

Neue Flammenschutzmittel für PET und Aufklärung der Wirkmechanismen

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

zur Erlangung des Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

Dissertation

von

M.Sc. Daniela Goedderz

Erstgutachter: Prof. Dr. Matthias Rehahn
Zweitgutachter: Prof. Dr. Markus Biesalski

Darmstadt 2021

Tag der Einreichung: 25. Mai 2021

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juli 2021

Goedderz, Daniela: Neue Flammschutzmittel für PET und Aufklärung der Wirkmechanismen

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung auf TUpriints: 2021

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-185999

URI: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/18599>

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juli 2021

Veröffentlicht unter CC-BY-NC-ND 4.0 international

<https://creativecommons.org/licences/>

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn in der Zeit vom 01. August 2016 bis zum 31. Juli 2019 an der Technischen Universität Darmstadt und dem Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF in Darmstadt angefertigt.

Danksagung

Bei PROF. REHAHN bedanke ich mich für die Möglichkeit, dass ich meine Promotion im Bereich der Makromolekularen Chemie durchführen konnte und dass er regelmäßig mit den Doktoranden am Fraunhofer LBF im Austausch stand. Die stets offene fachliche Unterstützung hat zu dieser Arbeit beigetragen.

Bei PROF. DÖRING bedanke ich mich für die sehr gute Betreuung meiner Promotion am LBF und das Vertrauen, dass er in mich gesetzt hat. Er hat mich fortwährend unterstützt und war stets offen für neue Ideen. Weiterhin möchte ich mich dafür bedanken, dass er es mir ermöglichte, an zahlreichen Konferenzen teilzunehmen und somit auch den internationalen Austausch mit Fachkollegen möglich machte. Die zahlreichen Projekttreffen und Konferenzen haben immer sehr viel Spaß gemacht.

PROF. ALTSTÄDT, CHRISTIAN BETHKE und TOBIAS STANDAU möchte ich für den stetigen Austausch während des Projektes sowie die Herstellung der PET-Schäume und Sandwichstrukturverbindungen danken. CHRISTIAN BETHKE und FLORIAN PUCHTLER möchte ich für die Durchführung der Cone-Kalorimetrie-Messungen danken und für die Gelegenheit, bei einer Mess-Session dabei zu sein. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit.

CLAUDIA FASEL, DR. ALEXANDER SCHIEßER, DR. OLAF FUHR und DR. TIMMY SCHÄFER möchte ich für die Durchführung der DTA-MS-FTIR-Messungen, TDMS- und MS-Messungen, Kristallstrukturanalysen und Festkörper-NMR-Messungen sowie die daraus entstandenen Publikationen danken und dass sie für Rückfragen jeglicher Art immer ein offenes Ohr hatten.

Bei CHRISTOPHER GESCHWINDNER, TAO LI, DR. JAN KÖSER, PROF. ANDREAS DREIZLER und DR. BENJAMIN BÖHM möchte ich mich für die erfolgreiche Zusammenarbeit hinsichtlich der OH-PLIF-Messungen und die daraus entstandene Publikation bedanken. Die Zusammenarbeit hat immer sehr viel Spaß gemacht und es hat mich gefreut, den Fachbereich Maschinenbau von einer anderen Seite kennenlernen zu dürfen.

Meinen Kollegen am LBF und insbesondere LAIS WEBER, JACOB SAG, ELENI TZEIRANIDOU, RALF RICKERT, PHILIPP KUKLA, DR. JENS REUTER, JOHANNES KLITSCH, JANIS KARL, DR. JAN-PIERRE SCHNEIDER, DAVID KOT, MARKUS OLSCHIEWSKI und allen anderen danke ich für das wundervolle Arbeitsklima, die diskussionsreichen Mittagspausen, Spieleabende und Ausflüge. Das hat immer sehr großen Spaß gemacht. Bei meinem Tischnachbarn DR. MICHAEL CIESIELSKI möchte ich mich für den fachlichen Austausch und

seine Unterstützung bedanken. Bei meinen Praktikanten und Bacheloranten DANIEL MARKERT, TIM NEUMANN und ADRIAN BAUMUNK möchte ich mich für die fleißige Zuarbeit bedanken.

Bei CORNELIA GRÄFING bedanke ich mich für die Überwindung aller bürokratischen Hürden.

Bei DR. SONJA KÜBELBECK, SABRINA WOHLFART, JANIS KARL, BENJAMIN SCHALTHÖFER, SVENJA WESP und ANNA MÜLLER möchte ich mich für die lustige Studienzeit, die gemeinsam absolvierten Praktika, die fortwährende Unterstützung sowie die vielen Spieleabende bedanken.

Bei meiner Familie möchte ich mich für die Unterstützung jeglicher Art bedanken. Ohne sie wäre vieles nicht möglich gewesen. Bei meinem Mann MARK möchte ich mich für den stetigen Rückhalt, die Geduld und die Unterstützung bedanken.

Wissenschaftliche Beiträge und Publikationen

Im Rahmen der vorliegenden Promotionsarbeit sind folgende wissenschaftliche Beiträge und Veröffentlichungen entstanden:

Publikationen

D., Goedderz, L., Weber, D., Markert, A., Schießler, C., Fasel, R., Riedel, V., Altstädt, C., Bethke, O., Fuhr, F., Puchtler, J., Breu, M., Döring, Flame retardant polyester by combination of organophosphorus compounds and an NOR radical forming agent. *J. Appl. Polym. Sci.*, 137, 47876, **2020**. doi: <https://doi.org/10.1002/app.47876>.

C., Geschwindner, D., Goedderz, T., Li, J., Köser, C., Fasel, R., Riedel, V., Altstädt, C., Bethke, F., Puchtler, J., Breu, M., Döring, A., Dreizler, B., Böhm, Investigation of flame retarded polypropylene by high-speed planar laser-induced fluorescence of OH radicals combined with a thermal decomposition analysis, *Experiments in Fluids*, 61, 30, **2020**. doi: <https://doi.org/10.1007/s00348-019-2864-5>.

D., Goedderz, T., Schäfer, J., Klitsch, L., Weber, B., Weber, O., Fuhr, G., Buntkowsky, F., Schönberger, M., Döring, Coordination compounds of 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) ligands: Extremely high thermostability and ligand oxidation in solid state, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2020: 2444-2456, **2020**. doi: <https://doi.org/10.1002/ejic.202000269>

J., Sag, D., Goedderz, P., Kukla, L., Greiner, F., Schönberger, M., Döring, Phosphorus-Containing Flame Retardants from Biobased Chemicals and Their Application in Polyesters and Epoxy Resins. *Molecules*, 24, 3746, **2019**. doi: <https://doi.org/10.3390/molecules24203746>.

C., Bethke, D., Goedderz, L., Weber, T., Standau, M., Döring, V., Altstädt, Improving the flame-retardant property of bottle-grade PET foam made by reactive foam extrusion, *J. Appl. Polym. Sci.*, 137, 49042, **2020**. doi: <https://doi.org/10.1002/app.49042>.

C., Bethke, L., Weber, D., Goedderz, T., Standau, M., Döring, V., Altstädt, Fire behavior of flame retarded sandwich structures containing PET foam cores and Epoxy face sheets, *J. Appl. Polym. Sci.*, 41: 5195-5208, **2020**. doi: <https://doi.org/10.1002/pc.25786>

M., Döring, L., Greiner, D., Goedderz, “Flame Retardants and Flame Retarded Plastics” in *Plastics Flammability Handbook: Principles, regulations, testing and Approval*, 4. Auflage, Herausgeber: Jürgen Troitzsch, München, Hanser, ISBN: 978-1-56990-762-7, 2021.

Patente

M., Döring, M., Roth, D., Goedderz, Flame-retardant polyester molding compositions, angemeldet am 04.12.2019.

Konferenzbeiträge

D. Goedderz, M. Döring: „Phosphorus containing flame retardants for different polymers and their mode of action regarding key species in flame retardancy“; 17th European Meeting on Fire Retardancy and Protection of Materials (FRPM) **2019** in Turku, Poster.

D. Goedderz, C. Fasel, R. Riedel, M. Döring: „Flame retardant formulations containing radical forming agents for PET“; 29th FLAME in Stamford **2018**, Poster.

D. Goedderz, J. Wagner, M. Döring: „Halogen-free flame retardant formulations containing compounds for Polystyrene and Poly(ethylene terephthalate) applications“; 16th European Meeting on Fire Retardancy and Protection of Materials (FRPM) **2017** in Manchester, Vortrag.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abkürzungsverzeichnis	i
1.....Einleitung	3
2.....Stand der Forschung	5
2.1. Der Kunststoff Polyethylenterephthalat (PET)	5
2.2. Polymerschäume und Sandwichstrukturmaterialien aus PET	8
2.3. Brandverhalten von Kunststoffen	12
2.4. Unterschiedliche Wirkungsweisen von Flammschutzmitteln	13
2.5. Flammschutzmittel für PET-Anwendungen	19
2.6. Analytische Methoden zur Untersuchung der Wirkungsweise von Flammschutzmitteln	22
3.....Motivation und Zielsetzung	29
4.....Ergebnisse und Diskussion	30
4.1. DOPO-basierte Metallphosphinate und –phosphonate	30
4.2. Phosphorhaltige Harnstoff- und Thioharnstoff-Derivate als Flammschutzmittel	40
4.3. Phosphorhaltige Oxime als Flammschutzmittel	46
4.4. Flammschutzmittel mit verschiedenen substituierten Phosphoratomen in einem Molekül	53
4.5. Triazin-basierte Flammschutzmittel und temperaturstabile Radikalbildner	58
4.6. Brandverhalten von PET mit verschiedenen intrinsischen Viskositäten	60
4.7. Gasphasenuntersuchungen zur Wirkungsweise von Flammschutzmitteln und Flammschutzformulierungen in unterschiedlichen Polymersystemen	62
4.7.1. DTA-MS-FTIR von PET	62
4.7.2. DTA-MS-FTIR von literaturbekannten Flammschutzmitteln für PET	67
4.7.3. Phosphoryl- oder DOPO-haltige Oxime und Harnstoffderivate	79
4.7.4. Harnstoffderivate und Spirobis(phosphonat)-Derivate	88
4.8. Flammhemmende Formulierungen mit NOR-Verbindungen in Kombination mit phosphorhaltigen Flammschutzmitteln	90
4.9. Flammschutzmittel für PET-bulk-Formulierungen	104
4.10. PET Schaumextrusion	107
4.11. Brandverhalten ausgewählter PET-Schäume in Sandwich-Strukturverbindungen	120
4.12. Gasphasenuntersuchung mittels <i>high speed</i> OH-PLIF	129
5.....Zusammenfassung und Ausblick	144
6.....Experimenteller Teil	146
6.1. Chemikalien	146
6.2. Thermogravimetrische Analyse (TGA)	146
6.3. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	146
6.4. Gelpermeationschromatographie (GPC)	146
6.5. Bestimmung der Schaumdichte	147
6.6. Rasterelektronenmikroskopie (REM)	147
6.7. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	147

6.8.	Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie	147
6.9.	Messung der Materialfeuchte von PET vor der Extrusion	147
6.10.	Kristallstrukturanalyse	148
6.11.	DTA-MS-FTIR	148
6.12.	TDMS	148
6.13.	Mikroextruder	148
6.14.	Miniextruder	149
6.15.	Heißpresse	149
6.16.	Reaktive Schaumextrusion von PET	149
6.17.	Brandprüfung nach DIN EN 60695-11-10 und EN ISO 11925-2	149
6.18.	Cone-Kalorimetrie	150
6.19.	Mechanische Eigenschaften	151
6.20.	Synthesevorschriften	151
6.20.1.	Synthese der phosphorhaltigen Komplexverbindungen	151
6.20.2.	Synthese der phosphorhaltigen Thioharnstoffderivate	155
6.20.3.	Synthese der phosphorhaltigen Oxime	159
6.20.4.	Synthese der phosphorhaltigen Flammschutzmittel mit unterschiedlich substituierten Phosphoratomen in einem Molekül	162
6.20.5.	Synthese der Radikalbildner	164
	Literaturverzeichnis	168
7.....	Anhang	187

Abkürzungsverzeichnis

AED	<i>atomic emission detection</i>
AMBT	2-Aminobenzothiazol
AO	Acetonoxim
APP	Ammoniumpolyphosphat
BCPPO	Bis(4-carboxyphenyl)phenylphosphanoxid
BHET	Bishydroxyethylterephthalat
CC	Cyanurchlorid
DEPAL	Tris(diethylphosphinat)aluminium
DEPZn	Bis(diethylphosphinat)zink
DGEBA	Diglycidylether des Bisphenols A
DICY	Dicyandiamid
DMG	Dimethylglyoxim
DMU	<i>N,N'</i> -Dimethylharnstoff
DMTU	<i>N,N'</i> -Dimethylthioharnstoff
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DOP	6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin,6-[(1-oxido-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]oct-4-yl)methoxy]-, 6-oxide
DOPO	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>
EDX	energiedispersive Röntgenanalyse
<i>et al.</i>	und andere
FID	<i>flame ionization detection</i>
FR-R	Harzschicht mit Flammschutzmittel
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
GF	Glasfaser
GPC	Gelpermeationschromatographie
HFR	halogenhaltiges Flammschutzmittel 1,2-Bis(tetrabromophthalimidoethan)
HRR	<i>heat release rate</i>
$I_{\max, \text{flame}}$	normierte OH-Intensität
IPDA	Isophorondiamin
IV	intrinsische Viskosität
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse

MAHRE	<i>maximum average heat release emitted</i>
MBI	2-Mercaptobenzimidazol
MBT	Mercaptobenzothiazol
MEG	Monoethylenglykol
MS	Massenspektrometrie
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
nR	Harzschicht ohne Flammschutzmittel
OH-PLIF	planare laserinduzierte FLuoreszenzspektroskopie
PA	Polyamid
PAA	Polyacrylsäure
PBT	Polybutylenterephthalat
PDAC	Polydiallyldimethylammoniumchlorid
PEPA	Pentaerythritolphosphatalkohol
PET	Polyethylenterephthalat
PHRR	<i>peak of heat release rate</i>
PP	Polypropylen
PPz	cyclisches Hexaphenoxyphosphazen
PSMP	Pentaerythritol spirobis(methylphosphonat)
r_{PRR}	maximalen Reaktionsrate
RDP	Resorcinol bis(diphenylphosphat)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SSP	<i>solid state polymerization</i>
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelzpunkt
t_{max}	<i>time of PHRR</i>
TDMS	Thermodesorptions-Massenspektrometrie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THR	<i>total heat release</i>
TPA	Terephthalsäure
TPP	Triphenylphosphat
TSP	<i>total smoke production</i>
TSR	<i>total smoke release</i>
TTI	<i>time to ignition</i>
VARI	<i>vacuum assisted resin infusion-Prozesses</i>

1. Einleitung

Kunststoffbasierte Leichtbaukonzepte sind aufgrund der potenziellen Einsparungen hinsichtlich des Energie- und Materialverbrauchs von großem Interesse in verschiedenen Marktsegmenten und Branchen. Gleichzeitig werden verschiedenste Werkstoffe zu einer ganzheitlichen und hocheffizienten Lösung kombiniert, die trotz geringem Materialeinsatz die benötigten Festigkeiten zeigen. Ein Beispiel hierfür sind Sandwichstrukturverbindungen, bei denen ein zellulärer Kernwerkstoff von kompakten Deckschichten umgeben ist. Hierbei sind verschiedene Materialkombinationen denkbar. So kann beispielsweise Polyethylenterephthalat-Schaum (PET) als Kernmaterial mit glasfaserverstärktem Epoxidharz als kompakter Deckschicht eingesetzt werden.¹

Durch die häufig leichte Entflammbarkeit der Einzelmaterialien ist ein effizienter Flammenschutz notwendig, der die materialtypischen Eigenschaften möglichst gering beeinflusst. Das Brandverhalten eines Kunststoffes ist im Brandfall entscheidend und sorgt im Ernstfall dafür, dass die Fluchtzeiten für Personen und Tiere verlängert und die durch einen Brand entstehenden Schäden reduziert werden. Zwar sinkt die Zahl der Personen, die durch Feuer und dem damit verbundenen Rauch jährlich umkommen stetig (Abbildung 1), aber die Gefahren, die durch Brände ausgehen, bleiben nach wie vor hoch, da die häufigste Todesursache in Zusammenhang mit Bränden eine Rauchvergiftung ist. Die häufigsten Brandursachen in Deutschland sind Elektrizität (30%) und menschliches Fehlverhalten (22%, Abbildung 1). Insbesondere bei unbeaufsichtigten elektrischen Geräten sind Brände gefährlich, da diese meist spät entdeckt werden.^{2, 3}

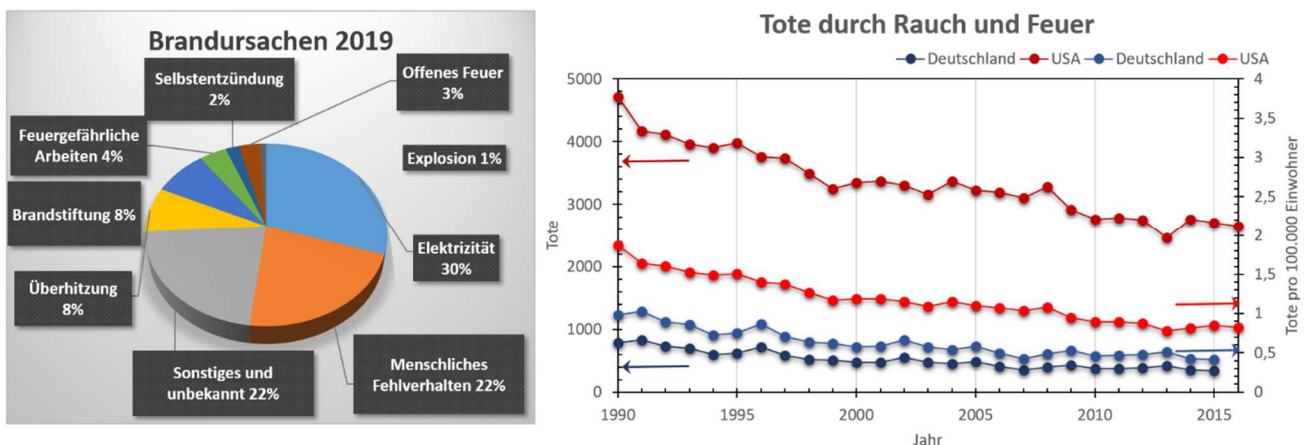


Abbildung 1 Brandursachenstatistik im Jahr 2019 in Deutschland (Datenquelle: IFS², links) und Tote durch Rauch und Feuer in Deutschland und den USA (Datenquelle: WHO³⁻⁵, rechts).

Sandwichstrukturverbindungen mit PET-Schaumkern werden überwiegend in Konstruktionswerkstoffen und Rotorblättern von Windkraftanlagen eingesetzt. Bei letzterem entstehen Brände in den allermeisten Fällen durch Blitzeinschläge und technische Defekte.^{6, 7} Im Brandfall ist durch die Höhe

von Windkraftanlagen von 85 m (ENERCON E-40/5.40, Baujahr 1993⁸) bis 246,5 m (GE 3.4-137, Baujahr 2016⁸) des Brandes und herabstürzende brennende Teile ein Löschen durch die Feuerwehr nahezu nicht möglich. Lediglich für Windkraftanlagen in der Nähe von Wäldern sind fest verbaute Löschanlagen vorgeschrieben. Die Windkraftanlagen, die keine Löschanlage besitzen, müssen kontrolliert abgebrannt werden. Im Bau- und Transportbereich (z.B. Bus, Bahn und Flugzeug) ist Brandschutz ebenfalls wichtig, um im Ernstfall die Fluchtzeit von Personen zu erhöhen und somit Personenschäden durch Feuer und Rauch zu minimieren. Deshalb ist ein effizienter Flammenschutz für Sandwichstrukturelemente so wichtig.

Die Wirksamkeit und der Wirkmechanismus eines Flammenschutzmittels werden von verschiedenen Faktoren beeinflusst, die bei der Materialentwicklung berücksichtigt werden müssen. Die Polymermatrix beispielsweise ist auch ein entscheidender Faktor hinsichtlich des Abtropfverhaltens während eines Brandes, welches zusätzlich eingedämmt werden sollte. Eine weitaus größere Rolle beim Brandverhalten spielt jedoch die Anwendung des Kunststoffprodukts und die damit verbundene Wandstärke, die in Leichtbauanwendungen zunehmend dünner wird. Schäume beispielsweise weisen ein großes Oberfläche-Volumen-Verhältnis auf, nehmen also ein großes Volumen ein bei gleichzeitig wenig Material und großer Oberfläche. Die Wandstärke von zellulären Materialien liegt oft nur bei wenigen Mikrometern. Aufgrund dieses Oberfläche-Volumen-Verhältnisses ist für den Polymerhartschaum ein effizienter Flammenschutz in der Gasphase notwendig.

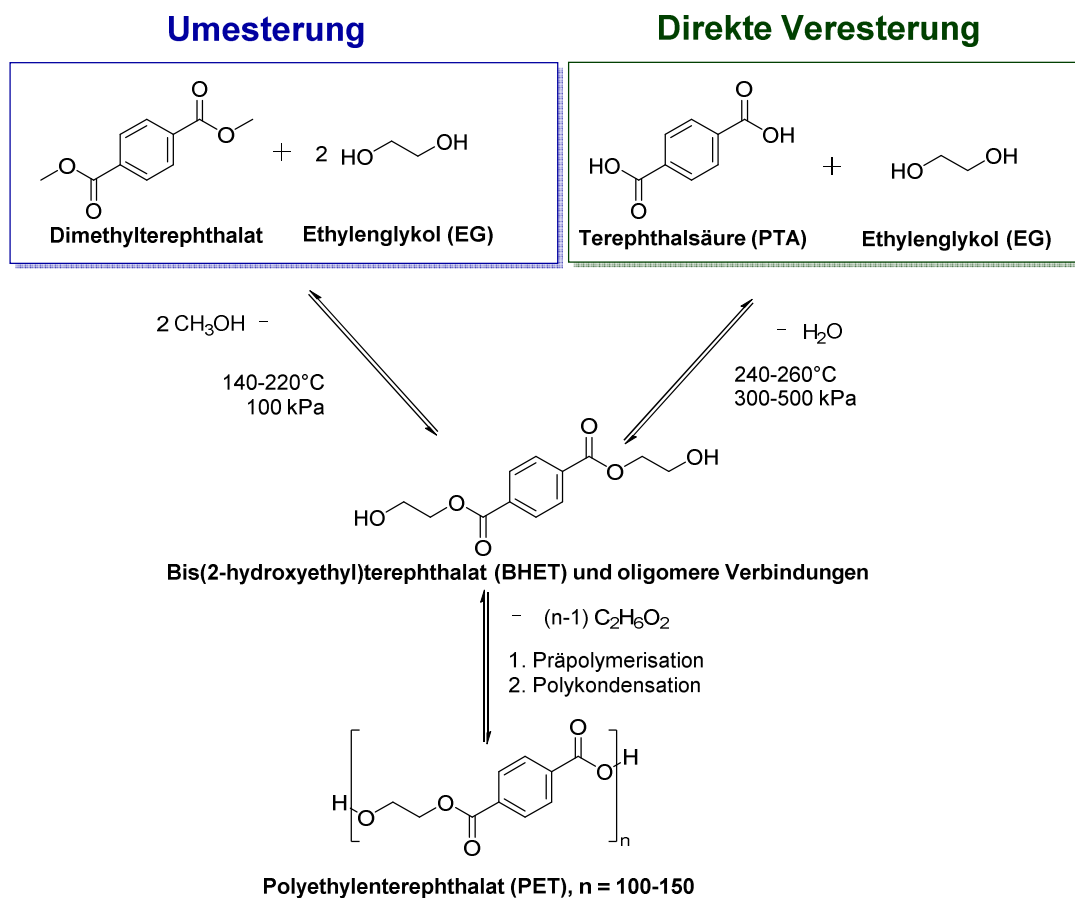
Der Einfluss von Flammenschutzmitteln auf die Eigenschaften solcher Sandwichstrukturverbindungen hinsichtlich der Brandeigenschaften und der mechanischen Eigenschaften sowie die Entwicklung eines effizienten Flammschutzkonzeptes für Sandwichstrukturverbindungen wurde bislang nicht systematisch analysiert. Ziel dieser Arbeit ist es, Flammenschutzmittel für PET zu entwickeln und die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von PET-Schäumen und Sandwichstrukturverbindungen zu betrachten. Gleichzeitig wird der Wirkmechanismus von ausgewählten Flammenschutzmitteln untersucht, um die Wirkweise besser zu verstehen und aus den erhaltenen Ergebnissen neue Erkenntnisse abzuleiten, die den Flammschutz für die jeweilige Anwendung optimieren. Insbesondere wird ein Schwerpunkt auf die Untersuchungen zum Wirkmechanismus von Flammenschutzmitteln in der Gasphase⁹ gelegt, da dies bisher nur unzureichend beschrieben ist.

2. Stand der Forschung

2.1. Der Kunststoff Polyethylenterephthalat (PET)

Polyethylenterephthalat (PET, Schema 1) gehört allgemein zu den technischen Kunststoffen (*engineering plastics*) und wird durch Polykondensation hergestellt. Der thermoplastische Kunststoff gehört zu den Polyestern und wurde erstmals 1941 zum Patent angemeldet.¹⁰

Ein Zwischenprodukt für die Herstellung von PET ist Bis(2-hydroxyethyl)terephthalat (BHET), welches in der Industrie aus der direkten Veresterung von Monoethylenglykol (MEG) und Terephthalsäure (TPA) oder mittels Umesterungsreaktion aus Dimethylterephthalat und Ethylenglykol hergestellt werden kann. Die direkte Veresterung benötigt Temperaturen von 240-260°C und Drücke von 300-500 kPa, wohingegen die Umesterung mit niedrigeren Temperaturen und Drücken von knapp 140-220°C und 100 kPa durchgeführt werden kann.^{11, 12} Die direkte Veresterung wird erst seit 1975 durchgeführt und wird heute vorwiegend zur Herstellung von PET genutzt.¹³ Hierbei werden Antimonoxid (Sb_2O_3) oder Germaniumoxid (GeO_2) als Katalysatoren eingesetzt.¹⁴⁻¹⁷



Schema 1 Herstellung von Polyethylenterephthalat über die Zwischenstufe BHET (blau) und anschließender Polykondensationsreaktion (grün) und Umesterung aus Dimethylterephthalat (rot).¹⁸⁻²²

Dem Reaktionsgemisch wird dabei das freigesetzte Ethylenglykol mittels Destillation entzogen, da es sich ebenfalls um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Neben BHET entstehen auch weitere oligomere Verbindungen, die durch eine Präpolymerisation zu einem PET mit Polymerisationsgrad von ca. 30 umgesetzt werden können.^{11, 23}

Durch eine Polykondensation kann der Polymerisationsgrad weiter auf knapp 100 erhöht werden und ist damit beispielsweise für Faseranwendungen geeignet. Diese findet bei 270-290°C und 50-100 Pa statt.^{11, 12} Für höhermolekulare Anwendungen kann anschließend noch eine Festphasenpolymerisation durchgeführt werden, die den Polymerisationsgrad auf bis zu 150 steigern kann. Für die Herstellung von PET, welches für die Produktion von Getränkeflaschen geeignet ist, dauert die Festphasenpolymerisation beispielsweise 15-20 Stunden bei 210°C.^{12, 24} Damit kann teilkristallines PET hergestellt werden, das beispielsweise für das Verfahren der biaxialen Extrusion geeignet ist. Die Herstellung von PET ist in Schema 1 zusammengefasst.

Das Molekulargewicht von PET kann sehr genau eingestellt werden und hängt mit der intrinsischen Viskosität zusammen. Je höher das Molekulargewicht des PETs ist, desto höherviskos wird das Material und eignet sich je nach intrinsischer Viskosität für bestimmte Anwendungen, die in Tabelle 1 gelistet sind. Beispielsweise müssen Getränkeflaschen für kohlenensäurehaltige Getränke einem höheren Druck standhalten können und damit benötigt das PET dafür ein höheres Molekulargewicht und damit verbunden eine höhere intrinsische Viskosität und Festigkeit.

Tabelle 1 PET-Qualitäten mit entsprechenden Anwendungsbereichen.¹⁵

Qualität	Intrinsische Viskosität IV [dL/g]	Anwendungsbereiche
<i>Fiber grade</i>	0,40-0,70	Textilfasern
	0,72-0,98	Fasern für technische Anwendungen (z.B. Umreifungsbänder)
<i>Film grade</i>	0,60-0,70	Extrudierte PET-Folien
	0,70-1,00	PET-Folien für Thermoformprozesse (Warmformen, Tiefziehen oder Vakuumtiefziehen)
<i>Bottle grade</i>	0,70-0,78	Flaschen für nicht karbonisierte Getränke, Spritzguss, Streckblasprozess
	0,78-0,85	Flaschen für karbonisierte Getränke, Spritzguss, Streckblasprozess
<i>Monofilament</i>	1,00-2,00	Angelschnüre, Medizinprodukte, Schaumextrusion

Durch die thermische Belastung bei der Verarbeitung verringert sich das Molekulargewicht des PETs, wodurch eine Verarbeitung mit einer höheren thermischen Belastung auch PET mit einer höheren

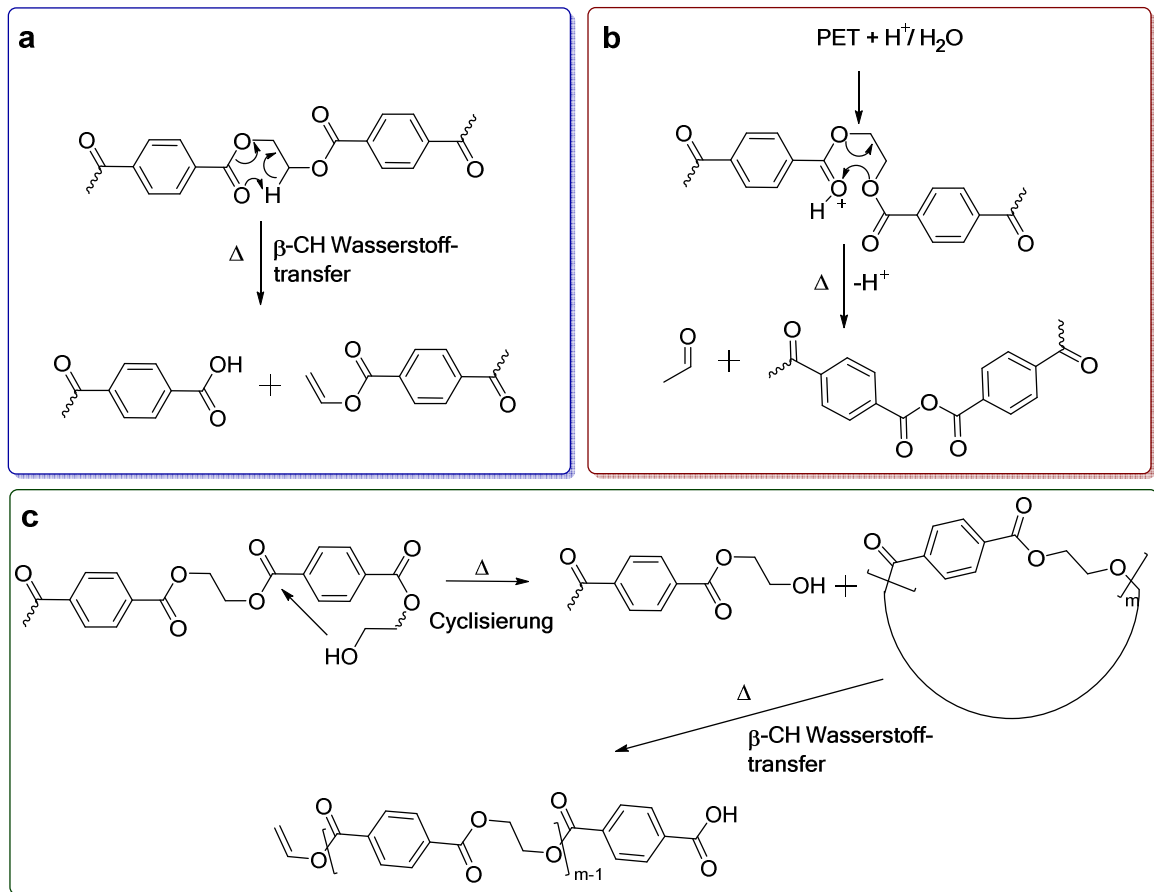
intrinsischen Viskosität bzw. Molekulargewicht bedarf. Die verschiedenen Verarbeitungsprozesse für PET (Extrusionsblasformen, Folienextrusion, Schaumextrusion, usw.) benötigen verschiedene Verarbeitungsparameter (z.B. Temperaturprofil während der Extrusion) und sind damit nur für bestimmte intrinsische Viskositäten des PETs anwendbar. Ein hohes Molekulargewicht von PET ist durch den damit verbundenen höheren Energieverbrauch während des Verarbeitungsprozesses für die meisten PET-Anwendungen nicht geeignet, bei dem ein niedrigeres Molekulargewicht von PET ausreichend ist. Deswegen lässt sich anwendungsspezifisch ein Fenster für die intrinsische Viskosität festlegen.¹⁵ Mithilfe von Kettenverlängerern ist es möglich, PET-Typen mit niedrigerer intrinsischer Viskosität für höherwertige Anwendungen hinsichtlich der Viskosität zu modifizieren.^{15, 25, 26}

Die Hauptanwendungen für PET liegen im Verpackungsbereich, insbesondere Getränkeflaschen. Das erste Patent für PET-Flaschen wurde 1973 angemeldet.²⁷ Im Jahr 1990 brachte Coca-Cola eine wiederverwendbare PET-Flasche auf den Markt. Kurz darauf wurde die Verpackungsordnung in Deutschland eingeführt (12.06.1991)²⁸⁻³⁰ mit dem Ziel, eine Recyclingquote von 72% zu erreichen und damit Verpackungsmüll zu reduzieren. Damit wurden auch Rücknahmepflichten für Händler und Hersteller eingeführt, die bei der Entsorgung des Verpackungsmülls mitwirken sollten. Im Laufe der Jahre wurde die Verpackungsverordnung hinsichtlich der Anforderungen für die Verpackungsverwertung sowie der EG-Richtlinie 94/62/EG angepasst und ein Wettbewerb in der Entsorgungswirtschaft gefördert. Die Möglichkeit, Einwegflaschen gegen Pfand zurückzugeben, wurde ab 2005 mit der Einführung des Deutschen Pfandsystem GmbH (DPG) durchgesetzt.³¹⁻³³

Bei dem Recycling von Kunststoffabfall, müssen die verschiedenen Kunststoffe zunächst getrennt werden. Dies geschieht, indem die unterschiedlichen Dichten der zerkleinerten Kunststoffe und der damit verbundenen Sink- bzw. Treibeigenschaften in Wasser ausgenutzt werden. Hierbei sind Korngrößen der Kunststoffe von 8-10 mm ideal. Mit einer Dichte von $1,38 \text{ g/cm}^3$ sinkt PET und wird beispielsweise von den leichteren Flaschenverschlüssen und Etiketten (PE oder PP) getrennt. Verunreinigungen wie etwa Polyvinylchlorid (PVC), Polyamid (PA) oder Klebstoffreste führen bei der Verarbeitungstemperatur von PET (ca. 250°C) zu Schwarzfärbung (PVC ab 200°C) oder Farbveränderungen (PA ab ca. 200°C) und müssen vor der Kunststoffseparation über die Dichteigenschaften mechanisch entfernt werden. Allgemein gilt: Um PET aus Flaschen- oder Kunststoffabfällen wiederverwerten zu können, müssen Verunreinigungen entfernt werden und das Material eine gewisse Reinheit erreichen.^{31, 34}

Das Abbauverhalten von Polymeren korreliert meist mit dem Synthesemechanismus^{35, 36} dieser, was bedeutet, dass beim Abbau überwiegend Monomere oder Oligomere als Abbauprodukte erhalten werden. Bei Polyestern finden unter Stickstoffatmosphäre zwei konkurrierende Zersetzungsprozesse statt, bei der die Esterbindungen heterolytisch oder homolytisch getrennt werden. Hieraus entstehen Oligomere mit Carboxyl- oder Vinylfunktion. Bei PET findet eine intramolekulare Umlagerung zu

cyclischen Oligomeren statt, bevor eine β -CH-Wasserstoffumlagerung zu weiteren Zersetzungsprodukten führt (Schema 2). Die Anwesenheit von Wasser oder Säuren führt zur Bildung von Acetaldehyd.³⁶⁻³⁹ Der Zersetzungsmechanismus von Polymeren ist ein essenzieller Aspekt, wenn man die Wirkungsweise von Flammschutzmitteln verstehen möchte. Für den Wirkmechanismus von Flammschutzmitteln ist jedoch auch die Anwendung entscheidend.



Schema 2 Zersetzungsreaktionen von PET (c) mit β -CH-Wasserstoffumlagerung (a) und Zersetzung unter Säure- oder Wassereinwirkung (b).³⁶⁻³⁹

2.2. Polymerschäume und Sandwichstrukturmaterialien aus PET

Grundsätzlich sind Schäume flüssige oder feste Materialien, die ein Gasvolumen umgeben. Polymerschäume sind ideale Werkstoffe für Leichtbaukonstruktionen, da sie Material und die damit verbundenen Kosten einsparen sowie ein geringes Gewicht bei gleichzeitig hoher Festigkeit besitzen. Sie kommen auch als Struktur- und Dämmmaterialien in der Bau- und Transportindustrie oder als Schaumfolien in der Verpackungsindustrie zum Einsatz. Hierbei ist die Dichte ein wichtiges Werkzeug zur gezielten Einstellung der Eigenschaften von Polymerschäumen. Diese können eine offenzellige oder geschlossenzellige Struktur (Abbildung 2) einnehmen, woraus sich auch unterschiedliche Eigenschaften hinsichtlich der Dämmeigenschaften, Flüssigkeitsabsorption und -desorption, mechanische

Eigenschaften und dem Gasaustausch ergeben. Für die Herstellung von Polymerschäumen eignen sich beispielsweise das Batch-Schaumverfahren, die Schaumextrusion oder der Schaumspritzguss.⁴⁰⁻⁴²

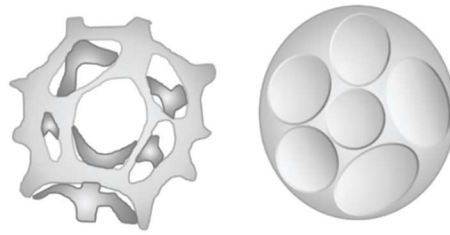


Abbildung 2 Schaumstrukturen mit offenzelliger (links) und geschlossenzelliger (rechts) Struktur.⁴⁰

Polymerschäume können entweder durch chemisches oder physikalisches Schäumen hergestellt werden. Hierbei liegt der Unterschied darin, dass entweder Gase während der Extrusion in der Kunststoffmatrix durch eine chemische Reaktion eingebrachter Additive oder Gase während der Extrusion in die Kunststoffmatrix injiziert werden. Mit beiden Verfahren kann man geschäumte Platten herstellen oder auch Partikelschäume, die aus sogenannten *beads* bestehen, geschäumte Partikel, die anschließend miteinander verschweißt werden. Bei chemischen Treibmitteln muss berücksichtigt werden, dass die Zersetzungsprodukte des Additivs, dass bei einer bestimmten Temperatur inerte Gase freisetzt, als Kontamination in der Polymermatrix verbleiben können. Mit physikalischen Treibmitteln, deren Löslichkeiten in der Polymerschmelze von Druck und Temperatur der Schmelze sowie Polymermatrix abhängen, lassen sich Schaumstrukturen mit sehr feinen Zellen herstellen. Mit steigender Treibmittelkonzentration sinkt auch die Viskosität bei gleichbleibender Schmelzetemperatur bis über die Löslichkeit hinaus, woraufhin der Prozess instabil wird. Nach dem Austritt aus der Düse findet ein schlagartiger Druckabfall statt, bei dem das Treibmittel desorbiert und es zur Zellnukleierung kommt. Die Nukleierung kann homogen, indem die Zellkeime innerhalb des Kunststoff-Treibmittel-Gemisches entstehen oder heterogen erfolgen, indem Kontaminationen oder Phasengrenzen ebenfalls zu Zellnukleierungen führen. Das Zellwachstum findet so lange statt wie der thermodynamische Druck innerhalb der Zelle durch die Desorption des Gases größer ist als der mechanische Gegendruck und dem damit verbundenen Verformungswiderstand des umgebenden Mediums. An der Oberfläche kann Treibmittel desorbieren, welches dann nicht mehr für die Expansion des Schaumes verfügbar ist. Wird die Thermoplastschmelze nicht schnell genug abgekühlt oder ist die Düsen- und Schmelzetemperatur zu hoch, kann sich durch die weitere Expansion die Schaummorphologie verändern, dass beispielsweise die Expansion der Zellen so weit fortschreitet, dass Zellen miteinander verschmelzen und teilweise offenzellige Strukturen entstehen. Niedrige Temperaturen erhöhen die Schmelzfestigkeit und beschleunigen das Erstarren an der Oberfläche. Die Bauteildicke hat auch einen Einfluss darauf, wie schnell die Polymerschmelze im Inneren erstarrt und sich demzufolge die

Schaummorphologie entwickelt. Düsenplatten mit vielen Löchern, durch die mehrere Stränge extrudiert werden, die aufgrund der Expansion miteinander verschweißen, können die Oberfläche nochmals erhöhen und für eine signifikant schnellere Abkühlung der Schmelze als bei der Verwendung eines Massivprofils sorgen. Partikelschäume sind ebenfalls eine weitere Möglichkeit, um dickwandige Bauteile aus Polymerschäumen zu realisieren.⁴⁰⁻⁴³

Für das Schäumen von PET sind hohe Schmelzfestigkeiten erforderlich, damit der Schaum nach Austritt aus der Düse nicht zusammenfällt. Die Schmelzfestigkeit ist abhängig vom Molekulargewicht des Polymers, dessen Verteilung und den Grad der Kettenverschlaufungen.^{26, 44, 45} Für die Erhöhung der Schmelzfestigkeit können kettenverlängernde Additive die Molekularstruktur so weit modifizieren, dass Verzweigungen und Verlängerungen der Molekülketten realisiert werden, die die Schmelzfestigkeit erhöhen. Mit der Zugabe von Kettenverlängerern kann zum Beispiel *bottle grade* PET zu Schäumen verarbeitet werden. Es sind bereits PET-Typen kommerziell verfügbar, die diese Schmelzfestigkeit aufweisen und ohne kettenverlängernde Additive schaumextrudiert werden können. Diese PET-Typen weisen intrinsische Viskositäten von $>0,9 \text{ dL/g}^{46}$ auf. Die Konzentration und Art der Additive können die Schmelzfestigkeit ebenfalls negativ beeinflussen, sodass für jede Formulierung der Prozess neu eingestellt werden muss und sich das Verfahrensfenster ändert.⁴⁰ Eine weitere Möglichkeit, die Schmelzfestigkeit zu erhöhen ist die Festphasenpolymerisation (SSP, *solid state polymerization*), bei der das Molekulargewicht mittels Kondensationsreaktion bei Temperaturen zwischen der Glasübergangstemperatur und der Schmelztemperatur von PET erhöht wird.^{26, 47, 48}

Die teilkristalline Struktur von PET steckt ein enges Prozessfenster für die Schaumextrusion ab, bei dem leichte Änderungen der Düsen- und Schmelztemperatur die Schaummorphologie und das Schaumverhalten signifikant beeinflussen.⁴⁹⁻⁵¹ Prinzipiell ist die Schaumextrusion auf einem Einzelextruder oder einem Tandem-Extruder möglich. Im ersten Extruder des Tandem-Aufbaus wird das Plastifizieren und Durchmischen der Schmelze mit dem gasförmigen Treibmittel durchgeführt. Im zweiten Extruder wird die Schmelze gekühlt und Druck aufgebaut.⁴⁰

Kettenverlängerer weisen nukleophile und multifunktionale Endgruppen auf, die mit den Polymerketten, die beispielsweise durch die Verarbeitung verkürzt wurden, in der Schmelze reagieren. Dies erfolgt üblicherweise während der Verarbeitung im Rahmen einer reaktiven Extrusion. Die funktionellen Gruppen von Kettenverlängerern können aus Hydroxyl-, Carboxy-, Amin-, Epoxid- sowie Anhydrid-Gruppen bestehen und besitzen in der Regel ein niedriges Molekulargewicht. Beispiele für Kettenverlängerer, die für die Schaumextrusion mit PET eingesetzt werden können, sind in Abbildung 3 zusammengefasst.^{52, 53}

Üblicherweise reichen Konzentrationen von $<0,5\%$ aus, um die Molekulargewichte hinreichend zu modifizieren. Pyromellitsäuredianhydrid wird häufig eingesetzt, da keine Nebenprodukte während der reaktiven Extrusion gebildet werden und die Tetrafunktionalität zu einem vernetzten PET führt.⁵⁴

Durch die Vernetzung des PETs wird die Kristallinität und die Kristallisationsenthalpie gesenkt, da die vernetzten Ketten gehindert sind, sich im Kristallgitter anzuordnen.^{52, 55} Kohlenstoffdioxid als Treibmittel kann die Scherung im Extruder und den damit verbundenen Kettenabbau durch den weichmachenden Effekt abmildern. BETHKE *et al.* fanden heraus, dass die Zugabe von CO₂ als Treibmittel ohne Kettenverlängerer zu einer leichten Erhöhung des M_w und M_n führt verglichen mit extrudiertem PET ohne Treibmittel.⁵¹

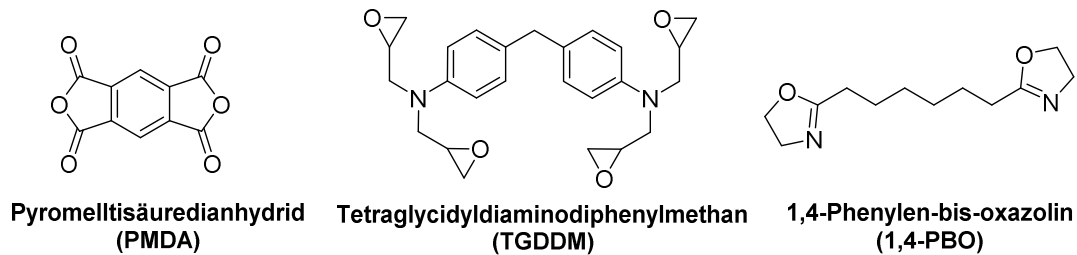


Abbildung 3 Beispiele für Kettenverlängerer für PET.

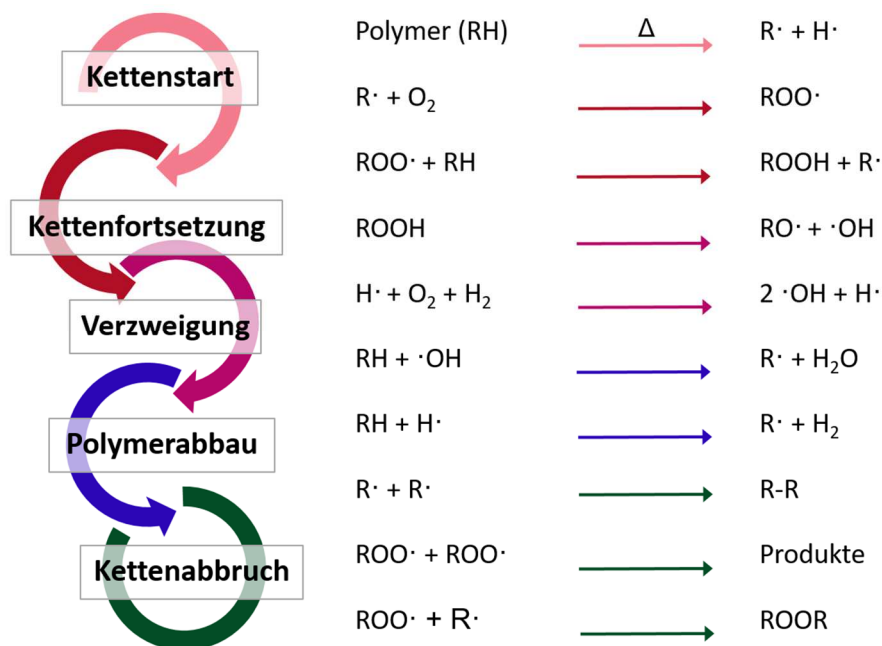
Sandwichstrukturmaterialien sind auf Grund der Kombination von zwei steifen Deckschichten und einem Schaumkern mit geringer Dichte Verbundmaterialien. Durch diese Bauweise wird die Biegesteifigkeit des Bauteils gegenüber einer kompakten Platte erhöht. Für Sandwichstrukturelemente können Kernmaterialien wie beispielsweise Schäume aus Polyvinylchlorid (PVC)^{1, 56}, Styrolacrylnitril (SAN)⁵⁶, Polyurethan (PUR)⁵⁷, Polymethacrylimid (PMI)⁵⁶, PET¹ oder Balsaholz¹ eingesetzt werden. Diese Materialien weisen die benötigten Scher- und Kompressionsfestigkeiten auf, um den Schichtaufbau zu stabilisieren. Die kompakten Deckschichten bestehen aus starken und steifen Materialien wie beispielsweise verstärkten Kunststoffen⁵⁶, Epoxidharzen¹ oder Metallen⁵⁸. Sandwichmaterialien können beispielsweise durch Schaumspritzguss in eine mit Deckschichten ausgekleidete Form oder mittels Thermopressen hergestellt werden. Sandwichpaneele können mit Hilfe des *vacuum assisted resin infusion*-Prozesses (VARI) hergestellt werden, bei dem das Harz mit Vakuum über das Bauteil geführt wird, welches mit Glasfasern ausgelegt werden kann. Hierbei kommt es durch die Polymer-schäume und die Schaummorphologie zu einer Harzabsorption in die oberen Schaumzellen der Schäume.¹

Sandwichverbundmaterialien mit PET-Schaumkern werden heutzutage als Konstruktionsmaterialien im Bauwesen, beispielsweise als Dach-Paneele, oder als Rotorblätter in Windkraftanlagen eingesetzt. Die Rotorblätter müssen aerodynamische und Schwerkraftbelastungen standhalten.⁵⁹ Anfang der 2000er wurden PET-Schäume erstmals kommerziell vertrieben und werden seit 2010 aus recycelten PET-Flaschen hergestellt. Da sie leicht entflammbar sind, benötigen sie ein effizientes Flamm-schutzsystem. 2012 wurden auf der JEC Composites Messe in Paris flammgeschützte PET-Schäume vorgestellt, die heute von verschiedenen Herstellern angeboten werden. Trotz hochanspruchsvoller

Anwendungen ist das Brandverhalten von PET-Schäumen, insbesondere in Sandwich-Verbundbauteilen bisher wenig untersucht.⁶⁰⁻⁶²

2.3. Brandverhalten von Kunststoffen

Um die Entflammbarkeit von Kunststoffen zu reduzieren, ist der Einsatz von Flammenschutzmitteln erforderlich. Durch Einwirkung einer externen Wärmequelle auf den Kunststoff können kovalente Bindungen im Polymer gespalten werden, sodass Pyrolyseprodukte, welche als Brennstoff dienen, in die Gasphase freigesetzt werden. Diese durch eine endotherme Reaktion freigesetzten Pyrolyseprodukte werden in der Gasphase mit dem Luftsauerstoff gemischt, welcher als Oxidationsmittel dient. Das Gemisch entzündet sich entweder durch Erreichen der Entzündungstemperatur oder durch eine externe Wärmequelle. Durch die thermische Rückkopplung wird die Zersetzung des Polymers fortgesetzt und es wird immer mehr Brennstoff gebildet, der den Flammen zur Verfügung steht und eine externe Wärmequelle zum Erhalt der Flammen nicht mehr notwendig macht. Durch den Pyrolyseprozess des Polymers, der in Schema 3 nach BOLLAND und GEE zusammengefasst ist, werden Radikale aus dem Polymer mit Hilfe von hochenergetischen Wasserstoff- und Hydroxylradikalen gebildet.⁶³⁻⁶⁶



Schema 3 Allgemeines Schema des Polymerabbaus nach BOLLAND und GEE.⁶⁵⁻⁶⁷

Die Wasserstoff- und Hydroxylradikale entstehen in Flammen durch Wasser aus der Luftfeuchtigkeit. In einer stark exothermen Reaktion werden die Zersetzungsprodukte aus dem Polymer mit Hilfe des

Luftsauerstoffs zu Kohlenstoffdioxid oxidiert. In geschlossenen Räumen kann sich ein Brand schlagartig ausbreiten, sodass eine Raumtemperatur von 500-600°C erreicht wird (*flashover*) und es zum Vollbrand kommt. Die drei zentralen Punkte Sauerstoff, Brennstoff und Energie unterhalten einen Brand und bieten damit gleichzeitig drei Möglichkeiten, einen Brand zu löschen. Durch Entfernen des Brennstoffes oder Unterbindung der Sauerstoffzufuhr oder Abkühlen des Brandes können Flammen gelöscht werden. Unter Nutzung der genannten Möglichkeiten können Flammschutzmittel dazu beitragen, dass die Fluchtzeiten aus brennenden Gebäuden verlängert werden und dadurch Leben gerettet werden können.^{63, 64}

2.4. Unterschiedliche Wirkungsweisen von Flammschutzmitteln

Da Flammschutzmittel auf verschiedene Arten in den Brandprozess eingreifen können, stehen eine Vielzahl an Substanzklassen als Flammschutzmittel für brennbare Polymere zur Verfügung. Bei Polymeradditiven und insbesondere Flammschutzmitteln rücken zunehmend auch Umwelt- und Gesundheitsaspekte in den Fokus, auf die die Forschung und Industrie reagieren müssen. Um diese Aspekte zu adressieren, wurde 2009 die *Phosphorus, Inorganic and Nitrogen Flame Retardants Association* (PINFA) von Flammschutzmittelherstellern und -Verarbeitern, gegründet.⁶⁸

Die Wirkungsweise von Flammschutzmitteln kann chemisch oder physikalisch ablaufen und in der Gas-, Flüssig- oder Festphase stattfinden. Die Wahl der Flammschutzmittel richtet sich immer nach der Polymermatrix, der notwendigen Thermostabilität der Flammschutzmittel, dem Preis, der Kompatibilität mit der Polymermatrix, der Anwendung und der damit verbundenen erforderlichen Wirkungsweise. Die grundlegenden Prozesse, die während eines Brandes ablaufen und die potenziellen Eingriffspunkte von Flammschutzmitteln sind in Abbildung 4 zusammengefasst. Die Wirkungsweise von verschiedenen Flammschutzmitteln wird im Folgenden näher erläutert.

Ob ein Flammschutzmittel in der Gas- oder kondensierten Phase wirksam ist, hängt nicht nur von der chemischen Struktur des Flammschutzmittels ab, sondern auch von der Struktur der Polymermatrix, in der es eingesetzt wird, und dem Zersetzungsverhalten. Beispielsweise hat sich gezeigt, dass Triphenylphosphat (TPP) hauptsächlich in der Gasphase wirkt, obwohl mit steigendem Sauerstoffgehalt in der chemischen Umgebung des Phosphoratoms eine Aktivität in der kondensierten Phase erwartet wird. In PC/ABS-Blends hat Triphenylphosphat ausschließlich in der Gasphase eine Wirkung gezeigt. Dagegen weisen Resorcinolbis(diphenylphosphat) (RDP) und Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) (BDP) in PC/ABS einen Gasphasen- und Festphasenmechanismus auf. Mit der Kombination verschiedener Analysemethoden kann man den jeweiligen Wirkungsmechanismus des Flammschutzmittels gezielt untersuchen.^{64, 69-73}

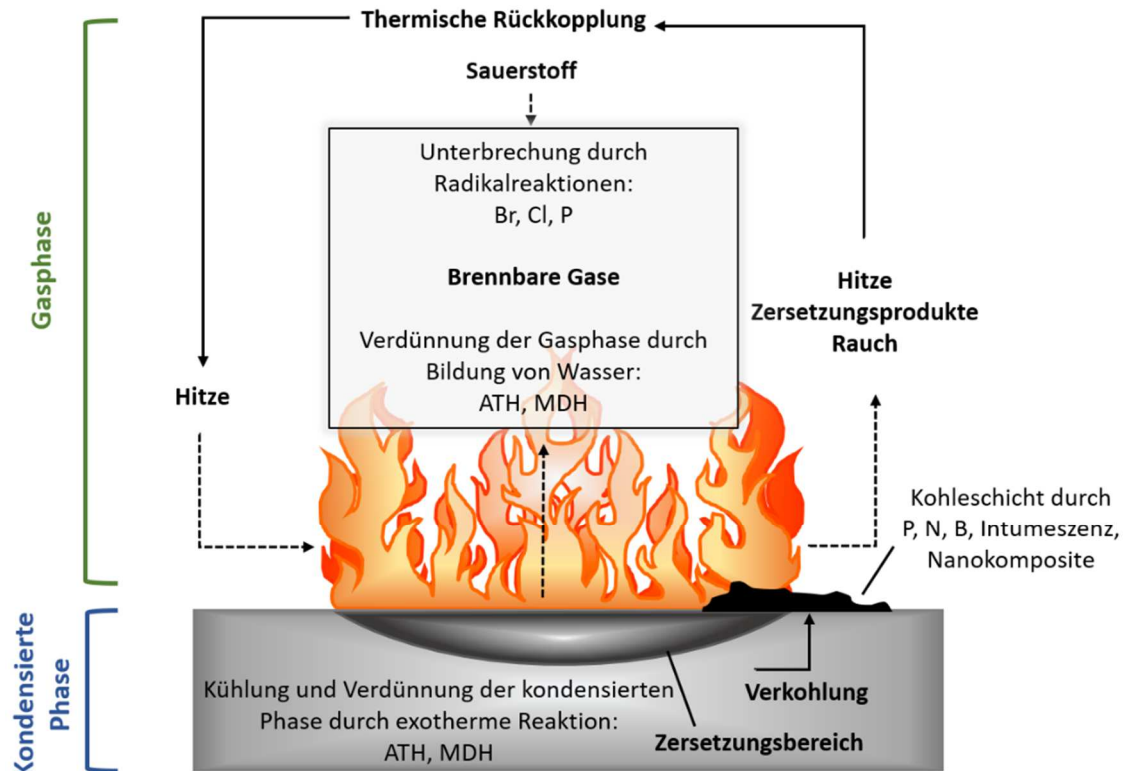


Abbildung 4 Prozesse während eines Polymerbrandes mit potenziellen Eingriffspunkten von Flammenschutzmitteln (gestrichelte Pfeile). Mit ATH: Aluminiumtrihydroxid und MDH: Magnesiumdihydroxid.⁶³

Zu der physikalischen Wirkungsweise von Flammenschutzmitteln zählen beispielweise die Verdünnung, die Kühlung und die Ausbildung einer Barrierschicht. Einige anorganische Substanzen wie beispielsweise Metallhydroxide sind in der Lage, in einer endothermen Reaktion Wasser freizusetzen, welches zum einen die Gasphase verdünnt und zum anderen das System kühlt. Für einen ausreichend effizienten Effekt werden meist hohe Mengen an anorganischen Flammenschutzmitteln benötigt. Die Freisetzung von inerten gasförmigen Substanzen wie beispielweise Stickstoff aus melaminhaltigen Verbindungen führt ebenfalls zu einer Verdünnung der Gasphase und damit des Brennstoffes. Die Ausbildung einer thermostabilen Barrierschicht sorgt dafür, dass die Sauerstoff- und Energiezufuhr unterbrochen wird. Gleichzeitig wird verhindert, dass weiterer Brennstoff in die Gasphase freigesetzt wird. Sauerstoffreiche phosphorhaltige Flammenschutzmittel wie beispielweise Phosphate sind in der Lage, durch die Bildung von Polyphosphorsäure-Derivaten unter Dehydrierung (Karbonifizierung) des Polymers die Bildung einer Barrierschicht zu unterstützen, da die durch die Dehydrierung entstandenen Doppelbindungen durch Vernetzung zur Bildung einer geschlossenen Kohleschicht beitragen können. Die Erhöhung des Rückstandes und die Reduzierung der freigesetzten flüchtigen Bestandteile werden verstärkt durch einen steigenden Sauerstoffgehalt in der chemischen Umgebung des Phosphoratoms. Borsäurederivate wirken nach einem vergleichbaren Prinzip.^{63, 74, 75}

Chemische Prozesse lassen sich zudem in gasphasenaktiv und aktiv in der kondensierten Phase unterteilen. In der Gasphase können die Radikalreaktionen, die zum Abbau des Polymers führen bzw.

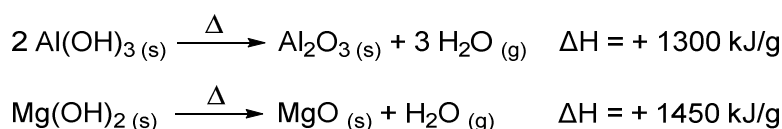
den Brandzyklus katalysieren, unterbrochen werden. Dabei werden die reaktiven H- und OH-Radikale gemäß Schema 6 abgefangen und die Flamme erlischt (Flammenvergiftung). Wenn Flammschutzmittel in der Gasphase wirken, führen diese zu einer unvollständigen Verbrennung in der Flammenzone, da die Oxidation in der Flammenzone verlangsamt bzw. die Zeit auf Grund der niedrigeren Verbrennungseffizienz für diese verkürzt wird. Dies führt dazu, dass giftige Brandgase (z.B. Kohlenstoffmonoxid) und Rauch vermehrt freigesetzt werden.⁷⁶ Die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid zu Kohlenstoffdioxid während der Verbrennung ist die wichtigste exotherme Reaktion und trägt essenziell zur Entwicklung von Hitze in der Flamme bei. Somit ist ein Anstieg von Kohlenstoffmonoxid während eines Brandes einer flammgeschützten Kunststoffprobe im Gegensatz zur reinen Kunststoffprobe das Resultat einer effizienten Flammenvergiftung. Halogenhaltige und phosphorhaltige Flammschutzmittel mit sauerstoffarmer Umgebung des Phosphoratoms wirken in der Gasphase durch die Bildung reaktiver Halogen- oder phosphorhaltiger Radikalspezies.^{63, 76, 77}

Hinsichtlich der Wirkung in der kondensierten Phase kann die Beeinflussung des Tropfverhaltens und der Zersetzung der Polymerschmelze dazu beitragen, dass sich das Polymer durch die beschleunigte Zersetzung der Hitzequelle entzieht (*retreat effect*) und eine weitere Flammenausbreitung verhindert wird.⁷⁸ Dieser Mechanismus kann insbesondere für Bauteile mit hohem Oberfläche-Volumen-Verhältnis wie beispielweise Folien und Schäumen von Bedeutung sein, da sich Flammen in dünnwandigen Bauteilen schneller ausbreiten können.⁷⁹ Für PP gibt es beispielsweise Radikalgeneratoren, die die Zersetzung von PP beschleunigen und somit für einen relativ hohen Masseverlust zu Beginn sorgen, wenn die Probe einer Hitzequelle ausgesetzt ist.⁷⁸ Das Tropfverhalten kann aber auch eine zusätzliche Zündquelle unter der Probe generieren. Die Wirkung von Flammschutzmitteln in der kondensierten Phase ist allerdings immer abhängig von der chemischen Umgebung, den Reaktionen und Wechselwirkungen der Pyrolyseprodukte des Polymers, der Schmelzviskosität des Polymers sowie des Flammschutzmittels. Die Ausbildung einer Kohleschicht (*charring*) führt zu einer Barrierebildung, welche beispielweise durch Kondensationsreaktionen generiert werden kann. Anorganische und organische Phosphate können zur Bildung von Polyphosphorsäure führen, die nicht flüchtig ist und in der kondensierten Phase verbleibt. Eine stark expandierte Barrierschicht wird im Falle der Intumeszenz gebildet. Diese wird meist durch spezielle Beschichtungen erzielt, welche eine Säurequelle (z.B. APP), ein Karbonifizierungsmittel (z.B. Polyol, Pentaerythritol) und ein Treibmittel (z.B. Melamin) benötigen.^{63, 64, 76, 80}

Eine Kombination von verschiedenen Wirkungsweisen von Flammschutzmitteln kann zu einem hoch-effizienten Flammschutzsystem führen. Durch die effizientere Leistung aus der Kombination der Flammschutzmittel als die Summe der Einzelleistungen kann mit einem synergistischen Flammschutzmittelsystem die Additivkonzentration gesenkt werden (Synergismus⁸¹⁻⁸³). Allerdings kann eine Kombination bestimmter Flammschutzmittel auch zu einem Antagonismus⁸⁴ führen, sodass die

Summe der Leistung der Einzelflammschutzmittel besser ist als die Kombination dieser. Der Einsatz von polymeren und reaktiven Flammschutzmitteln, die kovalente Bindungen mit der Polymermatrix eingehen, ist ebenfalls möglich und kann zu einer verminderten Migration des Flammschutzmittels aus dem Polymer führen.⁸⁵

Anorganische Flammschutzmittel bilden ein großes Marktsegment, da sie sehr kostengünstig hergestellt werden können und dabei gleichzeitig ungiftig sind. Nachteilig ist, dass sie in großen Mengen (>60%⁸⁶) eingesetzt werden müssen und damit die kunststofftypischen Eigenschaften sowie den Verarbeitungsprozess nachteilig beeinflussen können. Anorganische Flammschutzmittel sind meist Hydroxide oder Carbonate von Metallen der 2. oder 3. Hauptgruppe des Periodensystems. ATH beispielsweise kann in Kombination mit Phosphorverbindungen, die eine sauerstoffarme Umgebung des Phosphoratoms aufweisen, eine bessere Flammschutzwirkung aufweisen als in Kombination mit Phosphaten, da eine zusätzliche Barrierschicht aufgebaut wird.⁸⁷ Um die Kompatibilität zwischen anorganischem Flammschutzmittel und Polymer und auch den Erhalt der kunststofftypischen Eigenschaften zu verbessern, können diese oberflächenmodifiziert werden. Die Polymermatrix kann mit Maleinsäureanhydrid oder Organosilanen modifiziert werden, um die Kompatibilisierung zu ermöglichen.⁸⁸ Die endothermen Zersetzungsreaktionen von ATH und MDH sind in Schema 4 abgebildet und zeigen die Bildung der entsprechenden Metalloxide und Wasser, welches im Brandfall in die Gasphase übergeht.⁸⁹ Anorganische Flammschutzmittel greifen in die Energiebilanz des brennenden Systems ein und entziehen dem System Energie, die zur weiteren Unterhaltung des Brandes fehlt.



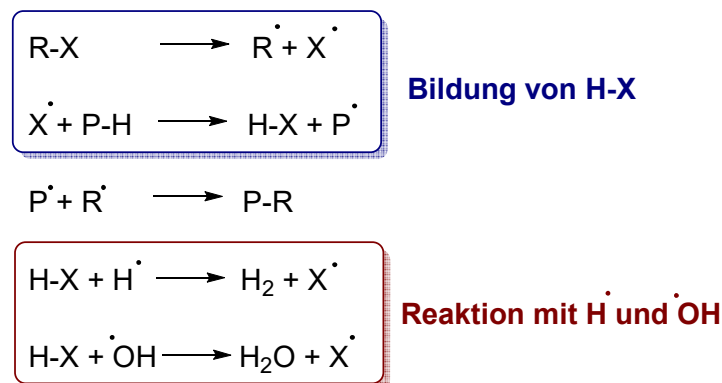
Schema 4 Endotherme Zersetzungsreaktion von ATH und MDH.⁸⁹

Es gibt zahlreiche anorganische Flammschutzmittel auf dem Markt, die mit verschiedenen Zersetzungstemperaturen vielfältige Polymermatrizen adressieren. Die Zersetzungstemperatur der anorganischen Flammschutzmittel muss über der Verarbeitungstemperatur und unter der Zersetzungstemperatur des Polymers liegen. Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA) gehören zu den Hauptanwendungsgebieten für anorganische Flammschutzmittel.^{63, 90}

Viele halogenhaltige Flammschutzmittel wurden aufgrund der Toxizität und Bioakkumulation verboten und müssen durch halogenfreie Flammschutzsysteme ersetzt werden. Die Wirkweise beruht auf der Spaltung der Kohlenstoff-Halogenbindung und damit zur Freisetzung von Halogenradikalen und Halogenwasserstoffsäuren, die in den Radikalmechanismus des Brandzyklus eingreifen. Halogenhaltige Flammschutzmittel sind hocheffektiv, da verbrauchter Halogenwasserstoff durch die Reaktion

eines halogenhaltigen Radikals mit einem Kohlenwasserstoff regeneriert werden kann (Schema 5).⁹¹⁻

93

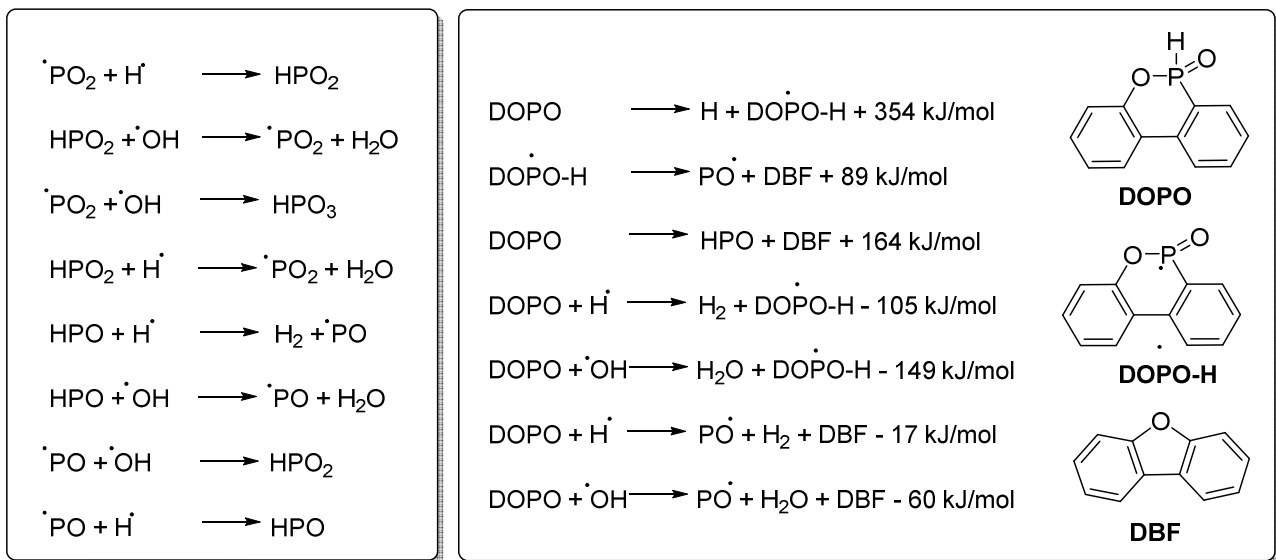


Schema 5 Wirkungsweise von halogenhaltigen Flammschutzmitteln mit X = Cl, Br.⁹¹

Des Weiteren werden durch diese hohe Effizienz meist geringe Mengen Flammschutzmittel benötigt und sie sind in vielen Polymeren einsetzbar. Als Synergist zu halogenhaltigen Flammschutzmitteln werden meist Antimonverbindungen wie Diantimontrioxid eingesetzt, welche neuerdings auch durch phosphorhaltige Substanzen ersetzt werden können.^{93, 94} Auch Diantimontrioxid steht aufgrund der Toxizität aktuell in der Kritik.^{86, 91, 92, 95-102}

Für halogenfreie Alternativen werden meist phosphorhaltige Flammschutzmittel in Betracht gezogen. Die phosphorhaltigen Flammschutzmittel beinhalten eine Reihe verschiedener Phosphorverbindungen wie Phosphine, Phosphinate, Phosphonate, Phosphate und roten Phosphor. Darunter gibt es viele Variationen, einschließlich P-S- und P-N-Verbindungen. Die chemische Umgebung des Phosphoratoms sowie die Polymermatrix bestimmen maßgeblich den Wirkungsmechanismus von phosphorhaltigen Flammschutzmitteln. Je nach Phosphorspezies kann die *Charbildung*¹⁰³⁻¹⁰⁶ unterstützt werden, die Flamme durch phosphorhaltige Radikale^{64, 107, 108} vergiftet oder anorganische Gläser^{109, 110} gebildet werden. Bei vielen phosphorhaltigen Flammschutzmitteln wird eine Wirkung sowohl in der kondensierten als auch in der Gasphase beobachtet.^{70, 110-112} Hierbei führt eine sauerstoffreichere Umgebung des Phosphoratoms zu einer verstärkten Tendenz, in der kondensierten Phase zu wirken, wohingegen eine sauerstoffarme Umgebung des Phosphoratoms überwiegend den Gasphasenmechanismus favorisiert. Auch der Sauerstoffgehalt in Polymeren spielt dabei eine Rolle, beispielsweise wirken phosphorhaltige Flammschutzmittel in Polyolefinen weniger effizient.¹¹³ In der Gasphase spielen phosphorhaltige Radikale wie beispielsweise das PO-Radikal eine zentrale Rolle.^{64, 90, 107, 114, 115}

Die Bildung von phosphorhaltigen Radikalen und die thermische Zersetzung von DOPO sind in Schema 6 gelistet. Die phosphorhaltigen Radikale bzw. die entsprechenden Säuren können die reaktiven Wasserstoff- und Hydroxyl-Radikale in der Gasphase abfangen (*radical scavenging*).^{63, 115}



Schema 6 Allgemeiner Wirkungsmechanismus von phosphorhaltigen Flammschutzmitteln in der Gasphase (links) und thermischer Abbau von DOPO zu den entsprechenden Zersetzungsprodukten.^{63, 76, 115}

Neben phosphorhaltigen Radikalbildnern gibt es weitere organische Verbindungen, die in der Lage sind, Radikale während der Zersetzung zu bilden, die ebenfalls im Brandfall mit den hochreaktiven Wasserstoff- und Hydroxyl-Radikalen reagieren können. Bei organischen Radikalbildnern spielt die Zersetzungstemperatur eine große Rolle, da die Zersetzung nicht während der Verarbeitung des Polymers stattfinden darf, da die Radikale sonst nicht mehr für den Flammschutz zur Verfügung stehen. Radikalbildner werden meist als Bestandteil in einer Flammschutzformulierung zusammen mit phosphorhaltigen Flammschutzmitteln verwendet. Peroxid-Verbindungen sind zwar effektive Radikalbildner, sind aber aufgrund der relativ niedrigen Thermostabilität (80-150°C) nur für wenige Kunststoffe geeignet. Sie werden beispielsweise als Synergisten für halogenhaltige Flammschutzmittel in Polystyrol-Schäumen eingesetzt.¹¹⁶⁻¹²¹ Abbildung 5 gibt einen Überblick über die verschiedenen organischen Radikalgeneratoren. *N*-alkoxy gehinderte Amine (NOR) sind ebenfalls effektive Radikalbildner, die beispielsweise als Synergist mit bromhaltigen Flammschutzmitteln eingesetzt werden.^{97, 122, 123}

WILÉN *et al.* führten Azoalkane als Flammschutzmittel ein, die in PP in Kombination mit ATH nur geringe Konzentrationen von <1% benötigen. Dabei kann die Konzentration von ATH auf 25% gegenüber 60% gesenkt und eine V-0-Klassifizierung im UL94-Test erreichen werden. Die Zersetzung von Azoalkanen und Triazen-Verbindungen führt zur Bildung von Radikalen und Stickstoff. NOR können in Kombination mit Azoalkanen eingesetzt werden und wirken zusätzlich als Lichtstabilisatoren in PP.^{122, 124-127} *N*-Hydroxyimide und deren Ester sind im Flammschutz ebenfalls als effektive Radikalbildner bekannt und werden bevorzugt mit phosphorhaltigen Flammschutzmitteln kombi-

niert.¹²⁸⁻¹³¹ WILÉN *et al.* testeten Sulfenamide als neue Flammschutzmittel in niedrigen Konzentrationen (<1%) für PP und LDPE. Die Zersetzung von Sulfenamiden führt zur Bildung von Thiyl- und Aminyl-Radikalen.^{119, 132, 133} Disulfide haben eine relativ hohe Thermostabilität von 200-300°C und sind wie elementarer Schwefel bereits als effektive Flammschutzmittel für Polystyrol-Schäume beschrieben.^{81, 116, 134-139}

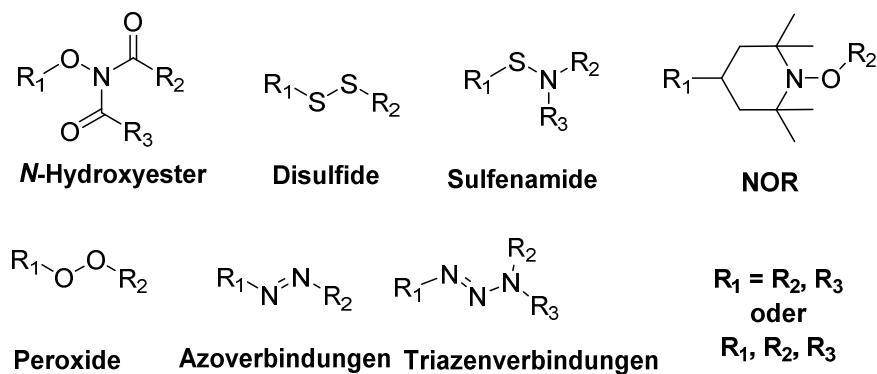


Abbildung 5 Strukturen einiger Radikalbildner, die als Flammschutzmittel eingesetzt werden.

2.5. Flammschutzmittel für PET-Anwendungen

Flammschutzmittel für PET sind stark von der jeweiligen Anwendung und der Verarbeitung abhängig. Für dünnwandige Bauteile sind gasphasenaktive Flammschutzmittel von Vorteil. In dickwandigen Bauteilen können festphasenaktive Flammschutzmittel eingesetzt werden. Für Schäume kann ein Intumeszenz-basiertes System als *Coating* interessant sein, das den Schaum vor der Verbrennung schützt. Eine Kombination von verschiedenen Flammschutzmitteln kann zu einem effektiven Flammschutzmittelsystem führen und nicht nur das Brandverhalten, sondern auch die Rauchentwicklung positiv beeinflussen.

Die unterschiedlichen Anwendungen (Schäume, Fasern, Kompaktmaterialien), die sich hauptsächlich in ihrer Wandstärke unterscheiden, zeigen ein unterschiedliches Brandverhalten. Beispielsweise sind dünnwandige Materialien leichter zu entzünden als vergleichbare Kompaktmaterialien und die Flammenausbreitungsgeschwindigkeit ist höher. Bei der Verbrennung im Cone-Kalorimeter unterscheiden sich kompakte und dünnwandige Materialien beispielsweise in der Zeit bis zur Entzündung des Materials (t_{ig}), die bei Letzteren kürzer ist. Der Unterschied wird sichtbar, indem man sich die Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke von der t_{ig} für thermisch dicke (1) und thermisch dünne (2) Materialien anschaut:^{140, 141}

$$t_{ig} = \frac{\pi}{4} \kappa \rho c \left[\frac{T_{ig} - T_0}{\dot{q}_{ext} - CHF} \right]^2 \quad (1)$$

$$t_{ig} = l \rho c \frac{(T_{ig} - T_0)}{\dot{q}_{ext} - CHF} \quad (2)$$

mit t_{ig} = Zeit bis zur Entzündung des Materials; κ = Wärmeleitfähigkeit; ρ = Materialdichte; c = Wärmekapazität; T_{ig} = Zündtemperatur; T_0 = Anfangstemperatur; \dot{q}_{ext} = Bestrahlungsstärke; CHF = kritische Bestrahlungsstärke zur Zündung; l = Dicke

Die kritische Bestrahlungsstärke ist materialabhängig bei gleichen Geräteparametern und ist definiert als die Bestrahlungsstärke, bei der eine Entzündung der Probe möglich ist. Die thermische Trägheit des Materials zeigt, mit welcher Geschwindigkeit dessen Oberfläche auf Wärme reagiert und wird durch $\kappa \rho c$ ausgedrückt. Bei dünnwandigen Materialien ist die thermische Trägheit durch die geringere Dichte kleiner und dadurch die Zeit bis zur Entzündung des Materials kürzer als bei vergleichbaren kompakten Materialien. Außerdem beeinflusst die Dicke die Zeit bis zur Entzündung, die nicht mehr abhängig von der Wärmeleitfähigkeit ist. Bei Schäumen beispielsweise können die Zellwände sehr dünn sein und die Wärmeleitung in tiefere Materialschichten ist deutlich schlechter als bei vergleichbaren kompakten Materialien, sodass mehr Wärme für den Verbrennungsprozess zur Verfügung steht, die nicht abgeleitet werden kann.^{140, 142-144} Aus diesem Grund müssen die Systeme Schaum und kompaktes Material getrennt voneinander betrachtet und individuelle Flammenschutzmittelformulierungen entwickelt werden. Im Folgenden werden die gängigsten Flammenschutzmittel für PET-Anwendungen vorgestellt.

Die meisten Flammenschutzmittel für PET werden in Fasern eingesetzt. In Abbildung 6 sind die wichtigsten literaturbekanntesten Flammenschutzmittel für PET zusammengefasst. Zink- und Aluminiumsalze der Diethylphosphinsäure für Polyester wie PET und PBT oder Polyamide (PA6, PA6.6) sind seit Jahren kommerziell erhältlich. Diese werden beispielsweise zusammen mit OMPOSS (*Octa methyl polyhedral oligomeric silsesquioxane*) in einem synergistischen System in PET eingesetzt.^{145, 146} Hierbei ist das Bis(ethylphosphinato)zink in der Lage, in der kondensierten und in der Gasphase zu wirken. Dies konnte gezeigt werden, indem, Phosphonat-Derivate in der Gasphase und Phosphat-, Pyrophosphat- und Polyphosphatspezies in der kondensierten Phase nachgewiesen wurden.^{147, 148} Bis(ethylphosphinato)zink wurde in PET-Schäumen getestet und konnte Schaumdichten von 113 kg/m³ mit einer Konzentration von 5% erreichen. Dabei konnte nach EN 13823 eine d0-Klassifizierung erreicht werden.^{147, 149, 150} Magnesiumdihydroxid ist aufgrund seiner thermischen Stabilität als Flammenschutzmittel für PET geeignet, allerdings werden ca. 45-50%¹⁵¹ benötigt, um einen effizienten Flammenschutz zu erzielen.¹⁵²

Verschiedene DOPO-haltige Flammenschutzmittel, darunter DOP (Abbildung 6), wurden für Polyesterfasern entwickelt. Hierbei wird mit PEPA (Pentaerythritol) eine Phosphatgruppe und mit DOPO eine Phosphinatgruppe in einem Molekül realisiert und teilweise in Kombination mit Melamincyanurat

verwendet. 14% DOP und 4% Melamincyanurat konnten im UL94-Test eine V-0-Klassifizierung erzielen.¹⁵³ In PET-Fasern konnte mit einem Phosphorgehalt von 0,8%, eingebracht durch DOP, eine V-0 Klassifizierung erreicht werden. 5% DOP in PET konnten den LOI (*limiting oxygen index*) ohne brennendes Abtropfen von 24,6% (reines PET) auf 35,2% erhöhen.¹⁵³⁻¹⁵⁶ Ein Polyester der 2-(6-Oxido-6H-dibenz[*c,e*][1,2]oxaphosphorin-6-yl)-methylsuccinsäure, welches ein Additionsprodukt des DOPOs an Itaconsäure ist (Poly(DOPItac)), wurde für Polyesterfasern entwickelt.¹⁵⁷⁻¹⁵⁹

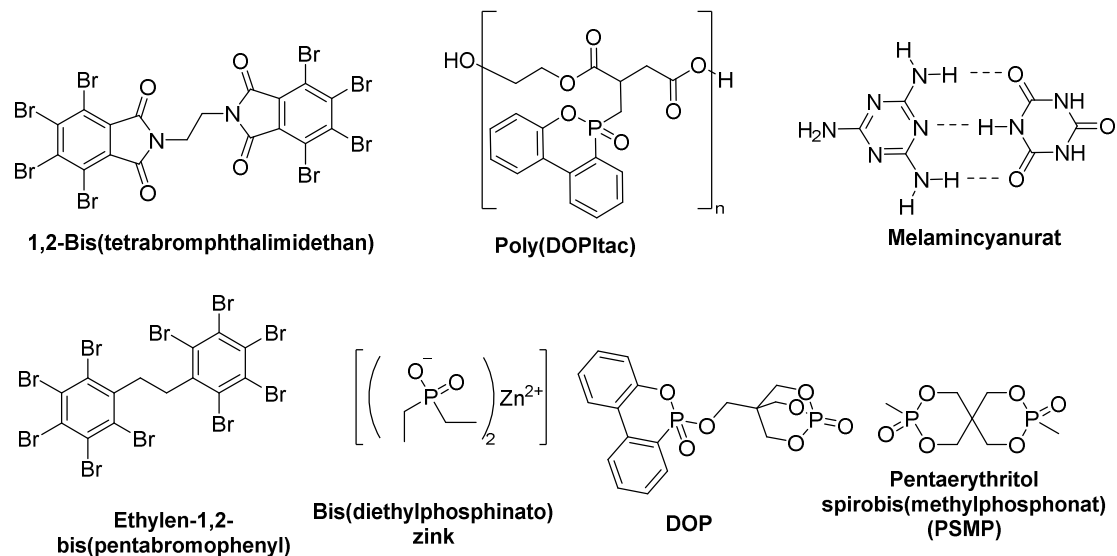


Abbildung 6 Wichtigste Flammschutzmittel für PET.

