _{0,35}	6,19
43	FS ₁ HPN _{0,1} PG _{0,1} RF1243 _{0,4} XP3700-Komp. _{0,4}	5,88
44	FS ₁ NPG _{0,2} RF1243 _{0,4} XP3700 _{0,4}	5,46
45	FS ₁ NPG _{0,4} RF1243 _{0,3} XP3700 _{0,3}	4,81
46	FS ₁ RF1243 _{0,5} XP3700 _{0,5}	5,95
47	FS ₁ NPG _{0,3} RF1243 _{0,4} XP3700 _{0,3}	5,44
48	FS ₁ PG _{0,1} RF1243 _{0,4} XP3700 _{0,5}	5,51
49	FS ₁ PG _{0,1} RF1243 _{0,3} XP3700 _{0,6}	5,07
50	FS ₁ NPG _{0,2} DPG _{0,2} RF1243 _{0,3} XP3700 _{0,3}	4,74
51	FS ₁ NPG _{0,1} DPG _{0,3} RF1243 _{0,3} XP3700 _{0,3}	4,7
52	FS ₁ DPG _{0,3} RF1243 _{0,35} XP3700 _{0,35}	5,04
53	FS ₁ TCD-DM _{0,5} RF1243 _{0,25} XP3700 _{0,25}	3,89
54	FS ₁ TCD-DM _{0,4} RF1243 _{0,3} XP3700 _{0,3}	4,39
55	FS ₁ TCD-DM _{0,3} RF1243 _{0,35} XP3700 _{0,35}	4,84
56	FS ₁ Isosorbid _{0,5} RF1243 _{0,25} XP3700 _{0,25}	4,41
57	FS ₁ Isosorbid _{0,4} RF1243 _{0,3} XP3700 _{0,3}	4,61
58	FS ₁ Isosorbid _{0,34} RF1243 _{0,34} XP3700 _{0,34}	5,06
59	FS ₁ Isosorbid _{0,3} TCD-DM _{0,1} RF1243 _{0,3} XP3700 _{0,3}	4,56
60	FS ₁ Dianol 320 _{0,2} NPG _{0,2} RF1243 _{0,4} XP3700 _{0,2}	4,76
61	FS ₁ Dianol 320 _{0,1} NPG _{0,3} RF1243 _{0,4} XP3700 _{0,2}	5,06
62	FS _{0,5} ITS-DOPO _{0,5} DPG _{0,4} NPG _{0,5} RF1243 _{0,2}	6,28
63	FS _{0,5} ITS-DOPO _{0,5} DPG _{0,2} NPG _{0,5} PG _{0,2} RF1243 _{0,2}	6,5
64	MSA _{0,5} ITS-DOPO _{0,5} DPG _{0,1} NPG _{0,3} PG _{0,2} Isosorbid _{0,3} RF1243 _{0,3}	6,95
65	MSA _{0,5} ITS-DOPO _{0,5} NPG _{0,3} PG _{0,2} Isosorbid _{0,3} RF1243 _{0,3}	7,22

Der erste ungesättigte Polyester dieser Reihe (ungesättigter Polyester 42 (FS₁ NPG_{0,1} RF1243_{0,6} XP3700-HPN_{0,35})) stellt eine Kombination der besten Einzelformulierungen für XP3700 und RF 1243 dar. Dieser ungesättigte Polyester enthält als Flammenschutzbausteine das XP3700-HPN und RF1243. XP3700-HPN wurde ausgewählt, da es sich im ungesättigten Polyester 13 (FS_{1,7} XP3700-HPN_{0,444} XP3700_{0,656} PG_{0,3} NPG_{0,3}) als besonders kondensationsaktive Verbindung

bewiesen hat und gleichzeitig eine niedrige Schmelzviskosität erzielt werden konnte. RF1243 ist in diesem ungesättigten Polyester mit einem sehr hohen Anteil (0,6 mol je Repetiereinheit) enthalten, um vor allem eine sehr hohe Flammfestigkeit zu erzielen. Der Phosphorgehalt dieses ungesättigten Polyesters beträgt 6,19 Ma.-% und ist somit im Vergleich zu den weiteren ungesättigten Polyestern sehr hoch. Als zusätzliches Diol enthält dieser ungesättigte Polyester NPG, welches vor allem eine hohe Vernetzungsdichte und somit eine hohe Glasübergangstemperatur sicherstellen sollte. Zudem hat sich in den vorhergegangenen ungesättigten Polyestern NPG stets als guter Kondensationspartner erwiesen. Die Synthese des ungesättigten Polyesters und die Herstellung des Reaktivharzes verliefen erwartungsgemäß ohne Komplikationen. Die Verarbeitungseigenschaften dieses ungesättigten Polyesterharzes ließen eine Herstellung von Laminaten oder Füllplatten jedoch nicht zu, da sich das eingesetzte ATH nicht stabil eindispersieren ließ und unmittelbar nach Abschalten des Dispergierers sedimentierte. Dieses Verhalten ist auf den hohen Anteil an RF1243 zurückzuführen, wodurch die Polarität des Harzes gegenüber Standardharzen stark erhöht und die Verträglichkeit zu ATH deutlich verschlechtert wurde. Aus diesem Grund wurde für die folgenden ungesättigten Polyester der Maximalanteil an RF1243 auf 0,5 mol je Repetiereinheit begrenzt. Es musste davon ausgegangen werden, dass eine ausreichende Flammfestigkeit nur mit Hilfe von zusätzlichem ATH erreicht werden kann und die Kompatibilität der Harze zu ATH daher sichergestellt werden muss.

Der ungesättigte Polyester 43 (FS₁ HPN_{0,1} PG_{0,1} RF1243_{0,4} XP3700-Komp._{0,4}) stellt ebenfalls eine Kombination der besten Einzelformulierungen (molarer Anteil der Flammschutzmittel) dar, wobei in dieser Formulierung anstelle des XP3700-HPN die bereits beschriebene Kombination der verschiedenen XP3700-Typen (als XP3700-Komp., siehe Abbildung 4-18) eingesetzt wurde. Der Einsatz der phosphorhaltigen Komponenten XP3700-Komp. und RF1243 erfolgte in diesem ungesättigten Polyester äquimolar (je 0,4 mol je Repetiereinheit). Als weitere Diole sind HPN und PG jeweils zu gleichen Teilen enthalten, um die Verarbeitungseigenschaften sicherzustellen und eine gute Styrolverträglichkeit zu erreichen. Die Harzeigenschaften sind in Bezug auf die Verarbeitbarkeit der styrolisch/methylmethacrylatischen Lösung sehr gut, so dass qualitativ gute Lamine hergestellt werden konnten.

Tabelle 4-21: Vergleich der Brandfestigkeiten der Handlamine aus UP 43 mit 150 und 200 phr ATH (A= 88,4 mm², Wärmestrahlung: 50 kW/m²)

Laminat	UP-Nr.	ATH-Gehalt	m [g]	d [mm]	TTI [s]	HRRp [kW/m ²]	MARHE [kW/m ²]	THR [MJ/m ²]	TSR [m ² /m ²]	Δm [%]
8	43	150 phr	135,41	8,1	97	149	64	84,1	2100	35
9	43	150 phr	141,43	8,1	123	150	80	138,0	1950	37
10	43	200 phr	161,26	8,8	168	123	69	133,9	2000	35
11	43	200 phr	158,54	8,8	164	103	48	80,3	1100	35

Laminat 11 (ungesättigtes Polyesterharz 43) lieferte eine ausgezeichnete Brandfestigkeit mit einem MARHE-Wert von 48 kW/m² (siehe Tabelle 4-21). Die guten Ergebnisse dieses Laminates konnten jedoch nicht durch Laminat 10 (Wiederholungsmessung) bestätigt werden. Die Ergebnisse zeigen aber deutlich, dass die Brandfestigkeit dieses Werkstoffs bereits nah am Erreichen der formulierten Ziele (MARHE <60 kW/m²) liegt. Die Glasübergangstemperatur des vollständig ausgehärteten ungesättigten Polyesterharzes ist mit ca. 117 °C für die angestrebte Anwendung (Karosseriebauteile für Schienenfahrzeuge) ausreichend. Im Vergleich zu den Laminaten 8 und 9 unterscheiden sich die Brandfestigkeiten nicht im erwarteten Maße. Dies ist auf die unterschiedliche Zusammensetzung des Reaktivverdünners zurückzuführen. Die Lamine 8 und 9 enthalten nur 50 Ma.-% Styrol als Reaktivverdünner, während in Laminat 10 und 11, wie bereits beschrieben, eine Mischung aus Styrol und Methylmethacrylat (50% Styrol/10% MMA) eingesetzt wurde. Dieser Unterschied wird auch in der Glasübergangstemperatur der Lamine sichtbar. Die Lamine 8/9 zeigen in der DMA eine Glasübergangstemperatur von 125 °C im vollständig ausgehärteten Zustand, die somit 8 K höher liegt als bei den Laminaten 10/11 (siehe Abbildung 4-23).

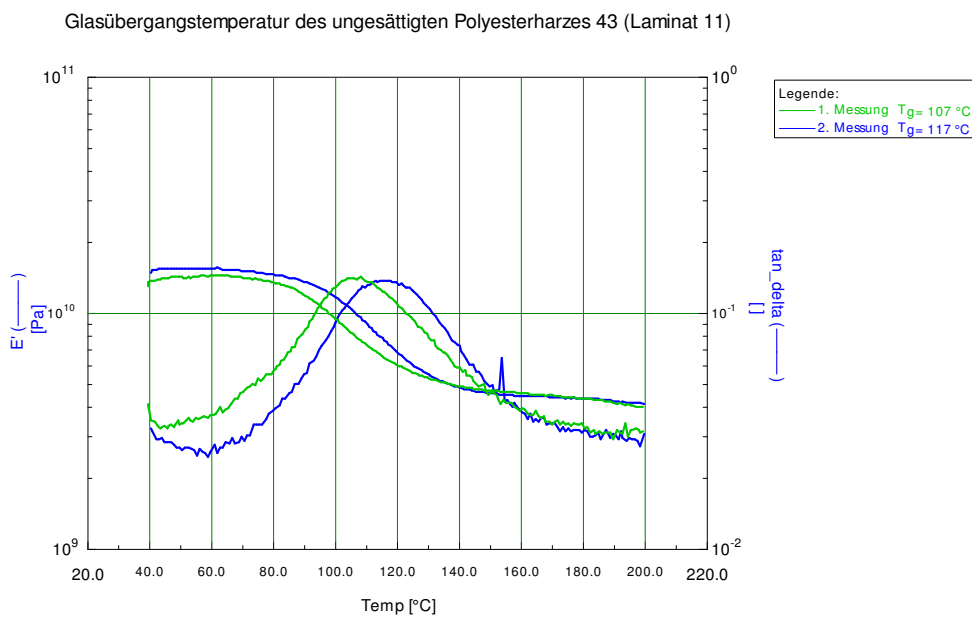


Abbildung 4-23: Glasübergangstemperatur des ungesättigten Polyesterharzes 43 (Laminat 11, Härtung: 12h bei 25 °C, 1h bei 80 °C und 2h bei 120 °C)

Aufgrund der nur begrenzten Verfügbarkeit des Bausteins XP3700-Komp. wurde im ungesättigten Polyester 44 (FS₁ NPG_{0,2} RF1243_{0,4} XP3700_{0,4}) versucht, diesen durch den Standardbaustein XP3700 auszutauschen. Gleichzeitig wurde als weiteres Diol nur noch NPG eingesetzt, um die potenzielle großtechnische Umsetzung des ungesättigten Polyesters zu erleichtern (möglichst wenige verschiedene Komponenten). Das erhaltene Harz ließ sich mäßig gut zu Handlaminaten verarbeiten, da sich die Fasern nur schwer benetzen ließen.

Die im Cone-Kalorimeter ermittelte Brandfestigkeit der hergestellten Lamine ist in Tabelle 4-22 dargestellt.

Tabelle 4-22: Vergleich der Brandfestigkeiten der Handlamine aus UP 44 mit 150 und 200 phr ATH (A= 88,4 mm², Wärmestrahlung: 50 kW/m²)

Laminat	UP-Nr.	ATH-Gehalt	m [g]	d [mm]	TTI [s]	HRRp [kW/m ²]	MARHE [kW/m ²]	THR [MJ/m ²]	TSR [m ² /m ²]	Δm [%]
12	44	150 phr	112,26	7,5	122	136	68	73,1	1032	35
13	44	150 phr	107,7	5,7	91	161	75	76,4	1743	34
14	44	200 phr	110,05	8,2	148	144	87	70,7	1254	35
15	44	200 phr	110,49	6,7	135	114	59	76,7	1678	36

Die Lamine 12/13 bzw. 14/15 unterscheiden sich nur durch die Oberflächengüte der Lamine. Auffällig ist, dass die ermittelten Brandfestigkeiten dieser Lamine sehr stark schwanken. Hier zeigt sich deutlich, dass die Oberflächengüte der Proben im Cone-Kalorimeter die Ergebnisse deutlich, wie in der Literatur beschrieben [38], beeinflusst. Eine homogene und ebene Probenoberfläche ist für die Reproduzierbarkeit der Cone-Kalorimeterergebnisse von sehr großer Bedeutung. Dies ist jedoch aufgrund des hohen manuellen Arbeitsanteils und der hohen Viskosität der gefüllten Harze beim Handlaminierverfahren nicht immer zu realisieren. Die Glasübergangstemperatur der Lamine liegt in einem Bereich von 97 bis 106 °C. Dies ist für die angestrebte Anwendung ausreichend, sollte aber dennoch weiter erhöht werden.

In den ungesättigten Polyestern 45 bis 49 wurde das Verhältnis von RF1243 zu XP3700 angepasst, um einen möglichst guten Kompromiss aus Verarbeitbarkeit und Brandfestigkeit zu finden. In dieser Reihe wurden daher die molaren Anteile je Repetiereinheit der Flammschutzkomponenten in Verbindung mit NPG bzw. PG variiert und vergleichend mittels Cone-Kalorimetrie untersucht. Hierzu wurde zunächst an der äquimolaren Zusammensetzung in Bezug auf die Flammschutzbausteine festgehalten (UP 45: FS₁ NPG_{0,4} RF1243_{0,3} XP3700_{0,3}; UP46: FS₁ RF1243_{0,5} XP3700_{0,5}) und in den drei weiteren ungesättigten Polyestern stichpunktartig die Zwischenstufen untersucht. Alle Polykondensationsreaktionen konnten mit guten Zielparametern (Säurezahl ca. 25 mg KOH/g, möglichst niedrige Schmelzviskosität) beendet werden und unterschieden sich im Reaktionsverlauf nur unwesentlich. Einzige Ausnahme war die Synthese des ungesättigten Polyesters 47 (FS₁ NPG_{0,3} RF1243_{0,4} XP3700_{0,3}). Bei diesem ungesättigten Polyester konnte lediglich eine leicht erhöhte Säurezahl von 40 mg KOH/g erreicht werden, während die anderen ungesättigten Polyester bis zu einer Säurezahl von ca. 25 mg KOH/g kondensiert werden konnten. Die Schmelzviskosität aller ungesättigten Polyester lag bei Kondensationsende zwischen 1300 und 1700 mPas bei 150 °C (6000 –

8000 1/s). Aufgrund der stark abweichenden Säurezahl (trotz Wiederholungsversuche) musste der ungesättigte Polyester 47 für den weiteren Vergleich verworfen werden. Ursächlich für die hohe Säurezahl ist der höhere molare Anteil an RF1243 (geringere Kondensationsneigung). Zum besseren Vergleich sind auch die Ergebnisse der Lamine 13/14 in der Tabelle 4-23 erneut aufgeführt, da sie sich entsprechend in diese Reihenuntersuchung eingliedern. Von allen Laminen wurden Doppelbestimmungen durchgeführt. Aufgrund der besseren Übersichtlichkeit enthält die folgende Tabelle jedoch nur die jeweils schlechteren Ergebnisse (konservativer Bewertungsansatz).

Tabelle 4-23: Vergleich der Brandfestigkeit von Handlaminen der ungesättigten Polyesterharze 44 bis 49 (Reaktivverdünnergehalt: 50 Ma.-% Styrol, 10 Ma.-% MMA, A= 88,4 mm², Wärmestrahlung: 50 kW/m²)

Laminat	UP-Nr.	ATH-Gehalt	m [g]	d [mm]	TTI [s]	HRRp [kW/m ²]	MARHE [kW/m ²]	THR [MJ/m ²]	TSR [m ² /m ²]	Δm [%]
16	45	150 phr	105,2	6	110	163	91	88,1	1316	34
13	44	150 phr	107,7	5,7	91	161	75	76,4	1743	34
17	46	150 phr	129,74	6	141	136	72	82,6	2365	36
18	48	150 phr	123,67	7	137	143	67	74,5	1872	35
19	49	150 phr	133,75	7	150	137	71	84,6	3248	36
20	45	200 phr	144,52	8,2	155	100	45	71,4	873	35
14	44	200 phr	110,05	8,2	148	144	87	70,7	1254	35
21	46	200 phr	154,33	8,5	153	113	52	78,5	1707	35
22	48	200 phr	139,82	7,8	138	178	68	87,8	2806	36
23	49	200 phr	132,18	7,4	121	134	68	87,2	4630	35

Bezüglich der Brandfestigkeit der Lamine erfüllen die Lamine 20 und 21 den angestrebten MARHE-Wert von < 60 kW/m² sicher. Die Glasübergangstemperatur dieser beiden Lamine liegt bei 111 °C für Laminat 20 und bei 93 °C für Laminat 21. Der Unterschied in der Glasübergangstemperatur dieser beiden Systeme ist auf den deutlich höheren Gehalt an XP3700 im ungesättigten Polyester 46 zurückzuführen, da die lange Diol-Kette das Netzwerk, wie bereits beschrieben, stark aufweicht. Der wesentlich höhere Phosphorgehalt im ungesättigten Polyester 46 zeigt in Bezug auf die Lamine 20 und 21 keine Vorteile. Vergleicht man jedoch die Lamine 16 und 17, so ist der Unterschied aufgrund des geringeren Phosphorgehalts in der Brandfestigkeit deutlich zu erkennen (geringer ATH-Anteil erlaubt differenzierte Betrachtung des Phosphoreinflusses), so dass der ungesättigte Polyester 46 zu bevorzugen ist. Als Konsequenz dieser Reihenuntersuchung wurde in den weiteren Formulierungen stets ein äquimolares Verhältnis zwischen RF1243 und XP3700

gewählt. Als verbesserungswürdig sind nach wie vor die Glasübergangstemperatur und die Verarbeitbarkeit der Harze anzusehen.

Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit wurde in den ungesättigten Polyestern 50 (FS₁ NPG_{0,2} DPG_{0,2} RF1243_{0,3} XP3700_{0,3}) und 51 (FS₁ NPG_{0,1} DPG_{0,3} RF1243_{0,3} XP3700_{0,3}) die Zusammensetzung der nicht-phosphorhaltigen Diole geändert. Hierzu wurde NPG (5 C-analoge Kettenatome) teilweise durch DPG (7 C-analoge Kettenatome) ersetzt. Hintergrund war die Senkung der Viskosität der ungesättigten Polyesterschmelze, woraus ebenfalls eine Senkung der Verarbeitungsviskosität der gefüllten ungesättigten Polyesterharze für die Herstellung der Handlamine resultieren sollte. Im ungesättigten Polyester 50 wurde hierzu der NPG-Anteil halbiert und im ungesättigten Polyester 51 nur noch ein Viertel des NPG-Anteils hinsichtlich des ungesättigten Polyesters 45, eingesetzt. Die Polykondensationsreaktion konnte im Vergleich zum ungesättigten Polyester 45 bis zu deutlich niedrigeren Säurezahlen (25 mg KOH/g für den ungesättigten Polyester 50 bzw. 26,4 mg KOH/g für den ungesättigten Polyester 51) geführt werden. Berücksichtigt man die niedrigere Säurezahl des ungesättigten Polyesters 50, so ist die Schmelzviskosität des ungesättigten Polyesters 50 mit 1385 mPas (150°C) gegenüber dem ungesättigten Polyester 45 (1572 mPas bei 150 °C) deutlich reduziert. Die Schmelzviskosität des ungesättigten Polyesters 51 betrug bei einer Säurezahl von 26,4 mg KOH/g 2950 mPas (150 °C) im Vergleich zu 1572 mPas (150 °C) bei einer Säurezahl von 25 mg KOH/g für den ungesättigten Polyester 45, so dass für den ungesättigten Polyester 51 keine Reduzierung der Schmelzviskosität gegenüber dem ungesättigten Polyester 45 erreicht werden konnte. Im ungesättigten Polyester 52 (FS₁ DPG_{0,3} RF1243_{0,35} XP3700_{0,35}) wurde hingegen nur DPG als weiteres nicht-phosphorhaltiges Diol verwendet und vollständig auf NPG und andere Diole verzichtet. Auch bei dieser Formulierung (1155 mPas bei 150 °C, Säurezahl= 27,5 mg KOH/g) wurden bessere Kondensationsparameter als beim ungesättigten Polyester 45 erreicht.

Vergleicht man die Verarbeitbarkeit der Harze miteinander, so lässt sich das ungesättigte Polyesterharz 50 im Vergleich zum ungesättigten Polyesterharz 45 deutlich leichter verarbeiten. Auch das ungesättigte Polyesterharz 52 ließ sich sehr gut verarbeiten und zeigte eine vergleichbare Verarbeitbarkeit wie Harz 50. Dies betrifft vor allem das Tränkverhalten der Harze, wodurch die Laminatqualität im Vergleich zum Laminat des Harzes 45 deutlich gesteigert und ein homogeneres Laminat hergestellt werden konnte.

Die Brandfestigkeit der vier ungesättigten Polyester 45, 50, 51 und 52 (siehe Tabelle 4-24) unterscheidet sich nur geringfügig, wobei das Zusammenwirken des ATHs mit den Phosphorkomponenten im ungesättigten Polyesterharz 45 für 200 phr ATH vorteilhaft zu sein scheint. Das Zielkriterium MARHE <60 kW/m² kann mit den ungesättigten Polyesterharzen 50 und 51 nicht sicher erreicht werden. Vergleicht man die ungesättigten Polyesterharze 50 und 51 direkt miteinander,

kann, abgesehen von leichten Differenzen, die auf die Messgenauigkeit des Cone-Kalorimeters zurückzuführen sind, kein Unterschied festgestellt werden. Gleiches gilt auch für die Laminat 26 und 29, die aus dem ungesättigten Polyesterharz 52 hergestellt wurden. Die Glasübergangstemperatur der vollständig ausgehärteten Laminat aus den ungesättigten Polyesterharzen 50 bis 52 liegt bei ca. 110 °C. Ein Unterschied zwischen den einzelnen ungesättigten Polyestern lässt sich bezüglich der Glasübergangstemperatur nicht feststellen (siehe Abbildung 4-24).

Tabelle 4-24: Vergleich der Brandfestigkeit der Laminat der ungesättigten Polyesterharze 50, 51 und 45 (Reaktivverdünner: 50 Ma.-% Styrol, 10 Ma.-% MMA, A= 88,4 mm², Wärmestrahlung: 50 kW/m²)

Laminat	UP-Nr.	ATH-Gehalt	m [g]	d [mm]	TTI [s]	HRRp [kW/m ²]	MARHE [kW/m ²]	THR [MJ/m ²]	TSR [m ² /m ²]	Δm [%]
16	45	150 phr	105,2	6	110	163	91	88,1	1316	34
24	50	150 phr	132,01	7	146	158	72	86	2228	38
25	51	150 phr	140,59	7,4	160	151	78	116,3	2564	38
26	52	150 phr	129,87	7	128	151	72	81,7	1830	36
20	45	200 phr	144,52	8,2	155	100	45	71,4	873	35
27	50	200 phr	148,53	7	175	119	62	91,1	1343	35
28	51	200 phr	167,79	9,2	188	128	58	102,4	954	35
29	52	150 phr	154,87	8	142	120	60	106	1110	37

Vergleich der Glasübergangstemperaturen der ungesättigten Polyesterharze 45, 50, 51 und 52

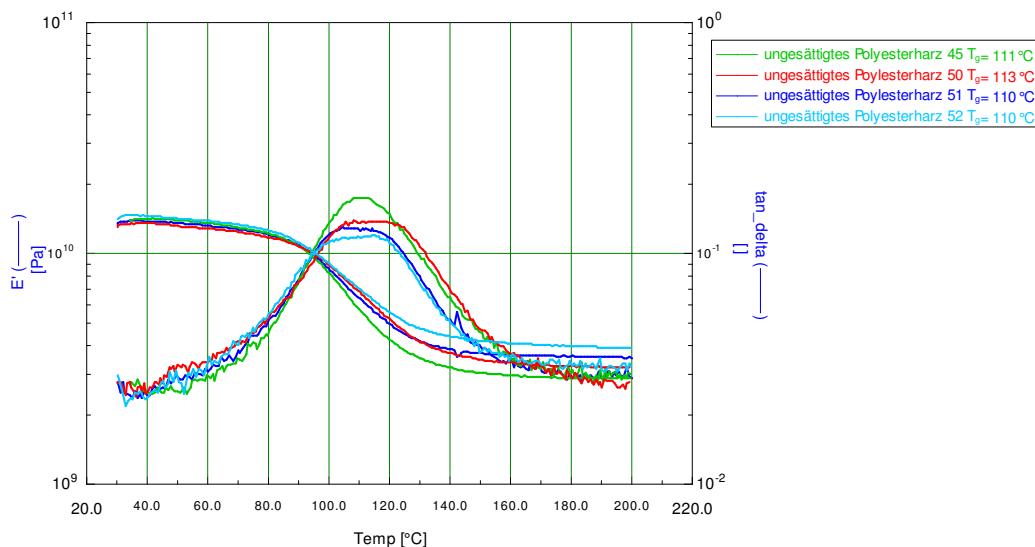


Abbildung 4-24: Vergleich der Glasübergangstemperaturen der ungesättigten Polyester 45 (Laminat 16), 50 (Laminat 24), 51 (Laminat 25) und 52 (Laminat 26) (vollständig ausgehärtet)

Durch die Versuche mit den ungesättigten Polyestern 50 bis 52 konnte gezeigt werden, dass die Verarbeitungsviskosität von der Schmelzviskosität des Harzes stark beeinflusst wird und durch die Anpassung der nicht-phosphorhaltigen Diole in Grenzen eingestellt werden kann. Hierdurch sind bei

Verwendung vergleichbarer Diole (ähnlich lange Hauptketten, ähnliche Substituenten) nur geringe Einbußen in Bezug auf die Brandfestigkeit zu erwarten und die Glasübergangstemperaturen bleiben nahezu konstant.

Die Glasübergangstemperaturen von ungesättigten Polyestern lassen sich erfahrungsgemäß [15] durch die Verwendung kettensteifer Diole, wie zum Beispiel aliphatischen Ringstrukturen, erhöhen (vergleiche auch Cyclohexandimethanol, Abbildung 4-20). In den ungesättigten Polyestern 53 bis 55 wurde dieser Ansatz durch den Baustein Tricyclodecandimethanol (TCD-DM) verfolgt. TCD-DM liegt technisch als Isomerengemisch vor (zahlreiche Stereo- und Konstitutionsisomere), weshalb die Struktur in Abbildung 4-25 nur schematisch dargestellt werden kann.

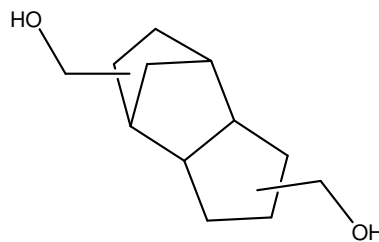


Abbildung 4-25: Schematische Darstellung der Struktur des Tricyclodecandimethanols TCD-DM

In den ungesättigten Polyestern 53 bis 55 wurde nur TCD-DM als nicht-phosphorhaltiges Diol eingesetzt, wodurch eine deutliche Steigerung der Glasübergangstemperatur der vernetzten ungesättigten Polyesterharze erwartet wurde. Im Rahmen dieser Versuchsreihe wurden drei unterschiedliche Anteile an TCD-DM ausgewählt und in den ungesättigten Polyestern untersucht. Der ungesättigte Polyester 53 enthält 0,5 mol TCD-DM je Repetiereinheit, der ungesättigte Polyester 54 0,4 mol je Repetiereinheit und der ungesättigte Polyester 55 0,3 mol je Repetiereinheit. Vervollständigt wurde die Zusammensetzung des Diolanteils in den ungesättigten Polyestern durch die phosphorhaltigen Diolen RF1243 und XP3700, die äquimolar zu einander eingesetzt wurden.

Die Kondensation der drei ungesättigten Polyester verlief ohne Auffälligkeiten und es konnten Säurezahlen von ca. 25 mg KOH/g erreicht werden. Die Viskosität der ungesättigten Polyester ist im Vergleich zu den vorangegangenen ungesättigten Polyestern etwas erhöht (2600 - 4600 mPas bei 150 °C), was auf den sehr steifen Baustein TCD-DM zurückgeführt werden kann.

Tabelle 4-25: Vergleich der Brandfestigkeiten der Handlamine der ungesättigten Polyesterharze 53 bis 55 (Reaktivverdünner: 50 Ma.-% Styrol, 10 Ma.-% MMA, A= 88,4 mm², Wärmestrahlung: 50 kW/m²)

Laminat	UP-Nr.	ATH-Gehalt	m [g]	d [mm]	TTI [s]	HRRp [kW/m ²]	MARHE [kW/m ²]	THR [MJ/m ²]	TSR [m ² /m ²]	Δm [%]
30	53	150 phr	128,96	6,8	116	181	77	89,8	2141	36
31	54	150 phr	107,3	5,4	100	185	73	67,3	1703	34
32	55	150 phr	124,44	7,5	128	153	76	86,5	2225	37
33	53	200 phr	147,19	7,5	135	125	63	100,3	2138	36
34	54	200 phr	130,84	7,1	185	142	62	52,8	1190	34
35	55	200 phr	135,69	7	153	138	65	84,1	746	33

In Bezug auf die Brandfestigkeit der Lamine lässt sich kein Unterschied zwischen den ungesättigten Polyester feststellen, obwohl der Phosphorgehalt von 3,89 Ma.-% (ungesättigter Polyester 53 (FS₁ TCD-DM_{0,5} RF1243_{0,25} XP3700_{0,25})) auf 4,84 Ma.-% (ungesättigter Polyester 55 (FS₁ TCD-DM_{0,3} RF1243_{0,35} XP3700_{0,35})) im ungesättigten Polyester steigt (siehe Tabelle 4-25). Die erwünschte Steigerung der Glasübergangstemperatur konnte anhand der DMA-Messung bestätigt werden (siehe Abbildung 4-26). Das ungesättigte Polyesterharz 53 mit 0,5 mol TCD-DM je Repetiereinheit weist mit 132 °C erwartungsgemäß die höchste Glasübergangstemperatur bei vollständiger Aushärtung auf. Diese liegt 10 K höher als die des ungesättigten Polyesterharzes 54 (FS₁ TCD-DM_{0,4} RF1243_{0,3} XP3700_{0,3}) und 17 K höher als die des Harzes 55. Im Vergleich zum ungesättigten Polyesterharz 45 konnte die Glasübergangstemperatur um 20 K gesteigert werden. Die Brandfestigkeit ist im Vergleich zum ungesättigten Polyesterharz 45 verringert und der Grenzwert von 60 kW/m² wird um 2 bis 5 kW/m² (200 phr ATH) knapp überschritten.

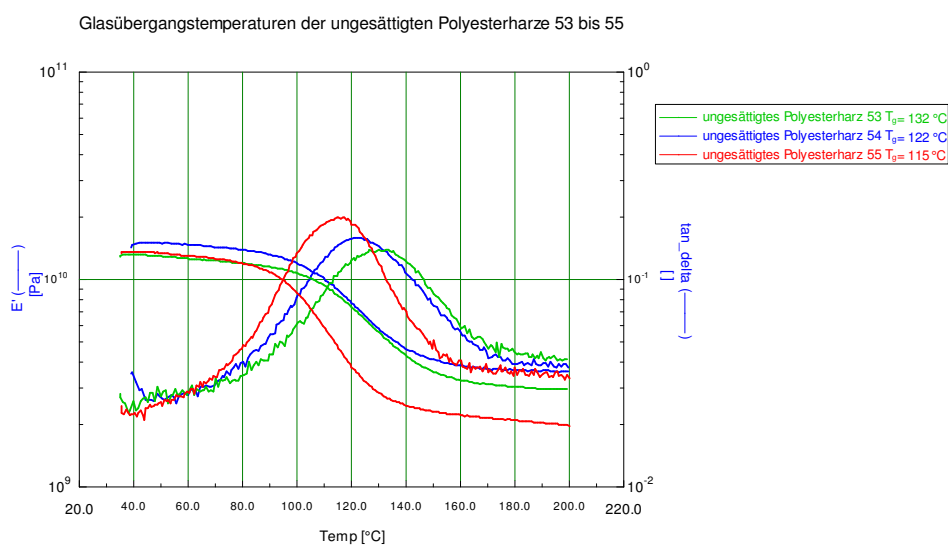


Abbildung 4-26: Vergleich der Glasübergangstemperaturen für nachgehärtete Handlamine auf Basis der ungesättigten Polyesterharze 53 bis 55 (0,5 - 0,3 mol TCD-DM je Repetiereinheit)

Ein weiterer Baustein, der die Glasübergangstemperatur erhöht, ist Isosorbid (ISOS, siehe Abbildung 4-27). Isosorbid ist ein Zuckerderivat und kann als nachwachsender Rohstoff angesehen werden, was im Falle einer großtechnischen Umsetzung Imagevorteile für den Produzenten ergeben könnte.

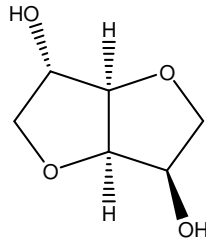


Abbildung 4-27: Strukturformel des Isosorbids

Dieser Baustein wurde in analoger Weise zum TCD-DM (ungesättigte Polyester 53 bis 55) in drei ungesättigten Polyestern untersucht. Der ungesättigte Polyester 56 enthält 0,5 mol Isosorbid je Repetiereinheit, der ungesättigte Polyester 57 0,4 mol Isosorbid je Repetiereinheit und der ungesättigte Polyester 58 0,34 mol Isosorbid je Repetiereinheit. Die Kondensation dieser drei ungesättigten Polyester verlief sehr langsam. Die angestrebten Abbruchkriterien (Viskosität <4000 mPas bei 150 °C und Säurezahl ca. 25 mg KOH/g) konnten nicht erreicht werden, da die Säurezahl nach vielen Stunden bei 190 °C (Temperatur der Schmelze) nicht mehr weiter gefallen ist. Lediglich der ungesättigte Polyester 57 (FS₁ Isosorbid_{0,4} RF1243_{0,3} XP3700_{0,3}) konnte bis zu akzeptablen Werten für Säurezahl und Viskosität geführt werden (SZ= 28 mg KOH/g, η =3527 mPas (150 °C, 2507 1/s)). Der erhaltene ungesättigte Polyester ließ sich jedoch nur sehr schwer in Styrol und MMA lösen und war zweiphasig, wobei die MMA-Phase deutlich harzreicher (visueller Eindruck) war. Diese Zweiphasigkeit erhöhte sich weiter bei der Zugabe des ATH, wodurch die Viskosität der Laminiermischung sehr stark erhöht wurde. Aufgrund dieses Verhaltens konnte nur ein Füllgrad von 150 phr ATH erreicht werden. Die Imprägnierung der Glasgelege gestaltete sich ebenfalls sehr schwierig, da das Tränkungsverhalten der Imprägniermischung sehr schlecht war. Das erhaltene Laminat wurde dennoch mittels Cone-Kalorimetrie und DMA untersucht. Die DMA-Messung ergab eine Glasübergangstemperatur von 120 °C und ist somit deutlich höher als beim ungesättigten Polyesterharz 45 (FS₁ NPG_{0,4} RF1243_{0,3} XP3700_{0,3}). Auch die Brandergebnisse sind deutlich besser als beim ungesättigten Polyesterharz 45 (siehe Tabelle 4-26), vor allem, wenn man berücksichtigt, dass lediglich 150 phr ATH verwendet wurden. Dieser Versuch zeigt, dass Isosorbid neben der Erhöhung der Glasübergangstemperatur auch eine Steigerung der Brandfestigkeit im Vergleich zu NPG (ungesättigter Polyester 45) bewirkt. Isosorbid wurde daher in Mischung mit anderen Diolen, die bessere Kondensations- und Verarbeitungseigenschaften zeigen, weiter untersucht, um die Vorteile dieses Bausteins zu nutzen und die negativen Einflüsse zu relativieren. Die Verwendung von Isosorbid als einziges nicht-phosphorhaltiges Diol scheint nach diesen Ergebnissen wenig erfolgversprechend zu

sein. Die ungesättigten Polyester 56 (FS₁ Isosorbid_{0,5} RF1243_{0,25} XP3700_{0,25}) und 58 (FS₁ Isosorbid_{0,34} RF1243_{0,34} XP3700_{0,34}) wurden im Folgenden verworfen.

