

# Entwicklung halogenfrei flammgeschützter Polyamide

Development of halogen-free flame-retarded polyamides



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

Dissertation

von M.Sc. Johannes Klitsch

Erstgutachter: Prof. Dr. Matthias Rehahn

Zweitgutachter: Prof. Dr. Rudolf Pfaendner

Darmstadt 2023

---

**Tag der Einreichung:**

30. März 2023

**Tag der mündlichen Prüfung:**

22. Mai 2023

Klitsch, Johannes (2023): Entwicklung halogenfrei flammgeschützter Polyamide  
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-240629

URL: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/24062>

Veröffentlicht unter: CC-BY-NC-ND 4.0 International

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

---

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn und Herrn Dr. Frank Schönberger in der Abteilung Synthese und Formulierung des Fraunhofer-Instituts für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF seit März 2018 angefertigt.

---

## Danksagung

---

Als Erstes möchte ich mich besonders bei Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn für die Betreuung dieser Arbeit sowie den produktiven und inspirierenden fachlichen Austausch bedanken. Darüber hinaus gilt mein besonderer Dank Prof. Dr. Rudolf Pfaendner sowie Prof. Dr. Manfred Döring, für die zahlreichen konstruktiven und anregenden Diskussionen im Rahmen der fachlichen Betreuung meines Projektes am Fraunhofer LBF. Bei Dr. Frank Schönberger möchte ich mich zutiefst für die herausragende Betreuung, die stetige Unterstützung sowie der tollen Arbeitsatmosphäre bedanken.

Besonderer Dank gilt der Firma L. Brüggemann GmbH & Co. KG zur Finanzierung des Projekts mit dem Fraunhofer-Institut LBF, in dessen Rahmen die vorliegende Dissertation angefertigt werden konnte. Bei Herrn Dr. Klaus Bergmann möchte ich mich besonders für das entgegengebrachte Vertrauen bedanken. Darüber hinaus möchte ich mich bei ihm und Dr. Matthias Bruch, Dr. Stefan Mark, Dr. Kristina Frädlich und Dr. Manuela Casutt für die herausragende Zusammenarbeit bedanken. Der fachliche und persönliche Austausch im Rahmen der Projekttreffen hat mir sehr große Freude bereitet und sorgte über den gesamten Zeitraum der Zusammenarbeit für eine tolle Arbeitsatmosphäre.

Meinen ehemaligen Kollegen des Fraunhofer-Institut LBF möchte ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre danken. Bei Antonio Martino, Bernd Dillmann und Harald Dörr möchte ich mich für die Durchführung der Technikumsversuche und den unterhaltsamen Austausch bedanken. Mein besonderer Dank geht an die besten Bürokollegen, die man sich nur wünschen kann: Dr. Jens Reuter und Dr. Daniela Goedderz. Neben dem exzellenten fachlichen Austausch habt ihr dafür gesorgt, dass ich mich an sehr viele lustige Momente während meiner Zeit am Fraunhofer-Institut LBF erinnern werde. Darüber hinaus haben besonders Dr. Michael Großhauser, Christopher Schultheis, Johannes Fischer, Lais Weber, Markus Olschewski, Lara Greiner, Patrick Siegmeyer, Eleni Tzeiranidou und Katja Klump dafür gesorgt, dass die Zeit am LBF voller freudvoller Momente gespickt war.

Mein größter Dank gilt jedoch den wichtigsten Personen in meinem Leben – ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Besonders meinen Eltern Gunda Klitsch und John Southard bin ich unendlich und auf ewig dankbar für die Unterstützung und den Rückhalt in allen Lebenslagen. Ihr habt mir immer Kraft und Mut gegeben und grundlegend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Darüber hinaus gilt mein besonderer Dank Barbara Waldkirch und Moritz Sauer. Für eure Unterstützung in dieser Phase meines Lebens werde ich euch für immer zutiefst dankbar sein.

Abschließend möchte ich meinen Freunden danken, die in allen Lebenslagen für mich da waren und stets für herausragende gemeinsame Momente gesorgt haben. Die gemeinsame Zeit hat mir sehr viel Ausgleich gebracht und Kraft gegeben, um alle Herausforderungen zu meistern. Danke euch!

### Publikationen:

Klitsch, J.; Pfaendner, R.; Fasel, C.; Schönberger, F., Mode of Action of Zn-DOPOx and Melamine Polyphosphate as Flame Retardants in Glass Fiber-Reinforced Polyamide 66. *Polymers* **2022**, *14*, 3709. <https://doi.org/10.3390/polym14183709>

Goedderz, D., Schäfer, T., Klitsch, J., Weber, L., Weber, B., Fuhr, O., Buntkowsky, G., Schönberger, F. and Döring, M. (2020), Coordination Compounds of 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-Oxide (DOPO) Ligands: Extremely High Thermostability and Ligand Oxidation in the Solid State. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2020: 2444-2456. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000269>

---

## Inhaltsverzeichnis

---

Inhaltsverzeichnis	vi
Abkürzungsverzeichnis	viii
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Brandverhalten von Polymeren	3
2.2 Wirkweisen von Flammenschutzmitteln in Polymeren	6
2.3 Flammenschutzmittelsysteme für glasfaserverstärktes PA 66	12
2.4 Abbau von PA 66 und Einfluss P-basierter Flammenschutzmittel	21
3 Motivation und Zielsetzung	29
4 Ergebnisse und Diskussion	30
4.1 Identifikation geeigneter Flammenschutzmittelsysteme mit Zn-DOPOx für PA 66GF	30
4.1.1 Ergebnisse der Formulierungen, basierend auf dem binären System Zn-DOPOx:MPP	30
4.1.2 Untersuchung des Einflusses von Co-Flammenschutzmitteln mit Zn-DOPOx:MPP	33
4.2 Untersuchung der Wirkweise von Zn-DOPOx:MPP in PA 66GF	42
4.2.1 Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Zn-DOPOx und MPP in PA 66GF	42
4.2.2 Thermische Stabilität der Flammenschutzmittel sowie Compounds	44
4.2.3 Untersuchung des thermischen Abbauverhaltens mittels TGA-DTA-MS-FTIR	48
4.2.4 Analyse von TGA-Rückständen zur Untersuchung der Festphase	65
4.2.5 REM-Analyse der Char-Schichten aus UL-94 V Tests	76
4.2.6 Untersuchung der Kombination aus Zn-DOPOx und MPP mittels <i>Cone</i> -Calorimetrie	80
4.2.7 Zusammenfassung des Flammenschutzmechanismus von Zn-DOPOx:MPP in PA 66GF	86
4.3 Einfluss und Unterschied der Zugabe von DEPAL bzw. DEPZn im System Zn-DOPOx:MPP	87
4.3.1 Thermische Stabilität der Flammenschutzmittel, Mischungen sowie Compounds	88
4.3.2 Einfluss verschiedener Metall-P-Salze auf die <i>Char</i> -Bildung mit MPP	95
4.3.3 Untersuchung der gasförmigen Zersetzungsprodukte mittels TGA-FTIR	100
4.3.4 <i>Cone</i> -Calorimetrie der ternären Systeme aus Zn-DOPOx:MPP:DEPAL bzw. DEPZn	105
4.3.5 Zusammenfassung der unterschiedlichen Wirkung von DEPAL bzw. DEPZn sowie Einfluss des MPP-Gehalts im ternären System mit Zn-DOPOx:MPP	114
5 Zusammenfassung und Ausblick	118
6 Experimenteller Teil	123
6.1 Verwendete Chemikalien und Materialien	123
6.2 Verarbeitungsmethoden	124
6.2.1 Herstellung von glasfaserverstärkter PA 66 <i>Compounds</i>	124
6.2.2 Herstellung von Prüfkörpern aus glasfaserverstärktem PA 66 mittels Spritzguss	124
6.3 Methoden zur Brandprüfung	125
6.3.1 UL-94 V Kleinbrennertest	125
6.3.2 <i>Cone</i> -Calorimetrie	126
6.4 Analysemethoden	128
6.4.1 ATR-FTIR-Spektroskopie	128
6.4.2 Thermogravimetrische Analyse (TGA)	128

---

6.4.3	TGA-DTA-MS-FTIR Analyse	128
6.4.4	TGA-FTIR-Analyse	129
6.4.5	Rasterelektronenmikroskop (REM)	129
6.4.6	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM-EDX)	130
	Literaturverzeichnis	131
	Anhang	137
	Abbildungsverzeichnis	139
	Schemataverzeichnis	142
	Tabellenverzeichnis	143

---

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

APP	Ammoniumpolyphosphat
at%	Atomprozent
BDE	Diphenylether
Br	Brom
Br-PS	Polybromiertes Polystyrol
BZ	Brandzeit
Cl	Chlor
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
d	Tag (engl. <i>day</i> )
DECA-BDE	Decabromdiphenylether
DEPAI	Aluminiumdiethylphosphinat
DEPZn	Zinktridiethylphosphinat
DOPO	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid
DPE	Dipentaerythritol
DS	Deformationsschwingung
DTA	Differenz-Thermoanalyse
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
FP	<i>Fingerprint</i>
FSM	Flammschutzmittel
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
g	Gramm
GF	Glasfasern
J	Joule
K	Kelvin
MC	Melamincyanurat
Mel <sup>+</sup>	Melamonium
min	Minuten
Mio.	Millionen
MPP	Melaminpolyphosphat
MS	Massenspektrometrie
n	Stoffmenge in mol
OH	Hydroxyl
PA	Polyamid



---

PBT	persistent, bioakkumulativ, toxisch
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
pHRR	<i>Peak of heat release rate</i>
PP	Polypropylen
QMID	<i>Quasi multiple ion detection</i>
REM	Rasterelektronenmikroskop
R <sub>i</sub>	Rückstand der Substanz i
RT	Raumtemperatur
T	Temperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THR	<i>Total heat release</i>
TML	<i>Total mass loss</i>
TSR	<i>Total smoke release</i>
TTI	<i>Time to ignition</i>
UL	<i>Underwriters Laboratories</i>
VS	Valenzschwingung
wt%	Gewichtsprozent

# 1 Einleitung

In der heutigen Zeit sind Kunststoffe ein elementarer Bestandteil der modernen Gesellschaft. Aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften im Hinblick auf die Verarbeitungs- und Formgebungsmöglichkeiten gegenüber klassischen Werkstoffen, wie Holz oder Metall, haben sie den Sektor der Massenfertigung maßgeblich geprägt. Zusätzlich sind bei vielen Kunststoffen die Rohstoffpreise deutlich geringer. Der weltweite Kunststoffbedarf steigt stetig, wobei die Produktion mittlerweile 390 Mio.-Tonnen übersteigt, wie in Abbildung 1 dargestellt.<sup>[1]</sup>

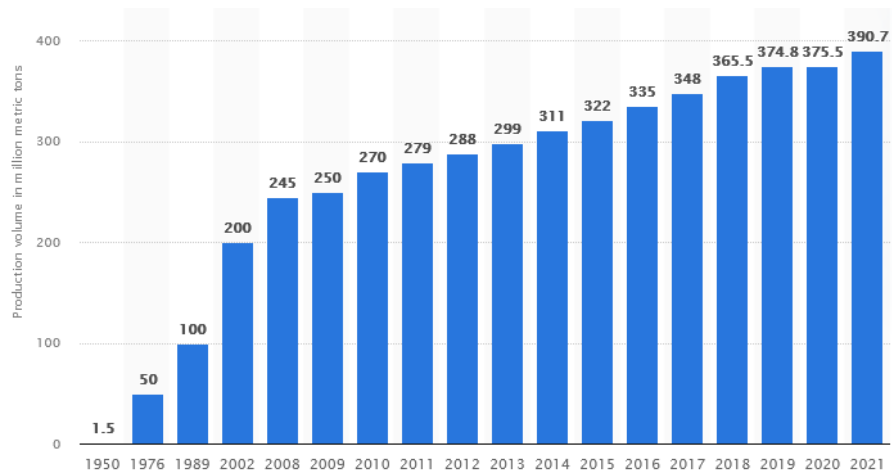
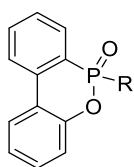


Abbildung 1: Entwicklung der Produktionsmenge [in Mio.-Tonnen] an Kunststoff weltweit zwischen 1950 - 2021.<sup>[1]</sup>

Die verschiedenen Kunststoffe werden je nach Anwendungsgebiet und Produktionsvolumen in Standard-, technische und Hochleistungspolymere eingeteilt. Standardpolymere, wie Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) nehmen dabei das größte Produktionsvolumen ein. Daneben zeichnen sich technische Kunststoffe (engl. *engineering plastics*) aufgrund ihrer besonders guten Anwendungseigenschaften, wie beispielsweise Mechanik, im Vergleich zu den Standardkunststoffen aus. Im Speziellen zeigen diese unter anderem deutlich höhere Elastizitätsmoduln, eine höhere Schlagzähigkeit und geringeren kalten Fluss. Zusätzlich besitzen sie Vorteile bei den thermischen Eigenschaften und zeigen oberhalb von 100 °C und unterhalb von 0 °C eine deutlich bessere Dimensionsstabilität. Zu dieser Klasse der technischen Kunststoffe zählen Polycarbonate (PC), Polyethylenterephthalat (PET), Polyamide (PA), darunter das in dieser Arbeit untersuchte PA 66.<sup>[2]</sup>

Trotz der vielen Vorteile besitzen diese polymeren Materialien bis auf sehr wenige Ausnahmen den Nachteil der intrinsischen Brennbarkeit.<sup>[3-9]</sup> Das ist hauptsächlich bedingt durch den hohen Kohlenstoff- und Wasserstoffanteil dieser Makromoleküle. Durch die variablen Anwendungseigenschaften prägen Polymere den modernen Alltag und stehen dabei in vielen Anwendungen im direkten Kontakt zum Menschen. Aufgrund der Brennbarkeit gilt es an Lösungen zur Erhöhung der Sicherheit des Menschen, beispielsweise über die Verlängerung der Fluchtzeit<sup>[10-12]</sup> oder die Verringerung der Toxizität von Brandgasen<sup>[13-16]</sup>, zu arbeiten.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Flammenschutz von glasfaserverstärktem PA 66 betrachtet. Produkte aus diesem Material werden oftmals im Transportsektor, besonders im Automobilbereich, sowie in E&E Anwendungen eingesetzt.<sup>[17,18]</sup> Um die Brandgefahr für diese Produkte zu reduzieren, haben sich in der Vergangenheit verschiedene Konzepte etabliert. Einige dieser Lösungen aus der Vergangenheit beruhen auf der Verwendung von halogenhaltigen Verbindungen, was jedoch mit dem heutigen Kenntnisstand über deren PBT-Problematiken (PBT = persistent, bioakkumulativ, toxisch)<sup>[19–24]</sup> den Handlungsbedarf für Einsatzbeschränkungen bis hin zu Verboten schafft.<sup>[25]</sup> Für einige dieser Verbindungen wurde bereits die Verwendung im Rahmen der REACH-Verordnung (engl. *registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals*) in Europa eingeschränkt.<sup>[26]</sup> In Forschung haben sich Phosphor-basierte Flammenschutzmittel<sup>[27–29]</sup> aufgrund ihrer strukturellen Vielfalt und daraus resultierenden Wirkmechanismen<sup>[30]</sup> als geeigneter Ersatz von Halogenverbindungen erwiesen. Darauf aufbauend wurden erste kommerzielle Flammenschutzmittelkonzepte entwickelt. Aufgrund der hohen Anforderungen an die Thermostabilität der Flammenschutzmittel für die Einarbeitung in PA 66 werden in der Praxis oftmals Phosphor-haltige Salze wie das Al-Salz der Diethylphosphinsäure (DEPAL) in Kombination mit stickstoffhaltigen Verbindungen wie Melaminpolyphosphat (MPP) verwendet. Eine in der Patentliteratur beschriebene Problematik bei der Verwendung DEPAL-basierten Systemen ist eine während der Extrusion und Spritzguss stattfindende Korrosion der Metallteile, was zu Problemen beim Betrieb solcher Fertigungsanlagen führt.<sup>[31,32]</sup> Um nach einer Alternative zu forschen, wird im Rahmen dieser Arbeit ein neuartiges Flammenschutzmittelsystem auf Basis des Zn-Salzes der oxidierten Form von DOPO (9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid) entwickelt, wobei durch Identifikation synergistischer Kombinationen mit weiteren Flammenschutzmitteln eine hohe Effektivität bei möglichst geringem Gesamtgehalt angestrebt wird. Die DOPO(x)-Grundstruktur hat sich im Laufe der Jahre in verschiedensten Verbindungen<sup>[33]</sup> und Anwendungen als effektiver Baustein für die Verwendung als Flammenschutzmittel erwiesen.



R = Variabler Rest

R = H = **DOPO**

R = OH = **DOPOx**

Schema 1: Grundstruktur von Derivaten auf Basis von DOPO (R=H).<sup>[34]</sup>

Ziel dieser Arbeit ist zugrunde liegende Struktur-Eigenschafts-Beziehungen einzelner Komponenten auf den Flammenschutz aufzudecken. Dabei ist es von besonderem Interesse die jeweiligen Beiträge in der Wirkweise und dem Wirkort (Gas- oder Festphase) zu untersuchen. Gleichzeitig wird am Beispiel von ausgewählten Metall-P-Salzen der Einfluss des jeweiligen Metall-Kations auf den Flammenschutz betrachtet, da beispielsweise in der Literatur der Einfluss verschiedener Metall-Oxide auf den Abbau von PA 66<sup>[35]</sup> und der Synergismus verschiedener Metall-Verbindungen<sup>[36]</sup> beschrieben ist.

---

## 2 Theoretische Grundlagen

---

### 2.1 Brandverhalten von Polymeren

Um polymere Werkstoffe mit flammwidrigen Eigenschaften zu versehen, ist zunächst eine Betrachtungsweise der Gründe und Vorgänge für die Brennbarkeit nötig. Aus der chemischen Zusammensetzung vieler Polymere, nämlich dem hohen Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, resultiert ihre Entflammbarkeit.

Dabei unterscheiden sich die unterschiedlichen Polymertypen teils deutlich in der Brennbarkeit bzw. der Wärmefreisetzung während des Brandes. Diesbezüglich wurden vor allem in den letzten 20 Jahren Untersuchungen zur Entflammbarkeit, *Char*-Bildung und Wärmefreisetzungskapazität durchgeführt.<sup>[4-9]</sup> Beim Vergleich von einigen typischen Polymeren zeigen Polyolefine bei einem Brand durch ihren hohen Anteil an Kohlen- und Wasserstoff die höchsten Wärmefreisetzungskapazität (PP  $\sim 1300 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).<sup>[9]</sup> Im Vergleich dazu zeigt das in dieser Arbeit verwendete Polyamid 66 eine deutlich geringere Wärmefreisetzungskapazität als PP (PA 66  $\sim 500 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).<sup>[9]</sup> Im Rahmen der Untersuchungen von WALTERS und LYON<sup>[9]</sup> wurde festgestellt, dass ab einem Wert von etwa  $400 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$  eine Flammenausbreitung im UL-94 V Test stattfindet.

Neben einem Unterschied in der Wärmefreisetzungskapazität zeigen sich in Abhängigkeit von der Molekülstruktur auch deutliche Variationen im Rückstand zersetzter Polymere, dem sogenannten *Char* (engl. *Charcoal*). Generell lässt sich anmerken, dass Polymere mit einem steigenden Anteil aromatischer Strukturen eine höhere Rückstandsmenge aufweisen, wohingegen beispielsweise PA 66 bei hohen Temperaturen ( $930 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Stickstoff) vollständig abgebaut wird.<sup>[9]</sup>

Zum Verständnis eines Brandes von Polymeren müssen zunächst grundlegende Bedingungen und Vorgänge vorgestellt werden. Generell muss der Brennstoff eine Verdampfbarkeit aufweisen, um in die Gasphase überzugehen, wie es im Falle niedermolekularer Verbindungen wie bspw. Kohlenwasserstoffen stattfindet. Die Reaktionen in einer Flamme finden in der Gasphase statt und benötigen eine ausreichende Konzentration an Brennstoff in dem Luft-Brennstoff-Gemisch. Neben dem Brennstoff ist das Vorhandensein von Sauerstoff notwendig, da innerhalb der Flamme die Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff im Falle einer vollständigen Verbrennung stark exotherm zu Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) und Wasser reagieren. Bei unzureichender Sauerstoffzufuhr findet keine vollständige Verbrennung statt, und es entstehen durch unvollständige Verbrennung vermehrt Rauchpartikel<sup>[37]</sup> und andere Abbauprodukte, wie Kohlenstoffmonoxid (CO) sowie Kohlenwasserstoffe.<sup>[16]</sup>

Als weiteres ist zur Flammenentstehung das Vorhandensein einer Zündquelle nötig, um das Luft-Brennstoff-Gemisch zu entzünden. Hierbei gibt es zwei Möglichkeiten, welche in unterschiedlichen Temperaturbereichen stattfinden können. Zum Einen beschreibt der sog. Flammpunkt die Temperatur,

ab der sich ein Luft-Brennstoff-Gemisch durch eine externe Zündquelle, bspw. einen Funken, entzünden lässt. Durch Erhöhung der Temperatur zur sog. Zündtemperatur entzündet sich das Luft-Brennstoff-Gemisch ohne eine externe Zündquelle. Nach Entzündung wird bei den meisten niedermolekularen Verbindungen ausreichend Wärme rückgekoppelt, sodass ein Nähren der Flamme durch Verdampfen des Brennstoffs gewährleistet ist. Ein Erlöschen findet bei niedermolekularen Kohlenwasserstoffen erst statt, sobald unzureichend Brennstoff vorhanden ist oder der Sauerstoffgehalt unter die für einen Brand nötige Konzentration gesunken ist.<sup>[38]</sup> Auf der Grundlage dieser Vorgänge wird deutlich, dass bei Kunststoffen aufgrund der fehlenden Verdampfbarkeit ein zusätzlicher Vorgang zur Entstehung flüchtiger Fragmente nötig ist. Um einen Polymerbrand zu verursachen, bedarf es im ersten Schritt einer thermischen Zersetzung. Dabei entstehen niedermolekulare Fragmente, welche in die Gasphase übergehen und dann als Brennstoff fungieren. Die hierfür nötigen Schritte sind in Abbildung 2 schematisch dargestellt.

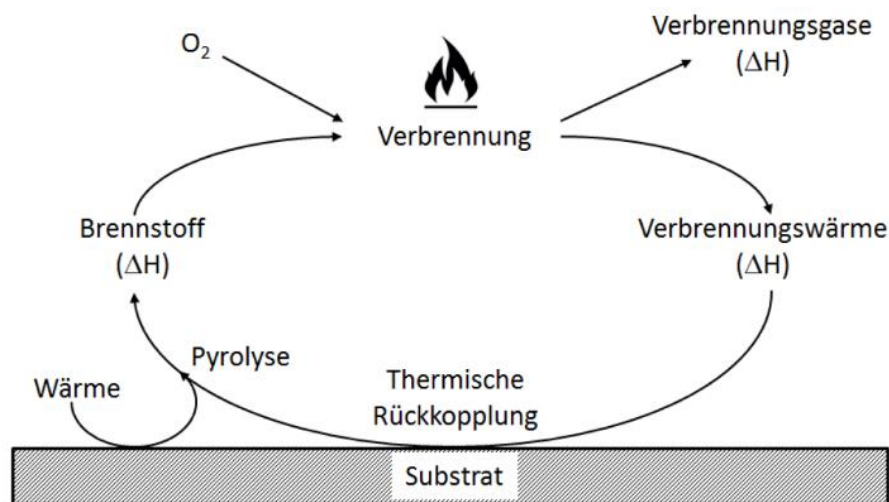


Abbildung 2: Brandzyklus von Polymeren, umfassend alle Phasen wie Pyrolyse, Verbrennung und thermische Rückkopplung.<sup>[38]</sup>

Die Pyrolyse findet durch Einwirkung einer externen Wärmequelle statt. Sobald ausreichend Brennstoff mittels Pyrolyse entstanden ist und alle weiteren oben genannten Voraussetzungen erfüllt sind, findet eine Entzündung statt. Die stark exothermen Reaktionen innerhalb der Flamme geben die entstehende Wärme in alle Raumrichtungen ab. Hierbei wird ein Teil zur Oberfläche des Polymers rückgekoppelt und trägt zur weiteren Pyrolyse bei.

Ein Brand lässt sich generell in mehrere Phasen gliedern, welche sich durch unterschiedliche Kriterien auszeichnen.<sup>[39]</sup> Das entscheidende Kriterium bei einem Hausbrand ist die Temperatur im Raum, welche letztendlich ein Maß für die thermische Rückkopplung bzw. das Ausmaß an stattfindender Pyrolyse ist. In Abbildung 3 ist eine schematische Darstellung der einzelnen Phasen eines Brandes dargestellt.

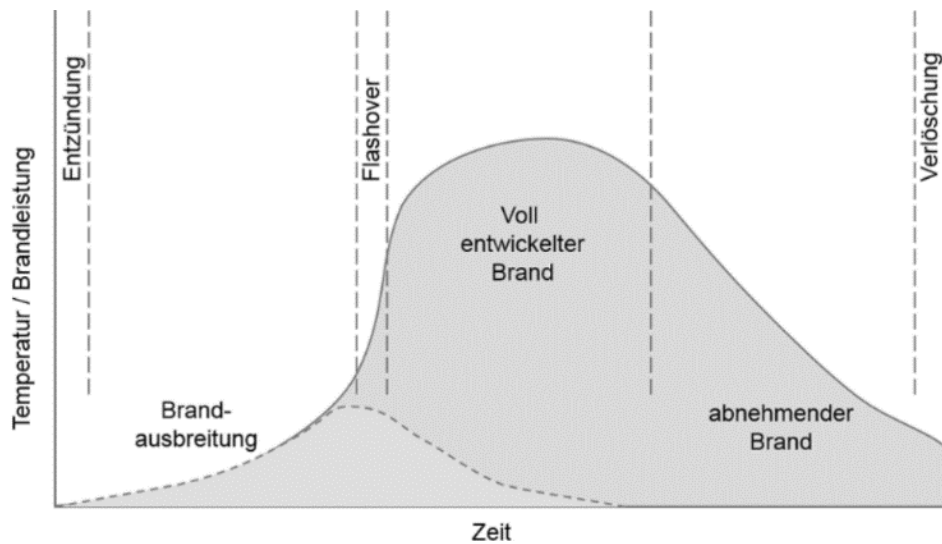
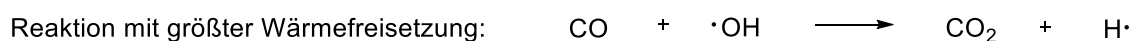
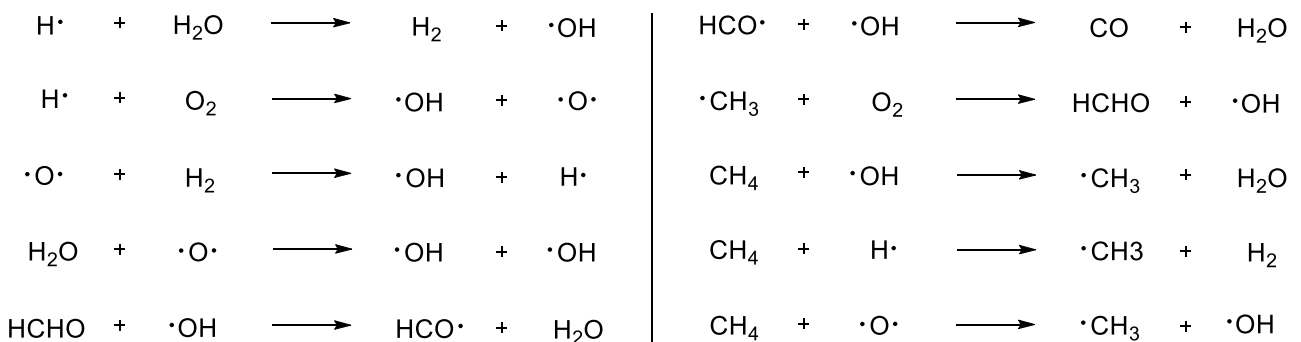


Abbildung 3: Phasen in der Entstehung eines Brandes bis zum Vollbrand in Abhängigkeit zur Raumtemperatur.<sup>[40]</sup>

Die frühe Phase eines Brandes wird als Brandentstehung bzw. -ausbreitung bezeichnet und zeigt durch die niedrige Temperatur noch keine ausreichend große Flamme und somit zu geringe thermische Rückkopplung, um die Flamme aufrecht zu erhalten. In dieser Phase erlischt die Flamme mit Entfernen der externen Wärmequelle. Ab einer gewissen Temperatur, welche den sog. *flashover* einleitet, wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Pyrolyse und somit die Produktion an Brennstoff ausreichend groß, um den Brand nach Entfernen der Wärmequelle aufrecht zu erhalten. Dies führt letztendlich zur Entstehung eines Vollbrandes, welcher die Temperatur bis zu einem Plateau weiter ansteigen lässt, und erlischt, sobald oben genannte Kriterien wie unzureichende Brennstoff- oder Sauerstoffkonzentration erreicht sind.

Die in der Flamme stattfindenden Reaktionen sind radikalischer Natur und weisen eine starke Exothermie auf. In Schema 2 sind einige dieser Reaktionen dargestellt, wobei Methan repräsentativ für Kohlenwasserstoffe steht.<sup>[38]</sup>



Schema 2: Ausschnitt innerhalb einer Flamme stattfindender Radikalreaktionen.<sup>[38]</sup>

Von allen Radikalreaktionen zeigt die Reaktion von Kohlenstoffmonoxid mit einem Hydroxyl-Radikal die höchste freiwerdende Reaktionsenthalpie. Mit der Kenntnis der in der Flamme stattfindenden Reaktionen ergeben sich verschiedene Strategien, um einen Flammenschutz zu erzielen. Die grundlegenden Wirkweisen werden im folgenden Abschnitt in Korrelation zur Wirkweise und dem Wirkort präsentiert.

## 2.2 Wirkweisen von Flammenschutzmitteln in Polymeren

Mit den im vorigen Abschnitt präsentierten Grundlagen über die während eines Brands stattfindenden Vorgänge haben sich effektive Ansatzpunkte zur Bekämpfung der Flamme und somit zur Erhöhung der Sicherheit entwickelt. Dabei wird zwischen zwei unterschiedlichen Wirkorten unterschieden. Zum einen handelt es sich um die Festphase, auch kondensierte Phase genannt, zum anderen um die Gasphase. Die in diesen Phasen stattfindenden, unterschiedlichen Prozesse werden im folgenden betrachtet und Strategien zur Intervention in den jeweiligen Prozessen dargelegt. Neben dem Wirkort wird zwischen chemischen und physikalischen Wirkmechanismen unterschieden. Die möglichen Ansatzpunkte innerhalb beider Phasen sind in einem erweiterten Brandzyklusschema in Abbildung 4 dargestellt.

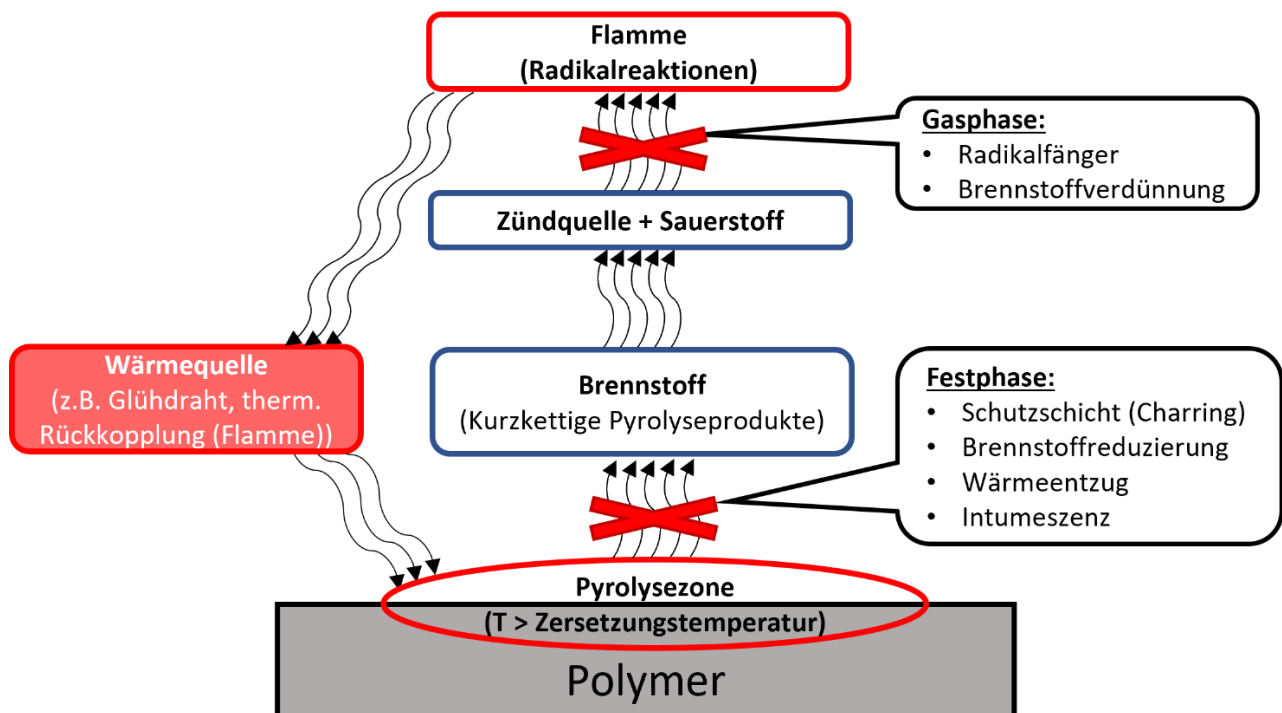


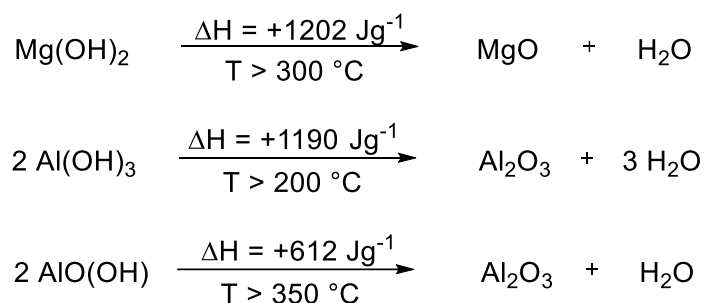
Abbildung 4: Ansatzpunkte für die Realisierung eines Flammenschutzes im Brandzyklus von Polymeren.<sup>[38]</sup>

Ausgehend von der Festphase (kondensierte Phase) haben sich verschiedene Möglichkeiten zur Reduzierung der Entflammbarkeit etabliert. Da ein Polymerbrand mit einer Zersetzung des Polymers





Ein weiterer Ansatzpunkt zur Realisierung eines Flammsschutzes lässt sich durch eine Brennstoffreduzierung erzielen. Erreicht wird dies über die Einarbeitung nicht-brennbarer Stoffe, da hierüber die Konzentration an Polymer sinkt und letztendlich weniger Brennstoff aus der Pyrolyse entstehen kann. Dabei ist anzumerken, dass dieser Ansatzes nicht mit allen nicht-brennbaren Stoffen möglich ist. Durch die Zugabe von Glasfasern entsteht entlang der Glasfasern ein Dochteffekt. Gleichzeitig wird die Wärmeleitfähigkeit erhöht was insgesamt die Brennbarkeit fördert.<sup>[61]</sup> Eine Möglichkeit zur wirksamen Brennstoffreduzierung ist die Einarbeitung von Metallhydroxiden ( $M^{(x+)}(OH)_x$  mit  $M = Al^{3+}, Mg^{2+}$ ). Beim Einsatz dieser Stoffe sind je nach Anwendung und Polymer sehr hohe Anteile (ca. 30-60 %) nötig. <sup>[62]</sup> Dies führt zwar durch die starke Brennstoffreduzierung zu einem effektiven Flammsschutz, führt im Polymercompound jedoch auch zu einer deutlichen Verschlechterung gewisser Eigenschaften, z. B. mechanischen Kenngrößen wie Zugkraft oder Biegestärke.<sup>[63]</sup> Durch die stark endotherme Dehydratisierung oberhalb der jeweiligen Zersetzungstemperatur ( $T_d$ ) führen diese Stoffe zur gleichzeitigen Verdünnung und zum Wärmeentzug in der kondensierten Phase, entsprechend Schema 4.



Schema 4: Reaktionsgleichung sowie -enthalpien der Dehydratisierung von Magnesiumhydroxid (MDH), Aluminiumhydroxid (ATH) und AlO(OH) (Böhmit).<sup>[64]</sup>

Die dabei stattfindende Freisetzung von Wasser führt gleichzeitig zu einer Verdünnung der Pyrolyseprodukte in der Gasphase, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit der Verbrennung reduziert wird. Neben der Freisetzung von Wasser gibt es weitere Verbindungen, welche sich zur Brennstoffverdünnung über die Freisetzung inerte Gase eignen. Dazu zählen vor allem die erwähnten stickstoffhaltigen Verbindungen wie Ammonium- oder Melaminpolyphosphat, welche bei Erhitzen bzw. Zersetzung unter anderem Ammoniak freisetzen.<sup>[65,66]</sup>

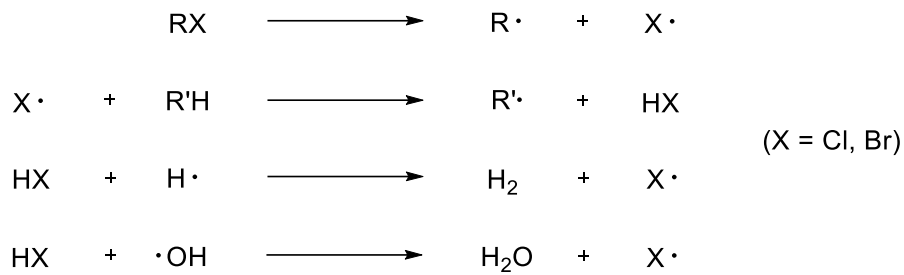
Am Beispiel eines weiteren stickstoffhaltigen Flammsschutzmittels lässt sich eine nur für spezielle Anwendungen geeignete Strategie zur Brandreduzierung zeigen. Bei dieser Strategie handelt es sich um das gezielte Abtropfen nicht brennender Polymerschmelze, um dem Brandherd Pyrolysematerial zu entziehen und hierüber dem Brand die Grundlage zu nehmen. Um dies zu erreichen, wird beispielsweise Melamincyanurat (MC) in Polyamid 6 eingesetzt, welches eine Zersetzung des Materials ab einer

---

gewissen Temperatur katalysiert und ein Abtropfen induziert.<sup>[67,68]</sup> Gleichzeitig entstehen bei der Zersetzung von Melamin und Cyanursäure inerte Gase, welche zu einem Verlöschen des herabfallenden Materials beitragen. Im Gegensatz dazu wird in der Literatur für die Verwendung von MC in PA 66 ein deutlich anderes Verhalten beschrieben. Aufgrund der unterschiedlichen Abbauprodukte zwischen PA 6 und PA 66 kommt es im Falle von letzterem vermehrt zu Quervernetzungen und somit weniger Abtropfen. Grund hierfür liegt in der höheren Reaktivität von Cyclopentanon (PA 66 Abbauprodukt) mit MC-Abbauprodukten (wie Ammoniak oder Melamin) im Vergleich zu  $\epsilon$ -Caprolactam (PA 6 Abbauprodukt). Hierüber und über die Kondensation von Cyclopentanon entstehen unter Verwendung von MC in PA 66 stark quervernetzte und weniger entflammbare Strukturen als bei PA 6.<sup>[69]</sup> Untersuchungen in glasfaserverstärktem Polybutylenterephthalat (PBT) haben jedoch auch gezeigt, dass sich die Wirkung von MC durch die Kombination mit weiteren Flammenschutzmitteln wie DEPZn bzw. DEPAl hin zu einem vermehrten Festphasenmechanismus ändern lässt.<sup>[70]</sup> Der Mechanismus des Abtropfens wird oftmals auch für Anwendungen mit geschäumtem Polystyrol (PS) oder für Polyolefinsysteme genutzt. Hierbei wird dies durch halogenhaltige Systeme oder andere radikalgenerierende Verbindungen wie Vertreter der sterisch gehinderten N-Alkoxy-Amine (NOR-HALS) erreicht. Letztere verbessern zusätzlich die Stabilität im Hinblick auf Lichteinfluss oder thermische Langzeitstabilität.<sup>[71]</sup>

Über die Zersetzung zu Radikalen wird das aliphatische Polymerrückgrat fragmentiert, woraus ein vermehrtes Abtropfen resultiert. Gleichzeitig werden Radikale in die Gasphase freigesetzt, worüber die herabfallenden Tropfen erlöschen. Durch das Freisetzen von Radikalen wird in der Gasphase ein weiterer Flammenschutzmittelmechanismus realisiert. Es kommt zu Rekombinationen mit den Radikalspezies innerhalb der Flamme, wobei die aus dem Flammenschutzmittel freigesetzten Radikale als Radikalfänger fungieren. Zur Realisierung dieses Konzepts eignen sich vor allem halogenhaltige Verbindungen. Trotz der höchsten Effektivität von Iod-haltigen Verbindungen als Radikalfänger werden, aufgrund der für eine Einarbeitung in Polymere oftmals zu geringen thermischen Stabilität, meist Brom- oder Chlor-haltige Verbindungen verwendet.<sup>[72]</sup>

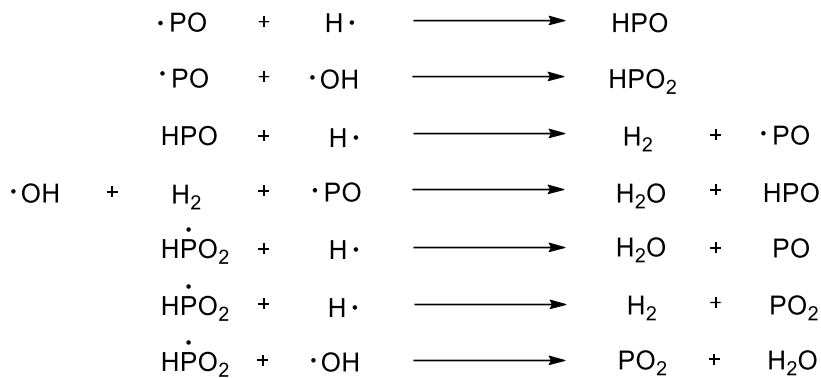
Durch den Eingriff in die komplexen Radikalreaktionen wird in Summe die freiwerdende Reaktionsenthalpie der Flamme reduziert. Grund hierfür ist, dass die einzelnen Reaktionsschritte der Rekombination mit Halogenradikalen im Durchschnitt niedrigere Enthalpien besitzen als die in der Flamme stattfindenden Reaktionen. Beispielhafte in der Literatur beschriebene Reaktionen solcher Radikalbildungen und Rekombinationen sind in Schema 5 dargestellt.



Schema 5: Radikalreaktionen durch halogenhaltige Flammschutzmittel in der Gasphase.<sup>[73,74]</sup>

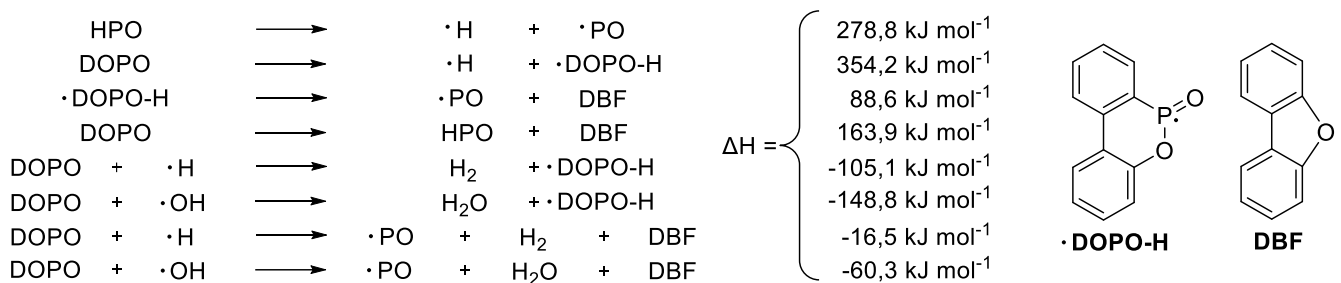
Dabei werden die Halogenradikale im ersten Schritt durch eine homolytische Bindungsspaltung oberhalb der Zersetzungstemperatur aus dem jeweiligen Flammschutzmittel generiert. Anschließend kommt es durch Abstraktion eines H-Atom innerhalb der Flamme oder entlang des Polymerrückgrats zur Bildung des entsprechenden Halogenwasserstoffs. Durch die Reaktion mit Radikalspezies der Flamme übt der entsprechende Halogenwasserstoff seine Wirkung als Radikalfänger aus. Die Effektivität solcher halogenhaltigen Flammschutzmittel wird durch die Kombination mit Antimontrioxid noch deutlich gesteigert. Ursache hierfür liegt in der vereinfachten Radikalfreisetzung durch Reaktion des freiwerdenden Halogenwasserstoffs mit dem Antimontrioxid. In Folgereaktionen entstehen beispielsweise flüchtige halogenhaltige Antimonspezies, welche als effektive Radikalfänger fungieren.<sup>[75,76]</sup> Da viele Antimonverbindungen ebenfalls ein hohes Niveau an Toxizität aufweisen gilt es den Einsatz dieses Synergisten zu überdenken.<sup>[13]</sup> Als Ersatz für Antimontrioxid haben sich beispielsweise Zinkstannat und -hydroxystannat als geeignet erwiesen.<sup>[77,78]</sup>

Wegen der schädlichen Umwelteinflüsse und der Toxizität von halogenhaltigen Flammschutzmitteln, rückt der Fokus der Forschung hin zu radikalgenerierenden Phosphorverbindungen. Je nach chemischer Umgebung bzw. Oxidationszahl des Phosphors dieser Verbindungen variiert der Wirkort zwischen Gas- bzw. Festphase.<sup>[30]</sup> In Untersuchungen zum Wirkmechanismus verschiedener P-Verbindungen wurde herausgefunden, dass die Tendenz in der kondensierten Phase zu wirken sich erhöht je mehr Sauerstoff direkt am Phosphor gebunden ist.<sup>[29,30]</sup> In zahlreichen Untersuchungen<sup>[79–84]</sup> am Beispiel einiger P-haltiger Flammschutzmittel, wie Dimethylmethylphosphonat (DMMP) oder Trimethylphosphat (TMP) konnte die Funktion dieser Radikale im Hinblick auf einen flammhemmenden Effekt gezeigt werden. Die wichtigsten Vorläuferspezies für die Radikalbildung sind  $\text{PO}_2$ , HOPO und HOPO<sub>2</sub>, wobei die jeweilige Konzentration abhängig von den Bedingungen in der Flamme ist.<sup>[80]</sup> In Schema 6 sind einige mögliche in der Gasphase stattfindende Reaktionen von P-Radikalen, wie  $\text{PO}\cdot$ ,  $\text{PO}_2\cdot$  und  $\text{HPO}_2\cdot$ , dargestellt.



Schema 6: Mögliche Radikalreaktionen in der Gasphase beim Einsatz von P-haltigen Flammschutzmitteln.<sup>[74]</sup>

Die Fähigkeit zur Gasphasenwirkung wurde für die bereits angesprochene DOPO-Grundstruktur in mehreren Untersuchungen über eine PO-Radikalbildung nachgewiesen.<sup>[75,85]</sup> Bei der Zersetzung der DOPO-Struktur werden PO- und PO<sub>2</sub>-Radikale sowie Dibenzofuran (DBF) freigesetzt.<sup>[86]</sup> Der zugrunde liegende Zerfallsmechanismus der Radikalbildung wird in der Literatur, wie in Schema 7 dargestellt, beschrieben.<sup>[3]</sup>



Schema 7: Radikalbildungsmechanismus sowie berechnete Reaktionsenthalpien von DOPO-Strukturen.<sup>[3]</sup>

Neben DOPO-Derivaten zeigt das Al-Salz der Diethylphosphinsäure (DEPAL) eine Gasphasenwirkung über Radikalbildung, welche in mehreren Polymersystemen nachgewiesen wurde.<sup>[46,70,87-90]</sup> Bei den P-haltigen Flammschutzmitteln kann oftmals, wie im Falle von DEPAL, eine Art Hybrid-Mechanismus zwischen Gas- und Festphase beobachtet werden. Vor allem in Kombination mit MPP kommt es zusätzlich durch erhöhtes *Charring* zu einer Wirkung in der kondensierten Phase.<sup>[46]</sup>

Abschließend wird der angesprochene Spezialfall der Intumeszenz vorgestellt. Hierbei handelt es sich um eine besonders effiziente Form der Schutzschichtbildung, welche eine Kombination mehrerer zuvor vorgestellter Mechanismen ausnutzt. Neben der Schutzschichtbildung durch Verkohlungs wird die entstehende Schutzschicht gleichzeitig durch Freisetzung von Inertgasen aufgebläht. Dadurch wird die Isolationswirkung über die zusätzlichen Hohlräume, im Vergleich zu reinem *Charring*, stark erhöht.

---

Solche Intumeszenzsysteme können auf ein Vielfaches ihrer ursprünglichen Dicke expandieren. Für die Realisierung eines Intumeszenzsystems sind grundlegend drei Komponenten nötig.<sup>[91]</sup> Als Erstes wird eine Säurequelle benötigt, welche die Carbonisierung (*Charring*) über die Katalyse der Dehydratisierung des Polymers vorantreibt. Als Zweites bedarf es einer Inertgas-bildenden Komponente, damit sich die Schutzschicht aufbläht und die erhöhte Isolation durch ein Aufschäumen ermöglicht. Als dritte Komponente werden Polyole erwähnt, welche zusätzlich durch die Hydroxyl-Funktionalitäten die Dehydratisierung im Polymer katalysieren. Ein beispielhaftes System für die Verwendung in PP ist die Kombination aus APP als Säure-Precursor und Inertgasquelle, Dipentaerythritol als Polyol und Hydroxylquelle sowie beispielsweise die zusätzliche Verwendung von Zeolithen als Synergist.<sup>[91]</sup> Neben der physikalischen Wirkung über die Ausbildung einer effektiven Schutzschicht wurde darüber hinaus das Vorhandensein von Radikalen beschrieben. Hierüber wird neben dem Abfangen von Radikalen ebenfalls die Carbonisierung bzw. Quervernetzung innerhalb der kondensierten Phase erhöht.<sup>[91]</sup>

Im Hinblick auf den Herstellungsweg ergeben sich grundsätzlich drei Möglichkeiten, um einen Flammenschutz in Polymeren zu erreichen.<sup>[92]</sup> Die erste Möglichkeit ist die Einarbeitung von Flammenschutzmitteln während der Compoundierung (Extrusion). Als weitere Variante lässt sich die Flammenschutzmittelkomponente an das Polymerrückgrat bzw. die Oberfläche des Materials mittels Grafting<sup>[93]</sup> bzw. polymeranaloger Umsetzung anbringen. Dies wird vor allem im Bereich von Fasern eingesetzt. Als dritte Möglichkeit lassen sich bei der Herstellung des Polymers, wie bspw. eines Polyamids, Co-Monomere mit Flammschutzanteil copolymerisieren. Hierbei werden die meist P- bzw. halogenhaltigen Co-Monomere direkt in das Polymerrückgrat eingebaut.<sup>[94]</sup> Nachteil hierbei sind jedoch vergleichsweise hohe Herstellungskosten sowie Einbußen in den physikalischen Eigenschaften der FSM-haltigen Copolymere gegenüber den reinen Polymeren.<sup>[92]</sup> Im Falle von glasfaserverstärktem PA 66 wird meist die Einarbeitung während der Extrusion bevorzugt.

Generell lässt sich bei Flammenschutzmittelkonzepten anmerken, dass es kein universell funktionierendes System für alle Polymere gibt. Die Praxis zeigt, dass für unterschiedliche Materialien stets maßgeschneiderte Flammenschutzmittelsysteme erforderlich sind. Hintergrund dabei ist, dass die Wirkung durch die Polymer-Flammenschutzmittel-Interaktion sehr unterschiedlich sein kann und der hieraus resultierende Flammschutz gravierende Unterschiede zeigt. Beispielhaft sei an dieser Stelle die Verwendung von Melaminderivaten wie MC<sup>[42]</sup> oder MPP<sup>[45]</sup> in Polyamid 6 bzw. Polyamid 66 genannt. Details bezüglich des Unterschieds in beiden Polymeren werden in Abschnitt 2.4 näher erläutert.

### 2.3 Flammschutzmittelsysteme für glasfaserverstärktes PA 66

Bei der Entwicklung von Flammschutzmittelsystemen für Polyamide ergeben sich durch deren Eigenschaften besondere Herausforderungen. Zum einen besitzen Polyamide einen hohen Schmelzpunkt, wodurch hohe Verarbeitungstemperaturen erforderlich sind, Tabelle 1.

Tabelle 1: Übersicht der Schmelzpunkte von PA 6, PA 66 sowie PA 6T/6.<sup>[95]</sup>

Polyamidtyp	PA 6	PA 66	PA 6T/6
Schmelzpunkt [°C]	220	260	295

Deshalb müssen die entsprechenden Flammenschutzmittel eine ausreichend hohe Thermostabilität aufweisen, um während der Verarbeitung keinen Abbau zu erfahren. Zum anderen resultiert aus der Molekülstruktur der Polyamide eine gewisse Anfälligkeit gegenüber Hydrolyse oder weiteren nukleophilen Angriffen, was zu einem Abbau des Polymerrückgrats führt. Somit muss bei der Auswahl der Flammenschutzmittel darauf geachtet werden, dass die oben genannten Faktoren berücksichtigt werden, um eine problemlose Verarbeitung zu ermöglichen.

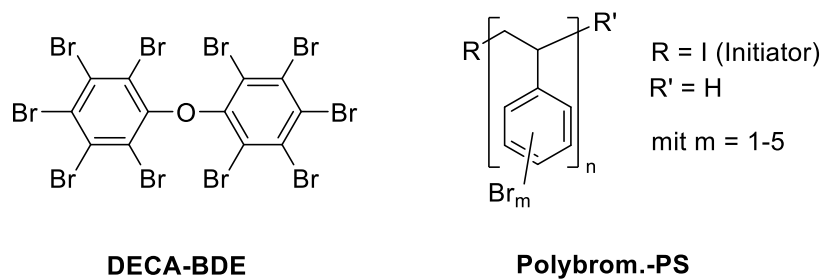
Im Hinblick auf den erforderlichen Flammenschutzmechanismus für eine Anwendung in PA 66GF hat sich vor allem die Kombination aus der Nutzung einer Festphasenwirkung durch *Charring* und einer Gasphasenwirkung durch Verdünnung und Flammenvergiftung als effektiv erwiesen. Wie in den vorigen Abschnitten erwähnt, bilden aliphatische Polyamide alleine nahezu kein *Char*<sup>[96]</sup>, weshalb die Zugabe von *Char*-katalysierenden Flammenschutzmitteln von Vorteil ist.

Auf Basis der in Kapitel 2.2 besprochenen Flammenschutzmittelkonzepte wird in diesem Abschnitt zwischen halogenhaltigen und halogenfreien Systemen unterschieden.

Zunächst wird eine Auswahl an halogenhaltigen Systemen vorgestellt, wobei ein Übergang von reinen Halogensystemen auf modernere Konzepte mit deutlich geringerem Anteil an Halogenverbindungen durch Nutzung von synergistischen Effekten dargelegt wird. Aufgrund der höheren Effektivität wird im Folgenden der Fokus auf die bromhaltigen Flammenschutzmittel gelegt. Für beispielhafte Formulierungen mit chlorhaltigen Verbindungen sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.<sup>[92]</sup> Im Anschluss werden modernere halogenfreie Systeme vorgestellt, welche meist auf phosphor- oder stickstoffhaltigen Flammenschutzmitteln beruhen.

Unter den halogenhaltigen Systemen gibt es für PA 66 besonders zwei häufig verwendete Verbindungen, welche sich in ihrem chemischen Aufbau maßgeblich voneinander unterscheiden. Als niedermolekulare Verbindungen werden beispielsweise oft polybromierte Diphenylether (BDE) eingesetzt. Im Falle von PA 66 wird meist das zehnfach bromierte Derivat DECA-BDE oder das achtfach bromierte OCTA-BDE eingesetzt.<sup>[97]</sup> Diese Klasse von Verbindungen zeigt ein hohes Maß an Lipophilie und fehlende Biotransformation in Organismen. Im Zusammenspiel führt dies zu einer Aufnahme im Körper ohne stattfindenden Abbau und letztendlich zu einer Akkumulation in Körper und Umwelt.<sup>[97]</sup> Die besondere Gefährdung von DECA-BDE im Vergleich zu anderen Derivaten ist begründet durch das höhere Produktionsvolumen, gekoppelt an eine höhere Wasserlöslichkeit, im Vergleich zu anderen mehrfach (> 4) bromierten Diphenylethern. Hierüber ergibt sich die insgesamt hohe Freisetzung in die Umwelt. Studien über die Umweltfreisetzung von DECA-BDE haben gezeigt, dass sowohl im Menschen<sup>[23,24,98]</sup>, in

Tieren<sup>[99,100]</sup> als auch in vielen Teilen der Natur<sup>[20,23,101,102]</sup> nachweisbare Mengen vorhanden sind. Der Einsatz von DECA-BDE ist deshalb aufgrund der Umweltgefährdung in der Europäischen Union bereits verboten.<sup>[26]</sup> Bei dem zweiten oftmals für PA 66 verwendeten Flammschutzmittel handelt es sich um polybromiertes Polystyrol, auch als Br-PS bezeichnet.<sup>[19]</sup> Dies hat im Gegensatz zu DECA-BDE den Vorteil, dass eine Freisetzung in die Umwelt durch die geringe Wasserlöslichkeit aufgrund des polymeren Aufbaus deutlich reduziert ist. In Schema 8 sind die Strukturformeln von DECA-BDE und Br-PS dargestellt.



Schema 8: Strukturformeln der beispielhaften bromhaltigen Flammschutzmittel DECA-BDE und polybromiertem Polystyrol.

Beim Einsatz in aliphatischen Polyamiden resultiert meist eine erhöhte Rauchproduktion durch die halogenhaltigen Flammschutzmittel.<sup>[103]</sup> Um die negativen Effekte beim Einsatz in PA 66 durch eine Reduzierung des benötigten Gehalts zu minimieren, erfolgt meist eine Kombination mit Antimontrioxid oder Zinkstannat als Synergist.<sup>[104]</sup> In den Untersuchungen zum Einfluss beider Synergisten in PA 6 und PA 66 mit verschiedensten bromierten Flammschutzmitteln konnte gezeigt werden, dass der synergistische Effekt in den Kombinationen unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Zum Vergleich wurden GF-haltige Compounds mit einem Bromgehalt von 10 wt% (Gewichtsprozent) und jeweils gleichen Stoffmengenverhältnis zwischen Br und Sn bzw. Sb hergestellt. Dabei konnte in Branduntersuchungen gezeigt werden, dass die UL-94 V (3 mm) Klassifizierungen unter Verwendung von Zinkstannat als Synergist denen von Antimontrioxid überlegen waren. Im Falle der Cone Calorimetrie zeigte sich für Zinkstannat zusätzlich eine stärkere Abnahme des Maximums der Wärmefreisetzungsrate, Gesamtwärmefreisetzung sowie der Rauchproduktion.<sup>[104]</sup> Darüber hinaus konnte in Untersuchungen der Wirkweise von Antimontrioxid mit bromhaltigen Flammschutzmitteln in anderen aliphatischen Polyamiden wie PA 11 und 12 eine Wirkung in der kondensierten Phase nachgewiesen werden.<sup>[105,106]</sup> Neben der Kombination mit Antimontrioxid oder Zinkstannat sind auch weitere Kombinationen mit beispielsweise phosphorhaltigen oder stickstoffhaltigen Flammschutzmitteln bekannt. In einer Patentanmeldung konnte gezeigt werden, dass sich die Zugabe von DEPAL und MPP zu polybromierten Polystyrol sowohl im Hinblick auf die Flammschutzeigenschaften als auch zur Reduzierung des Halogengehalts in der Gesamtmischung als sehr effektiv erweist.<sup>[107]</sup> In den Vergleichsbeispielen ist gezeigt, dass die Zugabe von 30 wt% Br-PS in PA 66GF lediglich zu einer V-2 Klassifizierung (0,8 mm)

---

führt. Im Gegensatz dazu erzielt die Mischung mit jeweils 5 wt% von DEPAI/MPP/Br-PS eine V-0 Klassifizierung. Hierüber zeigt sich, dass bei einem halbierten Gesamtgehalt sowie einem Sechstel des Bromgehalts eine deutliche Verbesserung im Flammschutz zu beobachten ist.

Der Einsatz dieser halogenhaltigen Systeme für aliphatische Polyamid Anwendungen wird in der Literatur jedoch aufgrund des zugrunde liegenden Mechanismus teilweise als nachteilig diskutiert. Durch die Freisetzung von Halogenwasserstoff während des Abbaus kann es zu einer Erhöhung des Polymerabbaus kommen und somit zu einer erhöhten Brennstofffreisetzung.<sup>[108]</sup> Hierüber kommt es zu einem konkurrierenden Effekt zwischen Katalyse des Polymerabbaus und einer Gasphasenwirkung mittels Radikalfängern. Dies führt dazu, dass hohe Anteile an halogenhaltigen Komponenten erforderlich sind, um letzteren Effekt überwiegen zu lassen.<sup>[109]</sup> Ein ähnliches Grundproblem wird für den alleinigen Einsatz von Melamin angesprochen.<sup>[66]</sup>

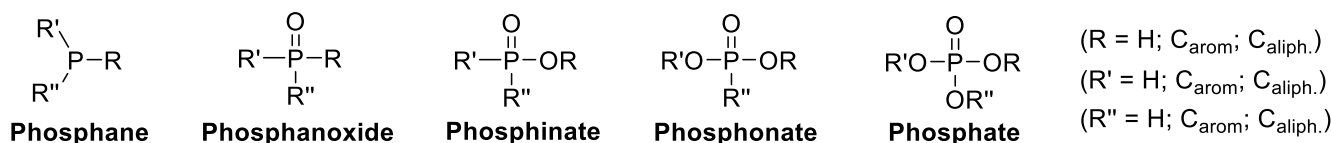
Modernere Systeme setzen aus zuvor genannten Gründen auf eine halogenfreie Strategie. Dabei werden meist phosphor- und stickstoffbasierte Hauptkomponenten verwendet. Hier wird der Effekt des P-N-Synergismus genutzt um die erforderlichen Mengen der jeweiligen Komponente zu reduzieren. Ziel dabei ist es, die Anwendungsparameter wie Mechanik und Fließfähigkeit, durch die Additivzugabe möglichst wenig negativ zu beeinflussen sowie die Kosten der Gesamtmischung zu reduzieren. Neben der Kombination mehrerer Hauptkomponenten zeigt sich in aktuellen Patentanmeldungen, dass sich die Zugabe geringer Mengen weiterer Synergisten wie Metalloxiden als vorteilhaft erweist. Hierüber werden meist einzelne Parameter des finalen Compounds wie Rauchgasdichte<sup>[110]</sup>, Langzeitstabilität<sup>[111]</sup> oder Korrosion<sup>[32]</sup> für die jeweilige Anwendung optimiert.

Im Folgenden wird eine Übersicht über die am häufigsten genutzten halogenfreien Systemen präsentiert. Als erstes werden Flammschutzmittelsysteme basierend auf rotem Phosphor vorgestellt. Der Einsatz von rotem Phosphor hat sich in Polyamid als sehr effektiv in Bezug auf die Flammschutzwirkung erwiesen. Grundproblem bei der Einarbeitung von rotem Phosphor ist eine gewisse Hydrolyseempfindlichkeit, welche zur Entstehung von hochgiftigem Phosphin führt.<sup>[92]</sup> Um dies zu verhindern, wird roter Phosphor oftmals verkapselt oder als Masterbatch (bspw. 50 wt% in PA 6) eingearbeitet. Zusätzlich zur Verkapselung ist der Einsatz verschiedener Metalloxide wie Kupfer-, Cadmium-<sup>[112]</sup> oder Zinkoxid<sup>[113,114]</sup> zur Verbesserung der Sicherheit beschrieben. Diese reduzieren die Entstehung von Phosphin durch die Bildung von Phosphorsäure woraus eine sicherere Einarbeitung resultiert.<sup>[92]</sup> Als Verkapselungsmaterialien werden beispielsweise Phenolharze<sup>[113-115]</sup>, Polyurethane<sup>[116,117]</sup> oder  $\epsilon$ -Caprolactam<sup>[118]</sup> verwendet. In der wissenschaftlichen Literatur finden sich darüber hinaus Ansätze, bei denen das Verkapselungsmaterial aus einer funktionellen, synergistischen Komponente wie Melamincyanurat<sup>[119,120]</sup> besteht. In Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich die Zündtemperatur des verkapselten roten Phosphors von ursprünglich 251 °C (ohne Verkapselung) auf bis zu 330 °C (MC-Anteil von 50 %) erhöht. Diese Temperaturerhöhung ermöglicht eine sichere



Einarbeitung in höher schmelzende Polymere wie PA 66. In Flammenschutzexperimenten wurde die erhöhte Effizienz verdeutlicht, da eine Reduktion von 11 wt% unverkapseltem rotem Phosphor auf 7 wt% verkapselten roten Phosphor mit 40 wt% MC zum Erreichen einer V-0 Klassifizierung (1,6 mm) möglich war.<sup>[119]</sup>

Neben dem roten Phosphor gibt es verschiedenste Organophosphor-Strukturklassen zur Verwendung als Flammenschutzmittel, wobei die Unterscheidung nach der Anzahl an direkt an den Phosphor gebundenen Sauerstoffatome erfolgt. Diese Strukturklassen umfassen die in Schema 9 dargestellten Phosphane, Phosphanoxide, Phosphinate, Phosphonate und Phosphate.



Schema 9: Mögliche Strukturklassen des Phosphors mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt am Phosphor.

Im Hinblick auf den Unterschied solcher P-Strukturklassen wurde in Untersuchungen für Epoxy-Systeme nachgewiesen, dass je nach Sauerstoffgehalt am Phosphor ein unterschiedlicher Wirkort (Gas- bzw. Festphase) zu beobachten ist.<sup>[30]</sup> Dabei wurde gezeigt, dass mit steigendem Sauerstoffgehalt am Phosphoratom eine Tendenz zum vermehrten Festphasenmechanismus vorliegt. Bezüglich der Verwendung von Phosphanoxiden als Flammenschutzmittel wird in der Literatur<sup>[92]</sup> diskutiert, ob der Aufwand für eine großtechnische Anwendung zu hoch ist. In kommerziell angewandten Flammenschutzmittelsystemen für PA 66GF kommen meist P- bzw. N-basierte Salzverbindungen zum Einsatz. Diese besitzen den Vorteil der erhöhten thermischen Stabilität und haben sich für hierfür als sehr effektiv sowie kostengünstig in der Herstellung erwiesen. Für andere Anwendungen wie beispielsweise unverstärkte Faserherstellung kommen dagegen niedermolekulare oder polymere Organophosphorverbindungen zum Einsatz. Durch die Schmelzbarkeit minimieren diese Verbindungen übliche Problem partikulärer Flammenschutzmittel, wie Strangabrisse während der Faserherstellung, sowie Fehlstellen in den Fasern.