PSMP ist kommerziell erhältlich und wird für PET-Fasern und dünnwandige Bauteile verwendet. Der Phosphorgehalt ist mit 24% recht hoch.^{154, 160} Knapp 3wt% sind für eine V-0-Klassifizierung im UL94 Test ausreichend, je nach Molekulargewicht des PETs.

Phosphazene werden ebenfalls als Flammschutzmittel in PET und anderen Polyestern eingesetzt. Beispielsweise ist Hexaphenoxycyclotriphosphazen (PPz) kommerziell erhältlich. Hierbei können 10% PPz in PET eine V-2-Klassifizierung erreichen, 15% PPz eine V-0-Klassifizierung.^{134, 161-170}

1,2-Bis(tetrabromophthalimidethan) (HFR) und Ethylen-1,2-bis(pentabromophenyl) sind effektive halogenhaltige Flammschutzmittel für PET und wurden bereits in Konzentrationen von bis zu 10% für PET-Schäume getestet. Sie konnten durch die hohe Rauchgasdichte allerdings nicht den SBI-Test (*single burning item test*) bestehen.^{150, 171} Melamincyanurat und Borate sind auch bekannte Flammschutzmittel für PET und sind ebenfalls für den Flammschutz von Schäumen getestet worden. Hierbei wurden nicht flammgeschützte PET-Schäume hergestellt, die kompakte Deckschichten aus PET besitzen, in denen Flammschutzmittel in Konzentrationen von bis zu 60% enthalten sind. Hierbei zeigte sich Tris(ethylphosphinato)aluminium in einer Konzentration von 50% in der kompakten Deckschicht

als besonders effektiv und besteht den UL94 Test mit V-1/V-0. 60% Ethylen-1,2-bis(pentabromophenyl) oder 40% Melamincyanurat in den Deckschichten konnten lediglich V-2/V-1-Klassifizierungen erhalten.¹⁷²

Eine weitere Möglichkeit für den Flammenschutz von PET-Schäumen stellt die Beschichtung des Bauteils mit hochwirksamen Flammenschutzmitteln dar. CAROSIO *et al.* beschichteten einen nicht flammgeschützten PET-Schaum mittels eines *layer-by-layer*-Verfahrens, bei dem sie vier Schichten aufbrachten, bestehend aus Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDAC), Polyacrylsäure (PAA), PDAC und entweder Ammoniumpolyphosphat (APP) oder DNA aus Heringssperma. Diese vier Schichten wurden jeweils zwei und viermal wiederholt. Das Prinzip dieser basiert auf der Intumeszenz, bei der PDAC und PAA als Kohlenstoffquelle dienen. Das Treibmittel und die Säure werden jeweils durch APP oder DNA bereitgestellt. Das Brandverhalten von DNA war gegenüber APP signifikant schlechter, dennoch konnten beide Systeme die PHRR (*peak heat release rate*) um 7% bzw. 25% gegenüber dem nicht flammgeschützten Schaum senken. Vier Schichten des APP-haltigen Flammenschutzmittelsystems konnten das Abtropfverhalten deutlich reduzieren, wohingegen die Beschichtung mit DNA die Entzündung der Baumwollwatte nicht verhindern konnte. Auf die Zeit bis zur Entzündung (*time to ignition*) hatten allerdings weder der Zusatz von APP noch DNA einen Effekt.¹⁷³ Eine DNA-Beschichtung auf 3 mm dicken nicht geschäumten PET-Proben, die mittels Heißpressen bei 120°C aufgebracht wurde, konnte bei einer Bestrahlung von 35 kW/m² die PHRR um 42% senken.¹⁷⁴

Auch ist die Verwendung von reaktiven Flammenschutzmitteln für PET, die PET-Copolymere ergeben, möglich, jedoch verändern sich dadurch die kunststofftypischen Eigenschaften. Ein Dicarboxyltrialkylphosphanoxid (BCPPO, bis(4-carboxyphenyl)phenylphosphanoxid) wurde von WANG *et al.* mit Ethylenglykol und Terephthalsäure polykondensiert zu FR-PET. Der Schmelzpunkt des FR-PET liegt mit 242°C gegenüber reinem PET mit 253°C deutlich darunter.^{175, 176}

2.6. Analytische Methoden zur Untersuchung der Wirkungsweise von Flammenschutzmitteln

Um die Wirkungsweise von Flammenschutzmitteln zu untersuchen, stehen zahlreiche Methoden zur Verfügung. Hierbei muss die Methode je nach Intention ausgewählt werden. Die Untersuchungen in der Gasphase können unter stark vereinfachten Bedingungen (Stickstoffatmosphäre) oder in Luftatmosphäre stattfinden. Die Untersuchung der kondensierten Phase ist ebenfalls möglich. Zusätzlich kann eine Analyse auch während eines kontrollierten Brandes erfolgen. Auch sind Brandszenarien mit den potenziellen Endanwendungen teilweise nur mit großem Materialaufwand realisierbar, sodass meist kleinere genormte Prüfkörper zum Einsatz kommen, die für Labortests geeignet sind. Mit vielen Analysemethoden wird ein reales Brandszenario nicht erreicht, jedoch lassen sich aus kontrollierten und vorher festgelegten Bedingungen Rückschlüsse ziehen, die für ein reales Brandszenario in Betracht kommen.

Gasphasenanalytik mittels Massenspektrometrie (MS) und Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR)

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) zählt zu den Methoden, die einen geringen Materialeinsatz von wenigen Milligramm benötigen. Die Analyse kann unter inerter Stickstoffatmosphäre oder unter Luftsauerstoff stattfinden. Hierbei wird eine Probe in einem Tiegel bis zu hohen Temperaturen erhitzt und dabei kontinuierlich gewogen, sodass die Materialänderung mit dem Temperaturanstieg bestimmt werden kann. Die Probe wird dabei ständig mit dem gewählten Gas umspült. Diese Methode wird bei Flammschutzmitteln meistens eingesetzt, um die thermische Stabilität zu untersuchen sowie die Menge des Rückstandes am Ende des Temperaturprogramms zu bestimmen. Für einen Vergleich ist es wichtig, möglichst ähnliche Probenmengen zu verwenden, da unterschiedliche Initialmassen zu abweichenden Ergebnissen führen können. Üblicherweise werden hier MS- und FTIR-Geräte eingesetzt. Die Heizrate ist hierbei ein wichtiger Parameter, der das Ergebnis mitbeeinflusst. Eine geringe Heizrate ermöglicht eine homogene Zersetzung der Probe, sodass die Fläche der Gram-Schmidt-Kurve (TGA-FTIR), welches die Gesamtintensität der Infrarotspektren der freigesetzten Substanzen darstellt, größer ist als bei höheren Heizraten.¹⁷⁷ In der Literatur wird üblicherweise eine Heizrate von 10 K/min bei der Untersuchung von Flammschutzmitteln gewählt. Um die aus der Probe freigesetzten Substanzen zu untersuchen, ist es möglich, die TGA mit weiteren Charakterisierungsmethoden zu koppeln.

Werden MS und FTIR an die TGA oder DTA gekoppelt, ist zu beachten, dass bei beiden Geräten unterschiedliche Gasmengen für die Überschreitung der Nachweisgrenze benötigt werden. Auch der Gasstrom ist nicht bei jeder Probe gleich, sodass verschiedene Proben untereinander nicht verglichen werden sollten und die Auswertung nur qualitativ erfolgen kann. Mit solchen Gerätekombinationen ist es möglich, die freiwerdende Substanzen zu identifizieren und Aussagen über die Zersetzung der Substanz zu treffen. Eine wichtige Rolle spielt hierbei auch die Kopplung der Geräte, da lange Transferleitungen, die meistens nur begrenzt beheizbar sind, dazu führen können, dass freiwerdende Substanzen, insbesondere höhermolekulare Substanzen, in der Kapillare kondensieren und nicht am Detektor ankommen. Kurze Transferwege können beispielsweise mit der Thermodesorptions-Massenspektrometrie realisiert werden. Die Messungen entsprechen einer zeitverzögerten Massenspektrometrie-Messung und finden unter Vakuum statt, zudem sind die gemessenen Temperaturen nicht vergleichbar mit Analysen unter Stickstoff- oder Luftsauerstoff. Nachteilig bei diesen Methoden ist, dass die Geräte mit zunehmender Zeit und Probenmenge Verunreinigungen ansammeln, die zu abweichenden Ergebnissen führen oder die Kapillare verstopfen. Die Kapillare, die zum MS führt, weist einen deutlich kleineren Durchmesser auf (<0,1 mm), was diese besonders anfällig für Verstopfungen macht. Insbesondere phosphorhaltige Substanzen und Polymere, deren Zersetzungsprodukte hochmolekular mit niedrigen Dampfdrücken sein können, kontaminieren solche Geräte stark und erhöhen

den Wartungsaufwand.^{9, 178} Mit einer speziellen Kopplung kann die Analyse auf Zersetzungsprodukte mit höheren Molekulargewichten erweitert werden und die Transferzeit zwischen Probe und Hochvakuum wird verkürzt.¹⁷⁹

Eine weitere weit verbreitete Technik ist die Py-GC-MS (Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie), bei der die freigesetzten gasförmigen Zersetzungsprodukte über einen Gaschromatograph getrennt und analysiert werden. Anschließend können die Zersetzungsprodukte mittels Massenspektrometrie analysiert werden. Die Py-GC-MS kommt dann zum Einsatz, wenn viele verschiedene gasförmige Zersetzungsprodukte erwartet werden oder die Zusammensetzung unbekannt ist, da die Gase separiert analysiert werden können. Durch die Wechselwirkung mit dem Phasenmaterial und der unterschiedlichen Dampfdrücke können die Zersetzungsprodukte getrennt werden. Weitere Kopplungsmöglichkeiten sind FID (*flame ionization detection*) oder AED (*atomic emission detection*), die insbesondere für halogen- oder phosphorhaltige Flammschutzmittel eingesetzt werden können.¹⁷⁸

Es gibt Methoden, um in der Gasphase während der Verbrennung aktive Radikale zu detektieren. Diese Methoden werden jedoch selten eingesetzt, da diese nicht so verbreitet sind wie beispielsweise eine TGA gekoppelt mit MS oder FTIR oder Py-GC-MS. Diese Methoden werden am Ende dieses Kapitels vorgestellt.

Analytik der kondensierten Phase

Es ist relativ komplex, Rückschlüsse über den Zersetzungsmechanismus von Flammschutzmitteln und Polymeren aus Analyseergebnissen der kondensierten Phase zu ziehen, da in der kondensierten Phase auch Reaktionen zwischen Zersetzungsprodukten oder der Polymermatrix stattfinden können. Werden im Rückstand Zersetzungsprodukte oder Bestandteile des Flammschutzmittels gefunden, kann davon ausgegangen werden, dass dieses auch eine Wirkung in der kondensierten Phase aufweist bzw. mit der Polymermatrix wechselwirkt. Dies muss jedoch im Kontext mit ergänzenden Analysemethoden bewertet werden, um eine Aussage über die Wirkung in der Gas- oder kondensierten Phase treffen zu können.⁶⁹

Die Rückstände der kondensierten Phase können mit NMR-Methoden charakterisiert werden, um beispielsweise die Phosphorspezies zu identifizieren. Meist ist der verbleibende Rückstand nicht in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich und kann mit der Festkörper-NMR-Spektroskopie analysiert werden. Die NMR-spektroskopischen Methoden sind bei paramagnetischen Substanzen limitiert einsetzbar. Beispielsweise sind eisenhaltige Substanzen davon betroffen.^{180, 181} Auch das FTIR kann Informationen über die chemische Struktur des Rückstandes liefern.¹⁸⁰

Mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) kann der Rückstand nach der Verbrennung untersucht werden. Man kann hiermit Informationen über die Struktur des Rückstandes gewinnen. Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), welches an ein REM gekoppelt werden kann, kann der

verbleibende Rückstand elementspezifisch untersucht werden. Die Atome der Probe werden durch einen Elektronenstrahl angeregt, sodass sie darauf mit der Aussendung charakteristischer Röntgenstrahlung reagieren. Diese ist elementspezifisch und zeigt die Elementzusammensetzung der Probe an. Die Auswertung kann hier nur semi-quantitativ erfolgen.¹⁸²

Die Polymerrückstände können, sofern sie in organischen Lösungsmitteln löslich sind, mittels GPC analysiert werden, um die Molekulargewichtsverteilung der während der Brandprüfung abfallenden Tropfen oder Rückstände zu ermitteln.

Analyse des Brandverhaltens

Das Brandverhalten von Kunststoffformulierungen kann mit verschiedenen Tests nach international anerkannten Normen durchgeführt werden. Zu den einfachsten Tests gehört der UL94-Test (IEC/DIN EN 60695-11-10), bei dem kleine Prüfkörper mit einer Bunsenbrennerflamme (50 W) zweimal für jeweils 10 s beflammt werden und die Nachbrennzeiten (t_1/t_2) dokumentiert werden. Zusätzlich befindet sich 30 cm unterhalb der Probe Baumwollwatte, die sich bei brennenden Tropfen entzündet. Die Messung findet in einer speziell dafür entwickelten Brennkammer statt, bei der die Probe in eine Halterung eingehängt wird und der Brenner an einem beweglichen Aufbau befestigt ist. Je nach Norm und Anforderung kann der UL94 Test mit horizontal oder vertikal angebrachter Probe durchgeführt werden. Hierbei unterscheiden sich die Beflammungszeiten und bestimmte Anforderungen, um den jeweiligen Test zu bestehen. In der Brennkammer können auch Einzelflammentests (EN ISO 11925-2) durchgeführt werden, die für Schäume oder Folien ausgelegt sind. Auch hier sind in der Norm die Beflammungszeiten und Bewertungskriterien genau festgelegt. Die Bewertungskriterien vom Einzelflammentest und vom UL94-Vertikalbrandtest sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Die Cone-Kalorimetrie (ISO 5660) ist eine Methode, die mittels erzwungener Verbrennung die freiwerdende Wärme während des Brandes ermittelt, da die Verbrennungswärme von organischen Substanzen über den Sauerstoffverbrauch berechnet werden kann. Pro Kilogramm verbrauchtem Sauerstoff werden durchschnittlich $13,1 \text{ MJ}^{183}$ Verbrennungswärme freigesetzt, sodass die Wärmefreisetzungsrates (HRR in $\text{kW/m}^2\text{s}$) ermittelt werden kann. Die Probe ist hierbei in einem Probenteller auf einer Waage platziert und wird mit oberhalb der Probe befindlichen Heizstrahlern ($0\text{-}100 \text{ kW/m}^2$) mit definierter Leistung bestrahlt. Da die Probendicke variabel ist, ist es sinnvoll, die Heizleistung für dünne Proben gering zu halten, da der Verbrennungsprozess sonst so schnell vorbei ist, dass man im Vergleich mit anderen Proben keinen signifikanten Unterschied wahrnehmen kann. Meist werden Heizleistungen von 30 kW/m^2 gewählt. Durch das stetige Aufheizen der Probe werden entzündliche Pyrolysegase freigesetzt, die mit einem Funkenzünder entzündet werden. Die Zeit bis zur Entzündung der Probe wird durch die *time to ignition* (TTI) erfasst. Die Entzündung der Probe ist hierbei verzögert,

da keine direkte Beflammung stattfindet wie beispielsweise beim OSU-Kammertest (*Ohio State University* Brandtest für Brandsicherheit in Flugzeugen). Zusätzlich findet eine Analyse der Abgase statt, indem der Kohlenstoffmonoxid- und Kohlenstoffdioxidgehalt ermittelt werden. Die gebildete Rauchmenge wird als Gesamtwert (*total smoke production*, TSP) und pro Probenoberfläche (*total smoke release*, TSR) angegeben.^{140, 184, 185}

Tabelle 2 Klassifizierungskriterien für den UL94-Vertikalbrandtest und den Einzelflammentest nach EN ISO 11925-2.

Bewertungskriterien für UL94-V	V-0	V-1	V-2
Nachbrennzeit pro Probe (t_1, t_2)	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
Nachbrennzeit gesamt für 5 Proben	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
Nachbrennzeit gesamt für eine Probe ($t_1 + t_2$)	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s
brennendes Abtropfen	nein	nein	ja
Brand der Probe bis zur Halterung	nein	nein	nein
Entzünden der Baumwollwatte	nein	nein	ja
Bewertungskriterien zum Bestehen des Tests nach EN ISO 11925-2			
Flammenspitze erreicht nach der Beflammung nicht die Höhe von 150 mm			
Brennendes Abtropfen und Entzündung des Filterpapiers			

Beim Cone-Kalorimeter ist die horizontale Probenausrichtung in der Literatur üblich und in diesem Szenario wird das Abtropfverhalten nicht berücksichtigt, sodass die gesamte Probenmasse der Verbrennung zur Verfügung steht. Beim Cone-Kalorimeter können thermostrukturelle Probleme zu ungenauen Analyseergebnissen führen. Kollabiert beispielsweise eine Probe oder bläht sich durch Intumeszenz auf, ändert sich der Abstand zwischen Probe und Heizstrahler, was dazu führt, dass die Probe weniger oder mehr Hitze ausgesetzt ist. Bei der vertikalen Anordnung sind diese thermostrukturellen Probleme gravierender, da die Probe sich so der Hitzequelle entziehen kann und nicht mehr der Verbrennung zur Verfügung steht.⁶⁹

Planare laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie

Laserspektroskopische Methoden sind durch die hohe räumliche und zeitliche Auflösung fester Bestandteil der Brandforschung. Mittels laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie kann der Nachweis

und die räumliche Verteilung von Molekülen wie beispielsweise OH-Radikale dargestellt werden. Durch die spektroskopischen Eigenschaften der OH-Radikale können diese von einem Laser, der Pulse im UV-Bereich erzeugt, zur Fluoreszenz angeregt werden, wobei die Fluoreszenzintensität als Maß für deren Konzentration verwendet werden kann. Das Messprinzip beruht darauf, dass ein Molekül durch die resonante Absorption eines Photons angeregt wird. Die Energie des Lasers entspricht hierbei der Differenz zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand. Um die überschüssige Energie wieder abzugeben, kann die spontane Emission eines Photons das System aus dem angeregten Zustand wieder in den energetisch günstigeren Grundzustand versetzen. Mittels optischer Filter lässt sich die Anregungswellenlänge des Lasers blocken, sodass das rotverschobene Fluoreszenzsignal von einer Kamera aufgezeichnet werden kann. Die Fluoreszenzintensität ist von verschiedenen Faktoren abhängig: Druck, Temperatur, chemische Umgebung des Moleküls, Grundzustandsbesetzung usw..¹⁸⁶,

187

Die laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie kann beispielsweise für die Untersuchung von Verbrennungsprozessen und der Gemischbildung in Motoren eingesetzt werden.^{188, 189} Bei einer Verbrennung entstehen OH-Radikale deren Konzentration über die Flammenfront stark ansteigt, wobei die höchste Konzentration hierbei der Position der Reaktionszone in der Flamme entspricht. In Abbildung 7 ist ein schematischer Aufbau des Prüfstandes von GESCHWINDNER *et al.*¹⁰⁷ dargestellt und zeigt den Strahlengang des Lasers.

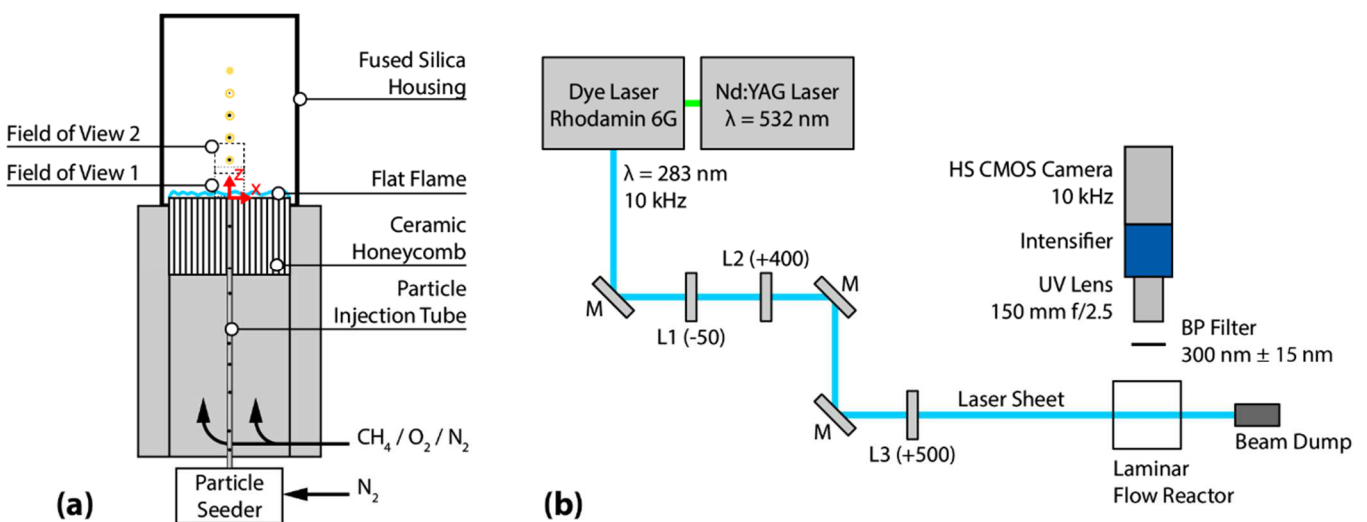


Abbildung 7 Schematischer Aufbau des Flugstromreaktors mit Partikelseeder und Flachflamme (a) sowie der Messaufbau mit dem Strahlengang des Lasers.¹⁰⁷

Mittels OH-LIF wurden bereits Verbrennungsprozesse mit Flammschutzmitteln untersucht.¹⁹⁰⁻¹⁹⁶ Diese Untersuchungen beschränkten sich allerdings auf die Dotierung von Gasflammen mit dem jeweiligen Flammschutzmittel und befassten sich nicht mit dem Verbrennungsprozess eines

flammgeschützten Kunststoffes. Beispielsweise wird mit einer Dotierung der Flamme mit 572 ppm Dimethylphosphonat (DMMP) die Radikalkonzentration in vorgemischten CH₄/N₂/O₂/Ar-Flammen um knapp 23% erreicht.¹⁹⁰ Mit einem ähnlichen Messaufbau wurden ebenfalls Phosphate¹⁹¹ und halogenhaltige^{192, 193} Flammschutzmittel untersucht und Einflüsse auf die OH-Radikalkonzentration festgestellt.

Die MBMS (*molecular beam mass spectrometry*), Chemilumineszenz oder die VUV Photoionisation mit gekoppelter ToF MS (*Time of Flight mass spectrometry*) sind weitere Methoden, die aktive Radikale detektieren können. Der Vorteil der laserinduzierten Fluoreszenz liegt in der nicht-invasiven Probenentnahme, die bei MBMS beispielsweise nicht gegeben ist. In diesem Fall wird beispielsweise die Zusammensetzung der Spezies in der Flamme verändert, wenn eine Probe zur Untersuchung genommen wird.^{9, 197-200}

3. Motivation und Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung neuer Flammenschutzmittel für PET-Anwendungen und insbesondere Schäume sowie die Untersuchung der Wirkmechanismen der Flammenschutzmittel. Für dünnwandige Anwendungen wie Schäume sind gasphasenaktive Flammenschutzmittel bevorzugt, da sie in der Lage sind, Radikale bei der thermischen Zersetzung freizusetzen, die mit den hochreaktiven H- und OH-Radikalen während der Verbrennung reagieren. Bei der Entwicklung neuer Flammenschutzmittel werden deswegen phosphorhaltige Substanzen und organische Radikalbildner favorisiert. Kristallstrukturen, die mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden, sollen in Relation gesetzt werden zu Ergebnissen, die mittels Analyse des Zersetzungsverhaltens erhalten werden.

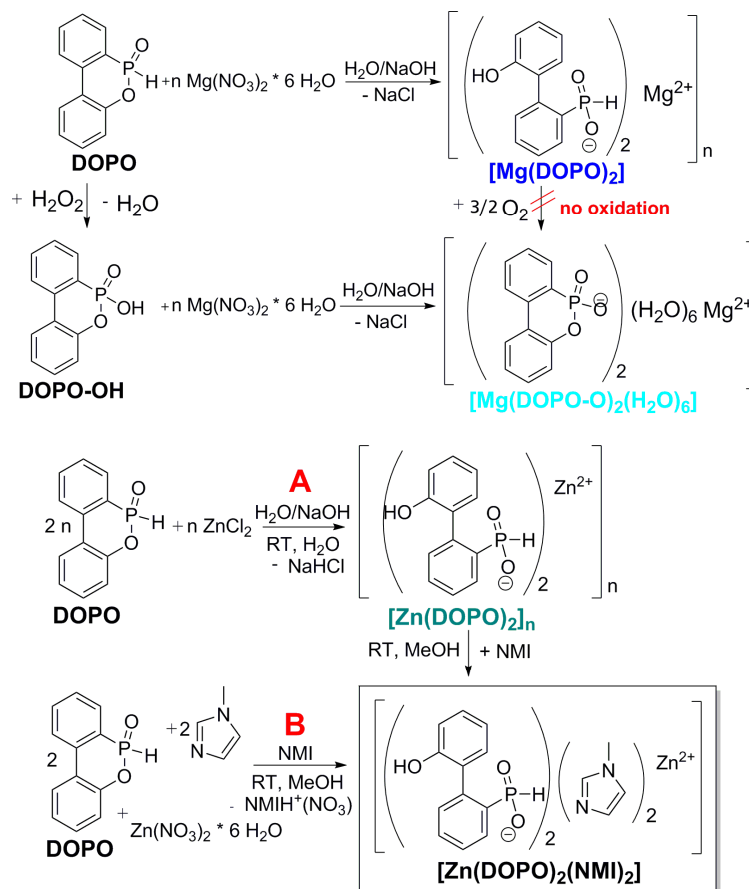
Die synthetisierten Flammenschutzmittel sollen in *bulk* PET auf ihre grundsätzliche Wirksamkeit in PET getestet werden. Hierbei liegt die Herausforderung darin, dass die Flammenschutzmittel die Schmelzstärke und das Molekulargewicht des PETs nicht negativ beeinflussen dürfen, da sonst der Schaum bei Austritt aus der Düse und nach Expansion wieder kollabiert. Hierzu kann der Einfluss auf die Schmelzstärke in Mikroextruder-Versuchen, bei denen die Kraft gemessen wird, damit die Umdrehungszahl der Schnecken gleichbleibt, abgeschätzt werden. Mittels kommerziell erhältlicher Flammenschutzmittel für PET sollen Schäume hergestellt und deren Brandeigenschaften sowie die mechanischen Eigenschaften untersucht werden. Systematische Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von flammgeschützten Schäumen wurden bisher nur wenig untersucht. Die Schäume werden mit Hilfe von glasfaserverstärkten Epoxidharzdeckschichten zu Sandwichstrukturbauteilen verarbeitet und das Brandverhalten eingehend untersucht. In der Literatur sind bisher wenige Sandwichstrukturbauteile hinsichtlich ihrer Brandeigenschaften untersucht worden.

Ausgewählte Flammenschutzmittel und Flammenschutzformulierungen werden mittels verschiedener analytischer Methoden umfassend charakterisiert, um die Wirkweise der Flammenschutzmittel zu bestimmen. Hierbei werden verschiedene Analysemethoden angewandt, um die Gasphase oder die kondensierte Phase zu untersuchen. Mittels DTA-MS-FTIR und TDMS können die Zersetzungsprodukte der reinen Flammenschutzmittel, der reinen Polymere und der Mischung identifiziert werden. Mit den gewonnenen Erkenntnissen ist es möglich, Flammenschutzmittel anwendungsspezifisch zuzuordnen und auszuwählen. Da radikalbildende Flammenschutzmittel der Theorie nach mit den reaktiven OH-Radikalen reagieren sollen, wird erwartet, dass sich die Konzentration der OH-Radikale in der Flammenzone reduziert. Mittels OH-PLIF ist es möglich, die Konzentration der OH-Radikale räumlich aufzulösen und somit während dem Verbrennungsprozess wichtige und essenzielle Erkenntnisse über die Wirkweise von insbesondere gasphasenaktiven Flammenschutzmitteln zu gewinnen.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. DOPO-basierte Metallphosphinate und –phosphonate

DÖRING *et al.* patentierten 2006 die Synthese und Anwendung von Metallphosphinaten und –phosphonaten ausgehend von DOPO und DOPO-OH mit verschiedenen Metallkationen als Flammenschutzmittel.²⁰¹ Die Strukturen dieser Metallphosphinate und –phosphonate mit Zink und Calcium als Kationen wurden mittels Röntgenstrukturkristallographie aufgeklärt und sind bereits literaturbekannt.^{201, 202} Es wurde herausgefunden, dass die untersuchten Koordinationsverbindungen teilweise polymere Strukturen ausbilden.²⁰² Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Struktur vom Metallphosphonat des Magnesiums sowie des Zinks unter Zugabe von *N*-Methylimidazol als neutralen Liganden untersucht. Die polymere Struktur des Zinkphosphinatsalzes wurde durch die Zugabe von *N*-Methylimidazol aufgebrochen. Hierbei wurde ausgehend von der Zinkphosphinatverbindung sowie durch eine Eintopfreaktion ausgehend von DOPO dieselben molekularen Strukturen bestimmt. Die Syntheserouten von $[\text{Zn}(\text{DOPO})_2(\text{NMI})_2]$, $[\text{Mg}(\text{DOPO})_2]$ und $[\text{Mg}(\text{DOPO-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ sind in Schema 7 dargestellt. In Abbildung 8 sind die Strukturen von $[\text{Zn}(\text{DOPO})_2]_n$ ^{201, 202}, $[\text{Zn}(\text{DOPO-OH})_2]_n$ ^{201, 202}, $[\text{Ca}(\text{DOPO})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ ^{201, 202} und $[\text{Ca}(\text{DOPO-OH})_2]$ ^{201, 202} dargestellt, die ebenfalls vergleichend untersucht wurden.



Schema 7 Syntheserouten von $[\text{Zn}(\text{DOPO})_2(\text{NMI})_2]$, $[\text{Mg}(\text{DOPO})_2]$ und $[\text{Mg}(\text{DOPO-OH})_2]$.

Bei $[\text{Zn}(\text{DOPO})_2]_n$ wird eine thermisch induzierte oxidative Ringschlussreaktion zu $[\text{Zn}(\text{DOPO-OH})_2]_n$ im Festkörper beobachtet, wobei Sauerstoff als Oxidationsmittel fungiert. Bei allen anderen getesteten DOPO-Komplexen $[\text{Mg}(\text{DOPO})_2]$ und $[\text{Ca}(\text{DOPO})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ war dies nicht der Fall. Für die Herstellung des entsprechenden DOPO-OH-Komplexes muss hierfür zunächst DOPO zu DOPO-OH oxidiert werden. Der Grund, warum diese Reaktion nur für $[\text{Zn}(\text{DOPO})_2]_n$ möglich ist, kann anhand der Kristallstrukturen erklärt werden. Der Abstand zwischen dem Sauerstoffatom am Aromaten und der Phosphaphenanthrengruppe ist mit 3,94 Å für $[\text{Zn}(\text{DOPO})_2]_n$ am geringsten im Gegensatz zu $[\text{Ca}(\text{DOPO})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ mit 4,08 und 4,09 Å. Des Weiteren sind die aromatischen Ringe der Phosphaphenanthrengruppe im $[\text{Zn}(\text{DOPO})_2]_n$ mit 89,04° und 90,96° geringer gegeneinander verdreht als in $[\text{Ca}(\text{DOPO})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ mit 93,55° und 97,59°. Somit unterstützen die strukturellen Gegebenheiten in $[\text{Zn}(\text{DOPO})_2]_n$ die räumliche Nähe und damit den oxidativen Ringschluss zwischen dem Phosphoratom und der Hydroxygruppe des Phosphaphenanthrens im Festkörper.

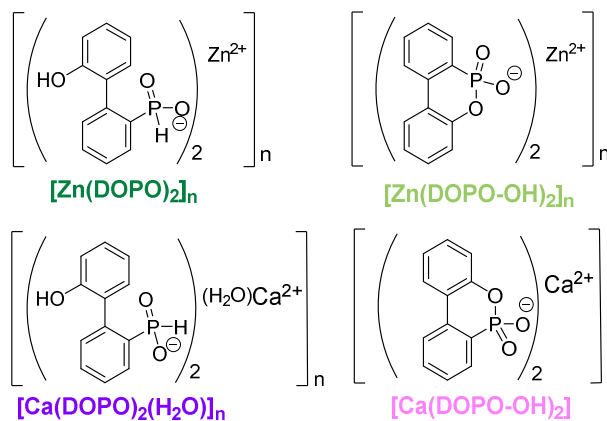


Abbildung 8 Strukturen der Verbindungen $[\text{Zn}(\text{DOPO})_2]_n$, $[\text{Zn}(\text{DOPO-OH})_2]_n$, $[\text{Ca}(\text{DOPO})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ und $[\text{Ca}(\text{DOPO-OH})_2]_n$.

Vom Magnesiumsalz des Metallphosphinates konnten keine Kristalle erhalten werden, jedoch ist das thermische Verhalten dem des korrespondierenden Calciumsalzes vergleichbar (Abbildung 13). Bei beiden Salzen findet ein Abbau bei bereits niedrigen Temperaturen <200 °C statt. Die Kristallstruktur von $[\text{Mg}(\text{DOPO-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ ist in Abbildung 9 dargestellt. $[\text{Mg}(\text{DOPO-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ kristallisiert in einem orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe C 2/c. Das Magnesiumkation ist mit 6 Wassermolekülen koordiniert. Die Wassermoleküle bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den DOPO-Anionen aus, die die Struktur des Komplexes zusätzlich stabilisieren (dargestellt durch die hellblaue gestrichelte Linie). Die Koordinationsverbindung $[\text{Mg}(\text{DOPO-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ besitzt somit keine polymere Struktur. Die aromatischen Ringe der DOPO-OH-Anionen sind gegeneinander um 18,96° verdreht.

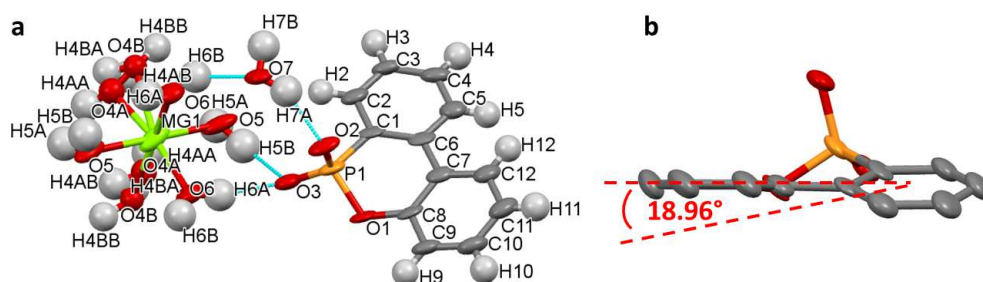


Abbildung 9 Kristallstruktur von $[\text{Mg}(\text{DOPOX})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Das thermische Verhalten von $[\text{Mg}(\text{DOPO-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ ist dem korrespondierenden Calciumsalz sehr ähnlich, weswegen für dieses Calciumsalz eine ähnliche Struktur angenommen wird. Beide Salze zersetzen sich erst bei relativ hohen Temperaturen von über 400 °C. Abbildung 10 zeigt die Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{DOPO})_2(\text{NMI})_2]$, das in einem triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P-1 kristallisiert.

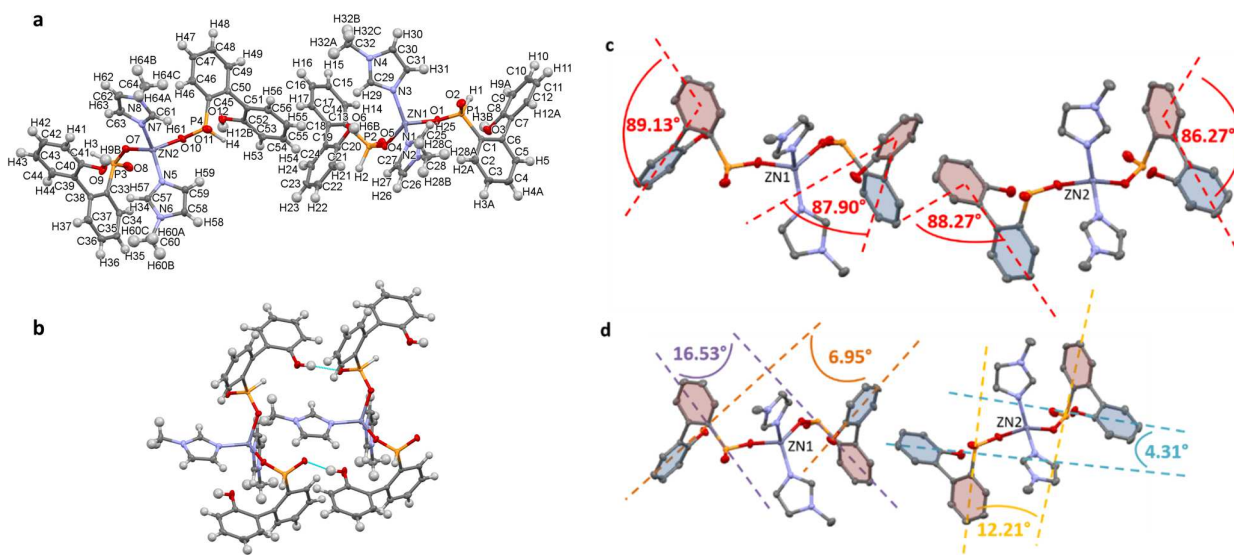


Abbildung 10 Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{DOPO})_2(\text{NMI})_2]$ (a + b) mit hervorgehobenen Ebenen der aromatischen Ringe (c + d).

Alle asymmetrischen Einheiten enthalten verzwilligte Kristalle mit zwei Zink-Kationen, vier DOPO-Liganden und vier *N*-Methylimidazol-Liganden. Die miteinander verzwilligten Kristalle weisen für alle Metall-Sauerstoffbindungen unterschiedliche Bindungslängen auf, die sich nur gering unterscheiden. Die aromatischen Ringe der DOPO-Liganden sind zwischen 86-89° innerhalb der DOPO-Einheit gegeneinander verdreht. Die Phenolringe der DOPO-Einheiten sind mit den Phenylringen der jeweils gegenüberliegenden DOPO-Einheit um 4 und 7° verdreht, wohingegen die anderen aromatischen Ringe um 12 und 17° gegeneinander verdreht sind. In Abbildung 10 zeigt die hervorgehobenen aro-

matischen Ringe in $[\text{Zn}(\text{DOPO})_2(\text{NMI})_2]$ mit den dazugehörigen Winkeln zueinander. Die *N*-Methylimidazol-Liganden, die an dasselbe Zinkatom koordiniert sind, haben einen Winkel von 79° und 77° zueinander.

Tabelle 3 Bindungslängen und –winkel der Koordinationsverbindungen.

Verbindung	$[\text{Zn}(\text{DOPO})_2]_n$	$[\text{Zn}(\text{DOPO-OH})_2]_n$	$[\text{Zn}(\text{DOPO})_2(\text{NMI})_2]$	$[\text{Ca}(\text{DOPO})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$	$[\text{Mg}(\text{DOPO-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$
P1-O1/O2 [Å]	1.504/ 1.523	1.602/ 1.487	1.520/ 1.493 ^[a]	1.514/ 1.490	1.608/ 1.498
M1-O1 [Å]	1.926	-	1.969 ^[b]	2.338	1.995-2.214
M1-O2 [Å]	1.956	1.931	-	2.288	-
P1-C1 [Å]	1.794	1.782	1.801	1.803	1.776
O1-P1-O2 [°]	115.03	104.32	116.17	113.75	116.83
O1-M1-O1 [°]	127.97	-	-	-	_ ^[d]
O1-M1-O4 [°]	-	-	109.88 ^[c]	91.89	_ ^[d]
O2-M1-O5 [°]	-	108.33	-	92.29	_ ^[d]
O2-M1-O2 [°]	112.88	-	-	-	_ ^[d]
O3-M1-O6 [°]	-	113.21	-	-	_ ^[d]
Kristallsystem/ Raumgruppe	O ^[d] / I b a 2	M ^[e] / P 2 ₁ /c	T ^[f] / P - 1	M ^[e] / P 2 ₁	M ^[e] / C 2/c

[a] P2-O4: 1.519 Å; P2-O5: 1.494 Å; P3-O7: 1.506 Å; P3-O8: 1.493 Å; P4-O10: 1.517 Å; P4-O11: 1.492 Å [b] Zn1-O4: 1.929 Å; Zn2-O7: 1.936 Å; Zn2-O10: 1.970 Å [c] O7-Zn2-O10: 108.67° [d] O6-Mg1-O6: 90.15°; O6-Mg1-O5: 86.43°; O5-Mg1-O4A: 79.26°; O5-Mg1-O4B: 96.93°; O4A-Mg1-O4B: 93.64°; O4B-Mg1-O4A: 93.64°; O4A-Mg1-O4A: 79.25°; O4B-Mg1-O5: 96.93°; O4A-Mg1-O5: 79.26°; O5-Mg1-O6: 86.43°; O4B-Mg1-O5: 82.74°; O6-Mg1-O5: 94.00°; O4B-Mg1-O4A: 25.26°; O4A-Mg1-O4B: 25.26° [e] orthorhombisch. [f] monoklin. [g] triklin

In Tabelle 3 sind die Bindungslängen und –winkel der Komplexverbindungen mit Zink, Magnesium und Calcium gelistet. Hinsichtlich der Bindungswinkel der O1-P1-O2-Bindungen weist $[\text{Zn}(\text{DOPO-OH})_2]$ mit 104° den niedrigsten Bindungswinkel gegenüber den anderen Metallverbindungen auf. $[\text{Mg}(\text{DOPO-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ hingegen hat einen Bindungswinkel von 117° . Die Bindungslängen zwischen P1-O1/O2 nehmen mit zunehmender Oxidation des Phosphoratoms zu und liegen bei den Komplexverbindungen im Bereich von $1,490 \text{ \AA}$ ($[\text{Ca}(\text{DOPO})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$) bis $1,608 \text{ \AA}$ ($[\text{Mg}(\text{DOPO-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$).

Die Metallatome sowie die Oxidation des Phosphoratoms der Komplexe beeinflussen die chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR in Lösung und in fester Phase (Abbildung 11).

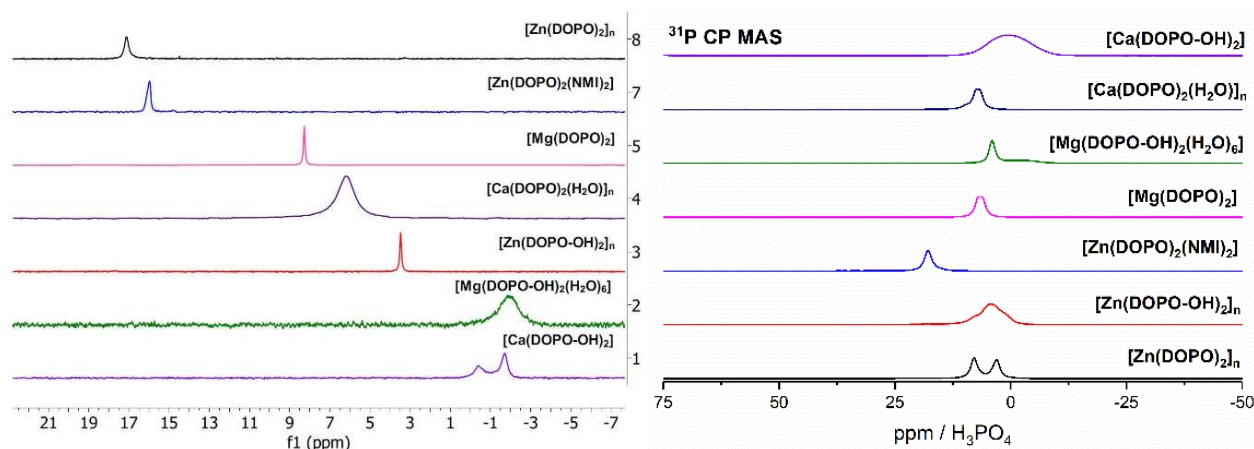


Abbildung 11 ^{31}P -NMR (links, in DMSO-d_6 mit H_2PO_4 als Standard) und ^{31}P CP MAS (mit H_2PO_4 als Standard) Spektren der Komplexverbindungen.

In DMSO-d_6 sowie im Festkörper zeigt sich eine Hochfeldverschiebung in folgender Reihenfolge: $\text{Zn} < \text{Mg} < \text{Ca}$ und $\text{DOPO} < \text{DOPO-OH}$. Die Daten der Spektren sind in Abbildung 11 und Tabelle 4 dargestellt.

Das kationische Potential der Metallionen lässt sich mit dem Quotienten aus Ladung/Ionenradius berechnen und gegen die chemische Verschiebung in Lösung und im Festkörper auftragen (Abbildung 12). Für die Berechnung des kationischen Potentials sind die Ionenradien aus SHANNON *et al.*²⁰³ entnommen. In Lösung findet mit zunehmendem kationischem Potential eine Tieffeldverschiebung statt für die DOPO- und auch die DOPO-OH-Komplexverbindungen. Ähnliche Beobachtungen wurden durch BROW *et al.*²⁰⁴ für Metaphosphatgläser beobachtet. Im ^{31}P CP MAS zeigt sich eine zunehmende Aufspaltung des Signals in folgender Reihenfolge: $\text{Ca} < \text{Mg} < \text{Zn}$. Des Weiteren lässt sich für die DOPO-OH-Komplexe kein klarer Trend für die Korrelation des kationischen Potentials mit der chemischen Verschiebung erkennen. Für die DOPO-Komplexverbindungen sinkt das kationische Potential mit zunehmender Hochfeldverschiebung.

Tabelle 4 ^{31}P -NMR-Verschiebungen der Koordinationsverbindungen.

Verbindung	^{31}P -NMR Verschiebung in DMSO-d6 [ppm]	^{31}P CP MAS Verschiebung (10 kHz spinning bei RT) [ppm]
$[\text{Zn}(\text{DOPO})_2]_n$	17,3 (s)	9,7; 7,4; 6,8
$[\text{Zn}(\text{DOPO-OH})_2]_n$	3,51 (s)	7,0; 6,2
$[\text{Zn}(\text{DOPO})_2(\text{NMI})_2]$	16,63 (s)	8,0; 3,1
$[\text{Ca}(\text{DOPO})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$	6,32 (bs)	7,4; 6,8
$[\text{Ca}(\text{DOPO-OH})_2]$	-0,37; -1,75 (bs)	4,1; -2,6
$[\text{Mg}(\text{DOPO})_2]$	9,84 (s)	7,5; 4,3; 1,0
$[\text{Mg}(\text{DOPO-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$	-1,84 (bs)	9,7; 7,4; 6,8

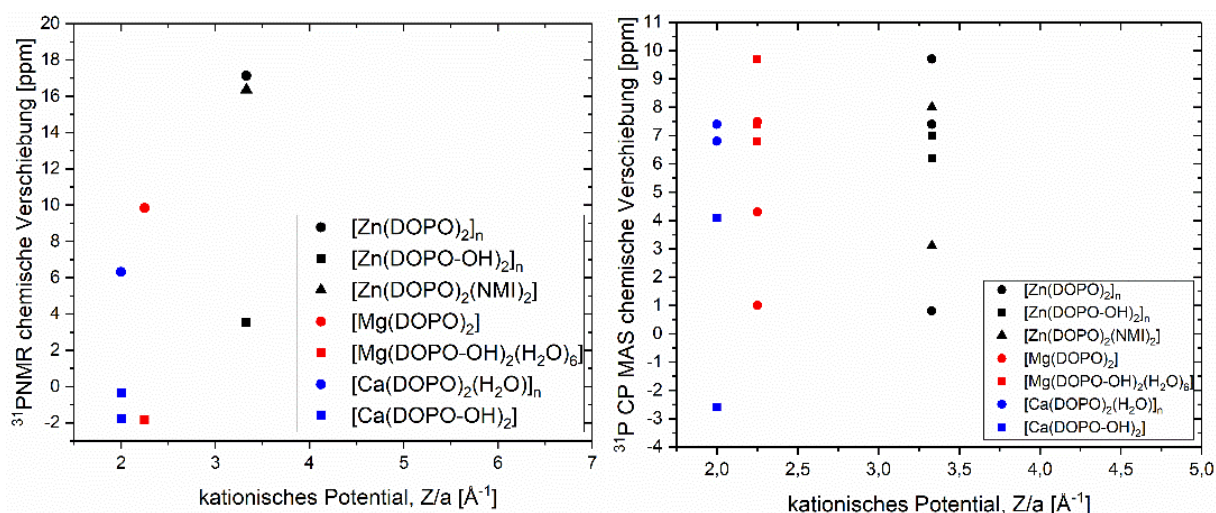


Abbildung 12 Korrelation zwischen dem kationischen Potential der Komplexverbindungen mit der chemischen Verschiebung in Lösung (links) und im Festkörper (rechts).

Das thermische Verhalten unter Stickstoffatmosphäre und unter Luftatmosphäre ist in Abbildung 13 dargestellt. Es ergeben sich keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Zersetzung unter Stickstoff- und Luftatmosphäre. Allgemein verbleiben bei 700 °C hohe Rückstände von 35-73% (Tabelle 5 und Tabelle 6), wobei die thermische Stabilität der DOPO-OH-Komplexverbindungen höher ist als bei den korrespondierenden DOPO-Verbindungen.

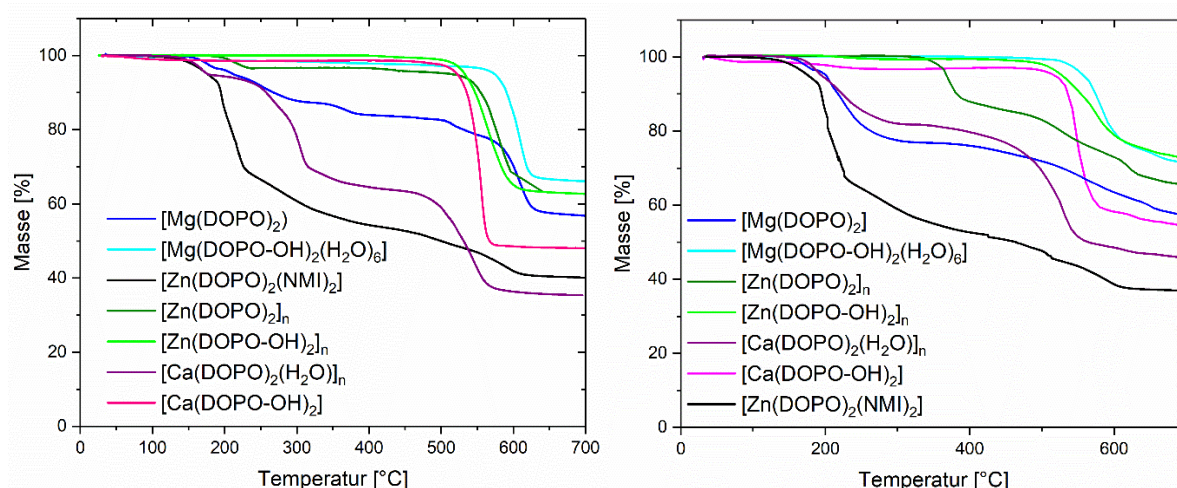


Abbildung 13 TGA von verschiedenen Metallphosphinaten und –phosphonaten von 35-700 °C bei 10 K/min unter Stickstoff- (links) und Luftatmosphäre (rechts).

Tabelle 5 Thermische Eigenschaften der Koordinationsverbindungen unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min.

Verbindung	T _{2%} [°C]	T _{5%} [°C]	Rückstand bei 700 °C [%]
[Zn(DOPO) ₂] _n	206	388	62
[Zn(DOPO-OH) ₂] _n	515	533	63
[Zn(DOPO) ₂ (NMI) ₂]	152	176	40
[Ca(DOPO) ₂ (H ₂ O)] _n	157	177	35
[Ca(DOPO-OH) ₂]	481	522	48
[Mg(DOPO) ₂]	174	212	57
[Mg(DOPO-OH) ₂ (H ₂ O) ₆]	370	574	66

Tabelle 6 Thermische Eigenschaften der Koordinationsverbindungen unter Luftatmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min.

Verbindung	T _{2%} [°C]	T _{5%} [°C]	Rückstand bei 700 °C [%]
[Zn(DOPO) ₂] _n	355	364	66
[Zn(DOPO-OH) ₂] _n	498	524	73
[Zn(DOPO) ₂ (NMI) ₂]	136	176	37
[Ca(DOPO) ₂ (H ₂ O)] _n	176	193	45
[Ca(DOPO-OH) ₂]	181	514	54
[Mg(DOPO) ₂]	163	201	57

Um das thermische Verhalten näher zu untersuchen, wurden die Komplexverbindungen unter Luftatmosphäre bei 600 °C getempert und anschließend die Rückstände mittels ³¹P CP MAS und ¹³C CP MAS untersucht und mit den entsprechenden Phosphaten Mg₃(PO₄)₂, Ca₃(PO₄)₂ und Zn₃(PO₄)₂ verglichen (Abbildung 14 und Tabelle 7).

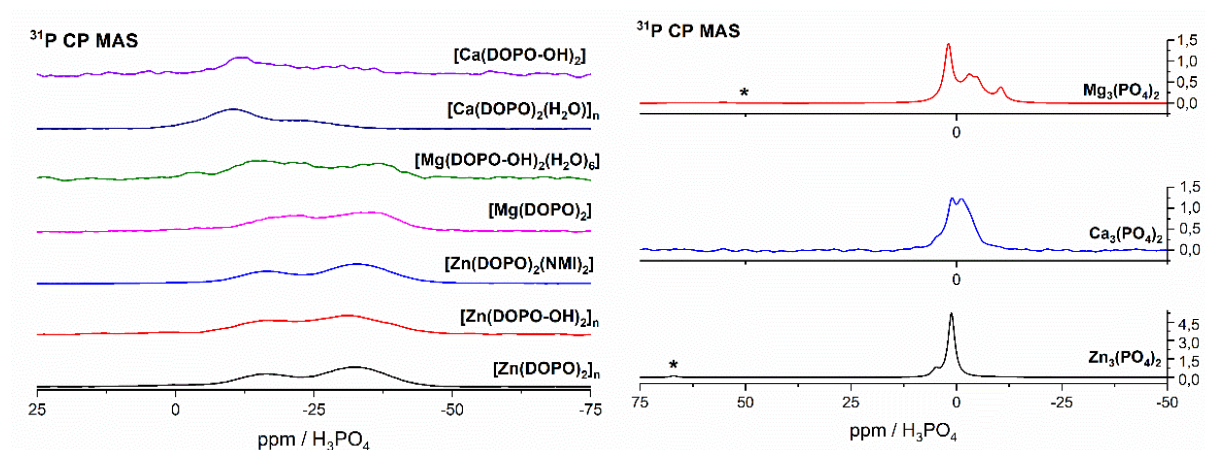


Abbildung 14 ³¹P CP MAS Spektren der thermisch behandelten Komplexverbindungen (600 °C) (links) und der korrespondierenden Phosphate Mg₃(PO₄)₂, Ca₃(PO₄)₂ und Zn₃(PO₄)₂ (rechts).

Tabelle 7 ³¹P CP MAS Verschiebungen der Komplexverbindungen nach der thermischen Behandlung bei 600 °C sowie der Phosphate Mg₃(PO₄)₂, Ca₃(PO₄)₂ und Zn₃(PO₄)₂.

Verbindung	³¹ P CP MAS Verschiebung (10 kHz spinning bei RT) [ppm]
[Zn(DOPO) ₂] _n	-18,2; -33,6
[Zn(DOPO-OH) ₂] _n	-17,8; -31,0
[Zn(DOPO) ₂ (NMI) ₂]	-18,2; -32,4
[Ca(DOPO) ₂ (H ₂ O)] _n	-20,7; -34,8
[Ca(DOPO-OH) ₂]	-15,8; -35,7
[Mg(DOPO) ₂]	-10,5; -22,1
[Mg(DOPO-OH) ₂ (H ₂ O) ₆]	-11,8; -29,2
Mg ₃ (PO ₄) ₂	1,9; -3,2; -4,7; -10,4
Ca ₃ (PO ₄) ₂	1,2; -1,2

Man erkennt, dass die Hauptprodukte der thermisch behandelten Proben nicht die entsprechenden Phosphate sind, zumal die TGA-Ergebnisse zeigen, dass die Menge an Rückstand dafür deutlich zu hoch wäre. In Abbildung 15 ist beispielhaft ein ^{13}C CP MAS Spektrum abgebildet, das zeigt, dass die Rückstände DOPO-basierte Derivate enthalten. Somit ist die Zersetzung zum entsprechenden Phosphat bei 700°C noch nicht abgeschlossen.

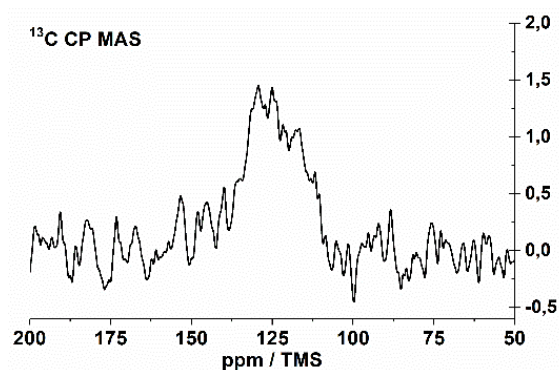


Abbildung 15 ^{13}C CP MAS von $[\text{Zn}(\text{DOPO})_2(\text{NMI})_2]$ nach der thermischen Behandlung bei 600°C .

Die Zersetzung der Komplexverbindungen wurde mittels TDMS untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 16 und Abbildung 17 dargestellt. Die Zersetzung von DOPO und DOPO-basierten Phosphonaten wurde bereits eingehend in der Literatur²⁰⁵⁻²⁰⁸ untersucht.

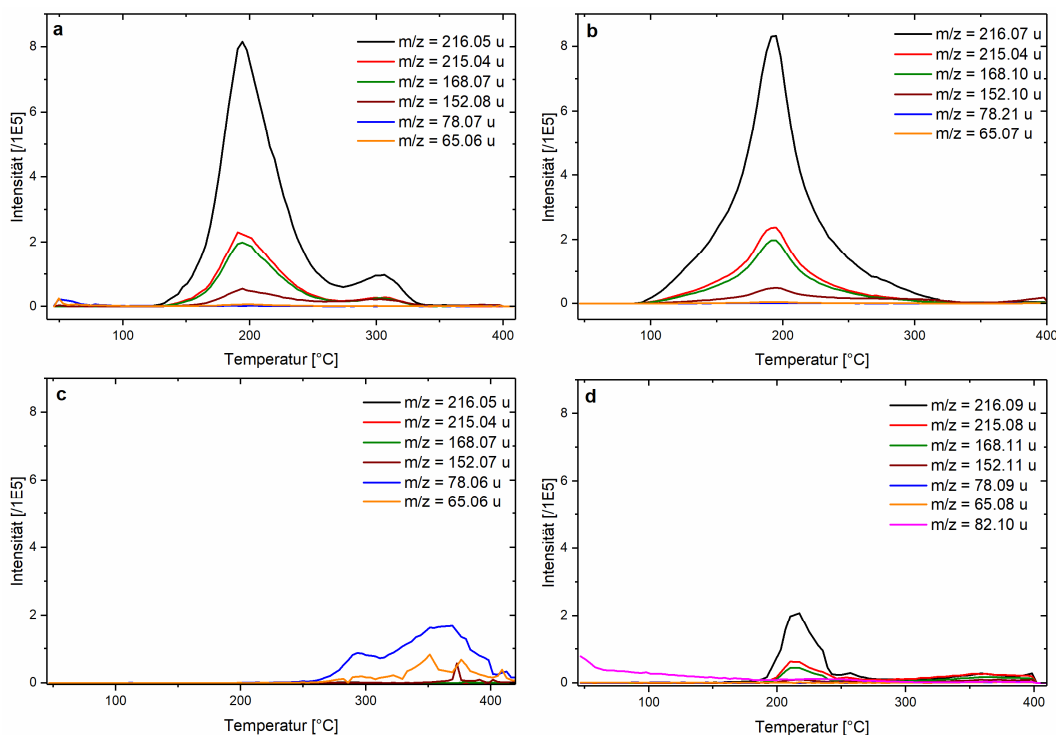


Abbildung 16 TDMS-Diagramme von $[\text{Ca}(\text{DOPO})_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ (a), $[\text{Mg}(\text{DOPO})_2]$ (b), $[\text{Zn}(\text{DOPO})_2]_n$ (c) und $[\text{Zn}(\text{DOPO})_2(\text{NMI})_2]$ (d) im Temperaturbereich 40-400 °C mit einer Heizrate von 25 K/min unter Vakuum.

Bei DOPO setzt die Fragmentierung zum $[\text{DOPO-H}]$ -Fragment durch homolytische Spaltung der P-H-Bindung ein. Durch die Bildung des Dibenzofurans unter Abspaltung eines PO-Fragments können sich die Radikale stabilisieren. Dieser Zersetzungsmechanismus wurde bereits durch DFT-Berechnungen bestätigt.^{207, 209}

Die wichtigsten Fragmente sind in Abbildung 18 dargestellt. Bei den DOPO-Komplexen $[\text{Ca}(\text{DOPO})_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ und $[\text{Mg}(\text{DOPO})_2]$ erkennt man die typischen Zersetzungsprodukte des DOPO-Fragments ($m/z = 216,04$ u), des DOPO[-H]-Fragments ($m/z = 215,03$ u) und des Dibenzofurans ($m/z = 168,06$ u). Die relativ niedrigen Zersetzungstemperaturen der beiden Komplexe führt dazu, dass man diese Zersetzungsprodukte mit hoher Intensität detektieren kann. Bei $[\text{Zn}(\text{DOPO})_2]_n$, das unter Temperatureinwirkung zu $[\text{Zn}(\text{DOPO-OH})_2]_n$ oxidiert wird, und $[\text{Zn}(\text{DOPO})_2(\text{NMI})_2]$ sind die Fragmente DOPO, DOPO[-H] und das Dibenzofuran nur mit geringer Intensität detektierbar. Bei $[\text{Zn}(\text{DOPO})_2(\text{NMI})_2]$ kann zusätzlich noch die Freisetzung des N-Methylimidazols ($m/z = 82,10$ u) bestimmt werden. Bei $[\text{Ca}(\text{DOPO-OH})_2]$, $[\text{Mg}(\text{DOPO-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ und $[\text{Zn}(\text{DOPO-OH})_2]_n$ werden hauptsächlich nur Fragmente detektiert, die aus einer aromatischen Struktur stammen ($m/z = 78,05$ u und $m/z = 65,04$ u). Dies hängt unter anderem auch mit der höheren Zersetzungstemperatur zusammen, da die typischen DOPO-Zersetzungsfragmente erst im letzten Temperaturbereich der Messung in geringer Intensität detektiert werden.

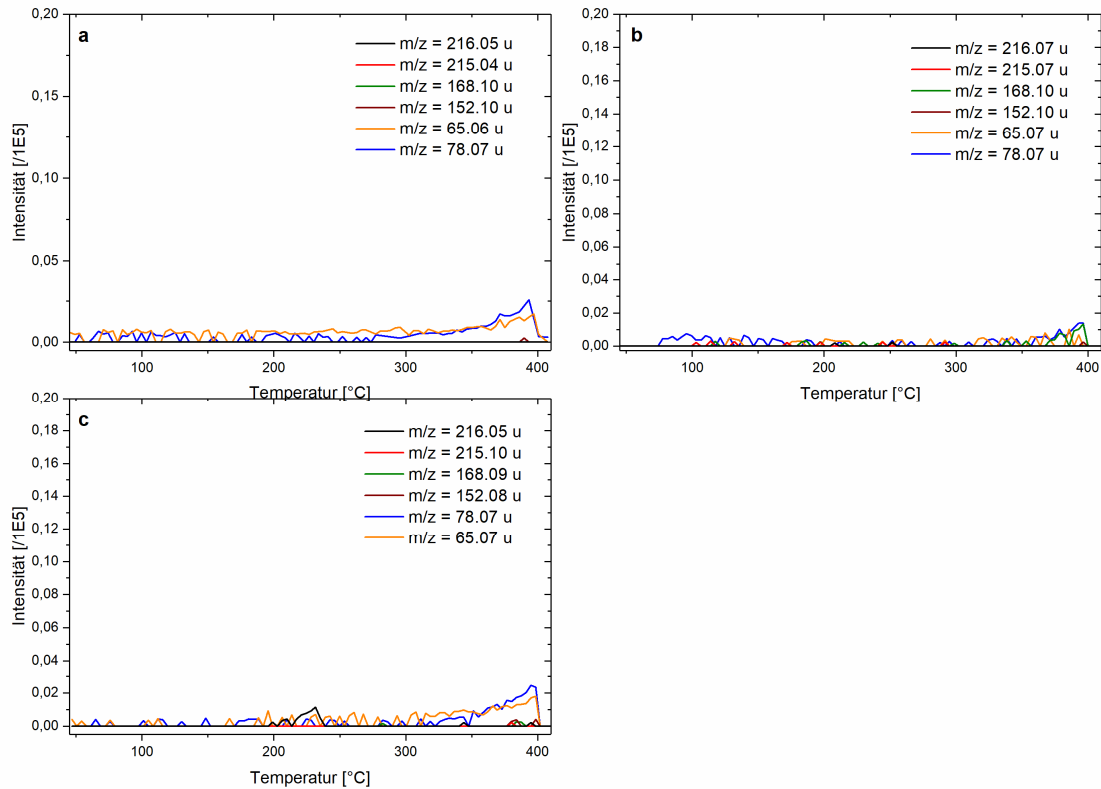


Abbildung 17 TDMS-Diagramme von [Ca(DOPO-OH)₂] (a), [Mg(DOPO-OH)₂(H₂O)₆] (b) und [Zn(DOPO-OH)₂]_n (c) im Temperaturbereich 40-400 °C mit einer Heizrate von 25 K/min unter Vakuum.

Die hergestellten Komplexverbindungen eignen sich aufgrund der hohen Thermostabilität nicht für den Flammenschutz von PET-Anwendungen. Dennoch sind die Erkenntnisse über den potenziellen Wirkmechanismus interessant für Polymere, die sich bei höheren Temperaturen zersetzen.

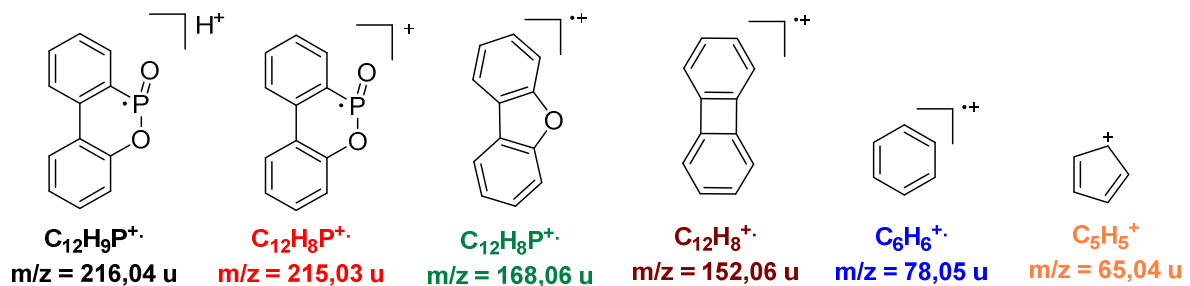


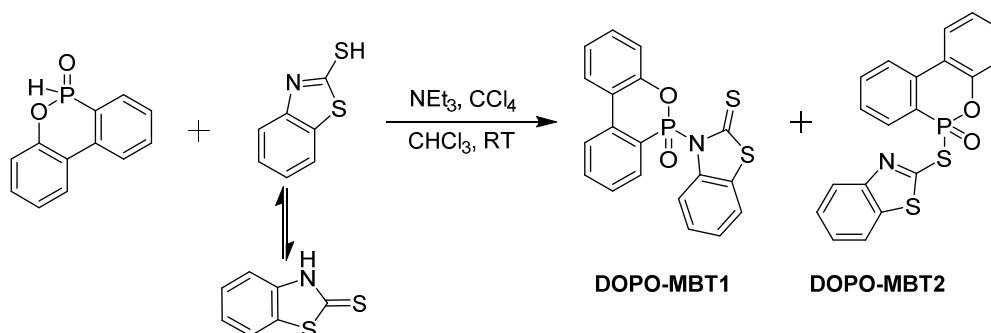
Abbildung 18 Fragmente, die aus der Zersetzung von DOPO und DOPO-Derivaten entstehen.

4.2. Phosphorhaltige Harnstoff- und Thioharnstoff-Derivate als Flammenschutzmittel

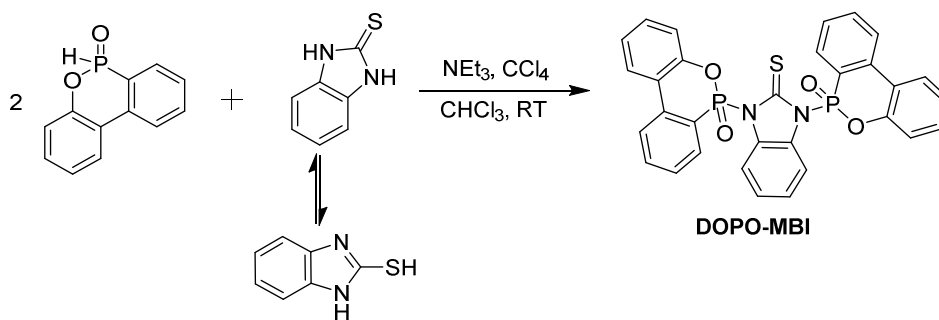
Benzothiazole, Disulfide und Sulfenamide sind bereits als Flammenschutzmittel und als Synergisten in diversen Polymersystemen bekannt.^{116, 133, 210} Ein Synergismus zwischen phosphorhaltigen und stickstoffhaltigen Substanzen im Flammschutz ist bereits literaturbekannt.^{86, 148, 211, 212} Eine Strategie, phosphor- sowie stickstoffhaltige Gruppen in einem Molekül zu erhalten, ist die Atherton-Todd-Synthese

von z.B. DOPO und Aminen. Vergleichbare Amid- und Harnstoffderivate wurden ebenfalls beschrieben.^{202, 213} Die Thioharnstoffe sowie Mercaptobenzimidazol und Mercaptobenzothiazol sind durch einen aromatischen Ring fixiert und verfügen über eine höhere thermische Stabilität als entsprechende Harnstoffderivate. Sowohl Mercaptobenzimidazol als auch Mercaptobenzothiazol unterliegen einer Tautomerie, sodass das Phosphoratom des DOPOs entweder mit dem Stickstoffatom oder mit dem Schwefelatom im Rahmen einer Atherton-Todd-Reaktion reagieren kann (Schema 8 und Schema 9). Beim Mercaptobenzimidazol liegt das Tautomeren-Gleichgewicht auf der Seite des Thions, da die C-S-Bindung mit $1,6718 \text{ \AA}^{214}$ der Länge einer C-S-Doppelbindung entspricht. Beim Mercaptobenzothiazol ist die C-S-Bindung mit $1,662 \text{ \AA}^{215}$ etwas länger, sodass das Gleichgewicht im Vergleich zum Mercaptobenzimidazol mehr auf der Seite des Thiols ist.

Das Mercaptobenzimidazol wird selektiv an den Stickstoffatomen phosphoryliert, wohingegen das Mercaptobenzothiazol ein Gemisch sowohl aus phosphoryliertem exozyklischen Schwefelatom als auch phosphoryliertem endozyklischen Stickstoffatom liefert. Dies lässt sich sehr gut im ^{31}P -NMR unterscheiden, da P-N-Bindungen der Thioharnstoff-Derivate ein Signal bei ca. 7 ppm verursachen, wohingegen eine P-S-Bindung mit ca. 30 ppm tieffeldverschoben sind. Dies kann man anhand der Reaktionslösung von DOPO-MBT1/DOPO-MBT2 in Abbildung 19 erkennen. Als oxidiertes Nebenprodukt der Atherton-Todd-Reaktion ist bei ca. 0 ppm das Dublett des DOPO-Säureanhydrides zu erkennen. In Abbildung 19 sind ^{31}P -NMR-Spektren aus der Reaktionslösung nach 0 min, 5 min, 2 h und 24 h dargestellt. Das Spektrum bei 0 min ist vor der Zugabe der Base Triethylamin aufgenommen und zeigt nur bei 15,17 ppm ein Signal von DOPO. Kurz nach der Basenzugabe zeigt sich die Bildung des DOPO-Cl (5 min) bei 19,36 ppm. Nach 2 h Reaktionszeit wird sich die Bildung des DOPO-MBT1 (7,73 ppm) und DOPO-MBT2 (30,23 ppm) im Verhältnis 9:1 detektiert. Nach 24 h ist kein Zwischenprodukt (DOPO-Cl) mehr erkennbar und das Verhältnis von DOPO-MBT1 zu DOPO-MBT2 liegt bei 1:1,5. Somit erfolgt die Bildung des Reaktionsproduktes mit der P-S-Bindung schneller als jenes mit der P-N-Bindung. Weder DOPO-MBT1 noch DOPO-MBT2 waren gegenüber einer leicht sauren oder basischen Aufarbeitung, die für die Abtrennung des DOPO-Säureanhydrides nötig ist, stabil.



Schema 8 Syntheseroute von DOPO-MBT1 und DOPO-MBT2.



Schema 9 Syntheseroute von DOPO-MBI.

Bei der Reaktion von DOPO mit Mercaptobenzimidazol im Rahmen einer Atherton-Todd-Reaktion (Abbildung 20) bildet sich zunächst das einfach substituierte Produkt bei 6,98 ppm und anschließend das zweifach substituierte Produkt bei 6,69 ppm. Nach 1 h Reaktionszeit haben sich 18,44% einfach substituiertes DOPO-MBI und 8,15% zweifach substituiertes DOPO-MBI gebildet. Nach 2 h wurde 10,69% einfach substituiertes DOPO-MBI und 24,52% zweifach substituiertes DOPO-MBI detektiert. DOPO-MBI (6,69 ppm) kann innerhalb von 24 h mit DMSO zu DOPO-Säure (5,87 ppm) oxidiert werden.

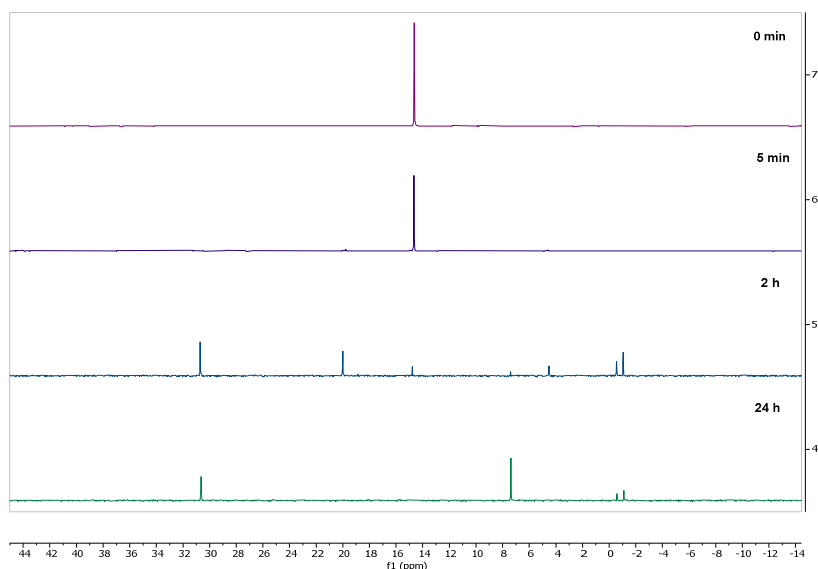


Abbildung 19 ^{31}P NMR-Spektrum aus der Reaktionslösung von DOPOMBT1/DOPOMBT2 nach 0 min, 5 min, 2 h und 24 h in CDCl_3 .

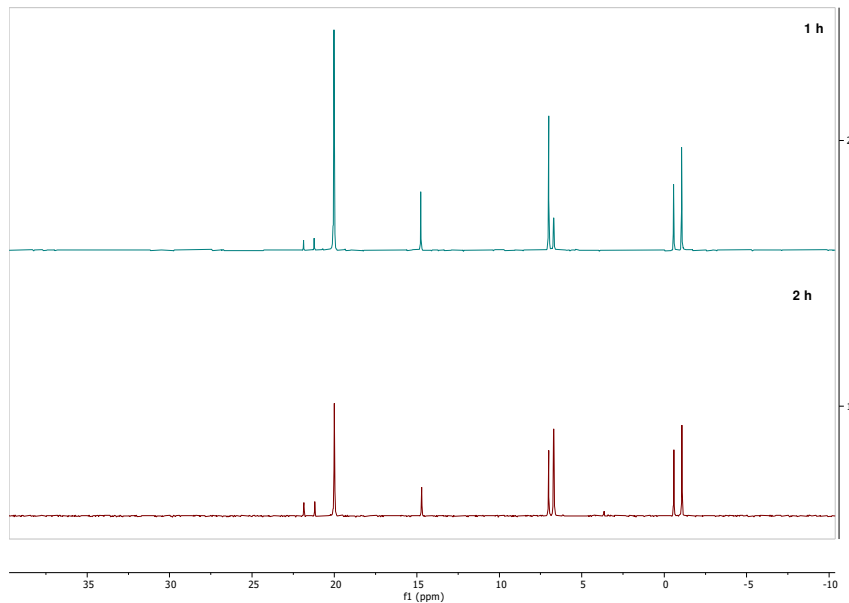


Abbildung 20 ^{31}P NMR-Spektrum aus der Reaktionslösung von DOPO-MBI nach 1 h und 2 h in CDCl_3 .

Abbildung 21 zeigt die Kristallstruktur von DOPO-MBI mit einem Chloroform-Molekül pro Elementarzelle. Das Molekül besitzt eine hohe Symmetrie. DOPO-MBI kristallisiert in einem orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe $Pnma$. Die Ringebenen des 6- und 5-Ringes in der Mercaptobenzimidazol-Einheit sind mit $0,83^\circ$ nahezu parallel. Die aromatischen Ringe innerhalb einer DOPO-Einheit sind um $4,48^\circ$ gegeneinander verdreht und die zwei DOPO-Substituenten stehen in einem Winkel von $45,96^\circ$ zueinander (Abbildung 21b) und sind in Distanzen von minimal $3,874 \text{ \AA}$ (C7...C7) und maximal $8,772 \text{ \AA}$ (C14...C14) lokalisiert. Die Struktur wird durch intramolekulare π - π -Wechselwirkungen (π -stacking) stabilisiert. π - π -Wechselwirkungen sind dann begünstigt, wenn sich die beteiligten π -Systeme parallel oder T-förmig ($\text{C-H}\cdots\pi$) zueinander anordnen.^{216, 217}

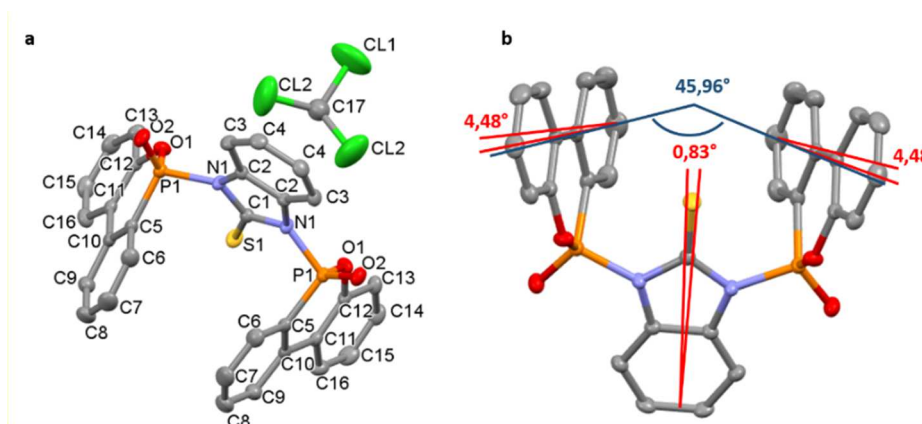


Abbildung 21 Kristallstruktur von DOPO-MBI mit einem Chloroform-Molekül pro Elementarzelle (a) und mit eingezeichneten Winkeln der Ringebenen zueinander (b). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

In Tabelle 8 sind die wichtigsten Bindungslängen und –winkel der Verbindung DOPO-MBI gelistet. Die Bindungslänge der S1-C2-Doppelbindung ist mit 1,6389 Å kürzer als eine S-C-Einfachbindung und entspricht der Bindungslänge der S-C-Bindung im Mercaptobenzimidazol in der Literatur mit 1,678 Å²¹⁴, da das Thion die bevorzugte Tautomerenform ist. Aufgrund des 5-Ringes ist der Winkel von C1-N1-C2 mit 109,38° geringer als die Winkel C1-N1-P1 mit 123,55° und P1-N1-C2 mit 124,68°.

Tabelle 8 Wichtigste Bindungslängen und –winkel der Verbindung DOPO-MBI.

Bindungen/Bindungswinkel	DOPO-MBI
S1-C2 [Å]	1,6389
P1-O1 [Å]	1,5744
P1-O2 [Å]	1,4612
P1-N1 [Å]	1,7082
P1-C5 [Å]	1,7602
P1-N1-C1 [°]	123,55
O1-P1-O2 [°]	114,04
O1-P1-N1 [°]	103,41
O1-P1-C5 [°]	105,47
O2-P1-N1 [°]	108,25
O2-P1-C5 [°]	117,68
N1-P1-C5 [°]	106,86
P1-O1-C12 [°]	126,10
S1-C1-N1 [°]	126,67
Kristallsystem/ Raumgruppe	O ^[a] / <i>Pnma</i>

[a] orthorhombisch

In Abbildung 22 sind weitere Harnstoff- und Thioharnstoff-Derivate dargestellt, die mittels Atherton-Todd-Reaktion (DOPO-DMU und DOPO-DMTU) und einer Substitutionsreaktion (MBIF-Ph₂PO) hergestellt wurden. MBIF-Ph₂PO wurde im Rahmen einer Bachelorthesis von Tim Neumann hergestellt.²¹⁸ Bei DOPO-DMU und DOPO-DMTU wurde mittels einer Atherton-Todd-Reaktion lediglich eine einfache Substitution erreicht, sodass eine freie NH-Gruppe im Molekül verbleibt. Die Zweitsub-

stitution war aus sterischen Gründen nicht erfolgreich, da die Stickstoffatome des Mercaptobenzimidazols in einem 5-Ring fixiert sind und somit eine räumliche Anordnung vorgegeben ist. MBIF wurde zunächst mittels Addition von Mercaptobenzimidazol an Formaldehyd addiert. Anschließend konnte die Hydroxygruppe des Thibenzazolins mit Chlorodiphenylphosphinoxid zu MBIF-Ph₂PO phosphoryliert werden.

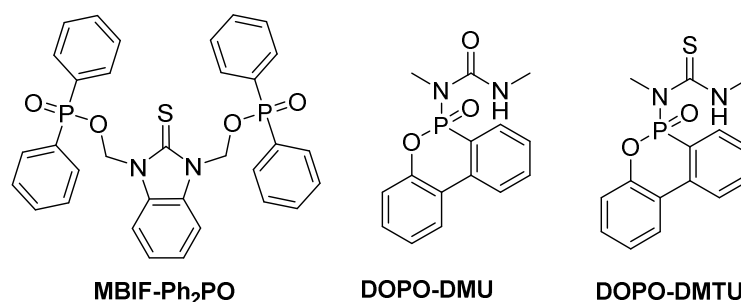


Abbildung 22 Harnstoff- und Thioharnstoff-Derivate MBIF-Ph₂PO, DOPO-DMU und DOPO-DMTU.

MBIF-Ph₂PO besitzt keine freien NH-Gruppen, sodass dieses für die Einarbeitung in PET geeignet ist. Die TGA von MBIF-Ph₂PO ist in Abbildung 23 dargestellt und zeigt einen Rückstand von 24% bei 700 °C unter Stickstoffatmosphäre. Dieser hohe Rückstand ist auf die aromatenreiche Struktur zurückzuführen und ist ein Hinweis auf eine mögliche Festphasenaktivität. Bei der Verarbeitungstemperatur von PET (270 °C) tritt ein Gewichtsverlust von 3% auf.