Tabelle 4-26: Vergleich der Brandfestigkeit von Handlaminaten der ungesättigten Polyesterharze 46 und 55 (Reaktivverdünner: 50 Ma.-% Styrol, 10 Ma.-% MMA)

Laminat	UP-Nr.	ATH-Gehalt	m [g]	d [mm]	TTI [s]	HRRp [kW/m ²]	MARHE [kW/m ²]	THR [MJ/m ²]	TSR [m ² /m ²]	Δm [%]
20	45	200 phr	144,52	8,2	155	100	45	71,4	873	35
16	45	150 phr	105,2	6	110	163	91	88,1	1316	34
36	57	150 phr	147,19	8	152	134	55	80,9	1725	36

Im ungesättigten Polyester 59 (FS₁ Isosorbid_{0,3} TCD-DM_{0,1} RF1243_{0,3} XP3700_{0,3}) wurden die beiden kettensteifen, nicht-phosphorhaltigen Bausteine TCD-DM (siehe Abbildung 4-25) und Isosorbid (siehe Abbildung 4-27) miteinander kombiniert, um eine möglichst hohe Glasübergangstemperatur zu erreichen. Beide Bausteine zeigten zudem bisher gute Eigenschaften in Bezug zur Brandfestigkeit der ungesättigten Polyester, so dass auch diese gegenüber den bisherigen ungesättigten Polyestern erhöht sein sollte. Die Verarbeitbarkeit des ungesättigten Polyesterharzes auf Basis des ungesättigten Polyesters 59 konnte im Vorfeld nicht abgeschätzt werden, da beide Bausteine bereits zu schwer verarbeitbaren, ungesättigten Polyesterharzen führten. Die Polykondensation des ungesättigten Polyesters 59 verlief ohne weitere Auffälligkeiten, so dass die Abbruchparameter mit einer Säurezahl von 32 mg KOH/g und einer Schmelzeviskosität von 2418 mPas (bei 150 °C und 4000 1/s) zwar in Bezug auf die Säurezahl nicht erreicht werden konnten, jedoch noch in einem vertretbaren Rahmen liegen. Die Herstellung der Reaktivharzlösung aus diesem ungesättigten Polyester mit 50 Ma.-% Styrol und 10 Ma.-% MMA war sehr langwierig, da aufgrund der Kaltstyrolisierung nur eine geringe Oberfläche zum Lösen zur Verfügung stand und die Löslichkeit des ungesättigten Polyesters im Vergleich zu anderen ungesättigten Polyestern eher schlecht war. Auffällig war zudem, dass sich zunächst eine harzreiche Reaktivverdünnerphase auf dem ungelösten ungesättigten Polyester bildete, während sich nahezu ‚reiner‘ Reaktivverdünner als oberste Phase abtrennte. Dieses Phänomen ist auf die im Vergleich zu Standard-ungesättigten Polyestern stark verschobene Polarität (aliphatische Ringe und hoher Phosphoranteil) in diesem ungesättigten Polyester zurückzuführen. Mit Fortschreiten des Lösungsprozesses verringerte sich die ‚reine‘ Reaktivverdünnerschicht und es konnte eine vollständig homogene und einphasige Lösung erhalten werden. Dieses Phänomen könnte für eine spätere technische Umsetzung jedoch problematisch werden, da in der Industrie die Kaltstyrolisierung zu zeit- und kostenintensiv ist. Eine Heißstyrolisierung mit diesem System könnte schnell zu einer physikalischen Gelierung des Ansatzes (Mischungslücke zwischen heißer Polyesterschmelze und kaltem Reaktivverdünner) aufgrund der schlechten Löslichkeit im Reaktivverdünner führen (vergleiche Abschnitt 6.1.1). Dieses Verhalten könnte jedoch in der Industrie gelöst werden, indem der

ungesättigte Polyester in kleinen Portionen beziehungsweise sehr langsam in die möglichst vorgewärmte Reaktivverdünnermischung unter starkem Rühren eingeleitet wird.

Die Laminatherstellung aus diesem ungesättigten Polyesterharz war, entgegen der zuvor erwarteten Komplikationen, einfach. Das Reaktivharz tränkte die Glasfasern zügig und konnte gut entlüftet werden. Die Viskosität der Laminiermischung konnte durch Zugabe von Dispergieradditiven gering gehalten werden. Die erhaltenen Lamine mit einem Füllstoffgehalt von 150 und 200 phr ATH je 100 phr Harz wurden mittels Cone-Kalorimeter und DMA charakterisiert. Die Ergebnisse der Brandfestigkeitsbestimmung sind in Tabelle 4-27 zusammengefasst. Als Vergleich wurde zudem der bisher flammfesteste ungesättigte Polyester 45 diesen ungesättigten Polyestern gegenübergestellt.

Tabelle 4-27: Vergleich der Brandfestigkeit von Handlaminaten der ungesättigten Polyesterharze 45 und 59 (Reaktivverdünner: 50 Ma.-% Styrol, 10 Ma.-% MMA, A= 88,4 mm², Wärmestrahlung: 50 kW/m²)

Laminat	UP-Nr.	ATH-Gehalt	m [g]	d [mm]	TTI [s]	HRRp [kW/m ²]	MARHE [kW/m ²]	THR [MJ/m ²]	TSR [m ² /m ²]	Δm [%]
16	45	150 phr	105,2	6	110	163	91	88,1	1320	34
37	59	150 phr	134,5	8	113	140	63	95,5	1850	36
20	45	200 phr	144,5	8,2	155	100	45	71,4	870	35
38	59	200 phr	195,8	12	161	103	43	123,3	1230	39

Die, für den ungesättigten Polyester 59, erwartete gesteigerte Brandfestigkeit im Vergleich zum ungesättigten Polyester 45 ist besonders bei den Laminaten mit 150 phr ATH zu erkennen. Die Charakterisierung des Laminats 37 auf Basis des ungesättigten Polyesterharzes 59 ergab einen MARHE-Wert von 63 kW/m² und liegt somit nur knapp über dem angestrebten Wert von 60 kW/m². Die Bestimmung der Brandfestigkeit für das Laminat 38 mit 200 phr ATH ergab im Vergleich zum Laminat 20 (ungesättigter Polyester 45) vergleichbare Ergebnisse, so dass der erwartete Unterschied zwischen den beiden ungesättigten Polyestern nicht gefunden werden konnte. Ausschlaggebend für die Synthese des ungesättigten Polyesters 59 war jedoch die Erhöhung der Glasübergangstemperatur. Hier sollte sich durch die kettensteiferen, nicht-phosphorhaltigen Diole ein deutlicher Vorteil gegenüber dem ungesättigten Polyester 45 zeigen. Die Ergebnisse der DMA-Messung sind in Abbildung 4-28 für die Lamine mit 150 phr ATH dargestellt.

Vergleich der Glasübergangstemperaturen der ungesättigten Polyesterharze 45 und 59

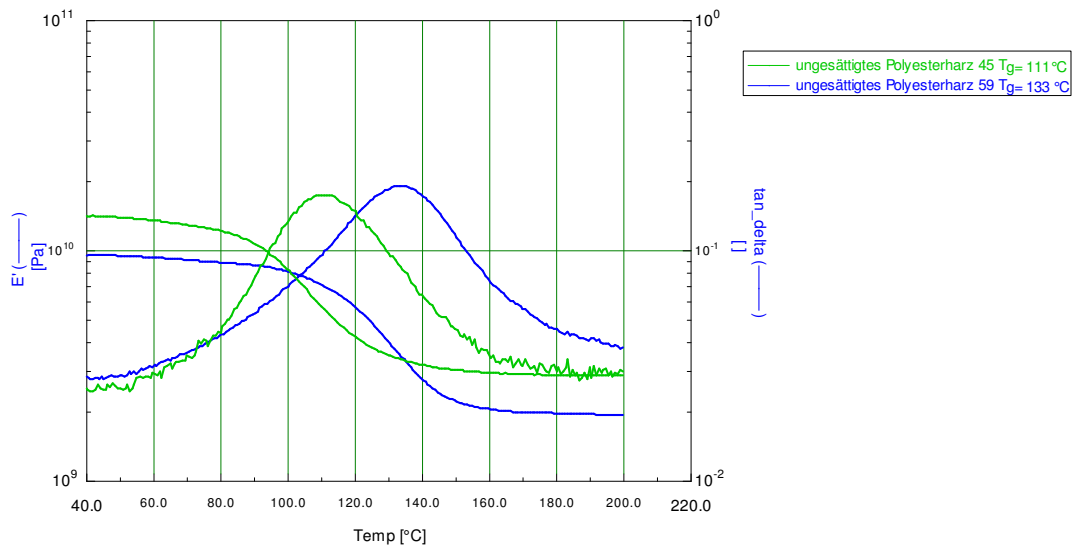


Abbildung 4-28: Vergleich der Glasübergangstemperaturen der ungesättigten Polyester 45 (Laminat 16) und 59 (Laminat 37) (vollständig ausgehärtet)

Durch die eingesetzte Diolkombination der kettensteifen, nicht-phosphorhaltigen Diole TCD-DM und Isosorbid konnte die Glasübergangstemperatur um 20 K gesteigert werden. Die Verarbeitbarkeit der ungesättigten Polyesterharze ist im Vergleich zu den ungesättigten Polyestern, die entweder nur TCD-DM oder nur Isosorbid enthalten, deutlich gesteigert, so dass die Kombination beider Bausteine in Bezug auf die angestrebte Gesamtperformance (Verarbeitbarkeit, Brandfestigkeit und Wärmeformbeständigkeit) sehr aussichtsreich ist. Zudem ist in diesem ungesättigten Polyester ein hoher Anteil an potenziell nachwachsenden Rohstoffen (Isosorbid und Itaconsäure aus XP3700) enthalten.

Die Rohstoffkosten für den ungesättigten Polyester 59 sind aufgrund der hohen Anteile teurer Bausteine (TCD-DM, XP3700 und RF 1243) sehr hoch. Aus diesem Grund wurde in den ungesättigten Polyestern 60 und 61 eine kostengünstigere Rohstoffkombination aus bispropoxylierten Bisphenol A (Dianol 320, Fa. Seppic, ca. 3,50 €/kg, siehe Abbildung 2-7) in Kombination mit NPG (ca. 2,80 €/kg, siehe Abbildung 2-6) verwendet. Der Baustein Dianol 320 ist ebenfalls aufgrund der Bisphenol A-Struktur kettensteif, wenn auch nicht in dem Maße wie TCD-DM und Isosorbid. Die zu erwartende Glasübergangstemperaturerhöhung ist daher für diese Formulierung eher gering. Aus diesem Grund wurde auch der phosphorhaltige Baustein RF 1243 mit einem höheren Anteil eingesetzt, da dieser im Vergleich zu XP3700 keine glasübergangstemperatursenkende Wirkung (deutlich geringere Kettenlänge, vergleiche Abbildung 3-5 und Abbildung 3-6) zeigt. Die Synthese der beiden ungesättigten Polyester 60 (FS_1 Dianol 320_{0,2} NPG_{0,2} RF1243_{0,4} XP3700_{0,2}) und 61 (FS_1 Dianol 320_{0,1} NPG_{0,3} RF1243_{0,4} XP3700_{0,2}) verlief ohne Auffälligkeiten. Die erhaltenen Endparameter der Polykondensationsreaktion sind eine Säurezahl von 29 mg KOH/g für den

ungesättigten Polyester 60 und 31,3 mg KOH/g für den ungesättigten Polyester 61, sowie eine Schmelzeviskosität von 2750 mPas bei 150 °C und 3000 1/s (ungesättigter Polyester 60) bzw. 5622 mPas bei 150 °C und 1507 1/s (ungesättigter Polyester 61).

Die Verarbeitbarkeit des Reaktivharzes auf Basis des ungesättigten Polyesters 60 war gut; die Verarbeitbarkeit des Reaktivharzes auf Basis des ungesättigten Polyesters 61 jedoch sehr schlecht. Aus der sehr hohen Schmelzeviskosität des ungesättigten Polyesters 61 resultierte eine hohe Harzviskosität, die zu einer besonders hohen Viskosität der gefüllten Harzmischung führte, wodurch die Laminierbarkeit stark beeinträchtigt wurde. Aus diesem Grund konnte mit dem ungesättigten Polyesterharz 61 lediglich ein Laminat mit 150 phr ATH hergestellt werden. Das ungesättigte Polyesterharz 60 ließ sich wie erwartet mit beiden Füllgraden zu Laminaten verarbeiten. Tabelle 4-28 zeigt die im Cone-Kalorimeter erhaltenen Brandparameter der Laminare im Vergleich zum ungesättigten Polyester 59.

Tabelle 4-28: Vergleich der Brandfestigkeit der Laminare der ungesättigten Polyester 60, 61 und 59 (Reaktivverdünner: 50 Ma.-% Styrol, 10 Ma.-% MMA, A= 88,4 mm², Wärmestrahlung: 50 kW/m²)

Laminat	UP-Nr.	ATH-Gehalt	m [g]	d [mm]	TTI [s]	HRRp [kW/m ²]	MARHE [kW/m ²]	THR [MJ/m ²]	TSR [m ² /m ²]	Δm [%]
37	59	150 phr	134,45	8	113	140	63	95,5	1850	36
39	60	150 phr	138,26	9,7	149	161	73	94,7	2230	37
40	61	150 phr	144,28	7,5	183	160	73	104,1	2390	38
38	59	200 phr	195,82	12	161	103	43	123,3	1230	39
41	60	200 phr	179,47	9,9	208,	128	58	116,4	1150	35

Die Brandergebnisse der ungesättigten Polyester 60 und 61 sind nahezu identisch. Gegenüber dem ungesättigten Polyester 59 sind die Brandfestigkeiten der ungesättigten Polyester 60 und 61 jedoch deutlich geringer, was abermals ein Indiz für die flammhemmende Wirkung der kettensteifen Bausteine TCD-DM und Isosorbid ist, die schon für die ungesättigten Polyester 53 bis 58 beobachtet werden konnte.

Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur für die ungesättigten Polyester 60 und 61 ergab im Vergleich zum ungesättigten Polyester 59 (siehe Abbildung 4-29) einen signifikanten Unterschied aufgrund der Verwendung des vergleichsweise ‚kettenweichen‘ Diols Dianol 320. In diesen ungesättigten Polyesterharzen wurde daher die hervorragende Glasübergangstemperatur des ungesättigten Polyesters 59 nicht erreicht. Die erzielten Glasübergangstemperaturen der ungesättigten Polyester 60 und 61 sind allerdings mit 122 bzw. 124 °C für die angestrebte Anwendung ausreichend und im Vergleich zum ungesättigten Polyester 45 (enthält keine kettensteifen Dirole, T_g= 111°C) um etwa 10 K gesteigert.

Vergleich der Glasübergangstemperaturen der ungesättigten Polyesterharze 59, 60 und 61

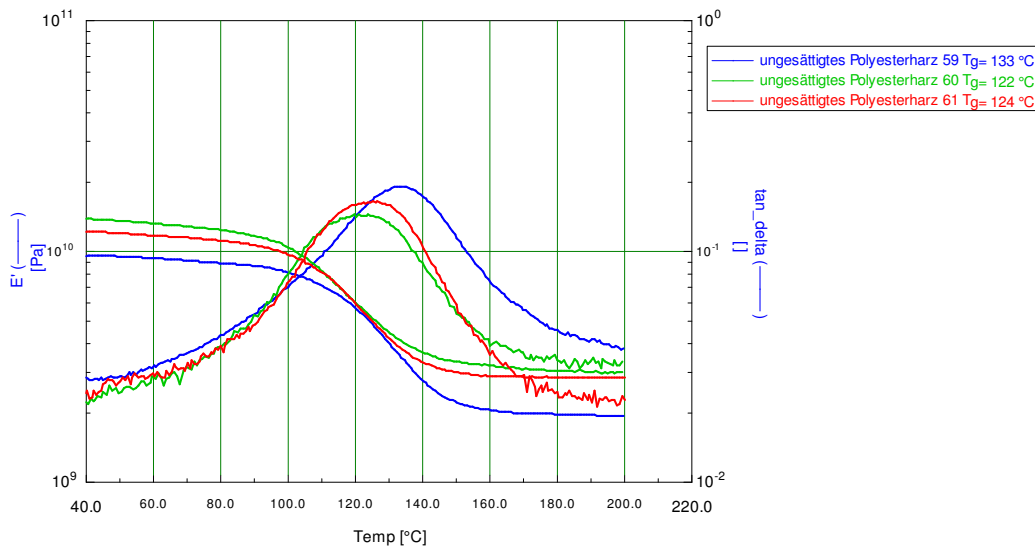


Abbildung 4-29: Vergleich der Glasübergangstemperaturen der ungesättigten Polyester 59 (Laminat 37), 60 (Laminat 39) und 61 (Laminat 40) (vollständig ausgehärtet)

In den ungesättigten Polyestern 62 bis 65 wurde der Baustein XP3700 durch eine Kombination aus DOPO-Itaconsäure-Addukt, DPG, NPG, PG und Isosorbid (siehe Abbildung 4-18, Abbildung 2-6, Abbildung 2-7 und Abbildung 4-27) ersetzt. Als weiterer Flammenschutzbaustein wurde das RF1243 eingesetzt. Durch diese Eduktkombination sollte die mittlere Kettenlänge zwischen den Vernetzungspunkten im ungesättigten Polyester verkürzt werden, wodurch Vorteile in Bezug auf die Harz- und Polyestereigenschaften erwartet wurden. Im Gegensatz zu den vorherigen ungesättigten Polyestern mit Ukanol RD wurde in diesen ungesättigten Polyestern nicht von diesem Baustein ausgegangen, sondern die Struktur durch eine *in-situ*-Reaktion von DOPO und Itaconsäure unter den ‚normalen‘ Polykondensationsbedingungen erhalten.

Die Polykondensationsreaktion der ungesättigten Polyester verlief bei allen Versuchen sehr schleppend und langsam. Besonders die ungesättigten Polyester 64 ($\text{MSA}_{0,5} \text{ITS-DOPO}_{0,5} \text{DPG}_{0,1} \text{NPG}_{0,3} \text{PG}_{0,2} \text{Isosorbid}_{0,3} \text{RF1243}_{0,3}$) und 65 ($\text{MSA}_{0,5} \text{ITS-DOPO}_{0,5} \text{NPG}_{0,3} \text{PG}_{0,2} \text{Isosorbid}_{0,3} \text{RF1243}_{0,3}$), die als Diolkomponente Isosorbid enthalten, führten nicht zum erwünschten Ergebnis. Die Säurezahl sank trotz hohem Diolüberschuss während der Synthese dieser ungesättigten Polyester nicht auf die angestrebten 25-40 mg KOH/g. Die ungesättigten Polyester gelierten in Folge der sehr langen Temperaturbelastung, so dass diese verworfen werden mussten. Auch die Polykondensationsreaktionen der ungesättigten Polyester 62 ($\text{FS}_{0,5} \text{ITS-DOPO}_{0,5} \text{DPG}_{0,4} \text{NPG}_{0,5} \text{RF1243}_{0,2}$) und 63 ($\text{FS}_{0,5} \text{ITS-DOPO}_{0,5} \text{DPG}_{0,2} \text{NPG}_{0,5} \text{PG}_{0,2} \text{RF1243}_{0,2}$) mussten vor Erreichen der angestrebten Endparameter für die Säurezahl und Schmelzviskosität beendet werden (47 mg KOH/g ungesättigter Polyester 62 und 35,7 mg KOH/g ungesättigter Polyester 63). Die Schmelzeviskosität

(3000 - 4000 mPas, 150 °C) der beiden ungesättigten Polyester lag in einem vertretbaren Bereich, so dass die entsprechenden Reaktivharzlösungen, trotz zu hoher Säurezahl, hergestellt und verarbeitet wurden. Die Verarbeitbarkeit der beiden Reaktivharzformulierungen war sehr gut. Die Viskosität der gefüllten Harzlösung war für beide Füllstoffgehalte (150 und 200 phr ATH) niedrig und es konnte eine rasche Tränkung der Glaslege beobachtet werden. Im Vergleich zu den übrigen Harzsystemen zeigten diese beiden ungesättigten Polyesterharze die beste Verarbeitbarkeit. Tabelle 4-29 zeigt die aus der Cone-Kalorimetrie erhaltenen Brandwerte für die entsprechenden Lamine der ungesättigten Polyesterharze 62 und 63.

Tabelle 4-29: Vergleich der Brandfestigkeit von Handlaminaten der ungesättigten Polyesterharze 62 und 63 (Reaktivverdünner: 50 Ma.-% Styrol, 10 Ma.-% MMA, A= 88,4 mm², Wärmestrahlung: 50 kW/m²)

Laminat	UP-Nr.	ATH-Gehalt	m [g]	d [mm]	TTI [s]	HRRp [kW/m ²]	MARHE [kW/m ²]	THR [MJ/m ²]	TSR [m ² /m ²]	Δm [%]
42	62	150 phr	127,97	6,6	108	153	75	85,1	1700	35
43	63	150 phr	123,54	6,5	110	153	74	83,4	1970	35
44	62	200 phr	158,78	8,2	164	121	47	69,8	1040	35
45	63	200 phr	146,79	7,6	165	114	62	97,3	970	34

Die Charakterisierung der Brandfestigkeit der Lamine aus den ungesättigten Polyesterharzen 62 und 63 ergab besonders für Laminat 44 (Harz 62) eine hervorragende Brandfestigkeit. Dies ist auf die sehr gute und sehr homogene Einarbeitung des ATHs, was nur aufgrund der niedrigen Viskosität möglich war, zurückzuführen. Die übrigen Lamine zeigen keine herausragenden Ergebnisse, so dass für den ungesättigten Polyester 63 generell kein Vorteil durch die ‚neue‘ Synthesemethode gezeigt werden konnte. Der ungesättigte Polyester 62 ist jedoch zur Erreichung der angestrebten Gesamtperformance sehr aussichtsreich. Die Glasübergangstemperaturen der ungesättigten Polyester 62 und 63 sind in Abbildung 4-30 für die Lamine 44 und 45 dargestellt.

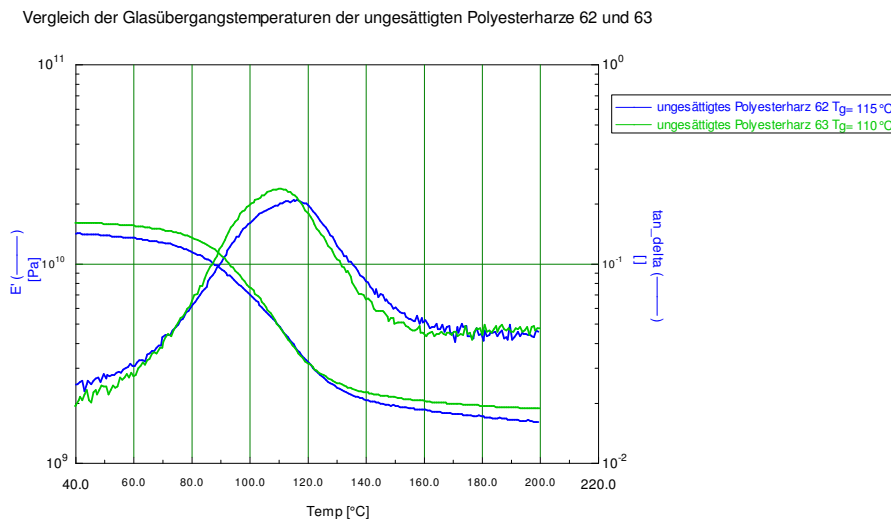


Abbildung 4-30: Vergleich der Glasübergangstemperaturen der ungesättigten Polyester 62 (Laminat 44) und 63 (Laminat 45) (vollständig ausgehärtet)

Die Glasübergangstemperaturen der ausgehärteten ungesättigten Polyesterharze 62 und 63 liegen bei 110 bzw. 115 °C und sind somit für die angestrebte Anwendung ausreichend. Als Fazit kann an dieser Stelle festgehalten werden, dass die *in-situ*-Synthese des Bausteins Ukanol RD zu Vorteilen in der Verarbeitbarkeit führt. Die erhaltenen Ergebnisse für den ungesättigten Polyester 62 in Bezug auf Verarbeitbarkeit des Harzes und Brandfestigkeit des Werkstoffs erfüllen alle angestrebten Kriterien.

Durch die Kombination der Flammenschutzbausteine XP3700 und RF1243 konnten ungesättigte Polyester entwickelt werden, die den Anforderungen an die neue europäische Normung für schienenengebundene Verkehrsmittel (in Bezug auf den MARHE-Wert) genügen. Aus diesem ‚Werkstoffbaukasten‘ kann entsprechend der Anforderungen das Harzsystem ausgewählt werden, das in Bezug auf Wärmeformbeständigkeit und Verarbeitungs- bzw. Herstellungsanspruch der Bauteile am besten geeignet ist. Besonders die ungesättigten Polyester 45, 59, 60 und 62 sind an dieser Stelle hervorzuheben, da diese die Brandfestigkeit in besonderem Maße (deutliche Unterschreitung des Grenzwerts) erfüllen.

Die vier Harze haben die folgenden chemischen Zusammensetzungen:

- $FS_1 NPG_{0,4} RF1243_{0,3} XP3700_{0,3}$ (ungesättigter Polyester 45)
- $FS_1 Isosorbid_{0,3} TCD-DM_{0,1} RF1243_{0,3} XP3700_{0,3}$ (ungesättigter Polyester 59)
- $FS_1 Dianol\ 320_{0,2} NPG_{0,2} RF1243_{0,4} XP3700_{0,2}$ (ungesättigter Polyester 60)
- $FS_{0,5} ITS-DOPO_{0,5} DPG_{0,4} NPG_{0,5} RF1243_{0,2}$ (ungesättigter Polyester 62)

Im Folgenden werden die Eigenschaften der ungesättigten Polyester 45, 59, 60 und 62 miteinander verglichen, um die Vorteile der einzelnen ungesättigten Polyester darstellen zu können. Zudem erfolgt

eine wirtschaftliche Betrachtung der vier ungesättigten Polyester, um die Eigenschaften dem Harz- und Formmassenpreis gegenüberzustellen.

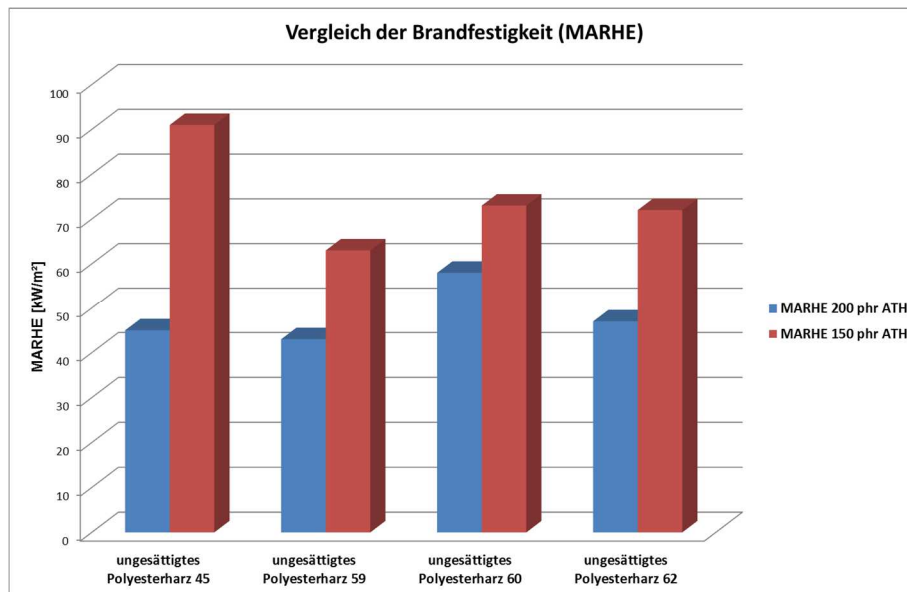


Abbildung 4-31: Gegenüberstellung der Brandfestigkeit (MARHE) für die ungesättigten Polyester 45, 59, 60 und 62

Vergleicht man die Brandfestigkeit (MARHE) der vier ungesättigten Polyester miteinander (Abbildung 4-39), so zeigt sich, dass besonders der ungesättigte Polyester 59 heraussticht, da hier auch mit einem Füllstoffgehalt von nur 150 phr ATH das Erreichen der HL3-Klassifizierung nach DIN EN 45545-2 (MARHE <60 kW/m²) fast möglich ist. Hieraus resultiert, dass für diesen ungesättigten Polyester der geringste Füllstoffgehalt zur Erreichung des Grenzwertes benötigt wird, woraus sich ein erhebliches Gewichtseinsparungspotenzial ergibt. Der ungesättigte Polyester 60 ist hingegen auch mit 200 phr ATH nur sehr nah am Grenzwert zum Bestehen der DIN EN 45545-2 (MARHE) und zeigt somit im Vergleich die niedrigste Brandfestigkeit. Auch die ungesättigten Polyester 45 und 62 erfüllen bei der Verwendung von 200 phr ATH die DIN EN 45545-2 (MARHE).

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Rauchentwicklung im Brandfall, da besonders in öffentlichen Verkehrsanwendungen zahlreiche Passagiere betroffen sind und schnell evakuiert werden müssen. Daher ist in Abbildung 4-32 die Gesamtrauchentwicklung (TSR) für die vier ungesättigten Polyester dargestellt. In diesem Zusammenhang zeigt der ungesättigte Polyester 45 deutliche Vorteile gegenüber den drei weiteren ungesättigten Polyestern.

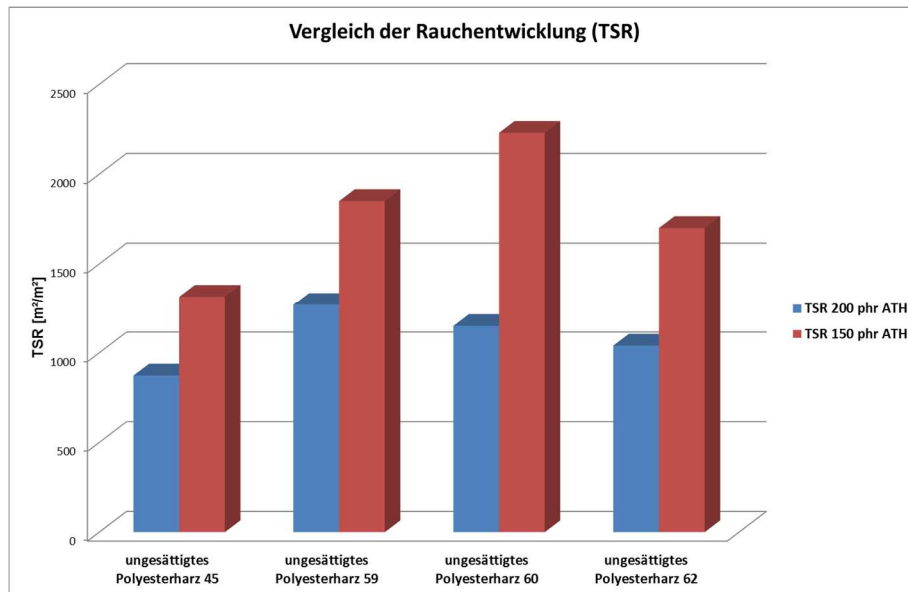


Abbildung 4-32: Gegenüberstellung der Rauchentwicklung (TSR) für die ungesättigten Polyester 45, 59, 60 und 62

Die Verarbeitungseigenschaften der Harze sind für die weitere technische Umsetzung der Entwicklung entscheidend. Im direkten Vergleich der vier ungesättigten Polyester 45, 59, 60 und 62 sticht besonders der ungesättigte Polyester 62 hervor. Das hieraus hergestellte, gefüllte ungesättigte Polyesterharz ließ sich mit Abstand am einfachsten und schnellsten verarbeiten. Die Laminatgüte war sehr gut und es konnte eine homogene, geschlossene Oberfläche erhalten werden. Auch das ungesättigte Polyesterharz 59 lässt sich im Vergleich zu den ungesättigten Polyesterharzen 45 und 60 leicht verarbeiten und führt zu guten Laminaten.

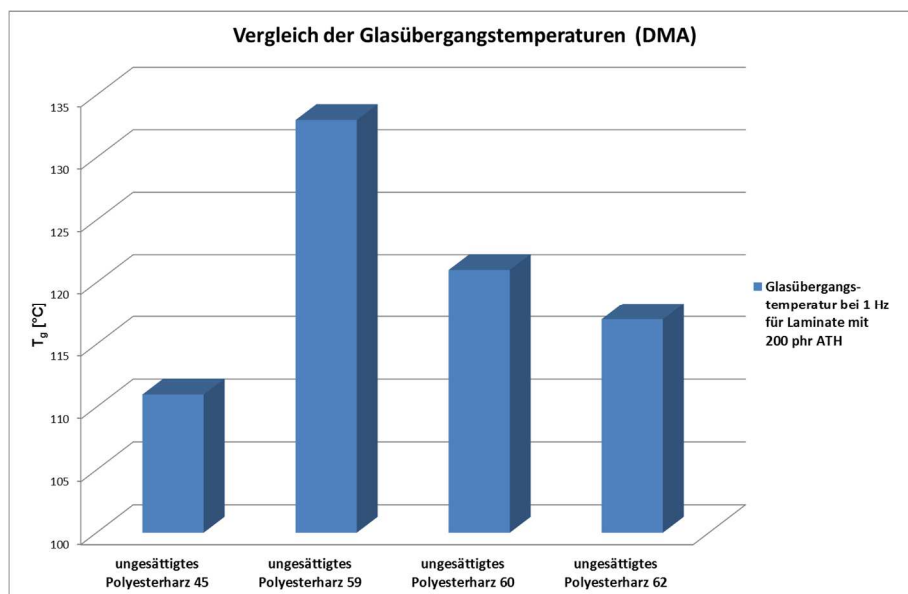


Abbildung 4-33: Gegenüberstellung der Glasübergangstemperaturen (DMA) für Laminat (200 phr ATH) auf Basis der ungesättigten Polyester 45, 59, 60 und 62

In Bezug auf die Glasübergangstemperatur der Lamine (Abbildung 4-33) unterscheiden sich die vier ungesättigten Polyester deutlich voneinander. Erwartungsgemäß sticht hier der ungesättigte Polyester 59 aufgrund des sehr hohen Anteils kettensteifer Bausteine heraus. Die Glasübergangstemperatur des gemessenen Laminats liegt bei 133 °C und ist somit für alle angestrebten Anwendungen geeignet. Aber auch die Lamine der ungesättigten Polyesterharze 45, 60 und 62 überschreiten deutlich die Mindestanforderung an die Glasübergangstemperatur (>80 °C).