Da Polyamide per se wenig *Char* ausbilden, haben sich besonders Phosphorverbindungen wie Phosphate, Pyrophosphate und Polyphosphate als effektive Verbindungen erwiesen, um ein *Charring* in PA 66 zu induzieren und somit zu einem Flammenschutz beizutragen. Kommerzielle Vertreter dabei sind vor allem das bereits erwähnte Ammoniumpolyphosphat (APP), Melaminpolyphosphat (MPP) sowie die niedermolekularen Analoga Melaminpyrophosphat und Melaminphosphat. Die Verwendung von Polyphosphaten hat sich für eine Anwendung in Polyamid 66 als vorteilhaft erwiesen, da diese eine höhere thermische Stabilität aufweisen. Ihre Funktion als Flammenschutzmittel erfüllen diese Stoffe sowohl durch die Katalyse des *Charrings* als auch durch die Freisetzung von inerten Gasen durch Zersetzung der Stickstoffkomponente.<sup>[45,46]</sup> Ammoniumpolyphosphat besitzt eine grenzwertige

---

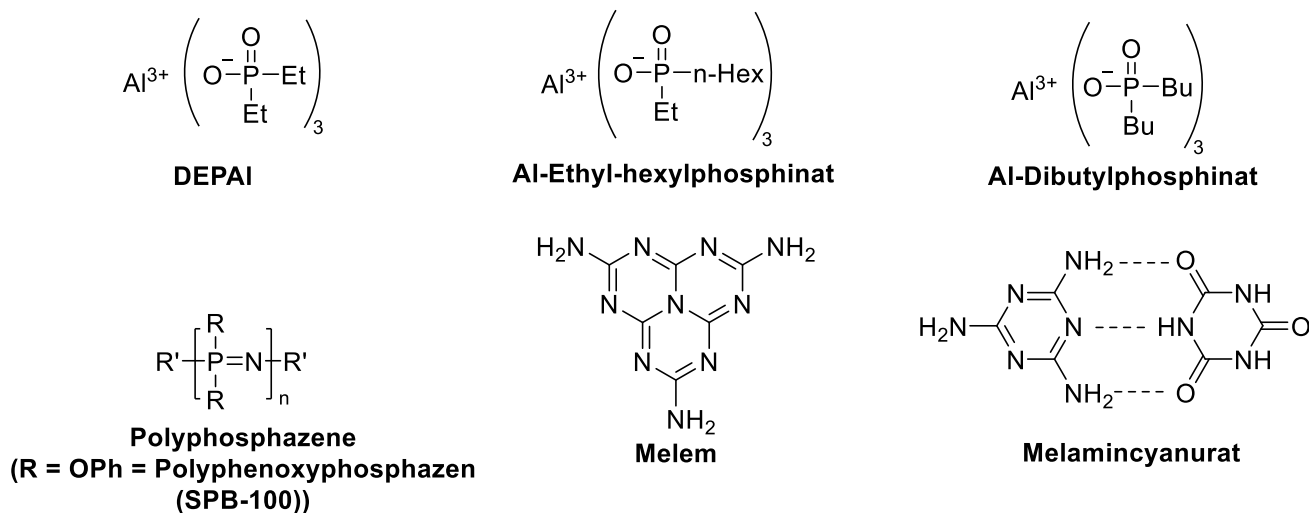
Thermostabilität ( $T_d = 250 \text{ °C}$ ) für eine Einarbeitung in Polyamid 66 und hat, deshalb kommerziell gesehen, eine geringere Bedeutung. Hauptanwendungspolymere sind meist Polyolefine.<sup>[44,49,121]</sup> LEVCHIK ET AL. haben Möglichkeiten zur Einarbeitung von APP untersucht und gezeigt, dass bei einer schnellen Prozessierung mit geringerer Temperatur unter inerten Bedingungen eine Einarbeitung in PA 66 möglich ist. In Untersuchungen zum Einsatz in PA 6<sup>[122]</sup> zeigte sich, dass ein hoher Anteil an APP nötig ist, um einen effektiven Flammenschutz zu gewährleisten. Erst im Bereich von 40-50 wt% APP-Anteil zeigte sich eine ausgeprägte und effektive Intumeszenz.<sup>[122]</sup> Darüber hinaus fanden LEVCHIK ET AL. heraus, dass sich die Effektivität von APP in PA 6 durch die Zugabe von Talk<sup>[123]</sup> bzw. Mangandioxid<sup>[124]</sup> steigern lässt. Als weiteres synergistisches System zeigt die Kombination von APP mit Tris-(2-hydroxyethyl)isocyanurat (THEIC) eine beschleunigte Zersetzung von APP. Die gesteigerte Effizienz von APP resultiert dabei aus einer herabgesetzten Zersetzungstemperatur sowie einer schnelleren Freisetzung von Inertgasen nach Zersetzungsbeginn. Zusätzlich wurde durch weitere Zugabe von Borsäure die mechanische Widerstandsfähigkeit sowie die Thermostabilität des *Chars* verbessert.<sup>[125]</sup> Die erhöhte Stabilität wird dabei auf die Bildung von Borophosphaten zurückgeführt, was in einer insgesamt härteren *Char*-Schicht resultiert.<sup>[126]</sup>

Neben APP lassen sich weitere stickstoffhaltige Salzverbindungen auf Basis von Melamin verwenden, um ein erhöhtes *Charring* zu induzieren. Diese besitzen den Vorteil der höheren Thermostabilität gegenüber Ammonium-Derivaten.

Vor der Verwendung von Melaminpolyphosphat wurden bereits Melaminphosphat sowie Melaminpyrophosphat eingesetzt.<sup>[92]</sup> Beide Stoffe entstehen auch durch Zersetzung von MPP in PA 66.<sup>[45]</sup> Beim direkten Vergleich dieser Komponenten hat sich die Verwendung des Polyphosphats aufgrund der besseren Verarbeitbarkeit, bedingt durch die erhöhte thermische Stabilität, als vorteilhaft erwiesen. Gleichzeitig findet durch den geringeren Anteil an freien OH-Gruppen weniger Abbau des Polyamids während der Einarbeitung statt. Die alleinige Verwendung von Melamin führt in glasfaserverstärkten Polyamiden eher zu nachteiligen Eigenschaften wie vermehrtes Abtropfen und Abbau beim Erhitzen. Diese Nachteile werden durch die Umsetzung von Melamin mit Phosphorsäure sowie einer Kondensation zu Melaminpolyphosphat deutlich reduziert.<sup>[45]</sup> Ähnlich zu APP wird bei der Verwendung von MPP die flammeschützende Wirkung über eine Katalyse des *Charrings* sowie Brennstoffverdünnung mittels Inertgasfreisetzung erzielt.<sup>[45]</sup> Für die Anwendung in PA 66 hat sich MPP besonders als wertvoller Synergist für die Kombination mit Metall-Salzen auf Basis verschiedener Phosphorverbindungen erwiesen, im speziellen mit Salzen auf Basis von Organophosphinsäuren, deren Herstellung und Verwendung als Flammenschutzmittel 1974 von der Hoechst AG patentiert wurde.<sup>[127]</sup> In diesem Patent wurden Metallphosphinate mit variablen organischen Resten, sowie verschiedensten Metallkationen beschrieben. Hierunter hat sich besonders das Al-Salz der Diethylphosphinsäure (DEPAL) im Hinblick auf die Effektivität sowie Syntheseroute und Kosten zur Herstellung als vorteilhaft erwiesen.

Diese Verbindung wird seit 2004 von der Firma Clariant AG im Rahmen der Exolit®-Produktserie in alleiniger Form (OP1230) sowie in synergistischen Abmischungen (OP1312 und OP1400) vertrieben. DEPAL eignet sich auch zur alleinigen Verwendung als Flammenschutzmittel und benötigt einen Gehalt von 20 wt% in PA 66GF (30 wt% GF), um eine V-0 Klassifizierung bei einer Prüfkörperdicke von 1,6 mm zu erreichen. In der Patentliteratur<sup>[31,32,128]</sup> wird berichtet, dass bei der Verwendung von DEPAL-haltigen Systemen während der Verarbeitung ein gewisses Maß an Korrosivität zu beobachten ist. Darüber hinaus kann durch die Kombination von solchen Metallphosphinaten mit Stickstoff-Synergisten wie MPP die benötigte Menge an DEPAL zum Erreichen einer V-0 Klassifizierung reduziert werden.<sup>[129]</sup>

Im weiteren Verlauf der Entwicklung hin zu effektiveren Flammenschutzmittelsystemen wurden eine Vielzahl an weiteren Synergisten untersucht. Hierzu zählen beispielsweise polymere Organophosphorverbindungen<sup>[130]</sup>, Phosphazene<sup>[131,132]</sup>, Melamincyanurat<sup>[110]</sup> sowie Melem<sup>[133]</sup>, was ein Kondensationsprodukt von Melamin darstellt. Außerdem wurden beispielsweise Metalloxide, Metallborate, Metallphosphinate<sup>[32]</sup> und neuerdings Metall-Mischsalze mit zwei verschiedenen Anionen, wie DOPO(x)- und Hydroxid-Anionen beschrieben.<sup>[128,134]</sup> In Schema 10 sind die Strukturen von DEPAL sowie einiger beispielhafter Synergisten aus der Patentliteratur dargestellt.

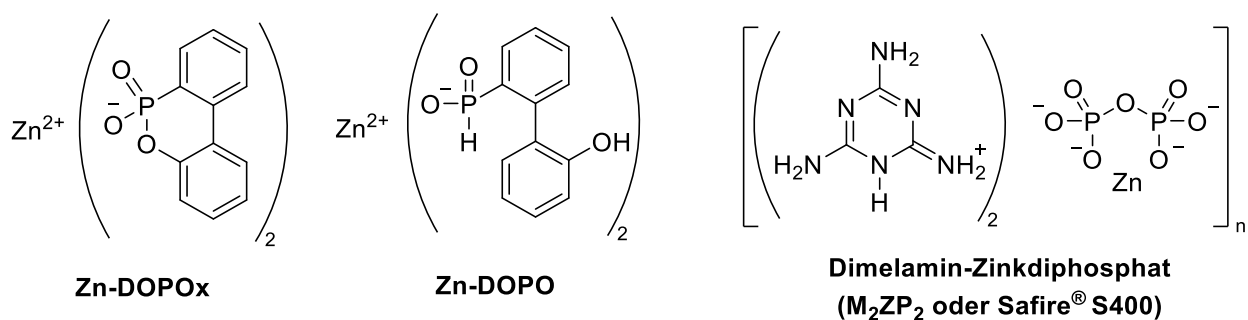


Schema 10: Strukturen von DEPAL sowie ausgewählter Synergisten aus der Patentliteratur.<sup>[110,131,132]</sup>

Als besonders effektiv hat sich die Kombination aus DEPAL, MPP sowie Zinkborat erwiesen. Diese Mischung wird unter dem Handelsnamen Exolit® OP1312 der Firma Clariant AG vertrieben. Die Zusammensetzung wird in der Patentliteratur mit 62 wt% DEPAL, 35 wt% MPP sowie 3 wt% Zinkborat angegeben.<sup>[135]</sup> Der besondere Vorteil dieser Kombination wurde wissenschaftlich von SCHARTEL ET AL.<sup>[46]</sup> untersucht und wird im nächsten Abschnitt näher erläutert. Zusätzlich zu der Mischung Exolit® OP1312 wird eine MPP-freie Flammschutzmittelmischung unter dem Namen Exolit® OP1400 vertrieben, welche als Hauptkomponenten Al-Hypophosphit in Kombination mit DEPAL verwendet.<sup>[31]</sup>

Neben dem Al-Salz der Diethylphosphinsäure wird unter dem Handelsnamen Exolit® OP950 das Zn-Analogon, welches auch als DEPZn bezeichnet wird, vertrieben. Das Hauptanwendungsgebiet von DEPZn sind Faseranwendungen oder Polyester. Im Gegensatz zu DEPAL weist DEPZn die Besonderheit auf, dass es bei etwa 200 °C schmilzt und zu einer viskosen Flüssigkeit wird.<sup>[136]</sup> In einer weiteren Patentanmeldung<sup>[32]</sup> lässt ein Anwendungsbeispiel darauf schließen, dass DEPZn im Vergleich zu DEPAL eine geringere Korrosivität in PA 6T/66 mit 30 wt% Glasfasern zeigt. Dort wurde aufgeführt, dass 15 wt% reines DEPAL zu deutlicher Korrosion, wohingegen eine Substitution von 5 wt% DEPAL durch DEPZn lediglich zu geringer Korrosion am Extruderstahl (bestimmt nach der Plättchenmethode) führen.<sup>[32]</sup>

Aus den Erkenntnissen der hohen Effektivität von Melaminpolyphosphat mit metallhaltigen Salzen, wie bspw. DEPAL, entwickelten sich Flammenschutzmittelkonzepte, welche beide Komponenten vereinen. Die Umsetzung erfolgte über die Interkallation (Einlagerung) von Metalloxiden, genauer Magnesium-, Zink- bzw. Aluminiumoxid, in entsprechende Melaminpoly-, Melaminpyrophosphat bzw. Melaminphosphat-Strukturen. Solche Mischsalze wurden erstmals von Catena Additives GmbH and Co KG beschrieben und patentiert<sup>[137,138]</sup> und werden seit der Übernahme der Patente von J. M. Huber Corporation unter dem Handelsnamen der Safire®-Produktreihe vertrieben. Die einzelnen Typen S200 (Al-Oxid), S400 (Zn-Oxid) und S600 (Mg-Oxid) verweisen auf die Verwendung des jeweiligen Metalloxids.<sup>[139]</sup> Die Verwendung solcher Salze als Flammenschutzmittel ist in der Patentliteratur für die Kombination mit weiteren Flammenschutzmitteln abgedeckt.<sup>[140]</sup> Hierbei wurde vor allem der gemeinsame Einsatz mit Metall-DOPO(x) Salzen vorgestellt.<sup>[137,141,142]</sup> In diesen Patenten erfolgt in den Anwendungsbeispielen ein Vergleich mit der Kombination Zn-DOPO:MPP. In Schema 11 sind die Strukturen von Zn-DOPO(x) sowie der Zink-Verbindung (S400) der Safire®-Reihe dargestellt.



Schema 11: Molekülstruktur von Zn-DOPOx, Zn-DOPO sowie dem Zink-Salz der Safire®-Produktreihe.<sup>[143]</sup>

Beim Vergleich der synergistischen Wirkung zwischen Zn-DOPO mit MPP in PA 66GF30 (Zn-DOPO:MPP = 12:10 wt%) gegenüber Dimelamin-Zinkdiphosphat (Zn-DOPO:M<sub>2</sub>ZP<sub>2</sub> = 12,5:10 wt%) erzielen beide Formulierungen eine V-0 Klassifizierung (1,6 mm).<sup>[142]</sup> Darüber hinaus lassen sich in der Patentliteratur<sup>[137]</sup> Beispiele für den Vergleich der verschiedenen Metallsalze (M = Al, Zn und Mg) von

---

Melaminpoly(metallphosphat) zusammen mit Zn-DOPO finden. In den Anwendungsbeispielen zeigt sich, dass das Verarbeitungsverhalten durch die Kombination zu einer deutlichen Verbesserung im Hinblick auf die Strangbildung führt. Dabei konnten die einzelnen Flammenschutzmittel bei einem Gehalt von 25 wt% keine UL-94 V Klassifizierungen in PA 66GF30 erhalten. Die binären Kombinationen aus Zn-DOPO und den o. a. Salzen erzielten dahingegen bei einem Gesamtgehalt von 25 wt% mit teilweise unterschiedlichen Verhältnissen jeweils eine V-0-Klassifizierungen (1,6 mm). Die Al- und Zn-Derivate erzielten mit Zn-DOPO<sub>x</sub> (w:w = 1:1) sogar bei einem Gehalt von 22,5 wt% eine V-0-Klassifizierung.<sup>[137]</sup> In der Reihe der Safire™-Salze wurde für das das Mg-Derivat (S600) die höchste Thermostabilität (>350 °C) berichtet und ist somit selbst für Anwendungen in Hochtemperaturpolyamiden geeignet. Außerdem wurde für die Verwendung dieses Systems im Vergleich zu konventionellen Systemen auf DEPAL eine deutlich geringere Korrosion nachgewiesen.<sup>[71,144]</sup>

In Untersuchungen von LI ET AL.<sup>[145]</sup> wurde die Modifizierung von MPP mit Zinkionen für eine Anwendung in PA 66GF-Compounds (25 wt% GF) untersucht. Beim direkten Vergleich mit unmodifiziertem MPP wurde eine erhöhte Wirksamkeit für Zn-MPP beobachtet. Im Falle von Zn-MPP wurde eine V-0 Klassifizierung (1,6 mm) ab einem Gehalt von 22 wt% erhalten, wohingegen reines MPP bei diesem Gehalt lediglich als V-1-klassifiziert. Neben den UL-94 V-Klassifizierungen zeigten sich Vorteile in den LOI-Werte sowie erhöhte Rückstandsmengen in TGA-Experimenten.

Im Rahmen von zwei Dissertationen wurde Zn-DOPO(x) in anderen Polymer- bzw. Flammenschutzsystemen untersucht. In der Arbeit von BURK<sup>[146]</sup> wurden unter anderem die Synthese einiger Salze auf Basis von DOPO(x) und Derivaten sowie deren Verwendung als Flammenschutzmittel beschrieben. Die Beurteilung der flammeschützenden Eigenschaften fokussierten sich dabei hauptsächlich auf Epoxidharze als Matrixmaterial. Des Weiteren wurde die Kombination von Zn-DOPO(x) mit den zuvor erwähnten Metall-P-Mischsalzen der Safire™-Produktreihe in der Dissertation von LEISTNER<sup>[144]</sup> näher untersucht. Die Verwendung von Zn-DOPO(x):MPP ist lediglich in den zuvor erwähnten Patentanmeldungen<sup>[141,147-149]</sup> mit UL-94 V-Klassifizierungen erwähnt. Im ähnlichen Zeitraum zu der vorliegenden Arbeit wurden Metall-DOPO(x)-Salze mit verschiedensten Metall-Kationen im Rahmen der Dissertation<sup>[150]</sup> von GOEDDERZ synthetisiert und charakterisiert, woraus eine gemeinsame wissenschaftliche Publikation<sup>[34]</sup> zur Aufklärung der Struktur solcher Salze entstand. Hierbei wurde die Struktur von Zn-DOPO<sub>x</sub> als Koordinationspolymer identifiziert. In Bezug auf die Wirkweise von Zn-DOPO<sub>x</sub> bei alleiniger Verwendung sowie in Kombination mit MPP ist zum Zeitpunkt dieser Arbeit keine Veröffentlichung vorhanden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Wirkweise in PA 66GF erstmals näher untersucht, wobei ein Ausschnitt dieser Dissertation in einer wissenschaftlichen Publikation zur Wirkweise von Zn-DOPO<sub>x</sub> mit MPP veröffentlicht wurde.<sup>[151]</sup>

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass moderne halogenfreie Flammenschutzmittelsysteme aufgrund der, je nach Anzahl an P-gebundenen Sauerstoffatomen, vielseitigen und variablen Wirkweise, oftmals

---

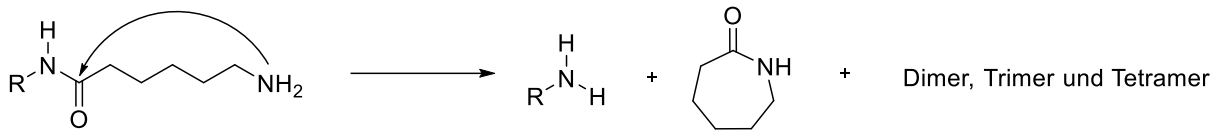
auf der Verwendung von Phosphor-haltigen Verbindungen beruhen. Für Polyamid 66 wird aufgrund der hohen erforderlichen Thermostabilität die Nutzung von Salzverbindungen angestrebt, da diese sich meist eher für eine Einarbeitung in PA 66 ( $T_m > 260$  °C) eignen. Wie in diesem Abschnitt dargelegt, ergibt sich bei der Nutzung von Salzverbindungen durch Variation der jeweiligen Ionen eine Vielzahl an Möglichkeiten zur Realisierung von Systemen für PA 66 und darüber hinaus Optimierung im erzielten Flammenschutz. Im Rahmen dieser Arbeit wird deshalb ebenfalls dieser Ansatz zur Nutzung P-basierter Salze zur Entwicklung eines neuartigen Flammenschutzmittelsystems verfolgt.

## 2.4 Abbau von PA 66 und Einfluss P-basierter Flammenschutzmittel

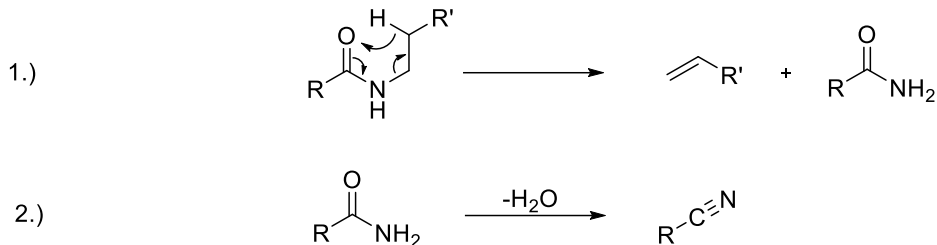
In diesem Abschnitt werden die zugrunde liegenden Abbaumechanismen von PA 66 vorgestellt, um ein Verständnis über die zu erwartenden Abbauprodukte zu erlangen. Bei der Betrachtung des Abbaus gilt grundsätzlich zwischen zwei Szenarien, nämlich inerten oder sauerstoffhaltigen Umgebungsbedingungen, zu unterscheiden. In der wissenschaftlichen Literatur zum Abbau von Polymeren unter Flammeneinwirkung herrscht der allgemeine Konsens, dass ein Abbau unter inerten Bedingungen dem Szenario eines Brandes entspricht.<sup>[152]</sup> Dies ist dadurch begründet, dass der Großteil an Sauerstoff in der Umgebung innerhalb der Flamme verbraucht wird und keinen signifikanten Einfluss auf den Abbau des Polymers hat. Als Ausnahme gelten Anwendungen mit einem hohen Oberflächen-Volumen-Verhältnis, z. B. Fasern, Textilien oder Schäume.<sup>[152]</sup> Ein Abbau unter thermooxidativen Bedingungen findet somit unter Hitzeeinwirkung vor der Entzündung oder bei einem Nachglühen nach dem Erlöschen der Flamme statt. Letzteres Phänomen ist beispielsweise für die Verwendung von kohlenstoffhaltigen Füllstoffen wie Carbon Black, Carbonanotubes oder Graphen von Relevanz, da diese Füllstoffe nach dem Erlöschen thermisch abbauen.<sup>[153–156]</sup> Für eine Anwendung mit Glasfasern als inertem Füllstoff ist dies jedoch nicht von Bedeutung.

Aus diesem Grund erfolgt die primäre Betrachtung des thermischen Abbaus unter inerten Bedingungen. Beim Vergleich des thermischen Abbaus von PA 6 mit dem von PA 66 entstehen durch den Unterschied in der Wiederholungseinheit signifikant unterschiedliche Hauptabbauprodukte. Im Falle von PA 6 kommt es durch intramolekulares *Backbiting* und  $\beta$ -H-Transfer zur Bildung des Monomerbausteins  $\epsilon$ -Caprolactam sowie von Dimeren, Oligomeren und Nitril-haltigen Oligomeren als Hauptabbauprodukte.<sup>[157]</sup> Die Vorgänge zur Bildung dieser Produkte sind in Schema 12 dargestellt.

### Backbiting:



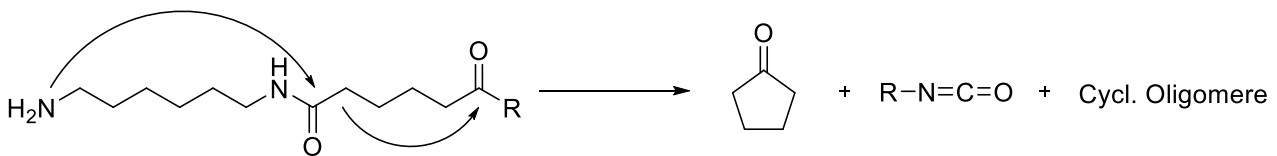
### $\beta$ -H-Transfer:



Schema 12: Reaktionen zur Bildung der Hauptabbauprodukte beim thermischen Abbau von PA 6 unter inerten Bedingungen durch intramolekulares *Backbiting* und  $\beta$ -H-Transfer.<sup>[157]</sup>

Im Gegensatz dazu entstehen beim Abbau von PA 66 via intramolekularem *Backbiting*, vor allem Cyclopentanon, Stoffe mit Nitril- sowie Isocyanat-Endgruppen sowie cyclische Oligomere als Hauptprodukte.<sup>[157]</sup> Der Unterschied wird deutlich bei der Betrachtung des Abbaumechanismus unter Berücksichtigung der Molekülstruktur von PA 66, entsprechend Schema 13.

### Backbiting:



Schema 13: Reaktionen zur Bildung der Hauptabbauprodukte beim thermischen Abbau von PA 66 unter inerten Bedingungen durch intramolekulares *Backbiting*.<sup>[157]</sup>

In Folgereaktionen entstehen bei der thermischen Zersetzung von PA 66 weitere Abbauprodukte wie Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Ammoniak, Wasser, substituierte Cyclopentanon-Derivate, Amine, Pyridine sowie Kohlenwasserstoffe.<sup>[158]</sup> Die Anteile der einzelnen Abbauprodukte sind von einigen Faktoren wie beispielsweise dem Wassergehalt im Polymer oder der Zersetzungstemperatur abhängig. Zusätzlich zu den genannten Hauptabbauprodukten entsteht unter thermooxidativen Bedingungen oberhalb von 300 °C Cyanwasserstoff (HCN).<sup>[96]</sup> Die Bildung von HCN erfolgt über die Reaktion von Sauerstoff mit freien Amino-Gruppen sowie dem benachbarten H-Atom in zwei Schritten. Bei der Reaktion entsteht jedoch nicht ausschließlich HCN, sondern es bilden sich weitere Stickstoffhaltige Abbauprodukte.<sup>[96]</sup> In Untersuchungen zur HCN-Freisetzung aus PA 66 wurde gezeigt, dass eine starke Temperaturabhängigkeit sowie ein Einfluss des Sauerstoffgehalts der Umgebung vorliegen.<sup>[159-161]</sup> Bei der Temperaturabhängigkeit wurde beobachtet, dass es ab einer gewissen

---

Temperatur (ca. 500°C) durch die Oxidation von HCN zur Abnahme der Freisetzung kommt.<sup>[160]</sup> Zusammen mit Kohlenmonoxid und Ammoniak sind dies die drei Hauptkomponenten, welche es bei der Beurteilung der Toxizität sowie Korrosivität der Abbauprodukte zu berücksichtigen gilt.<sup>[162]</sup>

Darüber hinaus wird in der Literatur<sup>[65,163]</sup> davon berichtet, dass es infolge des Vorhandenseins der Isocyanat-Funktionalität substituierte Cyanursäure- sowie Melamin-Derivate durch Quervernetzungsreaktionen gebildet werden. Eine weitere Möglichkeit zur Quervernetzung ist die Reaktion sekundärer Amine mit freien Carbonsäuregruppen zu Amidien zwischen zwei Polymerketten.<sup>[164]</sup> Durch Quervernetzungsreaktionen bilden sich unlösliche Anteile im Polymer.

Die Anzahl der in der wissenschaftlichen Literatur untersuchten Mechanismen von Flammenschutzmitteln in PA 66 sind im Vergleich zu Patentanmeldungen in diesem Bereich überschaubar. Im Folgenden werden einige bekannte Erkenntnisse zum Einfluss von P-basierten Flammenschutzmittelsystemen sowie die zugrundeliegenden Vorgehensweisen vorgestellt.

Als Erstes wird der Einfluss von rotem Phosphor auf die thermische Zersetzung vorgestellt. In Untersuchungen von SCHARTEL ET AL.<sup>[165]</sup> wurden verschiedene glasfaserverstärkte PA 66-Materialien untersucht. Dabei zeigte sich, dass mit der Zugabe des roten Phosphors die Zersetzung der PA 66GF Compounds (25 und 35 wt% GF) um etwa 40 °C früher stattfand, aber vor allem im Bereich bis etwa 740 K deutlich höhere Rückstände lieferte. Letztere Beobachtung wurde auf die Katalyse der *Char*-Bildung zurückgeführt. Darüber hinaus konnten die Autoren mittels TGA-FTIR zeigen, dass die Hauptabbauprodukte Ammoniak, Kohlenstoffdioxid, Wasser und Cyclopentanon mit und ohne roten Phosphor entstanden. Durch die Zugabe des roten Phosphors wurden diese über ein breiteres Temperaturfenster und in geringerer Intensität freigesetzt. Dies wurde der *Char*-katalysierende Wirkung des roten Phosphors in PA 66 und der damit einhergehenden Schutzwirkung zugeschrieben. Zusätzlich resultiert aus der verringerten Freisetzung eine verminderte thermische Rückkopplung von der Flamme auf das Material. Die Effektivität der *Char*-Schutzwirkung zeigt eine Temperaturabhängigkeit, wie mittels Untersuchungen über Cone-Calorimetrie und TGA nachgewiesen wurde.<sup>[165]</sup> Mit steigender externer Wärmestrahlung nimmt der Effekt des roten Phosphors auf die Gesamtwärmefreisetzung (THR) sowie die maximal freigesetzte Wärmemenge (pHRR) ab. Die Autoren führen dies auf die unzureichende Thermostabilität der resultierenden *Char*-Schicht zurück, welche bei höheren Wärmestrahlungen und damit höherer Temperatur kontinuierlich abgebaut wird. Aus den *Cone*-Rückständen der jeweiligen Wärmestrahlungen sowie den TGA-Experimenten wurde dies deutlich, da die Thermogramme mit und ohne Phosphor ab einer Temperatur von 750 °C sehr eng beieinander liegen.<sup>[165]</sup> Durch den Zusatz von rotem Phosphor erhöht sich die freigesetzte Rauchgasmenge deutlich, wobei eine lineare Abhängigkeit zur Wärmestrahlung vorlag. Gleiches gilt für die CO-Freisetzung im Vergleich zu reinem PA ohne Flammenschutz.<sup>[165]</sup> Gleichzeitig verringert sich die Zeit bis zum Entzünden (TTI).<sup>[165]</sup>



---

Generell ist die CO-Produktion ein Parameter, welcher Informationen über das Ausmaß der Gasphasenaktivität liefern kann. Hintergrund dabei ist, dass es zu einer vermehrten CO-Produktion kommen kann, wenn die vollständige Oxidation zu CO<sub>2</sub> behindert wird. Dabei ist anzumerken, dass für qualitative Rückschlüsse immer weitere Parameter der Cone-Calorimetrie wie CO<sub>2</sub>-Produktion oder Wärmefreisetzung berücksichtigt werden müssen.<sup>[152]</sup>

Als Nächstes wird der Einfluss einiger P-basierter Salze vorgestellt. Begonnen wird mit der Verwendung von MPP in GF-haltigem PA 66, um eine Grundlage für das Verständnis des Zusammenspiels der Komponenten in der Mischung aus DEPAL, MPP und Zinkborat (Exolit® OP1312) zu schaffen. JAHROMI ET AL. untersuchten den Einfluss auf GF-verstärktes PA 6 und PA 66.<sup>[45]</sup> Beim Vergleich der Wirkung in beiden Polyamidtypen konnten die Autoren zeigen, dass eine ausgeprägte *Char*-Bildung im Falle für PA 66 stattfindet, wohingegen dies in PA 6 nicht eintritt. In PA 6 fördert die Einarbeitung von MPP die Depolymerisation und verhindert hierüber die Ausbildung einer effektiven *Char*-Schicht. Die Autoren führten diese Beobachtung auf die intrinsischen Eigenschaften der einzelnen Polyamidtypen zur *Char*-Bildung zurück, da PA 66 eine höhere Tendenz zur Quervernetzung hat und hierüber die *Char*-Bildung begünstigt. Der Unterschied wurde mittels rheologischer Untersuchungen bei einer Temperatur von 350 °C deutlich, wobei ein Anstieg der Viskosität für die PA 66-MPP-Formulierung und ein deutliches Abfallen im Falle der PA 6-MPP-Formulierung zu beobachten war. Der eigentliche katalytische Effekt von MPP zur *Char*-Bildung resultiert aus der Bildung von Phosphorsäure, welche durch Hydrolyse des Polyphosphat-Rückgrats ab einer Temperatur von 350 °C erfolgt.<sup>[45]</sup> Durch Festkörper <sup>31</sup>P-NMR konnte die Bildung von Melaminpyrophosphat und Melaminphosphat nachgewiesen werden. Gleichzeitig wurde im <sup>13</sup>C-NMR keine Änderung der chemischen Verschiebung festgestellt, was darauf schließen lässt, dass die jeweilige Phosphatspezies bei der Zersetzung am Stickstoffatom im Triazinring gebunden bleibt.<sup>[45]</sup> Durch Untersuchung der *Char*-Schicht mittels Elementaranalyse konnte gezeigt werden, dass jeglicher P-Anteil im *Char* verbleibt. Aus diesen Beobachtungen schlussfolgern die Autoren, dass bei alleiniger Verwendung von MPP keine Gasphasenwirkung über die Freisetzung von P-Spezies stattfindet, sondern über eine Brennstoffverdünnung mittels Freisetzung von Melamin in Kombination mit der Schutzwirkung über die Katalyse des *Charrings*.<sup>[45]</sup>

In Untersuchungen von SCHARTEL ET AL. zum Flammenschutzmechanismus von MPP, DEPAL und Zn-Borat in GF-verstärktem PA 66 wurden die einzelnen Beiträge der Komponenten und der zugrunde liegende synergistische Effekt aufgedeckt.<sup>[46]</sup> Dabei wurde der Einfluss der einzelnen Komponenten sowie Kombinationen in PA 66GF (30 wt% GF) bei einem Flammenschutzmittelgehalt von 18 wt% verglichen. Für MPP wurde die Wirkung über die Ausbildung einer schützenden *Char*-Schicht in Kombination mit einer Brennstoffverdünnung bestätigt. Für die alleinige Verwendung von DEPAL wurde die Zersetzungstemperatur des *Compound* lediglich um ca. 40 K, im Gegensatz zu 85 K bei MPP, gegenüber

---

reinem PA 66GF herabgesetzt. Im Hinblick auf den Rückstand unter inerten Bedingungen bei 1175 K wurde unter Verwendung von MPP einen leicht höherer Rückstand von 37 % gegenüber der DEPAL-Variante mit 36 % erhalten. Durch die Kombination von DEPAL und MPP wird die früheste Zersetzung aller *Compounds* beobachtet, wobei sich ein zweistufiger Abbau im Thermogramm mit einer deutlich erhöhten Rückstandsmenge von ca. 40 % bei 1175 K zeigte. Aus diesem veränderten Abbauverhalten schlussfolgerten die Autoren eine starke Wechselwirkung zwischen den Flammenschutzmitteln und der Polymermatrix. Bei der Kombination aus DEPAL, MPP und Zn-Borat wurde eine erhöhte Thermostabilität durch eine höhere *Onset*-Temperatur beobachtet. Bei einer Temperatur von 1175 K lag der erhaltene Rückstand jedoch mit ca. 38 % etwas unter den zuvor beobachteten 40 % für die Mischung aus DEPAL:MPP.<sup>[46]</sup> In UL-94 V-Tests erzielten die Formulierungen mit den einzelnen Flammenschutzmitteln lediglich eine HB Klassifizierung, wohingegen die Formulierungen mit DEPAL:MPP sowie DEPAL:MPP:Zn-Borat jeweils eine V-0-Klassifizierung erhielten. Die Kombination mit Zn-Borat zeigte zusätzlich höhere LOI-Wert und eine Verbesserung der *Cone*-Parameter wie THE, pHRR sowie eine erhöhte Rückstandsmenge bei allen untersuchten Bestrahlungsstärken. Mittels Analyse der *Cone*-Rückstände über FTIR-Spektroskopie, REM-EDX sowie Festkörper-NMR und den Erkenntnissen bezüglich der Abbauprodukte aus TGA-FTIR-Experimenten gelang es den Autoren den Mechanismus aufzuklären. Bei alleiniger Verwendung von DEPAL konnte ein hohes Maß an P-Spezies, wie PO, PO<sub>2</sub> und verdampfter Diethylphosphinsäure nachgewiesen werden. Interessanterweise konnte für DEPAL gezeigt werden, dass bei hohen Bestrahlungsstärken die Freisetzung der Diethylphosphinsäure mit der Zersetzung konkurriert und vermehrt P-Spezies im *Char* verbleiben. Daraus entwickelt sich bei hohen Bestrahlungsstärken eine vermehrte Festphasenwirkung von DEPAL. Durch die Kombination von DEPAL mit MPP änderte sich im Vergleich zu den Einzelsubstanzen der Mechanismus. Den Autoren gelang es, die stark verbesserte *Char*-Schutzwirkung und -Stabilität über die Bildung von Aluminiumphosphaten nachzuweisen. Hierüber weist die Schutzschicht eine deutlich höhere Thermostabilität auf und führt zu einer gesteigerten Schutzwirkung. Gleichzeitig wurde nachgewiesen, dass in der Gasphase über die Freisetzung von inerten Gasen und P-Spezies, wie Diethylphosphinsäure, eine Wirkung mittels Brennstoffverdünnung sowie über den Eingriff in die Radikalreaktionen der Flamme mittels Radikalfängern (P-Radikale) stattfindet. Die Zugabe geringer Mengen Zinkborat erhöhte die Effizienz des Flammenschutzmittelsystems zusätzlich. In Bezug auf das *Charring* gelang es den Autoren zu zeigen, dass eine Mischung aus Aluminium-Bor-Phosphaten entsteht und für eine noch höhere Thermostabilität und Stabilität der Schutzschicht sorgt. Trotz der Entstehung dieser Phosphate findet durch die Freisetzung von Diethylphosphinsäure und die Sublimation von DEPAL eine Flammeninhibition statt. Dies führt in Kombination mit der Brennstoffverdünnung des Melamins und der erhöhten *Char*-Stabilität durch die Zugabe von Zn-Borat zu einem effektiven Flammenschutz.<sup>[46]</sup>

---

Zusätzlich zu den Mechanismusbetrachtungen wird eine Untersuchung von MOLYNEUX ET AL.<sup>[13]</sup> zum Unterschied zwischen eines Phosphor- und eines Halogen-basierten Flammenschutzmittelsystems in PA 66 im Hinblick auf die Rauchgasproduktion sowie Toxizität vorgestellt. Im speziellen handelt es sich hierbei um das zuvor besprochene System aus DEPAL, MPP sowie Zinkborat im Vergleich zu dem bromhaltigen System aus Br-PS in Kombination mit Antimontrioxid.<sup>[13]</sup> In Bezug auf die Bildung von toxischen Verbrennungsprodukten wie CO und HCN<sup>[166,167]</sup> sowie Rauch ist anzumerken, dass die Ventilation bzw. Sauerstoffzufuhr und hierüber das stöchiometrische Verhältnis von Brennstoff zu Luft sowie die Temperatur einen entscheidenden Einfluss besitzen.<sup>[13,14,16,168,169]</sup> Besonders die Freisetzung von CO und HCN wurde näher untersucht, da diese über in der Flamme stattfindende Prozesse entstehen und Rückschlüsse auf die Wirkweise der Flammenschutzmittel ermöglichen. Dabei wurden jeweils Formulierungen mit einer V-0-Klassifizierung in PA 66GF (30 wt% GF) verglichen.<sup>[13]</sup> So konnten die Autoren für das halogenbasierte System im Vergleich zu reinem PA 66 sowie dem System aus DEPAL:MPP eine signifikant höhere Bildung von CO und HCN feststellen. Hierdurch resultiert eine erhöhte Toxizität sowie Korrosion durch HCN-Freisetzung. Im Falle von PA 6 war der Effekt noch stärker ausgeprägt.

Am Beispiel von Zn-Borat wurde in Abschnitt 2.3 beschrieben, dass die Verwendung von Metallsalzen in einigen Fällen die Effizienz der Flammenschutzmittelsysteme steigert. Zum einen gelingt dies durch die in der Literatur beschriebenen Zugabe geringer Mengen an mineralischen Füllstoffen wie organomodifiziertem Montmorillonit<sup>[170]</sup> oder Seipiolit<sup>[171]</sup>, Nanosilika<sup>[41]</sup>, an weiteren Salzen wie Zinkstannat<sup>[172]</sup> oder Metalloxiden<sup>[173]</sup>. Zum anderen lassen sich, wie zuvor am Beispiel der Safire™-Reihe gezeigt, durch Variation des Metallkation in der P-basierten Hauptkomponente unterschiedliche Effekte erzielen. Am Beispiel von DEPAL und DEPZn wurde dies für die Verwendung in GF-haltigem PBT (30 wt% GF) von SCHARTEL ET AL. näher untersucht.<sup>[70]</sup> Sowohl für die alleinige Verwendung der Salze mit einem Gehalt von 20 wt% als auch in einer Kombination aus 6,7 wt% MC und 13,3 wt% des jeweiligen Phosphinsäuresalzes wurden unterschiedliche Wirkungen festgestellt. In UL-94 V-Branduntersuchungen erzielten die DEPAL-Varianten V-0-Klassifizierungen, wohingegen die DEPZn-Varianten lediglich HB-Klassifizierungen erhielten. Der Vorteil der DEPAL-Variante lag auch im Falle der LOI-Untersuchung und den Parametern aus der Cone-Calorimetrie, wie THE, pHRR vor. In TGA Untersuchungen wurden ebenfalls höhere Rückstandsmengen beobachtet. Bei der Untersuchung der Rückstände unter alleiniger Verwendung von DEPAL konnte die Bildung von Aluminiumphosphat sowie eines Kohlenstoff-basierten *Chars* nachgewiesen werden. Letzterem schrieben die Autoren eine adhäsive Wirkung für den Zusammenhalt der Glasfasern im *Char* zu. Bei der Verwendung von DEPZn zeigte sich eine deutlich offenere *Char*-Struktur, wobei der resultierende P-Gehalt im Rückstand geringer und der Kohlenstoff-basierte *Char* konnte nicht beobachtet werden konnte. Diesen Unterschied führten die Autoren auf die unterschiedliche Thermostabilität von Aluminium- bzw. Zink-Phosphinat-Terephthalat zurück, die während des thermischen Abbaus entstehen. Das Aluminium-Derivat zeigte eine höhere

---

Thermostabilität und sorgte im *Char* für eine erhöhte Stabilität, wohingegen das Zn-Derivat nahezu vollständig abgebaut wurde und daher eine signifikant schlechtere Schutzwirkung zeigte. Bei beiden Flammschutzmitteln wurde zusätzlich nachgewiesen, dass ein Teil des Phosphors durch Verdampfen in der Gasphase wirkt. Für die jeweiligen Kombinationen mit MC wurde eine erhöhte Gasphasenwirksamkeit über eine Brennstoffverdünnung gezeigt.<sup>[70]</sup>

BOURBIGOT ET AL.<sup>[139]</sup> untersuchten den Einfluss unterschiedlicher Metallkationen durch den Vergleich zwischen MPP und der zuvor erwähnten Safire™-Produktreihe in Kombination mit DEPAL (DEPAL:MPP bzw. Safire™; w:w = 2:1) in PA 66 (30 wt% GF). Hierbei wurden alle drei erhältlichen Safire™-Varianten getestet (Al-Variante: S200, Zn-Variante: S400 und die Mg-Variante: S600). In UL 94V-Untersuchungen (0,8 mm) konnte bei einem Flammschutzmittelgehalt von 15 wt% für alle Kombinationen, inklusive der Mischung mit MPP, eine V-0-Klassifizierung beobachtet werden. Der eigentliche Vorteil gegenüber MPP wurde durch weitere Tests wie GWIT und *Cone*-Calorimetrie verdeutlicht. Besonders für die Zn- und Al-Varianten konnten in der *Cone*-Calorimetrie deutlich geringere Werte für die Parameter wie pHRR und THR beobachtet werden. Für die Zn-Variante konnte darüber hinaus die höchste Rückstandsbildung beobachtet werden, was die am stärksten ausgeprägte Fähigkeit zur Katalyse der *Char*-Bildung und die höchste *Char*-Stabilität verdeutlicht. Über die Verbesserung der flammschützenden Eigenschaften gegenüber MPP wurde der Synergismus zwischen den Safire™-Verbindungen mit DEPAL nachweisen. Darüber hinaus resultierte die Zugabe von Zn-Borat als dritte Komponente in einer leichten Erhöhung des Rückstands sowie den GWIT-Werten.<sup>[139]</sup>

Ergänzend dazu wurde der Einfluss auf die thermischen Stabilität sowie die Änderung im Abbaumechanismus der Zn-Variante<sup>[143]</sup> und der Al-Variante<sup>[174]</sup> in Kombination mit DEPAL in PA 66GF-Compounds untersucht. Hierzu wurden, ähnlich zu den Betrachtungen von SCHARTEL ET AL.<sup>[46]</sup>, die Freisetzung von gasförmigen PA 66 Abbauprodukten sowie die chemische Zusammensetzung von verbrannten Rückständen untersucht. Beim Abbau beider Additive konnte die Freisetzung von Ammoniak beobachtet werden.<sup>[143,174]</sup> Dies ist in der Literatur für die Kondensation von Melamin zu Kondensationsprodukten, wie Melam, Melon, Melem oder Kohlenstoffnitriden beschrieben.<sup>[175–181]</sup> Gleichzeitig wurde die Freisetzung von P-Spezies in die Gasphase gezeigt, worüber eine Inhibition der Flamme erfolgt. Für beide Additive wurde nachgewiesen, dass sowohl die einzelnen Stoffe als auch die Kombination aus DEPAL und Zn- bzw. Al-Variante den PA 66-Abbau verändern. In TGA-FTIR-Untersuchungen wurde eine zu höheren Temperaturen verschobene sowie reduzierte Freisetzung von Cyclopentanon und weiteren Kohlenwasserstoffen beobachtet, woraus eine verminderte Brennstofffreisetzung resultiert. Als Ursache führten die Autoren eine vermehrt stattfindende Quervernetzung und *Char*-Bildung auf. Gleichzeitig wurde eine Erhöhung der Intumeszenz der Mischung beobachtet.<sup>[143,174]</sup>

---

In Festkörperanalysen von *Cone*-Rückständen konnten für das Al-Derivat Phosphate, Pyro- und Orthophosphate sowie an Aluminium gebundene Derivate mittels Festkörper-NMR sowie FTIR-Spektroskopie nachgewiesen werden. In Kombination mit der Ausbildung von P-O-C Bindungen und der Entstehung von Melaminkondensaten, welche ebenfalls die Quervernetzung begünstigen, zeigte die Mischung eine deutliche Verbesserung der Stabilität und Effektivität der *Char*-Schicht.<sup>[174]</sup>

Bei der Verwendung der Zn-Variante resultiert eine stärker ausgeprägte Steigerung der Effizienz der Flammenschutzmittelmischung mit DEPAL.<sup>[143]</sup> Im *Char* konnten neben Al-Phosphaten zusätzlich Zink-Phosphate, -Pyrophosphate und -Polyphosphate nachgewiesen werden, welche zusätzlich zur Stabilität und somit Schutzwirkung beitragen. Aus FTIR-Untersuchungen wurde ebenfalls die Bildung von P-O-C oder C-P Bindungen vermutet. Anhand von TGA-FTIR Analysen zeigte sich eine zu noch höheren Temperaturen verschobene Freisetzung von Cyclopentanon und weiteren Kohlenwasserstoffen im Vergleich zur Al-Variante. Im Temperaturbereich von ca. 350-400 °C fand bei reinem PA 66 die gleichzeitige Freisetzung von den Hauptabbauprodukten wie Cyclopentanon, Kohlenwasserstoffen, Ammoniak sowie Kohlenstoffdioxid statt. Im Gegensatz dazu wurde für die Formulierung mit DEPAL und der Zn-Variante hauptsächlich die Freisetzung von Kohlenstoffdioxid und Ammoniak beobachtet.<sup>[143]</sup> Dieses Verhalten ist ähnlich zu dem der Al-Variante<sup>[174]</sup> und bestätigt für beide Systeme die starke Additiv-Matrix-Interaktion.

Insgesamt konnte für die Metall-Melamin-Phosphat Mischsalze (S200 und S400) die synergistische Wirkung mit DEPAL auf Beiträge in der Gas- und Festphase zurückgeführt werden. Durch die Zugabe dieser Stoffe resultierte ein verbessertes *Charring*, eine erhöhte Brennstoffverdünnung sowie geringere Brennstofffreisetzung im frühen Zersetzungsbereich sowie eine Flammeninhibition mittels Freisetzung von P-Spezies.<sup>[143,174]</sup>

---

### 3 Motivation und Zielsetzung

---

Aktuelle halogenfreie Formulierungen beruhen aufgrund der sehr effektiven Wirkung in der Gasphase oftmals auf der Verwendung von DEPAL. Im Rahmen dieser Arbeit wird an der Entwicklung eines alternativen P-basierten Systems mit potentieller Gasphasenwirksamkeit für die Anwendung in PA 66GF geforscht. Insgesamt wird im Zuge dieser Entwicklung der für PA 66GF bewährte Ansatz der Verwendung von P-haltigen Salzen verfolgt, wobei eine möglichst hohe Substitution von DEPAL angestrebt wird. Im speziellen wird Zn-DOPOx als Flammenschutzmittel für eine Anwendung in PA 66 näher untersucht und als Grundkomponente verwendet. Hintergrund dabei ist die potentielle Nutzung der, für einige DOPO(x)-haltigen Organophosphorverbindungen beschriebene (Abschnitt 2.2-2.3), Gasphasenwirksamkeit dieser Grundstruktur. Über diesen Ansatz wird eine möglichst vollständige Substitution von Diethylphosphinsäuresalzen für PA 66GF Systeme angestrebt.

In Anlehnung an die, in zuvorigen Abschnitten dargelegten, Kenntnisse über Zn-DOPOx sowie bekannte P-N-Synergismen, wird die Kombination aus Zn-DOPOx mit MPP als Grundsystem auf eine mögliche vorteilhafte Wechselwirkung untersucht. Darüber hinaus werden zusätzliche geeignete Co-Flammenschutzmittel identifiziert, um ein effektives Gesamtsystem mit Wirkweisen in Fest- und Gasphase zu realisieren. Im Zuge dessen wird in ausgewählten Formulierungen zusätzlich die Substitution von DEPAL durch DEPZn im Hinblick auf den, für PA 66 unbekanntem, Einfluss des Kations näher untersucht. Das Ziel dieser Arbeit ist dabei die Wirkweise im Flammenschutz von Zn-DOPOx bei alleiniger Verwendung, sowie in ausgewählten Kombinationen in PA 66GF näher aufzuklären.

Wissenschaftlich gesehen, gilt es dabei besonders, die zugrunde liegenden Stoff- und Struktureinflüsse, sowie den Einfluss der Wechselwirkungen zwischen den Komponenten im Hinblick auf die Brandeigenschaften zu identifizieren. Darüber hinaus werden die einzelnen Beiträge der Komponenten in Fest- bzw. Gasphase durch geeignete Analysemethoden beleuchtet. Im ersten Schritt wird die Wechselwirkung zwischen den Flammenschutzmitteln mittels TGA auf eine Änderung im thermischen Abbau untersucht. Zusätzlich wird der Einfluss der Additive in flammgeschützten Formulierungen auf die Matrixinteraktion mit Hilfe der thermischen Stabilität analysiert. Ergänzend wird die unterschiedliche Freisetzung von gasförmigen PA 66-Abbauprodukten mittels TGA-DTA-MS-FTIR bzw. TGA-FTIR von flammgeschützten Formulierungen gemessen. Über die Freisetzung von brennbaren und inerten Abbauprodukten lässt sich die Wirkung durch Verdünnung in der Gasphase beurteilen. Um die Schutzwirkung der jeweiligen Systeme zu untersuchen, wird der *Char* gebrannter UL-94 V-Prüfkörper mittels REM bzw. vereinzelt mit REM-EDX betrachtet. Um zusätzliche Informationen über die Gasphasenaktivität sowie das Brandverhalten unter konstanter Wärmeeinstrahlung zu erhalten, werden abschließend die jeweiligen Einflüsse der Systeme mittels Cone-Calorimetrie erforscht.

Durch die Korrelation der Ergebnisse gelingt es die Beiträge in Fest- und Gasphase der jeweiligen Komponenten in den Systemen aufzudecken und den Ursprung eines möglichen Synergismus zu klären.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Identifikation geeigneter Flammenschutzmittelsysteme mit Zn-DOPOx für PA 66GF

In diesem Abschnitt wird ein Überblick über die wichtigsten Zusammensetzungen aus den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Flammenschutzmittelsysteme unter Verwendung von Zn-DOPOx vorgestellt. Dabei wird die UL-94 V-Prüfmethode, welche in Abschnitt 6.3.1. beschrieben wird, als Kriterium zur Beurteilung der Brandeigenschaften der jeweiligen Systeme verwendet.

In Anlehnung an den P-N-Synergismus von MPP mit DEPA<sup>[182]</sup> sowie die erwähnten Patentanmeldungen<sup>[137,141,142,183]</sup> für die Verwendung von Zn-DOPOx als Flammenschutzmittel in PA 66, stellt die Verwendung von Zn-DOPOx mit MPP den Ausgangspunkt für die Identifikation geeigneter Flammenschutzmittelsysteme dar.

#### 4.1.1 Ergebnisse der Formulierungen, basierend auf dem binären System Zn-DOPOx:MPP

Im ersten Schritt wird der nötige Gesamtgehalt an Flammenschutzmittel sowie ein geeignetes Verhältnis zwischen beiden Komponenten Zn-DOPOx:MPP zum Erreichen einer V-0-Klassifizierung (0,8 mm) ermittelt. Als Flammschutz-Benchmark dient die Mischung Exolit<sup>®</sup> OP1312. Bei einem Gehalt von 18 wt% (PA\_82) werden vereinzelt längere (> 10 s) Brandzeiten innerhalb einiger Serien beobachtet, was zu einer V-1-Klassifizierung führt. Im Gegensatz dazu erzielt die 20 wt% Variante in allen geprüften Serien eine V-0-Klassifizierung und dient deshalb als Referenz-Compound.

Ausgangspunkt für das binäre System aus Zn-DOPOx und MPP ist die Einarbeitung beider Stoffe im Gewichtsverhältnis von 1:1, wobei unterschiedliche Gesamtgehalte (22,5, 21,9 und 20 wt%) betrachtet werden. Zusätzlich wird bei dem Gesamtgehalt von 21,9 wt% eine Verhältnisvariation zu 1:2 bzw. 2:1 untersucht.

Die Ergebnisse der UL-94 V-Untersuchungen (0,8 mm Prüfkörperdicke) sind in Tabelle 2 im direkten Vergleich zu den Exolit<sup>®</sup> OP1312-Compounds zusammengefasst. Je Compound werden zwei UL-94 V-Serien geprüft.

Tabelle 2: Zusammensetzungen und UL-94 V-Ergebnisse (Klassifizierungen sowie Summe der Brandzeiten) der Formulierungen unter Verwendung von Zn-DOPOx und MPP.

Compound (Anteile in wt%)		PA_82	PA_83	PA_67	PA_89	PA_93	PA_94	PA_68
Polyamid 66		51,8	49,8	47,3	47,9	47,9	47,9	49,8
Glasfaser		30	30	30	30	30	30	30
Gleitmittel		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Exolit OP1312		18	20					
MPP				11,25	10,95	14,6	7,3	10
Zn-DOPOx				11,25	10,95	7,3	14,6	10
FSM-Gehalt		18	20	22,5	21,9	21,9	21,9	20
UL-94 V 0,8 mm	Klassifizierung	V-1	V-0	V-0	V-0	n.b.	V-2	V-0
	Summe d. BZ [s]	65,2	38,5	7,5	10,4	56,8	38,6	11,1
	Klassifizierung	V-1	V-0	V-0	V-0	n.b.	V-0	n.b.
	Summe d. BZ [s]	57,9	34,6	8,3	8,3	35,6	10	44,6

Der Referenz-*Compound* (PA\_83) erzielt in beiden Serien eine V-0-Klassifizierungen. Das binäre System aus Zn-DOPOx und MPP erhält in den Gehalten von 22,5 wt% (PA\_67) und 21,9 wt% (PA\_89) V-0-Klassifizierungen mit kürzeren Brandzeiten als der Referenz-*Compound*. Eine weitere Erniedrigung des Flammschutzmittelgehalts auf 20 wt% (PA\_68) führt allerdings zum gelegentlichen Nichtbestehen (n.b.) einiger Prüfkörper sowie zu brennendem Abtropfen. Die Verhältnisvariation zwischen Zn-DOPOx:MPP zu 1:2 (PA\_93) bzw. 2:1 (PA\_94) führt zur deutlichen Verschlechterung in den erreichten Klassifizierungen sowie einer Verlängerung der Gesamtbrandzeit. Besonders im Falle des MPP-lastigen *Compounds* (PA\_93) resultiert ein zweimaliges Nichtbestehen der Serien.

Um den Unterschied zu verdeutlichen, werden im Folgenden die Brandergebnisse im Kontext mit den Aufnahmen der gebrannten Prüfkörper diskutiert. In Abbildung 5 sind die gebrannten Prüfkörper der *Compounds* mit 20 wt% Exolit® OP1312 (PA\_83) sowie mit 21,9 wt% (PA\_89) und 20 wt% (PA\_68) Zn-DOPOx:MPP dargestellt.

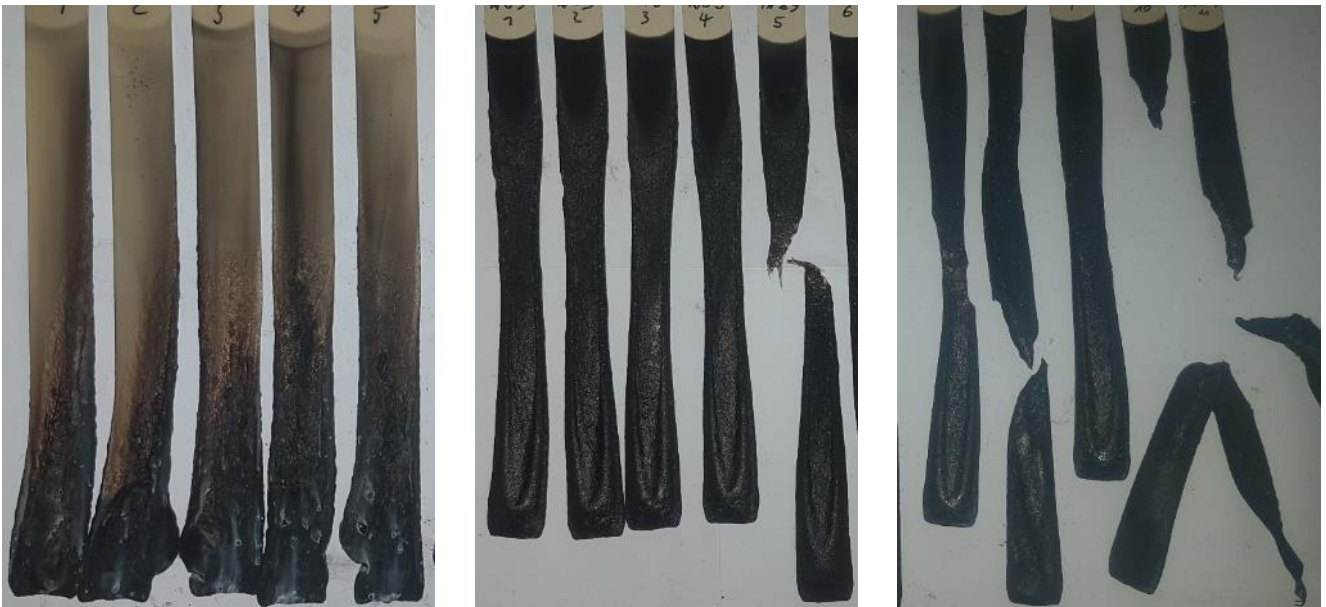


Abbildung 5: Fotografien gebrannter UL-94 V-Prüfkörper (0,8 mm). Von links nach rechts: PA\_83, PA\_89 und PA\_68.

Die gebrannten Prüfkörper der drei *Compounds* besitzen deutlich unterschiedliche Zersetzungerscheinungen. Der Referenz-*Compound* (PA\_83) zeigt einen aufgeblähten unteren Bereich. Dieser ist vollständig verkohlt, wohingegen in etwa die obere Hälfte sehr wenig bis keine Zersetzungerscheinungen aufweist. Dies ist auf eine vergleichsweise geringe Flammenhöhe während der Beflammung zurückzuführen, welche im Vergleich zu PA\_89 längere Zeit benötigt, um nach Entfernen des Brenners zu erlöschen.

Im direkten Vergleich dazu zeigen die Formulierungen mit gleichen Gewichtsanteilen Zn-DOPOx:MPP deutlich stärkere Zersetzungerscheinungen entlang des Prüfkörpers. Tabelle 2 ist jedoch zu entnehmen,



dass diese im Vergleich PA\_83 deutlich kürzere Nachbrennzeiten aufweisen. Phänomenologisch ist das Zersetzungsbild auf eine deutlich höhere Flamme während der Beflammungsphase zurückzuführen. Diese erlischt zwar schnell nach dem Entfernen des Brenners, induziert dennoch die großflächige Zersetzung. Bei einem Gehalt von 21,9 wt% (PA\_89) wird für alle Prüfkörper eine V-0-Klassifizierung erreicht, wobei nur bei einem Prüfkörper ein Herunterfallen ohne Entflammung der Watte zu beobachten ist. Mit 20 wt% (PA\_68) ist deutlich erkennbar, dass die Schutzwirkung nicht mehr ausreichend hoch ist und vermehrtes Herunterfallen von teils brennenden Fragmenten sowie Zersetzungserscheinungen bis zur Halterung resultieren. Dies führt insgesamt zu einem Nichtbestehen dieser Serie. Hieraus ergibt sich, dass im Rahmen dieser Versuchsreihe unter Verwendung gleicher Gewichtsanteile von Zn-DOPOx und MPP die Untergrenze zum Erreichen einer V-0-Klassifizierung (0,8 mm) bei einem Gesamtgehalt von 21,9 wt% liegt.

Bei der Verhältnisvariation auf Basis von 21,9 wt% Flammschutzmittelgehalt zeigt sich ebenfalls ein deutlicher Unterschied im Zersetzungsbild der gebrannten Prüfkörper (Abbildung 6).



Abbildung 6: Photographien gebrannter UL-94 V Prüfkörper (0,8 mm) mit den Verhältnissen: Zn-DOPOx:MPP = 1:2 (links; PA\_93) und Zn-DOPOx:MPP = 2:1 (rechts; PA\_94).

Im Falle der Formulierung mit höherem MPP-Anteil (PA\_93) werden großflächigere Teile an oberflächlich unzersetztem Polyamid beobachtet. Der Grund hierfür liegt in einer geringeren Flammenhöhe während der Prüfung. Hierbei wird vermutet, dass dies auf die Wirkung von MPP mittels *Charring* und Brennstoffverdünnung<sup>[45]</sup> zurückzuführen ist. Trotzdem besitzen diese Prüfkörper eine unzureichende Flammschutzwirkung zum Bestehen des UL-94 V-Tests, da vermehrt Brände entlang der Kante bis zur Halterung (Prüfkörper 1, 2, 4 und 5) zur vollständigen Zersetzung und somit zum

---

Nichtbestehen der Serie sorgen. Ebenfalls lassen sich deutlich längere Brandzeiten gegenüber PA\_89 beobachten. Trotz der unzureichenden UL-94 V-Klassifizierung wird die geringe Flammenhöhe bei höherem MPP-Gehalt als eine Ansatz für weitere Entwicklungen in Betracht gezogen um mögliche Zersetzungen an der Kante bis zur Halterung zu minimieren. Hierzu gilt es, die Effizienz des Systems aus Zn-DOPOx:MPP durch Kombination mit geeigneten Synergisten zu steigern, sodass eine V-0-Klassifizierung erzielt wird.

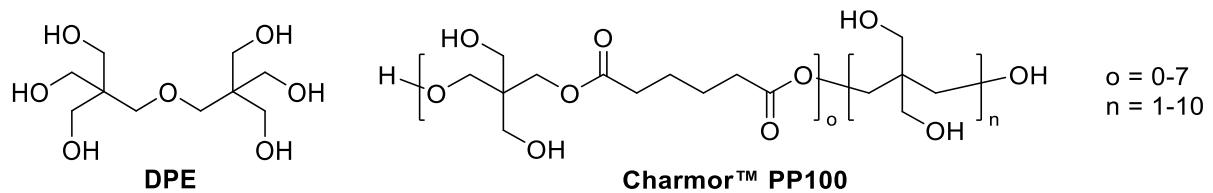
Die Verwendung höherer Anteile Zn-DOPOx (PA\_94) bewirkt deutlich stärker verkohlte bzw. zersetzte Prüfkörper mit insgesamt kürzeren Brandzeiten als mit höherem MPP-Anteil (PA\_93). Die großflächige Zersetzung ist erneut auf eine große Flammenhöhe während der Beflammungsphase zurückzuführen. Dabei deutet die große Flammenhöhe auf eine unzureichende Gasphasenwirksamkeit und starke Freisetzung von Brennstoff hin und es wurde vermutet, dass letzteres mit der Reduktion der *Charring*-Komponente (MPP) korreliert. Die Flamme erlischt nach dem Entfernen des Brenners zwar schnell, induziert jedoch vermehrt brennendes Abtropfen und liefert hierüber eine V-2-Klassifizierung. Gegenüber PA\_89 führt die Verringerung des MPP-Gehalts zu einer weniger ausgeprägten Schutzwirkung und hierüber zu einem Entflammen der Baumwollwatte und einer größeren Flammenhöhe.

Zusammenfassend lässt sich bei der Verhältnisvariation festhalten, dass das Verhältnis von 1:1 in Bezug auf die Gesamtklassifizierung und Reproduzierbarkeit deutliche Vorteile zeigt und somit als weitere Grundlage für die Untersuchung des Einflusses weiterer Flammschutzmittel verwendet wird. Im späteren Verlauf dieser Arbeit (Abschnitt 4.2.) werden bei einem Gesamtgehalt von 21,9 wt% die Beiträge der jeweiligen Komponenten, einzeln sowie in der binären Kombination Zn-DOPOx:MPP (1:1), im Hinblick auf die Wirkweise in Gas- und Festphase näher untersucht.

#### **4.1.2 Untersuchung des Einflusses von Co-Flammschutzmitteln mit Zn-DOPOx:MPP**

Aus den Formulierungen der binären Kombination zeigt sich, dass ein deutlich höherer Anteil an Flammschutzmittel (PA\_89: 21,9 wt%) gegenüber dem Referenz-Compound (PA\_83: 20 wt%) zum Erreichen einer V-0-Klassifizierung nötig ist. Dabei werden Schwachstellen in Bezug auf die Flammenhöhe sowie dem Auftreten von brennenden Tropfen bei einem Gehalt von 20 % (PA\_68) beobachtet. Um die Effizienz im Flammschutz von Zn-DOPOx:MPP im Hinblick auf eine stärker ausgeprägte Gasphasenaktivität und niedrigere Brennstofffreisetzung zu erhöhen, werden in Anlehnung an den Stand der Technik verschiedenste, meist Phosphor- oder Stickstoff-basierte, Flammschutzmittel auf eine Eignung als Synergist untersucht. Zusätzlich gilt es den nötigen Flammschutzmittelgehalt zum Erreichen einer V-0-Klassifizierung (0,8 mm) auf maximal 20 wt% zu reduzieren.

Ein Ansatzpunkt zur Verbesserung der Brandeigenschaften stellt die Erhöhung des *Charring* dar. In der Literatur wird hierfür der Einsatz von Polyolen wie Dipentaerythritol (DPE)<sup>[184]</sup> oder einem oligomeren Polyol<sup>[185]</sup> (z. B. Charmor™ PP100) beschrieben. Die Kombination dieser Verbindungen mit Zn-DOPOx und MPP ist bisher in der Literatur nicht beschrieben. In Schema 14 ist die Struktur von DPE und ein im Rahmen einer Dissertation<sup>[185]</sup> postulierter Strukturvorschlag für Charmor™ PP100 dargestellt.