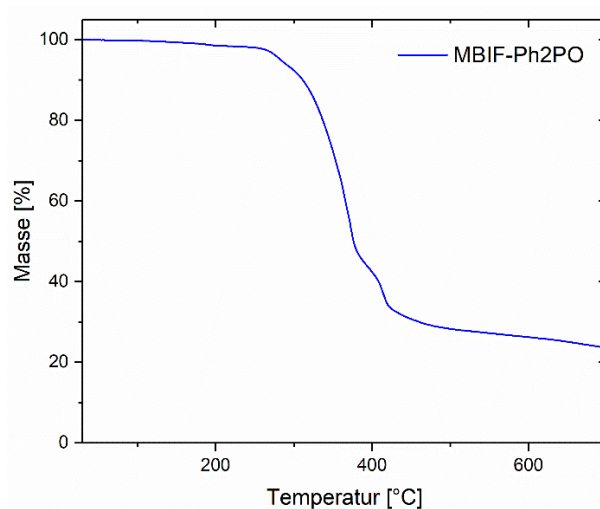
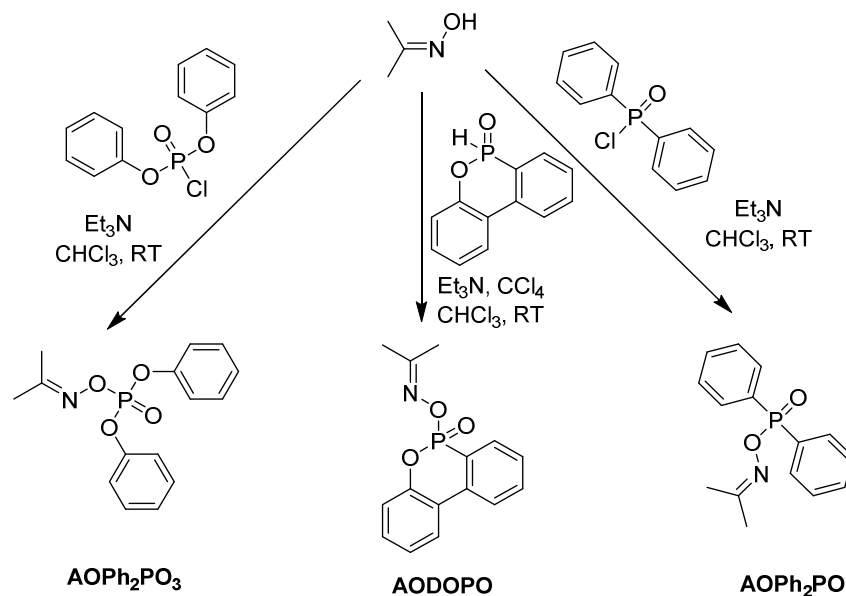


Abbildung 23 TGA von MBIF-Ph₂PO von 35-700 °C bei 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.

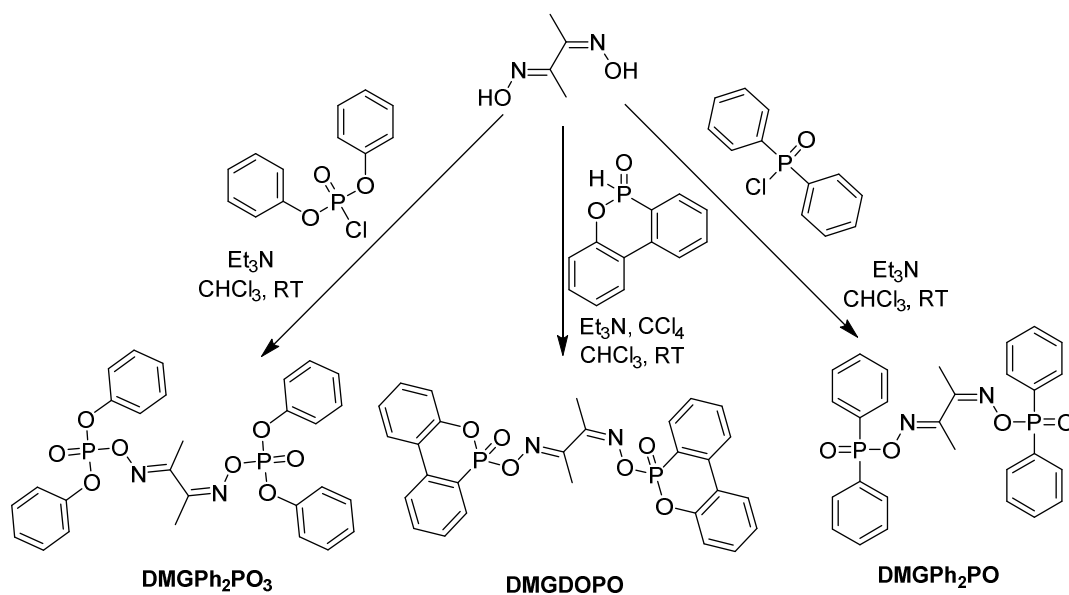
4.3. Phosphorhaltige Oxime als Flammenschutzmittel

Oxime und deren Derivate sind bereits als Radikalbildner und Antioxidantien in der Literatur^{130, 219-223} bekannt. In Schema 10 und Schema 11 sind die Syntheserouten verschieden phosphorylierter Oxime dargestellt, die unterschiedliche Phosphorgehalte sowie eine unterschiedliche Substitution am Phosphoratom aufweisen.



Schema 10 Darstellung der Oxime AOPh₂PO₃, AODOPO und AOPh₂PO ausgehend von Acetonoxim.²²⁴

Die in diesem Kapitel beschriebenen Oxime wurden im Rahmen einer Bachelorthesis von Adrian Baumunk hergestellt.²²⁴ Als Oxime wurden Acetonoxim sowie Dimethylglyoxim verwendet, bei letzterem kann durch zwei funktionelle Gruppen ein höherer Phosphorgehalt (Tabelle 9) erreicht werden und ein weiterer möglicher Bindungsbruch zur Radikalbildung beitragen.



Schema 11 Darstellung der Oxime DMGPh₂PO₃, DMGDOPO und DMGPh₂PO ausgehend von Dimethylglyoxim.²²⁴

Tabelle 9 Berechnete Phosphorgehalte der verschiedenen hergestellten Oxime.

Verbindung	Phosphorgehalt berechnet [%]
AOPh ₂ PO ₃	10,15
AODOPO	10,78
AOPh ₂ PO	11,33
DMGPh ₂ PO ₃	10,67
DMGDOPO	11,38
DMGPh ₂ PO	11,99

Von DMGPh₂PO, DMGDOPO, AODOPO und DMGPh₂PO₃ wurden Kristalle erhalten. Tabelle 10 gibt einen Überblick über die wichtigsten Bindungswinkel und -längen der vermessenen Kristalle. DMGPh₂PO und DMGDOPO kristallisieren mit jeweils zwei bzw. einem Chloroform-Molekül in der Elementarzelle. DMGPh₂PO kristallisiert im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P-1. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 24a dargestellt. Die Struktur weist eine hohe Symmetrie auf, sodass die Bindungswinkel und -längen der Ph₂PO-Einheiten identisch sind. Die aromatischen Ringe einer Ph₂PO-Einheit stehen im Winkel von 85,20° zueinander (Abbildung 24b). Die Ebenen der aromatischen Ringe sind 0,349 Å und 8,154 Å zur jeweils gegenüberliegenden Ph₂PO-Einheit entfernt. Zwischen den Ebenen der aromatischen Ringe, die auf einer Linie mit der Dimethylglyoxim-Einheit lie-

gen, befinden sich die zwei C-1-Atome der Dimethylglyoxim-Einheit. Die Länge der P-O-Doppelbindung ist im DMGPh₂PO am kürzesten und nimmt mit steigendem Sauerstoffgehalt in der chemischen Umgebung des Phosphoratoms in folgender Reihenfolge zu:



Die Bindungswinkel des Phosphoratoms liegen im Bereich von 98,74° bis 116,47° (C3-P1-O1: 98,74°; O1-P1-C9: 105,04°; C9-P1-C3: 108,71°; O2-P1-C9: 112,04°; C3-P1-O2: 114,65°; O1-P1-O2: 116,47°) und zeigen eine verzerrte tetraedrale Anordnung.

Die Kristallstruktur von DMGDOPO ist in Abbildung 25a dargestellt. DMGDOPO kristallisiert monoklin mit der Raumgruppe P2_{1/n}. Die Struktur ist nicht symmetrisch und kein Bindungswinkel oder Bindungslänge sind identisch mit der gegenüberliegenden DOPO-Einheit. Die zwei aromatischen Ringe innerhalb einer DOPO-Einheit sind um 8,08° bzw. 12,29° gegeneinander verdreht (Abbildung 25b). Die Ebenen dieser aromatischen Ringe nehmen zu den aromatischen Ringen der gegenüberliegenden DOPO-Einheit Winkel von 28,27° und 31,93° (Phosphorsubstituierter Ring) ein (Abbildung 25c). Die Bindungswinkel des Phosphoratoms liegen im Bereich von 103,84° bis 117,20° (C12-P1-O3: 103,84°; O3-P1-O1: 105,35°; O1-P1-O4: 108,16°; O1-P1-C12: 109,41°; O4-P1-O3: 112,23°; O4-P1-C12: 117,20°) bzw. 104,08° bis 116,86° (O5-P2-O2: 104,08°; C24-P2-O5: 104,88°; O6-P2-O2: 107,53°; O2-P2-C24: 108,61°; O5-P2-O6: 114,08°; O6-P2-C24: 116,86°) und liegen somit höher als im Phosphinat DMGPh₂PO.

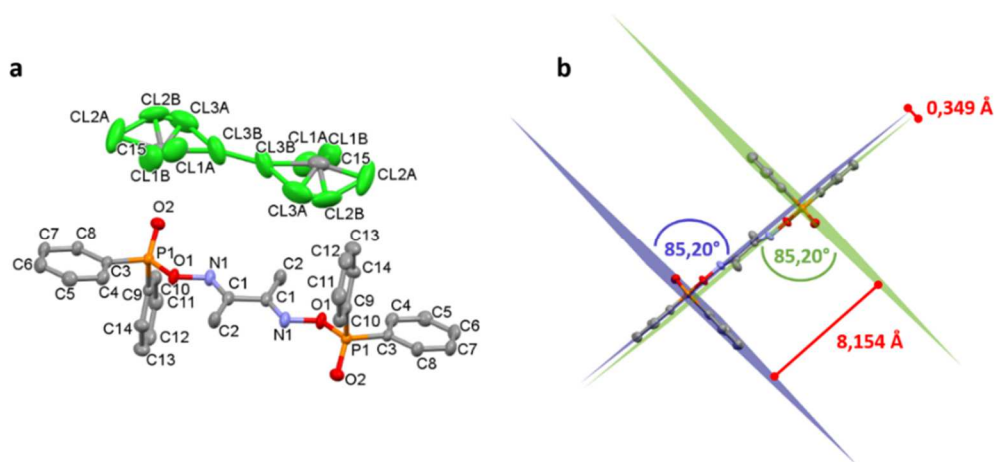


Abbildung 24 Kristallstruktur von DMGPh₂PO in der Elementarzelle (a) und mit hervorgehobenen Winkeln und Abständen der Ringebenen zueinander (b). Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht wegen ausgeblendet. In b wurden die Chloroform-Moleküle ausgeblendet.

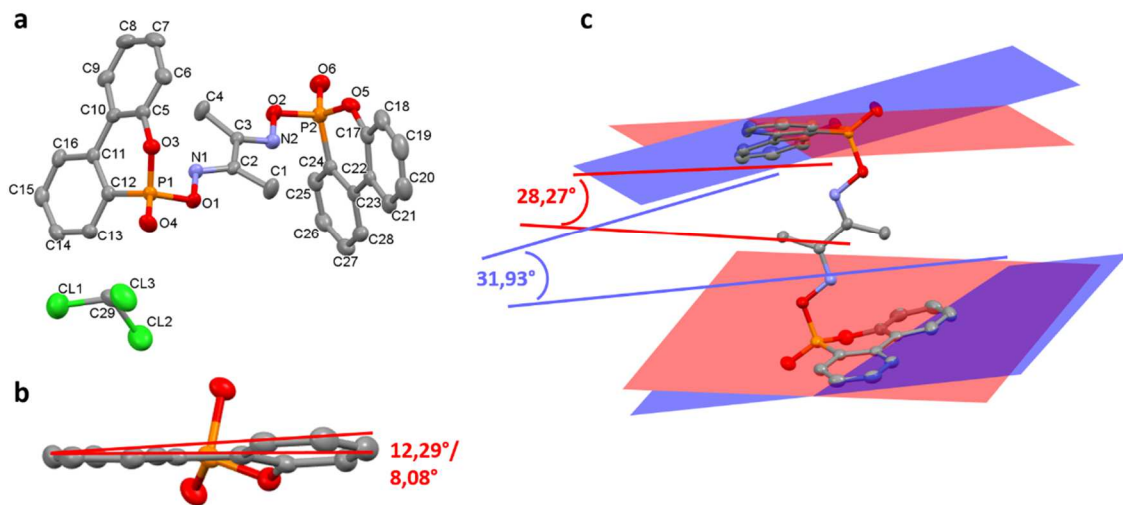


Abbildung 25 Kristallstruktur von DMGDOPO (a) mit hervorgehobenen Ebenen der aromatischen Ringe innerhalb einer DOPO-Einheit (a) und zwischen zwei DOPO-Einheiten in einem Molekül (c). Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht wegen ausgeblendet.

Die Kristallstruktur von AODOPO veranschaulicht Abbildung 26a. AODOPO kristallisiert triklin mit der Raumgruppe P-1. Die Kristalle sind verzwillingt und die Bindungslängen und -winkel sind in beiden AODOPO in der Elementarzelle unterschiedlich.

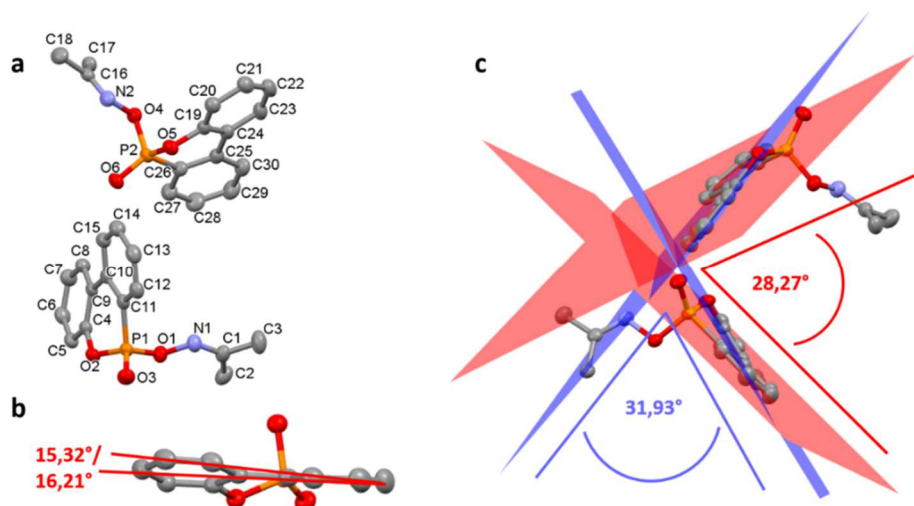


Abbildung 26 Kristallstruktur von AODOPO (a) mit hervorgehobenen Ebenen der aromatischen Ringe innerhalb einer DOPO-Einheit (a) und zwischen zwei DOPO-Einheiten in einem Molekül (c). Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht wegen ausgeblendet.

Die aromatischen Ringe in den DOPO-Einheiten sind mit $15,32^\circ$ und $16,21^\circ$ stärker gegeneinander verdreht (Abbildung 26b) als in DMGDOPO, was an den kürzeren Abständen der DOPO-Einheiten im AODOPO als im DMGDOPO begründet ist. Im DMGDOPO sind die C-Atome der Ringe zwischen

8,621 Å und 10,209 Å in paralleler Anordnung voneinander entfernt, wohingegen die DOPO-Einheiten T-förmig angeordnet sind und Abstände von 4,874 Å bis zu 5,832 Å zueinander haben. Die aromatischen Ringe der DOPO-Einheiten nehmen Winkel von 70,05° und 80,00° zueinander ein (Abbildung 26c). Die Bindungswinkel des Phosphoratoms in AODOPO betragen 98,76° bis zu 116,42° (O1-P1-O2: 98,76°; O2-P1-C11: 103,54°; C11-P1-O1: 108,72°; O3-P1-O2: 112,64°; O3-P1-O1: 114,80°; C11-P1-O3: 116,42°) und 100,75° bis zu 117,85° (C26-P2-O4: 100,75°; O5-P2-C26: 104,06°; O4-P2-O5: 106,48°; O5-P2-O6: 111,55°; O6-P2-O4: 114,83°; C26-P2-O6: 117,85°).

Die Kristallstruktur des Phosphats $\text{DMGPh}_2\text{PO}_3$ ist in Abbildung 27a dargestellt. $\text{DMGPh}_2\text{PO}_3$ kristallisiert monoklin mit der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Struktur ist sehr symmetrisch und beide PO-Einheiten haben dieselben Bindungslängen und -winkel für korrespondierende Atome.

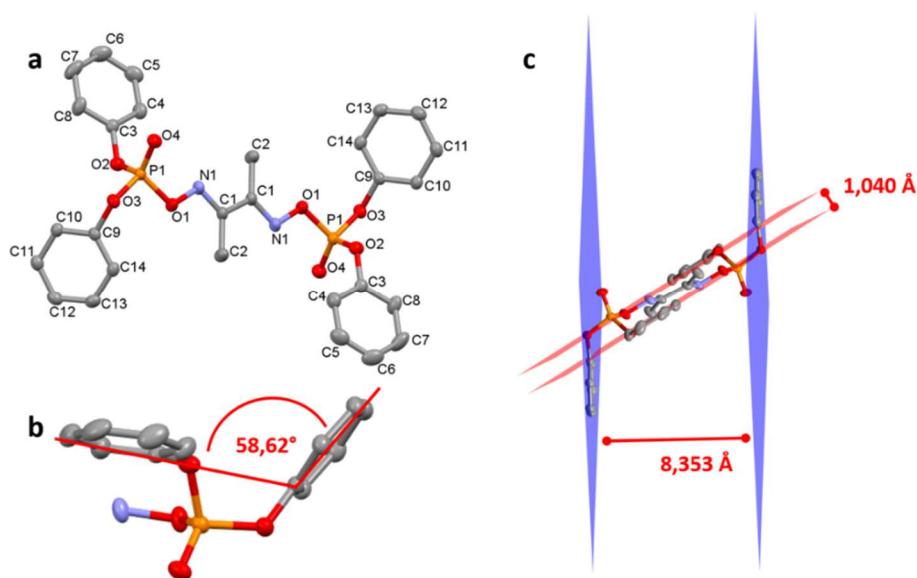


Abbildung 27 Kristallstruktur von $\text{DMGPh}_2\text{PO}_3$ (a) und mit hervorgehobenen Winkeln und Abständen der innerhalb (b) der Ringebenen und zueinander (c). Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht wegen ausgeblendet.

Die aromatischen Ringe in der Ph_2PO_3 -Einheit sind wie im DMGPh_2PO T-förmig zueinander angeordnet und nehmen einen Winkel von 58,62° ein (Abbildung 27b). Die jeweils parallel angeordneten Ebenen der aromatischen Ringe sind 1,040 Å und 8,535 Å voneinander entfernt (Abbildung 27c) und damit größer als bei DMGPh_2PO , was an den zusätzlichen Sauerstoffatomen in der Struktur liegt. Ähnlich zum DMGPh_2PO liegt die Dimethylglyoxim-Einheit zwischen den Ebenen mit dem kürzesten Abstand. Die Bindungswinkel des Phosphoratoms liegen im Bereich von 99,32° bis 117,16° (O1-P1-O3: 99,32°; O1-P1-O2: 103,65°; O2-P1-O3: 105,60°; O3-P1-O4: 112,82°; O2-P1-O4: 116,31°; O4-P1-O1: 117,16°).

Die Torsionswinkel entlang der C-C-Achse der Dimethylglyoxim-Einheit von DMGPh_2PO und $\text{DMGPh}_2\text{PO}_3$ betragen 0°, wohingegen DMGDOPO eine Drehung um 13,63° aufweist. Dies ist darin

begründet, dass die aromatischen Ringe in den DOPO-Einheiten fixiert sind und beide aromatischen Ringe der gegenüberliegenden DOPO-Einheiten parallel zueinander angeordnet sind. Abbildung 28 fasst dies zusammen.

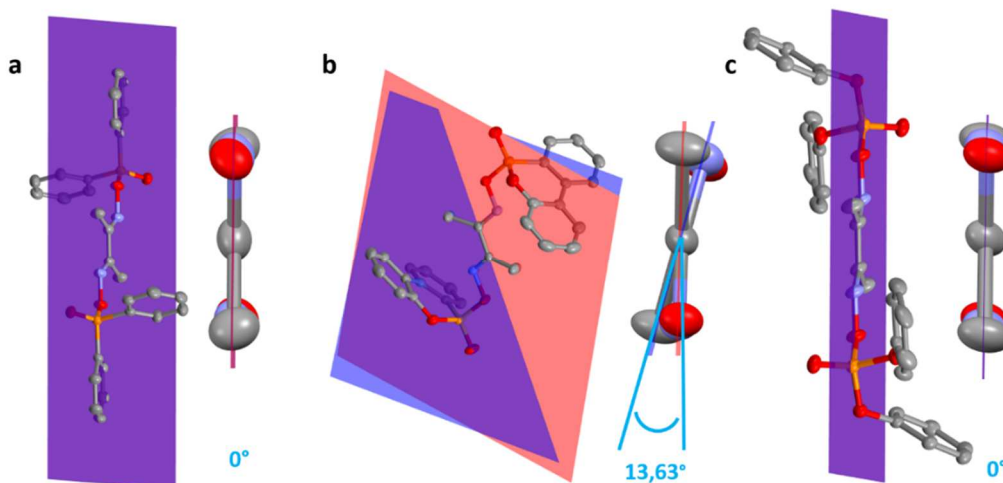


Abbildung 28 Vergleich der Torsionswinkel in der Dimethylglyoxim-Einheit des DMGPh₂PO (a), DMGDOPO (b) und DMGPh₂PO₃ (c). Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht wegen ausgeblendet.

Tabelle 10 Wichtigste Bindungslängen und –winkel der Oxime basierend auf Acetonoxim und Dimethylglyoxim.

Verbindung	DMGPh ₂ PO	DMGDOPO	AODOPO	DMGPh ₂ PO ₃
P1-O1 [Å]	1,6175	1,6130/ 1,6218 ^[a]	1,6041/ 1,6023 ^[n]	1,6012
P1-O2 [Å]	1,4712	1,4520 ^[b]	1,4575 ^[o] / 1,4603 ^[p]	1,4491 ^[aa]
N1-O1 [Å]	1,4396	1,4430/ 1,4387 ^[c]	1,4592/ 1,4696 ^[q]	1,4342
P1-C3/C9 [Å]	1,7923/ 1,7902	1,770 ^[d] / 1,7713 ^[e]	1,7751 ^[r] / 1,7680 ^[s]	-
N1-C1 [Å]	1,2765	1,2784 ^[f] / 1,2830 ^[g]	1,2857/ 1,2714 ^[t]	1,2789
C1-N1-O1 [°]	110,13	110,47 ^[h] / 110,36 ^[i]	109,99/ 109,91 ^[u]	109,17
N1-O1-P1 [°]	110,38	108,92/ 110,09 ^[j]	107,46/ 108,85 ^[v]	110,68
O1-P1-O2 [°]	116,47	108,16 ^[k] / 107,53 ^[l]	114,80 ^[w] / 114,83 ^[x]	117,16 ^[ab]



C3-P1-C9 [°]	108,71	-	-	-
O3-P1-C12 [°]	-	103,84/ 104,88 ^[m]	103,54 ^[y] / 104,06 ^[z]	-
O2-P1-O3 [°]	-	-	-	105,60
Kristallsystem/ Raumgruppe	triklin/ P-1	monoklin/ P2 _{1/n}	triklin/ P-1	monoklin/ P2 _{1/c}

[a] P2-O2; [b] P1-O4; [c] N2-O2; [d] P1-C12; [e] P2-C24; [f] N1-C2; [g] N2-C3; [h] C2-N1-O1; [i] C3-N2-O2; [j] N2-O2-P2; [k] O1-P1-O4; [l] O2-P2-O6; [m] O5-P2-C24; [n] P2-O4; [o] P1-O3; [p] P2-O6; [q] N2-O4; [r] P1-C11; [s] P2-C26; [t] N2-C16; [u] C16-N2-O4; [v] N2-O4-P2; [w] O1-P1-O3; [x] O4-P2-O6; [y] O2-P1-C11; [z] O5-P2-C26; [aa] P1-O4; [ab] O1-P1-O4

Die thermischen Eigenschaften der Oxime wurden mittels TGA untersucht und sind in Abbildung 29 und Tabelle 11 dargestellt. Die Oxime mit der sauerstoffreichsten Umgebung des Phosphoratoms haben mit 7,9% (AOPh₂PO₃) und 11,5% (DMGPh₂PO₃) erwartungsgemäß den höchsten Rückstand bei 700 °C. Im Gegensatz dazu haben die Phosphinate mit 2,8% (AOPh₂PO) und 4,7% (DMGPh₂PO) den niedrigsten Rückstand bei 700 °C, was ein Hinweis auf eine mögliche Gasphasenaktivität ist. Hinsichtlich der thermischen Stabilität ist keines der hergestellten Oxime temperaturstabil genug für die Verarbeitung mit PET bei 270 °C. Die thermisch stabilsten Oxime sind AODOPO mit 195 °C sowie DMGDOPO mit 196 °C bei einem Massenverlust von 1%.

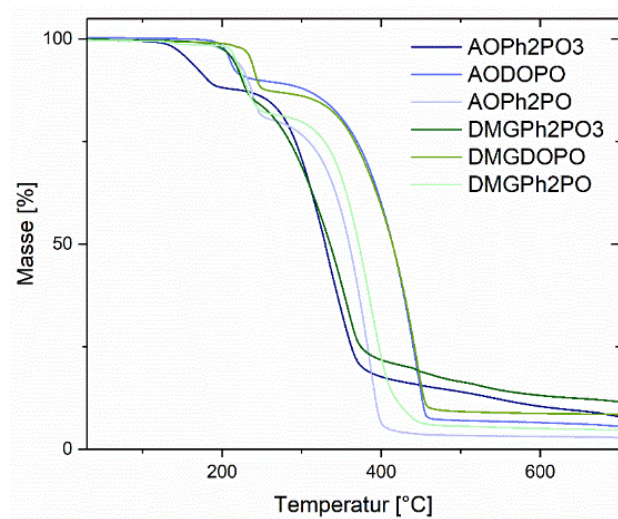


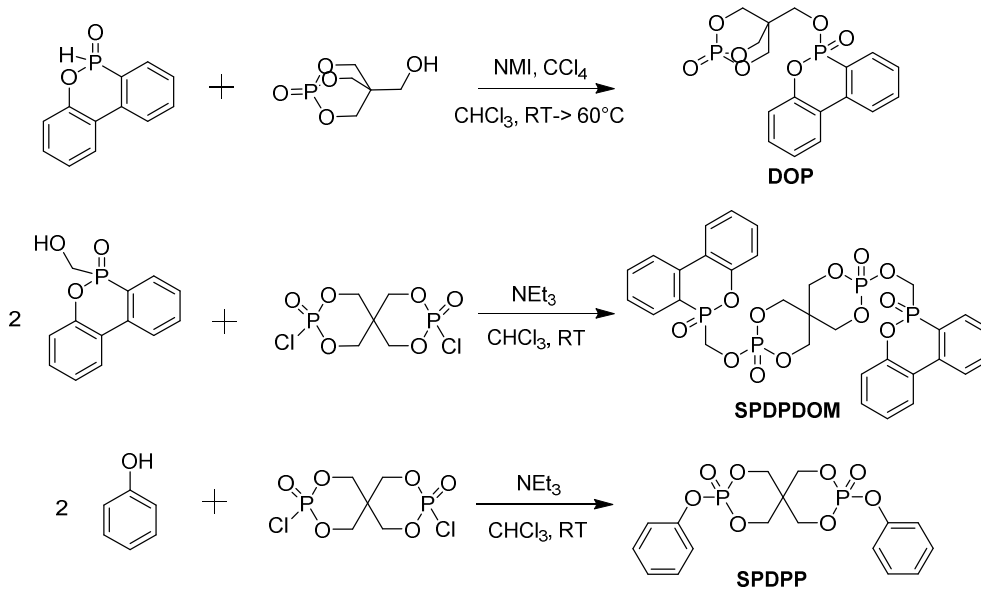
Abbildung 29 TGA von verschiedenen Oximen (AOPh₂PO₃, AODOPO, AOPh₂PO, DMGPh₂PO₃, DMGDOPO, DMGPh₂PO) von 35-700 °C bei 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.

Tabelle 11 Thermische Eigenschaften der Oxime.

Verbindung	T _{1%} [°C]	T _{5%} [°C]	Rückstand bei 700 °C [%]
AOPh ₂ PO ₃	126	158	7,9
AODOPO	195	210	5,6
AOPh ₂ PO	175	217	2,8
DMGPh ₂ PO ₃	180	214	11,5
DMGDOPO	196	236	8,5
DMGPh ₂ PO	141	217	4,7

4.4. Flammenschutzmittel mit verschiedenen substituierten Phosphoraten in einem Molekül

In der Literatur gibt es bereits Beispiele für einen Phosphor-Phosphor-Synergismus im Flammenschutz.^{70, 160} Das Prinzip basiert hierbei auf mindestens zwei Phosphoraten in einem Molekül, die jeweils eine andere chemische Umgebung aufweisen. Alternativ können auch verschiedene Phosphorverbindungen mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt um das Phosphoratom kombiniert werden. In Schema 12 und Abbildung 30 sind verschiedene phosphorhaltige Flammenschutzmittel, die in dieser Arbeit verwendet wurden, dargestellt. Hierbei handelt es sich um das neu hergestellte SPDPDOM¹⁶⁰, das bereits literaturbekannte DOP¹⁵³ und SPDPP²²⁵ sowie das handelsübliche Flammenschutzmittel PSMP. SPDPP und SPDPDOM können aus dem entsprechenden Phosphorylchlorid SPDPC und einem Alkohol (DOPO-MeOH oder Phenol) hergestellt werden.¹⁶⁰ DOP wird mittels Atherton-Todd-Reaktion aus DOPO und dem Alkohol PEPA hergestellt.¹⁵³



Schema 12 Syntheschema zur Darstellung von DOP, SPDPDOM und SPDPP.

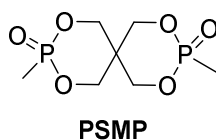


Abbildung 30 Literaturbekanntes Flammschutzmittel PSMP.

In Abbildung 31 und Tabelle 12 sind die thermogravimetrischen Ergebnisse der phosphorhaltigen Flammschutzmittel zusammengefasst. Die Phosphate SPDPP, SPDPDOM und DOP sind thermisch stabiler als das Phosphonat PSMP, dessen Zersetzung deutlich unter 300°C beginnt. Die Rückstände der DOPO-haltigen Flammschutzmitteln SPDPDOM und DOP sind mit 50% und 44% höher als das Phosphat SPDPP mit 37% und das Phosphonat mit 6%. Bei solch hohen Rückständen ist bei SPDPDOM, SPDPP und DOP mit einer Festphasenaktivität zu rechnen.

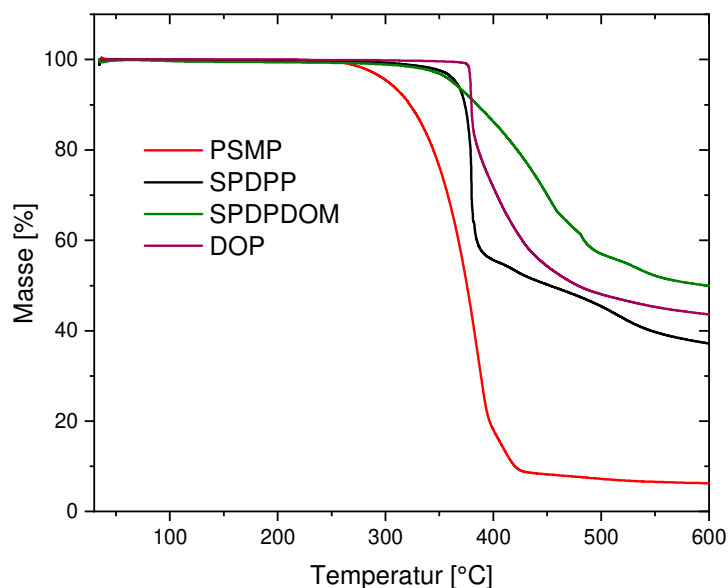


Abbildung 31 TGA von verschiedenen phosphorhaltigen Flammschutzmitteln (PSMP, SPDPP, SPDPDOM, DOP) von 35-700 °C bei 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.

Die Kristallstrukturen von SPDPP^{160, 226} und DOP sind in Abbildung 32 und Abbildung 33 dargestellt. Die Kristallstruktur von SPDPP wurde bereits 1994 und 2010 von ZHAN *et al.*²²⁶ und HEINEMANN *et al.*²²⁷ beschrieben. Ausgewählte Bindungswinkel und Bindungslängen sind in Tabelle 13 gelistet. SPDPP kristallisiert orthorhombisch mit der Raumgruppe Pna2₁. Obwohl die Struktur symmetrisch ist, sind vergleichbare Bindungslängen und -winkel nicht identisch. Die Ebenen der aromatischen Ringe haben einen Winkel von 8,16° zueinander und die Spirobis(methylphosphonat)-Einheit führt zu einer Verdrehung der Ringe um 89,12°. Die 6-Ringe der spirozyklischen Struktur nehmen eine Sesselkonformation ein mit P=O in der äquatorialen Position. Cyclische Phosphatester wie 2-oxo-2-phenoxy-1,3,2-dioxaphosphorinan (GEISE *et al.*²²⁸) zeigen ähnliche O-P-O-Bindungswinkel wie SPDPP.

Tabelle 12 TGA-Ergebnisse der phosphorhaltigen Flammschutzmittel von 35-700 °C bei 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.

Verbindung	T _{1%} [°C]	T _m [°C]	T _{max dec rate} [°C]	Rückstand bei 600 °C [%]
PSMP	267	250	386	6
SPDPP	316	197	380	37
SPDPDOM	293	-	457	50
DOP	375	229	379	44

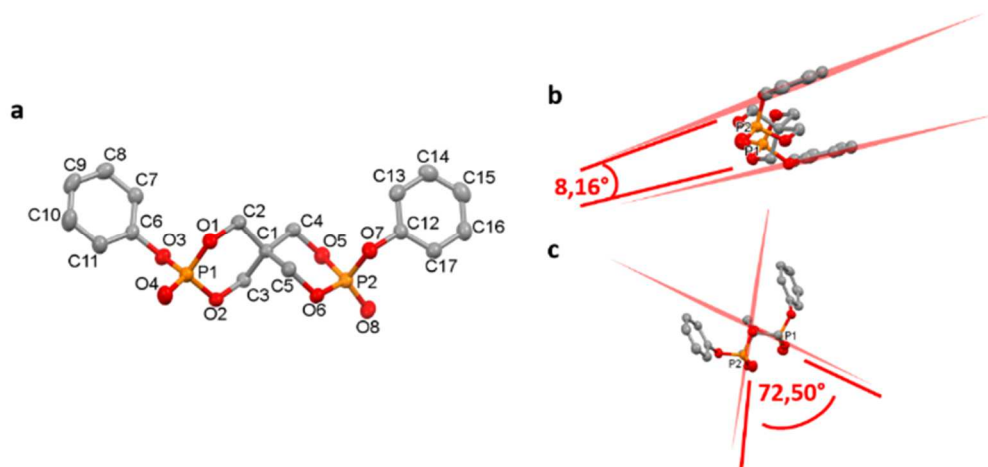


Abbildung 32 Kristallstruktur von SPDPP (a) sowie der eingezeichneten Ebenen der Ringstrukturen (b, c). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

In SPDPP liegen die zwei Phosphoratome $5,745 \text{ \AA}$ voneinander entfernt, wohingegen sie in DOP $6,141 \text{ \AA}$ auseinanderliegen. DOP wurde 2015 als Flammschutzmittel für thermoplastische Polyester patentiert.¹⁵³ Es kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die aromatischen Ringe in der DOPO-Einheit sind um $17,18^\circ$ gegeneinander verdreht. Die PEPA-Käfigstruktur weist unterschiedliche Atomabstände der Kohlenstoffatome und Sauerstoffatome auf, da die Bindungswinkel des Käfigs nicht identisch sind. Diese Abweichung ist bei den Sauerstoffatomen stärker ausgeprägt als bei den Kohlenstoffatomen der Käfigstruktur von PEPA (Abbildung 33). Somit ist die Struktur erwartungsgemäß verzerrt.

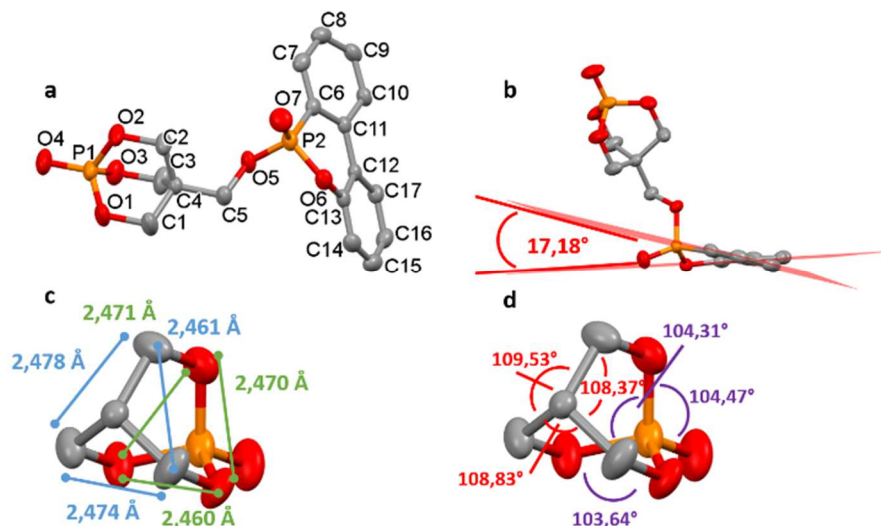


Abbildung 33 Kristallstruktur von DOP (a) mit hervorgehobenen Ebenen der aromatischen Ringe (b) und ausgewählten Atomabständen (c) sowie Bindungswinkeln (d) im PEPA-Gerüst. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Tabelle 13 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von SPDPP und DOP.

Verbindung	SPDPP	DOP
P1-O1 [Å]	1,5726/1,5760 ^[a]	1,5627
P1-O2 [Å]	1,5605/1,5618 ^[b]	1,5666
P1-O3 [Å]	1,5861/1,5883 ^[c]	1,5622
P1-O4 [Å]	1,4557/1,4522 ^[d]	1,4474
P2-O5 [Å]	-	1,5765
P2-O6 [Å]	-	1,5843
P2-O7 [Å]	-	1,4603
C1-C2 [Å]	1,5331/1,5379 ^[e]	1,5215 ^[m] /1,5201 ^[n] 1,5135 ^[o]
C1-C3 [Å]	1,5204/1,5339 ^[f]	-
P2-C6 [Å]	-	1,7722
O1-P1-O2 [°]	105,58/106,03 ^[g]	103,64
O3-P1-O4 [°]	116,51/115,86 ^[h]	113,74
O3-P1-O1 [°]	106,00/105,46 ^[i]	104,47
O3-P1-O2 [°]	101,45/101,94 ^[j]	104,31

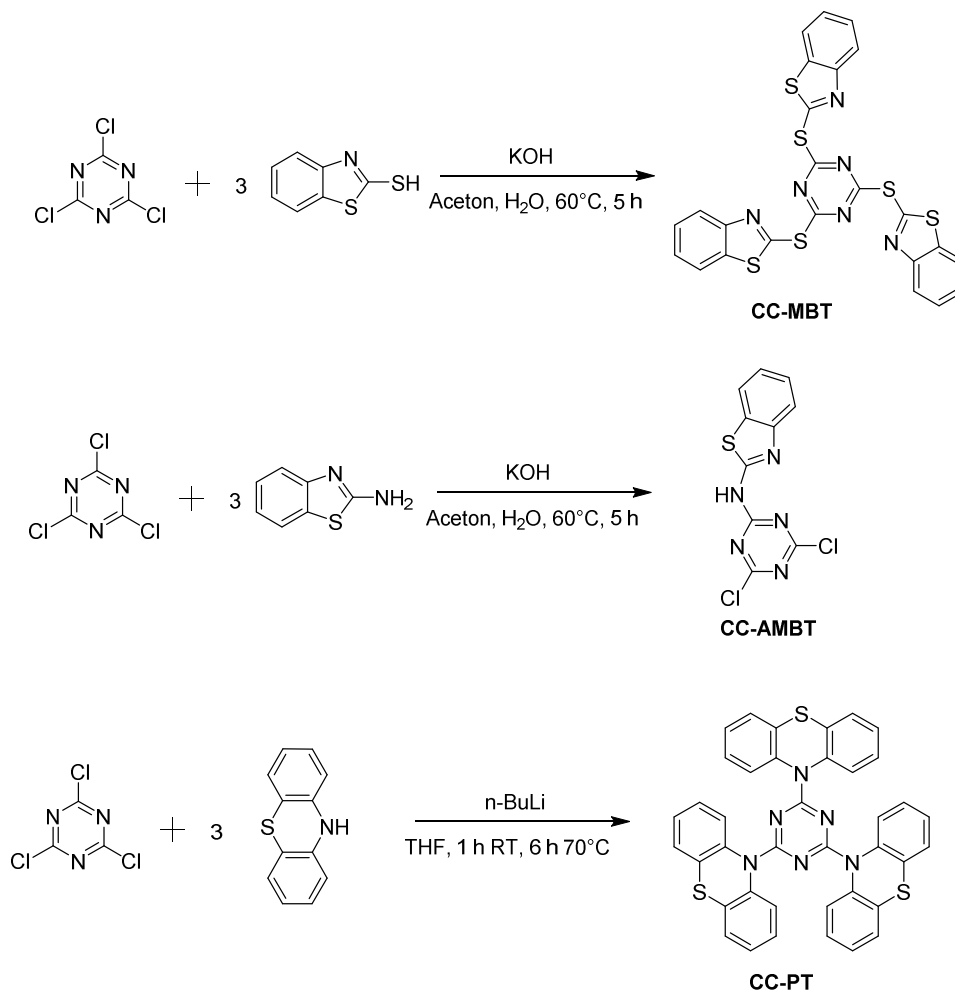
O4-P1-O1 [°]	111,97/112,16 ^[k]	114,87
O4-P1-O2 [°]	114,19/114,31 ^[l]	114,54
O5-P2-O7 [°]	-	114,50
O5-P2-O6 [°]	-	104,69
O6-P2-O7 [°]	-	110,42
O6-P2-C6 [°]	-	104,08
C1-C4-C2 [°]	110,06 ^[r] /109,48 ^[s] /107,77 ^[t] / 112,22 ^[u]	108,83/108,37 ^[p] /109,53 ^[q]
Kristallsystem/ Raumgruppe	orthorhombisch/Pna2 ₁	monoklin/P2 _{1/c}
[a] P2-O5; [b] P2-O6; [c] P2-O7; [d] P2-O8; [e] C1-C4; [f] C1-C5; [g] O5-P2-O6; [h] O7-P2-O8; [i] O5-P2-O7; [j] O7-P2-O6; [k] O8-P2-O5; [l] O8-P2-O6; [m] C1-C4; [n] C2-C4; [o] C3-C4; [p] C1-C4-C3; [q] C2-C4-C3; [r] C2-C1-C3; [s] C4-C1-C5; [t] C2-C1-C4; [u] C3-C1-C5		

4.5. Triazin-basierte Flammenschutzmittel und temperaturstabile Radikalbildner

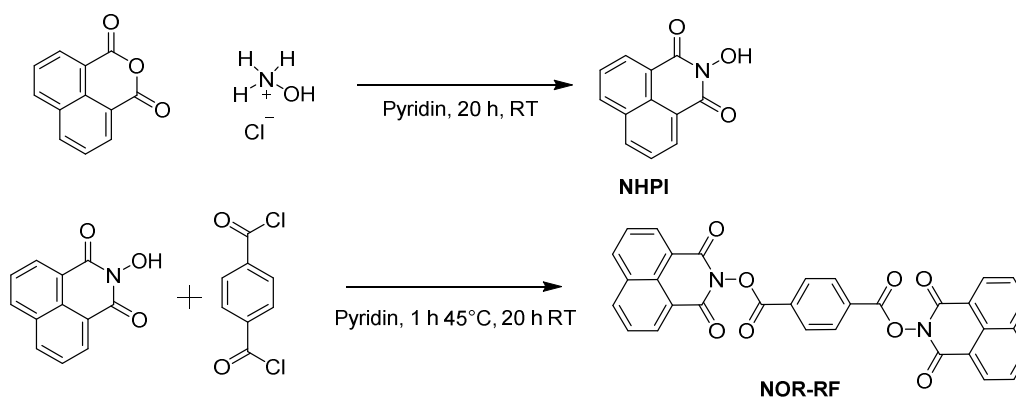
Stickstoffhaltige Flammenschutzmittel in Kombination mit phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln sind in der Literatur bekannt.^{202, 211, 229} In Schema 13 ist die Synthese verschiedener stickstoffhaltiger Substanzen dargestellt, die, jedoch nicht für die Anwendung als Flammenschutzmittel bekannt sind. Beispielsweise wurde CC-MBT für die Anwendung von Fotomaterialien patentiert.²³⁰ CC-PT wurde von CHOI *et al.* als Trägermaterial für einen Phosphoreszenzfarbstoff veröffentlicht.²³¹ Die dreifache Substitution der Chloratome des Cyanurchlorids mit 2-Aminobenzothiazol gelang nicht, nur ein Chloratom konnte substituiert werden. Durch die Addition einer Aminogruppe an den Cyanurchlorid-Ring ergibt sich durch den elektronendrückenden Substituenten eine Herabsetzung der Reaktivität für die anderen elektrophilen Ringkohlenstoffatome.²³²⁻²³⁶ Nach der Aufarbeitung konnte hauptsächlich einfach substituiertes CC-AMBT nachgewiesen werden. NOR-RF wurde 2014 von PFAENDNER *et al.*¹³⁰ als Flammenschutzmittel für PP-Anwendungen patentiert. Die zweistufige Synthese hierzu ist in Schema 14 abgebildet.

Die thermischen Eigenschaften von CC-MBT, CC-PT und NOR-RF sind in Abbildung 34 und Tabelle 14 dargestellt. Auffällig ist, dass sich CC-MBT und CC-PT trotz des hohen Anteils an aromatischen Strukturen in der Menge des Rückstandes bei 600°C signifikant unterscheiden. CC-MBT zeigt bei 600°C einen Rückstand von 42%, wohingegen CC-PT 11% Rückstand aufweist. CC-PT ist für die

Schmelzverarbeitung mit PET aufgrund der geringen Thermostabilität von $T_{1\%} = 110^{\circ}\text{C}$ nicht geeignet. NOR-RF weist von allen drei getesteten Verbindungen die höchste Thermostabilität auf, welche für den Einsatz in PET geeignet ist.



Schema 13 Syntheseroute von CC-MBT, CC-AMBT und CC-PT.



Schema 14 Syntheseroute von NOR-RF.¹³⁰

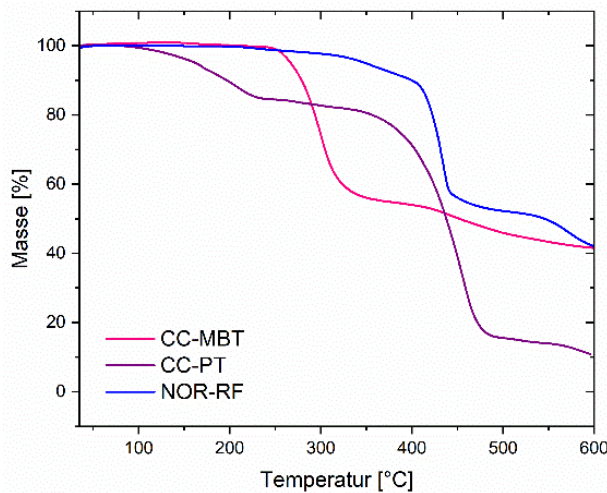


Abbildung 34 TGA von verschiedenen stickstoffhaltigen Flammschutzmitteln (CC-MBT, CC-PT und NOR-RF) von 35-600 °C bei 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.

Tabelle 14 TGA-Ergebnisse der stickstoffhaltigen Flammschutzmittel.

Verbindung	T _{1%} [°C]	T _{max dec rate} [°C]	Rückstand bei 600 °C [%]
CC-MBT	250	300	42
CC-PT	110	210	11
NOR-RF	237,33	423,72	42

Auf der Grundlage dieser Daten sind Triazin-basierte Flammschutzmittelsysteme nur bedingt für den Einsatz in PET geeignet.

4.6. Brandverhalten von PET mit verschiedenen intrinsischen Viskositäten

Die intrinsische Viskosität (IV) hängt mit der Schmelzviskosität eines thermoplastischen Polymers zusammen, welche im Brandfall zusammen mit den Additiven, die dem Polymer zugefügt wurden, die Tropfenbildung entscheidend mitbeeinflusst.⁷⁸ Das Brandverhalten von PET-Typen mit verschiedenen intrinsischen Viskositäten (0,76-1,07 dL/g) wurde miteinander verglichen.

In Abbildung 35 sind beispielhaft zwei Prüfstäbe von PET Aqua76 (links, IV: 0,76 dL/g) und PET BISNEINEX (rechts, IV: 1,02 dL/g) während der UL94-V-Prüfung abgebildet. Das Beispiel zeigt, welche Rolle die Schmelzviskosität beim Brandverhalten spielt, da die intrinsische Viskosität mit dem Molekulargewicht zusammenhängt. Hierbei erkennt man einen signifikanten Unterschied des Tropfverhaltens von PET während eines Brandes: Die eine Probe (PET Aqua 76) ist selbstverlöschend, die

andere (PET BISNEINEX) nicht. Bei der Probe PET Aqua76 erkennt man, dass das brennende Abtropfen dazu führt, dass die abtropfende Schmelze die Flamme mitnimmt und der Prüfkörper nicht mehr brennt. Bei PET BISNEINEX kommt es zwar auch zum brennenden Abtropfen der Schmelze, jedoch verbleibt die Flamme am Prüfstab und diese brennt bis zur Halterung ab.

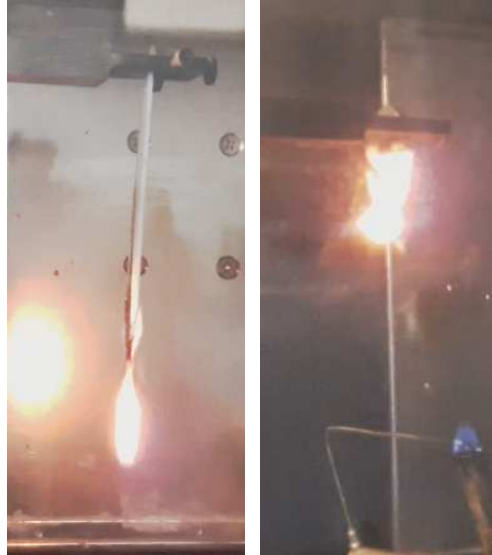


Abbildung 35 PET Aqua76 (links) und PET BISNEINEX (rechts) während der Brandprüfung UL94-V in der Brennkammer.

Die verschiedenen PET-Typen wurden im Cone-Kalorimeter untersucht und miteinander verglichen (Abbildung 36 und Tabelle 15). PET Aqua 76 weist mit der niedrigsten intrinsischen Viskosität die höchste PHRR auf. Es zeigt sich kein klarer Trend der Ergebnisse des Cone-Kalorimeters hinsichtlich der intrinsischen Viskosität, jedoch weisen die PHRR sowie die TSR signifikante Unterschiede auf. Die bisher hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass ein Flammenschutzsystem nicht nur auf das jeweilige Polymer angepasst werden muss, sondern auch dessen Viskosität.

Tabelle 15 Cone-Kalorimeter Daten verschiedener PET-Typen.

PET	Intrinsische Viskosität [dL/g]	TTI [s]	PHRR [kW/m ²]	THR [MJ/m ²]	TSR [m ² /m ²]	MAHRE [kW/m ²]
Antarex 1,02	1,02	124	589,19	59,45	1237,51	173,61
Antarex 0,9	0,9	118	645,28	38,29	815,48	172,40
Lighter S98	0,84	102	579,05	48,66	1137,65	178,99
Lighter C93	0,80	124	540,72	53,09	1202,62	169,43
Aqua 76	0,76	124	827,01	56,36	1121,49	185,64

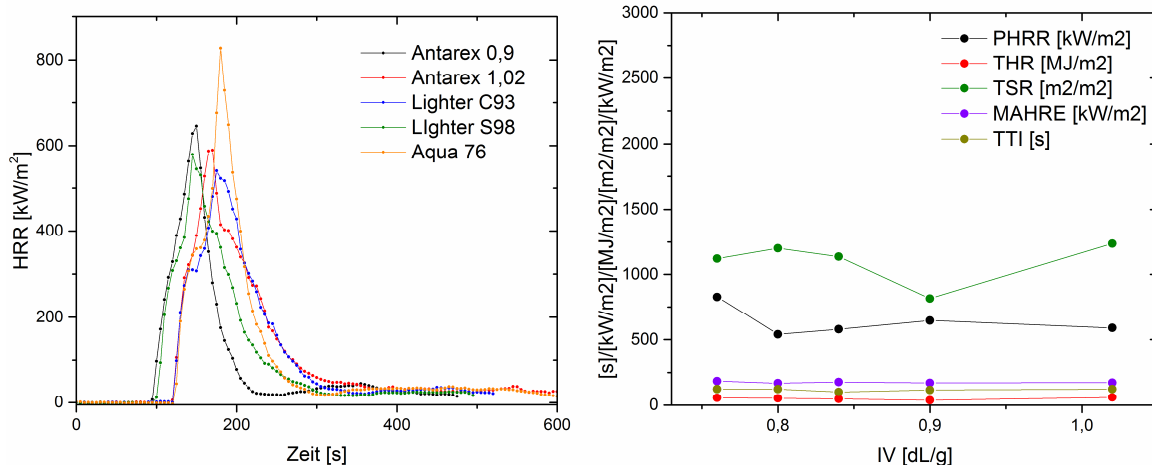


Abbildung 36 Hitzefreisetzungskurven verschiedener PET-Typen (links) sowie Vergleich der Daten aus dem Cone-Kalorimeter verschiedener PET-Typen (rechts).

4.7. Gasphasenuntersuchungen zur Wirkungsweise von Flammenschutzmitteln und Flammenschutzformulierungen in unterschiedlichen Polymersystemen

4.7.1. DTA-MS-FTIR von PET

Ausgewählte Formulierungen und Flammenschutzmittel wurden mittels DTA-MS-FTIR untersucht. Hierbei ist es möglich mit einer Probe, die ein Temperaturprogramm durchläuft, Daten aus 4 verschiedenen Geräten simultan zu erhalten: DTA (= TGA, DSC), MS und FTIR. Der Ofen ist mit einem Y-Kopf zur Überleitung ins FTIR und MS ausgestattet. Es wurden zwei verschiedene PET-Typen sowie eine modifizierte Variante getestet. Hiervon ist PET BISNEINEX mit der höheren intrinsischen Viskosität ohne Kettenverlängerer (CE = *chain extender*, PMDA) schäumbar. Dagegen ist PET Aqua76, welches sogenanntes *bottle grade* PET ist, nur mit Kettenverlängerer während einer reaktiven Extrusion schäumbar. Des Weiteren wurde eine Formulierung PET Aqua76 mit 0,3% CE getestet. Dies entspricht auch der Formulierung, die den PET-Schäumen (Kapitel 4.10) entspricht. In Abbildung 37 und Tabelle 16 sind die TGA- und DTA-Kurven von PET Aqua76 (IV = 0,76 dL/g), PET BISNEINEX (IV = 1,07 dL/g) und PET Aqua76 + 0,3% CE dargestellt.

Hinsichtlich der thermischen Eigenschaften ergeben sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den 3 PET-Typen. Die Rückstände bei 600°C liegen zwischen 16-17% und die $T_{1\%}$ liegt zwischen 375-384°C. Die Schmelztemperatur liegt bei PET BISNEINEX mit 244°C am niedrigsten, gefolgt von PET Aqua76 + 0,3% CE mit 247°C und PET Aqua76 mit 249°C. Die Temperatur der maximalen Zersetzungsgeschwindigkeit liegt im Bereich von 429-440°C. Soweit nicht anders benannt, bezieht sich in dieser Arbeit „PET“ auf PET BISNEINEX.

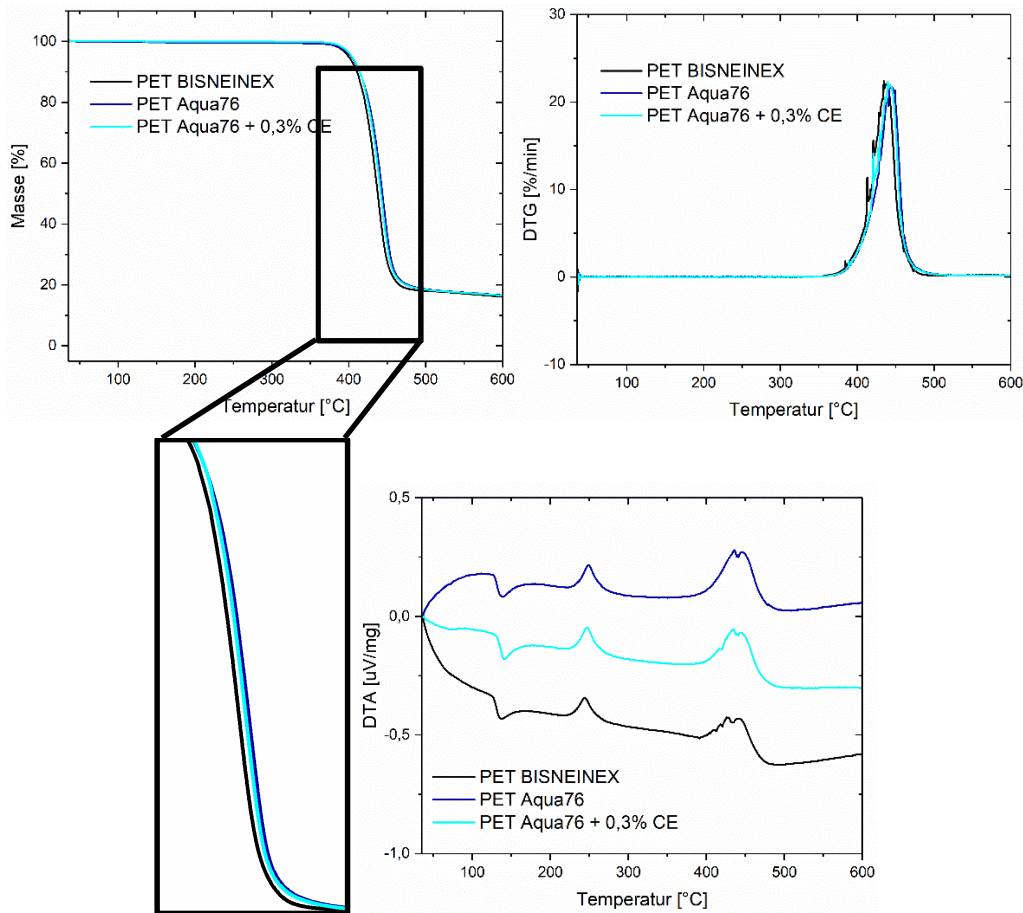


Abbildung 37 TGA-Kurve (oben links), DTG-Kurve (oben rechts) und DTA-Kurve (unten) von PET BISNEINEX, PET Aqua76 und PET Aqua76 + 0,3% CE. Die Messungen erfolgten unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min.

Tabelle 16 Thermische Eigenschaften von PET BISNEINEX, PET Aqua76 und PET Aqua76 + 0,3% CE.

Formulierung	T _{1%} [°C]	T _m [°C]	T _{max dec rate} [°C]	Rückstand bei 600 °C [%]
PET BISNEINEX	376	244	429	16
PET Aqua76	375	249	438	17
PET Aqua76 + 0,3% CE	384	247	440	17

Die Analyse mittels DTA-MS-FTIR konnte für die Untersuchung der PET-Typen hinsichtlich der MS-Analyse nur kleine Fragmente bis ca. $m/z = 78$ u detektieren. Dies ist auf Kondensationseffekte innerhalb der Kapillare, die die gasförmigen Bestandteile von der Ofenkammer zum MS-Detektor führt, zurückzuführen. Diese Kapillare ist aus Quarzglas (Länge: ca. 1,5 m mit 0,15 mm Durchmesser) und auf 280°C beheizt. Im Einlass ist eine Temperatur von 300°C und am Ofenkopf 230°C. Dadurch, dass im Ofen Temperaturen von bis zu 600°C erreicht werden, ist es möglich, dass gasförmige Bestandteile der Probenzersetzung in der Kapillare kondensieren und den Detektor nicht erreichen. Des Weiteren

muss berücksichtigt werden, dass aufgrund der Sensitivität des MS-Gerätes eine deutlich geringere Menge des Gaststroms den MS-Detektor erreicht als dies für das FTIR der Falls ist. Daraus resultiert auch, dass eine quantitative Auswertung der Messungen untereinander nicht möglich ist, da nicht gewährleistet werden kann, dass trotz gleicher Probenmenge auch der gleiche Gaststrom die Detektoren erreicht.

In Abbildung 38 sind die DTA-MS-Ergebnisse der Probe PET BISNEINEX dargestellt inklusive TIC (*total ion current*). Die zugehörigen Massenfragmente sind in Abbildung 39 zusammengefasst. Die Fragmente mit den höchsten Intensitäten sind Wasser- ($m/z = 18$ u), Acetylen- ($m/z = 26$ u), Ethen- ($m/z = 27$ u), Ethyl- ($m/z = 29$ u), Methanal- ($m/z = 29$ u), CO_2 - ($m/z = 44$ u) und Acetaldehyd-Fragmente ($m/z = 44$ u). Diese sind typisch für eine PET-Zersetzung. Tabelle 17 fasst die Peak-Temperaturen der DTA-MS-FTIR-Messungen zusammen. Der Großteil der Fragmente wird bei 452°C freigesetzt, dort gipfelt der TIC in ein Maximum. Man erkennt in der TIC-Kurve eine leichte Schulter vor dem Maximum, dort werden Fragmente wie Wasser, Acetylen, Methanal und Acetaldehyd mit maximaler Intensität freigesetzt.

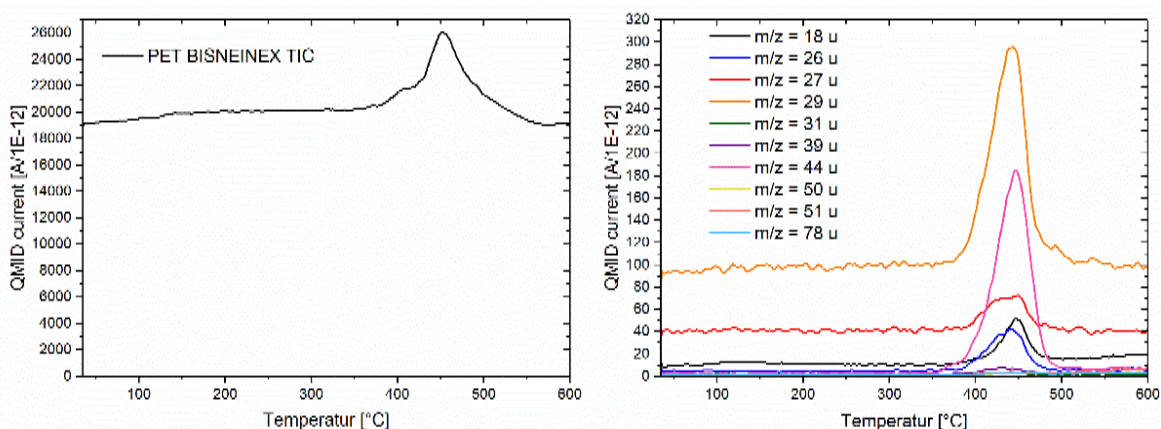


Abbildung 38 DTA-MS-Ergebnisse für PET BISNEINEX mit TIC (links) und den detektierten Massenfragmenten (rechts). Die Messung erfolgte von $35\text{-}600^\circ\text{C}$ mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.

Tabelle 17 Peak-Temperaturen der DTA-MS-FTIR-Messungen für PET BISNEINEX.

Fragment/Substanz	Peak-Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Fragment/Substanz	Peak-Temperatur [$^\circ\text{C}$]
DTA-MS		DTA-FTIR	
TIC	452	Gram Schmidt	426; 463
$m/z = 18$ u	446	CH_3CHO $2860\text{-}2672\text{ cm}^{-1}$	438
$m/z = 26$ u	441	C_2H_4 $952\text{-}948\text{ cm}^{-1}$	438
$m/z = 27$ u	450	CH_4 $3019\text{-}3011\text{ cm}^{-1}$	438

m/z = 29 u	443	CO 2116-2094 cm ⁻¹	443
m/z = 31 u	443	CO ₂ 2378-2302 cm ⁻¹	451
m/z = 39 u	430	H ₂ O 1763-1694 cm ⁻¹	420
m/z = 44 u	446		
m/z = 50 u	591		
m/z = 51 u	600		
m/z = 78 u	461		

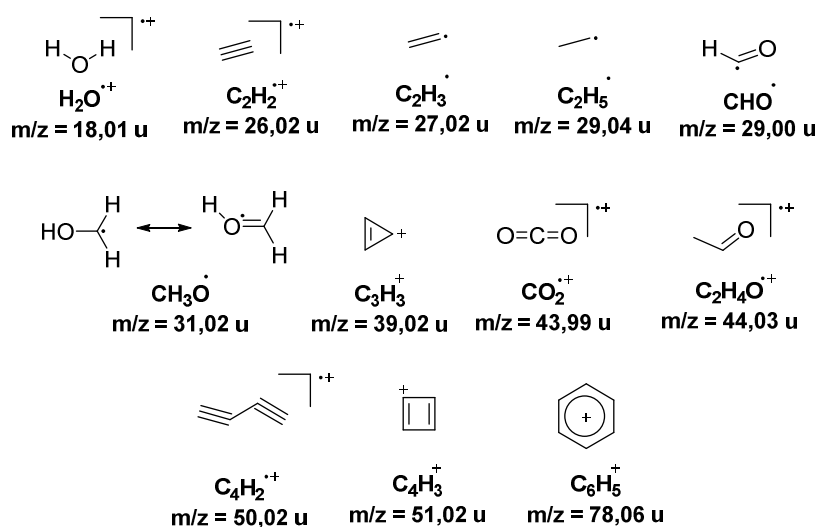


Abbildung 39 Detektierte Fragmente mittels DTA-MS bei der Probe PET BISNEINEX.

Hinsichtlich der DTA-FTIR-Analyse wurden Substanzen wie Acetaldehyd, Ethen, Methan, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Wasser detektiert. Acetaldehyd zeigt charakteristische Banden bei 942-846 cm⁻¹ (C-H-Biegungsschwingung), 1143-1088 cm⁻¹ (C-C-Streckschwingung), 1463-1332 cm⁻¹ (CH₃-Deformationsschwingung), 1781-1715 cm⁻¹ (C=O-Streckschwingung) und 2860-2672 cm⁻¹ (C-H-Streckschwingung). Ethen verursacht die charakteristische Absorptionsbande bei 952-948 cm⁻¹, wohingegen Methan bei 1307-1301 cm⁻¹ und 3019-3011 cm⁻¹ detektiert wird. Für Kohlenstoffmonoxid resultiert eine Absorptionsbande bei 2116-2094 cm⁻¹. Kohlenstoffdioxid verursacht zwei Absorptionsbanden bei 669-667 cm⁻¹ und 2378-2302 cm⁻¹. Für Wasser sind Absorptionsbanden bei 1546-1505 cm⁻¹, 1763-1694 cm⁻¹ und 3759-3731 cm⁻¹ charakteristisch.

Terephthalsäure und deren-Derivate konnten nicht detektiert werden, da die Sublimationstemperatur zu hoch ist und es auf der Säule kondensiert.¹⁴⁸

Für die graphische Darstellung der DTA-FTIR-Ergebnisse wurde jeweils eine charakteristische Absorptionsbande einer jeweiligen Substanz graphisch dargestellt (Abbildung 40). Hierbei wurden die Absorptionsbanden über den Temperaturbereich integriert und aufgetragen. Die Gram-Schmidt-Kurve zeigt, vergleichbar mit dem TIC, die Gesamtintensität der entwichenen Substanzen an. Für PET zeigt die Gram-Schmidt-Kurve zwei Maxima (426°C, 463°C) an, die zum einen aus der Zersetzung des PETs resultieren und zum anderen aus der Zersetzung des entstandenen *chars* stammen. Das erste Maximum enthält beispielsweise die Zersetzungsprodukte Acetaldehyd und Wasser, wohingegen Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Methan und ebenfalls Wasser im zweiten Maximum der Gram-Schmidt-Kurve enthalten sind. Die Peak-Temperaturen der Substanzen sind in Tabelle 17 gelistet. Die DTA-MS-Ergebnisse der unterschiedlichen PET-Sorten unterscheiden sich nicht voneinander.

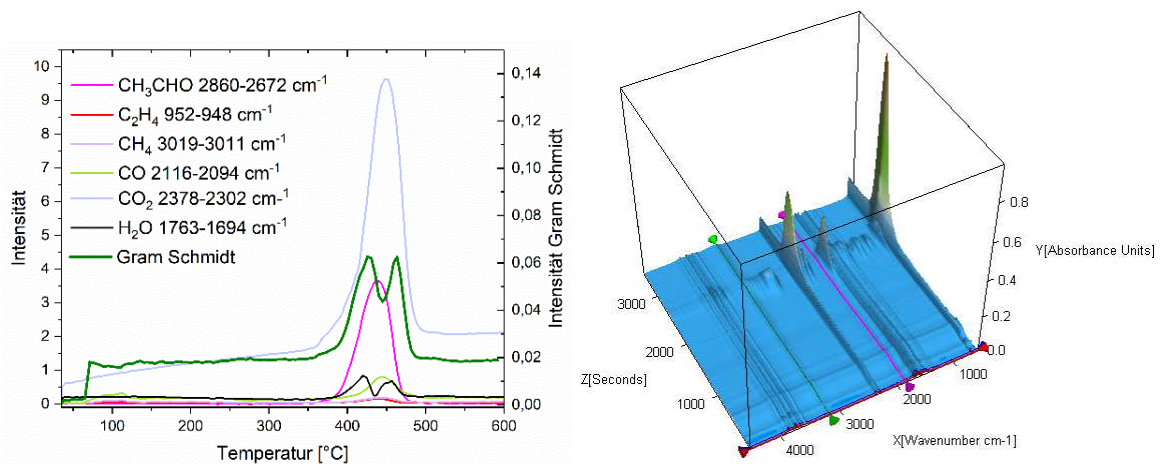


Abbildung 40 Integrierte Absorptionsbanden der detektierten Zersetzungsprodukte von PET BISNEINEX (links) sowie korrespondierendes 3D-FTIR-Spektrum. Die Messung erfolgte von 35-600°C mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.

In Abbildung 41 sind die DTA-FTIR-Ergebnisse für PET Aqua76 und PET Aqua76 + 0,3% CE dargestellt. Die Maxima der Gram Schmidt-Kurven für PET Aqua76 liegen bei 430°C und 476°C. Bei PET Aqua 76 + 0,3% CE liegen sie bei 425°C und 470°C. Ein Unterschied ist der Verlauf der Gram-Schmidt-Kurve, der hier anders als bei PET BISNEINEX keine gleich großen Maxima aufweist. Das zweite Maximum, das der Zersetzung des *chars* zuzuordnen ist, fällt hier signifikant kleiner aus. Dies resultiert aus den unterschiedlichen Zersetzungsgeschwindigkeiten der Formulierungen. Die Formulierungen, die PET Aqua76 enthalten, zeigen um bis zu 11°C höhere $T_{\max \text{ dec. rate}}$ (Tabelle 16), was auf eine etwas langsamere Zersetzungsgeschwindigkeit hindeutet als bei der Probe PET BISNEINEX, die sich etwas schneller zersetzt.

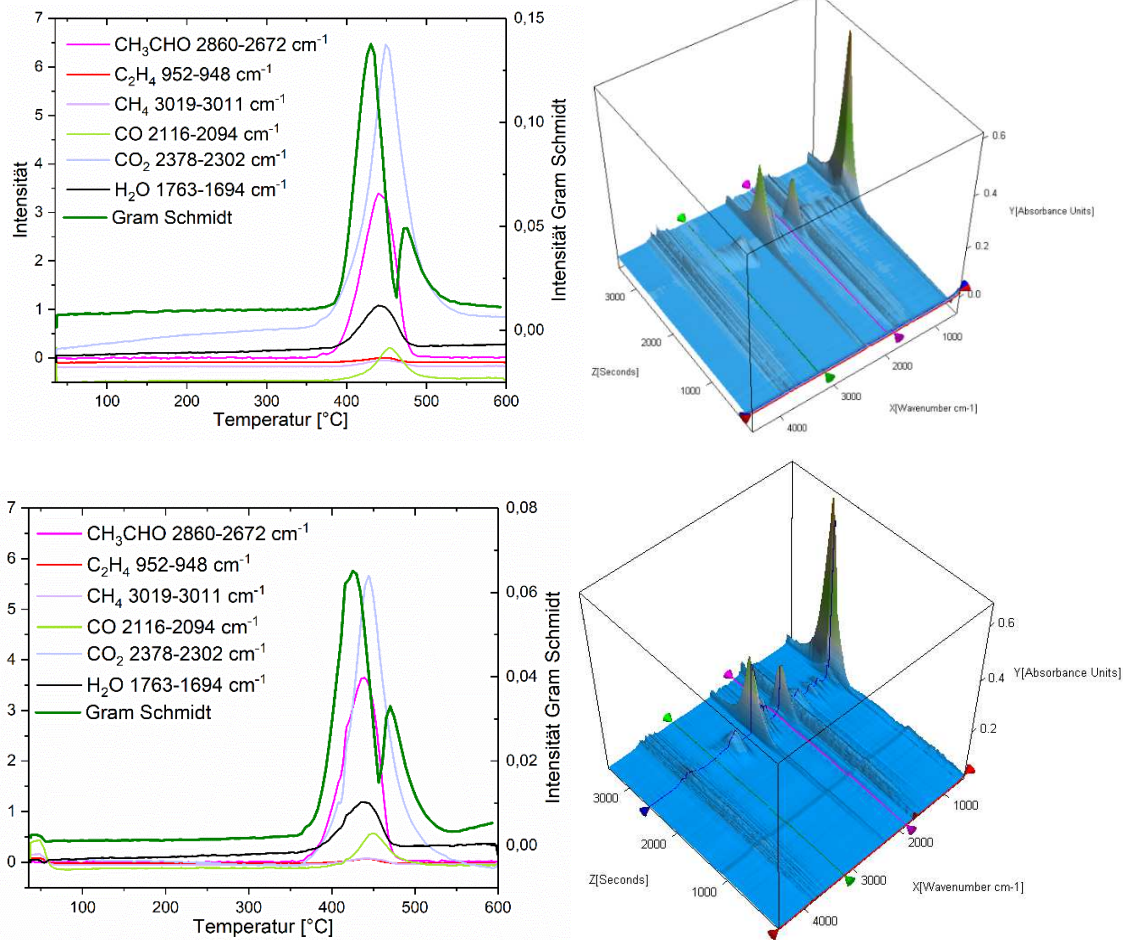


Abbildung 41 Integrierte Absorptionsbanden der detektierten Zersetzungsprodukte von PET Aqua76 (links oben) und PET Aqua76 + 0,3% CE (links unten) sowie korrespondierende 3D-FTIR-Spektren (rechts). Die Messung erfolgte von 35-600°C mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.

4.7.2. DTA-MS-FTIR von literaturbekannten Flammschutzmitteln für PET

In Abbildung 42 sind die in diesem Kapitel untersuchten literaturbekannten Flammschutzmittel DEPZn, PPz und DOP abgebildet.

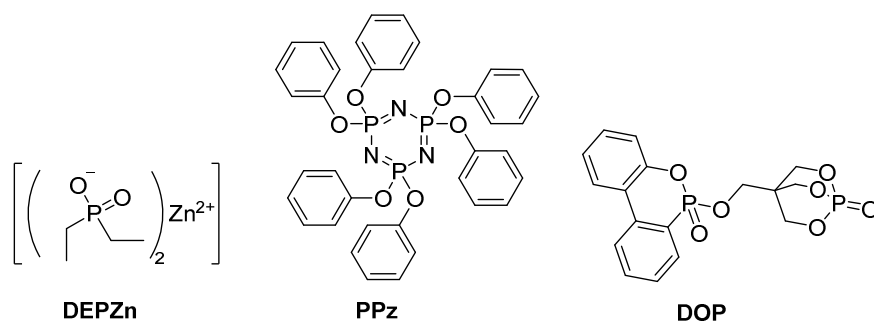


Abbildung 42 Untersuchte Flammschutzmittel DEPZn, PPz und DOP.

In Abbildung 43 und Tabelle 18 sind die TGA- und DTA-Kurven von den handelsüblichen Flamm- schutzmitteln DEPZn, PPz und DOP sowie dessen 10%-Formulierungen in PET dargestellt. Die ver- wendeten Flammenschutzmittel haben einen niedrigeren Schmelzbereich als PET, der um 244°C liegt. Hierbei schmilzt PPz schon bei 108°C, was bei der Verarbeitung problematisch ist, da PPz bereits am Einzug des Extruders schmilzt und teilweise dort haften bleibt. DOP und DEPZn schmelzen bei 229°C bzw. 218°C. PPz und DOP zersetzen sich mit 349-375°C im Zersetzungsbereich von PET, wohingegen DEPZn mit $T_{1\%} = 422^\circ\text{C}$ thermostabiler ist. Hinsichtlich der Rückstände bei 600°C zeigt PPz 22%, DEPZn 37% und DOP 44% Rückstand. Somit wird auf Grund des hohen Rückstandes bei 600°C für DEPZn und DOP eine erhöhte Festphasenaktivität erwartet, was sich bei DOP auf Grund der inkorpo- rierten Phosphatstruktur auch andeutet. Die Thermostabilität und der Schmelzpunkt von PET wird durch 10% der Flammenschutzmittel nicht signifikant beeinflusst. Die Rückstände bei 600°C sind für PET + 10% DEPZn gleichbleibend, wohingegen für PET + 10% PPz eine Erhöhung auf 25% und für PET + 10% DOP auf 28% zu verzeichnen ist. Der niedrige Rückstand für PET + 10% DEPZn resultiert aus einer Reaktion des DEPZn mit PET. In der Literatur wurde bereits für PBT und DEPZn nachge- wiesen, dass eine Fest- und Gasphasenaktivität vorliegt und es zur Ausbildung von Zinkphosphaten im Rückstand kommt.¹⁴⁸

Tabelle 18 Thermische Eigenschaften von DEPZn, PPz, DOPO-O-PEPA, PET BISNEINEX, PET + 10% DOPO-O-PEPA, PET + 10% DEPZn und PET + 10% PPz.

Formulierung	$T_{1\%}$ [°C]	T_m [°C]	$T_{\max \text{ dec rate}}$ [°C]	Rückstand bei 600 °C [%]
DEPZn	422	218	449	37
PPz	349	108	492	22
DOP	375	229	379	44
PET BISNEINEX	376	244	429	16
PET + 10% DOP	385	244	423	28
PET + 10% DEPZn	382	247	427	17
PET + 10% PPz	372	244	402	25

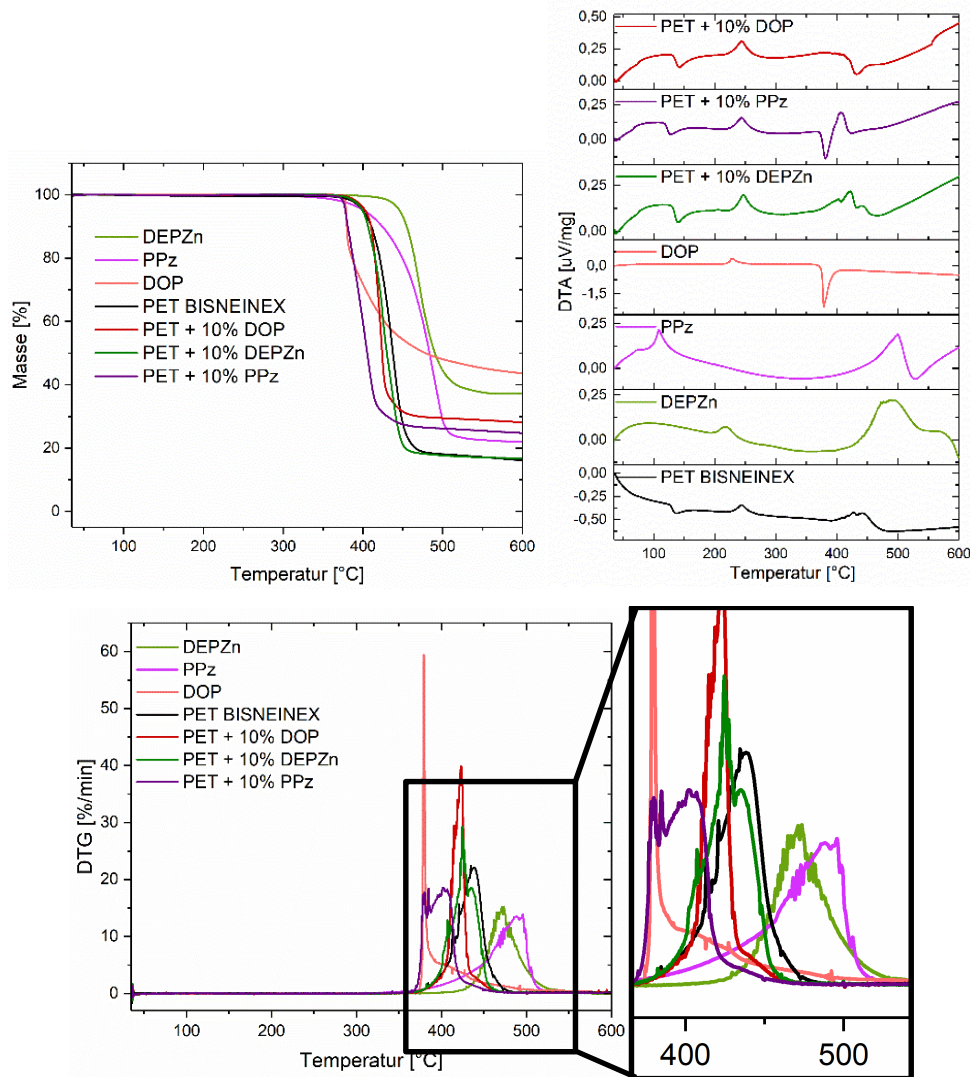


Abbildung 43 TGA-Kurve (oben links), DTA-Kurve (oben rechts) und DTG-Kurve (unten) von DEPZn, PPz, DOP, PET BISNEINEX, PET + 10% DOP, PET + 10% DEPZn und PET + 10% PPz. Die Messungen erfolgten unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min.

In Abbildung 45 sind die detektierten Massenfragmente für die Probe DOP dargestellt. Die DTA-MS-Ergebnisse der Proben DOP und PET + 10% DOP sind in Abbildung 44 zusammengefasst. Auffällig bei DOP ist, dass während des Zersetzungsprozesses eine große Menge Wasser freigesetzt wird und dies auch in der Polymermatrix PET stattfindet. Dies ist auf die dehydrierende Wirkung des Phosphats zurückzuführen unter Bildung von Polyphosphorsäurederivaten.

In der DTA-FTIR-Analyse wurde Dichlormethan detektiert, während in der DTA-MS-Analyse die typischen Fragmente von Dichlormethan ($m/z = 83$ u (CH_2Cl_2) und $m/z = 49$ u (CH_2Cl)) nicht beobachtet wurden. Das Maximum des TIC liegt für PET + 10% DOP mit 433°C unter dem Wert von reinem PET (452°C), jedoch weist die $T_{\text{max dec rate}}$ für DOP und PET + 10% DOP keinen signifikanten Unterschied auf. Da die Zersetzungstemperatur von DOP deutlich niedriger liegt als die für PET, werden

die Zersetzungsfragmente in der Polymermatrix zurückgehalten, jedoch findet eine schnellere Zersetzung für PET + 10% DOP statt, sodass die Peak-Temperatur hierfür deutlich niedriger ist als für reines PET. Die Peak-Temperaturen der DTA-MS-FTIR-Analysen sind in Tabelle 19 gelistet.