Die technische Umsetzung der Entwicklung in kommerzielle Produkte hängt stark von den Kosten der Harze und Formmassen ab. Die Rohstoff- und Produktionskosten der vier ungesättigten Polyesterharze betragen 4,81 – 4,88 €/kg und sind somit nahezu identisch. Für die Ermittlung der Preise wurden die Hersteller der Rohstoffe [39], [40] bzw. Experten [41] befragt. Die Preise unterliegen jedoch einer gewissen Unschärfe, da die Rohstoffkosten zum Teil starken Schwankungen (lage-, mengen- und verhandlungsbedingte Unterschiede) unterliegen, so dass die angegebenen Werte nur als Richtwerte angesehen werden können. Legt man einen Richtpreis für ATH von 1,40 €/kg an, so ergibt sich aus den Harzkosten und dem Beitrag des ATHs (200 phr) ein Preis von 2,51 bis 2,53 €/kg Formmasse. Im Vergleich zu Standardharzen (ca. 1,70 €/kg) sind die hoch-flammfesten Harze deutlich teurer. Dieser Preisunterschied muss durch die Eigenschaften der Harze gerechtfertigt werden. Fest steht jedoch, dass kein adäquates, auf ungesättigten Polyestern basierendes Vergleichsprodukt zur Verfügung steht, dass die angestrebte Einstufung HL3 nach DIN EN 45545-2 erfüllt.

Die Eigenschaftsbewertung zeigt, dass alle vier ungesättigten Polyester unterschiedliche Stärken aufweisen, um als Faserverbundwerkstoff Anwendung zu finden. Je nach spezifischer Anforderung kann der am besten geeignetste ungesättigte Polyester ausgewählt werden.

4.2 Auswertung des zweiten Flammenschutzansatzes: Flammschutz durch ungesättigte Polyester-Polysilazan-Hybridharze

In vielen Fällen (vorangegangene bzw. parallellaufende Arbeiten der Fraunhofer-Einrichtung PYCO) konnten Polysilazane (PSZ) bereits als sehr effektive Komponente zur Herstellung flammfester Duomere eingesetzt werden. Im Rahmen dieses Flammschutzansatzes wurden daher Polysilazane als potenzielle Flammschutzkomponente für ungesättigte Polyesterharze untersucht.

Für den Einbau der Polysilazane in ungesättigte Polyester wurden im Rahmen dieser Arbeit die folgenden Reaktionswege betrachtet:

- a. Reaktion von Silazanen (Si-NH-Gruppe) mit den OH- bzw. COOH-Funktionen der ungesättigten Polyester (siehe Abbildung 4-34)
- b. Reaktion von vinylgruppenhaltigen Polysilazanen mit den Doppelbindungen des ungesättigten Polyesters und dem Reaktivverdünner (vergleiche Abbildung 3-9)

Die Reaktion von Polysilazanen mit dem ungesättigten Polyester über die OH- bzw. COOH-Funktion kann zum einen während der Synthese des ungesättigten Polyesters und zum anderen auch nachgeschaltet als Reaktion mit den endständigen OH- bzw. COOH-Funktionen erfolgen. Im ersten Fall ist ein Einbau des Polysilazans in den ungesättigten Polyester angestrebt. Hingegen wird nur eine kettenverlängernde Reaktion bei der Reaktion des Polysilazans mit den Endgruppen des Polyesters erwartet. Beide Reaktionen gehen mit einem Kettenabbau im Polysilazan einher (siehe Abbildung 4-34).

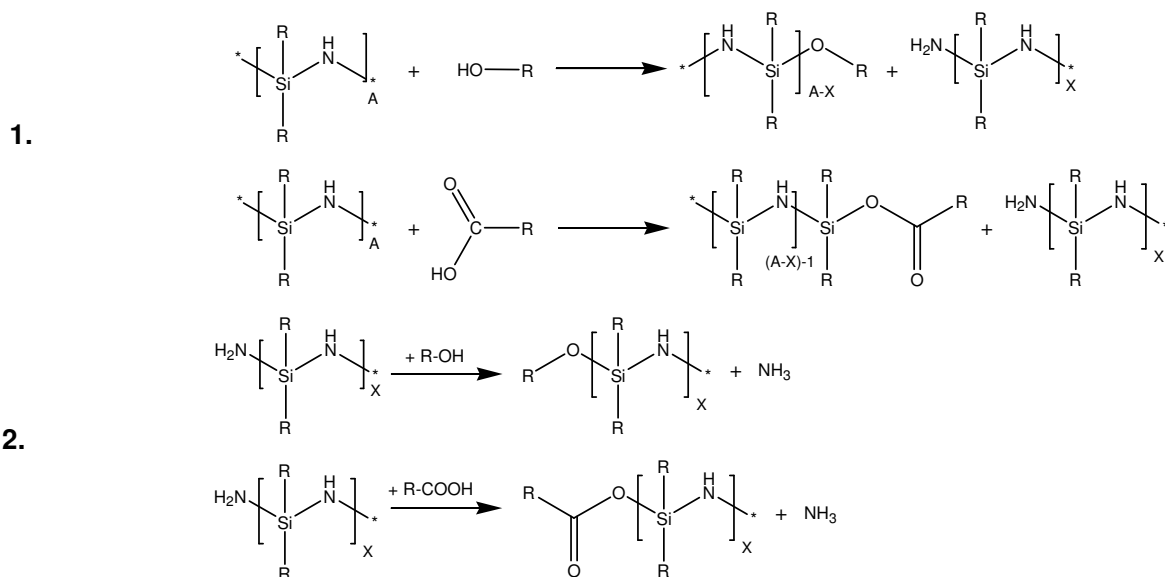


Abbildung 4-34: Schematische Reaktionsgleichungen für die Reaktion aus Polysilazanen und Alkoholen (1.) bzw. Säuren (2.) unter Kettenverkürzung beim Polysilazan

Der zweite Weg betrachtet die Modifizierung des Reaktivverdünners mit vinylgruppenhaltigen Polysilazanen. Diese werden als reaktives Co-Monomer in der radikalischen Copolymerisation (Härtungsreaktion) mit in das Netzwerk eingebaut (siehe Abbildung 3-9). Der Einbau der Polysilazane sollte idealerweise nur durch die enthaltenen radikalisch vernetzbaren Doppelbindungen erfolgen. Die Literatur (vergleiche [42], [43], [44], [45] und [46]) beschreibt neben der radikalischen Vernetzung auch den Einbau von nicht-vinylhaltigen Polysilazanen durch eine Insertionsreaktion. Diese Reaktion ist gegenüber der sehr schnellen radikalischen Polymerisation der vinylhaltigen Polysilazane bei der

hier betrachteten Anwendung aus prozesstechnischer Sicht nachteilig. Aus der niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit der Insertion resultiert eine längere Härtingszeit, die aus wirtschaftlichen Gründen von geringerer Bedeutung ist. Aus diesem Grund wurde diese potenzielle Härtingsreaktion in dieser Arbeit nicht betrachtet. Als Polysilazane wurden im Rahmen der Arbeit die kommerziellen Polysilazane HTT 1800, VL100 und PSZ 20 eingesetzt.

Die Untersuchung des ersten Weges kann im einfachsten Fall über die direkte Coreaktion während der Polykondensation der ungesättigten Polyester erfolgen. Um die prinzipielle Machbarkeit zu prüfen, wurde Trimethyltrivinylcyclotrisilazan (TMTVCTS) als Modellsubstanz für die Silazankomponente ausgewählt. Diese Vorgehensweise wurde in zwei Polykondensationsreaktionen (ungesättigte Polyester 66 und 67) untersucht.

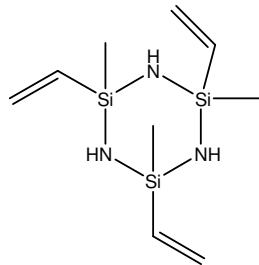


Abbildung 4-35: Strukturformel Trimethyltrivinylcyclotrisilazan (TMTVCTS)

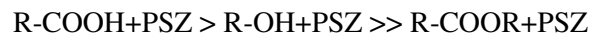
Bei der Synthese des ungesättigten Polyesters 66 wurden die Edukte (Fumarsäure und 1,2-Propandiol) direkt mit dem Modellsilazan vorgelegt und unter den in dieser Arbeit standardmäßig eingesetzten Kondensationsbedingungen (siehe Abschnitt 6.1.1) zur Reaktion gebracht, um den anorganisch modifizierten ungesättigten Polyester zu erhalten. Bei der Berechnung des Ansatzes wurde ein molarer Anteil von einer Silazaneinheit ($\text{SiR}_2\text{-NH}$) bezogen auf zwei reaktive Gruppen (OH- bzw. COOH) verwendet. Hierdurch ergibt sich für den ungesättigten Polyester 66 eine Zusammensetzung von $\text{FS}_1 \text{PG}_1 \text{TMTVCTS}_{0,66}$ (vergleiche Abschnitt 2.2.4). Während der Polykondensationsreaktion wurden zwei kritische Gasentwicklungen beobachtet. Ab etwa 80 °C kam es zu einer ersten starken Gasentwicklung. Diese führte zu einer sehr starken Schaumbildung, so dass die Schmelze bis zum Kolonneneingang reichte. Gleichzeitig wurde ein deutlicher ammoniakalischer Geruch wahrgenommen. Ab etwa 100 °C kam es dann zu einer zweiten Gasentwicklung, die jedoch eher schwach ausfiel. Nach Abklingen der Gasentwicklung wurde die Temperatur weiter erhöht. Ab etwa 140 °C färbte sich die Schmelze stark gelblich und verfärbte sich weiter in Richtung rot-braun, wobei gleichzeitig weiße, kristalline Substanzen gebildet wurden, bevor der ungesättigte Polyester vollständig gelierte. Eine direkte Wiederholung der Synthese zeigte ein identisches Verhalten. Auf eine Analyse der Kristalle wurde verzichtet, da die im Vordergrund der Arbeit stehende technische

Umsetzung der Reaktion stark in Frage gestellt werden musste. Ursächlich hierfür ist vor allem die starke Gasentwicklung, die technisch nur schwierig abgefangen werden kann.

Im ungesättigten Polyester 67 wurde erneut TMTVCTS in Kombination mit ungesättigten Polyestern untersucht. Hierbei wurde jedoch auf die direkte Kombination mit den ungesättigten Polyesterprodukten verzichtet und die Zugabe des TMTVCTS erst bei fortgeschrittener Polykondensation begonnen. Es wurde angenommen, dass die hohe Reaktivität gegenüber der OH- und COOH-Funktionen aufgrund der geringeren Konzentration in der ungesättigten Polyesterschmelze zu diesem Zeitpunkt deutlich schwächer ausfallen würde. Für diesen Versuch wurde ein ungesättigter Polyester mit der chemischen Zusammensetzung $FS_1 DPG_{0,315} PG_{0,735}$ verwendet. Die Polykondensation des ungesättigten Polyesters verlief ohne Besonderheiten, so dass bei einer Säurezahl von 25 mg KOH/g mit der Zugabe des TMTVCTS mittels Tropftrichter bei 150 °C begonnen wurde. Die Berechnung des TMTVCTS erfolgte hierbei stöchiometrisch auf die COOH-Gruppen (je COOH eine SiR_2-NH) und wurde auf Basis der Säurezahl des ungesättigten Polyesters berechnet. Die erwartete Gasentwicklung erfolgte in geringem Maße und wirkte sich nicht störend auf die Versuchsdurchführung aus. Mit steigendem TMTVCTS-Gehalt setzte jedoch eine plötzliche exotherme Gelierung ein. Das entstandene Gel konnte in verschiedenen Lösungsmitteln nicht gelöst oder aufgeweicht werden. Hieraus lässt sich ableiten, dass bei der Reaktion des TMTVCTS mit den Säurefunktionen des Polyesters polymerisationsaktive Reaktionsprodukte entstanden sind, die zu einem unlöslichen Vernetzungsprodukt führten. Als polymerisationsaktive Produkte werden hier Amine bzw. Ammoniak angenommen, die durch eine Michaeladdition die Polymerisation ausgelöst haben könnten. Da dieses Verhalten bei allen Polysilazanen erwartet wird, wurde auch diese Vorgehensweise verworfen.

Aufgrund des Scheiterns der direkten Kombination aus Polysilazanen und ungesättigten Polyestern bzw. deren Ausgangsmonomeren während der Polykondensationsreaktion, wurde als zweiter Ansatz zur Kombination der beiden Stoffklassen die Mischung aus Polysilazanen und den im Reaktivverdünner gelösten ungesättigten Polyester untersucht. Die Kombination eines, auf einer kommerziellen Formulierung basierenden, ungesättigten Polyesterharzes in Styrol (ein Produkt aus Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Propylenglykol und Dipropylenglykol (ungesättigter Polyester 68)) mit Polysilazanen zeigte direkt nach dem Vermischen der beiden Komponenten einen starken Viskositätsanstieg in Verbindung mit einer Gasentwicklung (Gas basisch und starker ammoniakalischer Geruch). Die Gasentwicklung führte zum Aufschäumen der Mischung und zur Bildung einer Gel- und einer Reaktivverdünnerphase. Das Verhalten während der Vermischung der beiden Komponenten war hierbei unabhängig von der Art des eingesetzten Polysilazans. Untersucht wurden in diesem Zusammenhang die kommerziellen Polysilazane HTT 1800, VL100 und PSZ20 (vergleiche Abbildung 3-7).

Um festzustellen, welche der möglichen Reaktionen (R-COOH+PSZ, R-OH+PSZ oder R-COOR+PSZ) den größeren Einfluss auf die Mischungs- bzw. Reaktivitätsproblematik zeigen, wurden Modellreaktionen mit niedermolekularen Verbindungen (Alkohole, Säuren und Ester) in vergleichbaren Konzentrationen (berechnet aus Säure- und Hydroxylzahl) durchgeführt. Die Modellreaktionen zeigten, wie erwartet, die gleiche Charakteristik wie bei der Verwendung von ungesättigten Polyestern. In den Modellreaktionen konnte die hier aufgeführte Reaktivitätsreihenfolge beobachtet werden:



Als Nachweis für die Reaktivität der Mischungen wurde die auftretende Gasentwicklung herangezogen. Nach Auswertung der Versuche erschien eine chemische Modifizierung der ungesättigten Polyester notwendig, um zu einer kompatiblen Mischung aus Polysilazanen und ungesättigten Polyesterharzen zu gelangen. Aus diesem Grund wurden verschiedene Wege zum Endgruppenverschluss der ungesättigten Polyester untersucht. Hierdurch sollte vor allem die Konzentration der kritischen Endgruppen reduziert werden, um die unerwünschten Reaktionen Gasentwicklung und Gelierung weitestgehend zu vermeiden.

Der gezielte Endgruppenverschluss der OH- bzw. COOH-Endgruppen kann durch entsprechende Reaktionspartner erreicht werden, wobei aufgrund des zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus eine vollständige Absättigung ausgeschlossen werden muss (Gleichgewichtsreaktion, sowie zum Teil sterische Hinderung an Endgruppen). Hauptaugenmerk beim Endgruppenverschluss wurde auf die Absättigung der COOH-Endgruppen gelegt, da diese durch die Modellreaktionen als besonders problematisch identifiziert wurden. Bei der Auswahl der Verschlussverbindungen mussten die Reaktionsbedingungen der Polykondensation für ungesättigte Polyester berücksichtigt werden. Besonders wichtig ist ein hoher Siedepunkt der Verbindungen (>195 °C), um die Entfernung des Verschlussreagenzes durch Destillation zu verhindern, gleichzeitig aber die Abtrennung des entstehenden Wassers nicht zu stören. Hierdurch ist die Auswahl der möglichen Verbindungen bereits stark eingeschränkt. Ein weiterer Aspekt bei der Auswahl des Verschlussreagenzes ist auch die angestrebte technische Umsetzbarkeit der Reaktion, wodurch Verbindungen mit einer geringen technischen Verfügbarkeit und hohen Preisen ausgeschlossen werden mussten. Des Weiteren ist auch der Einfluss des Verschlussreagenzes auf die Eigenschaften des Polymers bzw. des resultierenden, faserverstärkten Bauteils zu berücksichtigen. Beispielsweise sind langkettige, aliphatische Alkohole problematisch, da sie die Vernetzungsdichte verringern und so die Glasübergangstemperatur des resultierenden Bauteils stark herabsetzen. Als mögliche Verschlussreagenzien wurden die in Abbildung 4-36 dargestellten Verbindungen untersucht.

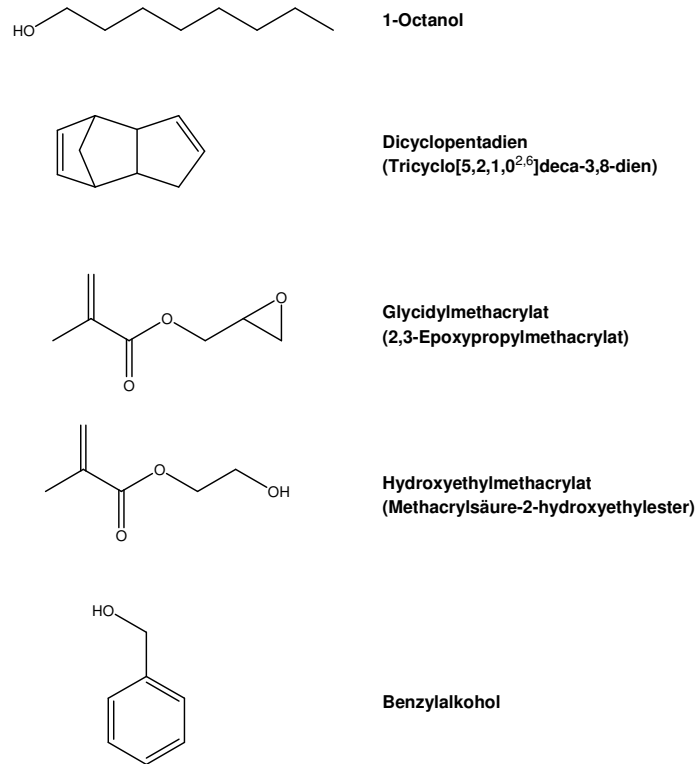


Abbildung 4-36: Eingesetzte Verschlussreagenzien für COOH-Endgruppenverschluss

Die Zugabe der monofunktionellen Verschlussreagenzien erfolgte nach Erreichen einer Säurezahl von etwa 25 mg KOH/g, so dass die Polykondensation des unmodifizierten Polyesters bereits abgeschlossen war. Der Fortschritt des Endgruppenverschlusses wurde durch eine regelmäßige Bestimmung der Säurezahl überprüft. Ziel war hierbei ein möglichst vollständiger Verschluss der COOH-Endgruppen. Als Zielsäurezahl wurde ein Wert um 5 mg KOH/g angestrebt. Im Fall sehr hoher Schmelzeviskositäten wurde jedoch festgelegt, dass die Zielsäurezahl nicht zwangsweise erreicht werden sollte, um den Erfolg der Synthese, durch eine mögliche Gelierung, nicht zu gefährden.

Der Endgruppenverschluss wurde für verschiedene ungesättigte Polyester durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass Benzylalkohol (ungesättigter Polyester 69) zu einer starken Erhöhung der Schmelzviskosität des Polyesters führt und aus diesem Grund im Folgenden nicht weiter betrachtet wurde. Dicyclopentadien (DCPD, siehe Abbildung 4-36) als Endgruppenreagenz führte ebenfalls zu unbrauchbaren ungesättigten Polyestern. DCPD verursachte in allen Versuchen eine Gelierung im weitfortgeschrittenen Reaktionsstadium (ungesättigte Polyester 70 und 71). Die besten Resultate hinsichtlich des Endgruppenverschlusses (Säurezahl) lieferten Glycidylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat sowie 1-Octanol.

Für die weiteren Untersuchungen wurden zwei unmodifizierte ungesättigte Basis-Polyester festgelegt. Die Zusammensetzungen der beiden ungesättigten Polyester spiegeln industriell typische Harzformulierungen wieder. Als erste Zusammensetzung wurde ein ungesättigter Polyester auf Basis von Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Propylenglykol und Dipropylenglykol (Standardrezeptur zahlreicher kommerzieller Harze) untersucht. Die zweite Zusammensetzung liefert ungesättigte Polyesterwerkstoffe mit einer höheren mechanischen, chemischen und thermischen Beständigkeit. Diese basiert auf Fumarsäure, Neopentylglykol und bispropoxylierten Bisphenol A.

Aus den drei festgelegten Verschlussreagenzien zusammen mit den beiden ungesättigten Polyestern ergaben sich sechs endgruppenverschlossene ungesättigte Polyester, die zur Vereinfachung eine Kurzbezeichnung erhalten haben. Die Kurzbezeichnungen der endgruppenverschlossenen ungesättigten Polyester sind in Tabelle 4-30 der chemischen Zusammensetzung der ungesättigten Basis-Polyester und den dazugehörigen Verschlussreagenzien zugeordnet.

Tabelle 4-30: Kurzbezeichnung der endgruppenverschlossenen ungesättigten Polyesterharze

Kurzbezeichnung	Zusammensetzung	Verschlussreagenz
UPE (ungesättigter Polyester 72)	FS ₁ PSA _{0,5} PG _{0,84} DPG _{0,75}	1-Octanol
UPHE (ungesättigter Polyester 73)	FS ₁ PSA _{0,5} PG _{0,84} DPG _{0,75}	Hydroxyethylmethacrylat
UPGE (ungesättigter Polyester 74)	FS ₁ PSA _{0,5} PG _{0,84} DPG _{0,75}	Glycidylmethacrylat
MUPE (ungesättigter Polyester 75)	FS ₁ NPG _{0,4} Dianol 320 _{0,606} PG _{0,05}	1-Octanol
MUPHE (ungesättigter Polyester 76)	FS ₁ NPG _{0,4} Dianol 320 _{0,606} PG _{0,05}	Hydroxyethylmethacrylat
MUPGE (ungesättigter Polyester 77)	FS ₁ NPG _{0,4} Dianol 320 _{0,606} PG _{0,05}	Glycidylmethacrylat

Um den Materialbedarf aller Versuche zur Kombination mit den Polysilazanen zu decken, mussten die Synthesen mehrfach durchgeführt (siehe Abschnitt 6.1.1) werden. Durch die Mehrfachsynthese konnten Schwankungen in den erhaltenen Kondensationsparametern (Säurezahl und Schmelzviskosität) nicht verhindert werden. Durch eine genaue Beobachtung und Kontrolle während der Synthesen gelang es aber, die Kondensationsparameter in einem engen Bereich zu reproduzieren. Im Anhang ist für diese ungesättigten Polyester jeweils eine Beispielsynthese mit den wichtigsten Kondensationsparametern zu finden (ungesättigte Polyester 72 bis 77).

Die ungesättigten Polyester mit einem 1-Octanol-Endgruppenverschluss konnten in styrolischer Lösung einfach mit den betrachteten Polysilazanen (Kion HTT 1800, PSZ 20 und VL100, vergleiche Abbildung 3-7) vermischt werden. Im Vordergrund der Versuche steht der Einsatz eines möglichst hohen Polysilazananteils, um eine möglichst hohe Flammfestigkeit der Werkstoffe zu erzielen. Bei der Vermischung der ungesättigten Polyesterharze mit 1-Octanol-Modifizierung und den verschiedenen Polysilazanen kam es stets zur Bildung einer gelartigen Phase, die sich aber bei längerem Rühren

langsam auflöste. Je höher der Polysilazananteil in der Mischung war, desto schneller erfolgte die Auflösung des Gels, was darauf schließen lässt, dass es sich bei dieser Gelbildung um eine physikalische Inkompatibilität (hohe Polaritätsunterschiede) handelt. Parallel zur Auflösung des Gels trat stets eine Gasentwicklung auf, die auf das Abreagieren der noch vorhandenen Endgruppen mit dem Polysilazan zurückzuführen ist. Die Konzentration der COOH-Endgruppen ist jedoch ab einer SZ von ca. 5 mg KOH/g für die Herstellung der Mischung unproblematisch. Vor der Weiterverarbeitung der ungesättigten Polyester-Polysilazan-Hybridharze mussten diese jedoch mittels Vakuum entgast werden. Verzichtet man auf die Entgasung vor der thermischen Härtung zum Bauteil, so werden unbrauchbare, von großen Blasen durchsetzte Bauteile erhalten. Ein identisches Verhalten konnte auch bei der Verwendung von Hydroxyethylmethacrylat und Glycidylmethacrylat als Verschlussreagenzien beobachtet werden, das unabhängig vom eingesetzten ungesättigten Basis-Polyester auftrat. Aus diesem Grund wurde die Entgasung als genereller Prozessschritt für die Verarbeitung der ungesättigten Polyester-Polysilazan-Hybridharze eingeführt.

Als Polysilazankomponenten dienten die vinylgruppenhaltigen, kommerziellen Polysilazane Kion HTT1800, PSZ 20 und VL100. Aus chemischer Sicht unterscheidet sich PSZ 20 nicht vom HTT1800. Beide Produkte sind Polysilazane, die aus 20% Dichlormethylvinylsilan und 80% Dichlormethylsilan und Ammoniak hergestellt wurden. Sie unterscheiden sich jedoch durch den Anteil leichtsiedender Oligomere, die im PSZ20 destillativ abgetrennt wurden. Da besonders die niedermolekularen Polysilazane zu unerwünschten Nebenreaktionen (Reaktivität gegenüber Feuchte, Reaktivität während der Vernetzungsreaktion,...) führen, ist PSZ 20 für eine industrielle Umsetzung der Arbeiten bevorzugt. Auch in den Laborsynthesen führte die aufgereinigte Form zu reproduzierbareren Ergebnissen. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit überwiegend HTT1800 eingesetzt, welches vor dem Einsatz am Rotationsverdampfer aufgereinigt wurde.

Anders als bei den bereits in Kombination mit Polysilazanen untersuchten Duromerstoffklassen (Epoxidharze und Cyanatesterharze) ist aufgrund der strukturbedingten höheren Brennbarkeit für ungesättigte Polyester ein besonders hoher Anteil an Polysilazan notwendig, um einen guten Flammenschutz zu erreichen. Aus diesem Grund wurde in den ungesättigten Polyester-Polysilazan-Hybridharzen ein Polysilazananteil von 33 Ma.-% eingestellt.

Die Verarbeitung der ungesättigten Polyester-Polysilazan-Hybridharze erfolgte mittels Resin Transfer Molding-Verfahren (RTM, siehe Abschnitt 6.1.4). Das RTM-Verfahren ist ein Infusionsverfahren, das unter Druck oder mittels Vakuumunterstützung durchgeführt wird. Beim RTM-Verfahren wird ein trockener Faseraufbau in eine geschlossene Form gelegt und diese mit dem Reaktivharzsystem infiltriert. Flammfeste Harze auf Basis gefüllter ungesättigter Polyester sind für dieses Verarbeitungsverfahren nicht einsetzbar, da die notwendigen Flammenschutzfüllstoffe an den trockenen

Verstärkungsgewebe oder –gelegen ausgefiltert werden und so zu einer schlechten Ausfüllung des Werkzeuges bis hin zum Verstopfen des Werkzeuges führen. Als Verstärkungsmaterial werden in der RTM-Technik sowohl Glasfasern als auch Carbonfasern eingesetzt. Da dieses Verfahren überwiegend für höherpreisige Harzsysteme angewendet wird, überwiegt der Einsatz von Carbonfasern leicht.

Sowohl Glasfasern als auch Carbonfasern standen daher im Fokus dieser Untersuchung. Beginnend mit Glasfasern wurden erste RTM-Versuche durchgeführt. Als Glasfaser wurde hierzu ein Gewebe der Fa. Interglas (Interglas 92626, 296 g/m², Atlas-Bindung) eingesetzt. Nach Aushärtung der Bauteile (Prüfplatten) konnten keine zufriedenstellenden Ergebnisse erhalten werden, da während der Härtung des ungesättigten Polyester-Polysilazan-Hybridharzes (33% HTT1800 bzw. PSZ20) eine deutliche Blasenbildung an den Glasfasern auftrat. Unabhängig vom ungesättigten Polyester wurde dieses Phänomen bei allen Versuchen beobachtet. Es musste daher davon ausgegangen werden, dass während der Härtung eine Reaktion (beobachtete Gasentwicklung) zwischen den Glasfasern bzw. der Schlichte und dem Polysilazan stattfindet. Aus diesem Grund wurden die Glasfasern für weitere RTM-Versuche vorbehandelt. Zur Vorbehandlung diente zunächst eine Mischung aus PSZ20 und Toluol. Die mit dieser Mischung vorbehandelten Fasern zeigten jedoch eine unveränderte Reaktivität mit den ungesättigten Polyester-Polysilazan-Hybridharzen. Da die Reaktion erwiesenermaßen in Gegenwart eines ungesättigten Polyesters eintritt, wurde daher eine Vorbehandlungslösung entwickelt, die der prinzipiellen chemischen Zusammensetzung eines ungesättigten Polyester-Polysilazan-Hybridharzes entspricht, jedoch niedermolekular ist und einfach ausgewaschen werden kann (siehe Tabelle 4-31).

Tabelle 4-31: Zusammensetzung der Hybridharz-analogen Vorbehandlungsmischung für Glasfasergewebe

Anteil	Substanz
3,68 Ma.-%	Benzoessäure
1,15 Ma.-%	1,2-Propandiol
5,2 Ma.-%	Diethylmaleinat
10 Ma.-%	Kion PSZ20
80 Ma.-%	Triethylenglykoldimethylether (Lösungsmittel)

Die Vorbehandlung der Glasfasergewebe (Waschen mit der Vorbehandlungsmischung) führte zu einer erheblichen Verbesserung der Kompatibilität zwischen dem ungesättigten Polyester-Polysilazan-Hybridharz und den Glasfasern bzw. Glasfaserschichten. Die Nachstellung der oben beschriebenen Versuche ergab, dass die Blasenbildung bei der Verwendung von vorbehandelten Glasfasergeweben verhindert werden kann. Die Tränkungeigenschaften der Glasfasern wurden durch die Behandlung augenscheinlich nicht beeinflusst und die weitere Verwendung im RTM-Prozess war unproblematisch.

Bei der Verwendung von Carbonfasergeweben zur Herstellung von analogen RTM-Prüfplatten wurde das Phänomen der Blasenbildung an der Faseroberfläche nicht beobachtet. Dies legt nahe, dass die Schlichte bzw. die Glasfaser selbst zu der Reaktion führt. Daher wurde vergleichend zur chemischen Vorbehandlung der Glasfasern auch eine thermische Entschlichtung der Glasfasern untersucht, wodurch die Reaktion jedoch nicht vermieden oder reduziert werden konnte. Die ungewünschte Reaktion scheint folglich mit den Si-OH-Gruppen der Glasfasern statt zu finden.

Zur Charakterisierung der Eigenschaften der aus den ungesättigten Polyester-Polysilazan-Hybridharzen (33 Ma.-% Polysilazan im Harzanteil) hergestellten carbonfaserverstärkten RTM-Bauteile wurden die Glasübergangstemperatur mittels DMA und die Brandfestigkeit mittels Cone-Kalorimetrie bestimmt. Zur Verstärkung der Prüfplatten wurde ein Carbonfasergewebe vom Typ KDK 8058 (SGL Carbon, 160 g/m²) eingesetzt. Als Werkzeug für den RTM-Aufbau wurde eine rechteckige Prüfplattenform eingesetzt. Für die Härtung der ungesättigten Polyester-Polysilazan-Hybridharze wurde der Radikalinitiator tert.-Butylperethylhexanoat ausgewählt. In Abstimmung hierauf, wurde die Härtungstemperatur auf 160 °C festgelegt. Tabelle 4-32 zeigt die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten und für die Charakterisierung eingesetzten RTM-Bauteile (Prüfplatten).

Tabelle 4-32: Übersicht der hergestellten RTM-Bauteile

RTM-Bauteil	Kurzbezeichnung Harz (vergleiche Tabelle 4-30)	Anteil HTT1800 [Ma.-%]	Lagenanzahl Carbonfasergewebe
RTM-1a	UPE	33	12
RTM-1b	UPE	0	12
RTM-2a	UPGE	33	12
RTM-2b	UPGE	0	12
RTM-3a	MUPE	33	12
RTM-3b	MUPE	0	12
RTM-4a	MUPHE	33	12
RTM-4b	MUPHE	0	12
RTM-5a	MUPGE	33	12
RTM-5b	MUPGE	0	12

In mehreren Versuchen ist es nicht gelungen, ein RTM-Bauteil auf Basis von UPHE und HTT1800 herzustellen (unvollständige Infiltration), so dass dieses RTM-Bauteil nicht im Rahmen der Eigenschaftsbewertung betrachtet werden kann.

Im Folgenden werden die RTM-Bauteile hinsichtlich ihrer Glasübergangstemperatur bewertet. Die Messungen erfolgten wie in Kapitel 6.2.5 beschrieben.

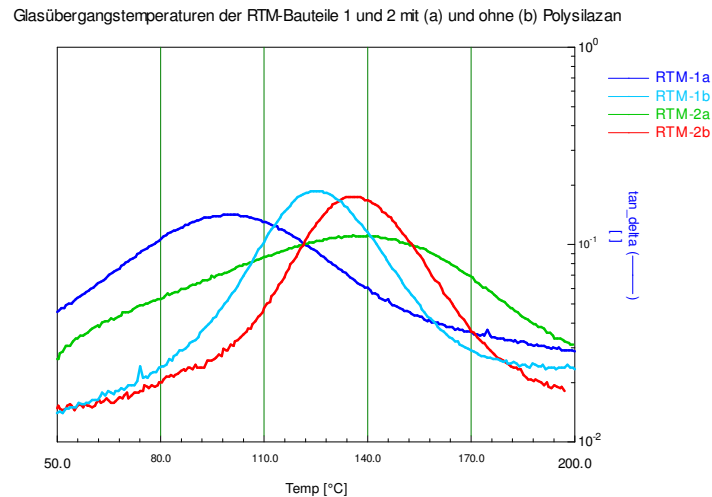


Abbildung 4-37: Glasübergangstemperaturen der RTM-Bauteile auf Basis der ungesättigten Basis-Polyesterharze 72 (UPE) und 74 (UPGE) in Kombination mit HTT1800

Der Vergleich der Glasübergangstemperaturen der ungesättigten Polyester-Polysilazan-Hybridharze (Abbildung 4-37) zeigt deutlich, dass die Verwendung von HTT1800 als zusätzlicher Reaktivverdünner zu einer Verbreiterung des Glasüberganges führt (Proben RTM-1a und RTM-2a enthalten jeweils 33 Ma.-% Kion HTT 1800 bezogen auf die Harzmatrix). Dies ist dadurch zu erklären, dass der Styrolanteil nicht angepasst wurde, wodurch während der Härtung deutlich längere (weichere) radikalisch gebildete Netzwerkphasen entstanden. Zusätzlich führte voraussichtlich die Multifunktionalität der Polysilazane und deren eigene Polymerstruktur zur Ausbildung eines inhomogenen Netzwerks und der Verbreiterung des Glasübergangs. Die Glasübergangstemperatur des Harzes UPE ist im Vergleich zum Harz UPGE deutlich reduziert. Dies ist auf den Einfluss des langkettigen Verschlussreagenzes zurückzuführen, da eine zusätzliche Herabsetzung der Netzwerkdicke aufgrund sterischer Hinderung resultiert. Ein zweiter Durchlauf der DMA-Messungen zeigte in beiden Fällen identische Kurvenverläufe, so dass keine Nachhärtung beobachtet werden konnte. Die gewählten Härtungsparameter sind demnach für die vollständige Aushärtung der Prüfplatten geeignet. Zur Verdeutlichung der beobachteten Effekte enthält Tabelle 4-33 eine tabellarische Übersicht der bestimmten Glasübergangstemperaturen für die RTM-Bauteile 1 und 2.