Schema 14: Struktur von Dipentaerythritol sowie von Charmor™ PP100.<sup>[185]</sup>

Um die Effektivität dieses Ansatzes in dem System Zn-DOPOx:MPP zu überprüfen, werden zusätzlich zu den Flammschutzmitteln je 2,5 wt% Dipentaerythritol (DPE) bzw. Charmor™ PP100 eingearbeitet. Der Einsatz von je 2,5 % dieser Stoffe liegt im Bereich üblicher Mengen für eine Anwendung in PA aus der Patentliteratur.<sup>[186,187]</sup> In Tabelle 3 sind die Brandergebnisse der Verwendung dieser Verbindungen dargestellt.

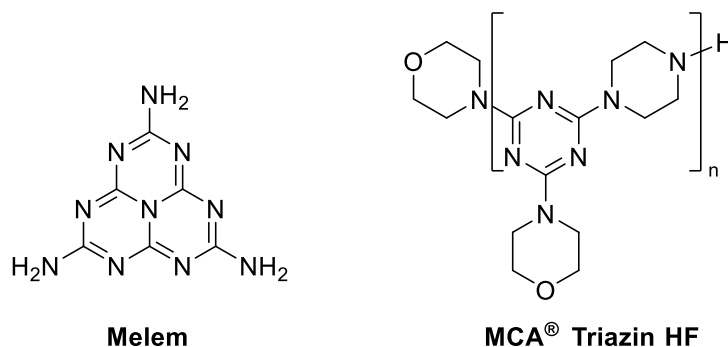
Tabelle 3: Zusammensetzungen und UL-94 V-Ergebnisse der Zugabe von je 2,5 wt% ausgewählter Polyole zu Zn-DOPOx:MPP.

Compound (Anteile in wt%)		PA_89	PA_72	PA_76	PA_77
Polyamid 66		47,9	49,8	47,3	47,3
Glasfaser		30	30	30	30
Gleitmittel		0,2	0,2	0,2	0,2
Zn-DOPOx		10,95	10	10	10
MPP		10,95	10	10	10
Dipentaerythritol				2,5	
Charmor™ PP100					2,5
FSM-Gehalt		21,9	20	22,5	22,5
UL-94 V 0,8 mm	Klassifizierung	V-0	n.b.	n.b.	n.b.
	Summe d. BZ [s]	10,4	59,8	43,8	60,1
	Klassifizierung	V-0	V-0	n.b.	n.b.
	Summe d. BZ [s]	8,3	9,1	33,6	50,1
UL-94 V 1,6 mm	Klassifizierung	V-1	V-0	n.b. (KB)	V-0
	Summe d. BZ [s]	12,8	6,9	51,3	14,4
	Klassifizierung	V-0	V-0	V-0	V-0
	Summe d. BZ [s]	4,7	6,2	20	16,6

Insgesamt führt die Zugabe der Polyole in allen getesteten Serien zu einer Erhöhung der Brandzeiten. Im Falle der 0,8 mm-Prüfkörperserien kann keine der Polyol-haltigen Formulierungen (PA\_76 bzw. PA\_77) die Brandprüfung bestehen. Bei der Untersuchung der 1,6 mm Prüfkörper werden V-0-Klassifizierungen mit höheren Brandzeiten gegenüber PA\_89 und PA\_72 beobachtet. Unter Verwendung von DPE kommt es in der ersten Serie durch Kantenbrände (KB) bis zur Halterung bei einigen Stäben zu einem Nichtbestehen der gesamten Serie. Aufgrund der deutlichen Verschlechterung der

Brandeigenschaften wird die Verwendung dieser Stoffe als ungeeignet angesehen und nicht näher untersucht.

Zur Nutzung eines potentiellen P-N-Synergismus wird der Einsatz von zwei stickstoffhaltigen Verbindungen untersucht. Dabei handelte es sich um Melem, welches ein Kondensationsprodukt<sup>[181]</sup> von Melamin darstellt, sowie Poly(piperazinyl, morpholinyl, triazin) (MCA<sup>®</sup> Triazin HF). Die Strukturen beider Verbindungen sind in Schema 15 dargestellt.



Schema 15: Molekülstrukturen von Melem und MCA<sup>®</sup> Triazin HF.<sup>[188]</sup>

In der Patentliteratur ist eine Verbesserung der flamm-schützenden Wirkung durch Zugabe von Melem<sup>[133]</sup> (in PA 66) bzw. MCA<sup>®</sup> Triazin HF<sup>[188]</sup> (in PA 6) zu DEPAL beschrieben. In der wissenschaftlichen Literatur ist der genaue Mechanismus in PA 66 nicht näher berichtet. Für die Anwendung von MCA<sup>®</sup> Triazin HF und ähnlichen Verbindungen wird in einigen Veröffentlichungen<sup>[56,189,190]</sup> der Einsatz in intumeszenten Systemen für Polypropylen beschrieben.

Um den Effekt in dem System Zn-DOPOx:MPP zu untersuchen, werden Formulierungen auf Basis eines Gesamtgehalts von 21,9 wt% an Flamm-schutzmitteln in Anlehnung an PA\_89 eingearbeitet. Hierbei ist anzumerken, dass die Formulierungen gleichzeitig 0,6 % Na-Phosphonat als Hitze- und Verarbeitungsstabilisator beinhalteten. Hintergrund für diese Zugabe waren eigene Vorversuche, wobei sich eine positive Wirkung auf den Flamm-schutz von Na-Phosphonat in DEPAL-basierten Systemen wie Exolit<sup>®</sup> OP1312 und Exolit<sup>®</sup> OP1400, gezeigt hatte. In Tabelle 4 sind die Brand-ergebnisse aus der Verwendung von Triazin-basierten Verbindungen im System Zn-DOPOx:MPP dargestellt.

Tabelle 4: Zusammensetzungen und UL-94 V-Ergebnisse der Zugabe von Triazinverbindungen und Na-Phosphonat.

Compound (Anteile in wt%)		PA_89	PA_91	PA_95	PA_96
Polyamid 66		47,9	47,9	47,9	47,9
Glasfaser		30	30	30	30
Gleitmittel		0,2	0,2	0,2	0,2
Zn-DOPOx		10,95	10,65	8,65	8,65
MPP		10,95	10,65	8,65	8,65
Na-Phosphonat			0,6	0,6	0,6
Melem					4
MCA Triazin HF				4	
FSM-Gehalt		21,9	21,9	21,9	21,9
UL-94 V 0,8 mm	Klassifizierung	V-0	V-2	n.b.	n.b.
	Summe d. BZ [s]	10,4	5,6	43,7	32,1
	Klassifizierung	V-0	n.b.		
	Summe d. BZ [s]	8,3	38,2		
UL-94 V 1,6 mm	Klassifizierung	V-1	V-0	V-1	V-0
	Summe d. BZ [s]	12,8	19,6	79,5	19,1
	Klassifizierung	V-0	V-0	n.b.	V-1
	Summe d. BZ [s]	4,7	9,2	96,2	22,8

Zunächst ist zu erkennen, dass die Zugabe von 0,6 wt% an Na-Phosphonat anstelle der gleichen Menge Zn-DOPOx:MPP (1:1) einen negativen Effekt auf die Brandeigenschaften zeigt. In den 0,8 mm Prüfkörperserien wird vermehrt brennendes Abtropfen sowie vereinzelt bis zur Halterung zersetzte Prüfkörper erhalten, was zum Erreichen einer V-2-Klassifizierung sowie einem Nichtbestehen in der zweiten Serie führt. Im direkten Vergleich zu PA\_91 wird für die Verwendung der verschiedenen Triazin-Verbindungen (Melem: PA\_96; MCA® Triazin HF: PA\_95) in Kombination mit Zn-DOPOx:MPP eine deutliche Verschlechterung der UL-94 V-Ergebnisse beobachtet. In der Prüfung der 0,8 mm-Serien zeigen beide Formulierungen (PA\_95, PA\_96) ein vollständiges Zersetzen des Prüfkörpers und somit einen deutlich unzureichenden Flammschutz. Bei einer Prüfkörperdicke von 1,6 mm äußert sich diese Verschlechterung der Brandeigenschaften, vor allem für MCA® Triazin HF, in einer signifikanten Erhöhung der Brandzeiten. Dadurch wird der Einsatz dieser Stoffe in Kombination mit Zn-DOPOx und MPP als ungeeignet erwiesen.

Als weiterer Ansatz zur Verbesserung der flammschützenden Wirkung des Systems aus Zn-DOPOx und MPP wird die Zugabe weiterer P-haltigen Salzverbindungen untersucht. Im Speziellen wird der Einsatz von DEPAL sowie DEPZn in dem System Zn-DOPOx:MPP erforscht. Dabei ist besonders die Untersuchung des Metall-Einflusses auf die Brandeigenschaften von wissenschaftlichem Interesse. Vor dem Hintergrund der im Abschnitt der theoretischen Grundlagen erwähnten Korrosionsproblematik von DEPAL, ist das Ziel möglichst geringe Mengen dieser Salze zu verwenden.

Im ersten Schritt wird auf Basis der 21,9 wt% Formulierung mit gleichen Gewichtsanteilen Zn-DOPOx und MPP die Hälfte des Zn-DOPOx-Gehalts durch das jeweilige Salz der Diethylphosphinsäure (DEP) ersetzt. Dabei soll über die bekannte Gasphasenwirksamkeit dieser Flammschutzmittel ein schnelleres Erlöschen erreicht und ein Auftreten von Kantenbränden bzw. brennendem Abtropfen verhindert

werden. Die bei diesen Formulierungen eingesetzten Mengen an DEPAI sind im Vergleich zu Exolit® OP1312 deutlich geringer, da etwa 2/3 der Mischung aus DEPAI<sup>[139]</sup> bestehen. Bei der Untersuchung des ternären Systems wird zusätzlich geprüft, ob ein Gesamtgehalt von 20 wt% zum Erreichen einer V-0-Klassifizierung ausreicht.

In Tabelle 5 sind die Brandergebnisse bei Verwendung von DEPAI bzw. DEPZn in Kombination mit Zn-DOPOx:MPP zusammengefasst.

Tabelle 5: Zusammensetzungen und UL-94 V-Ergebnisse mit DEPAI bzw. DEPZn und Zn-DOPOx:MPP.

Compound (Anteile in wt%)		PA_89	PA_136	PA_137	PA_68	PA_152	PA_154
Polyamid 66		47,9	47,9	47,9	49,8	49,8	49,8
Glasfaser		30	30	30	30	30	30
Gleitmittel		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Zn-DOPOx		10,95	5,475	5,475	10	5	5
MPP		10,95	10,95	10,95	10	10	10
DEPAI			5,475			5	
DEPZn				5,475			5
FSM-Gehalt		21,9	21,9	21,9	20	20	20
UL-94 V 0,8 mm	Klassifizierung	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0
	Summe d. BZ [s]	10,4	12,1	9,1	11,1	33,7	4,9
	Klassifizierung	V-0	V-2	V-0	n.b.	V-1	V-1
	Summe d. BZ [s]	8,3	12,8	1,1	44,6	23,9	24,4

Beim Vergleich der 21,9 wt% Formulierungen zeigen alle Formulierungen insgesamt sehr kurze Brandzeiten. Lediglich im Falle des DEPAI-haltigen *Compounds* (PA\_136) wird in der zweiten Serie durch brennendes Tropfen eine V-2-Klassifizierung erhalten. Unter Verwendung von DEPZn (PA\_137) lässt sich nahezu kein Nachbrennen beobachten, was in beiden Serien zu V-0-Klassifizierungen führt. Bei einem Gesamtgehalt von 20 wt% bestehen beide ternären Kombinationen die UL-94 V-Brandprüfung. Im Falle der DEPAI-haltigen Variante (PA\_152) führt das langsamere Erlöschen (> 10 s) einzelner Prüfkörper in beiden Serien zu einer V-1-Klassifizierung. Unter Verwendung von DEPZn (PA\_154) wird wegen der geringeren Brandzeiten auch bei einem niedrigeren Gesamtgehalt eine bessere Flammenschutzwirkung im Vergleich zu DEPAI beobachtet. In der ersten Serie wird eine V-0-Klassifizierung mit minimalen Brandzeiten beobachtet. Im Rahmen der zweiten Serie kommt es durch ein langsames Erlöschen (>10 s) einzelner Prüfkörper zu einer V-1-Klassifizierung.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass verbesserte Brandeigenschaften aus der Zugabe dieser Verbindungen resultieren. Für eine nähere Interpretation der Ergebnisse werden die gebrannten Prüfkörper zunächst rein optisch miteinander verglichen.

In Abbildung 7 sind die Aufnahmen der jeweils ersten Serie bei einem FSM-Gehalt von 21,9 wt% dargestellt.



Abbildung 7: Fotografien gebrannter UL-94 V-Prüfkörper (0,8 mm) mit einem Gesamtgehalt von 21,9 wt%. Von links nach rechts: Zn-DOPOx:MPP = 1:1 (PA\_89); Zn-DOPOx:MPP:DEPAL = 1:2:1 (PA\_136) und Zn-DOPOx:MPP:DEPZn = 1:2:1 (PA\_137).

Im Vergleich zur binären Kombination (links) fällt ein vermehrtes Abtropfen/Abfließen für die beiden anderen Zusammensetzungen (DEPAL = Mitte; DEPZn = rechts) auf. Gleichzeitig zeigen die Stäbe der ternären Mischungen (PA\_136 und PA\_137) im oberen Bereich einen größeren Teil an unzersetztem Polyamid und weniger Rußbildung. Phänomenologisch ist während der Prüfung eine langsamere Flammzunahme sowie ein schnelleres Erlöschen zu beobachten. Vor allem zeigt sich bei den *Compounds* ein verschiedenes Abtropfverhalten zwischen DEPAL (PA\_136) und DEPZn (PA\_137), wobei Unterschiede in der Form der Fragmente sowie im Zeitpunkt des Abtropfens beobachtet werden. Die DEPAL-haltigen Formulierungen tendieren im Vergleich zu der DEPZn-Variante zu etwas früherem Abtropfen (1-2 s gegenüber DEPZn) während der zweiten Beflammung.

Um die Auswirkungen bei einem FSM-Gehalt von 20 wt% zu verdeutlichen zeigt Abbildung 8 die Aufnahmen der jeweils ersten gebrannten UL-94 V-Serie (0,8 mm).



Abbildung 8: Photographien gebrannter UL-94 V-Prüfkörper (0,8 mm) mit einem Gesamtgehalt von 20 wt%. Von links nach rechts: Zn-DOPOx:MPP = 1:1 (PA\_68); Zn-DOPOx:MPP:DEPAL = 1:2:1 (PA\_152) und Zn-DOPOx:MPP:DEPZn = 1:2:1 (PA\_154).

Wie zuvor beschrieben, liefert die binäre Kombination (PA\_68) bei 20 wt% einen unzureichenden Flammenschutz. Dagegen ist bei den ternären Systemen (PA\_152, PA\_154) kein Zersetzen bis zur Halterung feststellbar. Vor allem bei der Verwendung von DEPZn ist ein deutlich größerer unzersetzter Bereich im oberen Teil zu erkennen. Dabei zeigt erneut der DEPAL-haltige Compound (PA\_152) ein etwas früheres Abtropfen während der zweiten Beflammung. Dies ist besonders im Falle des 3. und 5. Prüfkörpers erkennbar. Das zweimalige Abtropfen ist darauf zurückzuführen, dass ein Abtropfen bei etwa 7-8 s der zweiten Beflammung stattfand. Um die erforderliche Beflammungszeit von 10 s zu erreichen, wird eine Höhenanpassung des Brenners vorgenommen und der Rest des Stabes für die restlichen 2-3 s beflammt. Hierbei entzündet sich der Stab erneut und tropft ein zweites Mal ab. Dieses Verhalten zeigt sich bei der Verwendung von DEPZn (PA\_154) nicht, da die Prüfstäbe während der Beflammung tendenziell etwa 1-2 s später abtropfen.

Aufgrund der insgesamt Verbesserung im Flammenschutz wird der Ansatz zur Verwendung dieser Salze weiterverfolgt und vor dem Hintergrund eines möglichst geringen Anteils dieser Komponenten im Hinblick auf die Verbesserung der Brandeigenschaften optimiert. Dazu erfolgt eine Erniedrigung der DEPAL- bzw. DEPZn-Anteile bei gleichzeitiger Erhöhung des MPP-Anteils. Bei erhöhtem MPP-Gehalt erfolgt darüber hinaus eine Variation der Metall-P-Salz-Verhältnisse (Zn-DOPOx:DEP-Salz), um einen möglichst effizienten Gesamtflammenschutz des Systems zu realisieren.

Insgesamt werden verschiedene Variationen getestet, wobei der erzielte Flammenschutz unter Verwendung von 14 % MPP am ausgeprägtesten ist.



In Tabelle 6 sind die Ergebnisse verschiedener Variationen bei einem MPP-Gehalt von 14 wt% im Vergleich zu einigen zuvor diskutierten Formulierungen, mit Zn-DOPOx:MPP (1:1) sowie Zn-DOPOx:MPP:DEP-Salz (1:2:1), dargestellt.

Tabelle 6: UL-94 V-Ergebnisse (0,8 mm) bei der MPP-Erhöhung in tenären Systemen mit Zn-DOPOx:MPP:DEPAL bzw. DEPZn im Vergleich zu bereits diskutierten *Compounds* (PA\_83, PA\_68, PA\_152 und PA\_154).

Compound (Anteile in wt%)		PA_83	PA_68	PA_152	PA_154	PA_210	PA_209	PA_208	PA_207	PA_218	PA_217
Polyamid 66		49,8	49,8	49,8	49,8	49,8	49,8	49,8	49,8	49,8	49,8
Glasfaser		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Gleitmittel		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Exolit OP1312		20									
MPP			10	10	10	14	14	14	14	14	14
Zn-DOPOx			10	5	5	4,5	4,5	1,5	1,5	3	3
DEPAL				5		1,5		4,5		3	
DEPZn					5		1,5		4,5		3
FSM-Gehalt		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
UL-94 V 0,8 mm	Klassifizierung	V-0	V-0	V-1	V-0	V-2	n.b.	V-0	V-0	V-2	V-0
	Summe d. BZ [s]	38,5	11,1	33,7	4,9	28,5	38,7	3,4	7	7,2	25,2
	Klassifizierung	V-0	n.b.	V-1	V-1	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-0
	Summe d. BZ [s]	34,6	44,6	23,9	24,4	19,8	5,8	5,8	7,7	28,5	8,8

Insgesamt werden bei konstantem FSM-Gehalt von 20 wt% verschiedene Verhältnisse zwischen den DEP-Salzen und Zn-DOPOx untersucht. Ziel dabei ist zunächst die Optimierung der Brandeigenschaften der Gesamtmischung. Übergeordnet gilt es im weiteren Verlauf dieser Arbeit jedoch die Wirkweisen und Beiträge der jeweiligen Komponenten auf den Flammenschutz des Systems näher zu verstehen. Die Ergebnisse dieser Betrachtungsweisen werden in Abschnitt 4.3 vorgestellt.

Verwendet man 4,5 wt% Zn-DOPOx und 1,5 wt% DEPAL (PA\_210) bzw. DEPZn (PA\_209), zeigt sich ein unzureichender Flammenschutz. Häufig wird brennendes Abtropfen beobachtet (V-2), und im Falle der DEPZn-Variante (PA\_209) kommt es bei einem Stab zur Zersetzung bis zur Halterung und somit zum Nichtbestehen.

Beim Einsatz höherer Anteile an DEPAL (PA\_208) bzw. DEPZn (PA\_207) zeigen sich aufgrund der ausgeprägten Gasphasenwirksamkeit beider Stoffe erwartungsgemäß bessere Brandergebnisse, wobei im Vergleich zu allen Formulierungen die kürzesten Brandzeiten gemessen werden. Jedoch kommt es bei beiden Formulierungen in jeweils einer Serie zu brennendem Abtropfen und dadurch nur zu einer V-2-Klassifizierung.

Die höchste Reproduzierbarkeit im Hinblick auf das Erreichen einer V-0-Klassifizierung, zeigt sich für die Formulierung mit jeweils gleichen Gewichtsanteilen Zn-DOPOx und DEPZn (PA\_217). In beiden Serien wird eine V-0-Klassifizierung erzielt, wohingegen die DEPAL-Variante (PA\_218) zwei Mal nur eine V-2-Klassifizierung erreicht.

---

Das unterschiedliche Brandverhalten lässt sich anhand der Aufnahmen gebrannter Prüfkörper von den jeweiligen *Compounds* mit gleichen Gewichtsanteilen an Zn-DOPOx und DEPAL (PA\_218) bzw. DEPZn (PA\_217) verdeutlichen (Abbildung 9).

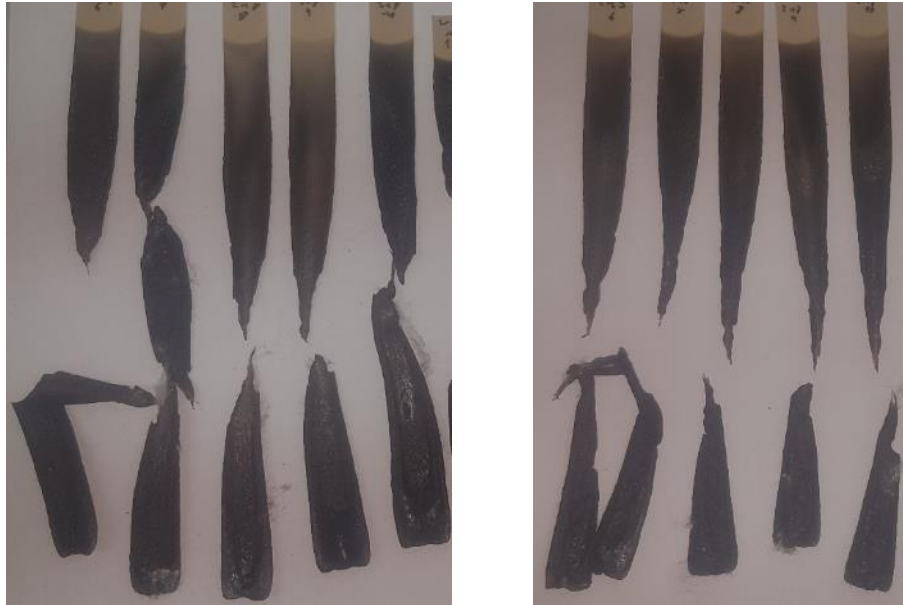


Abbildung 9: Fotografien gebrannter UL-94 V-Prüfkörper unter der Verwendung von 3 % DEPAL (links; PA\_218)) bzw. DEPZn (rechts; PA\_217)) in Kombination mit 3 % Zn-DOPOx und 14 % MPP.

Für die DEPAL-Variante (PA\_218) lässt sich eine Tendenz zum früheren Abtropfen beobachten. Insgesamt sind die herabfallenden Fragmente größer als unter Verwendung von DEPZn. Im Falle des zweiten Prüfkörpers findet das Abtropfen während der zweiten Beflammung so früh statt, dass eine erneute Beflammung zum Erreichen der vorgeschriebenen Beflammungsdauer von 10 s zum erneuten Abtropfen führt.

Mit DEPZn (PA\_217) kommt es insgesamt zum späteren Abtropfen von etwas kleineren und nicht brennenden Fragmenten. Gleichzeitig wird an den gebrannten Stäben ein höherer Anteil an unzersetztem Polymer im oberen Bereich der Prüfkörper beobachtet. Hieraus zeigt sich deutlich, dass in den betrachteten Konzentrationen die Verwendung von DEPZn deutliche Vorteile gegenüber DEPAL besitzt.

Aufgrund der sehr guten UL-94 V-Brandergebnisse mit gleichzeitig sehr geringem Anteil der DEP-Salze wird diese Mischung (PA\_217) als besonders geeignet für den Einsatz in PA 66GF angesehen. Insgesamt war eine weitere Reduzierung des Flammschutzmittelgehalts zum Bestehen des UL-94 V-Tests auf < 20 wt% nicht möglich.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden die Systeme Zn-DOPOx:MPP (1:1) (Abschnitt 4.2) sowie Zn-DOPOx:MPP:DEPAL bzw. DEPZn (Abschnitt 4.3) im Hinblick auf die Beiträge der einzelnen

Komponenten sowie dem daraus folgenden Flammschutz näher untersucht. Dabei erfolgt die Betrachtung vor allem nach den jeweiligen Wirkweisen in Gas- und Festphase, wie beispielsweise *Charring*, Wärmeentzug, Brennstoffverdünnung sowie Flammenvergiftung (Radikalreaktionen).

## 4.2 Untersuchung der Wirkweise von Zn-DOPOx:MPP in PA 66GF

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zur Wirkweise des binären Systems aus Zn-DOPOx:MPP im Hinblick auf den Flammschutz vorgestellt. Außer der im Rahmen dieser Dissertation entstandenen Publikation<sup>[151]</sup> gibt es für die Wirkweise von Zn-DOPOx:MPP bisher keine wissenschaftliche Veröffentlichungen im Hinblick auf den Flammschutz sowie die Wirkweise in PA 66GF.

Ein Ziel dieser Arbeit ist daher, den Einfluss von Zn-DOPOx auf die Brandeigenschaften von PA 66GF und die Wirkweise zu untersuchen. Darüber hinaus wird die Kombination mit MPP und die damit einhergehende Änderung in der Flammschutzwirkung untersucht. Um die Wechselwirkung beider Additive zu untersuchen, wird im ersten Schritt überprüft, ob ein P-N Synergismus wie im Falle der Kombination aus DEPAI und MPP<sup>[191]</sup> vorliegt. Ausgangspunkt stellt dabei die beobachtete V-0-Klassifizierung im UL-94 V-Test (0,8 und 1,6 mm) des *Compounds* mit 21,9 wt% Zn-DOPOx:MPP (1:1) (PA\_89) dar.

### 4.2.1 Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Zn-DOPOx und MPP in PA 66GF

Um zu überprüfen, ob eine Verbesserung im Flammschutz aus der Kombination beider Additive resultiert, werden die jeweiligen Flammschutzmittel einzeln und die Kombination mit gleichen Gewichtsanteilen bei einem Gesamtgehalt von 21,9 wt% in PA 66GF eingearbeitet. Die Evaluierung eines potentiellen Synergismus erfolgt im ersten Schritt über den Vergleich des Brandverhaltens mittels UL-94 V in den Prüfkörperdicken von 0,8 und 1,6 mm. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Summe der Brandzeiten und UL-94 V-Klassifizierungen von Zn-DOPOx, MPP und Zn-DOPOx:MPP (1:1) in PA 66GF.

Compound	Zn-DOPOx [wt%]	MPP [wt%]	UL-94 V (0,8 mm)		UL-94 V (1,6 mm)	
			Summe d. Brandzeiten [s]	Klassifizierung	Summe d. Brandzeiten [s]	Klassifizierung
PA_Zn-DOPOx (PA_242)	21,9		80,6	n.b.	182,3	n.b.
PA_MPP (PA_241)		21,9	15,6	V-2	52,7	V-1
PA_Zn-DOPOx:MPP (1:1) (PA_243)	10,95	10,95	10,4	V-0	4,7	V-0

Beim Vergleich der Brandergebnisse wird eine signifikante Verbesserung der flammschützenden Wirkung durch die Kombination beider Additive in gleichen Gewichtsanteilen beobachtet. Der alleinige Einsatz von Zn-DOPOx zeigt in beiden Prüfkörperdicken eine deutlich unzureichende Wirkung, wobei die Prüfkörper vollständig abbrennen. Diese Beobachtungen decken sich mit den experimentellen Ergebnissen aus den Untersuchungen von LEISTNER<sup>[144]</sup>, wobei selbst bei einem Zn-DOPOx Anteil von 25 wt% in PA 66 mit 25 wt% GF keine UL-94 V-Klassifizierung erreicht werden konnte.

Die Verwendung von MPP zeigt bei der Prüfkörperdicke von 0,8 mm kurze Brandzeiten mit brennendem Abtropfen und erzielt deswegen eine V-2-Klassifizierung. Bei einer Prüfkörperdicke von 1,6 mm erreicht diese Formulierung eine V-1-Klassifizierung, da einzelne Brandzeiten die 10 s Grenze überschreiten. In der Patenliteratur<sup>[191]</sup> wird über eine V-2-Klassifizierung bei der Verwendung von 20 wt% MPP in PA 66GF bei einer Prüfkörperdicke von 1,6 mm berichtet. Durch den höheren Gehalt von 21,9 wt% wird im Rahmen der Experimente das brennende Abtropfen für die 1,6 mm Prüfkörper eliminiert, wohingegen das brennende Abtropfen im Falle der 0,8 mm Prüfkörper weiterhin auftritt.

Im Gegensatz zu den Einzelformulierungen erzielt die Kombination aus Zn-DOPOx:MPP (1:1) in beiden Prüfkörperdicken eine V-0-Klassifizierung mit sehr geringen Brandzeiten. Hierüber zeigt sich die signifikant stärkere flammschützende Wirkung und ein synergistischer Effekt für die Kombination aus Zn-DOPOx:MPP (1:1).

Für einen weiteren Vergleich sind in Abbildung 10 die Aufnahmen der gebrannten 1,6 mm UL-94 V-Prüfkörper dargestellt.

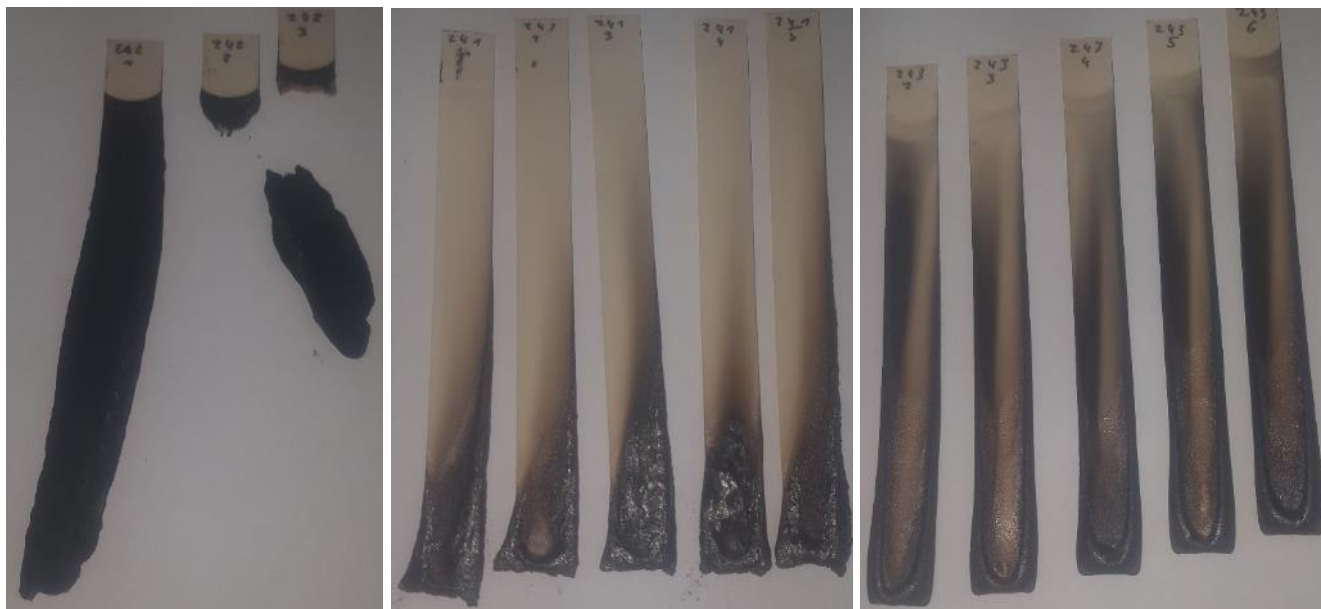


Abbildung 10: Photographien gebrannter 1,6 mm UL-94 V-Prüfkörper. Von links nach rechts: PA\_Zn-DOPOx; PA\_MPP und PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1).

---

Aus den Aufnahmen der gebrannten Prüfstäbe unter Verwendung von Zn-DOPOx (links) wird die unzureichende FlammSchutzwirkung deutlich. Während der Prüfung ist kein ausreichendes Selbstverlöschten der Stäbe erkennbar, was zu einem vollständigen Abbrennen bzw. Zersetzen führt.

Im Falle der MPP-haltigen Prüfkörper (Mitte) zeigt sich ein leicht aufgeschäumter *Char* im unteren Viertel. Beim Handling dieser Stäbe wirkt die Schutzschicht jedoch sehr spröde und instabil. Darüber hinaus ist im Vergleich zu den anderen Formulierungen bei der Verwendung von MPP die geringste Rußbildung entlang der Prüfkörper zu beobachten.

Die Zn-DOPOx:MPP (1:1)-haltigen Prüfkörper (rechts) zeigen eine deutlich kompaktere und ebenfalls leicht aufgeschäumte Schutzschicht im unteren Bereich. Bei der Präparation der REM-Proben für die *Char*-Untersuchungen wird eine deutlich höhere *Char*-Stabilität gegenüber der MPP-Formulierung beobachtet.

#### 4.2.2 Thermische Stabilität der FlammSchutzmittel sowie Compounds

Um den zuvor beobachteten Synergismus durch die Kombination beider Additive näher zu untersuchen, werden die thermischen Stabilitäten der Einzelstoffe, der Mischung (Zn-DOPOx:MPP (1:1)) sowie der *Compounds* mittels TGA näher betrachtet. Ziel dabei ist es über eine mögliche Änderung im Abbauverhalten die Mischung auf eine Reaktion bzw. Wechselwirkung zwischen beiden Komponenten zu untersuchen. Als Vergleich wird anhand der Thermogramme von Zn-DOPOx und MPP ( $R_{Zn-DOPOx}$  bzw.  $R_{MPP}$ ) unter Berücksichtigung der Gewichtsverhältnisse ( $w_{Zn-DOPOx}$  bzw.  $w_{MPP}$ ) nach Formel (1) ein theoretischer Verlauf für den Rückstand  $R_{theo}$  der Mischung berechnet und mit dem experimentell gemessenen Thermogramm verglichen.

$$R_{theo} = \frac{w_{Zn-DOPOx} R_{Zn-DOPOx} + w_{MPP} R_{MPP}}{(w_{Zn-DOPOx} + w_{MPP})} \quad \text{mit} \quad w_{Zn-DOPOx} = w_{MPP} = 0,5 \quad (1)$$

Die resultierenden Thermogramme sowie die Masseänderung (DTG) sind in Abbildung 11 dargestellt. Dabei erfolgt der Vergleich zwischen den Messungen unter Stickstoff mit denen unter Luft.

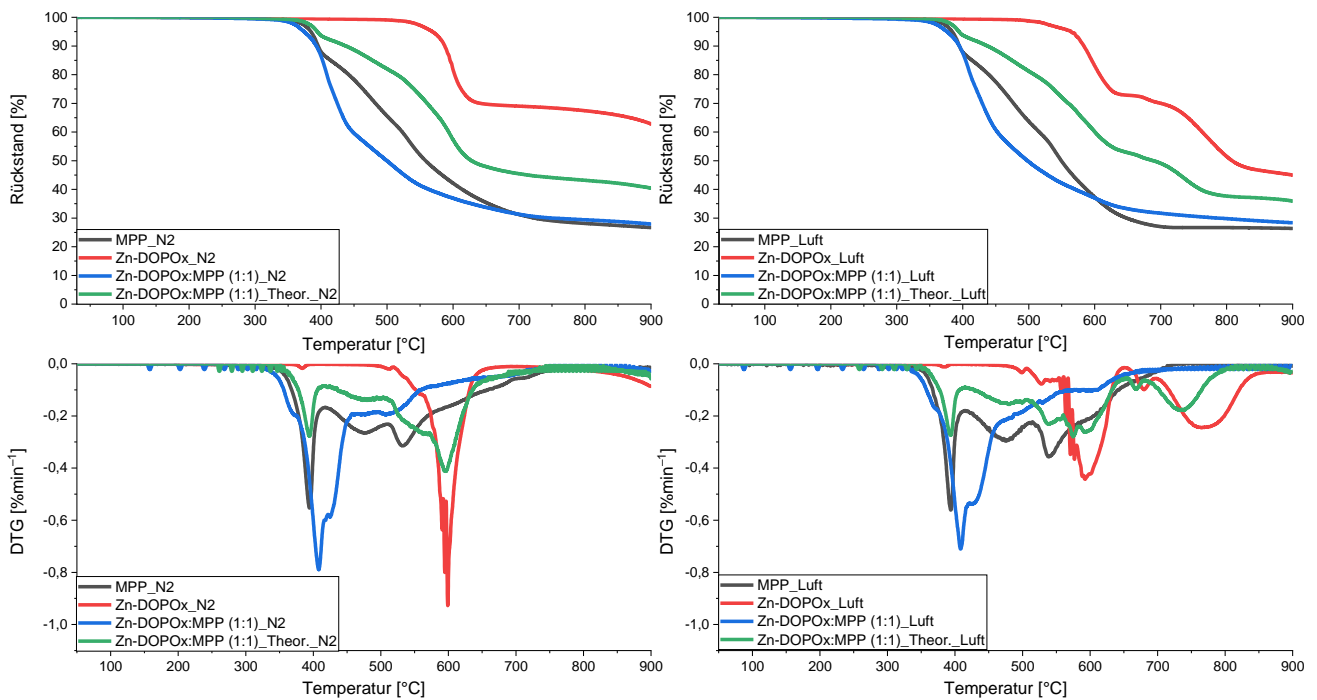


Abbildung 11: Thermogramme (oben) sowie Masseänderung (DTG) (unten) der Einzelstoffe sowie der Zn-DOPOx:MPP (1:1) im Vergleich zum berechneten Verlauf. Messgas: Stickstoff (links) und Luft (rechts).

Ergänzend sind in Tabelle 8 die wichtigsten Kenngrößen der thermischen Stabilität, wie die Temperaturen bei 90 % (T<sub>90</sub>) bzw. 95 % (T<sub>95</sub>) Rückstand, zusammen mit den Rückstandsmengen bei 600 °C und 900 °C in zusammengefasst.

Tabelle 8: Zusammenfassung der wichtigsten thermischen Kenngrößen der Flammschutzmittel sowie der Mischung.

Probe	Zn-DOPOx		MPP		Zn-DOPOx:MPP (1:1)	
	N <sub>2</sub>	Luft	N <sub>2</sub>	Luft	N <sub>2</sub>	Luft
T <sub>95</sub> [°C]	543	545	385	384	374	376
T <sub>90</sub> [°C]	567	575	396	395	393	395
Rückstand (600°C) [%]	74,4	82,9	43,5	37,3	36,9	37,0
Rückstand (900°C) [%]	57,1	45,6	27,2	26,4	27,9	28,4

Für Zn-DOPOx wird, wie in der Literatur<sup>[34,144,146]</sup> beschrieben, eine sehr hohe Zersetzungstemperatur von etwa 500 °C gemessen. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen vor allem unter inerten Bedingungen eine sehr hohe Rückstandsmenge von ca. 63 % bei 900 °C. Unter Stickstoff lässt sich ein einstufiges Abbauverhalten beobachten, wobei die erste Stufe bei etwa 650-670 °C in ein Plateau übergeht. Dieses Plateau zeigt unter inerten Bedingungen erst bei höheren Temperaturen (> 750 °C) einen nachgelagerten, geringen Masseverlust. Unter oxidativen Bedingungen wird in diesem

Temperaturbereich ebenfalls ein Plateau mit ähnlicher Rückstandsmenge beobachtet, wohingegen bei 670 °C eine zweite deutliche Abbaustufe einsetzt.

Beim direkten Vergleich des Thermogramms von Zn-DOPOx:MPP (1:1) (blau) mit dem berechneten Verlauf (grün) ist ein signifikant verändertes Abbauverhalten unter beiden Messbedingungen zu beobachten. Zn-DOPOx:MPP (1:1) zeigt einen Zersetzungsbeginn erwartungsgemäß im Bereich von MPP (ca. 350 °C). Im Vergleich zu den Einzelkomponenten und dem theoretischen Verlauf findet jedoch nach Zersetzungsbeginn ein deutlich beschleunigter Masseverlust statt. Über den Masseverlust lässt sich darüber hinaus erkennen, dass der Abbau im Bereich zwischen 350-470 °C am schnellsten verläuft und danach leicht abfällt. Neben der Änderung im Abbauverhalten wird für die Mischung bei 900 °C eine deutlich reduzierte Rückstandsmenge von 28 % (unter N<sub>2</sub>) gegenüber dem berechneten Wert aus den Einzelstoffen R<sub>theo</sub> (ca. 40 %) erhalten und liegt damit auf dem Niveau von reinem MPP. Somit lässt sich schlussfolgern, dass eine Wechselwirkung bzw. Reaktion zwischen beiden Additiven vorliegt. Die zugrunde liegenden Vorgänge werden im Rahmen dieser Arbeit durch Kopplung mit weiteren Analysen näher untersucht.

Nach der Betrachtung der Flammschutzmittel wird nun der Einfluss auf die thermische Stabilität der *Compounds* untersucht. Die TGA-Messungen werden unter denselben Bedingungen wie im Falle der Flammschutzmittel (30-900 °C mit 10 Kmin<sup>-1</sup>) durchgeführt und in Bezug auf den Einfluss der Flammschutzmittel diskutiert. Die hieraus erhaltenen Thermogramme sowie die Masseänderung (DTG) im relevanten Zersetzungsbereich sind in Abbildung 12 dargestellt.

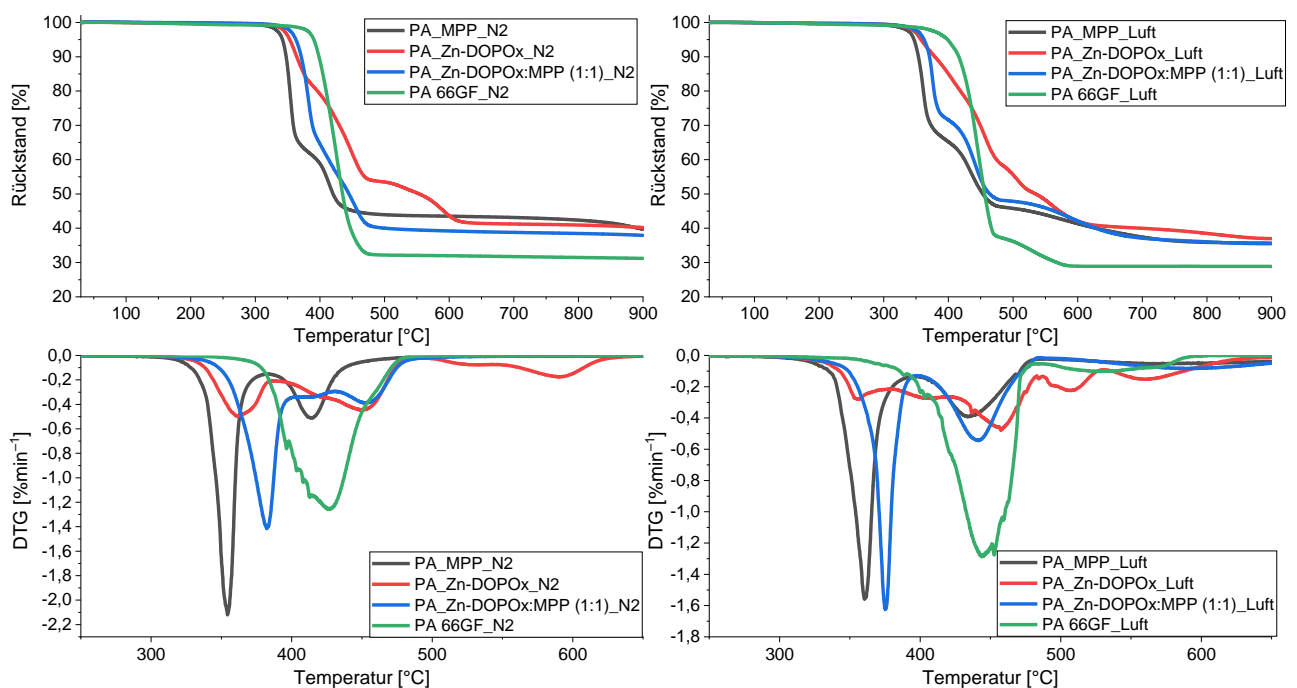


Abbildung 12: Thermogramme (oben) sowie Masseänderung (DTG) im Zersetzungsbereich (unten) der *Compounds* mit Zn-DOPOx, MPP sowie Zn-DOPOx:MPP (1:1) im Vergleich zu reinem PA 66GF. Messgas: Stickstoff (links) und Luft (rechts).

Zur besseren Vergleichbarkeit sind in Tabelle 9 die hieraus gewonnenen wichtigsten Eckdaten zur thermischen Stabilität der PA 66GF *Compounds* zusammengefasst.

Tabelle 9: Zusammenfassung der wichtigsten thermischen Kenngrößen von reinem PA 66GF sowie den flammgeschützten *Compounds*, enthaltend Zn-DOPOx und MPP.

Probe	PA 66GF		PA_MPP		PA_Zn-DOPOx		PA_Zn-DOPOx:MPP (1:1)	
	N <sub>2</sub>	Luft	N <sub>2</sub>	Luft	N <sub>2</sub>	Luft	N <sub>2</sub>	Luft
T <sub>95</sub> [°C]	391	399	342	347	353	358	363	362
T <sub>90</sub> [°C]	399	416	373	353,6	364	379	371	371
Rückstand (600°C) [%]	32,0	28,9	43,5	41,4	43,6	42,1	39,2	42,1
Rückstand (900°C) [%]	31,2	28,9	39,8	35,7	40,2	37,0	37,9	35,5

Anhand der Thermogramme zeigt sich zunächst bei allen flammgeschützten Formulierungen, dass die Zersetzungstemperatur im Vergleich zu reinem PA 66GF unter beiden Messbedingungen herabgesetzt wird. Besonders ausgeprägt ist dies im Falle der MPP-Formulierung, wobei dieser Effekt in der Literatur<sup>[45,46]</sup> beschrieben ist und auf den Zerfall von MPP in PA 66 zurückzuführen ist. Dabei wird das Polyphosphat-Backbone thermisch gespalten und hydrolysiert zu niedermolekularen Phosphorverbindungen wie Phosphorsäure, Phosphaten, Pyro- und Metaphosphaten. Das hierfür nötige Wasser wird dem PA 66 Rückgrat entzogen und katalysiert gleichzeitig die Bildung der *Char*-Schicht. Zum Einfluss von MPP wird in der Literatur darüber hinaus beschrieben, dass jeglicher Phosphor im Rückstand verbleibt und hierüber zur Ausprägung der Schutzschicht beiträgt.<sup>[45]</sup>

Zn-DOPOx hat ebenfalls einen Einfluss auf die thermische Stabilität, wobei die Absenkung der Zersetzungstemperatur weniger stark ausgeprägt ist. Ein deutlicher Unterschied zu den anderen *Compounds* zeigt sich vor allem im dem deutlich langsameren Abbau im Bereich zwischen 400-600 °C. Unter inerten Bedingungen (Stickstoff) lässt sich ein zweistufiger Abbau beobachten, welcher insgesamt die langsamste Masseänderung aufweist und bei etwa 500 °C in ein Plateau übergeht. Dieses verläuft anschließend in eine zweite Abbaustufe, welche bei etwa 650 °C endet. Insgesamt findet bei PA 66GF-Zn-DOPOx der Abbau langsamer und über einen deutlich breiteren Temperaturbereich statt. Beim Abgleich der zweiten Stufe mit den Thermogrammen der Einzelstoffe wird deutlich, dass die zweite Abbaustufe dem Zersetzungsbereich von Zn-DOPOx entspricht und somit auf den Abbau dieser Verbindung zurückzuführen ist.

Für die Formulierung mit Zn-DOPOx:MPP (1:1) zeigen sich in Übereinstimmung mit den Beobachtungen der Reinstoffe ebenfalls Abweichungen im Abbauverhalten im Vergleich zu den *Compounds* mit den Einzelkomponenten. Besonders unter Stickstoffatmosphäre lässt sich dies erkennen, da die nachgelagerte zweite Stufe durch den Zerfall von Zn-DOPOx entfällt. Dies entspricht dem Abbauverhalten der Mischung ohne die Einarbeitung in PA 66. Somit findet auch nach der Einarbeitung



---

in PA 66 eine Wechselwirkung zwischen den Additiven statt. Insgesamt geschieht der Abbau in einem kleineren Temperaturbereich und zeigt einen gleichmäßigeren Verlauf als unter Verwendung der einzelnen Flammschutzmittel. Unter Luft wird eine leicht erhöhte Stabilität im Vergleich zum MPP-*Compound* gemessen. Insgesamt ist für die Mischung ein ähnlicher zweistufiger Abbau und eine vergleichbare Rückstandsmenge wie mit MPP zu beobachten.

Für die betrachteten Formulierungen lässt sich festhalten, dass durch die Zugabe der Flammschutzmittel der erhaltene Rückstand bei 600 °C bzw. 900 °C deutlich erhöht wird. Dies lässt sich auf ein *Charring* zurückführen, welches im Brandfall für die Ausbildung einer Schutzschicht sorgt und hierüber zur Realisierung einer flammschützenden Wirkung in der Festphase beiträgt. Mit Zn-DOPOx:MPP (1:1) ist die Rückstandserhöhung jedoch am geringsten, weshalb im Laufe dieser Arbeit untersucht werden soll über welche zusätzlichen Beiträge der jeweiligen Wirkweisen die, im UL-94 V-Test beobachtete, erhöhte Gesamteffektivität der Mischung entsteht.

#### **4.2.3 Untersuchung des thermischen Abbauverhaltens mittels TGA-DTA-MS-FTIR**

In diesem Abschnitt werden zunächst die Ergebnisse der TGA-DTA-MS-FTIR von den Reinstoffen Zn-DOPOx und MPP sowie der Mischung Zn-DOPOx:MPP (1:1) vorgestellt. Um Anhaltspunkte für den synergistischen Effekt im UL-94 V Test zu erhalten, wird das Abbauverhalten von Zn-DOPOx:MPP (1:1) im Vergleich zu den Einzelkomponenten im Hinblick auf Änderungen im thermischen Abbau sowie der Freisetzung gasförmiger Abbauprodukte analysiert. Zusätzlich gelingt es über die Identifikation inerter Abbauprodukte, wie bspw. CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> und CO, sowie den Vergleich der Freisetzung zwischen den *Compounds* eine Aussage über die Gasphasenwirkung mittels Brennstoffverdünnung zu treffen.

In Bezug auf die gesamte Analysemethode wird angemerkt, dass aufgrund der Möglichkeit zur Kondensation innerhalb der Transferkanüle der Nachweis mancher gasförmiger Abbauprodukte ausbleiben kann. Zusätzlich kann die Bildung von Ammoniumsalzen den Nachweis von Ammoniak erschweren, was in der Literatur<sup>[46]</sup> berichtet wird.

In Abbildung 13 sind die hierbei erhaltenen Thermogramme, Differenzthermogramme (DTG) sowie die Kurven der Differenzthermoanalyse (DTA) und deren Ableitung (DDTA) unter Stickstoff zusammengefasst.

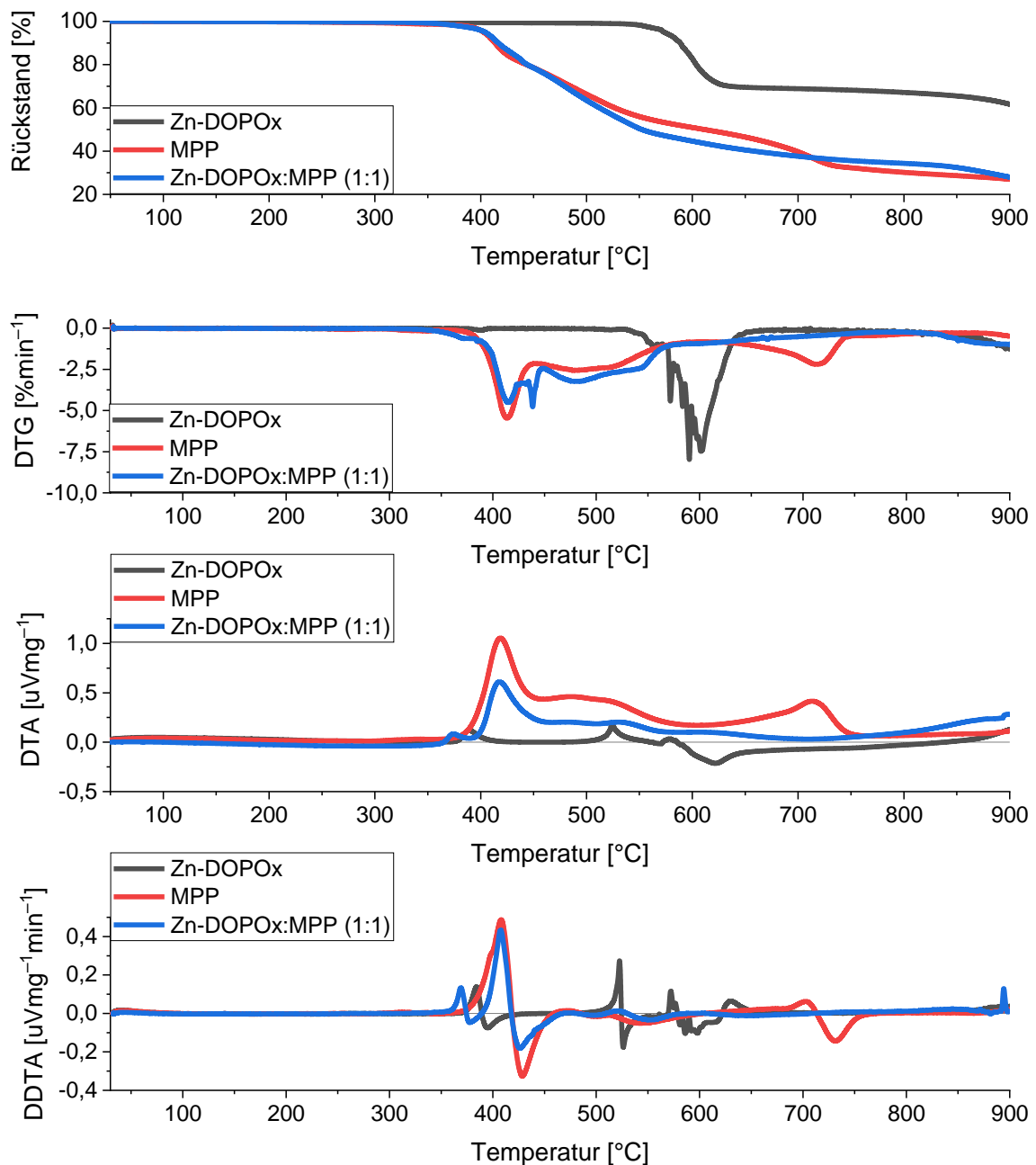


Abbildung 13: Thermogramme, Differenzthermogramme (DTG) sowie Kurven der Differenzthermoanalyse (DTA) und deren Ableitung (DDTA) von Zn-DOPOx, MPP und Zn-DOPOx:MPP (1:1) unter Stickstoff.

Wie im Experimenterteil in Abschnitt 6.4.3 erklärt, ermöglicht die Interpretation der DDTA Kurven eine Aussage über die Exo- bzw. Endothermie der Abbauprozesse zu treffen. Durch die Betrachtung der Ableitung werden langsam stattfindende Änderungen in der DTA Kurve, die durch die nicht feste Ofenposition entstehen, ausgeglichen und die Abbauprozesse werden deutlicher erkennbar. Dabei äußert sich ein endothermer Prozess über einen wellenförmigen Verlauf, wobei zunächst positive und anschließend negative Werte beobachtet werden bevor die Nulllinie wieder erreicht wird. Dementsprechend zeigt ein exothermer Prozess ein inverses Wellenmuster.

---

Innerhalb der DDTA Kurve von Zn-DOPOx sind anhand der Wellenmuster zwischen 370 und 415 °C sowie 500 und 550 °C zwei endotherme Prozesse erkennbar. Durch Korrelation mit dem Thermogramm sowie der DTG Kurve zeigt sich, dass diese Prozesse unterhalb der Zersetzungstemperatur ( $T_d > 550$  °C) liegen. Beim zweiten endothermen Prozess handelt es sich, wie in Abschnitt 4.2.4 beschrieben, um einen Schmelzvorgang. Die Bedeutung des ersten Prozesses wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht, da der Fokus der Betrachtungsweisen auf der Untersuchung des thermischen Abbaus gelegt wurde. Die Aufklärung dieses Prozesses wäre für zukünftige Forschungsarbeiten im Hinblick auf die strukturelle Änderung von Zn-DOPOx von Interesse. Im Zersetzungsbereich von Zn-DOPOx ist zwischen 540 und 650 °C kein glatter DDTA Verlauf erkennbar. Das Wellenmuster entspricht dem eines endothermen Abbaus, jedoch findet in diesem Bereich womöglich eine Überschneidung mehrerer Prozesse statt. Der positive Verlauf zwischen 620 und 650 °C ohne folgendes negatives Wellenmuster deutet auf einen zuvor stattfindenden exothermen Prozess hin, welcher sich mit vorigem Wellenmuster überlagert und aus diesem Grund den beobachteten Kurvenverlauf ergibt. Oberhalb von 650 °C findet für Zn-DOPOx lediglich ein geringer Gewichtsverlust statt, welcher kein nennenswertes DDTA Muster zeigt.

Für MPP wird im Bereich zwischen 370 und 460 °C ein Wellenmuster für einen sehr deutlich ausgeprägten endothermen Prozess beobachtet. Im Vergleich zu den weiteren Wellenmustern der weiteren Proben (Zn-DOPOx und Zn-DOPOx:MPP (1:1)) findet diese Zersetzung über den breitesten Temperaturbereich statt und zeigt die höchsten Werte in positiv sowie negativ Richtung. Hierüber kann geschlossen werden, dass dieser Abbauschritt die höchste Endothermie der einzelnen Abbauschritte aufweist. Zwischen 480 und 580 °C sind erneut überlagerte Wellenmuster mit deutlich niedrigerer Intensität gegenüber dem ersten Prozess erkennbar. Ab 480 °C ist zunächst ein Verlauf in negativer Richtung erkennbar und deutet auf einen exothermen Prozess hin, wobei die Kurve im Anschluss einen erneuten Anstieg sowie ein nachgelagertes Abfallen zeigt, was auf eine Überlagerung hindeutet. Durch Korrelation mit den thermogravimetrischen Daten zeigt sich, dass in diesem Bereich ein etwas langsamer Masseverlust als im Falle des ersten Bereichs stattfindet. Innerhalb der DDTA Kurve kann zwischen 680 und 770 °C ein charakteristisches Wellenmuster für einen endothermen Abbau beobachtet werden und deckt sich mit dem nachgelagerten Masseverlust in den thermogravimetrischen Kurven. Dieser Temperaturbereich ist in der Literatur für die Zersetzung von Kondensationsprodukten von Melamin beschrieben.<sup>[175]</sup> Dies gilt es für MPP durch Kopplung mit den MS-Daten zu überprüfen.

Die Untersuchung von Zn-DOPOx:MPP (1:1) zeigt sowohl in dem Verlauf des Rückstands sowie der Endo- bzw. Exothermie der Abbauprozesse deutliche Unterschiede gegenüber den Einzelkomponenten Zn-DOPOx und MPP. In Übereinstimmung mit dem frühesten Einsetzen der Zersetzung für Zn-DOPOx:MPP (1:1) zeigt sich der früheste endotherme Prozess ab 390 °C. In der DDTA Kurve zeigt sich zwischen 360 und 390 °C ein schwach ausgeprägtes sowie zwischen 390 und 470 °C ein stärker ausgeprägtes Wellenmuster für eine endotherme Zersetzung. Letzterer Bereich deckt sich mit der stark

endothemen Zersetzung von MPP, wobei das Maß der Endothermie aufgrund des geringeren Gewichtsanteils (50 wt%) geringer als im Falle der Einzelkomponente ausfällt. Die Veränderung im Abbauverhalten wird jedoch besonders durch das Entfallen des Schmelzpeaks (500-550 °C) und der nachgelagerten Zersetzung von MPP (680-770 °C) deutlich und bestätigt die Wechselwirkung zwischen den Komponenten. Die Abwesenheit des Schmelzpeaks deutet auf eine Reaktion zwischen beiden Komponenten hin, sodass bei 500 °C kein reines Zn-DOPOx mehr vorliegt. Das Entfallen des nachgelagerten Masseverlusts von MPP ist zusätzlich ein sehr starkes Indiz dafür, dass die Bildung von Kondensationsprodukten aus Melamin signifikant durch die Kombination beider Stoffe beeinflusst wird und in einer Änderung im Abbauverhalten resultiert.

Als nächstes werden die Ergebnisse der TGA-DTA-MS-FTIR Analyse vorgestellt um die freiwerdenden gasförmigen Abbauprodukte näher zu untersuchen und Unterschiede zu identifizieren. Die zur Zuordnung verwendeten Wellenzahlbereiche der funktionellen Gruppen sind mit den jeweiligen Temperaturen der maximalen Freisetzung in Tabelle 10 zusammengefasst. Bei den einzelnen Schwingungsarten handelt es sich um Valenzschwingungen (VS) und Deformationsschwingungen (DS).

Tabelle 10: Übersicht der mittels TGA-DTA-MS-FTIR untersuchten Abbauprodukte sowie Zuordnungen der zur Integration verwendeten charakteristischen Wellenzahlbereiche und Temperatur des maximalen Freisetzung aus den jeweiligen Flammschutzmitteln bzw. Zn-DOPOx:MPP (1:1).

Spezies	Schwingung	Wellenzahlbereich [cm <sup>-1</sup> ]	Zn-DOPOx	MPP	Zn-DOPOx:MPP (1:1)
			Peak [°C]	Peak [°C]	Peak [°C]
C <sub>arom</sub> /C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C-H VS	3117-3028	609	-	486
CO <sub>2</sub>	C=O VS	2378-2316	(557); > 895	420	432
CO	C=O VS	2191-2164	(711); > 895	725	863
H <sub>2</sub> O	O-H VS	1719-1651	674	-	-
Phenyl	C-H DS	959-906	605	-	543
HCN	C-H VS	3346-3328	-	419	415
Amine/NH <sub>3</sub>	N-H VS	3339-3331	-	419	415
HCN	C-H VS	2807-2804	-	715	689
HNCO	C-H VS	2297-2272	-	420	588
NH <sub>3</sub>	N-H DS	968-959	-	419	415

In Abbildung 14 - Abbildung 16 sind die 3D-FTIR-Spektren und die Freisetzungskurven ausgewählter charakteristischer Zersetzungsprodukte der jeweiligen Proben dargestellt.

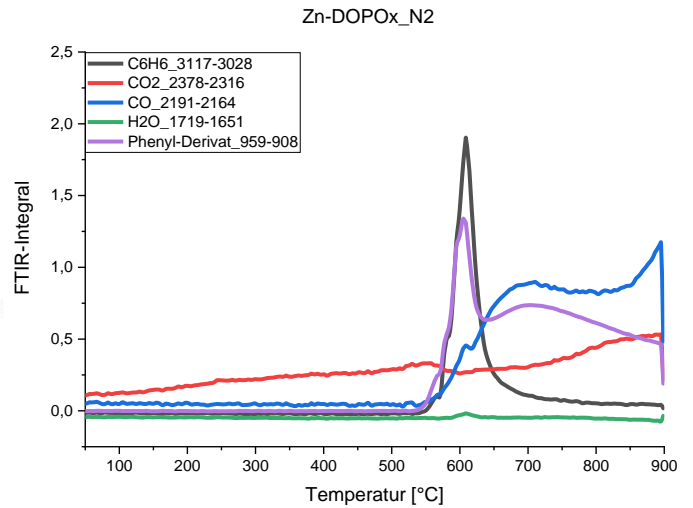
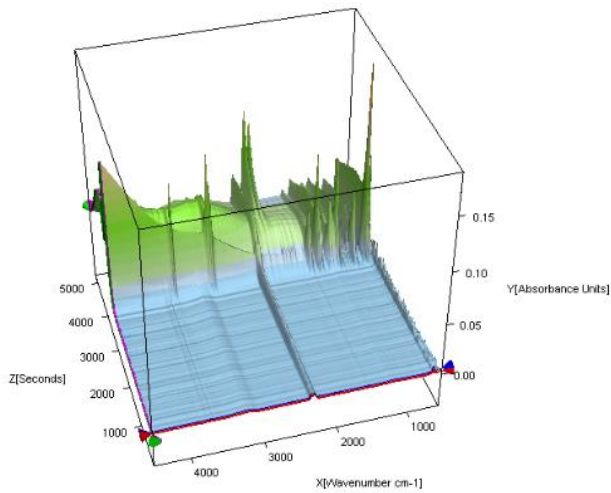


Abbildung 14: Ergebnisse der TGA-DTA-MS-FTIR Analyse von Zn-DOPOx unter Stickstoff. Links: 3D-FTIR-Spektrum; Rechts: Freisetzungskurven charakteristischer Fragmente mittels Integration von FTIR-Wellenzahlbereichen.

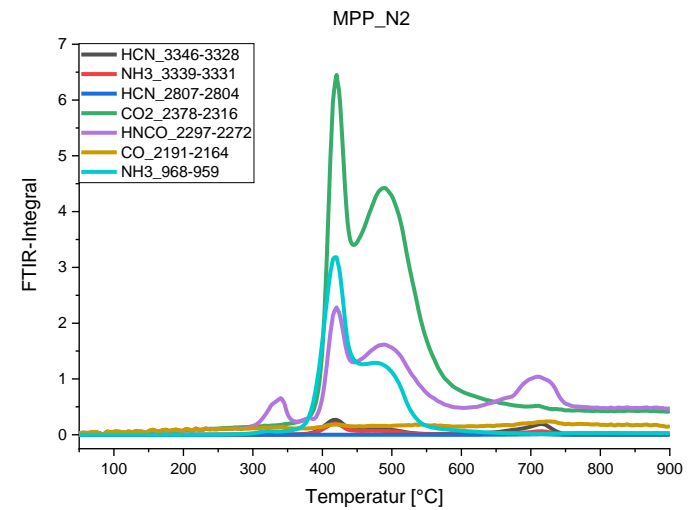
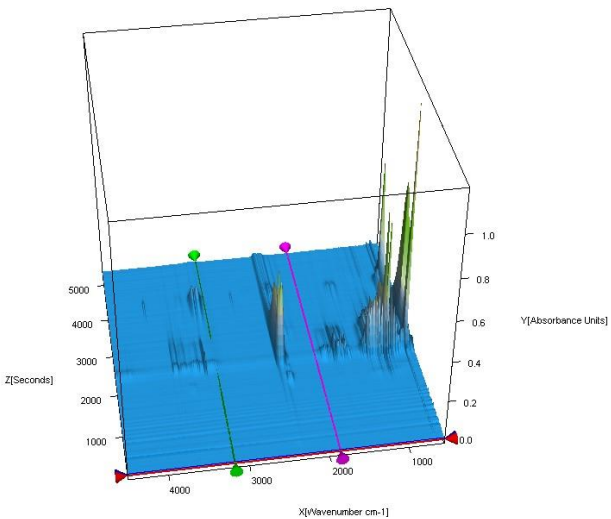


Abbildung 15: Ergebnisse der TGA-DTA-MS-FTIR Analyse von MPP unter Stickstoff. Links: 3D-FTIR-Spektrum; Rechts: Freisetzungskurven charakteristischer Fragmente mittels Integration von FTIR-Wellenzahlbereichen.