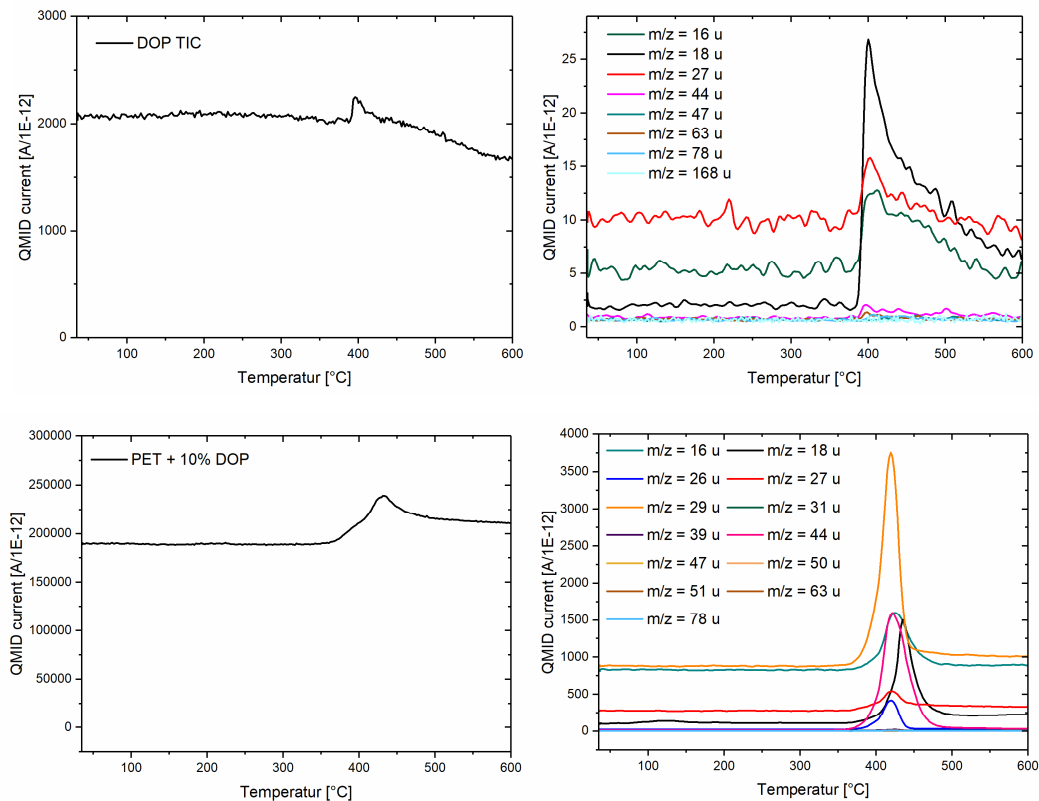


Abbildung 44 DTA-MS-Ergebnisse für DOP (oben) und PET + 10% DOP (unten) mit TIC (links) und den detektierten Massenfragmenten (rechts). Die Messung erfolgte von 35-600°C mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.

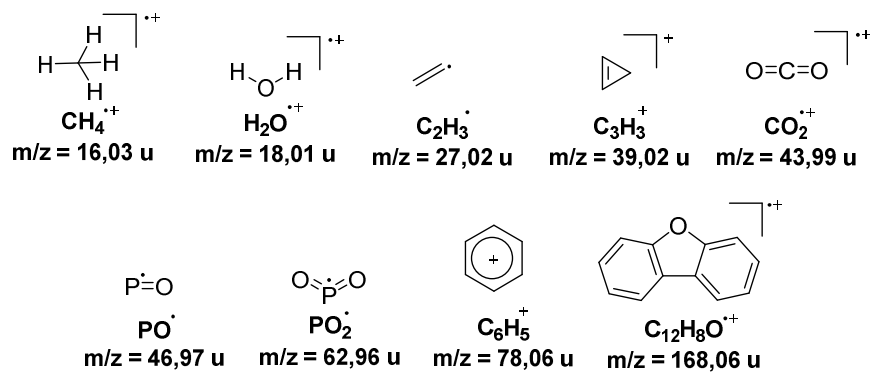


Abbildung 45 Detektierte Fragmente mittels DTA-MS bei der Probe DOP.

Die DTA-FTIR-Ergebnisse sind in Abbildung 46 dargestellt. Bei der Zersetzung von DOP wurde auch die Freisetzung eines unbekanntes Aldehyds, dessen Ähnlichkeit mit dem Spektrum von Cyclopropenyl

aufweist, detektiert. Die Peak-Temperatur der Gram Schmidt-Kurve für DOP liegt bei 436°C, etwas früher zersetzt sich PET + 10% DOP bei 416°C. Bei der Probe PET + 10% DOP liegen die Peak-Temperaturen für Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid mit 426°C und 436°C leicht über der Peak-Temperatur der anderen freigesetzten Substanzen. Die Maximalwerte der Gram Schmidt-Kurve liegen mit 436°C und 445°C unter denen des reinen PETs mit 426°C und 463°C. Insbesondere das zweite Maximum ist mit ca. 18°C Differenz auffällig und zeigt, dass die zweite Zersetzungsstufe bei der Probe PET + 10% DOP deutlich früher einsetzt.

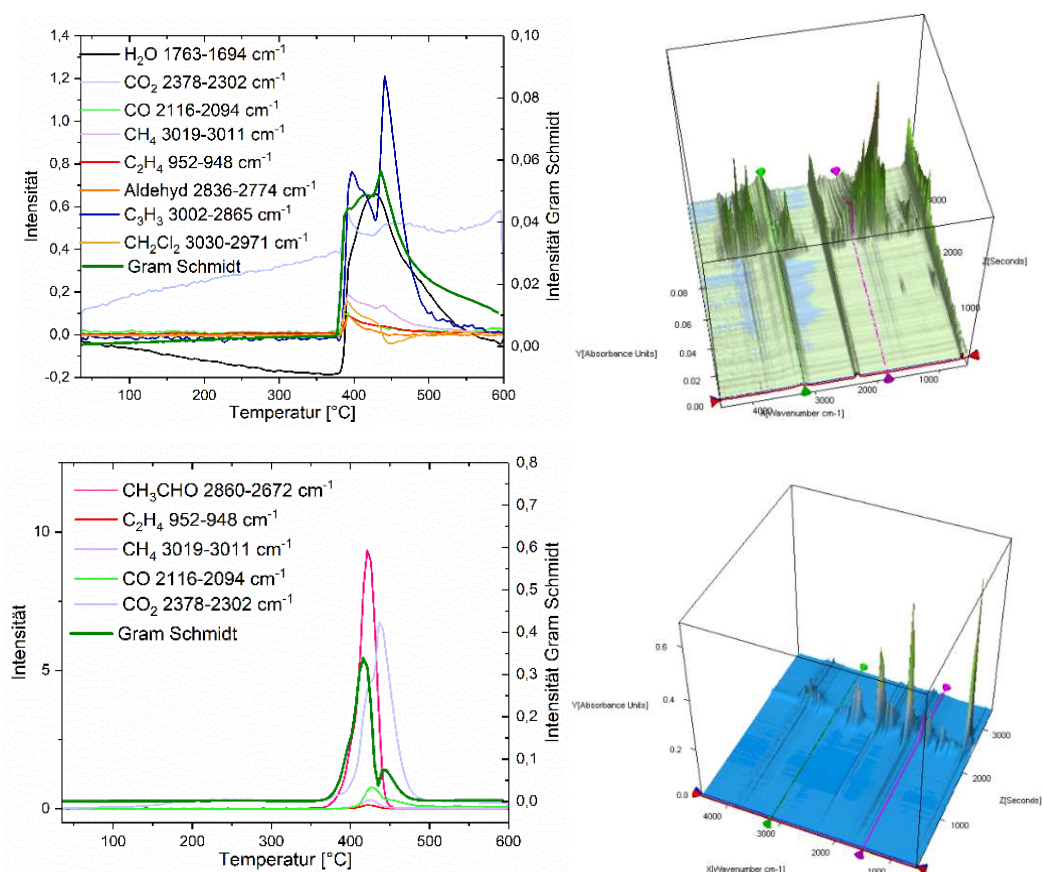


Abbildung 46 Integrierte Absorptionsbanden der detektierten Zersetzungsprodukte von DOP (links oben) und PET + 10% DOP (links unten) sowie korrespondierende 3D-FTIR-Spektren (rechts). Die Messung erfolgte von 35-600°C mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.

Tabelle 19 Peak-Temperaturen der DTA-MS-FTIR-Messungen für DOP und PET + 10% DOP.

Fragment/Substanz	Peak-Temperatur [°C]	Fragment/Substanz	Peak-Temperatur [°C]
DTA-MS (DOP)		DTA-FTIR (DOP)	
TIC	396	Gram Schmidt	436; 445°C
m/z = 16 u	411	H ₂ O 1763-1694 cm ⁻¹	426

m/z = 18 u	400	CO ₂ 2378-2302 cm ⁻¹	391
m/z = 27 u	403	CO 2116-2094 cm ⁻¹	391
m/z = 44 u	396	CH ₄ 3019-3011 cm ⁻¹	392
m/z = 47 u	465	C ₂ H ₄ 952-948 cm ⁻¹	392
m/z = 63 u	398	Aldehyd 2836-2774 cm ⁻¹	392
m/z = 78 u	405	C ₃ H ₃ 3002-2865 cm ⁻¹	441
m/z = 168 u	579	CH ₂ Cl ₂ 3030-2971 cm ⁻¹	391
DTA-MS (PET + 10% DOP)		DTA-FTIR (PET + 10% DOP)	
TIC	433	Gram Schmidt	416; 445
m/z = 16 u	424	CH ₃ CHO 2860-2672 cm ⁻¹	421
m/z = 18 u	435	C ₂ H ₄ 952-948 cm ⁻¹	421
m/z = 26 u	419	CH ₄ 3019-3011 cm ⁻¹	426
m/z = 27 u	422	CO 2116-2094 cm ⁻¹	426
m/z = 29 u	419	CO ₂ 2378-2302 cm ⁻¹	436
m/z = 31 u	419		
m/z = 39 u	424		
m/z = 44 u	422		
m/z = 47 u	306		
m/z = 50 u	422		
m/z = 51 u	422		
m/z = 63 u	422		
m/z = 78 u	417		

In Abbildung 47 sind die DTA-MS-Ergebnisse für DEPZn und PET + 10% DEPZn zusammengefasst. Durch den Diethylphosphinat-Anteil in DEPZn resultiert im Vergleich zu anderen Fragmenten die hohe Intensität des Ethens-(m/z = 27 u) und Ethan-Fragment (m/z = 30 u). In der Literatur¹⁴⁸ ist bereits für PBT bekannt, dass der Strukturteil des Diethylzinkphosphinats in die Gasphase übergeht, wohingegen die Phosphinatgruppe auch in der Lage ist, zu einem als Zinkphosphat im Rückstand oxidiert zu werden. In der Gasphase wurden ebenfalls in geringen Mengen Fragmente des Diethylphosphinsäure gefunden (m/z = 92; 107; 123 u, Abbildung 48).

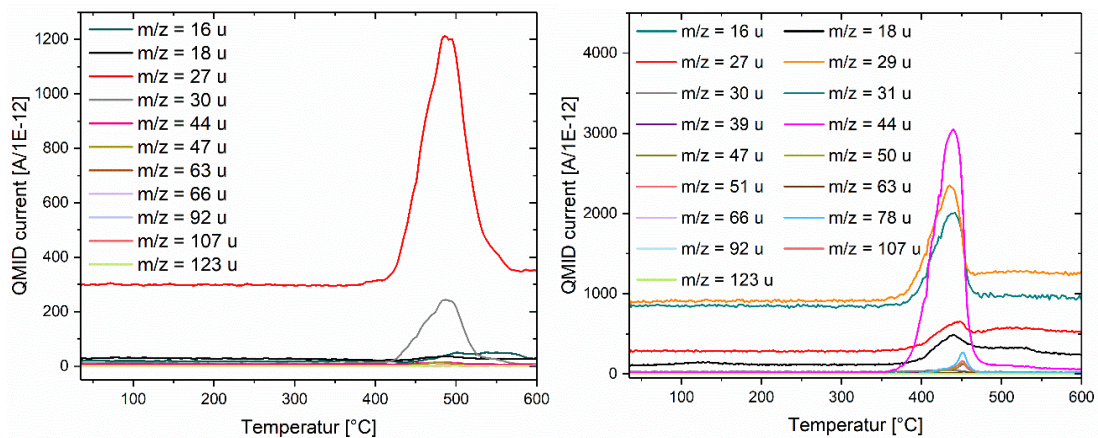


Abbildung 47 DTA-MS-Ergebnisse für DEPZn (links) und PET + 10% DEPZn (rechts). Die Messung erfolgte von 35-600°C mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.

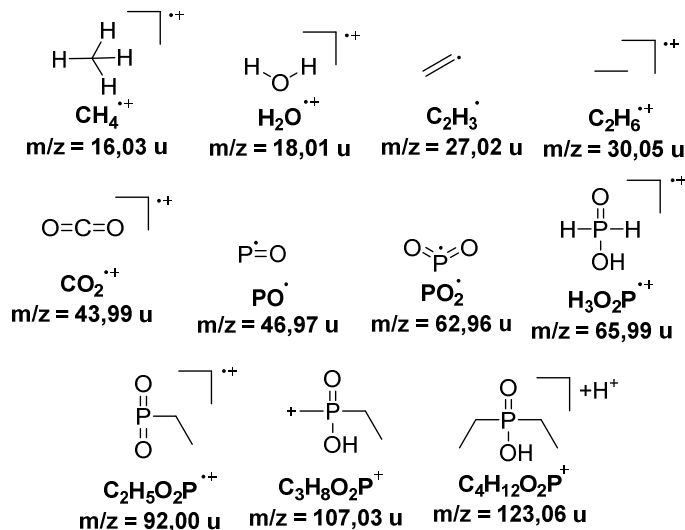


Abbildung 48 Detektierte Fragmente mittels DTA-MS bei der Probe DEPZn.

Die Ergebnisse der DTA-FTIR-Analyse sind in Abbildung 49 dargestellt. Bei der Zersetzung von reinem DEPZn kann Diethylphosphinsäure als Zersetzungsprodukt festgestellt werden, sowie Ethan, Ethen, Methan, Kohlenstoffdioxid und Wasser. Die Zersetzung von DEPZn beeinflusst auch die Zersetzung des PETs, indem Benzoesäure sowie 1,4-Dimethylbenzoldicarboxylsäureester detektiert werden können. In Tabelle 20 sind die Peak-Temperaturen der detektierten Fragmente von DEPZn und PET + 10% DEPZn zusammengefasst. Für DEPZn ergeben sich zwei Maxima in der Gram Schmidt-Kurve bei 452 und 481°C. Das erste Maximum repräsentiert die Freisetzung von Phosphinsäure und CO₂ aus dem Abbau. Im Bereich des zweiten Maximums entstehen Phosphinsäure und deren Derivate sowie das PO- und PO₂-Fragment, was in der DTA-MS und DTA-FTIR-Analyse bestätigt werden kann. In PET werden hinsichtlich der Gram Schmidt-Kurve ebenfalls zwei Maxima festgestellt (403°C + 447°C), wobei das zweite Maximum eine signifikant höhere Intensität aufweist als das erste. Dies ist

im Vergleich zu den anderen PET-Proben in diesem Kapitel ungewöhnlich. Im ersten Maximum werden Dimethylterephthalat sowie Benzoesäure freigesetzt. Das zweite Maximum flacht im Gegensatz zu den anderen PET-Proben nur sehr langsam ab. Aufgrund der Salzbildung mit den Fragmenten des PETs werden diese temperaturstabiler und somit erst später freigesetzt.

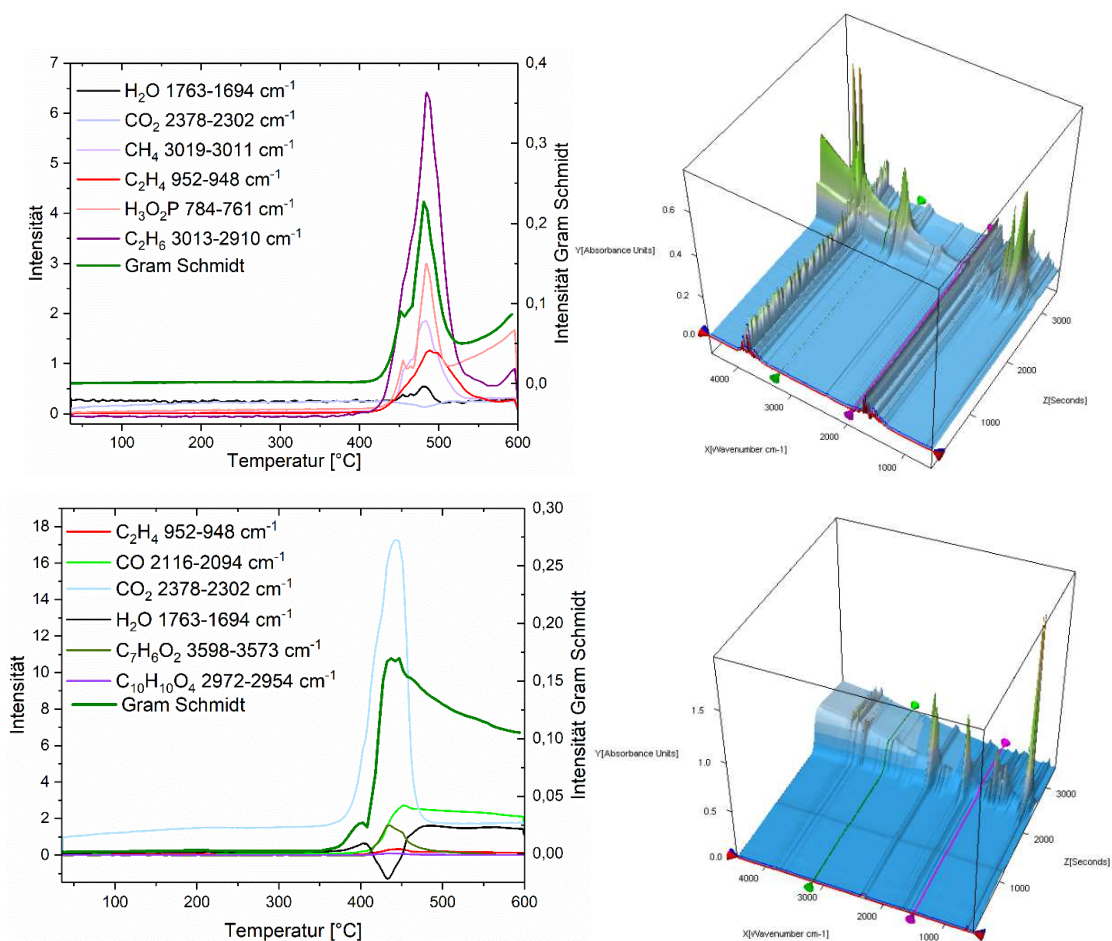


Abbildung 49 Integrierte Absorptionsbanden der detektierten Zersetzungsprodukte von DEPZn (links oben) und PET + 10% DEPZn (links unten) sowie korrespondierende 3D-FTIR-Spektren (rechts). Die Messung erfolgte von 35-600°C mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.

Tabelle 20 Peak-Temperaturen der DTA-MS-FTIR-Messungen für DEPZn und PET + 10% DEPZn.

Fragment/Substanz	Peak-Temperatur [°C]	Fragment/Substanz	Peak-Temperatur [°C]
DTA-MS (DEPZn)		DTA-FTIR (DEPZn)	
TIC	-	Gram Schmidt	452; 481
m/z = 16 u	538	H ₂ O 1763-1694 cm ⁻¹	484
m/z = 18 u	489	CO ₂ 2378-2302 cm ⁻¹	382

DTA-MS (PET + 10% DOP) vs. DTA-FTIR (PET + 10% DOP)			
DTA-MS (PET + 10% DOP)		DTA-FTIR (PET + 10% DOP)	
m/z = 27 u	487	CH ₄ 3019-3011 cm ⁻¹	484
m/z = 30 u	487	C ₂ H ₄ 952-948 cm ⁻¹	488
m/z = 44 u	480	H ₃ O ₂ P 784-761 cm ⁻¹	485
m/z = 47 u	482	C ₂ H ₆ 3013-2910 cm ⁻¹	485
m/z = 63 u	482		
m/z = 92 u	500		
m/z = 107 u	500		
m/z = 123 u	502		
TIC		Gram Schmidt	403; 447
m/z = 16 u	442	H ₂ O 1763-1694 cm ⁻¹	486
m/z = 18 u	439	CO ₂ 2378-2302 cm ⁻¹	442
m/z = 27 u	448	CO 2116-2094 cm ⁻¹	452
m/z = 29 u	435	C ₂ H ₄ 952-948 cm ⁻¹	447
m/z = 30 u	419	C ₇ H ₆ O 3598-3573 cm ⁻¹	436
m/z = 31 u	444	C ₁₀ H ₁₀ O ₄ 2972-2954 cm ⁻¹	436
m/z = 39 u	451		
m/z = 44 u	439		
m/z = 47 u	515		
m/z = 50 u	451		
m/z = 51 u	451		
m/z = 63 u	453		
m/z = 66 u	422		
m/z = 78 u	453		
m/z = 92 u	453		
m/z = 107 u	299		
m/z = 123 u	446		

In Abbildung 50 und Abbildung 51 sind die DTA-MS-Untersuchungen sowie die detektierten Fragmente von PPz und PET + 10% PPz dargestellt. PPz besteht laut ^{31}P -NMR-Analyse zu ca. 67% aus oligomerem bzw. cyclischem Phenoxyphosphazen und neben weiteren Verunreinigungen zu 11% aus Triphenylphosphat. In reinem PPz bestehen die Zersetzungsprodukte hauptsächlich aus Wasser, Phenol, einem protonierten Anilin und dem PO_2 -Fragment, die mittels DTA-MS detektiert werden können. In geringen Mengen konnte auch Diphenylamin festgestellt werden.

In der Literatur ist bereits beschrieben, dass Phosphazene sich hydrolytisch in Phosphate und Amin-Verbindungen zersetzen.^{237, 238} Hierbei reagiert das Phosphazen mit Wasser zu Hydroxyphosphazen, anschließend zum Phosphazan und letztendlich zum Phospat.

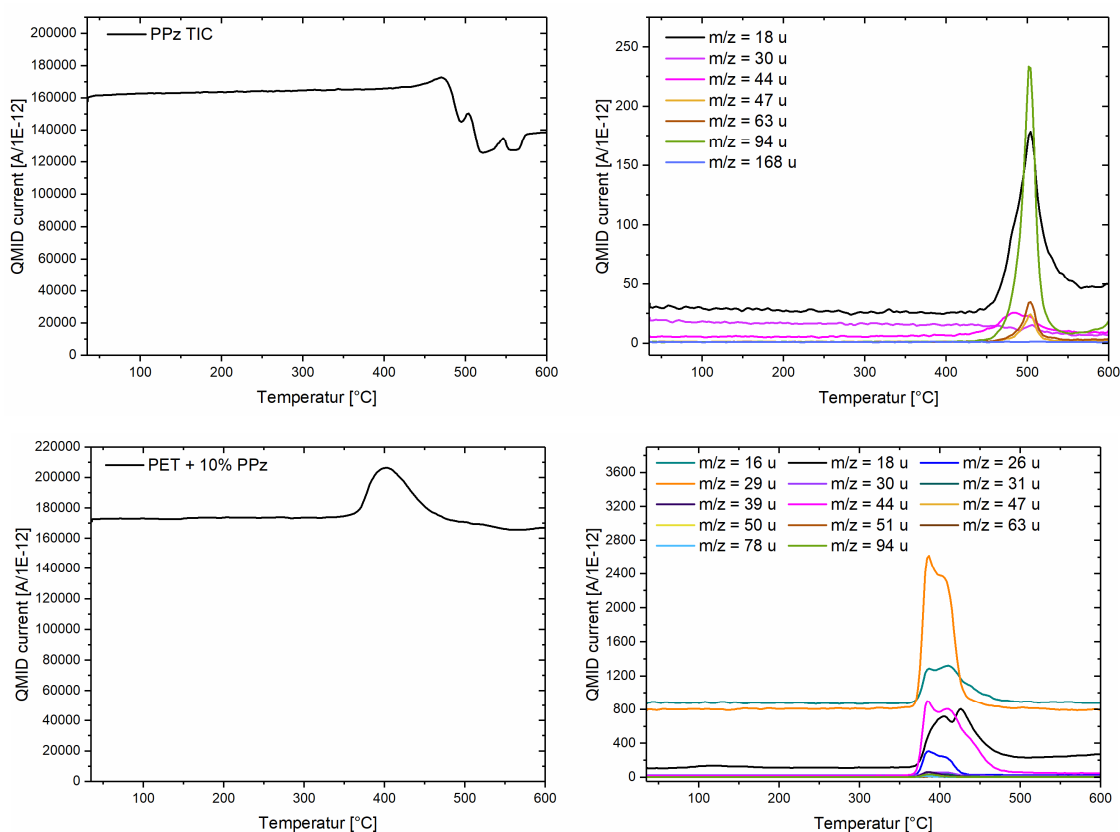


Abbildung 50 DTA-MS-Ergebnisse für PPz (oben) und PET + 10% PPz (unten) mit TIC (links) und den detektierten Massenfragmenten (rechts). Die Messung erfolgte von 35-600°C mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.

Die DTA-FTIR-Analyse von PPz und PET + 10% PPz ist in Abbildung 52 dargestellt. Die entsprechenden Peak-Temperaturen der DTA-MS-FTIR-Analyse sind in Tabelle 21 zusammengefasst. Betrachtet man die Gram Schmidt-Kurve von PPz, zersetzt sich dieses in drei Stufen bei 456; 504 und 553°C. Die Verunreinigung Triphenylphosphat kann mittels DTA-FTIR detektiert werden und wird hauptsächlich bei 514°C thermisch freigesetzt. Eine C=O-haltige Struktur kann außerdem bei 556°C fest-

gestellt werden. In PET findet die Zersetzung in zwei Stufen bei 382 und 441°C statt. Die Zersetzungstemperatur des PETs wurde signifikant herabgesetzt im Gegensatz zu DOP und DEPZn. Hier wird zunächst Wasser, Kohlenstoffdioxid, Methan und Acetaldehyd <390°C freigesetzt, wohingegen Kohlenstoffmonoxid sowie -dioxid erst bei höheren Temperaturen von >416°C detektiert werden.

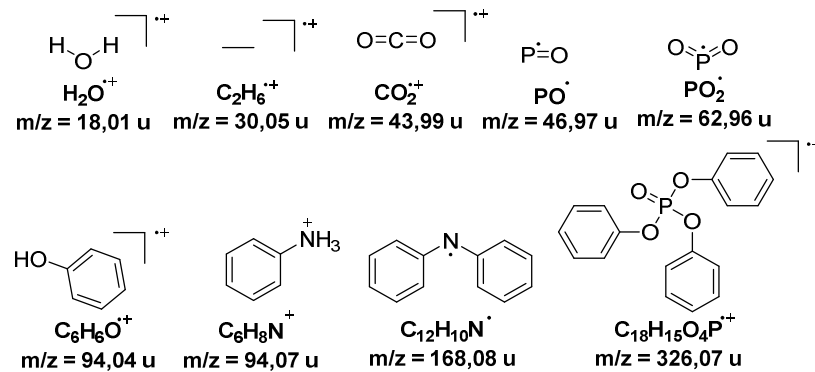


Abbildung 51 Detektierte Fragmente mittels DTA-MS bei der Probe PPz.

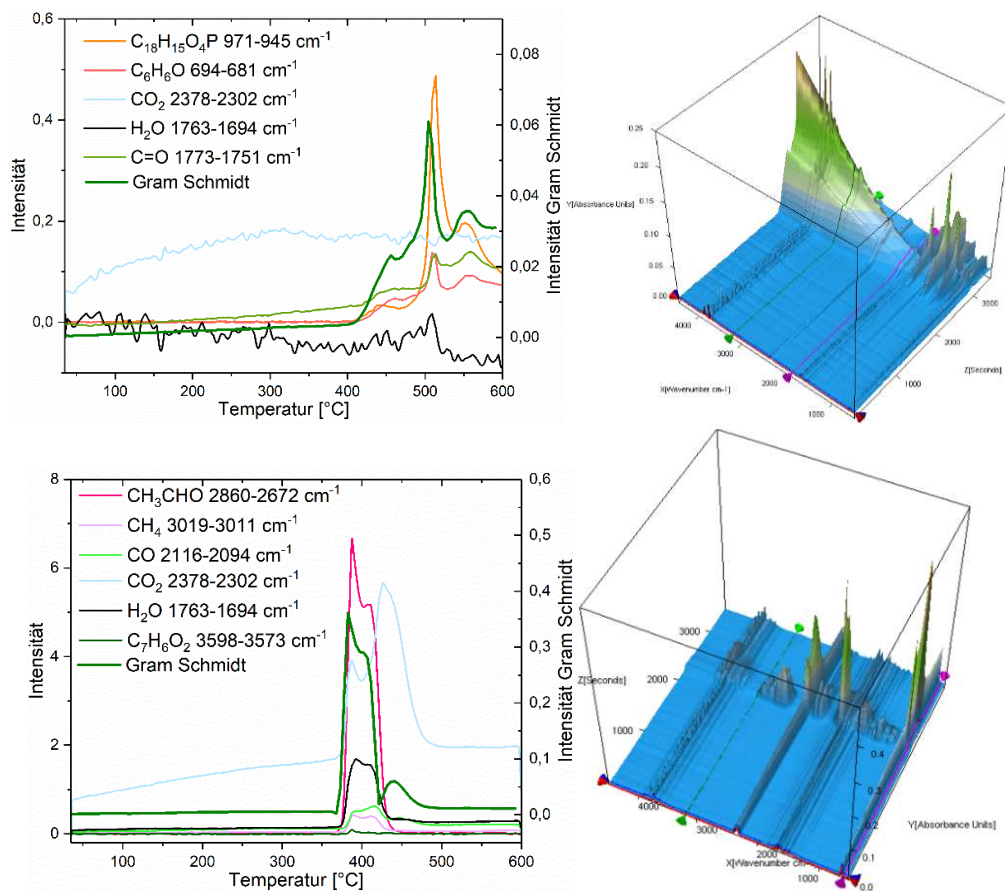


Abbildung 52 Integrierte Absorptionsbanden der detektierten Zersetzungsprodukte von PPz (links oben) und PET + 10% PPz (links unten) sowie korrespondierende 3D-FTIR-Spektren (rechts). Die Messung erfolgte von 35-600°C mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.

Tabelle 21 Peak-Temperaturen der DTA-MS-FTIR-Messungen für PPz und PET + 10% PPz.

Fragment/Substanz	Peak-Temperatur [°C]	Fragment/Substanz	Peak-Temperatur [°C]
DTA-MS (PPz)		DTA-FTIR (PPz)	
TIC	471	Gram Schmidt	456; 504; 553
m/z = 18 u	504	H ₂ O 1763-1694 cm ⁻¹	
m/z = 30 u	384	CO ₂ 2378-2302 cm ⁻¹	318
m/z = 44 u	486	C ₁₈ H ₁₅ O ₄ P 971-945 cm ⁻¹	514
m/z = 47 u	504	C ₆ H ₆ O 694-681 cm ⁻¹	509
m/z = 63 u	504	C=O 1773-1751 cm ⁻¹	556
m/z = 94 u	502		
m/z = 168 u	384		
DTA-MS (PET + 10% PPz)		DTA-FTIR (PET + 10% PPz)	
TIC	402	Gram Schmidt	382; 441
m/z = 16 u	411	H ₂ O 1763-1694 cm ⁻¹	392
m/z = 18 u	426	CO ₂ 2378-2302 cm ⁻¹	426
m/z = 26 u	386	CO 2116-2094 cm ⁻¹	416
m/z = 29 u	386	C ₇ H ₆ O 3598-3573 cm ⁻¹	388
m/z = 30 u	386	CH ₄ 3019-3011 cm ⁻¹	388
m/z = 31 u	408	CH ₃ CHO 2860-2672 cm ⁻¹	388
m/z = 39 u	386		
m/z = 44 u	384		
m/z = 47 u	386		
m/z = 50 u	386		
m/z = 51 u	384		
m/z = 63 u	386		
m/z = 78 u	382		
m/z = 94 u	386		

Zusammenfassend zeigt sich die DTA-MS-FTIR als geeignete Methode, um Aussagen zum Wirkmechanismus von Flammenschutzmitteln zu treffen.

4.7.3. Phosphoryl- oder DOPO-haltige Oxime und Harnstoffderivate

Die Thermodesorptions-Massenspektrometrie ist ebenfalls eine Methode zur Charakterisierung der Gasphase während der Zersetzung einer Probe. Die Messung findet unter Vakuum statt und durch den relativ kurzen Weg, den die Fragmente zum Detektor zurücklegen, da keine Säule oder Kapillare angeschlossen ist, können auch kurzlebige Fragmente den Detektor erreichen. Bei einer Messung im Vakuum ist zu beachten, dass die gemessenen Temperaturen nicht mit anderen Messmethoden wie beispielsweise DTA-MS vergleichbar sind.

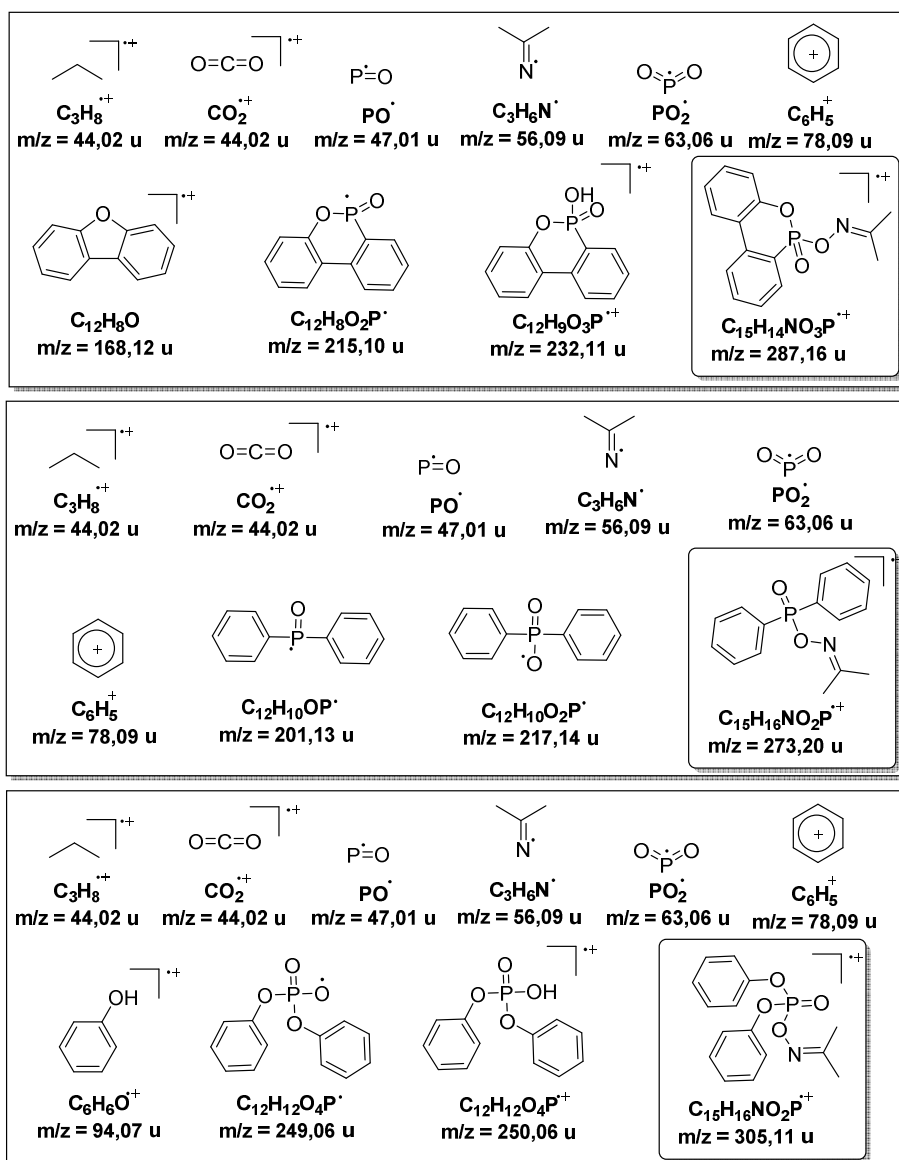


Abbildung 53 Mittels TDMS detektierte Fragmente von AODOPO (oben), AOPh₂PO (mitte) und AOPh₂PO₃ (unten).

In Abbildung 53 und Abbildung 56 sind die mittels TDMS detektierten Fragmente für die Substanzen AODOPO, AOPh₂PO, AOPh₂PO₃, DMGDOPO, DMGPh₂PO und DMGPh₂PO₃ zusammengefasst. Auffällig ist, dass die Acetonoximderivate sich deutlich früher zersetzen als die Dimethylglyoximderivate.

Insgesamt deuten die Ergebnisse auf einen Bindungsbruch zwischen dem Sauerstoff- und dem Stickstoffatom der P-O-N-Bindung hin. Beispielsweise kann bei keinem der Acetonoxim-Derivate das Fragment mit $m/z = 72$ u festgestellt werden, was aber auch bedeuten kann, dass dieses Fragment nicht sehr stabil ist. Das Fragment $m/z = 56$ u hingegen ist stabil und kann detektiert werden. AODOPO zersetzt sich während der Analyse in einer Stufe. Das Fragment mit der höchsten Intensität ist $m/z = 232$ u, ein Fragment der DOPO-Säure. Die Fragmente $m/z = 56$ u; 168 u; 215 u und 287 u werden gegenüber dem Fragment $m/z = 232$ u mit leicht höherer Temperatur freigesetzt.

Die Freisetzung von $m/z = 232$ u beginnt vor allen anderen betrachteten Fragmenten, sodass für AODOPO ein Bindungsbruch der P-O-N-Bindung zwischen dem Sauerstoff- und dem Stickstoffatom bevorzugt auftritt. AOPh₂PO zersetzt sich ebenfalls in einer Stufe mit $m/z = 201$ u als Fragment mit der höchsten Intensität, das von allen betrachteten Fragmenten zuerst freigesetzt wird. Das Fragment des Diphenylphosphinoxids mit $m/z = 217$ u wird verzögert zusammen mit $m/z = 56$ u freigesetzt. AOPh₂PO₃ zersetzt sich in zwei Stufen, von denen jeweils das MS-Spektrum in Abbildung 54 dargestellt ist. In der ersten Stufe wird hauptsächlich das Fragment mit $m/z = 56$ u und die Diphenylphosphorsäure mit $m/z = 249$ u und 250 u sowie Phenol mit $m/z = 94$ u freigesetzt. Auch hier ist ein Bindungsbruch zwischen dem Sauerstoff- und Stickstoffatom der P-O-N-Bindung angezeigt. In der zweiten Stufe findet sich kaum noch $m/z = 56$ u und signifikant mehr Diphenylphosphorsäure mit $m/z = 249$ u und 250 u und aromatische Fragmente mit $m/z = 78$ u.

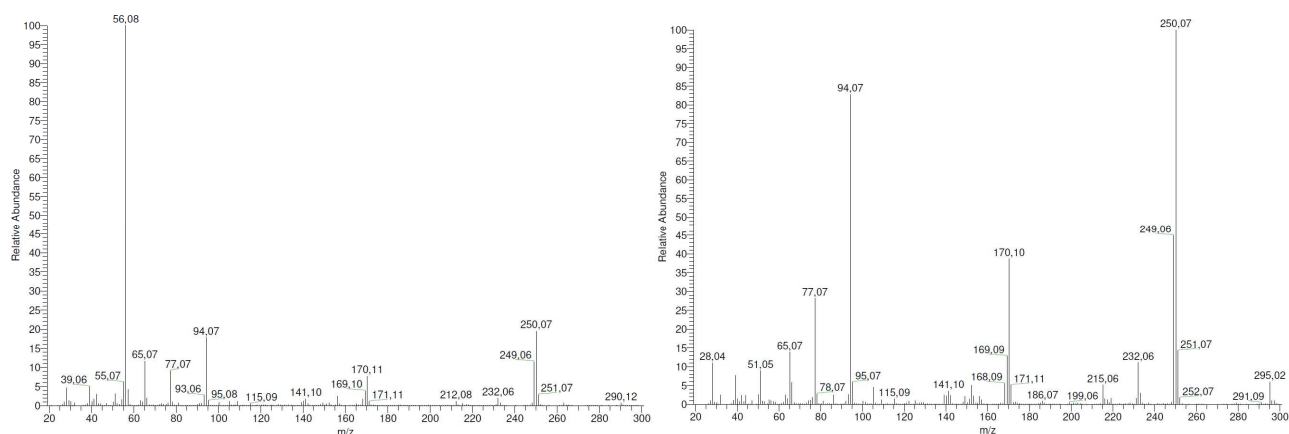


Abbildung 54 MS-Spektrum der ersten (links) und zweiten (rechts) Zersetzungstufe von AOPh₂PO₃.

Temperatur in Masse ausgesetzt, bei der auch Reaktionen in Festphase stattfinden können. Umesterungen bei Oximestern oder Anhydrid-Bildungen bei Pyrolyseprozessen sind bereits literaturbekannt.²³⁹⁻²⁴¹ Da zwei Äquivalente der Phosphorspezies in einem Molekül vorhanden sind, ist auch die Menge an potenziell entstehenden phosphorhaltigen Fragmenten in Masse erhöht. Dies erklärt auch, warum die Phosphorsäureanhydride nicht in den Acetonoxim-Derivaten gefunden wurden.

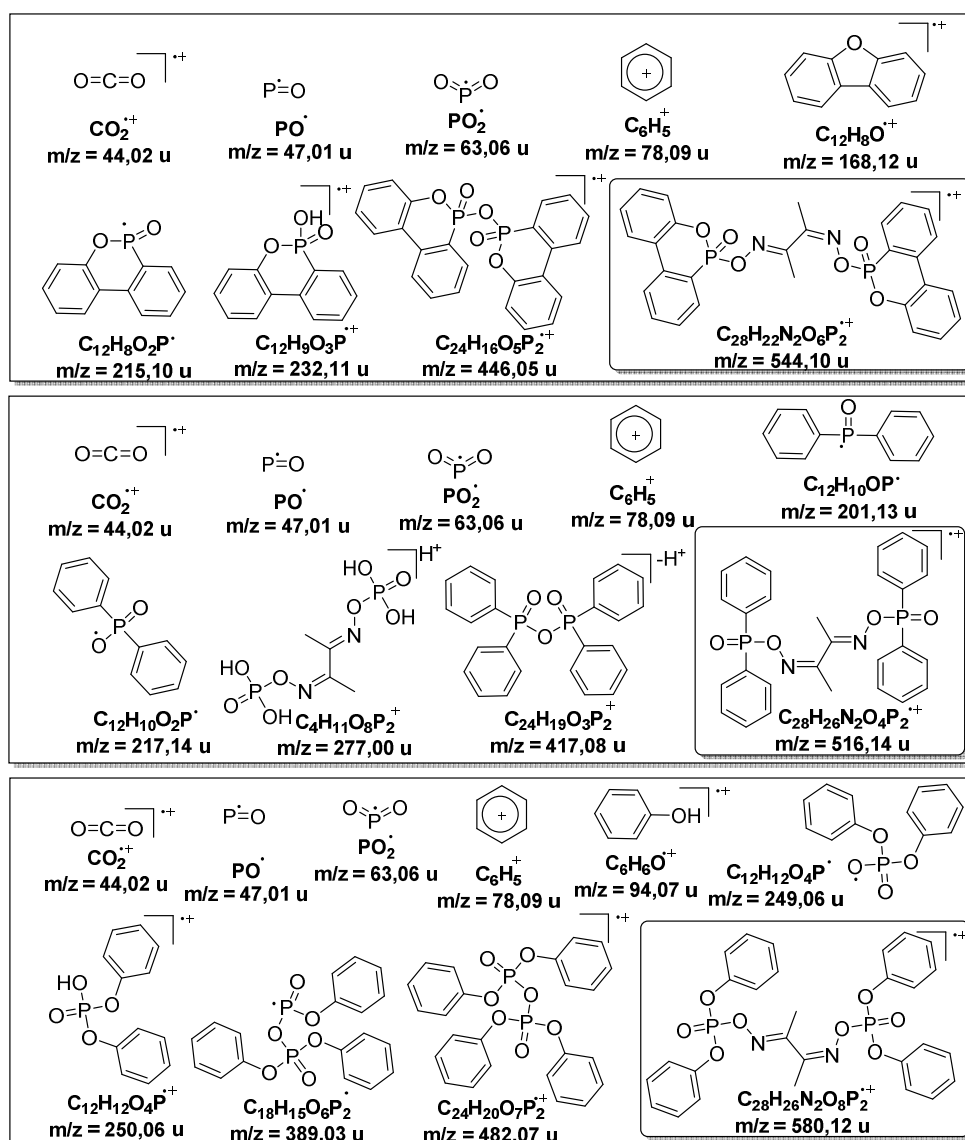


Abbildung 56 Mittels TDMS detektierte Fragmente von DMGDOPO (oben), DMGPh₂PO (mitte) und DMGPh₂PO₃ (unten).

DMGDOPO zersetzt sich in einer Stufe mit dem DOPO-Säure-Fragment bei m/z 232 u mit der höchsten Intensität. Mit etwas niedrigerer Intensität ist das zweitstabilste Fragment das des DOPO-Säureanhydrids $m/z = 446$ u. Die typischen DOPO-Fragmente $m/z = 215$ u und 168 u werden leicht verzögert freigesetzt. DMGPh₂PO zersetzt sich in einer Stufe mit dem Diphenylphosphin-Radikal $m/z =$

201 u als stabilstes Fragment. Auch hier wird das Diphenylphosphinoxidsäureanhydrid mit signifikanter Intensität gefunden. Das Fragment des Diphosphorsäuredimethylglyoxim $m/z = 277$ u wurde bei keinem anderen Dimethylglyoximderivat gefunden. Durch die Bildung der Phosphorsäurederivate ist ein Festphasenmechanismus favorisiert, bei dem sich im Brandfall Polyphosphorsäure bildet. $DMGPh_2PO_3$ zersetzt sich in zwei Stufen, wobei die erste Stufe eine signifikant kleinere Intensität aufweist als die zweite. Die MS-Spektren der ersten und zweiten Zersetzungsstufe sind in Abbildung 58 gegenübergestellt.

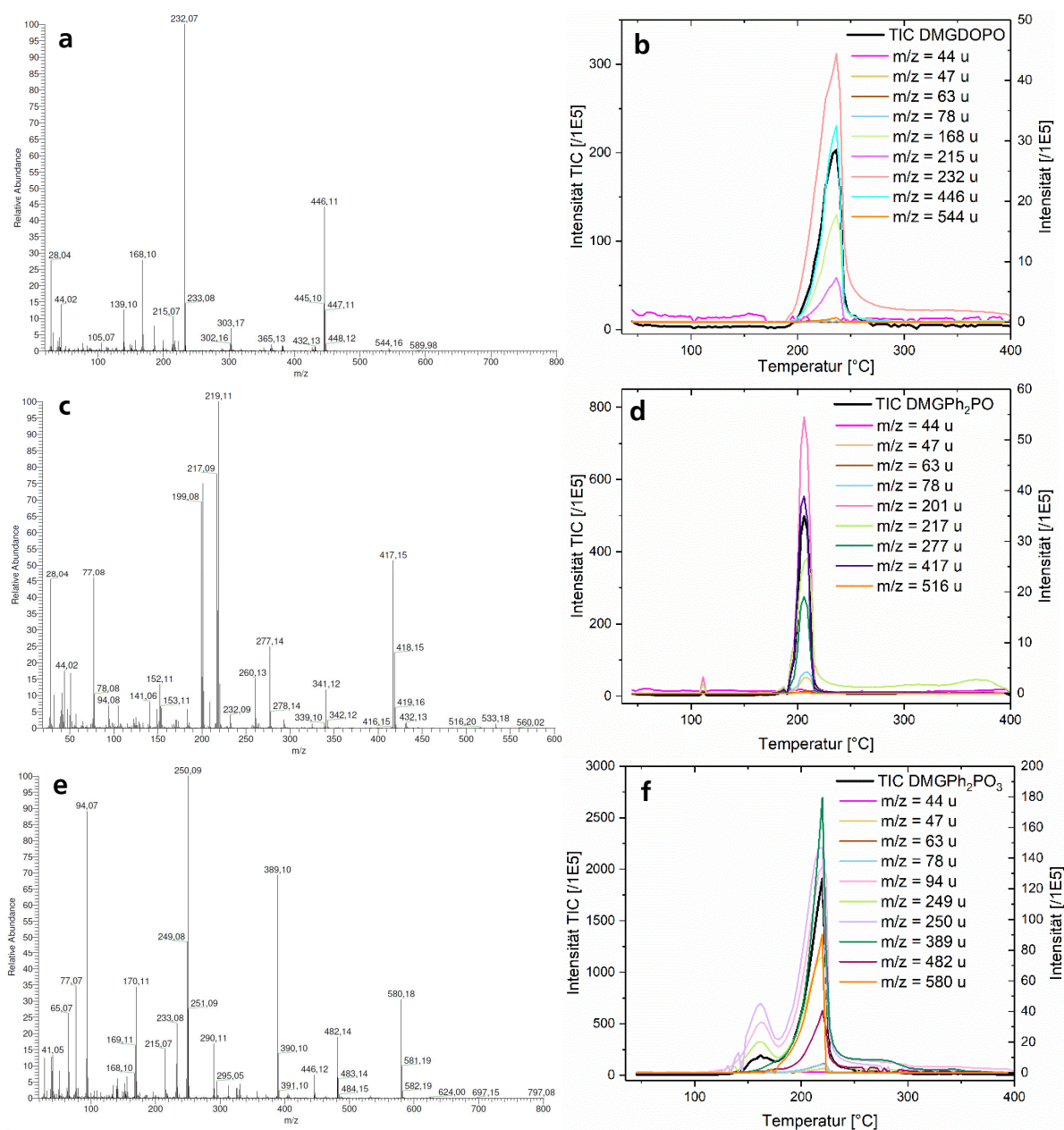


Abbildung 57 Massenspektren von DMGDOPO (a), DMGPh₂PO (c) und DMGPh₂PO₃ (e) mit den korrespondierenden Thermodesorptionsdiagrammen (b, d, f). Die Proben wurden im Vakuum mit einer Heizrate von 25 K/min im Temperaturbereich von 40-400°C gemessen.

Die Fragmente $m/z = 94$ u; 249 u und 250 u werden in beiden Stufen detektiert, wohingegen die Fragmente $m/z = 482$ u und 580 u nur in der zweiten späteren Zersetzungsstufe in die Gasphase beobachtet werden. Auch hier ist eine signifikante Menge an Phosphorylsäureanhydrid während der Zersetzung gebildet und freigesetzt worden. Die phosphorhaltigen Oxime wurden in das Harzsystem D.E.N. 438/DICY/Fenuron eingearbeitet und ebenfalls massenspektroskopisch untersucht, um dennoch eine Flammenschutzwirkung in einer Polymermatrix zu untersuchen. Für die Einarbeitung in Thermoplasten wie beispielsweise PET oder PP waren die Thermostabilitäten nicht ausreichend hoch genug. In Schema 15 sind die Härtingsbedingungen sowie die Bestandteile des verwendeten Harzsystems D.E.N. 438/DICY/Fenuron dargestellt. Hierbei ist D.E.N. ein Epoxynovolak, DICY der Härter und Fenuron der Beschleuniger im Harzsystem D.E.N. 438.

In Abbildung 60 ist das MS-Spektrum des Harzsystems D.E.N. 438 zusammen mit den Massenspuren der detektierten Fragmente (Abbildung 59) zusammengefasst. Der Zersetzungsmechanismus von amin-gehärteten Epoxidharzsystemen ist bereits in der Literatur²⁴² beschrieben. In Übereinstimmung mit diesem Mechanismus wurden die in Abbildung 59 abgebildeten Fragmente identifiziert. Das stabilste Fragment mit der höchsten Intensität war das Anisol-Fragment mit $m/z = 107$ u. Daneben wurden noch 2,2'-Methyldiphenol-, Acetaldehyd-, Kohlenstoffdioxid- und Phenol-Fragmente gefunden.

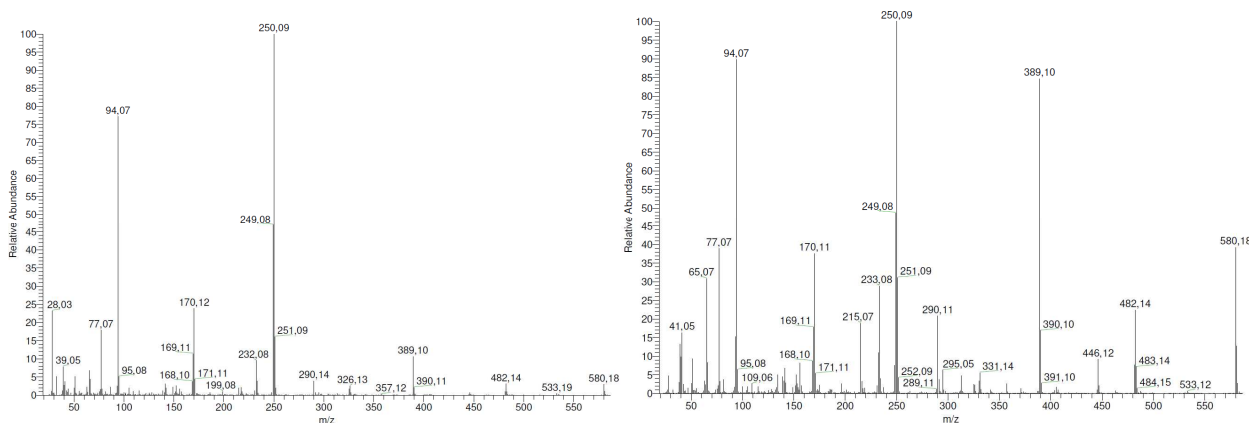
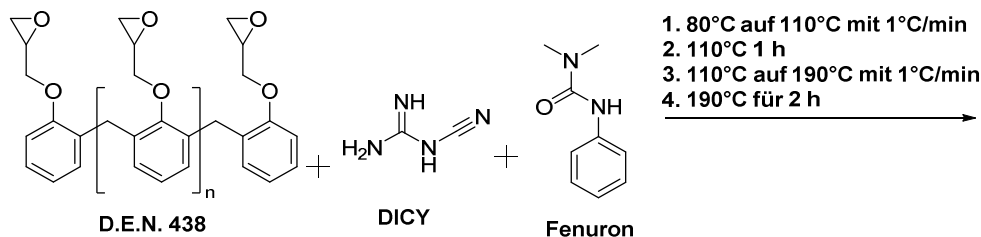


Abbildung 58 MS-Spektrum der ersten (links) und zweiten (rechts) Zersetzungsstufe von $\text{DMGPh}_2\text{PO}_3$.



Schema 15 Härtingsbedingungen des Harzsystems D.E.N. 438/DICY/Fenuron.

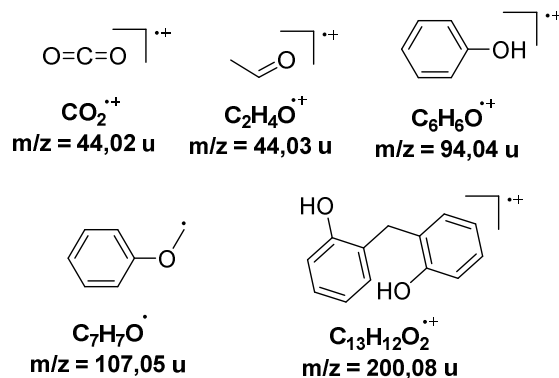


Abbildung 59 Detektierte Fragmente aus der Zersetzung von D.E.N. 438 im TDMS.

Aufgrund der sehr hohen thermischen Stabilität des ausgehärteten Harzsystems D.E.N. 438 konnte mit Hilfe von TDMS nicht die vollständige Zersetzung erfasst werden. Man kann anhand des MS-Spektrums jedoch erkennen, dass relativ viele kleine Fragmente ($m/z < 200 \text{ u}$) während der Zersetzung entstehen. Während der Brandprüfungen wurde außerdem eine signifikante Volumenzunahme der Probe festgestellt (siehe Abbildung 61), sodass die Harzformulierungen nur eingeschränkt für TGA-Analysen geeignet sind. In Abbildung 62 sind die Massenspuren sowie die korrespondierenden MS-Spektren mit 1,5% Phosphorgehalt im Harzsystem D.E.N. 438/DICY/Fenuron der Substanzen AODOPO, AOPh₂PO, DMGDOPO und DMGPh₂PO zusammengefasst. Die Proben der Diphenylphosphoryl-Derivate (DMGPh₂PO₃ und AOPh₂PO₃) sind für die Analyse ungeeignet, da sich das Flammenschutzmittel während der Aushärtung phasensepariert hat. Bei der Probe 1,5% P AODOPO ist das stabilste Fragment das der DOPO-Säure mit $m/z = 232 \text{ u}$. Die Freisetzung findet signifikant früher statt als bei den restlichen beobachteten Fragmenten, jedoch werden die Fragmente durch die Zersetzung der Harzmatrix zurückgehalten und zu einem späteren Zeitpunkt als in der Reinsubstanz freigesetzt. Die Intensität ist deutlich höher als die der Fragmente des Harzsystems, sodass davon ausgegangen werden kann, dass ein Großteil des Flammenschutzmittels in die Gasphase übergeht. Die Zersetzung der Harzbestandteile erfolgt größtenteils in nichtflüchtige Bestandteile, das heißt, das *charring* ist aufgrund der hohen Netzwerkdicke und des Aromaten-Gehaltes bevorzugt. Dieses Phänomen kann auch bei der Probe 1,5% P AOPh₂PO beobachtet werden. Hier ist das stabilste Fragment Diphenylphosphinoxid-Radikal mit $m/z = 217 \text{ u}$. Im Vergleich dazu sind die aus der Harzzersetzung stammenden Fragmente hinsichtlich der relativen Intensität nicht signifikant kleiner und werden deutlich früher freigesetzt. Die Fragmente sind leichter flüchtig und können nur limitiert von der Harzmatrix zurückgehalten werden.

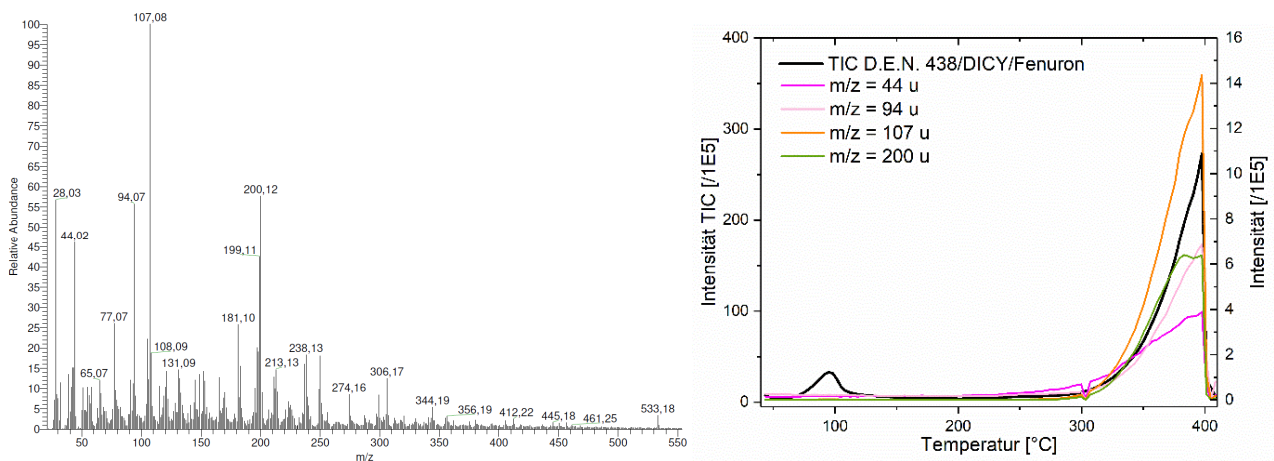


Abbildung 60 Massenspektrum von D.E.N. 438 mit korrespondierendem TIC. Die Messungen wurden von 40-400°C mit einer Heizrate von 25°C/min durchgeführt.



Abbildung 61 UL94-Probe von D.E.N. 438 vor (links) und nach (rechts) dem UL94-Vertikalbrandtest. Die Fotos wurden von Adrian Baumunk aufgenommen und sind in abgewandelter Form in seiner Bachelorarbeit²²⁴ veröffentlicht.

Die Dimethylglyoxim-basierten Proben waren insgesamt aufgrund der inhomogenen Harzmischung schwer zu analysieren. Auffällig ist, dass bei den Dimethylglyoxim-haltigen Proben im Gegensatz zu den Reinsubstanzen keine Säureanhydride detektiert und dessen Bildung während der Zersetzung des Harzes auch nicht beobachtet wurden. Die Substanzen liegen in der Harzmatrix deutlich verdünnt vor und deswegen ist auch die Bildung der Säureanhydride gehindert. Bei 1,5% P DMGDOPO ist die DOPO-Säure ($m/z = 232$ u) das stabilste Fragment und wird früher als die restlichen Fragmente freigesetzt. Bei 1,5% P DMGPh₂PO ist das Diphenylphosphinoxid-Radikal mit $m/z = 217$ u das stabilste Fragment.

Bei allen Harzformulierungen wird die Freisetzung des Molekül-Ions der jeweiligen Flammschutzmittel nicht beobachtet, stattdessen findet die Zersetzung in der Harzmatrix statt, die die Fragmente zurückhält.

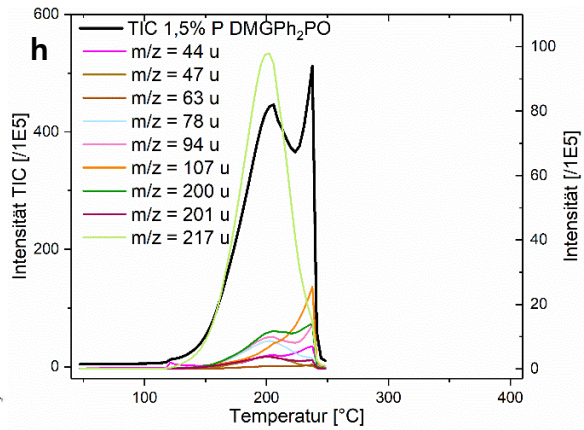
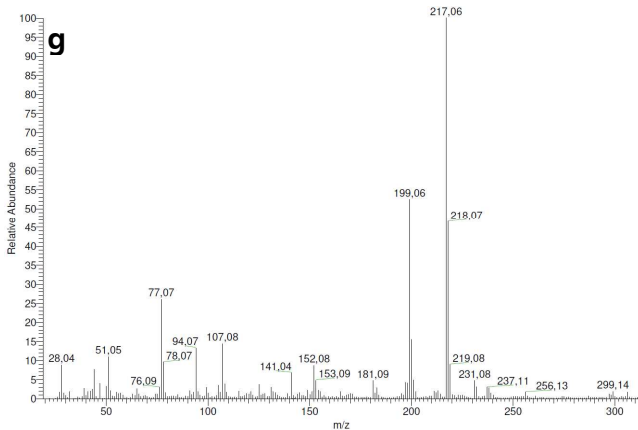
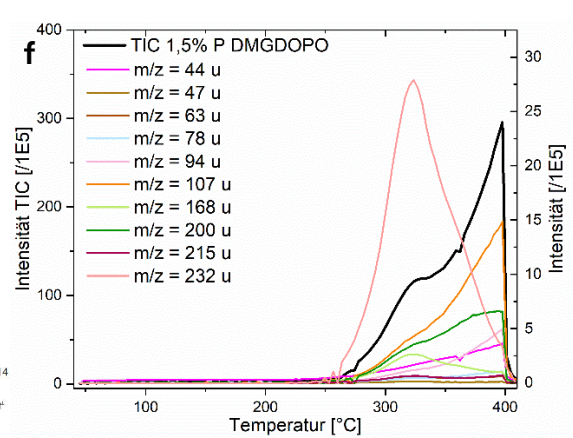
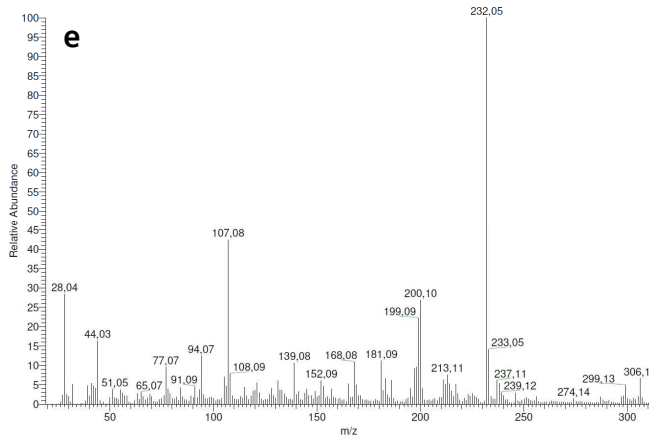
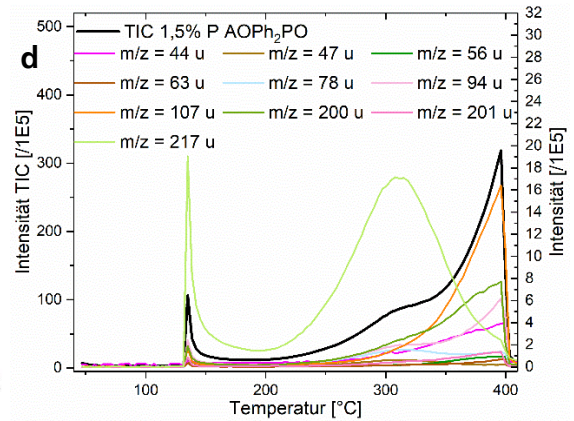
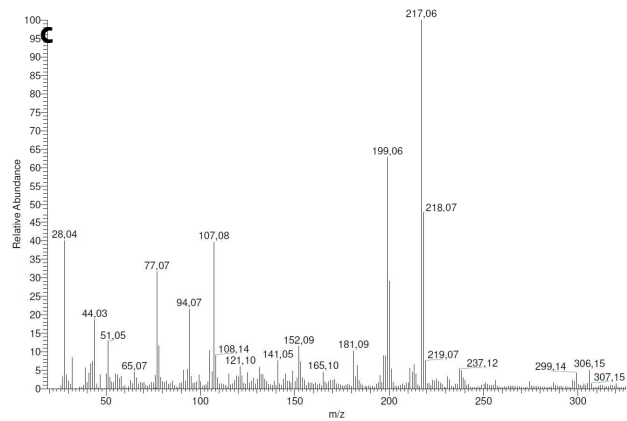
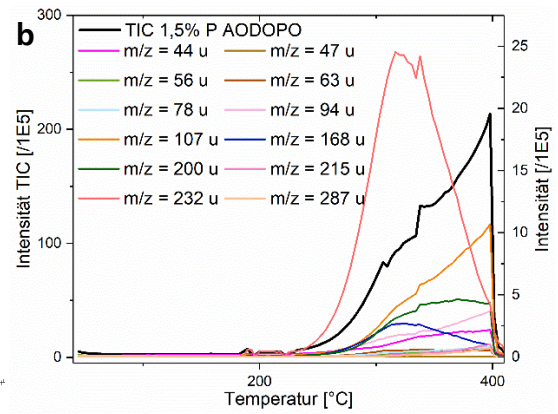
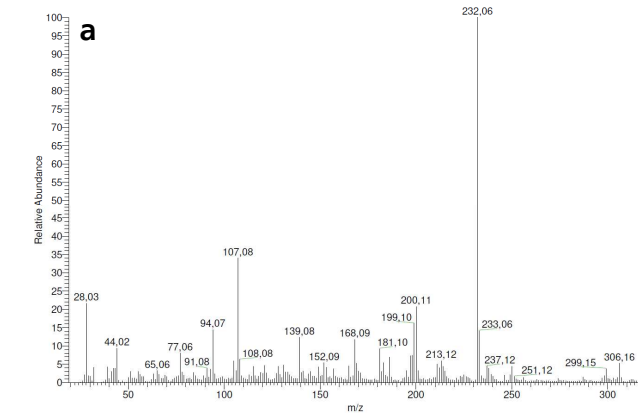


Abbildung 62 Massenspektren von 1,5% P in D.E.N. 438/DICY/Fenuron der Proben AODOPO (a), AOPh₂PO (c), DMGDOPO (e) und DMGPh₂PO (g) mit den korrespondierenden Thermodesorptionsdiagrammen (b, d, f, h). Die Proben wurden im Vakuum mit einer Heizrate von 25 K/min im Temperaturbereich von 40-400°C gemessen.

4.7.4. Harnstoffderivate und Spirobis(phosphonat)-Derivate

10% MBIFPh₂PO wurden in PET BISNEINEX[®] eingearbeitet und mittels TDMS im Vergleich zu den beiden Reinsubstanzen untersucht. Die detektierten Fragmente des PETs sind in Abbildung 63 zusammengefasst. Durch den kurzen Transportweg der gasförmigen Zersetzungsprodukte aus der Probe zum Detektor können auch höhermolekulare Fragmente von m/z = 341 u detektiert werden. Typische Fragmente des PETs sind Derivate der Terephthalsäure. Mit fortschreitender Zersetzung werden kleinere Fragmente freigesetzt. Das stabilste Fragment ist die p-Vinylbenzoesäure bzw. 4-Formylbenzoesäure mit m/z = 149 u.

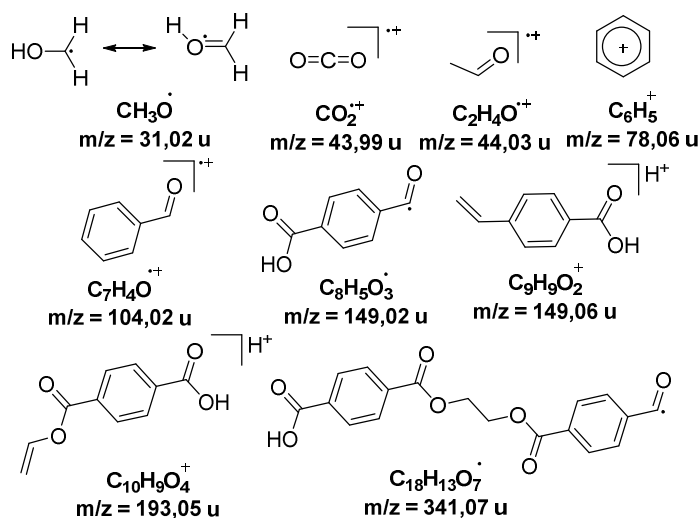


Abbildung 63 Detektierte Fragmente mittels TDMS bei der Probe PET BISNEINEX[®].

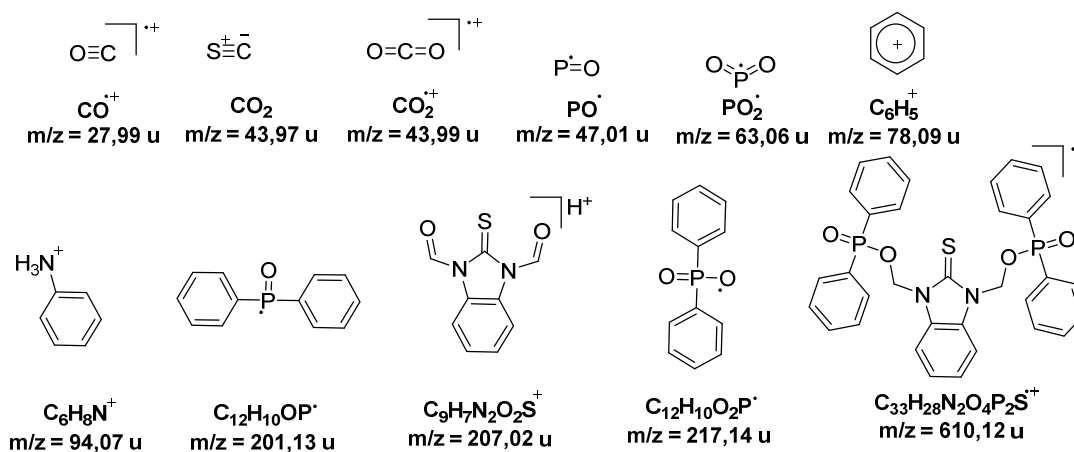


Abbildung 64 Detektierte Fragmente mittels TDMS bei der Probe MBIFPh₂PO.

Abbildung 64 stellt die detektierten Fragmente aus MBIF-Ph₂PO dar. Bei der Zersetzung entstehen hauptsächlich Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und 2-Thioxo-1H-benzimidazol-1,3(2H)-dicarboxaldehyd mit m/z = 207 u. Um dieses Fragment zu erhalten, muss die P-O-Bindung im Molekül gebrochen werden. In Abbildung 65 sind die Massenspektren der Proben PET, MBIFPh₂PO und PET

+ 10% MBIFPh₂PO gegenübergestellt. MBIFPh₂PO setzt in zwei Stufen Fragmente frei, wobei in der ersten Stufe zunächst niedermolekulare Fragmente wie beispielsweise das Diphenylphosphin- und Diphenylphosphinoxid-Radikal mit $m/z = 201$ u und $m/z = 217$ u. Somit werden zuerst die phosphorhaltigen Fragmente freigesetzt und bei fortschreitender Zersetzung 2-Thioxo-1H-benzimidazol-1,3(2H)-dicarboxaldehyd mit $m/z = 207$ u sowie dessen Zersetzungsprodukte.

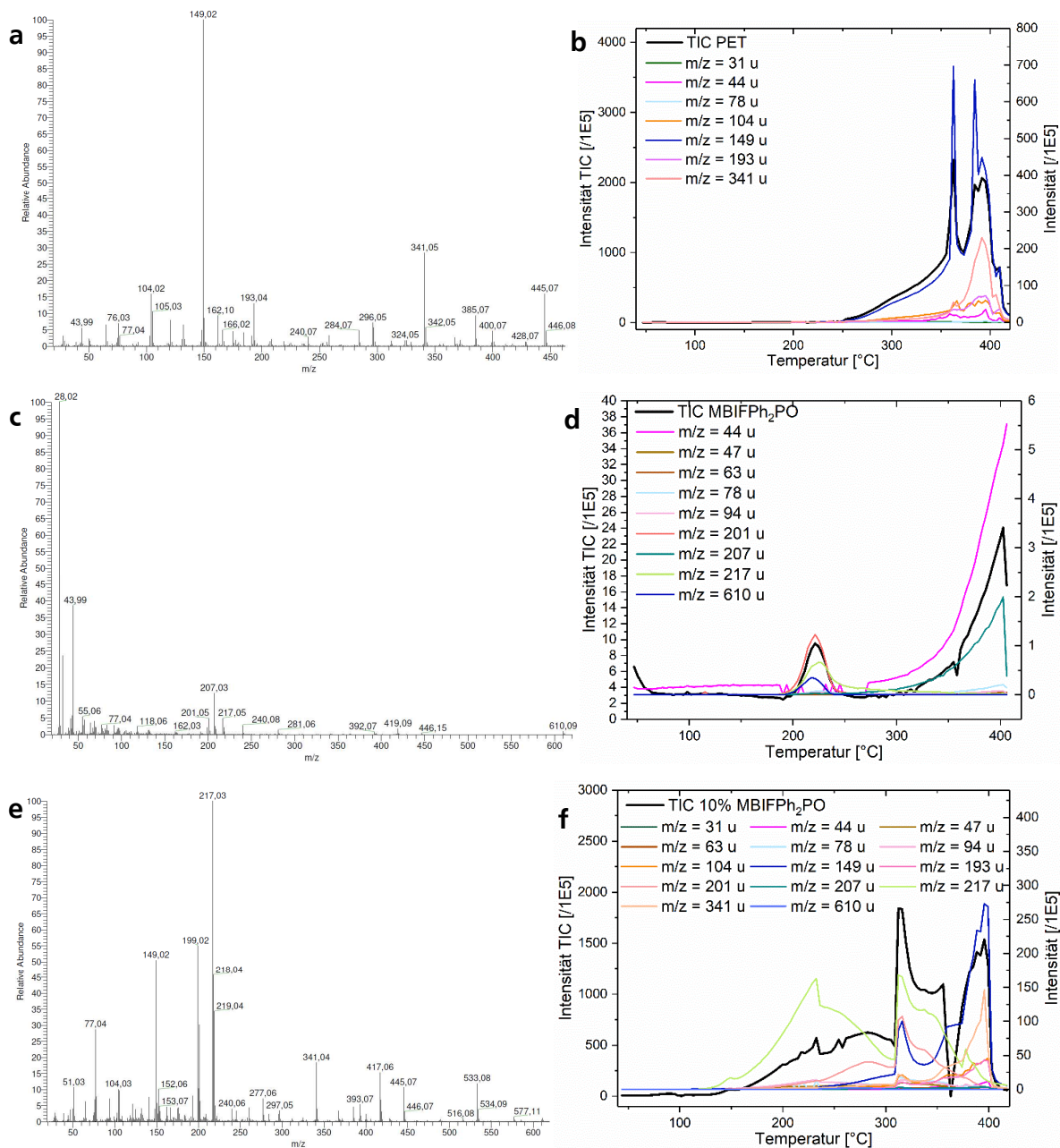


Abbildung 65 Massenspektren der Proben PET (a), MBIFPh₂PO (c) und PET + 10% MBIFPh₂PO (e) mit den korrespondierenden Thermodesorptionsdiagrammen (b, d, f). Die Proben wurden im Vakuum mit einer Heizrate von 25 K/min im Temperaturbereich von 40-400°C gemessen.

Durch 10% MBIF-Ph₂PO in PET werden die Zersetzungsprodukte des MBIF-Ph₂PO deutlich früher und zusätzlich während der Zersetzung des PETs freigesetzt. Durch die sauerstoffhaltige Polymermatrix wird das Fragment des Diphenylphosphinoxid-Radikals mit $m/z = 217$ u im Vergleich zu den anderen Fragmenten mit höherer Intensität freigesetzt. Damit zusammenhängend werden die Fragmente des PETs p-Vinylbenzoesäure bzw. 4-Formylbenzoesäure mit $m/z = 149$ u als Derivate der Terephthalsäure mit Sauerstoffdefizit nicht mehr in zwei knapp gleich großen Maxima freigesetzt, sondern hauptsächlich in der zweiten Stufe bei höheren Temperaturen.

Für die Schaumextrusion eignet sich MBIFPh₂PO nicht. In einem Mikroextruder wurde kontinuierlich die Kraft gemessen, die benötigt wurde, um die Schnecken bei gleichbleibender Umdrehungszahl zu betreiben. Es wurde reines PET und zwei Formulierungen mit je 5% und 10% MBIFPh₂O getestet (Abbildung 66). Bei den flammgeschützten Formulierungen sinkt die Kraft signifikant, was auf einen Abfall der Viskosität und damit auf einen Abbau des Molekulargewichtes hindeutet.

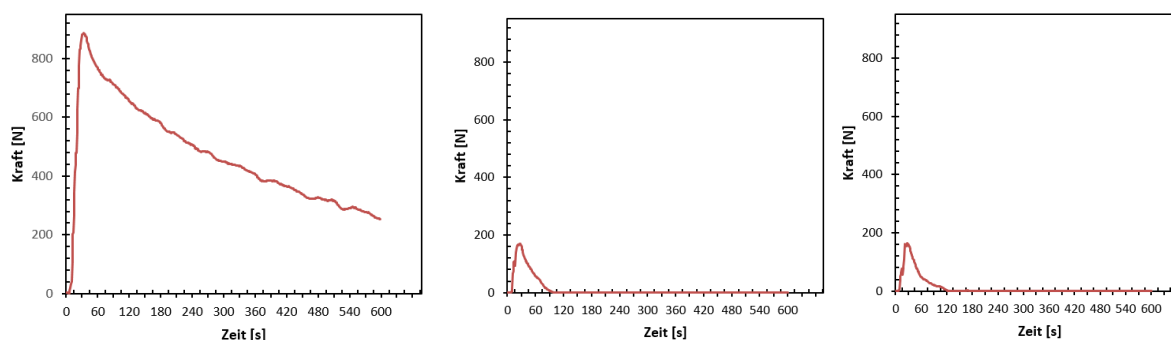


Abbildung 66 Gemessene Kraft im Mikroextruder bei der Kreislaufführung von 10 min für die Proben PET (links), PET + 5% MBIFPh₂PO (mitte) und PET + 10% MBIFPh₂O (rechts).

4.8. Flammhemmende Formulierungen mit NOR-Verbindungen in Kombination mit phosphorhaltigen Flammschutzmitteln

Um das Konzept der Radikalbildner als Flammschutzmittel bzw. Teil der Flammschutzmittelformulierung in PET näher zu untersuchen, wurde eine thermostabile NOR-Verbindung getestet. NOR-RF ist eine der wenigen Verbindungen, die thermostabil genug für die Verarbeitung in PET ist. Hierbei wurde das Phosphonat (PSMP), welches eine höhere Tendenz zur Gasphasenaktivität besitzt, ein Phosphat (SPDPP), welches festphasenaktiv ist, und ein Phosphinat in Kombination mit einem Phosphat (SPDPDOM), welches Fest- und Gasphasenaktivität in einem Molekül vereint, als phosphorhaltige Flammschutzmittel verwendet. Damit können organische Radikalbildner mit phosphorhaltigen Radikalbildnern kombiniert werden. Die Strukturen der phosphorhaltigen Flammschutzmittel sowie des Radikalbildners NOR-RF sind in Abbildung 67 dargestellt.

Die Phosphorgehalte der reinen Flammenschutzmittel sowie der Formulierungen sind in Tabelle 22 gelistet. PSMP besitzt mit 24,2% den höchsten und SPDPP mit 15,0% den niedrigsten Phosphorgehalt. SPDPDOM weist 17,3% Phosphor auf.

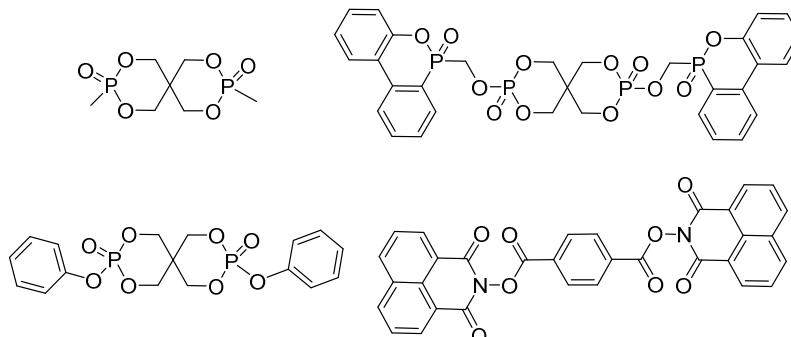


Abbildung 67 Verwendete Flammenschutzmittel PSMP, SPDPDOM, SPDPP und NOR-RF.

Tabelle 22 Hergestellte Formulierungen in PET mit dem kalkulierten Phosphorgehalt.

#	Anteil an Flammenschutzmittel und NOR-Radikalbildner				Berechneter Phosphorgehalt [%]
	PSMP [%]	SPDPP [%]	SPDPDOM [%]	NOR-RF [%]	
0-1	100	-	-	-	24,2
0-2	-	100	-	-	15,0
0-3	-	-	100	-	17,3
0-4	-	-	-	100	-
1	-	-	-	-	-
2	2	-	-	-	0,5
3	3	-	-	-	0,7
4	5	-	-	-	1,3
5	10	-	-	-	2,4
6	-	2	-	-	0,3
7	-	10	-	-	1,5

8	-	-	2	-	0,4
9	-	-	10	-	1,7
10	2	-	-	1	0,5
11	-	2	-	1	0,3
12	-	-	2	1	0,4
13	8	-	-	4	1,9
14	5	5	-	-	2,0
15	-	-	-	5	-

Die thermischen Eigenschaften der verwendeten Flammschutzmittel sind in Abbildung 68 und Tabelle 23 dargestellt. Durch den hohen Rückstand von 37% bei 600°C des Phosphats SPDPP wird eine höhere Tendenz zur Festphasenaktivität erwartet. Das Phosphonat PSMP zeigt einen Rückstand von 6%, somit geht ein Großteil des Flammschutzmittels bei der Zersetzung in die Gasphase, sodass überwiegend eine Gasphasenaktivität erwartet wird. Bei SPDPDOM findet sich bei 600°C mit 50% der höchste Rückstand, sodass auch hier eine erhöhte Tendenz zur Festphasenaktivität vorliegt. Der Radikalbildner NOR-RF zeigt einen Rückstand von 42%, was auf den hohen Anteil aromatischer Gruppen im Molekül zurückzuführen ist. Alle phosphorhaltigen Flammschutzmittel zeigen eine Zersetzung in einer Stufe, wohingegen NOR-RF bei ca. 550°C eine zweite Stufe aufweist. Beim Vergleich der TGA-Kurven unter Stickstoff- und Sauerstoffatmosphäre zeigen sich keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich des Zersetzungsverhaltens im Bereich der Zersetzung von PET ($T_{1\%} = 376\text{ °C}$), sodass die weiteren Analysen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurden.