Tabelle 4-33: Glasübergangstemperaturen der RTM-Bauteile 1a/b und 2a/b

RTM-Bauteil	Glasübergangstemperatur bei 1 Hz [°C]
RTM-1a	100
RTM-1b	125
RTM-2a	138
RTM-2b	136

Abbildung 4-38 zeigt die Kurvenverläufe des Verlustfaktors $\tan \delta$ für die ungesättigten Basis-Polyesterharze MUPE, MUPHE und MUPGE (ungesättigte Polyester 75 bis 77) in Kombination mit Kion HTT 1800, die erwartungsgemäß aufgrund der chemischen Struktur der ungesättigten Polyester höhere Glasübergangstemperaturen zeigen. Wie auch beim Vergleich der Glasübergangstemperaturen für die Harze UPE und UPGE ist auch beim Vergleich der Harze MUPE, MUPHE und MUPGE (siehe Tabelle 4-34 und Abbildung 4-38) ein großer Unterschied in der Glasübergangstemperatur zwischen polysilanzhaltigen und polysilanzfreien Proben zu erkennen. Die Breite des Glasüberganges ist auch bei diesen ungesättigten Polyester-Polysilazan-Hybridharzen deutlich erhöht, wenn zusätzlich zum Reaktivverdünner (Styrol) Polysilazan hinzugeben wird. Vergleicht man die drei verschiedenen Endgruppenverschlüsse miteinander, so ist auch hier zu beobachten, dass der weichmachende Effekt des 1-Octanols stark ausgeprägt ist. Vergleicht man die Glycidylmethacrylat- (MUPGE, RTM-5a/b) und Hydroxyethylmethacrylat-endgruppenverschlossenen (MUPHE, RTM-4a/b) ungesättigten Polyester-Polysilazan-Hybridharze miteinander, so ist die Glasübergangstemperatur bei Verwendung von Hydroxyethylmethacrylat geringfügig höher als bei Verwendung von Glycidylmethacrylat. Beide Endgruppenverschlussreagenzien enthalten die radikalisch copolymerisierbare Methacrylatgruppe, so dass die Endgruppen mit in das gebildete Netzwerk eingebaut werden.

Tabelle 4-34: Glasübergangstemperaturen der RTM-Bauteile 3a/b, 4a/b und 5a/b

RTM-Bauteil	Glasübergangstemperatur bei 1 Hz [°C]
RTM-3a	115
RTM-3b	165
RTM-4a	137
RTM-4b	171
RTM-5a	133
RTM-5b	161

Glasübergangstemperaturen der RTM-Bauteile 3, 4 und 5 mit (a) und ohne (b) Polysilazan

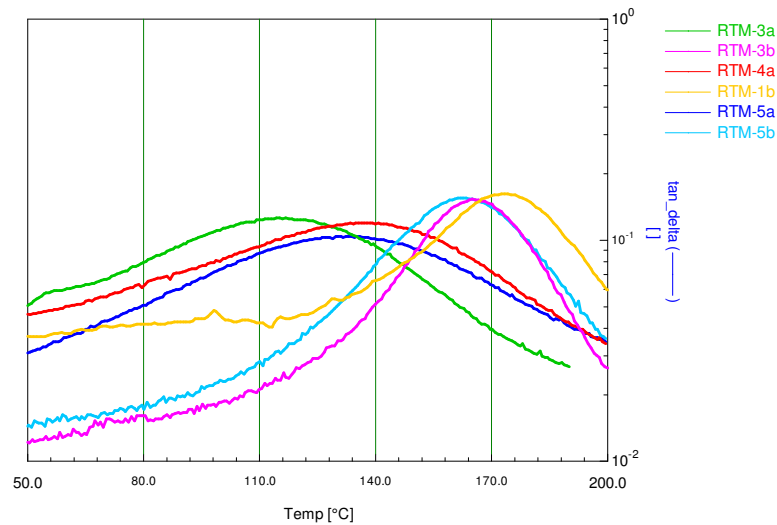


Abbildung 4-38: Glasübergangstemperatur der RTM-Bauteile auf Basis der ungesättigten Polyester-Harze MUPE, MUPHE und MUPGE in Kombination mit HTT1800 (33 Ma.-% bezogen auf Harzmatrix)

Die Charakterisierung bezüglich der Flammfestigkeit wurde für die carbonfaserverstärkten RTM-Prüfplatten mittels Cone-Kalorimeter durchgeführt (Tabelle 4-35).

Tabelle 4-35: Cone-Kalorimeterergebnisse für die RTM-Bauteile 1a-5b (A= 88,4 mm², Wärmestrahlung: 50 kW/m²)

RTM-Bauteil	Gehalt HTT1800 [Ma.- %]	m [g]	d [mm]	TTI [s]	HRRp [kW/m ²]	MARHE [kW/m ²]	THR [MJ/m ²]	TSR [m ² /m ²]	Δm [%]
1a	33	35,32	2,7	33	344/696	283	32	1160	32
1b	0	38,13	3	44	438/348	236	51	1900	51
2a	33	39,11	2,8	39	727	268	37	1310	29
2b	0	39,16	3	45	375/378	236	51	2020	51
3a	33	37,96	2,8	36	630/536	285	37	1300	33
3b	0	37,02	3	47	309/391	230	48	2100	50
4a	33	39,67	3,9	48	772	269	41	1365	31
4b	0	37,02	3	47	309/391	230	48	2100	50
5a	33	37,53	2,8	49	655	250	37	1270	30
5b	0	41,68	3	53	396/332	229	61	2740	52

Bei der Betrachtung der Brandergebnisse der RTM-Bauteile (siehe Tabelle 4-35) ist auffällig, dass sich der flammfestmachende Effekt des Polysilazans in Kombination mit ungesättigten Polyestern stark gegenüber den Standardflammschutzmechanismen unterscheidet (vergleiche Abschnitt 2.3.2). Betrachtet man die Parameter der Wärmefreisetzungsrate (HRR_{peak} und MARHE), so ist auffällig, dass die Proben, die Polysilazan enthalten, stets höhere Werte liefern. Das bedeutet, dass sie heftiger und schneller verbrennen als die Proben, die kein Polysilazan enthalten. Betrachtet man jedoch die Gesamtwärmefreisetzung, so zeigt sich, dass polysilazanhaltige Proben insgesamt weniger Wärme freisetzen. Gleiches gilt auch für die Rauchgasfreisetzung, die durch die Zugabe von Polysilazanen deutlich reduziert ist. Als wichtigster Effekt kann aber der deutlich höhere Brandrückstand bei Polysilazan-haltigen Proben angesehen werden, der eine hohe Restfestigkeit zeigt. Dies ist auf die gebildete Keramik zurückzuführen. Besonders bei Anwendungen mit tragender Funktion könnte dieser Flammschutzmechanismus daher vorteilhaft sein.

Das unterschiedliche Brandverhalten der Proben mit und ohne Polysilazan kann anhand der Betrachtung der Wärmefreisetzungsrate (Abbildung 4-39) am Beispiel der RTM-Bauteile 3a und 3b gut nachvollzogen werden. Es ist deutlich zu erkennen, dass nach der Entzündung ein heftiger Anstieg der Wärmefreisetzung im Fall der polysilazanhaltigen Probe erfolgt und der Abbrand unter starker Wärmefreisetzung mit hoher Geschwindigkeit erfolgt. Die polysilazanfrie Probe hingegen brennt unter geringerer Wärmefreisetzung allerdings mit nahezu gleichbleibender Intensität etwa zwei bis dreimal länger. Aufgrund der Branddauer, ist die Gesamtwärmefreisetzung daher bei den polysilazanfrien Proben höher, obwohl die punktuelle Wärmefreisetzung geringer ist.

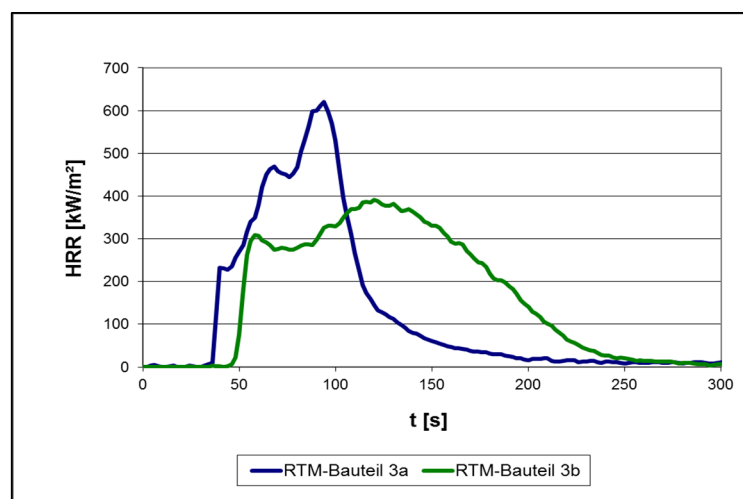


Abbildung 4-39: Grafische Darstellung der Wärmefreisetzung über der Zeit für die RTM-Bauteile 3a und b

Die Brandergebnisse zeigen, dass die Brandfestigkeit von ungesättigten Polyestern durch die Zugabe von Polysilazanen verbessert werden kann. Dies bezieht sich jedoch weitestgehend auf den hohen

Brandrückstand und der resultierenden Restfestigkeit der Proben. Insbesondere in Anwendungsgebieten, in denen die Bauteile eine tragende Funktion haben, kann dieser Flammenschutzmechanismus vorteilhaft sein. Für die Anwendung im Personentransport ist die Verwendung von Polysilazanen als Flammenschutzmittel kritisch zu betrachten. Je nach Herangehensweise zeigt sich eine höhere Gefährdung der Passagiere aufgrund der erhöhten Wärmefreisetzungsspeaks, wenn man Temperatur, Wärme und Flammen als Hauptgefährdungsmerkmale eines Brandes betrachtet. Betrachtet man jedoch die Rauchentwicklung als Hauptgefahr eines Brandes, so ist die Verwendung von Polysilazanen zielführend, da die Rauchfreisetzung während des Brandes im Vergleich zu anderen Flammenschutzmechanismen deutlich niedriger ist.

Zusammen mit den technischen Schwierigkeiten und des sehr reaktiven Charakters der Polysilazane ist die technische und kommerzielle Umsetzung dieses Ansatzes eher unwahrscheinlich. Weitere Anwendungsbereiche wie zum Beispiel als Keramikprecursoren, könnten jedoch die technische und kommerzielle Umsetzung fördern.

5 Zusammenfassung und abschließende Bewertung der Konzepte

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten ungesättigten Polyesterharze und ungesättigten Polyester-Polysilazan-Hybridharze anhand der beiden Flammenschutzansätze (siehe Kapitel 3):

- Flammschutz durch phosphorhaltige Kettenbausteine und
- Flammschutz durch ungesättigte Polyester-Polysilazan-Hybridharze

zeigten stets eine deutlich erhöhte Brandfestigkeit im Vergleich zu nicht flammgeschützten Harzsystemen.

Im ersten Flammschutzansatz wurden die vier Konzepte

- Vinylphosphonsäure-haltige ungesättigte Polyesterharze,
- DOPO-Itaconsäure-Addukt-Ester-haltige ungesättigte Polyesterharze,
- Isobutylbis-(3-hydroxypropyl)phosphinoxid-haltige ungesättigte Polyesterharze und
- Ungesättigte Polyesterharze auf Basis einer Kombinationen von DOPO-Itaconsäure-Addukt-Estern und Isobutylbis-(3-hydroxypropyl)phosphinoxid

untersucht, in denen stets die kovalente Einbindung der flammenschutzaktiven Verbindungen in den ungesättigten Polyester als Synthesekomponente im Vordergrund stand.

Die Vinylphosphonsäure (siehe Abbildung 3-2) ist aufgrund ihrer Struktur auf den ersten Blick für die Herstellung von ungesättigten Polyestern ideal. Bereits die, in der Literatur nur mäßig beschriebene, Verwendung von Sauerstoffsäuren des Phosphors als Reaktionskomponenten für organische Kondensationen, stellt die Einsetzbarkeit von Vinylphosphonsäure in Frage.

Die entwickelten ungesättigten Polyester mit Vinylphosphonsäure (VPS) zeigten stets sehr hohe Restmonomergehalte, die durch Gelpermeationschromatographie und durch titrimetrische Verfahren nachgewiesen werden konnten. Zusammen mit der Charakterisierung mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigte sich, dass in keinem der Versuche die VPS vollständig eingebaut werden konnte. Der Monoester und damit ein kritischer Endgruppenverschluss überwiegen (siehe Kapitel 4.1.1), der zu einem schlechten und ungleichmäßigen duromeren Netzwerk führt. Der Einfluss der niedermolekularen Oligomere und des hohen Anteils an Restmonomer – besonders der VPS – zeigt sich bei der Charakterisierung der gehärteten ungesättigten Polyesterharze deutlich. Die Glasübergangstemperatur dieser Harze liegt im Bereich zwischen 80 und 90 °C. Auch die Änderung der Kondensationsbedingungen und die Vorreaktion der VPS zu einem Diester führten nicht zum gewünschten Ergebnis. In Bezug auf die Brandfestigkeit der ungesättigten Polyesterharze bzw. der Werkstoffe hieraus konnte trotz der beschriebenen Schwierigkeiten erwartungsgemäß eine deutliche

Erhöhung durch den zugegeben Phosphor im Vergleich zu ungeschützten ungesättigten Polyestern gezeigt werden. Diese deutliche Steigerung reicht jedoch für technische Anwendungen (als Bewertung wurde die DIN EN 45545-2 für Schienenfahrzeuge herangezogen) nicht aus, so dass zusätzlich mineralische Flammschutzfüllstoffe in Form von Aluminiumhydroxid zugegeben werden mussten. Die Verarbeitbarkeit der gefüllten, VPS-haltigen ungesättigten Polyesterharze wurde durch die Zugabe des ATHs deutlich erschwert, so dass nur relativ geringe Füllstoffgehalte in Abhängigkeit des jeweiligen ungesättigten Polyesters von maximal 200 phr erreicht werden konnten. Die Brandfestigkeit der Lamine ist ebenfalls nicht für das Bestehen der angestrebten DIN EN 45545-2 (Flammschutz für Schienenfahrzeuge) für die höchste Anforderungskategorie (Hazard Level 3, MARHE <60 kW/m²) ausreichend. Daher ist die technische Umsetzbarkeit dieser Harze eher unwahrscheinlich. Der Flammschutzbaustein VPS könnte aber auch in Zukunft für die Branche von Relevanz sein, wenn dieser zu einem bishydroxyfunktionellen Baustein seitens des Herstellers umgesetzt werden würde.

Der Baustein XP3700, als bishydroxyfunktionelles phosphorhaltiges Diol, basiert auf dem Flammschutzbaustein DOPO (siehe Abbildung 3-5). Dieser Baustein zeichnete sich durch ein hervorragendes Kondensationsverhalten aus, so dass stets Harzformulierungen mit niedrigen Säurezahlen erhalten werden konnten und die Kondensationszeiten der ungesättigten Polyester mit Standardwerten vergleichbar sind. Kritisch bei der Verwendung dieses Bausteins ist die Glasübergangstemperatur der aus den ungesättigten Polyesterharzen hergestellten Bauteile. Die erreichten Glasübergangstemperaturen sind mit <80 °C für eine technische Umsetzung ungeeignet. Durch den Austausch der Diolkomponente im DOPO-Itaconsäure-Diester durch Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester konnte die Kettenlänge im Flammschutzbaustein verkürzt und die Glastemperatur deutlich erhöht werden.

Die Verarbeitbarkeit der Harzlösungen mit Styrol und Methylmethacrylat als Reaktivverdünner war je nach Art des ungesättigten Polyesters zum Teil eher schwierig. Grund hierfür war die sehr hohe Verarbeitungsviskosität der gefüllten ungesättigten Polyesterharze. Des Weiteren kam es teilweise zu einer Auftrennung der gefüllten ungesättigten Polyesterharze in eine ATH-reiche Harzphase und eine Reaktivverdünnerphase, wodurch die Verarbeitung zusätzlich erschwert wurde. Die Brandfestigkeit der erhaltenen Lamine ist bereits sehr nah an den angestrebten Werten der HL 3-Klassifizierung (MARHE <60kW/m²) gemäß DIN EN 45545-2 und müsste nur noch um weitere 5 bis 10 kW/m² reduziert werden.

In Bezug auf diesen Baustein ist die Überführung in ein technisches Produkt leicht möglich. Die Anpassung der Verarbeitbarkeit und eine leichte Erhöhung der Brandfestigkeit der resultierenden Lamine müssten jedoch noch erfolgen.

Der Flammenschutzbaustein Cyagard RF 1243 (kurz RF 1243), ist ein Handelsprodukt von CYTEC INDUSTRIES B.V. und wird bislang für Polyurethane, thermoplastische Polyester und Epoxidharze eingesetzt. In Bezug auf die Verwendung in ungesättigten Polyestern zeichnet sich dieser Baustein durch seine relativ kurze Kettenlänge (vergleichbar mit Standard-Diolkomponenten) und dem daraus resultierenden hohen Phosphorgehalt aus. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst die Eignung des Cyagard RF 1243 als alleiniger Brandschutzbaustein für ungesättigte Polyester untersucht.

Die Versuche zeigten, dass die Kondensationsneigung dieses Bausteins in Kombination mit weiteren Standard- beziehungsweise bekannten Spezial-Diolen nicht ausreichend ist. Dieses Verhalten kann nicht durch die Struktur und den Aufbau des Moleküls (siehe Abbildung 3-6) erklärt werden. Die wenigen realisierbaren ungesättigten Polyesterharze, beziehungsweise die daraus hergestellten und charakterisierten Bauteile (Lamine), zeigen jedoch eine hervorragende Brandfestigkeit.

Die Kombination der beiden Bausteine XP3700 und RF1243 erwies sich als sehr vorteilhaft. Die Brandfestigkeit der Bauteile und die Verarbeitbarkeit der ungesättigten Polyesterharze sind deutlich besser als bei der Verwendung der einzelnen Komponenten. Gemeinsam mit weiteren Spezial- und Standarddiolen war es möglich vier ungesättigte Polyester (ungesättigte Polyester 45, 59, 60 und 62) zu entwickeln, die der Anforderung HL 3 (MARHE $<60 \text{ kW/m}^2$) der DIN EN 45545-2 zumindest in Bezug auf die schwer zu erfüllenden Cone-Kalorimeter-Prüfung gerecht werden und somit für den Einsatz in Schienenfahrzeugen geeignet sind (siehe Kapitel 4.1.4). Die Verarbeitung ist zudem einfach und schnell möglich und im Vergleich zu heutigen, hochgefüllten Systemen deutlich leichter. Einziger Schwachpunkt dieser Formulierungen ist die langsamere Härtung bei Raumtemperatur im Vergleich zu Standardformulierungen. Die Anpassung der Verarbeitungszeit und der Härtungsgeschwindigkeit sollte jedoch ohne Weiteres durch die Erhöhung des Initiator- und Beschleunigergehalts oder einer Anpassung des Beschleuniger/Initiator-Systems möglich sein. Dies sollte abgestimmt auf den jeweiligen Anwendungsfall und die Bauteilgröße durch den bzw. für den Verarbeiter erfolgen.

Eine derart hohe Flammfestigkeit kann mit heutigen, kommerziellen, halogenfreien ungesättigten Polyesterharzen nicht erreicht werden. Die durch den eingebrachten Phosphor ermöglichte Reduzierung des Füllstoffanteils um 33 – 50% im Vergleich zu heutigen flammfesten, kommerziellen ungesättigten Polyesterharzen ist ein weiterer Vorteil. Heutige Formulierungen sind meist ‚überfüllt‘ und zeigen daher in der Regel schlechte mechanische Eigenschaften. Die Einsparung der Füllstoffe wirkt sich zudem positiv auf die Bauteildichte aus. Durch die höhere mechanische Festigkeit der Bauteile und der gleichzeitigen Gewichtseinsparung kann ein deutlicher Beitrag zum schlussendlichen Bauteilgewicht erfolgen und das Leichtbaupotenzial von ungesättigten Polyesterwerkstoffen bei gleichzeitig hoher Brandschutzanforderung deutlich erhöhen.

Aufgrund dieser sehr guten Ergebnisse wurde die Kombination der beiden Flammenschutzbausteine für ungesättigte Polyesterharze unter der Nummer DE 10 2012 204 642 A1 zum Patent angemeldet und ist offengelegt. Des Weiteren ist die Überführung in ein technisches Produkt primäres Ziel weiterer Arbeiten. Das Interesse der Industrie ist heute, nach der Einführung der DIN EN 45545-2 sehr hoch. Die Lizenzvergabe für diese ungesättigten Polyesterharze wird für 2014 erwartet.

Im zweiten in dieser Arbeit behandelten Flammschutzansatz: ‚Flammschutz durch ungesättigte Polyester-Polysilazan-Hybridharze‘, wurde die Kombination von ungesättigten Polyestern und Polysilazanen – Si-N-Polymere – untersucht (siehe Kapitel 4.2). Die Kombination von ungesättigten Polyestern mit Polysilazanen ist in der wissenschaftlichen Literatur bisher nicht beschrieben. Da sich aber Polysilazane bereits in Kombination mit verschiedenen anderen duromeren Harzklassen (vorangegangene Arbeiten an der Fraunhofer-Einrichtung für Polymermaterialien und Composite PYCO in Kooperation mit der Clariant Produkte Deutschland GmbH) als geeigneter Flammschutzbaustein erwiesen haben, sollte im Rahmen dieser Arbeit das Potenzial der Polysilazane besonders in Bezug auf die Flammfestigkeit für die Kombination mit ungesättigten Polyestern ermittelt werden.

Für diese Kombination wurden zwei verschiedene Lösungsansätze gewählt. Zunächst wurden die Polysilazane als Reaktionspartner während der Polykondensation des ungesättigten Polyesters untersucht. Der zweite Ansatz verfolgte die Verwendung der Polysilazane als Reaktivverdünnerkomponente, wobei der Einbau durch eine radikalische Copolymerisation mit dem Reaktivverdünner und dem ungesättigten Polyester in die duromere Netzwerkstruktur erfolgte.

Die Versuche zum Einbau des Polysilazans in die Polyesterkette während der Kondensation zeigten, dass diese Vorgehensweise nicht zielführend ist. Während der Polykondensation kam es zum Teil zu heftigen, ungewünschten Reaktionen (Aufschäumen der Schmelze, Gasfreisetzung) und schließlich zur Gelierung der ungesättigten Polyester. Auch die Umstellung der Dosiermethode des Polysilazans zum Kondensationsansatz (langsames Zutropfen bei bereits fortgeschrittener Polykondensation) führte nicht zum gewünschten Ergebnis. Die Aufklärung dieser Reaktion führte zu dem Ergebnis, dass die Reaktivität gegenüber Carbonsäuren die Hauptursache für die Fehlschläge während der Kondensation war. Des Weiteren besteht aber auch gegenüber Hydroxyfunktionen eine hohe Reaktivität.

Aus diesem Grund war es notwendig, die Endgruppen der ungesättigten Polyester auch für die Verwendung des Polysilazans als Reaktivverdünnerkomponente zu modifizieren. Als besonders geeignet erwiesen sich 1-Octanol, Hydroxyethylmethacrylat und Glycidylmethacrylat. Durch die Herabsetzung der Säurezahl mittels Endgruppenverschluss der Carboxyl-Endgruppen war es möglich, niedrigviskose und ausreichend lagerstabile ungesättigte Polyester-Polysilazan-Hybridharze zu

entwickeln, die mittels RTM-Verfahren verarbeitet werden konnten. Als besonders geeignet erwiesen sich Säurezahlen <5 mg KOH/g.

Um zu glasfaserverstärkten Bauteilen zu gelangen, war es erforderlich, die eingesetzten Glasfasern in einem speziellen Verfahren vorzubehandeln, da das Polysilazan mit den Si-OH-Gruppen reagierte und dies zu einer Gasentwicklung während der thermischen Härtung führte, die Fehlstellen im Bauteil verursachte. Carbonfasern konnten hingegen ohne weitere Vorbehandlung verwendet werden. Durch eine Entgasung der Harzmischung vor der Infusion des Harzes konnten die Gaseinschlüsse im Bauteil weitestgehend minimiert werden.

Das Brandverhalten der ungesättigten Polyester-Polysilazan-Hybridharzbauteile unterscheidet sich deutlich von Bauteilen aus flammfesten ungesättigten Polyesterharzen gemäß dem Stand der Technik. Trotz kürzerer Entzündungszeit und schnellerem und heftigerem Abbrand der Bauteile ist die Brandfestigkeit aufgrund des sehr hohen Anteils an keramikartigem, nicht-brennbarem Brandrückstand erhöht. Aus diesem speziellen Flammschutzmechanismus resultiert eine im Vergleich zu reinen ungesättigten Polyesterbauteilen deutlich erhöhte Restfestigkeit der ungesättigten Polyester-Polysilazan-Hybridbauteile nach dem Brand. Bei der Verwendung von Carbonfasern ist die Ausbildung des Brandrückstands besonders ausgeprägt und ist daher bevorzugt. Die Restfestigkeit der Bauteile ist besonders für lasttragende Anwendungen von Vorteil, da sie bei der Bauteilauslegung positiv berücksichtigt werden kann. Ein weiterer Vorteil ist zudem, dass keine zusätzlichen Füllstoffe notwendig sind und somit die ungesättigten Polyester-Polysilazan-Hybridharze auch für Infusionsverfahren geeignet sind.

Aufgrund der neuartigen Art des Flammschutzes für ungesättigte Polyester, die im Normalfall vollständig abbrennen, und der hervorragenden Verarbeitbarkeit der modifizierten ungesättigten Hybridpolyesterharze, wurde die Kombination von Polysilazanen mit ungesättigten Polyestern zum Patent angemeldet. Die Anmeldung ist unter der Nummer WO 2012/041698 A1 zu finden. Neben der Veröffentlichung als Patent wurden die hier beschriebenen Harze auch in [47] veröffentlicht.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten verschiedene neuartige und wirksame Lösungsansätze gefunden werden, die es ermöglichen, die schlechte Brandfestigkeit der Stoffklasse der ungesättigten Polyester wesentlich zu verbessern. Je nach Anwendung und angestrebtem Brandschutz können sowohl phosphorhaltige ungesättigte Polyester als auch ungesättigte Polyester-Polysilazan-Hybridharze zur Sicherstellung der geforderten Brandfestigkeit eingesetzt werden. Alle Ergebnisse dieser Arbeit sollen nunmehr in technische Produkte überführt werden.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

6.1.1 Kondensation von ungesättigten Polyestern im Labormaßstab

Für die Polykondensation der ungesättigten Polyester wird eine Apparatur bestehend aus einem 2-Liter- oder 1-Liter-Vierhalskolben, einer Kolonne (Füllkörper oder Vigreux) und einer Destillationsbrücke samt Vorlagegefäß verwendet. Zur Beheizung des Polykondensationsansatzes wird ein Heiznest mit Steuergerät eingesetzt. Die Durchmischung erfolgt mit Hilfe eines Edelstahlrührers.

Bei der Befüllung des Reaktionsgefäßes ist auf einen optimalen Füllgrad zu achten, um ein möglichst geringes Totvolumen und eine möglichst gute Durchmischung zu gewährleisten. Dies ist bei der Berechnung der Ansatzgröße zu beachten. Je nach Menge an Reaktivverdünner erhält man so je Batch zwischen 0,5 und 2 Kilogramm ungesättigten Polyester bzw. 2 und 4 Kilogramm ungesättigtes Polyesterharz.

Kondensation

Auf einer Laborwaage werden die jeweiligen Diole (z. B. Propylenglykol, Neopentylglykol) und Dicarbonsäuren (z.B. Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Phthalsäureanhydrid) in einen 2-Liter-Vierhalskolben eingewogen. Zur Inhibierung während der Kondensation werden 100 ppm Hydrochinon (HQ, bezogen auf die Gesamtharzmenge) auf einer Analysenwaage eingewogen und zu den Diolen und Dicarbonsäuren gegeben. Ist nach der Polykondensation eine „Kaltstyrolisierung“ vorgesehen, so kann die gesamte Masse HQ (150 ppm, technisch etablierte Einsatzmenge) vor Beginn der Polykondensation zugegeben werden.

Die Polykondensation ist aufgrund der polymerisationsfähigen Doppelbindungen der ungesättigten Dicarbonsäuren sehr empfindlich gegenüber Radikalen. Diese führen zu Verfärbungen und zur vorzeitigen Gelierung des Produkts. Luftsauerstoff kann als Diradikal durch die Bildung von Hydroperoxiden und nachfolgendem thermischen Zerfall eine Polymerisation verursachen, so dass die Kondensation unter Inertgas durchgeführt werden muss. Hierzu verwendet man im Labor, aber auch in manchen industriellen Anlagen, 99,999 %-igen Stickstoff. Technisch ist es alternativ auch möglich, die Kondensation unter Vakuum durchzuführen.

Der Vierhals-Kolben wird in die Apparatur eingebaut und die Heizung auf zunächst 80 °C eingestellt. Bei Verwendung eines Anhydrids erfolgt ab dieser Temperatur die Ringöffnungsreaktion unter Bildung eines Halbesters. Die Reaktion ist relativ stark exotherm und führt in der Regel zu einer Erwärmung des Ansatzes auf etwa 130 °C. In diesem Temperaturbereich erfolgt die Isomerisierung der Maleinsäure-Struktur zur Fumarsäure-Struktur, da diese thermodynamisch begünstigt ist. Zudem reagiert diese bei der radikalischen Copolymerisation (Vernetzung) besser mit dem Reaktivverdünner Styrol (vergleiche Kapitel 2.2.5). Aus diesem Grund sollte die Temperatur etwa eine Stunde zwischen 130 und 150 °C gehalten werden, damit die Isomerisierung möglichst vollständig ablaufen kann. Bei Temperaturen >140 °C setzt dann die thermische Veresterung ein, bei der als Reaktionsprodukt Wasser entsteht, und die durch die Bildung von Wassertropfen an der Kolbenwand beobachtet werden kann. Verwendet man anstelle von Anhydriden direkt die Säure, so entfällt die Bildung des Halbesters. Wird Fumarsäure eingesetzt, so kann die „Isomerisierungspause“ ebenfalls vernachlässigt werden und der Ansatz relativ zügig auf 140 °C erhitzt werden. Da es sich bei der Polykondensationsreaktion um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, ist es notwendig, das entstehende Wasser möglichst zügig mittels Destillation abzutrennen, um eine Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite des Polyesters zu erzielen. Die Kopftemperatur der Apparatur (Temperatur vor „Brüdeneintrittstemperatur“) sollte dabei 90 bis 95 °C nicht übersteigen, da ansonsten die Gefahr der destillativen Abtrennung von Diolen besteht.

Die Wasserbildung ist zu Beginn (ab etwa 150 – 160 °C) der thermischen Veresterung sehr stark. Eine optimale Polykondensation erfordert ein zügiges Nachregeln der Temperatur, d.h. innerhalb weniger Stunden soll auf 180 °C geregelt werden. Die Wasserentwicklung ist besonders innerhalb der ersten Stunden sehr hoch, so dass zu Beginn die Temperatur nur in sehr kleinen Schritten erhöht werden kann. Im Verlauf der Polykondensation wird die Wasserentwicklung immer schwächer, so dass nach und nach die Temperaturschritte größer werden können. Generell sollte während der Kondensation die Schmelze nur bis auf 190 °C erhitzt werden, da höhere Temperaturen (etwa ab 200 °C) die Bildung thermischer Radikale fördern, wodurch die Gefahr einer „Gelierung“ des Produkts entsteht. Dies ist vor allem von den eingesetzten Diolen abhängig. Bei höheren Temperaturen wird die thermische Stabilität der entsprechenden Fumar- bzw. Maleinate überschritten, wodurch in Folge der Esterpyrolyse allylische polymerisationsaktive Zentren entstehen. Besonders trifft dies für die Standarddiöle PG, DPG, EG, und DEG zu. Ester auf Basis von NPG hingegen zeigen eine höhere thermische Stabilität und sind etwa bis 215 °C stabil.

Die Geschwindigkeit der Abtrennung des Reaktionswassers und somit auch indirekt die Polykondensationsgeschwindigkeit ist abhängig von der Polarität des gebildeten Polyesters. Generell gilt, dass hydrophobere Diöle rascher kondensieren als hydrophile Diöle. Zudem reagieren sekundäre OH-Gruppen langsamer als primäre OH-Gruppen.

Nach dem Abklingen der Wasserentwicklung kann die Apparatur auf den sogenannten „kurzen Abgang“ umgebaut werden, d. h. die Kolonne wird entfernt und die Destillationsbrücke direkt auf den Vier-Hals-Kolben gesetzt. Hierdurch wird die Abtrennung des sich bildenden Wassers in der Endphase der Reaktion (stetig abnehmende Wasserentwicklung) beschleunigt. Der Umbau der Apparatur sollte vorzugsweise vor dem Wiederaufheizen erfolgen, keinesfalls darf der Umbau bei Temperaturen $>100\text{ °C}$ erfolgen, um eine „Gelierung“ durch Luftsauerstoff zu verhindern.

Die Polykondensation von ungesättigten Polyestern nimmt in der Regel mehr als einen Arbeitstag in Anspruch. Wenn ein „Über-Nacht-Betrieb“ organisatorisch oder sicherheitstechnisch nicht möglich ist, muss die Polykondensation unterbrochen werden. Dabei sind einige zentrale Punkte unbedingt zu beachten. Zunächst sollte das Abkühlen weiterhin unter Inertgasatmosphäre durchgeführt werden. Der Inertgasstrom kann abgeschaltet werden sobald die Schmelze auf 80 °C abgekühlt ist, da keine weiteren Reaktionen zu erwarten sind. Beim Wiederaufheizen, ist direkt die Inertatmosphäre wiederherzustellen, bevor eine thermische Belastung erfolgt. Bei der Verwendung von Glasgeräten, muss die abgekühlte, in der Regel feste Schmelze, langsam wieder aufgeschmolzen werden. Dabei muss unbedingt zunächst eine geschmolzene Schicht zwischen Glaswand und „Schmelzeblock“ erzeugt werden. Bei Nichtbeachtung kann es zu einem Zerbersten des Glaskolbens aufgrund hoher Spannungen kommen. Dies tritt besonders dann auf, wenn sich durch die Erwärmung unten im Kolben bereits flüssige Polyesterschmelze gebildet hat während weiter oben noch fester Polyester am Kolben haftet. Des Weiteren ist der Ansatz unbedingt solange unter Beobachtung zu halten bis die Schmelze vollständig aufgeschmolzen ist. Solange die Schmelze noch nicht vollständig aufgeschmolzen ist, besteht die Gefahr, dass sich der „Schmelzeblock“ vom Rührer löst und dann am Temperaturfühler verhakt, wodurch der Kolben beschädigt werden kann. Wenn der ungesättigte Polyester wieder vollständig aufgeschmolzen ist, kann die Kondensation wie zuvor fortgesetzt werden.

Zur Beurteilung des Kondensationsfortschritts werden zwei Methoden im Rahmen dieser Arbeit parallel zur Polykondensation angewandt. Diese sind die Bestimmung der Säurezahl sowie die Bestimmung der Schmelzviskosität. In der Industrie und teilweise auch in der angewandten Forschung haben sich folgende Kennwerte als Abbruchkriterien für die Polykondensation von ungesättigten Polyestern etabliert:

- Säurezahl zwischen 20 und 35 mg KOH/g (ideal sind $25\text{ mg KOH/g} \pm 2\text{ mg KOH/g}$)
- Schmelzeviskosität ca. $500\text{-}1500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ bei 150 °C (dieser Wert ist jedoch sehr stark von den eingesetzten Bausteinen abhängig)

Des Weiteren empfiehlt sich die Charakterisierung mittels Gelpermeationschromatographie (GPC), um die mittlere Molmasse und Molmassenverteilung des ungesättigten Polyesters zu erhalten.

Ein weiterer Anhaltspunkt für das Ende der Reaktion ist die Bildung von weißen, kristallinen Niederschlägen, die sich sichtbar im oberen Bereich des Kolbens bilden. Diese Kristalle bzw. Niederschläge beinhalten cyclische und lineare Oligomere sowie Fumarsäure und, falls eingesetzt, Neopentylglykol. Diese cyclischen oder linearen Oligomere sind „normale“ Kondensationsprodukte, die während der Kondensation entstehen und bei ausreichendem Reaktionswasser aus der Kolonne zurückgespült werden. Gegen Ende der Kondensation reicht das entstehende Wasser hierfür jedoch nicht mehr aus.