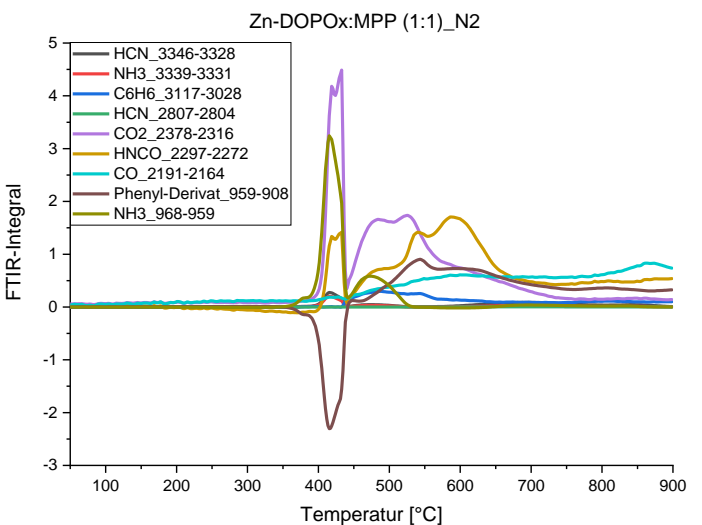
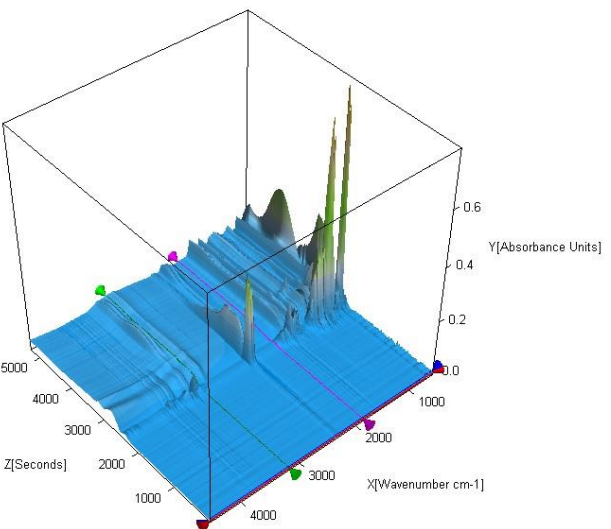


Abbildung 16: Ergebnisse der TGA-DTA-MS-FTIR Analyse von Zn-DOPOx:MPP (1:1) unter Stickstoff. Links: 3D-FTIR-Spektrum; Rechts: Freisetzungskurven charakteristischer Fragmente mittels Integration von FTIR-Wellenzahlbereichen.

---

Bei der Zersetzung von Zn-DOPOx wird ab Zersetzungsbeginn die Freisetzung von aromatischen Fragmenten durch das Auftreten von Aryl-H VS ( $3117\text{-}3028\text{ cm}^{-1}$ ) sowie von Kohlenwasserstoffen durch C-H DS ( $959\text{-}908\text{ cm}^{-1}$ ) mit einem Maximum bei etwa  $600\text{ °C}$  beobachtet. Die Freisetzung von aromatischen Fragmenten (Aryl-VS) nimmt dabei früher ab, wobei der Hauptfreisetzungsbereich zwischen  $600$  und  $700\text{ °C}$  liegt. Bei höheren Temperaturen ist nur noch eine geringe Freisetzung von aromatischen Fragmenten erkennbar. Im Bereich der C-H Deformationsschwingungen folgt nach etwa  $650\text{ °C}$  ein zweiter Anstieg, welcher auf die Freisetzung kleinerer Fragmenten, wie Alkenen, zurückzuführen ist, welche ebenfalls in diesem Bereich absorbieren.<sup>[192]</sup> Zusätzlich zu den aromatischen Fragmenten wird ab Zersetzungsbeginn Kohlenstoffmonoxid (CO) freigesetzt, was bis  $900\text{ °C}$  stark ausgeprägt ist. Die Freisetzung von Wasser wird nur minimal detektiert. Insgesamt wird für die  $\text{CO}_2$  Freisetzung über den gesamten Messbereich, selbst bei niedrigen Temperaturen, ein durchgehendes Signal detektiert. Um mögliche Verzerrungen durch dieses durchgehende Signal bei niedrigen Temperaturen auszuschließen, wird die  $\text{CO}_2$  Freisetzung über die anschließende Kopplung mittels Massenspektrometrie näher betrachtet. Im 3D-Spektrum zeigt sich ab Zersetzungsbeginn eine breite Absorptionsbande oberhalb von  $2500\text{ cm}^{-1}$ , insbesondere  $> 3500\text{ cm}^{-1}$ . In diesem Bereich sind lediglich Aromatenschwingungen als scharfes Signal deutlich erkennbar. Da dieses Absorptionsverhalten in ATR-FTIR-Spektren von Zn-DOPOx Rückständen ebenfalls zu beobachten ist (Abschnitt 4.2.4), wird geschlussfolgert, dass diese breite Bande ( $> 2500\text{ cm}^{-1}$ ) auf Rußablagerungen zurückzuführen ist.

Für MPP wird nach Zersetzungsbeginn ( $> 370\text{ °C}$ ) anhand der entsprechenden IR-Absorptionsbereiche besonders die Freisetzung von Kohlenstoffdioxid ( $2378\text{-}2316\text{ cm}^{-1}$ ), Ammoniak ( $968\text{-}959\text{ cm}^{-1}$ ) und Isocyanensäure ( $2297\text{-}2272\text{ cm}^{-1}$ ) gemessen. Die Bildung von  $\text{CO}_2$  gilt es über die Korrelation mit den Ergebnissen der Massenspektrometrie näher zu untersuchen, da HCN und HNCO ebenfalls im Absorptionsbereich Signale aufweisen.<sup>[193]</sup> Die Hauptmenge an  $\text{NH}_3$  wird bis etwa  $550\text{ °C}$  freigesetzt, wobei die Ammoniakbildung in diesem Bereich in der Literatur als Nebenprodukt aus der Kondensation von Melamin zu höheren C-N-Heterocyclen, wie Melem, Melamin und Melon beschrieben ist.<sup>[175,179]</sup> Oberhalb von  $620\text{ °C}$  wird anhand der IR-Bereiche die nachgelagerte Freisetzung von HCN bzw. HNCO detektiert. In der Literatur ist berichtet, dass diese Freisetzung in diesem Temperaturbereich auf die Zersetzung kondensierter Triazine zurückzuführen ist.<sup>[175]</sup> Dies bestätigt die in den DDTA-Kurven vermutete Zersetzung von Kondensationsprodukten von Melamin. Anhand der anschließenden Korrelation mittels MS wird überprüft, ob HCN bzw. HNCO während des Abbaus entsteht.

Bei den Freisetzungskurven von Zn-DOPOx:MPP (1:1) wird deutlich, dass sich gegenüber der einzelnen Komponenten der Abbaumechanismus verändert hat. Besonders auffällig ist, dass  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  in einem engeren Temperaturbereich ( $390\text{-}440\text{ °C}$ ) und früher als bei den Einzelkomponenten freigesetzt werden. Nachdem die Freisetzung beider Stoffe bei  $440\text{ °C}$  ein Minimum durchläuft, wird danach besonders für

---

CO<sub>2</sub> ein erneuter Anstieg beobachtet und diese endet bei etwa 700 °C. Insgesamt wird gezeigt, dass durch die frühere Freisetzung der inerten Gase CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> die Wirkung in der Gasphase mittels Brennstoffverdünnung gegenüber den Einzelkomponenten bei niedrigeren Temperaturen einsetzt. Für CO zeigt sich ab etwa 400 °C ein langsam steigender Verlauf bis zum Erreichen der Endtemperatur. Die aromatischen C-H-Schwingungen von Zn-DOPOx werden ebenfalls deutlich früher ab etwa 430 °C detektiert, im Vergleich zu gegenüber 540 °C für reines Zn-DOPOx. Dies ist ein zusätzlicher Hinweis auf eine Reaktion zwischen MPP und Zn-DOPOx, wobei eine Protonierung des DOPOx-Anions als Möglichkeit in Betracht gezogen wird. Im Hinblick auf die Abbauprodukte von MPP, wie HCN und HNCO sowie weiteren Aminen zeigen sich, insbesondere durch das Verschwinden der nachgelagerten Freisetzung zwischen 650-750 °C, deutliche Veränderungen gegenüber reinem MPP. Da dieser Prozess der Zersetzung von Triazin-Kondensaten zugeschrieben wird, bestätigt das Ausbleiben eine Reaktion zwischen beiden Additiven, worüber die Kondensation verhindert bzw. erschwert wird. Gleichzeitig kommt es hierüber zu einer insgesamt vermehrten und früheren Freisetzung von Ammoniak sowie Melamin oder -derivaten für Zn-DOPOx:MPP (1:1).

Zusätzlich wird nach Hinweisen auf die Freisetzung möglicher P-Spezies im Fingerprintbereich der einzelnen Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen gesucht. Für Zn-DOPOx wird nach in der Literatur<sup>[192]</sup> beschriebenen Absorptionsbereichen von möglichen P-Schwingungen wie P-O-P (970-910 cm<sup>-1</sup>), P-O-Aryl (1240-1190 cm<sup>-1</sup>), P=O (1300-1250 cm<sup>-1</sup>) und P-Phenyl (1440 cm<sup>-1</sup>) geschaut. Im Fingerprintspektrum von Zn-DOPOx lassen sich besonders bei 932, 1154, 1238, 1431, 1449 und 1447 cm<sup>-1</sup> Signale erkennen, welche auf die Entstehung von P-Spezies hinweisen. Jedoch erweist sich die eindeutige Zuweisung bei Betrachtung des in der NIST-Datenbank<sup>[193]</sup> aufgeführten Referenzspektrums für Dibenzofuran (DBF) als bekanntes Abbauprodukt von DOPO(x)-Derivaten als problematisch. In dem IR-Spektrum von DBF lassen sich nämlich in allen oben aufgeführten Bereichen deutliche Signale erkennen. Da durch die aromatischen Signale in den Freisetzungskurven die Entstehung von DBF angedeutet wird, ist die Zuordnung der P-Spezies nicht eindeutig möglich und kann deshalb nur als Hinweis interpretiert werden. Um weitere Hinweise zur Freisetzung von P-Spezies zu finden, bedarf es weiterer Kopplung mit den Ergebnisse der Massenspektrometrie gasförmiger Zersetzungsprodukte sowie indirekten Hinweisen aus REM-EDX-Untersuchungen von TGA-Rückständen.

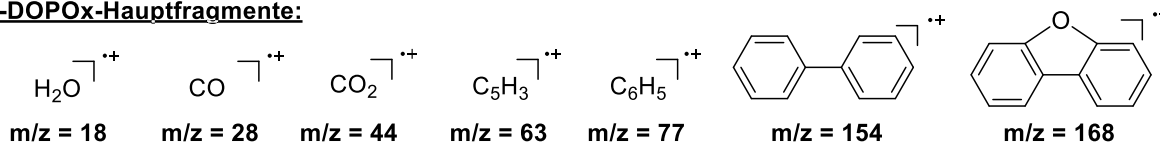
Mit Hilfe der REM-EDX-Analyse von TGA-Rückständen der jeweiligen Proben bei 670 °C wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit überprüft, ob durch eine signifikante Änderung des stöchiometrischen Verhältnisses zwischen Zn und P indirekte Hinweise auf eine P-Freisetzung in die Gasphase gefunden werden können. Dieser Vorgehensweise liegt die Annahme zugrunde, dass Zn quantitativ im Rückstand verbleibt.

Im Falle von MPP lassen sich im Fingerprintbereich bei den ausgewählten Temperaturen 481 °C und 711 °C keine Hinweise auf die Freisetzung von P-Spezies finden. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der in der Literatur<sup>[45]</sup> beschriebenen Wirkweise von MPP. Bei einer Temperatur von 481 °C wird im Spektrum ein Peak bei einer Wellenzahl von 1626 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Dieser Bereich ist laut Literatur<sup>[179]</sup> charakteristisch für die Vibrationsschwingungen des Heptazinrings und bestätigt somit die Freisetzung von Melamin oder -derivaten.

Für Zn-DOPOx:MPP (1:1) werden bei 488 °C und 691 °C ebenfalls die auf P-Spezies deutenden Signale von Zn-DOPOx gemessen. Wie erwartet, erfolgt die Freisetzung bei deutlich niedrigeren Temperaturen. Sollte es sich hierbei um P-Spezies handeln, führt dies im Falle eines Brandes durch die Änderung im Abbaumechanismus zu einer früher einsetzenden Wirksamkeit gegenüber der Verwendung von reinem Zn-DOPOx. Das auf die Freisetzung von Triazinderivaten deutende Signal bei etwa 1620 cm<sup>-1</sup> wird für die Mischung ebenfalls beobachtet.

In folgendem Abschnitt werden die Ergebnisse der DTA-FTIR gekoppelten Massenspektrometrie vorgestellt. Ergänzend zu den DTA-FTIR Untersuchungen ist es das Ziel, die gasförmigen Abbauprodukte weiter zu spezifizieren. Hierzu werden im ersten Schritt die erhaltenen Fragmente der jeweiligen Proben identifiziert und den Hauptabbauprodukten zugeordnet. Im zweiten Schritt wird die Signalintensität der jeweiligen Fragmente über den Temperaturbereich aufgetragen. In Abbildung 17 sind die Hauptfragmente von Zn-DOPOx und MPP dargestellt. Die vollständige Auflistung der detektierten Fragmente ist im Anhang in Tabelle 29 zusammengefasst.

**Zn-DOPOx-Hauptfragmente:**



**MPP-Hauptfragmente:**

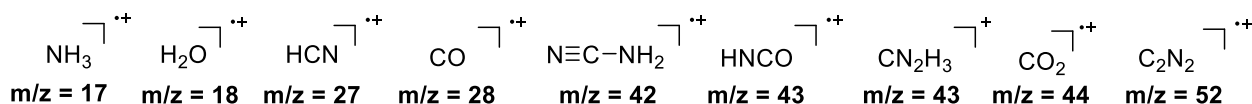


Abbildung 17: Detektierte Hauptabbauprodukte von Zn-DOPOx und MPP unter inerten Bedingungen mittels TGA-DTA-MS-FTIR.

Für die Zersetzung von Zn-DOPOx werden in der Literatur<sup>[194,195]</sup> bekannte Fragmente für den Abbau organischer DOPO(x)-Verbindungen nachweisen. Hierzu zählen Dibenzofuran, Biphenyl, Phenylderivate, H<sub>2</sub>O, CO und CO<sub>2</sub>. Damit kann gezeigt werden, dass der Abbau der DOPOx-Grundstruktur durch die Umwandlung in ein Salz nicht signifikant verändert wird und lediglich die thermische Stabilität (ca. 550 °C) maßgeblich erhöht wird. In der Literatur<sup>[194]</sup> wird für eine DOPO-



---

haltige Organophosphorverbindung zusätzlich über die Zuordnung von P-Spezies wie  $\text{PO}_2^+$  ( $m/z = 63$  u) oder  $\text{PO}^+$  ( $m/z = 47$  u) in der Massenspektrometrie berichtet. Bei den durchgeführten Messungen von Zn-DOPOx und Zn-DOPOx:MPP (1:1) wird dagegen kein Fragment bei  $m/z = 47$  u beobachtet. Ebenfalls ist eine Zuordnung des vermeintlichen  $\text{PO}_2^+$ -Signals ( $m/z = 63$  u) nur auf Basis der Massenspektrometrie nicht eindeutig möglich, da diese Masse ebenfalls typisch für den Abbau aromatischer Strukturen, wie bspw. Benzol ist.<sup>[196]</sup>

Für den Abbau von MPP werden wenig bis kaum in der Literatur<sup>[197]</sup> bekannte Fragmente für den Abbau von Melamin detektiert. Insgesamt wird weder das Melaminium-Ion ( $m/z = 130$ ) noch in der Literatur bekannte Fragment-Ionen zwischen  $m/z = 54$ -129 u gefunden. Im Zuge der Analyse wird eine höchste Masse von  $m/z = 53$  u detektiert. Dieses Fragment ist in der Literatur<sup>[197]</sup> der chemischen Zusammensetzung  $\text{HC}_2\text{N}_2$  zugeordnet und ist für die Zersetzung von Melamin berichtet. Insgesamt deutet die Abwesenheit der Signale mit höheren Massen darauf hin, dass der Abbau nicht unter Freisetzung von Melamin stattfindet. Dies wird ähnlich in Untersuchungen zur Wirkweise von rotem Phosphor mit MPP in high-impact Polystyrol (HIPS) von BRAUN ET AL.<sup>[198]</sup> beschrieben. Dabei wird davon ausgegangen, dass in diesem System aus MPP eher Cyanursäure gebildet anstatt Melamin freigesetzt wird. Die Bildung von Cyanursäure aus Melamin in Gegenwart von Wasser ist in der Literatur<sup>[199]</sup> beschrieben. Jedoch werden für Cyanursäure typische Fragmente, welche in der NIST-Datenbank<sup>[193]</sup> hinterlegt sind, im Zuge der Messungen ebenfalls nicht detektiert. Als Hauptabbauprodukte werden vor allem Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), Cyanwasserstoff (HCN), Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ), Isocyanursäure (HNCO) und Cyanamid ( $\text{H}_2\text{NCN}$ ) detektiert. Neben dieser Möglichkeit kann, wie zuvor angemerkt, im Zuge dieser Messung nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass Melamin, Cyanursäure oder eventuelle höhermolekulare Derivate innerhalb der Transferkanüle kondensieren und deswegen nicht nachzuweisen sind. Aus diesem Grund lässt sich die zugrundeliegende Veränderung nicht im Detail mit Hilfe der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden aufklären. Die im FTIR-Spektrum beobachtete Absorptionsbande bei ca.  $1620\text{ cm}^{-1}$ , welche in der Literatur als typische Triazin-Schwingung aufgeführt wird, kann über das Ausbleiben von Triazin MS-Fragmenten nicht eindeutig diesen Spezies zugeordnet werden. Somit besteht die Möglichkeit, dass diese Schwingung durch weitere freiwerdende Amine hervorgerufen wird.

Auf Basis der identifizierten Hauptabbauprodukte wird das QMID-Signal (*engl. quasi multiple ion detection*) über den Temperaturbereich aufgetragen. Um Änderungen im Falle für Zn-DOPOx:MPP (1:1) zu verdeutlichen, wird die Intensität des QMID-Signals der freigesetzten Fragmenten der jeweiligen Einzelkomponenten Zn-DOPOx bzw. MPP mit dem der Mischung in Abbildung 18 gegenübergestellt. Bei der Darstellung wird auf die Auftragung des CO-Signals verzichtet, da die Y-Achsenkalierung signifikant abweicht und die Verläufe der weiteren Fragmente nicht mehr erkennbar wären. Aus den zuvor

gezeigten FTIR-Spektren wurde die unterschiedliche Freisetzung bei den jeweiligen Proben jedoch eindeutig nachgewiesen.

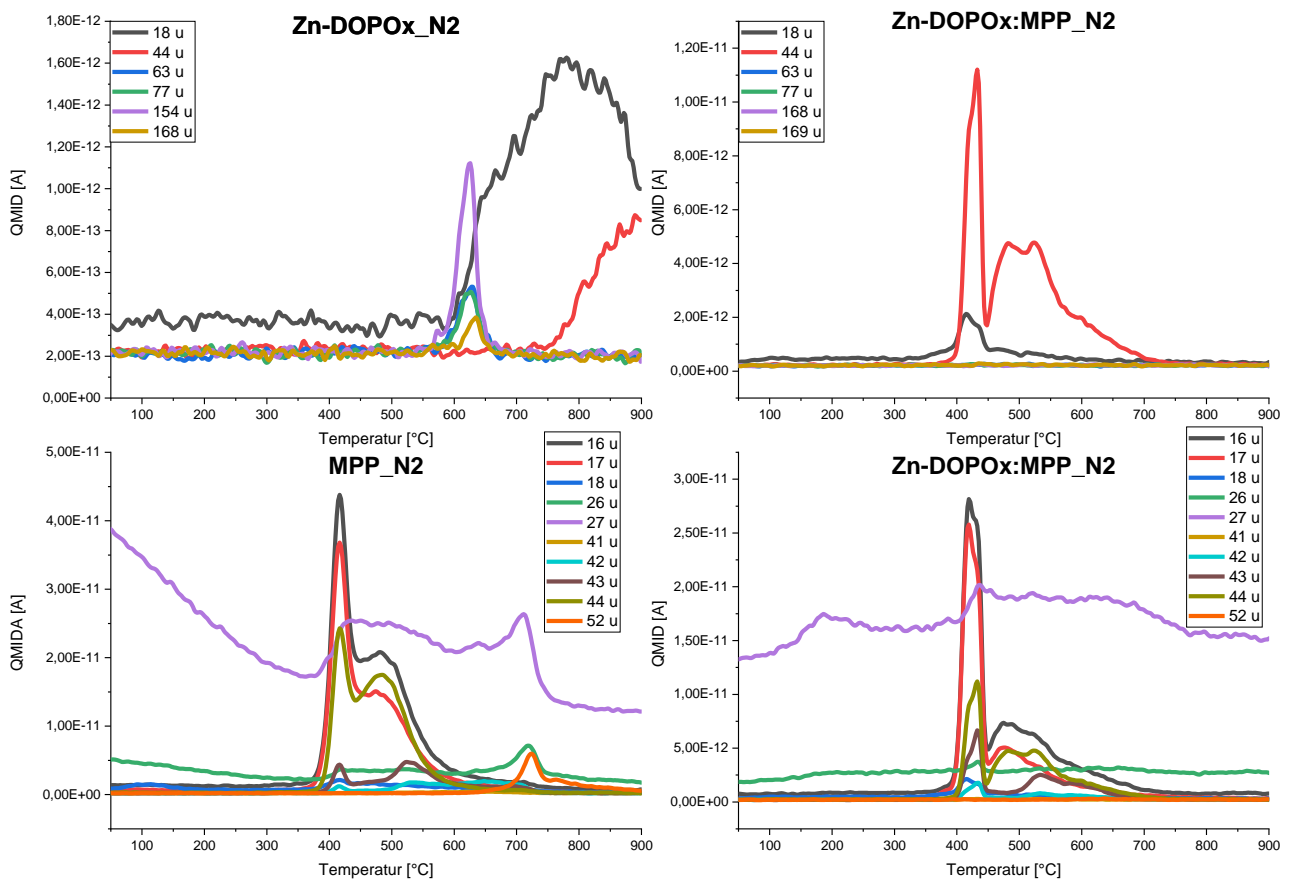


Abbildung 18: Mittels TGA-DTA-MS-FTIR ermittelte Freisetzungskurven charakteristischer Fragmente für Zn-DOPOx, MPP sowie Zn-DOPOx:MPP (1:1) unter inertem Bedingungen (ohne CO).

Bei der Untersuchung der Mischung zeigt sich ein signifikant unterschiedliches Freisetzungsverhalten der Zn-DOPOx Fragmente wie DBF, Biphenyl und Phenyl im Vergleich zum Reinstoff. Überraschenderweise werden für Zn-DOPOx:MPP (1:1) deutlich weniger aromatischen Abbauprodukten freigesetzt, sodass diese gegenüber den weiteren Fragmenten kaum sichtbar sind. In den Einzelspektren sind ebenfalls lediglich geringste Spuren erkennbar. Insgesamt wird durch die Kombination beider Additive der Abbaumechanismus der DOPOx-Komponente signifikant verändert, was stattdessen in einer deutlich vermehrten Freisetzung von CO<sub>2</sub> (m/z = 44 u) resultiert. Im Temperaturbereich zwischen 400 und 450 °C wird dabei die höchste Menge freigesetzt. Bei der Mischung wird nachgelagert erneut CO<sub>2</sub> gebildet, endet bei etwa 700 °C und findet insgesamt in einen breiteren Temperaturbereich als im Falle der Einzelkomponenten statt.

Für die Zersetzung von MPP kann durch die MS-Korrelation die in den DTA-FTIR vermutete Freisetzung von CO<sub>2</sub> bestätigt werden. Als Hauptabbauprodukt entsteht jedoch vor allem Ammoniak (m/z = 16 und 17u). In Bezug auf die nachgelagerte Zersetzung zwischen 650 und 750 °C kann mittels MS die Bildung von HCN (m/z = 26 und 27 u) sowie C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (m/z = 52 u), jedoch nicht HNCO (m/z = 43 u)

---

nachgewiesen werden. Die Freisetzung von HCN steht im Einklang mit der in der Literatur<sup>[175,179]</sup> berichteten Zersetzung von kondensierten Triazinen. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der DTA-FTIR Untersuchung wird diese nachgelagerte Zersetzung im Falle der Mischung nicht beobachtet, was den veränderten Abbau der Triazineinheiten beweist.

Insgesamt zeigen die MS-Freisetzungskurven die vermehrte Bildung inerter Gase, wie NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub>, in einem engeren Temperaturfenster für Zn-DOPOx:MPP (1:1). Hierüber wird die zuvor getroffene Hypothese der effektiveren Freisetzung von inerten Gasen bei niedrigeren Temperaturen im Vergleich zu den Einzelkomponenten bestätigt. Insgesamt kann anhand dieser Ergebnisse jedoch keine genaue Zuordnung auf die stattfindenden Reaktion zwischen den Flammschutzmitteln getroffen werden.

Im nächsten Schritt erfolgt die Untersuchung der flammgeschützten *Compounds* mittels TGA-FTIR. Hierüber soll ein möglicher Ursprung der Brennbarkeit durch die unterschiedliche Freisetzung von PA 66-Abbauprodukten unter TGA-Bedingungen untersucht werden. Die Vorgehensweise ist dabei analog zu der zuvor präsentierten der Flammschutzmittel. Im Falle der *Compounds* ist eine Untersuchung mittels MS jedoch technisch nicht möglich, da die Transferkanüle durch die Entstehung von kondensierenden Abbauprodukten zu schnell verstopft. Für eine Beurteilung der Freisetzung brennbarer Fragmente wie Kohlenwasserstoffe und Inertgase ist eine Betrachtung der charakteristischen Schwingungen mittels TGA-FTIR ausreichend.

Der Abbau von Polyamid 66 ist, wie im Abschnitt der theoretischen Grundlagen dargelegt hinreichend bekannt. In der Literatur ist der Einfluss auf den Abbau durch die Zugabe der Flammschutzmittel für einzelne bekannte Systeme beschrieben.<sup>[46,65,198]</sup> In Anlehnung an diese Vorgehensweise erfolgt die Untersuchung für das System Zn-DOPOx:MPP. Die dabei betrachteten Abbauprodukte sind Ammoniak, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Cyclopentanon (CP).<sup>[46]</sup> Eine qualitative Analyse der Freisetzung wird durch Integration spezifischer Banden des jeweiligen Abbauprodukts vorgenommen. Um die getroffenen Zuordnungen zu visualisieren, sind die Referenzspektren der gasförmigen Abbauprodukte, welche der NIST-Datenbank<sup>[193]</sup> entnommen wurden, in Abbildung 19 zusammen dargestellt.

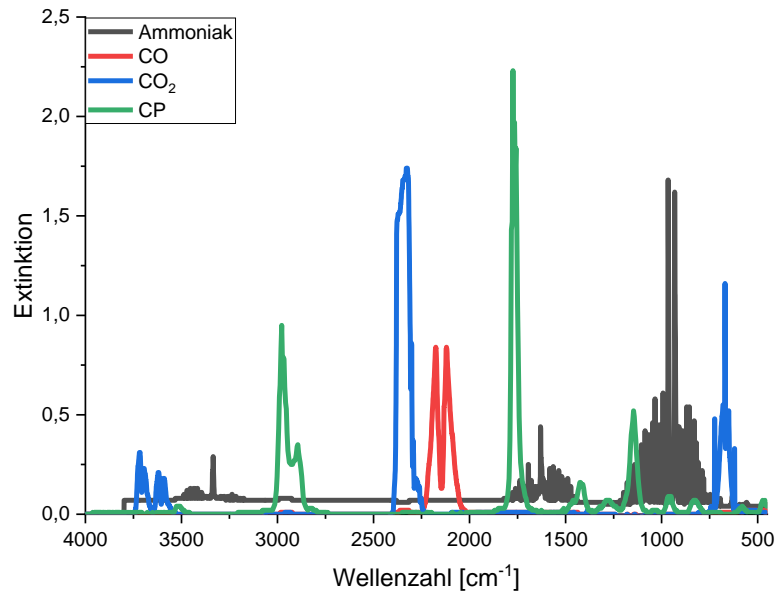


Abbildung 19: IR-Referenzspektren ausgewählter gasförmiger Zersetzungsprodukte (Ammoniak, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Cyclopentanon) von Polyamid 66.<sup>[193]</sup>

Aus Abbildung 19 wird ersichtlich, dass eine spezifische Zuordnung der jeweiligen IR-Banden zu den einzelnen Abbauprodukten ohne eine interferierende Überlappung möglich ist. Für  $\text{CO}_2$  wird der Bereich um den Peak bei  $2326 \text{ cm}^{-1}$  verwendet, da dieser mit keinem weiteren Signal überlappt und die größte Intensität zeigt. Die Integration des CO erfolgt in dem Bereich um den Peak bei etwa  $2170 \text{ cm}^{-1}$ . Die Zuordnung von Cyclopentanon erfolgt im Bereich von etwa  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , was im Bereich von C-H Schwingungen von Kohlenwasserstoffen liegt. In diesem Wellenzahlbereich zeigen gleichzeitig freigesetzte aliphatische Amine ebenfalls Signale und werden somit inkludiert. Grund für die Wahl der C-H Schwingungen anstelle der Carbonylschwingung des Cyclopentanons liegt in der Abwesenheit dieser Schwingung in den erhaltenen Spektren. Als Ursache für die fehlende Carbonylschwingung des CP ist in der Literatur<sup>[46]</sup> die Entstehung von Alkyl-substituierten Cyclopentanonderivaten durch die Zugabe von P-basierten Flammschutzmitteln, wie DEPAI oder MPP beschrieben. Diese Verbindungen besitzen eine geringere Flüchtigkeit, woraus eine höhere Tendenz zur Kondensation innerhalb der Transferkanüle folgt.

Analog zu der Freisetzung bei den Flammschutzmitteln erfolgt die Zuordnung für Ammoniak über die Schwingung im Bereich um  $965 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Bereiche stimmen mit den verwendeten Bereichen aus ähnlichen Untersuchungen in der Literatur überein.<sup>[46]</sup> Zur Übersicht sind in Tabelle 11 zur Integration und Auswertung der TGA-FTIR Ergebnisse verwendete Wellenzahlbereiche mit den jeweiligen Temperaturen der maximalen Freisetzung zusammengefasst.

Tabelle 11: FTIR Integrationsbereiche zur Bestimmung der Freisetzung der für PA 66 charakteristischen Abbauprodukte sowie die Temperatur der maximalen Freisetzung der jeweiligen Compounds aus den TGA-FTIR Untersuchungen.

Spezies	Schwingung	Wellenzahlbereich [cm <sup>-1</sup> ]	PA_Zn-DOPOx	PA_MPP	PA_Zn-DOPOx:MPP (1:1)
			Peak [°C]	Peak [°C]	Peak [°C]
<b>Amine/NH<sub>3</sub></b>	N-H VS	3339-3331	375	368	456
<b>C-H</b>	C-H VS	2957-2903	461	426	456
<b>CO<sub>2</sub></b>	C=O VS	2378-2316	370	366	387
<b>CO</b>	C=O VS	2191-2164	> 895	848	663
<b>H<sub>2</sub>O</b>	O-H VS	1719-1651	-	362	387
<b>NH<sub>3</sub></b>	N-H DS	968-959	375	368	391

Bevor die einzelnen Freisetzungskurven aus den 3D-FTIR Spektren vorgestellt und diskutiert werden, erfolgt wie zunächst eine Betrachtung der DDTA Kurven. Hierüber soll, ergänzend zu den reinen TGA-Ergebnissen aus Abschnitt 4.2.2, die Exo- bzw. Endothermie des Abbaus untersucht und mögliche Folgen auf die kondensierte Phase und Stabilität von *Char*-Schichten beurteilt werden. Diese Ergebnisse sind bereits im Rahmen dieser Arbeit in einer eigenen wissenschaftlichen Publikation<sup>[151]</sup> veröffentlicht worden.

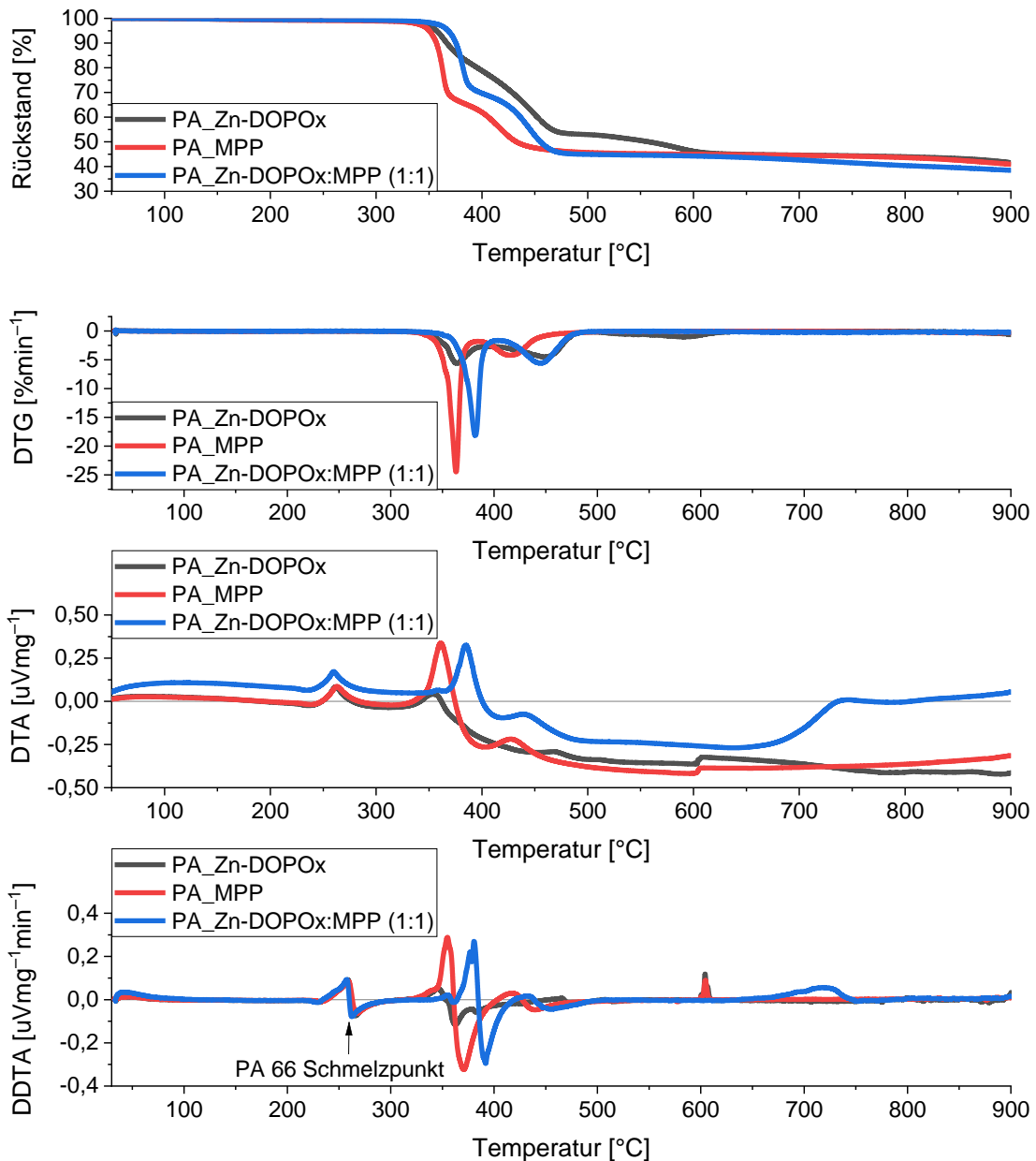


Abbildung 20: Thermogramme, Differenzthermogramme (DTG) sowie Kurven der Differenzthermoanalyse (DTA) und deren Ableitung (DDTA) der jeweiligen flammgeschützten Formulierungen, enthaltend Zn-DOPOx, MPP sowie Zn-DOPOx:MPP (1:1) unter Stickstoff.

Anhand der DDTA-Kurvenverläufe lässt sich zunächst für alle drei Formulierungen der PA 66 Schmelzpeak im Bereich zwischen 240 und 280 °C beobachten. Die starke Ähnlichkeit der Verläufe zeigt, dass kein signifikanter Einfluss der Flammschutzmittelsysteme auf die Kristallinität der PA 66 Matrix stattgefunden hat.

Bei der Zersetzung von PA\_Zn-DOPOx zeigt sich, erneut die höchste thermische Stabilität sowie die höchsten Rückstandsmengen bis 600 °C. Bei der Betrachtung der DDTA-Kurve wird deutlich, dass die Zersetzung lediglich im Bereich zwischen 330 und 360 °C einen deutlichen endothermen Prozess aufweist. Oberhalb dieser Temperatur ist kein weiterer ausgeprägter endo- bzw. exothermer Abbau

---

erkennbar. Für das Brandszenario bedeutet dieses Abbauverhalten, dass keine ausgeprägte Wirkung über einen Wärmeentzug in der kondensierten Phase stattfindet.

Für PA\_MPP lässt sich anhand der TGA und DTG Kurven erkennen, dass die geringste thermische Stabilität sowie der schnellste Abbau im Bereich zwischen 320 und 460 °C vorliegt. In diesem Temperaturbereich sind in der DDTA-Kurve zwei aufeinander folgende endotherme Prozesse anhand der Wellenmuster erkennbar. Zwischen 320 und 400 °C wird für PA\_MPP der endotherme Prozess mit den höchsten Werten in positiv und negativ Richtung von allen Proben detektiert. Anschließend wird zwischen 400 und 460 °C ein zweiter deutlich schwächer ausgeprägter endothermer Abbau beobachtet. Dieses Abbauverhalten zeigt deutlich, dass eine Wirkung über den Wärmeentzug in der kondensierten Phase unter Verwendung von MPP stattfindet. Für PA\_Zn-DOPOx und PA\_MPP ist bei etwa 600 °C ein scharfes Signal in positiver Richtung erkennbar. Dies wird auf einen Gerätefehler zurückgeführt und für die Auswertung der energetischen Beiträge des thermischen Abbaus nicht näher in Betracht gezogen, da anhand der Thermogramme ersichtlich ist, dass oberhalb dieser Temperatur kein signifikanter Abbau stattfindet.

Im Falle von PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) zeigt sich, ähnlich wie unter alleiniger Verwendung von MPP, ein sehr stark ausgeprägtes endothermes Abbauverhalten anhand des Wellenmusters zwischen 350 und 410 °C. Im Vergleich ist dieser Prozess aufgrund der erhöhten initialen Thermostabilität gegenüber PA\_MPP um etwa 20 °C zu höheren Temperaturen verschoben und zeigt jedoch ähnlich hohe maximale Werte. Zwischen 410 und 480 °C wird ein zweiter deutlich schwächer ausgeprägter endothermer Prozess beobachtet. Für den in der TGA- sowie DTG-Kurve sichtbaren nachgelagerten Gewichtsverlust, bei etwa 650 °C, wird in der DDTA ein endothermer Abbau des Chars angedeutet, wobei das Wellenmuster in negativer Richtung nicht ausgeprägt ist. Insgesamt lässt sich für PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) jedoch nachweisen, dass eine ausgeprägte Wirkweise in der kondensierten Phase durch Wärmeentzug vorliegt. Im Vergleich zu PA\_MPP ist besonders aufgrund des deutlich geringeren Gewichtsanteils von MPP in der Mischung (50 wt%) hervorzuheben, dass die DDTA-Kurven sehr ähnliche Maxima in positiver und negativer Richtung zeigen, was auf eine ähnlich stark ausgeprägte Endothermie und somit Wirkung durch Wärmeentzug in der kondensierten Phase deutet. Hieraus wird eine Effektivitätssteigerung der MPP-Komponente durch die Kombination mit Zn-DOPOx geschlossen.

Wie im Falle der Reinstoffe wird nun die Freisetzung von gasförmigen Abbauprodukten aus den flammgeschützten Compounds mittels FTIR-Spektroskopie untersucht, wobei die Ergebnisse dieser Betrachtungen in Abbildung 21-Abbildung 23 dargestellt sind.

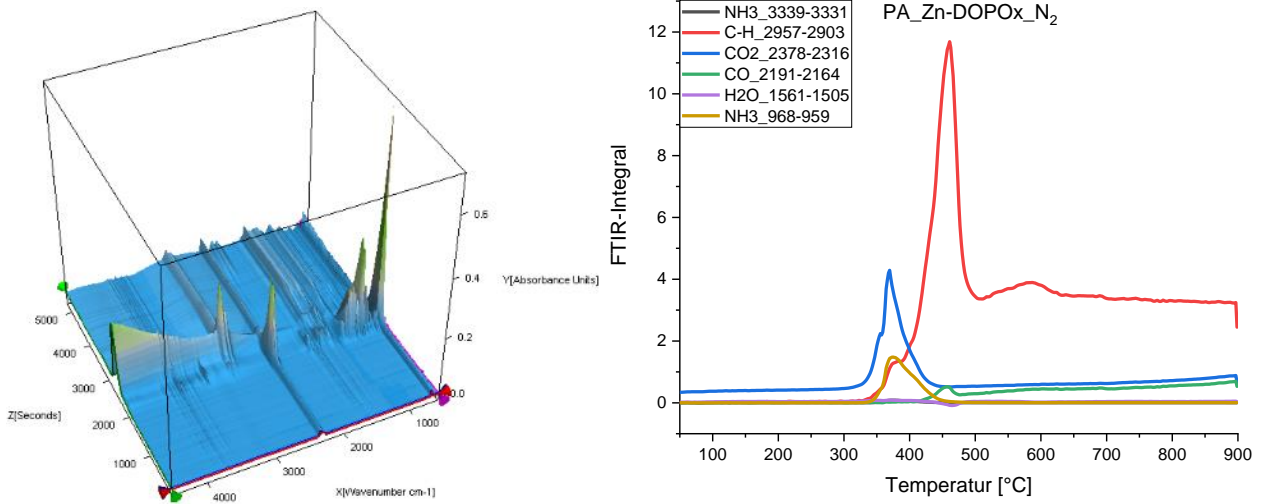


Abbildung 21: Ergebnisse der TGA-DTA-FTIR Analyse von PA\_Zn-DOPOx unter Stickstoff. Links: 3D-FTIR-Spektrum; Rechts: Freisetzungskurven charakteristischer Fragmente mittels Integration von FTIR-Wellenzahlbereichen.

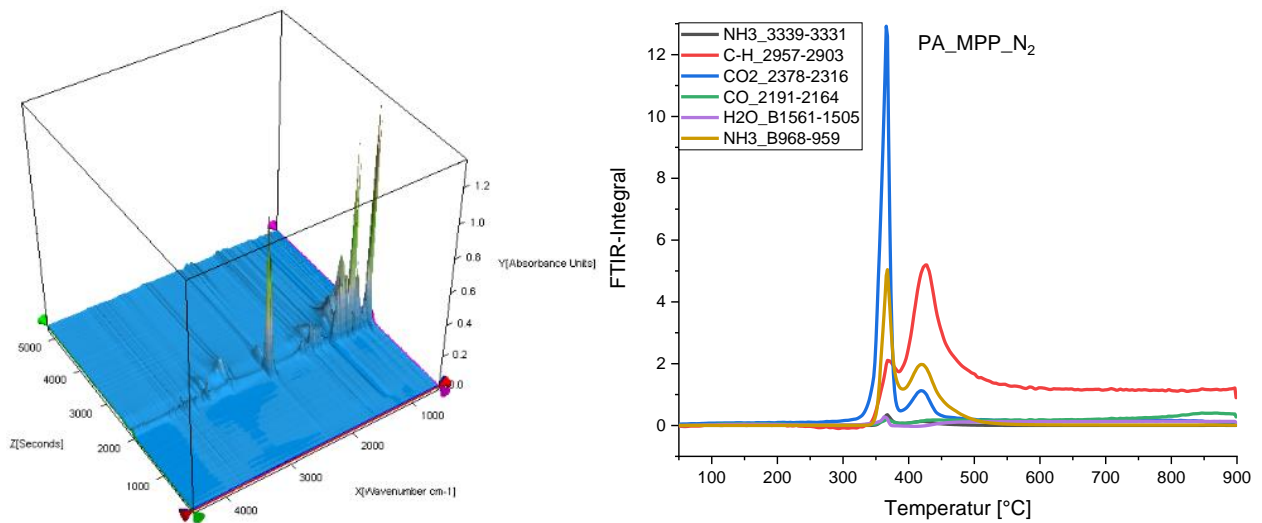


Abbildung 22: Ergebnisse der TGA-DTA-FTIR Analyse von PA\_MPP unter Stickstoff. Links: 3D-FTIR-Spektrum; Rechts: Freisetzungskurven charakteristischer Fragmente mittels Integration von FTIR-Wellenzahlbereichen.

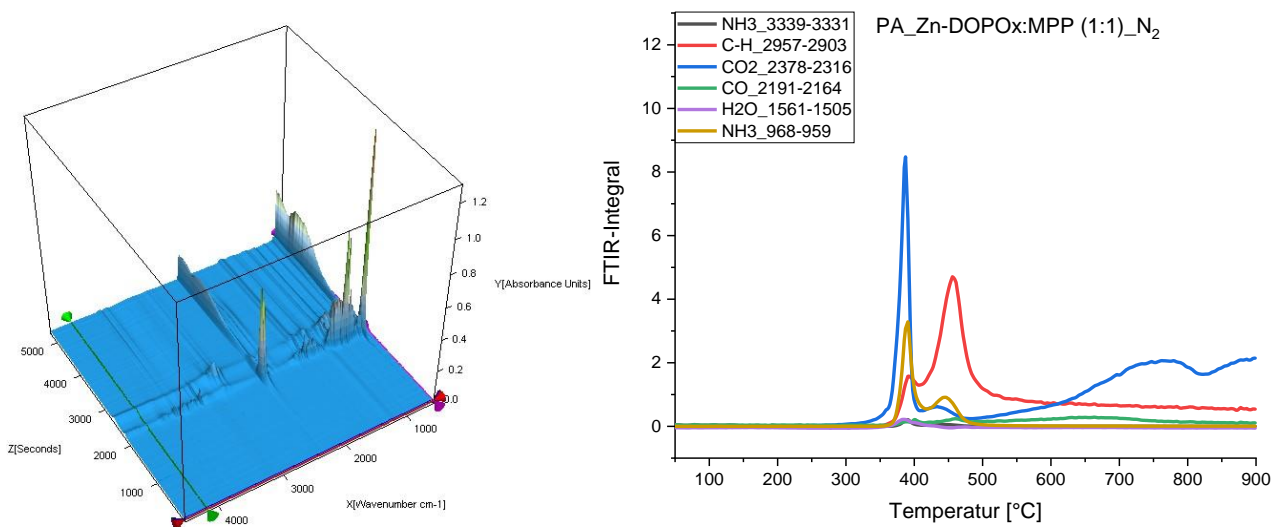


Abbildung 23: Ergebnisse der TGA-DTA-FTIR Analyse von PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) unter Stickstoff. Links: 3D-FTIR-Spektrum; Rechts: Freisetzungskurven charakteristischer Fragmente mittels Integration von FTIR-Wellenzahlbereichen.



---

Für PA\_Zn-DOPOx wird die insgesamt höchste Menge an C-H Fragmenten mit einem Maximum bei 460 °C detektiert. Zusätzlich wird bei dieser Temperatur ein Maximum in der insgesamt jedoch niedrigen CO Bildung detektiert, wobei diese ab etwa 480 °C stetig ansteigt bis zum Ende der Messung. Besonders im Verhältnis zur Bildung der inerten Gase, wie CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> wird aus der hohen C-H-Freisetzung die hohe Brennbarkeit der Pyrolyseprodukte und die unzureichende Wirkung über Brennstoffverdünnung deutlich nachgewiesen. Die maximale Freisetzung der Inertgase im frühen Zersetzungsstadium wird bei etwa 370 °C beobachtet, wobei die Integralverhältnisse (normiert auf I(C-H)) zwischen I(CO<sub>2</sub>) : I(NH<sub>3</sub>) : I(C-H) = 3,4 : 1,2 : 1 selbst in dieser Phase eine deutlich schlechtere Wirkung über die Brennstoffverdünnung gegenüber den anderen Formulierungen zeigen. Insgesamt wird das Abbauverhalten für PA\_Zn-DOPOx mit der hohen Freisetzung an brennbaren C-H Fragmenten sowie geringer Inertgasfreisetzung als klarer Faktor für die hohe Brennbarkeit und geringe Selbstverlöschung diesen *Compound* identifiziert.

Aus der Freisetzungskurve des MPP-haltigen *Compound*, Abbildung 22, wird ein deutlich anderes Verhalten nachgewiesen. Für PA\_MPP wird im Bereich der C-H Schwingungen eine signifikant reduzierte Freisetzung von C-H Fragmenten detektiert, als für PA\_Zn-DOPOx. Im Vergleich werden diese C-H Fragmente bei PA\_MPP aufgrund der niedrigeren Thermostabilität bei etwas geringeren Temperaturen als für PA\_Zn-DOPOx gemessen. Zusätzlich erfolgt eine geringere C-H Freisetzung über den restlichen Temperaturverlauf, woraus eine geringere Brennbarkeit resultiert. Als besonderer Vorteil im Bezug auf eine flamschützende Wirkung zeigt sich die starke Bildung von CO<sub>2</sub> sowie NH<sub>3</sub> vor der Hauptfreisetzung von C-H Fragmenten, worüber in der frühen Zersetzungsphase eine effektive Verdünnung innerhalb der Gasphase erreicht wird. Die besonders hohe Entstehung von CO<sub>2</sub> resultiert aus der in der Literatur<sup>[45,46]</sup> beschriebenen *Char*-katalysierenden Wirkung von MPP bzw. dem Polyphosphat-*Backbone*. Insgesamt decken sich die hierbei gemachten Beobachtungen mit dem in der Literatur beschriebenen Einfluss von MPP auf die Zersetzung von PA 66.

Für PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) werden in Bezug auf die Freisetzung brennbarer C-H Fragmenten ähnliche Werte wie für PA\_MPP im Hauptzersetzungsbereich zwischen 360 und 500 °C beobachtet. Oberhalb dieser Temperatur zeigt sich die geringste Freisetzung von allen Formulierungen. Ähnlich wie bei PA\_MPP wird im Bereich des ersten Peaks der C-H Freisetzung bei etwa 400 °C eine deutlich vermehrte Freisetzung von inerten Gasen wie CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> gegenüber der Brennstofffreisetzung beobachtet. Beim Vergleich der Integralverhältnisse von I(CO<sub>2</sub>) : I(NH<sub>3</sub>) : I(C-H) werden bei PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) in etwa 5,4 : 2,1 : 1 gegenüber 6,2 : 2,4 : 1 für PA\_MPP beobachtet. Obwohl im Falle von PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) lediglich die Hälfte der MPP-Menge enthalten ist, zeigt dies, dass durch Kombination beider Flammenschutzmittel eine Effektivitätserhöhung der MPP-Komponente erzielt wird. Oberhalb von 500 °C wird ein erneuter Anstieg der CO<sub>2</sub> Freisetzung beobachtet, was im Falle höherer

---

Brandtemperaturen eine zusätzliche Verdünnung bewirken kann. Diese nachgelagerte Freisetzung von CO<sub>2</sub> ist im Falle von PA\_Zn-DOPOx sowie PA\_MPP nicht vorhanden.













Insgesamt sind für PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) über die TGA-DTA-FTIR Untersuchung zwei vorteilhafte Faktoren bezüglich einer geringeren Brennbarkeit nachgewiesen worden. Zum Einen fungiert die MPP-Komponente in der Mischung in der frühen Zersetzungsphase über den deutlich endothermen Abbau als Wärmesenke in der kondensierten Phase und zeigt dabei eine ähnlich starke Ausprägung in der Endothermie wie für PA\_MPP. Zusätzlich ist anhand der Freisetzungskurven gezeigt worden, dass eine verhältnismäßig hohe Freisetzung an inerten Gasen und relativ geringe Freisetzung an C-H Fragmenten erfolgt. Hierüber wird insgesamt eine niedrige Konzentration der brennbaren Pyrolysegase in der Gasphase als im Falle von PA\_Zn-DOPOx erhalten und somit eine Wirkung über die Brennstoffverdünnung erzielt.

Ein klarer Nachweis von in der Literatur<sup>[46,192,200–204]</sup> beschriebenen P-Spezies in den Einzelspektren der jeweiligen Temperaturen war leider nicht möglich. Aufgrund einer hohen Wahrscheinlichkeit für eine Misinterpretation von möglichen P-Signalen, wie P=O (1300-1180 cm<sup>-1</sup>) bzw. P-O-P (980 cm<sup>-1</sup>)<sup>[192]</sup> gegenüber bekannten Signalen von beispielsweise Cyclopentanon<sup>[193]</sup> lassen sich in den Fingerprintspektren nur Hinweise auf eine mögliche Freisetzung finden, jedoch nicht eindeutig zuordnen, sodass sie im Rahmen dieser Arbeit nicht näher behandelt werden.

#### **4.2.4 Analyse von TGA-Rückständen zur Untersuchung der Festphase**

Um die chemischen Reaktionen bzw. Umwandlungen der Flammschutzmittel während der Zersetzung besser zu verstehen, werden zunächst TGA-Rückstände bei ausgewählten Temperaturen (350, 450, 650 und 750 °C) mittels ATR-FTIR-Spektroskopie untersucht. Vor dem Hintergrund, dass die Zersetzung der Additive nach Einarbeitung innerhalb der Matrix unter annähernd inerten Bedingungen stattfindet, erfolgt die detaillierte Betrachtung des Abbaus unter Verwendung von Stickstoff als Messgas. In Tabelle 12 sind Aufnahmen der untersuchten TGA-Rückstände der jeweiligen Proben dargestellt.

Tabelle 12: Übersicht der Fotografien von TGA-Rückständen (unter Stickstoff) der jeweiligen Proben für die ATR-FTIR Analyse.

Probe	450 °C	550 °C	650 °C	750 °C
Zn-DOPOx				
MPP				
Zn-DOPOx:MPP (1:1)				

Für Zn-DOPOx wird bei 450 °C der Rückstand als weißes Pulver erhalten, wohingegen bei 550 °C eine starke Dunkelfärbung sowie ein Aufschmelzen des Rückstands stattgefunden hat. Dieser Schmelzvorgang ließ sich bereits über das Vorhandensein eines endothermen Schmelzpeaks (ca. 525 °C) in der DDTA-Kurve (Abbildung 13) erkennen. Oberhalb von 550 °C zeigen die Proben eine sehr starke Carbonisierung (Schwarzfärbung) und ein leichtes Aufschäumen. Wie dem Thermogramm von Zn-DOPOx zu entnehmen ist, findet in diesem Temperaturbereich die Hauptzersetzung statt.

Im Falle von MPP wird bei allen untersuchten Temperaturen ein farbloser Feststoff als Rückstand erhalten.

Bei Zn-DOPOx:MPP (1:1) liegen die Rückstände bei allen Entnahmetemperaturen als pulverförmige Feststoffe vor, welche sich jedoch mit steigender Temperatur dunkler verfärben. Aufgrund des Entfallens des Zn-DOPOx Schmelzpeaks in den DTA-Messungen für die Mischung entspricht der Erhalt eines pulverförmigen und nicht geschmolzenen Rückstands den Erwartungen.

Diese Rückstände werden mittels ATR-FTIR untersucht, wobei als Vergleich das Ursprungsspektrum (vor der TGA) mit einer roten transparenten Linie den Spektren der jeweiligen Entnahmetemperaturen hinterlegt wird. In Abbildung 24 sind die ATR-FTIR-Spektren der Zn-DOPOx-Rückstände dargestellt.

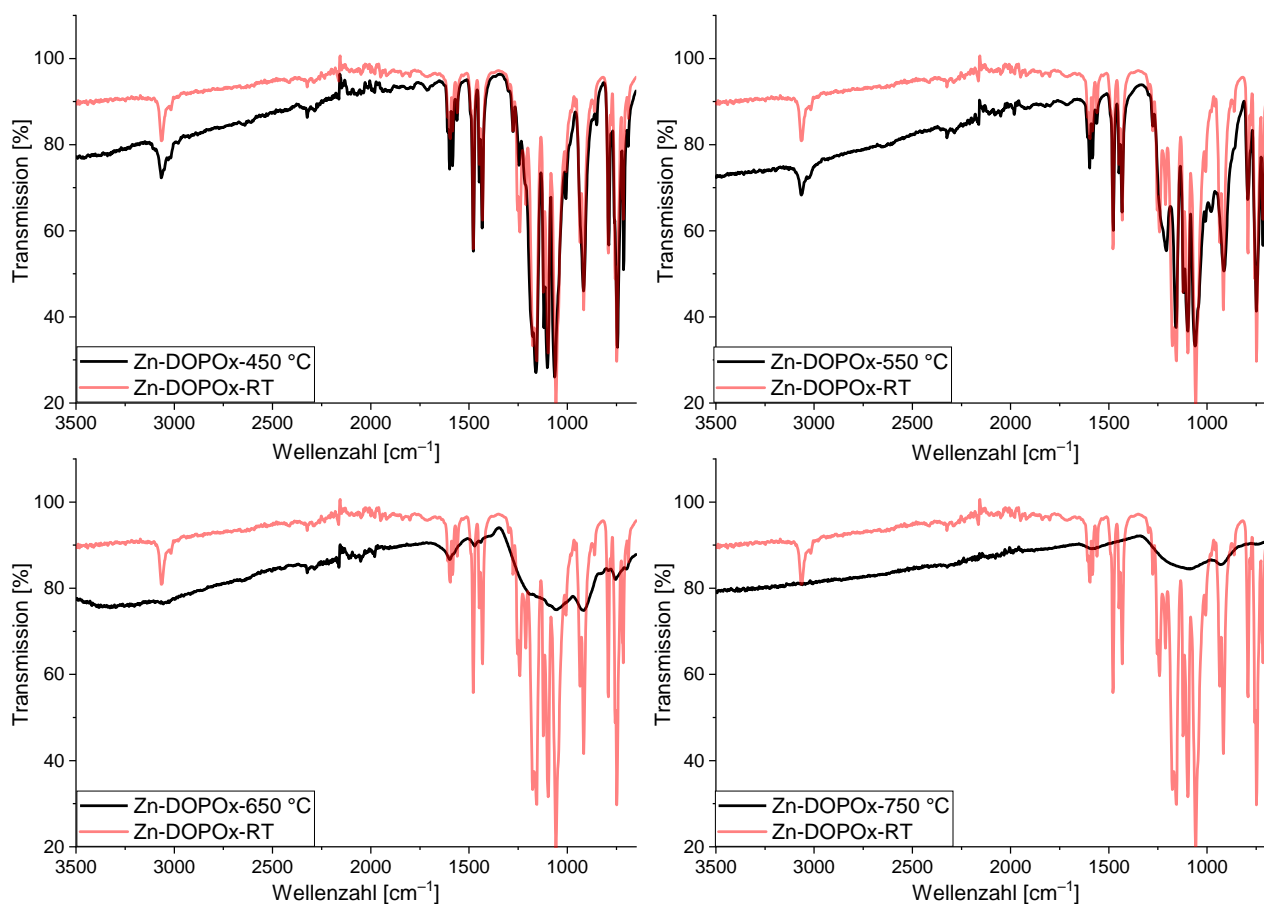


Abbildung 24: ATR-FTIR Spektren der TGA-Rückstände von Zn-DOPOx unter Stickstoff bei 450, 550, 650 und 750 °C im Vergleich zum Spektrum (rot) vor der TGA.

Im Spektrum des Rückstands von Zn-DOPOx ist bei 450 °C keine Veränderung im Vergleich zum ursprünglichen Spektrum vor der TGA erkennbar. Dem Thermogramm (Abbildung 11) lässt sich entnehmen, dass zu dieser Temperatur noch keine Zersetzung stattfindet.

Bei dem Rückstand bei 550 °C sind die Signale für C-H-Valenzschwingungen (ca. 3000  $\text{cm}^{-1}$ ) und C=C-Valenzschwingungen der Aromaten (ca. 1590  $\text{cm}^{-1}$ ) deutlich erkennbar. Jedoch zeigen die Peaks im Bereich zwischen 1280 und 980  $\text{cm}^{-1}$  erste Veränderung im Fingerprintbereich. Die hohe Ähnlichkeit des Spektrums bei 550 °C zum Ursprungsspektrum lässt sich darüber erklären, dass die Zersetzung erst bei 550 °C beginnt.

Im Spektrum des Rückstands bei 650 °C ist eine deutliche Abnahme der Aromatensignale zu erkennen. Gleichzeitig verschwinden die scharfen Signale im Fingerprintbereich und es wird ein breiter Absorptionsbereich mit einigen Maxima bei 1057, 916 sowie 754  $\text{cm}^{-1}$  erhalten. Der Bereich um 754  $\text{cm}^{-1}$  deutet auf verbleibende C-H-Schwingungen der aromatischen H-Atome hin. Im Bereich zwischen 1100-950  $\text{cm}^{-1}$  erfolgt die Absorption durch  $\text{PO}_4^{3-}$ -Anionen<sup>[192]</sup> bzw. R-P(=O)OH und P-O-P Bindungen.<sup>[200]</sup> Die genauere Aufklärung der vorliegenden P-Spezies im Rückstand von Zn-DOPOx stellt einen möglichen Ausgangspunkt für zukünftige Forschungsarbeiten dar.

Das Spektrum bei 750 °C zeigt ein nahezu vollständiges Verschwinden der aromatischen Signale. Es werden lediglich schwache Signale im Fingerprintbereich detektiert, welche auf das Vorhandensein von P-Spezies ( $1100\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ ), wie Phosphat-Anionen oder P-O-P-Bindungen, hindeuten. Aufgrund der mittels TGA-DTA-MS-FTIR nachgewiesenen Abspaltung von aromatischen Strukturen in die Gasphase wird angenommen, dass die breite Absorptionsbande in diesem Bereich das Vorhandensein hoher Anteile an Phosphor-haltigen Spezies zeigt. Zusätzlich steht dies im Einklang mit dem in der Literatur berichteten Zersetzungsmechanismus von DOPO(x)-Strukturen aus anderen Flammschutzmitteln.<sup>[75,205]</sup> Im Folgenden wird ein Ausschnitt des Fingerprintbereich zwischen 450 und 650 °C genauer betrachtet. In Abbildung 25 ist der Vergleich im Bereich zwischen  $1400\text{ und }750\text{ cm}^{-1}$  dargestellt.

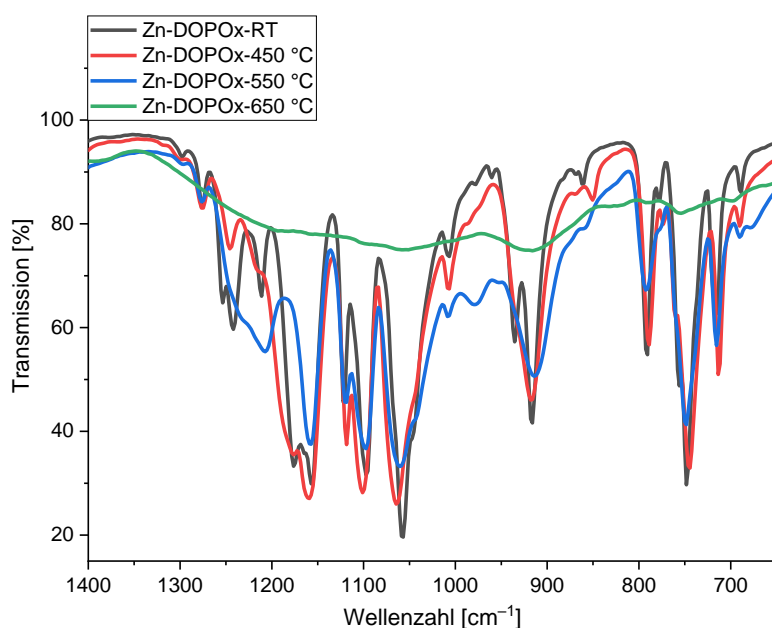


Abbildung 25: Ausschnitt des ATR-FTIR Fingerprintbereichs von Zn-DOPOx TGA-Rückständen bei 450, 550 und 650 °C unter Stickstoff sowie vor der TGA.

Im Fingerprintbereich kommt es mit steigender Temperatur zur Abnahme der Peakintensitäten sowie zu einer Verbreiterung einiger Peaks. Bei 650 °C lassen sich keine scharfen Peaks mehr erkennen und es wird lediglich ein breites Absorptionsmuster erhalten. Die Schwingung bei ca.  $1160\text{ cm}^{-1}$  ist der P-C<sub>aromat.</sub> Bindung zuzuordnen<sup>[200]</sup> und zeigt bei 450 °C noch eine deutlich höhere Intensität als bei 550 °C. Bei 450 °C lassen sich ebenfalls die, im Vergleich zum Ursprungsspektrum, schwächer ausgeprägte P-OC<sub>aromat.</sub> Schwingung bei etwa  $1240\text{ cm}^{-1}$  sowie die P=O Schwingung ( $1210\text{ cm}^{-1}$ ) erkennen. Zwischen 450 und 550 °C wird ein signifikanter Abbau des Absorptionsmaximums bei  $1180\text{ cm}^{-1}$  (P-C<sub>aromat.</sub>) beobachtet, sowie eine Zunahme des Maximums bei  $1210\text{ cm}^{-1}$  (P=O). Insgesamt kommt es in diesem Temperaturfenster zu einer Intensitätszunahme im Absorptionsbereich zwischen  $1180\text{ und }1260\text{ cm}^{-1}$  und zur Ausbildung eines breiten Absorptionsmusters. Die Entstehung eines Peaks bei etwa  $920\text{ cm}^{-1}$  liegt im Bereich typischer P-O-P Schwingungen von beispielsweise Phosphatgläsern.<sup>[206,207]</sup> Die mit

steigender Temperatur stattfindende Abnahme der P-C<sub>aromat</sub> zeigt, dass als erstes P-C-Bindungen abgebaut und organische Fragmente abgespalten werden. Darüber hinaus kann aus dem breiten Absorptionsmuster sowie der Lage der Absorptionsmaxima (1200, 1160, 1058, 920 und 750 cm<sup>-1</sup>) im Rückstand bei 650 °C geschlussfolgert werden, dass der Rückstand zu einem hohen Anteil aus einer komplexen Mischung aus Phosphor-Verbindungen besteht.<sup>[206–208]</sup> Das Vorhandensein eines solchen breiten Absorptionsmaximusters zwischen 1260 und 750 cm<sup>-1</sup> ist in der Literatur beispielsweise für verschiedene Phosphatgläser beschrieben. Die jeweiligen Lagen der Maxima sind dabei beispielsweise abhängig von der Kettenlänge der Phosphatketten.<sup>[206]</sup> Darüber wird vermutet, dass der Rückstand von Zn-DOPOx bei hohen Temperaturen zusätzlich weitere undefinierten organische Reste beinhaltet. Dies wird im weiteren Verlauf dieses Unterkapitels durch die Untersuchung der Elementzusammensetzung des TGA-Rückstands nach der Hauptabbaustufe mittels REM-EDX überprüft.

Als Nächstes werden die TGA-Rückstände von MPP näher untersucht. Die hieraus erhaltenen ATR-FTIR-Spektren sind im Vergleich zum Ursprungsspektrum in Abbildung 26 dargestellt.