Die hergestellten Formulierungen sind in Tabelle 23 gelistet. Die Einarbeitung der Flammschutzmittel in PET beeinflussen die $T_{1\%}$ signifikant und senken sie von 376°C auf bis zu 155°C herab (10% PSMP). Mit steigendem Flammschutzmittelgehalt steigt diese Tendenz deutlich an. Durch die Zugabe von phosphathaltigen Flammschutzmitteln (SPDPP und SPDPDOM) nimmt auch der Rückstand bei 600°C auf bis zu 30% (10% SPDPP und 10% SPDPDOM) zu. Das Phosphat SPDPDOM beeinflusst die Temperatur der maximalen Zersetzungsrate am stärksten und setzt sie auf bis zu 394°C (10% SPDPP) von 429°C (PET) herab. Die phosphorhaltigen Flammschutzmittel wurden mit dem Radikalbildner NOR-RF kombiniert. Abbildung 69 zeigt die entsprechenden TGA-Kurven der hergestellten Formulierungen.

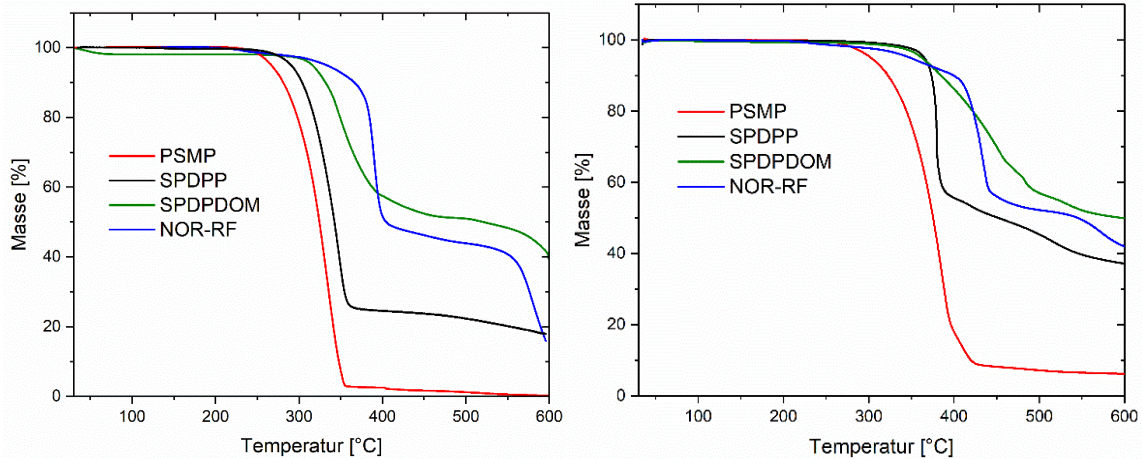


Abbildung 68 TGA der reinen Flammschutzmittel PSMP, SPDPP, SPDPDOM und NOR-RF unter Stickstoffatmosphäre (links) und Luft (rechts). Die Messungen wurden mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt.¹⁶⁰

Tabelle 23 Thermische Eigenschaften der Flammschutzmittel und der hergestellten Formulierungen aus der DTA-Analyse unter Stickstoffatmosphäre.

#	Formulierung	T _{1%} [°C]	T _m [°C]	T _{max dec rate} [°C]	Rückstand bei 600 °C [%]
0-1	PSMP	267,05	250,03	386,29	6
0-2	SPDPP	315,54	197,31	379,65	37
0-3	SPDPDOM	293,33	-	457,13	50
0-4	NOR-RF	237,33	-	423,72	42
1	PET	375,58	243,99	429,48	16
2	2% PSMP	368,35	244,20	443,50	17
3	3% PSMP	311,61	243,43	442,15	13
4	5% PSMP	288,29	242,14	444,15	19
5	10% PSMP	155,39	239,60	435,29	19
6	2% SPDPP	375,79	244,60	436,46	24
7	10% SPDPP	367,94	241,31	394,24	30
8	2% SPDPDOM	378,76	247,12	440,64	24
9	10% SPDPDOM	370,50	278,05	411,63	30

10	2% PSMP + 1% NOR-RF	327,38	244,56	442,89	17
11	2% SPDPP + 1% NOR-RF	353,29	244,51	436,63	23
12	2% SPDPDOM + 1% NOR-RF	358,17	247,79	428,57	18
13	8% PSMP + 4% NOR-RF	300,10	240,29	441,92	20
14	5% PSMP + 5% SPDPP	278,05	242,20	412,03	22
15	5% NOR- RF	316,59	246,75	440,42	16

Im Diagramm oben rechts in Abbildung 69 ist deutlich erkennbar, dass die Formulierung PET + 5% NOR-RF sich in einem zweistufigen Prozess zersetzt. Die erste Stufe ist bei $T_{5\%} = 384^{\circ}\text{C}$, was genau der eingesetzten Menge an NOR-RF entspricht. Dies ist ein Hinweis dafür, dass NOR-RF bzw. Zersetzungsprodukte davon freigesetzt werden. Da NOR-RF allerdings schon als Reinsubstanz einen Rückstand von knapp 42% bei 600°C hinterlässt, ist davon auszugehen, dass auch Zersetzungsprodukte von PET bei dieser Temperatur freigesetzt werden. Die Verwendung von NOR-RF als Teil einer Flammenschutzmittelformulierung wurde in einem Patent bereits für PP erwähnt¹³⁰ und der Zersetzungsmechanismus von strukturähnlichen Sulfonylestern von N-Hydroxynaphthalimiden wurde im Zusammenhang mit Fotosäurebildnern beschrieben und dessen Zersetzungsmechanismus in diesem Zusammenhang untersucht.²²¹ Dadurch kann in Kombination mit den TDMS-Ergebnissen für NOR-RF ein Zersetzungsmechanismus formuliert werden, der in Schema 16 dargestellt ist. Die Methode TGA-MS ist hierfür leider ungeeignet, da große Fragmente in der Säule kondensieren und somit nicht detektiert werden können. Aus diesem Grund können auch die Zersetzungstemperaturen von TGA-FTIR und TDMS-Experimenten nicht miteinander verglichen werden, da die TDMS-Messungen unter Vakuum stattgefunden haben.

Die TDMS-Ergebnisse von NOR-RF sind in Abbildung 70 dargestellt. Die gefundenen Fragmente der Zersetzung sind in Schema 16 dargestellt und zeigen einen N-O-Bindungsbruch mit CO_2 -Freisetzung, die in zwei Stufen stattfindet. Mit $m = 197$ u ist das N-Phthalimid-Derivat das thermodynamisch stabilste gefundene Fragment von NOR-RF. Da bei der Zersetzung von PET auch Wasser freigesetzt wird, findet eine Hydrolyse zur Säure im Brandfall bevorzugt statt, bei dessen Zersetzung zu Benzo[cd]indol-2(1H)-on ($m = 169$ u) wiederum CO_2 freigesetzt wird.

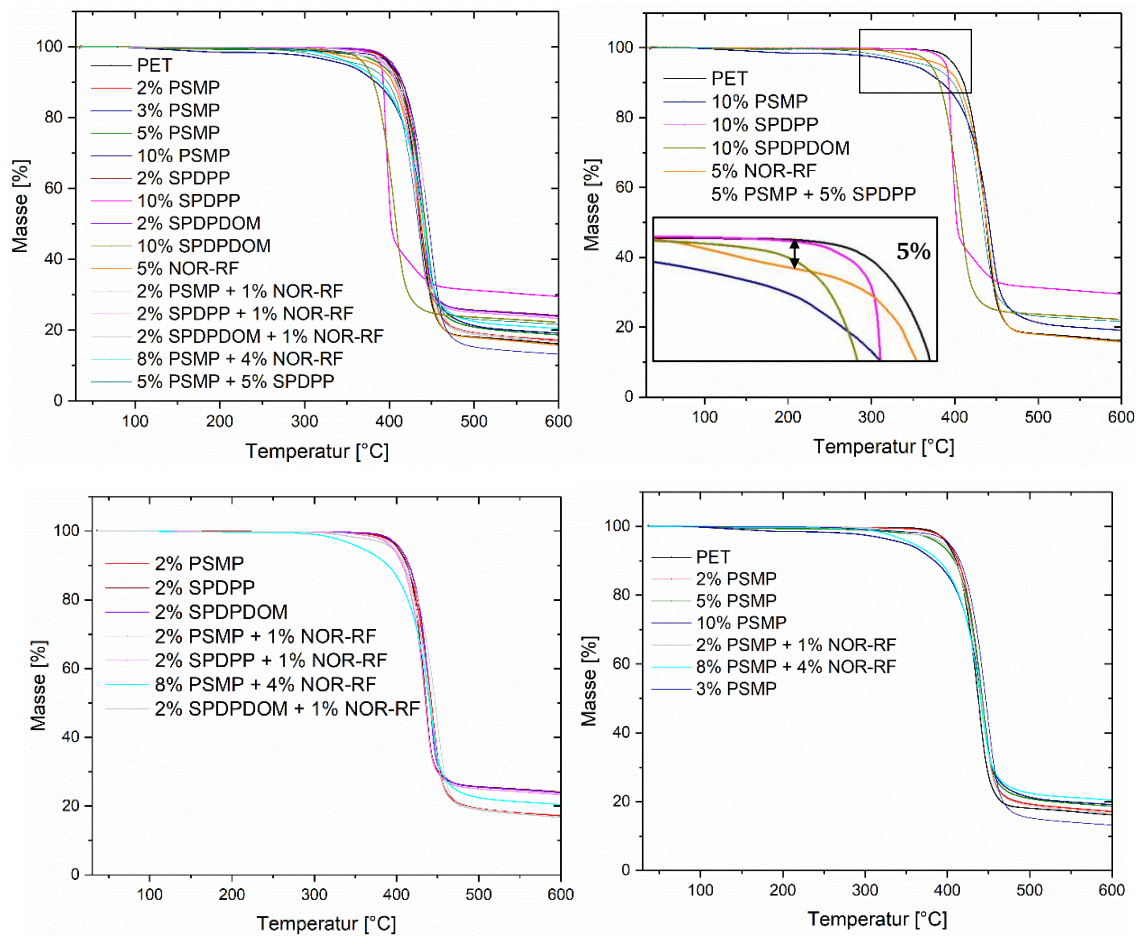
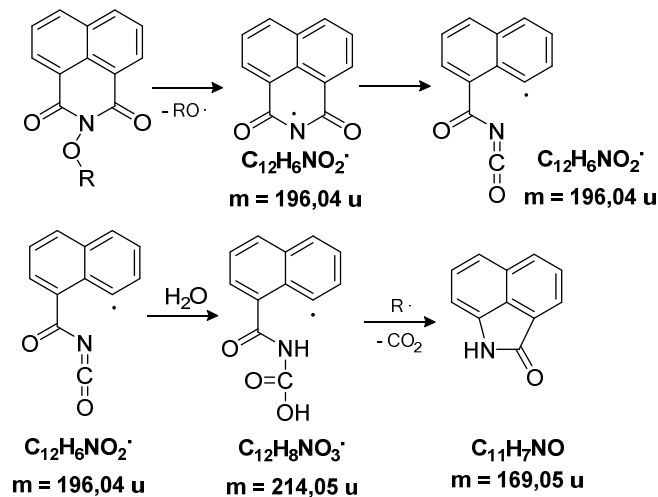


Abbildung 69 TGA-Kurven der hergestellten Formulierungen mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre (oben links). Die anderen Graphen zeigen ausgewählte Kurven aus Gründen der Übersichtlichkeit.¹⁶⁰

Die CO₂-Freisetzung kann mittels TG-FTIR verfolgt werden, indem die CO₂-Bande bei 2378-2302 cm⁻¹ integriert und gegen die Zeit aufgetragen wird. Dies wurde für die NOR-RF enthaltenden Verbindungen in Abbildung 71 verwirklicht. Beim reinen NOR-RF erkennt man 3 Stufen der CO₂-Freisetzung, die bei 369°C, 439°C und 595°C stattfindet, wobei die erste Stufe nur leicht ausgeprägt ist. PET zeigt ebenfalls während der Zersetzung eine CO₂-Freisetzung, die bei 451°C maximal ist. Mit dem Zusatz von 10% PSMP ändert sich das Maximum der CO₂-Freisetzung nicht signifikant auf 446°C. Bei PET + 5% NOR-RF zeigen sich zwei Maxima bei 324°C und 459°C, was der Zersetzung von NOR-RF in der ersten Stufe und PET in der zweiten Stufe entspricht. Durch die Kombination von PSMP mit NOR-RF (8% PSMP + 4% NOR-RF) ist in der TGA eine Zersetzung in einer Stufe zu sehen. Durch den Zusatz von PSMP kann also die frühe Zersetzung von NOR-RF verzögert werden. Dies bestätigt sich auch in der CO₂-Freisetzung, da die erste und die zweite Stufe nun überlagert sind. Die zweite Stufe weist bei 456°C ein Maximum auf. Die Zersetzung von PSMP ist in Kapitel 4.12 näher beschrieben und wird durch den Zusatz von NOR-RF nicht beeinflusst.



Schema 16 Radikalisch verlaufender Zersetzungsmechanismus von 1,8-Naphthalimidestern nach MALVAL *et al.*^{160, 221}

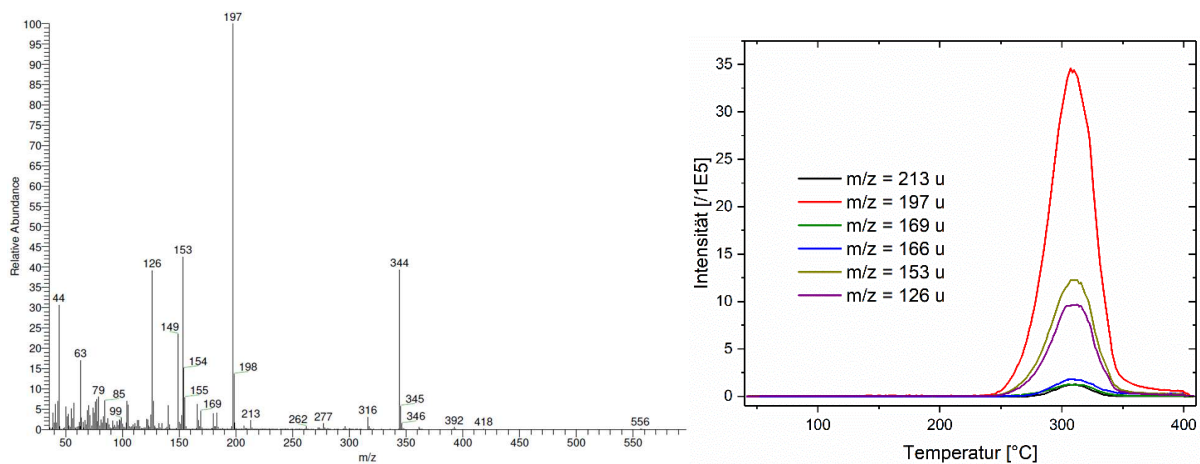


Abbildung 70 Massenspektrum über den gesamten Messzeitraum (links) und dazugehöriges TDMS-Diagramm (rechts) von NOR-RF. Die Probe wurde unter Vakuum mit einer Heizrate von 25 K/min gemessen.¹⁶⁰

Die phosphorhaltigen Flammschutzmittel PSMP und SPDPP wurden gewählt, da sich die Zersetzungsprodukte analytisch gut unterscheiden lassen. Bei der Zersetzung der Reinsubstanz PSMP entsteht Methanal, wohingegen bei SPDPP die Freisetzung von phenolhaltigen Derivaten beobachtet wird und gut mittels TGA-FTIR detektiert werden kann. Bei PET + 10% SPDPP kann keine Freisetzung von phenolhaltigen Derivaten festgestellt werden, sondern nur Derivate von Aromaten, die nicht von den Zersetzungsprodukten des PETs unterschieden werden können. Dies induziert die Bildung von Polyphosphorsäure aus SPDPP in PET während der Zersetzung und ist ein Indiz für eine Festphasenaktivität. Beim Phosphonat PSMP und Phosphinat SPDPP wird die Bildung von PO-Radikalen erwartet, die eine Gasphasenaktivität von phosphorhaltigen Flammschutzmitteln impliziert.

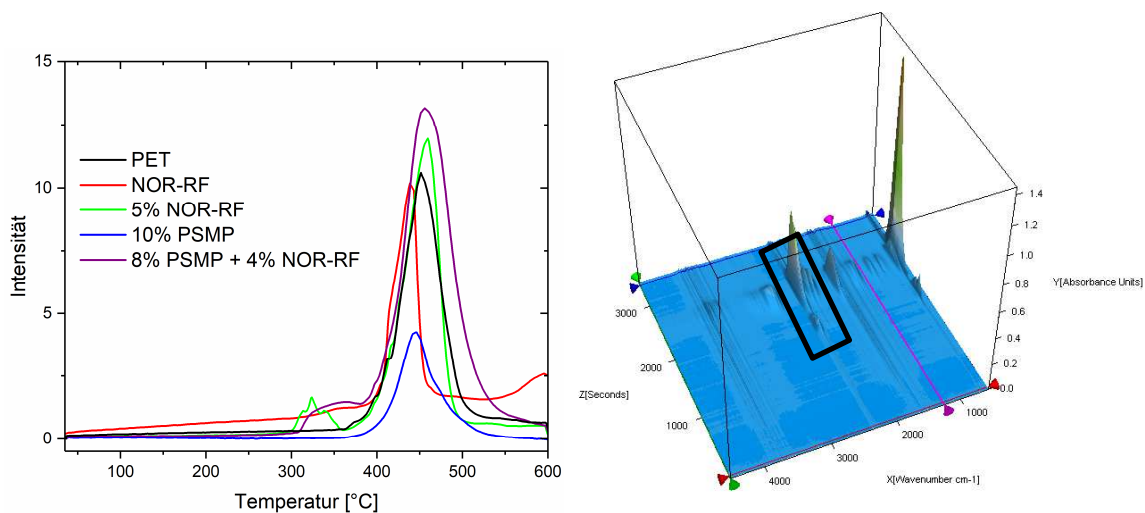


Abbildung 71 Integrierte Absorptionsbanden von CO₂ (Absorptionsbanden: 2378-2302 cm⁻¹) aus den TGA-FTIR-Messungen (links) und dazugehöriges 3D-FTIR-Spektrum von PET + 5% NOR-RF (rechts).¹⁶⁰

Die TGA-MS-Analyse von 10% PSMP, 10% SPDPP, 10% SPDPO und PET ist in Abbildung 72 dargestellt. Bei der Formulierung 10% PSMP erkennt man ein Maximum von $m = 47$ u, was spezifisch für das PO-Radikal ist. Mit zunehmender Menge von PSMP in PET nimmt dieses Maximum ebenfalls zu, sowie auch bei zu geringer Menge (<4%) kein PO-Radikal mehr detektiert werden kann. Entsprechend den Erwartungen kann bei PET + 10% SPDPP kein PO-Radikal nachgewiesen werden, was für die primäre Festphasenaktivität von SPDPP spricht. Bei PET + 10% SPDPO kann ebenfalls kein PO-Radikal nachgewiesen werden. Der Grund hierfür liegt darin, dass SPDPO in PET überwiegend festphasenaktiv ist. Bei PET + 10% SPDPO ist das Maximum von $m = 63$ u erkennbar, was dem PO₂-Fragment entspricht. Die in diesem Experimentalaufbau nachgewiesenen PO-Radikale/Fragmente spielen eine Schlüsselrolle in der Flammenvergiftung in der Gasphase während der Verbrennung spielen.

Die bei der Zersetzung von SPDPO detektierten Fragmente sind in Schema 17 zusammengefasst. In Abbildung 73 sind die Massenspektren sowie die zugehörigen TDMS-Spektren von PET, SPDPO und PET + 10% SPDPO zusammengefasst.

Bei der Zersetzung werden die Fragmente hauptsächlich in zwei Stufen freigesetzt: In der ersten Stufe werden die Fragmente $m/z = 70$ u, 98 u und 82 u mit hoher Intensität detektiert. Fragmente, die aus der Zersetzung des DOPO-Anteils stammen ($m/z = 168$ u, 215 u) werden in der zweiten Stufe und damit deutlich später freigesetzt. In PET werden die Fragmente aus der Zersetzung von DOPO ebenfalls in zwei Stufen abgespalten, jedoch findet die Freisetzung durch die Polymermatrix verzögert statt und die zweite Stufe ist hinsichtlich der Intensität deutlich ausgeprägter.

Die Rückstände der DTA-Analyse wurde mittels REM-EDX untersucht, um eine Elementzusammensetzung zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 24 gelistet.

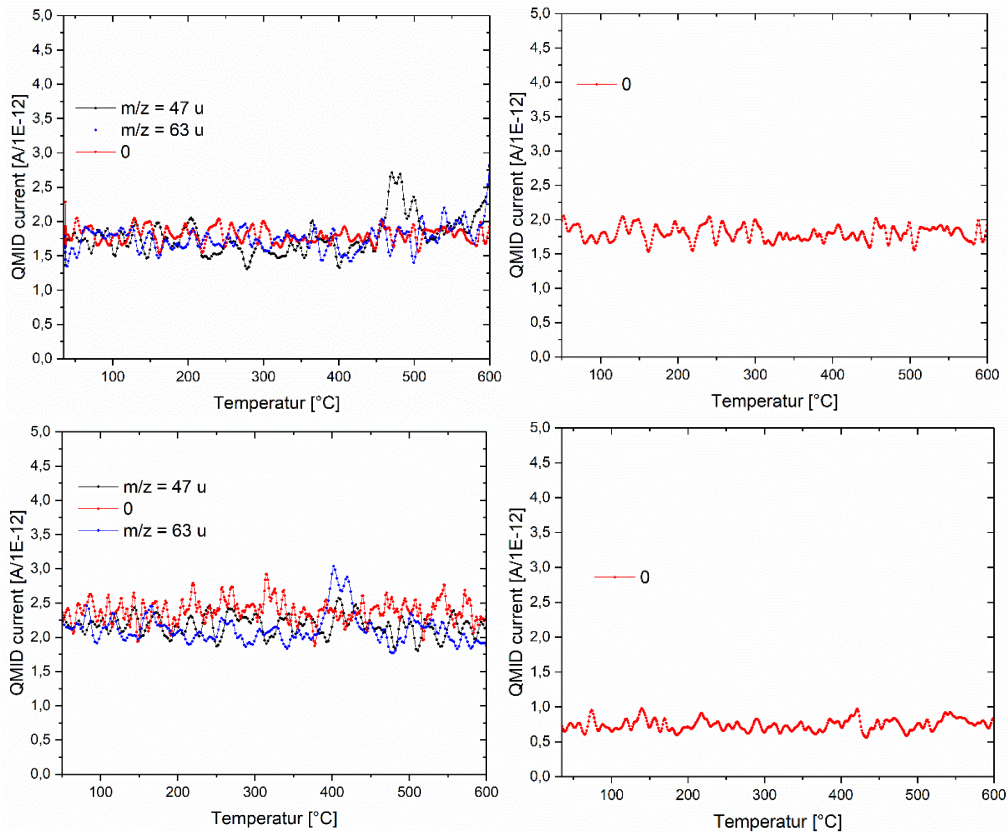
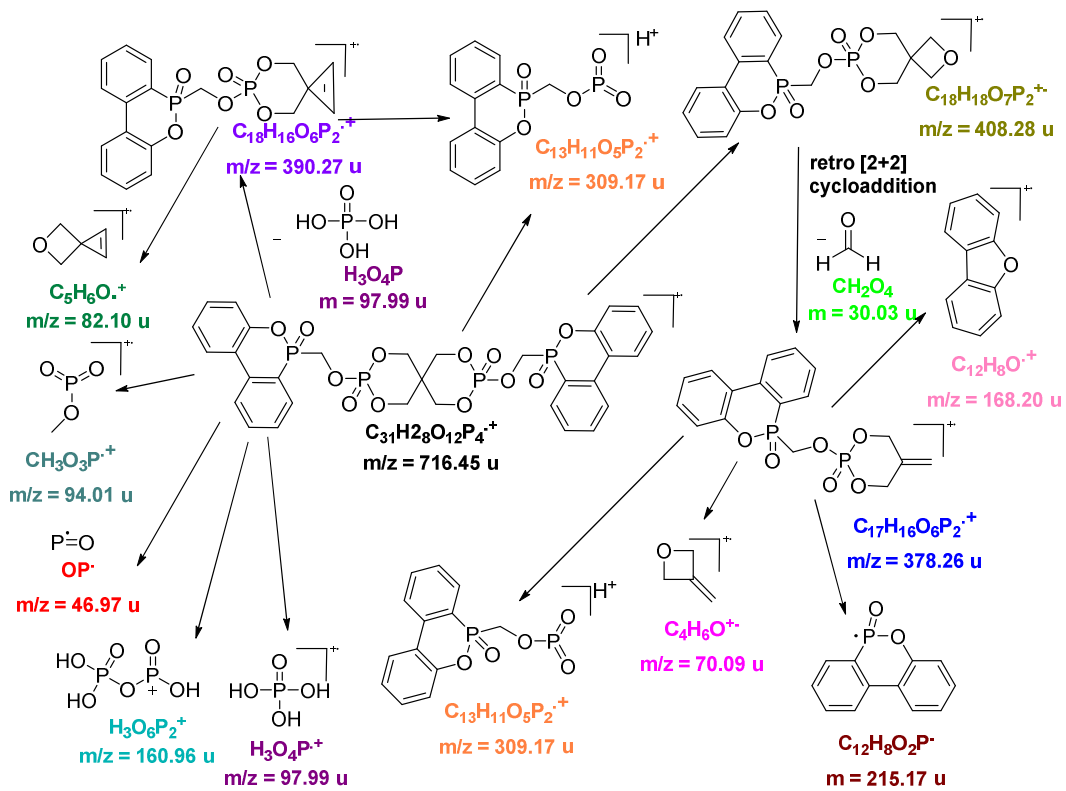


Abbildung 72 TGA-MS-Kurven von 10%PSMP (oben links), 10% SPDPP (oben rechts), 10% SPDPODM (unten links) in PET sowie PET (unten rechts) inklusive der Korrekturlinien (0). Die Messungen wurden mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.



Schema 17 Fragmentierungsmechanismus nach SAEIDIAN *et al.*²⁴³ und SALMEIA *et al.*¹⁵⁴ für SPDPODM.

Tabelle 24 Elementzusammensetzung der Formulierungen aus den REM-EDX-Messungen.

Formulierung	Sauerstoffgehalt nach 600 °C [%]	Kohlenstoffgehalt nach 600 °C [%]	Phosphorgehalt nach 600 °C [%]
SPDPP	34,4 ± 3,4	57,3 ± 5,7	8,3 ± 0,2
SPDPDOM	38,2 ± 3,7	52,9 ± 5,4	8,9 ± 0,2
NOR-RF	10,4 ± 1,2	89,6 ± 2,4	0,0 ± 0,0
2% PSMP	4,7 ± 0,6	95,2 ± 2,0	0,0 ± 0,0
2% SPDPP	5,8 ± 0,7	94,0 ± 2,4	0,2 ± 0,1
2% SPDPDOM	5,8 ± 0,7	93,9 ± 2,5	0,2 ± 0,1
10% PSMP	6,7 ± 0,8	93,1 ± 2,6	0,2 ± 0,1
10% SPDPP	13,1 ± 1,5	85,6 ± 4,7	1,4 ± 0,1
10% SPDPDOM	12,4 ± 1,4	86,6 ± 4,2	1,0 ± 0,1
2% PSMP + 1% NOR-RF	4,4 ± 0,6	95,6 ± 1,8	0,0 ± 0,0
2% SPDPP + 1% NOR-RF	5,9 ± 0,7	93,9 ± 2,4	0,2 ± 0,1
8% PSMP + 4% NOR-RF	5,5 ± 0,7	94,4 ± 2,3	0,1 ± 0,1

Bei der Messung wurden Punkt- und Flächenmessungen durchgeführt, die keinen signifikanten Unterschied ergaben. Die Unterlage der Proben bestehen aus Kohlenstoffmatten, sodass die ermittelten Ergebnisse keine absoluten Werte darstellen, sondern lediglich eine Tendenz aufzeigen sollen, wie hoch der Phosphorgehalt im Rückstand vergleichend für die untersuchten Proben ist. Bei reinem PSMP war für die Analyse nicht genug Rückstand vorhanden, der untersucht werden konnte. Auffällig ist, dass der Phosphorgehalt in allen Proben mit PSMP signifikant gering ist, was bedeutet, dass ein großer Anteil an phosphorhaltigen Verbindungen in die Gasphase geht. Auch die Zugabe von NOR-RF ändert daran nichts, lediglich der Kohlenstoffanteil wird leicht erhöht, was am relativ hohen Kohlenstoffanteil von NOR-RF liegt. Anders sieht es bei den Phosphaten aus, dort ist der Phosphoranteil im Rückstand deutlich höher im Vergleich zu PSMP-haltigen Proben und auch der Sauerstoffgehalt ist erhöht. Beispielsweise ist in der nicht verbrannten Probe PET + 10% SPDPDOM ein kalkulierter Phosphorgehalt von 1,73% enthalten und im Rückstand 1,0%, sodass der Hauptteil des Phosphorgehaltes in der Festphase verbleibt. Der Phosphoranteil von PET + 10% SPDPDOM, der in die Gas-

phase übergeht, ist mit großer Wahrscheinlichkeit ein Resultat aus dem Phosphinat-Anteil im Molekül. Bei PET + 10% SPDPP liegen vor der Analyse berechnete 1,5% Phosphor vor, die nach der DTA-Analyse bei 1,4% liegen. Nahezu der komplette Phosphoranteil verbleibt in der Festphase und ist an der Bildung nicht flüchtiger Polyphosphorsäure beteiligt.^{74, 75}

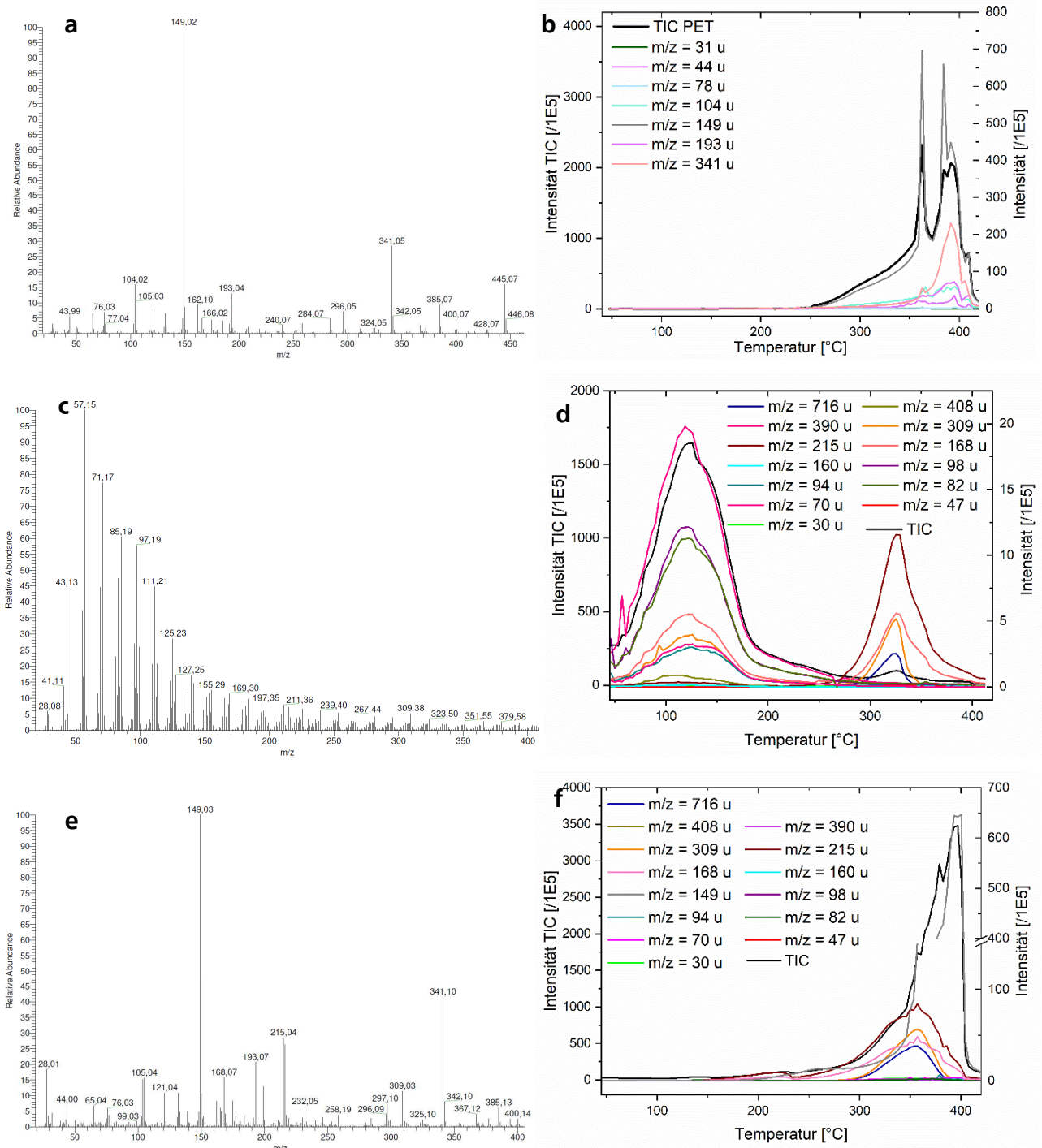


Abbildung 73 Massenspektrum über den gesamten Messzeitraum (links) und dazugehöriges TDMS-Diagramm (rechts) von PET (a,b), SPDPPDOM (b,c) und PET + 10% SPDPPDOM (e,f). Die Probe wurde unter Vakuum mit einer Heizrate von 25 K/min gemessen.

Der Einfluss von SPDPDOM auf die Verarbeitbarkeit insbesondere die potenzielle Schäumbarkeit wurde am Mikroextruder ermittelt. Hierzu wurde die Formulierung 10 min im Kreislauf gefahren und die Kraft aufgezeichnet, die benötigt wird, um die Umdrehung der Schnecken beizubehalten. In Abbildung 74 sind die Ergebnisse zusammengefasst. 10% SPDPDOM beeinflussen die Viskosität des PETs signifikant.

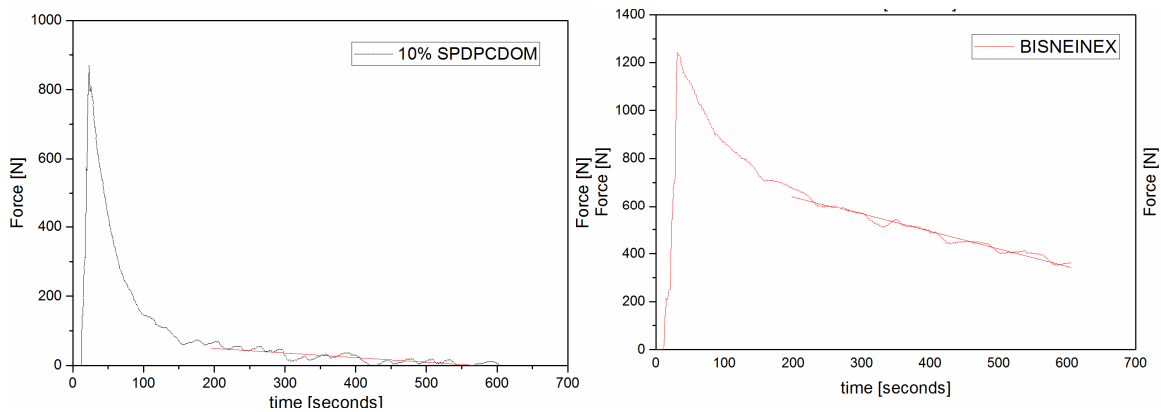


Abbildung 74 Gemessene Kraft im Mikroextruder bei der Kreislaufführung von 10 min für die Proben PET (links) und PET + 10% SPDPDOM (rechts).

Untersuchung des Brandverhaltens

Hinsichtlich des Brandverhaltens wurden UL94-Vertikalbrandtests und Cone-Kalorimetrie-Tests an den Proben durchgeführt. Die Ergebnisse des UL94-V-Tests sind in Tabelle 25 aufgelistet. Mit den Formulierungen 3% PSMP, 5% PSMP, 10% PSMP, 10% SPDP, 10% SPDPDOM, 2% PSMP + 1% NOR-RF und 5% PSMP + 5% SPSP wurden V-0 Klassifizierungen erreicht. Durch Zugabe von 1% NOR-RF konnte die Klassifizierung von 2% PSMP von V-2 auf V-0 verbessert werden, da die abfallenden Tropfen während der Prüfung die Watte nicht entzündeten.

Tabelle 25 UL94-V Klassifizierung der Formulierungen in PET mit einer Probendicke von 1,6 mm.

Formulierung	mittlere Brennzeit pro Probe [s]	Tropf-Verhalten	UL94 Klassifizierung
PET	74,46	brennende Tropfen	n.k.
2% PSMP	0,72	brennende Tropfen	V-2
3% PSMP	0	nicht brennende Tropfen	V-0
5% PSMP	0	nicht brennende Tropfen	V-0

10% PSMP	0	nicht brennende Tropfen	V-0
2% SPDPP	1,12	brennende Tropfen	V-2
10% SPDPP	0	nicht brennende Tropfen	V-0
2% SPDPPDOM	1,07	brennende Tropfen	V-2
10% SPDPPDOM	0	nicht brennende Tropfen	V-0
2% PSMP + 1% NOR-RF	0,52	nicht brennende Tropfen	V-0
2% SPDPP + 1% NOR-RF	0	brennende Tropfen	V-2
2% SPDPPDOM + 1% NOR-RF	0,63	brennende Tropfen	V-2
5% PSMP + 5% SPDPP	0	nicht brennende Tropfen	V-0
5% NOR-RF	20,34	brennende Tropfen	n.c.

Die Ergebnisse der Cone-Kalorimetrie sind in Abbildung 75 und Tabelle 26 dargestellt. Alle hergestellten Formulierungen können die PHRR um bis zu 52% (5% PSMP + 5% SPDPP) senken.

Trotz geringeren Phosphorgehaltes (5% PSMP + 5% SPDPP von 2,04% gegenüber 10% PSMP (2,42%)) sind die Brandeigenschaften von ersterem besser hinsichtlich PHRR (↓), MAHRE (↓) und TSR (↓). Ein Synergismus zwischen Phosphorspezies ist bereits literaturbekannt^{9, 83, 153} und liegt auch in diesem Fall vor. Das Phosphat ist in der Lage, eine schützende carbonifizierende Barriere auszubilden, die die Probe vor der Hitzeinwirkung und Sauerstoffzufuhr schützt und das Phosphonat erstickt die Flamme durch die Bildung verschiedener Phosphorradikalspezies.

Durch das Zusammenspiel der verschiedenen Mechanismen ist die Kombination dieser Phosphorspezies so effizient. Die Reduktion des PHRR ist für die Probe 10% SPDPPDOM mit 46% genauso effektiv und kann auf die Kombination der verschiedenen Phosphorspezies in einem Molekül zurückgeführt werden. Die Kombination verschiedener Phosphorspezies (5% PSMP + 5% SPDPP und 10% SPDPPDOM) führt zu einer geringeren TSR im Gegensatz zu 10% PSMP, 5% PSMP und 3% PSMP. Dies liegt daran, dass gasphasenaktive Flammschutzmittel zu einer unvollständigen Verbrennung führen und die Kombination mit einem festphasenaktiven Flammschutzmittel durch die Ausbildung einer Barriere (*char*) die TSR senkt. Die TTI wird durch die Zugabe verschiedener Flammschutzmittel auf bis zu 94 s gesenkt oder auf bis zu 117 s erhöht. Die THR kann durch 10% PSMP und 5% PSMP auf 22 MJ/m² und 25 MJ/m² gesenkt werden.

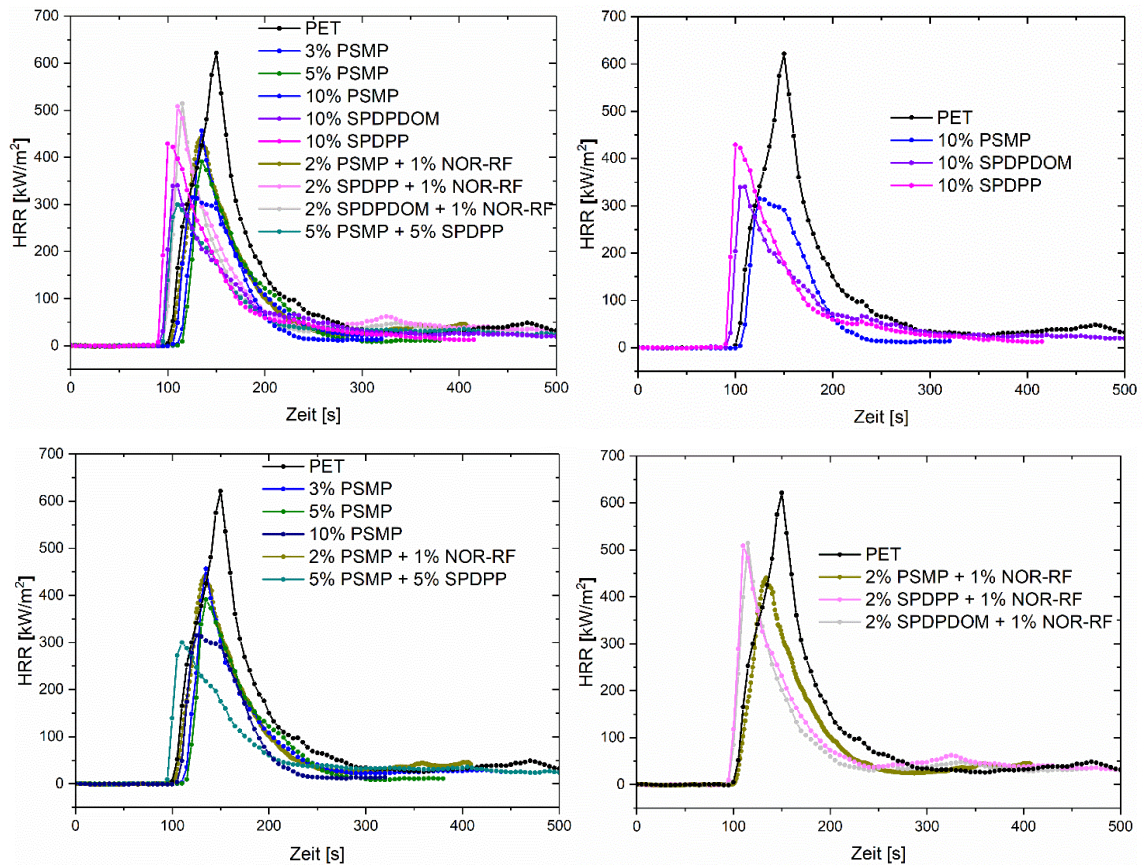


Abbildung 75 Hitzefreisetzungscurven der PET-Formulierungen (oben links) mit ausgewählten Ausschnitten oben rechts, unten links und unten rechts. Die Proben wurden mit 35 kW/m^2 bestrahlt und waren 2 mm dick.¹⁶⁰

Tabelle 26 Cone-Kalorimeter Ergebnisse der PET-Formulierungen mit einer Bestrahlung von 35 kW/m^2 und einer Probendicke von 2 mm .

Formulierung	TTI [s]	PHRR [kW/m^2]	PHRR Reduktion [%]	t_{max} [s]	THR [MJ/m^2]	MAHRE [kW/m^2]	TSR [m^2/m^2]
PET	105,33	$632,66 \pm 37,48$	-	150 ± 8	51,42	160,56	946
3% PSMP	115,67	$456,49 \pm 46,25$	27,85	135 ± 2	33,72	100,50	959
5% PSMP	117,33	$395,11 \pm 32,14$	37,55	135 ± 4	25,01	98,17	973

10% PSMP	112,33	317,56 ± 10,86	49,81	125 ± 9	21,79	98,23	1015
10% SPDPP	94,00	428,89 ± 4,63	32,21	100 ± 6	29,19	119,03	638
10% SPDPDOM	95,50	344,82 ± 12,89	45,50	110 ± 5	31,49	97,20	920
2% PSMP + 1% NOR-RF	106,00	484,86 ± 17,10	23,36	134 ± 3	37,03	116,74	1021
2% SPDPP + 1% NOR-RF	97,33	509,41 ± 5,65	19,48	110 ± 2	41,51	124,74	638
2% SPDPDOM + 1% NOR-RF	99,00	514,11 ± 38,13	18,74	115 ± 8	37,63	114,75	665
5% PSMP + 5% SPDPP	103,50	301,27 ± 5,77	52,38	110 ± 3	29,75	90,51	846

4.9. Flammenschutzmittel für PET-bulk-Formulierungen

Die Ergebnisse des UL94-Vertikalbrandtests sowie Cone-Kalorimetrie-Messungen für die Formulierungen mit PET Aqua76 und den handelsüblichen Flammenschutzmitteln PSMP, HFR, DEPZn und DOP sind im Kapitel 4.10 zusammengefasst und von BETHKE *et al.*⁵¹ veröffentlicht. Das Brandverhalten der Formulierungen, die NOR-RF, SPDPP, PSMP und SPDPDOM in PET BISNEINEX enthalten, sind in Kapitel 4.8 diskutiert und von GOEDDERZ *et al.*^{160, 244} publiziert.

In Abbildung 76 und Tabelle 27 sind die Cone-Kalorimetrie-Ergebnisse für 10% MBIFPh₂PO in PET dargestellt. Die TTI bleibt unverändert. Die PHRR kann hingegen um 34% gesenkt werden. Die THR wird durch den Zusatz von MBIFPh₂PO von 51 MJ/m² auf 26 MJ/m² reduziert. Die Gasphasenaktivität von MBIFPh₂PO resultiert in einer deutlich erhöhten TSR von 946 m²/m² auf 1365 m²/m². Insgesamt flacht die Hitzefreisetzungsrates bei 10% MBIFPh₂PO signifikant steiler ab als bei reinem PET.

Tabelle 27 Cone-Kalorimeter Ergebnisse von PET und PET + 10% MBIF-Ph₂PO mit einer Bestrahlung von 35 kW/m² und einer Probendicke von 2 mm.

Formulierung	TTI [s]	PHRR [kW/m ²]	t _{max} [s]	PHRR Reduktion [%]	THR [MJ/m ²]	MAHRE [kW/m ²]	TSR [m ² /m ²]
PET	105	632,66 ± 37,48	150 ± 8	-	51,42	160,56	946
10% MBIF-Ph ₂ PO	105	419,46 ± 39,39	135 ± 4	33,70	26,27	116,97	1365

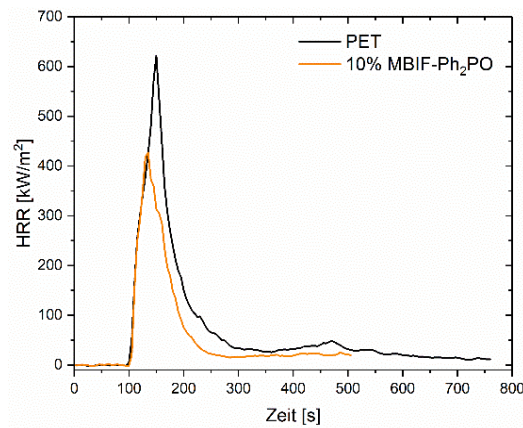


Abbildung 76 Hitzefreisetzungskurven von PET und PET + 10% MBIF-Ph₂PO. Die Proben wurden mit 35 kW/m² bestrahlt und waren 2 mm dick.

Die Oxime aus Kapitel 4.3 wurden in das Harzsystem D.E.N. 438/DICY/Fenuron eingearbeitet. Das Brandverhalten wurde mittels UL94-Vertikalbrandtest bewertet und ist in Tabelle 28 zusammengefasst. Es wurden sechs Flammschutzmittel mit jeweils 1% und 1,5% Phosphorgehalt eingearbeitet von AODOPO, AOPh₂PO, AOPh₂PO₃, DMGDOPO, DMGPh₂PO und DMGPh₂PO₃. Die Dimethylglyoxim-basierten Proben waren alle nicht im Harz löslich und sedimentierten während des Aushärtungsprozesses. Bei den Proben, die Diphenylphosphoryloxid enthalten, kam es zum Aufschäumen der Probe während des Aushärtens auf bis zu dem zweifachen Dicke der Platte. Insgesamt konnten nur die Formulierungen 1,5%P AODOPO und 1,5%P AOPh₂PO den UL94-V Test mit der Klassifizierung V-1 bestehen.

Tabelle 28 Ergebnisse des UL94-Vertikalbrandtests der Oxime in D.E.N. 438/DICY/Fenuron.

Formulierung	Brennzeit pro Probe mittel [s]	UL94 Klassifizierung	Brennendes Abtropfen
D.E.N. 438/DICY/Fenuron	>60	n.k.	nein
1% P mit AODOPO	>60	n.k.	nein
1,5% P mit AODOPO		V-1	nein
1% P mit AOPh ₂ PO	>60	n.k.	nein
1,5% P mit AOPh ₂ PO		V-1	nein
1% P mit AOPh ₂ PO ₃	>60	n.k.	nein
1,5% P mit AOPh ₂ PO ₃	>60	n.k.	nein
1% P mit DMGDOPO	>60	n.k.	nein
1,5% P mit DMGDOPO	>60	n.k.	nein
1% P mit DMGPh ₂ PO	>60	n.k.	nein
1,5% P mit DMGPh ₂ PO	>60	n.k.	nein
1% P mit DMGPh ₂ PO ₃	>60	n.k.	nein
1,5% P mit DMGPh ₂ PO ₃	>60	n.k.	nein

In Tabelle 29 sind einige UL94-V Ergebnisse in PET Aqua76 zusammengefasst. Bei der Kombination PET + 1% CCPT + 1% DOP kann keine Verbesserung gegenüber PET + 1% DOP festgestellt werden. Dies ist darin zu begründen, dass die Thermostabilität von CCPT nicht hoch genug für die Verarbeitung in PET ist. Insgesamt zeigen sich PSMP und DOP sehr effektiv in geringen Konzentrationen in PET Aqua 76. Es reichen bei beiden schon 3% aus, um eine V-0 Klassifizierung zu erhalten. Beide zeigen durch den Phosphonat-Anteil eine ausgeprägte Gasphasenaktivität. Während PSMP problemlos bis zu 10% verarbeitbar ist, kann die Formulierung PET + 10% DOP nicht mehr verarbeitet werden, da der Schmelzestrang während des Extrusionsprozesses abreißt.

Tabelle 29 Ergebnisse des UL94-Vertikalbrandtests in PET Aqua 76.

Formulierung	Brennzeit pro Probe mittel [s]	UL94 Klassifizierung	Brennendes Abtropfen
PET Aqua 76	3,7	5x V-2	ja
PET + 1% PSMP	<1	2x V-0; 4x V-2	ja
PET + 3% PSMP	0	5x V-0	nein
PET + 5% PSMP	0	5x V-0	nein
PET + 10% PSMP	0	5x V-0	nein
PET + 5% PSMP + 0,1% PMDA	0	5x V-0	nein
PET + 5% PSMP + 0,2% PMDA	0	5x V-0	nein
PET + 5% PSMP + 0,3% PMDA	0	5x V-0	nein
PET + 1% PSMP + 1% NOR-RF	<1	6x V-0; 2x V-2	ja
PET + 3% PSMP + 1% NOR-RF	0	5x V-0	nein
PET + 3% CCPT	<1	3x V-0; 3x V-2	ja
PET + 1% CCPT + 1% DOP	1	2x V-0; 3x V-2	ja
PET + 1% DOP	<1	5x V-0; 2x V-2	ja
PET + 3% DOP	0	5x V-0	nein
PET + 5% DOP	0	5x V-0	nein

4.10. PET Schaumextrusion

Mit ausgewählten literaturbekannten Flammenschutzmitteln (Abbildung 77) wurde das Brandverhalten in PET-Schäumen und der Schäume in Sandwich-Strukturverbindungen (siehe Kapitel 4.11) untersucht. Die reaktive Schaumextrusion, die Herstellung der Sandwich-Strukturverbindungen sowie die mechanischen Tests der Schäume wurden von M. SC. CHRISTIAN BETHKE am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe an der Universität Bayreuth durchgeführt. Die Phosphorgehalte der verwendeten Flammenschutzmittel liegen im Bereich von 16-24% (Tabelle 30).

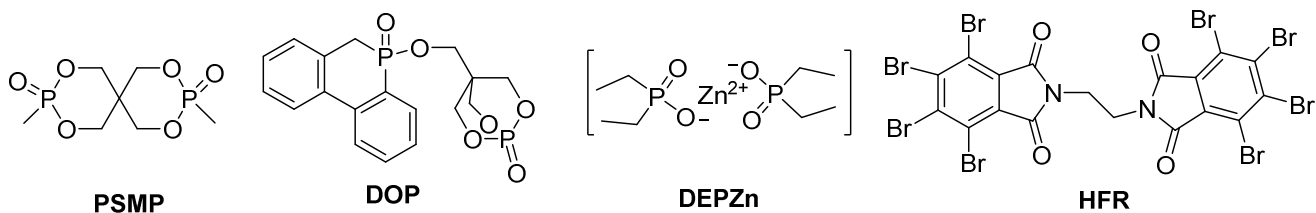


Abbildung 77 Verwendete handelsübliche Flammschutzmittel für PET-Schäume.

Tabelle 30 Berechnete Phosphor- und Bromgehalte der verwendeten Flammschutzmittel.

Flammschutzmittel	P-Gehalt/Br-Gehalt [%]
PSMP	24,21
DOP	15,81
DEPZn	20,16
HFR	67,18

Die PET-Schäume wurden mittels reaktiver Schaumextrusion mit PMDA (Pyromellitisäuredianhydrid) als Kettenverlängerer und Kohlenstoffdioxid als Treibmittel hergestellt. Tabelle 31 gibt einen Überblick über die hergestellten Proben mit den Prozessdaten der reaktiven Schaumextrusion (Gehalt Kettenverlängerer (PDMA), Temperaturen an der Düse ($T_{Düse}$), Schmelztemperatur ($T_{Schmelze}$), Druck an der Düse ($p_{Düse}$), Dichte der Schäume vor und nach der Kalibrierung mit einer Walze sowie Flammschutzmittelgehalt).

Tabelle 31 Hergestellte PET-Schäume mit kommerziell erhältlichen Flammschutzmitteln mit den Daten zu PMDA-Gehalt, Prozessdaten ($T_{Düse}$ = Düsentemperatur), $T_{Schmelze}$ = Schmelztemperatur), $p_{Düse}$ (Druck an der Düse), PDI und der Dichten der Schäume vor und nach der Kalibrierung durch eine Walze.

Probe	Gehalt PMDA [wt %]	$T_{Düse}$ [°C]	$T_{Schmelze}$ [°C]	$p_{Düse}$ [bar]	Dichte (nach Extrusion) [g l ⁻¹]	Dichte (kalibriert) [g l ⁻¹]	PDI
PET nicht geschäumt	-	-	-	-	-	-	1.70
CE-PET V1	0.25	255	254	100 ± 5	105 ± 5	157 ± 8	3.31
CE-PET V2	0.33	245	250	110 ± 5	89 ± 1	253 ± 9	2.86
5 wt% DEPZn	0.35	255	250	100 ± 5	105 ± 2	193 ± 8	3.18
5 wt% HFR	0.25	250	255	105 ± 5	95 ± 2	253 ± 24	3.05
3 wt% PSMP	0.35	255	250	70 ± 10	132 ± 10	401 ± 78	3.12

2 wt% PSMP ^{a)}	0.40	240	247	115 ± 5	93 ± 4	221 ± 16	2.78
2 wt% DOP	0.35	245	248	75 ± 5	91 ± 4	245 ± 16	2.67

a) Enthält PSMP und Zinkstearat im Verhältnis 20:1

Die Schäume wurden mittels Walzen kalibriert, um einen geraden Schaum zu erhalten, damit aus diesen Proben für die jeweiligen Tests gesägt werden konnten und eine Weiterverarbeitung zum Sandwichmaterial möglich ist. Durch diesen Prozess steigt die Dichte des Schaumes deutlich an und es kommt zur Verformung der Schaumzellen (Abbildung 78). Nicht geschäumtes PET (AQUA NeoPET 76) weist einen PDI (Polydispersitätsindex) von 1,70 auf, der mit der Zugabe von < 0,40 wt% Kettenverlängerer PMDA auf fast das Doppelte erhöht werden kann. Mit 0,25 wt% PMDA können Schaumdichten von 105 g/L erhalten werden. Die verschiedenen Flammschutzmittel beeinflussen den Schäumungsprozess unterschiedlich stark, sodass der Gehalt an Kettenverlängerer für einen stabilen Prozess dem jeweiligen Flammschutzmittel angepasst wurde. Von allen verarbeiteten Flammschutzmitteln greift PSMP am stärksten in den Prozess ein, da schon 3 wt% ausreichen und die Dichte des Schaumes nach der Extrusion und Kalibrierung auf bis zu 132 g/L bzw. 401 g/L deutlich erhöhen. Mit einer Konzentrationsanpassung auf 2 wt% PSMP sowie der Zugabe von Zinkstearat als Säurefänger konnten Schaumdichten und Schaum-Morphologien erreicht werden, die mit den anderen Proben vergleichbar sind. Die Dichten der Schäume erreichen nach der Kalibrierung Werte von 157 g/L (CE-PET V1) bis zu 401 g/L (3 wt% PSMP). Die Zugabe von 3 wt% PSMP und 3 wt% DOP verursachen einen deutlichen Druckabfall an der Düse ($p_{Düse}$) auf bis zu 70 bar, wohingegen bei allen anderen Proben Drücke von 100-115 bar an der Düse erreicht wurden.

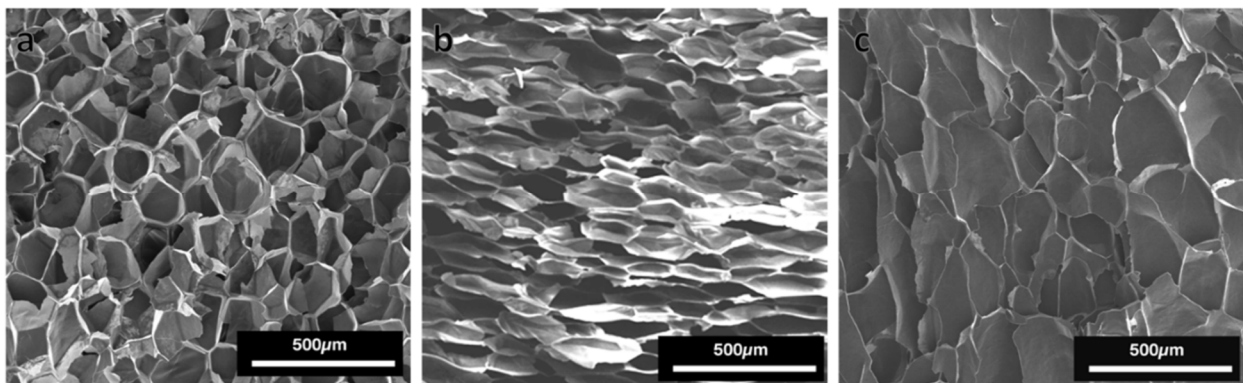


Abbildung 78 REM-Aufnahmen des PET-Schaumes CE-PET V1 mit 0,25 wt% PMDA direkt nach der Extrusion (a), nach der Kalibrierung in 90°C-Richtung (b) und 0°C-Richtung (c).²⁵

Der Gehalt des Kettenverlängerers hat einen Einfluss auf die Schaummorphologie. In Abbildung 79 sind REM-Aufnahmen von PET-Schäumen mit 0,25 wt% (links) und 0,33 wt% PMDA (rechts) gezeigt. Während die Dichte direkt nach der Extrusion ohne Kalibrierung mit dem niedrigeren Gehalt PMDA mit 105 g/L höher liegt als 89 g/L für den höheren Gehalt PMDA, sind auch Unterschiede hinsichtlich der Schaummorphologie zu erkennen. Der Zusatz von 0,25 wt% PMDA erzeugt einen Schaum mit größeren Schaumzellen als 0,33 wt% PMDA. Somit kann durch den Zusatz von PMDA gezielt die Schaumdichte eingestellt werden, jedoch muss bei dem Zusatz von Additiven deren Einfluss mitberücksichtigt werden. Hinsichtlich des Molekulargewichtes finden verschiedene Prozesse statt, die dieses beeinflussen. Während der Extrusion findet durch die Scherung im Extruder sowie durch die thermische Belastung ein Kettenabbau statt, dem durch die Zugabe von Kettenverlängerer entgegengewirkt werden kann. Durch die Extrusion mit und ohne das Treibmittel CO₂ wird das zahlenmittlere Molekulargewicht von 44.550 g/mol auf 37.420 g/mol bzw. 37.110 g/mol gesenkt. Fügt man jedoch 0,25 wt% bzw. 0,33 wt% PMDA hinzu, steigt das Molekulargewicht auf 43.730 g/mol bzw. 50.550 g/mol an (Abbildung 80) und man erhält eine bimodale Verteilung.

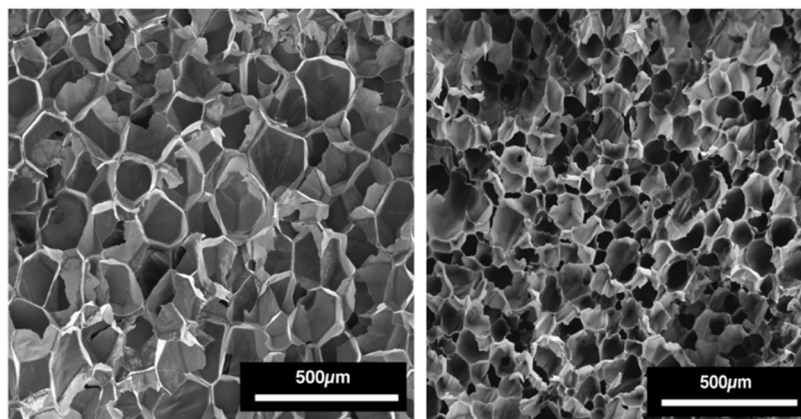


Abbildung 79 REM-Aufnahmen der Schaummorphologien von PET-Schäumen ohne Flammschutzmittel mit 0,25 wt% PMDA (links, CE-PET V1) und 0,33 wt% PMDA (CE-PET V2, rechts).²⁵

Durch die Verarbeitung von PET mit PMDA und verschiedenen Flammschutzmitteln wurde die Schmelztemperatur von PET von 249°C auf 240-243°C gesenkt. Der Einfluss des Kettenverlängerers auf die Schmelztemperatur von PET und der damit verbundenen Absenkung der Kristallisationsenthalpie und des Kristallinitätsgrades ist bereits bekannt und hängt damit zusammen, dass die Polymerketten durch die Vernetzung derart in ihrer Struktur beeinflusst werden, sodass die Anordnung der Polymerketten in einem Kristallgitter erschwert wird.^{53, 245} Der Kristallinitätsgrad der verschiedenen PET-Schäume wurde von 22,86% (nicht geschäumtes PET) auf 22,14% (CE-PET V2) gesenkt. Die

Zugabe von Flammschutzmitteln senkte den Kristallinitätsgrad zusätzlich auf bis zu 19,29% (5 wt% DEPZn).

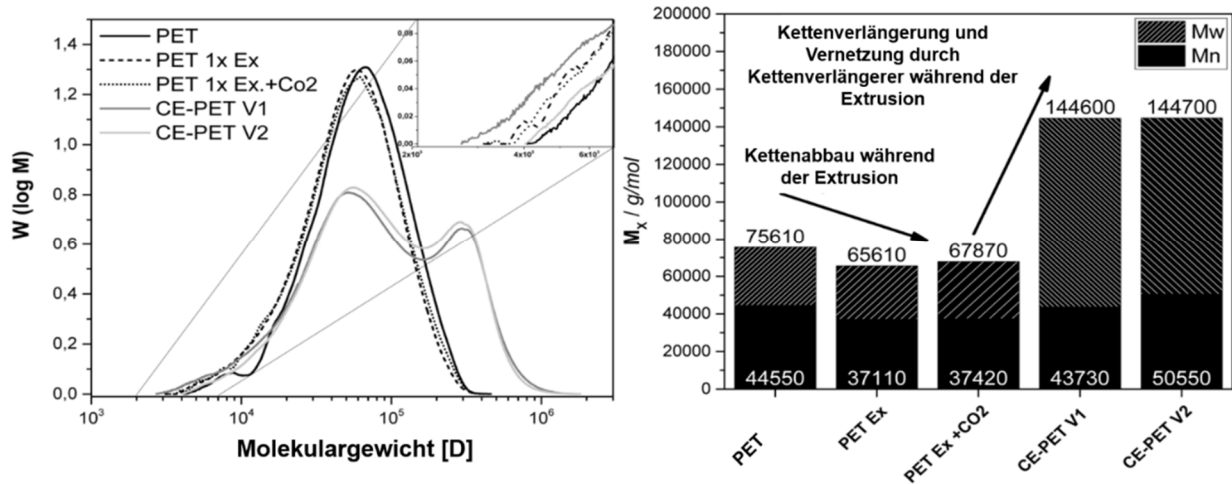


Abbildung 80 Molekulargewichtsverteilung der verschiedenen PET-Schäume ohne Flammschutzmittel.²⁵

Die Zugabe von Flammschutzmitteln beeinflusst zusätzlich das Molekulargewicht des PETs (Abbildung 81). Wie auch bei den PET-Schäumen ohne Flammschutzmittel zeigen die flammgeschützten PET-Schäume eine bimodale Molekulargewichtsverteilung. Bei dem PSMP treten die Kettenaufbau-reaktion durch den Kettenverlängerer und der Kettenabbau durch das Flammschutzmittel in Konkurrenz zueinander. Durch die Verringerung der Menge von 3 wt% auf 2 wt% PSMP und die Zugabe des Säurefängers Zinkstearat kann der Kettenabbau vermindert werden, sodass beispielsweise zahlen-mittlere Molekulargewichte von 48.830 g/mol erreicht werden können. Bei 3 wt% PSMP liegt M_n mit 43.180 g/mol sogar unter dem Wert von extrudiertem PET (44.550 g/mol) ohne Zusätze. Die Steige-rung von M_n bei 2 wt% DOP auf 57.090 g/mol liegt am Zusatz von DOP. Trotz der geringen Mengen an Flammschutzmittel ist auch bei 5 wt% ein Kettenabbau zu beobachten.

Hinsichtlich der Schaumzellmorphologie können CE-PET V2, 5 wt% HFR, 2 wt% PSMP und 2 wt% DOP Schaumdichten von 89 g/L bis zu 95 g/L mit feinporigen Schaumzellen bis zu 101 μm Zellgröße erreichen. CE-PET V1 und 5 wt% DEPZn erreichen nach der Extrusion die gleiche Dichte von 105 g/L mit einem relativ grobporigen Schaum, der Zellgrößen von bis zu 193 μm aufweist.

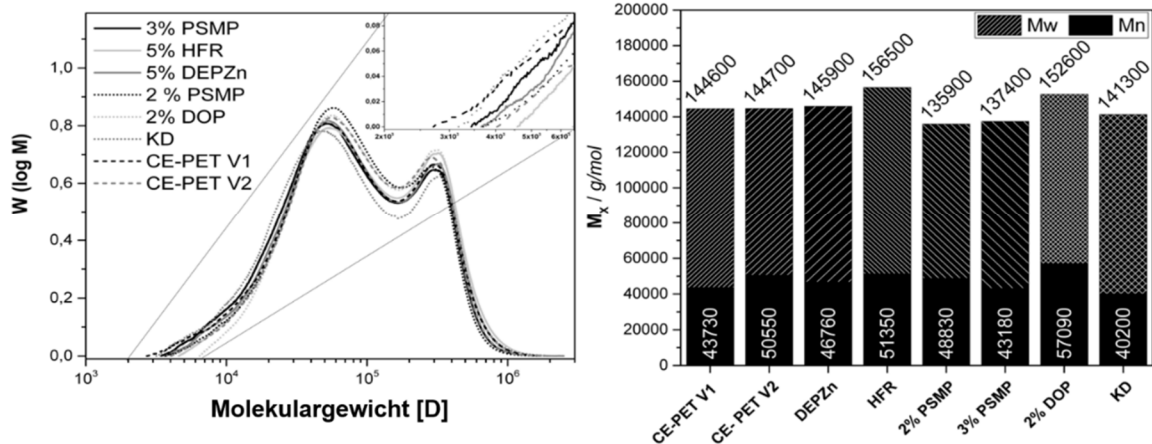


Abbildung 81 Molekulargewichtsverteilung der PET-Schäume mit kommerziellen Flammschutzmitteln. KD bezeichnet einen kommerziell erhältlichen flammgeschützten PET-Schaum.²⁵

Tabelle 32 Schaumdichten und Schaumzellgrößen verschiedener PET-Schäume mit und ohne Flammschutzmittel. Der CO₂-Gehalt war in allen Proben während des Prozesses konstant.

Probe	PMDA [wt%]	Schaumdichte nach Extrusion [g l ⁻¹]	durchschnittliche Zellgröße [μm]	Schaumzelldichte [Zellen mm ³ ·l ⁻¹]
CE-PET V1	0.25	105 ± 5	185 ± 62	4.44x10 ⁵
CE-PET V2	0.33	89 ± 1	101 ± 36	3.10x10 ⁶
5 wt% DEPZn	0.35	105 ± 2	193 ± 65	3.79x10 ⁵
5 wt% HFR	0.25	95 ± 2	84 ± 32	6.30x10 ⁶
3 wt% PSMP	0.35	132 ± 10	153 ± 66	8.97 x10 ⁵
2 wt% PSMP ^{a)}	0.40	93 ± 4	94 ± 40	2.36x10 ⁶
2 wt% DOP	0.35	91 ± 4	94 ± 40	4.21x10 ⁶

a) Enthält PSMP und Zinkstearat im Verhältnis 20:1

Abbildung 82 zeigt REM-Aufnahmen der flammgeschützten PET-Schäume. 5 wt% HFR sowie 2 wt% DOP bilden sehr feinporige Schaum-Morphologien aus, wohingegen 5 wt% DEPZn und 2 wt% PSMP größere Schaumzellen ausbilden. Durch Nukleierungseffekte durch beispielsweise die Zugabe von HFR oder hohe M_n, wie beispielsweise bei den Proben DOP und CE-PET V2, können sich mehr kleine Schaumzellen ausbilden. Je größer die Schaumzellen sind, desto stabiler war der Schaumbildungsprozess und desto größer war die Schmelzstärke.²⁴⁶⁻²⁴⁸

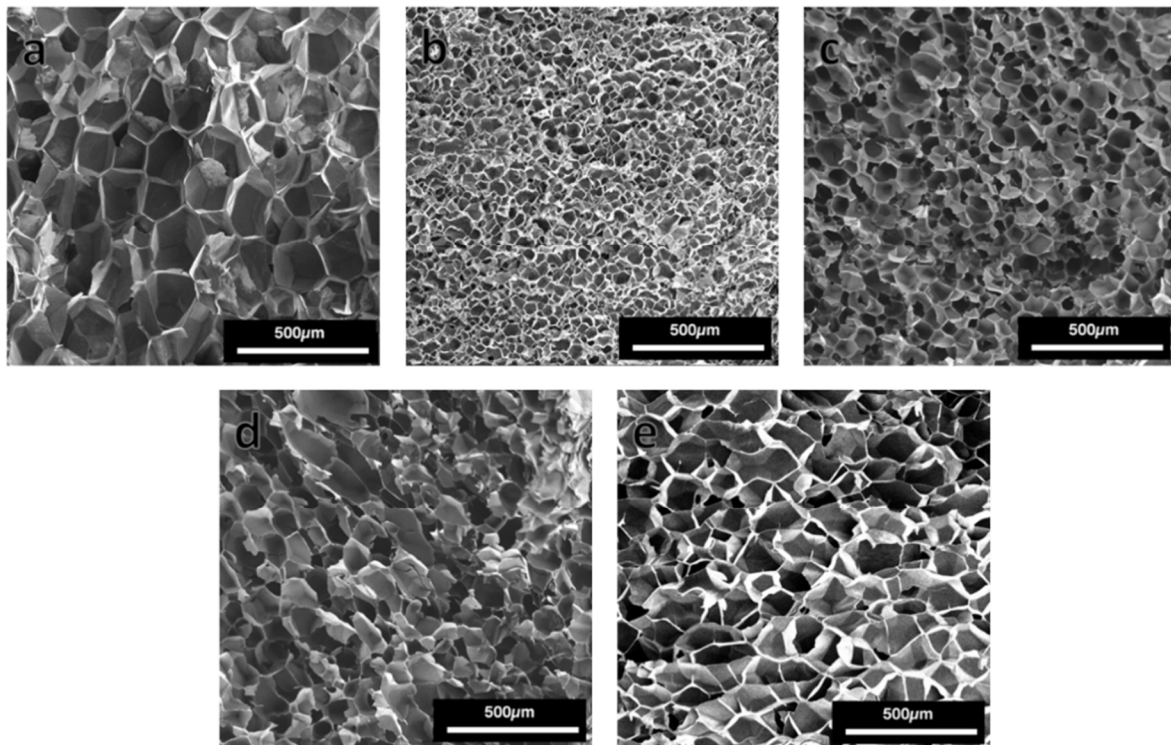


Abbildung 82 REM-Aufnahmen der PET-Schäume vor dem Kalibrierungsprozess in 0°C Extrusionsrichtung. 5 wt% DEPZn + 0,35 wt% PMDA (a), 5 wt% HFR + 0,25 wt% PMDA (b), 2 wt% DOP + 0,35 wt% PMDA (c), 3 wt% PSMP + 0,35 wt% PMDA (d) und 2 wt% PSMP + 0,4 wt% PMDA (e).²⁵

Die Brandeigenschaften der flammgeschützten PET-Schäume wurden mit nicht geschäumten PET-Proben verglichen. Die Cone-Kalorimetrie-Daten sind in Tabelle 33 gelistet und in Abbildung 83 dargestellt. Prozessbedingt und durch die variierenden Dichten weisen die PET-Schäume unterschiedliche Probenmassen von 16-39 g auf. Die nicht geschäumten Proben wiegen alle um 33 g. Insgesamt sind die Brennzeiten der Schaumproben deutlich kürzer als die der nicht geschäumten Proben, obwohl einige Schaumproben mehr brennbares Material (Masse) aufweisen als die nicht geschäumten Proben. Dies liegt am größeren Oberflächen-zu Volumen-Verhältnis der Schäume, was sie für Hitzequellen zugänglicher macht. Beispielsweise wiegt die Probe 5 wt% PSMP 5 g mehr als die entsprechende nicht geschäumte Probe, jedoch ist die Brennzeit fast doppelt so lang. Die Dichte der Proben beeinflusst die HRR, was sich darin äußert, dass Materialien mit niedrigerer Dichte eine schmalere HRR-Kurve (z.B. CE-PET V1) aufweisen.

Tabelle 33 Daten der Cone-Kalorimetrie-Messungen der PET-Schäume (100 mm x 100 mm x 10 mm) und der nicht geschäumten PET-Proben (100 mm x 100 mm x 2 mm) mit 35 kW/m².

Probe	TTI [s]	PHRR [kW m ⁻²]	pHRR Reduktion [%]	THR [MJ m ⁻²]	MAHRE [kW m ⁻²]	TSR [m ² m ⁻²]	Schaumdichte kalibriert [g l ⁻¹]
CE-PET V1	83	947.12	-	22.94	169.39	510.60	157 ± 8
5 wt% DEPZn	90	696.30	28.56	20.65	140.18	777.30	193 ± 8
5 wt% HFR	76	822.09	15.66	32.62	178.03	1066.41	253 ± 24
3 wt% PSMP	163	725.03	25.61	30.60	96.61	745.12	401 ± 78
2 wt% PSMP ^{a)}	95	669.26	31.34	22.35	131.79	498.79	221 ± 16
2 wt% DOP	112	748.82	23.17	24.26	113.68	433.23	245 ± 16
Nicht geschäumte PET-Proben							
CE-PET V1	119	699.17	-	50.49	171.86	1135.66	-
5 wt% DEPZn	122	461.94	39.47	43.97	135.86	1390.30	-
5 wt% HFR	108	539.18	29.34	38.87	136.39	1309.95	-
3 wt% PSMP	110	488.13	36.03	34.58	114.19	1270.71	-
2 wt% PSMP ^{a)}	110	419.36	45.04	31.48	118.25	1247.54	-
2 wt% DOP	105	535.30	29.85	38.33	134.53	976.35	-

a) Enthält PSMP und Zinkstearat im Verhältnis 20:1

Die Probe 5 wt% HFR beginnt mit einer TTI von 76 s am schnellsten, Feuer zu fangen und liegt damit sogar unter der TTI von nicht flammgeschütztem PET-Schaum (83 s). Alle anderen Proben entzünden sich erst deutlich nach CE-PET V1, teilweise erst nach 163 s (3 wt% PSMP). 2 wt% DOP und 3 wt% PSMP entzünden sich sogar erst später als die entsprechende nicht geschäumte Probe.

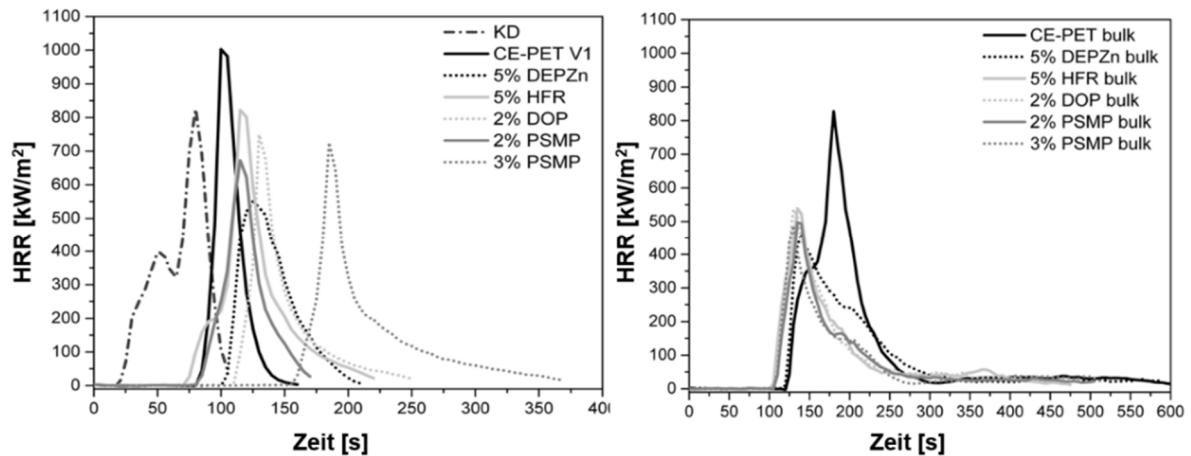


Abbildung 83 Hitzefreisetzungskurven von geschäumten (links) und nicht geschäumten (rechts) PET-Proben mit 35 kW/m^2 und Proben-Geometrien von $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ (Schäume) und $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ (nicht geschäumte Proben).²⁵

Hinsichtlich der Schäume kann die pHRR mit der Zugabe von 2 wt% PSMP um bis zu 31% gesenkt werden. Das halogenhaltige Flammschutzmittel HFR schneidet hier am schlechtesten ab und kann die pHRR nur um 16% senken. Die THR liegt bei allen Schäumen mit Flammschutzmitteln entweder nicht signifikant unter der von CE-PET V1 oder sogar höher. Die TSR hingegen erreicht bei 5 wt% HFR mit $1066 \text{ m}^2/\text{m}^2$ den höchsten Wert. Bei gasphasenaktiven Flammschutzmitteln ist es nicht unüblich, dass die TSR steigt, da diese zu einer unvollständigen Verbrennung in der Gasphase führen.^{76, 107} Durch die Kombination einer gasphasenaktiven Komponente mit einer festphasenaktiven Komponente wie beispielweise die Kombination von Phosphonat und Phosphat in DOP kann die TSR beispielsweise auf $433 \text{ m}^2/\text{m}^2$ gesenkt werden.^{154, 156} In der Literatur^{83, 153} ist bereits ein Synergismus durch verschiedene phosphorhaltige Komponenten bekannt und aus diesem Grund schneidet die Probe 2wt% DOP insgesamt besser ab als die Probe 2wt% PSMP trotz des niedrigeren Phosphorgehaltes von DOP (15,81%) gegenüber PSMP (24,21%) und vergleichbaren Schaumdichten (221 g/L für 2 wt% PSMP gegenüber 245 g/L für 2 wt% DOP). In der Literatur^{148, 149} ist für DEPZn eine Wirkung in der Gasphase und der Festphase bekannt. Trotz des höheren Phosphorgehaltes gegenüber DOP ist das Brandverhalten von 5 wt% DEPZn nicht besser als 2 wt% DOP. Alle Schäume wurden hinsichtlich ihres Brandverhaltens auch einem Einzelflammentest nach EN ISO 11935-2 unterzogen. Der Unterschied von EN ISO 11935-2 zu DIN EN 60695-11-10 besteht darin, dass bei ersterem nur eine Beflammung stattfindet und diese 20 s länger dauert. Außerdem wird für die Indikation des brennenden Abtropfens ein Filterpapier statt Baumwolle verwendet, welches sich etwas schwieriger entzünden lässt als Baumwolle. Tabelle 34 zeigt, dass sich die Schäume hinsichtlich ihres Brandverhaltens im

Einzelflammentest nicht unterscheiden. Alle Schäume bestehen diesen Test und sind selbstverlöschend. Auch im UL94-Vertikalbrandtest der nicht geschäumten Proben gibt es keine signifikanten Unterschiede.

Hinsichtlich der nicht geschäumten PET-Proben sind die Unterschiede im Brandverhalten weniger deutlich ausgeprägt als bei den Schaumproben. Bezüglich der TTI, pHRR, THR und MAHRE verbessern die flammgeschützten Proben die Werte gegenüber CE-PET V1. Die TTI wird beispielsweise von 119 s (CE-PET V1) auf bis zu 105 s (2 wt% DOP) gesenkt, was eine Verschlechterung bedeutet. Die pHRR wird um bis zu 45% für 3 wt% PSMP reduziert. Die TSR wird nur für die Probe 2 wt% DOP gesenkt, was an den verschiedenen Sauerstoffgehalten der chemischen Umgebung der Phosphoratome in einem Molekül liegt, die sowohl in der Festphase als auch in der Gasphase aktiv sind. 5 wt% HFR besitzt mit $1310 \text{ m}^2/\text{m}^2$ im Gegensatz zum Schaummaterial ohne Epoxidharzdeckschicht nicht den höchsten Wert hinsichtlich der TSR. Knapp darüber liegt 5 wt% DEPZn mit $1390 \text{ m}^2/\text{m}^2$.

Die Ergebnisse zeigen, dass die pHRR-Werte der Schäume die der nicht geschäumten Proben deutlich übersteigen. Dies liegt daran, dass die Schäume thermisch gesehen dünner sind als die entsprechenden nicht geschäumten Proben auf Grund der Isolationseigenschaften von Schäumen. Dieses Phänomen ist bereits in der Literatur¹⁴⁰ bekannt.

Tabelle 34 Ergebnisse des Einzelflammentests nach EN ISO 11935-2 der flammgeschützten Schäume.

Probe	Schaumdichte kalibriert [g/L]	Durchschnittliche Flammenausbreitung [s]	EN ISO 11935-2 Klassifizierung	Abtropfen	Brennendes Abtropfen
CE-PET V1	157 ± 8	1,22	E	ja	nein
CE-PET V2	193 ± 8	0,8	E	ja	nein
5 wt% DEPZn	253 ± 24	0,2	E	ja	nein
5 wt% HFR	401 ± 78	1,3	E	ja	nein
3 wt% PSMP	221 ± 16	0	E	ja	nein
2 wt% PSMP ^{a)}	245 ± 16	0	E	ja	nein
2 wt% DOP	157 ± 8	0	E	ja	nein

a) Enthält PSMP und Zinkstearat im Verhältnis 20:1

PET-Schäume bilden geschlossenzellige Strukturen aus, sodass im Falle mechanischer Belastung auch eine Dehnung der Zellwände hinzukommt, da eingeschlossenes Gas den Druck innerhalb der Schaumzelle erhöht. Die anisotrope Orientierung der Schaumzellen beeinflusst die mechanischen Eigenschaften der Schäume je nachdem, aus welcher Richtung die Schäume mechanisch belastet werden (siehe

Abbildung 84 oben links). Es wurden Druckprüfungen in 0° und 90° zur Extrusionsrichtung sowie Dreipunktbiegetests in 90° zur Extrusionsrichtung durchgeführt. Die Ergebnisse der mechanischen Tests sind in Tabelle 35 und

Tabelle 36 gelistet und in Abbildung 84 dargestellt.