Sind die gewünschten Kennwerte erreicht, kann der Ansatz auf 130 °C abgekühlt werden. Nun wird der ungesättigte Polyester im Reaktivverdünner gelöst. Dies kann auf zwei Wegen erfolgen. Zum einen kann man den ungesättigten Polyester „heiß“ styrolisieren, wobei unbedingt zuvor die Restmenge an Inhibitor zugegeben werden muss. Alternativ kann der ungesättigte Polyester auch „kalt“ nach dem Abkühlen der ungesättigten Polyesterschmelze styrolisiert werden.

Heißstyrolisierung

Das Styrolisieren (Lösen des ungesättigten Polyesters in einem Reaktivverdünner z. B. Styrol) kann ab einer Temperatur von 125 °C erfolgen. Bevor die Zugabe des Reaktivverdünners erfolgen kann, muss zuvor die Restmenge Inhibitor (50 ppm) zugegeben werden. Die Zugabe des Styrols muss bei dieser Vorgehensweise aufgrund des hohen Temperatur- und Viskositätsunterschieds in kleinen Portionen erfolgen. Die Rührerdrehzahl sollte dabei möglichst hoch eingestellt sein. Bei diesem Vorgehen können drei kritische Fälle auftreten: Phasenseparation aufgrund ungenügender Löslichkeit, Kristallisation sowie die chemische Vernetzung. Alle Fälle äußern sich durch die Bildung eines Gels. In der Regel erkennt man diese ungewünschten Abläufe an einem sehr elastischen Verhalten der Schmelze, d. h. sie „zieht“ sich am Rührer hoch. In der Regel führen alle drei kritischen Fälle zu unbrauchbaren Produkten. Ist die Styrolisierung erfolgreich, d. h. die Schmelze ist vollständig gelöst und abgekühlt, kann das UP-Harz in Glasgefäße abgefüllt und weiter konfektioniert werden.

Kaltstyrolisierung

Besonders in der Entwicklungsphase von neuen ungesättigten Polyesterharzen ist das Verhalten der Schmelze im Reaktivverdünner nicht immer vorhersehbar. Daher empfiehlt es sich, den ungesättigten Polyester im abgekühlten Zustand zu lösen. Hierzu wird die heiße Schmelze in vorgewärmte Glasbehälter abgefüllt und zunächst abgekühlt. Nun wird die entsprechende Menge Reaktivverdünner zugegeben und auf Mischmaschinen wie z. B. einem Rollmischer gelöst. Dieser Vorgang ist nicht selten sehr zeitaufwendig und nimmt mehrere Tage oder sogar Wochen in Anspruch.

6.1.2 Herstellung von Reinharz- und gefüllten Probekörpern

Die Herstellung der Reinharz- und der gefüllten Probekörper erfolgte im Rahmen dieser Arbeit nach den an der Fraunhofer-Einrichtung PYCO etablierten Verfahren. Hierzu werden Aluminiumplatten als Werkzeug eingesetzt. Die Werkzeuge stehen in zwei verschiedenen Ausführungen zur Verfügung, deren Einsatz sich nach der Art der Prüfkörper richtet. Für gefüllte Probekörper bietet sich die Verwendung der „liegenden“ Werkzeugausführung an, um das Absetzen der Füllstoffe zu reduzieren. Das liegende Werkzeug besteht aus einer Bodenplatte und einem Probenrahmen. Die Maße des liegenden Werkzeugs (Abbildung 6-1) betragen etwa 500 x 500 mm. Der Probenrahmen enthält 4 Aussparungen, die jeweils 100 x 100 mm groß sind. Diese Probengröße wurde gewählt, um direkt die passenden Maße für die Verbrennung im Cone-Kalorimeter zu erhalten. Vor dem Befüllen der Aussparungen werden die Bodenplatte und der Probenrahmen miteinander verschraubt. Idealerweise verwendet man eine Trennlage aus siliconisiertem Papier, um die Entformung zu vereinfachen. Der Probenrahmen und vor allem die Aussparungen werden gründlich mit einem Trennmittel für Metallformen z. B. OLDOPAL 741-0070 eingestrichen. Dann wird gewartet, bis das Lösungsmittel verdunstet ist. Um die Trennwirkung des Trennmittels zu erhöhen, wird dieser Vorgang zwei- bis dreimal wiederholt.

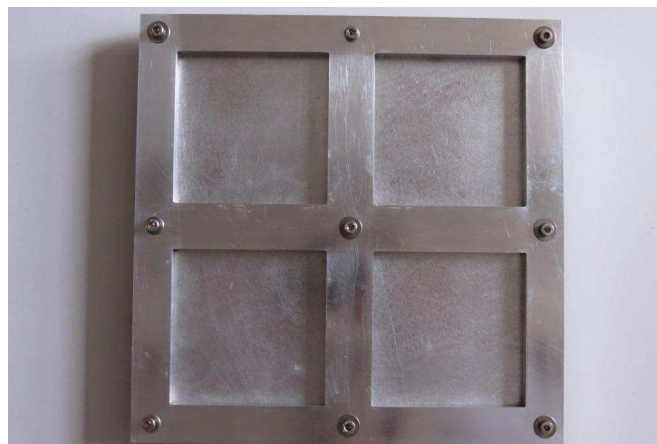


Abbildung 6-1: Liegendes Werkzeug zur Herstellung von Reinharz- und gefüllten Probekörpern

Für die Füllung aller vier Harzkavitäten werden etwa 160 g Harzmischung (gefüllt) benötigt. Die Härtung des gefüllten ungesättigten Polyesterharzes richtet sich nach dem eingesetzten Initiatorsystem. Raumtemperaturhärtende Formulierungen auf Basis eines Cobaltbeschleunigers und Methylethylketonperoxid werden über Nacht bei Umgebungstemperatur ausgehärtet und am nächsten Morgen für ein bis drei Stunden bei 80 °C im Umlufttrockenschrank nachgehärtet und gegebenenfalls weitere zwei Stunden bei 120 °C weiter nachgehärtet (wenn Glastemperaturen von 100 bis 140 °C angestrebt werden).

Bei heißhärtenden Harzformulierungen, deren Härtung durch einen thermisch-labilen Peroxidinitiator erfolgt, wird das gefüllte Werkzeug je nach eingesetztem Initiator direkt in den bereits vorgeheizten oder in den kalten Trockenschrank gestellt. In dieser Arbeit wurde überwiegend mit tert.-Butylperethylhexanoat (TBPEH) als thermischer Initiator gearbeitet. Für diesen Initiator empfiehlt sich die Härtung bei einer maximalen Härtungstemperatur von 160 °C. Um thermisch- und reaktionsinduzierte Spannungen zu vermeiden oder zumindest zu verringern, wird mit einem Temperaturprogramm gearbeitet. Das Harz wird je eine Stunde bei 80, 120, 140 und 160 °C gehärtet. Nach Abkühlen des Werkzeugs wird dieses demontiert und die Harzplatte durch vorsichtiges Drücken entformt.

Für Reinharzprobekörper ist die Herstellung im liegenden Werkzeug ungeeignet, da aufgrund des hohen Härtungsschrumpfes entweder gerissene Probekörper erhalten werden oder diese sehr stark gewölbt und somit für die weitere Charakterisierung ungeeignet sind. Aus diesem Grund werden für Reinharze ‚stehende‘ Werkzeuge eingesetzt. Diese bestehen aus zwei Deckplatten und einem Probenrahmen, der die Harzkavität bildet (Abbildung 6-2). Wie auch bei der liegenden Form ist das Werkzeug zwingend mit einem Trennmittel zu versehen, um die Proben nach der Aushärtung entformen zu können. Auch in diesem Fall wird ein Trennmittel z.B. OLDOPAL 741-0070 eingesetzt und das Eintrennen der kompletten Formbauteile mehrmals wiederholt, um eine einfache Entformung sicherzustellen. Zur Abdichtung des Werkzeuges ist der Probenrahmen beidseitig mit einer Nut versehen, in die vor dem Zusammenbau eine Polytetrafluorethylenschnur (PTFE-Schnur) eingelegt wird, die durch das Zusammenschrauben des Werkzeugs eine Abdichtung bewirkt.



Abbildung 6-2: Stehendes Werkzeug zur Herstellung von Reinharzprobekörpern

Für die Befüllung des stehenden Werkzeugs ist eine Masse von etwa 120 g Harz notwendig. Die Härtung erfolgt für Reinharzplatten im Gegensatz zu den liegenden, gefüllten Platten ausschließlich thermisch im Umlufttrockenschrank. Hierzu wird, wie auch bei der heißhärtenden Ausführung für die

gefüllten Probekörper, mit thermisch-labilen Peroxiden gearbeitet und auch hier vorwiegend das TBPEH eingesetzt. Das Härungsprogramm ist analog zur liegenden Form.

6.1.3 Herstellung von Handlaminaten

Für die Herstellung von Handlaminaten werden gefüllte ungesättigte Polyesterharze eingesetzt. Diese werden ‚frisch‘ vor dem Laminieren hergestellt. Hierzu werden auf einer Laborwaage die einzelnen Komponenten eingewogen und jeweils einzeln dispergiert. Bei hohen Füllgraden mit ATH empfiehlt sich die Verwendung einer Dispergierscheibe. Die Homogenisierung und Benetzung der Füllstoffpartikel trägt wesentlich zur Laminierviskosität bei. Aus diesem Grund können dem ungesättigten Polyesterharz vor der Zugabe des ATHs Dispergier- und Netzadditive (hier zum Teil: BYK W 980 (1,5 Ma.-% bezogen auf die Füllstoffmasse) und BYK A 560 (0,5 Ma.-% bezogen auf Gesamtmasse)) zugesetzt werden. Nach Zugabe der Additive und des ATHs wird das gefüllte Harz mit Cobalt-Beschleuniger (1,5 Ma.-% bezogen auf das Harz ohne Füllstoffe) versetzt und gut, möglichst mittels Dispergierscheibe, eingearbeitet. Als letzte Komponente wird dem gefüllten, ungesättigten Polyesterharz der Initiator zugegeben (MEKP, 3 Ma.-% bezogen auf das Harz ohne Füllstoffe) und ebenfalls gut verrührt. Je nach Härungsverhalten der Harze bzw. Formmassen kann der Gehalt an Beschleuniger und Initiator angepasst werden. Für dieses System (Co-Beschleuniger und MEKP) empfiehlt es sich, dass 1:2-Verhältnis aus Beschleuniger und Initiator beizubehalten.

Die so hergestellte, verarbeitungsfertige, gefüllte Harzmischung wird dann mittels Handlaminierverfahren verarbeitet. Hierzu wird eine Lage siliconisiertes Trennpapier oder Aluminiumfolie glatt ausgelegt und zunächst eine Schicht Harz gleichmäßig über die gesamte Laminatfläche verteilt. In diese Harzschicht wird nun eine erste Lage des Verstärkungsmaterials, in diesem Fall ein Glasgelegekomplex (Fa. Saertex, 0°/90°-Glasgelege mit aufgenähter Wirrglasmatte (Gesamtflächengewicht 861 g/m²)) gelegt, wobei die Wirrglasmatte nach unten weist, und mittels einer Entlüfterrolle imprägniert, so dass das Harz von unten in den Glasgelegekomplex eingearbeitet wird. Wenn die erste Lage gleichmäßig getränkt ist, wird eine weitere Schicht Harzmischung auf das Gelege gegossen und verteilt, auf die dann eine weitere Lage des Glasgeleges gelegt wird. Die Imprägnierung erfolgt analog zur ersten Lage mittels einer Entlüfterrolle. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis der gewünschte Laminataufbau erreicht ist. In dieser Arbeit werden fünfplagige Lamine verwendet. Als Abschluss dient eine dünne Schicht Harz, so dass eine möglichst ebene und gleichmäßige Oberfläche erhalten wird. Der Glasfaseranteil der angefertigten Lamine schwankt aufgrund der unterschiedlichen Laminier- und Tränkungseigenschaften der entwickelten Harze, sowie der unterschiedlichen Füllstoffgehalte, zwischen 22 und 53 Ma.-%. Die Laminatgröße richtet sich nach dem geplanten Charakterisierungsprogramm und ist nicht weiter spezifiziert. Die

Mindestabmessung ist jedoch 150 x 350 mm, um eine dreifache Bestimmung im Cone-Kalorimeter zu ermöglichen.

Die Aushärtung des imprägnierten Laminats erfolgt über Nacht bei Umgebungstemperatur. Am nächsten Tag empfiehlt sich eine Nachhärtung im Trockenschrank für eine Stunde bei 80 °C und zwei Stunden bei 120 °C, um eine möglichst vollständige Aushärtung zu gewährleisten.

6.1.4 Herstellung von RTM-Prüfplatten

Im Rahmen der Arbeiten zum zweiten Flammenschutzansatz: ‚Flammenschutz durch ungesättigte Polyester-Polysilazan-Hybridharze‘ (siehe Abschnitt 3.2.2 und 4.2) wurden Probekörper mittels Resin Transfer Molding (RTM) hergestellt, da im Falle dieser Harzsysteme keine Füllstoffe zur Flammfestmachung eingesetzt wurden. Füllstoffe können im RTM-Prozess nur eingeschränkt verwendet werden, da diese während der Infiltration der trockenen Verstärkungsfasern ausgefiltert werden würden. Das RTM-Verfahren als geschlossenes Verfahren ist eines der am häufigsten eingesetzten Verfahren zur Herstellung von Faserverbundwerkstoffen. Der RTM-Prozess gliedert sich in vier Arbeitsschritte, die in Abbildung 6-3 schematisch dargestellt sind. Abbildung 6-4 zeigt zudem den Aufbau einer RTM-Anlage.

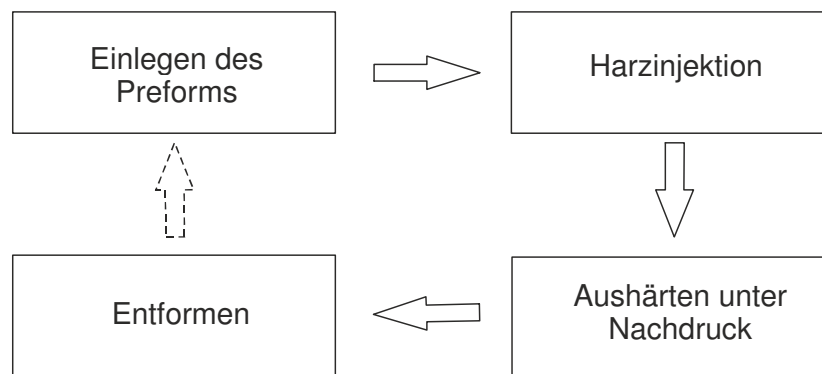


Abbildung 6-3: Schematischer Ablauf im RTM-Prozess

In ein vorbereitetes Werkzeug (gereinigt und eingetrennt) werden trockene Verstärkungsmaterialien eingelegt, die sogenannten Preforms, das Werkzeug geschlossen und über den Anguss des Werkzeugs das Harz unter Druck injiziert. Alternativ kann auch das Werkzeug evakuiert werden und das Harz durch Öffnen des Angusses in das Werkzeug eingesogen werden. Diese Variante wird dann als VARTM (Vacuum Assisted Resin Transfer Molding) bezeichnet. Nachdem die Kavität vollständig gefüllt ist, wird das Werkzeug aufgeheizt und hierdurch das Harz ausgehärtet [48].



Abbildung 6-4: eingesetzte RTM-Anlage

Für die RTM-Bauteile wurden die kompatibilisierten ungesättigten Polyester-Polysilazan-Hybridharze (siehe Kapitel 4.2) eingesetzt. Diese wurden zuvor im Labor angemischt, in einem Exsikkator entgast und anschließend mittels Druck-RTM weiterverarbeitet. Als Verstärkungsfasern wurden 12 Lagen Carbonfasergewebe (160 g/m^2 , KDK8058, SGL Carbon) eingesetzt. Als Werkzeug wurde ein $3 \times 190 \times 210 \text{ mm}$ -Plattenwerkzeug verwendet. Die Injektion des Harzes erfolgte mit einem Druck von 1 bar bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Nach Verschließen des Harzauslasses wurde dann ein Nachdruck von 2 bar eingestellt und über die gesamte Härtingszeit aufrechterhalten. Zur Aushärtung des mit 1,5 Ma.-% initiierten Harzes (TBPEH) wurde nach der Injektion die Presse aufgeheizt und für 60 min bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$ und im Anschluss 60 min bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Die benötigte Injektionszeit betrug für diese Werkzeuggeometrie etwa eine halbe bis eine Minute.

6.2 Beschreibung der Charakterisierungsmethoden

6.2.1 Cone-Kalorimeter

Das Messverfahren wurde von V. BABRAUSKAS am US-National Bureau of Standards entwickelt und dient zur Bestimmung der durch einen Brand entstehenden Wärme bzw. der zeitabhängigen Wärmefreisetzungsrate. Prinzipiell handelt es sich bei einem Cone-Kalorimeter um ein Sauerstoff-Verbrauchs-Kalorimeter und charakterisiert das Verhalten von Materialien, die mit unterschiedlichen Wärmestrahlungen belastet werden. Für zahlreiche Materialien gilt, dass die Verbrennungswärme proportional zu der für die Verbrennung benötigten Menge an Sauerstoff ist. Auf dieser Annahme baut das Messprinzip der Cone-Kalorimetrie auf. Die Verwendung des Cone-Kalorimeters und die Interpretation der Ergebnisse werden in der ISO 5660 beschrieben und festgelegt. Hier wird auch die geltende Beziehung zwischen Sauerstoffverbrauch und entstehender Wärme wiedergegeben [49].

$$1,0 \text{ kg verbrauchter Sauerstoff} \cong 13,1 \cdot 10^3 \text{ kJ freigesetzter Wärme}$$

Im Cone-Kalorimeter wird eine 100 x 100 mm große Probe durch einen kegelförmigen Heizstrahler mit einer definierten Wärmestrahlung belastet. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden mit einer Wärmestrahlung von 50 kW/m² beaufschlagt, was den in der DIN EN 45545-2 vorgegebenen Messbedingungen für Strukturbauteile und Verkleidungen (angestrebte Anwendung) entspricht. In Folge der auf die Probe wirkenden Wärmestrahlung laufen thermisch induzierten Abbauprozesse ab, wodurch brennbare, gasförmige Abbauprodukte entstehen, die mittels Funkenzünder entzündet werden. Die entstehenden Brandgase werden über eine Absaugung abgeführt. Der Zeitpunkt der Entzündung ist bereits ein wesentlicher Parameter und wird TTI (Time To Ignition) genannt. Der TTI gibt Auskunft über die thermische Stabilität des Materials gegenüber der Wärmestrahlung und ist ein erstes Indiz für die Flammfestigkeit eines Materials. Die kontinuierliche Bestimmung des Sauerstoffgehalts und der Abgasfließrate ermöglicht die Bestimmung der Wärmefreisetzung als Funktion der Zeit (Wärmefreisetzungsrates – HRR – Heat Release Rate [kW/m²]) und der Gesamtwärmefreisetzung (THR – Total Heat Released [MJ/m²]). Die Wärmestrahlung des Heizkegels bleibt während des Brandes konstant. Die Probe ist zudem auf einer Wägezelle montiert, die die Bestimmung des Masseverlusts als Funktion der Zeit und des absoluten Masseverlust (Δm) ermöglicht [50].

Das eingesetzte Cone-Kalorimeter verfügt zudem über ein Rauchgasanalyzesystem, bestehend aus einem Lichtstreuungssensor (Laserstrahlschwächung und Interpretation gemäß dem Lambert-Beerschen-Gesetz als Extinktion [1/m]) zur Bestimmung der Rauchgasdichte als Funktion der Zeit und einem Gasdetektor für Kohlenmonoxid und Kohlendioxid ebenfalls in zeitlicher Abhängigkeit. Mit Hilfe des Rauchgasanalyzesystems können so die absolute Rauchfreisetzung (TSR – Total Smoke Release) und die zugehörige Rauchfreisetzungsrates (SRR – Smoke Release Rate [m²/m²]) bestimmt werden. Durch die Detektion von CO und CO₂ können zudem Rückschlüsse auf die „Vollständigkeit“ des Brandes gezogen werden. Eine vollständige Verbrennung führt überwiegend zu CO₂ als Verbrennungsprodukt, während ein unvollständiger Brand (Schwelbrand, Glimmen,...) zu einem deutlich höheren Anteil an CO als Verbrennungsprodukt führt.

Weitere wesentliche Parameter, die durch Berechnungsalgorithmen erhalten werden können, sind die mittlere Wärmefreisetzungsrates (ARHE – Average Rate of Heat Emission [kW/m²]) und der besonders in der DIN EN 45545 Teil 2 betrachtete Maximalwert der mittleren Wärmefreisetzungsrates (MARHE – Maximum of Average Rate of Heat Emission [kW/m²]).

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Analysen wurde folgendes Cone-Kalorimeter eingesetzt:

Cone-Kalorimeter:	Fire Testing Technologies – Cone – 2002
Temperatur-Regelung:	Eurotherm 847 – 25, 50, 75 und 100 kW
Wägezelle:	Newport Infinity 1010-DC1
Rauchdetektion:	Rauchphotometer
Wärmedetektion:	Sauerstoffanalysator
Schadstoffdetektion:	CO- und CO ₂ -Analysator

Die Charakterisierung des Brandverhaltens erfolgte, je nach Flammenschutzansatz und angestrebter Anwendung, im Rahmen dieser Arbeit an gefüllten und ungefüllten Harzplatten (sogenannten Reinharzplatten), sowie an handlaminieren faserverstärkten Prüfkörpern und RTM-Bauteilen. Die Probenabmessung betrug in der Regel 100 x 100 mm, wie es in der ISO 5660 vorgegeben ist. Für Vorversuche wurden jedoch auch kleinere Proben mit einer Größe von 60 x 60 mm untersucht. Da die Vergleichbarkeit jedoch nur sehr eingeschränkt möglich ist (alle erhaltenen Brandparameter sind flächenbezogen) werden diese Vorcharakterisierungen in dieser Arbeit nicht weiter behandelt. Die Bestimmung der Brandcharakterisierung wurde in der Regel doppelt durchgeführt. Die in der Arbeit angegebenen Werte beziehen sich hierbei jeweils auf den Datensatz mit den weniger vorteilhaften Ergebnissen, um bewusst einen konservativen Bewertungsansatz zu wählen. Aufgrund des nicht zu unterschätzenden Mess- und Präparationsaufwands wurde auf eine höhere Anzahl an Mehrfachbestimmungen in der Regel verzichtet.

6.2.2 Kegel-Platte-Viskosimeter

Zur Bestimmung der dynamischen Viskosität wurde im Rahmen dieser Arbeit das Kegel-Platte-Viskosimeter eingesetzt. Da das verwendete Viskosimeter temperiert bzw. geheizt werden kann, ist diese Methode besonders für die Untersuchung von höher-viskosen Rohstoffen und Schmelzen geeignet.

Um eine möglichst niedrige bzw. hinreichend kleine Schichtdicke zu erhalten, wird der Winkel zwischen Kegel und Platte möglichst gering gehalten. Dies ist notwendig, um ein Austreten der Schmelze aus dem Spalt möglichst zu vermeiden. In der Regel wird ein Winkel zwischen 0,5° und 3° verwendet. Die Schergeschwindigkeiten können in einem Bereich zwischen 10⁻³ und 10⁴ s⁻¹ eingestellt werden. Da die Viskosität bei Nicht-Newton'schen-Flüssigkeiten stark von der angelegten Schergeschwindigkeit abhängig ist, ist die Drehzahl stets zusammen mit der bestimmten Viskosität anzugeben.

Ein Vorteil dieses Messverfahrens ist die geringe Probenmenge, die für die Bestimmung der dynamischen Viskosität benötigt wird. Aufgrund des geringen Kegelradius und der in einem weiten Bereich einstellbaren Drehzahl ergibt sich für dieses Messverfahren ein großer Messbereich zur Bestimmung der Viskosität. Ebenfalls von Vorteil sind der geringe Präparationsaufwand für die Messung und die kurze Messdauer, wodurch sich diese Messmethode besonders für die prozessbegleitende Charakterisierung eignet.

Die in dieser Arbeit angegebenen Schmelzeviskositäten wurden am BROOKFIELD Viskosimeter CAP 2000+ H mit dem Kegel 03 (Kegelradius $R=0,953$ cm, Kegelwinkel $\beta=0,45^\circ$) bei einer Temperatur von 150 °C bestimmt. Die Probe wurde dem Reaktionsgefäß mittels eines Glasstabes entnommen und auf die temperierte Messplatte überführt. Die Probenmenge wurde so gewählt, dass der aufgesetzte Kegel vollständig mit Probe benetzt ist, aber keine Probe beim Aufsetzen des Kegels herausgedrückt wird.

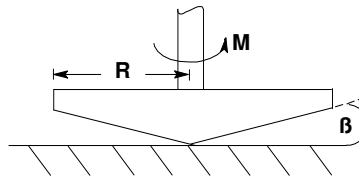


Abbildung 6-5: Darstellung einer Kegel-Platte-Anordnung

Bei dem Kegel-Platte-Viskosimeter wird für die Viskositätsbestimmung das Drehmoment des rotierenden Körpers herangezogen. Aus diesem Grund ist es für eine genau Viskositätsbestimmung von zentraler Bedeutung, dass die Drehzahlen konstant gehalten werden. Da die Umfangsgeschwindigkeit v proportional zum Kegelradius R ist und ebenso die Schichtdicke des zu messenden Mediums ansteigt, ist die Schergeschwindigkeit D über dem Radius R konstant (vergleiche Abbildung 6-7 und Formel 6-2).

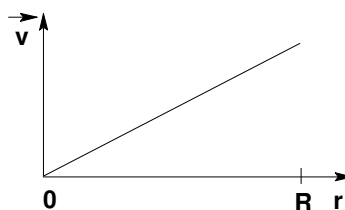


Abbildung 6-6: Umfangsgeschwindigkeit v als Funktion des Radius R

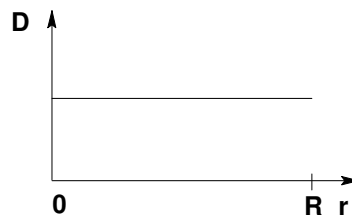


Abbildung 6-7: Schergeschwindigkeit D als Funktion des Radius R

Die Scherspannung τ ist im allgemeinen Fall der Quotient aus Kraft und Fläche. Bei einem rotierenden Körper wird aus der Kraft das Drehmoment M . Die Fläche entspricht in diesem Fall der eines Kegels bzw. dessen Mantelfläche. Aus diesen beiden speziellen Größen folgt für τ :

$$\tau = \frac{3 * M}{2 * \pi * r^3} = \frac{F}{A} \left[\frac{N}{mm^2} \right]$$

Formel 6-1: Berechnung der Scherspannung τ

$$D = \frac{\Omega}{\beta} \left[\frac{1}{s} \right]$$

Formel 6-2: Berechnung der Schergeschwindigkeit D (Ω : Winkelgeschwindigkeit im Bogenmaß [s^{-1}], β : Kegelwinkel im Bogenmaß)

Für die dynamische Viskosität, im Allgemeinen einfach als Viskosität bezeichnet, folgt daraus:

$$\eta = \frac{\tau}{D} = \frac{3 * M * \beta}{2 * \pi * r^3 * \Omega} \left[\frac{N}{m^2 * s} \right]$$

Formel 6-3: Berechnung der Viskosität η (τ : Scherspannung, D: Schergeschwindigkeit, M: Drehmoment, β : Kegelwinkel im Bogenmaß, r: Kegelradius, Ω : Winkelgeschwindigkeit im Bogenmaß)

Die Formel zur Berechnung von η gilt nur für Kegel-Platte-Viskosimeter und bei laminarer Strömung im Newtonschen Bereich. Außerhalb des Newtonschen Bereichs liefert die Formel eine scheinbare oder apparente Viskosität η_{app} [51].

6.2.3 Säurezahlbestimmung

Die Säurezahl (SZ) ist ein zentraler Parameter zur Beschreibung des Reaktionsfortschritts während der Polykondensation von ungesättigten Polyesterharzen und gibt die Stoffmenge an Säuregruppen pro Gramm ungesättigten Polyesters an. Zusammen mit der Hydroxylzahl (OHZ) kann mittels einfacher Bestimmungsmethoden die zahlenmittlere Molmasse ($\langle M_n \rangle$) berechnet werden, wodurch die zentrale Bedeutung der Säurezahl ersichtlich wird. Sind SZ und OHZ bekannt, berechnet sich die zahlenmittlere Molmasse ($\langle M_n \rangle$) nach Formel 6-4. Bei der Berechnung ist die Funktionalität f zu

berücksichtigen. Für lineare Produkte gilt $f=2$ und für im Mittel einmal verzweigte Polyester-Moleküle gilt $f=3$. Aufgrund der Nebenreaktionen bei der Polykondensation lässt sich f nur näherungsweise abschätzen. In der Praxis geht man jedoch bei der Verwendung von rein bi-funktionellen Kondensationsbausteinen von einer Funktionalität von zwei aus.

$$\langle M_n \rangle = \frac{f \cdot 56110 \text{ mg KOH/g}}{SZ + OHZ}$$

Formel 6-4: Formel zur Berechnung der zahlenmittleren Molmasse ($\langle M_n \rangle$) durch OHZ und SZ (f: Funktionalität, SZ: Säurezahl, OHZ: Hydroxylzahl)

Die Bestimmung der Säurezahl erfolgt in dieser Arbeit in Anlehnung an die DIN EN ISO 2114 mittels kolorimetrischer Säure-Base-Titration. Eine Probe des ungesättigten Polyesters (ca. 1 g) wird während bzw. nach Beendigung der Synthese dem Reaktionsgefäß entnommen und in ein zuvor tariertes 100 ml-Becherglas überführt und auf einer Analysenwaage gewogen. Die Masse wird auf 10 mg genau notiert. Die Probe wird in 50 mL Aceton gelöst und mit wenigen Tropfen Phenolphthalein (1%-ig in Ethanol) oder Bromthymolblau (0,1%-ig in Ethanol) als Indikator versetzt [52]. Die Verwendung von Bromthymolblau empfiehlt sich vor allem bei phosphorhaltigen Systemen, da der Umschlagspunkt (pH 6 - 7,6) besser erkannt werden kann. Der Umschlagspunkt von Phenolphthalein (pH 8,9 - 9,2) liegt zu sehr im Basischen, so dass die Phosphorgruppen mit titriert werden würden. Als Titrant wird eine ethanolische oder methanolische Kaliumhydroxid-Maßlösung ($c=0,1 \text{ mol/L}$) verwendet. Die Berechnung der Säurezahl erfolgt nach der folgenden Formel 6-5:

$$SZ = \frac{V_{\text{Maßlösung}} \cdot c_{\text{Maßlösung}} \cdot M_{\text{KOH}}}{m_{\text{Probe}}} \cdot t \left[\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}} \right]$$

Formel 6-5: Berechnung der Säurezahl ($V_{\text{Maßlösung}}$: verbrauchtes Volumen der Maßlösung, $c_{\text{Maßlösung}}$: Konzentration der Maßlösung, M_{KOH} : molare Masse KOH, m_{Probe} : Einwaage Probe, t : Titer)

Als Endkriterium für die Polykondensation wurde in dieser Arbeit eine Säurezahl von 25 mg KOH/g festgelegt, die jedoch nur bei einer akzeptablen Schmelzeviskosität als alleiniges Abbruchkriterium angesetzt wird. In einigen Polykondensationsversuchen konnte die angestrebte Säurezahl nicht erreicht werden, da die Schmelzeviskosität bereits zu stark gestiegen war.

Die Bestimmung der OHZ ist als synthesebegleitende Charakterisierung eher ungeeignet, da die Durchführung sehr aufwändig und langwierig ist. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit auf die Bestimmung der OHZ verzichtet und zur Bestimmung der zahlenmittleren Molmasse die Methode der Gelpermeationschromatographie in besonderen Fällen eingesetzt. Die Bestimmung der OHZ kann nach den Vorgaben aus der DIN EN ISO 2554 erfolgen [53].

6.2.4 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie (GPC), auch Größenausschlusschromatographie bzw. Size Exclusion Chromatographie (SEC) genannt, ist eine spezielle Form der Flüssigkeitschromatographie. Durch die GPC-Analyse werden wichtige Polymerkennwerte erhalten. Dies sind vor allem die Molmassenverteilung im Polymer und die mittlere Molmasse des Polymers. Spezifisch für die GPC ist das Trennprinzip. Die gelösten Polymere werden an einer porösen stationären Phase (Trennsäule) anhand ihres hydrodynamischen Volumens (V_h) – nicht nach der Molmasse – und nicht wie bei anderen chromatographischen Verfahren anhand ihrer Affinität gegenüber der Trennsäule getrennt. Die Verweilzeit auf der Säule ist hierbei entscheidend. Kleine Moleküle besetzen mehr Poren der Säule, während größere Moleküle nur wenige Poren besetzen und so von der mobilen Phase, in der Regel für ungesättigte Polyester Tetrahydrofuran (THF) oder Dimethylformamid (DMF), schneller ausgespült werden. Die Auftrennung der Moleküle nach ihrer Größe ist immer relativ zum definierten Standard, der für die Kalibrierung verwendet wird. Für ungesättigte Polyester wird in der Regel ein Polystyrolstandard oder seltener ein Polymethylmethacrylatstandard eingesetzt [54].

Zur Detektion der Moleküle werden in dieser Arbeit zwei Detektoren zeitgleich eingesetzt. Dies sind ein Brechungsindex-Detektor (RI-Detektor) und ein UV-spektroskopischer Detektor (UV-Detektor, $\lambda=254$ nm). Der RI-Detektor ist nahezu universell einsetzbar, da die Detektion über die Änderung des Brechungsindex gegenüber der mobilen Phase erfolgt. Für die Verwendung des UV-Detektors ist es erforderlich, dass die Moleküle im UV-Bereich absorbieren. Ungesättigte Polyester absorbieren UV-Strahlung aufgrund der enthaltenen konjugierten Doppelbindungssysteme aus Carbonylgruppen und Kohlenstoffdoppelbindungen gut [55].

Aus dem so erhaltenen Elugramm kann in Relation zum eingesetzten Standard die entsprechende relative Molmassenverteilung in Form einer Gauß-Verteilung erhalten werden. Aus den erhaltenen Werten lassen sich die mittleren Molmassen ($\langle M_n \rangle$, $\langle M_w \rangle$, $\langle M_z \rangle$ und $\langle M_v \rangle$) sowie die Polydispersität D berechnen.

In dieser Arbeit wurde die folgende Kombination aus GPC und Detektoren eingesetzt:

Pumpe und Autosampler:	Agilent Technologies, 1200 Series
Säulen:	3 Säulen mit 300 x 7,8 mm Innendurchmesser – 50 Å/100 Å/1000 Å (Phenomenex Inc.)
UV-Detektor:	Jasco 1570 M, 4 Kanal
RI-Detektor:	Wyatt Technologies, Optilab 903
Software:	PSS Win GPC

6.2.5 Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)

Die Glasübergangstemperaturen der in dieser Arbeit hergestellten Duromere wurden mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) bestimmt. Hierzu wurde eine DMA vom Typ Solid Analyser 3-RSA 6 (Rheometric Scientific) eingesetzt.

Die dynamisch-mechanische Analyse liefert Informationen über den Verlauf mechanischer Eigenschaften unter geringer, meist sinusförmiger, Belastung als Funktion der Temperatur, Zeit und Frequenz.

Dem Messprinzip liegt zugrunde, dass eine mechanische Beanspruchung des Materials zum Beispiel durch Spannung oder Deformation stets ein entsprechendes Antwortsignal zur Folge hat. Im Vergleich zur Beanspruchung ist dieses Antwortsignal in Phasenlage und Amplitude verschoben und kann ausgewertet werden. Aus dieser Verschiebung resultiert ein komplexer Modul, der nach DIN EN ISO 6721-1 abhängig von der Verformungsart als E^* (Elastizitätsmodul – Verformung z. B. Zug oder Biegung), G^* (Schubmodul), K^* (Kompressionsmodul) oder L^* (einachsiger Dehnungs- oder Longitudinalwellenmodul) beschrieben wird [56].