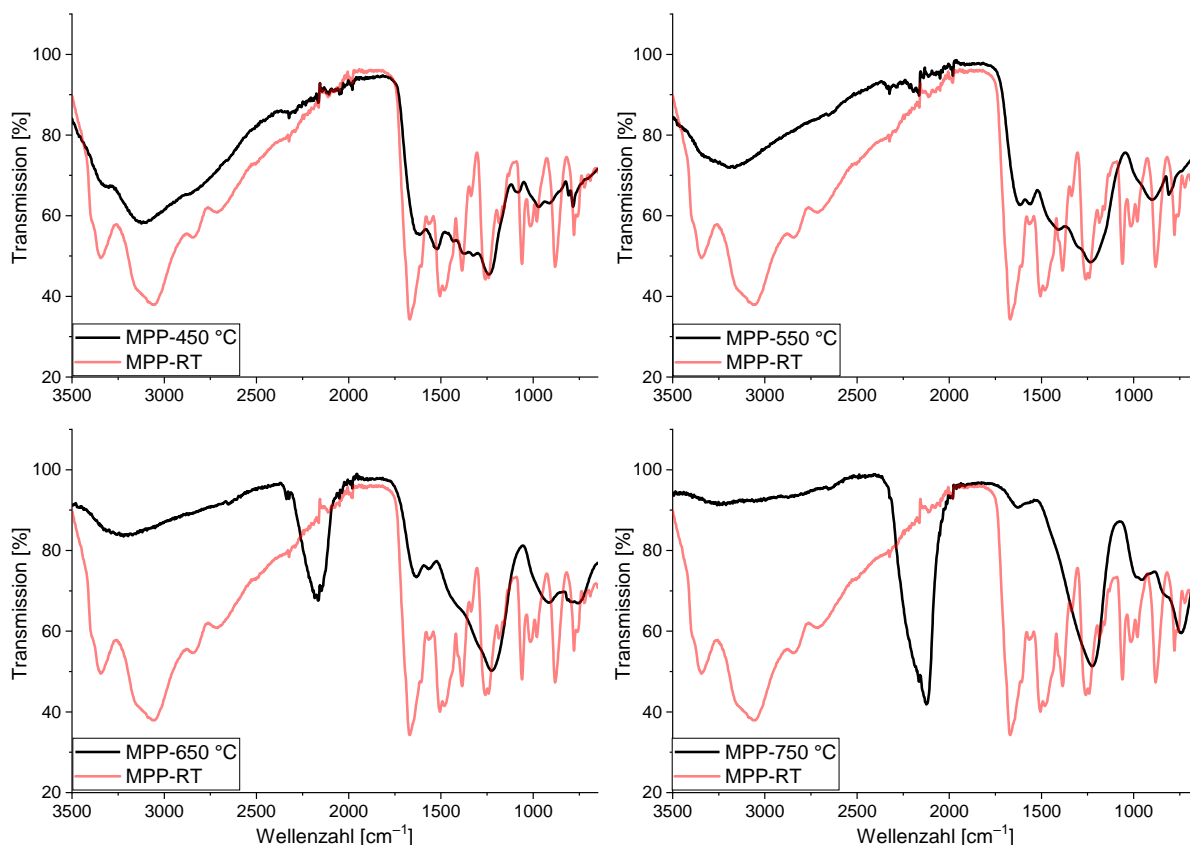


Abbildung 26: ATR-FTIR Spektren der TGA-Rückstände von MPP unter Stickstoff bei 450, 550, 650 bzw. 750°C im Vergleich mit dem ursprünglichen Spektrum (rot) vor der TGA.

Um Änderungen zu interpretieren, gilt es zunächst die charakteristischen Banden von MPP<sup>[203]</sup> im Ursprungsspektrum zu identifizieren. Die Amin-typischen symmetrischen und asymmetrischen N-H

---

Valenzschwingungen sind im Bereich zwischen 3400 und 3100  $\text{cm}^{-1}$  und die Deformationsschwingungen bei 1700 und 1550  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Für Melamin typische C=N Valenzschwingungen lassen sich in dem Peak zwischen 1690 und 1410  $\text{cm}^{-1}$  zuweisen und Ringbanden von 1,3,5-Triazinen verursachen den Peak bei etwa 780  $\text{cm}^{-1}$ . Die Ammonium-Funktionalität des MPP lässt sich anhand des Peaks bei etwa 3100  $\text{cm}^{-1}$  (Valenzschwingung) sowie im Bereich von 1500  $\text{cm}^{-1}$  (Spreizschwingung) nachweisen. Die Phosphor-Strukturelemente lassen sich den Peaks bei 2700  $\text{cm}^{-1}$  ((P)O-H), 1340  $\text{cm}^{-1}$  (P=O ohne H-Brücke), 1260-1240  $\text{cm}^{-1}$  (P=O mit H-Brücke), sowie dem etwas breiteren Peak bei etwa 980  $\text{cm}^{-1}$  (P-O-P)<sup>[192,200]</sup> zuordnen. Wie dem Thermogramm in Abbildung 11 zu entnehmen ist, setzt die Zersetzung bei MPP in etwa bei 350 °C ein. Im Zersetzungsverlauf ist das Spektrum bei 450 °C der frühen und bei 550 °C die mittleren Zersetzungsphase zuzuordnen. Der Entnahmepunkt bei 650 °C entspricht in etwa dem Ende der Hauptzersetzungsstufe. Zwischen 650 und 750 °C findet nur noch ein geringer Masseverlust statt, wobei zuvor mittels TGA-DTA-MS-FTIR die Freisetzung von HCN nachgewiesen wurde. Zunächst zeigt sich, dass mit steigender Temperatur eine deutliche Abnahme jeglicher Amino- sowie Triazin-Peaks zu beobachten ist. Dies steht im Einklang mit der in der Literatur berichteten Freisetzung von Ammoniak während der Kondensation zu höheren Triazinen.<sup>[175,179,209]</sup> Bei 450 °C ist bereits ein Unterschied im Bereich der N-H VS ( $>3000 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie der Deformationsschwingungen bei 1700-1550  $\text{cm}^{-1}$  und C=N Valenzschwingungen 1690-1410  $\text{cm}^{-1}$  erkennbar. Die Abnahme dieser Schwingungen schreitet mit steigender Temperatur fort, wobei im Falle der 650 °C Messung im Vergleich nur noch geringe Intensitäten der Absorptionsbanden bei  $>3000 \text{ cm}^{-1}$  sowie 1700  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten waren. Ab dem Spektrum bei 650 °C sind zusätzlich signifikante Änderungen in weiteren Bereichen zu beobachten. Dabei wird die Ausbildung eines sehr starken Peaks bei etwa 2160  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Banden in diesem Wellenbereich lassen sich beispielsweise Nitrilen (-C≡N) sowie kumulierten Doppelbindungen, wie z.B. den Carbodiimiden (-C=N=C-), zuzuordnen.<sup>[192]</sup> Eine genauere Zuordnung ist auf Basis der erhobenen Daten nicht möglich. In der Literatur zur Untersuchung der Kondensation von Melamin bei 600 °C wurde dieser Peak nicht beobachtet.<sup>[210]</sup> Da dieser Peak erst bei 650 °C auftritt, erfolgt die Entstehung womöglich erst oberhalb von 600 °C oder wird durch das Vorhandensein der Polyphosphat-Strukturelemente katalysiert. Neben der Ausbildung dieses signifikanten Peaks sind starke Veränderungen im Fingerprintbereich zu beobachten. Ein Ausschnitt des Bereichs zwischen 1800 und 700  $\text{cm}^{-1}$  ist zum Vergleich der verschiedenen Spektren in Abbildung 27 dargestellt.

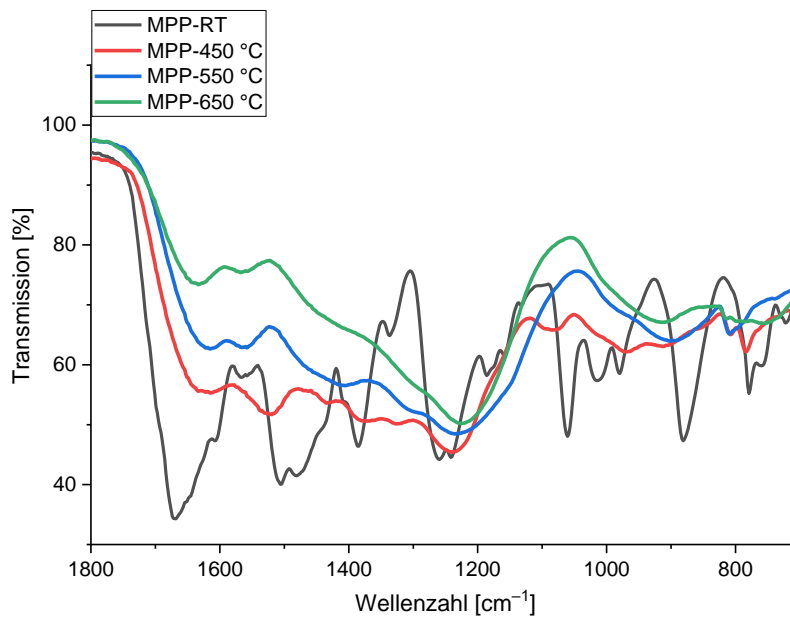


Abbildung 27: Ausschnitt des IR-Bereichs zwischen 1800 und 700  $\text{cm}^{-1}$  von MPP vor der TGA sowie den Rückständen bei 450, 550 und 650  $^{\circ}\text{C}$  unter Stickstoff.

Im Fingerprintbereich lässt sich erkennen, dass die Banden bei 1060 und 1010  $\text{cm}^{-1}$  über den Temperaturverlauf nahezu vollständig verschwinden. Diese Peaks liegen im Bereich der P=O Schwingungen. Gleichzeitig war eine Erhöhung der Intensität bei etwa 980  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten, was auf die Knüpfung von neuen Bindungen des Phosphors, über entweder Sauerstoff oder Stickstoff<sup>[192,204]</sup>, deuten könnte. Eine genaue Zuordnung ist aufgrund der Breite des Peaks jedoch schwer möglich. Zusätzlich bleibt als sehr starker Peak der Bereich um etwa 1260  $\text{cm}^{-1}$ . In diesem Bereich lassen sich Phosphoryl-Funktionalitäten<sup>[202]</sup> nachweisen. Somit deuten mehrere Veränderungen darauf, dass der Rückstand aus hochmolekularen Phosphor-basierten Stoffen mit einem etwaigen Anteil an kondensierten Stickstoff-Verbindungen besteht. Dies entspricht auch dem, was in der Literatur<sup>[45,46]</sup> über die Zersetzung von MPP berichtet wird.

Die Untersuchung von Zn-DOPOx:MPP (1:1) erfolgt analog zu den Einzelkomponenten. Die entsprechenden ATR-FTIR Spektren der jeweiligen Entnahmetemperaturen sind, im Vergleich zum Ursprungsspektrum (rot), in Abbildung 28 dargestellt.



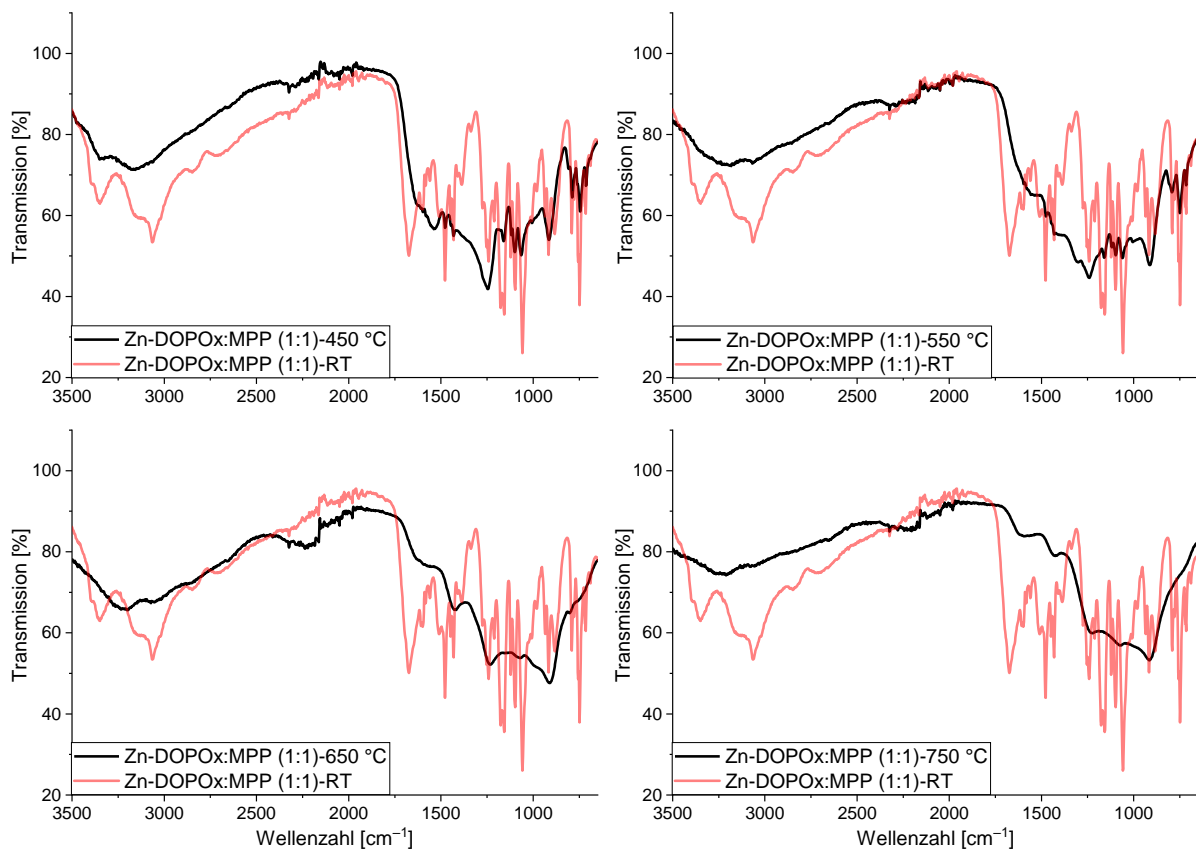


Abbildung 28: ATR-FTIR Spektren der TGA-Rückstände von Zn-DOPOx:MPP (1:1) unter Stickstoff bei 450, 550, 650 bzw. 750 °C im Vergleich mit dem ursprünglichen Spektrum (rot) vor der TGA.

Bezüglich des Gewichtsverhältnis von 1:1 ist an dieser Stelle anzumerken, dass es sich bei Berücksichtigung der Molmassen um ein molares Verhältnis zwischen Zn-DOPOx:MPP von 1:2,56 handelt. Somit liegt MPP in einem deutlichen molaren Überschuss vor, was im Ursprungsspektrum durch die stark ausgeprägten Amin- und Triazin-bedingten Banden zu erkennen ist. Bei der Betrachtung der einzelnen Banden zeigt sich, dass die Abnahme der Amin- bzw. Ammonium-Peaks bei ca. 1530 und 1670  $\text{cm}^{-1}$  früher stattfindet als im Falle von MPP. Bei höheren Temperaturen sind weiterhin geringe Intensitäten eines sehr breiten Absorptionsbereichs zwischen 2500 und 3500  $\text{cm}^{-1}$  erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass ein gewisser Anteil an Amin- bzw. Ammonium-haltigen Rückständen zurückbleibt. Der im Falle des reinen MPP sehr stark ausgeprägten Peaks bei 2160  $\text{cm}^{-1}$ , welcher oberhalb von 650 °C zu beobachten war (Abbildung 26), ist mit nur einer sehr geringen Intensität vorhanden. Dies deutet darauf hin, dass die vermutete Kondensation der Triazineinheiten durch gleichzeitiges Vorliegen beider Flammenschutzmittel verhindert bzw. minimiert wird. Gleichzeitig findet eine schnellere Abnahme im Bereich der C=C Valenzschwingungen (ca. 1550-1430  $\text{cm}^{-1}$ ) und aromatischen Bereiche (3065  $\text{cm}^{-1}$  C-H<sub>arom.</sub> VS und ca. 750  $\text{cm}^{-1}$  C-H<sub>arom.</sub>) als im Falle von reinem Zn-DOPOx statt. Aus beiden Änderungen der für Zn-DOPOx und MPP charakteristischen Wellenbereiche wird bestätigt, dass es infolge der Wechselwirkung zwischen beiden Stoffen zu einer Reaktion bzw. einem klar veränderten Abbau der einzelnen Komponenten kommt.

In Abbildung 29 ist ein Ausschnitt des Bereichs zwischen 1800 und 700  $\text{cm}^{-1}$  der Temperaturen 450, 550 und 650 °C im Vergleich zum Ursprungsspektrum (RT) dargestellt.

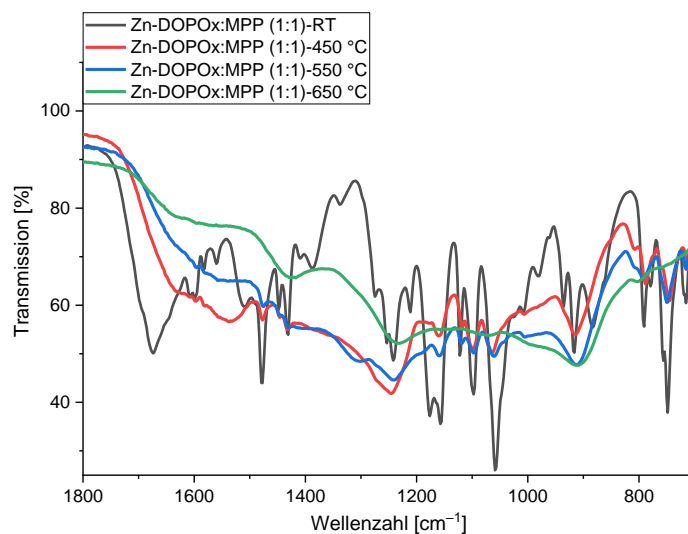


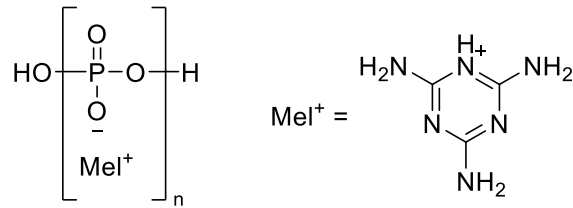
Abbildung 29: Ausschnitt des IR-Bereichs zwischen 1800 und 700  $\text{cm}^{-1}$  von Zn-DOPOx:MPP (1:1) vor der TGA sowie den Rückständen bei 450, 550 und 650 °C unter Stickstoff.

Anhand dieses Ausschnitts wird neben den oben genannten Veränderungen ersichtlich, dass im Falle der Mischung selbst bei 450 °C die zuvor deutlich sichtbaren P-O-C<sub>arom.</sub> und P=O Schwingungen bei 1260, 1176, 1157 und 1054  $\text{cm}^{-1}$  bei früheren Temperaturen in dem sehr breiten Peak verschwinden und nur noch schwach einzeln erkennbar sind. Bei einem Abgleich mit der Literatur<sup>[206]</sup> bezüglich der Untersuchung verschiedener Derivate auf Basis von Zink-Phosphat zeigt sich eine große Ähnlichkeit des Absorptionsmusters im Fingerprintbereich des Rückstands bei 650 °C mit dem Spektrum von Zink-Metaphosphat bzw. -Polyphosphat. Die beobachteten Maxima bei ca. 1240 und 920  $\text{cm}^{-1}$ , sowie die Verhältnisse entsprechen in etwa den Beobachtungen dieser Untersuchungen und lassen darauf schließen, dass es sich bei dem Rückstand höchstwahrscheinlich um eine Mischung aus verschiedenen Zinkphosphaten mit nicht näher definierten organischen Rückständen handelt.<sup>[206]</sup> Dies führt in Kombination mit den zuvor gemachten Beobachtungen zu der These, dass ein Ionenaustausch beziehungsweise eine H-Übertragung zwischen beiden Verbindungen stattfindet. Infolge dessen verbleiben vermehrt Zink-Phosphate bzw. -Polyphosphate im Rückstand. Der Peak bei ca. 1450  $\text{cm}^{-1}$  deutet auf einen gewissen Rückstand an aromatischen Strukturen oder Ammonium-Ionen hin.<sup>[200]</sup> Letztere absorbieren ebenfalls im Bereich von 3335-3030  $\text{cm}^{-1}$ , was im Spektrum von Zn-DOPOx:MPP (1:1) zu erkennen ist. Das Vorhandensein dieser Peaks bei höheren Temperaturen ist auf den eingesetzten Überschuss an MPP zurückzuführen. Durch den Ionenaustausch zwischen MPP und Zn-DOPOx wird angenommen, dass die Stabilität des DOPOx-Anions herabgesetzt wird und dies zu der beobachteten früheren Abnahme der aromatischen Signale führt. Unter der Annahme, dass bei dem Ionenaustausch Melammonium-DOPOx entsteht, welches eine Zersetzungstemperatur von etwa

---

246-250 °C besitzt<sup>[211]</sup>, wird der Anteil an Melamin ebenfalls früher freigesetzt. Dies würde letztendlich die Zersetzung, wie beobachtet, in einen niedrigeren Temperaturbereich verschieben, die Rückstandsmenge erniedrigen und letztendlich die Gasphasenwirksamkeit erhöhen. Eine definitive Aussage zur genau stattfindenden Reaktion kann jedoch im Rahmen der durchgeführten Experimente nicht getroffen werden. Die nähere Untersuchung der Reaktion stellt einen weiteren Anknüpfungspunkt für zukünftige Untersuchungen dar. Für die Beurteilung der Wirkweise und die Veränderungen im Hinblick auf den Flammenschutz relevanten Prozesse sind die Erkenntnisse jedoch ausreichend und wertvoll. Hierüber ist ein weiterer Faktor identifiziert worden, warum die Effektivität beider Komponenten erhöht wird und woraus letztlich die erhöhte Gesamteffizienz dieser durch die Kombination resultiert.

Im nächsten Schritt werden die Ergebnisse der REM-EDX Untersuchungen der TGA-Rückstände präsentiert und diskutiert. Als Entnahmepunkt wird eine Temperatur von 670 °C gewählt, da zum Einen die Hauptabbaustufe von Zn-DOPOx durchlaufen ist und zum Anderen im Falle von MPP und der binären Mischung sehr ähnliche Rückstandsmengen vorliegen. Insgesamt soll über diese Methode eine mögliche Freisetzung von P-Spezies untersucht werden. Hierzu werden die Proben auf die jeweiligen Anteile der relevanten Elemente, wie Zn, P, O, C und N in Atom-% untersucht. Um eine Freisetzung und die vorliegende Stöchiometrie grob abzuschätzen sind die erhaltenen Ergebnisse der Elemente P und O auf den Zn-Gehalt normiert. Dieser Vorgehensweise liegt die Annahme zugrunde, dass jeglicher Zn-Anteil im Rückstand verbleibt. Durch Kenntnis der Ursprungswerte der einzelnen Flammenschutzmittel sowie der Mischung lassen sich Rückschlüsse über eine mögliche Freisetzung ziehen. Zu dieser Messmethode wird an dieser Stelle ein Hinweis in Bezug auf die Genauigkeit angemerkt. Bei der Ermittlung der Elementzusammensetzung mittels REM-EDX handelt es sich um keine exakt quantitative Methode, da durch die Funktionsweise der Messung ein birnenförmiger Bereich mit einer gewissen Eindringtiefe in das Material angeregt wird. Diese Eindringtiefe ist dabei abhängig von der verwendeten Beschleunigungsspannung.<sup>[212]</sup> Hieraus werden letztendlich Informationen über die Zusammensetzung dieses gesamten Bereichs gewonnen und ermöglichen somit keine hohe lokale Auflösung.<sup>[213]</sup> Aufgrund der Ungenauigkeit der Methode werden nur signifikante Abweichungen der Verhältnisse als Hinweis auf eine Freisetzung interpretiert. Ebenfalls ist anzumerken, dass zur Berechnung der molaren Verhältnisse die molare Masse der Wiederholungseinheit des MPP (Summenformel:  $C_3N_6H_8PO_3$  –  $M_{MPP} = 206,01 \text{ g mol}^{-1}$ ) verwendet wird, deren Struktur in Schema 16 dargestellt ist.



Schema 16: Zur Berechnung der stöchiometrischen Verhältnisse verwendete Wiederholungseinheit von MPP mit der Summenformel  $C_3N_6H_8PO_3$ .

Durch diese Vereinfachung wird letztendlich auf das gesamte MPP-Makromolekül jeweils ein H-Atom und eine OH-Gruppe vernachlässigt. Im Rahmen dieser Arbeit dient diese Methode lediglich der groben Abschätzung über eine mögliche P-Freisetzung in die Gasphase und wird trotz der getroffenen Annahmen für diesen Zweck als ausreichend angesehen.

Die stöchiometrischen Verhältnisse der Elemente vor der TGA (theoretisch) sowie die mittels REM-EDX erhaltenen Elementanteile in Atom-% und der auf Zn normierte Quotient der jeweilige Stoffmengenanteile der Elemente ( $x_i/x_{Zn}$ ) sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Zur Berechnung der Stöchiometrie der Elemente in der Mischung werden die jeweiligen Gewichtsanteile (1:1) anhand ihrer Molmassen gewichtet, woraus ein molares Verhältnis zwischen Zn-DOPOx sowie der MPP-Wiederholungseinheit von  $n(\text{Zn-DOPOx}):n(\text{MPP}) = 1:2,56$  resultiert.

Tabelle 13: Ergebnisse der REM-EDX Untersuchung der TGA-Rückständen von Zn-DOPOx, MPP sowie Zn-DOPOx:MPP (1:1) bei einer Entnahmetemperatur von 670°C unter Stickstoff.

Probe	Zusammensetzung/ Stöchiometrie	Relevante Elemente					TGA Rückstand / %
		Zn	P	O	C	N	
Zn-DOPOx	$n_i$ (vor TGA, theo.)	1	2	6	24	-	69,4
	$x_i$ (670 °C_N <sub>2</sub> ) [At.-%]	3,3	2,2	35,1	59,4	-	
	$x_i/x_{Zn}$	1	0,7	10,6	18,0	-	
MPP	$n_i$ (vor TGA, theo.)	-	1	3	3	6	35,2
	$x_i$ (670 °C_N <sub>2</sub> ) [At.-%]	-	8,9	7,3	28	55,7	
	$x_i/x_{Zn}$	-	-	-	-	-	
Zn-DOPOx:MPP (1:1)	$n_i$ (vor TGA, theo.)	1	4,6	13,7	31,7	15,4	32,7
	$x_i$ (670 °C_N <sub>2</sub> ) [At.-%]	5,8	11,9	32,8	27,2	22,3	
	$x_i/x_{Zn}$	1	2,1	5,7	4,7	3,8	

Bei der Betrachtung des stöchiometrischen Verhältnisses zwischen Zn und P kann für den Rückstand von Zn-DOPOx bei 670 °C unter Stickstoff eine deutliche Veränderung von 1:2 (vor TGA) zu 1:0,7 beobachtet werden. Diese Veränderung ist signifikant und deutet auf eine Freisetzung von P-Spezies in die Gasphase hin. Insgesamt zeigt sich bei der Betrachtung der auf Zn-normierten Verhältnisse eine starke Abnahme

---

des C-Anteils. Dies steht im Einklang mit der in der TGA-DTA-MS-FTIR beobachteten Freisetzung von C-H-haltigen Fragmenten.

Aus den Untersuchungen des Rückstands von MPP zeigt sich ein besonders hoher Anteil an Stickstoff im Rückstand. Gleichzeitig ist eine deutliche Abnahme des Sauerstoffgehalts im Verhältnis zum Phosphor zu erkennen, was in Übereinstimmung mit der beobachteten Freisetzung von CO<sub>2</sub> mittels TGA-DTA-MS-FITR steht. In Bezug auf den P-Gehalt von MPP ist in der Literatur<sup>[45]</sup> beschrieben, dass jeglicher Anteil im Rückstand zurückbleibt, was den hohen Anteil an Phosphor im Rückstand erklärt. Der Entnahmepunkt von 670 °C liegt auch am unteren Ende der nachgelagerten Zersetzung von möglichen Triazinkondensaten, wobei eine nachgelagerte HCN Freisetzung mittels TGA-DTA-MS-FTIR gezeigt worden ist.

Als letztes erfolgt die Betrachtung der stöchiometrischen Verhältnisse für die Mischung aus Zn-DOPOx:MPP. Beim Vergleich des Verhältnis zwischen Zn und P vor der TGA von 1:4,6 mit dem mittels REM-EDX ermittelten Verhältnisses des Rückstands bei 670 °C unter Stickstoff von 1:2,1 kann eine signifikante Änderung im resultierenden Zn:P Verhältnis nachgewiesen werden. Unter Einbeziehung des Sauerstoffanteils sowie des zuvor diskutierten FTIR-Spektrums des Rückstands bei 650 °C und der darin beobachteten hohen Ähnlichkeit zum Spektrum aus der Literatur<sup>[206]</sup> von gemischten Zinkphosphaten, wird ein weiterer Hinweis auf die mögliche Entstehung von Zinkphosphaten im Rückstand gefunden. Dies stellt ein weiteres Indiz für einen stattfindenden Ionentausch zwischen Zn-DOPOx und MPP dar. Insgesamt wird ebenfalls im Verhältnis zu Zn und P eine vermehrte Freisetzung von C, O und N beobachtet, was im Einklang mit der mittels TGA-DTA-MS-FTIR gezeigten Freisetzung von CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> steht.

Insgesamt deuten diese Ergebnisse der REM-EDX Untersuchung, von unter Stickstoff erhaltenen, TGA-Rückständen bei 670 °C darauf hin, dass beim Zerfall von Zn-DOPOx P-Spezies in die Gasphase freigesetzt werden. Die Freisetzung von P-Spezies ist in der Literatur<sup>[74,86,195]</sup> für DOPO(x)-haltige Derivate, welche keine Salzverbindungen darstellen, beschrieben.

#### 4.2.5 REM-Analyse der Char-Schichten aus UL-94 V Tests

Um die unterschiedliche Wirkung der Flammenschutzmittel in der kondensierten Phase von flammgeschützten Formulierungen nach Flammeneinwirkung durch *Charring* zu beurteilen, erfolgt in diesem Abschnitt eine Untersuchung von gebrannten UL-94 V-Prüfkörpern mittels REM-EDX. Für die Verwendung von MPP ist die ausgeprägte Fähigkeit zur *Char*-Bildung in der Literatur<sup>[45]</sup> beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit gilt es besonders herauszufinden was die Kombination Zn-DOPOx:MPP (1:1) bewirkt, um die zuvor beobachtete Überlegenheit in der UL-94 V-Prüfung im Hinblick auf den zugrundeliegenden Synergismus näher zu verstehen.

---

Hierzu werden die jeweiligen Prüfkörper mittels REM-EDX im Hinblick auf die *Char*-Morphologie sowie die Elementzusammensetzung dieser näher untersucht. Diese Vorgehensweise hat sich in der Literatur<sup>[212]</sup> als wertvolle Methode erwiesen um die *Char*-Bildung zu untersuchen. Für die Elementzusammensetzung wird der Eckbereich untersucht, da dieser aufgrund der hohen Oberfläche die stärkste thermische Zersetzung erfährt und dementsprechend die Unterschiede zwischen den Formulierungen am stärksten ausgeprägt sein werden. Die schematische Darstellung der untersuchten Probenbereiche ist am Beispiel eines gebrannten Stabes von PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) exemplarisch in Abbildung 30 dargestellt.



Abbildung 30: Schematische Darstellung des mittels REM-EDX untersuchten Bereichs am Beispiel eines gebrannten UL 94 V-Prüfkörpers von PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1).

Im ersten Schritt wird eine Übersichtsaufnahme bei einer Vergrößerung von 50 x aufgenommen. Anhand dieser werden geeignete Stellen mit kontinuierlichem *Char* zur Untersuchung der Zusammensetzung identifiziert. Die REM-EDX-Analyse erfolgt bei einer Vergrößerung von 250 x, wobei in diesem Bereich jeweils drei Punktmessungen durchgeführt werden. Aus diesen drei Werten wird ein Durchschnittswert für die Zusammensetzung berechnet. Zusätzlich wird darauf geachtet, dass im Analysebereich keine darunterliegenden Glasfasern erkennbar waren. Bei den Messungen sind geringe Spuren an Si-Anteilen gemessen worden, was auf darunterliegende Glasfasern zurückzuführen ist. Um lediglich die relevanten Elemente für die *Char*-Schicht zu betrachten sind diese jedoch herausgerechnet worden, sodass die verbleibenden Elemente 100 % ergeben.

Die im Rahmen der REM-EDX erhaltenen Übersichtsaufnahmen zur Beurteilung der *Char*-Morphologie sowie die jeweiligen Stellen der Punktmessungen vom Eckbereich sind in Abbildung 31 dargestellt.

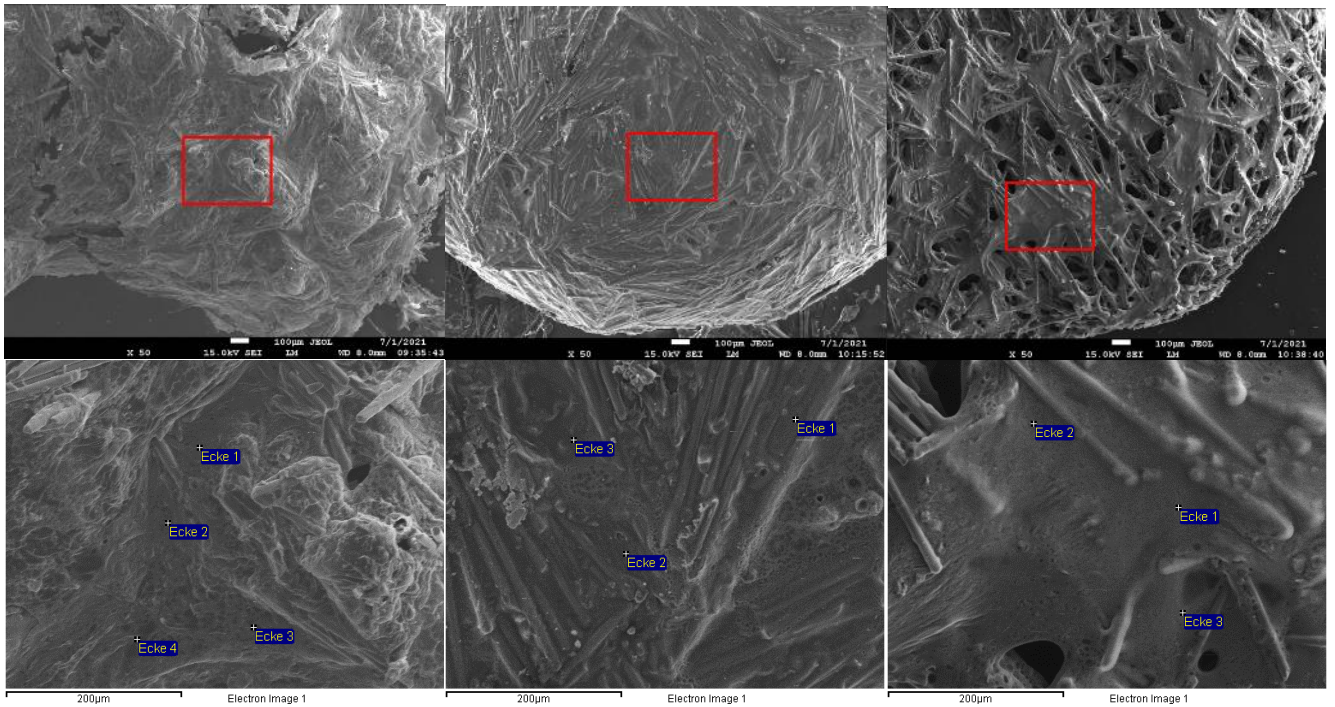


Abbildung 31: REM-EDX Aufnahmen des Eckbereichs von gebrannten 1,6 mm UL-94 V Prüfkörpern in der Übersichtsdarstellung (50x oben) sowie der Detailaufnahme (250x unten) des jeweils vermessenen Bereiches zur Elementanalyse. Zusammensetzung der Compounds von links nach rechts: PA\_MPP, PA\_Zn-DOPOx und PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1).

Bei der Betrachtung des MPP Compounds (Links) zeigt sich eine größtenteils geschlossene *Char*-Schicht und deckt sich mit der in der Literatur<sup>[45]</sup> berichteten Eigenschaft von MPP zur *Char*-Katalyse. An einigen Stellen sind jedoch Risse bzw. Fehlstellen erkennbar, woraus freiwerdender Brennstoff in Form von Pyrolysegasen entweichen kann. Insgesamt wirkt der *Char* bei der Präparation brüchig, was ebenfalls in der Literatur<sup>[46]</sup> berichtet ist. In den Untersuchungen von SCHARTEL ET AL.<sup>[46]</sup> konnte gezeigt werden, dass die Schutzwirkung und Stabilität der *Char*-Schicht durch die Zugabe von DEPAI und Zn-Borat verbessert wird.

In den REM Aufnahmen der Probe mit Zn-DOPOx (Mitte) wird eine geschlossene *Char*-Schicht beobachtet. Hierüber wird deutlich, dass Zn-DOPOx trotz der unzureichenden Selbstverlöschung eine katalysierende Wirkung auf die *Char*-Bildung ausübt. Wie im Abschnitt der TGA-FTIR Untersuchungen gezeigt werden konnte, findet bei dieser Formulierung eine deutlich höhere Freisetzung von Kohlenwasserstoffen im Verhältnis zu inerten Gasen statt. Zusätzlich konnte für PA\_Zn-DOPOx die Freisetzung der brennbaren C-H Fragmente über einen deutlich breiteren Temperaturbereich bis zu höheren Temperaturen im Vergleich zu den anderen Formulierungen nachgewiesen werden. Aufgrund der ausgeprägten Schutzschicht wird dieses Zersetzungsverhalten als Hauptursache für die hohe Brennbarkeit unter Verwendung von Zn-DOPOx angesehen. Gleichzeitig wird vermutet, dass die Ausbildung der *Char*-Schicht aufgrund der sehr hohen Thermostabilität von Zn-DOPOx erst bei hohen Temperaturen stattfindet, sodass zuvor PA 66 thermisch abbaut und vermehrt brennbare C-H Fragmente freigesetzt werden.

Unter Verwendung von Zn-DOPOx:MPP (1:1) wird eine signifikant unterschiedliche *Char*-Morphologie beobachtet. In den Aufnahmen zeigt sich, dass keine geschlossene Schutzschicht im Eckbereich vorliegt. Hierüber können letztendlich entstehenden Pyrolysegasen die Flamme vereinfacht nähren und das darunterliegende Material wird vor thermischer Rückkopplung weniger effektiv geschützt. Trotzdem zeigt der entstandene Rückstand die höchste mechanische Stabilität bei der Präparation der REM-EDX Proben.

Als Ursache für die offene *Char*-Morphologie wird die in den TGA-DTA-MS-FTIR Messungen beobachtete geringere Rückstandsmenge (Abbildung 20) und nachgelagerte CO<sub>2</sub> Freisetzung bei hohen Temperaturen angesehen.

Insgesamt wird vermutet, dass diese offene Charstruktur zu der im UL-94 V Test beobachteten großen Flammenhöhe während der Beflammungsphase führt. Gleichzeitig zeigt die Formulierung jedoch ein verbessertes Brandverhalten durch ein schnelles Erlöschen nach Entfernen des Brenners im UL-94 V Test. Durch die Korrelation der beobachteten *Char*-Morphologie mit den Erkenntnissen aus der mittels TGA-DTA-MS-FTIR gezeigten Freisetzung von hohem Anteil an inerten Gasen (NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub>) und relativ geringen Mengen an brennbaren C-H Fragmenten wird geschlussfolgert, dass die Effektivitätssteigerung in Bezug auf den Flammenschutz vor allem aus einer verstärkten Wirksamkeit innerhalb der Gasphase resultieren muss.

Die Proben sind, wie oben gezeigt, durch mehrere Punktmessungen mittels REM-EDX auf den Anteil der relevanten Elemente C, N, O, P und Zn untersucht worden. In Tabelle 14 sind die erhaltenen Werte der jeweiligen Proben zusammengefasst.

Tabelle 14: Mittels REM-EDX ermittelte Elementzusammensetzung im Eckbereich gebrannter 1,6 mm UL-94 V-Prüfkörper.

Element	Anteil / At.-%		
	PA_MPP	PA_Zn-DOPOx	PA_Zn-DOPOx:MPP (1:1)
C	53,1 ± 6,9	44,5 ± 6,5	76,1 ± 6,1
N	10,5 ± 1,9	8,7 ± 3,6	8,5 ± 1,4
O	20,8 ± 3,4	33,1 ± 4,6	8 ± 3,9
P	7,9 ± 1,1	7,8 ± 3,4	5,3 ± 0,3
Zn	-	3,7 ± 1,6	1,6 ± 0,5

Zunächst zeigt sich durch die verhältnismäßig großen Fehler einiger Elemente, dass es zwischen den einzelnen Messpunkten teils deutliche Unterschiede gab. Aufgrund der Ungenauigkeit dieser Methode wird diese Analyse im Falle des *Chars* lediglich als grobe Abschätzung hinsichtlich der Unterschiede zwischen den Formulierungen verwendet.

Der Vergleich zwischen den Formulierungen offenbart insbesondere im Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt deutliche Unterschiede in der Elementzusammensetzung der gebrannten Proben. Dabei zeigt PA\_Zn-DOPOx den höchsten Sauerstoff- und geringsten Kohlenstoffanteil aller Formulierungen.



---

Dies lässt im Umkehrschluss darauf schließen, dass während der Verbrennung wenig sauerstoffreiche Fragmente, wie beispielsweise CO<sub>2</sub>, und eine hohe Menge an kohlenstoffreichen Fragmenten, wie beispielsweise Kohlenwasserstoffen, abgespalten werden. Dies deckt sich mit den Beobachtungen aus der TGA-DTA-FTIR-Analyse unter inerten Bedingungen.

Im Gegensatz dazu wird für PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) der geringste Sauerstoff- und der höchste Kohlenstoffanteil gemessen. Diese Werte unterstützen die in den TGA-DTA-FTIR-Untersuchungen detektierte hohe Freisetzung von CO<sub>2</sub> und die im Vergleich zu den anderen Formulierungen geringste Freisetzung von C-H Fragmenten. Gleichzeitig wird bei dieser Formulierung der geringste P-Anteil im Rückstand gebrannter Prüfkörper gefunden, was als Indiz für eine vermehrte Freisetzung P-haltiger Fragmente interpretiert wird. Hieraus würde letztendlich eine erhöhte Gasphasenwirksamkeit resultieren. Für PA\_MPP wird ein höherer Kohlenstoff- und Sauerstoff-Anteil als für PA\_Zn-DOPOx, jedoch geringerer als für PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) gemessen. Jedoch zeigt sich der höchste Anteil an Stickstoff im gebrannten Rückstand. Da PA\_MPP den höchsten Anteil an Melamin enthält, entspricht dies den Erwartungen und deckt sich mit den detektierten Schwingungen von Melaminkondensaten bzw. Nitrilen in der ATR-FTIR Spektroskopie von reinem MPP. Erwartungsgemäß wird für PA\_MPP ein hoher P-Anteil gemessen, da in der Literatur<sup>[45]</sup> beschrieben ist, dass jeglicher P-Anteil im Rückstand in Form verschiedener Poly- bis Metaphosphaten verbleibt.

Um weitere Informationen zum Brandverhalten der *Compounds* zu erhalten, erfolgt abschließend, nach der in den vorigen Abschnitten vorgestellten Analyse der einzelnen Beiträge der Komponenten in Gas- und Festphase, die Betrachtung eines weiteren Brandszenarios, der *Cone*-Calorimetrie.

#### 4.2.6 Untersuchung der Kombination aus Zn-DOPOx und MPP mittels *Cone*-Calorimetrie

Um ergänzend zu den UL-94 V Ergebnissen weitere Informationen über den Wirkort (Fest- bzw. Gasphase)<sup>[214]</sup> und Wirkweise der Flammenschutzmittelsysteme zu gewinnen, werden die Formulierungen mit Zn-DOPOx, MPP sowie Zn-DOPOx:MPP (1:1) mittels *Cone*-Calorimetrie untersucht.

Im Falle der zuvor verwendeten UL-94 V-Methode handelt es sich um einen Kleinbrennertest, wobei primär das Verhalten im Bezug auf Entzünden und Verlöschen nach Entfernen der Wärmequelle sowie brennendes Abtropfen der Kunststoffformulierungen betrachtet wird. Die im folgenden vorgestellte *Cone*-Calorimetrie zählt zu den Methoden, welche ein sog. „*forced flame*“ Szenario untersuchen. Hierbei wird das untersuchte Material über die gesamte Messdauer einer konstanten Wärmestrahlung ausgesetzt und es wird das Brandverhalten untersucht. Im Gegensatz zur UL-94 V-Methode kann bei der *Cone*-Calorimetrie eine Simulation von unterschiedlichen Bedingungen, die während der Brandentstehung bis zum Vollbrand reichen können, erfolgen.<sup>[215]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit wird bei einer externen Wärmeeinstrahlung von  $50 \text{ kWm}^{-2}$  geprüft, was eine übliche Wärmestrahlung für die Untersuchung von PA 66GF Proben ist.<sup>[46,139]</sup> Diese Wärmestrahlung entspricht dem Szenario der späten Phase der Brandentstehung.<sup>[214]</sup> Analog zur Vorgehensweise im UL-94 V-Test, werden zur Betrachtung des beobachteten Synergismus der binären Kombination, die Ergebnisse der *Compounds* mit den Einzelkomponenten Zn-DOPOx, MPP mit denen des Zn-DOPOx:MPP (1:1)-haltigen *Compound* bei einem Gesamtgehalt von 21,9 wt% verglichen. Als Vergleich wird die Stand der Technik Formulierung (20 wt% Exolit® OP1312) herangezogen. Die Wahl der Flammschutzmittelbeladung unter Verwendung von Zn-DOPOx:MPP (1:1) sowie Exolit® OP1312 richtet sich nach dem Erreichen einer V-0-Klassifizierung bei einer Prüfkörperdicke von 0,8 mm und ist daher unterschiedlich. In Abbildung 32 sind die resultierenden Wärmefreisetzungsraten der Proben dargestellt.

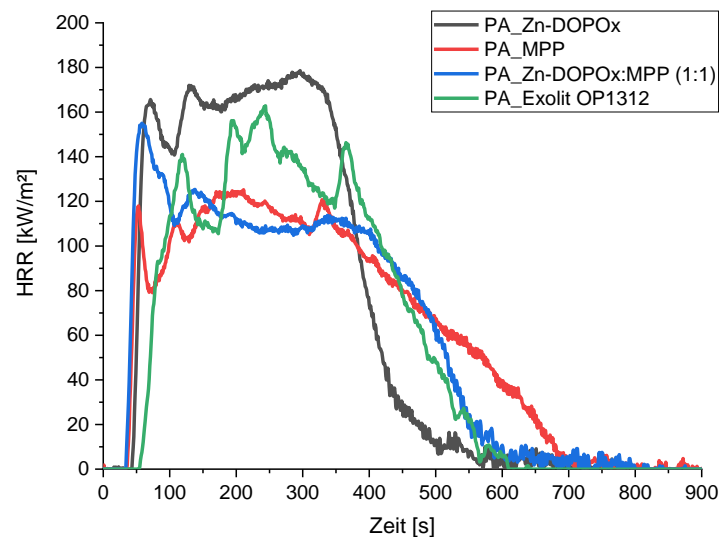


Abbildung 32: Wärmefreisetzungsraten aus der *Cone*-Calorimetrie von PA\_Zn-DOPOx, PA\_MPP, PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) sowie dem Stand der Technik PA\_Exolit OP1312 bei einer Wärmestrahlung von  $50 \text{ kWm}^{-2}$ .

Zusätzlich zu der Darstellung der Wärmefreisetzungsraten sind die wichtigsten Kenngrößen der *Cone*-Calorimetrie in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: Parameter der *Cone*-Calorimetrie der *Compounds* mit Zn-DOPOx, MPP und Zn-DOPOx:MPP (1:1) bei einer externen Wärmestrahlung von 50 kWm<sup>-2</sup>, im Vergleich zu Exolit® OP1312.

Compound	PA_Exolit OP1312	PA_MPP	PA_Zn-DOPOx	PA_Zn-DOPOx:MPP (1:1)
Flammschutzmittel	20 wt% Exolit® OP1312	21,9 wt% MPP	21,9 wt% Zn-DOPOx	10,95 wt% Zn-DOPOx 10,95 wt% MPP
Cone Rückstand [%]	39,2 ± 0,8	41,4 ± 1,5	36,7 ± 0,7	35,1 ± 0,4
Zeit bis Entzündung [s]	52 ± 6	35 ± 1	44 ± 4	31 ± 4
Zeit bis Erlöschen [s]	825 ± 238	694 ± 13	537 ± 17	661 ± 26
pHRR [kWm <sup>-2</sup> ]	156,9 ± 18,7	123,0 ± 5,3	188,9 ± 10,6	162,5 ± 6,9
THR [MJm <sup>-2</sup> ]	54,4 ± 4,5	54,1 ± 1,8	57,8 ± 1,7	57,1 ± 3,4
THR/TML [MJm <sup>-2</sup> g <sup>-1</sup> ]	2,02 ± 0,11	2,00 ± 0,08	2,02 ± 0,03	1,91 ± 0,08
TSR [m <sup>2</sup> ]	1017 ± 147	502 ± 60	1619 ± 73	1498 ± 97
UL-94 V - 0,8 mm	V-0	V-2	n.b.	V-0
Summe d. BZ	38,5 s	15,6 s	80,6 s	10,4 s

Zum Vergleich wird mit der Exolit® OP1312 Probe begonnen, wobei wie bereits im Abschnitt der theoretischen Grundlagen erklärt, die Wirkung dieser Kombination in der Literatur<sup>[46]</sup> ausführlich beschrieben ist. Im Rahmen der Untersuchungen von SCHARTEL ET AL. wurden jedoch deutlich dickere Probenkörper und andere Gesamtgehalte untersucht, weshalb die Ergebnisse nicht direkt vergleichbar sind. Für eine bessere Vergleichbarkeit mit den Proben des Systems Zn-DOPOx und MPP wird die Exolit® OP1312 Formulierung (mit 20 % für V-0) im Zuge der eigenen Untersuchungen mit einer Dicke von 3,2 mm mit den anderen Proben gemessen.

Für PA\_Exolit® OP1312 ist ein langsames Ansteigen der Wärmefreisetzung bis etwa 120 s zu beobachten. Bis zu diesem Zeitpunkt findet die Ausbildung der *Char*-Schicht statt, weshalb im Anschluss die Wärmefreisetzung abnimmt. Im weiteren Verlauf der Messung kommt es jedoch zu einem nachgelagerten zweiten Anstieg, welcher auf ein Ablösen der Probenoberfläche aus der Metallhalterung zurückzuführen ist. Hierüber wird der Abstand zwischen Probenoberfläche und Strahler verringert und es wird, bedingt durch den Versuchsaufbau, eine erhöhte Wärmefreisetzung gemessen. Dieses Verhalten wird in allen der drei Messungen beobachtet und ist auf eine Intumeszenz des Flammschutzmittelsystems zurückzuführen. Im Vergleich zu den anderen Proben zeigt diese Additivmischung eine Dauer bis zum scheinbaren Verlöschen der Hauptflamme im mittleren Bereich (ca. 600 s). In Tabelle 15 ist dieser Wert jedoch deutlich höher, da über längere Zeit kleine Flammen aus

---

dem seitlichen Bereich der Probe zu beobachten sind. Aufgrund der geringen Werte in der Wärmefreisetzung sind diese jedoch kaum in der HRR Kurve erkennbar.

Bei PA\_Zn-DOPOx wird ein schneller Anstieg mit dem höchsten initialen Maximum der Wärmefreisetzungsrates (ca.  $160 \text{ kWm}^{-2}$ ), dem sog. *peak of heat release rate* (pHRR), aller Proben bei etwa 75 s gemessen. Im Anschluss zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie beim dem Compound mit Exolit® OP1312. Zunächst kommt es durch die Ausbildung der schützenden *Char*-Schicht zu einer Verringerung der HRR. Anschließend löst sich die oberste Schicht jedoch ebenfalls ab, wobei der Abstand zwischen Strahler und Probe verringert wird und ein zweites nachgelagertes Maximum in der Wärmefreisetzung resultiert. Von allen Proben zeigt diese Probe die geringste Nachbrennzeit mit jedoch einer hohen insgesamt freigesetzten Wärmemenge (*total heat release* - THR). Trotz der kurzen Nachbrennzeit ist ein vollständiges Zersetzen bzw. Verkohlen der Probe zu erkennen. Bei der Betrachtung weiterer Parameter, wie der Rauchentwicklung zeigt sich dort der höchste Wert. Im Allgemeinen deutet eine hohe Rauchproduktionsrate auf einen Eingriff in die Verbrennungsprozesse innerhalb der Gasphase hin, da eine vollständige Oxidation durch einen Eingriff in die Radikalreaktionen behindert wird.<sup>[214]</sup> Die hohe Rauchproduktionsrate in Kombination mit dem unzureichenden Flammenschutz ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Zersetzung des Zn-DOPOx in einem zu hohen Temperaturbereich einsetzt, um PA 66 effektiv zu schützen. Nach der Zersetzung und Wärmeeinwirkung zeigt es seine Wirkung in der Gasphase und äußert sich durch die erhöhte Rauchentwicklung. Ein weiterer Grund für die hohe Rauchproduktion kann in der mittels TGA-FTIR gezeigten Freisetzung von aromatischen C-H Fragmenten über einen breiten Temperaturbereich sein. Eine unvollständige Verbrennung dieser Aromaten würde ebenfalls eine Erhöhung der Rauchproduktion induzieren.

Im Falle von Zn-DOPOx:MPP (1:1) ist zunächst ein hoher pHRR im Vergleich zum MPP-Compound zu beobachten. Phänomenologisch lässt sich das darauf zurückführen, dass es im Falle der Zn-DOPOx-haltigen Formulierungen (sowohl einzeln als auch bei der Mischung) erst nach dem Entflammen der Probe zu der Ausbildung einer festen Deckschicht kam. Stattdessen ist vor dem Entflammen lediglich die Entstehung von Blasen auf der Polymeroberfläche infolge der Pyrolyse erkennbar. Nach dem Entflammen platzen diese auf und es kommt zur Freisetzung hoher Mengen an brennbaren Pyrolyseprodukten. Hierüber wird ein höherer initialer pHRR gemessen, da die Schutzwirkung durch die Bildung einer verfestigten Charschicht später eintritt als im Falle von PA\_MPP. In Bezug auf die Wärmefreisetzung zeigt sich kein zweites nachgelagertes Maximum, da die Probenoberfläche deutlich stabiler wirkt und kein Abheben der Probenoberfläche in dem Maße wie bei den vorigen Formulierungen stattfindet. Die Wärmefreisetzung liegt im Bereich von 150-500 s etwa auf dem Niveau des MPP-Compounds, zeigt jedoch ein deutlich früheres Abfallen und Verlöschen der Probe. Bei dem Vergleich des Quotienten aus der Gesamtwärmefreisetzungsrates und des Gesamtmasseverlusts (TML) zeigt sich bei der Mischung der niedrigste Wert. Dieser Wert repräsentiert die pro Masse freigesetzte

effektive Wärmemenge und bestätigt die gesteigerte Effektivität der flamm-schützenden Wirkung mit Zn-DOPOx:MPP (1:1). Darüber hinaus lässt sich für Zn-DOPOx:MPP (1:1) im Vergleich zum MPP-Compound, bei einer sehr ähnlichen Wärmefreisetzungsrate über einen breiten Messzeitraum, eine deutlich gesteigerte Rauchproduktion beobachten. Um diese Beobachtung näher auf eine mögliche Gasphasenwirkung zu untersuchen, wird hierzu der Vergleich des CO-Gehalts herangezogen. Durch die Freisetzung von Radikalspezies erfolgt ein Eingriff in die Radikalreaktionen, wodurch eine vollständige Verbrennung zu CO<sub>2</sub> behindert und stattdessen vermehrt CO gebildet wird.<sup>[214]</sup> Für den Vergleich sind die Wärmefreisetzungsraten zusammen mit dem CO-Gehalt von PA\_MPP sowie PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) in Abbildung 33 dargestellt.

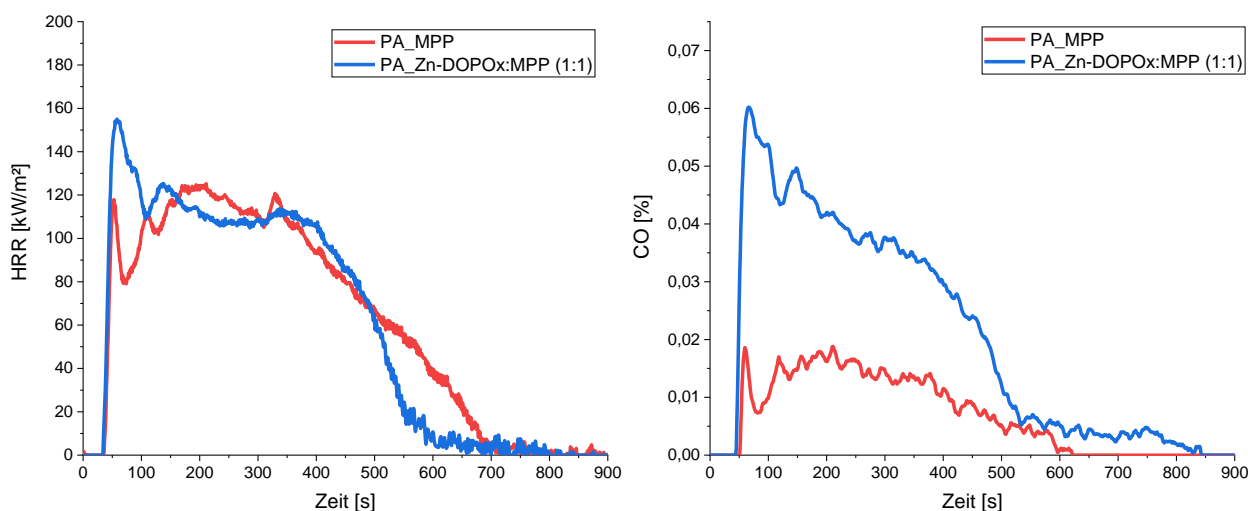


Abbildung 33: Wärmefreisetzungsrate (HRR) sowie CO-Gehalt der *Cone*-Calorimetrie (50 kWm<sup>-2</sup>) für PA\_MPP und PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1).

Bei PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) wird trotz der ähnlichen Wärmefreisetzung über einen Großteil des Messzeitraums ein etwa 2-3-facher CO-Gehalt im Vergleich zu PA\_MPP detektiert. Hierüber wird die aufgrund der erhöhten Rauchproduktion aufgestellte These bezüglich der erhöhten Gasphasenwirksamkeit für PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) gegenüber PA\_MPP deutlich nachgewiesen.

Als Kontrolle erfolgt der Vergleich der CO- und CO<sub>2</sub>-Produktionen beider Formulierungen, um sicherzustellen, dass es sich im Falle von PA\_MPP nicht um einen allgemein verdünnenden Effekt durch die vermehrte Freisetzung von inerten Gasen, wie NH<sub>3</sub><sup>[198]</sup> handelt. Die Freisetzung von NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> ist unter inerten TGA-Bedingungen für beide Formulierungen mittels TGA-DTA-FTIR gezeigt worden. Für PA\_MPP ist dabei eine verhältnismäßig höhere CO<sub>2</sub>-Freisetzung im unteren Zersetzungsbereich zwischen 300-400 °C zu beobachten. Im Falle des Compounds PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) ist im Rahmen dieser Untersuchungen zusätzlich als Besonderheit eine Freisetzung von CO<sub>2</sub> bei höheren Temperaturen nachgewiesen worden. Die Ergebnisse des Vergleichs zwischen der CO und CO<sub>2</sub> Produktion beider Compounds sind in Abbildung 34 dargestellt.

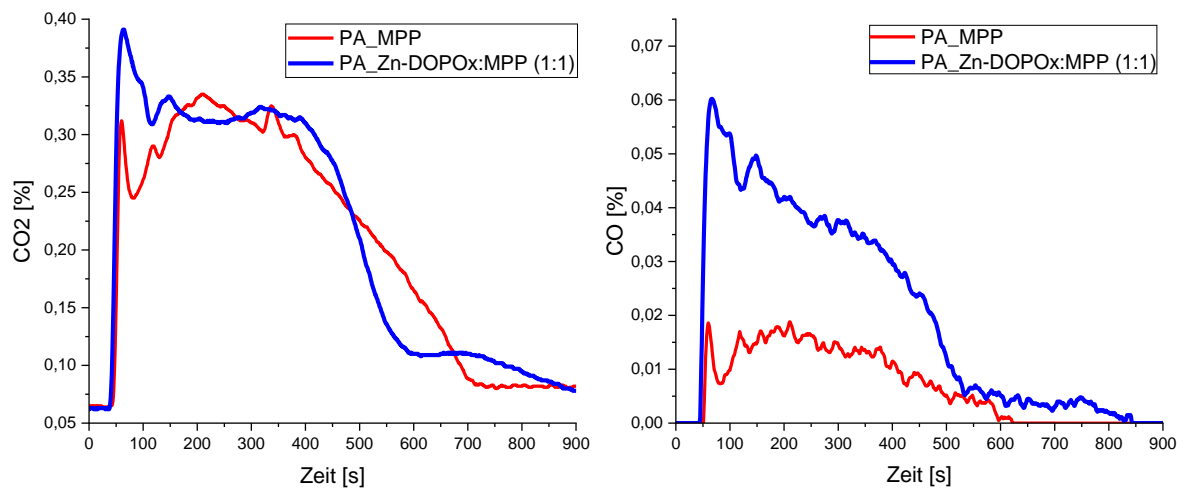


Abbildung 34: Vergleich des CO<sub>2</sub>- und CO-Gehalts der Cone-Calorimetrie (50 kWm<sup>-2</sup>) von PA\_MPP und PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1).

In Bezug auf die CO<sub>2</sub>-Freisetzung zeigen sich über einen breiten Messzeitraum ähnliche Werte für beide Formulierungen. Insgesamt wird für PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) besonders im frühen Bereich eine höhere CO<sub>2</sub>-Freisetzung und ein insgesamt früheres Abfallen (ca. 500 s) beobachtet. Letzteres steht im Einklang mit dem Verlauf der HRR-Kurven. Unter Berücksichtigung des signifikant gesteigerten CO-Gehalts für Zn-DOPOx:MPP (1:1) wird hierüber deutlich, dass eine höhere Freisetzung an CO und CO<sub>2</sub> stattgefunden hat. Somit findet hierüber, ohne die Berücksichtigung der Freisetzung von Ammoniak, insgesamt eine höhere Verdünnung innerhalb der Gasphase und somit Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeiten statt.

Bei der Korrelation mit den Ergebnissen der TGA-DTA-FTIR Untersuchung der gasförmigen Abbauprodukte unter TGA Bedingungen wird im Falle von PA\_MPP sogar eine vermehrte CO-Produktion gegenüber PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) nachgewiesen. Durch die Ergebnisse der Cone-Calorimetrie für PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) kann durch das CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnis sowie die erhöhte Rauchproduktion deshalb geschlossen werden, dass dies als starkes Indiz auf eine Wirkweise innerhalb der Gasphase mittels Radikalfängern zurückzuführen ist.

Über die Erkenntnisse aus der Cone-Calorimetrie wird deutlich, dass die in Abschnitt 4.2.5 beobachtete offene *Char*-Morphologie von gebrannten UL-94 V Prüfkörpern durch die erhöhte Gasphasenwirksamkeit kompensiert wird. In Summe resultiert dies in der beobachteten gesteigerten Gesamteffektivität gegenüber den Einzelkomponenten und bestätigt das Vorliegen eines synergistischen Effekts zwischen Zn-DOPOx und MPP.

---

#### 4.2.7 Zusammenfassung des Flammenschutzmechanismus von Zn-DOPOx:MPP in PA 66GF

Durch den Vergleich von Formulierungen bei einem Gesamtgehalt von 21,9 wt% konnte für die Kombination Zn-DOPOx:MPP (1:1) gegenüber den Einzelkomponenten im UL-94 V-Test, anhand der kurzen Nachbrennzeiten sowie V-0-Klassifizierungen in den Prüfkörperdicken von 0,8 und 1,6 mm, ein ausgeprägter synergistischer Effekt nachgewiesen werden. Aus den Ergebnissen der Untersuchung der binären Kombination ist im Rahmen dieser Arbeit darüber hinaus eine wissenschaftliche Publikation entstanden.<sup>[151]</sup>

Die alleinige Verwendung von Zn-DOPOx führte insgesamt zu einer deutlich unzureichenden flammeschützenden Wirkung, wobei keine UL-94 V-Klassifizierung und die höchsten Wärmefreisetzungsraten in der Cone-Calorimetrie erhalten wurden. Trotzdem wurde im Rahmen der REM-Untersuchungen an gebrannten Prüfkörpern ein *Char*-fördernder Effekt durch das Vorhandensein einer geschlossenen Deckschicht für PA\_Zn-DOPOx, wie auch für PA\_MPP beobachtet. Im Gegensatz dazu wurde für PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) eine offene *Char*-Morphologie erhalten. Dies stellt in Bezug auf die Schutzwirkung in der kondensierten Phase einen Nachteil dar, da das Material weniger gut gegen thermische Rückkopplung abgeschirmt wird und entstehende brennbare Pyrolyseprodukte ungehindert aus dem Material austreten können. Dabei wird angenommen, dass hieraus die im UL-94 V-Test beobachtete hohe Flammenhöhe resultiert. Als Ursache für diese offene Struktur konnte im Rahmen der TGA-DTA-MS-FTIR Untersuchungen gezeigt werden, dass durch die nachgelagerte Abbaustufe (> 600 °C) für PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) die niedrigste Thermostabilität bei hohen Temperaturen sowie die geringste Rückstandsmenge aller *Compounds* beobachtet wird. In diesem Bereich zum Abbau der *Char*-Schicht unter Freisetzung von CO<sub>2</sub>, worüber letztlich bei hohen Temperaturen inerte Gase freigesetzt werden. Gleichzeitig konnte jedoch im Hinblick auf die Gesamteffektivität nachgewiesen werden, dass durch die Änderung im thermischen Abbauverhalten für PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) eine ausgeprägte Gasphasenwirksamkeit über die Freisetzung von inerten Gasen, wie CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> und somit eine Brennstoffverdünnung erreicht wird. Dieser Effekt zeigte sich ebenfalls für PA\_MPP und entspricht dem in der Literatur berichteten Verhalten.<sup>[46]</sup> Obwohl die Zusammensetzung der Flammenschutzmittelmischung von PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) lediglich die halbe Menge MPP beinhaltet, wurde im Vergleich zu PA\_MPP eine hohe Effektivität in der Freisetzung von inerten Abbauprodukten detektiert. Besonders in der frühen Zersetzungsphase des *Compounds* wurde für PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) ein im Verhältnis geringer Anteil an brennbaren C-H Fragmenten detektiert, wobei der hohe Anteil an inerten Gasen für eine verminderte Brennbarkeit der Pyrolysegase sorgt. Innerhalb der DDTA-Kurven konnte für PA\_MPP sowie PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) darüber hinaus die, beim thermischen Abbau stattfindende, ausgeprägte Wirkung mittels Wärmeentzug nachgewiesen werden. Dieser Effekt ist dabei besonders in der frühen Zersetzungsphase durch den deutlich endothermen Abbau stark ausgeprägt und wirkt zusätzlich zu der Brennstoffverdünnung in der kondensierten Phase. Trotz der halben MPP-Menge

---

in PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) gegenüber PA\_MPP zeigten sich ebenfalls vergleichbare hohe Maximalwerte in der DDTA-Kurve, was die Effektivität der MPP-Komponente in der Mischung zusätzlich in der kondensierten Phase verdeutlicht. Durch die Cone-Calorimetrie konnte darüber hinaus die gesteigerte Gasphasenaktivität für PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) anhand der geringen Wärmefreisetzungsraten in Kombination mit dem deutlich erhöhtem CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnis gegenüber PA\_MPP nachgewiesen werden. Die erhöhte CO-Bildung wurde als klarer Hinweis auf einen Eingriff in die Radikalreaktionen der Flamme angesehen, da hierdurch die vollständige Oxidation zu CO<sub>2</sub> behindert wird. Gestützt wurde dies dadurch, dass für PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1), gegenüber PA\_Zn-DOPOx und PA\_MPP, ein signifikant geringerer P-Anteil im *Char* gebrannter UL-94 V Prüfkörper mittels REM-EDX gemessen wird. Aus diesen beiden Beobachtungen wurde letztlich geschlossen, dass für PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) eine vermehrte Freisetzung von P-Spezies in die Gasphase stattfindet, woraus eine gesteigerte Wirkung in der Gasphase resultiert. Als Ursache wird die starke Wechselwirkung zwischen Zn-DOPOx und MPP angesehen, welche letztendlich die Änderung im Abbauverhalten sowie der flamm-schützenden Wirkung induziert.