Tabelle 35 Ergebnisse der Druckprüfungen der Schäume nominal und dichtekorrigiert.

Probe	0°/90°	$E_{c\delta}$ nom. [MPa]	$E_{c\delta}$ korr. [MPa]	$\sigma_{c\delta}$ 10% nom. [MPa]	$\sigma_{c\delta}$ 10% korr. [MPa]
CE-PET V1	0°	1,09 ± 0,49	0,0069 ± 0,0031	0,08 ± 0,02	0,004 ± 0,0002
	90°	3,41 ± 1,46	0,0217 ± 0,0093	0,74 ± 0,31	0,0047 ± 0,0020
5 wt% DEPZn	0°	5,10 ± 1,23	0,0264 ± 0,0064	0,51 ± 0,28	0,0027 ± 0,0014
	90°	6,84 ± 2,04	0,0354 ± 0,0106	1,14 ± 0,48	0,0059 ± 0,0025
5 wt% HFR	0°	2,32 ± 1,02	0,0092 ± 0,0041	0,28 ± 0,02	0,0011 ± 0,0004
	90°	92,70 ± 22,09	0,3664 ± 0,0873	3,26 ± 0,26	0,0129 ± 0,0010
3 wt% PSMP	0°	16,54 ± 6,25	0,0749 ± 0,0283	0,98 ± 0,25	0,0044 ± 0,0011
	90°	36,83 ± 25,27	0,1666 ± 0,1164	1,56 ± 0,00	0,0070 ± 0,0000
2 wt% PSMP ^{a)}	0°	14,03 ± 8,27	0,0350 ± 0,0206	1,25 ± 0,38	0,0031 ± 0,0010
	90°	15,22 ± 8,94	0,0380 ± 0,0223	3,47 ± 0,44	0,0074 ± 0,0020
2 wt% DOP	0°	39,36 ± 17,16	0,1606 ± 0,0700	2,83 ± 0,27	0,0116 ± 0,0011
	90°	48,22 ± 14,40	0,1968 ± 0,0588	4,50 ± 1,24	0,0184 ± 0,0051

a) Enthält PSMP und Zinkstearat im Verhältnis 20:1

Tabelle 36 Ergebnisse des Dreipunktbiegetests der Schäume nominal und dichtekorrigiert.

Probe	$E_{B\delta}$ nom. [MPa]	$E_{B\delta}$ korr. [MPa]	$\sigma_{B\delta}$ nom. [MPa]	$\sigma_{B\delta}$ korr. [MPa]
CE-PET V1	2,07 ± 0,28	0,01 ± 0,00	0,26 ± 0,04	0,14 ± 0,02
5 wt% DEPZn	24,18 ± 10,46	0,13 ± 0,05	4,26 ± 0,37	2,21 ± 0,19
5 wt% HFR	31,63 ± 8,29	0,33 ± 0,09	8,90 ± 0,64	9,35 ± 0,67
3 wt% PSMP	27,89 ± 16,38	0,13 ± 0,07	8,66 ± 0,47	3,92 ± 0,21
2 wt% PSMP ^{a)}	74,20 ± 15,81	0,19 ± 0,04	14,04 ± 1,93	0,19 ± 0,04
2 wt% DOP	17,99 ± 7,40	0,07 ± 0,03	1,65 ± 0,82	0,67 ± 0,34

a) Enthält PSMP und Zinkstearat im Verhältnis 20:1

Das Kompressionsmodul sowie die Zugspannung sind in 90° Extrusionsrichtung höher als in 0° Extrusionsrichtung. Die Schaumzellen sind durch die Kalibrierung verzerrt, sodass sie nicht gleichmäßig groß, sondern langgezogen sind und somit eine Anisotropie aufweisen. Die beispielhaft gezeigte Spannungs-Dehnungs-Kurve mit verschiedenen Orientierungen des Schaumes in Abbildung 84 ist typisch für Polymerschäume.^{1, 40, 249} Höhere Spannungen sind notwendig in Extrusionsrichtung des Schaumes und in der Kurve ist keine Verdichtung des Schaumes zu sehen. Orthogonal zur Extrusionsrichtung ist eine Verdichtung des Schaumes erkennbar, da die Spannung erneut ansteigt. Zunächst kommt es zum Verbiegen der Zellwände, der sich in einem linear-elastischen Anstieg der Spannung am Anfang der Kurve zeigt. Darauf folgt ein Spannungsplateau, in dem die Zellwände zu kollabieren beginnen. Anschließend erfolgt ein Verdichtungsbereich, in dem die Verformung mehr Spannung benötigt.⁴⁰ Langgezogene Schaumzellen sind stabiler bei axialer Belastung, da der linear elastische Anstieg durch die axiale Kompression der langgezogenen Zellen kontrolliert ist und die Zellwände einknicken.

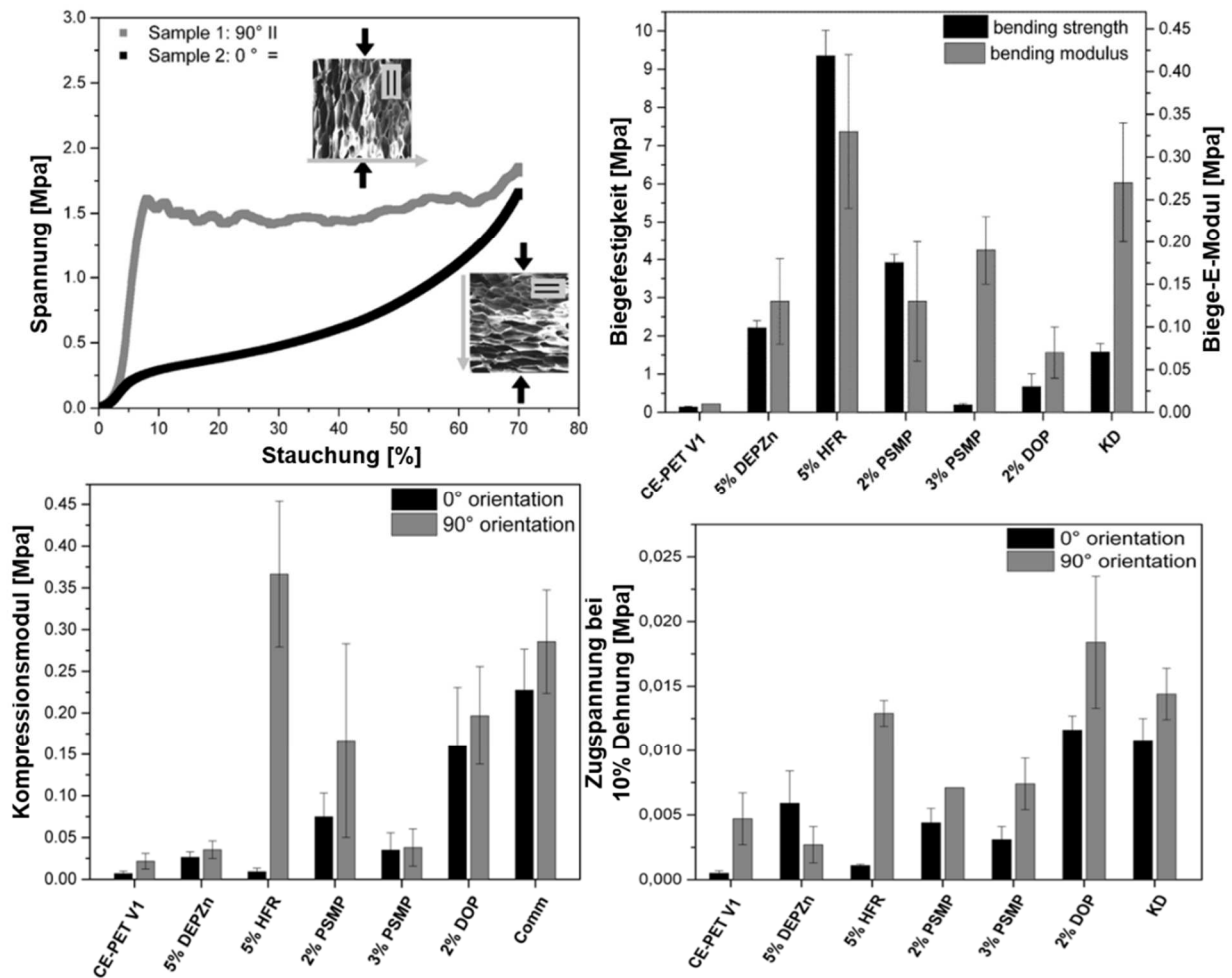


Abbildung 84 Beispielhafte Kompressionskurve in 0° und 90° Extrusionsrichtung eines Schaumes (5 wt% DEPZn) (oben links). Biege-E-Modul E_{B8} und Bruchspannung σ_{B8} in 90° Extrusionsrichtung des Dreipunktbiegetests (oben rechts). Normiertes Kompressionsmodul (unten links) und normierte Zugspannung bei 10% Dehnung bei Proben in 0° und 90° Extrusionsrichtung (unten rechts).²⁵

Um die mechanischen Eigenschaften der Schäume besser vergleichen zu können, wurden die Werte um die Schaumdichten korrigiert. Allgemein zeigte sich, dass der Zusatz von Flammenschutzmittel die mechanischen Eigenschaften der PET-Schäume hinsichtlich Kompressionsmodul und Zugspannung verbessern konnte. Des Weiteren kann ein höheres Kompressionsmodul mit kleineren Schaumzellen und höherem Molekulargewicht des PETs erreicht werden als mit Schäumen, die aus großen Schaumzellen bestehen. Dies ist bei den Proben 5% HFR, 2% DOP und 2% PSMP der Fall.

Die Nachbearbeitung der Schäume hat einen Einfluss auf das mechanische Verhalten. Um gerade Schaummaterialien zu erhalten, wurden die extrudierten Schäume direkt nach der Extrusion mittels einer Walze bearbeitet, deren Spalt auf den jeweiligen Schaum angepasst wurde, um die Schaumzellen nicht zu stark zu komprimieren. Durch die Begradigung des Schaumes sind die Schaumzellen verzogen und deren Morphologie hat ebenfalls einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Insgesamt zeigt sich, dass bei der Schaumextrusion von PET mit Flammenschutzmitteln viele Parameter

berücksichtigt werden müssen, da das Additiv beispielsweise die Schaummorphologie beeinflusst und die Begradigung des Schaumes die Zellen verformen kann. Mit jedem neu zugesetzten Additiv müssen auch die Prozessparameter angepasst werden. Sauer reagierende Flammschutzmittel wie beispielsweise PSMP benötigen Säurefänger (Zinkstearat), um ein moderates Prozessfenster garantieren zu können.

4.11. Brandverhalten ausgewählter PET-Schäume in Sandwich-Strukturverbindungen

Nachdem das Brandverhalten von PET-Schäumen mit verschiedenen Flammschutzmitteln beschrieben wurde, wird in diesem Kapitel das Brandverhalten von PET-Schäumen in einem Sandwich-Verbund untersucht. Hierbei sind die Formulierungen der flammgeschützten PET-Schäume identisch mit denen aus Kapitel 4.10 (PSMP, DOP, HFR, DEPZn). Die Sandwich-Verbundmaterialien wurden am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe der Universität Bayreuth von M. Sc. CHRISTIAN BETHKE hergestellt. Die Deckschichten bestehen aus glasfaserverstärktem (eine Schicht; 45°; 0,5 mm; 0,7 g/cm²) DGEBA/IPDA (Bisphenol-A-diglycidylether/Isophorondiamin) und sind sowohl ohne als auch mit Flammschutzmittel (DEPAL) verarbeitet worden. DEPAL ist ein gängiges Flammschutzmittel für DGEBA-Systeme.²⁵⁰ Die Herstellung der Sandwich-Verbundmaterialien mittels VARI-Verfahren wurde von BETHKE *et al.*²⁵¹ beschrieben. Die Zusammensetzungen der Proben sind in Tabelle 37 gelistet.

Tabelle 37 Zusammensetzungen der Sandwichverbundmaterialien.

Probe	Masse [g]	Flammschutzmittel Schaumkern	Flammschutzmittel Harzdeckschicht
CE-PET + nR	68,5 ± 2,9	-	-
DEPZn-PET + nR	62,0 ± 1,8	5wt% DEPZn	-
HFR-PET + nR	85,3 ± 1,2	5wt% HFR	-
3-PSMP-PET + nR	89,5 ± 4,2	3wt% PSMP	-
2-PSMP-PET + nR	67,7 ± 1,9	2wt% PSMP	-
DOP-PET + nR	85,9 ± 1,5	2wt% DOP	-
CE-PET + FR-R	65,7 ± 0,9	-	5,22wt% DEPAL
DEPZn-PET + FR-R	58,8 ± 0,6	5wt% DEPZn	5,22wt% DEPAL
HFR-PET + FR-R	87,2 ± 0,9	5wt% HFR	5,22wt% DEPAL
3-PSMP-PET + FR-R	90,4 ± 9,5	3wt% PSMP	5,22wt% DEPAL

2-PSMP-PET + FR-R

62,9 ± 1,8

2wt% PSMP

5,22wt% DEPAL

DOP-PET + FR-R

85,9 ± 1,5

2wt% DOP

5,22wt% DEPAL

Da im vorangegangenen Kapitel (4.10) der Einfluss der Flammschutzmittel auf die Schäume diskutiert wurde, wird im Folgenden kurz der Einfluss des eingesetzten Flammschutzmittels DEPAL auf das Harzsystem DGEBA/IPDA mit und ohne Glasfasern diskutiert. Flammgeschützte Harzproben enthalten 1,25% Phosphor. In Abbildung 85, Tabelle 38 und Tabelle 39 sind die Ergebnisse der Cone-kalorimetrischen Untersuchung dargestellt. Um die unterschiedlichen Gehalte an brennbarer Masse durch den Zusatz von Glasfasern sowie die unterschiedlichen Probenmassen zu berücksichtigen, wurden die THR und TSR-Werte mit dem Faktor r_m ($r_m = (m_{\text{Probe}} - m_{\text{GF}})/m_{\text{Probe}}$) korrigiert.

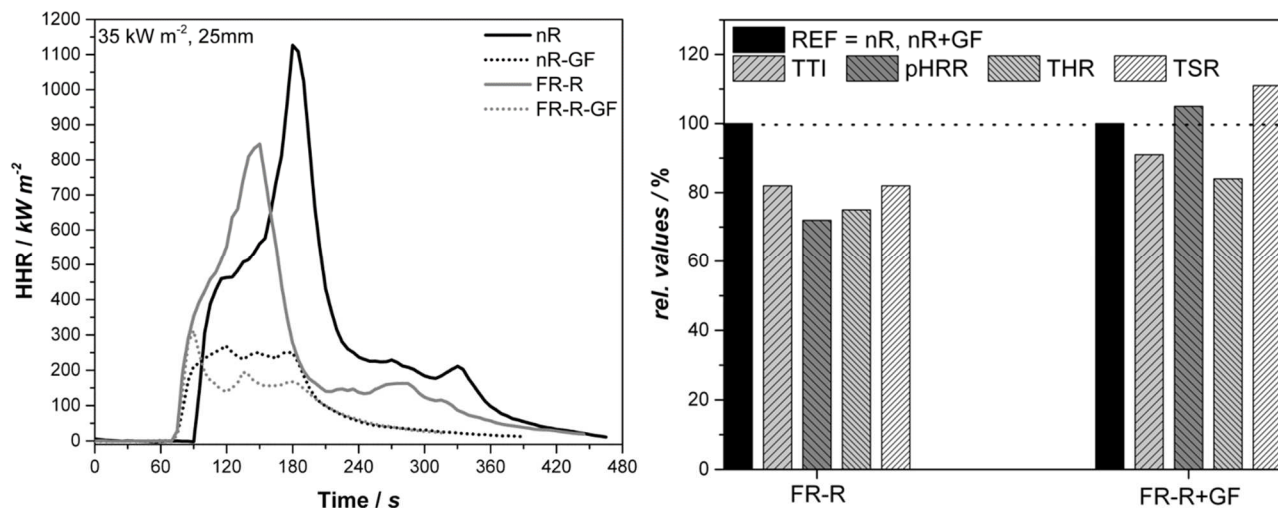


Abbildung 85 Hitzefreisetzungskurven (links) der Harzsysteme mit und ohne Glasfasern sowie mit und ohne Flammschutzmittel DEPAL mit direktem Vergleich aller Werte (rechts).²⁵¹

Bei glasfaserverstärkten Verbundwerkstoffen kommt es häufig zum sogenannten „Dochteffekt“, da Brennstoff in die Pyrolysezone durch Kapillarkräfte nachgeliefert werden kann und damit die thermische Rückkopplung verstärken oder der Wärmetransport bzw. -abfluss von der brennenden Oberfläche in das Probeninnere vermindert ist.²⁵² Aus diesem Grund werden bei glasfaserverstärkten Kunststoffen meist höhere Mengen an Flammschutzmittel für einen ausreichenden Flammschutz benötigt. Insgesamt verkürzt sich die Zeit bis zur Zündung (TTI) durch den Zusatz von Flammschutzmittel und Glasfasern von 93 s auf 67-77 s. Die PHRR kann durch den Zusatz von DEPAL (5,22wt%) von 1126 auf 811 kW/m² gesenkt werden. Der gegenteilige Effekt tritt bei den glasfaserverstärkten Proben ein. Die PHRR ist durch den geringeren Anteil an brennbarer Masse deutlich niedriger als bei den nicht faserverstärkten Proben, jedoch steigt die PHRR der Proben mit Glasfasern durch den Zusatz von DEPAL von 228 auf 303 kW/m² an. Auch auf den TSR-Wert hat der Zusatz von Glasfasern auf die

flammgeschützten Proben einen antagonistischen Effekt und reduziert den FlammSchutzeffekt des DEPAlS im Harz. In der Literatur ist bereits bekannt, dass DEPAl im Harzsystem DEGEBA/IPDA hauptsächlich in der Gasphase wirkt.²⁵³ Durch den hohen Anteil an Glasfasern zünden die Proben deutlich schneller und bei der Probe FR-R-GF sieht man anhand der Hitzefreisetzungskurve, dass diese nach dem PHRR signifikant abflacht im Gegensatz zu nR-GF, sodass der MAHRE-Wert für FR-R-GF auch signifikant besser ist als für nR-GF. Die faserverstärkten Proben bilden durch die Glasfasern einen Rückstand, der eine kompakte Schicht aufweist. Bei nR-GF erkennt man deutlich die Glasfasermatten, wohingegen man bei FR-R-GF eine dünne verkohlte Schicht auf den Glasfasermatten beobachten kann.

Tabelle 38 Ergebnisse der Cone-kalorimetrischen Untersuchung der Harzdeckschichten mit und ohne Glasfasern und mit und ohne FlammSchutzmittel (DEPAl). Die Bestrahlung wurde auf 35 kWm⁻² eingestellt und die Probendicke betrug 13 mm.

Probe	Masse [g]	wt% Glasfaser	TTI [s]	PHRR [kW m ⁻²]	MAHRE [kW m ⁻²]
nR	43 ± 1	0	93 ± 2	1126 ± 36	348 ± 14
nR-GF	56 ± 1	75	74 ± 13	228 ± 52	139 ± 2
FR-R	39 ± 1	0	77 ± 3	811 ± 31	291 ± 14
FR-R-GF	56 ± 1	75	67 ± 9	303 ± 11	116 ± 7

Tabelle 39 Massenkorigierte THR und TSR der Harzdeckschichten. Die Bestrahlung wurde auf 35 kWm⁻² eingestellt und die Probendicke betrug 13 mm.

Probe	THR [MJ m ⁻²]	THR korr. [MJ m ⁻²]	r _m	TSR [m ² m ⁻²]	TSR korr. [m ² m ⁻²]
nR	109 ± 3	109	1,00	3899 ± 72	3899
nR-GF	36 ± 1	145	0,25	1068 ± 50	4348
FR-R	82 ± 2	82	1,00	3195 ± 145	3195
FR-R-GF	30 ± 2	119	0,25	1180 ± 110	4713

Alle Werte aus der Cone-Kalorimetrie für die Harzdeckschichten sind in Abbildung 85 rechts im direkten Vergleich dargestellt. Für die Herstellung der Sandwich-Verbundwerkstoffe werden faserverstärkte Harzdeckschichten mit und ohne FlammSchutzmittel verwendet. Die Harzmenge in den Sandwich-Verbundwerkstoffen variiert je nachdem wie gut das Harz vom Schaumkern an der Oberfläche aufgenommen wird und wie die Schaummorphologie der jeweiligen Probe ist. Die Zusammensetzungen der Sandwich-Verbundwerkstoffe ist in Tabelle 40 gelistet.

Tabelle 40 Zusammensetzungen der Sandwich-Verbundwerkstoffe.

Probe	Masse [g]	Schaumkern		Harzdeckschicht		Glasfasern	
		[g]	[wt%]	[g]	[wt%]	[g]	[wt%]
CE-PET + nR	68,5 ± 2,9	15,7	23 ± 1	38,8	57 ± 2	14	20 ± 1
DEPZn-PET + nR	62,0 ± 1,8	20,9	34 ± 1	27,1	44 ± 2	14	23 ± 1
HFR-PET + nR	85,3 ± 1,2	27,6	32 ± 1	43,8	51 ± 1	14	16 ± 1
3-PSMP-PET + nR	89,5 ± 4,2	38,6	43 ± 2	36,9	41 ± 3	14	16 ± 1
2-PSMP-PET + nR	67,7 ± 1,9	23,4	35 ± 1	30,3	45 ± 2	14	20 ± 1
DOP-PET + nR	85,9 ± 1,5	26,8	31 ± 1	45,1	53 ± 1	14	16 ± 1
CE-PET + FR-R	65,7 ± 0,9	15,7	24 ± 1	36,0	55 ± 1	14	21 ± 1
DEPZn-PET + FR-R	58,8 ± 0,6	20,9	36 ± 1	23,8	40 ± 1	14	24 ± 1
HFR-PET + FR-R	87,2 ± 0,9	27,6	32 ± 1	45,7	52 ± 1	14	16 ± 1
3-PSMP-PET + FR-R	90,4 ± 9,5	38,6	43 ± 5	37,8	41 ± 7	14	16 ± 2
2-PSMP-PET + FR-R	62,9 ± 1,8	23,4	34 ± 1	25,5	46 ± 1	14	20 ± 1
DOP-PET + FR-R	85,9 ± 1,5	26,8	31 ± 1	45,1	53 ± 1	14	16 ± 1

In Kapitel 4.10 sind die Dichten und die durchschnittlichen Zellgrößen sowie –dichten der verwendeten Schäume gelistet. Insgesamt steigt die Dichte der Schäume in folgender Reihenfolge an:

CE-PET > DEPZn-PET > 2-PSMP-PET > DOP-PET > HFR-PET > 3-PSMP-PET

Die Harzaufnahme der Schäume unterscheidet sich nicht signifikant, wenn dem Harz noch Flamm- schutzmittel zugesetzt ist. Die Proben DOP-PET und HFR-PET zeigen die größte Harzaufnahmen und weisen auch ähnliche Zellgrößen des Schaumkerns auf (DOP-PET: 94 μm ; HFR-PET: 84 μm). DEPZn- PET hat von allen Schaumkernen die höchste Zellgröße des Schaumkerns (193 μm) und zeigt die geringste Harzaufnahme. Der Kalibrierungsprozess während der Herstellung des Schaumes erzeugt zusätzlich Defekte in der Schaumstruktur, die die Harzaufnahme beeinflussen können. In Tabelle 41 und Tabelle 42 sowie Abbildung 86 sind die Ergebnisse der Cone-Kalorimetrie zusammengefasst. Hierbei wurden die TSR und THR wieder über die Masse korrigiert. Insgesamt zeigen alle Sandwich- Verbundmaterialien zwei Maxima bei der Hitzefreisetzungskurve, unabhängig davon ob die Harz- deckschicht flammgeschützt ist oder nicht. Die beiden Maxima resultieren aus der Verbrennung der beiden Harzdeckschichten auf und unter dem Sandwich. Die Verbrennung des Schaumkerns führt zu keinem signifikanten Anstieg der Hitzefreisetzungskurve.

Tabelle 41 Ergebnisse der Cone-kalorimetrischen Untersuchung der Sandwich-Verbundwerkstoffe mit einer Bestrahlung von 35 kW/m² und einer Probengröße von 100 mm x 100 mm x 13 mm.

Probe	TTI [s]	PHRR [kW m ⁻²]	PHRR Reduktion [%]	MAHRE [kW m ⁻²]
CE-PET + nR	50	598	-	332
DEPZn-PET + nR	40	447	34	206
HFR-PET + nR	55	531	13	290
3-PSMP-PET + nR	64	495	21	258
2-PSMP-PET + nR	55	529	13	218
DOP-PET + nR	53	399	50	224
CE-PET + FR-R	43	403	-	174
DEPZn-PET + FR-R	44	399	1	187
HFR-PET + FR-R	48	310	30	156
3-PSMP-PET + FR-R	61	293	38	134
2-PSMP-PET + FR-R	42	388	4	148
DOP-PET + FR-R	51	329	23	141

Im Vergleich der Sandwich-Verbundwerkstoffe mit den reinen Schaumkernen und den reinen Harzdeckschichten reduziert sich die PHRR signifikant. Der nicht flammgeschützte Schaumkern mit einer PHRR von 947 kW/m² sowie die Harzdeckschicht ohne Glasfasern (mit 75wt% Glasfasern PHRR: 228 kW/m²) mit einer PHRR von 1126 kW/m² können durch die Kombination beider Werkstoffe eine PHRR von 598 kW/m² erreichen. Somit trägt die Harzdeckschicht dazu bei, die Hitzefreisetzung des PET-Schaumes herabzusetzen, obwohl kein Flammenschutzmittel enthalten ist. Generell ist die Brennperiode der Sandwichverbundmaterialien länger als die der reinen Schaumkerne oder der reinen Harzdeckschichten, was den MAHRE-Wert signifikant beeinflusst.

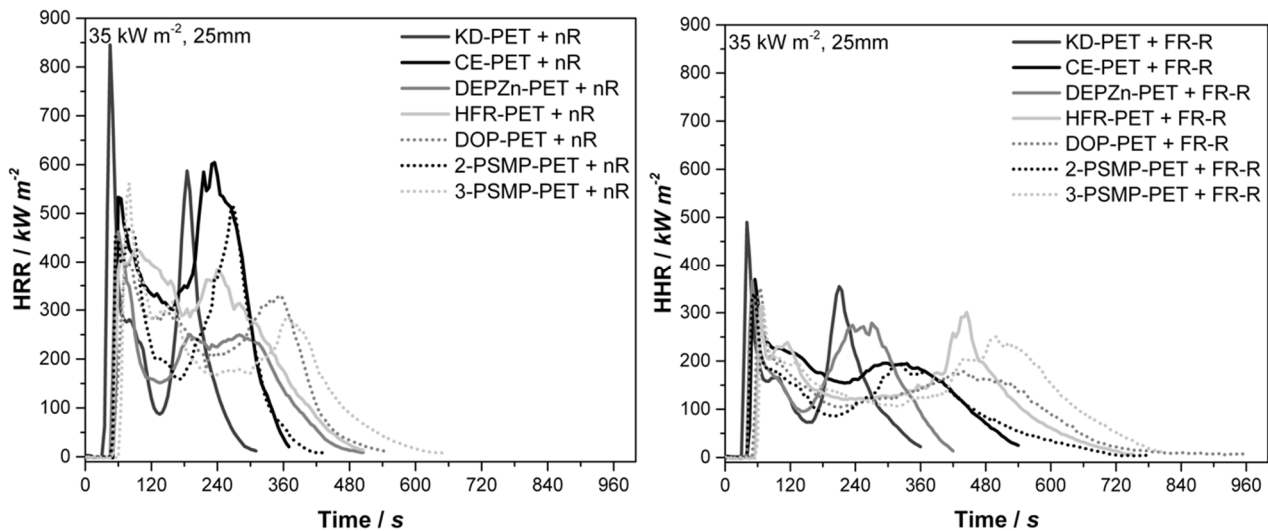


Abbildung 86 Hitzefreisetzungskurven der Sandwich-Verbundwerkstoffe mit flammgeschützten glasfaserverstärkten Harzdeckschichten (links) und ohne Flammenschutz in den glasfaserverstärkten Deckschichten (rechts).²⁵¹

Die TTI ist signifikant herabgesetzt für alle Sandwich-Verbundmaterialien auf bis zu 40 s (DEPZn-PET + nR). Die PHRR kann bei den nicht flammgeschützten glasfaserverstärkten Deckschichten der Sandwich-Verbundwerkstoffe mit DOP auf bis zu 399 kW/m² (-50%) herabgesetzt werden. DEPZn-PET-nR und 3-PSMP-PET-nR zeigen mit 447 (-34%) und 495 kW/m² (-21%) ebenfalls gute Ergebnisse. Mit allen Flammenschutzmitteln im PET-Schaum lassen sich Verbesserungen des PHRR von 13-50% erreichen. Die THR- sowie TSR-Werte liegen für die Sandwich-Verbundmaterialien signifikant höher als für die reinen Schaumkerne, was auch an der höheren Menge an brennbarem Material liegt. Die massenkorrigierte THR verschlechtert sich für HFR-PET-nR und 3-PSMP-PET-nR auf > 132 MJ/m², wohingegen bei allen anderen Proben ohne Flammenschutzmittel in der Harzschicht eine leichte Verbesserung erzielt werden kann. Die signifikanteste Verbesserung kann hier mit DEPZn-PET-nR mit 96 MJ/m² erreicht werden. Die Verschlechterung der THR der Probe 3-PSMP-PET-nR ist auf die erhöhte Dichte des PET-Schaumes und damit verbunden einer erhöhten Menge an brennbarem Material sowie ein geringeres Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis zurückzuführen. Hinsichtlich der TSR wird mit DOP-PET-nR am wenigsten Rauch pro Probenoberfläche produziert, was auf die kombinierte Gas- und Festphasenaktivität der unterschiedlichen Phosphorgruppen zurückzuführen ist. Das zweitbeste Ergebnis hinsichtlich der TSR wird mit dem in PET bekanntermaßen gasphasenaktivem PSMP in der Probe 2-PSMP-PET-nR erreicht. Die halogenhaltige Probe erreicht den höchsten TSR, jedoch ist bereits literaturbekannt, dass halogenhaltige Flammenschutzmittel viel Rauch freisetzen.^{73, 150, 254}

Tabelle 42 Ergebnisse der massenkorrigierten Cone-kalorimetrischen Untersuchung der Sandwich-Verbundwerkstoffe mit einer Bestrahlung von 35 kW/m² und einer Probengröße von 100 mm x 100 mm x 13 mm.

Probe	THR [MJ m ⁻²]	THR korr. [MJ m ⁻²]	r _m	TSR [m ² m ⁻²]	TSR korr. [m ² m ⁻²]
CE-PET + nR	105	132	0,80	3419	4298
DEPZn-PET + nR	74	96	0,77	2922	3775
HFR-PET + nR	114	137	0,84	4038	4831
3-PSMP-PET + nR	118	140	0,84	3185	3776
2-PSMP-PET + nR	88	111	0,79	2640	3328
DOP-PET + nR	96	114	0,84	2580	3082
CE-PET + FR-R	80	102	0,79	3452	4388
DEPZn-PET + FR-R	64	84	0,76	2668	3501
HFR-PET + FR-R	91	108	0,84	3907	4655
3-PSMP-PET + FR-R	97	114	0,85	2774	3282
2-PSMP-PET + FR-R	75	94	0,80	2148	2692
DOP-PET + FR-R	86	102	0,84	2426	2898

Durch den Zusatz von Flammenschutzmitteln in der glasfaserverstärkten Deckschicht können weitere Verbesserungen hinsichtlich des Brandverhaltens des Sandwich-Verbundmaterials erzielt werden (Abbildung 87). Die Brennperiode ist signifikant verlängert gegenüber den Sandwich-Verbundmaterialien mit den nicht flammgeschützten Harzdeckschichten, jedoch verläuft die Hitzefreisetzungskurve auch deutlich flacher. Bei den Sandwich-Verbundmaterialien, die Flammenschutzmittel in den Harzdeckschichten enthalten, sind ebenfalls zwei Maxima der Hitzefreisetzungskurve zu erkennen. Diese resultieren aus der Verbrennung der zwei Harzschichten über und unter dem Schaumkern und sind durch die Anwesenheit des Flammenschutzmittels in der Deckschicht signifikant flacher also ohne Flammenschutzmittel. Mit CE-PET-FR-R als Referenz kann hier mit 3-PSMP-PET-FR-R (-38% PHRR) und HFR-PET-FR-R (-30% PHRR) sowie DOP-PET-FR-R (-23% PHRR) signifikante Verbesserungen hinsichtlich der PHRR erreicht werden. Mit DEPZn im Schaumkern kann keine signifikante Verbesserung der PHRR erzielt werden, da die Flammenschutzmechanismen von DEPZn und DEPAI ähnlich sind und damit keine signifikante Ergänzung erreicht wird. Im Gegensatz dazu schneiden die hauptsäch-

lich gasphasenaktiven Flammenschutzmittel PSMP (in höherer Konzentration und mit hoher Schaumkerndichte) und HFR sowie das gemischt gas- und festphasenaktive Flammenschutzmittel DOP deutlich besser ab und ergänzen die flammhemmende Wirkung des DEPAIs in der Harzschicht effektiv. Betrachtet man jedoch die massenkorierte THR, schneidet die Probe DEPZn-PET-FR-R sowie 2-PSMP-PET-FR-R am besten ab, da erstere eine deutlich kürzere Brennperiode aufweist und letztere eine auf Dauer niedrig verlaufende HRR hat. Die Probe 3-PSMP-PET-FR-R hat eine höhere THR als die Probe mit dem nicht flammgeschützten Schaumkern, was an der höheren Dichte und damit mehr brennbarem Material des Schaumkernes liegt. Zudem brennt diese Probe am längsten von allen. Bezüglich der TSR schneiden die Proben 2-PSMP-PET-FR-R und DOP-PET-FR-R mit 2692 und 2898 m²/m² am besten ab, da sich die Flammenschutzwirkmechanismen des fest- und gasphasenaktiven DEPAI in der Harzschicht sowie des überwiegend gasphasenaktiven PSMP oder des fest- und gasphasenaktiven DOP hervorragend ergänzen und die normalerweise bei überwiegend gasphasenaktiven Flammenschutzmitteln ablaufende unvollständige Verbrennung in der Gasphase, die dazu führt, dass viel Rauch freigesetzt wird, vermindert wird.

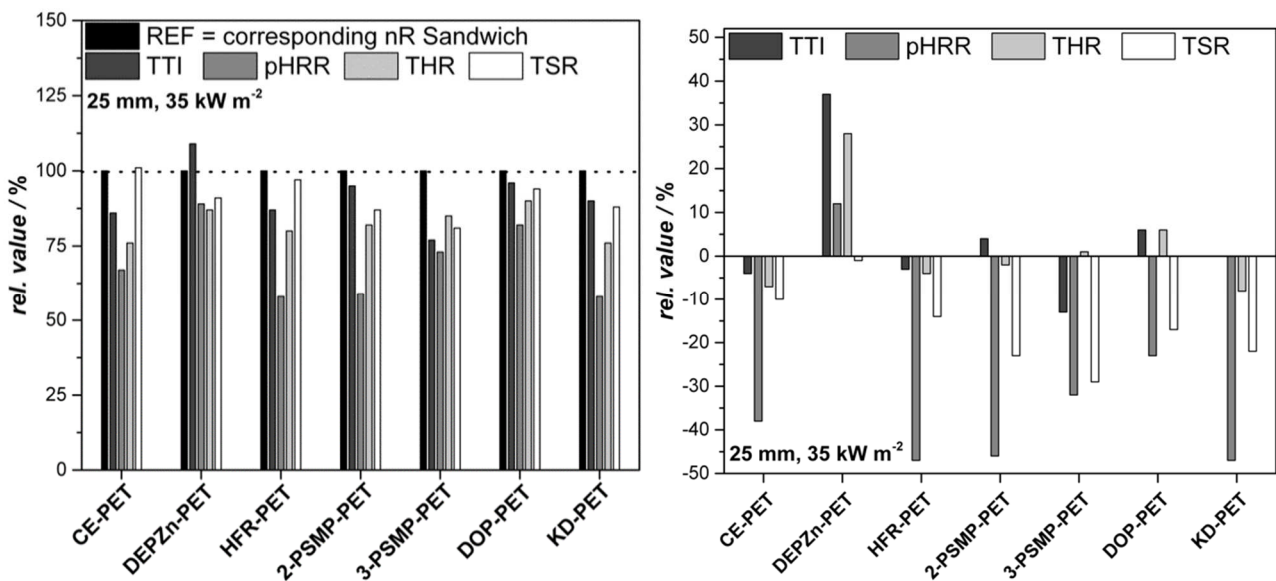


Abbildung 87 Gegenüberstellung der Cone-Kalorimetrie-Ergebnisse der Sandwich-Verbundmaterialien mit nR = 100% und keinem Flammenschutzmittel in der Harzdeckschicht (links) und der Gesamteinfluss der Flammenschutzmittel aus Deckschicht und Schaumkern (rechts).²⁵¹

BETHKE *et al.* beschrieben, dass man mit nachfolgender Formel (Gleichung 1) die Gesamtheit der Verbesserungen und Verschlechterungen ($TIV = total\ value\ of\ improvement$) bewerten kann:^{251, 255}

$$((PHRR[\%] + THR[\%] + TSR[\%]) \times (-1)) + TTI[\%] = TIV[\%] \quad (1)$$

Hierbei muss die Summe aus PHRR, THR und TSR mit -1 multipliziert werden, da eine Verbesserung bei diesen Werten einer negativen Prozentzahl entspricht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 88 zusammengefasst. Hierbei ist erkennbar, dass 2-PSMP-PET-FR-R und HFR-PET-FR-R die besten Gesamtverbesserungen erzielten, sodass ein überwiegend gasphasenaktives Flammschutzmittel für den PET-Schaumkern in dieser Konstellation am effektivsten wirkt. Lediglich mit DEPZn-PET-FR-R wurde keine Verbesserung erzielt, da DEPZn und DEPAI vom Wirkmechanismus ähnlich sind und hier nicht ergänzend wirken können.

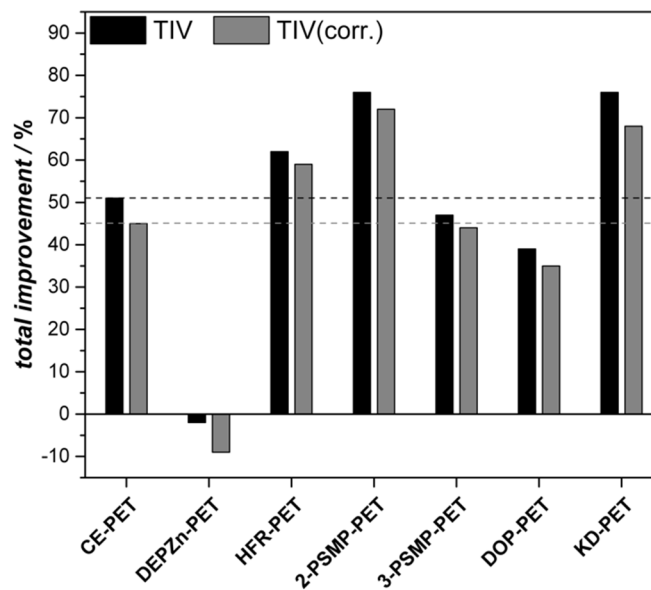


Abbildung 88 Vergleich der TIV-Werte aller Sandwich-Verbundmaterialien mit Flammschutzmittel in der Harzdeckschicht und im Schaumkern. Hierbei sind in den grau eingefärbten Balken die massenkorigierten Werte berücksichtigt.²⁵¹

Insgesamt reicht die obere Harzdeckschicht nicht aus, um die Verbrennung der darunterliegenden Schichten zu verhindern, jedoch trägt die Harzschicht zu einer signifikanten Verbesserung des Brandverhaltens des Schaumkernes bei, auch wenn diese insgesamt bei 30wt% liegt. Nach der Verbrennung der obersten Harzschicht verbleibt ein Rückstand (*char*) sowie die Glasfasermatten als Barriere, die dazu beitragen, dass die PHRR nicht ansteigt, wenn die Flamme den Schaumkern erreicht. Wird allerdings der Schaumkern wie bei dieser erzwungenen Verbrennung komplett verbrannt, kommt es zum erneuten Anstieg der PHRR bei Erreichen der zweiten Harzschicht. Durch den Messaufbau kann die Verbrennung nur durch die jeweiligen Schichten erfolgen und nicht von der Seite, an denen der Schaumkern freiliegt, da dieser mit dem Deckel der Probenhalterung verdeckt ist.

4.12. Gasphasenuntersuchung mittels *high speed* OH-PLIF

Um den Mechanismus von Flammschutzmitteln in der Gasphase detaillierter zu untersuchen, wurden in Kooperation mit dem Institut für Reaktive Strömungen und Messtechnik (RSM) der TU Darmstadt eine chemische Analyse der Zersetzungsprodukte zusammen mit der planaren laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie von OH-Radikalen kombiniert. Die neuartige Methodenkombination ist schematisch in Abbildung 91 dargestellt. Die Messungen und Auswertung der planaren laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie wurden von M. Sc. CHRISTOPHER GESCHWINDER an der TU Darmstadt durchgeführt.

Aus durchgeführten Experimenten erwies sich PET für den verwendeten Messaufbau als nicht geeignet. Durch die aromatenreiche Struktur konnte nicht eindeutig zwischen der Fluoreszenz von OH-Radikalen und aromatischen Substanzen differenziert werden. Aus diesem Grund wurde ein nicht aromatisches Polymer, das Polypropylen, als Matrix ausgewählt. Als Flammschutzmittel wurden PSMP, ein Phosphonat, und SPDPP, ein Phosphat, ausgewählt (Abbildung 89). Auf Grund der unterschiedlichen Sauerstoffgehalte am Phosphoratom sind unterschiedliche Wirkungsmechanismen zu erwarten.

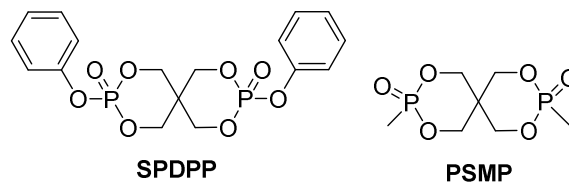


Abbildung 89 Verwendete Flammschutzmittel PSMP und SPDPP.

Für die OH-PLIF-Messungen wurde ein vom RSM entwickelter Messaufbau²⁵⁶ für Partikel verwendet. Für die Messungen wurde eine vorgemischte Flachflamme, die Methan, Sauerstoff und Stickstoff im Gasmisch enthält, eingesetzt. Die Partikel werden mit Stickstoff als Trägergas in über eine Kanüle durch die Flachflamme befördert und entzündet. Der gesamte Messaufbau ist in GESCHWINDNER *et al.*¹⁰⁷ detaillierter beschrieben. Die gemessenen PP-Partikel sind in Abbildung 90 dargestellt und zeigen eine durchschnittliche Partikelgröße von $213 \pm 21 \mu\text{m}$ für PP, $237 \pm 17 \mu\text{m}$ für PP + 10% PSMP und $256 \pm 52 \mu\text{m}$ für PP + 10% SPDPP. Die Partikel werden durch die Flachflamme gezündet. Durch die flüchtigen Bestandteile um die Partikel herum wird ein zündfähiges Gemisch gebildet, das die Flamme um den Partikel nach der Zündung unterhält.

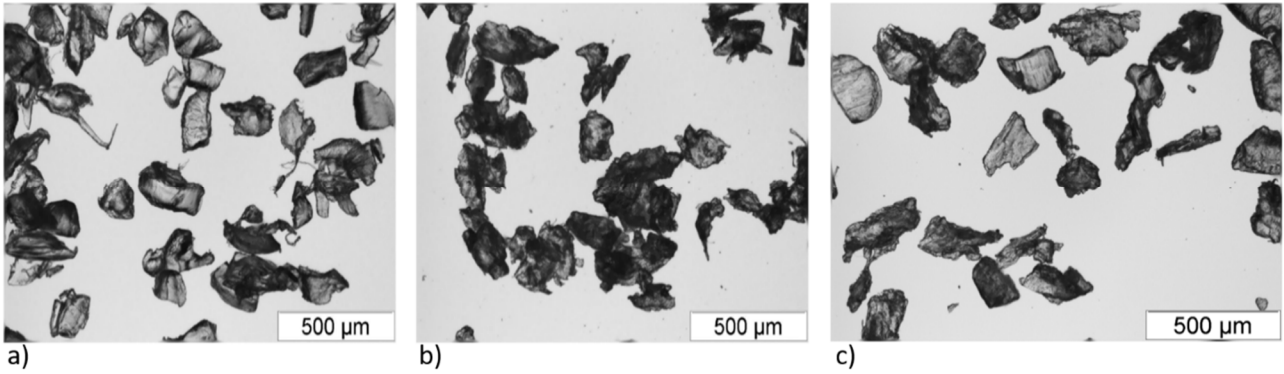


Abbildung 90 Lichtmikroskopieaufnahmen der PP-Partikel ohne (links), mit 10% PSMP (mitte) und 10% SPDPP (rechts).¹⁰⁷

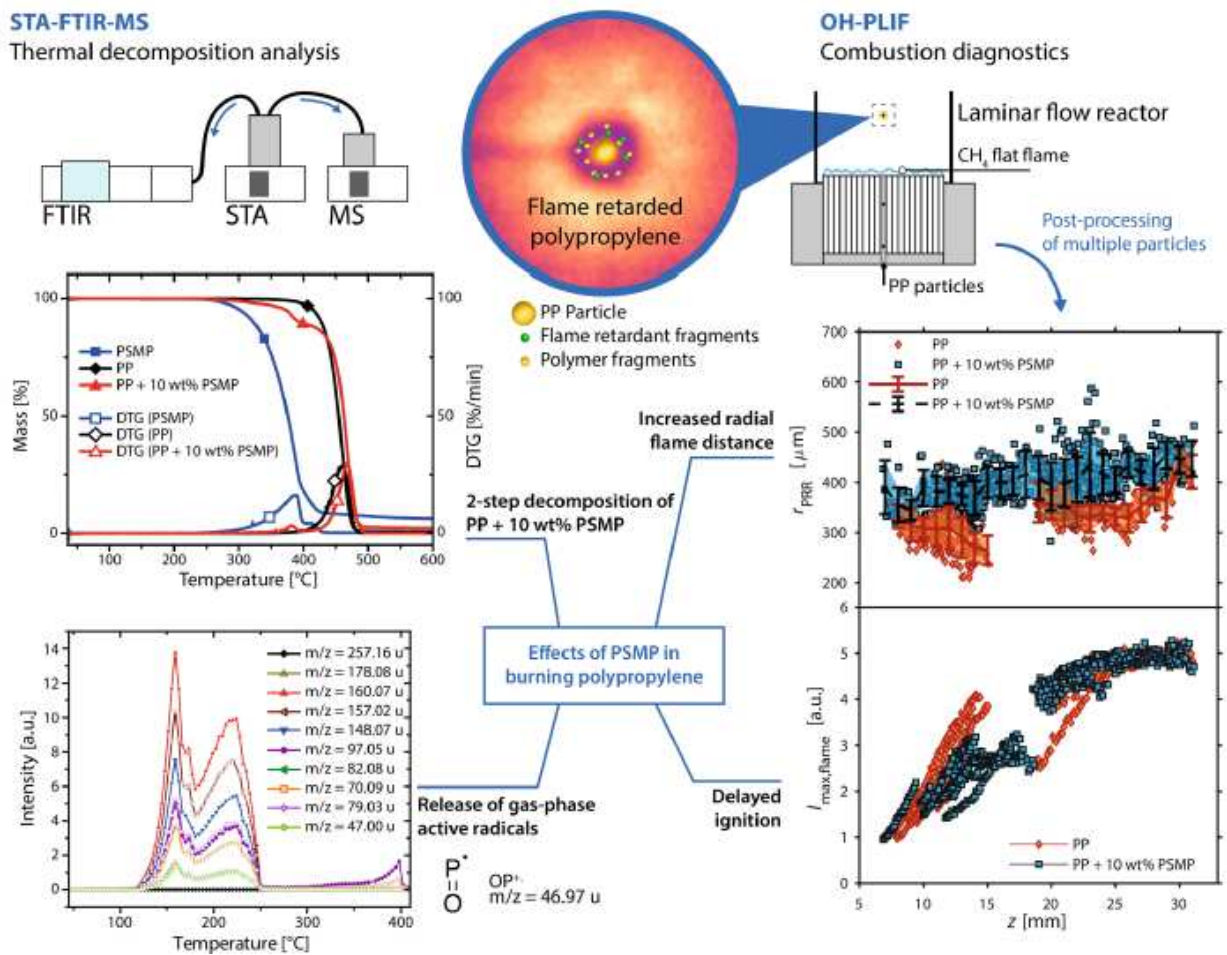


Abbildung 91 Verwendete kombinierte Messmethoden zur Analyse der Gasphase während eines Verbrennungsprozesses und der Zersetzungsprodukte.¹⁰⁷

Die Ergebnisse der simultanen thermischen Analyse (STA) sind in Tabelle 43 und Abbildung 92 dargestellt. Insgesamt sinkt die $T_{1\%}$ bei der Zugabe von Flammschutzmitteln um bis zu 9%. Bei 600°C

zeigt das Phosphat mit 37% den höchsten Rückstand gegenüber dem Phosphonat mit 6%. Aus diesem Grund ist auch der Rückstand bei PP + 10% SPDPP bei 600°C mit 4% leicht erhöht.

Tabelle 43 Thermische Eigenschaften der Proben ermittelt durch simultane thermische Analyse (TGA-DTA). Die Proben wurden mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre gemessen.

Probe	T _{1%} [°C]	T _m [°C]	T _{max.decomp.rate} [°C]	Rückstand bei 600°C [%]	Berechneter Phosphorgehalt [%]
PSMP	267	250	386	6	24,2
SPDPP	316	197	380	37	15,0
PP	383	170	455	1	-
PP + 10% PSMP	300	169	467	2	2,4
PP + 10% SPDPP	349	168	474	4	1,5

Die reinen Flammenschutzmittel PSMP und SPDPP sowie reines PP zersetzen sich in einer Stufe, wohingegen die flammgeschützten Formulierungen PP + 10% PSMP und PP + 10% SPDPP sich in zwei Stufen zersetzen. Bei den flammgeschützten Formulierungen tritt in der ersten Stufe ein Massenverlust von knapp 10 wt% ein, welcher den Gewichtsprozent der zugesetzten Flammenschutzmittel entspricht. In der DTA-Analyse kann man bei 10% Flammenschutzmittel deren Schmelzpunkte in den flammgeschützten Formulierungen erkennen. Der Schmelzpunkt ändert sich bei allen PP-Formulierungen nicht signifikant.

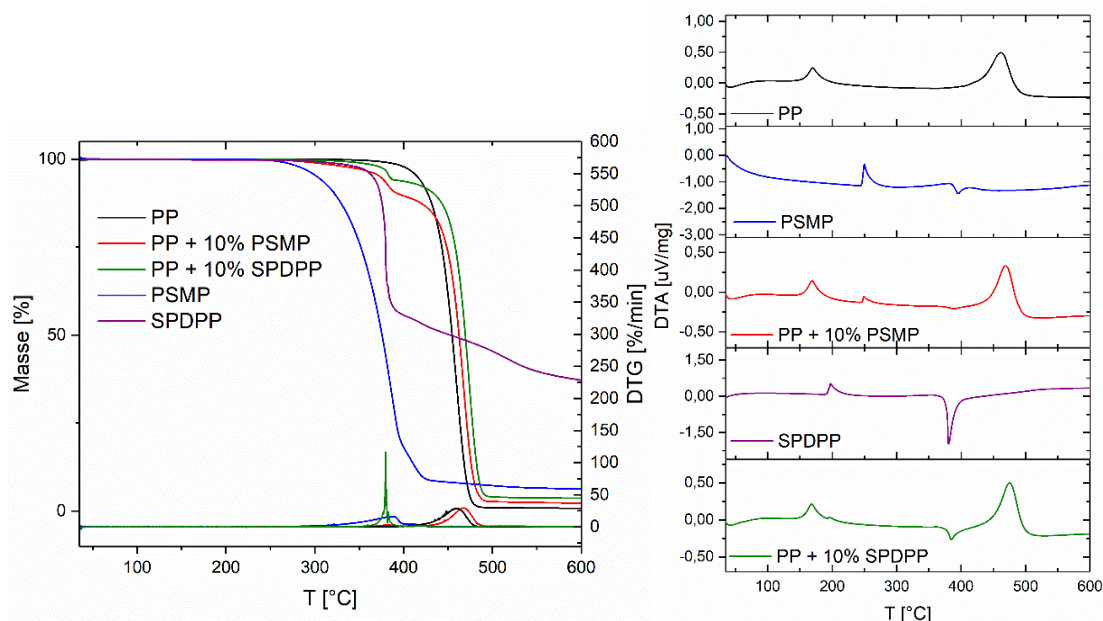
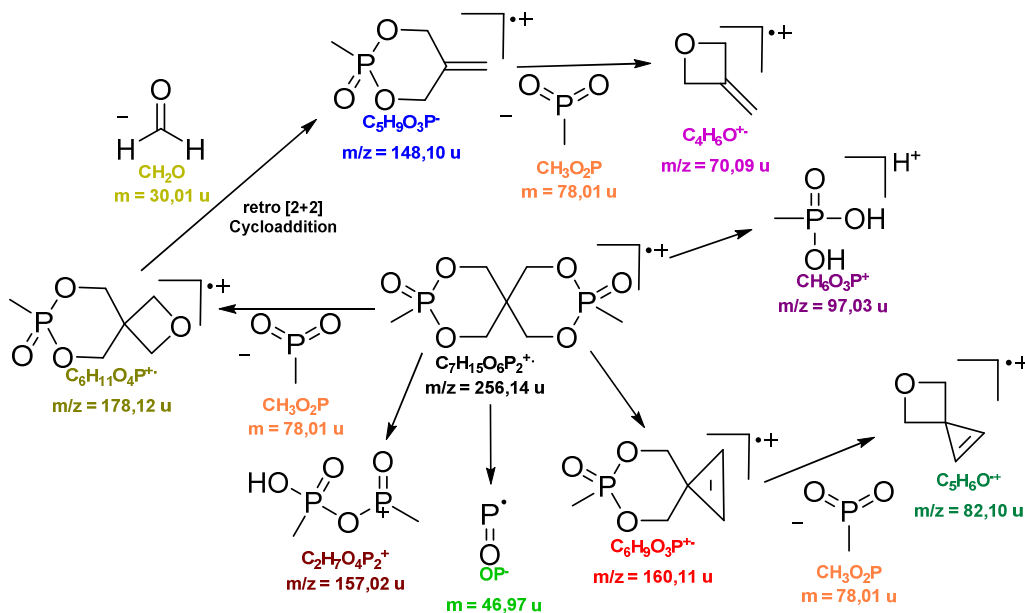
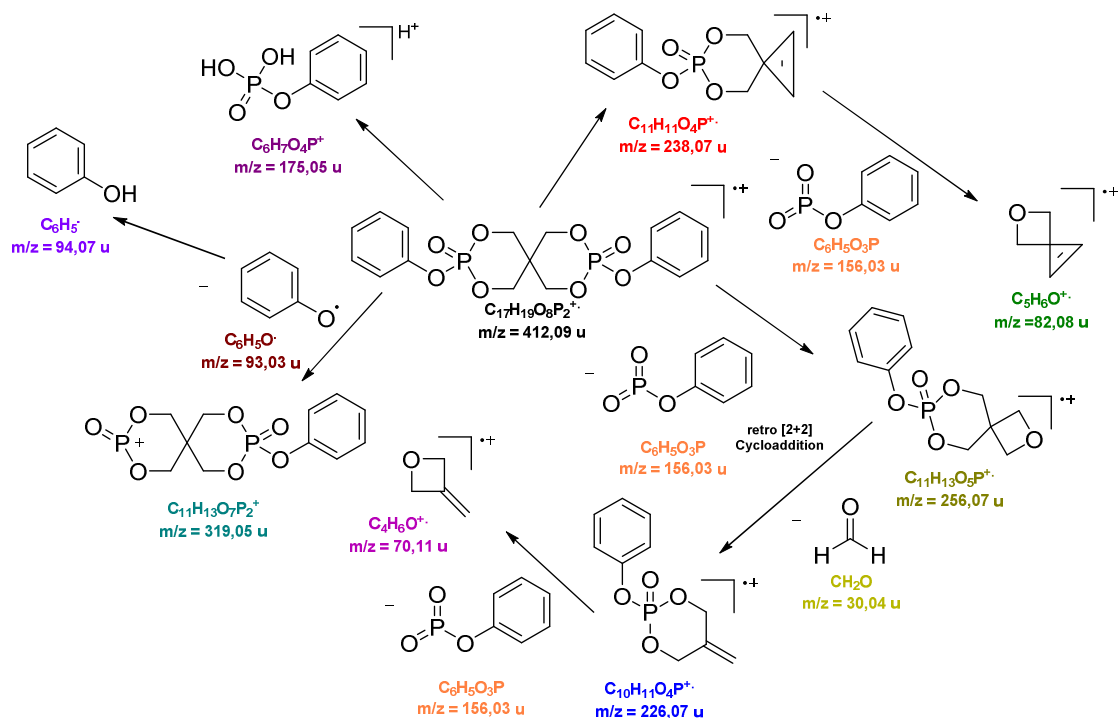


Abbildung 92 Thermogravimetrische Analyse mit der 1. Ableitung (DTG, links) und DTA-Kurve (rechts) der reinen Flammenschutzmittel PSMP und SPDPP sowie reinem PP und PP + 10% PSMP und PP + 10% SPDPP. Die Messungen erfolgten mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.

Die Fragmentierung von PSMP wurde in der Literatur^{154, 243} in MS-Experimenten bereits gut untersucht und ist in Schema 18 dargestellt. Vergleichbar dazu kann auf Grund der TDMS-Ergebnisse (Thermodesorptions-Massenspektrometrie) ein ähnlicher Mechanismus für SPDPP aufgestellt werden, der in Schema 19 veranschaulicht ist.



Schema 18 Fragmentierungsmechanismus nach SAEIDIAN *et al.*²⁴³ und SALMEIA *et al.*¹⁵⁴ für PSMP.¹⁰⁷



Schema 19 Fragmentierungsmechanismus nach SAEIDIAN *et al.*²⁴³ und SALMEIA *et al.*¹⁵⁴ für SPDPP.

In Abbildung 93 sind die TDMS-Ergebnisse von PP, PSMP, SPDPP, PP + 10% PSMP und PP + 10% SPDPP dargestellt. Die Messungen wurden im Vakuum mit einer Heizrate von 25 K/min in einem Temperaturbereich von 40-400°C durchgeführt, weswegen die Zersetzungstemperaturen nicht mit den TG-FTIR-Messungen unter Stickstoffatmosphäre vergleichbar sind. Das TDMS-Spektrum von reinem PP (Abbildung 93 b) zeigt den TIC (*total ion current*) mit einem Maximum bei 396°C. Die Zersetzung des Phosphonats PSMP hat bereits bei 156 °C die maximale Intensität erreicht. Die Formulierung PP + 10% PSMP (Abbildung 93 f) zeigt drei Maxima der Zersetzungsprodukte des PSMP, die bei 159°C, 224°C und 398°C liegen. Die erste Stufe ist eindeutig der Zersetzung von PSMP zuzuordnen, da sie die höchste Intensität aufweist. Die dritte Stufe liegt im Zersetzungsbereich von PP und ist mit niedriger Intensität detektiert worden. Die zweite Stufe ist eine zeitverzögerte Zersetzung von PSMP, da auch hier die Zersetzungsprodukte des PSMP in hoher Intensität zu finden sind. Die Zersetzungsfragmente von PSMP werden in der Polymermatrix durch Wechselwirkungen der Polymermatrix mit dem Flammenschutzmittel zurückgehalten und zeitverzögert freigesetzt.

Bei der Probe SPDPP (Abbildung 93) sieht man eine einstufige Freisetzungskurve ähnlich wie bei PSMP (Abbildung 93 d), allerdings mit deutlich geringerer Intensität als bei PSMP, was an der TIC-Kurve sichtbar ist (Abbildung 94). Die Analyse ist nicht quantitativ, jedoch fällt der deutlich geringere Ionenstrom gegenüber den anderen Proben auf. Das zeigt, dass signifikant weniger in der Gasphase detektiert werden kann als beim PSMP und ist ein Indiz für die Festphasenaktivität von SPDPP. Bei PP + 10% SPDPP (Abbildung 93 j) sieht man eine zweistufige Freisetzungskurve, bei der das zweite Maximum signifikant kleiner ist. Neben den Fragmenten 412 u und 319 u ist das Phenol-Fragment bei 94 u ein stabiles Fragment.

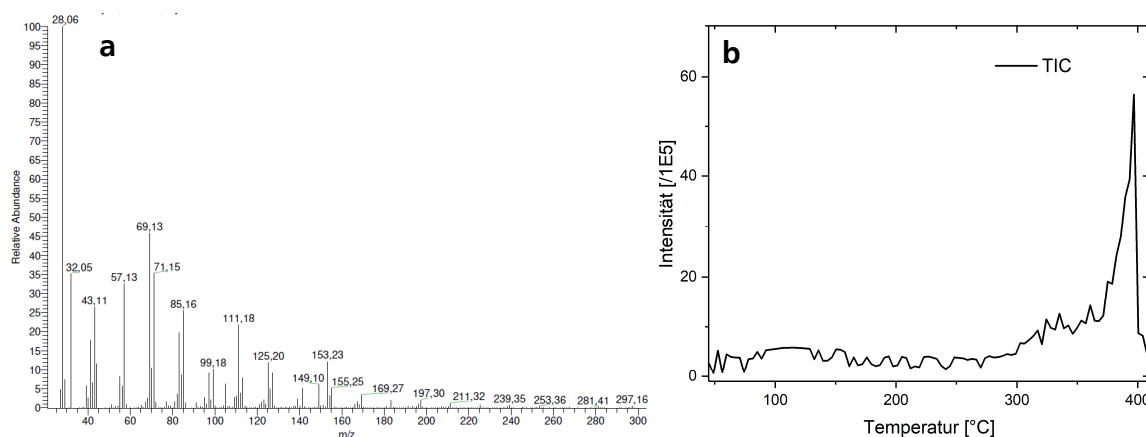


Abbildung 93 Massenspektren von PP (a), PSMP (c), PP + 10% PSMP (e), SPDPP (g) und PP + 10% SPDPP (i) mit den korrespondierenden Thermodesorptionsdiagrammen (b, d, f, h, j). Die Proben wurden im Vakuum mit einer Heizrate von 25 K/min im Temperaturbereich von 40-400°C gemessen.¹⁰⁷

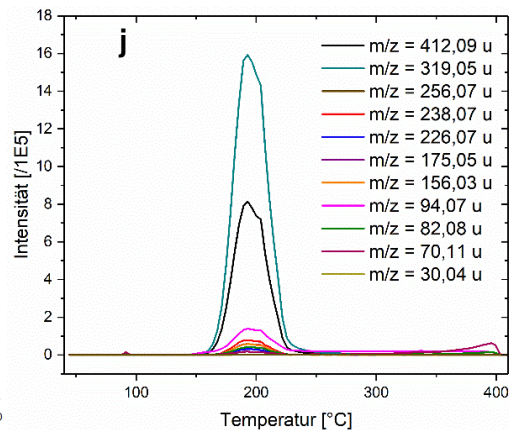
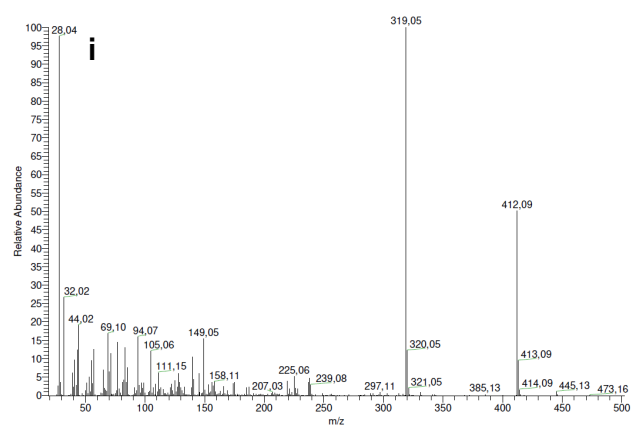
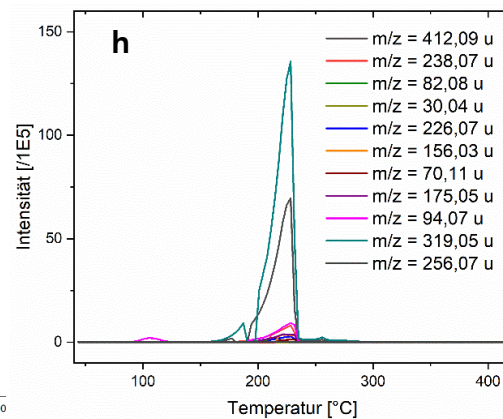
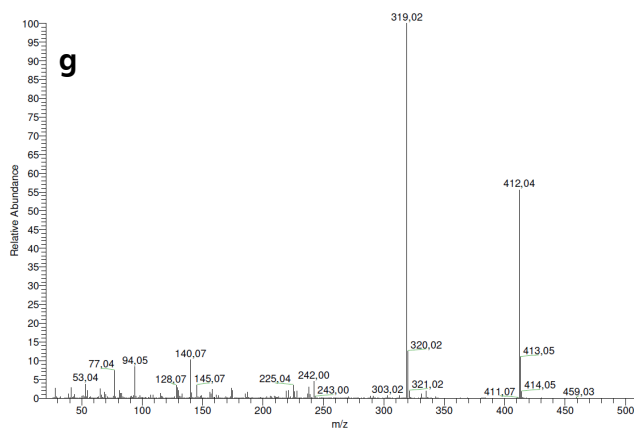
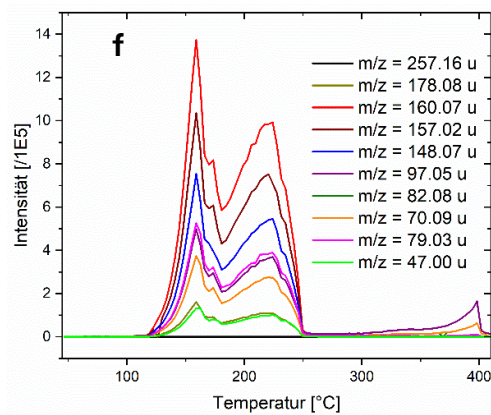
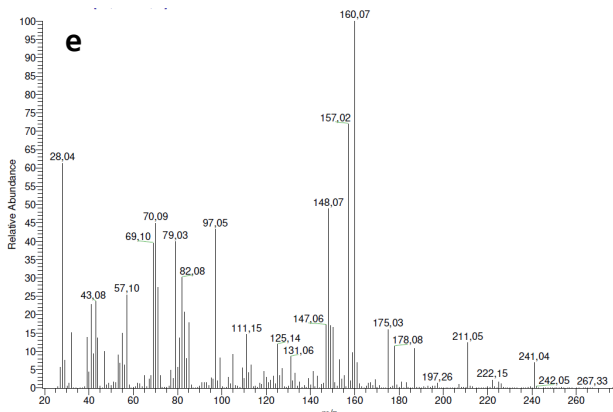
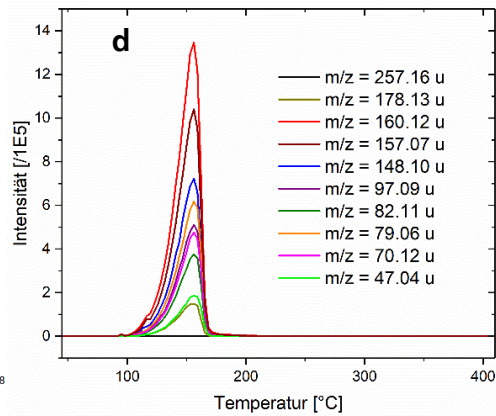
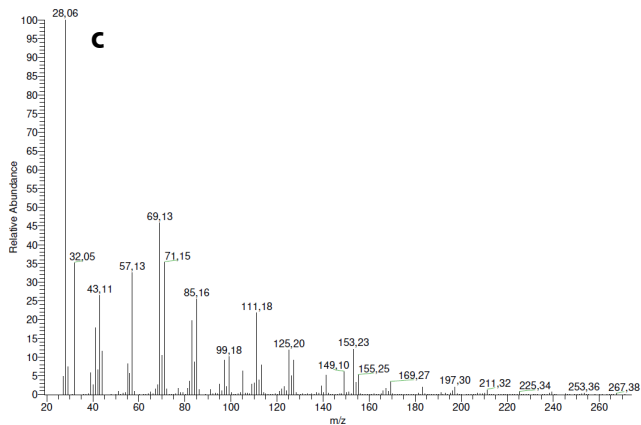


Abbildung 93 Massenspektren von PP (a), PSMP (c), PP + 10% PSMP (e), SPDP (g) und PP + 10% SPDP (i) mit den korrespondierenden Thermodesorptionsdiagrammen (b, d, f, h, j). Die Proben wurden im Vakuum mit einer Heizrate von 25 K/min im Temperaturbereich von 40-400°C gemessen.¹⁰⁷

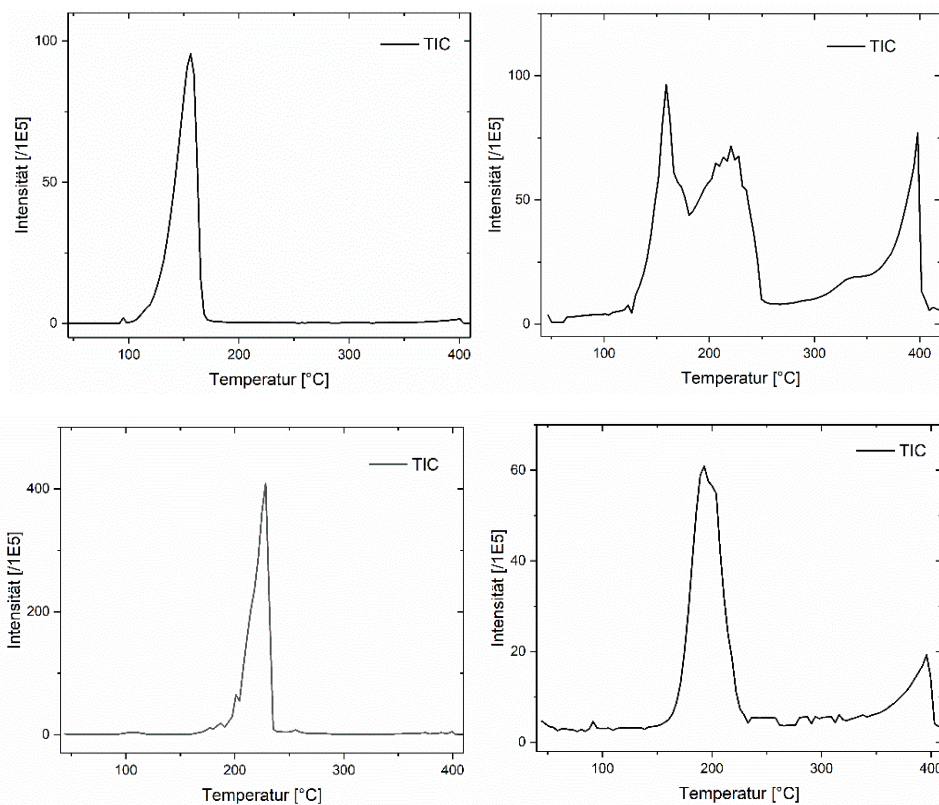


Abbildung 94 TIC der Proben PSMP (oben links), PP + 10% PSMP (oben rechts), SPDPP (unten links) und PP + 10% SPDPP (unten rechts).¹⁰⁷

In Abbildung 95 sind die TG-FTIR-Ergebnisse der reinen Flammenschutzmittel, PP, sowie der flammgeschützten Formulierungen dargestellt. Für die Zersetzung von PP ergeben sich charakteristische Absorptionsbanden von Alkenen bei $1672\text{-}1628\text{ cm}^{-1}$, $2944\text{-}2904\text{ cm}^{-1}$, $2986\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$, $3099\text{-}3062\text{ cm}^{-1}$, $915\text{-}873\text{ cm}^{-1}$, $1394\text{-}1366\text{ cm}^{-1}$ und $1481\text{-}1435\text{ cm}^{-1}$. Das Maximum der Freisetzung von Alken-Spezies beträgt bei den PP-Formulierungen $468\text{-}485^\circ\text{C}$. Die beiden Flammenschutzmittel PSMP und SPDPP kann man sehr gut an der Freisetzung von Aldehyd-Spezies für den Fall des PSMP bzw. Phenolspezies für den Fall des SPDPP unterscheiden. Für die Aldehyd-Spezies sind folgende Absorptionsbanden charakteristisch: $1039\text{-}988\text{ cm}^{-1}$, $1324\text{-}1295\text{ cm}^{-1}$ und $1735\text{-}1694\text{ cm}^{-1}$. Für die Phenolspezies wurden folgende Absorptionsbanden berücksichtigt: $769\text{-}730\text{ cm}^{-1}$, $1209\text{-}1152\text{ cm}^{-1}$, $1275\text{-}1238\text{ cm}^{-1}$, $1620\text{-}1583\text{ cm}^{-1}$ und $3672\text{-}3632\text{ cm}^{-1}$. Beide flammgeschützten Formulierungen zersetzen sich in einem mehrstufigen Prozess, bei dem in der ersten Zersetzungsstufe, die der eingesetzten Menge Flammenschutzmittel entspricht, hauptsächlich das Flammenschutzmittel PSMP/SPDPP abgebaut wird und dessen Zersetzungsprodukte freigesetzt werden. Bei der zweiten Zersetzungsstufe ist die Intensität der Zersetzungsprodukte der Flammenschutzmittel nur in geringen Mengen detektierbar. Dies zeigt, dass geringe Mengen an Zersetzungsprodukten oder das Flammenschutzmittel in der Polymermatrix zurückgehalten werden und erst mit der Zersetzung der Polymermatrix freigesetzt werden.

Bei der Formulierung mit dem Phosphat SPDPP ist im Gegensatz zur Formulierung mit dem Phosphonat PSMP keine klare Trennung der Zersetzungsstufen erkennbar. Dies zeigt, dass die Tendenz größer ist, dass das SPDPP von der Polymermatrix zurückgehalten wird und die Zersetzungsprodukte zeitverzögert freigesetzt werden. PSMP zeigt eine niedrigere Tendenz, von der Polymermatrix zurückgehalten zu werden. Dies bestätigte sich auch in den TDMS-Experimenten. Die entsprechenden 3D-FTIR-Graphen sind in Abbildung 96 dargestellt. Bei den PP-Formulierungen resultiert aus den Alken-Spezies die Absorptionsbande $2944\text{-}2904\text{ cm}^{-1}$ mit der höchsten Intensität, was in den 3D-FTIR-Graphen gut zu erkennen ist.

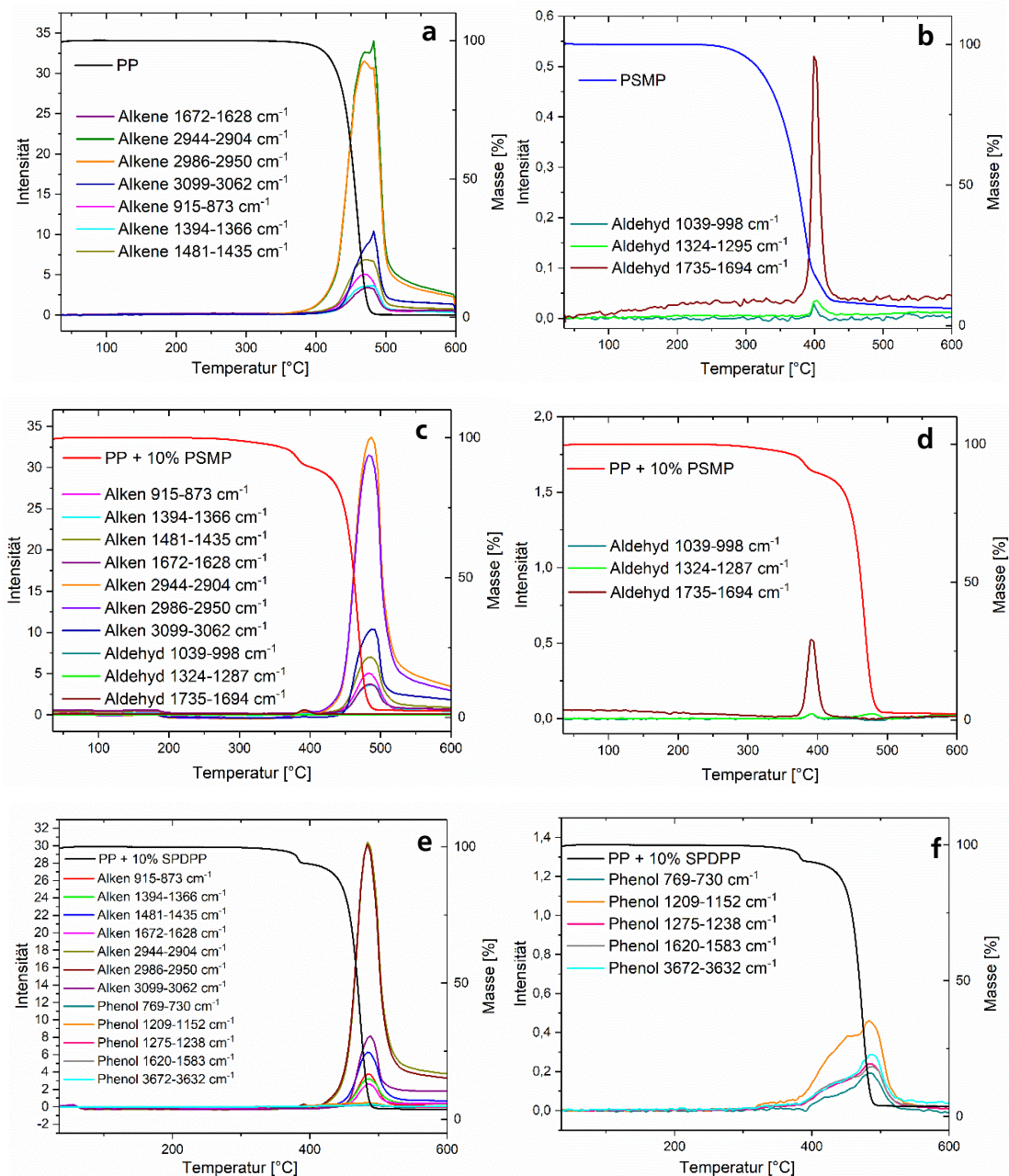


Abbildung 95 TG-FTIR Ergebnisse von reinem PP (a), PSMP (b), PP + 10% PSMP (c + d), PP + 10% SPDPP (e + f) und SPDPP (g) sowie der TGA-Kurven der betrachteten Proben im direkten Vergleich (h). Die Messungen erfolgten mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.¹⁰⁷

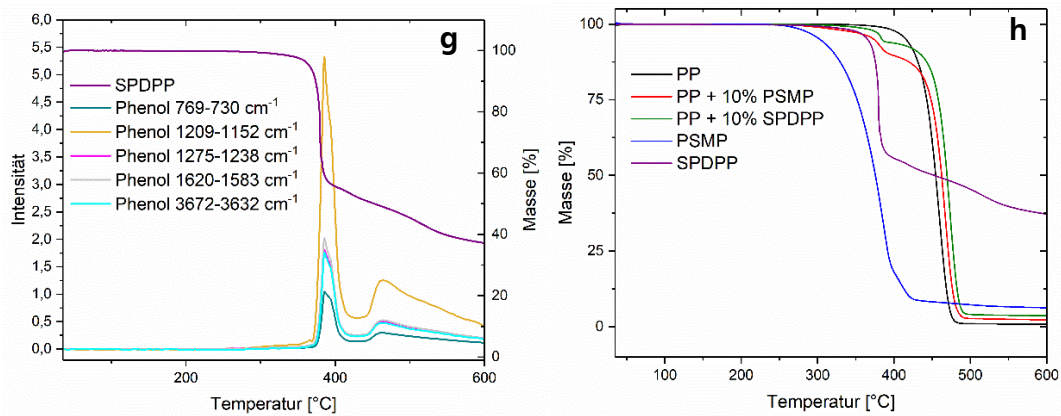


Abbildung 95 TG-FTIR Ergebnisse von reinem PP (a), PSMP (b), PP + 10% PSMP (c + d), PP + 10% SPDPP (e + f) und SPDPP (g) sowie der TGA-Kurven der betrachteten Proben im direkten Vergleich (h). Die Messungen erfolgten mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.¹⁰⁷

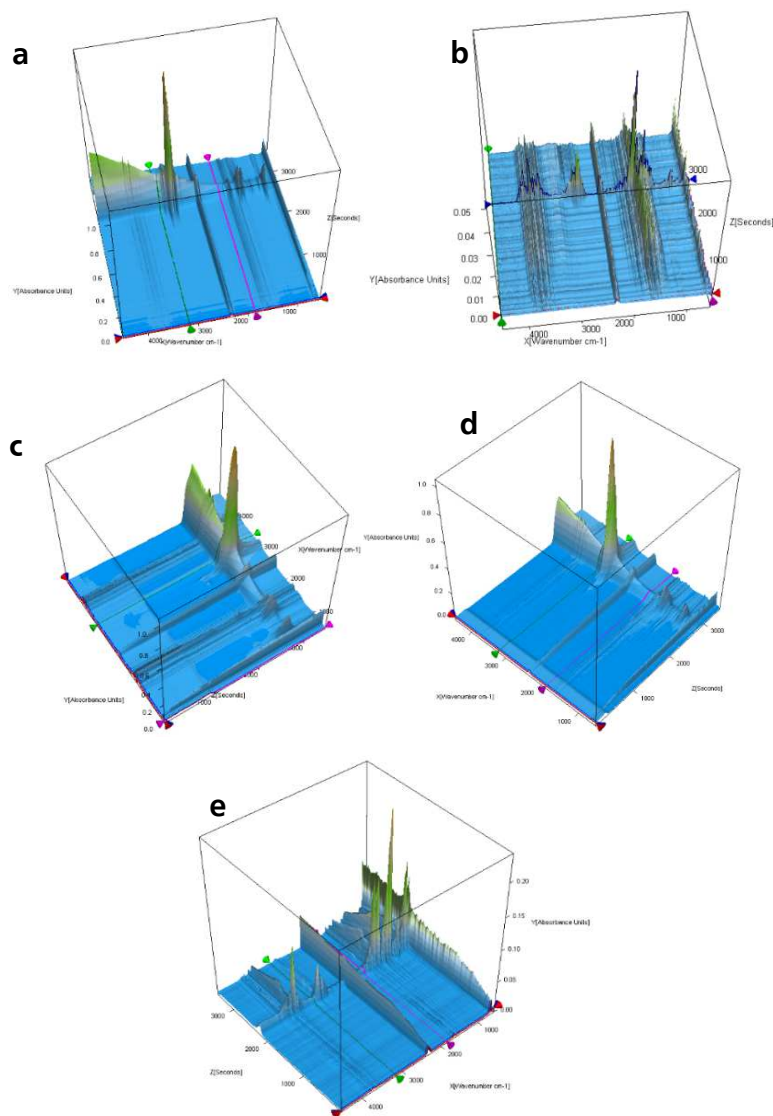


Abbildung 96 3D-FTIR-Diagramme von reinem PP (a), reinem PSMP (b), PP + 10% PSMP (c), PP + 10% SPDPP (d) und SPDPP (e). Die Messungen erfolgten mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.¹⁰⁷

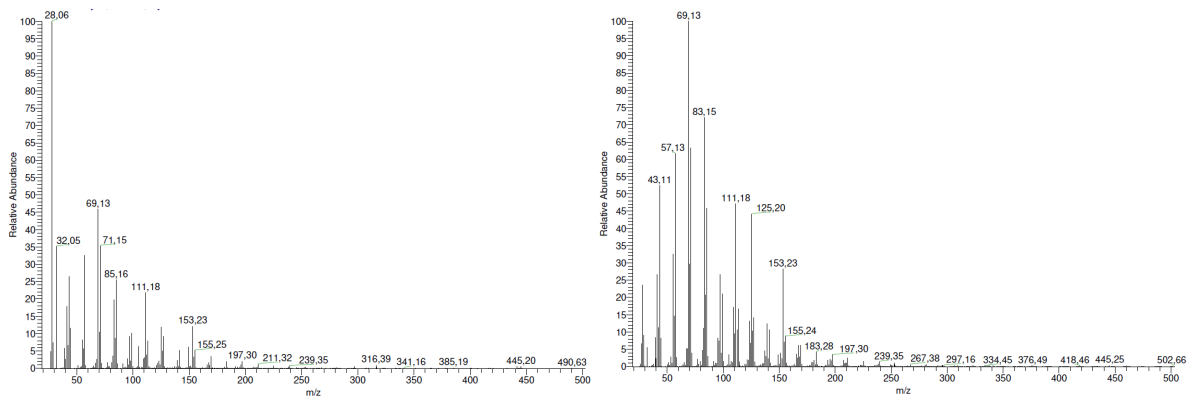


Abbildung 97 Massenspektren von PP mit einer Heizrate von 25 K/min (links) und 125 K/min (rechts).