In dieser Arbeit wurde die 3-Punkt-Biegung als Deformationsverfahren ausgewählt. Aus diesem Grund erfolgt die nähere theoretische Betrachtung anhand des Biege- bzw. Zugmoduls E^* .

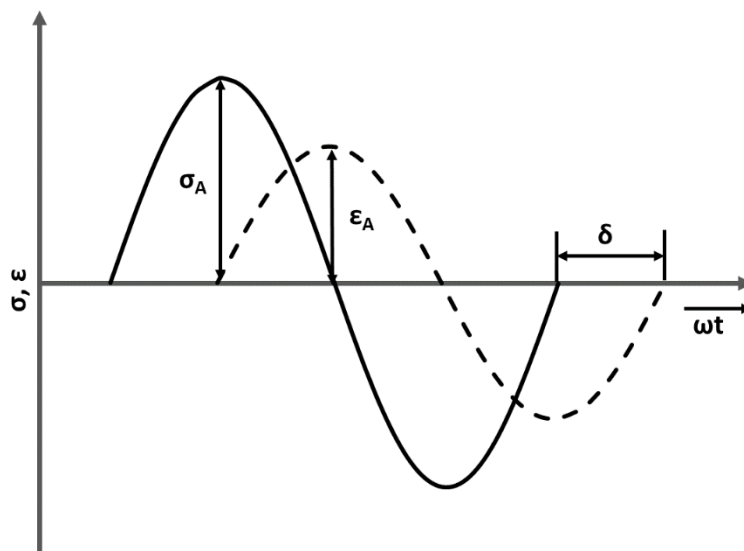


Abbildung 6-8: Sinusförmige Schwingung und Antwortsignal eines linear viskoelastischen Materials nach [57]

Der Betrag des komplexen Moduls E^* ergibt sich aus dem Quotienten aus Spannungsamplitude σ_A und Verformungsamplitude ϵ_A und ist ein Maß für die Materialsteifigkeit.

$$|E^*| = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A}$$

Formel 6-6: Der komplexe Modul E^*

Der komplexe Modul E^* teilt sich in den Realteil, den Speichermodul E' und seinen Imaginärteil, den Verlustmodul E'' auf. Beide Anteile beschreiben dynamisch-elastische Kenngrößen, die von den Messbedingungen, der ‚Vorgeschichte‘ der Proben (Härtungsbedingungen, innere Spannungen, uvm.) und vor allem der Frequenz abhängen.

$$|E^*| = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A}$$

$$|E^*| = \sqrt{[E'(\omega)]^2 + [E''(\omega)]^2}$$

$$E''(\omega) = |E^*| \cdot \cos \delta$$

$$E'(\omega) = |E^*| \cdot \sin \delta$$

$$\tan \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)}$$

Formel 6-7: Berechnungsformeln für den komplexen Modul E^* , den Speichermodul E' , den Verlustmodul E'' und den Verlustfaktor $\tan \delta$

Dem Speichermodul E' kann als Materialeigenschaft die Steifigkeit eines viskoelastischen Werkstoffs zugeordnet werden und er ist proportional zur maximal während der Belastungsperiode elastisch gespeicherten Arbeit. Er entspricht etwa dem E-Modul bei einmaliger zügiger Beanspruchung bei niedriger Belastung und reversibler Verformung. Der Verlustmodul E'' ist wiederum proportional zur Arbeit, die während einer Belastungsperiode im Material aufgenommen wurde. Er ist somit ein Maß für die in Wärme umgewandelte Energie und ist gleichzeitig ein Maß für die bei einer Schwingung nicht wieder gewinnbare, umgewandelte Schwingungsenergie. Die Modulwerte werden in [MPa] angegeben, häufig wird jedoch [N/mm²] als Einheit verwendet, um Verwechslungen mit dem Druck zu vermeiden.

Beide Modulanteile – Speichermodul und Verlustmodul - ermöglichen somit direkte Rückschlüsse auf die Materialeigenschaften. Während der Realteil (Speichermodul) des Moduls zur Beurteilung der elastischen Eigenschaften herangezogen werden kann, liefert der Imaginärteil (Verlustmodul) Informationen zu den viskosen bzw. dämpfenden Eigenschaften des Materials.

Für die Interpretation der dynamisch-mechanischen Analyse spielt der Verlustfaktor $\tan \delta$ eine große Rolle. Der Verlustfaktor wird üblicherweise als Maß für die Energieverluste bei einer Schwingung bezogen auf die wieder gewinnbare Energie benutzt. Er kennzeichnet die mechanische Dämpfung oder innere Reibung eines viskoelastischen Systems. Dabei gilt, dass ein hoher $\tan \delta$ -Wert ein Material mit

hohem nicht-elastischen Verformungsanteil kennzeichnet, während ein niedriger $\tan \delta$ -Wert ein mehr elastisches Material kennzeichnet. Der Verlustfaktor kann daher auch als Maß für den Glasübergang eines Materials eingesetzt werden, da durch das Auftauen der Segmente im Polymer der nicht-elastische Verformungsanteil steigt bis dieser bei der Glasübergangstemperatur sein Maximum erreicht, das dann ausgewertet werden kann.

Die in dieser Arbeit angegebenen Glasübergangstemperaturen wurden bei einer Frequenz von 1 Hz bestimmt. Möchte man einen Vergleich mit industriell üblichen Glasübergangstemperaturen anstellen, ist die Frequenzabhängigkeit unbedingt zu beachten, da bei einer Erhöhung der Frequenz auch die Glasübergangstemperatur erhöht wird. Man spricht hierbei über 3 bis 7 K je Dekade [57].

Die Wahl der Messfrequenz stellt eine reine Konvention dar. In dieser Arbeit wurde bewusst eine Frequenz von 1 Hz gewählt. Diese Messfrequenz hat sich historisch für die dynamisch-mechanische Analyse in der Wissenschaft bewährt und begründet sich vor allem in der Vergleichbarkeit zu Torsionspendelmessungen (frei abklingende Schwingung), die nur für eine Messfrequenz möglich waren. Eine physikalische Begründung für die Wahl der Messfrequenz ist nicht möglich, da bei niedrigen Messfrequenzen, wie 1 und 10 Hz, keine frequenzbedingten Messgenauigkeiten, wie zum Beispiel aufgrund der Masseträgheit des Messsystems, auftreten. Durch die Angabe der Messfrequenz zusammen mit der bestimmten Glasübergangstemperatur und der bekannten Frequenzabhängigkeit der Glasübergangstemperatur von 3 bis 7 K je Frequenzdekade ist es möglich, die Glasübergangstemperatur auf andere Messfrequenzen in guter Näherung abzuschätzen. Um eine genaue Aussage über die Glasübergangstemperatur bei der jeweiligen Frequenz treffen zu können, sind jedoch entsprechende Messungen notwendig.

Die in dieser Arbeit bestimmten Glasübergangstemperaturen wurden unter Verwendung der folgenden Parameter und Einstellungen bestimmt:

Methode:	3-Punkt-Biegung
Starttemperatur:	30 °C
Endtemperatur:	200 °C
Temperaturprofil:	4 K/min
Deformation:	0,01%

6.2.6 ³¹P-Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Die in der Arbeit dargestellten ³¹P-NMR-Messungen wurden an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg bei Herrn Prof. Dr. R. Csuk in Auftrag gegeben. Die Proben wurden mittels Flüssig-NMR-

Spektroskopie in deuteriertem Aceton als Lösungsmittel bestimmt. Die Auswertung der Signalverschiebungen erfolgte in Differenz zu 85%-iger Phosphorsäure als Standard.

Da es sich bei der NMR-Spektroskopie um ein Standardanalyseverfahren handelt, werden an dieser Stelle nur die Besonderheiten bei der Verwendung des ^{31}P -Kerns wiedergegeben. Die physikalischen Grundlagen zur NMR-Spektroskopie sind in der einschlägigen Literatur beschrieben. Eine gute Einführung gibt [58].

Die ^{31}P -NMR-Spektroskopie ist für die in dieser Arbeit untersuchten Proben zur Bestimmung der Kondensationsfähigkeit von Vinylphosphonsäure besonders geeignet (siehe Kapitel 4.1.1). Phosphor eignet sich als NMR-Kern sehr gut, da ^{31}P das einzige natürliche und NMR-aktive Isotop dieses Elements ist. Die Konzentrationsabhängigkeit der Signalstärke, wie sie besonders bei niedrigen Nukleusmassen der Kerne auftritt (wie im ^{13}C -NMR), ist bei der hohen Nukleusmasse von 31 quasi nicht vorhanden, so dass auch geringe Phosphorkonzentrationen gut aufgelöst und detektiert werden können. Ein zweiter Vorteil der Verwendung von ^{31}P -NMR ist, dass die Spinquantenzahl des ^{31}P , wie auch bei ^1H , ^{13}C und ^{19}F , $s=1/2$ beträgt. Hierdurch wird sichergestellt, dass ^{31}P nur zwei Schwingungszustände aufweist [59].

Der Einsatz von deuterierten Lösungsmitteln ist auch bei der ^{31}P -NMR-Spektroskopie erforderlich, da viele Phosphorverbindungen starke Wasserstoffbrückenbindungen eingehen, was besonders bei Phosphinoxiden der Fall ist. Es sind Verbindungen bekannt, bei denen die Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Signalverschiebung von mehreren ppm führen, so dass eine eindeutige Interpretation nicht mehr möglich ist.

Da für die in Kapitel 4.1.1 untersuchten Verbindungen in der Literatur keine aussagekräftigen ^{31}P -NMR-Spektren verfügbar waren, wurden die Reinsubstanzen als Vergleichssubstanzen untersucht. Hierdurch konnten die unterschiedlichen Substanzen eindeutig in den ungesättigten Polyestern nachgewiesen werden. Lediglich im Fall des Vinylphosphonsäuremonoesters stand keine Reinsubstanz zur Verfügung. Da jedoch der Vinylphosphonsäurediester und die Säure bekannt waren, konnte hieraus die Verschiebung für den Monoester abgeleitet werden, da dieser eine Verschiebung zwischen den beiden Substanzen aufweisen muss. Der Bereich zwischen Vinylphosphonsäurediester und Säure ist überschaubar, so dass sich ein enger Verschiebungsbereich für den Vinylphosphonsäuremonoester von 2 ppm (zwischen 18 ppm und 20 ppm) ergibt.

7 Literaturverzeichnis

1. Kaiser, W., *Kunststoffchemie für Ingenieure*. 2007, München: Carl Hanser Verlag.
2. Lorenz, R. *70 Years Unsaturated Polyester Resins – Past and Future*. in *Thermosets 2013. From Monomers to Components*. 2013. Berlin.
3. Krämer, H., *Polyester Resins, Unsaturated*, in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 2011, Wiley-VCH: Weinheim. p. 613-622.
4. Domininghaus, H., *Kunststoffe*, ed. P. Elsner, P. Eyerer, and T. Hirth. 2012, Heidelberg: Springer.
5. Marketsandmarkets, *Unsaturated Polyester Resin Market by Types, Industries and Geography - Global Trends and Forecast to 2018*. 2013.
6. Monaco, V., *Brandschutz in Schienenfahrzeugen - Eine "neue" Betrachtungsweise für eine "alte" Aufgabe*, in *Rail International - Schienen der Welt*. 2003. p. 20-25.
7. Felthouse, T.R., et al. *Maleic Anhydride, Maleic Acid and Fumaric Acid*. 2001.
8. Szmercsányi, I.V., L.K. Maros, and A.A. Zahran, *Investigations of the kinetics of maleate-fumarate isomerization during the polyesterification of maleic anhydride with different glycols*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1966. 10(4): p. 513-522.
9. Nozaki, K. and R. Ogg, *cis-trans Isomerizations. I. The Mechanism of a Catalyzed Isomerization of Maleic Acid to Fumaric Acid**. *Journal of the American Chemical Society*, 1941. 63(10): p. 2583-2586.
10. Curtis, L.G., et al., *Investigation of Maleate-Fumarate Isomerization in Unsaturated Polyesters by Nuclear Magnetic Resonance*, in *I&EC Product Research and Development*. 1964. p. 218-221.
11. Young, L.J., *Copolymerization Parameters*, in *Journal of Polymer Science*. 1961, p. 411-455.
12. Alfrey, T.J. and C.C. Price, *Relative Reactivities in Vinyl Copolymerization*, in *Journal of Polymer Science*. 1947. p. 101-106.
13. Mayo, F.R. and F.M. Lewis, *Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate*, in *Journal of the American Chemical Society*. 1944. p. 1594-1601.
14. Cowie, J.M.G., *Chemie und Physik der synthetischen Polymere*. 1997, Braunschweig: Vieweg & Teubner.
15. Sueck, T. *Neue UP-Harze für das SMC- und BMC-Verfahren*. 2008.

16. Malik, M., V. Choudhary, and I.K. Varma, *Current Status of Unsaturated Polyester Resins*, in *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. 2000. p. 139-165.
17. Elias, H.-G., *Makromoleküle*. Vol. 3. 2001, Weinheim: Wiley-VCH.
18. Krämer, H., *Unsaturated Polyester Resins*, in *Industrial Polymers Handbook*, E.S. Wilks, Editor. 2001, Wiley-VCH: Weinheim. p. 1153-1166.
19. Levchik, S.V. and E.D. Weil, *A Review of Recent Progress in Phosphorus-based Flame Retardants*, in *Journal of Fire Sciences*. 2006. p. 345-365.
20. Curry, B. *Comparison of Flame, Smoke and Toxicity in a Halogen-Free and a Halogenated Reinforced Composite*. 2002.
21. Shawn, S., *Halogenated Flame Retardants: Do the Fire Safety Benefits Justify the Risks?*, in *Reviews on Environmental Health*. 2011. p. 261-306.
22. Weil, E.D. and S.V. Levchik, *Commercial Flame Retardancy of Unsaturated Polyester and Vinyl Resins: Review*, in *Journal of Fire Sciences*. 2004. p. 293-303.
23. Schartel, B., *Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms - Old Hat or a Starting Point for Future Development?*, in *Materials*. 2010. p. 4710-4745.
24. Morgan, A.B. and C.A. Wilkie, *Flame retardant polymer nanocomposites*. 2007, Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience. xix, 421 p., 8 p. of plates.
25. Leisewitz, A. and W. Schwarz, *Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel*. 2001, Öko-Recherche Büro GmbH: Frankfurt am Main. p. 3 ff. (Bd. II).
26. Lorenz, P.D.R., *Diskussion zur Glastemperaturentwicklung bei zunehmender Diolkettenlänge*.
27. Yoshimoto, Y., et al., *Ungesättigte Polyesterharzzusammensetzung, gehärtetes ungesättigtes Polyesterharz und Lampenreflektorspiegel-Unterlage*. 2003.
28. Corbridge, D.E.C., *Phosphorus - An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*. 1990, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo: Elsevier.
29. Lu, S.-Y. and I. Hamerton, *Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers*, in *Progress in Polymer Science*. 2002. p. 1661-1712.
30. Green, J., *A Review of Phosphorus-Containing Flame Retardants*, in *Journal of Fire Sciences*. 1992. p. 470-487.
31. Schartel, B., *Flammgeschützte Composite: Eine Reise von nano zu intermediären Längenskalen*, in *SKZ-Fachtagung: Trends im Brandschutz und innovative Flammschutzmittel*

-
- bei Kunststoffen. 2012, Vortrag - SKZ-Fachtagung: Trends im Brandschutz und innovative Flammenschutzmittel bei Kunststoffen: Würzburg.
32. Gardelle, B., et al., *Thermal degradation and fire performance of polysilazane-based coatings*, in *Thermochimica Acta*. 2011.
33. Bill, J., et al., *Structure analysis and properties of Si-C-N ceramics derived from polysilazanes*. *Physica Status Solidi a-Applied Research*, 1998. 166(1): p. 269-296.
34. Dodge, J.A., J.S. Nissen, and M. Presnell, *A General Procedure for Mitsunobu Inversion of Sterically Hindered Alcohols: Inversion of Menthol. (1S,2S,5R)-5-Methyl-2-(1-Methylethyl)cyclohexyl 4-Nitrobenzoate*, in *Organic Syntheses*. 1998. p. 607.
35. Becker, H.G.O., et al., *Organikum - Organisch-Chemisches Grundpraktikum*. 1984, Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften.
36. Leu, T.S. and C.S. Wang, *Synergistic effect of a phosphorus-nitrogen flame retardant on engineering plastics*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004. 92(1): p. 410-417.
37. Steffen, S. *Screening und Erprobung Stickstoff-haltiger Bausteine in der UP-Harz-Chemie*. 2008.
38. Schartel, B. and T.R. Hull, *Development of fire-retarded materials - Interpretation of con calorimeter data*, in *Fire and Materials*. 2007. p. 327-354.
39. Just, B., *Preisabfrage XP3700*. 03.01.2013, Schill+Seilacher "Struktol" GmbH.
40. Garnier, J.-P., *Preisabfrage Cyagard RF 1243*. 18.03.2010, CYTEC Industries.
41. Lorenz, R., *Aktuelle Rohstoffpreise für ungesättigte Polyesterharze*. 03.01.2013, Fachhochschule Münster.
42. N.N. *Technical Bulletin 1: KiON Ceraset Polyureasilazane and KiON Ceraset Polysilazane 20*.
43. N.N. *Technical Bulletin 2: KiON Ceraset Polyureasilazane and KiOn Ceraset Polysilazane 20 - Ceramic Precursor Application*.
44. N.N. *Technical Bulletin 3: KiON Polysilazanes: Reactivity with Isocyanates*.
45. N.N. *Technical Bulletin 4: KiON Polysilazanes: Reactivity with Phenolic Resins*.
46. N.N. *Technical Bulletin 5: Kion Polysilazanes: Reactivity with Epoxy Resins*.
47. Steffen, S., et al., *Fire-retardant hybrid thermosetting resins from unsaturated polyesters and polysilazanes*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014: p. n/a-n/a.
-

48. AVK - Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e.V, *Handbuch Faserverbundkunststoffe Grundlagen, Verarbeitung, Anwendungen ; mit 46 Tabellen*. 2010, Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH: Wiesbaden.
49. N.N. *ISO 5660 - Reaction-to-fire tests — Heat release, smoke production and mass loss rate — Part 4: Measurement of heat release for determination of low levels of combustibility*. 2008.
50. Troitzsch, J., *International Plastics Flammability Handbook*. 1990, München, Wien, New York: Hanser Verlag.
51. Steffen, S. *Hochtemperatur-UP-Harze für das SMC- und BMC-Verfahren*. 2006.
52. N.N. *DIN EN ISO 2114 - Bestimmung der partiellen Säurezahl und der Gesamtsäurezahl*. 2002.
53. N.N. *DIN EN ISO 2554 - Ungesättigte Polyesterharze - Bestimmung der Hydroxylzahl*. 1998.
54. Arndt, K.-F. and G. Müller, *Polymercharakterisierung*. 1996, München: Hanser.
55. N.N., *Win GPC Unity Software Manual, Basic of Theory and Application of GPC*.
56. N.N. *DIN EN ISO 6721 - Kunststoffe – Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften – Teil 1: Allgemeine Grundlagen*. 2003.
57. Ehrenstein, G.W., G. Riedel, and P. Trawiel, *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*. 1998, München: Hanser.
58. Hesse, M., H. Meier, and B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 1995, Stuttgart: Georg Thieme Verlag.
59. Quin, L.D., *A Guide to Organophosphorus Chemistry*. 2000, New York: John Wiley & Sons.

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der AB- und AA/BB-Polykondensation.....	5
Abbildung 2-2: AB-Polykondensation am Beispiel 4-Hydroxybut-2-ensäure (technisch nicht relevant)	6
Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der AA/BB-Polykondensationsreaktion eines ungesättigten Polyesters	7
Abbildung 2-4: Wichtige Säurerohstoffe	8
Abbildung 2-5: Technisch eingesetzte, gesättigte Dicarbonsäuren zur Eigenschaftsmodifizierung von ungesättigten Polyestern.....	9
Abbildung 2-6: Wichtige Standarddiolkomponenten.....	10
Abbildung 2-7: Wichtige Spezialdiole	11
Abbildung 2-8: Reaktionsbeispiel zur Bildung der Halbesterstufe	13
Abbildung 2-9: Schematische Darstellung der Isomerisierung der Maleinsäure-Halbesterstuktur zur Fumarsäure-Halbesterstuktur nach [8, 9].....	13
Abbildung 2-10: Thermische Veresterung des Fumarsäure-Halbesters (siehe Abbildung 2-9).....	15
Abbildung 2-11: Darstellung des Michaeladdukts	16
Abbildung 2-12: Decarboxylierung von endständigen Fumar- und Maleinsäureestern zu Acrylsäureestern.....	16
Abbildung 2-13: Reaktivverdünner.....	18
Abbildung 2-14: Bestandteile von technischem MEKP.....	19
Abbildung 2-15: Industriell übliche halogenierte Synthesebausteine	20
Abbildung 2-16: Reaktionsschema zur Barrierschichtbildung am Beispiel der sauren Dehydratisierung eines Zuckers	23
Abbildung 2-17: schematische Darstellung der Repetiereinheit von Ammoniumpolyphosphat	23

Abbildung 2-18: Vorgelagerte bzw. parallel verlaufende, gasbildende Reaktionen für den Intumeszenzmechanismus am Beispiel von APP und einem Polyol.....	24
Abbildung 2-19: Strukturformel Tris(2-chloroethyl)-phosphat und Tris(2-chloroisopropyl)-phosphat	24
Abbildung 3-1: Relevante Säuren des Phosphors und ihre organischen Derivate	30
Abbildung 3-2: chemische Struktur der Vinylphosphonsäure	31
Abbildung 3-3: Schematische Darstellung der Polykondensationsreaktion mit Fumarsäure, Vinylphosphonsäure und Propylenglykol.....	32
Abbildung 3-4: Schematische Reaktionsgleichung zur Additionsreaktion von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) und Itaconsäure zum DOPO-Itaconsäure-Addukt (Ukanol RD)	32
Abbildung 3-5: Schematische Reaktionsgleichung der Veresterung von Triethylenglykol mit DOPO-Itaconsäure-Addukt	33
Abbildung 3-6: Strukturformel des Isobutylbis-(3-hydroxypropyl) phosphinoxids (Cyagard RF 1243; kurz: RF 1243).....	34
Abbildung 3-7: Schematische Darstellung der untersuchten vinyl- und methylsubstituierten Polysilazane.....	35
Abbildung 3-8: Postulierter Mechanismus der Keramisierung von Polysilazanen nach Bill et al. [33]	36
Abbildung 3-9: Postulierte schematische Darstellung eines Netzwerkausschnittes aus Polysilazan, ungesättigten Polyester und Styrol als Reaktionsprodukt der radikalischen Copolymerisation	37
Abbildung 4-1: Reaktionsstufen der Vinylphosphonsäure während der Polykondensation mit Propylenglykol (schematisch)	40
Abbildung 4-2: ³¹ P-NMR-Referenzsubstanzen	42
Abbildung 4-3: ³¹ P-NMR-Spektrum: ungesättigter Polyester 18.....	44
Abbildung 4-4: ³¹ P-NMR-Spektrum: ungesättigter Polyester 22.....	45
Abbildung 4-5: ³¹ P-NMR-Spektrum: ungesättigter Polyester 25.....	46

Abbildung 4-6: Neopentylglykolester der Vinylphosphonsäure (VPS-NPG) als Ausgangsverbindung für Harz 31 und 32.....	49
Abbildung 4-7: Reaktionsgleichung der Veresterung von Vinylphosphonsäure mit Neopentylglykol unter Verwendung katalytischer Bedingungen mittels Mitsunobu-Umlagerung	49
Abbildung 4-8: Schematische Reaktionsgleichung für die Synthese von Vinylphosphonsäuredichlorid (1.) und die Umsetzung von Vinylphosphonsäuredichlorid mit Neopentylglykol zum Bisneopentylglykolester der Vinylphosphonsäure (2.)	50
Abbildung 4-9: Glasübergangstemperatur des gehärteten ungesättigten Polyesterharz 18 (Doppelbestimmung).....	52
Abbildung 4-10: Molmassenverteilung aus GPC für UP-Harz 22 (blau: UV-Dektorsignal ($\lambda=254$ nm), pink: RI-Dektorsignal).....	53
Abbildung 4-11: Grafische Darstellung der Wärmefreisetzungsrate (HRR) der Reinharzplatten für die Harze 18, 19, 22 und 25 sowie des Referenzsystems.....	55
Abbildung 4-12: Grafische Darstellung der Gesamtwärmefreisetzung (THR) der Reinharzproben für die Harze 18, 19, 22 und 25 sowie des Referenzsystems	55
Abbildung 4-13: Vergleich der Reinharz-Cone-Kalorimetrie-Ergebnisse für Harz 25 (säurefunktioneller Baustein) und Harz 43 (hydroxyfunktioneller Baustein, vgl. Kapitel 4.1.4)	57
Abbildung 4-14: Grafische Darstellung der Wärmefreisetzungsrate (HRR) der gefüllten Harzplatten 58	
Abbildung 4-15: Grafische Darstellung der Gesamtwärmefreisetzung (THR) der gefüllten Harzplatten	59
Abbildung 4-16: Grafische Darstellung der Wärmefreisetzungsrate (HRR) der 1:1-Laminatproben... 61	
Abbildung 4-17: Schematische Darstellung der Reaktionsgleichung zur Polykondensation eines ungesättigten Polyester auf Basis von Fumarsäure (schwarz), XP3700 (rot) und 1,2-Propandiol (blau)	63
Abbildung 4-18: Strukturelle Unterscheidung der eingesetzten DOPO-Itaconsäure-Ester.....	64
Abbildung 4-19: Glasübergangstemperaturen der ungesättigten Polyesterharze 2 und 3.....	68
Abbildung 4-20: Strukturformel des Cyclohexandimethanols.....	71

Abbildung 4-21: Reaktionsgleichung zur Synthese von XP3700-HPN	72
Abbildung 4-22: Schematische Darstellung der Reaktionsgleichung zur Polykondensation eines ungesättigten Polyesters aus Fumarsäure (schwarz), RF 1243 (rot) und 1,2-Propandiol (blau)	74
Abbildung 4-23: Glasübergangstemperatur des ungesättigten Polyesterharzes 43 (Laminat 11, Härtung: 12h bei 25 °C, 1h bei 80 °C und 2h bei 120 °C)	80
Abbildung 4-24: Vergleich der Glasübergangstemperaturen der ungesättigten Polyester 45 (Laminat 16), 50 (Laminat 24), 51 (Laminat 25) und 52 (Laminat 26) (vollständig ausgehärtet)	84
Abbildung 4-25: Schematische Darstellung der Struktur des Tricyclodecandimethanols TCD-DM ...	85
Abbildung 4-26: Vergleich der Glasübergangstemperaturen für nachgehärtete Handlamine auf Basis der ungesättigten Polyesterharze 53 bis 55 (0,5 - 0,3 mol TCD-DM je Repetiereinheit)	86
Abbildung 4-27: Strukturformel des Isosorbids	87
Abbildung 4-28: Vergleich der Glasübergangstemperaturen der ungesättigten Polyester 45 (Laminat 16) und 59 (Laminat 37) (vollständig ausgehärtet)	90
Abbildung 4-29: Vergleich der Glasübergangstemperaturen der ungesättigten Polyester 59 (Laminat 37), 60 (Laminat 39) und 61 (Laminat 40) (vollständig ausgehärtet)	92
Abbildung 4-30: Vergleich der Glasübergangstemperaturen der ungesättigten Polyester 62 (Laminat 44) und 63 (Laminat 45) (vollständig ausgehärtet)	94
Abbildung 4-31: Gegenüberstellung der Brandfestigkeit (MARHE) für die ungesättigten Polyester 45, 59, 60 und 62	95
Abbildung 4-32: Gegenüberstellung der Rauchentwicklung (TSR) für die ungesättigten Polyester 45, 59, 60 und 62	96
Abbildung 4-33: Gegenüberstellung der Glasübergangstemperaturen (DMA) für Lamine (200 phr ATH) auf Basis der ungesättigten Polyester 45, 59, 60 und 62	96
Abbildung 4-34: Schematische Reaktionsgleichungen für die Reaktion aus Polysilazanen und Alkoholen (1.) bzw. Säuren (2.) unter Kettenverkürzung beim Polysilazan	98
Abbildung 4-35: Strukturformel Trimethyltrivinylcyclotrisilazan (TMTVCTS)	99

Abbildung 4-36: Eingesetzte Verschlussreagenzien für COOH-Endgruppenverschluss.....	102
Abbildung 4-37: Glasübergangstemperaturen der RTM-Bauteile auf Basis der ungesättigten Basis-Polyesterharze 72 (UPE) und 74 (UPGE) in Kombination mit HTT1800	107
Abbildung 4-38: Glasübergangstemperatur der RTM-Bauteile auf Basis der ungesättigten Polyester-Harze MUPE, MUPHE und MUPGE in Kombination mit HTT1800 (33 Ma.-% bezogen auf Harzmatrix)	109
Abbildung 4-39: Grafische Darstellung der Wärmefreisetzung über der Zeit für die RTM-Bauteile 3a und b.....	110
Abbildung 6-1: Liegendes Werkzeug zur Herstellung von Reinharz- und gefüllten Probekörpern ...	121
Abbildung 6-2: Stehendes Werkzeug zur Herstellung von Reinharzprobekörpern	122
Abbildung 6-3: Schematischer Ablauf im RTM-Prozess.....	124
Abbildung 6-4: eingesetzte RTM-Anlage	125
Abbildung 6-5: Darstellung einer Kegel-Platte-Anordnung	128
Abbildung 6-6: Umfangsgeschwindigkeit v als Funktion des Radius R	128
Abbildung 6-7: Schergeschwindigkeit D als Funktion des Radius R	129
Abbildung 6-8: Sinusförmige Schwingung und Antwortsignal eines linear viskoelastischen Materials nach [57].....	132
Abbildung 11-1: ^{31}P -NMR-Spektrum: Referenzsubstanz Vinylphosphonsäure	192
Abbildung 11-2: ^{31}P -NMR-Spektrum: Referenzsubstanz Vinylphosphonsäuredimethylester (VPS-DME).....	193
Abbildung 11-3: ^{31}P -NMR-Spektrum: Referenzsubstanz Triethylenglykolester des DOPO-Itaconsäure-Addukts (XP3700).....	194

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit der Diolkettenlänge einiger ungesättigter Polyesterformulierungen [26].....	30
Tabelle 4-1: Übersicht der ungesättigten Polyester unter Verwendung von Vinylphosphonsäure (Gehalt an VPS und P-Diol gerundet, Angaben beziehen sich auf den ungesättigten Polyester)	41
Tabelle 4-2: ³¹ P-NMR-Verschiebungen für die untersuchten Referenzsubstanzen (*: Annahme aufgrund der gemessenen Ergebnisse für Vinylphosphonsäure und Vinylphosphonsäuredimethylester)	43
Tabelle 4-3: ³¹ P-NMR-Signalzuordnung ungesättigter Polyester 18	44
Tabelle 4-4: ³¹ P-NMR-Signalzuordnung ungesättigter Polyester 22	45
Tabelle 4-5: ³¹ P-NMR-Signalzuordnung ungesättigter Polyester 25	46
Tabelle 4-6: Zuordnung der ermittelten ³¹ P-NMR-Signale zu den relevanten NMR-aktiven Substanzen in den ungesättigten Polyestern 18, 22 und 25	47
Tabelle 4-7: Übersicht der Massenanteile an freier Vinylphosphonsäure (VPS) und eingebauter Vinylphosphonsäure für ausgewählte ungesättigte Polyester	48
Tabelle 4-8: Glasübergangstemperaturen der ausgehärteten ungesättigten Polyesterharze 18, 19, 22, 25 und 26 (UP-Harze)	52
Tabelle 4-9: Übersicht der wesentlichen Brandparameter der ausgewählten Reinharzplatten (A= 88,4 mm ² , Wärmestrahlung: 50 kW/m ² , Pfeile zeigen den erwarteten Trend mit steigendem Phosphorgehalt).....	54
Tabelle 4-10: Übersicht der wesentlichen Brandparameter für den Vergleich von säurefunktionellen und hydroxyfunktionellen Flammenschutzbausteinen (A= 88,4 mm ² , Wärmestrahlung: 50 kW/m ²).....	56
Tabelle 4-11: Übersicht der wesentlichen Brandparameter der ausgewählten gefüllten Harzplatten (A= 88,4 mm ² , Wärmestrahlung: 50 kW/m ² , Füllstoffgehalt: 200 phr ATH).....	58
Tabelle 4-12: Übersicht der wesentlichen Brandparameter der ausgewählten Laminatproben (A= 88,4 mm ² , Wärmestrahlung: 50 kW/m ² , Füllstoffgehalt: 100 phr ATH)	60

Tabelle 4-13: Übersicht der wesentlichen Brandparameter der ausgewählten Laminatproben (A= 88,4 mm ² , Wärmestrahlung: 50 kW/m ² , Füllstoffgehalt: 150 phr ATH)	61
Tabelle 4-14: Übersicht der ungesättigten Polyester mit DOPO-Itaconsäure und deren Estern (siehe Abbildung 4-18) als Flammschutzbaustein.....	65
Tabelle 4-15: Vergleich der Brandfestigkeit der Lamine 1, 2 und 3 (A= 88,4 mm ² , Wärmestrahlung: 50 kW/m ²)	69
Tabelle 4-16: Vergleich der Brandfestigkeit Ukanol RD-basierter Harze (A= 88,4 mm ² , Wärmestrahlung: 50 kW/m ²).....	70
Tabelle 4-17: Vergleich der Brandfestigkeiten der Handlamine aus den ungesättigten Polyesterharzen 5, 12 und 13 (A= 88,4 mm ² , Wärmestrahlung: 50 kW/m ²).....	71
Tabelle 4-18: Übersicht der Harzformulierungen mit Cyagard RF1243 als Flammschutzbaustein.....	75
Tabelle 4-19: Vergleich der Brandfestigkeiten der Handlamine aus den ungesättigten Polyestern 39 mit 150 und 200 phr ATH (A= 88,4 mm ² , Wärmestrahlung: 50 kW/m ²)	76
Tabelle 4-20: Übersicht der Harzformulierungen auf Basis einer Kombination aus den Flammschutzbausteinen RF1243 und XP3700	78
Tabelle 4-21: Vergleich der Brandfestigkeiten der Handlamine aus UP 43 mit 150 und 200 phr ATH (A= 88,4 mm ² , Wärmestrahlung: 50 kW/m ²).....	79
Tabelle 4-22: Vergleich der Brandfestigkeiten der Handlamine aus UP 44 mit 150 und 200 phr ATH (A= 88,4 mm ² , Wärmestrahlung: 50 kW/m ²).....	81
Tabelle 4-23: Vergleich der Brandfestigkeit von Handlaminen der ungesättigten Polyesterharze 44 bis 49 (Reaktivverdünnergehalt: 50 Ma.-% Styrol, 10 Ma.-% MMA, A= 88,4 mm ² , Wärmestrahlung: 50 kW/m ²)	82
Tabelle 4-24: Vergleich der Brandfestigkeit der Lamine der ungesättigten Polyesterharze 50, 51 und 45 (Reaktivverdünner: 50 Ma.-% Styrol, 10 Ma.-% MMA, A= 88,4 mm ² , Wärmestrahlung: 50 kW/m ²)	84
Tabelle 4-25: Vergleich der Brandfestigkeiten der Handlamine der ungesättigten Polyesterharze 53 bis 55 (Reaktivverdünner: 50 Ma.-% Styrol, 10 Ma.-% MMA, A= 88,4 mm ² , Wärmestrahlung: 50 kW/m ²)	86