Insgesamt wurde somit für PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) ein kombinierter Mechanismus aus Gasphasen- (Brennstoffverdünnung, Radikalfänger) sowie Festphasenwirkung (Wärmeentzug, Charring (< 600 °C)) nachgewiesen. Aus der effektiven Kombination beider Wirkorte resultiert, trotz der offenen *Char*-Struktur in gebrannten UL-94 V Prüfkörpern, der beobachtete Synergismus und die gesteigerte flamm-schützende Wirkung gegenüber der Verwendung der Einzelkomponenten in PA\_Zn-DOPOx und PA\_MPP.

### 4.3 Einfluss und Unterschied der Zugabe von DEPAL bzw. DEPZn im System Zn-DOPOx:MPP

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Zugabe von DEPAL bzw. DEPZn untersucht. Hintergrund dabei ist die Nutzung der hohen Gasphasenaktivität dieser beiden Stoffe, die in der Literatur<sup>[46,70,87,88,216]</sup> beschrieben ist. Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Gehalt an DEPAL bzw. DEPZn ist im Vergleich zum Anteil in Exolit® OP1312 verhältnismäßig gering, da in dieser kommerziellen Mischung DEPAL als Hauptkomponente (ca. 62%)<sup>[139]</sup> verwendet wird. Die Zugabe dieser beiden Verbindungen als Co-Flamm-schutzmittel zeigt wie in Abschnitt 4.1. vorgestellt einen positiven Einfluss im Hinblick auf die Brandzeiten und die Möglichkeit der Reduzierung des Gesamtgehalts auf 20 % zum Erreichen einer V-0 Klassifizierung (0,8 mm). Beide DEP-Salze weisen jedoch dahingehend eine unterschiedliche Effektivität auf. Darüber hinaus ist neben dem Unterschied in der Wirkung zwischen beiden DEP-Salzen in Abschnitt 4.1 eine Verbesserung der flamm-schützenden Eigenschaften über die Erhöhung des MPP-Anteils gezeigt worden. Dieser Ansatz wird in Bezug auf die Strategie eines möglichst geringen Anteils der DEP-Salze als besonders geeignet angesehen.



Das Vorgehen in diesem Abschnitt erfolgt in Anlehnung an die Mechanismusbetrachtungen von Zn-DOPOx:MPP aus Abschnitt 4.2.

### 4.3.1 Thermische Stabilität der Flammenschutzmittel, Mischungen sowie Compounds

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität und der Wechselwirkung zwischen den Komponenten werden die ternären Mischungen mit den Verhältnissen Zn-DOPOx:MPP:DEP-Salz = 1:2:1 untersucht. Bei einem Gesamtflammenschutzmittelgehalt von 20 wt% entspricht dies den Zusammensetzungen der Compounds PA\_152 (DEPAL) bzw. PA\_154 (DEPZn) aus Abschnitt 4.1.2. Die TGA-Messungen erfolgen unter Stickstoff bzw. Luft, wobei der Fokus bei der Diskussion in Relevanz auf den Abbau unter Flammeneinwirkung erneut auf dem Zersetzungsverhalten unter Stickstoff liegt.<sup>[152]</sup> Die Berechnung des theoretisch zu erwartenden Rückstands  $R_{theo}$  erfolgt aus den Rückstandswerten ( $R_i$ ) der Einzelthermogrammen unter Berücksichtigung der jeweiligen Gewichtsanteile ( $w_i$ ) nach Gleichung (2).

$$R_{theo} = \frac{w_{Zn-DOPOx} R_{Zn-DOPOx} + w_{MPP} R_{MPP} + w_{DEP-M} R_{DEP-M}}{(w_{Zn-DOPOx} + w_{MPP} + w_{DEP-M})} \quad (2)$$

Im ersten Schritt wird die DEPAL-haltige Mischung (DEPAL:MPP:Zn-DOPOx = 1:2:1) untersucht. Die Thermogramme und die Masseänderung (DTG) der Einzelstoffe und der Mischung sind in Abbildung 35 dargestellt.

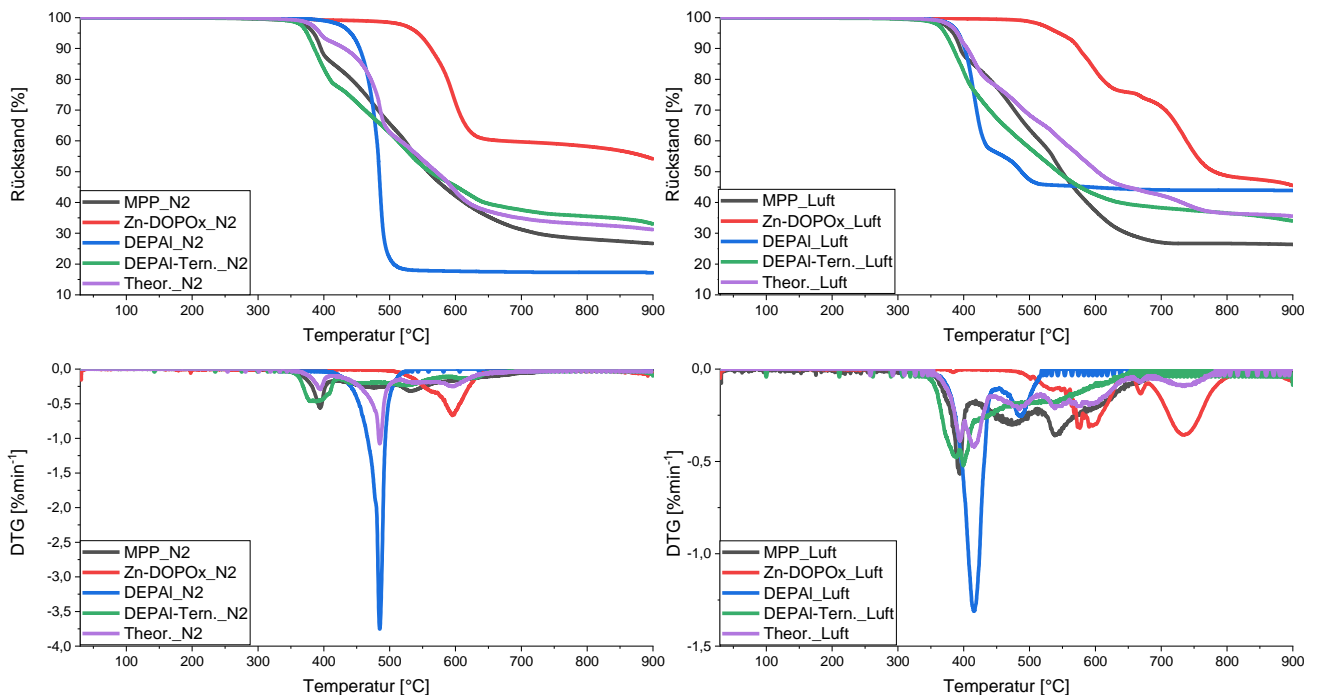


Abbildung 35: Thermogramme (oben) sowie Masseänderung (DTG) (unten) der Einzelstoffe und der ternären Mischung mit DEPAL (1:2:1) im Vergleich zum berechneten Verlauf. Messgas: Stickstoff (links) und Luft (rechts).

Ergänzend zu den Kurven der thermogravimetrischen Untersuchung sind in Tabelle 16 die wichtigsten Kenngrößen der thermischen Stabilität mit DEPAI zusammengefasst.

Tabelle 16: Übersicht der wichtigsten thermischen Kenngrößen von DEPAI sowie der Mischung Zn-DOPOx:MPP:DEPAI (1:2:1).

Probe	DEPAI		Zn-DOPOx:MPP:DEPAI (1:2:1)	
	N <sub>2</sub>	Luft	N <sub>2</sub>	Luft
T <sub>95</sub> [°C]	441	392	375	372
T <sub>90</sub> [°C]	454	402	386	384
Rückstand (600°C) [%]	17,7	44,9	45,3	42,6
Rückstand (900°C) [%]	17,2	43,9	33,0	34,0

Zunächst kann ein deutlicher Unterschied im Zersetzungsverhalten von DEPAI beim Vergleich inerte und oxidativer Bedingungen beobachtet werden. Dieses Verhalten ist in der Literatur<sup>[70]</sup> bekannt. Im Vergleich zu den anderen Additiven wie Zn-DOPOx und MPP findet die Zersetzung in einem sehr engen Temperaturbereich statt und resultierte besonders unter Stickstoff in deutlich weniger Rückstand. Diese starke Masseänderung lässt sich besonders in der Ableitung des Thermogramms erkennen. Je nach Messbedingungen, wie Heizrate und Masse, ist für DEPAI ein unterschiedliches Verhalten in der Literatur berichtet, da Sublimation und Zersetzung konkurrieren und abhängig von den Bedingungen in unterschiedlichen Thermogrammen resultieren.<sup>[70]</sup>

Bei der Betrachtung der Mischung unter Stickstoff ist besonders im frühen Zersetzungsgebiet (360-480 °C) ein schnellerer Massenverlust gegenüber der Berechnung zu erkennen. In der DTG Kurve ist lediglich die Abbaustufe von MPP deutlich zu erkennen. Die einzelnen Abbaustufen von DEPAI und Zn-DOPOx sind nicht mehr einzeln erkennbar, was im Bereich zwischen 420 und 600 °C in einem nahezu linearen Masseverlust resultiert. Die Rückstandsmenge bei 900 °C (33,0 %) liegt nicht signifikant über dem Erwartungswert (31,2 %). Unter Luft zeigt sich erneut ein leicht schnellerer thermischer Abbau. Ab ca. 750 °C entspricht das gemessene Thermogramm dem berechneten Verlauf, wobei ab ca. 850 °C im gemessenen Thermogramm ein später Massenverlust eintritt. Dadurch wird ein etwas geringerer Rückstand (34,0 %) gegenüber der Berechnung (35,6 %) erhalten. Insgesamt lässt sich bei dieser Mischung Schlussfolgern, dass die Änderung im Abbauverhalten weniger stark ausgeprägt ist als für die binäre Kombination Zn-DOPOx:MPP (1:1).

Im nächsten Schritt werden die Ergebnisse der DEPZn-haltigen Mischung (DEPZn:MPP:Zn-DOPOx = 1:2:1) vorgestellt. Die entsprechenden Thermogramme und Ableitung (DTG) der Einzelstoffe, der Mischung sowie dem theoretisch berechneten Verlauf sind in Abbildung 36 dargestellt.

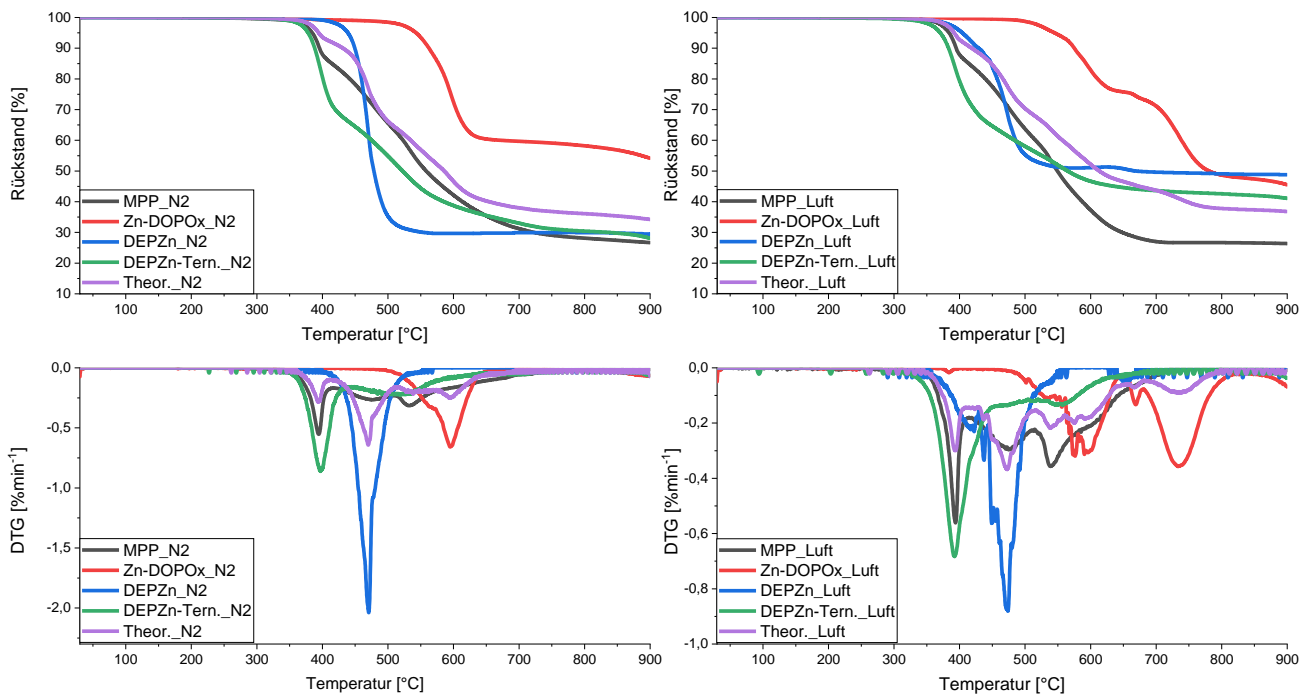


Abbildung 36: Thermogramme (oben) sowie Masseänderung (DTG) (unten) der Einzelstoffe und der ternären Mischung mit DEPZn (1:2:1) im Vergleich zum berechneten Verlauf. Messgas: Stickstoff (links) und Luft (rechts).

Ergänzend zu den Kurven der thermogravimetrischen Untersuchung sind in Tabelle 17 die wichtigsten Kenngrößen der thermischen Stabilität mit DEPAl zusammengefasst.

Tabelle 17: Übersicht der wichtigsten thermischen Kenngrößen von DEPZn sowie der Mischung Zn-DOPOx:MPP:DEPZn (1:2:1).

Probe	DEPZn		Zn-DOPOx:MPP:DEPZn (1:2:1)	
	N <sub>2</sub>	Luft	N <sub>2</sub>	Luft
T <sub>95</sub> [°C]	439	404	383	371
T <sub>90</sub> [°C]	450	429	388	383
Rückstand (600°C) [%]	29,7	51,5	38,7	46,7
Rückstand (900°C) [%]	29,4	48,8	28,1	41,1

Die thermische Analyse von DEPZn zeigt einen deutlichen Unterschied im Vergleich zu DEPAl. Unter Stickstoff wird deutlich mehr Rückstand erhalten als im Falle von DEPAl. Dies lässt sich anhand der Gewichtsanteile der einzelnen Elemente im DEPZn gegenüber DEPAl erklären. In der Literatur<sup>[70]</sup> ist über die Zersetzung beider Verbindungen bekannt, dass die Diethylphosphinsäure-Spezies während der Zersetzung in die Gasphase übergeht. Für DEPAl nimmt das Aluminium einen Gewichtsanteil von lediglich 7 wt% beim DEPAl ein, wohingegen der Anteil an Zink beim DEPZn 21 wt% einnimmt. Da der Rückstand aus großen Anteilen des jeweiligen Metalls besteht, wird durch den höheren Gewichtsanteil an Zink bei DEPZn eine deutlich höhere Rückstandsmenge gegenüber DEPAl erhalten. Der P-Gehalt, welcher eine wichtige Rolle im Hinblick auf die flammerschützende Wirkung hat, liegt aufgrund der

unterschiedlichen Koordinationszahlen beider Metalle im ähnlichen Bereich (DEPAL: 23,81 % P; DEPZn: 21,26 % P). Beim Vergleich des gemessenen Thermogramms der Mischung mit dem berechneten Verlauf kann unter Stickstoff eine stärkere Abweichung als mit DEPAL beobachtet werden. Besonders im frühen Zersetzungsbereich (350-450 °C) findet eine deutlich schnellere Abbau statt, welcher über den restlichen Temperaturverlauf parallel zum berechneten Verlauf in einem letztendlich leicht reduzierten Rückstand (28,1 anstatt 34,3 %) resultiert. Bei Betrachtung der DTG-Kurven sind die einzelnen Abbaustufen von Zn-DOPOx und DEPZn im experimentellen Thermogramm nicht deutlich zu erkennen. Durch das Entfallen dieser Stufen sowie dem schnelleren Masseverlust deutet sich eine stärkere Wechselwirkung mit DEPZn zwischen den Komponenten an als mit DEPAL. Unter Luft zeigt sich ein verändertes Verhalten, wobei im frühen Zersetzungsbereich ebenfalls eine rasche Massenänderung zu beobachten war, danach jedoch stärker abflacht und ab ca. 720 °C in höheren Rückstandsmengen (41,1 %) gegenüber der Berechnung (36,8 %) resultiert.

Im nächsten Schritt wird die thermische Stabilität der *Compounds* PA\_152 (DEPAL) und PA\_169 (DEPZn), welche jeweils 20 % der zuvor betrachteten Mischungen (Zn-DOPOx:MPP:DEP-Salz = 1:2:1) enthalten, untersucht. Hierbei ist anzumerken, dass PA\_169 die identische Zusammensetzung wie der in Abschnitt 4.2.1 vorgestellte *Compound* PA\_154 besitzt. Die entsprechenden Thermogramme der ternären *Compounds* sowie deren Ableitung (DTG) sind im Vergleich zu reinem PA 66GF und dem zuvor diskutierten *Compound* PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) (PA\_243) in Abbildung 37 dargestellt.

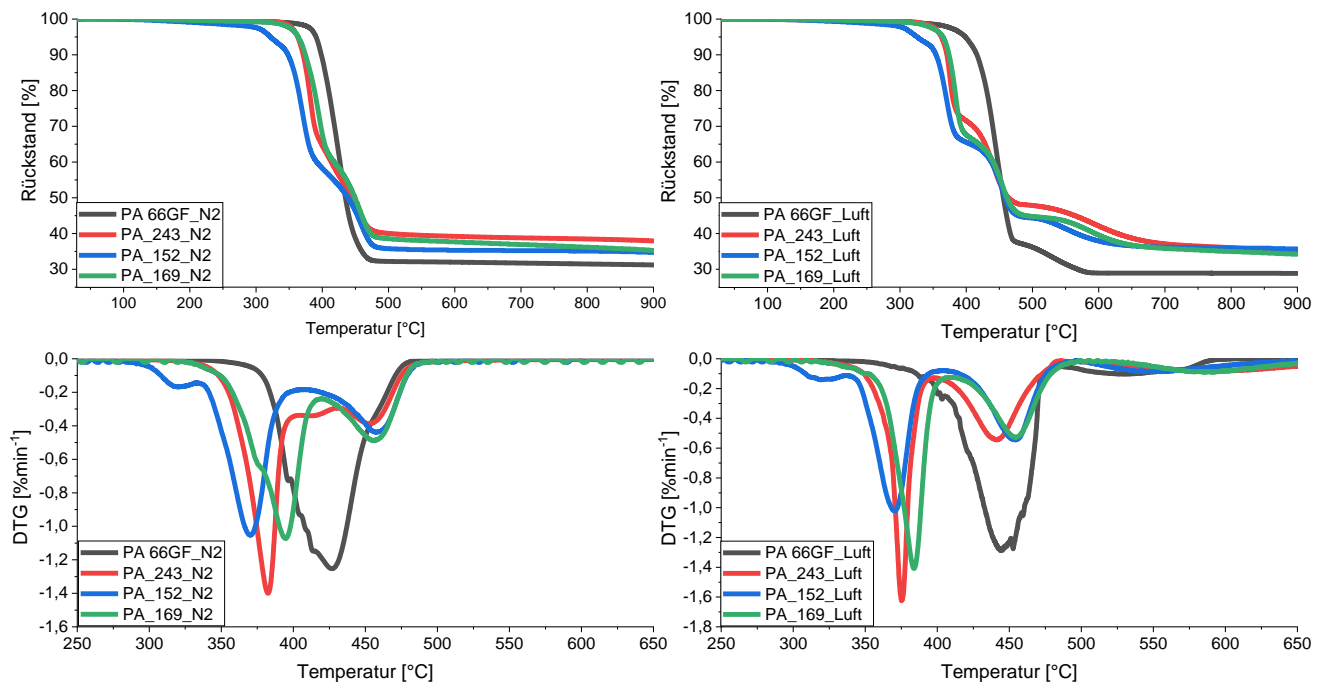


Abbildung 37: Thermogramme (oben) sowie DTG im Zersetzungsbereich (unten) der Compounds mit der binären Mischung sowie den ternären Mischungen (1:2:1) mit DEPZn (PA\_169) bzw. DEPAL (PA\_152) im Vergleich zu reinem PA66GF. Messgas: Stickstoff (links) und Luft (rechts).

Ergänzend zu den Thermogrammen sind in Tabelle 18 die wichtigsten Kenngrößen im Bezug auf die thermische Stabilität der PA 66GF Formulierungen des binären und ternären Systems bei einem Verhältnis von Zn-DOPOx:MPP:DEPAL bzw. DEPZn = 1:2:1, sowie reinem PA 66GF zusammengefasst.

Tabelle 18: Übersicht der wichtigsten thermischen Kenngrößen der PA 66GF Compounds ohne und mit den jeweiligen Flammenschutzmittelmischungen.

Probe	PA 66GF		PA_243		PA_152		PA_169	
	N <sub>2</sub>	Luft	N <sub>2</sub>	Luft	N <sub>2</sub>	Luft	N <sub>2</sub>	Luft
Flammenschutzmittel	-		10,95 wt% Zn-DOPOx 10,95 wt% MPP		5 wt% Zn-DOPOx 10 wt% MPP 5 wt% DEPAL		5 wt% Zn-DOPOx 10 wt% MPP 5 wt% DEPZn	
Messgas	N <sub>2</sub>	Luft	N <sub>2</sub>	Luft	N <sub>2</sub>	Luft	N <sub>2</sub>	Luft
T <sub>95</sub> [°C]	391	399	363	362	322	326	364	365
T <sub>90</sub> [°C]	399	416	371	371	348	354	374	374
Rückstand (600°C) [%]	32,0	28,9	39,2	42,1	35,3	37,9	37,7	39,6
Rückstand (900°C) [%]	31,2	28,9	37,9	35,5	34,7	35,7	35,3	34,2

Bei den flammgeschützten Formulierungen wird deutlich, dass der Zusatz von DEPAL den stärksten Einfluss auf den Zersetzungsbeginn ausübt. Bei der DEPAL-haltigen Formulierung (PA\_152) zeigt sich die mit Abstand früheste Zersetzung ab etwa 310 °C. Ab 350 °C lässt sich im Fall der binären sowie der DEPZn-haltigen Mischung der Zersetzungsbeginn erkennen, wobei für alle Formulierungen erneut eine geringere Stabilität als für reines PA 66GF vorliegt. Die Zn-haltigen Formulierungen (PA\_243, PA\_169) weisen bis ca. 480 °C ein nahezu deckungsgleiches Thermogramm auf, wobei für PA\_243 eine etwas höhere Menge Rückstand bei hohen Temperaturen erhalten wird. Beim Vergleich der ternären Mischungen findet eine Überschneidung der beiden Thermogramme ab etwa 450 °C statt, wobei der DEPZn-haltige ternäre Compound (PA\_169) ab ca. 480 °C einen höheren Rückstand aufweist. Dieser Rückstand wird über den verbleibenden Messverlauf (480-900 °C) langsam abgebaut und es wird eine ähnliche Rückstandsmenge wie mit DEPAL erhalten. Unter Luft ist der Unterschied zwischen beiden ternären Systemen weniger stark ausgeprägt.

Aus den thermogravimetrischen Kurven ergibt sich, dass besonders zwischen 320 und 700 °C mit DEPZn unter inerten Bedingungen eine höhere Thermostabilität gegenüber der Verwendung von DEPAL resultiert. Die Auswirkung dieses Stabilitätsunterschieds auf die Ausbildung einer *Char*-Schicht wird im Abschnitt 4.3.2 an gebrannten UL-94 V Prüfkörpern näher untersucht.

Als letzter Schritt der thermischen Analyse wird der Einfluss der Erhöhung des MPP-Anteils in der ternären Mischung untersucht. Hierzu werden die Compounds mit einem Gesamtgehalt von 20 wt% der Mischungen im Verhältnis Zn-DOPOx:MPP:DEP-Salz = 1,5:14:4,5 näher betrachtet. Explizit handelt es sich um die in Abschnitt 4.2.1. vorgestellten *Compounds* mit DEPAL (PA\_208) bzw. DEPZn (PA\_207). Der Grund für die Wahl dieses Verhältnisses liegt in dem höchsten DEP-Salz Gehalt von allen in Abschnitt 4.2.1 gezeigten *Compounds* mit 14 wt% MPP. Hierüber soll der Einfluss beider Salze am stärksten sichtbar werden. Um den Unterschied zu verdeutlichen erfolgt der Vergleich mit den *Compounds* mit einem Verhältnis von Zn-DOPOx:MPP:DEP-Salz = 1:2:1 (DEPAL = PA\_152; DEPZn = PA\_169). Die experimentellen Thermogramme sowie die Masseänderung (DTG) dieser ternären Systeme sind in Abbildung 38 dargestellt.

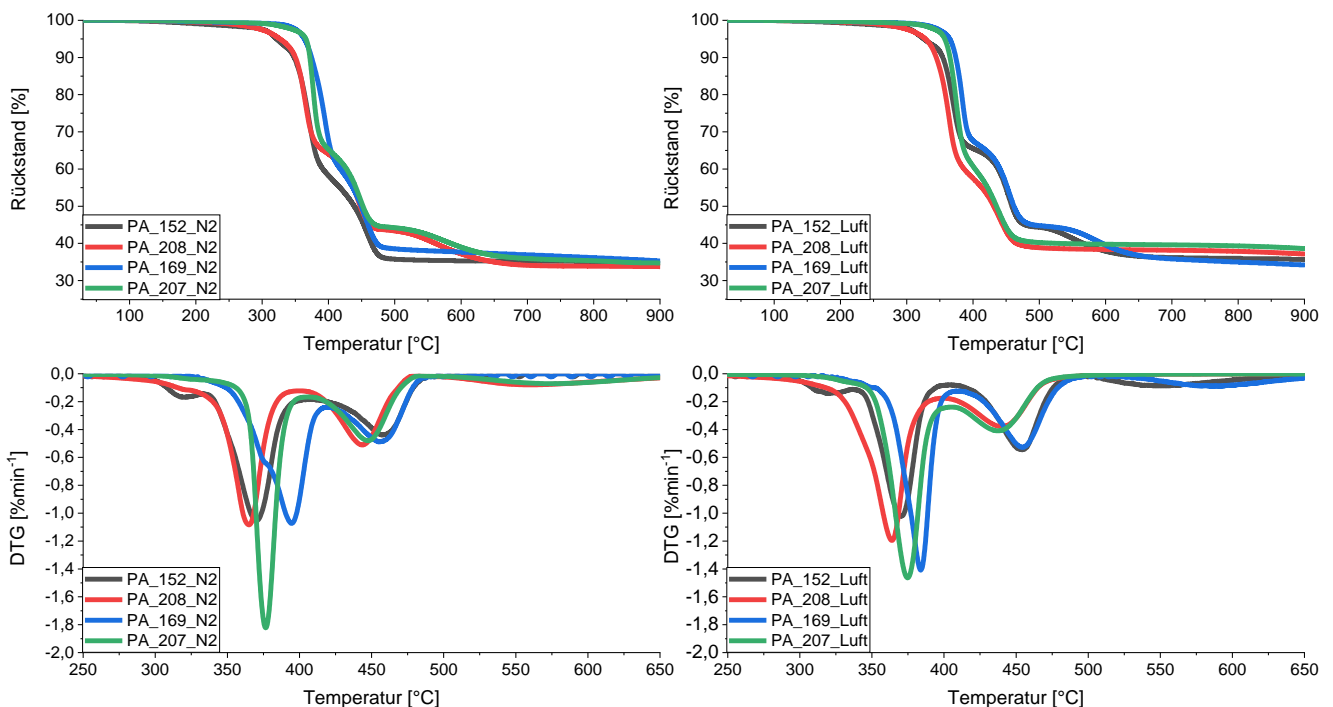


Abbildung 38: Thermogramme (links) sowie DTG im Zersetzungsbereich (rechts) der Compounds unter Stickstoff, enthaltend die ternären Mischungen mit DEPAL bzw. DEPZn unter Variation der Verhältnisse der Komponenten sowie 14 % MPP-Gehalt.

Ergänzend zu den Thermogrammen sind Tabelle 19 in die wichtigsten Kenngrößen im Bezug auf die thermische Stabilität der PA 66GF Formulierungen des ternären Systems unter Erhöhung des MPP-Anteils zusammengefasst.

Tabelle 19: Übersicht der wichtigsten thermischen Kenngrößen der ternären Compounds mit unterschiedlichen Verhältnissen der drei Komponenten.

Probe	PA_152		PA_208		PA_169		PA_207	
Flammschutzmittel	5 wt% Zn-DOPOx 10 wt% MPP 5 wt% DEPAL		1,5 wt% Zn-DOPOx 14 wt% MPP 4,5 wt% DEPAL		5 wt% Zn-DOPOx 10 wt% MPP 5 wt% DEPZn		1,5 wt% Zn-DOPOx 14 wt% MPP 4,5 wt% DEPZn	
Messgas	N <sub>2</sub>	Luft	N <sub>2</sub>	Luft	N <sub>2</sub>	Luft	N <sub>2</sub>	Luft
T <sub>95</sub> [°C]	322	325	327	328	364	365	366	357
T <sub>90</sub> [°C]	348	354	350	345	374	374	372	365
Rückstand (600°C) [%]	35,3	37,9	37,2	38,4	37,7	39,6	39,0	39,8
Rückstand (900°C) [%]	34,7	35,6	33,8	37,2	35,3	34,2	34,7	38,6

Anhand obiger Thermogramme kann jeweils für die Verwendung von DEPAL (PA\_152 vs. PA\_208) und DEPZn (PA\_169 vs. PA\_207) gezeigt werden, dass der Zersetzungsbeginn durch Erhöhung des MPP-Anteils keine signifikante Veränderung erfährt. Über den gesamten Temperaturverlauf sind jedoch Unterschiede durch die Erhöhung des MPP-Anteils erkennbar. Bei der Verwendung von DEPAL zeigt PA\_208 besonders im Temperaturbereich zwischen 380 und 640 °C eine erhöhte Rückstandsmenge, wobei oberhalb dieser Temperatur die Rückstandsmenge geringer ausfällt. Mit DEPZn (PA\_207) wird im Bereich zwischen 370 und 400 °C ein schneller stattfindender Abbau beobachtet, wobei die Thermogramme beider Zusammensetzungen (PA\_169 vs. PA\_207) zwischen 400 und 460 °C nahezu deckungsgleich verlaufen. Zwischen 460 und 640 °C wird unter Verwendung des höheren MPP-Anteils wie bei PA\_208 eine signifikant höhere Rückstandsmenge beobachtet. Oberhalb von 640 °C werden leicht niedrigere Rückstandsmengen erhalten.

Die für beide DEP-Salze beobachteten leicht verringerten Rückstandsmengen mit höheren MPP-Anteilen sind womöglich auf die Verringerung des Metall-Anteils zurückzuführen bzw. der hieraus resultierenden verringerten thermischen Stabilität des *Char* bei Temperaturen > 640 °C. Grund für diese Annahme stellen die Beobachtungen aus der Literatur dar, wobei die stabilisierende Wirkung von Metall-Salzen zu MPP gegenüber der reinen Verwendung von MPP in gebrannten PA Proben nachgewiesen werden konnte.<sup>[46,87,87]</sup> Beim Vergleich des Einflusses in den Systemen mit DEPAL (PA\_208) bzw. DEPZn (PA\_207) kann gezeigt werden, dass der Unterschied durch die veränderten Verhältnisse der Flammschutzmittel unter Verwendung von 14 % MPP für DEPAL deutlich stärker von dem Thermogramm mit Zn-DOPOx:MPP:DEP-Salz = 1:2:1 (PA\_152, PA\_169) abweicht.

Insgesamt ist gezeigt worden, dass durch die Erhöhung des MPP-Anteils mit den jeweiligen DEP-Salzen zwar keine Veränderung der Zersetzungstemperatur induziert wird, jedoch insgesamt höhere

---

Rückstandsmengen im Bereich zwischen 460 und 640 °C erhalten werden. Besonders die erhöhte Rückstandsmenge und somit Thermostabilität oberhalb von 400 °C wird im Hinblick auf das Brandszenario als vorteilhaft für die schützende Wirkung innerhalb der kondensierten Phase angesehen.

#### 4.3.2 Einfluss verschiedener Metall-P-Salze auf die *Char*-Bildung mit MPP

In diesem Abschnitt erfolgt die Untersuchung von *Char*-Schichten gebrannter UL-94 V-Prüfkörpern. Ziel dabei ist die Überprüfung der in vorigem Abschnitt aufgestellten Hypothese bezüglich des Einflusses beider DEP-Salze sowie der Erhöhung des MPP-Anteils. Analog zu der Vorgehensweise aus vorigem Abschnitt wird zunächst der Unterschied zwischen DEPAI und DEPZn mit den Verhältnissen Zn-DOPOx:MPP:DEP-Salz = 1:2:1 und einem Flammschutzmittelgehalt von 21,9 wt% untersucht, da bei diesem Gesamtgehalt keine einzelnen Prüfkörper durch das Auftreten von Kantenbränden im UL-94 V-Test durchgefallen sind. Anschließend werden Prüfkörper der *Compounds* (PA\_207, PA\_208) mit einem erhöhten MPP-Anteil von 14 wt% mittels REM analysiert. Um auf Basis der Formulierungen mit 14 wt% MPP die Beiträge der jeweiligen Metall-P-Salze auf die *Char*-Morphologie zu identifizieren, werden jeweils binäre Kombinationen aus 14 wt% MPP sowie je 6 wt% der Metall-P-Salze (Zn-DOPOx, DEPAI und DEPZn) hergestellt, mittels UL-94 V getestet und anschließend mit REM untersucht.

Im ersten Schritt werden die Ergebnisse der Formulierungen mit 21,9 wt% DEPAI bzw. DEPZn:MPP:Zn-DOPOx = 1:2:1 vorgestellt. Die beiden Formulierungen werden in jeweils zwei 0,8 mm UL-94 V Serien gebrannt, wobei die DEPAI-Variante (PA\_136) 1 x V-0 und 1 x V-2 (brennendes Tropfen) und die DEPZn-Variante (PA\_137) 2 x V-0 erzielen. Die im Anschluss erhaltenen REM-Aufnahmen des Eckbereichs und der Unterkante je eines gebrannten Prüfstabes sind bei einer Vergrößerung von 50 x in Abbildung 39 dargestellt.



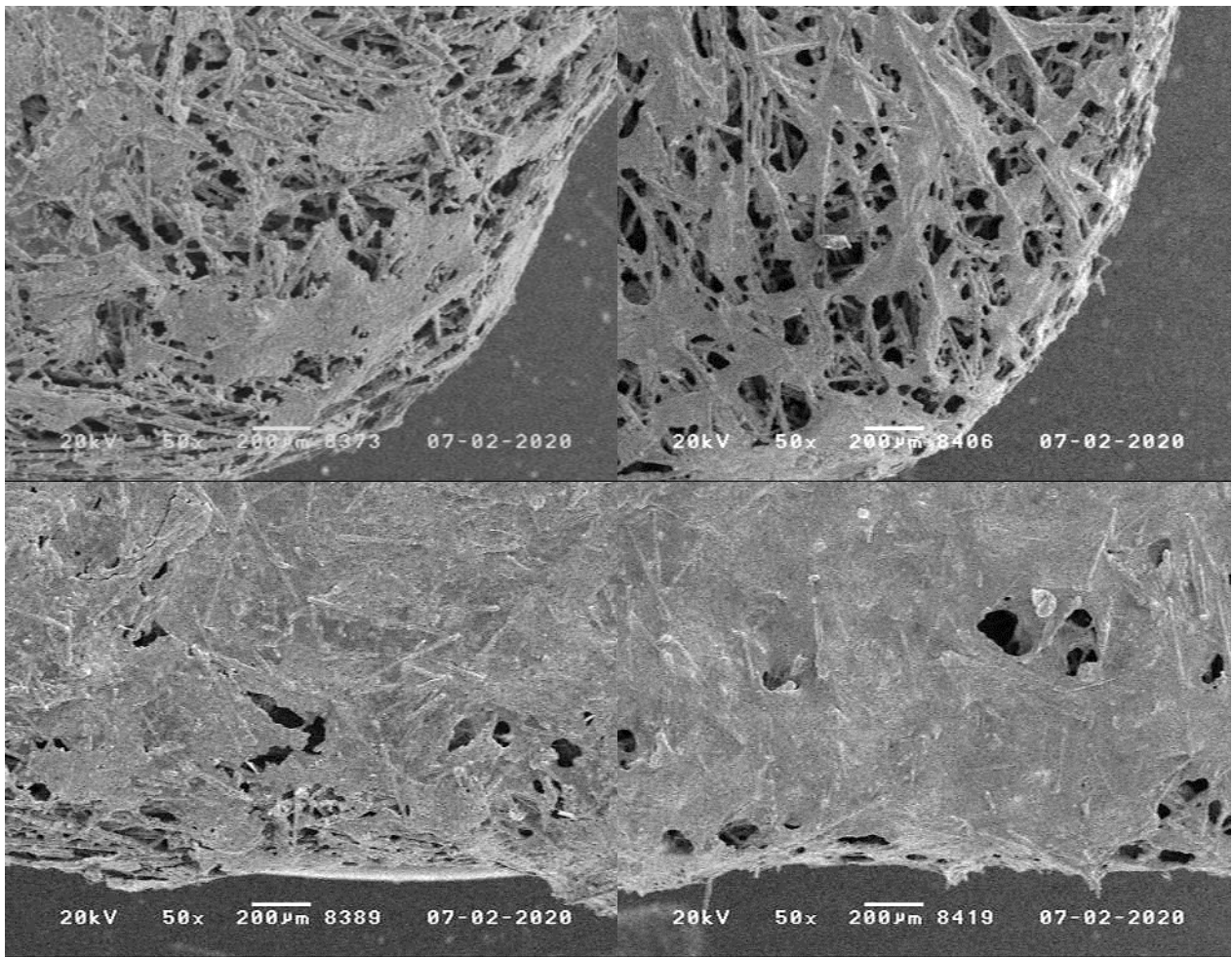


Abbildung 39: REM-Aufnahmen der *Char*-Schicht von jeweils einem gebrannten 0,8 mm UL-94 V Stab (50 x) der ternären Systeme mit DEPAl/DEPZn. Obere Reihe: Eckbereich; Untere Reihe: Unterkante; Probe von links nach rechts: PA\_136 und PA\_137.

Insgesamt werden für die DEPAl- (PA\_136) und DEPZn-haltigen *Compounds* (PA\_137) viele offene Stellen im Eckbereich der gebrannten Prüfkörpers beobachtet. Dieser Bereich erfährt durch die hohe Oberfläche im direkten Kontakt zur Flamme die höchste thermische Belastung. Beim Vergleich zeigt die DEPAl-haltige Formulierung eine etwas flächigere, jedoch weniger kompakt wirkende *Char*-Schicht. An der Unterkante im Übergang zur Fläche der breiten Seite des Stabes wird eine deutlich kontinuierlich geschlosseneren *Char*-Schicht gegenüber dem Eckbereich für beide Salze beobachtet. Bei der Verwendung von DEPZn (rechts) wirkt diese Oberfläche kompakter, da weniger Glasfasern und insgesamt weniger Risse zu erkennen sind. Im unteren Bereich sind jedoch auch einige offene Stellen erkennbar. Dahingegen zeigt die *Char*-Morphologie der DEPAl-haltigen Probe vermehrt offene Stellen mit dünnen *Char*-Schichten im Übergangsbereich zu den Brüchen.

In der Untersuchung beider Formulierungen mittels UL-94 V wird für die DEPZn-Variante (PA\_137) ein etwas späteres Abtropfen beobachtet. Hierbei wird vermutet, dass dies auf die höhere thermische Stabilität des DEPZn-haltigen *Compounds* sowie der insgesamt kompakter wirkenden Schutzschicht zurückzuführen ist.

Im nächsten Schritt wird die *Char*-Morphologie der Formulierungen PA\_207 (DEPZn) und PA\_208 (DEPAL) untersucht. Diese enthalten einen höheren Anteil an MPP mit den Verhältnissen DEP-Salz:MPP:Zn-DOPOx = 4,5:14:1,5 bei einem Flammschutzmittelgehalt von 20 wt%. Die mittels REM erhaltenen Aufnahmen der *Char*-Morphologie bei einer Vergrößerung von 50 x sind in Abbildung 40 dargestellt.

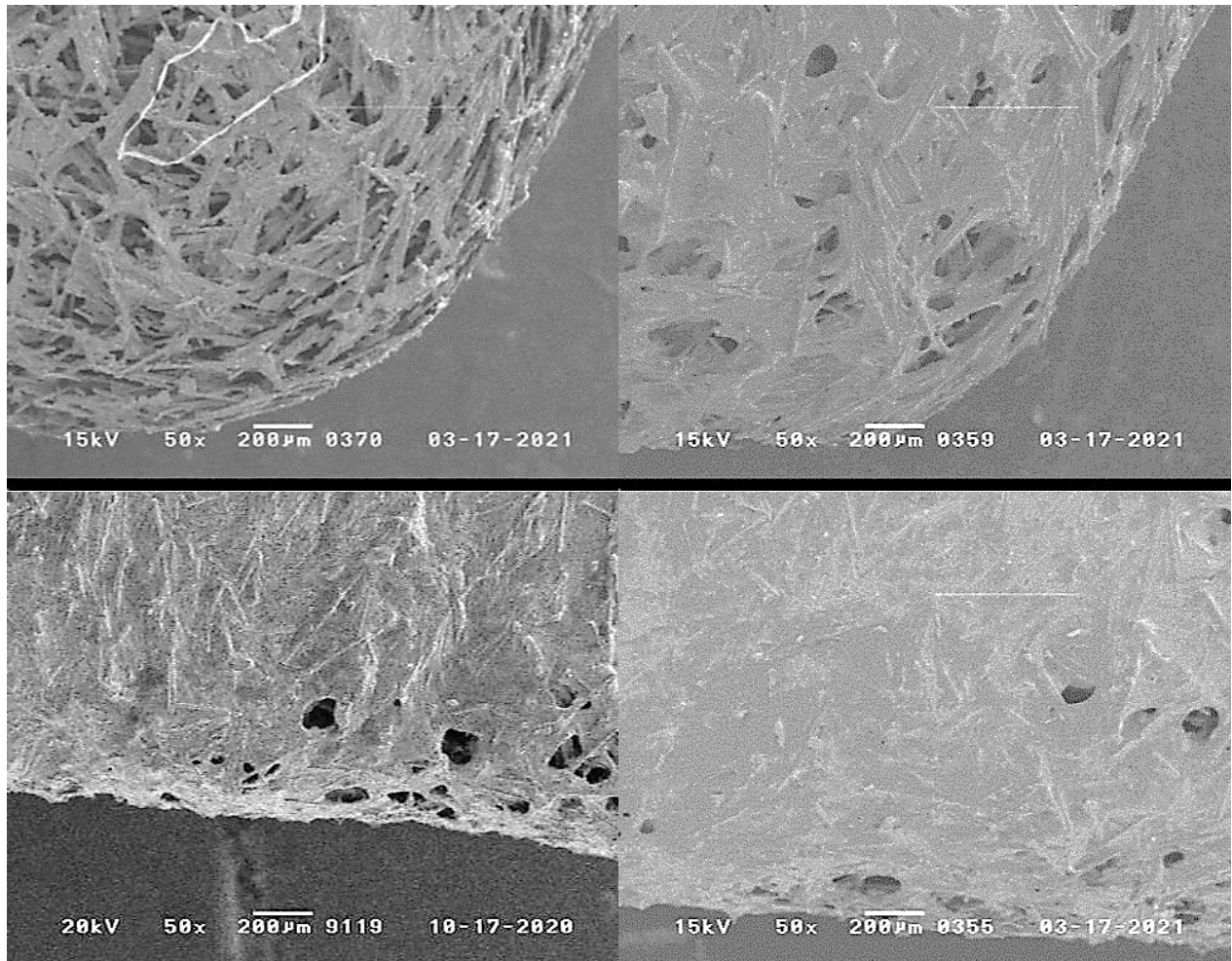


Abbildung 40: REM-Aufnahmen der *Char*-Schicht von je einem gebrannten 0,8 mm UL-94 V Stab (50 x) mit höherem MPP-Gehalt. Obere Reihe: Ecke; Untere Reihe: Unterkante; Probe von links nach rechts: PA\_208 (DEPAL) und PA\_207 (DEPZn).

Über den Vergleich des DEPAL- (PA\_208) bzw. DEPZn-haltigen Compounds (PA\_207) wird ein signifikanter Unterschied in der *Char*-Morphologie bei hohem MPP Gehalt nachgewiesen. Unter Verwendung von DEPAL sind besonders im Eckbereich signifikant schlechtere *Char*-Bildungseigenschaften anhand der offenliegenden Glasfasern zu erkennen. Hierüber wird das darunterliegende Material unzureichend vor thermischer Einwirkung geschützt und entstehender Brennstoff kann ungehindert in die Gasphase gelangen. Beim Vergleich der Unterkante zeigen sich bei beiden Formulierungen offene Stellen, jedoch vermehrt für PA\_208 (DEPAL). Beim Vergleich mit den zuvor betrachteten Formulierung mit DEPAL (PA\_208 vs. PA\_137) führt die MPP-Erhöhung zu einer

---

geschlosseneren und kompakteren Schutzschicht mit weniger Rissen, jedoch immernoch einigen Löchern an der Unterkante. Im thermisch stark belasteten Eckbereich resultiert eine deutlich offenere Morphologie gegenüber PA\_137.

Im Gegensatz dazu wird unter Verwendung von DEPZn an den gebrannten Stäben bei höherem MPP-Gehalt (PA\_207) ein stärker ausgeprägtes Vermögen zur *Char*-Bildung gegenüber PA\_169 beobachtet. Besonders im thermisch stark belasteten Eckbereich ist der Unterschied deutlich erkennbar, da hier eine stärker flächig ausgeprägte und kompakt wirkende *Char*-Schicht gegenüber der Verwendung von DEPAI erhalten wird. Beim Vergleich mit den bisherigen *Char*-Schichten der ternären Formulierungen weist PA\_207 die geringste Anzahl an Fehlstellen bzw. Löchern auf. Diese hierbei beobachtete *Char*-Morphologie führt letztendlich zu einer signifikant verbesserten Schutzwirkung innerhalb der Festphase und resultiert in der Verbesserung der flammgeschützten Eigenschaft und kürzeren Brandzeit gegenüber der Verwendung von DEPAI bzw. der Formulierung mit geringerem MPP-Anteil.

Die im Rahmen dieser Untersuchungen gezeigten Trends der *Char*-Morphologien unter Verwendung von DEPZn stehen im Einklang mit der, in Abschnitt 4.3.1, mittels TGA gezeigten erhöhten thermischen Stabilität gegenüber den DEPAI-Varianten. Anhand der durchgeführten REM-Untersuchungen wird im Vergleich zwischen DEPZn und DEPAI im ternären System mit Zn-DOPOx und MPP die stärkere Wirkweise in der kondensierten Phase durch *Char*-Bildung für DEPZn nachgewiesen. Im Falle von DEPZn führt dabei die Erhöhung des MPP-Anteils zur weiteren Verbesserung der Kontinuität sowie Schutzwirkung der *Char*-Schicht.

Im Folgenden werden die Beiträge der einzelnen Metall-P-Salze in Kombination mit MPP untersucht. Hierzu werden binäre Mischungen mit 14 wt% MPP und jeweils 6 wt% der weiteren FSM hergestellt und mittels UL-94 V untersucht. Die hierbei erhaltenen UL-94 V Klassifizierungen für eine Prüfkörperdicke von 0,8 mm sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

Tabelle 20: UL-94 V Brandergebnisse der *Compounds* mit 6 wt% der Metall-P-Salze DEPZn, DEPAI, Zn-DOPOx und 14 wt% MPP.

Compound (Anteile in wt%)		PA_219	PA_220	PA_221
Polyamid 66		49,8	49,8	49,8
Glasfaser		30	30	30
Gleitmittel		0,2	0,2	0,2
MPP		14	14	14
Zn-DOPOx				6
DEPAI			6	
DEPZn		6		
FSM-Gehalt		20	20	20
UL-94 V 0,8 mm	Klassifizierung	V-0	n.b.	n.b.
	Summe d. BZ [s]	12,5	39,4	63,6
	Klassifizierung	V-0	V-2	n.b.
	Summe d. BZ [s]	7,9	12	69,6
	Klassifizierung	V-0	V-2	
	Summe d. BZ [s]	11,3	10	

Beim Vergleich der Kombinationen aus 14 wt% MPP und 6 wt% der jeweiligen Salze wird ersichtlich, dass die Effektivität der Metall-P-Salze in der Reihenfolge DEPZn > DEPAI > Zn-DOPOx abnimmt. Die DEPZn-haltige Formulierung (PA\_219) erzielt in allen drei UL-94 V-Serien eine V-0-Klassifizierung mit sehr kurzen Brandzeiten. Unter Verwendung von DEPAI (PA\_220) wird in der ersten geprüften Serie keine UL-94 V-Klassifizierung erhalten, da 2 von 5 Prüfkörper durch vollständiges Abbrennen bzw. Zersetzen bis zur Halterung durchfallen. In der zweiten Serie werden eine V-2 und in der dritten zwei V-2-Klassifizierung mit ansonsten kurzen Brandzeiten erhalten. Bei diesem Compound wird durch die gelegentlichen V-2 und n.b. Klassifizierungen eine unzureichende Reproduzierbarkeit im Hinblick auf das Erreichen einer V-0-Klassifizierung festgestellt. Die Kombination mit Zn-DOPOx resultiert in der untersuchten Zusammensetzung in beiden Serien in einem Nichtbestehen des UL-94 V-Tests. Insgesamt ist, durch das vollständige Abbrennen bei 3 von 10 Prüfkörpern sowie brennendem Abtropfen bei jedem Prüfkörper, ein deutlich unzureichender Flammenschutz zu beobachten.

Aus diesen Serien wird jeweils ein Prüfkörper in Bezug auf die *Char*-Morphologie mittels REM untersucht. Ziel dabei ist, den Nachweis zu erbringen, ob der hohe Anteil an MPP oder die Kombination der jeweiligen Metall-P-Salze zur vermehrten Ausbildung einer kontinuierlichen Schutzschicht führt. Hierbei erfolgt lediglich der Vergleich des Eckbereichs, da durch die höchste thermische Belastung die Unterschiede am deutlichsten erkennbar sind. Die REM-Aufnahmen des Eckbereichs der gebrannten UL-94 V-Stäbe sind bei einer Vergrößerung von 50 x in Abbildung 41 dargestellt.

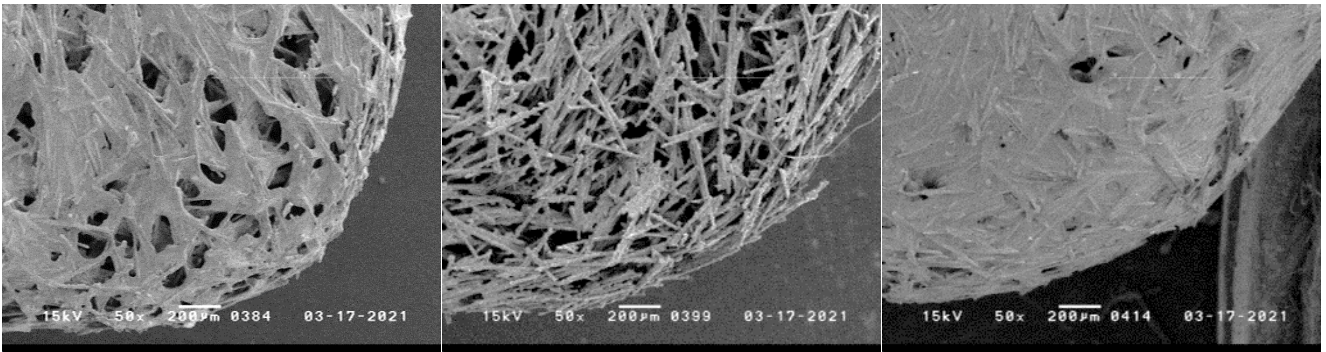


Abbildung 41: REM-Aufnahmen des Eckbereichs von gebrannten 0,8 mm UL-94 V Prüfkörpern der binären Kombinationen mit 14 wt% MPP und je 6 wt% Metall-P-Salz. Von links nach rechts: DEPZn (PA\_219), DEPAL (PA\_220) und Zn-DOPOx (PA\_221).

Anhand der REM-Aufnahmen kann der unterschiedliche Einfluss der jeweiligen Metall-P-Salze auf die *Char*-Bildung in Kombination mit MPP eindeutig nachgewiesen werden. Der Vergleich zwischen DEPZn und DEPAL verdeutlicht die im ternären System beobachtete verbesserte *Char*-Bildung mit DEPZn. Für PA\_219 (DEPZn) wird eine deutlich flächiger ausgeprägte und kompaktere *Char*-Schicht erhalten. Im Gegensatz dazu zeigt PA\_220 (DEPAL) im Eckbereich keine Schutzschicht, da die Glasfasern offen sichtbar erkennbar sind. Hierbei wird vermutet, dass die Schutzschicht entweder während des UL-94 V Tests nicht ausgebildet oder während des Tests aufgrund unzureichender Thermostabilität komplett abgebaut wird. Mit Hilfe dieser Beobachtung lässt sich das vermehrte Auftreten von brennenden Tropfen und die Entzündung der Watte im UL-94 V-Test für die DEPAL-haltigen Varianten erklären. Insgesamt zeigt die Zugabe von DEPAL durch die geringen Brandzeiten trotzdem die bekannte hohe Effektivität in der Gasphase.

Für PA\_221 (Zn-DOPOx) kann eine nahezu kontinuierlich ausgeprägte *Char*-Schicht mit der geringsten Anzahl an Löchern bzw. Fehlstellen beobachtet werden. Im UL-94 V Test zeigt diese Formulierung jedoch deutlich höhere Brandzeiten, stärkeres Rußen, größere Flammenhöhe und ein Entzünden der Baumwollwatte bei jedem Prüfkörper. Hierüber kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass Zn-DOPOx zwar zur Ausbildung einer Schutzschicht beiträgt, aber insgesamt eine zu geringe Wirksamkeit zeigt, um einen effektiven Flammschutz zu realisieren. Dies steht im Einklang mit den zuvor gemachten Beobachtungen zum binären System mit höheren Anteilen an Zn-DOPOx bzw. alleiniger Verwendung. Insgesamt lässt sich jedoch festhalten, dass beim Vergleich zwischen PA\_219 (6 wt% DEPZn, 14 wt% MPP) und PA\_207 (4,5 wt% DEPZn, 1,5 wt% Zn-DOPOx, 14 wt% MPP) die Zugabe geringer Mengen Zn-DOPOx (1,5 wt%) einen *Char* fördernden Beitrag zeigt und gleichzeitig der hohen Gasphasenbeitrag von DEPZn vorliegt.

#### 4.3.3 Untersuchung der gasförmigen Zersetzungsprodukte mittels TGA-FTIR

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse von TGA-FTIR Untersuchungen (Experimenteller Teil – Abschnitt 6.4.4) zum Unterschied zwischen dem binären System (Zn-DOPOx:MPP (1:1)) und den

ternären Systemen mit DEPAI bzw. DEPZn vorgestellt. Vor dem Hintergrund den Einfluss der Flammschutzmittel auf die Freisetzung von gasförmigen Abbauprodukten zu verdeutlichen, wird zusätzlich ein Vergleich mit reinem glasfaserverstärktem Polyamid 66 (PA 66 GF) gemessen.

Um bei gleichbleibendem MPP-Anteil eine möglichst geringe Anzahl an Parametern gegenüber dem binären System zu variieren, werden die Formulierungen mit einem Verhältnis von Zn-DOPOx:MPP = 1:1 (PA\_89 – „PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1)“), sowie Zn-DOPOx:MPP:DEP-Salz = 1:2:1 (DEPAI = PA\_136 – „PA\_Ternär-DEPAI“; DEPZn = PA\_137 - „PA\_Ternär-DEPZn“) bei einem Gehalt von 21,9 wt% eingesetzt. Diese Formulierungen werden auf die Freisetzung von Kohlendioxid, Ammoniak sowie Kohlenwasserstoffen untersucht. Der Nachweis von CO, Wasser sowie den weiteren Spezies aus der Betrachtungsweise zum binären System war hierbei aufgrund zu geringer Intensitäten nicht möglich. In Tabelle 21 sind die entsprechenden Temperaturen der maximalen Freisetzung für die jeweilige Spezies aller PA 66 Proben zusammengefasst.

Tabelle 21: Übersicht der mittels TGA-FTIR untersuchten Abbauprodukte sowie der zur Integration verwendeten charakteristischen Wellenzahlbereiche und Temperatur der maximalen Freisetzung der jeweiligen Spezies.

Spezies	Schwingung	Wellenzahlbereich [cm <sup>-1</sup> ]	PA 66GF	PA_Zn-DOPOx:MPP (1:1)	PA_Ternär- DEPAI	PA_Ternär- DEPZn
			Peak [°C]	Peak [°C]	Peak [°C]	Peak [°C]
C-H	C-H VS	3050-2840	432	385 (447)	368 (451)	386 (456)
CO <sub>2</sub>	C=O VS	2378-2316	414	383	360	381
NH <sub>3</sub>	N-H DS	968-959	422	385	370	386
C-H	C-H DS	950-870	422	385 (442)	370 (445)	389 (451)

In Abbildung 42 sind die erhaltenen Thermogramme mit den jeweiligen Freisetzungskurven der einzelnen Proben dargestellt.

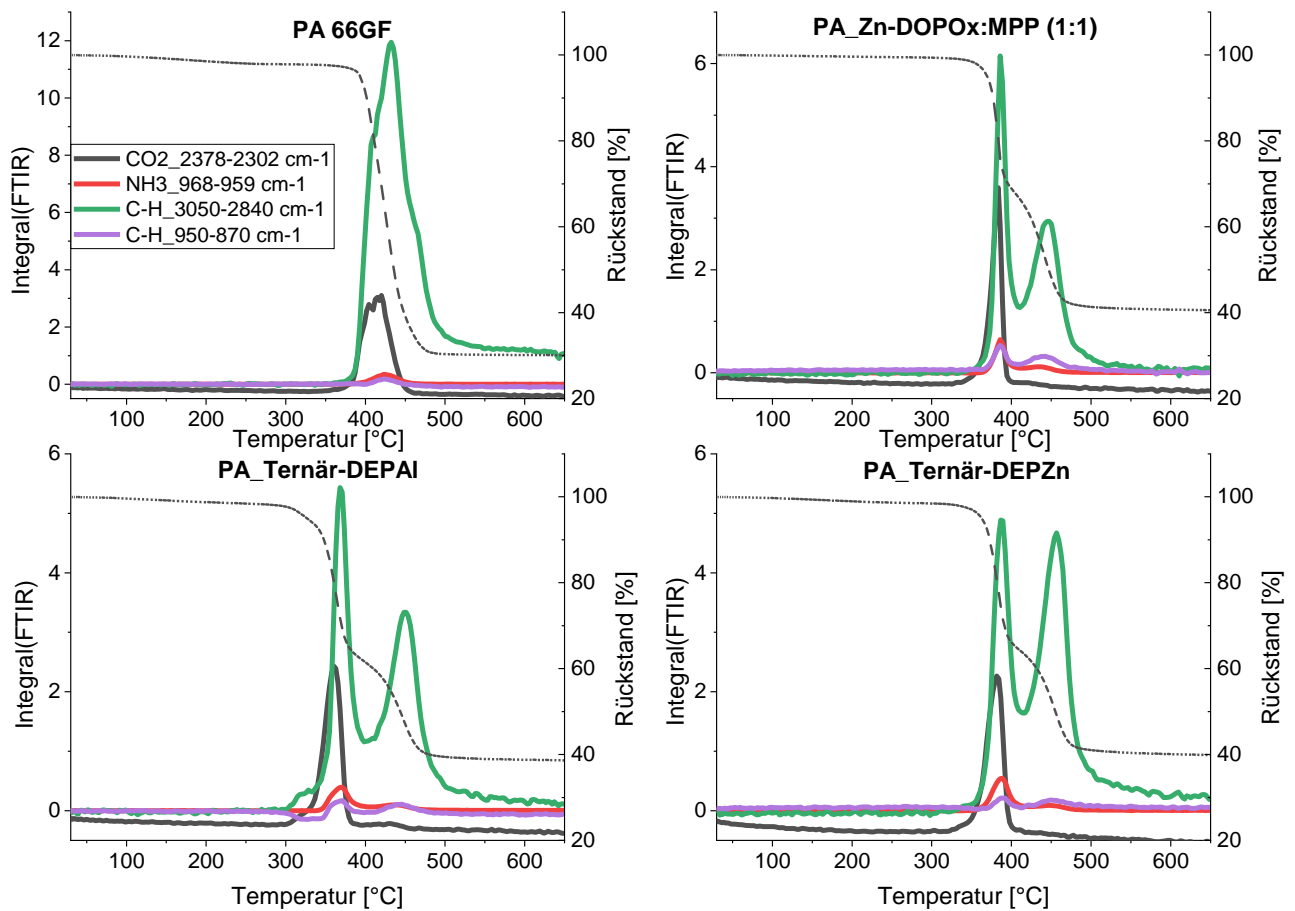


Abbildung 42: Freisetzungskurven sowie Thermogramme der Formulierungen PA 66GF, PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1), PA\_Ternär-DEPAL und PA\_Ternär-DEPZn zwischen 30-650 °C und einer Heizrate von 10 K min<sup>-1</sup> unter Stickstoff.

Für die Probe PA 66GF kann eine gleichmäßige Masseabnahme ab Zersetzungsbeginn (370 °C) beobachtet werden. Nach der Hauptabbaustufe wird bei 500 °C lediglich ein Rückstand von 30,4 % erhalten. Aufgrund des Glasfasergehalts von 30 % Glasfasern entspricht dies den in der Literatur<sup>[9,46]</sup> berichteten geringen Rückstandsmengen für PA 66. Beim Vergleich mit den flammgeschützten Varianten liegt der Zersetzungsbeginn deutlich höher und zeigt erneut die Erniedrigung der Zersetzungstemperatur durch die Zugabe der Flammschutzmittel. In Bezug auf den Zersetzungspunkt zeigen die rein Zn-haltigen Formulierungen PA\_89 sowie PA\_137 einen Zersetzungspunkt von ca. 330 °C sowie nahezu identische Masseverluste (57,8 und 57,4 %) während der Hauptzersetzung bis 550 °C. Dahingegen führt die Verwendung von DEPAL in PA\_136 zu einer Verringerung des Zersetzungsbegins auf 300 °C sowie einer leicht erhöhten Masseabnahme (58,5 %) während der Hauptzersetzung bis 500 °C. Über die Einarbeitung der Flammschutzmittelmischungen kann bei allen drei untersuchten Formulierungen die erhaltene Rückstandsmenge bei 600 °C um etwa 10 % erhöht werden.

---

Bei der Betrachtung der Freisetzungskurven wird zwischen der Freisetzung von brennbaren C-H Fragmenten sowie inerten Gasen, wie Kohlendioxid und Ammoniak unterschieden. Bei den jeweiligen Formulierungen erfolgt zur groben Abschätzung der Verhältnisse ein Vergleich der maximalen Intensitäten des C-H ( $3050\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{CO}_2$  ( $2378\text{-}2316\text{ cm}^{-1}$ ), sowie im Fingerprintbereich zwischen dem C-H-FP ( $950\text{-}870\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{NH}_3$  ( $968\text{-}959\text{ cm}^{-1}$ ) Integrale. Analog zu der Vorgehensweise aus Abschnitt 4.2.3 wird hierüber ein Vergleich innerhalb der jeweiligen Probe erzielt, was eine probeninterne Referenz schafft und somit verzerrende Einflüsse, wie z. B. durch unterschiedliche Einwaagen, zwischen den jeweiligen Proben eliminiert.

Bei der Zersetzung von PA 66GF zeigt sich in den Freisetzungskurven, dass die Bildung von brennbaren C-H Fragmenten im Bereich zwischen  $380\text{-}550\text{ °C}$  stattfindet und bei etwa  $430\text{ °C}$  ein Maximum durchläuft. Die Bildung von  $\text{CO}_2$  wird hierbei im Bereich zwischen  $370$  und  $460\text{ °C}$  mit einem Maximum bei etwa  $415\text{ °C}$  beobachtet. Im Falle der reinen PA 66GF Probe zeigt sich das niedrigste Verhältnis der Maxima der  $\text{CO}_2$  zu C-H Freisetzung ( $I(\text{CO}_2):I(\text{C-H}) = 0,26$ ) aller Proben und somit den höchsten Überschuss an C-H Fragmenten im Vergleich zu Kohlendioxid. Die C-H-FP sowie die  $\text{NH}_3$  Freisetzung wird in dem Temperaturbereich zwischen  $350$  und  $450\text{ °C}$  mit einem Maximum bei ca.  $420\text{ °C}$  beobachtet. Beim Vergleich der Integralwerte der Maxima zwischen  $\text{NH}_3$  sowie C-H-FP wird ein Wert von  $I(\text{NH}_3):I(\text{C-H-FP}) = 1,89$  erhalten. Diese beiden Integralverhältnisse dienen im weiteren Verlauf als Ausgangspunkt zur Diskussion der Einflüsse der Flammschutzmittelsysteme auf die Freisetzung dieser Spezies.

Die Freisetzungen von gasförmigen Zersetzungsprodukten der Formulierung PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) (PA\_89) ist bereits in Abschnitt 4.2.3 mittels TGA-DTA-MS-FTIR-Analyse gezeigt worden. Im Rahmen der Untersuchungen der ternären Kombination wird die Messung aufgrund der unterschiedlichen Versuchsapparatur wiederholt, wobei die zuvor getroffenen Beobachtungen bestätigt werden. Die Bildung von C-H-Fragmenten im Bereich höherer Wellenzahlen wird ab  $360\text{-}510\text{ °C}$  beobachtet, wobei nach Freisetzungsbeginn ein Maximum bei  $385\text{ °C}$ , ein Minimum bei  $410\text{ °C}$  und ein zweites Maximum bei  $450\text{ °C}$  durchlaufen wird. Dieses zweistufigen Verhaltens durch den Einfluss der Flammschutzmittel ist aus Abschnitt 4.2.3 bekannt. Im Vergleich zu reinem PA 66GF findet der Abbau verfrüht statt, wird jedoch anschließend durch die Ausbildung einer schützenden *Char*-Schicht bis zum Durchlaufen des Minimums reduziert und steigt danach erneut durch Zersetzen der *Char*-Schicht an. Beim Vergleich der C-H Freisetzungskurven mit denen aus Abschnitt 4.2. zeigt sich, dass die Temperaturen der beiden Maxima im gleichen Bereich liegen. Die Bildung von  $\text{CO}_2$  wird zwischen  $355$  und  $400\text{ °C}$  mit einem Maximum bei  $383\text{ °C}$  beobachtet. Beim Vergleich des Integralverhältnisses des höchsten Maximums zwischen  $\text{CO}_2$  und C-H ( $I(\text{CO}_2):I(\text{C-H}) = 0,64$ ) kann erneut eindeutig eine deutliche Steigerung der  $\text{CO}_2$  Bildung und die Reduktion der C-H Bildung gezeigt werden. Diese stark ausgeprägte  $\text{CO}_2$  Bildung während der Hauptzersetzung steht im Übereinklang mit den zuvor getroffenen Beobachtungen für das



---

binäre System (Abschnitt 4.2.3). Die Bildung von C-H Fragmenten wird im Fingerprintbereich zwischen 355-495 °C beobachtet, wobei der zweistufige Verlauf ebenfalls durch das Vorhandensein eines Maximums bei 383 °C, eines Minimums bei 405 °C und eines weiteren Maximums bei 444 °C zu erkennen ist. In einem ähnlichen Bereich zwischen 370 und 470 °C, mit Maxima bei 385 °C und 440 °C sowie einem Minimum bei 413 °C kann die Ammoniakbildung detektiert werden. Bei der Betrachtung der Integralverhältnisse zwischen NH<sub>3</sub> und C-H-FP ( $I(\text{NH}_3):I(\text{C-H-FP}) = 1,20$ ) wird beim Vergleich zu PA 66GF deutlich, dass ein höherer Anteil an C-H Fragmenten gegenüber Ammoniak für PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) gebildet wird.