Da durch die Entzündung der Partikel keine gezielte Heizrate eingestellt werden kann, wurden zwei TDMS-Experimente mit unterschiedlichen Heizraten (25 K/min und 125 K/min, Abbildung 97) durchgeführt. Die Zersetzungsprodukte sind bei beiden Experimenten identisch, jedoch sind die entstehenden Quantitäten unterschiedlich. Bei der höheren Heizrate sind deutlich mehr kleinere Fragmente detektiert worden als mit der niedrigeren Heizrate. Dies wurde in der Literatur bereits für andere Substanzen bestätigt.²⁵⁷ Die OH-PLIF-Experimente haben eine berechnete Heizrate von 10^5 K/s. Dadurch wird erwartet, dass die Zersetzungsprodukte in den OH-PLIF-Experimenten vergleichbar mit den detektierten aus den TDMS-Experimenten sind, es wurden jedoch mehr kleinere Fragmente gefunden.

Die Datenauswertung der OH-PLIF-Messungen erfolgte durch CHRISTOPHER GESCHWINDER vom RSM und ist in der Veröffentlichung von GESCHWINDNER *et al.*¹⁰⁷ erläutert. Die zeitliche Entwicklung des Verbrennungsprozesses hinsichtlich der normierten Intensität des OH-Signals $I_{\max, \text{flame}}$ und des Radius der maximalen Reaktionsrate r_{PRR} von den untersuchten Partikel wurde verglichen. PP sowie dessen Zersetzungsprodukte zeigen bei der Anregung mit UV-Strahlung eine Photolumineszenz, die bereits in der Literatur²⁵⁸ beschrieben ist und in Abbildung 98c bei der off-resonanten Messung, bei der keine OH-Radikale angeregt werden, zu erkennen ist. Der Vergleich der resonanten und off-resonanten Messungen zeigt, dass das kreisförmige Signal, das sich in einem Abstand von $> 200 \mu\text{m}$ um den Partikel herum befindet, eindeutig dem OH-Radikal und nicht der Photolumineszenz des PP oder dessen Zersetzungsprodukten zugeordnet werden kann. Die Probe PP + 10% SPDPP zeigte einen deutlich weniger signifikanten Effekt auf das Signal der OH-Radikale, sodass diese Probe nicht mehr bei den OH-PLIF-Experimenten berücksichtigt wurde.

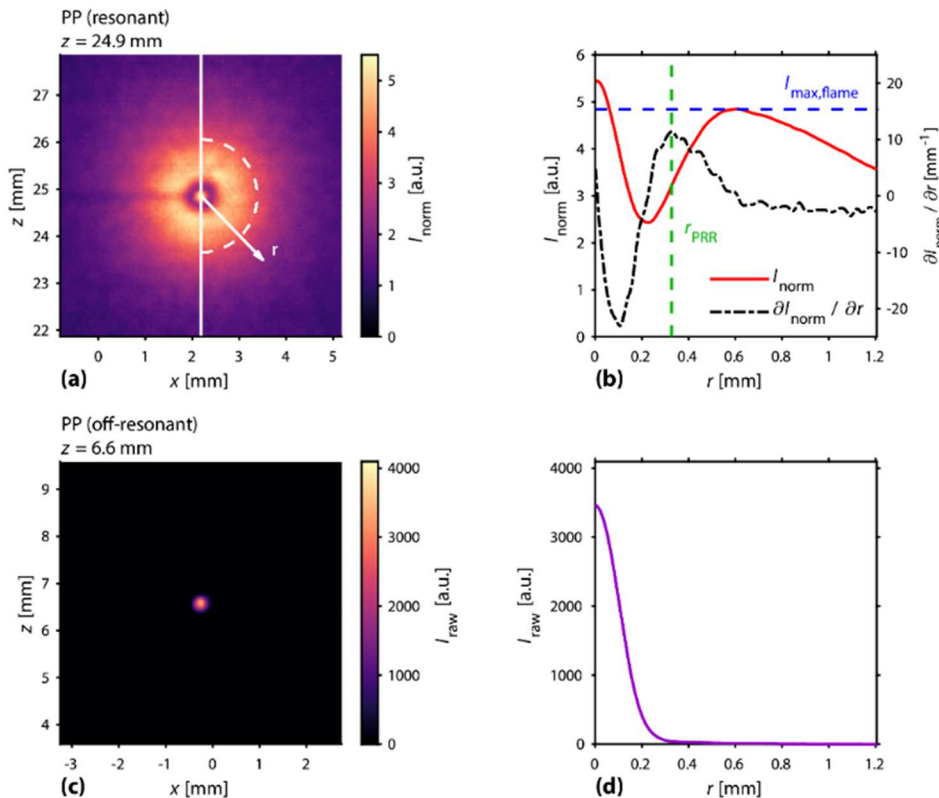


Abbildung 98 Rohbild des OH-PLIF-Signals des PP-Partikels aus dem oberen Bildfeld. Auf der rechten Seite sind die gemittelten Signale für jeden Radius ohne Schatten dargestellt (a) mit dem entsprechenden normierten radialen Intensitätsprofil des OH-Signals dargestellt (rote Linie, b). Off-resonante Messung des PP-Partikels (Rohbild) mit Photolumineszenz des PP und dessen Zersetzungsprodukten (c) sowie das zugehörige radiale Intensitätsprofil (d).¹⁰⁷

In Abbildung 99 sind die Rohbilder in drei verschiedenen Abständen zur Flachflamme für die Formulierungen PP (oben) und PP + 10% PSMP (unten) dargestellt. Hierbei stellt die erste Spalte (a, d, g, j) die Partikel in einer Höhe von 10,9 mm zur Flachflamme dar und bezeichnet ein frühes Stadium des Verbrennungsprozesses nach Zündung der Partikel. Hierbei zeigen PP und PP + 10% PSMP eine zirkuläre Diffusionsflamme mit einer normierten OH-Intensität $I_{\text{max,flame}}$ von 2,7 für PP und 1,8 für PP + 10% PSMP. Neben der reduzierten OH-Intensität kann auch der Radius der maximalen Reaktionsrate r_{PRR} , der als Abstand zur Diffusionsflammenfront gesehen werden kann, durch den Zusatz von PSMP von $310 \mu\text{m}$ auf $400 \mu\text{m}$ vergrößert werden. Für die flammgeschützte Formulierung bedeutet dies eine verzögerte Flammenentwicklung und Entzündung des Partikels. Bei fortgeschrittenem Verbrennungsprozess und einem Abstand zur Flachflamme von 13,2 mm steigt für PP die Intensität der OH-Radikale auf 3,6 an. Dieser Trend setzt sich bis zu einem Abstand von 24,9 mm mit einer OH-Intensität von 4,8 fort. Der Radius der maximalen Reaktionsrate sinkt auf $260 \mu\text{m}$ bei einem Abstand von 13,2 mm und steigt am Ende wieder auf $330 \mu\text{m}$ an bei einem Abstand von 24,9 mm. Bei der flammgeschützten Formulierung steigt die OH-Intensität ebenfalls durchgehend an über 2,9 (13,2 mm) bis 4,7 bei einem Abstand von 24,9 mm.

In der Endphase der Verbrennung mit voll entwickelter zirkulärer Diffusionsflamme um die Partikel herum sind die OH-Intensitäten für PP und PP + 10% PSMP sehr nah beieinander mit 4,8 und 4,7. Dies stimmt mit der Beobachtung aus den TGA, TG-FTIR und TDMS-Ergebnissen überein, sodass ein großer Anteil Flammenschutzmittel zuerst freigesetzt wird und anschließend die Zersetzung von PP einsetzt. Der Radius der maximalen Reaktionsrate ist bei der flammgeschützten Formulierung stets signifikant höher als bei reinem PP. Dies deutet darauf hin, dass die Hüllflamme des Partikels durch gleichbleibende Diffusionsgeschwindigkeiten der Zersetzungsprodukte des PP, das hier als Brennstoff dient, und von Sauerstoff die Position der Flamme stabilisieren. Des Weiteren haben die TDMS und TG-FTIR-Ergebnisse gezeigt, dass auch gegen Ende des Zersetzungsprozesses noch Fragmente des Flammenschutzmittels freigesetzt werden, die zwar nicht mehr ausreichen, um eine Flammeninhibition und somit signifikante Reduktion des OH-Signals zu bewirken, aber dennoch in der Lücke zwischen Partikel und Hüllflamme vorhanden sind.

Von 10 PP und 18 PP + 10% PSMP-Partikeln wurden die Flugbahnen der Partikel hinsichtlich des Radius der maximalen Reaktionsrate r_{PRR} in Abhängigkeit zum Abstand des Flachflammenbrenners z verglichen (Abbildung 100a). In Abbildung 100b ist der Verlauf von $I_{\text{max,flame}}$ in Abhängigkeit zum Abstand des Flachflammenbrenners dargestellt. Hierbei wurde aus jedem OH-PLIF-Bild $I_{\text{max,flame}}$ ermittelt. Die Zündung der Partikel beginnt bei einem Brennerabstand von ca. $z = 7$ mm. Es ist deutlich erkennbar, dass der Radius der maximalen Reaktionsrate r_{PRR} für die Formulierung PP + 10% PSMP stets signifikant höher ist als für reines PP und somit die Freisetzung des Flammenschutzmittels beziehungsweise dessen Zersetzungsprodukte die Hüllflamme schon zu Beginn der Entzündung der Partikel auf einen größeren Abstand halten als reines PP. Bei circa 30 mm Abstand zum Flachflammenbrenner ist keine Aktivität des Flammenschutzmittels hinsichtlich $I_{\text{max,flame}}$ detektierbar, was wiederum mit den TDMS-Ergebnissen übereinstimmt. Da ein MS viel sensitiver als ein FTIR ist, kann dieser Effekt nicht mit den TG-FTIR-Ergebnissen beobachtet werden.

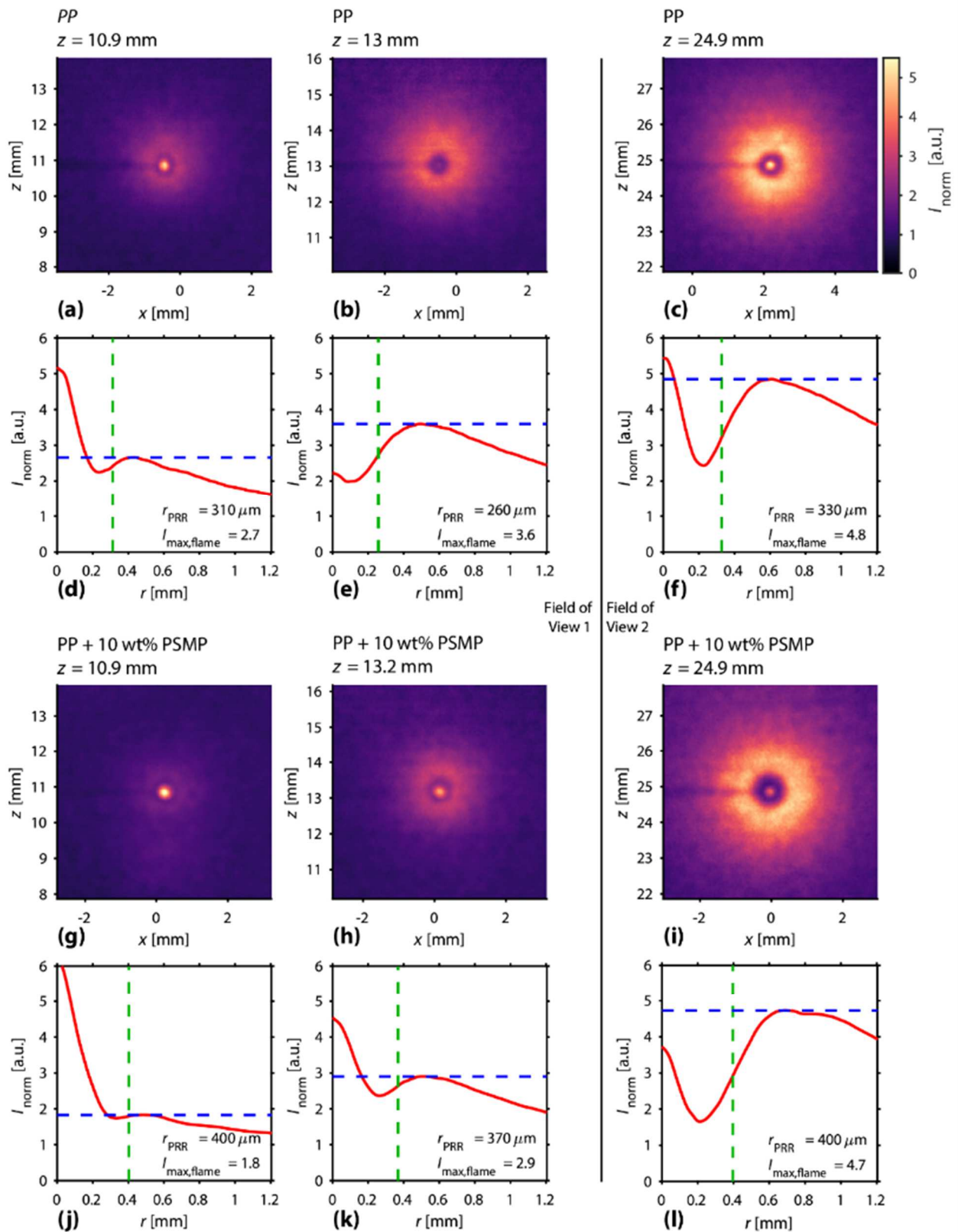


Abbildung 99 Normiertes OH-PLIF-Signal von reinem PP (a, b, c) und PP + 10% PSMP (g, h, i) für drei verschiedene Abstände zur Flamme mit den entsprechenden Radialintensitätskurven (d, e, f, j, k, l).¹⁰⁷

Insgesamt zeigt die signifikante Erniedrigung der OH-Intensität durch den Zusatz von PSMP dessen Gasphasenaktivität und somit die Fähigkeit, durch die Reaktion mit den reaktiven OH-Radikalen aus der Flamme, diese zu vergiften.

Die Effizienz des Flammschutzmittels wurde mittels Cone-Kalorimetrie überprüft. Es wurden 2 mm dünne Proben mit einer Bestrahlung von 35 kW/m^2 getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 101 und Tabelle 44 dargestellt. Die PHRR kann durch den Zusatz von Flammschutzmittel von 880 kW/m^2 auf 620 kW/m^2 (-30%) gesenkt werden. Die Zündung der Probe startet bei 51 s (PP) bzw. bei 62 s (PP + 10% PSMP) und auch die Zeit bis zum Erreichen von PHRR (t_{max}) kann durch die Zugabe von PSMP von 115 s auf 180 s verzögert werden. Die THR kann in PP + 10% PSMP um 4% gesenkt werden.

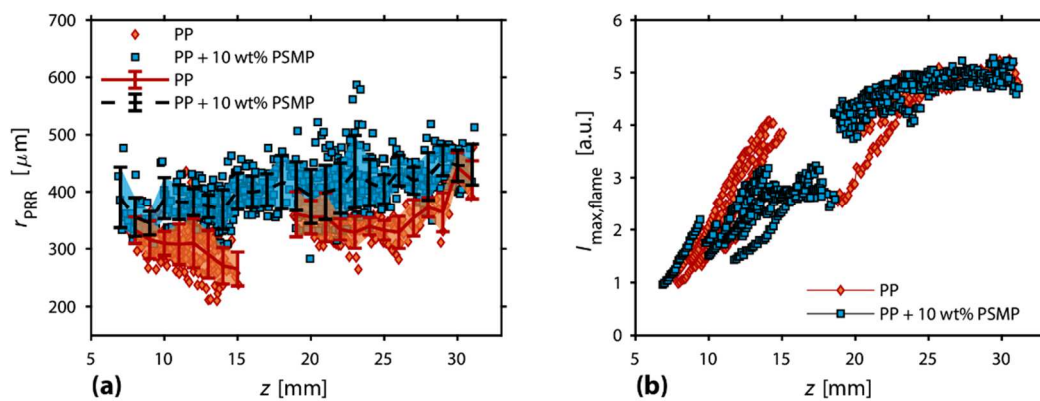


Abbildung 100 Radius der maximalen Reaktivitätsrate für alle analysierten Partikel aufgetragen gegen den Abstand zur Brennerflamme z (a). Normierte maximale OH-Signale in der Diffusionsflamme der beiden Formulierungen PP und PP + 10% PSMP hinsichtlich der Höhe über dem Brenner (b).¹⁰⁷

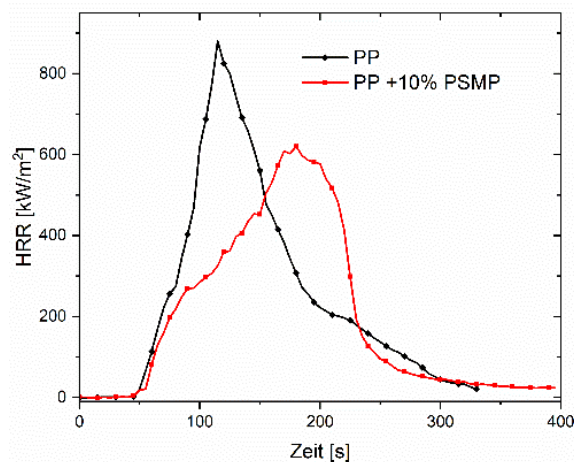


Abbildung 101 HRR-Kurve von PP and PP + 10% PCO 910 mit einer Probendicke von 2 mm und einer Bestrahlungsstärke von 35 kW/m^2 .¹⁰⁷

Die TSR gibt die freigesetzte Menge an Rauch bezogen auf die Oberfläche der bestrahlten Probe an und liegt für PP bei 1115 m²/m² und bei PP + 10% PSMP bei 1786 m²/m² (+84%). Dieser Anstieg ist für gasphasenaktive Flammschutzmittel nicht ungewöhnlich, da gasphasenaktive Flammschutzmittel zu einer unvollständigen Verbrennung in der Gasphase führen. Um die TSR herabzusetzen wäre primär festphasenaktives Flammschutzmittel notwendig, da festphasenaktive Flammschutzmittel die Ausbildung einer Schutzschicht gewährleisten, die eine Barrierewirkung auch gegenüber Rauch einnimmt.

Tabelle 44 Cone-Kalorimeter Ergebnisse der Formulierungen PP und PP + 10% PSMP mit einer Bestrahlung von 35 kW/m² und einer Probengeometrie von 100 x 100 x 2 mm.

Formulierung	TTI [s]	PHRR [kW/m ²]	t _{max} [s]	PHRR Re- duktion [%]	THR [MJ/m ²]	MAHRE [kW/m ²]	TSR [m ² /m ²]
PP	51	880±97.1	115	-	82	345	1115
PP + 10% PSMP	62	620 ± 51.0	180	30	79	302	1786

5. Zusammenfassung und Ausblick

Ein effizienter Flammenschutz ist von der Polymermatrix und der jeweiligen Anwendung und der Polymermatrix abhängig. Um Material- und Prozessparameter nicht stark zu reduzieren, ist eine geringe Konzentration an Flammenschutzmittel erwünscht.

Aufgrund der hohen Oberfläche sind Schaummaterialien aus brennbarem Matrixpolymer für bestimmte Anwendungen im E + E- sowie in der Bau- und Fahrzeugindustrie zwingend flammzuschützen. Ein wachsender Trend in der Kunststoffindustrie sind nachhaltige Lösungen, sodass beispielsweise Kunststoffe recycelt und so dem Wertstoffkreislauf wieder zugeführt werden. Getränkeflaschen und Lebensmittelverpackungen sind die größten Anwendungsfelder von PET und können recycelt werden und als Grundlage für hochwertige Neuwaren verwendet werden. In dieser Arbeit wurden PET-Schäume aus *bottle grade* PET hergestellt und flammgeschützt. Das PET wurde für die Schaumextrusion mit einem Kettenverlängerer (PMDA) so weit modifiziert, dass eine Schaumextrusion mit Dichten von ca. 157 g/L erhalten wurde. Die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Schäume wurden eingehend untersucht und dabei auch der Einfluss der Flammenschutzmittel berücksichtigt. Das Brandverhalten der Schäume wurde mit den korrespondierenden *bulk* Materialien verglichen. Damit wurde gezeigt, dass die Konzentration und die Wirkweise der Flammenschutzmittel erheblich von der Dichte des Matrixpolymers abhängt. Die mechanischen Eigenschaften der flammgeschützten Schäume und der Einfluss der Flammenschutzmittel auf diese wurden ebenfalls untersucht. Des Weiteren ist die Dichte der Schäume mit Flammenschutzmittel zu optimieren, da der Flammenschutzmittelzusatz die Schaumdichte auch in bereits kleinen Konzentrationen von 3% beeinflusst und mit Kettenverlängerer soweit möglich entgegengewirkt werden muss. Insgesamt benötigt der Schaumextrusionsprozess viel Material, um einen stabilen Prozess bei unbekanntem Additiven zu erhalten, sodass dieser nicht als schnelle *Screening*-Methode geeignet ist, um neue Flammenschutzmittel zu testen.

Die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Sandwichstrukturelementen hinsichtlich des Flammenschutzes von Schaumkern und Deckschichten wurden ebenfalls untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass das Hinzufügen einer glasfaserverstärkten nicht flammgeschützten Epoxidharzdeckschicht das Brandverhalten des Schaumes signifikant beeinflusst. Es zeigte sich außerdem, dass überwiegend gasphasenaktive Flammenschutzmittel, wie HFR oder PSMP, den Schaum im Sandwichverbund effektiv flammzuschützen können. Aufgrund der Kombination unterschiedlicher Polymere mit unterschiedlichem Volumen-zu-Oberfläche-Verhältnis bietet das Brandverhalten von Sandwichstrukturbauteilen ein großes Forschungspotential. Mit dieser Arbeit wurden grundlegende Untersuchungen zum Brandverhalten unterschiedlich flammgeschützter Kern- und Schalenkomponenten von Sandwichmaterialien begonnen und erste Struktur-Wirkungsmechanismen gezeigt.

Die Untersuchung der Gasphase ist von essenzieller Bedeutung, weil mit den daraus gewonnenen Erkenntnissen Flammenschutzsysteme optimiert werden können und die Flammenschutzmittel zielgerichtet und anwendungsspezifisch für die entsprechenden Polymere ausgewählt werden können. DTA-MS-FTIR und TDMS gehören zu den Standardinstrumenten für solche Analysen. Diese Analysemethoden können die Zersetzungsmechanismen reproduzierbar abbilden, jedoch finden diese nicht bei einer brennenden Probe statt und können dementsprechend nur begrenzt auf den realen Brandfall übertragen werden. Diese Methoden sind eine bereichernde Ergänzung zu Brandprüfungen wie beispielsweise der Cone-Kalorimetrie. Mittels DTA-MS-FTIR und TDMS wurden in dieser Arbeit erfolgreich Flammenschutzmittelmechanismen von literaturbekannten und neu entwickelten Flammenschutzmitteln untersucht werden. Beispielsweise wurden neue phosphorhaltige Flammenschutzmittel und organische Radikalbildner mit diesen Methoden untersucht.

Anhand von Komplexverbindungen und organischen Radikalbildnern, die auch als Flammenschutzmittel eingesetzt werden können, konnten mittels Röntgenstrukturanalyse Struktur-Eigenschaftsbeziehungen hergeleitet werden, die das Zersetzungsverhalten betreffen.

Für eine Untersuchung der Gasphase in einem realitätsnahen Brandszenario wurden laserspektroskopische Methoden wie die OH-PLIF (planare laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie) erstmalig an Partikeln von Polymeren mit einer Flachflamme angewendet. Mit dieser Methode lässt sich eine Flamme anhand der OH-Radikalkonzentration gut abbilden. Hierbei wurden die OH-Radikale während eines Partikelbrandes mit und ohne Flammenschutz räumlich aufgelöst. Es zeigte sich, dass durch den Einsatz eines gasphasenaktiven Flammenschutzmittels (10% PSMP in PP) der Abstand der maximalen OH-Radikalkonzentration zum Partikel vergrößert wird. Die Theorie besagt, dass phosphorhaltige Radikale in der Gasphase die reaktiven OH-Radikale abfangen. Dies wurde somit über die OH-Radikalkonzentration bestätigt. Diese Methode wurde bisher noch nicht an brennenden Kunststoffpartikel angewendet und bietet ein großes Forschungspotential, Flammen auf Kunststoffoberflächen hinsichtlich der Brandeigenschaften zu untersuchen. Ergänzend zu dieser Methode wurden abgespaltene Radikalspezies aus dem Flammenschutzmittel PSMP mittels DTA-MS-FTIR und TDMS identifiziert.

6. Experimenteller Teil

6.1. Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien wurden von folgenden Herstellern bzw. Fachhändlern bezogen: Sigma Aldrich, Fisher Scientific, Carl Roth, VWR, Thor, Metadynea, Clariant und Deutero GmbH. Trockene Lösungsmittel wurden in Septenflaschen erworben, in denen das Lösungsmittel über Molekularsieb gelagert wurde. So weit nicht anders in der Vorschrift beschrieben, wurden die Chemikalien ohne weitere Aufreinigungsverfahren verwendet.

Reaktionen unter inerten Bedingungen wurden mit Stickstoff als Schutzgas durchgeführt.

6.2. Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die durchgeführten thermogravimetrischen Analysen wurden mit Hilfe des Gerätes Q500 der Firma TA Instruments unter den angegebenen Bedingungen (Heizrate: 10 K/min mit Stickstoff- oder Luftatmosphäre) durchgeführt. Die Proben (5-10 mg) wurden in Keramiktiegeln unter konstantem Gasstrom (50 mL/min) gemessen. Zur Auswertung wurde die Software TA Universal Analysis 2000 der Version 4.2E von TA Instruments herangezogen.

6.3. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die DSC 822e der Firma Mettler Toledo wurde verwendet, um kalorimetrische Messungen durchzuführen. Bei jeder Messung wurden zwei Heiz- und Kühlläufe in den jeweils angegebenen Temperaturbereichen unter konstantem Stickstoffstrom mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Die Auswertung der thermischen Analyse erfolgte mit Hilfe der Software STARe von Mettler Toledo.

6.4. Gelpermeationschromatographie (GPC)

Gelpermeationschromatographische Analysen wurden an der Universität Bayreuth durchgeführt. Hierbei wurde das Messgerät Agilent 1100 series mit Autosampler verwendet. Die Temperatur des Säulenofens beträgt 30 °C und das verwendete Lösungsmittel als Eluent ist 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol (HFIP) mit Kaliumtrifluoracetat (4,8 g in 600 mL HFIP) mit einer Flussrate von 0,5 mL/min. Es wurde das Säulenset PSS-PFG (Partikelgröße: 7 μm ; Porositätsbereich: 100-300 Å; PSS Mainz, Deutschland) sowie ein UV-Detektor der Wellenlänge 254 nm und ein Gynkotec RI-Detektor (Dionex, Sunnyvale, Kalifornien, USA) verwendet. Als Standard für die Kalibrierung wurde PMMA (PSS Kalibrierungsset) verwendet.

6.5. Bestimmung der Schaumdichte

Die Dichte der Schaumkerne wurde nach dem Archimedes-Prinzip in destilliertem Wasser und einer AG245 Analytikwaage (Mettler Toledo, Columbus, OH, USA) an der Universität Bayreuth bestimmt.

6.6. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden in Bayreuth unter Verwendung des Gerätetyps JSM-6510 (Jeol, Akishima, Tokyo, Japan) durchgeführt. Die Proben wurden mittels Kaltbruch erhalten und mit einer 13 nm dünnen Goldschicht besputtert (Sputter Coater 108auto Cressinton, Walford, England). Zur Auswertung der Zelldichte wurde das Programm ImageJ 1.51m9 verwendet.

6.7. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Als NMR-Spektrometer wurde ein Messgerät der Firma Bruker des Typs Ultrashield 300 verwendet, wobei die Messungen bei 300 K mit deuteriertem Dimethylsulfoxid (DMSO- d_6) oder Chloroform ($CDCl_3$) als Lösungsmittel stattfanden. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software Mestrenova der Version 10.0.2-15465 von Mestrelab Research S.L.. Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurde als Referenz das Lösungsmittelsignal verwendet, für die ^{31}P -NMR-Spektren wurde H_3PO_4 als Referenz verwendet. Für phosphorhaltige Substanzen wurden die 1H -NMR-Spektren phosphorentkoppelt aufgenommen und die ^{31}P -NMR-Spektren wasserstoffentkoppelt. Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden nicht phosphorentkoppelt aufgenommen.

6.8. Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie

^{31}P CP MAS Spektren wurden an einem Gerät der Firma Bruker und des Gerätetyps Avance III HD 300 durchgeführt. Die Spektren wurden bei 7 T (121,49 MHz für ^{31}P und 75,47 MHz für ^{13}C bei 10 kHz spinning bei Raumtemperatur) aufgenommen und es wurde eine 4 mm Breitband H/X-Sonde verwendet. Als Referenz für ^{31}P wurde Phosphorsäure (0 ppm) verwendet und für ^{13}C Adamantan (38,5 ppm). Während der Kontaktzeit von 3,2 ms für ^{31}P und 3,0 ms für ^{13}C wird eine Rampe erzeugt für die CP-MAS-Sequenz.²⁵⁹ Die zeitliche Verzögerung wurde auf 2 s eingestellt und für die Entkoppelung²⁶⁰ wurde ein 15° Phasensprung während der Datenaufzeichnung durchgeführt. In einem ZrO_2 -Rotor wurden jeweils 60 mg Probe eingefüllt. Die Details sind in GOEDDERZ *et al.*²⁶¹ nachzulesen.

6.9. Messung der Materialfeuchte von PET vor der Extrusion

Die Restfeuchte des zu verarbeitenden Polymers wurde mit dem HydroTracer FMX der Firma Aboni GmbH bestimmt. Hierfür wurden 20,08 g der zu messenden Substanz eingewogen und die Heiztemperatur auf 200 °C eingestellt. Während der Messzeit von ca. 32 min wurde der freiwerdende Wassergehalt aufgezeichnet.

6.10. Kristallstrukturanalyse

Die Kristallstrukturanalyse wurde am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) an einem STOE IPDS2 Diffraktometer durchgeführt. Hierbei wurde der zu analysierende Kristall während der Messung auf einem Stoe IPDS2T Diffraktometer befestigt und auf 180,15 K gehalten. Zur Auswertung wurde die Software Olex2²⁶², ShelXS²⁶³, ShelXL²⁶⁴ sowie Mercury herangezogen. Einige kristallographische Daten aus dieser Arbeit sind im *Cambridge Crystallographic Data Centre* hinterlegt und sind kostenfrei zugänglich (CCDC 1989671 ([Zn(DOPO)₂]_n), 1989672 ([Zn(DOPO-OH)₂]_n), 1989673 ([Zn(DOPO)₂(NMI)₂], 1989674 ([Ca(DOPO)₂(H₂O)]_n) und 1989675 ([Mg(DOPO-OH)₂(H₂O)₆]).

6.11. DTA-MS-FTIR

Die simultane thermische Analyse wurde mit einer TGA/STA der Firma Netzsch Gerätebau GmbH des Typs STA 449C Jupiter durchgeführt, welche simultan mit einem Y-Kopf an ein FTIR des Typs Bruker Tensor 27 und ein MS des Typs Netzsch Gerätebau GmbH QMS 403C Äölos gekoppelt ist. Die STA wurde mit einem Temperaturgradienten von 10 K/min in einem Temperaturbereich von 35-600°C unter Stickstoffatmosphäre (30 mL/min) betrieben. Der Ofenkopf wurde mit einer Temperatur von 230°C beheizt. Die IR-Kapillare besteht aus Teflon mit einem Innendurchmesser von 2 mm und einer Länge von 1,5 m und ist auf 230°C beheizt. Die MS-Kapillare besteht aus Quarzglas mit einem Innendurchmesser von 0,15 mm und einer Länge von 1,5 m und ist im auf 280°C beheizt (Einlass: 300°C). Eine Probenmenge wurde zu jeweils 5-10 mg eingewogen.

6.12. TDMS

Die Thermodesorptions-Massenspektrometrie wurde an einem MS-Gerät des Typs Finnigan MAT 95 durchgeführt mit einer Temperaturrampe von 25 K/min in einem Temperaturbereich von 40-400 °C im Vakuum.

6.13. Mikroextruder

Für die Herstellung von kleinen Probenmengen im Extruder wurde ein Mikroextruder der Firma DSM Research verwendet. Hierbei handelt es sich um einen Doppelschneckenextruder mit konischen Schnecken (50 rpm), dessen Mischkammer ein Fassungsvermögen von 5 cm³ besitzt. Die Polymer-schmelze wird 60 s im Kreislauf geführt und der Polymerstrang anschließend dem Auslasskanal entnommen. Die Temperatur wird in allen 3 Temperaturzonen auf 270°C eingestellt. Alle verwendeten Polymere werden zunächst nach Herstellerangaben getrocknet.

6.14. Miniextruder

Die Herstellung von größeren Polymermischungen wurde an einem Doppelschneckenextruder des Typs Thermo Scientific Process 11 mit einem Schneckendurchmesser von 11 mm durchgeführt. Die Drehgeschwindigkeit der Schnecken wurde auf 150 rpm eingestellt. Das Temperaturprogramm wurde so gewählt, dass alle sieben Temperaturzonen auf 270°C eingestellt wurden. Die Temperaturzone an der Haupteinspeisung konnte lediglich 240°C erreichen. Der Polymerschmelzestrang wurde durch ein Wasserbad geleitet, mit Stickstoff trocken geblasen und anschließend mit einem Granulator des Typs Varicut zerkleinert. Alle verwendeten Polymere werden zunächst nach Herstellerangaben getrocknet.

6.15. Heißpresse

Für die Herstellung der Probenkörper für den UL94-Vertikalbrandtest sowie das Cone Kalorimeter wurde eine Heißpresse des Typs 300P der Firma Collin verwendet. Das Polymergranulat wurde hierfür in die entsprechende Metallform gefüllt und auf der Ober- und Unterseite mit hitzebeständiger Polyimidfolie oder PTFE-Folie ausgekleidet. Das Polymergranulat wurde zunächst für eine Minute bei 0 bar bei einer Temperatur, die 10°C unterhalb der Extrusionstemperatur liegt, aufgeschmolzen. Anschließend wurden die Proben zwei Minuten bei einem Druck von 25 bar gepresst und eine Minute unter Druck mittels Wasserkühlung abgekühlt, bevor sie entformt wurden.

6.16. Reaktive Schaumextrusion von PET

Die reaktive Schaumextrusion von PET wurde in der Universität in Bayreuth durchgeführt. Der Prozess ist in BETHKE *et al.*⁵¹ veröffentlicht.

6.17. Brandprüfung nach DIN EN 60695-11-10 und EN ISO 11925-2

Der Vertikalbrandtest UL94-V wurden in Anlehnung an DIN EN 60695-11-10 in einer Brennkammer der Firma Wazau (Innenvolumen: 0,86 m³) mit einer 50 W Flamme durchgeführt. Der Prüfkörper wird in die dafür vorgesehene Vorrichtung eingespannt und die Flammenhöhe auf 20 ± 1 mm eingestellt. Die Leistung des Brenners ist auf 50 Watt kalibriert. In einem Abstand von 300 ± 10 mm zum unteren Ende des Prüfkörpers wird ein Stück Baumwolle platziert und der Bunsenbrenner so justiert, dass das obere Ende des Brenners 10 ± 1 mm vom unteren Ende der Probe entfernt ist. Die Probe wird für 10 s beflammt. Sollte sich die Probe durch Biegen der Flamme entziehen, wird der Brenner nachjustiert. Nach Ablauf der Beflammung von 10 s wird die Nachbrennzeit t_1 bis zum Verlöschen der Probe aufgezeichnet. Kommt es zum Erlöschen der Probe, wird sofort die 2. Beflammung durchgeführt und die Nachbrennzeit t_2 dokumentiert. Die Brennerposition bei den durchgeführten Vertikalbrandprüfungen beträgt 20° und es werden insgesamt fünf Prüfkörper getestet. In Tabelle 45 sind die Kriterien für die Einteilung nach UL94-V gelistet.

Tabelle 45 Kriterien für die Einteilung nach UL94-V.

Kriterien für die Klassifizierung nach UL94-V	V-0	V-1	V-2
Nachbrennzeit pro Probe t_1 oder t_2	10 s	30 s	30 s
Summierte Nachbrennzeit für 5 Prüfkörper ($t_1 + t_2$ für alle 5 Proben)	50 s	250 s	250 s
Nachbrennzeit + Nachglühzeit für jede Probe nach der 2. Beflammung ($t_2 + t_3$)	30 s	60 s	60 s
Nachbrennen oder Nachglühen der Probe bis zur Halterung	nein	nein	nein
Entzünden der Baumwollwatte durch brennendes Abtropfen	nein	nein	ja

Schäume wurden nach EN ISO 11925-2 dem Kleinbrennertest unterzogen. Hierfür wird der Brenner in einem Winkel von 45° eingestellt und sechs Proben in 15 cm Länge markiert. Für die Kantenbeflammung wird die Probe für 30 s an der unteren Kante in halber Probenbreite 1,5 mm hinter der Vorderkante beflammt und anschließend die Zeit dokumentiert, die benötigt wird, bis die Flamme verlöscht oder die Flamme die Markierung erreicht. Die Gesamtprüfdauer beträgt 60 s inklusive Beflammungsdauer. Ein Filterpapier liegt unter der Probe, um brennendes Abfallen/Abtropfen festzustellen, was in einer zusätzlichen d2-Klassifizierung resultiert. Ohne Entzündung des Filterpapiers ist die Klasse E ohne den Zusatz d2 erreicht.

6.18. Cone-Kalorimetrie

Die Cone-kalorimetrischen Messungen wurden an der Universität Bayreuth des Gerätetyps i-Cone von *Fire Testing Technology* (East Grinstead, United Kingdom) in Anlehnung an ISO 5660²⁶⁵ durchgeführt. Der Wärmestrom betrug 35 kWm^{-2} und alle Proben ($100 \times 100 \times 2 \text{ mm}^3$) wurden in dreifacher Ausführung gemessen. Die Proben wurden auf der Unterseite mit Aluminiumfolie eingewickelt, sodass die Probe in Form gehalten und flüssige Pyrolyseprodukte aufgefangen wurden.

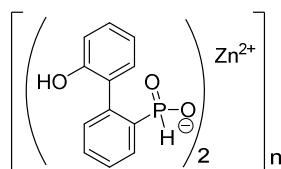
6.19. Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der PET-Schäume sowie der PET-Sandwich-Kompositmaterialien wurden an der Universität Bayreuth untersucht. Die Details sind in BETHKE *et al.*²⁵¹ nachzulesen.

6.20. Synthesevorschriften

6.20.1. Synthese der phosphorhaltigen Komplexverbindungen

Darstellung von Poly(bis((2'-hydroxy-[hydroxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)phosphinato)zink(III) [Zn(DOPO)₂]_n^{201, 202}



In einem Becherglas werden 108,09 g (500 mmol) DOPO in 600 mL Wasser und in einem zweiten Becherglas 20 g (500 mmol) Natriumhydroxid in 300 mL Wasser suspendiert und abkühlen gelassen. Die Natriumhydroxidlösung wurde unter starkem Rühren zu der DOPO-Suspension gegeben. Es wurde eine klare Lösung erhalten. In einem Becherglas wurden 73,37 g (250 mmol) Zinknitrathexahydrat in 250 mL Wasser gelöst und dazu gegeben, woraufhin ein farbloser Niederschlag ausfiel. Die Reaktionslösung wurde 15 min gerührt, filtriert, mit Wasser gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet.

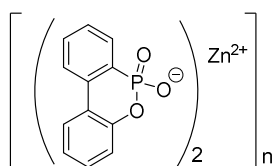
Ausbeute: 92%.

¹H-NMR (300.38 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ = 9,74 (s, 2H); 7,68 (ddd, J = 12,4 Hz, 7,6 Hz, 1,4 Hz, 2H); 7,49 (tt, J = 7,6 Hz, 1,3 Hz, 2H); 7,31 (ddd, J = 7,7 Hz, 6,0 Hz, 1,4 Hz, 2H); 7,23-7,11 (m, 4H); 7,07 (dd, J = 7,5 Hz, 1,7 Hz, 2H); 7,06 (d, J = 560,6 Hz, 2H); 6,86 (dd, J = 8,1 Hz, 1,1 Hz, 2H); 6,75 (td, J = 7,4 Hz, 1,1 Hz, 2H); 6,13 (s, 1H) ppm. ³¹P-NMR (121,60 MHz/ 298 K/ DMSO-d₆): δ = 17,13 ppm (s). TGA: T₉₈ = 202 °C.

Kristallographische Daten für C₂₄H₂₀O₆P₂Zn (*M* = 531.71): orthorhombisch, Raumgruppe Iba₂ (Nr. 45), *a* = 14.3215(6) Å, *b* = 18.7855(11) Å, *c* = 8.2191(3) Å, *V* = 2211.24(18) Å³, *Z* = 4, *T* = 150.15 K, μ(MoKα) = 1.296 mm⁻¹, *D*_{calc} = 1.597 g/mm³, 8231 Reflexe gemessen (4.34 ≤ 2θ ≤ 52.12), 2143 unique (*R*_{int} = 0.0462, *R*_{sigma} = 0.0298), die alle in den Berechnungen berücksichtigt wurden. Das finale *R*_I war 0.0312 (>2sigma(I)) und *wR*₂ war 0.0826.

CCDC-Nummer: 1989671 (www.ccdc.cam.ac.uk/structures)

Darstellung von Zink(III)-bis(dibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinin-6-olat-6-oxid) [Zn(DOPO-O)₂]_n^{201, 202}



In einem Becherglas werden 22,32 g (100 mmol) DOPO-OH in 100 mL Wasser und in einem zweiten Becherglas 4,0 g (100 mmol) Natriumhydroxid in 50 mL Wasser suspendiert und abkühlen gelassen. Die Natriumhydroxidlösung wurde unter starkem Rühren zu der DOPO-OH-Suspension gegeben. Es wurde eine klare Lösung erhalten. In einem Becherglas wurden 6,81 g (50 mmol) Zinkchlorid in 50 mL Wasser gelöst und dazu gegeben, woraufhin ein farbloser Niederschlag ausfiel. Die Reaktionslösung wurde 15 min gerührt, filtriert, mit Wasser gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet.

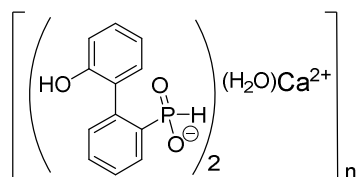
Ausbeute: 90 %.

¹H-NMR (299.90 MHz, 300 K, DMSO-d₆): δ = 8,04 (ddd, J = 8,4 Hz, 5,1 Hz, 3,4 Hz, 4H); 7,90-7,78 (m, 2H); 7,63 (ddt, J = 8,3 Hz, 7,5 Hz, 1,2 Hz, 2H); 7,46-7,30 (m, 4H); 7,26-7,17 (m, 2H); 7,13 (dd, J = 8,0 Hz, 1,3 Hz, 2H) ppm. ³¹P-NMR (121,40 MHz/ 300 K/ DMSO-d₆): δ = 3,51 ppm (s). TGA: T₉₈ = 526 °C.

Kristallographische Daten für C₂₄H₁₆O₆P₂Zn (*M* = 527.68): monoklinisch, Raumgruppe P2₁/c (no. 14), a = 7.7641(4) Å, b = 24.5843(12) Å, c = 11.1920(7) Å, β = 99.545(4)°, V = 2106.7(2) Å³, Z = 4, T = 180.15 K, μ(MoKα) = 1.360 mm⁻¹, D_{calc} = 1.664 g/mm³, 15808 Reflexe gemessen (4.96 ≤ 2θ ≤ 52.42), 4145 unique (R_{int} = 0.0735, R_{sigma} = 0.0699), die alle in den Berechnungen berücksichtigt wurden. Das finale R₁ war 0.0354 (>2sigma(I)) und wR₂ war 0.0749.

CCDC-Nummer: 1989672 (www.ccdc.cam.ac.uk/structures)

Darstellung von Poly(aqua-bis((2'-hydroxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)phosphinato)Calcium(II)) [Ca(DOPO)₂]_n^{201, 202}



In einem Becherglas werden 108,09 g (500 mmol) DOPO in 600 mL Wasser und in einem zweiten Becherglas 20 g (500 mmol) Natriumhydroxid in 300 mL Wasser suspendiert und abkühlen gelassen.

Die Natriumhydroxidlösung wurde unter starkem Rühren zu der DOPO-Suspension gegeben. Es wurde eine klare Lösung erhalten. In einem Becherglas wurden 37,76 g (250 mmol) Calciumchlorid-dihydrat in 250 mL Wasser gelöst und dazu gegeben, woraufhin ein farbloser Niederschlag ausfiel. Die Reaktionslösung wurde 15 min gerührt, filtriert, mit Wasser gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet.

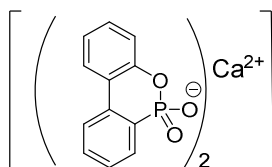
Ausbeute: 93 %.

$^1\text{H-NMR}$ (299,90 MHz, 297 K, DMSO- d_6): $\delta = 10,11$ (bs, 2H); 7,98 (t, $J = 9,8$ Hz, 2H); 7,46-7,34 (m, 2H); 7,33-7,23 (m, 2H); 7,17 (td, $J = 7,0$ Hz, 2,1 Hz, 4H); 7,13-7,05 (m, 2H); 7,05 (d, 519,7 Hz, 2H); 6,92 (dd, $J = 8,4$ Hz, 1,2 Hz, 2H); 6,84 (td, $J = 7,4$ Hz, 1,2 Hz, 2H); 3,39 (s, 2H) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (121,40 MHz/ 298 K/ DMSO- d_6): $\delta = 6,32$ ppm (bs). TGA: $T_{98} = 153$ °C.

Kristallographische Daten für $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{P}_2\text{Ca}$ ($M = 524,43$): monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1$ (Nr. 4), $a = 11,9210(10)$ Å, $b = 7,8082(4)$ Å, $c = 13,1695(11)$ Å, $V = 1164,42(16)$ Å 3 , $Z = 2$, $T = 180$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0,451$ mm $^{-1}$, $D_{\text{calc}} = 1,496$ g/mm 3 , 7287 Reflexe gemessen ($4,34 \leq 2\theta \leq 52,12$), 3989 unique ($R_{\text{int}} = 0,0657$, $R_{\text{sigma}} = 0,0406$) die alle in den Berechnungen berücksichtigt wurden. Das finale R_1 war 0,0542 ($> 2\sigma(I)$) und wR_2 war 0,0897.

CCDC-Nummer: 1989674 (www.ccdc.cam.ac.uk/structures)

Darstellung von Calcium-bis(dibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinin-6-olat-6-oxid) [$\text{Ca}(\text{DOPO-O})_2$] $_n^{201, 202}$

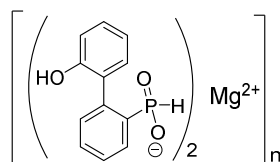


In einem Becherglas werden 5 g (21,5 mmol) DOPO-OH in 50 mL Methanol suspendiert und 0,86 g (21,5 mmol) Natriumhydroxid zugegeben. Es wurde eine klare Lösung erhalten. In einem Becherglas wurden 1,39 g (10,8 mmol) Calciumchloriddihydrat in 50 mL Methanol gelöst und dazu gegeben, woraufhin ein farbloser Niederschlag ausfiel. Die Reaktionslösung wurde 15 min gerührt, filtriert, mit Wasser gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 97 %.

$^1\text{H-NMR}$ (299,90 MHz, 297 K, DMSO- d_6): $\delta = 8,63$ -6,76 (m, 16H). $^{31}\text{P-NMR}$ (121,40 MHz/ 297 K/ DMSO- d_6): $\delta = -0,37$ ppm (bs); -1,75 ppm (bs). TGA: $T_{98} = 519$ °C.

Darstellung von Poly(bis((2'-hydroxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)phosphinato)magnesium(II)) [$\text{Mg}(\text{DOPO})_2$] 201

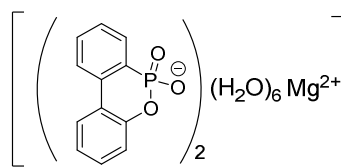


In einem Becherglas werden 8,43 g (38,9 mmol) DOPO in 40 mL Wasser und in einem zweiten Becherglas 1,56 g (38,9 mmol) Natriumhydroxid in 20 mL Wasser suspendiert und abkühlen gelassen. Die Natriumhydroxidlösung wurde unter starkem Rühren zu der DOPO-Suspension gegeben. Es wurde eine klare Lösung erhalten. In einem Becherglas wurden 4,99 g (19,49 mmol) Magnesiumnitrat hexahydrat in 20 mL Wasser gelöst und dazu gegeben, woraufhin ein farbloser Niederschlag ausfiel. Die Reaktionslösung wurde 15 min gerührt, filtriert, mit Wasser gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 48,96%.

$^1\text{H-NMR}$ (300.38 MHz, 298 K, DMSO- d_6): $\delta = 10,18$ (bs, 2H); 7,90-7,87 (m, 2H); 7,44-7,39 (td, $J = 7,50$ Hz, 7,47 Hz, 1,45 Hz, 2H); 7,34-7,29 (m, 2H); 7,21-7,06 (m, 8H); 6,89-6,81 (dd, $J = 15,86$ Hz, 7,69 Hz, 4H); $^{31}\text{P-NMR}$ (121,60 MHz/ 298 K/ DMSO- d_6): $\delta = 9,84$ ppm (s). TGA: $T_{98} = 174$ °C.

Darstellung von Magnesium-bis(dibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinin-6-olat-6-oxide) $[\text{Mg}(\text{DOPO-O})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{201}$



In einem Becherglas werden 9,06 g (41,89 mmol) DOPO-OH in 40 mL Wasser suspendiert. In einem weiteren Becherglas wurden 1,56 g (41,89 mmol) Natriumhydroxid in 20 mL Wasser gelöst und nach dem Abkühlen zur DOPO-OH-Suspension gegeben. Es wurde eine klare Lösung erhalten. In einem Becherglas wurden 5,37 g (20,94 mmol) Magnesiumnitrat hexahydrat in 20 mL Wasser gelöst und dazu gegeben, woraufhin ein farbloser Niederschlag ausfiel. Die Reaktionslösung wurde 15 min gerührt, filtriert, mit Wasser gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 51,24%.

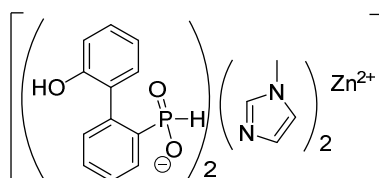
$^1\text{H-NMR}$ (300.38 MHz, 298 K, DMSO- d_6): $\delta = 8,21$ -7,11 (m, 16H); $^{31}\text{P-NMR}$ (121,60 MHz/ 298 K/ DMSO- d_6): $\delta = -1,84$ ppm (s). TGA: $T_{98} = 370$ °C.

Kristallographische Daten für $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{MgO}_{14}\text{P}_2$ ($M = 630,74$ g/mol): monoklin, Raumgruppe C2/c (Nr. 15), $a = 35,017(3)$ Å, $b = 6,8644(5)$ Å, $c = 11,9573(11)$ Å, $\beta = 93,978(7)^\circ$, $V = 2867,3(4)$ Å 3 , $Z = 4$, $T = 180,15$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0,242$ mm $^{-1}$, $D_{\text{calc}} = 1,461$ g/cm 3 , 10445 Reflexe gemessen (4.664°

$\leq 2\theta \leq 50.498^\circ$), 2583 unique ($R_{int} = 0.1784$, $R_{\sigma} = 0.1243$), die in allen Berechnungen berücksichtigt wurden. Das finale R_1 war 0.0754 ($I > 2\sigma(I)$) und wR_2 war 0.1938.

CCDC-Nummer: 1989675 (www.ccdc.cam.ac.uk/structures)

Darstellung von Poly(bis((2'-hydroxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)phosphinato)bis(N-methylimidazol)zinc(II)) [Zn(DOPO)₂(NMI)₂]²⁰¹



In einem Becherglas wurden 7,27 g /33,6 mmol) DOPO in 75 mL Methanol suspendiert und 5,52 g (5,4 mL; 67,0 mmol) *N*-Methylimidazol unter Rühren zugetropft. Es wurde eine klare Lösung erhalten. In einem weiteren Becherglas wurden 5,0 g (19,50 mmol) Zinknitratsexahydrat in 75 mL Methanol gelöst und unter Rühren zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktionslösung am Rotationsdampfer eingengt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 95%.

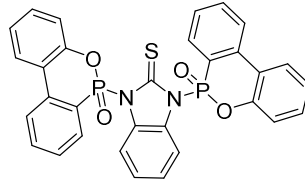
¹H-NMR (300.38 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ 7,74-7,71 (m, 1H); 7,55-7,49 (m, 1H); 7,47 (m, 1H); 7,40-7,35 (m, 2H); 7,30 (m, 1H); 7,20-7,15 (m, 3H); 7,08-7,05 (m, 1H); 6,89-6,86 (m, 1H); 6,80-6,74 (m, 1H); 3,78 (s, 3H); ³¹P-NMR (121,60 MHz/ 298 K/ DMSO-d₆): δ = 16,63 ppm (s). TGA: T₉₈ = 152 °C.

Kristallographische Daten für C₃₂H₃₂N₄O₆P₂Zn (M = 695.92 g/mol): triklin, Raumgruppe P-1 (Nr. 2), $a = 7.5080(2)$ Å, $b = 15.3850(4)$ Å, $c = 28.6062(8)$ Å, $\alpha = 105.541(2)^\circ$, $\beta = 94.292(2)^\circ$, $\gamma = 90.020(2)^\circ$, $V = 3173.86(15)$ Å³, $Z = 4$, $T = 180.15$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.925$ mm⁻¹, $D_{\text{calc}} = 1.456$ g/cm³, 53747 Reflexe gemessen ($4.448^\circ \leq 2\theta \leq 51.4^\circ$), 11934 unique ($R_{int} = 0.0614$, $R_{\sigma} = 0.0532$), die in allen Berechnungen berücksichtigt wurden. Das finale R_1 war 0.0345 ($I > 2\sigma(I)$) und wR_2 war 0.0778.

CCDC-Nummer: 1989673 (www.ccdc.cam.ac.uk/structures)

6.20.2.Synthese der phosphorhaltigen Thioharnstoffderivate

Darstellung von DOPO-MBI



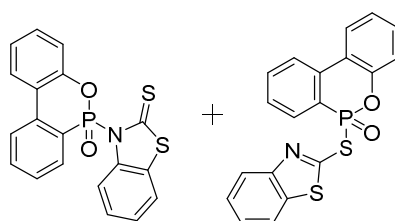
Unter Stickstoffatmosphäre werden 5 g (23,13 mmol) DOPO und 1,74 g (11,56 mmol) Mercapto-benzimidazol eingewogen und mit 50 mL trockenem Chloroform und 2,24 mL (23,13 mmol) Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit einem Eisbad gekühlt und langsam 3,21 mL (23,13 mmol) Triethylamin hinzugegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung bei Raumtemperatur 24 h gerührt und die Reaktionslösung anschließend mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und die Substanz unter Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 43%

$^1\text{H-NMR}$ (300,38 MHz, 298 K, CDCl_3): $\delta = 8,59-8,56$ (dd, $J = 6,25$ Hz; $3,37$ Hz, 2H); $8,02-7,93$ (m, 4H); $7,79-7,76$ (dd, $J = 7,80$ Hz; $1,20$ Hz; 2H); $7,70-7,64$ (m, 2H); $7,48-7,41$ (m, 4H); $7,31-7,16$ (m, 4H); $7,04-7,01$ (dd, $J = 8,10$ Hz; $1,33$ Hz; 2H); $^{31}\text{P-NMR}$ (121,60 MHz/ 298 K/ CDCl_3): $\delta = 6,69$ (s) ppm. TGA: $T_{99} = 155$ °C; $T_{95} = 172$ °C.

MS: 579,07 m/z

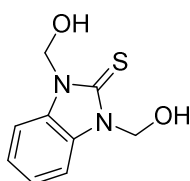
Darstellung von DOPO-MBT1/DOPO-MBT2



Unter Stickstoffatmosphäre werden 5 g (23,13 mmol) DOPO und 3,87 g (23,13 mmol) Mercapto-benzothiazol eingewogen und mit 50 mL trockenem Chloroform und 2,24 mL (23,13 mmol) Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit einem Eisbad gekühlt und langsam 3,21 mL (23,13 mmol) Triethylamin hinzugegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121,60 MHz/ 298 K/ CDCl_3): $\delta = 30,23$ (s); $7,73$ (s) ppm.

Darstellung von MBIF^{218, 266}

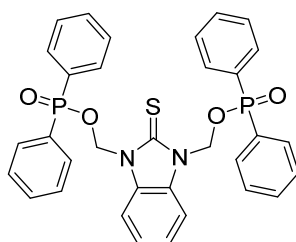


Unter Stickstoffatmosphäre werden 10 g ((66,58 mmol) 2-Mercaptobenzimidazol in 50 mL Ethanol gelöst. 50 mL (0,67 mol) einer 37%-igen Formaldehydlösung werden portionsweise hinzugegeben und die Lösung 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 75%

¹H-NMR (300 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ = 7.55–7.46 (m, 2H); 7.32–7.24 (m, 2H); 6.68 (t, J = 7.3 Hz, 2H); 5,70 (d, J = 7.3 Hz, 4H) ppm.

Darstellung von MBIF-Ph₂PO²¹⁸



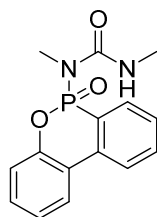
Unter Stickstoffatmosphäre werden 10 g (47,56 mmol) MBIF in 80 mL Chloroform gelöst. Anschließend wird die Lösung in einem Eisbad gekühlt und zunächst 13 mL (95,12 mmol) Triethylamin und danach 18 mL (95,12 mmol) Diphenylphosphinchlorid hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung sowie mit Wasser gewaschen. Von der organischen Phase wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der farblose Feststoff im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 88%

¹H-NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ = 7.83-7.75 (m, 8H); 7.55-7.32 (m, 14H); 7.20 (dd, J = 6.0, 3.1 Hz, 2H); 6.25 (s, 4H) ppm. ³¹P-NMR (121,40 MHz, 298 K, CDCl₃): δ = 33,25 (s) ppm. ¹³C-NMR (75,54 MHz, 298 K, CDCl₃): δ = 172.20 (s, 1C); 132.50 (d, J=2.9 Hz, 4C); 131.58-131.44 (d, J=10.6 Hz, 8C); 130.64 (s, 2C); 129.68 (s, 2H); 128.61-128.43 (d, J=13.5 Hz, 8C); 124,20 (s, 2C); 109.99 (s, 2C); 67.23 (s, 2C) ppm.

TGA: T₉₉ = 178,8 °C; T₉₅ = 277,2 °C.

Darstellung von DOPO-DMU

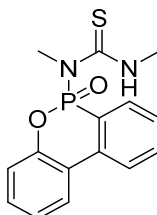


Unter Stickstoffatmosphäre werden 5 g (23,13 mmol) DOPO und 2,04 g (23,13 mmol) *N,N'*-Dimethylharnstoff in 50 mL trockenem Chloroform suspendiert und mit 2,24 mL (23,13 mmol) Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Die Reaktionslösung wird mit einem Eisbad gekühlt und es werden langsam 3,20 mL (23,13 mmol) Triethylamin zugetropft. Die Reaktionslösung wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der gelbliche Feststoff wird im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 75%

$^1\text{H-NMR}$ (300.38 MHz, 298 K, CDCl_3): $\delta = 8,11\text{-}8,01$ (m, 2H); 7,85-7,74 (m, 2H); 7,59-7,53 (m, 1H); 7,46-7,41 (m, 1H); 7,35-7,26 (m, 2H); 2,95-2,93 (d, $J = 4,59$ Hz; 3H); 2,71 (s, 3H); $^{31}\text{P-NMR}$ (121,60 MHz/ 298 K/ CDCl_3): $\delta = 14,45$ (s) ppm.

Darstellung von DOPO-DMTU



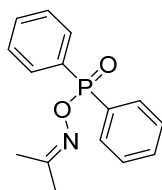
Unter Stickstoffatmosphäre werden 5 g (23,13 mmol) DOPO und 2,41 g (23,13 mmol) *N,N'*-Dimethylthioharnstoff in 50 mL trockenem Chloroform suspendiert und mit 2,24 mL (23,13 mmol) Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Die Reaktionslösung wird mit einem Eisbad gekühlt und es werden langsam 3,20 mL (23,13 mmol) Triethylamin zugetropft. Die Reaktionslösung wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der gelbliche Feststoff wird im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 68%

$^1\text{H-NMR}$ (300.38 MHz, 298 K, CDCl_3): $\delta = 8,13-8,04$ (m, 2H); 7,86-7,77 (m, 3H); 7,63-7,56 (m, 1H); 7,49-7,43 (m, 1H); 7,37-7,35 (m, 1H); 3,27-3,26 (d, $J = 4,46$ Hz; 3H); 3,03 (s, 3H); $^{31}\text{P-NMR}$ (121,60 MHz/ 298 K/ CDCl_3): $\delta = 15,66$ (s) ppm.

6.20.3.Synthese der phosphorhaltigen Oxime

Darstellung von $\text{AOPh}_2\text{PO}^{224}$



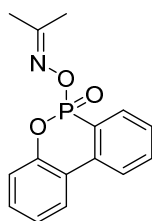
Unter Stickstoffatmosphäre werden 3,09 g (42,26 mmol) Acetonoxim in 100 mL trockenem Chloroform gelöst und die Reaktionslösung mit einem Eisbad gekühlt. Anschließend werden langsam 5,89 mL (42,26 mmol) Triethylamin und 10 g (42,26 mmol) Chlorodiphenylphosphinoxid zugetropft. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 17 Stunden gerührt. Die Lösung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der farblose Feststoff wird im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 84%

$^1\text{H-NMR}$: (299,90 MHz, 298K, DMSO-d_6) $\delta = 1,94$ (s, 3H); 2,08 (s, 3H); 7,42-7,57 (m, 6H); 7,83-7,87 (m, 4H) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$: (121,40 MHz, 298K, DMSO-d_6) $\delta = 33,90$ ppm. TGA: $T_{99} = 175$ °C; $T_{95} = 217$ °C.

MS: $m/z = 273,20$ u

Darstellung von AODOPO^{224}



Unter Stickstoffatmosphäre werden 3,38 g (46,26 mmol) Acetonoxim in 50 mL trockenem Chloroform gelöst und die Reaktionslösung mit einem Eisbad gekühlt. Anschließend werden langsam 6,45 mL (46,26 mmol) Triethylamin und 10 g (46,26 mmol) DOPO zugetropft. Die Reaktionslösung wird

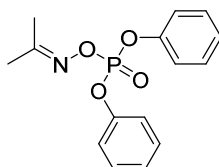
auf Raumtemperatur erwärmt und 17 Stunden gerührt. Die Lösung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der farblose Feststoff wird im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 81%

$^1\text{H-NMR}$: (299,90 MHz, 298K, DMSO- d_6) δ = 1,72 (s, 3H); 1,78 (s, 3H); 7,30-7,37 (m, 2H); 7,45-7,51 (m, 1H); 7,62-7,67 (m, 1H); 7,83-7,95 (m, 2H); 8,20-8,29 (m, 2H) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$: (121,40 MHz, 298K, DMSO- d_6) δ = 12,12 ppm. $^{13}\text{C-NMR}$: (57,54 MHz, 298K, DMSO- d_6) δ = 16,90 (s); 21,62 (d, $J=1,1$ Hz); 129,21 (d, $J=12,8$ Hz); 130,87 (s); 131,99 (d, $J=9,7$ Hz); 132,53-132,87 (m); 165,72 (d, $J=11,9$ Hz) ppm. TGA: $T_{99} = 195$ °C; $T_{95} = 210$ °C.

MS: $m/z = 287,16$ u

Darstellung von AOPh₂PO₃²²⁴



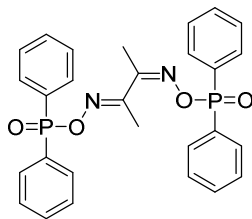
Unter Stickstoffatmosphäre werden 2,72 g (37,23 mmol) Acetonoxim in 50 mL trockenem Chloroform gelöst und die Reaktionslösung mit einem Eisbad gekühlt. Anschließend werden langsam 5,19 mL (37,23 mmol) Triethylamin und 10 g (37,23 mmol) Diphenylphosphorsäureesterchlorid zuge tropft. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 17 Stunden gerührt. Das Chloroform wird am Rotationsverdampfer entfernt und das gelbliche Öl in siedendem Toluol aufgenommen. Der nicht lösliche Feststoff wird heiß abfiltriert und das Toluol am Rotationsverdampfer entfernt. Das gelbliche Öl wird mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Das gelbliche Öl wird im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 69%

$^1\text{H-NMR}$: (299,90 MHz, 298K, DMSO- d_6) δ = 1,99 (s, 3H); 2,05 (s, 3H); 7,18-7,24 (m, 3H); 7,30-7,39 (m, 7H) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$: (121,40 MHz, 298K, DMSO- d_6) δ = -11,12 ppm. TGA: $T_{99} = 126$ °C; $T_{95} = 158$ °C.

MS: $m/z = 305,11$ u

Darstellung von DMGPh₂PO²²⁴



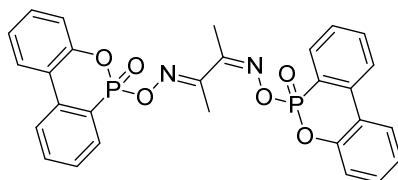
Unter Stickstoffatmosphäre werden 2,45 g (21,13 mmol) Dimethylglyoxim in 50 mL trockenem Chloroform gelöst und die Reaktionslösung mit einem Eisbad gekühlt. Anschließend werden langsam 5,89 mL (42,26 mmol) Triethylamin und 10 g (37,23 mmol) Chlorodiphenylphosphinoxid zugetropft. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 17 Stunden gerührt. Die Lösung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der farblose Feststoff wird im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 81%

$^1\text{H-NMR}$: (299,90 MHz, 298K, DMSO- d_6) δ = 2,06 (s, 6H); 7,53-7,59 (m, 8H); 7,62-7,66 (m, 4H); 7,80-7,85 (m, 8H) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$: (121,40 MHz, 298K, DMSO- d_6) δ = 36,46 ppm. TGA: T_{99} = 141 °C; T_{95} = 217 °C.

MS: m/z = 516,14 u

Darstellung von DMGDOPO²²⁴



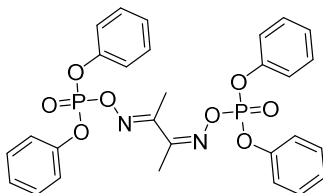
Unter Stickstoffatmosphäre werden 2,69 g (23,13 mmol) Dimethylglyoxim und 10 g (46,26 mmol) DOPO in 50 mL trockenem Chloroform gelöst und die Reaktionslösung mit einem Eisbad gekühlt. Anschließend werden langsam 2,24 mL (23,13 mmol) Tetrachlorkohlenstoff und 3,22 mL (23,13 mmol) Triethylamin zugetropft. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 19 Stunden gerührt. Die Lösung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der farblose Feststoff wird im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 90%

$^1\text{H-NMR}$: (299,90 MHz, 298K, DMSO- d_6) δ = 1.30 (q, J = 1.0 Hz, 6H); 7.22 – 7.49 (m, 6H); 7.63 (tdd, J = 7.5, 3.7, 0.9 Hz, 2H); 7.80 – 7.97 (m, 4H); 8.15 – 8.37 (m, 4H) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$: (121,40 MHz, 298K, DMSO- d_6) δ = 13,08 ppm. TGA: T_{99} = 141 °C; T_{95} = 217 °C.

MS: $m/z = 544,10$ u

Darstellung von $\text{DMGPh}_2\text{PO}_3$ ²²⁴



Unter Stickstoffatmosphäre werden 2,16 g (18,61 mmol) Dimethylglyoxim in 50 mL trockenem Chloroform gelöst und die Reaktionslösung mit einem Eisbad gekühlt. Anschließend werden langsam 5,19 mL (37,23 mmol) Triethylamin und 10 g (37,23 mmol) Diphenylphosphorsäureesterchlorid zuge tropft. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 37 Stunden gerührt. Das Chloroform wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Feststoff aus Toluol umkristallisiert. Der nicht lösliche Feststoff wird heiß abfiltriert und das Toluol am Rotationsverdampfer entfernt. Der Feststoff wird mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Der orangene Feststoff wird im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

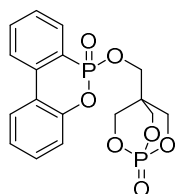
Ausbeute: 63%

¹H-NMR: (299,90 MHz, 298K, DMSO-*d*₆) $\delta = 2,13$ (s, 6H); 7,28-7,32 (m, 12H); 7,43-7,50 (m, 8H) ppm. ³¹P-NMR: (121,40 MHz, 298K, DMSO-*d*₆) $\delta = -11,75$ ppm. TGA: T₉₉ = 180 °C; T₉₅ = 214 °C.

MS: $m/z = 580,12$ u

6.20.4. Synthese der phosphorhaltigen Flammschutzmittel mit unterschiedlich substituierten Phosphoratomen in einem Molekül

Darstellung von DOPO-O-PEPA¹⁵³



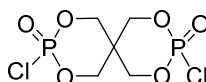
15 g (0,069 mol) DOPO und 13,6 g (0,075 mol) Pentaerythritolphosphatalkohol (PEPA) werden in 45 mL Chloroform suspendiert und 6,6 mL (0,083 mol) *N*-Methylimidazol (NMI) in 7,5 mL CCl₄ über

eine Stunde hinzu getropft, wobei die Temperatur zwischen 15-20 °C gehalten wird. Anschließend wird die Reaktion für 4 h refluxiert (80 °C) und nach dem Abkühlen der viskosen und klaren Reaktionslösung das Chloroform abdestilliert und das Produkt in Wasser präzipitiert (120 mL). Nach dem Rühren für 3 h wird das Produkt als weißer Feststoff abfiltriert und im Vakuum über Nacht getrocknet.

Ausbeute: 87,6%

$^1\text{H-NMR}$ (Chloroform-d), δ : 8,06-7,91 (m, 3H); 7,85-7,79 (m, 1H); 7,62-7,56 (tdd, 1H, $J = 7,50; 3,84; 0,92$ Hz); 7,50-7,43 (m, 1H); 7,39-7,34 (td, 1H; $J = 7,44; 7,42; 0,98$ Hz); 7,28-7,24 (dd, 1H; $J = 8,06; 1,34$ Hz); 4,46-4,44 (d, 6H; $J = 6,71$ Hz); 4,07-3,94 (qd, 2H; $J = 11,25; 6,92$ Hz) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (Chloroform-d, H-entkoppelt), δ : 11,43 (s, 1P); -8,20 (s, 1P) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d₆), δ : 149,41; 149,31; 136,89; 136,80; 134,89; 131,54; 130,58; 130,45; 129,51; 129,31; 126,51; 125,88; 125,43; 125,27; 122,49; 122,33; 120,48; 120,40; 119,94; 75,55; 75,47; 62,40; 62,30; 38,24; 38,15; 37,74; 37,65 ppm. TGA: $T_{99} = 256$ °C.

Darstellung von SPDPC^{202, 267}

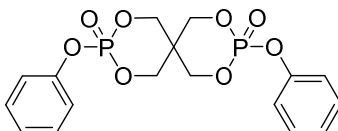


Unter Stickstoffatmosphäre werden 600 mL Acetonitril und 80,00 g (587,60 mmol) Pentaerythritol vorgelegt. Anschließend werden unter Rühren 109,87 mL (1,18 mol) Phosphoroxchlorid und 0,78 g (5,88 mmol) Aluminiumchlorid hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird 7 Stunden refluxiert (85 °C) und auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Der Feststoff wird abfiltriert und mit kaltem Ethanol und Chloroform gewaschen. Anschließend wird der Feststoff am Rotationsverdampfer 3 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 40%

$^1\text{H-NMR}$ (300.38 MHz, 298 K, Chloroform-d): $\delta = 4.59$ (ddd, 1H; $J = 28.5$ Hz, 12.4 Hz, 2.8 Hz); 4.44-4.27 (m, 1H); 4.19-3.88 (m, 2H) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (121.60 MHz/ 298 K/ CDCl_3): $\delta = -3.09$ ppm.

Darstellung von SPDPP²²⁵



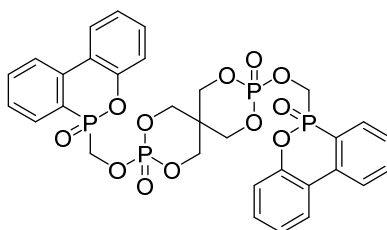
Unter Stickstoffatmosphäre werden 40 g (134,7 mmol) SPDPC, 28 g (297,5 mmol) Phenol in 400 mL Acetonitril suspendiert und in einem Eisbad gekühlt. Unter Rühren werden langsam 42 mL (298,8

mmol) Triethylamin zugetropft und die Reaktionslösung 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute: 53%

$^1\text{H-NMR}$ (300.38 MHz, 298 K, DMSO- d_6): $\delta = 7.50\text{-}7.26$ (m, 10 H); 4.85-4.41 (m, 8H) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (121.60 MHz/ 298 K/ DMSO- d_6): $\delta = -13.60$ ppm. TGA: $T_{98} = 405$ °C, $T_o = 530$ °C.

Kristallographische Daten für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{P}_2$ ($M = 412.25$ g/mol): orthorhombisch, Raumgruppe $\text{Pna}2_1$ (no. 33), $a = 11.4710(3)$ Å, $b = 6.1955(2)$ Å, $c = 25.7028(7)$ Å, $V = 1826.66(9)$ Å 3 , $Z = 4$, $T = 150.15$ K, $\mu(\text{GaK}\alpha) = 1.663$ mm $^{-1}$, $D_{\text{calc}} = 1.499$ g/cm 3 , 11487 Reflexe gemessen ($5.984^\circ \leq 2\theta \leq 114.982^\circ$), 3743 unique ($R_{\text{int}} = 0.0328$, $R_{\text{sigma}} = 0.0237$) welche in allen Berechnungen berücksichtigt wurde. Das finale R_1 war 0.0498 ($I > 2\sigma(I)$) und wR_2 war 0.1407.

Darstellung von SPDPDOM¹⁶⁰



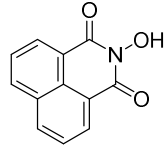
Unter Stickstoffatmosphäre werden 30 g (101,02 mmol) SPDPC und 49,74 g (202,05 mmol) DOPO-MeOH in 350 mL trockenem Acetonitril suspendiert. Die Reaktionslösung wird mit einem Eisbad gekühlt und 28,16 mL (202,05 mmol) Triethylamin langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 12 Stunden bei 80°C gerührt. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 89%

$^1\text{H-NMR}$ (300.38 MHz, 298 K, DMSO- d_6): $\delta = 8.34\text{-}8.25$ (dd, $J = 21.96$; 7.75 Hz, 4 H); 8.09-8.06 (m, 2H); 7.93-7.87 (td, $J = 8.22$; 7.52; 1.41 Hz, 2H); 7.72-7.67 (t, $J = 7.50$; 7.50 Hz, 2H); 7.52-7.47 (m, 2H); 7.39-7.35 (m, 4H); 4.94-4.72 (m, 4H); 4.26-4.16 (m, 2H); 3.86-3.82 (d, $J = 12.12$ Hz, 2H); 3.64-3.59 (dd, $J = 11.72$; 2.22 Hz, 2H); 3.30-3.26 (d, $J = 11.89$ Hz, 2H) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (121,60 MHz/ 298 K/ DMSO- d_6): $\delta = -8.47$ ppm (d; $J = 31.75$ Hz); 27.29 ppm (d; $J = 31.75$ Hz). TGA: $T_1 = 293$ °C, $T_{95} = 357$ °C.

6.20.5. Synthese der Radikalbildner

Darstellung von *N*-Hydroxyphthalimid (NHPI)¹³⁰

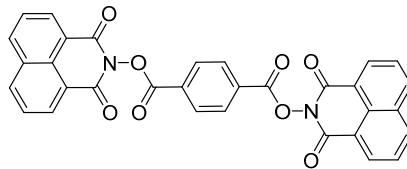


Unter Stickstoffatmosphäre warden 42,08 g (605,51 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid in 600 mL trockenem Pyridin gelöst und 80,00 g (403,67 mmol) 1,8-Naphthalsäureanhydrid hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und der farblose Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Ausbeute: 79%

$^1\text{H-NMR}$ (300.38 MHz, 298 K, DMSO- d_6): δ = 10.76 (s, 1 H), 8.52-8.45 (dd, 4H), 7.91-7.86 (m, 2H).

Darstellung von O,O'-Terephthaloyl-bis-N,N'-naphthalimide ester (NOR-RF)¹³⁰

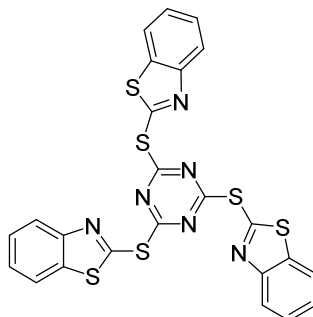


Unter Stickstoffatmosphäre warden 50,00 g (234,54 mmol) *N*-Hydroxynaphthalimid in 1500 mL trockenem Pyridin bei 45°C gelöst. Anschließend werden 19,05 g (93,82 mmol) Terephthalsäuredichlorid portionsweise hinzugegeben und für eine weitere Stunde bei 45°C gerührt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Ausbeute: 75%

MS m/z : 556.24 u. TGA: T_1 = 237 °C, T_{95} = 349 °C.

Darstellung von CC-MBT²³⁰



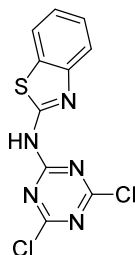
13,60 g (81,34 mmol) 2-Mercaptobenzothiazol werden in 200 mL trockenem Aceton suspendiert. In einem Becherglas werden 4,56 g (81,34 mmol) Kaliumhydroxid in 30 mL Wasser gelöst und langsam

zur Reaktionslösung zugegeben. Anschließend wird die Lösung für 5 Stunden bei 60°C gerührt, der farblose Feststoff abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Ausbeute: 97%

$^1\text{H-NMR}$ (300.38 MHz, 298 K, DMSO- d_6): $\delta = 7,71\text{-}7,68$ (m, 3 H), 7,48-7,37 (m, 3H), 7,53-7,26 (m, 6H). TGA: $T_1 = 250$ °C, $T_{95} = 300$ °C.

Darstellung von CC-AMBT

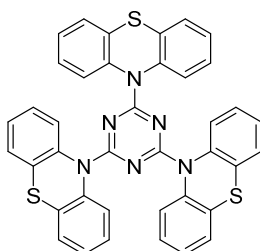


4,07 g (27,11 mmol) 2-Aminobenzothiazol werden in 200 mL trockenem Aceton suspendiert. In einem Becherglas werden 1,52 g (27,11 mmol) Kaliumhydroxid in 15 mL Wasser gelöst und langsam zur Reaktionslösung zugegeben. Anschließend wird die Lösung für 5 Stunden bei 60°C gerührt, der farblose Feststoff abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Ausbeute: 78%

$^1\text{H-NMR}$ (300.38 MHz, 298 K, DMSO- d_6): $\delta = 8,05\text{-}7,28$ (m, 4 H) ppm. MS: $m/z = 297,96$ u.

Darstellung von CC-PT



Unter Stickstoffatmosphäre werden 16,21 g (81,34 mmol) Phenothiazin in 90 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst und die Lösung mit einem Eisbad gekühlt. 32,54 mL (81,34 mmol) 2,5M *n*-Butyllithium werden unter Rühren langsam hinzugegotropft. Diese Lösung wird zu einer Suspension aus 5 g

(27,11 mmol) Cyanurchlorid und 20 mL trockenem Tetrahydrofuran langsam hinzugegeben und die Reaktionslösung 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung für 6 Stunden refluxiert und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Es werden 60 mL Wasser hinzugegeben, der leicht gelbliche Feststoff abfiltriert, mit Wasser und Tetrahydrofuran gewaschen und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 88%

$^1\text{H-NMR}$ (300.38 MHz, 298 K, Chloroform-d): $\delta = 7,37\text{-}7,32$ (m, 12 H); $7,13\text{-}7,08$ (td, $J = 7,64$; $7,54$; $1,38$ Hz, 6H); $7,03\text{-}6,98$ (m, 6H) ppm. TGA: $T_1 = 110$ °C, $T_{95} = 210$ °C. MS: $m/z = 673,13$ u.

Literaturverzeichnis

1. Fathi, A.; Keller, J.-H.; Altstaedt, V., Full-field shear analyses of sandwich core materials using Digital Image Correlation (DIC). *Composites Part B: Engineering* **2015**, *70*, 156-166.
2. (IFS), I. f. S. u. S. <https://www.ifs-ev.org/schadenverhuetung/ursachstatistiken/brandursachenstatistik/> (accessed 01.05.2020).
3. WHO WHO mortality database. <https://apps.who.int/healthinfo/statistics/mortality/whodpms/> (accessed 01.05.2020).
4. Bundesamt, S. <https://www.destatis.de/DE/Themen/Gesellschaft-Umwelt/Bevoelkerung/Bevoelkerungsstand/Tabellen/liste-gebietstand.html> (accessed 31.03.2020).
5. <https://www.worldometers.info/world-population/us-population/> (accessed 01.05.2020).
6. Uadiale, S.; Urban, E.; Carvel, R.; Lange, D.; Rein, G., Overview of problems and solutions in fire protection engineering of wind turbines. *Fire Safety Science* **2014**, *11*, 983-995.
7. Wang, Y.; Zhupanska, O., Lightning strike thermal damage model for glass fiber reinforced polymer matrix composites and its application to wind turbine blades. *Composite Structures* **2015**, *132*, 1182-1191.
8. GmbH, E. P. <https://www.entega.de/blog/windkraftanlage-leistung/> (accessed 01.05.2020).
9. Salmeia, K. A.; Fage, J.; Liang, S.; Gaan, S., An overview of mode of action and analytical methods for evaluation of gas phase activities of flame retardants. *Polymers* **2015**, *7* (3), 504-526.
10. John Rex Whinfield, J. T. D. Improvements relating to the manufacture of Highly Polymeric Substances. GB578079, 1941.
11. Olabisi, O.; Adewale, K., *Handbook of thermoplastics*. CRC press: 2016; Vol. 41.
12. Ravindranath, K.; Mashelkar, R., Polyethylene terephthalate—I. Chemistry, thermodynamics and transport properties. *Chemical Engineering Science* **1986**, *41* (9), 2197-2214.
13. Felixberger, J. K., *Chemie für Einsteiger*. Springer Berlin Heidelberg: 2017.
14. Carneado, S.; Hernández-Nataren, E.; López-Sánchez, J. F.; Sahuquillo, A., Migration of antimony from polyethylene terephthalate used in mineral water bottles. *Food Chemistry* **2015**, *166*, 544-550.
15. Benedikt Kauertz, A. D. *Verwendung und Recycling von PET in Deutschland - Eine Kurzstudie im Auftrag des NABU - Naturschutzbund Deutschland e.V.*; 2017.
16. Haldimann, M.; Alt, A.; Blanc, A.; Brunner, K.; Sager, F.; Dudler, V., Migration of antimony from PET trays into food simulant and food: determination of Arrhenius parameters and comparison of predicted and measured migration data. *Food Additives & Contaminants: Part A* **2013**, *30* (3), 587-598.