Tabelle 4-26: Vergleich der Brandfestigkeit von Handlaminaten der ungesättigten Polyesterharze 46 und 55 (Reaktivverdünner: 50 Ma.-% Styrol, 10 Ma.-% MMA).....	88
Tabelle 4-27: Vergleich der Brandfestigkeit von Handlaminaten der ungesättigten Polyesterharze 45 und 59 (Reaktivverdünner: 50 Ma.-% Styrol, 10 Ma.-% MMA, A= 88,4 mm ² , Wärmestrahlung: 50 kW/m ²)	89
Tabelle 4-28: Vergleich der Brandfestigkeit der Lamine der ungesättigten Polyester 60, 61 und 59 (Reaktivverdünner: 50 Ma.-% Styrol, 10 Ma.-% MMA, A= 88,4 mm ² , Wärmestrahlung: 50 kW/m ²)	91
Tabelle 4-29: Vergleich der Brandfestigkeit von Handlaminaten der ungesättigten Polyesterharze 62 und 63 (Reaktivverdünner: 50 Ma.-% Styrol, 10 Ma.-% MMA, A= 88,4 mm ² , Wärmestrahlung: 50 kW/m ²)	93
Tabelle 4-30: Kurzbezeichnung der endgruppenverschlossenen ungesättigten Polyesterharze.....	103
Tabelle 4-31: Zusammensetzung der Hybridharz-analogen Vorbehandlungsmischung für Glasfasergewebe.....	105
Tabelle 4-32: Übersicht der hergestellten RTM-Bauteile	106
Tabelle 4-33: Glasübergangstemperaturen der RTM-Bauteile 1a/b und 2a/b.....	107
Tabelle 4-34: Glasübergangstemperaturen der RTM-Bauteile 3a/b, 4a/b und 5a/b.....	108
Tabelle 4-35: Cone-Kalorimeterergebnisse für die RTM-Bauteile 1a-5b (A= 88,4 mm ² , Wärmestrahlung: 50 kW/m ²).....	109
Tabelle 11-1: Einwaagen Ungesättigter Polyester 1	153
Tabelle 11-2: Einwaagen Ungesättigter Polyester 2	154
Tabelle 11-3: Einwaagen Ungesättigter Polyester 3	154
Tabelle 11-4: Einwaagen Ungesättigter Polyester 4	155
Tabelle 11-5: Einwaagen Ungesättigter Polyester 5	155
Tabelle 11-6: Einwaagen Ungesättigter Polyester 6	156
Tabelle 11-7: Einwaagen Ungesättigter Polyester 7	156

Tabelle 11-8: Einwaagen Ungesättigter Polyester 8	157
Tabelle 11-9: Einwaagen Ungesättigter Polyester 9	157
Tabelle 11-10: Einwaagen Ungesättigter Polyester 10.....	158
Tabelle 11-11: Einwaagen Ungesättigter Polyester 11.....	158
Tabelle 11-12: Einwaagen Ungesättigter Polyester 12.....	159
Tabelle 11-13: Einwaagen Ungesättigter Polyester 13.....	159
Tabelle 11-14: Einwaagen Ungesättigter Polyester 14.....	160
Tabelle 11-15: Einwaagen Ungesättigter Polyester 15.....	160
Tabelle 11-16: Einwaagen Ungesättigter Polyester 16.....	161
Tabelle 11-17: Einwaagen Ungesättigter Polyester 17.....	161
Tabelle 11-18: Einwaagen Ungesättigter Polyester 18.....	162
Tabelle 11-19: Einwaagen Ungesättigter Polyester 19.....	162
Tabelle 11-20: Einwaagen Ungesättigter Polyester 20.....	163
Tabelle 11-21: Einwaagen Ungesättigter Polyester 21.....	163
Tabelle 11-22: Einwaagen Ungesättigter Polyester 22.....	164
Tabelle 11-23: Einwaagen Ungesättigter Polyester 23.....	164
Tabelle 11-24: Einwaagen Ungesättigter Polyester 24.....	165
Tabelle 11-25: Einwaagen Ungesättigter Polyester 25.....	165
Tabelle 11-26: Einwaagen Ungesättigter Polyester 26.....	166
Tabelle 11-27: Einwaagen Ungesättigter Polyester 27.....	166
Tabelle 11-28: Einwaagen Ungesättigter Polyester 28.....	167
Tabelle 11-29: Einwaagen Ungesättigter Polyester 29.....	167

Tabelle 11-30: Einwaagen Ungesättigter Polyester 30..... 168

Tabelle 11-31: Einwaagen Ungesättigter Polyester 31..... 168

Tabelle 11-32: Einwaagen Ungesättigter Polyester 32..... 169

Tabelle 11-33: Einwaagen Ungesättigter Polyester 33..... 169

Tabelle 11-34: Einwaagen Ungesättigter Polyester 34..... 170

Tabelle 11-35: Einwaagen Ungesättigter Polyester 35..... 170

Tabelle 11-36: Einwaagen Ungesättigter Polyester 36..... 171

Tabelle 11-37: Einwaagen Ungesättigter Polyester 37..... 171

Tabelle 11-38: Einwaagen Ungesättigter Polyester 38..... 172

Tabelle 11-39: Einwaagen Ungesättigter Polyester 39..... 172

Tabelle 11-40: Einwaagen Ungesättigter Polyester 40..... 173

Tabelle 11-41: Einwaagen Ungesättigter Polyester 41..... 173

Tabelle 11-42: Einwaagen Ungesättigter Polyester 42..... 174

Tabelle 11-43: Einwaagen Ungesättigter Polyester 43..... 174

Tabelle 11-44: Einwaagen Ungesättigter Polyester 44..... 175

Tabelle 11-45: Einwaagen Ungesättigter Polyester 45..... 175

Tabelle 11-46: Einwaagen Ungesättigter Polyester 46..... 176

Tabelle 11-47: Einwaagen Ungesättigter Polyester 47..... 176

Tabelle 11-48: Einwaagen Ungesättigter Polyester 48..... 177

Tabelle 11-49: Einwaagen Ungesättigter Polyester 49..... 177

Tabelle 11-50: Einwaagen Ungesättigter Polyester 50..... 178

Tabelle 11-51: Einwaagen Ungesättigter Polyester 51..... 178

Tabelle 11-52: Einwaagen Ungesättigter Polyester 52.....	179
Tabelle 11-53: Einwaagen Ungesättigter Polyester 53.....	179
Tabelle 11-54: Einwaagen Ungesättigter Polyester 54.....	180
Tabelle 11-55: Einwaagen Ungesättigter Polyester 55.....	180
Tabelle 11-56: Einwaagen Ungesättigter Polyester 56.....	181
Tabelle 11-57: Einwaagen Ungesättigter Polyester 57.....	181
Tabelle 11-58: Einwaagen Ungesättigter Polyester 58.....	182
Tabelle 11-59: Einwaagen Ungesättigter Polyester 59.....	182
Tabelle 11-60: Einwaagen Ungesättigter Polyester 60.....	183
Tabelle 11-61: Einwaagen Ungesättigter Polyester 61.....	183
Tabelle 11-62: Einwaagen Ungesättigter Polyester 62.....	184
Tabelle 11-63: Einwaagen Ungesättigter Polyester 63.....	184
Tabelle 11-64: Einwaagen Ungesättigter Polyester 64.....	185
Tabelle 11-65: Einwaagen Ungesättigter Polyester 65.....	185
Tabelle 11-66: Einwaagen Ungesättigter Polyester 66.....	186
Tabelle 11-67: Einwaagen Ungesättigter Polyester 67.....	186
Tabelle 11-68: Einwaagen Ungesättigter Polyester 68.....	187
Tabelle 11-69: Einwaagen Ungesättigter Polyester 69.....	187
Tabelle 11-70: Einwaagen Ungesättigter Polyester 70.....	188
Tabelle 11-71: Einwaagen Ungesättigter Polyester 71.....	188
Tabelle 11-72: Einwaagen Ungesättigter Polyester 72.....	189
Tabelle 11-73: Einwaagen Ungesättigter Polyester 73.....	189

Tabelle 11-74: Einwaagen Ungesättigter Polyester 74.....	190
Tabelle 11-75: Einwaagen Ungesättigter Polyester 75.....	190
Tabelle 11-76: Einwaagen Ungesättigter Polyester 76.....	191
Tabelle 11-77: Einwaagen Ungesättigter Polyester 76.....	191
Tabelle 11-78: ³¹ P-NMR-Signalzuordnung Vinylphosphonsäure.....	192
Tabelle 11-79: ³¹ P-NMR-Signalzuordnung Vinylphosphonsäuredimethylester	193

10 Formelverzeichnis

Formel 2-1: Zerfallsgleichung für halogenhaltige Flammschutzmittel	21
Formel 2-2: Zersetzungsgleichung für Aluminiumtrihydroxid	22
Formel 6-1: Berechnung der Scherspannung τ	129
Formel 6-2: Berechnung der Schergeschwindigkeit D (Ω : Winkelgeschwindigkeit im Bogenmaß [s^{-1}], β : Kegelwinkel im Bogenmaß)	129
Formel 6-3: Berechnung der Viskosität η (τ : Scherspannung, D: Schergeschwindigkeit, M: Drehmoment, β : Kegelwinkel im Bogenmaß, r: Kegelradius, Ω : Winkelgeschwindigkeit im Bogenmaß)	129
Formel 6-4: Formel zur Berechnung der zahlenmittleren Molmasse ($\langle M_n \rangle$) durch OHZ und SZ (f: Funktionalität, SZ: Säurezahl, OHZ: Hydroxylzahl)	130
Formel 6-5: Berechnung der Säurezahl ($V_{\text{Maßlösung}}$: verbrauchtes Volumen der Maßlösung, $c_{\text{Maßlösung}}$: Konzentration der Maßlösung, M_{KOH} : molare Masse KOH, m_{Probe} : Einwaage Probe, t: Titer)	130
Formel 6-6: Der komplexe Modul E^*	133
Formel 6-7: Berechnungsformeln für den komplexen Modul E^* , den Speichermodul E' , den Verlustmodul E'' und den Verlustfaktor $\tan \delta$	133

11 Anhang

11.1 Syntheseparameter der ungesättigten Polyester

11.1.1 Herstellung Ungesättigter Polyester 1

Chemische Zusammensetzung: MSA_{1,5} XP3700_{0,9} PG_{0,3} NPG_{0,3}

Tabelle 11-1: Einwaagen Ungesättigter Polyester 1

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
MSA	316,24	316,26
XP3700	1172,61	1172,46
PG	49,08	49,31
NPG	67,18	67,34

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur: 190 °C

Säurezahl: 24,65 mg KOH/g

Schmelzeviskosität: -

Optische Beurteilung ungesättigter Polyester: transparent, gelb

Optische Beurteilung Reaktivharz: klar, leicht gelblich, einphasig

11.1.2 Herstellung Ungesättigter Polyester 2

Chemische Zusammensetzung: FS_{1,5} XP3700_{0,9} PG_{0,3} NPG_{0,3}

Tabelle 11-2: Einwaagen Ungesättigter Polyester 2

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	383,03	383,03
XP3700	1199,88	1199,88
PG	50,23	50,23
NPG	68,74	68,74

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	25,2 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	1270 mPas (150 °C, 7507 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	transparent, leicht gelblich
Optische Beurteilung Reaktivharz:	transparent, leicht gelblich, einphasig

11.1.3 Herstellung Ungesättigter Polyester 3

Chemische Zusammensetzung: FS_{1,5} XP3700-DEG_{0,9} PG_{0,3} NPG_{0,3}

Tabelle 11-3: Einwaagen Ungesättigter Polyester 3

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	278,57	278,57
XP3700-DEG	745,92	745,92
PG	36,53	36,53
NPG	49,99	49,99

Kondensationsverhalten:

Ab einer Kondensationstemperatur von etwa 160 °C zeigte sich ein leichtes Schäumen, das bei fortschreitender Kondensation schwächer wurde.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	27,9 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	6418 mPas (150 °C, 1500 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	transparent, leicht gelblich
Optische Beurteilung Reaktivharz:	transparent, leicht gelblich, einphasig

11.1.4 Herstellung Ungesättigter Polyester 4

Chemische Zusammensetzung: FS_{1,22} XP3700_{0,9} PG_{0,3} NPG_{0,3}

Tabelle 11-4: Einwaagen Ungesättigter Polyester 4

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	257,72	257,72
XP3700	1322,52	1322,52
PG	41,55	41,55
NPG	56,87	56,87

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	26,3 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	1317 mPas (150 °C, 7500 1/s)
Massenmittlere Molmasse Mw:	8806,6 g/mol (RI-Detektor)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	transparent, leicht gelblich
Optische Beurteilung Reaktivharz:	transparent, leicht gelblich, einphasig

11.1.5 Herstellung Ungesättigter Polyester 5

Chemische Zusammensetzung: FS_{1,7} XP3700_{1,1} PG_{0,3} NPG_{0,3}

Tabelle 11-5: Einwaagen Ungesättigter Polyester 5

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	345,31	345,31
XP3700	1271,66	1271,66
PG	39,95	39,95
NPG	54,68	54,68

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	25,2 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	543 mPas (150 °C, 10000 1/s)
Massenmittlere Molmasse Mw:	4774,3 g/mol (RI-Detektor)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	transparent, gelb
Optische Beurteilung Reaktivharz:	leichte Trübung, gelblich, Schlierenbildung

11.1.6 Herstellung Ungesättigter Polyester 6

Chemische Zusammensetzung: FS_{1,5} XP3700-EG_{0,9} PG_{0,3} NPG_{0,3}

Tabelle 11-6: Einwaagen Ungesättigter Polyester 6

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	279,21	279,21
XP3700-EG	862,50	862,50
PG	36,61	36,61
NPG	50,11	50,11

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	23,6 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	4310 mPas (150 °C, 2000 1/s)
Massenmittlere Molmasse Mw:	3438,8 g/mol (RI-Detektor)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	transparent, leicht gelblich
Optische Beurteilung Reaktivharz:	transparent, leicht gelblich, einphasig

11.1.7 Herstellung Ungesättigter Polyester 7

Chemische Zusammensetzung: FS₁ XP3700-EG_{0,5} PG_{0,152} NPG_{0,354}

Tabelle 11-7: Einwaagen Ungesättigter Polyester 7

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	326,16	326,16
XP3700-EG	839,60	32,54
PG	32,50	103,69
NPG	103,60	839,97

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	28,8 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	7388 mPas (150 °C, 1253 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	transparent, leicht gelblich
Optische Beurteilung Reaktivharz:	transparent, leicht gelblich, einphasig

11.1.8 Herstellung Ungesättigter Polyester 8

Chemische Zusammensetzung:

FS_{0,5} Ukanol RD_{0,5} PG_{0,3} DPG_{0,3} NPG_{0,4}

Tabelle 11-8: Einwaagen Ungesättigter Polyester 8

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	239,68	239,68
Ukanol RD	715,07	715,07
PG	94,29	94,29
DPG	166,25	166,25
NPG	172,06	172,06

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:

190 °C

Säurezahl:

27,1 mg KOH/g

Schmelzeviskosität:

8540 mPas (150 °C, 1000 1/s)

Massenmittlere Molmasse Mw:

4968,2 g/mol (RI-Detektor)

Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:

transparent, leicht gelblich

Optische Beurteilung Reaktivharz:

transparent, leicht gelblich, einphasig

11.1.9 Herstellung Ungesättigter Polyester 9

Chemische Zusammensetzung:

FS_{0,6} Ukanol RD_{0,4} PG_{0,55} NPG_{0,55}

Tabelle 11-9: Einwaagen Ungesättigter Polyester 9

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	327,32	327,32
Ukanol RD	651,01	651,01
PG	196,72	196,72
NPG	269,23	269,23

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten. Ansatz wurde mit 39,56g Fumarsäure korrigiert, da die Zielsäurezahl (25 mg KOH/g) nicht erreicht werden konnte. Ursächlich ist die destillative Abtrennung von PG.

Maximale Kondensationstemperatur:

190 °C

Säurezahl:

27,1 mg KOH/g

Schmelzeviskosität:

9390 mPas (150 °C, 1000 1/s)

Massenmittlere Molmasse Mw:

5537,6 g/mol (RI-Detektor)

Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:

transparent, leicht gelblich

Optische Beurteilung Reaktivharz:

transparent, leicht gelblich, einphasig

11.1.10 Herstellung Ungesättigter Polyester 10

Chemische Zusammensetzung: FS_{0,45} Ukanol RD_{0,55} DEG_{0,309} EG_{0,206} NPG_{0,515}

Tabelle 11-10: Einwaagen Ungesättigter Polyester 10

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	183,85	183,85
Ukanol RD	670,40	670,40
DEG	115,45	115,45
EG	45,01	45,01
NPG	188,80	188,80

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	25,0 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	4465 mPas (150 °C, 2000 1/s)
Massenmittlere Molmasse Mw:	3693,6 g/mol (RI-Detektor)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	transparent, gelb
Optische Beurteilung Reaktivharz:	leichte Trübung, zweiphasig, Schlierenbildung

11.1.11 Herstellung Ungesättigter Polyester 11

Chemische Zusammensetzung: FS_{0,6} Ukanol RD_{0,4} DEG_{0,505} Dianol 320_{0,505}

Tabelle 11-11: Einwaagen Ungesättigter Polyester 11

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	208,93	208,95
Ukanol RD	415,54	415,54
DEG	160,77	161,07
Dianol 320	342,80	342,81

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	39,65 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	7517 mPas (150 °C, 1200 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	transparent, leicht gelblich
Optische Beurteilung Reaktivharz:	transparent, leicht gelblich, einphasig

11.1.12 Herstellung Ungesättigter Polyester 12

Chemische Zusammensetzung: FS_{1,7} XP3700_{1,1} CHDM_{0,6}

Tabelle 11-12: Einwaagen Ungesättigter Polyester 12

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	254,14	254,14
XP3700	935,94	935,98
CHDM	89,76	89,76

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur: 190 °C
Säurezahl: 18,97 mg KOH/g
Schmelzeviskosität: 2227 mPas (150 °C, 4000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester: transparent, gelb
Optische Beurteilung Reaktivharz: klar, leicht gelb, einphasig

11.1.13 Herstellung Ungesättigter Polyester 13

Chemische Zusammensetzung: FS_{1,7} XP3700-HPN_{0,444} XP3700_{0,656} PG_{0,3} NPG_{0,3}

Tabelle 11-13: Einwaagen Ungesättigter Polyester 13

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	126,28	126,59
XP3700-HPN	204,02	204,02
XP3700	277,49	277,68
PG	14,61	14,61
NPG	20,00	20,01

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur: 190 °C
Säurezahl: 25,8 mg KOH/g
Schmelzeviskosität: 765 mPas (150 °C, 10000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester: transparent, gelb
Optische Beurteilung Reaktivharz: klar, leicht gelb, einphasig

11.1.14 Herstellung Ungesättigter Polyester 14

Chemische Zusammensetzung: FS_{1,7} XP3700_{0,5} XP3700-DEG_{0,3} XP3700-EG_{0,3} PG_{0,3} NPG_{0,3}

Tabelle 11-14: Einwaagen Ungesättigter Polyester 14

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	282,76	282,76
XP3700	473,32	473,32
XP3700-DEG	246,12	247,00
XP3700-EG	208,24	208,24
PG	32,72	32,72
NPG	44,77	44,77

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur: 190 °C

Säurezahl: 23,2 mg KOH/g

Schmelzeviskosität: 2603 mPas (150 °C, 3000 1/s)

Optische Beurteilung ungesättigter Polyester: transparent, leicht gelblich

Optische Beurteilung Reaktivharz: transparent, leicht gelblich, einphasig

11.1.15 Herstellung Ungesättigter Polyester 15

Chemische Zusammensetzung: FS_{1,7} XP3700_{0,366} XP3700-DEG_{0,366} XP3700-EG_{0,366} PG_{0,3} NPG_{0,3}

Tabelle 11-15: Einwaagen Ungesättigter Polyester 15

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	282,76	282,76
XP3700	346,47	346,47
XP3700-DEG	300,26	300,26
XP3700-EG	254,06	254,06
PG	32,72	33,52
NPG	44,77	45,00

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur: 190 °C

Säurezahl: 25,8 mg KOH/g

Schmelzeviskosität: 3880 mPas (150 °C, 3000 1/s)

Optische Beurteilung ungesättigter Polyester: transparent, gelb

Optische Beurteilung Reaktivharz: leichte Trübung, einphasig

11.1.16 Herstellung Ungesättigter Polyester 16

Chemische Zusammensetzung: FS_{1,7} XP3700-Komp._{1,1} PG_{0,3} NPG_{0,3}

Tabelle 11-16: Einwaagen Ungesättigter Polyester 16

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	282,76	282,76
XP3700-Komp.	927,81	927,81
PG	32,72	32,72
NPG	44,77	44,77

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur: 190 °C
Säurezahl: 28,0 mg KOH/g
Schmelzeviskosität: 2443 mPas (150 °C, 4000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester: transparent, gelb
Optische Beurteilung Reaktivharz: leichte Trübung, gelblich, deutliche Schlierenbildung

11.1.17 Herstellung Ungesättigter Polyester 17

Chemische Zusammensetzung: FS_{0,6} VPS_{0,4} PG_{0,303} DPG_{0,303} NPG_{0,404}

Tabelle 11-17: Einwaagen Ungesättigter Polyester 17

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	456,85	456,85
VPS	283,39	283,41
PG	151,26	151,28
DPG	266,75	266,84
NPG	276,02	276,04

Kondensationsverhalten:

Während der Kondensation bildete sich zunächst Wasser als Reaktionsprodukt. Mit zunehmender Reaktionszeit wurde eine zweite organische Phase abgetrennt, die sich in der Kondensatvorlage ansammelte. Abbruch, da Säurezahl nicht weiter gesunken ist.

Maximale Kondensationstemperatur: 190 °C
Säurezahl: 245 mg KOH/g
Schmelzeviskosität: 67 mPas (150 °C, 10000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester: gelb-orange, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz: Herstellung nicht möglich

11.1.18 Herstellung Ungesättigter Polyester 18

Chemische Zusammensetzung: FS_{0,8} VPS_{0,2} PG_{0,202} NPG_{0,303} XP-3700_{0,5}

Tabelle 11-18: Einwaagen Ungesättigter Polyester 18

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	244,68	244,69
VPS	56,92	56,98
PG	40,51	40,57
NPG	83,15	83,19
XP3700	870,34	870,42

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte kaum Auffälligkeiten, lediglich ein geringer Anteil an organischer, zweiter Phase wurde im Kondensat festgestellt.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	29,31 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	1674 mPas (150 °C, 5000 1/s)
Massenmittlere Molmasse Mw:	3438,8 g/mol (RI-Detektor)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	gold-gelb, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	transparent, leicht gelblich, einphasig

11.1.19 Herstellung Ungesättigter Polyester 19

Chemische Zusammensetzung: FS_{0,7} VPS_{0,3} PG_{0,21} NPG_{0,315} XP3700_{0,5}

Tabelle 11-19: Einwaagen Ungesättigter Polyester 19

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	214,50	214,59
VPS	85,54	85,59
PG	42,19	42,22
NPG	86,61	86,61
XP3700	871,99	872,04

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	36,27 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	1267 mPas (150 °C, 7507 1/s)
Massenmittlere Molmasse Mw:	3724,1 g/mol (RI-Detektor)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	gelblich, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	transparent, leicht gelblich, einphasig

11.1.20 Herstellung Ungesättigter Polyester 20

Chemische Zusammensetzung: FS_{0,5} VPS_{0,5} PG_{0,31} NPG_{0,415} XP3700_{0,3}

Tabelle 11-20: Einwaagen Ungesättigter Polyester 20

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	102,14	102,14
VPS	95,04	95,06
PG	41,52	41,54
NPG	76,07	76,25
XP3700	348,80	348,87

Kondensationsverhalten:

Kondensation wurde nach 8 Synthesetagen aufgrund nicht weiter sinkender Säurezahl abgebrochen. Zuvor wurde versucht, den Ansatz mit 0,1 mol PG und 0,05 mol XP3700 zu korrigieren.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	104,18 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	1168 mPas (150 °C, 8507 1/s)
Massenmittlere Molmasse Mw:	1920,1 g/mol (RI-Detektor)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	gelb-orange, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	gelb-orange, einphasig

11.1.21 Herstellung Ungesättigter Polyester 21

Chemische Zusammensetzung: FS_{0,4} VPS_{0,67} PG_{0,41} NPG_{0,4635} XP3700_{0,25}

Tabelle 11-21: Einwaagen Ungesättigter Polyester 21

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	89,28	89,34
VPS	138,46	138,49
PG	59,99	60,02
NPG	92,83	92,84
XP3700	317,58	317,63

Kondensationsverhalten:

Kondensation wurde abgebrochen. Deutlicher Anteil organischer Phase im Destillat. Keine weitere Abnahme der Säurezahl.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	141,68 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	449 mPas (150 °C, 10000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	mittelbraun, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	gelb-braun, klar, einphasig

11.1.22 Herstellung Ungesättigter Polyester 22

Chemische Zusammensetzung: FS_{0,75} VPS_{0,25} PG_{0,21} NPG_{0,315} XP3700_{0,5}

Tabelle 11-22: Einwaagen Ungesättigter Polyester 22

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	228,60	228,64
VPS	70,90	70,95
PG	41,97	41,98
NPG	86,15	86,28
XP3700	867,37	867,41

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	30,09 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	1872 mPas (150 °C, 5000 1/s)
Massenmittlere Molmasse Mw:	4773,8 g/mol (RI-Detektor)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	gold-gelb, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	transparent, leicht gelblich, einphasig

11.1.23 Herstellung Ungesättigter Polyester 23

Chemische Zusammensetzung: VPS₁ XP3700_{1,02}

Tabelle 11-23: Einwaagen Ungesättigter Polyester 23

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
VPS	86,94	87,53
XP3700	542,42	542,45

Kondensationsverhalten:

Kondensation wurde nach 5 Synthesetagen aufgrund nicht weiter sinkender Säurezahl abgebrochen.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	88,44 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	617 mPas (150 °C, 10000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	dunkelgrün-braun, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	Herstellung nicht möglich

11.1.24 Herstellung Ungesättigter Polyester 24

Chemische Zusammensetzung: FS_{0,75} VPS_{0,25} PG_{0,17} NPG_{0,17} XP3700_{0,4} PDEA_{0,3}

Tabelle 11-24: Einwaagen Ungesättigter Polyester 24

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	122,31	122,37
VPS	37,94	37,94
PG	18,18	18,22
NPG	24,88	24,94
XP3700	371,26	371,27
PDEA	76,38	76,41

Kondensationsverhalten:

Der Ansatz gelierte am vierten Synthesetag. Zweite gelbe Phase in Destillat.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	Bestimmung nicht möglich
Schmelzeviskosität:	Bestimmung nicht möglich
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	dunkelbraun, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	Herstellung nicht möglich

11.1.25 Herstellung Ungesättigter Polyester 25

Chemische Zusammensetzung: FS_{0,85} VPS_{0,15} PG_{0,21} NPG_{0,315} XP3700_{0,5}

Tabelle 11-25: Einwaagen Ungesättigter Polyester 25

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	258,59	258,61
VPS	42,46	42,55
PG	41,89	41,91
NPG	85,99	86,00
XP3700	865,72	865,72

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	25,84 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	1091 mPas (150 °C, 8507 1/s)
Massenmittlere Molmasse Mw:	6068,8 g/mol (RI-Detektor)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	farblos, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	farblos, einphasig

11.1.26 Herstellung Ungesättigter Polyester 26

Chemische Zusammensetzung: FS_{0,8} VPS_{0,2} PG_{0,17} NPG_{0,18} XP3700_{0,65}

Tabelle 11-26: Einwaagen Ungesättigter Polyester 26

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	206,60	206,64
VPS	48,06	48,10
PG	28,78	28,82
NPG	41,71	41,72
XP3700	955,39	955,40

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	28,34 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	4180 mPas (150 °C, 2000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	farblos, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	farblos, klar, einphasig

11.1.27 Herstellung Ungesättigter Polyester 27

Chemische Zusammensetzung: FS_{0,85} VPS_{0,15} PG_{0,16} NPG_{0,16} XP3700_{0,1} RF1243_{0,4} Dianol320_{0,2}

Tabelle 11-27: Einwaagen Ungesättigter Polyester 27

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	180,84	180,96
VPS	29,69	30,09
PG	22,32	23,3
NPG	30,55	30,72
XP3700	121,09	123,63
Cyagard RF1243	162,96	163,10
Dianol 320	126,28	130,01

Kondensationsverhalten:

Aufgrund nicht weiter sinkender Säurezahl und zunehmender Färbung wurde der Versuch abgebrochen und das Harz nicht weiter eingesetzt.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	54,5 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	4070 mPas (150 °C, 2000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	grün-braun, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	grün, einphasig

11.1.28 Herstellung Ungesättigter Polyester 28

Chemische Zusammensetzung: FS_{0,85} VPS_{0,15} PG_{0,21} NPG_{0,21} RF1243_{0,4} Dianol320_{0,2}

Tabelle 11-28: Einwaagen Ungesättigter Polyester 28

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	215,67	215,80
VPS	35,41	35,62
PG	34,93	35,19
NPG	47,81	48,10
Cyagard RF1243	194,34	194,38
Dianol 320	150,59	150,81

Kondensationsverhalten:

Aufgrund nicht weiter sinkender Säurezahl und zunehmender Färbung wurde der Versuch abgebrochen.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	65,3 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	4000 mPas (150 °C, 2000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	braun, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	Herstellung nicht möglich

11.1.29 Herstellung Ungesättigter Polyester 29

Chemische Zusammensetzung: FS_{0,7} VPS_{0,3} PG_{0,2} NPG_{0,3} RF1243_{0,4}

Tabelle 11-29: Einwaagen Ungesättigter Polyester 29

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	214,33	-
VPS	85,47	85,47
PG	54,95	54,95
NPG	106,19	106,19
Cyagard RF1243	235,53	235,53

Kondensationsverhalten:

Die Kondensation wurde zweistufig mit VPS in der ersten Stufe durchgeführt. Aufgrund nicht sinkender Säurezahl wurde dieser Ansatz verworfen.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	137 mg KOH/g (1.Stufe)
Schmelzeviskosität:	nicht bestimmt
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	braun, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	Herstellung nicht möglich

11.1.30 Herstellung Ungesättigter Polyester 30

Chemische Zusammensetzung: FS_{0,7} VPS_{0,3} NPG_{0,1} DPG_{0,5} RF1243_{0,4}

Tabelle 11-30: Einwaagen Ungesättigter Polyester 30

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	199,87	199,87
VPS	79,70	97,93
NPG	25,62	25,62
DPG	165,04	165,04
Cyagard RF1243	218,70	218,83

Kondensationsverhalten:

Aufgrund nicht weiter sinkender Säurezahl und zunehmender Färbung wurde der Versuch abgebrochen.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	124 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	643 mPas (150 °C, 10000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	braun, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	Herstellung nicht möglich

11.1.31 Herstellung Ungesättigter Polyester 31

Chemische Zusammensetzung: FS₁ VPS-NPG_{0,4} PG_{0,3} XP3700_{0,3}

Tabelle 11-31: Einwaagen Ungesättigter Polyester 31

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	160,76	160,76
VPS-NPG	31,00	31,00
PG	155,28	154,39
XP3700	274,48	274,48

Kondensationsverhalten:

Aufgrund nicht weiter sinkender Säurezahl wurde der Versuch abgebrochen.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	51,5 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	3643 mPas (150 °C, 3000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	orange, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	Herstellung nicht möglich

11.1.32 Herstellung Ungesättigter Polyester 32

Chemische Zusammensetzung: FS₁ VPS-NPG_{0,25} RF1243_{0,3} XP3700_{0,3} HPN_{0,15}

Tabelle 11-32: Einwaagen Ungesättigter Polyester 32

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	156,35	156,35
VPS-NPG	94,39	94,39
RF1243	89,82	89,82
XP3700	266,95	266,95
HPN	41,28	41,28

Kondensationsverhalten:

Der Kondensationsverlauf zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	38 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	1902 mPas (150 °C, 5000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	orange, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	orange, einphasig

11.1.33 Herstellung Ungesättigter Polyester 33

Chemische Zusammensetzung: FS₁ PG_{0,105} NPG_{0,1} Dianol 320_{0,3} RF1243_{0,5}

Tabelle 11-33: Einwaagen Ungesättigter Polyester 33

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	222,56	222,56
PG	25,32	25,32
NPG	19,97	19,97
Dianol 320	198,14	198,14
RF1243	213,09	213,09

Kondensationsverhalten:

Aufgrund starker Viskositätszunahme wurde dieses Harz bei höherer Säurezahl beendet.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	47 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	4070 mPas (150 °C, 2000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	gelb, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	gelb, einphasig

11.1.34 Herstellung Ungesättigter Polyester 34

Chemische Zusammensetzung: FS₁ PG_{0,25} RF1243_{0,5} HPN_{0,25}

Tabelle 11-34: Einwaagen Ungesättigter Polyester 34

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	533,34	533,41
PG	87,42	88,12
RF1243	510,64	510,64
HPN	234,64	234,64

Kondensationsverhalten:

Aufgrund starker Viskositätszunahme wurde dieses Harz bei höherer Säurezahl beendet.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	47,8 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	9990 mPas (150 °C, 1000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	gelb, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	keine Lösung hergestellt

11.1.35 Herstellung Ungesättigter Polyester 35

Chemische Zusammensetzung: FS₁ PG_{0,1} Dianol320_{0,2} RF1243_{0,5} HPN_{0,2}

Tabelle 11-35: Einwaagen Ungesättigter Polyester 35

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	451,51	451,51
PG	29,60	29,60
Dianol 320	267,98	267,98
RF1243	432,30	432,30
HPN	158,91	158,91

Kondensationsverhalten:

Aufgrund starker Viskositätszunahme wurde dieses Harz bei höherer Säurezahl beendet.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	42 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	4545 mPas (150 °C, 5000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	orange-braun, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	hochviskos, orange, einphasig

11.1.36 Herstellung Ungesättigter Polyester 36

Chemische Zusammensetzung: FS₁ Isosorbid_{0,5} RF1243_{0,5}

Tabelle 11-36: Einwaagen Ungesättigter Polyester 36

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	371,02	371,02
Isosorbid	166,46	166,46
RF1243	355,23	355,23

Kondensationsverhalten:

Ansatz wurde nach 4 Synthesetagen aufgrund nicht weiter sinkender Säurezahl abgebrochen.

Maximale Kondensationstemperatur: 190 °C

Säurezahl: >113 mg KOH/g

Schmelzeviskosität: 3490 mPas (150 °C, 2507 1/s)

Optische Beurteilung ungesättigter Polyester: gelb, klar

Optische Beurteilung Reaktivharz: keine Lösung hergestellt

11.1.37 Herstellung Ungesättigter Polyester 37

Chemische Zusammensetzung: FS₁ PG_{0,1} RF1243_{0,6} HPN_{0,3}

Tabelle 11-37: Einwaagen Ungesättigter Polyester 37

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	493,88	493,88
PG	32,38	32,51
RF1243	567,43	567,64
HPN	260,74	260,78

Kondensationsverhalten:

Ansatz am fünften Synthesetag geliert.