Das ternäre System mit DEPAL (PA\_136) zeigt erwartungsgemäß eine frühere Freisetzung von C-H Fragmenten im Temperaturbereich zwischen 305 und 530 °C. Insgesamt wird ein zweistufigen Verlauf mit Maxima bei 370 und 450 °C sowie einem dazwischenliegenden Minimum bei 400 °C beobachtet. Dabei findet die C-H Freisetzung über das breiteste Temperaturfenster aller Compounds statt. Die CO<sub>2</sub> Freisetzung wird zwischen 300 und 390 °C gemessen. Beim Vergleich der Werte der höchsten Maxima zwischen CO<sub>2</sub> und C-H ( $I(\text{CO}_2):I(\text{C-H}) = 0,39$ ) kann eine verhältnismäßig hohe C-H Freisetzung beobachtet werden. Dieser Wert ist beim Vergleich der flammgeschützten Formulierungen der höchste. Im Fingerprintbereich werden eine C-H-FP Freisetzung im Bereich von 350-495 °C gemessen, wobei ein leichtes vorgelagertes Abfallen der Basislinie zwischen 300 und 350 °C beobachtet wird. In Übereinstimmung mit dem Verlauf der C-H Freisetzung bei hohen Wellenzahlen zeigt sich ein zweistufiges Verhalten mit Maxima bei 370 °C und 445 °C sowie der geringsten Freisetzung bei etwa 400 °C. In einem ähnlichen Bereich von 345-470 °C und einem Maximum bei 370 °C kann die Ammoniakfreisetzung detektiert werden. Beim Vergleich der Integrale der höchsten Maxima zwischen NH<sub>3</sub> und C-H-FP ( $I(\text{NH}_3):I(\text{C-H-FP}) = 2,13$ ) wird ein höherer Anteil an Ammoniak gegenüber PA 66GF sowie PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) festgestellt.

Die Verwendung des ternären Systems mit DEPZn führt zu deutlich unterschiedlichen Ergebnissen als mit DEPAL. Insgesamt wird mit DEPZn eine höhere thermische Stabilität und eine C-H Freisetzung im Temperaturbereich von 350-540 °C mit einem zweistufigen Verlauf und Maxima bei 390 °C und 455 °C sowie einem Minimum bei 414 °C beobachtet. Dabei werden niedrigere Werte für das höchste Maximum im Vergleich zu der Verwendung von DEPAL erhalten. Der Wert des zweiten nachgelagerten Maximums ist jedoch von allen flammgeschützten Compounds am höchsten. Die Bildung von CO<sub>2</sub> wird im Temperaturbereich von 330-410 °C mit einem Maximum bei 380 °C detektiert. Beim Vergleich der Integralwerte der Maxima ( $I(\text{CO}_2):I(\text{C-H}) = 0,48$ ) zeigt sich hierbei ein deutlich höherer Anteil an CO<sub>2</sub> gegenüber C-H Fragmenten im Vergleich zur Verwendung von DEPAL. Im Fingerprintbereich wird die C-H-FP Freisetzung im Bereich zwischen 370 und 490 °C mit einem zweistufigen Verlauf und Maxima bei 390 °C und 455 °C sowie einem Minimum bei 410 °C gemessen. Dies deckt sich mit den Beobachtungen aus dem Bereich höherer Wellenzahlen. In einem ähnlichen Temperaturbereich zwischen 370 und 480 °C mit einem Maximum bei 386 °C wird die Bildung von Ammoniak detektiert.

Beim Vergleich der Integralwerte der Maxima zwischen  $\text{NH}_3$  und C-H-FP ( $I(\text{NH}_3):I(\text{C-H-FP}) = 2,56$ ) lässt sich mit DEPZn ein deutlich höherer Anteil an Ammoniak nachweisen. Im Vergleich zu allen anderen Formulierungen zeigt sich hierbei der höchste Anteil inerte Gase ( $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$ ) im Verhältnis zu brennbaren C-H Fragmenten unter inerten TGA-FTIR Bedingungen. Hieraus lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass die Verwendung dieses Systems im Rahmen dieser Versuchsreihe im Vergleich zu den anderen Systemen besonders in der frühen Brandentstehung am effektivsten durch Brenngasverdünnung und Reduktion der C-H Freisetzung wirkt.

#### 4.3.4 Cone-Calorimetrie der ternären Systeme aus Zn-DOPOx:MPP:DEPAI bzw. DEPZn

Mit Hilfe der Cone-Calorimetrie wird der Einfluss der Zugabe beider Diethylphosphinsäure-Salze DEPAI bzw. DEPZn in das System Zn-DOPOx:MPP auf die Brandparameter unter konstanter Wärmestrahlung untersucht. Neben dem Einfluss der DEP-Salze erfolgt der Vergleich mit höherem MPP-Anteil und unterschiedlichen Metall-P-Salz Verhältnissen. Für die Formulierungen mit hohem MPP-Anteil (14 %) werden, ähnlich wie bei der Char-Untersuchung mittels REM zur Identifikation des jeweiligen Beitrags der Metall-P-Salze in Kombination mit MPP, die Formulierungen aus 14 % MPP und jeweils 6 % eines Metall-P-Salzes (PA\_219-221) mittels Cone-Calorimetrie untersucht.

Zunächst wird der Einfluss der Zugabe in das System Zn-DOPOx:MPP bei 10 wt% MPP sowie je 5 wt% Zn-DOPOx und DEPAI (PA\_152) bzw. DEPZn (PA\_169) untersucht und mit dem binären System mit je 10 wt% Zn-DOPOx und MPP (PA\_87) verglichen. In Abbildung 43 ist je eine HRR-Kurve aus den jeweiligen Serien sowie der CO-Gehalt über den Bestrahlungszeitraum dargestellt.

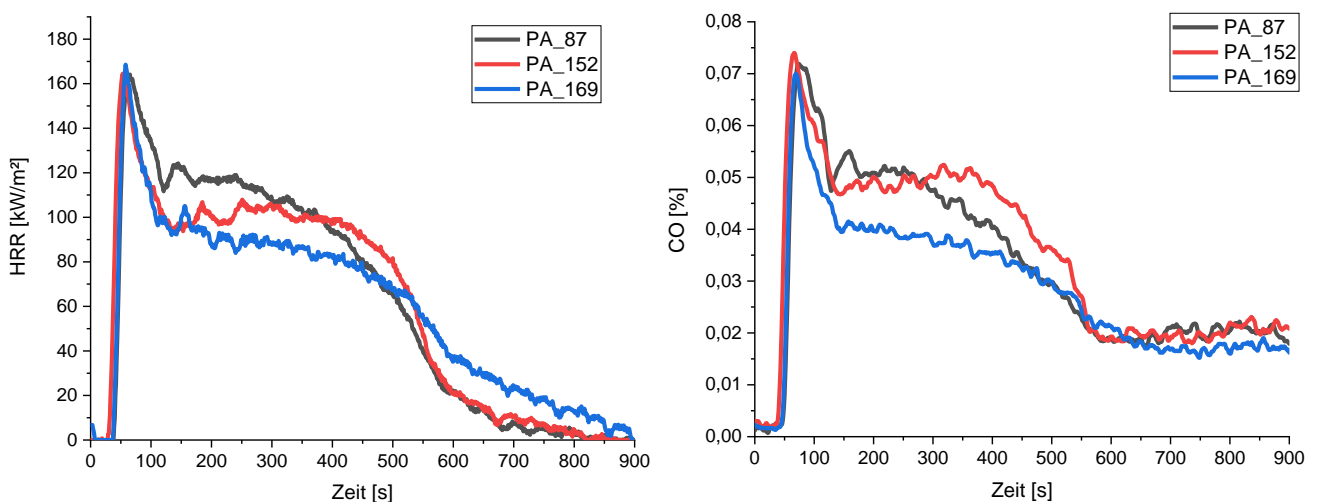


Abbildung 43: Ermittelte Wärmefreisetzungsrate und CO-Gehalt der Cone-Calorimetrie von PA\_87, PA\_152 und PA\_169 bei einer Wärmestrahlung von  $50 \text{ kWm}^{-2}$ .

Die entsprechenden Mittelwerte sowie die Standardabweichung der mittels Cone-Calorimetrie zugänglichen Parameter sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Tabelle 22: Zusammenfassung der wichtigsten Daten aus der *Cone*-Calorimetrie sowie Zusammensetzungen aus der Untersuchung des ternären Systems enthaltend Zn-DOPOx, MPP sowie DEPAl bzw. DEPZn bei einer Bestrahlung von 50 kWm<sup>-2</sup>.

Compound	PA_87	PA_152	PA_169
Flammschutzmittel	10 wt% Zn-DOPOx 10 wt% MPP	5 wt% DEPAl 10 wt% MPP 5 wt% Zn-DOPOx	5 wt% DEPZn 10 wt% MPP 5 wt% Zn-DOPOx
Cone Rückstand [%]	34,5 ± 0,9	34,6 ± 0,3	36,5 ± 0,6
Zeit bis Entzündung [s]	37 ± 4	31 ± 1	36 ± 1
Zeit bis Erlöschen [s]	730 ± 65	820 ± 14	920 ± 54
pHRR [kWm <sup>-2</sup> ]	162,4 ± 5,3	161,5 ± 4,1	172,3 ± 7,8
THR [MJm <sup>-2</sup> ]	54,5 ± 1,2	55,6 ± 0,6	55,0 ± 1,6
THR/TML [MJm <sup>-2</sup> g <sup>-1</sup> ]	1,80 ± 0,10	1,90 ± 0,01	1,92 ± 0,03
TSR [m <sup>2</sup> ]	1270 ± 250	1182 ± 72	1334 ± 68

In den Wärmefreisetzungskurven lässt sich ein deutlicher Unterschied zwischen allen drei untersuchten Formulierungen erkennen. Die drei Formulierungen zeigen einen steilen Anstieg der Wärmefreisetzungsrates ab dem Zeitpunkt der Entzündung bis zum *peak of heat release rate* (pHRR) bei etwa 60 s, wobei ein Verfestigen der Oberfläche und die Ausbildung der Schutzschicht stattfand. Dies führt zu dem danach stattfindenden Abfallen der Wärmefreisetzungsrates, wobei die DEP-Salz-haltigen Formulierungen (PA\_152 und PA\_169) bis etwa 135 s die effektivere Reduktion der Wärmefreisetzung gegenüber der binären Kombination (PA\_87) zeigen. Die Zeit bis zum Entzünden (TTI) ist für alle drei Formulierungen in einem sehr ähnlichen Bereich, wobei der DEPZn-haltige *Compound* (PA\_169) etwas später entzündete. Ab etwa 135 s kommt es bei der DEPAl-haltigen Formulierung (PA\_152) zu einem erneuten Anstieg durch ein Herausdrücken aus der Halterung um etwa 1 cm sowie einem teilweisen Ablösen der obersten Schutzschicht. Hierüber wird der Probenabstand verringert und erhöht aufgrund des Messprinzips die HRR. Gleiches Phänomen tritt wie zuvor diskutiert bei der binären und besonders stark bei der Stand der Technik Probe (PA\_83) auf.

Die DEPZn-haltige Formulierung (PA\_169) zeigt den insgesamt niedrigsten und flachsten HRR-Verlauf mit der insgesamt höchsten Zeit zum Erlöschen. Letzteres ist auf die erhöhte Stabilität des *Char* gegenüber der DEPAl-Variante zurückzuführen, was zuvor anhand der erhöhten Rückstandsmengen bis 600 °C in den TGA-Untersuchungen (Abbildung 37) gezeigt worden ist. Bei etwa 470 °C schneidet die HRR-Kurve die der binären Mischung und bei etwa 550 °C die der DEPAl-Variante. Im Falle der HRR-Kurve von PA\_152 kommt es aufgrund der niedrigeren Thermostabilität der Formulierung sowie des

---

*Char* zu einem insgesamt früheren Abfallen der HRR und Erlöschen gegenüber PA\_169 bei einer insgesamt gleichen *total heat release* (THR). Bei dem Vergleich der CO-Produktion beider Formulierungen, welche Hinweise auf das Eingreifen in die Gasphasenprozesse der Verbrennung liefert, zeigt sich ein deutlich erhöhter Anteil bei der Verwendung von DEPAL (PA\_152) gegenüber DEPZn (PA\_169). Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der in der Literatur<sup>[70]</sup> berichteten besonders hohen Gasphasenwirksamkeit von DEPAL. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass dieser CO-Wert durch das Ablösen der obersten Schicht beeinflusst werden kann, da das darunterliegende Material in der Sauerstoffzufuhr eingeschränkt ist und somit auch die vollständige Verbrennung.<sup>[214]</sup> Durch Korrelation mit den Ergebnissen aus dem UL-94 V-Test sowie den REM-Aufnahmen der *Char*-Schichten wird die zuvor aufgestellte Hypothese, dass DEPAL ein schnelles Verlöschen durch höhere Gasphasenwirksamkeit bewirkt jedoch eher bestätigt. Und dies trotz der geringeren *Char*-Stabilität und daraus resultierenden offenen *Char*-Struktur, wobei letzteres allerdings zu vermehrtem brennenden Tropfen gegenüber DEPZn führt. Dahingegen kann für DEPZn in diesem System gezeigt werden, dass insgesamt eine stabilere und stärker ausgeprägte Schutzschicht und somit stärkere Schutzwirkung innerhalb der Festphase resultiert. Gleichzeitig führt die Verwendung von DEPZn insgesamt zu der stärksten Reduktion der Wärmefreisetzung, woraus geschlossen werden kann, dass es sich hierbei um einen effektiven kombinierten Wirkmechanismus in sowohl Fest-, als auch Gasphase handelt.

Im nächsten Schritt erfolgt die Untersuchung des Einflusses der MPP-Erhöhung sowie der Verhältnisvariation zwischen den Metall-P-Salzen bei 14 % MPP. Zur Diskussion werden die beiden DEP-Salze dabei getrennt behandelt.

Für die Untersuchung der DEPAL-haltigen Variationen sind die Formulierungen mit den Compoundbezeichnungen PA\_208 (Zn-DOPOx:MPP:DEPAL = 1,5:14:4,5) sowie PA\_218 (Zn-DOPOx:MPP:DEPAL = 3:14:3) näher untersucht worden und werden mit den zuvor vorgestellten PA\_152 (Zn-DOPOx:MPP:DEPAL = 5:10:5) sowie der binären Kombination PA\_87 (Zn-DOPOx:MPP = 10:10) verglichen. In Abbildung 44 ist je eine repräsentative Wärmefreisetzungskurve sowie der CO-Gehalt dargestellt.

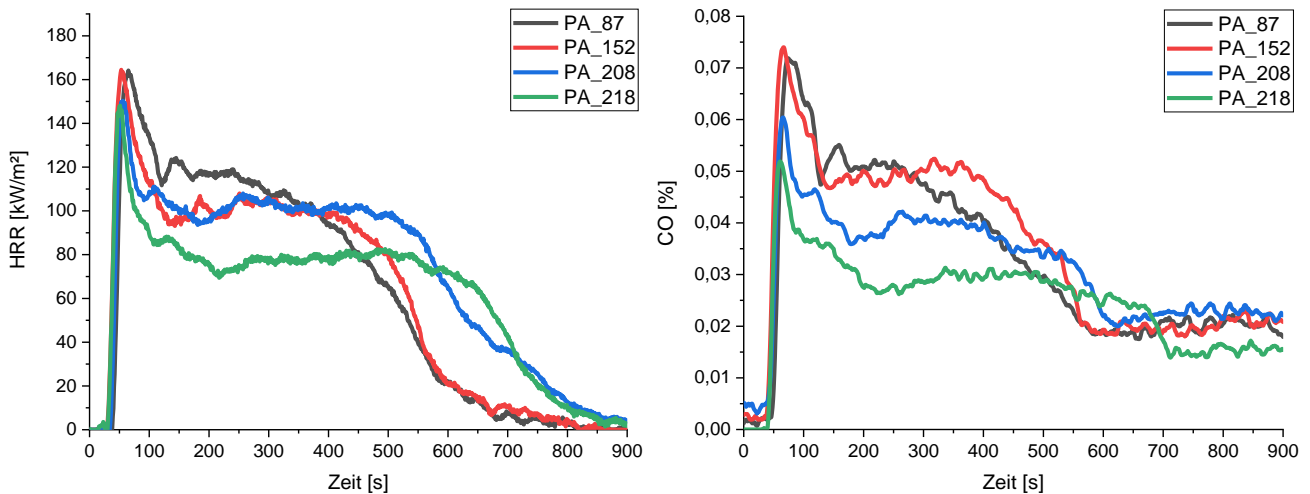


Abbildung 44: Ermittelte Wärmefreisetzungsrate und CO-Gehalt der *Cone*-Calorimetrie von PA\_87, PA\_152, PA\_208 und PA\_218 bei einer Wärmestrahlung von 50 kWm<sup>-2</sup>.

Die entsprechenden *Cone*-Parameter sowie Standardabweichungen sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

Tabelle 23: Zusammenfassung der wichtigsten Daten aus der *Cone*-Calorimetrie sowie Zusammensetzungen aus der Untersuchung der MPP-Erhöhung der DEPAI-haltigen Formulierungen bei einer Bestrahlung von 50 kWm<sup>-2</sup>.

Compound	PA_87	PA_152	PA_208	PA_218
Flammschutzmittel	10 wt% Zn-DOPOx 10 wt% MPP	5 wt% DEPAI 10 wt% MPP 5 wt% Zn-DOPOx	4,5 wt% DEPAI 14 wt% MPP 1,5 wt% Zn-DOPOx	3 wt% DEPAI 14 wt% MPP 3 wt% Zn-DOPOx
Cone Rückstand [%]	34,5 ± 0,9	34,6 ± 0,3	36,4 ± 1,1	37,2 ± 0,5
Zeit bis Entzündung [s]	37 ± 4	31 ± 1	31 ± 3	31 ± 2
Zeit bis Erlöschen [s]	730 ± 65	820 ± 14	815 ± 49	959 ± 24
pHRR [kWm <sup>-2</sup> ]	162,4 ± 5,3	161,5 ± 4,1	154,9 ± 6,7	148,6 ± 1,9
THR [MJm <sup>-2</sup> ]	54,5 ± 1,2	55,6 ± 0,6	64,5 ± 2,9	55,3 ± 1,6
THR/TML [MJm <sup>-2</sup> g <sup>-1</sup> ]	1,80 ± 0,05	1,90 ± 0,01	2,25 ± 0,05	1,94 ± 0,04
TSR [m <sup>2</sup> ]	1270 ± 250	1182 ± 72	1069 ± 50	1195 ± 148

Beim Vergleich der HRR Kurven zeigt sich durch Einführung des höheren MPP-Gehalts bei den Formulierungen PA\_208 und PA\_218 eine insgesamt längere Nachbrenndauer. Besonders im Falle der Formulierung mit höherem DEPAI-Gehalt (PA\_208) kommt es ab ca. 140 s zu einem vermehrten Hochdrücken und Ablösen der verkohlten Probenoberfläche (3-4 cm), weshalb ab etwa 200 s ein Anstieg in der HRR-Kurve gegenüber der Formulierung mit gleichen Teilen Zn-DOPOx und DEPAI (PA\_218) zu beobachten ist. Letztere zeigt die schnellste Abnahme der Wärmefreisetzung sowie den insgesamt

---

niedrigsten Verlauf über den Messzeitraum. Dieser Trend zwischen beiden Formulierungen deckt sich mit den UL-94 V Ergebnissen. Bei beiden Formulierungen ist die Erhöhung der Nachbrennzeit auf die erhöhte thermische Stabilität durch Steigerung des MPP-Anteils zurückzuführen und steht im Einklang mit den Beobachtungen aus den TGA-Untersuchungen. Dabei zeigte der Compound PA\_208 besonders im Bereich zwischen 380 und 640 °C eine erhöhte Stabilität und ein stärker ausgeprägtes mehrstufiges Abbauverhalten. Über die kleinen Plateaus während der Zersetzung kann die effektivere *Char*-Bildung im Brandszenario gegenüber PA\_152 beobachtet werden. Beim Vergleich der THR zeigt sich erneut, dass trotz der niedrigeren HRR der Formulierung PA\_218 gegenüber PA\_152 in etwa dieselbe Wärmemenge frei wird. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei der Bestrahlungsstärke von 50 kWm<sup>-2</sup> ein vollständiger Abbau der *Char*-Schicht stattfindet. Insgesamt kann durch die Reduktion der HRR-Kurve die Wirkung sowohl in der Festphase, durch Ausbildung einer stabileren *Char*-Schicht, als auch in der Gasphase, durch Reduktion der Wärmefreisetzungsrate, gezeigt werden. Bei Betrachtung der THR von PA\_208 wird mit Abstand der höchste Werte gemessen, wobei dies besonders auf die stärkste Verringerung des Abstands zwischen Probenoberfläche sowie Strahlenquelle zurückzuführen ist. Die Ursache für die hohen pHRR-Werte aller Proben liegt erneut daran, dass die Ausbildung der schützenden *Char*-Schicht erst nach der Entzündung stattfindet. Wie zuvor bei der Untersuchung des binären Systems diskutiert, kommt es hierdurch zu einem schlagartigen Anstieg durch Entflammung der blasenhaltigen Oberfläche. Im Vergleich wird jedoch bei PA\_218 ein etwas geringerer Anstieg sowie ein schnellerer Abfall der Wärmefreisetzungsrate beobachtet. Die Entzündung erfolgt für alle Proben mit DEPAL, MPP sowie Zn-DOPOx in einem sehr ähnlichen Bereich um etwa 31 s. Im Bezug auf den erhaltenen Rückstand nach der Probe zeigen die MPP-lastigen Proben eine um etwa 1-1,5 % erhöhte Rückstandsmenge gegenüber der Formulierung PA\_152. Für alle Proben ist die *total smoke release* (TSR) unter Berücksichtigung der Abweichungen in einem sehr ähnlichen Bereich.

Somit kann insgesamt geschlussgefolgert werden, dass die im UL-94 V Test beobachtete verbesserte flammschützende Wirkung der Formulierung PA\_218 durch mehrere mittels *Cone*-Calorimetrie messbaren Faktoren bestätigt werden kann. Einerseits kommt es durch die MPP-Erhöhung zu einer verbesserten Schutzwirkung mit erhöhter thermischer Stabilität zwischen 380 und 640 °C. Gleichzeitig wird eine schnellere sowie höhere Reduktion der Wärmefreisetzungsrate beobachtet. Dies bedeutet letztendlich, dass die thermische Rückkopplung und somit die Pyrolyse des darunterliegenden Materials reduziert wird. Darüber hinaus ist gezeigt worden, dass der leicht erhöhte Anteil an Zn-DOPOx bei PA\_218 gegenüber PA\_208 zur Erniedrigung der THR sowie zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit bei den *Cone*-Messungen geführt hat. Als Grund hierfür wird der *Char*-fördernde Effekt von Zn-DOPOx angesehen, was zu einer stärkeren Schutzwirkung in der kondensierten Phase führt und somit das darunterliegende Material schützt.

Im Falle der DEPZn-haltigen Variationen werden die Formulierungen mit den Compoundbezeichnungen PA\_207 (Zn-DOPOx:MPP:DEPZn = 1,5:14:4,5) sowie PA\_217 (Zn-DOPOx:MPP:DEPAI = 3:14:3) gemessen und mit den zuvor vorgestellten PA\_169 (Zn-DOPOx:MPP:DEPZn = 5:10:5) sowie der binären Kombination PA\_87 (Zn-DOPOx:MPP = 10:10) verglichen. In Abbildung 45 ist je eine repräsentative Wärmefreisetzungskurve sowie der CO-Gehalt dargestellt.

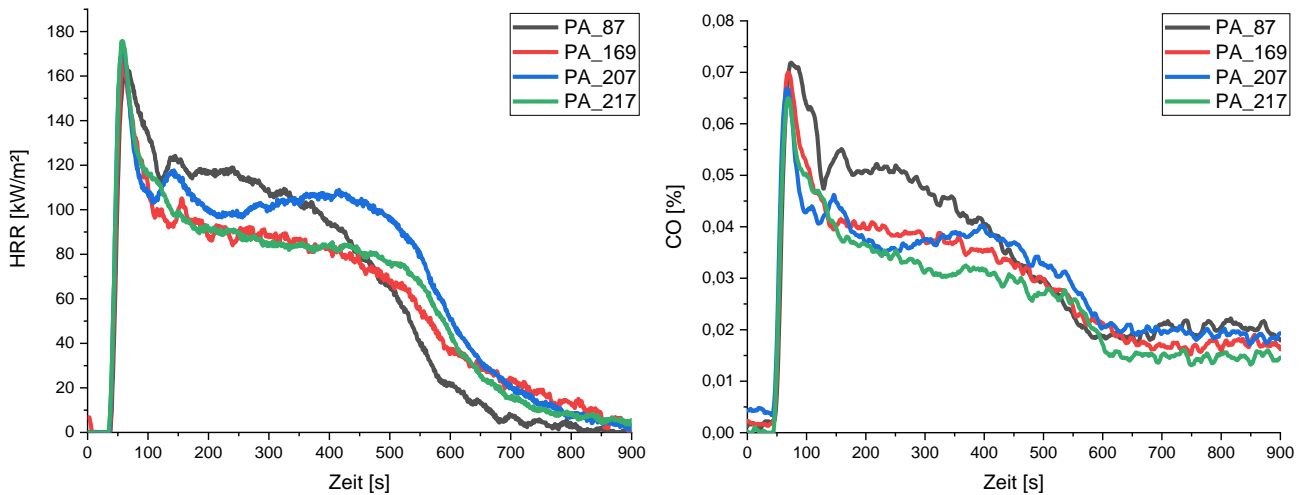


Abbildung 45: Ermittelte Wärmefreisetzungskurve und CO-Gehalt der *Cone*-Calorimetrie von PA\_87, PA\_169, PA\_207 und PA\_217 bei einer Wärmestrahlung von 50 kWm<sup>-2</sup>.

Die dazugehörigen *Cone*-Parameter sowie Standardabweichungen sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

Tabelle 24: Zusammenfassung der wichtigsten Daten aus der *Cone*-Calorimetrie sowie Zusammensetzungen aus der Untersuchung der MPP-Erhöhung der DEPZn-haltigen Formulierungen bei einer Bestrahlung von 50 kWm<sup>-2</sup>.

Compound	PA_87	PA_169	PA_207	PA_217
Flammschutzmittel	10% Zn-DOPOx 10% MPP	5 % DEPZn 10 % MPP 5 % Zn-DOPOx	4,5 % DEPZn 14 % MPP 1,5 % Zn-DOPOx	3 % DEPZn 14 % MPP 3 % Zn-DOPOx
Cone Rückstand [%]	34,5 ± 0,9	36,5 ± 0,6	36,8 ± 0,1	35,3 ± 0,5
Zeit bis Entzündung [s]	37 ± 4	36 ± 1	36 ± 1	34 ± 1
Zeit bis Erlöschen [s]	730 ± 65	920 ± 54	873 ± 5	864 ± 83
pHRR [kWm <sup>-2</sup> ]	162,4 ± 5,3	172,3 ± 7,8	176,2 ± 3,8	177,2 ± 5,4
THR [MJm <sup>-2</sup> ]	54,5 ± 1,2	55,0 ± 1,6	60,9 ± 3,6	53,6 ± 3,4
THR/TML [MJm <sup>-2</sup> g <sup>-1</sup> ]	1,80 ± 0,05	1,92 ± 0,03	2,13 ± 0,11	1,83 ± 0,10
TSR [m <sup>2</sup> ]	1270 ± 249	1334 ± 68	1061 ± 121	1207 ± 148

---

Beim Vergleich der Wärmefreisetzungskurven zeigt sich ein deutlich unterschiedliches Verhalten gegenüber den DEPAI-haltigen Varianten. Bei letzteren ist ein Zusammenhang zwischen der Nachbrenndauer und dem enthaltenen MPP-Gehalt erkennbar. Trotz der Unterschiede in den Wärmefreisetzungskurven zeigen die Formulierungen PA\_87 und PA\_152 mit 10 % MPP sowie PA\_208 und PA\_218 mit 14 % MPP sehr ähnliche Nachbrennzeiten. Unter Verwendung von DEPZn ist eine Abhängigkeit zum MPP-Gehalt somit nicht erkennbar. Mit DEPZn zeigen alle Formulierungen unabhängig vom MPP-Gehalt gegenüber der binären Kombination (PA\_87) leicht erhöhte, jedoch ähnliche Nachbrennzeiten bzw. Wärmefreisetzungsraten oberhalb von 650 s. Zur Probe PA\_207 ist anzumerken, dass ähnlich wie bei PA\_208 mit DEPAI ab etwa 200 s eine deutliche Verringerung des Probenabstands durch ein Ablösen stattfindet (2-3 cm) und hieraus die zwei nach dem pHRR nachgelagerten Maxima resultieren. Insgesamt resultiert durch das Auftreten dieses Phänomens bei allen Prüfkörpern der Serie eine deutlich höhere THR. Dieses Phänomen kann durch leichte Erhöhung des Zn-DOPOx Anteils (PA\_217) reduziert werden, wobei die Reproduzierbarkeit durch die Verbesserung der Schutzschicht bei insgesamt ähnlicher Reduktion der Wärmefreisetzungsraten erhöht wird. Bei der Betrachtung der Wärmefreisetzungskurven von PA\_169 sowie PA\_217 zeigt sich überraschenderweise ein nahezu deckungsgleicher Verlauf bis etwa 390 s. Zwischen 390 und 630 s werden für PA\_217 etwas höhere Werte erhalten und oberhalb von 630 s flacht die Kurve früher ab. Insgesamt ergeben sich für die Formulierungen PA\_87, PA\_169 sowie PA\_217 sehr ähnliche Werte. Bei allen Formulierungen zeigt sich, dass ein vollständiger Abbau der *Char*-Schicht sowie des darunterliegenden Materials stattgefunden hat. Aus den sehr ähnlichen Wärmefreisetzungskurven von PA\_169 sowie PA\_217 kann geschlussfolgert werden, dass die Reduktion des gasphasenaktiven DEPZn sowie die Erhöhung des inertgasfreisetzenden und *Char*-katalysierenden MPP in Summe zur ähnlichen Reduktion der Wärmefreisetzung führen. Aus den zuvor erhaltenen Erkenntnissen der UL-94 V-Tests sowie den REM-Aufnahmen von *Char*-Schichten gebrannter Prüfkörper wird geschlussfolgert, dass in Bezug auf die Entflammbarkeit und die Brennbarkeit die Erhöhung des MPP-Anteils eine deutliche Verbesserung mit insgesamt niedrigerem Anteil an DEPZn induziert. Hieraus ergibt sich, dass die Effektivität in Bezug auf den Flammschutz durch DEPZn in Kombination mit einem höheren MPP-Anteil gesteigert wird, woraus in Summe ein effektiverer Flammschutz bei niedrigerem DEPZn-Gehalt resultiert. Unter dem in der *Cone*-Calorimetrie untersuchten *forced flame scenario* wird durch die MPP-Erhöhung kein signifikanter Unterschied detektiert, da unter Berücksichtigung der Abweichungen alle *Cone*-Parameter in einem ähnlichen Bereich liegen. Die CO-Produktion aller ternären Formulierungen liegt in einem sehr ähnlichen Bereich und zeigt besonders in der ersten Hälfte der Messdauer deutlich niedrigere Anteile als beim Vergleichscompound mit der binären Kombination aus Zn-DOPOx und MPP (PA\_87). Nach der Betrachtung des Einflusses der MPP-Erhöhung ist zu den Beobachtungen während den Messungen anzumerken, dass alle Proben mit



dem hohen MPP-Gehalt vor Entzündung deutlich kleinere Blasen durch Zersetzung zeigen und nach Entzündung im Vergleich zu den Proben mit 10 % MPP schneller eine feste Schutzschicht ausbilden.

Im Folgenden erfolgt die Untersuchung der binären Kombination aus den jeweiligen Metall-P-Salzen und einem MPP-Gehalt von 14 %. Zum Vergleich wird eine Gegenüberstellung mit den ternären Kombinationen PA\_217 und PA\_218 vorgenommen, um einzelne Einflüsse der Salze bzw. Vorteile der Mischung hervorzuheben. Die dabei erhaltenen Wärmefreisetzungskurven sind in Abbildung 46 dargestellt und die dazugehörigen *Cone*-Parameter sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

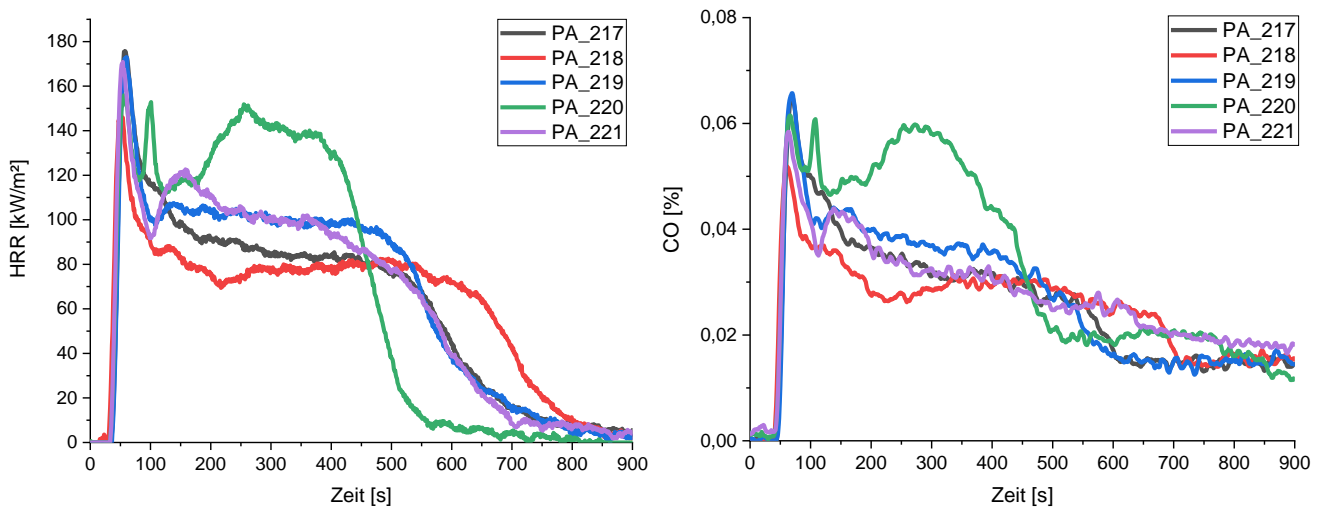


Abbildung 46: Ermittelte Wärmefreisetzungsrate und CO-Gehalt der *Cone*-Calorimetrie von PA\_217-221 bei einer Wärmestrahlung von 50 kWm<sup>-2</sup>.

Tabelle 25: Zusammenfassung der wichtigsten Daten aus der *Cone*-Calorimetrie sowie Zusammensetzungen aus der Untersuchung der Metall-P-Salze bei einem MPP-Gehalt von 14 % bei einer Bestrahlung von 50 kWm<sup>-2</sup>.

Compound	PA_217	PA_218	PA_219	PA_220	PA_221
<b>Flammschutzmittel</b>	<b>3 % DEPZn 14 % MPP 3 % Zn-DOPOx</b>	<b>3 % DEPAI 14 % MPP 3 % Zn-DOPOx</b>	<b>6 % DEPZn 14 % MPP</b>	<b>6 % DEPAI 14 % MPP</b>	<b>6 % Zn- DOPOx 14 % MPP</b>
<b>Cone Rückstand [%]</b>	35,3 ± 0,5	37,2 ± 0,5	35,8 ± 0,3	34,4 ± 0,2	35,7 ± 0,3
<b>Zeit bis Entzündung [s]</b>	34 ± 1	31 ± 2	35 ± 1	32 ± 1	31 ± 1
<b>Zeit bis Erlöschen [s]</b>	864 ± 83	959 ± 24	839 ± 25	673 ± 19	757 ± 67
<b>pHRR [kWm<sup>-2</sup>]</b>	177,2 ± 5,4	148,6 ± 1,9	172,0 ± 1,1	151,4 ± 4,1	175,9 ± 4,8
<b>THR [MJm<sup>-2</sup>]</b>	53,6 ± 3,4	55,3 ± 1,6	58,1 ± 1,2	59,9 ± 0,6	59,8 ± 1,7
<b>THR/TML [MJm<sup>-2</sup>g<sup>-1</sup>]</b>	1,83 ± 0,10	1,94 ± 0,04	2,01 ± 0,03	2,03 ± 0,02	2,03 ± 0,04
<b>TSR [m<sup>2</sup>]</b>	1207 ± 148	1195 ± 148	1099 ± 161	1175 ± 286	996 ± 63

---

Beim Vergleich der HRR-Kurven wird ein insgesamt sehr ähnlicher Verlauf der rein Zn-haltigen Proben (PA\_217, PA\_219, PA\_221) ab etwa 550 s erhalten. Im Gegensatz dazu zeigt gegenüber der binären Kombination mit DEPAL (PA\_220) die Zugabe von Zn-DOPOx (PA\_218) einen signifikanten Einfluss auf die Wärmefreisetzung sowie die Nachbrennzeit. Der Vorteil der Nutzung der ternären Kombination aus Zn-DOPOx:MPP:DEPZn wird erst bei Betrachtung der Wärmefreisetzungsraten im Bereich unterhalb von 550 s sowie der Beschreibung der während der Messung aufgetretenen phänomenologischen Merkmale deutlich. Bei der Formulierung mit DEPZn und MPP (PA\_219) wird besonders im Bereich zwischen 130 und 550 s eine höhere Wärmefreisetzungsraten sowie eine höhere THR beobachtet. Neben einer möglichen geringeren Wirkung in der Gasphase erfolgt ein stärkeres Aufschäumen bzw. Herausdrücken der Probe aus dem Halterahmen (PA\_219: ca. 1,5 cm) gegenüber der ternären Formulierung (PA\_217: ca. 6-8 mm). Dies äußert sich in dem kleinen Anstieg der HRR im Bereich von 110-135 s. Für die ternäre Formulierung führt das deutlich geringere Herausdrücken der Probe im Bereich von 80-122 s zu dem Ausbleiben eines zweiten Anstiegs und resultiert lediglich in einem reduzierten Abfallen der HRR. Insgesamt kommt es bei der ternären Kombination (PA\_217) zur Ausbildung einer stabilen Schicht, welche über den gesamten weiteren Messzeitraum nahezu unverändert in Bezug auf die Höhe blieb und eine effektivere Schutzwirkung zeigt. Dies ist über die insgesamt geringere THR sowie Wärmefreisetzungsraten zu erkennen. Unter alleiniger Verwendung von Zn-DOPOx mit MPP (PA\_221) wird nach dem pHRR ebenfalls ein erneuter Anstieg gemessen. Zwischen 100 und 160 s ist ein Herausdrücken von etwa 1 cm sowie ein Ablösen einer kleinen Fläche (etwa 1 cm ab Probenrand) zu beobachten, was in der Messung über den deutlichen HRR-Anstieg induziert. Im Anschluss kommt es zum Abfallen der Wärmefreisetzungsraten, wobei die Werte von PA\_219 und PA\_221 im Bereich von 230-380 s auf demselben Niveau liegen. Mit Zn-DOPOx (PA\_221) kommt es jedoch oberhalb von 380 s zu einem früheren Abflachen der Kurve gegenüber DEPZn (PA\_219). Aus der in der *Cone*-Calorimetrie gemessenen geringeren HRR, THR sowie der stabilen Schuttschicht ohne starke Abweichungen durch Herausdrücken oder Ablösen der Probenoberfläche sind die Vorteile der ternären Kombination aus Zn-DOPOx:MPP:DEPZn (3:14:3) weiter verdeutlicht worden.

Für die binäre Formulierung aus 6 % DEPAL und 14 % MPP (PA\_220) wird insgesamt die höchste HRR aller Formulierungen beobachtet. Ursache hierfür ist ein Ablösen der obersten *Char*-Schicht über nahezu die gesamte Fläche, was die besonders hohen HRR-Werte des ersten nachgelagerten Peaks hervorruft. Der zweite Anstieg ist auf die Entzündung des darunterliegenden Materials ab etwa 180 s zurückzuführen, weshalb diese hohe Wärmefreisetzungsraten bis 400 s beobachtet wird. Danach kommt es insgesamt zu einem verfrühten Abfallen der HRR-Kurve was jedoch darauf zurückzuführen ist, dass sämtliches darunterliegendes Material verbrannt ist. Dies lässt sich bei Betrachtung der THR erkennen. Die THR liegt für alle untersuchten binären Systeme in einem ähnlichen Bereich und zeigt, dass jegliches Material während der Messung bei  $50 \text{ kWm}^{-2}$  zersetzt wird. Beim Vergleich mit PA\_218, zeigt sich für

---

letzteren der insgesamt niedrigste HRR-Verlauf mit der längsten Nachbrennzeit. Die lange Nachbrennzeit wird dem Faktor der erhöhten thermischen Stabilität der *Char*-Schicht sowie der starken Reduktion der HRR zugeschrieben, wobei die thermische Rückkopplung reduziert und hierüber der Abbauprozess des *Char* verlangsamt wird. Über diese Beobachtungen kann gezeigt werden, dass die Zugabe von Zn-DOPOx einen positiven Einfluss auf die *Char*-Bildung sowie die Stabilität und Zusammenhalt zwischen oberster Schicht und dem darunterliegenden Material besitzt und hieraus eine Erhöhung der flammeschützenden Wirkung resultiert. Beim Vergleich der THR der ternären Systeme (PA\_217, PA\_218) zeigt sich, dass diese in einem ähnlichen Bereich liegen, wobei mit DEPZn etwas geringere Werte erhalten werden. Insgesamt können bei der THR der ternären Formulierungen (PA\_217, PA\_218) niedrigere Werte als für die binären Kombinationen (PA\_219-221) beobachtet werden. Die DEPZn-haltigen Formulierungen zeigen im Vergleich ein etwas späteres Entzünden und ein schnelleres Erlöschen. Ausnahme stellt hierbei die zuvor erwähnte Probe PA\_220 dar, wobei das schnelle Erlöschen auf einen vollständigen Abbau durch mangelnde Schutzwirkung der abgelösten *Char*-Schicht zurückzuführen ist. Bezüglich des Rückstands resultiert im Falle der ternären Systeme ein leicht erhöhter Wert unter Verwendung von DEPAl. Bei den binären Systemen zeigen die rein Zn-haltigen Formulierungen (PA\_219, PA\_221) nahezu gleiche Rückstandsmengen und für die DEPAl-haltige Formulierung wird der niedrigste Rückstand erhalten. Bezüglich der Rauchproduktion zeigen die binäre Kombination aus Zn-DOPOx mit MPP (PA\_221) und die DEPZn-Variante (PA\_219) die niedrigsten Werte, wobei die restlichen *Compounds* Werte in sehr ähnlichen Bereichen aufweisen. Insgesamt kann keine signifikante Änderung der Rauchproduktion durch die ternäre Kombination beobachtet werden. Bei Betrachtung der CO-Kurven zeigen sich keine signifikanten Auffälligkeiten bis auf die sehr hohen Werte durch das Ablösen und den unter der Schutzschicht stattfindenden Abbau bei PA\_220. Dadurch steht dem entflammten Material unter der Deckschicht nicht ausreichend Sauerstoff zur Verfügung um vollständig zu CO<sub>2</sub> zu verbrennen. Dieser Einfluss einer unzureichenden Ventilation bzw. Sauerstoffzufuhr und der damit verbundenen Erhöhung des CO-Gehalts ist in der Literatur<sup>[214]</sup> generell für die Cone Calorimetrie beschrieben.

#### **4.3.5 Zusammenfassung der unterschiedlichen Wirkung von DEPAl bzw. DEPZn sowie Einfluss des MPP-Gehalts im ternären System mit Zn-DOPOx:MPP**

Im Vergleich zum binären System mit je 10 % Zn-DOPOx und MPP führte die Substitution der Hälfte des Zn-DOPOx-Anteils durch DEPAl bzw. DEPZn zu deutlichen Veränderungen im thermischen Verhalten der Kunststoffformulierungen sowie dem jeweiligen Brandverhalten. In UL-94 V-Tests wurden, im Vergleich zu DEPAl, unter der Verwendung von DEPZn tendenziell kürzere Brandzeiten, späteres Abtropfen sowie insgesamt bessere Klassifizierungen erhalten. Im Rahmen der Untersuchungen wurden dabei signifikante Unterschiede zwischen beiden DEP-Salzen im ternären System mit Zn-DOPOx

---

und MPP in Bezug auf die Wirkweise in Gas- und Festphase gefunden, worüber die unterschiedliche Effektivität in der Gesamtwirkung des Flammsschutzes erklärt werden kann.

Aus der Verwendung von DEPAL resultierte insgesamt eine ausgeprägte Wirkung innerhalb der Gasphase mittels Flammenvergiftung, jedoch im Vergleich zu DEPZn eine schwächere Wirkung innerhalb der Festphase. Mittels REM wurde der Unterschied in der Schutzwirkung beider ternären Systeme nachgewiesen, wobei DEPZn eine kompaktere und stabilere *Char*-Schicht bildete aber ebenfalls besonders im Eckbereich offene Stellen zeigte. Der DEPAL-haltige Compound (PA\_152) besaß im UL-94 V-Brandscenario eine vermehrte Tendenz zum Entflammen der Baumwollwatte, was auf eine mangelhaft ausgeprägte und fragile Schutzschicht zurückzuführen war. Ebenfalls wurde ein verfrühtes Abtropfen während der Flammenphase beobachtet, was auf die fragile und offene *Char*-Morphologie zurückgeführt wurde. Die Ursache für das verfrühte Abtropfen sowie die offeneren *Char*-Morphologie mit DEPAL zeigte sich durch Analyse der thermischen Stabilität der *Compounds*. Durch TGA-Experimente wurde für die Formulierung mit DEPAL (PA\_152) gegenüber der Verwendung von DEPZn (PA\_154) ein um etwa 30 °C früherer Zersetzungspunkt sowie eine insgesamt zu niedrigeren Temperaturen verschobene Masseabnahme gezeigt. Zusätzlich wurde mit DEPAL nach der Hauptzersetzung im Bereich zwischen 500 und 750 °C eine niedrigere Rückstandsmenge beobachtet, was eine geringere Thermostabilität des *Char* verdeutlicht und die mangelhaft ausgeprägte Schutzschicht erklärt. Mit Hilfe der TGA gekoppelten FTIR-Analyse von gasförmigen PA 66-Abbauprodukten wurde unter inerten Bedingungen mit DEPAL (PA\_152) entsprechend eine frühere und gleichzeitig über einen breiteren Temperaturbereich stattfindende Freisetzung von C-H Fragmenten nachgewiesen. Im direkten Vergleich zur Verwendung von DEPZn kam es mit DEPAL zu einer erhöhten maximalen C-H Freisetzung sowie zu niedrigeren Integralverhältnissen von Schwingungen inerten Gase (CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub>) zu C-H und somit zu weniger Brennstoffverdünnung in der Gasphase. Gleichzeitig führte die geringere thermische Stabilität mit DEPAL in der *Cone*-Calorimetrie zu einem früheren Erlöschen, wobei aufgrund der mangelhaften Schutzwirkung in der kondensierten Phase eine vollständige Verkohlung des Prüfkörpers und insgesamt höhere Wärmefreisetzungsraten als mit DEPZn beobachtet wurden.

Durch die Erhöhung des MPP-Anteils von 10 % auf 14 % konnten, wie in Abschnitt 4.1.2 gezeigt, die UL-94 V-Brandergebnisse verbessert werden. Bei der Untersuchung der thermischen Stabilität wurde am Beispiel der *Compounds* mit den Verhältnissen Zn-DOPOx:MPP:DEP-Salz = 1,5:14:4,5 gezeigt, dass für DEPAL und DEPZn unterschiedlich stark ausgeprägte Änderungen im Abbauverhalten stattfinden. Unter Verwendung von DEPAL (PA\_208) wird eine zusätzliche Abbaustufe bei etwa 380-470 °C sowie höhere Rückstandsmengen zwischen 470 und 640 °C gegenüber PA\_152 (DEPAL:MPP:Zn-DOPOx = 1:2:1) beobachtet. Mit DEPZn (PA\_207) zeigten sich weniger stark ausgeprägte Änderungen während der Hauptzersetzungsstufe gegenüber PA\_154 (DEPAL:MPP:Zn-DOPOx = 1:2:1). Im Bereich zwischen 370

---

und 405 °C wurde ein schnellerer Abbau detektiert und zwischen 470 und 640 °C wurden deutlich höhere Rückstandsmengen erhalten. Dabei konnte für den Zersetzungspunkt keine Abhängigkeit vom MPP-Gehalt beobachtet werden, lediglich von dem jeweils verwendeten DEP-Salz.

Aus der Untersuchung der *Char*-Morphologien von gebrannten UL-94 V-Prüfkörpern ließ sich ein signifikanter Unterschied zwischen DEPAI und DEPZn in Bezug auf die Schutzwirkung in der Festphase nachweisen. Mit DEPAI (PA\_208) zeigte sich, aufgrund der niedrigeren Thermostabilität, eine nahezu komplett zersetzte Oberfläche der Prüfkörper mit sichtbaren Glasfasern im Eckbereich. Diese offene Struktur erleichtert die im UL-94 V-Test beobachtete Entflammung der Baumwollwatte. Unter Verwendung von DEPZn (PA\_207) wurde eine deutlich kontinuierlicher ausgeprägte *Char*-Schicht beobachtet, was eine deutlich stärkere Schutzwirkung innerhalb der kondensierten Phase bewirkt. Durch die Untersuchung der unterschiedlichen *Char*-Morphologien der jeweils einzelnen Metall-P-Salze (6 %) mit dem höheren MPP-Gehalt (14 %) wurde der Unterschied zwischen DEPAI (PA\_220) und DEPZn (PA\_219) ebenfalls deutlich beobachtet. Im Vergleich mit den ternären Systemen (PA\_207 und PA\_208) werden jedoch leicht vermehrt offene Stellen verzeichnet. Die binäre Kombination mit Zn-DOPOx (PA\_221) zeigt zwar eine geschlossene Deckschicht, jedoch insgesamt unzureichende Brandeigenschaften. Über diese Beobachtungen bezüglich der *Char*-Morphologien und dem Vergleich mit den ternären Systemen wird deutlich, dass die Zugabe geringer Mengen Zn-DOPOx einen *Char*-katalysierende Effekt in der ternären Mischung bewirkt und die ausgeprägte Gasphasenaktivität der DEP-Salze zu einem effektiven Gesamtmechanismus führt. Dabei besitzt DEPZn durch die verbesserte Schutzwirkung in der kondensierten Phase deutliche Vorteile im Brandszenario.

Im Rahmen der *Cone*-Calorimetrie wurde für die höheren MPP-Gehalte gezeigt, dass mit DEPAI eine signifikante Verlängerung der Brenndauer gegenüber PA\_152 zu beobachten war. Hierfür konnte die deutliche Erhöhung der thermischen Stabilität in der früheren Zersetzungshase (370-405 °C) durch Erhöhung des MPP-Gehalts als Ursache identifiziert werden. Im Gegensatz dazu kam es bei der Verwendung von DEPZn sogar zu einem etwas früheren Verlöschen der Formulierungen mit höherem MPP-Anteil. Unter Verwendung von DEPZn wurde in den TGA-Untersuchungen gezeigt, dass lediglich im Bereich oberhalb von 470 °C eine Steigerung der Rückstandsmenge durch die MPP Erhöhung resultierte und deshalb der Unterschied in der *Cone*-Calorimetrie geringer ausgeprägt war als für DEPAI. Bei der Variation der Verhältnisse im ternären System zwischen Zn-DOPOx:MPP:DEP-Salz = 1,5:14:4,5 bzw. 3:14:3 zeigte sich sowohl für DEPAI, als auch für DEPZn in beiden Brandtests (UL-94 V, *Cone*-Calorimetrie) ein Vorteil bei der Verwendung höherer Anteile Zn-DOPOx (3 %). In der *Cone*-Calorimetrie wurden insgesamt niedrigere Wärmefreisetzungsraten und eine höhere Reproduzierbarkeit durch weniger häufigeres Ablösen der *Char*-Schicht beobachtet. In Summe wurde dabei mit etwas geringeren Gehalt der DEP-Salze eine hohe Effektivität in der flammschützenden Wirkung erzielt. Durch den direkten Vergleich der ternären Mischungen (PA\_217-218) mit den binären Formulierungen (PA\_219-

---

221) konnte der Vorteil innerhalb der *Cone*-Calorimetrie verdeutlicht werden, wobei niedrigere Wärmefreisetzungsraten sowie Gesamtwärmefreisetzung resultierten. Hierüber konnte die stabilisierende Wirkung von Zn-DOPOx auf die resultierende *Char*-Schicht nachgewiesen werden.

Insgesamt lässt für den Vergleich zwischen beiden DEP-Salzen in Kombination mit Zn-DOPOx:MPP schlussfolgern, dass die Verwendung von DEPZn zu einer höheren flamm-schützenden Wirkung führt. Ursache hierfür liegt in den jeweils unterschiedlich stark ausgeprägten Beiträgen der jeweiligen Wirkmechanismen in Fest- und Gasphase zwischen DEPAL und DEPZn. Unter Verwendung von DEPZn wurde, besonders bei einem MPP-Anteil von 14 %, anhand der *Char*-Morphologien und Thermostabilität eine deutlich verbesserte Schutzwirkung innerhalb der Festphase beobachtet. Gleichzeitig ließ sich in der Gasphase eine stärkere Wirkung mittels Brennstoffverdünnung sowie die Wirkung mittels Radikalfängern durch ein schnelles Erlöschen in UL-94 V Tests sowie den *Cone*-Ergebnissen nachweisen. In Summe führen diese Vorteile in den einzelnen Wirkmechanismen unter Verwendung von DEPZn zu einer effektiveren Gesamtwirkung im Vergleich zu DEPAL.

---

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

---

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Zn-DOPOx als Flammenschutzmittel für glasfaserverstärktes PA 66 im Hinblick auf die zugrundeliegende Wirkweise bei alleiniger Verwendung sowie in Kombination mit weiteren Flammenschutzmitteln untersucht.

Für die alleinige Verwendung von Zn-DOPOx konnte gezeigt werden, dass aufgrund der sehr hohen Thermostabilität ( $>500\text{ °C}$ ) eine insgesamt unzureichende Flammenschutzwirkung vorliegt. Mittels REM Untersuchungen von Charschichten konnte jedoch nachgewiesen werden, dass Zn-DOPOx sowohl alleine, als auch in kombinierten Systemen, wie Zn-DOPOx:MPP und Zn-DOPOx:MPP:DEPAL bzw. DEPZn, eine katalysierende Wirkung auf die Ausbildung einer *Char*-Schicht besitzt.

Im Zuge dieser Untersuchungen konnte für die Kombination von Zn-DOPOx mit Melaminpolyphosphat (MPP) eine deutliche Verbesserung in den Brandeigenschaften und somit ein ausgeprägter Synergismus beobachtet werden. Über TGA-DTA-MS-FTIR Analysen wurde für die binäre Kombination, anhand einer signifikanten Änderung im Abbauverhalten gegenüber den Einzelkomponenten, eine deutliche Wechselwirkung zwischen den Komponenten nachgewiesen. Hieraus resultiert eine insgesamt früher stattfindende thermische Zersetzung der Mischung und letztendlich eine höhere Wirksamkeit der jeweiligen Komponenten im *Compound*. Durch nähere Betrachtung von TGA-Rückständen nach der Hauptzersetzung mittels ATR-FTIR sowie der Untersuchung von gasförmigen Abbauprodukten mittels TGA-DTA-MS-FTIR konnten die Unterschiede für Zn-DOPOx:MPP (1:1) im Vergleich zu den Einzelkomponenten aufgeklärt werden. In Bezug auf die Zersetzung der Zn-DOPOx-Komponente wurden für DOPO(x)-Strukturen typische Abbauprodukte, wie bspw. Diphenyl, bei früheren Temperaturen freigesetzt. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass die im Zn-DOPOx enthaltene Phosphor-Komponente früher eine flammeschützende Wirkung ausüben kann. Gleichzeitig wurde für die Zersetzung der MPP-Komponente in der Mischung eine deutlich weniger stark ausgeprägte Kondensation zu höheren Triazinen gegenüber reinem MPP beobachtet. Hieraus resultiert bezogen auf den Gewichtsanteil von MPP in der Mischung ( $w_{\text{MPP}} = 0,5$ ) eine erhöhte Effektivität in der Gasphasenwirkung mittels Brennstoffverdünnung. Im *Compound* (PA\_243) mit Zn-DOPOx:MPP (1:1) wurde unter inerten Bedingungen mittels TGA-DTA-FTIR eine hohe Freisetzung von inerten Gasen ( $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$ ) sowie eine verringerte Bildung von brennbaren Abbauprodukten (nachgewiesen über C-H Schwingungen) gegenüber der Verwendung der einzelnen Komponenten gezeigt. Anhand dieser Beobachtungen wurde die Wirkung mittels Brennstoffverdünnung eindeutig nachgewiesen. Zusätzlich wurde für Zn-DOPOx:MPP (1:1) in den DDTA-Kurven die Wirkung über Wärmeentzug in der kondensierten Phase nachgewiesen, was auf die MPP-Komponente zurückzuführen ist. Dabei wurden für PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) trotz des geringeren MPP-Gehalts (10,95 wt%) gegenüber PA\_MPP (21,9 wt%) vergleichbare maximale DDTA-Werte und Kurvenverläufe erhalten, was eine gesteigerte Effektivität der MPP-Komponente in Bezug auf den Gehalt verdeutlicht. Über die Untersuchung von

---

*Char*-Morphologien gebrannter UL-94 V Prüfkörper konnte mit MPP, entsprechend der bekannten Fähigkeit zur *Char*-Katalyse<sup>[46]</sup>, eine großflächig deckende, jedoch brüchige Schutzschicht beobachtet werden. Die Verwendung von Zn-DOPOx führte trotz der unzureichenden Selbstverlöschung im UL-94 V-Test zu einer deckenden *Char*-Schicht in gebrannten Prüfkörpern. Die Tendenz zur *Char*-Katalyse durch Zugabe von Zn-DOPOx zeigte sich darüber hinaus auch in den ternären Systemen mit MPP und DEPAL bzw. DEPZn. Im Gegensatz zu den Einzelkomponenten wurde bei der *Char*-Morphologie mit Zn-DOPOx:MPP (1:1) eine kompakte, jedoch mit großen Öffnungen versehene Schutzschicht beobachtet, woraus vereinfacht Brennstoff freigesetzt werden kann. Aus dieser offenen Struktur konnte geschlussfolgert werden, dass die erhöhte Flammenschutzwirkung aus der Kombination von Zn-DOPOx und MPP auf keinen Beitrag durch verbessertes *Charring* enthält. In der *Cone*-Kalorimetrie konnte über die verringerte Wärmefreisetzungsrate (HRR) sowie dem signifikant gesteigerten CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnis gegenüber PA\_MPP eine Gasphasenwirkung durch Eingriff in die Radikalreaktionen mittels Freisetzung von aktiven P-Spezies gezeigt werden. Diese These für PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) wurde gestützt von dem, im Vergleich zu PA\_Zn-DOPOx und PA\_MPP, niedrigen P-Gehalt (REM-EDX) in der *Char*-Schicht gebrannter UL-94 V Prüfkörper. Insgesamt ergibt sich aus der Korrelation der Einzelbeiträge, dass die mangelhafte Wirkung mittels *Charring* für Zn-DOPOx:MPP (1:1) durch die Gasphasenwirkung mittels Brennstoffverdünnung und Eingriff in die Gasphasenprozesse, sowie Wärmeentzug in der Festphase kompensiert wird und ein insgesamt effizienterer Flammenschutz gegenüber der Verwendung der Einzelkomponenten resultiert. Hierüber gelang es im Rahmen dieser Arbeit die Ursachen für den beobachteten synergistischen Effekt zwischen Zn-DOPOx und MPP aufzudecken, was zusätzlich im Rahmen einer wissenschaftlichen Publikation veröffentlicht wurde.<sup>[151]</sup>

Auf Basis dieses ausgeprägten Synergismus wurde das System aus Zn-DOPOx und MPP als Ausgangspunkt für die weiteren Untersuchungen verwendet. Mit dem Ziel einer V-0-Klassifizierung für beide Prüfkörperdicken (0,8 und 1,6 mm) wurde ein Flammenschutzmittelgehalt von 21,9 wt% für PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) (PA\_89/243) als Untergrenze identifiziert. Im Vergleich zum Referenzsystem (20 wt% Exolit® OP1312 – PA\_83) wurde ein deutlich höherer Flammenschutzmittelgehalt benötigt. Durch die die Zugabe weiterer Metall-P-Salze, nämlich DEPAL bzw. DEPZn, und Nutzung der in der Literatur<sup>[46,70]</sup> bekannten Gasphasenaktivität beider Stoffe, gelang es die Gesamteffektivität des Systems mit der Kombination aus Zn-DOPOx und MPP zu steigern und die Menge an Flammenschutzmittelgehalt zum Erreichen einer V-0-Klassifizierung (0,8 mm) zu reduzieren.

Mit dem übergeordneten Ziel eines möglichst geringen Anteils der DEP-Salze zu verwenden, gelang es über die Anpassung der jeweiligen Verhältnisse, ein geeignetes System mit einem vergleichsweise geringen Anteil an DEP-Salz (Zn-DOPOx:MPP:DEPZn = 3:14:3 für PA\_217) zu erhalten. Dieses System erzielte in beiden Prüfkörperdicken eine V-0-Klassifizierung bei einem Gesamtgehalt von 20 % und zeigte



---

sehr kurze Brandzeiten. Ähnlich zu den Untersuchungen von Braun et. al.<sup>[70]</sup> zum Unterschied zwischen DEPAL und DEPZn in Kombination mit Melamincyanurat in glasfaserverstärktem PBT, konnte eine unterschiedliche Effektivität zwischen beiden Salzen beobachtet werden. Im Falle der untersuchten Kombination mit Zn-DOPOx und MPP in PA 66GF zeigte DEPZn eine effektivere Wirkung gegenüber DEPAL im resultierenden Flammenschutz.

Durch die Analyse der thermischen Stabilität von ternären Formulierungen aus Zn-DOPOx:MPP:DEP-Salz konnte gezeigt werden, dass diese mit DEPAL einen deutlich früheren Zersetzungsbeginn (um ca. 30 °C) sowie niedrigere Rückstandsmengen (bis ca. 640 °C) als die DEPZn Analoga besitzen. Im Zuge der Erhöhung des MPP-Anteils wurde mit DEPAL und MPP eine deutlich stärkere Änderung im Verlauf der thermischen Zersetzung gegenüber der Verwendung von DEPZn beobachtet. Zusätzlich wurde die Freisetzung von gasförmigen PA 66 Abbauprodukten unter inerten Bedingungen mittels TGA-FTIR von Compounds mit ternären Mischungen (Zn-DOPOx:MPP:DEPAL = 1:2:1 (PA\_152), Zn-DOPOx:MPP:DEPZn = 1:2:1 (PA\_169)) mit denen von reinem PA 66 GF sowie der binären Mischung (Zn-DOPOx:MPP = 1:1 (PA\_89) verglichen. Gegenüber reinem PA 66GF zeigte sich für alle flammgeschützten Formulierungen eine frühere Hauptfreisetzung von brennbaren C-H Fragmenten, sowie eine stark vermehrte Bildung von inerten Gasen (CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>). Darüber hinaus änderte sich das Freisetzungsverhalten von einem einstufigen Verlauf zu einem zweistufigen Verlauf, wobei die Abnahme zwischen beiden Stufen auf das durch die Flammenschutzmittel induzierte *Charring* zurückzuführen ist. Insgesamt führte dies zu einer verringerten Freisetzung in der frühen Zersetzungsphase und abhängig von der Inertgasfreisetzung zu einer geringeren Brennbarkeit der Gasmischung. Für den Vergleich zwischen DEPAL und DEPZn konnte gezeigt werden, dass mit DEPAL aufgrund der niedrigeren thermischen Stabilität früher und über ein breiteres Temperaturfenster C-H Fragmente freigesetzt werden und im Verhältnis weniger Inertgase entstehen. Hieraus resultiert eine höhere Brennbarkeit der Gasmischung und insgesamt eine geringere Gasphasenwirksamkeit über Brennstoffverdünnung. Bezüglich der Wirkung in der Festphase waren aufgrund der geringeren thermischen Stabilität und des schnelleren Abbaus mit DEPAL in den REM Aufnahmen von gebrannten UL-94 V-Prüfkörpern deutlich stärker zersetzte Randbereiche sowie offenliegende Glasfasern zu erkennen. Dahingegen zeigte DEPZn besonders nach der Erhöhung des MPP-Anteils eine deutlich stärker ausgeprägte, kompakte *Char*-Schicht, welche die stärkere Schutzwirkung in der Festphase gegenüber DEPAL verdeutlichte. Dabei wird ähnlich wie aus Untersuchungen zu in der Literatur<sup>[45,46,139,143,174]</sup> bekannten Metall-P-Salzen für PA 66GF angenommen, dass in der Schutzschicht die jeweiligen Metallphosphate entstehen und zur Stabilität beitragen. Aus der Literatur<sup>[217]</sup> ist zur Bildung von Phosphatgläsern bekannt, dass Zn-Phosphat gegenüber Al-Phosphat aufgrund der niedrigeren Bildungsenergie eine höhere Tendenz zur Entstehung höhermolekularer Phosphatstrukturen besitzt. Dies wird zusätzlich zur höheren thermischen Stabilität der DEPZn-haltigen Compounds gegenüber

---

DEPAL als ein weiterer Faktor zur Ausbildung der ausgeprägteren Schutzschicht angesehen. Über den Vergleich von *Char*-Morphologien mit den jeweiligen Metall-P-Salzen (je 6 %) bei hohem MPP Gehalt (14 %) gelang es für die ternären Systeme die Funktion von Zn-DOPOx zur *Char*-Katalyse und somit zur Erhöhung der Wirkweise in der Festphase zu unterstreichen. Die Aufklärung der genauen Ursache für die verbesserte *Char*-Bildung mit DEPZn und die Identifikation der entstehenden Spezies stellt einen interessanten Ansatzpunkt für zukünftige Forschungsarbeiten dar. Über die Verringerung der Wärmefreisetzungsrate in der *Cone*-Calorimetrie konnte für die ternären Systeme gegenüber der binären Kombination die Erhöhung der Gasphasenaktivität durch Nutzung beider DEP-Salze nachgewiesen werden. Dabei zeigte die Erhöhung des MPP-Anteils (von 10 % auf 14 %) lediglich für DEPAL eine signifikante Änderung im Brandverhalten. Hierbei kam es aufgrund der stärkeren Erhöhung der thermischen Stabilität in der früheren Zersetzungsphase gegenüber DEPZn zu einer deutlich längeren Brandphase. Unter Verwendung von DEPZn führte die Verhältnisvariation von Zn-DOPOx:MPP:DEPZn = 1:2:1 (PA\_169) zu 3:14:3 (PA\_217) zu einer sehr ähnlichen Wärmefreisetzung und zeigte in diesem Brandszenario keinen signifikanten Vorteil. Jedoch konnte hierüber gezeigt werden, dass die Verringerung des DEPZn-Anteils keine signifikante Einbußen in der Gasphasenaktivität bewirkt, da in Summe die Kombination aus Festphasenwirksamkeit, Brennstoffverdünnung sowie Freisetzung von P-Spezies eine hohe Effektivität zeigte.