-
17. Thiele, U. K., The Current Status of Catalysis and Catalyst Development for the Industrial Process of Poly(ethylene terephthalate) Polycondensation. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* **2001**, 50 (3-4), 387-394.
 18. Park, S. H.; Kim, S. H., Poly (ethylene terephthalate) recycling for high value added textiles. *Fashion and Textiles* **2014**, 1 (1), 1-17.
 19. Awaja, F.; Pavel, D., Recycling of PET. *European Polymer Journal* **2005**, 41 (7), 1453-1477.
 20. Mihucz, V. G.; Záray, G., Occurrence of antimony and phthalate esters in polyethylene terephthalate bottled drinking water. *Applied Spectroscopy Reviews* **2016**, 51 (3), 163-189.
 21. Al-Sabagh, A.; Yehia, F.; Eshaq, G.; Rabie, A.; ElMetwally, A., Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. *Egyptian Journal of Petroleum* **2016**, 25 (1), 53-64.
 22. Ma, Y.; Agarwal, U.; Sikkema, D.; Lemstra, P., Solid-state polymerization of PET: influence of nitrogen sweep and high vacuum. *Polymer* **2003**, 44 (15), 4085-4096.
 23. Carraher Jr, C. E., *Introduction to polymer chemistry*. CRC press: 2012.
 24. Al Ghatta, H.; Cobror, S.; Severini, T., New Technology for Solid-state Polymerization of Polymers: Polyethylene terephthalate–Solid-state Polyaddition. *Polymers for Advanced Technologies* **1997**, 8 (4), 161-168.
 25. Bethke, C.; Goedderz, D.; Weber, L.; Standau, T.; Döring, M.; Altstädt, V., Improving the flame-retardant property of bottle-grade PET foam made by reactive foam extrusion. *Journal of Applied Polymer Science* **2020**, 49042.
 26. Bocz, K.; Molnár, B.; Marosi, G.; Ronkay, F., Preparation of low-density microcellular foams from recycled PET modified by solid state polymerization and chain extension. *Journal of Polymers and the Environment* **2019**, 27 (2), 343-351.
 27. N. Wyeth, R. R. Biaxially oriented poly(ethylene terephthalate) bottle. US 3733309A, 1973.
 28. BGBl I 1988/61 Verordnung über die Rücknahme und Pfanderhebung von Getränkeverpackungen aus Kunststoff. Bundesgesetzblatt 1988: 22455.
 29. BGBl I 1991/36 Verordnung über die Vermeidung und Verwertung von Verpackungsabfällen. Bundesgesetzblatt 1988: 1234.
 30. BGBl I 1998/56 Verordnung über die Vermeidung und Verwertung von Verpackungsabfällen. Bundesgesetzblatt 1988: 2379.
 31. Snell, H.; Nassour, A.; Nelles, M., Qualitative comparison of polyethylene terephthalate flakes from various collection systems in Germany. *Waste Management & Research* **2017**, 35 (2), 163-171.
 32. Bundesministerium für Umwelt, N. u. n. S. <https://www.bmu.de/gesetz/verordnung-ueber-die-vermeidung-und-verwertung-von-verpackungsabfaellen/> (accessed 01.05.2020).
 33. GmbH, D. D. P. <https://dpg-pfandsystem.de/index.php/de/ueber-die-dpg-detusche-pfandsystem-gmbh/aufbau-und-entwicklung.html> (accessed 01.05.2020).

-
34. Rudolph, N.; Kiesel, R.; Aumnate, C., *Einführung Kunststoffrecycling: Ökonomische, ökologische und technische Aspekte der Kunststoffabfallverwertung*. Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG: 2019.
35. Allen, N. S.; Edge, M., *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization*. Springer Netherlands: 1992.
36. Malucelli, G., 9 - Textile finishing with biomacromolecules: A low environmental impact approach in flame retardancy. In *The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology*, Shahid ul, I.; Butola, B. S., Eds. Woodhead Publishing: 2019; pp 251-279.
37. Montaudo, G.; Puglisi, C.; Samperi, F., Primary thermal degradation mechanisms of PET and PBT. *Polymer degradation and stability* **1993**, 42 (1), 13-28.
38. Buxbaum, L. H., The Degradation of Poly(ethylene terephthalate). *Angewandte Chemie International Edition in English* **1968**, 7 (3), 182-190.
39. Zimmermann, H., *DEGRADATION AND STABILISATION OF POLYESTERS*. 1984; p 79-119.
40. Kohlgrüber, K.; Bierdel, M.; Rust, H., *Polymer-Aufbereitung und Kunststoff-Compoundierung: Grundlagen, Apparate, Maschinen, Anwendungstechnik*. Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG: 2019.
41. Raps, D.; Hossieny, N.; Park, C. B.; Altstädt, V., Past and present developments in polymer bead foams and bead foaming technology. *Polymer* **2015**, 56, 5-19.
42. Okolieocha, C.; Raps, D.; Subramaniam, K.; Altstädt, V., Microcellular to nanocellular polymer foams: Progress (2004–2015) and future directions – A review. *European Polymer Journal* **2015**, 73, 500-519.
43. Zhang, Q.; Xanthos, M.; Dey, S. K., Parameters Affecting the In-Line Measurement of Gas Solubility in Thermoplastic Melts during Foam Extrusion. *Journal of Cellular Plastics* **2001**, 37 (4), 284-292.
44. Zhong, H.; Xi, Z.; Liu, T.; Zhao, L., In-situ Polymerization-modification Process and Foaming of Poly(ethylene terephthalate). *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2013**, 21 (12), 1410-1418.
45. Japon, S.; Boogh, L.; Leterrier, Y.; Månson, J.-A., Reactive processing of poly (ethylene terephthalate) modified with multifunctional epoxy-based additives. *Polymer* **2000**, 41 (15), 5809-5818.
46. Xanthos, M.; Wan, C.; Dhavalikar, R.; Karayannidis, G.; Bikiaris, D., Identification of rheological and structural characteristics of foamable poly (ethylene terephthalate) by reactive extrusion. *Polymer international* **2004**, 53 (8), 1161-1168.
47. Karayannidis, G. P.; Kokkalas, D. E.; Bikiaris, D. N., Solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles. II. *Journal of Applied Polymer Science* **1995**, 56 (3), 405-410.

-
48. Karayannidis, G. P.; Kokkalas, D. E.; Bikiaris, D. N., Solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles. I. *Journal of Applied Polymer Science* **1993**, *50* (12), 2135-2142.
49. Naguib, H. E.; Park, C. B.; Reichelt, N., Fundamental foaming mechanisms governing the volume expansion of extruded polypropylene foams. *Journal of applied polymer science* **2004**, *91* (4), 2661-2668.
50. Raps, D.; Köppl, T.; de Anda, A. R.; Altstädt, V., Rheological and crystallisation behaviour of high melt strength polypropylene under gas-loading. *Polymer* **2014**, *55* (6), 1537-1545.
51. Bethke, C.; Goedderz, D.; Weber, L.; Standau, T.; Döring, M.; Altstädt, V., Improving the flame-retardant property of bottle-grade PET foam made by reactive foam extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*, 49042.
52. Liu, B.; Xu, Q., Effects of bifunctional chain extender on the crystallinity and thermal stability of PET. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering* **2013**, *1* (06), 9.
53. Liu, H.; Wang, X.; Liu, W.; Liu, B.; Zhou, H.; Wang, W., Reactive Modification of Poly (ethylene terephthalate) and its Foaming Behavior. *Cellular polymers* **2014**, *33* (4), 189.
54. Friedrich, K.; Breuer, U., *Multifunctionality of Polymer Composites: Challenges and New Solutions*. Elsevier Science: 2015.
55. Liu, H.; Wang, X.; Liu, W.; Liu, B.; Zhou, H.; Wang, W., Reactive modification of poly (ethylene terephthalate) and its foaming behavior. *Cellular polymers* **2014**, *33* (4), 189-212.
56. Dear, J. P.; Rolfe, E.; Kelly, M.; Arora, H.; Hooper, P. A., Blast performance of composite sandwich structures. *Procedia engineering* **2017**, *173*, 471-478.
57. Garrido, M.; Correia, J. R.; Keller, T., Effects of elevated temperature on the shear response of PET and PUR foams used in composite sandwich panels. *Construction and Building Materials* **2015**, *76*, 150-157.
58. Tzeng, S.-Y.; Jean, J.-H., Stress Development during Constrained Sintering of Alumina/Glass/Alumina Sandwich Structure. *Journal of the American Ceramic Society* **2002**, *85* (2), 335-340.
59. Thomsen, O. T., Sandwich materials for wind turbine blades—present and future. *Journal of Sandwich Structures & Materials* **2009**, *11* (1), 7-26.
60. <https://local.armacell.com/en/armaform-pet-foam-cores/products/armaform-core/> (accessed 13.11.2020).
61. <https://local.armacell.com/en/armaform-pet-foam-cores/news/press/1-billion-bottles-consumption/> (accessed 12.11.2020).
62. JEC Asia 2012, <http://www.jecomposites.com/knowledge/international-composites-news/fire-retardant-structural-pet-foam-core>, 6.12.2012,

-
63. Klinkowski, C.; Burk, B.; Bärmann, F.; Döring, M., Moderne Flammenschutzmittelfür Kunststoffe. *Chemie in unserer Zeit* **2015**, 49 (2), 96-105.
64. Hastie, J., Molecular basis of flame inhibition. *Journal of Research* **1973**, 77, 733-754.
65. Bolland, J. L.; Gee, G., Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins. *Transactions of the Faraday Society* **1946**, 42 (0), 236-243.
66. Bolland, J. L.; Gee, G., Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. III. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation. *Transactions of the Faraday Society* **1946**, 42 (0), 244-252.
67. Wilkie, C. A.; Morgan, A. B., *Fire Retardancy of Polymeric Materials, Second Edition*. CRC Press: 2009.
68. PINFA (Phosphorus, I. a. N. F. R. A. <https://www.pinfa.eu/pinfa-global-operations/> (accessed 02.05.2020).
69. Schartel, B.; Perret, B.; Dittrich, B.; Ciesielski, M.; Krämer, J.; Müller, P.; Altstädt, V.; Zang, L.; Döring, M., Flame Retardancy of Polymers: The Role of Specific Reactions in the Condensed Phase. *Macromolecular Materials and Engineering* **2016**, 301 (1), 9-35.
70. Pawlowski, K. H.; Schartel, B., Flame retardancy mechanisms of triphenyl phosphate, resorcinol bis (diphenyl phosphate) and bisphenol A bis (diphenyl phosphate) in polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends. *Polymer International* **2007**, 56 (11), 1404-1414.
71. Braun, U.; Balabanovich, A. I.; Schartel, B.; Knoll, U.; Artner, J.; Ciesielski, M.; Döring, M.; Perez, R.; Sandler, J. K.; Altstädt, V., Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites. *Polymer* **2006**, 47 (26), 8495-8508.
72. Trubachev, S. A.; Korobeinichev, O. P.; Kostritsa, S. A.; Kobtsev, V. D.; Paletsky, A. A.; Kumar, A.; Smirnov, V. V., An insight into the gas-phase inhibition mechanism of polymers by addition of triphenyl phosphate flame retardant. *AIP Conference Proceedings* **2020**, 2304 (1), 020019.
73. Green, J., Mechanisms for Flame Retardancy and Smoke suppression -A Review. *Journal of Fire Sciences* **1996**, 14 (6), 426-442.
74. Flame Retardants: Phosphorus. In *Van Nostrand's Scientific Encyclopedia*.
75. Velencoso, M. M.; Battig, A.; Markwart, J. C.; Schartel, B.; Wurm, F. R., Molecular Firefighting-How Modern Phosphorus Chemistry Can Help Solve the Flame Retardancy Task. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**.
76. Schartel, B., Phosphorus-based flame retardancy mechanisms—old hat or a starting point for future development? *Materials* **2010**, 3 (10), 4710-4745.

-
77. Minkoff, G. J., *Chemistry of combustion reactions*. Butterworths: 1962.
78. Matzen, M.; Kandola, B.; Huth, C.; ScharTEL, B., Influence of Flame Retardants on the Melt Dripping Behaviour of Thermoplastic Polymers. *Materials* **2015**, *8* (9), 5621-5646.
79. Höhne, C.-C.; Hanich, R.; Kroke, E., Intrinsic flame resistance of polyurethane flexible foams: Unexpectedly low flammability without any flame retardant. *Fire and Materials* **2018**, *42* (4), 394-402.
80. Bourbigot, S.; Duquesne, S., Intumescence and nanocomposites: a novel route for flame-retarding polymeric materials. *Flame retardant polymer nanocomposites* **2007**, 131-62.
81. Wagner, J.; Deglmann, P.; Fuchs, S.; Ciesielski, M.; Fleckenstein, C. A.; Döring, M., A flame retardant synergism of organic disulfides and phosphorous compounds. *Polymer Degradation and Stability* **2016**, *129*, 63-76.
82. Lewin, M., Synergism and catalysis in flame retardancy of polymers. *Polymers for Advanced Technologies* **2001**, *12* (3-4), 215-222.
83. Despinasse, M.-C.; ScharTEL, B., Aryl phosphate–aryl phosphate synergy in flame-retarded bisphenol A polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene. *Thermochimica Acta* **2013**, *563*, 51-61.
84. Le Bras, M.; Bourbigot, S., Mineral fillers in intumescent fire retardant formulations—criteria for the choice of a natural clay filler for the ammonium polyphosphate/pentaerythritol/polypropylene system. *Fire and Materials* **1996**, *20* (1), 39-49.
85. Hahladakis, J. N.; Velis, C. A.; Weber, R.; Iacovidou, E.; Purnell, P., An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of Hazardous Materials* **2018**, *344*, 179-199.
86. Weil, E. D., Synergists, adjuvants and antagonists in flame-retardant systems. *Fire retardancy of polymeric materials* **2000**, 115-145.
87. Reuter, J.; Greiner, L.; Schönberger, F.; Döring, M. J. J. o. A. P. S., Synergistic flame retardant interplay of phosphorus containing flame retardants with aluminum trihydrate depending on the specific surface area in unsaturated polyester resin. **2019**, *136* (13), 47270.
88. Nachtigall, S. M. B.; Miotto, M.; Schneider, E. E.; Mauler, R. S.; Camargo Forte, M. M., Macromolecular coupling agents for flame retardant materials. *European Polymer Journal* **2006**, *42* (5), 990-999.
89. Hollingbery, L. A.; Hull, T. R., The thermal decomposition of huntite and hydromagnesite—A review. *Thermochimica Acta* **2010**, *509* (1), 1-11.
90. Green, J., Mechanisms for flame retardancy and smoke suppression—a review. *Journal of Fire & Flammability* **1996**, *14* (6), 426-442.
91. Horrocks, A. R.; Price, D., *Fire Retardant Materials*. Elsevier Science: 2001.

-
92. Wang, M. Y.; Horrocks, A. R.; Horrocks, S.; Hall, M. E.; Pearson, J. S.; Clegg, S., Flame Retardant Textile Back-Coatings. Part 1: Antimony-Halogen System Interactions and the Effect of Replacement by Phosphorus-Containing Agents. *Journal of Fire Sciences* **2000**, *18* (4), 265-294.
93. Hendrik, C. M. D. M. F. B. F. T. W. Phosphorhaltige thermoplastische Polymere. DE102018100984A1, 2018.
94. Wang, M. Y.; Horrocks, A.; Horrocks, S.; Hall, M.; Pearson, J.; Clegg, S., Flame retardant textile back-coatings. Part 1: Antimony-halogen system interactions and the effect of replacement by phosphorus-containing agents. *Journal of fire sciences* **2000**, *18* (4), 265-294.
95. Shtekler, R.; Yaakov, Y. B.; Georlette, P.; Levchik, S. V. Antimony trioxide free flame retardant thermoplastic composition. US9475933B2, 2016.
96. Sample, B. E.; Arenal, C. A., Chapter 19 - Wildlife Toxicity Assessment for Antimony. In *Wildlife Toxicity Assessments for Chemicals of Military Concern*, Williams, M. A.; Reddy, G.; Quinn, M. J.; Johnson, M. S., Eds. Elsevier: 2015; pp 325-348.
97. N. Kaprinidis, P. S., G. Leslie, Antimony free flame retardant systems containing Flamestab NOR 116 for polypropylene molding. *Interscience communication* **2002**, pp. 95-106.
98. Zanetti, M.; Camino, G.; Canavese, D.; Morgan, A. B.; Lamelas, F. J.; Wilkie, C. A., Fire Retardant Halogen–Antimony–Clay Synergism in Polypropylene Layered Silicate Nanocomposites. *Chemistry of Materials* **2002**, *14* (1), 189-193.
99. Handa, T.; Nagashima, T.; Ebihara, N., Synergistic action of Sb₂O₃ with bromine-containing flame retardant in polyolefins. 1—the variance in their performance versus Sb/Br ratio. *Fire and Materials* **1979**, *3* (2), 61-67.
100. Costa, L.; Goberti, P.; Paganetto, G.; Camino, G.; Sgarzi, P., Thermal behaviour of chlorine-antimony fire-retardant systems. *Polymer Degradation and Stability* **1990**, *30* (1), 13-28.
101. Davies, P. J.; Horrocks, A. R.; Alderson, A., Possible phosphorus/halogen synergism in flame retardant textile backcoatings. *Fire and Materials* **2002**, *26* (4-5), 235-242.
102. Green, J., Phosphorus-bromine flame retardant synergy in polycarbonate/ABS blends. *Polymer Degradation and Stability* **1996**, *54* (2), 189-193.
103. Morgan, A. B.; Wilkie, C. A., *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*. Wiley: 2007.
104. Lewin, M.; Weil, E., Mechanisms and modes of action in flame retardancy of polymers. *Fire retardant materials* **2001**, 31-68.
105. Schartel, B.; Kunze, R.; Neubert, D., Red phosphorus–controlled decomposition for fire retardant PA 66. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *83* (10), 2060-2071.
106. Troitzsch, J., *Plastics flammability handbook: principles, regulations, testing, and approval*. Hanser Verlag: 2004.

-
107. Geschwindner, C.; Goedderz, D.; Li, T.; Köser, J.; Fasel, C.; Riedel, R.; Altstädt, V.; Bethke, C.; Puchtler, F.; Breu, J., Investigation of flame retarded polypropylene by high-speed planar laser-induced fluorescence of OH radicals combined with a thermal decomposition analysis. *Experiments in Fluids* **2020**, *61* (2), 1-16.
108. Braun, U.; Schartel, B., Effect of red phosphorus and melamine polyphosphate on the fire behavior of HIPS. *Journal of fire sciences* **2005**, *23* (1), 5-30.
109. Levchik, S. V.; Levchik, G. F.; Balabanovich, A. I.; Weil, E. D.; Klatt, M., Phosphorus oxynitride: a thermally stable fire retardant additive for polyamide 6 and poly (butylene terephthalate). *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1999**, *264*, 48-55.
110. Brauman, S. K., Phosphorus fire retardance in polymers. I- General mode of action. II- Retardant-polymer substrate interactions. *Journal of Fire Retardant Chemistry* **1977**, *4*, 18-58.
111. Brauman, S. K.; Fishman, N., Phosphorus fire retardance in polymers. 3. Some aspects of combustion performance. *J Fire Retard Chem* **1977**, *4*, 93-111.
112. Schartel, B.; Balabanovich, A. I.; Braun, U.; Knoll, U.; Artner, J.; Ciesielski, M.; Döring, M.; Perez, R.; Sandler, J. K. W.; Altstädt, V.; Hoffmann, T.; Pospiech, D., Pyrolysis of epoxy resins and fire behavior of epoxy resin composites flame-retarded with 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide additives. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *104* (4), 2260-2269.
113. Horrocks, A. R.; Price, D.; Price, D., *Fire retardant materials*. woodhead Publishing: 2001.
114. Fenimore, C.; Jones, G., Phosphorus in the burnt gas from fuel-rich hydrogen oxygen flames. *Combustion and Flame* **1964**, *8* (2), 133-137.
115. Jayaweera, T.; Melius, C.; Pitz, W.; Westbrook, C.; Korobeinichev, O.; Shvartsberg, V.; Shmakov, A.; Rybitskaya, I.; Curran, H., Flame inhibition by phosphorus-containing compounds over a range of equivalence ratios. *Combustion and flame* **2005**, *140* (1), 103-115.
116. Pawelec, W.; Holappa, A.; Tirri, T.; Aubert, M.; Hoppe, H.; Pfaendner, R.; Wilén, C.-E., Disulfides – Effective radical generators for flame retardancy of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* **2014**, *110*, 447-456.
117. Weil, E. D.; Levchik, S. V., Flame retardants for polystyrenes in commercial use or development. *Journal of fire sciences* **2007**, *25* (3), 241-265.
118. Chatgililoglu, C.; Asmus, K.-D., *Sulfur-centered reactive intermediates in chemistry and biology*. Springer Science & Business Media: 2013; Vol. 197.
119. Jacob, E. Self-extinguishing alkenyl aromatic resins containing sulfenamides. US3296340A, 1967.

-
120. Jacob, E. Method for making self-extinguishing alkenyl aromatic resin compositions comprising incorporating therein an organic bromine-containing compound and an organic peroxide. US3058926A, 1962.
121. Eichhorn, J. Flame-proof alkenyl aromatic polymers. US3124557A, 1964.
122. Nicolas, R. C.; Wilén, C.-E.; Roth, M.; Pfaendner, R.; King, R. E., Azoalkanes: A Novel Class of Flame Retardants. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27* (12), 976-981.
123. Marney, D. C. O.; Russell, L. J.; Stark, T. M., The influence of an N-alkoxy HALS on the decomposition of a brominated fire retardant in polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* **2008**, *93* (3), 714-722.
124. Aubert, M.; Wilén, C.-E.; Pfaendner, R.; Kniesel, S.; Hoppe, H.; Roth, M., Bis(1-propyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-diazene – An innovative multifunctional radical generator providing flame retardancy to polypropylene even after extended artificial weathering. *Polymer Degradation and Stability* **2011**, *96* (3), 328-333.
125. Aubert, M.; Roth, M.; Pfaendner, R.; Wilén, C.-E., Azoalkanes: A Novel Class of Additives for Cross-Linking and Controlled Degradation of Polyolefins. *Macromolecular Materials and Engineering* **2007**, *292* (6), 707-714.
126. Pfaendner, R., How will additives shape the future of plastics? *Polymer Degradation and Stability* **2006**, *91* (9), 2249-2256.
127. Pawelec, W.; Aubert, M.; Pfaendner, R.; Hoppe, H.; Wilén, C.-E., Triazene compounds as a novel and effective class of flame retardants for polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* **2012**, *97* (6), 948-954.
128. Hermans, I.; Jacobs, P.; Peeters, J., Autoxidation catalysis with N-hydroxyimides: more-reactive radicals or just more radicals? *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9* (6), 686-690.
129. Amorati, R.; Lucarini, M.; Mugnaini, V.; Pedulli, G. F.; Minisci, F.; Recupero, F.; Fontana, F.; Astolfi, P.; Greci, L., Hydroxylamines as Oxidation Catalysts: Thermochemical and Kinetic Studies. *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68* (5), 1747-1754.
130. Pfaendner, R.; Metzsch-Zilligen, E.; Stec, M. Verwendung von organischen oxyimiden als flammenschutzmittel für kunststoffe sowie flammgeschützte kunststoffzusammensetzung und hieraus hergestellte formteile. WO 2014154636 A1, 2014.
131. Pfaendner, R.; Mazurowski, M. Verwendung von phosphorhaltigen organischen oxyimiden als flammenschutzmittel und/oder als stabilisatoren für kunststoffe, flammgeschützte und/oder stabilisierte kunststoffzusammensetzung, verfahren zu deren herstellung sowie formteile, lacke und beschichtungen. WO2016042040 A1, 2016.

-
132. Tirri, T.; Aubert, M.; Pawelec, W.; Holappa, A.; Wilén, C.-E., Structure–Property Studies on a New Family of Halogen Free Flame Retardants Based on Sulfenamide and Related Structures. *Polymers* **2016**, *8* (10), 360.
133. WILÉN, C. E.; AUBERT, M.; Tirri, T.; Pawelec, W., Sulfenamides as flame retardants. Google Patents: 2015.
134. Goedderz, D., Halogen-free flame retardant formulations containing disulfide compounds for Polystyrene and Poly(ethylene terephthalate) applications. In *FRPM 2017*, Manchester, 2017.
135. Wagner, J. Halogenfreie Flammenschutzmittelmischungen für Polystyrol-Schäume. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2012.
136. Vandeputte, A. G.; Reyniers, M.-F.; Marin, G. B., Theoretical Study of the Thermal Decomposition of Dimethyl Disulfide. *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114* (39), 10531-10549.
137. Glotova, T. E.; Nakhmanovich, A. S.; Lopyrev, V. A., Thermal decomposition and isomerization of 2,2'-di(benzoxazolyl) disulfide. *Russian Chemical Bulletin* **1993**, *42* (10), 1753-1755.
138. Van, R. G. W. Elementary sulfur as flame-retardant in plastic foams. US 3542701 A, 1970.
139. Prindle, J. C.; Nalepa, C. J.; Kumar, G. Flame retardant compositions for use in styrenic polymers. WO 9910429 A1, 1999.
140. Schartel, B.; Hull, T. R., Development of fire-retarded materials—interpretation of cone calorimeter data. *Fire and Materials: An International Journal* **2007**, *31* (5), 327-354.
141. Brehme, S. Neue phosphorhaltige Polyester für den halogenfreien Flammenschutz von kompaktem, glasfaserverstärktem und geschäumtem Polybutylenterephthalat. Dissertation, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, 2015.
142. Delichatsios, M. A., Ignition times for thermally thick and intermediate conditions in flat and cylindrical geometries. *Fire Safety Science* **2000**, *6*, 233-244.
143. Mikkola, E.; Wichman, I. S., On the thermal ignition of combustible materials. *Fire and Materials* **1989**, *14* (3), 87-96.
144. Horrocks, A. R.; Price, D., *Advances in Fire Retardant Materials*. Elsevier Science: 2008.
145. Sandler, S. R. Polyester resins flame retarded by poly(metal phosphinate)s. US4180495A, 1979.
146. Sandler, S. R. Polyester resins flame retarded by poly(metal phosphinate)s. US4180495A, 1978.
147. Vannier, A.; Duquesne, S.; Bourbigot, S.; Alongi, J.; Camino, G.; Delobel, R., Investigation of the thermal degradation of PET, zinc phosphinate, OMPOSS and their blends—Identification of the formed species. *Thermochimica Acta* **2009**, *495* (1–2), 155-166.

-
148. Braun, U.; Bahr, H.; Sturm, H.; Scharrel, B., Flame retardancy mechanisms of metal phosphinates and metal phosphinates in combination with melamine cyanurate in glass-fiber reinforced poly(1,4-butylene terephthalate): the influence of metal cation. *Polymers for Advanced Technologies* **2008**, *19* (6), 680-692.
149. Vannier, A.; Duquesne, S.; Bourbigot, S.; Castrovinci, A.; Camino, G.; Delobel, R., The use of POSS as synergist in intumescent recycled poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability* **2008**, *93* (4), 818-826.
150. Li, J.; GRATER, H. Polyester foam material having flame-resistant behaviour. US 2010305224 A1, 2010.
151. Yang, Y.; Niu, M.; Li, J.; Xue, B.; Dai, J., Preparation of carbon microspheres coated magnesium hydroxide and its application in polyethylene terephthalate as flame retardant. *Polymer Degradation and Stability* **2016**, *134*, 1-9.
152. Levchik, S. V.; Weil, E. D., Flame retardancy of thermoplastic polyesters—a review of the recent literature. *Polymer International* **2005**, *54* (1), 11-35.
153. STELZIG, T.; BOMMER, L.; Gaan, S.; BUCZKO, A. Dopo-based hybrid flame retardants. WO 2015140105 A1, 2015.
154. Salmeia, K. A.; Gooneie, A.; Simonetti, P.; Nazir, R.; Kaiser, J.-P.; Rippl, A.; Hirsch, C.; Lehner, S.; Rupper, P.; Hufenus, R.; Gaan, S., Comprehensive study on flame retardant polyesters from phosphorus additives. *Polymer Degradation and Stability* **2018**, *155*, 22-34.
155. Gooneie, A.; Simonetti, P.; Salmeia, K. A.; Gaan, S.; Hufenus, R.; Heuberger, M. P., Enhanced PET processing with organophosphorus additive: flame retardant products with added-value for recycling. *Polymer Degradation and Stability* **2019**, *160*, 218-228.
156. Gooneie, A.; Simonetti, P.; Rupper, P.; Nazir, R.; Jovic, M.; Gaan, S.; Heuberger, M. P.; Hufenus, R., Stabilizing effects of novel phosphorus flame retardant on PET for high-temperature applications. *Materials Letters* **2020**, *276*, 128225.
157. Glauner, U.; Keller, H. D.; Rieckert, H. D.; Storzer, U. D. Halogenfreie Flammschutzmittel. DE 102008012806 A1, 2009.
158. Endo, S.; Kashihara, T.; Osako, A.; Shizuki, T.; Ikegami, T. Neue phosphor-enthaltende verbindungen. DE 2646218 A1, 1977.
159. Weil, E. D.; Levchik, S. V., *Flame Retardants for Plastics and Textiles: Practical Applications*. Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG: 2015.
160. Goedderz, D.; Weber, L.; Markert, D.; Schießler, A.; Fasel, C.; Riedel, R.; Altstädt, V.; Bethke, C.; Fuhr, O.; Puchtler, F., Flame retardant polyester by combination of organophosphorus compounds and an NOR radical forming agent. *Journal of Applied Polymer Science* **2020**, *137* (1), 47876.

-
161. Zhang, X.; Zhong, Y.; Mao, Z.-P., The flame retardancy and thermal stability properties of poly (ethylene terephthalate)/hexakis (4-nitrophenoxy) cyclotriphosphazene systems. *Polymer Degradation and Stability* **2012**, *97* (8), 1504-1510.
162. Höerold, S.; Schlosser, E., Flame-Retardant Polyamide Composition. Google Patents: 2018.
163. Wang, J.; Su, X.; Mao, Z., The flame retardancy and thermal property of poly (ethylene terephthalate)/cyclotriphosphazene modified by montmorillonite system. *Polymer Degradation and Stability* **2014**, *109*, 154-161.
164. Li, J.; Pan, F.; Xu, H.; Zhang, L.; Zhong, Y.; Mao, Z., The flame-retardancy and anti-dripping properties of novel poly (ethylene terephthalate)/cyclotriphosphazene/silicone composites. *Polymer degradation and stability* **2014**, *110*, 268-277.
165. Li, J.; Pan, F.; Zeng, X.; Xu, H.; Zhang, L.; Zhong, Y.; Sui, X.; Mao, Z., The flame-retardant properties and mechanisms of poly(ethylene terephthalate)/hexakis (para-allyloxyphenoxy) cyclotriphosphazene systems. *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, *132* (44).
166. Fang, Y.; Zhou, X.; Xing, Z.; Wu, Y., An effective flame retardant for poly(ethylene terephthalate) synthesized by phosphaphenanthrene and cyclotriphosphazene. *Journal of Applied Polymer Science* **2017**, *134* (35), 45246.
167. McNeely, G. W. Flame retardant additives and flame retardant polyester compositions. US4405738A, 1983.
168. Yabuhara, T.; Tada, Y.; Kameshima, T.; Nakano, S.; Nishioka, Y.; Takase, H. Flame-retardent resin compositions comprising thermoplastic resin, thermotropic liquid crystal polymer, and halogen-free phosphazene compound. US6518336B1, 2003.
169. Singler, R. E.; Schneider, N. S.; Hagnauer, G. L., Polyphosphazenes: Synthesis—properties—applications. *Polymer Engineering & Science* **1975**, *15* (5), 321-338.
170. Li, J.; Zeng, X.; Kong, D.; Xu, H.; Zhang, L.; Zhong, Y.; Sui, X.; Mao, Z., Synergistic effects of a novel silicon-containing triazine charring agent on the flame-retardant properties of poly(ethylene terephthalate)/hexakis (4-phenoxy)cyclotriphosphazene composites. *Polymer Composites* **2018**, *39* (3), 858-868.
171. Al, G. H.; Giovannini, A.; Severini, T. Foamable polyester resins with flame retardant properties. EP 0908488 A1, 1999.
172. Weidinger, J.; Meller, M.; Li, J. Method for fire protection and modification of properties of expanded polyesters. US 9005701 B2, 2015.
173. Carosio, F.; Cuttica, F.; Di Blasio, A.; Alongi, J.; Malucelli, G., Layer by layer assembly of flame retardant thin films on closed cell PET foams: Efficiency of ammonium polyphosphate versus DNA. *Polymer Degradation and Stability* **2015**, *113*, 189-196.

-
174. Alongi, J.; Cuttica, F.; Carosio, F., DNA coatings from byproducts: a panacea for the flame retardancy of EVA, PP, ABS, PET, and PA6? *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2016**, *4* (6), 3544-3551.
175. Wang, L.-S.; Wang, X.-L.; Yan, G.-L., Synthesis, characterisation and flame retardance behaviour of poly (ethylene terephthalate) copolymer containing triaryl phosphine oxide. *Polymer degradation and stability* **2000**, *69* (1), 127-130.
176. Moedritzer, K. Polymeric phosphine oxide flame retardants. US4072653A, 1978.
177. Jeske, H. Methodenetablierung und Untersuchungen der Pyrolyseprozesse intumeszierender Brandschutzbeschichtungen mittels gekoppelter thermogravimetrischer und-mechanischer Analyse (TGA-FTIR-MS und TMA) sowie DSC-Mikroskopie. 2012.
178. Fedelich, N., *Evolved Gas Analysis: Hyphenated Techniques*. Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG: 2019.
179. Kaisersberger, E.; Post, E., Applications for skimmer coupling systems, combining simultaneous thermal analysers with mass spectrometers. *Thermochimica acta* **1998**, *324* (1-2), 197-201.
180. Sut, A.; Greiser, S.; Jäger, C.; Schartel, B., Interactions in multicomponent flame-retardant polymers: Solid-state NMR identifying the chemistry behind it. *Polymer Degradation and Stability* **2015**, *121*, 116-125.
181. Karrasch, A. Festkörper-NMR-Untersuchungen an thermischen Abbauprodukten von flammgeschützten Polycarbonat/Siliconacrylat-Kautschuk-Systemen. 2010.
182. Scimeca, M.; Bischetti, S.; Lamsira, H. K.; Bonfiglio, R.; Bonanno, E., Energy Dispersive X-ray (EDX) microanalysis: A powerful tool in biomedical research and diagnosis. *European journal of histochemistry: EJH* **2018**, *62* (1).
183. Huggett, C., Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements. *Fire and Materials* **1980**, *4* (2), 61-65.
184. Kandola, B. K.; Horrocks, A.; Padmore, K.; Dalton, J.; Owen, T., Comparison of cone and OSU calorimetric techniques to assess the flammability behaviour of fabrics used for aircraft interiors. *Fire and Materials: An International Journal* **2006**, *30* (4), 241-255.
185. Filipczak, R.; Crowley, S.; Lyon, R. E., Heat release rate measurements of thin samples in the OSU apparatus and the cone calorimeter. *Fire safety journal* **2005**, *40* (7), 628-645.
186. Feroughi, O. M., *Laserinduzierte Fluoreszenz zur abbildenden In-situ-Messung der Gastemperatur, Eisen- und Siliziumoxidkonzentration in Nanopartikelsynthesereaktoren*. Cuvillier Verlag: 2016.

-
187. Plessow, R., *Entwicklung und Charakterisierung einer Methode zur Untersuchung von Makromolekülen mit Hilfe zeitaufgelöster laserinduzierter Fluoreszenz und Anregungs-Emissionsspektroskopie*. Cuvillier: 2004.
188. Tschöke, H.; Leyh, B.; Steinmetz, E., *Diesel- und Benzindirekteinspritzung: Einspritzsysteme - Potenziale, Anwendungen, Zukunftsentwicklungen*. Expert-Verlag: 2001.
189. Peterson, B.; Baum, E.; Dreizler, A.; Böhm, B., An experimental study of the detailed flame transport in a SI engine using simultaneous dual-plane OH-LIF and stereoscopic PIV. *Combustion and Flame* **2019**, *202*, 16-32.
190. MacDonald, M. A.; Gouldin, F. C.; Fisher, E. M., Temperature dependence of phosphorus-based flame inhibition. *Combustion and Flame* **2001**, *124* (4), 668-683.
191. Siow, J. E.; Laurendeau, N. M., Flame inhibition activity of phosphorus-containing compounds using laser-induced fluorescence measurements of hydroxyl. *Combustion and Flame* **2004**, *136* (1), 16-24.
192. Vora, N.; Laurendeau, N. M., Analysis of CF₃Br Flame Suppression Activity Using Quantitative Laser-Induced Fluorescence Measurements of the Hydroxyl Radical. *Combustion Science and Technology* **2001**, *166* (1), 15-39.
193. Vora, N.; Siow, J. E.; Laurendeau, N. M., Chemical scavenging activity of gaseous suppressants by using laser-induced fluorescence measurements of hydroxyl. *Combustion and Flame* **2001**, *126* (1), 1393-1401.
194. Hou, Y.; Cheng, X.; Liu, S.; Liu, C.; Zhang, H., Experimental study on upward flame spread of exterior wall thermal insulation materials. *Energy Procedia* **2015**, *66*, 161-164.
195. Beach, M. W.; Vozar, S. E.; Filipi, S. Z.; Shmakov, A. G.; Shvartsberg, V. M.; Korobeinichev, O. P.; Morgan, T. A.; Hu, T. I.; Sick, V., Screening approaches for gas-phase activity of flame retardants. *Proceedings of the Combustion Institute* **2009**, *32* (2), 2625-2632.
196. Shmakov, A.; Shvartsberg, V.; Korobeinichev, O.; Beach, M.; Hu, T.; Morgan, T., Structure of a freely propagating rich CH₄/air flame containing triphenylphosphine oxide and hexabromocyclododecane. *Combustion and flame* **2007**, *149* (4), 384-391.
197. Liang, S.; Hemberger, P.; Neisius, N. M.; Bodi, A.; Grützmacher, H.; Levalois-Grützmacher, J.; Gaan, S., Elucidating the Thermal Decomposition of Dimethyl Methylphosphonate by Vacuum Ultraviolet (VUV) Photoionization: Pathways to the PO Radical, a Key Species in Flame-Retardant Mechanisms. *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21* (3), 1073-1080.
198. Hartlieb, A. T.; Atakan, B.; Kohse-Höinghaus, K., Effects of a sampling quartz nozzle on the flame structure of a fuel-rich low-pressure propene flame. *Combustion and Flame* **2000**, *121* (4), 610-624.

-
199. Kohse-Höinghaus, K.; Schocker, A.; Kasper, T.; Kamphus, M.; Brockhinke, A., Combination of laser-and mass-spectroscopic techniques for the investigation of fuel-rich flames. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2005**, *219* (5), 583-599.
200. Kohse-Höinghaus, K., Combustion in the future: The importance of chemistry. *Proceedings of the Combustion Institute* **2020**.
201. Ahlmann, M. D.; Dittrich, U. D.; Döring, M. P. D.; Just, B. D.; Keller, H. D.; Storzer, U. D. New phosphinate complex useful as flame protective agent for polyester, polyamide and epoxide resin and their manufactured products. DE102004049614A1, 2006.
202. Burk, B. Entwicklung neuer Flammenschutzmittel basierend auf Derivaten des 9,10-Dihydro-10-oxaphosphaphenanthren-10-oxids. Dissertation, Ruprechts-Karl-Universität Heidelberg, 2016.
203. Shannon, R. D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography* **1976**, *32* (5), 751-767.
204. Brow, R. K.; Phifer, C. C.; Turner, G. L.; Kirkpatrick, R. J., Cation Effects on ³¹P MAS NMR Chemical Shifts of Metaphosphate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **1991**, *74* (6), 1287-1290.
205. Balabanovich, A. I.; Pospiech, D.; Häußler, L.; Harnisch, C.; Döring, M., Pyrolysis behavior of phosphorus polyesters. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2009**, *86* (1), 99-107.
206. Brehme, S.; Schartel, B.; Goebbels, J.; Fischer, O.; Pospiech, D.; Bykov, Y.; Döring, M., Phosphorus polyester versus aluminium phosphinate in poly (butylene terephthalate)(PBT): flame retardancy performance and mechanisms. *Polymer Degradation and Stability* **2011**, *96* (5), 875-884.
207. Schäfer, A.; Seibold, S.; Lohstroh, W.; Walter, O.; Döring, M., Synthesis and properties of flame-retardant epoxy resins based on DOPO and one of its analog DPPO. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *105* (2), 685-696.
208. Perret, B.; Schartel, B.; Stöß, K.; Ciesielski, M.; Diederichs, J.; Döring, M.; Krämer, J.; Altstädt, V., Novel DOPO-based flame retardants in high-performance carbon fibre epoxy composites for aviation. *European Polymer Journal* **2011**, *47* (5), 1081-1089.
209. Ma, B.; Lii, J.-H.; Schaefer, H. F.; Allinger, N. L., Systematic comparison of experimental, quantum mechanical, and molecular mechanical bond lengths for organic molecules. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (21), 8763-8769.
210. Eichhorn, J., Synergism of free radical initiators with self-extinguishing additives in vinyl aromatic polymers. *Journal of Applied Polymer Science* **1964**, *8* (6), 2497-2524.
211. Braun, U.; Bahr, H.; Schartel, B., Fire retardancy effect of aluminium phosphinate and melamine polyphosphate in glass fibre reinforced polyamide 6. In *e-Polymers*, 2010; Vol. 10.

-
212. Gaan, S.; Sun, G.; Hutches, K.; Engelhard, M. H., Effect of nitrogen additives on flame retardant action of tributyl phosphate: phosphorus–nitrogen synergism. *Polymer Degradation and Stability* **2008**, *93* (1), 99-108.
213. Cates, L. A., Phosphorus-Nitrogen Compounds. VII. 1, 2 Urea, Aziridinecarboxamide, and Semicarbazide Derivatives. *Journal of medicinal chemistry* **1967**, *10* (5), 924-927.
214. Form, G.; Raper, E.; Downie, T., The crystal and molecular structure of 2-mercaptobenzimidazole. *Acta Crystallogr. B* **1976**, *32* (2), 345-348.
215. Chesick, J. P.; Donohue, J., The molecular and crystal structure of 2-mercaptobenzothiazole. *Acta Crystallogr. B* **1971**, *27* (7), 1441-1444.
216. Janiak, C., A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, (21), 3885-3896.
217. Nishio, M.; Hirota, M.; Umezawa, Y., *The CH/ π interaction: evidence, nature, and consequences*. John Wiley & Sons: 1998; Vol. 21.
218. Neumann, T. Synthese von Flammenschutzmitteln für PET auf Thioharnstoffbasis. Bachelor-Thesis, TU Darmstadt, 2019.
219. Pfaendner, R.; Mazurowski, M. Verwendung von organischen oxyimidsalzen als flammenschutzmittel, flammengeschützte kunststoffzusammensetzung, verfahren zu ihrer herstellung sowie formteil, lack oder beschichtung. WO2016042043A1, 2016.
220. Schweitzer, J. W. K. Vinyl aromatic polymers stabilized with oximes. US2911385A, 1959.
221. Malval, J.-P.; Morlet-Savary, F.; Allonas, X.; Fouassier, J.-P.; Suzuki, S.; Takahara, S.; Yamaoka, T., On the cleavage process of the N-trifluoromethylsulfonyloxy-1,8-naphthalimide photoacid generator. *Chemical Physics Letters* **2007**, *443* (4), 323-327.
222. Westphal, E. Phthslimidoxim als Baustein für polymere Flammenschutzmittel. TU Darmstadt, 2019.
223. Pfaendner, R.; Driever, T.; Leipold, A.; Metzsch-Zilligen, E. Halogen-free Sulphonic acid esters and/or sulphylic acid esters as flame protection agents, flame protection synergists, and radical generators in plastics. WO2019020699A1, 2017.
224. Baumunk, A. Synthese von Radikalbildnern als Flammenschutzmittel für Epoxidharze. Bachelor-Thesis, TU Darmstadt, 2019.
225. Huang, K.; Yao, Q., Rigid and steric hindering bisphosphate flame retardants for polycarbonate. *Polymer Degradation and Stability* **2015**, *113* (Supplement C), 86-94.
226. Zhan, Z.-S.; Wang, H.; Ding, L.-P.; Dong, C.-M.; Sun, C.-Y., *3,9-Dichloro-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecane-3,9-dione*. 2010; Vol. 66, p o3026.
227. Crystal structure of 3,9-diphenoxy-2,4,8,10-tetraoxa-3,9diphosphaspiro[5.5] undecane-3,9-dioxide, C17H18O8P2. In *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 1994; Vol. 209, p 558.

228. Geise, H. J., The conformation of non-aromatic ring compounds. Part 37: The Crystal Structure of 2-Oxo-2-phenoxy-1,3,2-dioxaphosphorinane. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1967**, 86 (4), 362-370.
229. Bifulco, A.; Parida, D.; Salmeia, K. A.; Lehner, S.; Stämpfli, R.; Markus, H.; Malucelli, G.; Branda, F.; Gaan, S., Improving flame retardancy of in-situ silica-epoxy nanocomposites cured with aliphatic hardener: Combined effect of DOPO-based flame-retardant and melamine. *Composites Part C: Open Access* **2020**, 2, 100022.
230. De, A. M. R.; Fritz, D., Photographic materials and method of producing the same. Google Patents: 1960.
231. Choi, J.-H.; Kim, J.-H.; Mi, D.; Lee, S. Y.; Oh, H.-Y.; Lee, K.-H.; Kim, M.-S.; Yang, J.-H.; Hwang, D.-H., Organic Electro-Phosphorescent Devices Using 2, 4, 6-Triphenothiazino-1, 3, 5-Triazine as a Host Material. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2010**, 530 (1), 24/[180]-29/[185].
232. Thurston, J. T.; Dudley, J. R.; Kaiser, D. W.; Hechenbleikner, I.; Schaefer, F. C.; Holm-Hansen, D., Cyanuric chloride derivatives. I. Aminochloro-s-triazines. *Journal of the American Chemical Society* **1951**, 73 (7), 2981-2983.
233. Mosher, H. S.; Whitmore, F. C., Heterocyclic Basic Compounds. II. Aminoalkylamino-s-triazines¹. *Journal of the American Chemical Society* **1945**, 67 (4), 662-664.
234. Hewertson, W.; Shaw, R.; Smith, B., 313. 1, 3, 5-Triazines. Part III. Arbuzov reactions of chlorotriazines. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1963**, 1670-1675.
235. Mahler, J. Melaminfarbstoff-Harze und Triazinfarbstoff-Systeme für optische Anwendungen. 1998.
236. Fierz-David, H. E.; Matter, M., Azo and Anthraquinonoid Dyes containing the Cyanuric Ring. *Journal of the Society of Dyers and Colourists* **1937**, 53 (11), 424-436.
237. Rothmund, S.; Teasdale, I., Preparation of polyphosphazenes: a tutorial review. *Chemical Society Reviews* **2016**, 45 (19), 5200-5215.
238. Wilfert, S.; Iturmendi, A.; Schoefberger, W.; Kryeziu, K.; Heffeter, P.; Berger, W.; Brüggemann, O.; Teasdale, I., Water-soluble, biocompatible polyphosphazenes with controllable and pH-promoted degradation behavior. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2014**, 52 (2), 287-294.
239. He, C.; Shi, S.; Wang, D.; Helms, B. A.; Russell, T. P., Poly (oxime-ester) Vitrimers with Catalyst-Free Bond Exchange. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, 141 (35), 13753-13757.
240. Davidson, D.; Newman, P., The Occurrence of Anhydrides in the Pyrolysis of Monocarboxylic Acids¹. *Journal of the American Chemical Society* **1952**, 74 (6), 1515-1516.

-
241. Ariffin, H.; Nishida, H.; Shirai, Y.; Hassan, M. A., Anhydride production as an additional mechanism of poly (3-hydroxybutyrate) pyrolysis. *Journal of applied polymer science* **2009**, *111* (1), 323-328.
242. Levchik, S. V.; Weil, E. D., Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins—a review of the recent literature. *Polym. Int.* **2004**, *53* (12), 1901-1929.
243. Saeidian, H.; Babri, M.; Mirjafary, Z.; Naseri, M. T.; Sarabadani, M.; Ashrafi, D.; Faraz, S. S. M., Fragmentation mechanisms in mass spectrometry of Chemical Weapons Convention related spiro alkylphosphonates and alkylidioxaphosphinane oxides. *International Journal of Mass Spectrometry* **2014**, *369*, 59-70.
244. Daniela Goedderz, L. W., Claudia Fasel, Ralf Riedel, Manfred Döring In *Phosphorus containing flame retardants for different polymers and their mode of action regarding key species in flame retardancy*, FRPM 2019, Turku, Turku, 2019.
245. Incarnato, L.; Scarfato, P.; Di Maio, L.; Acierno, D., Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion. *Polymer* **2000**, *41* (18), 6825-6831.
246. Leung, S. N.; Wong, A.; Park, C. B.; Zong, J. H., Ideal surface geometries of nucleating agents to enhance cell nucleation in polymeric foaming processes. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *108* (6), 3997-4003.
247. Colton, J. S.; Suh, N. P., The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part II: Experimental results and discussion. *Polymer Engineering & Science* **1987**, *27* (7), 493-499.
248. Yang, H.-H.; Han, C. D., The effect of nucleating agents on the foam extrusion characteristics. *Journal of Applied Polymer Science* **1984**, *29* (12), 4465-4470.
249. Santo, L.; Bellisario, D.; Quadrini, F., Shape memory behavior of pet foams. *Polymers* **2018**, *10* (2), 115.
250. Müller, P.; ScharTEL, B., Melamine poly(metal phosphates) as flame retardant in epoxy resin: Performance, modes of action, and synergy. *Journal of Applied Polymer Science* **2016**, *133* (24), n/a-n/a.
251. Bethke, C.; Weber, L.; Goedderz, D.; Standau, T.; Döring, M.; Altstädt, V., Fire behavior of flame retarded sandwich structures containing PET foam cores and epoxy face sheets. *Polymer Composites* **2020**.
252. Tang, S.; Wachtendorf, V.; Klack, P.; Qian, L.; Dong, Y.; ScharTEL, B., Enhanced flame-retardant effect of a montmorillonite/phosphaphenanthrene compound in an epoxy thermoset. *RSC advances* **2017**, *7* (2), 720-728.
253. Rabe, S.; Chuenban, Y.; ScharTEL, B., Exploring the modes of action of phosphorus-based flame retardants in polymeric systems. *Materials* **2017**, *10* (5), 455.

-
254. Georlette, P., Applications of halogen flame retardants. *Fire retardant materials* **2001**, 264-292.
255. Brøndsted, P.; Lilholt, H.; Lystrup, A., Composite materials for wind power turbine blades. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2005**, *35*, 505-538.
256. Köser, J.; Becker, L. G.; Goßmann, A.-K.; Böhm, B.; Dreizler, A., Investigation of ignition and volatile combustion of single coal particles within oxygen-enriched atmospheres using high-speed OH-PLIF. *Proceedings of the Combustion Institute* **2017**, *36* (2), 2103-2111.
257. Wang, B.; Xu, F.; Zong, P.; Zhang, J.; Tian, Y.; Qiao, Y., Effects of heating rate on fast pyrolysis behavior and product distribution of Jerusalem artichoke stalk by using TG-FTIR and Py-GC/MS. *Renewable energy* **2019**, *132*, 486-496.
258. Osawa, Z.; Kuroda, H.; Kobayashi, Y., Luminescence emission of isotactic polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* **1984**, *29* (9), 2843-2849.
259. METz, G.; Wu, X.; Smith, S. O., Ramped-amplitude cross polarization in magic-angle-spinning NMR. *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **1994**, *110* (2), 219-227.
260. Bennett, A. E.; Rienstra, C. M.; Auger, M.; Lakshmi, K.; Griffin, R. G., Heteronuclear decoupling in rotating solids. *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *103* (16), 6951-6958.
261. Goedderz, D.; Schäfer, T.; Klitsch, J.; Weber, L.; Weber, B.; Fuhr, O.; Buntkowsky, G.; Schönberger, F.; Döring, M., Coordination Compounds of 9, 10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-Oxide (DOPO) Ligands: Extremely High Thermostability and Ligand Oxidation in the Solid State. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2020**, *2020* (25), 2444-2456.
262. Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A.; Puschmann, H., OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography* **2009**, *42* (2), 339-341.
263. Sheldrick, G. M., A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* **2008**, *64* (1), 112-122.
264. Sheldrick, G. M., Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry* **2015**, *71* (1), 3-8.
265. ISO 5660-1: Reaction-to-fire tests - Heat release, smoke production and mass loss rate Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method). Organization, I. S., Ed. 2002.
266. Hamama, W., Behaviour of 2, 3-dihydro-1H-benzo [d] imidazole-2-thione towards amines under Mannich-type condition. *Journal of Chemical Research* **2000**, *2000* (6), 269-271.
267. Sag, J.; Kukla, P.; Goedderz, D.; Roch, H.; Kabasci, S.; Döring, M.; Schönberger, F., Synthesis of Novel Polymeric Acrylate-Based Flame Retardants Containing Two Phosphorus Groups in Different Chemical Environments and Their Influence on the Flammability of Poly (Lactic Acid). *Polymers* **2020**, *12* (4), 778.

7. Anhang

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Brandursachenstatistik im Jahr 2019 in Deutschland (Datenquelle: IFS ² , links) und Tote durch Rauch und Feuer in Deutschland und den USA (Datenquelle: WHO ³⁻⁵ , rechts).....	3
Abbildung 2 Schaumstrukturen mit offenzelliger (links) und geschlossenzelliger (rechts) Struktur. ⁴⁰	9
Abbildung 3 Beispiele für Kettenverlängerer für PET.	11
Abbildung 4 Prozesse während eines Polymerbrandes mit potenziellen Eingriffspunkten von Flammenschutzmitteln (gestrichelte Pfeile). Mit ATH: Aluminiumtrihydroxid und MDH: Magnesiumdihydroxid. ⁶³	14
Abbildung 5 Strukturen einiger Radikalbildner, die als Flammenschutzmittel eingesetzt werden.....	19
Abbildung 6 Wichtigste Flammenschutzmittel für PET.	21
Abbildung 7 Schematischer Aufbau des Flugstromreaktors mit Partikelseeder und Flachflamme (a) sowie der Messaufbau mit dem Strahlengang des Lasers. ¹⁰⁷	27
Abbildung 8 Strukturen der Verbindungen $[\text{Zn}(\text{DOPO})_2]_n$, $[\text{Zn}(\text{DOPO-OH})_2]_n$, $[\text{Ca}(\text{DOPO})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ und $[\text{Ca}(\text{DOPO-OH})_2]$	31
Abbildung 9 Kristallstruktur von $[\text{Mg}(\text{DOPOX})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	32
Abbildung 10 Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{DOPO})_2(\text{NMI})_2]$ (a + b) mit hervorgehobenen Ebenen der aromatischen Ringe (c + d).	32
Abbildung 11 ³¹ P-NMR (links, in DMSO-d ₆ mit H ₂ PO ₄ als Standard) und ³¹ P CP MAS (mit H ₂ PO ₄ als Standard) Spektren der Komplexverbindungen.	34
Abbildung 12 Korrelation zwischen dem kationischen Potential der Komplexverbindungen mit der chemischen Verschiebung in Lösung (links) und im Festkörper (rechts).	35
Abbildung 13 TGA von verschiedenen Metallphosphinaten und -phosphonaten von 35-700 °C bei 10 K/min unter Stickstoff- (links) und Luftatmosphäre (rechts).....	36
Abbildung 14 ³¹ P CP MAS Spektren der thermische behandelten Komplexverbindungen (600 °C) (links) und der korrespondierenden Phosphate Mg ₃ (PO ₄) ₂ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ und Zn ₃ (PO ₄) ₂ (rechts).	37
Abbildung 15 ¹³ C CP MAS von $[\text{Zn}(\text{DOPO})_2(\text{NMI})_2]$ nach der thermischen Behandlung bei 600 °C.	38
Abbildung 16 TDMS-Diagramme von $[\text{Ca}(\text{DOPO})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (a), $[\text{Mg}(\text{DOPO})_2]$ (b), $[\text{Zn}(\text{DOPO})_2]_n$ (c) und $[\text{Zn}(\text{DOPO})_2(\text{NMI})_2]$ (d) im Temperaturbereich 40-400 °C mit einer Heizrate von 25 K/min unter Vakuum.....	39
Abbildung 17 TDMS-Diagramme von $[\text{Ca}(\text{DOPO-OH})_2]$ (a), $[\text{Mg}(\text{DOPO-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ (b) und $[\text{Zn}(\text{DOPO-OH})_2]_n$ (c) im Temperaturbereich 40-400 °C mit einer Heizrate von 25 K/min unter Vakuum.....	40
Abbildung 18 Fragmente, die aus der Zersetzung von DOPO und DOPO-Derivaten entstehen.	40
Abbildung 19 ³¹ P NMR-Spektrum aus der Reaktionslösung von DOPOMBT1/DOPOMBT2 nach 0 min, 5 min, 2 h und 24 h in CDCl ₃	42
Abbildung 20 ³¹ P NMR-Spektrum aus der Reaktionslösung von DOPO-MBI nach 1 h und 2 h in CDCl ₃	43
Abbildung 21 Kristallstruktur von DOPO-MBI mit einem Chloroform-Molekül pro Elementarzelle (a) und mit eingezeichneten Winkeln der Ringebenen zueinander (b). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.....	43
Abbildung 22 Harnstoff- und Thioharnstoff-Derivate MBIF-Ph ₂ PO, DOPO-DMU und DOPO-DMTU.	45
Abbildung 23 TGA von MBIF-Ph ₂ PO von 35-700 °C bei 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.	45
Abbildung 24 Kristallstruktur von DMGPh ₂ PO in der Elementarzelle (a) und mit hervorgehobenen Winkeln und Abständen der Ringebenen zueinander (b). Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht wegen ausgeblendet. In b wurden die Chloroform-Moleküle ausgeblendet.....	48

Abbildung 25 Kristallstruktur von DMGDOPO (a) mit hervorgehobenen Ebenen der aromatischen Ringe innerhalb einer DOPO-Einheit (a) und zwischen zwei DOPO-Einheiten in einem Molekül (c). Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht wegen ausgeblendet.	49
Abbildung 26 Kristallstruktur von AODOPO (a) mit hervorgehobenen Ebenen der aromatischen Ringe innerhalb einer DOPO-Einheit (a) und zwischen zwei DOPO-Einheiten in einem Molekül (c). Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht wegen ausgeblendet.	49
Abbildung 27 Kristallstruktur von DMGPh ₂ PO ₃ (a) und mit hervorgehobenen Winkeln und Abständen der innerhalb (b) der Ringebenen und zueinander (c). Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht wegen ausgeblendet.	50
Abbildung 28 Vergleich der Torsionswinkel in der Dimethylglyoxim-Einheit des DMGPh ₂ PO (a), DMGDOPO (b) und DMGPh ₂ PO ₃ (c). Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht wegen ausgeblendet.	51
Abbildung 29 TGA von verschiedenen Oximen (AOPh ₂ PO ₃ , AODOPO, AOPh ₂ PO, DMGPh ₂ PO ₃ , DMGDOPO, DMGPh ₂ PO) von 35-700 °C bei 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.	52
Abbildung 30 Literaturbekanntes Flammschutzmittel PSMP.	54
Abbildung 31 TGA von verschiedenen phosphorhaltigen Flammschutzmitteln (PSMP, SPDPP, SPDPO, DOP) von 35-700 °C bei 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.	55
Abbildung 32 Kristallstruktur von SPDPP (a) sowie der eingezeichneten Ebenen der Ringstrukturen (b, c). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.	56
Abbildung 33 Kristallstruktur von DOP (a) mit hervorgehobenen Ebenen der aromatischen Ringe (b) und ausgewählten Atomabständen (c) sowie Bindungswinkeln (d) im PEPA-Gerüst. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.	57
Abbildung 34 TGA von verschiedenen stickstoffhaltigen Flammschutzmitteln (CC-MBT, CC-PT und NOR-RF) von 35-600 °C bei 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.	60
Abbildung 35 PET Aqua76 (links) und PET BISNEINEX (rechts) während der Brandprüfung UL94-V in der Brennkammer.	61
Abbildung 36 Hitzefreisetzungskurven verschiedener PET-Typen (links) sowie Vergleich der Daten aus dem Cone-Kalorimeter verschiedener PET-Typen (rechts).	62
Abbildung 37 TGA-Kurve (oben links), DTG-Kurve (oben rechts) und DTA-Kurve (unten) von PET BISNEINEX, PET Aqua76 und PET Aqua76 + 0,3% CE. Die Messungen erfolgten unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min.	63
Abbildung 38 DTA-MS-Ergebnisse für PET BISNEINEX mit TIC (links) und den detektierten Massenfragmenten (rechts). Die Messung erfolgte von 35-600°C mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.	64
Abbildung 39 Detektierte Fragmente mittels DTA-MS bei der Probe PET BISNEINEX.	65
Abbildung 40 Integrierte Absorptionsbanden der detektierten Zersetzungsprodukte von PET BISNEINEX (links) sowie korrespondierendes 3D-FTIR-Spektrum. Die Messung erfolgte von 35-600°C mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.	66
Abbildung 41 Integrierte Absorptionsbanden der detektierten Zersetzungsprodukte von PET Aqua76 (links oben) und PET Aqua76 + 0,3% CE (links unten) sowie korrespondierende 3D-FTIR-Spektren (rechts). Die Messung erfolgte von 35-600°C mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.	67
Abbildung 42 Untersuchte Flammschutzmittel DEPZn, PPz und DOP.	67
Abbildung 43 TGA-Kurve (oben links), DTA-Kurve (oben rechts) und DTG-Kurve (unten) von DEPZn, PPz, DOP, PET BISNEINEX, PET + 10% DOP, PET + 10% DEPZn und PET + 10% PPz. Die Messungen erfolgten unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min.	69
Abbildung 44 DTA-MS-Ergebnisse für DOP (oben) und PET + 10% DOP (unten) mit TIC (links) und den detektierten Massenfragmenten (rechts). Die Messung erfolgte von 35-600°C mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.	70
Abbildung 45 Detektierte Fragmente mittels DTA-MS bei der Probe DOP.	70
Abbildung 46 Integrierte Absorptionsbanden der detektierten Zersetzungsprodukte von DOP (links oben) und PET + 10% DOP (links unten) sowie korrespondierende 3D-FTIR-Spektren (rechts).	

Die Messung erfolgte von 35-600°C mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.....	71
Abbildung 47 DTA-MS-Ergebnisse für DEPZn (links) und PET + 10% DEPZn (rechts). Die Messung erfolgte von 35-600°C mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.....	73
Abbildung 48 Detektierte Fragmente mittels DTA-MS bei der Probe DEPZn.....	73
Abbildung 49 Integrierte Absorptionsbanden der detektierten Zersetzungsprodukte von DEPZn (links oben) und PET + 10% DEPZn (links unten) sowie korrespondierende 3D-FTIR-Spektren (rechts). Die Messung erfolgte von 35-600°C mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.....	74
Abbildung 50 DTA-MS-Ergebnisse für PPz (oben) und PET + 10% PPz (unten) mit TIC (links) und den detektierten Massenfragmenten (rechts). Die Messung erfolgte von 35-600°C mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.....	76
Abbildung 51 Detektierte Fragmente mittels DTA-MS bei der Probe PPz.....	77
Abbildung 52 Integrierte Absorptionsbanden der detektierten Zersetzungsprodukte von PPz (links oben) und PET + 10% PPz (links unten) sowie korrespondierende 3D-FTIR-Spektren (rechts). Die Messung erfolgte von 35-600°C mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.....	77
Abbildung 53 Mittels TDMS detektierte Fragmente von AODOPO (oben), AOPh ₂ PO (mitte) und AOPh ₂ PO ₃ (unten).....	79
Abbildung 54 MS-Spektrum der ersten (links) und zweiten (rechts) Zersetzungsstufe von AOPh ₂ PO ₃	80
Abbildung 55 Massenspektren von AODOPO (a), AOPh ₂ PO (c) und AOPh ₂ PO ₃ (e) mit den korrespondierenden Thermodesorptionsdiagrammen (b, d, f). Die Proben wurden im Vakuum mit einer Heizrate von 25 K/min im Temperaturbereich von 40-400°C gemessen.	81
Abbildung 56 Mittels TDMS detektierte Fragmente von DMGDOPO (oben), DMGPh ₂ PO (mitte) und DMGPh ₂ PO ₃ (unten).....	82
Abbildung 57 Massenspektren von DMGDOPO (a), DMGPh ₂ PO (c) und DMGPh ₂ PO ₃ (e) mit den korrespondierenden Thermodesorptionsdiagrammen (b, d, f). Die Proben wurden im Vakuum mit einer Heizrate von 25 K/min im Temperaturbereich von 40-400°C gemessen.	83
Abbildung 58 MS-Spektrum der ersten (links) und zweiten (rechts) Zersetzungsstufe von DMGPh ₂ PO ₃	84
Abbildung 59 Detektierte Fragmente aus der Zersetzung von D.E.N. 438 im TDMS.....	85
Abbildung 60 Massenspektrum von D.E.N. 438 mit korrespondierendem TIC. Die Messungen wurden von 40-400°C mit einer Heizrate von 25°C/min durchgeführt.	86
Abbildung 61 UL94-Probe von D.E.N. 438 vor (links) und nach (rechts) dem UL94-Vertikalbrandtest. Die Fotos wurden von Adrian Baumunk aufgenommen und sind in abgewandelter Form in seiner Bachelorarbeit ²²⁴ veröffentlicht.....	86
Abbildung 62 Massenspektren von 1,5% P in D.E.N. 438/DICY/Fenuron der Proben AODOPO (a), AOPh ₂ PO (c), DMGDOPO (e) und DMGPh ₂ PO (g) mit den korrespondierenden Thermodesorptionsdiagrammen (b, d, f,h). Die Proben wurden im Vakuum mit einer Heizrate von 25 K/min im Temperaturbereich von 40-400°C gemessen.	87
Abbildung 63 Detektierte Fragmente mittels TDMS bei der Probe PET BISNEINEX®.....	88
Abbildung 64 Detektierte Fragmente mittels TDMS bei der Probe MBIFPh ₂ PO.....	88
Abbildung 65 Massenspektren der Proben PET (a), MBIFPh ₂ PO (c) und PET + 10% MBIFPh ₂ PO (e) mit den korrespondierenden Thermodesorptionsdiagrammen (b, d, f). Die Proben wurden im Vakuum mit einer Heizrate von 25 K/min im Temperaturbereich von 40-400°C gemessen.	89
Abbildung 66 Gemessene Kraft im Mikroextruder bei der Kreislaufführung von 10 min für die Proben PET (links), PET + 5% MBIFPh ₂ PO (mitte) und PET + 10% MBIFPh ₂ O (rechts).	90
Abbildung 67 Verwendete Flammenschutzmittel PSMP, SPDPDOM, SPDPP und NOR-RF.	91
Abbildung 68 TGA der reinen Flammenschutzmittel PSMP, SPDPP, SPDPDOM und NOR-RF unter Stickstoffatmosphäre (links) und Luft (rechts). Die Messungen wurden mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. ¹⁶⁰	93

Abbildung 69 TGA-Kurven der hergestellten Formulierungen mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre (oben links). Die anderen Graphen zeigen ausgewählte Kurven aus Gründen der Übersichtlichkeit. ¹⁶⁰	95
Abbildung 70 Massenspektrum über den gesamten Messzeitraum (links) und dazugehöriges TDMS-Diagramm (rechts) von NOR-RF. Die Probe wurde unter Vakuum mit einer Heizrate von 25 K/min gemessen. ¹⁶⁰	96
Abbildung 71 Integrierte Absorptionsbanden von CO ₂ (Absorptionsbanden: 2378-2302 cm ⁻¹) aus den TGA-FTIR-Messungen (links) und dazugehöriges 3D-FTIR-Spektrum von PET + 5% NOR-RF (rechts). ¹⁶⁰	97
Abbildung 72 TGA-MS-Kurven von 10%PSMP (oben links), 10% SPDPP (oben rechts), 10% SPDPO (unten links) in PET sowie PET (unten rechts) inklusive der Korrekturlinien (0). Die Messungen wurden mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.	98
Abbildung 73 Massenspektrum über den gesamten Messzeitraum (links) und dazugehöriges TDMS-Diagramm (rechts) von PET (a,b), SPDPO (b,c) und PET + 10% SPDPO (e,f). Die Probe wurde unter Vakuum mit einer Heizrate von 25 K/min gemessen.....	100
Abbildung 74 Gemessene Kraft im Mikroextruder bei der Kreislaufführung von 10 min für die Proben PET (links) und PET + 10% SPDPO (rechts).....	101
Abbildung 75 Hitzefreisetzungskurven der PET-Formulierungen (oben links) mit ausgewählten Ausschnitten oben rechts, unten links und unten rechts. Die Proben wurden mit 35 kW/m ² bestrahlt und waren 2 mm dick. ¹⁶⁰	103
Abbildung 76 Hitzefreisetzungskurven von PET und PET + 10% MBIF-Ph ₂ PO. Die Proben wurden mit 35 kW/m ² bestrahlt und waren 2 mm dick.	105
Abbildung 77 Verwendete handelsübliche Flammenschutzmittel für PET-Schäume.	108
Abbildung 78 REM-Aufnahmen des PET-Schaumes CE-PET V1 mit 0,25 wt% PMDA direkt nach der Extrusion (a), nach der Kalibrierung in 90°C-Richtung (b) und 0°C-Richtung (c). ²⁵	109
Abbildung 79 REM-Aufnahmen der Schaummorphologien von PET-Schäumen ohne Flammenschutzmittel mit 0,25 wt% PMDA (links, CE-PET V1) und 0,33 wt% PMDA (CE-PET V2, rechts). ²⁵	110
Abbildung 80 Molekulargewichtsverteilung der verschiedenen PET-Schäume ohne Flammenschutzmittel. ²⁵	111
Abbildung 81 Molekulargewichtsverteilung der PET-Schäume mit kommerziellen Flammenschutzmitteln. KD bezeichnet einen kommerziell erhältlichen flammgeschützten PET-Schaum. ²⁵	112
Abbildung 82 REM-Aufnahmen der PET-Schäume vor dem Kalibrierungsprozess in 0°C Extrusionsrichtung. 5 wt% DEPZn + 0,35 wt% PMDA (a), 5 wt% HFR + 0,25 wt% PMDA (b), 2 wt% DOP + 0,35 wt% PMDA (c), 3 wt% PSMP + 0,35 wt% PMDA (d) und 2 wt% PSMP + 0,4 wt% PMDA (e). ²⁵	113
Abbildung 83 Hitzefreisetzungskurven von geschäumten (links) und nicht geschäumten (rechts) PET-Proben mit 35 kW/m ² und Proben-Geometrien von 100 mm x 100 mm x 10 mm (Schäume) und 100 mm x 100 mm x 2 mm (nicht geschäumte Proben). ²⁵	115
Abbildung 84 Beispielhafte Kompressionskurve in 0° und 90° Extrusionsrichtung eines Schaumes (5 wt% DEPZn) (oben links). Biege-E-Modul E _{Bδ} und Bruchspannung σ _{Bδ} in 90° Extrusionsrichtung des Dreipunktbiegetests (oben rechts). Normiertes Kompressionsmodul (unten links) und normierte Zugspannung bei 10% Dehnung bei Proben in 0° und 90° Extrusionsrichtung (unten rechts). ²⁵	119
Abbildung 85 Hitzefreisetzungskurven (links) der Harzsysteme mit und ohne Glasfasern sowie mit und ohne Flammenschutzmittel DEPAL mit direktem Vergleich aller Werte (rechts). ²⁵¹	121
Abbildung 86 Hitzefreisetzungskurven der Sandwich-Verbundwerkstoffe mit flammgeschützten glasfaserverstärkten Harzdeckschichten (links) und ohne Flammenschutz in den glasfaserverstärkten Deckschichten (rechts). ²⁵¹	125
Abbildung 87 Gegenüberstellung der Cone-Kalorimetrie-Ergebnisse der Sandwich-Verbundmaterialien mit nR = 100% und keinem Flammenschutzmittel in der Harzdeckschicht	

(links) und der Gesamteinfluss der Flammenschutzmittel aus Deckschicht und Schaumkern (rechts). ²⁵¹	127
Abbildung 88 Vergleich der TIV-Werte aller Sandwich-Verbundmaterialien mit Flammenschutzmittel in der Harzdeckschicht und im Schaumkern. Hierbei sind in den grau eingefärbten Balken die massenkorigierten Werte berücksichtigt. ²⁵¹	128
Abbildung 89 Verwendete Flammenschutzmittel PSMP und SPDPP.	129
Abbildung 90 Lichtmikroskopieaufnahmen der PP-Partikel ohne (links), mit 10% PSMP (mitte) und 10% SPDPP (rechts). ¹⁰⁷	130
Abbildung 91 Verwendete kombinierte Messmethoden zur Analyse der Gasphase während eines Verbrennungsprozesses und der Zersetzungsprodukte. ¹⁰⁷	130
Abbildung 92 Thermogravimetrische Analyse mit der 1. Ableitung (DTG, links) und DTA-Kurve (rechts) der reinen Flammenschutzmittel PSMP und SPDPP sowie reinem PP und PP + 10% PSMP und PP + 10% SPDPP. Die Messungen erfolgten mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.	131
Abbildung 93 Massenspektren von PP (a), PSMP (c), PP + 10% PSMP (e), SPDPP (g) und PP + 10% SPDPP (i) mit den korrespondierenden Thermodesorptionsdiagrammen (b, d, f, h, j). Die Proben wurden im Vakuum mit einer Heizrate von 25 K/min im Temperaturbereich von 40-400°C gemessen. ¹⁰⁷	134
Abbildung 94 TIC der Proben PSMP (oben links), PP + 10% PSMP (oben rechts), SPDPP (unten links) und PP + 10% SPDPP (unten rechts). ¹⁰⁷	135
Abbildung 95 TG-FTIR Ergebnisse von reinem PP (a), PSMP (b), PP + 10% PSMP (c + d), PP + 10% SPDPP (e + f) und SPDPP (g) sowie der TGA-Kurven der betrachteten Proben im direkten Vergleich (h). Die Messungen erfolgten mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre. ¹⁰⁷	137
Abbildung 96 3D-FTIR-Diagramme von reinem PP (a), reinem PSMP (b), PP + 10% PSMP (c), PP + 10% SPDPP (d) und SPDPP (e). Die Messungen erfolgten mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre. ¹⁰⁷	137
Abbildung 97 Massenspektren von PP mit einer Heizrate von 25 K/min (links) und 125 K/min (rechts).	138
Abbildung 98 Rohbild des OH-PLIF-Signals des PP-Partikels aus dem oberen Bildfeld. Auf der rechten Seite sind die gemittelten Signale für jeden Radius ohne Schatten dargestellt (a) mit dem entsprechenden normierten radialen Intensitätsprofile des OH-Signals dargestellt (rote Linie, b). Off-resonante Messung des PP-Partikels (Rohbild) mit Photolumineszenz des PP und dessen Zersetzungsprodukten (c) sowie das zugehörige radiale Intensitätsprofil (d). ¹⁰⁷	139
Abbildung 99 Normiertes OH-PLIF-Signal von reinem PP (a, b, c) und PP + 10% PSMP (g, h, i) für drei verschiedene Abstände zur Flamme mit den entsprechenden Radialintensitätskurven (d, e, f, j, k, l). ¹⁰⁷	141
Abbildung 100 Radius der maximalen Reaktivitätsrate für alle analysierten Partikel aufgetragen gegen den Abstand zur Brennerflamme z (a). Normierte maximale OH-Signale in der Diffusionsflamme der beiden Formulierungen PP und PP + 10% PSMP hinsichtlich der Höhe über dem Brenner (b). ¹⁰⁷	142
Abbildung 101 HRR-Kurve von PP and PP + 10% PCO 910 mit einer Probendicke von 2 mm und einer Bestrahlungsstärke von 35 kW/m ² . ¹⁰⁷	142

Schemaverzeichnis

Schema 1 Herstellung von Polyethylenterephthalat über die Zwischenstufe BHET (blau) und anschließender Polykondensationsreaktion (grün) und Umesterung aus Dimethylterephthalat (rot). ¹⁸⁻²²	5
Schema 2 Zersetzungsreaktionen von PET (c) mit β -CH-Wasserstoffumlagerung (a) und Zersetzung unter Säure- oder Wassereinwirkung (b). ³⁶⁻³⁹	8
Schema 3 Allgemeines Schema des Polymerabbaus nach BOLLAND und GEE. ⁶⁵⁻⁶⁷	12
Schema 4 Endotherme Zersetzungsreaktion von ATH und MDH. ⁸⁹	16

Schema 5 Wirkungsweise von halogenhaltigen Flammschutzmitteln mit X = Cl, Br. ⁹¹	17
Schema 6 Allgemeiner Wirkungsmechanismus von phosphorhaltigen Flammschutzmitteln in der Gasphase (links) und thermischer Abbau von DOPO zu den entsprechenden Zersetzungsprodukten. ^{63, 76, 115}	18
Schema 7 Syntheserouten von [Zn(DOPO) ₂ (NMI) ₂], [Mg(DOPO) ₂] und [Mg(DOPO-OH) ₂].	30
Schema 8 Syntheseroute von DOPO-MBT1 und DOPO-MBT2.	41
Schema 9 Syntheseroute von DOPO-MBI.	42
Schema 10 Darstellung der Oxime AOPh ₂ PO ₃ , AODOPO und AOPh ₂ PO ausgehend von Acetonoxim. ²²⁴	46
Schema 11 Darstellung der Oxime DMGPh ₂ PO ₃ , DMGDOPO und DMGPh ₂ PO ausgehend von Dimethylglyoxim. ²²⁴	47
Schema 12 Syntheschema zur Darstellung von DOP, SPDPDOM und SPDPP.	54
Schema 13 Syntheseroute von CC-MBT, CC-AMBT und CC-PT.	59
Schema 14 Syntheseroute von NOR-RF. ¹³⁰	59
Schema 15 Härtingsbedingungen des Harzsystems D.E.N. 438/DICY/Fenuron.	84
Schema 16 Radikalisch verlaufender Zersetzungsmechanismus von 1,8-Naphthalimidestern nach MALVAL <i>et al.</i> . ^{160, 221}	96
Schema 17 Fragmentierungsmechanismus nach SAEIDIAN <i>et al.</i> ²⁴³ und SALMEIA <i>et al.</i> ¹⁵⁴ für SPDPDOM.	98
Schema 18 Fragmentierungsmechanismus nach SAEIDIAN <i>et al.</i> ²⁴³ und SALMEIA <i>et al.</i> ¹⁵⁴ für PSMP. ¹⁰⁷	132
Schema 19 Fragmentierungsmechanismus nach SAEIDIAN <i>et al.</i> ²⁴³ und SALMEIA <i>et al.</i> ¹⁵⁴ für SPDPP.	132

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 PET-Qualitäten mit entsprechenden Anwendungsbereichen. ¹⁵	6
Tabelle 2 Klassifizierungskriterien für den UL94-Vertikalbrandtest und den Einzelflammentest nach EN ISO 11925-2.	26
Tabelle 3 Bindungslängen und –winkel der Koordinationsverbindungen.	33
Tabelle 4 ³¹ P-NMR-Verschiebungen der Koordinationsverbindungen.	35
Tabelle 5 Thermische Eigenschaften der Koordinationsverbindungen unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min.	36
Tabelle 6 Thermische Eigenschaften der Koordinationsverbindungen unter Luftatmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min.	36
Tabelle 7 ³¹ P CP MAS Verschiebungen der Komplexverbindungen nach der thermischen Behandlung bei 600 °C sowie der Phosphate Mg ₃ (PO ₄) ₂ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ und Zn ₃ (PO ₄) ₂	37
Tabelle 8 Wichtigste Bindungslängen und –winkel der Verbindung DOPO-MBI.	44
Tabelle 9 Berechnete Phosphorgehalte der verschiedenen hergestellten Oxime.	47
Tabelle 10 Wichtigste Bindungslängen und –winkel der Oxime basierend auf Acetonoxim und Dimethylglyoxim.	51
Tabelle 11 Thermische Eigenschaften der Oxime.	53
Tabelle 12 TGA-Ergebnisse der phosphorhaltigen Flammschutzmittel von 35-700 °C bei 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.	55
Tabelle 13 Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von SPDPP und DOP.	57
Tabelle 14 TGA-Ergebnisse der stickstoffhaltigen Flammschutzmittel.	60
Tabelle 15 Cone-Kalorimeter Daten verschiedener PET-Typen.	61
Tabelle 16 Thermische Eigenschaften von PET BISNEINEX, PET Aqua76 und PET Aqua76 + 0,3% CE.	63
Tabelle 17 Peak-Temperaturen der DTA-MS-FTIR-Messungen für PET BISNEINEX.	64

Tabelle 18 Thermische Eigenschaften von DEPZn, PPz, DOPO-O-PEPA, PET BISNEINEX, PET + 10% DOPO-O-PEPA, PET + 10% DEPZn und PET + 10% PPz.	68
Tabelle 19 Peak-Temperaturen der DTA-MS-FTIR-Messungen für DOP und PET + 10% DOP.	71
Tabelle 20 Peak-Temperaturen der DTA-MS-FTIR-Messungen für DEPZn und PET + 10% DEPZn.	74
Tabelle 21 Peak-Temperaturen der DTA-MS-FTIR-Messungen für PPz und PET + 10% PPz.	78
Tabelle 22 Hergestellte Formulierungen in PET mit dem kalkulierten Phosphorgehalt.	91
Tabelle 23 Thermische Eigenschaften der Flammenschutzmittel und der hergestellten Formulierungen aus der DTA-Analyse unter Stickstoffatmosphäre.	93
Tabelle 24 Elementzusammensetzung der Formulierungen aus den REM-EDX-Messungen.	99
Tabelle 25 UL94-V Klassifizierung der Formulierungen in PET mit einer Probendicke von 1,6 mm.	101
Tabelle 26 Cone-Kalorimeter Ergebnisse der PET-Formulierungen mit einer Bestrahlung von 35 kW/m ² und einer Probendicke von 2 mm.	103
Tabelle 27 Cone-Kalorimeter Ergebnisse von PET und PET + 10% MBIF-Ph ₂ PO mit einer Bestrahlung von 35 kW/m ² und einer Probendicke von 2 mm.	105
Tabelle 28 Ergebnisse des UL94-Vertikalbrandtests der Oxime in D.E.N. 438/DICY/Fenuron.	106
Tabelle 29 Ergebnisse des UL94-Vertikalbrandtests in PET Aqua 76.	107
Tabelle 30 Berechnete Phosphor- und Bromgehalte der verwendeten Flammenschutzmittel.	108
Tabelle 31 Hergestellte PET-Schäume mit kommerziell erhältlichen Flammenschutzmitteln mit den Daten zu PMDA-Gehalt, Prozessdaten (T _{Düse} = Düsentemperatur), T _{Schmelze} = Schmelzetemperatur), p _{Düse} (Druck an der Düse), PDI und der Dichten der Schäume vor und nach der Kalibrierung durch eine Walze.	108
Tabelle 32 Schaumdichten und Schaumzellgrößen verschiedener PET-Schäume mit und ohne Flammenschutzmittel. Der CO ₂ -Gehalt war in allen Proben während des Prozesses konstant.	112
Tabelle 33 Daten der Cone-Kalorimetrie-Messungen der PET-Schäume (100 mm x 100 mm x 10 mm) und der nicht geschäumten PET-Proben (100 mm x 100 mm x 2 mm) mit 35 kW/m ²	114
Tabelle 34 Ergebnisse des Einzelflammentests nach EN ISO 11935-2 der flammgeschützten Schäume.	116
Tabelle 35 Ergebnisse der Druckprüfungen der Schäume nominal und dichtekorrigiert.	117
Tabelle 36 Ergebnisse des Dreipunktbiegetests der Schäume nominal und dichtekorrigiert.	117
Tabelle 37 Zusammensetzungen der Sandwichverbundmaterialien.	120
Tabelle 38 Ergebnisse der Cone-kalorimetrischen Untersuchung der Harzdeckschichten mit und ohne Glasfasern und mit und ohne Flammenschutzmittel (DEPAL). Die Bestrahlung wurde auf 35 kW/m ² eingestellt und die Probendicke betrug 13 mm.	122
Tabelle 39 Massenkorigierte THR und TSR der Harzdeckschichten. Die Bestrahlung wurde auf 35 kW/m ² eingestellt und die Probendicke betrug 13 mm.	122
Tabelle 40 Zusammensetzungen der Sandwich-Verbundwerkstoffe.	123
Tabelle 41 Ergebnisse der Cone-kalorimetrischen Untersuchung der Sandwich-Verbundwerkstoffe mit einer Bestrahlung von 35 kW/m ² und einer Probengröße von 100 mm x 100 mm x 13 mm.	124
Tabelle 42 Ergebnisse der massenkorigierten Cone-kalorimetrischen Untersuchung der Sandwich-Verbundwerkstoffe mit einer Bestrahlung von 35 kW/m ² und einer Probengröße von 100 mm x 100 mm x 13 mm.	126
Tabelle 43 Thermische Eigenschaften der Proben ermittelt durch simultane thermische Analyse (TGA-DTA). Die Proben wurden mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre gemessen.	131
Tabelle 44 Cone-Kalorimeter Ergebnisse der Formulierungen PP und PP + 10% PSMP mit einer Bestrahlung von 35 kW/m ² und einer Probengeometrie von 100 x 100 x 2 mm.	143
Tabelle 45 Kriterien für die Einteilung nach UL94-V.	150

Erklärungen laut Promotionsordnung

§8 Abs. 1 lit. c PromO

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d PromO

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 PromO

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 PromO

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt,

Daniela Goedderz