Maximale Kondensationstemperatur: 190 °C

Säurezahl: nicht bestimmt

Schmelzeviskosität: nicht bestimmt

Optische Beurteilung ungesättigter Polyester: gelb, klar

Optische Beurteilung Reaktivharz: keine Lösung hergestellt

11.1.38 Herstellung Ungesättigter Polyester 38

Chemische Zusammensetzung: FS₁ NPG_{0,1} RF1243_{0,6} HPN_{0,3}

Tabelle 11-38: Einwaagen Ungesättigter Polyester 38

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	244,91	244,91
NPG	21,98	22,26
RF1243	281,38	282,09
HPN	129,30	129,30

Kondensationsverhalten:

Der Ansatz wurde am fünften Synthesetag aufgrund nur noch wenig sinkender Säurezahl beendet.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	43,4 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	3487 mPas (150 °C, 2507 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	rot-orange, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	keine Lösung hergestellt

11.1.39 Herstellung Ungesättigter Polyester 39

Chemische Zusammensetzung: FS₁ Dianol 320_{0,25} RF1243_{0,75}

Tabelle 11-39: Einwaagen Ungesättigter Polyester 39

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	209,27	209,27
Dianol 320	155,26	155,26
RF1243	300,55	300,55

Kondensationsverhalten:

Der Ansatz wurde am vierten Synthesetag beendet, da keine weitere Abnahme der Säurezahl erfolgte. Es konnte keine styrolische Lösung hergestellt werden.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	46,8 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	5780 mPas (150 °C, 1000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	braun, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	Herstellung nicht möglich

11.1.40 Herstellung Ungesättigter Polyester 40

Chemische Zusammensetzung: FS₁ RF1243₁

Tabelle 11-40: Einwaagen Ungesättigter Polyester 40

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	230,52	230,52
RF1243	441,41	441,41

Kondensationsverhalten:

Ansatz am vierten Synthesetag beendet, da keine weitere Säurezahlabnahme beobachtet werden konnte.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	65 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	2997 mPas (150 °C, 3000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	gelb, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	Herstellung nicht möglich

11.1.41 Herstellung Ungesättigter Polyester 41

Chemische Zusammensetzung: FS₁ PG_{0,105} Dianol 320_{0,2} PDEA_{0,1} RF1243_{0,6}

Tabelle 11-41: Einwaagen Ungesättigter Polyester 41

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	451,51	451,51
PG	31,08	31,08
Dianol 320	267,98	268,23
PDEA	70,49	70,49
RF1243	518,75	518,75

Kondensationsverhalten:

Am zweiten Synthesetag bildete sich eine ölige bis feste Ablagerung in der Vorlage und dem Blasenähler. Am dritten Synthesetag wurde der Ansatz aufgrund der stetigen Bildung des Abbauproduktes und nicht weiter sinkender Säurezahl abgebrochen. Das erhaltene Harz wurde daher nicht weiter untersucht.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	51,5 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	4185 mPas (150 °C, 2000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	orange, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	orange, zweiphasig

11.1.42 Herstellung Ungesättigter Polyester 42

Chemische Zusammensetzung: FS₁ NPG_{0,1} RF1243_{0,6} XP3700-HPN_{0,35}

Tabelle 11-42: Einwaagen Ungesättigter Polyester 42

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	146,83	148,03
NPG	13,17	13,17
RF1243	168,70	168,70
XP3700-HPN	318,12	318,12

Kondensationsverhalten:

Kondensation zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	33,5 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	3730 mPas (150 °C, 2500 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	gelblich, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	gelblich, klar, einphasig

11.1.43 Herstellung Ungesättigter Polyester 43

Chemische Zusammensetzung: FS₁ HPN_{0,1} PG_{0,1} RF1243_{0,4} XP3700-Komp._{0,4}

Tabelle 11-43: Einwaagen Ungesättigter Polyester 43

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	165,98	165,98
HPN	29,19	29,39
PG	10,88	11,3
RF1243	127,13	127,22
XP3700-Komp.	320,74	321,19

Kondensationsverhalten:

Kondensation zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	30,8 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	3283 mPas (150 °C, 3000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	gelblich, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	gelblich, klar, einphasig

11.1.44 Herstellung Ungesättigter Polyester 44

Chemische Zusammensetzung: FS₁ NPG_{0,2} RF1243_{0,4} XP3700_{0,4}

Tabelle 11-44: Einwaagen Ungesättigter Polyester 44

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	307,01	307,01
NPG	55,10	55,16
RF1243	235,15	235,46
XP3700	698,91	699,60

Kondensationsverhalten:

Kondensation zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	26,4 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	2092 mPas (150 °C, 4507 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	gelblich, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	gelblich, klar, einphasig

11.1.45 Herstellung Ungesättigter Polyester 45

Chemische Zusammensetzung: FS₁ NPG_{0,4} RF1243_{0,3} XP3700_{0,3}

Tabelle 11-45: Einwaagen Ungesättigter Polyester 45

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	360,46	360,46
NPG	129,35	129,37
RF1243	207,04	207,12
XP3700	615,35	615,47

Kondensationsverhalten:

Kondensation zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	30,3 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	1572 mPas (150 °C, 6000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	gelblich, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	gelblich, klar, einphasig

11.1.46 Herstellung Ungesättigter Polyester 46

Chemische Zusammensetzung: FS₁ RF1243_{0,5} XP3700_{0,5}

Tabelle 11-46: Einwaagen Ungesättigter Polyester 46

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	267,31	267,31
RF1243	255,93	255,93
XP3700	760,68	760,68

Kondensationsverhalten:

Kondensation zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur: 190 °C

Säurezahl: 23,5 mg KOH/g

Schmelzeviskosität: 2310 mPas (150 °C, 4000 1/s)

Optische Beurteilung ungesättigter Polyester: gelb, klar

Optische Beurteilung Reaktivharz: gelb, klar, einphasig

11.1.47 Herstellung Ungesättigter Polyester 47

Chemische Zusammensetzung: FS₁ NPG_{0,3} RF1243_{0,4} XP3700_{0,3}

Tabelle 11-47: Einwaagen Ungesättigter Polyester 47

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	349,95	349,95
NPG	94,20	94,20
RF1243	268,05	268,05
XP3700	597,51	597,51

Kondensationsverhalten:

Ansatz am 4. Synthesetag geliert.

Maximale Kondensationstemperatur: 190 °C

Säurezahl: 40,6 mg KOH/g (letzte Messung)

Schmelzeviskosität: 1643 mPas (150 °C, 6000 1/s, letzte Messung)

Optische Beurteilung ungesättigter Polyester: gelblich, klar

Optische Beurteilung Reaktivharz: Herstellung nicht möglich

11.1.48 Herstellung Ungesättigter Polyester 48

Chemische Zusammensetzung: FS₁ PG_{0,1} RF1243_{0,4} XP3700_{0,5}

Tabelle 11-48: Einwaagen Ungesättigter Polyester 48

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	274,85	274,85
PG	18,02	18,02
RF1243	210,52	210,52
XP3700	782,15	782,15

Kondensationsverhalten:

Kondensation zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur: 190 °C

Säurezahl: 28,4 mg KOH/g

Schmelzeviskosität: 1535 mPas (150 °C, 6000 1/s)

Optische Beurteilung ungesättigter Polyester: gelb, klar

Optische Beurteilung Reaktivharz: gelblich, klar, einphasig

11.1.49 Herstellung Ungesättigter Polyester 49

Chemische Zusammensetzung: FS₁ PG_{0,1} RF1243_{0,3} XP3700_{0,6}

Tabelle 11-49: Einwaagen Ungesättigter Polyester 49

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	253,03	253,03
PG	16,59	16,59
RF1243	145,36	145,36
XP3700	864,06	864,06

Kondensationsverhalten:

Kondensation zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur: 190 °C

Säurezahl: 24,4 mg KOH/g

Schmelzeviskosität: 1538 mPas (150 °C, 6000 1/s)

Optische Beurteilung ungesättigter Polyester: gelb, klar

Optische Beurteilung Reaktivharz: gelb, klar, einphasig

11.1.50 Herstellung Ungesättigter Polyester 50

Chemische Zusammensetzung: FS₁ NPG_{0,2} DPG_{0,2} RF1243_{0,3} XP3700_{0,3}

Tabelle 11-50: Einwaagen Ungesättigter Polyester 50

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	339,75	340,54
NPG	60,97	61,14
DPG	78,55	78,75
RF1243	195,17	195,33
XP3700	630,94	634,79

Kondensationsverhalten:

Kondensation zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur: 190 °C

Säurezahl: 25 mg KOH/g

Schmelzeviskosität: 1385 mPas (150 °C, 6000 1/s)

Optische Beurteilung ungesättigter Polyester: gelb, klar

Optische Beurteilung Reaktivharz: gelb, klar, einphasig

11.1.51 Herstellung Ungesättigter Polyester 51

Chemische Zusammensetzung: FS₁ NPG_{0,1} DPG_{0,3} RF1243_{0,3} XP3700_{0,3}

Tabelle 11-51: Einwaagen Ungesättigter Polyester 51

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	337,29	338,32
NPG	30,26	32,24
DPG	116,97	117,43
RF1243	193,76	193,77
XP3700	626,37	627,89

Kondensationsverhalten:

Kondensation zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur: 190 °C

Säurezahl: 26,4 mg KOH/g

Schmelzeviskosität: 2950 mPas (150 °C, 3000 1/s)

Optische Beurteilung ungesättigter Polyester: gelb, klar

Optische Beurteilung Reaktivharz: gelb, klar, einphasig

11.1.52 Herstellung Ungesättigter Polyester 52

Chemische Zusammensetzung: FS₁ DPG_{0,3} RF1243_{0,35} XP3700_{0,35}

Tabelle 11-52: Einwaagen Ungesättigter Polyester 52

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	154,95	155,56
DPG	53,74	53,92
RF1243	103,85	104,14
XP3700	335,72	335,94

Kondensationsverhalten:

Kondensation zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	27,5 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	1155 mPas (150 °C, 8000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	gelblich, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	gelblich, klar, einphasig

11.1.53 Herstellung Ungesättigter Polyester 53

Chemische Zusammensetzung: FS₁ TCD-DM_{0,5} RF1243_{0,25} XP3700_{0,25}

Tabelle 11-53: Einwaagen Ungesättigter Polyester 53

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	174,69	174,70
TCD-DM	147,70	147,77
RF1243	83,63	83,68
XP3700	248,55	248,57

Kondensationsverhalten:

Kondensation zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	26,7 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	2072 mPas (150 °C, 3507 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	gelblich, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	gelblich, klar, einphasig

11.1.54 Herstellung Ungesättigter Polyester 54

Chemische Zusammensetzung: FS₁ TCD-DM_{0,4} RF1243_{0,3} XP3700_{0,3}

Tabelle 11-54: Einwaagen Ungesättigter Polyester 54

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	172,94	173,45
TCD-DM	116,98	116,94
RF1243	99,35	99,86
XP3700	295,29	305,00

Kondensationsverhalten:

Kondensation zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	23,9 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	2790 mPas (150 °C, 3000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	gelblich, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	gelblich, klar, einphasig

11.1.55 Herstellung Ungesättigter Polyester 55

Chemische Zusammensetzung: FS₁ TCD-DM_{0,3} RF1243_{0,35} XP3700_{0,35}

Tabelle 11-55: Einwaagen Ungesättigter Polyester 55

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	311,07	311,12
TCD-DM	157,81	157,88
RF1243	208,48	208,50
XP3700	619,64	619,90

Kondensationsverhalten:

Kondensation zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	26,2 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	4520 mPas (150 °C, 2507 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	gelblich, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	gelblich, leicht trüb, einphasig

11.1.56 Herstellung Ungesättigter Polyester 56

Chemische Zusammensetzung: FS₁ Isosorbid_{0,5} RF1243_{0,25} XP3700_{0,25}

Tabelle 11-56: Einwaagen Ungesättigter Polyester 56

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	379,20	379,25
Isosorbid	170,13	170,13
RF1243	181,53	181,53
XP3700	588,83	588,19

Kondensationsverhalten:

Kondensation am 5. Synthesetag abgebrochen, da die Viskosität zu stark stieg.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	54 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	3795 mPas (150 °C, 2000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	orange-braun, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	unlöslich

11.1.57 Herstellung Ungesättigter Polyester 57

Chemische Zusammensetzung: FS₁ Isosorbid_{0,4} RF1243_{0,3} XP3700_{0,3}

Tabelle 11-57: Einwaagen Ungesättigter Polyester 57

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	345,30	345,35
Isosorbid	173,90	174,01
RF1243	198,36	198,83
XP3700	589,57	589,61

Kondensationsverhalten:

Kondensation am 6. Synthesetag abgebrochen, da die Viskosität zu stark stieg.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	31,4 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	7020 mPas (150 °C, 200 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	braun, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	unlöslich

11.1.58 Herstellung Ungesättigter Polyester 58

Chemische Zusammensetzung: FS₁ Isosorbid_{0,34} RF1243_{0,34} XP3700_{0,34}

Tabelle 11-58: Einwaagen Ungesättigter Polyester 58

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	320,00	320,00
Isosorbid	97,63	97,77
RF1243	208,34	208,54
XP3700	673,51	674,24

Kondensationsverhalten:

Kondensation am 7. Synthesetag beendet, da die Säurezahl nur noch sehr langsam abnahm.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	49,8 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	1219 mPas (150 °C, 8000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	orange, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	gelb, klar, hochviskos, einphasig

11.1.59 Herstellung Ungesättigter Polyester 59

Chemische Zusammensetzung: FS₁ Isosorbid_{0,3} TCD-DM_{0,1} RF1243_{0,3} XP3700_{0,3}

Tabelle 11-59: Einwaagen Ungesättigter Polyester 59

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	249,55	249,55
Isosorbid	94,26	94,26
TCD-DM	42,20	42,00
RF1243	143,36	144,35
XP3700	426,09	426,26

Kondensationsverhalten:

Kondensation am 6. Synthesetag beendet, da die Säurezahl nur noch sehr langsam abnahm.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	35 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	2418 mPas (150 °C, 4000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	orange, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	keine Lösung hergestellt

11.1.60 Herstellung Ungesättigter Polyester 60

Chemische Zusammensetzung: FS₁ Dianol 320_{0,2} NPG_{0,2} RF1243_{0,4} XP3700_{0,2}

Tabelle 11-60: Einwaagen Ungesättigter Polyester 60

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	346,14	346,29
Dianol 320	205,44	205,50
NPG	62,12	62,12
RF1243	265,13	265,39
XP3700	428,54	428,55

Kondensationsverhalten:

Kondensation zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur: 190 °C

Säurezahl: 29 mg KOH/g

Schmelzeviskosität: 2750 mPas (150 °C, 3000 1/s)

Optische Beurteilung ungesättigter Polyester: gelb, klar

Optische Beurteilung Reaktivharz: gelb, klar, einphasig

11.1.61 Herstellung Ungesättigter Polyester 61

Chemische Zusammensetzung: FS₁ Dianol 320_{0,1} NPG_{0,3} RF1243_{0,4} XP3700_{0,2}

Tabelle 11-61: Einwaagen Ungesättigter Polyester 61

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	368,17	368,17
Dianol 320	109,26	109,26
NPG	99,11	99,11
RF1243	282,00	282,00
XP3700	455,82	455,82

Kondensationsverhalten:

Kondensation zeigte keine Auffälligkeiten. Polyester sehr hochviskos.

Maximale Kondensationstemperatur: 190 °C

Säurezahl: 31,3 mg KOH/g

Schmelzeviskosität: 5622 mPas (150 °C, 1507 1/s)

Optische Beurteilung ungesättigter Polyester: orange, klar

Optische Beurteilung Reaktivharz: orange, klar, einphasig

11.1.62 Herstellung Ungesättigter Polyester 62

Chemische Zusammensetzung: FS_{0,5}ITS-DOPO_{0,5}DPG_{0,4}NPG_{0,5}RF1243_{0,2}

Tabelle 11-62: Einwaagen Ungesättigter Polyester 62

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	110,27	110,27
ITS	123,60	123,60
DOPO	205,37	205,37
DPG	101,99	101,99
NPG	98,94	98,94
RF1243	84,46	84,46

Kondensationsverhalten:

Kondensation zeigte keine Auffälligkeiten. Ansatz wurde wegen sehr hoher Viskosität bei höherer Säurezahl beendet.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	47 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	4035 mPas (150 °C, 2000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	gelb, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	gelb, klar, einphasig

11.1.63 Herstellung Ungesättigter Polyester 63

Chemische Zusammensetzung: FS_{0,5}ITS-DOPO_{0,5}DPG_{0,2}NPG_{0,5}PG_{0,2}RF1243_{0,2}

Tabelle 11-63: Einwaagen Ungesättigter Polyester 63

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	208,69	208,69
ITS	233,92	233,92
DOPO	388,68	388,68
DPG	96,52	96,70
NPG	187,26	187,55
PG	54,72	55,15
RF1243	159,85	160,00

Kondensationsverhalten:

Kondensation zeigte keine Auffälligkeiten. Ansatz wurde wegen sehr hoher Viskosität bei höherer Säurezahl beendet.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	35,7 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	3720 mPas (150 °C, 2000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	gelb, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	gelb, klar, einphasig

11.1.64 Herstellung Ungesättigter Polyester 64

Chemische Zusammensetzung: MSA_{0,5} ITS-DOPO_{0,5} DPG_{0,1} NPG_{0,3} PG_{0,2} Isosorbid_{0,3} RF1243_{0,3}

Tabelle 11-64: Einwaagen Ungesättigter Polyester 64

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
MSA	165,03	165,03
ITS	218,96	219,37
DOPO	363,82	364,12
DPG	45,17	45,99
NPG	105,17	105,98
Isosorbid	147,57	147,56
RF1243	224,44	224,44

Kondensationsverhalten:

Ansatz am 6. Synthesetag geliert.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	48,3 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	4380 mPas (150 °C, 2000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	orange, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	Herstellung nicht möglich

11.1.65 Herstellung Ungesättigter Polyester 65

Chemische Zusammensetzung: MSA_{0,5} ITS-DOPO_{0,5} NPG_{0,3} PG_{0,2} Isosorbid_{0,3} RF1243_{0,3}

Tabelle 11-65: Einwaagen Ungesättigter Polyester 65

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
MSA	171,46	171,46
ITS	227,48	227,48
DOPO	377,98	377,98
NPG	109,26	109,26
PG	53,22	53,22
Isosorbid	153,32	153,32
RF1243	377,98	377,98

Kondensationsverhalten:

Ansatz am 5. Synthesetag geliert.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	61 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	5130 mPas (150 °C, 1000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	orange, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	Herstellung nicht möglich

11.1.66 Herstellung Ungesättigter Polyester 66

Chemische Zusammensetzung: FS_{1,5}PG_{1,5}TMTVCTS₁ (je NH, 1 mol COOH und 1 mol OH)

Tabelle 11-66: Einwaagen Ungesättigter Polyester 66

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	38,30	38,30
PG	25,11	25,11
TMTVCTS	56,22	56,22

Kondensationsverhalten:

Ab 50 °C am ersten Synthesetag Schaumbildung bis an die Kolonne. Am zweiten Synthesetag Verfärbung nach rot-braun. Kristalline, weiße Substanz fällt aus.

Maximale Kondensationstemperatur:	160 °C (190 °C konnte nicht erreicht werden)
Säurezahl:	nicht bestimmt
Schmelzeviskosität:	nicht bestimmt
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	rot-braun
Optische Beurteilung Reaktivharz:	Herstellung nicht möglich

11.1.67 Herstellung Ungesättigter Polyester 67

Chemische Zusammensetzung: FS₁DPG_{0,315}PG_{0,735}

Tabelle 11-67: Einwaagen Ungesättigter Polyester 67

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	754,46	754,46
DPG	303,28	303,28
PG	363,57	363,57

Kondensationsverhalten:

Kondensation verlief ohne Auffälligkeiten. Zutropfen von TMTVCTS ab SZ= 25 mg KOH/g (eine NH-Funktion je COOH-Funktion). Während des Zutropfens geliert.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	25,4 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	2420 mPas (150 °C, 4000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	farblos, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	Herstellung nicht möglich

11.1.68 Herstellung Ungesättigter Polyester 68

Chemische Zusammensetzung: MSA₁ PSA_{0,5} PG_{0,84} DPG_{0,75}

Tabelle 11-68: Einwaagen Ungesättigter Polyester 68

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
MSA	190,04	190,03
PSA	143,53	143,55
PG	123,88	123,91
DPG	195,06	195,12

Kondensationsverhalten:

Kondensation zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	60,5 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	92 mPas (150 °C, 1000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	farblos, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	farblos, klar

11.1.69 Herstellung Ungesättigter Polyester 69

Chemische Zusammensetzung: FS_{1,1} NPG_{0,5} DPG_{0,5} Benzylalkohol_{isomolar} (bei SZ= 25 mg KOH/g)

Tabelle 11-69: Einwaagen Ungesättigter Polyester 69

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	727,76	727,76
NPG	296,83	296,83
DPG	382,47	382,47
Benzylalkohol	64,16	64,16

Kondensationsverhalten:

Kondensation zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	9,5 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	880 mPas (150 °C, 10000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	farblos, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	farblos, klar

11.1.70 Herstellung Ungesättigter Polyester 70

Chemische Zusammensetzung: MSA₁ PSA_{0,5} PG_{0,825} DPG_{0,75} DCPD_{isomolar} (bei SZ=25 mg KOH/g)

Tabelle 11-70: Einwaagen Ungesättigter Polyester 70

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
MSA	381,45	381,45
PSA	288,09	288,09
PG	244,22	244,22
DPG	391,53	391,53
DCPD	75,22	75,22

Kondensationsverhalten:

Kondensation zeigte keine Auffälligkeiten. Endgruppenverschluss abgebrochen, da keine weitere Reaktion beobachtet werden konnte.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	16,7 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	406 mPas (150 °C, 10000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	farblos, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	farblos, klar

11.1.71 Herstellung Ungesättigter Polyester 71

Chemische Zusammensetzung: FS_{0,75} ISA_{0,75} NPG_{1,3} PG_{0,205} DCPD_{isomolar} (bei SZ= 25 mg KOH/g)

Tabelle 11-71: Einwaagen Ungesättigter Polyester 71

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS (2.Stufe)	339,50	339,51
ISA	485,93	485,93
NPG	528,04	528,06
PG	60,84	60,91
DCPD	86,51	86,51

Kondensationsverhalten:

Kondensation zeigte keine Auffälligkeiten. Ansatz aufgrund sehr hoher Viskosität verworfen. Harz konnte nicht verarbeitet werden.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	17,8 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	9320 mPas (150 °C, 1000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	farblos, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	farblos, klar

11.1.72 Herstellung Ungesättigter Polyester 72 (UPE)

Chemische Zusammensetzung: MSA₁ PSA_{0,5} PG_{0,84} DPG_{0,75} 1-Octanol_{isomolar} (bei SZ=25 mg KOH/g)

Tabelle 11-72: Einwaagen Ungesättigter Polyester 72

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
MSA	379,98	380,09
PSA	286,98	287,01
PG	247,71	247,71
DPG	390,02	390,06
1-Octanol	50,14	50,14

Kondensationsverhalten:

Kondensation zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	9,66 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	344 mPas (150 °C, 10000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	farblos, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	farblos, klar

11.1.73 Herstellung Ungesättigter Polyester 73 (UPHE)

Chemische Zusammensetzung: MSA₁ PSA_{0,5} PG_{0,84} DPG_{0,75} HEMA_{isomolar} (bei SZ=25 mg KOH/g)

Tabelle 11-73: Einwaagen Ungesättigter Polyester 73

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
MSA	379,98	379,98
PSA	286,98	286,98
PG	247,71	247,71
DPG	390,02	390,02
HEMA	72,33	72,33

Kondensationsverhalten:

Kondensation zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	17,6 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	990 mPas (150 °C, 10000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	farblos, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	farblos, klar

11.1.74 Herstellung Ungesättigter Polyester 74 (UPGE)

Chemische Zusammensetzung: MSA₁ PSA_{0,5} PG_{0,84} DPG_{0,75} GMA_{isomolar} (bei SZ=25 mg KOH/g)

Tabelle 11-74: Einwaagen Ungesättigter Polyester 74

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
MSA	379,98	379,98
PSA	286,98	286,98
PG	247,71	247,71
DPG	390,02	390,02
GMA	67,02	67,02

Kondensationsverhalten:

Kondensation zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	2,19 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	564 mPas (150 °C, 10000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	gelb, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	farblos, klar

11.1.75 Herstellung Ungesättigter Polyester 75 (MUPE)

Chemische Zusammensetzung: FS₁ NPG_{0,505} Dianol 320_{0,5} 1-Octanol_{isomolar} (bei SZ=25 mg KOH/g)

Tabelle 11-75: Einwaagen Ungesättigter Polyester 75

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	457,32	457,32
NPG	207,23	207,23
Dianol 320	678,57	678,57
1-Octanol	58,23	58,23
PG (zur Korrektur)	14,99	14,99

Kondensationsverhalten:

Kondensation zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	5,33 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	1291 mPas (150 °C, 7000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	farblos, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	farblos, klar

11.1.76 Herstellung Ungesättigter Polyester 76 (MUPHE)

Chemische Zusammensetzung: FS₁ PG_{0,05} NPG_{0,505} Dianol 320_{0,5} HEMA_{isomolar} (bei SZ=25 mg KOH/g)

Tabelle 11-76: Einwaagen Ungesättigter Polyester 76

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	416,23	416,23
PG	13,64	13,64
NPG	150,89	150,89
Dianol 320	748,53	748,53
HEMA	57,55	57,55

Kondensationsverhalten:

Kondensation zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	7,86 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	3485 mPas (150 °C, 2000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	farblos, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	farblos, klar

11.1.77 Herstellung Ungesättigter Polyester 77 (MUPGE)

Chemische Zusammensetzung: FS₁ PG_{0,05} NPG_{0,505} Dianol 320_{0,5} GMA_{isomolar} (bei SZ=25 mg KOH/g)

Tabelle 11-77: Einwaagen Ungesättigter Polyester 76

Komponente	Soll-Einwaage [g]	Ist-Einwaage [g]
FS	208,35	208,35
PG	6,83	7,01
NPG	74,78	74,78
Dianol 320	374,68	374,68
GMA	37,69	37,69

Kondensationsverhalten:

Kondensation zeigte keine Auffälligkeiten.

Maximale Kondensationstemperatur:	190 °C
Säurezahl:	5,3 mg KOH/g
Schmelzeviskosität:	2098 mPas (150 °C, 4000 1/s)
Optische Beurteilung ungesättigter Polyester:	gelb, klar
Optische Beurteilung Reaktivharz:	gelb, klar

11.2 Darstellung der ^{31}P -NMR-Referenzspektren

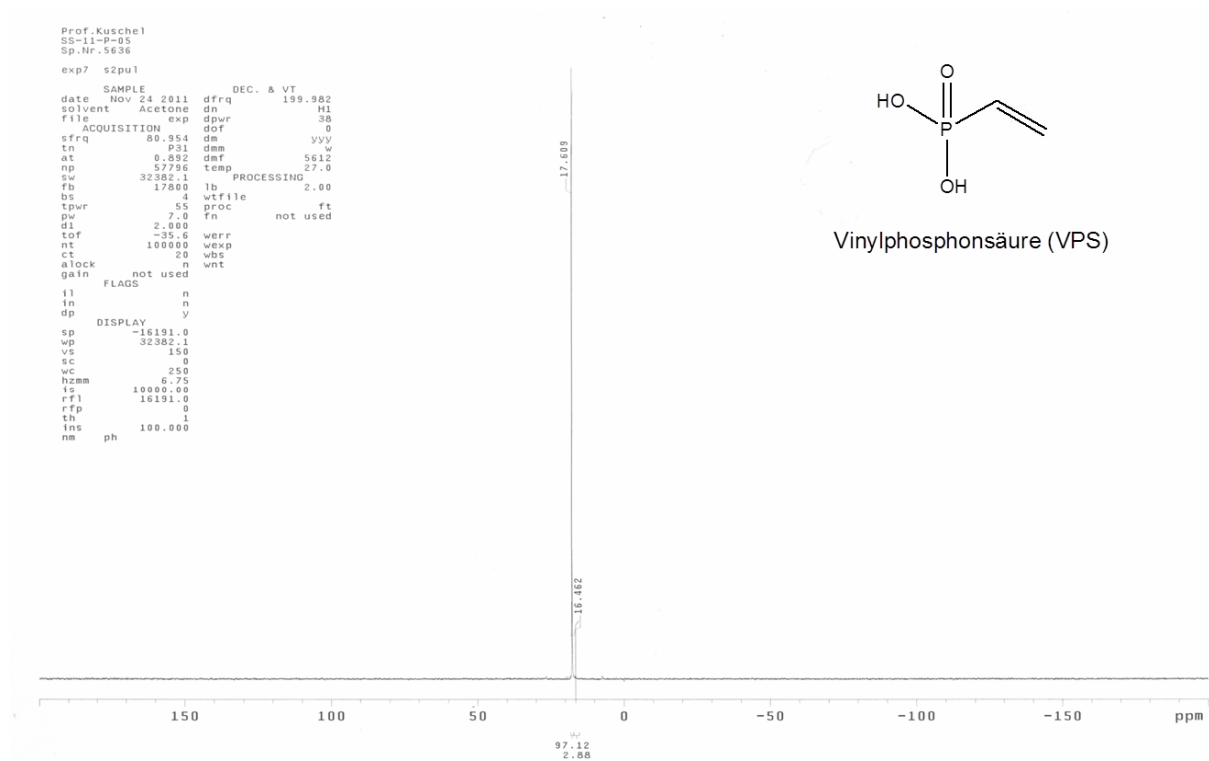


Abbildung 11-1: ^{31}P -NMR-Spektrum: Referenzsubstanz Vinylphosphonsäure

Tabelle 11-78: ^{31}P -NMR-Signalzuordnung Vinylphosphonsäure

Signal [ppm]	Zuordnung
17,609	Vinylphosphonsäure

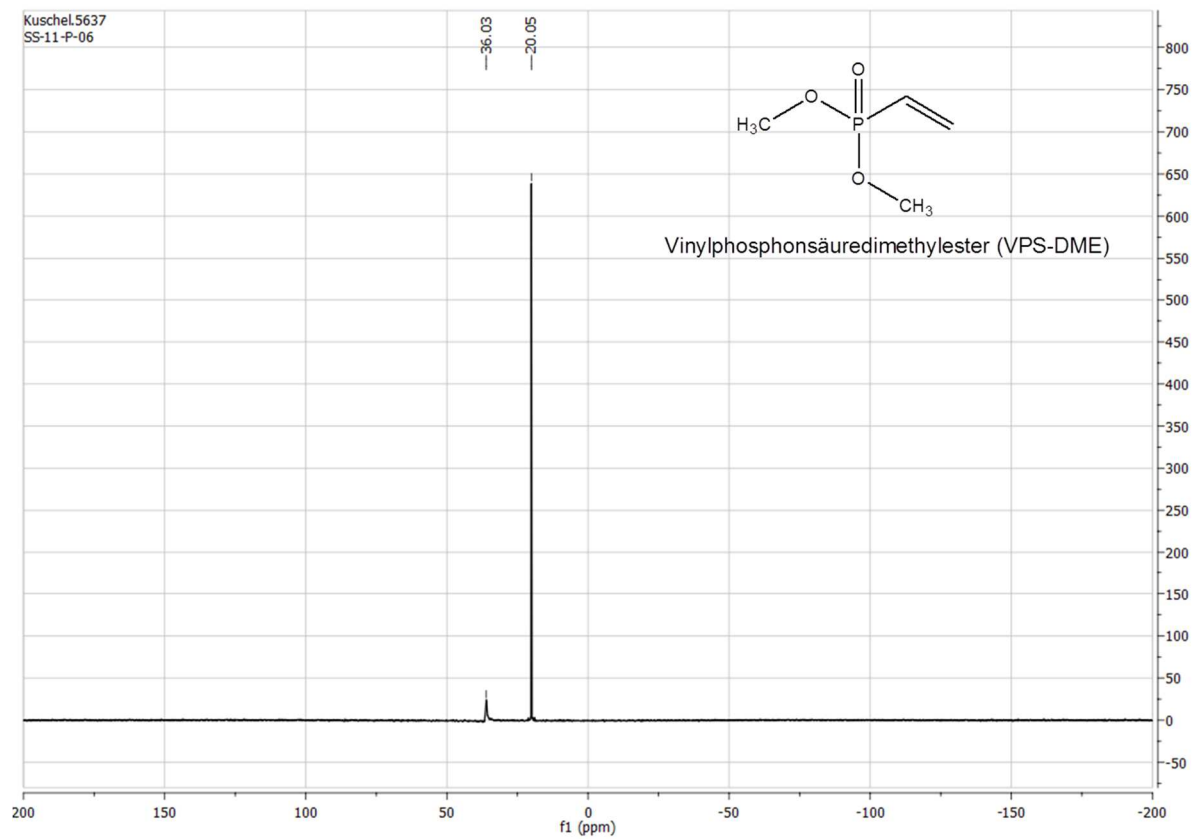


Abbildung 11-2: ^{31}P -NMR-Spektrum: Referenzsubstanz Vinylphosphonsäuredimethylester (VPS-DME)

Tabelle 11-79: ^{31}P -NMR-Signalzuordnung Vinylphosphonsäuredimethylester

Signal [ppm]	Zuordnung
20,039	Vinylphosphonsäuredimethylester

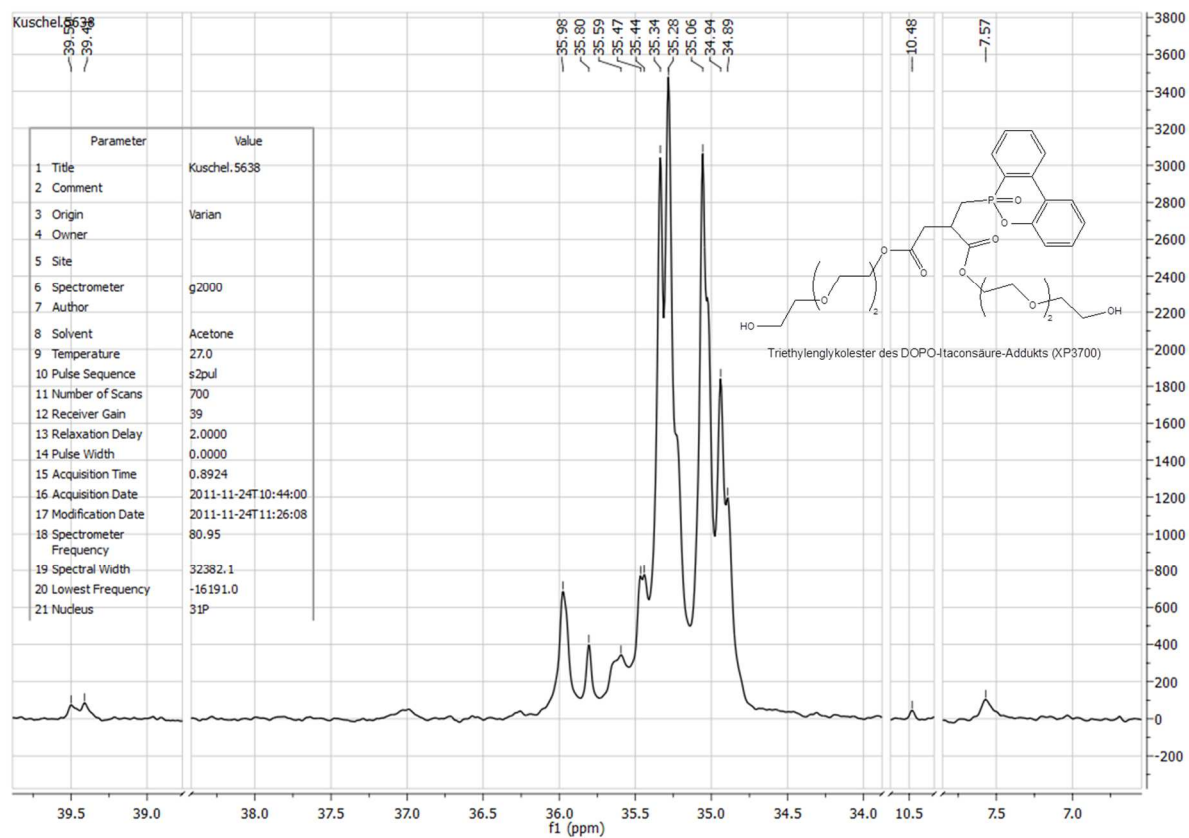


Abbildung 11-3: ³¹P-NMR-Spektrum: Referenzsubstanz Triethylglykolester des DOPO-Itaconsäure-Addukts (XP3700)

Die Aufschlüsselung der freien Spezies für dieses Referenzmolekül ist aufgrund der Signalbreite nicht möglich. Daher werden für das XP3700 die Signaltbereiche um <10 ppm und zwischen 34,5 bis 36,5 ppm diesem Molekül zugewiesen.