Über die Verknüpfung aller Erkenntnisse zum ternären System konnte der Ursprung für die im UL-94 V-Test beobachtete gesteigerte Wirkung unter der Zugabe von DEPZn gegenüber DEPAL sowie im Vergleich zur binären Mischung Zn-DOPOx:MPP (1:1) aufgeklärt werden. Gegenüber dem binären System führt die Zugabe der DEP-Salze zu einer messbaren Erhöhung der Gasphasenaktivität und hierüber zu verbesserten Brandeigenschaften, wie geringeren Nachbrandzeiten und Wärmefreisetzungen. Durch Nutzung der Gasphasenwirksamkeit der DEP-Salze in Kombination mit den Wirkweisen von Zn-DOPOx:MPP (1:1) war es möglich den nötigen Gesamtgehalt für ausgewählte Formulierungen (PA\_217) zum Erreichen einer V-0 Klassifizierung (0,8 mm) auf 20 % zu erniedrigen. Die Verwendung von DEPZn ermöglichte die Entwicklung eines effizienten Flammenschutzmittelsystems, wobei hinsichtlich der Wirkweise eine Kombination aus Gas- und Festphasenwirkungen nachgewiesen werden konnte. Gegenüber der Verwendung von DEPAL zeigt dieses System eine höhere thermische Stabilität und hierüber in Bezug auf die *Char*-Morphologie signifikante Vorteile, was innerhalb der Festphase in einer erhöhten Wirksamkeit resultiert. Gleichzeitig entsteht während der Zersetzung eine weniger entflammbare Gasmischung und es konnte durch die *Cone*-Calorimetrie gezeigt werden, dass eine hohe Gasphasenaktivität vorliegt. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass aus der Verwendung von DEPZn gegenüber DEPAL ein insgesamt effektiveres Gesamtpaket aus den einzelnen Wirkweisen in der Gas- und Festphase resultiert.

---

Ergänzend zu den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen gibt es weitere Ansatzpunkte für zukünftige Forschungsarbeiten zum besseren Verständnis dieses Systems. Zum Einen wäre eine Identifikation der freigesetzten P-Spezies zur genaueren Beurteilung der Gasphasenaktivität aus dem binären sowie den ternären Systemen mittels TDMS oder Pyrolyse GC-MS interessant. Außerdem wäre zuvor erwähnt die Untersuchung der entstehenden Phosphatspezies im Rückstand bzw. *Char* mittels  $^{31}\text{P}$ -MAS NMR von Interesse. Dabei steht besonders die Untersuchung der jeweiligen Metalleinflüsse (Al vs. Zn) im Fokus, um aufzuklären inwiefern es zu Unterschieden in möglichen Ionenaustauschreaktionen oder Quervernetzungsreaktionen sowie den gebildeten Metall-Phosphatstrukturen innerhalb der *Char*-Schicht kommt. Durch die bessere Kenntnis des Metall-Einflusses der jeweiligen Metall-P-Salze in Kombination mit MPP, ließen sich womöglich Ansätze für potentielle Optimierungen dieses Systems ableiten, da im Rahmen dieser Arbeit bereits durch geeignete Co-Flammschutzmittel die Möglichkeit zur Effizienzsteigerung der Zn-DOPOx-Komponente gezeigt werden konnte.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Verwendete Chemikalien und Materialien

Die im Rahmen dieser Arbeit zur Extrusion eingesetzten Additive, Polymere sowie Glasfasern wurden von den jeweiligen Herstellerfirmen bezogen. Die Bezeichnungen dieser Stoffe sind zusammen mit den Herstellerfirmen in Tabelle 26 zusammengefasst.

Tabelle 26: Übersicht der verwendeten Polymere, Glasfasern sowie Additive inklusive Hersteller und Herstellerbezeichnung.

Typ	Material	Hersteller	Herstellerbezeichnung
Polymer	PA 66	BASF SE	Ultrad® A3K
Glasfasern	GF für PA	Lanxess Deutschland GmbH	CS 7928
Stabilisatoren	Prozessstabilisator	BASF SE	Irgafos® 168
	Prozessstabilisator	BASF SE	Irganox® 1098
Gleitmittel	Calciumstearat	Baerlocher GmbH	Caesit SW
Additiv	Zn-DOPOx Polymer	Metadynea Austria GmbH	DOPO Zink Polymer S20
	DEPAI	Clariant Plastics & Coatings GmbH	Exolit® OP 1230
	DEPZn	Clariant Plastics & Coatings GmbH	Exolit® OP 950
	Synergistische Mischung mit DEPAI	Clariant Plastics & Coatings GmbH	Exolit® OP 1312
	Melaminpolyphosphat	Budenheim Ibérica S.L.U.	Budit® 342
	Melaminpolyphosphat	Budenheim Ibérica S.L.U.	Budit® 341
	Melem	Delamin Ltd	Delacal® NFR
	MCA® Triazin HF	MCA Technologies GmbH	MCA® Triazin HF
	Charmor PP100	Perstorp Holding AB	Charmor™ PP100
	Dipentaerythritol	Sigma-Aldrich	Dipentaerythritol for synthesis
	Na-Phosphonat	L. Brüggemann GmbH & Co. KG	Bruggolen® H10

## 6.2 Verarbeitungsmethoden

### 6.2.1 Herstellung von glasfaserverstärkter PA 66 *Compounds*

Die Herstellung der glasfaserverstärkten PA 66 *Compounds* erfolgte an dem Doppelschneckenextruder MIC GL/44D (Fa. Leistritz) mit einem Schneckendurchmesser von 27 mm. Bei der Compoundierung erfolgte die Dosierung der einzelnen Komponenten an drei verschiedenen Stellen entlang des Extruders, wobei jeweils das Polymer, die Additivmischung sowie die Glasfasern einzeln zugegeben wurden. Nach allen einzelnen Dosierungen wurde die Polymerschmelze mit einem Vakuumschluss und einem Unterdruck von 800 mbar entgast. Der entsprechende Aufbau des Extruders ist zusammen mit der Schneckenkonfiguration in Abbildung 47 dargestellt.

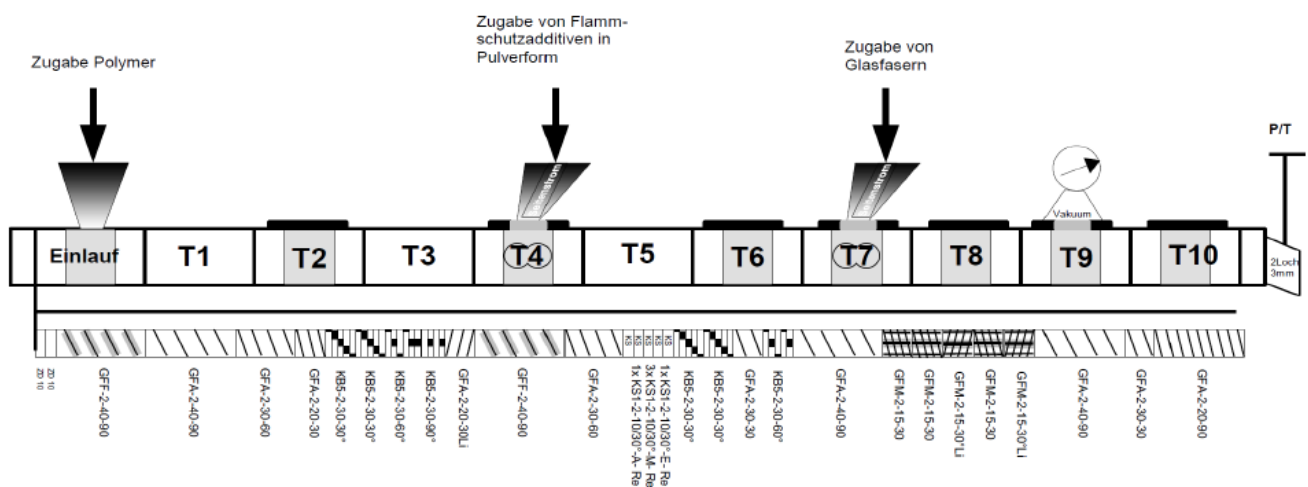


Abbildung 47: Aufbau des Extruders und Schneckenkonfiguration für die Herstellung von PA 66GF Compounds am 27 mm Doppelschneckenextruder.

Es wurde mit einer Schneckendrehzahl von 300 rpm, einem Durchsatz von  $5 \text{ kg h}^{-1}$  sowie einer Temperaturregulierung aller Temperaturzonen auf  $280 \text{ °C}$  extrudiert. Die Polymerschmelze wurde über eine 2-Lochdüse in ein auf  $55 \text{ °C}$  temperiertes Wasserbad geleitet und anschließend über einen Strangtrockner (Modell: SE 100/1 – Fa. Rieter) in einen Granulator (Modell: Primo 60E – Fa. Rieter) gezogen. Vor der Extrusion wurden die Additive sowie das Polymer entsprechend den jeweiligen Herstellerangaben in einem Umlufttrockner (Modell: Drywell Granulattrockner – Fa. Digicolor) getrocknet. Die Feuchte des Polymers wurde vor jedem Extrusionstag mit dem HydroTracer FMX (Fa. Aboni) bestimmt.

### 6.2.2 Herstellung von Prüfkörpern aus glasfaserverstärktem PA 66 mittels Spritzguss

Aus den zuvor hergestellten PA 66GF Compounds werden mittels Spritzguss an der Maschine Allrounder 320 C (Fa. Arburg) diverse Prüfkörper hergestellt. Diese Prüfkörper umfassen  $0,8 \text{ mm}$  sowie

1,6 mm UL-94 V Prüfkörper und 100 x 100 x 3,2 mm Platten für Branduntersuchungen sowie CAMPUS Zwick Stäbe für die mechanische Charakterisierung. Die Compounds werden vor der Verarbeitung entsprechend den Herstellerangaben getrocknet und die Feuchte wird für jeden Compound wie zuvor beschrieben bestimmt. Die Werkzeugtemperatur beträgt 95 °C und die Plastifiziereinheit wurde mit dem in Tabelle 27 dargestellten Temperaturprofil betrieben.

Tabelle 27: Temperaturprofil der Plastifiziereinheit für die Herstellung von Prüfkörpern aus PA 66GF Compounds.

Temperatur [°C]				
Düse	Zone 4	Zone 3	Zone 2	Zone 1
305	295	295	290	285

Die erhaltenen Prüfkörper wurden nach der Herstellung in Vakuumbbeutel verschweißt, um eine Lagerung unter Feuchtigkeitsausschluss zu gewährleisten.

## 6.3 Methoden zur Brandprüfung

### 6.3.1 UL-94 V Kleinbrennertest

Für die Untersuchung der Entflammbarkeit und des Tropfverhaltens wird der UL-94 V Kleinbrennertest in Anlehnung an DIN EN 60695-11-10 bzw. IEC 60695-11-10 durchgeführt. In diesem Test sind zahlreiche Parameter vorgegeben, welche im Detail der Norm zu entnehmen sind. Der Versuchsaufbau ist im Hinblick auf Probenkörperdimensionen, Flammenhöhe, Abstand zwischen Bunsenbrenner und Prüfkörper sowie dem Abstand zwischen Unterkante des Prüfkörpers und der Baumwollwatte genaustens definiert. Ebenso ist die Leistung des Brenners mit 50 W vorgegeben. Der schematische Aufbau aus der Norm ist in Abbildung 48 dargestellt. Zur Messung wurde das Gerät UL 94 DIN EN 60695-11-10 (Fa. Wazau) verwendet. Die Abstände werden vor jeder Messung überprüft und eingestellt.

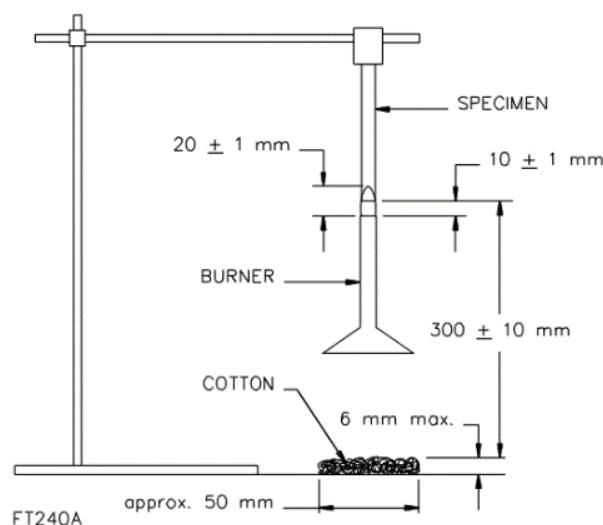


Abbildung 48: Schematischer Versuchsaufbau für den UL-94 V Kleinbrennertest aus DIN EN 60695-11-10.<sup>[218]</sup>

Der Prüfablauf definiert sich nach dem Einspannen der Probe über das zweimalige Beflammen des Prüfkörpers für je 10 s mit dem Brenner. Nach dem Ablauf der Beflammungszeit wird der Brenner entfernt und es wird die Nachbrennzeit ( $t_1$ ) über die im Gerät befindliche Stoppuhr händisch gemessen. Nach dem Erlöschen wird sofort die zweite Beflammung begonnen und es wird analog zur ersten Nachbrennzeit die zweite Zeit ( $t_2$ ) bestimmt. Während des gesamten Prüfablaufs wird die Anzahl der herabtropfenden Tropfen bzw. Prüfkörperfragmente bei den einzelnen Phasen gezählt und notiert. Bei diesen Tropfen wird zwischen brennenden (Baumwollwatte wird entzündet) und nicht brennenden Tropfen (Baumwollwatte bleibt intakt) unterschieden. Nach der Norm ergeben sich entsprechende Klassifikationen, welche neben der Brenndauer ebenfalls ein mögliches Nachglühen und Entflammen der Baumwolle berücksichtigen. Die einzelnen Prüfkriterien sind in Tabelle 28 zusammengefasst.

Tabelle 28: Prüfkriterien der UL-94 V Brandprüfung nach DIN EN 60695-11-10.<sup>[218]</sup>

UL-94 V Klassifizierungen			
Prüfkriterien	V-0	V-1	V-2
Nachbrennzeit jedes einzelnen Stabes ( $t_1$ bzw. $t_2$ )	$\leq 10$ s	$\leq 30$ s	$\leq 30$ s
Summe der Nachbrennzeiten ( $t_1 + t_2$ aller 5 Stäbe)	$\leq 50$ s	$\leq 250$ s	$\leq 250$ s
Nachbrennzeit plus Nachglühzeit für jeden Prüfkörper nach der 2. Beflammung ( $t_2 + t_3$ )	$\leq 30$ s	$\leq 60$ s	$\leq 60$ s
Brennen bis zur Halteklammer (vollständige Zerstörung der Probe)	nein	nein	nein
Brennendes Abtropfen (Entzündung der Baumwolle)	nein	nein	ja

Für die Bestimmung der Gesamtklassifizierung einer Formulierung wird eine Serie von 5 Prüfkörpern gemessen, wobei die am schlechtesten klassifizierte Probe die Gesamtklassifizierung definiert.

### 6.3.2 Cone-Calorimetrie

Die Durchführung der Cone-Calorimetrie erfolgt in Anlehnung an ISO 5660<sup>[219]</sup> unter Verwendung des Geräts Cone Calorimeter ISO 5660-1 (Fa. Wazau). Im Gegensatz zum Prüfablauf exakt nach Norm wird die Prüfdauer für einen direkten Vergleich zwischen den Proben auf 900 s festgelegt. Diese Prüfdauer wurde im Vorfeld getestet und ausreichend lang gewählt, sodass ein Verlöschen aller untersuchten Formulierungen gewährleistet ist. Die Probendimensionen betragen 100 x 100 x 3,2 mm und es wurde eine Bestrahlungsstärke von 50 kWm<sup>-2</sup> gewählt. Bezüglich der Temperatur auf der Probenoberfläche wird in der Literatur<sup>[214]</sup> bei einer externen Wärmestrahlung von 50 kWm<sup>-2</sup> ein Wert von bis zu 610 °C berichtet. Die PA 66GF Proben wurden vor der Messung für mind. 10 d zur Gewichtskonstanz unter Normklima gelagert und anschließend gewogen. Pro Serie der jeweiligen Compounds wurden je drei

---

Prüfkörper in einer Probenhalterung mit Halterahmen nach Norm gemessen. Die jeweiligen Prüfkörper wurden an den Seiten und der Unterseite mit Aluminiumfolie verpackt, sodass ein Abfließen von flüssigen Zersetzungsprodukten bzw. Polymerschmelze verhindert wird. Dabei ist darauf zu Achten, dass die bestrahlte Fläche im Halterahmen nicht von Aluminiumfolie bedeckt ist, da dies zu Abweichungen führt. Die zur Auswertung verwendeten Cone-Parameter stellen somit den Durchschnittswert aller drei Messungen dar, wobei zusätzlich die Standardabweichung berechnet und angegeben wird.

Durch das Anlegen einer externen Wärmestrahlung wird die Probe je nach Intensität einem entsprechendem Brandszenario ausgesetzt. Die dabei verwendete Apparatur sowie jegliches Vorgehen ist in der Norm ISO 5660-1:2002<sup>[219]</sup> genaustens spezifiziert um eine Vergleichbarkeit dieser Messungen zu gewährleisten. In der Literatur<sup>[214,215]</sup> sind die einzelnen Bereiche im Hinblick auf die unterschiedliche Wärmeeinstrahlung beschrieben. Die Größenordnung der Wärmestrahlung auf ein Material im Falle einer Brandentstehung liegt in etwa Bereich von 20-60 kWm<sup>-2</sup> wohingegen das Szenario eines vollständig entwickelten Brands mit Wärmestrahlungen von >50 kWm<sup>-2</sup> genannt wird. Um das Szenario eines Vollbrandes zu untersuchen bedarf es jedoch größerer Probendimensionen<sup>[214]</sup> als im Falle der Cone-Calorimetrie zum Einsatz kommen. Der Fokus und auch der Vorteil dieser Methode liegt in der Beurteilung kleinerer Proben (100 x 100 mm mit einer Dicke von <50 mm) im Hinblick auf das Verhalten in der Brandentstehung. Dies ermöglicht es in einem praktikablen Maßstab Aussagen über den Einfluss verschiedener Flammenschutzmittel zu treffen, ohne die Notwendigkeit für sehr große und aufwendige Prüfeinrichtungen. Die Besonderheit dieser Methode beruht auch auf der Vielzahl an während der Messung aufgezeichneten Parametern, welche Rückschlüsse auf zugrundeliegende Mechanismen ermöglichen. Dies umfasst beispielsweise die Wärmefreisetzung (HRR) durch den Brand, Rauchentwicklung, Masseverlust sowie die Konzentration verschiedener Gase, wie Sauerstoff, Kohlenmonoxid sowie Kohlendioxid. Zur Ermittlung der Wärmefreisetzung ist an dieser Stelle anzumerken, dass dies im Falle der Cone-Calorimetrie über die Messung des Sauerstoffverbrauchs während der Verbrennung geschieht.<sup>[219]</sup> Mittels Integration der Wärmefreisetzung über die gesamte Messdauer bzw. Branddauer ergibt sich entsprechend die insgesamt freiwerdende Wärmefreisetzung (THR). Von den Parametern ist besonders die Wärmefreisetzung eine der wichtigsten Kenngrößen zur Beurteilung der Flammenausbreitung eines Materials im Falle eines Vollbrandes.<sup>[220]</sup> Bei der Auswertung der Wärmefreisetzungskurven gilt es einige experimentelle Beobachtungen mit zu diskutieren, da diese teilweise einen Einfluss auf die Werte zeigen.<sup>[214,219]</sup>



---

## 6.4 Analysemethoden

### 6.4.1 ATR-FTIR-Spektroskopie

Die Aufnahme von ATR-FTIR Spektren erfolgte unter der Verwendung des Geräts Nicolet Typ Nexus 670 (Fa. Thermo Scientific) sowie dem ATR-IR Einsatz Golden Gate ATR (Fa. Specac). Dabei wurde ein Wellenzahlbereich von  $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$  betrachtet und es wurden 32 Scans je Messung durchgeführt. Vor jeder Messung wurde ein Background Spektrum aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mit der Software OMNIC 8.3 (Fa. Thermo Scientific).

### 6.4.2 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Messung der thermogravimetrischen Analyse (TGA) erfolgte in Keramiktiegeln an dem Gerät TGA 2 (Fa. Mettler Toledo). Im Regelfall wurde in einem Temperaturbereich zwischen  $30\text{-}900\text{ °C}$  mit einem Spülgasstrom von  $50\text{ ml min}^{-1}$  gemessen. Die Durchführung der Messungen erfolgte entweder unter Stickstoff (inerte Bedingungen) oder synthetischer Luft (oxidative Bedingungen). Für die Auswertung der erhaltenen thermogravimetrischen Daten wurde die Software STARE Evaluation Software Ver. 16.3 verwendet.

### 6.4.3 TGA-DTA-MS-FTIR Analyse

Die Durchführung der TGA-DTA-MS-FTIR Messungen erfolgte am Fachbereich Materialwissenschaften der TU Darmstadt durch Frau Dipl.-Ing. Claudia Fasel. Der Versuchsaufbau für die TGA-DTA-MS-FTIR Analyse bestand aus einem TGA/STA Gerät STA 499C Jupiter (Fa. Netzsch Gerätebau GmbH) aus welchem über ein T-Stück jeweils der austretende Gasstrom, sowohl in ein FTIR-Spektrometer Tensor 27 (Fa. Bruker), als auch in ein Massenspektrometer QMS 403C Aëolos (Fa. Netzsch Gerätebau GmbH) über eine beheizte Transferkanüle geleitet wurde. Die jeweiligen Messungen erfolgten unter einem Stickstoffgasstrom von  $30\text{ mlmin}^{-1}$  und einer Heizrate von  $10\text{ Kmin}^{-1}$  im Bereich zwischen  $30\text{-}900\text{ °C}$ . Um Kondensationen zu minimieren wurde der Ofenkopf auf  $230\text{ °C}$  beheizt. Die zum FTIR-Spektrometer führende Transferkanüle wurde ebenfalls auf  $230\text{ °C}$  beheizt und bestand aus Teflon mit einem Innendurchmesser von  $2\text{ mm}$  und einer Länge von  $1,5\text{ m}$ . Zum Massenspektrometer wurde der Gasstrom durch eine Quarzglas MS-Kapillare geleitet, welche einen Innendurchmesser von  $0,15\text{ mm}$  und eine Länge von  $1,5\text{ m}$  aufwies. Diese wurde auf  $280\text{ °C}$  beheizt. Die Probenmenge betrug pro Messung etwa  $10\text{ mg}$ .

Über den Messzeitraum erfolgt in regelmäßigen Intervallen die Aufzeichnung von FTIR Spektren der Gasphase. Dadurch ließen sich 3D-Spektren über den gesamten Messverlauf generieren. Innerhalb der Spektren werden charakteristische Bereiche für funktionelle Gruppen der erwarteten

---

Zersetzungsprodukte definiert. Durch Integration des entsprechenden Wellenzahlbereichs im FTIR-Spektrum über den Messzeitraum werden Freisetzungskurven für die einzelnen Abbauprodukte erstellt. In Bezug auf die Auswertung der Differenz-Thermoanalyse (DTA) bedarf es aufgrund des nicht-starren Aufbaus des Probenhalters der Interpretation der Ableitung (DDTA) der aus der DTA-Messung erhaltenen Kurve. Aufgrund des Aufbaus kommt es nämlich im Zuge der Abbauprozesse zu minimalen Positionsänderungen und hierüber zu einem Drift in den DTA-Kurven. Dieser langsam stattfindende Drift wird durch Betrachtung der Ableitung (DDTA) aufgrund geringer Werte und hierdurch Bildung einer Basislinie nahezu komplett ausgeblendet. Gleichzeitig werden jedoch durch thermischen Abbau stattfindende Prozesse anhand der Steigungsänderung deutlich sichtbar. Über die in den DDTA-Kurven sichtbaren Wellenmuster lassen sich Aussagen über, durch thermischen Abbau, stattfindende endo- bzw. exotherme Prozesse treffen. Ein endothermer Prozess liefert in der gewählten Auftragungsweise ausgehend von der Basislinie zuerst positive und anschließend negative Werte bevor die Basislinie wieder erreicht wird. Entsprechend äußert sich ein exothermer Prozess durch ein inverses Wellenmuster. Anhand der Maximalwerte lassen sich qualitative Aussagen über das Ausmaß der Endo- bzw. Exothermie des Abbaus treffen.

#### **6.4.4 TGA-FTIR-Analyse**

Die Durchführung von TGA-FTIR Experimenten erfolgte an der Universität Stuttgart im Institut für chemische Verfahrenstechnik durch Dr. rer. nat. Johannes Bender. Zur Aufnahme der Daten wurde das Gerät STA 449 F3 Jupiter (Fa. Netzsch) verwendet. Gemessen wurde in Aluminiumoxid Probenträgern mit einer Heizrate von  $10 \text{ K min}^{-1}$  und einem Temperaturbereich von  $30\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Als Gas wurde Stickstoff, mit einer insgesamten Flussrate von  $80 \text{ mlmin}^{-1}$ , verwendet. Die Kopplung zwischen TGA und FTIR-Spektrometer wurde über eine beheizte Transferkanüle erreicht und die FTIR-Messzelle wurde auf  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  betrieben. Als FTIR-Spektrometer wurde das Gerät ALPHA FTIR mit Perseus Kopplung (Fa. Bruker) verwendet. Die Auswertung erfolgte im Anschluss unter Verwendung der Software Proteus – Thermal Analysis 6.1.0 (Fa. Netzsch) für die TG-Daten sowie OPUS 7.2 (Fa. Bruker Optik GmbH) für die FTIR-Daten.

#### **6.4.5 Rasterelektronenmikroskop (REM)**

Für die REM-Untersuchungen wurde das Gerät SM300 (Fa. Topcon) verwendet. Die Präparation der Proben erfolgte je nach Ausgangsmaterial unterschiedlich. Im Falle von gebrannten UL-94 V Prüfkörpern wurden die untersten 2 cm des Stabes vorsichtig abgetrennt und auf den Probenträger aufgebracht. Bei Cone-Calorimeter Rückständen wurde aus der Mitte der bestrahlten Platte ein in etwa  $1,5 \times 1,5 \text{ cm}$  Bereich herausgetrennt und auf den Probenträger aufgebracht. Im Anschluss wurden die Proben mit

---

dem Gerät SCD 005 (Fa. BAL-TEC) für je 360 s bei einer Spannung von 40 mA mit Gold besputtert. Die Aufnahme der REM-Bilder erfolgte mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV.

#### **6.4.6 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM-EDX)**

Die Durchführung der REM-EDX Analysen erfolgte am Fachbereich Materialwissenschaften der TU Darmstadt durch Frau Ulrike Kunz. Für die Messungen wurde das Gerät JSM-7600F (Fa. Jeol) mit dem X-Max-80 mm<sup>2</sup> (Fa. Oxford Instruments) EDX-Sensor verwendet. Die Beschleunigungsspannung betrug 15 kV, die Probenspannung 10 kV, der Emissionsstrom 114,6  $\mu\text{A}$  und die Brennweite 8,0 mm. Für die Analysen wurden Vergrößerungen von 50 und 250x verwendet.

---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] Ian Tiseo, "Global plastic production 1950-2021", can be found under <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/> (accessed 28.12.2022), **2022**.
- [2] H.-G. Elias, *Makromoleküle Band 4. Anwendungen von Polymeren*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [3] J. Troitzsch, E. Antonatus (Eds.) *Hanser eLibrary*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, **2021**.
- [4] M. M. Hirschler, *Fire and Materials* **2015**, 39, 232.
- [5] M. M. Hirschler, *Fire and Materials* **2015**, 39, 207.
- [6] R. E. Lyon, R. N. Walters, S. I. Stoliarov, *Journal of Thermal Analysis* **2007**, 89, 441.
- [7] R. E. Lyon, *Fire and Materials* **2000**, 24, 179.
- [8] R. E. Lyon, M. T. Takemori, N. Safronava, S. I. Stoliarov, R. N. Walters, *Polymer* **2009**, 50, 2608.
- [9] R. N. Walters, R. E. Lyon, *J Appl Polym Sci* **2003**, 87, 548.
- [10] E. J. Trimble, *Toxicology* **1996**, 115, 41.
- [11] D. Purser, *Toxicology* **1996**, 115, 25.
- [12] I. G. J. Dawson, J. E. V. Johnson, M. A. Luke, *Risk Analysis* **2017**, 37, 1157.
- [13] S. Molyneux, A. A. Stec, T. R. Hull, *Polymer Degradation and Stability* **2014**, 106, 36.
- [14] G. E. Hartzell, *Toxicology* **1996**, 115, 7.
- [15] B. C. Levin, *Toxicology* **1996**, 115, 89.
- [16] A. Tewarson, *Toxicology* **1996**, 115, 145.
- [17] R. D. Maier, M. Schiller (Eds.) *Hanser eLibrary*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, **2016**.
- [18] K. Marchildon, *Macromolecular Reaction Engineering* **2011**, 5, 22.
- [19] M. Alae, *Environment International* **2003**, 29, 683.
- [20] K. A. Asante, S. Takahashi, T. Itai, T. Isobe, G. Devanathan, M. Muto, S. K. Agyakwah, S. Adu-Kumi, A. Subramanian, S. Tanabe, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2013**, 94, 123.
- [21] L. S. Birnbaum, D. F. Staskal, *Environmental Health Perspectives* **2004**, 112, 9.
- [22] J. Cristale, A. Katsoyiannis, A. J. Sweetman, K. C. Jones, S. Lacorte, *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)* **2013**, 179, 194.
- [23] P. Darnerud, *Environment International* **2003**, 29, 841.
- [24] P. I. Johnson, H. M. Stapleton, B. Mukherjee, R. Hauser, J. D. Meeker, *The Science of the Total Environment* **2013**, 445-446, 177.
- [25] D. Santillo, *Environment International* **2003**, 29, 725.
- [26] S. Kemmlin, D. Herzke, R. J. Law, *Journal of Chromatography A* **2009**, 1216, 320.
- [27] S. V. Levchik, E. D. Weil, *Journal of Fire Sciences* **2006**, 24, 345.
- [28] E. D. Weil, S. Levchik, *Journal of Fire Sciences* **2004**, 22, 251.
- [29] B. Scharrel, *Materials (Basel, Switzerland)* **2010**, 3, 4710.
- [30] S. Rabe, Y. Chuenban, B. Scharrel, *Materials (Basel, Switzerland)* **2017**, 10.
- [31] E. Schlosser, S. Hörold, WO2016165966 (A1), **2016**.
- [32] S. Hörold, O. Schacker, H. Bauer, W. Krause, D. Eisenhauer, EP2252653 (B1), **2009**.
- [33] K. A. Salmeia, S. Gaan, *Polymer Degradation and Stability* **2015**, 113, 119.
- [34] D. Goedderz, T. Schäfer, J. Klitsch, L. Weber, B. Weber, O. Fuhr, G. Buntkowsky, F. Schönberger, M. Döring, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2020, 2444.
- [35] E. Duemichen, U. Braun, R. Kraemer, P. Deglmann, R. Senz, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2015**, 115, 288.
- [36] A. F. Holdsworth, A. R. Horrocks, B. K. Kandola, *Polymer Degradation and Stability* **2020**, 179, 109220.
- [37] I. R. Hill, *Toxicology* **1996**, 115, 119.
- [38] C. Klinkowski, B. Burk, F. Bärman, M. Döring, *Chemie in unserer Zeit* **2015**, 49, 96.
- [39] D. J. Irvine, J. A. McCluskey, I. M. Robinson, *Polymer Degradation and Stability* **2000**, 67, 383.

- [40] J. Zehfuß, O. Riese in *Bauphysik-Kalender* (Ed.: N. A. Fouad), Ernst, Berlin, **2015**, pp. 269–309.
- [41] Z. Zhan, B. Li, M. Xu, Z. Guo, *High Performance Polymers* **2015**, *28*, 140.
- [42] I. Belyamani, M. K. Hassan, *Polymers* **2020**, *12*.
- [43] M. Lewin, *Journal of Fire Sciences* **1999**, *17*, 3.
- [44] K.-S. Lim, S.-T. Bee, L. T. Sin, T.-T. Tee, C. T. Ratnam, D. Hui, A. R. Rahmat, *Composites Part B: Engineering* **2016**, *84*, 155.
- [45] S. Jahromi, W. Gabriëlse, A. Braam, *Polymer* **2003**, *44*, 25.
- [46] U. Braun, B. Schartel, M. A. Fichera, C. Jäger, *Polymer Degradation and Stability* **2007**, *92*, 1528.
- [47] G. Wang, J. Yang, *Progress in Organic Coatings* **2011**, *72*, 605.
- [48] S.-H. Chiu, W.-K. Wang, *Polymer* **1998**, *39*, 1951.
- [49] Y. Xia, F. Jin, Z. Mao, Y. Guan, A. Zheng, *Polymer Degradation and Stability* **2014**, *107*, 64.
- [50] W. Wang, P. Wen, J. Zhan, N. Hong, W. Cai, Z. Gui, Y. Hu, *Polymer Degradation and Stability* **2017**, *144*, 454.
- [51] J. Chen, J. Wang, A. Ni, H. Chen, P. Shen, *Polymers* **2019**, *11*.
- [52] C.-H. Ke, J. Li, K.-Y. Fang, Q.-L. Zhu, J. Zhu, Q. Yan, Y.-Z. Wang, *Polymer Degradation and Stability* **2010**, *95*, 763.
- [53] C. Ke, J. Li, K. Fang, Q. Zhu, J. Zhu, Q. Yan, *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22*, 2237.
- [54] J. Li, C. Ke, L. Xu, Y. Wang, *Polymer Degradation and Stability* **2012**, *97*, 1107.
- [55] X. Su, Y. Yi, J. Tao, H. Qi, D. Li, *Polymer Degradation and Stability* **2014**, *105*, 12.
- [56] D. Enescu, A. Frache, M. Lavaselli, O. Monticelli, F. Marino, *Polymer Degradation and Stability* **2013**, *98*, 297.
- [57] F. Gao, L. Tong, Z. Fang, *Polymer Degradation and Stability* **2006**, *91*, 1295.
- [58] W. Tang, Y. Cao, L. Qian, Y. Chen, Y. Qiu, B. Xu, F. Xin, *Polymers* **2019**, *11*.
- [59] M. Bartholmai, B. Schartel, *Polym Adv Technol* **2004**, *15*, 355.
- [60] M. Doğan, E. Bayramlı, *Fire Mater.* **2014**, *38*, 92.
- [61] A. Casu, G. Camino, M. de Giorgi, D. Flath, A. Laudi, V. Morone, *Fire and Materials* **1998**, *22*, 7.
- [62] M. Rakotomalala, S. Wagner, M. Döring, *Materials (Basel, Switzerland)* **2010**, *3*, 4300.
- [63] A. u. R. Shah, D. Lee, Y. Wang, A. Wasy, K. C. Ham, K. Jayaraman, B.-S. Kim, J.-I. Song, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2014**, *24*, s81-s89.
- [64] G. Camino, A. Maffezzoli, M. Braglia, M. de Lazzaro, M. Zammarano, *Polymer Degradation and Stability* **2001**, *74*, 457.
- [65] S. V. Levchik, L. Costa, G. Camino, *Polymer Degradation and Stability* **1994**, *43*, 43.
- [66] S. V. Levchik, A. I. Balabanovich, G. F. Levchik, L. Costa, *Fire Mater.* **1997**, *21*, 75.
- [67] A. Casu, G. Camino, M. de Giorgi, D. Flath, V. Morone, R. Zenoni, *Polymer Degradation and Stability* **1997**, *58*, 297.
- [68] M. Matzen, B. Kandola, C. Huth, B. Schartel, *Materials (Basel, Switzerland)* **2015**, *8*, 5621.
- [69] P. Gijsman, R. Steenbakkers, C. Fürst, J. Kersjes, *Polymer Degradation and Stability* **2002**, *78*, 219.
- [70] U. Braun, H. Bahr, H. Sturm, B. Schartel, *Polym. Adv. Technol.* **2008**, *19*, 680.
- [71] M. Döring, R. Pfaendner, *Kunststoffe international* **2014**, *8*, 48.
- [72] J. Green, *Journal of Fire Sciences* **1996**, *14*, 426.
- [73] A. Dasari, Z.-Z. Yu, G.-P. Cai, Y.-W. Mai, *Progress in Polymer Science* **2013**, *38*, 1357.
- [74] K. Salmeia, J. Fage, S. Liang, S. Gaan, *Polymers* **2015**, *7*, 504.
- [75] C. A. Wilkie, A. B. Morgan, G. L. Nelson (Eds.) *ACS Symposium Series*, American Chemical Society, Washington, DC, **2009**.
- [76] M. Y. Wang, A. R. Horrocks, S. Horrocks, M. E. Hall, J. S. Pearson, S. Clegg, *Journal of Fire Sciences* **2000**, *18*, 265.
- [77] A. R. Horrocks, G. Smart, S. Nazaré, B. Kandola, D. Price, *Journal of Fire Sciences* **2010**, *28*, 217.
- [78] A. R. Horrocks, G. Smart, D. Price, B. Kandola, *Journal of Fire Sciences* **2009**, *27*, 495.

- [79] V. Babushok, W. Tsang (Eds.) *Influence of phosphorus-containing additives on methane flame*. In: *Proceedings of the joint meeting of the United States sections of the Combustion Institute*, **1999**, S. **587-90**.
- [80] T. M. Jayaweera, C. F. Melius, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, O. P. Korobeinichev, V. M. Shvartsberg, A. G. Shmakov, I. V. Rybitskaya, H. J. Curran, *Combustion and Flame* **2005**, *140*, 103.
- [81] M. A. MacDonald, T. M. Jayaweera, E. M. Fisher, F. C. Gouldin, *Symposium (International) on Combustion* **1998**, *27*, 2749.
- [82] M. A. MacDonald, T. M. Jayaweera, E. M. Fisher, F. C. Gouldin, *Combustion and Flame* **1999**, *116*, 166.
- [83] M. MacDonald, F. Gouldin, E. Fisher, *Combustion and Flame* **2001**, *124*, 668.
- [84] Y. Yin, Y. Jiang, R. Qiu, C. Xiong, *Chinese Phys. B* **2018**, *27*, 94701.
- [85] Y. Cao, L. Qian, Y. Chen, Z. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 45126.
- [86] M. Fang, J. Qian, X. Wang, Z. Chen, R. Guo, Y. Shi, *ACS omega* **2021**, *6*, 7094.
- [87] U. Braun, H. Bahr, B. Schartel, *e-Polymers* **2010**, *10*.
- [88] W. Chen, P. Liu, Y. Cheng, Y. Liu, Q. Wang, W. Duan, *J Appl Polym Sci* **2019**, *136*, 47223.
- [89] A. Wang, F. Zhang, L. Xing, Y. Zhu, W. Xie, X. Chen, J. Cheng, Y. Cheng, *J Therm Anal Calorim* **2021**.
- [90] L. Zhong, K.-X. Zhang, X. Wang, M.-J. Chen, F. Xin, Z.-G. Liu, *J Therm Anal Calorim* **2018**, *134*, 1637.
- [91] M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel (Eds.) *Fire retardancy of polymers. The use of intumescence*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, England, **1998**.
- [92] S. V. Levchik, E. D. Weil, *Polym. Int.* **2000**, *49*, 1033.
- [93] C. K. Kundu, B. Yu, C. S. R. Gangireddy, X. Mu, B. Wang, X. Wang, L. Song, Y. Hu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 1376.
- [94] J. Zhang, S. Lian, Y. He, X. Cao, J. Shang, Q. Liu, G. Ye, K. Zheng, Y. Ma, *RSC Adv* **2020**, *11*, 433.
- [95] M. Heym, *Angew. Makromol. Chemie* **1997**, *244*, 67.
- [96] S. V. Levchik, E. D. Weil, M. Lewin, *Polym. Int.* **1999**, *48*, 532.
- [97] F. Rahman, K. H. Langford, M. D. Scrimshaw, J. N. Lester, *Science of The Total Environment* **2001**, *275*, 1.
- [98] A. Sjodin, D. G. Patterson Jr., A. Bergman, *Environment International* **2003**, *29*, 829.
- [99] M. Sorais, O. Spiegel, M. J. Mazerolle, J.-F. Giroux, J. Verreault, *Environment International* **2021**, *147*, 106369.
- [100] M. Venier, R. A. Hites, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 4602.
- [101] J. Ma, X. Qiu, J. Zhang, X. Duan, T. Zhu, *Chemosphere* **2012**, *88*, 769.
- [102] K. Kalachova, P. Hradkova, D. Lankova, J. Hajslova, J. Pulkrabova, *The Science of the Total Environment* **2012**, *441*, 182.
- [103] L. Smislaert, P. van Hoeyland, *Journal of Fire Sciences* **1986**, *4*, 192.
- [104] A. R. Horrocks, G. Smart, B. Kandola, A. Holdsworth, D. Price, *Polymer Degradation and Stability* **2012**, *97*, 2503.
- [105] D. Sallet, V. Mailhos-Lefievre, B. Martel, *Polymer Degradation and Stability* **1990**, *30*, 29.
- [106] V. Mailhos-Lefievre, D. Sallet, B. Martel, *Polymer Degradation and Stability* **1989**, *23*, 327.
- [107] S. Hörold, S. Knop, M. Sicken, EP1477520 (A2), **2004**.
- [108] S. W. Shalaby, E. M. Pearce, *International Journal of Polymeric Materials* **1974**, *3*, 81.
- [109] K. B. Gilleo, *Ind. Eng Chem., Prod. Res. Develop.* **1974**, *13*, 139.
- [110] S. Hörold, H. Bauer, WO2021254907 (A1), **2021**.
- [111] S. Hörold, W. Wanzke, E. Schlosser, DE102010026973 (A1), **2010**.
- [112] W. Nielinger, K. H. Hermann, D. Michael, US4550133 (A), **1984**.
- [113] Y. Bonin, J. Leblanc, US4921896 (A), **1988**.
- [114] Y. Bonin, J. Leblanc, US5466741 (A), **1993**.
- [115] D. Michael, D. Neuray, P. Tacke, US4185044 (A), **1978**.

- [116] P. Steiert, H. P. Weiss, C. Plachetta, P. Baierweck, K. Muehlbach, B. Gareiss, US5049599 (A), **1990**.
- [117] P. Steiert, H. P. Weiss, C. Plachetta, P. Baierweck, K. Muehlbach, B. Gareiss, US5135971 (A), **1991**.
- [118] W. Podszun, M. Wagner, H. Peerlings, J. Krueger, DE10158490 (A1), **2001**.
- [119] Y. Liu, Q. Wang, *Polym Eng Sci* **2006**, *46*, 1548.
- [120] Y. Liu, Q. Wang, *Polymer Degradation and Stability* **2006**, *91*, 3103.
- [121] M. Chen, M. Tang, F. Qi, X. Chen, W. He, *Journal of Fire Sciences* **2015**, *33*, 374.
- [122] S. V. Levchik, G. Camino, L. Costa, G. F. Levchik, *Fire and Materials* **1995**, *19*, 1.
- [123] S. V. Levchik, G. F. Levchik, G. Camino, L. Costa, *Journal of Fire Sciences* **1995**, *13*, 43.
- [124] S. V. Levchik, G. F. Levchik, G. Camino, L. Costa, A. I. Lesnikovich, *Fire Mater.* **1996**, *20*, 183.
- [125] M. Jimenez, S. Duquesne, S. Bourbigot, *Thermochimica Acta* **2006**, *449*, 16.
- [126] M. Jimenez, S. Duquesne, S. Bourbigot, *Surface and Coatings Technology* **2006**, *201*, 979.
- [127] S. D. C. Noetzel, W. D. C. Herwig, DE2447727 (A1), **1974**.
- [128] S. Hauck, E. Schlosser, WO2021048155 (A1), **2020**.
- [129] E. Jenewein, H. J. Kleiner, W. Wanzke, W. Budzinsky, EP0892829 (A1), **1997**.
- [130] W. Wanzke, S. Hörold, M. A. Lebel, K. D. Freitag, WO2010080491 (A1), **2009**.
- [131] S. Hörold, E. Schlosser, EP3283563 (A1), **2016**.
- [132] M. Rakotomalala, E. Schlosser, S. Hörold, W. Wanzke, EP3313920 (A1), **2016**.
- [133] S. Hörold, E. Schlosser, WO2017148721 (A1), **2017**.
- [134] S. Hauck, E. M. Leuschner, WO2021048154 (A1), **2020**.
- [135] W. Qiu, X. Li, H. Guo, US2009088502 (A1), **2007**.
- [136] Clariant Plastics & Coatings (Deutschland) GmbH, *Clariant Brochure Exolit Thermoplastics 201912 EN*.
- [137] M. Leistner, R. Pfaendner, T. Dave, H. G. Köstler, W. Wehner, Y. Bourgeois, EP2956523 (B1), **2014**.
- [138] W. Wehner, T. Dave, EP2183314 (A1), **2008**.
- [139] A. D. Naik, G. Fontaine, F. Samyn, X. Delva, Y. Bourgeois, S. Bourbigot, *Polymer Degradation and Stability* **2013**, *98*, 2653.
- [140] H. G. Koestler, T. Dave, W. Wehner, H. G. Köstler, EP2609173 (B1), **2011**.
- [141] W. Wehner, WO 2014060004 (A1), **2012**.
- [142] W. Wehner, WO2014060003 (A1), **2012**.
- [143] A. D. Naik, G. Fontaine, F. Samyn, X. Delva, J. Louisy, S. Bellayer, Y. Bourgeois, S. Bourbigot, *Fire Safety Journal* **2014**, *70*, 46.
- [144] M. Leistner, Phosphorhaltige Triazinverbindungen als Flammschutzmittel für Thermoplaste, *Dissertation*, TU Darmstadt, Darmstadt, **2013**.
- [145] L. Li, B. Li, Feitang, *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **2007**, *27*, 277.
- [146] B. Burk, Entwicklung neuer Flammschutzmittel basierend auf Derivaten des 9,10-Dihydro-10-oxaphosphaphenanthren-10-oxids (Organische Chemie), *Inaugural – Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg, **2012**.
- [147] Just B., Dittrich U., Keller H., Doering M., Ahlmann M., Storzer U., EP1657972B1, **2011**.
- [148] M. Leistner, R. Pfaendner, D. Trupti, H. G. Köstler, W. Wehner, Y. Bourgeois, WO2014124990 (A1), **2014**.
- [149] W. Wehner, EP2909215 (A1), **2012**.
- [150] D. Goedderz, Neue Flammschutzmittel für PET und Aufklärung der Wirkmechanismen, *Dissertation*, TU Darmstadt, Darmstadt, **2021**.
- [151] J. Klitsch, R. Pfaendner, C. Fasel, F. Schönberger, *Polymers* **2022**, *14*.
- [152] B. Schartel, C. A. Wilkie, G. Camino, *Journal of Fire Sciences* **2016**, *34*, 447.
- [153] B. Schartel, U. Braun, U. Knoll, M. Bartholmai, H. Goering, D. Neubert, P. Pötschke, *Polym Eng Sci* **2008**, *48*, 149.
- [154] B. Dittrich, K.-A. Wartig, D. Hofmann, R. Mülhaupt, B. Schartel, *Polym Adv Technol* **2013**, *24*, 916.

- [155] B. Dittrich, K.-A. Wartig, D. Hofmann, R. Mülhaupt, B. Schartel, *Polym. Compos.* **2015**, *36*, 1230.
- [156] B. Schartel, P. Pötschke, U. Knoll, M. Abdel-Goad, *European Polymer Journal* **2005**, *41*, 1061.
- [157] B. J. Holland, J. N. Hay, *Polym. Int.* **2000**, *49*, 943.
- [158] M. A. Schaffer, E. K. Marchildon, K. B. McAuley, M. F. Cunningham, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **2000**, *40*, 233.
- [159] H. H. G. Jellinek, A. Das, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1978**, *16*, 2715.
- [160] H. H. G. Jellinek, S. Dunkle, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18*, 1471.
- [161] H. H. G. Jellinek, S. R. Dunkle, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1982**, *20*, 85.
- [162] M. Nielsen, P. Jurasek, J. Hayashi, E. Furimsky, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1995**, *35*, 43.
- [163] S. V. Levchik, G. F. Levchik, A. I. Balabanovich, G. Camino, L. Costa, *Polymer Degradation and Stability* **1996**, *54*, 217.
- [164] L. H. Peebles, M. W. Huffman, *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* **1971**, *9*, 1807.
- [165] B. Schartel, R. Kunze, D. Neubert, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *83*, 2060.
- [166] Y. Alarie, *Critical Reviews in Toxicology* **2002**, *32*, 259.
- [167] E. Braun, R. G. Gann, B. C. Levin, M. Paabo, *Journal of Fire Sciences* **1990**, *8*, 63.
- [168] A. A. Stec, T. R. Hull, K. Lebek, J. A. Purser, D. A. Purser, *Fire and Materials* **2008**, *32*, 49.
- [169] W. Pitts, *Progress in Energy and Combustion Science* **1995**, *21*, 197.
- [170] F. Samyn, S. Bourbigot, *Polymer Degradation and Stability* **2012**, *97*, 2217.
- [171] Z. Zhan, M. Xu, B. Li, *Polymer Degradation and Stability* **2015**, *117*, 66.
- [172] A. R. Horrocks, G. Smart, S. Hörold, W. Wanzke, E. Schlosser, J. Williams, *Polymer Degradation and Stability* **2014**, *104*, 95.
- [173] E. Gallo, B. Schartel, D. Acierno, P. Russo, *European Polymer Journal* **2011**, *47*, 1390.
- [174] A. D. Naik, G. Fontaine, F. Samyn, X. Delva, J. Louisy, S. Bellayer, Y. Bourgeois, S. Bourbigot, *RSC Adv* **2014**, *4*, 18406.
- [175] L. Costa, G. Camino, *Journal of Thermal Analysis* **1988**, *34*, 423.
- [176] L. Costa, G. Camino, M. P. Di Luda Cortemiglia in *ACS Symposium Series, Vol. 797* (Ed.: G. L. Nelson), American Chemical Society, Washington D.C, **2001**, pp. 211–238.
- [177] F. K. Kessler, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, *645*, 857.
- [178] A. Sattler, S. Pagano, M. Zeuner, A. Zurawski, D. Gunzelmann, J. Senker, K. Müller-Buschbaum, W. Schnick, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2009**, *15*, 13161.
- [179] A. Schwarzer, T. Saplinova, E. Kroke, *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, *257*, 2032.
- [180] E. Wirnhier, M. B. Mesch, J. Senker, W. Schnick, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2013**, *19*, 2041.
- [181] B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, W. Schnick, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 10288.
- [182] E. Schlosser, B. Nass, W. Wanzke, EP1070754 (A2), **2000**.
- [183] Ahlmann Martin, U. Dittrich, M. Döring, Just Berthold, H. Keller, Storzer Uwe, EP 1657972 (A1), **2004**.
- [184] K. Klump, D. Tenzer, R. Pfaendner, F. Schönberger, *Polymer Degradation and Stability* **2021**, *184*, 109471.
- [185] K. L. Garth, Development of New Flame Retardant and Heat Stabilized Polyamides, *Dissertation*, TU Darmstadt, Darmstadt, **2020**.
- [186] U. Zucchelli, EP2773694 (A1), **2011**.
- [187] S. Wagner, M. Roth, S. Mochev, WO2019149791 (A1), **2019**.
- [188] B. L. Kaul, US2017327665 (A1), **2017**.
- [189] B. Li, M. Xu, *Polymer Degradation and Stability* **2006**, *91*, 1380.
- [190] L. Duan, H. Yang, L. Song, Y. Hou, W. Wang, Z. Gui, Y. Hu, *Polymer Degradation and Stability* **2016**, *134*, 179.
- [191] E. Schlosser, B. Nass, W. Wanzke, EP1070754B1, **2001**.



- [192] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [193] P. Linstrom, *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69*, National Institute of Standards and Technology, **1997**.
- [194] L. Qian, L. Ye, Y. Qiu, S. Qu, *Polymer* **2011**, *52*, 5486.
- [195] A. König, E. Kroke, *Fire and Materials* **2012**, *36*, 1.
- [196] I. Butnaru, C.-D. Varganici, M. Pinteala, S. Lehner, M. Bruma, S. Gaan, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2018**, *134*, 254.
- [197] S.-S. Ju, C.-C. Han, C.-J. Wu, A. M. Mebel, Y.-T. Chen, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 582.
- [198] U. Braun, B. Schartel, *Journal of Fire Sciences* **2005**, *23*, 5.
- [199] A. J. Belsky, T.-J. Li, T. B. Brill, *The Journal of Supercritical Fluids* **1997**, *10*, 201.
- [200] H. Günzler, *IR-Spektroskopie. Eine Einführung*, John Wiley & Sons Incorporated, Weinheim, **2012**.
- [201] C. A. Horton, J. C. White, *Talanta* **1961**, *7*, 215.
- [202] L. Daasch, D. Smith, *Anal. Chem.* **1951**, *23*, 853.
- [203] J. Lubczak, R. Lubczak, *Acta chimica Slovenica* **2016**, *63*, 77.
- [204] R. A. McIvor, C. E. Hubley, *Can. J. Chem.* **1959**, *37*, 869.
- [205] A. Schäfer, Gasphasenaktive phosphacyclische Flammschutzmittel und deren Wirkmechanismen, *Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg, **2008**.
- [206] M. Crobu, A. Rossi, F. Mangolini, N. D. Spencer, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2012**, *403*, 1415.
- [207] C. Dayanand, G. Bhikshamaiah, V. J. Tyagaraju, M. Salagram, A. S. R. Krishna Murthy, *Journal of Materials Science* **1996**, *31*, 1945.
- [208] K. Meyer, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997**, *209*, 227.
- [209] K. Tars, J. Leitans, A. Kazaks, D. Zelencova, E. Liepinsh, J. Kuka, M. Makrecka, D. Lola, V. Andrianovs, D. Gustina et al., *Journal of Medicinal Chemistry* **2014**, *57*, 2213.
- [210] E. Horvath-Bordon, *Synthese und Eigenschaften von Kohlenstoffnitriden*, TU Darmstadt, Darmstadt, **2004**.
- [211] T. Zich, F. J. Freidl, B. Mehofer, M. Hönel, J. Artner, M. Döring, M. Ciesielski, EP2699582 (A1), **2012**.
- [212] H. Sturm, B. Schartel, A. Weiß, U. Braun, *Polymer Testing* **2012**, *31*, 606.
- [213] M. Scimeca, S. Bischetti, H. K. Lamsira, R. Bonfiglio, E. Bonanno, *European Journal of Histochemistry: EJH* **2018**, *62*, 2841.
- [214] B. Schartel, T. R. Hull, *Fire Mater.* **2007**, *31*, 327.
- [215] B. Schartel, M. Bartholmai, U. Knoll, *Polymer Degradation and Stability* **2005**, *88*, 540.
- [216] U. Braun, B. Schartel, *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, *293*, 206.
- [217] B. Sales, L. Boatner, J. Ramey, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, *232-234*, 107.
- [218] Underwriters Laboratories Inc., *Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances*, **1996**, Underwriters Laboratories Inc.
- [219] ISO copyright office, *Reaction-to-fire tests — Heat release, smoke production and mass loss rate — Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method)*, **2002**.
- [220] V. Babrauskas, R. D. Peacock, *Fire Safety Journal* **1992**, *18*, 255.

## Anhang

Tabelle 29: Übersicht der jeweils detektierten Fragmente aus der TGA-FTIR-MS Untersuchung in einem Temperaturbereich von 30-900 °C und einer Heizrate von 10 K min<sup>-1</sup>.

Probe	Detektierte Fragmente [m/z]
Zn-DOPOx_N <sub>2</sub>	1, 2, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, (24, 25), 26, 27, 28, 29, (30), (32), 33, 39, 44, (45), 50, 51, 52, 62, 63, 64, (65), 74, 75, 76, 77, 78, (87, 88, 89), 102, (113), 115, (124), (126), 139, 151, 152, 153, 154, 155, 168, 169, 170
MPP_N <sub>2</sub>	1, 2, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 32, 33, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 51, 52, 53
Zn-DOPOx:MPP (1:1)_N <sub>2</sub>	1, 2, 12, (13), 14, 15, 16, 17, 18, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 39, (40), (41), 42, 43, 44, 45, 46, 52, 62, (63), (77), (87, 89), (115, 116, 124, (168, 169), 170

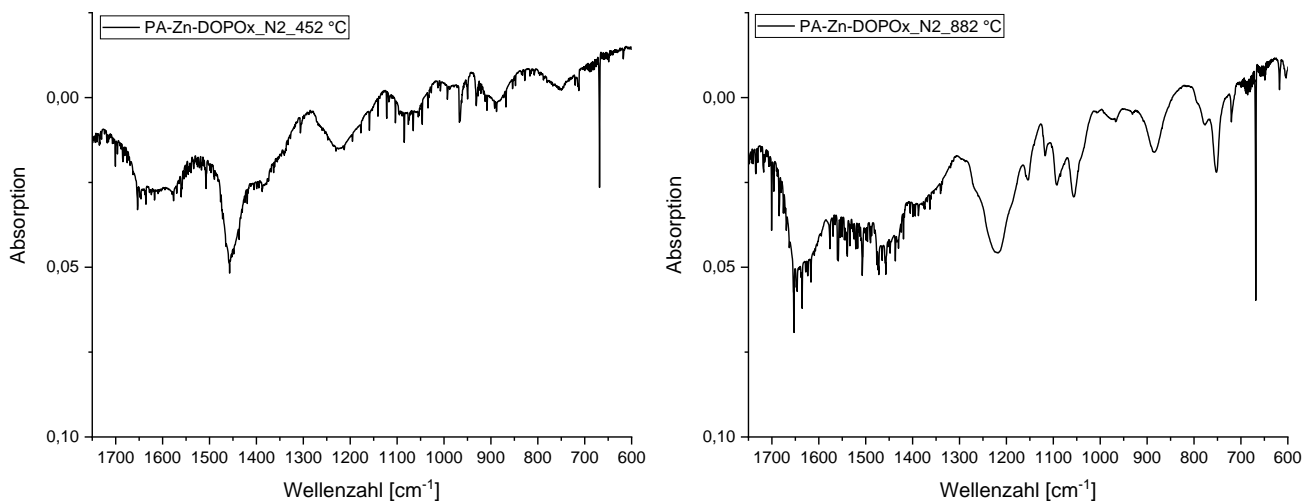


Abbildung 49: Ausschnitt des FTIR-Spektrums (< 1800 cm<sup>-1</sup>) ausgewählter Temperaturen aus den TGA-DTA-MS-FTIR-Untersuchungen von PA\_Zn-DOPOx unter Stickstoff.

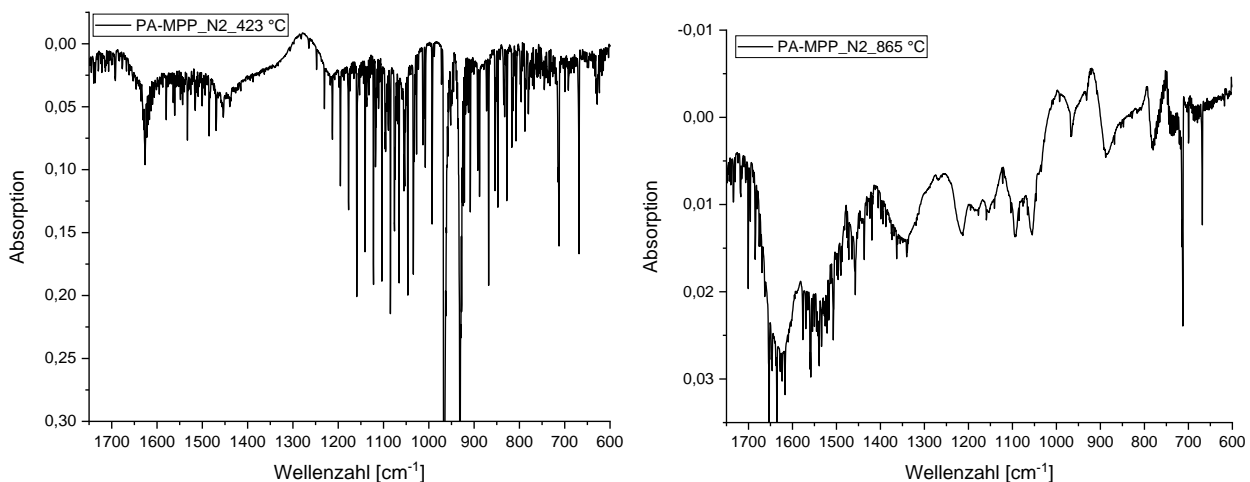


Abbildung 50: Ausschnitt des FTIR-Spektrums (< 1800 cm<sup>-1</sup>) ausgewählter Temperaturen aus den TGA-DTA-MS-FTIR-Untersuchungen von PA\_MPP unter Stickstoff.

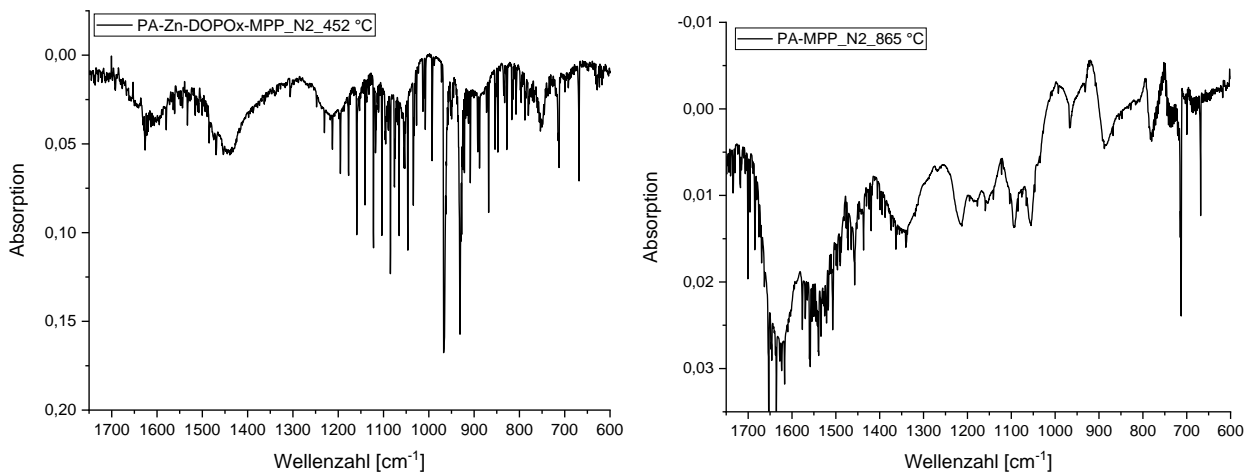


Abbildung 51: Ausschnitt des FTIR-Spektrums (< 1800 cm<sup>-1</sup>) ausgewählter Temperaturen aus den TGA-DTA-MS-FTIR-Untersuchungen von PA\_Zn-DOPOx:MPP (1:1) unter Stickstoff.

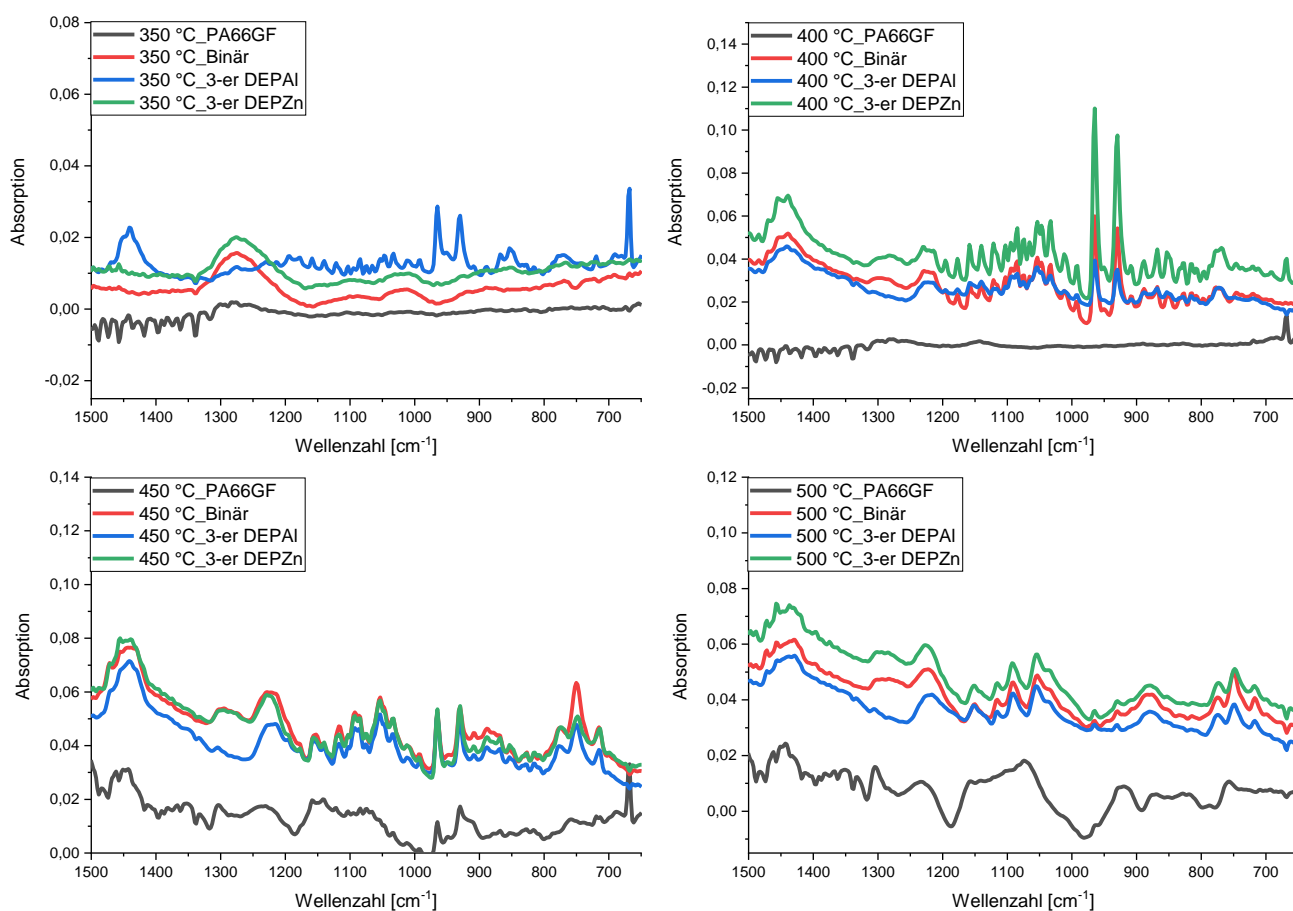


Abbildung 52: Ausschnitt des Fingerprintbereichs aus der TGA-FTIR Untersuchung gasförmiger Zersetzungsprodukte von PA 66GF sowie den flammgeschützten Formulierungen mit der binären Kombination Zn-DOPOx:MPP (1:1) sowie den ternären Systemen mit Zn-DOPOx:MPP:DEPAI bzw. DEPZn (1:2:1) bei einem Gehalt von 20 % unter Stickstoff.

---

## Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 1: Entwicklung der Produktionsmenge [in Mio.-Tonnen] an Kunststoff weltweit zwischen 1950 - 2021. <sup>[1]</sup>	1
Abbildung 2: Brandzyklus von Polymeren, umfassend alle Phasen wie Pyrolyse, Verbrennung und thermische Rückkopplung. <sup>[38]</sup>	4
Abbildung 3: Phasen in der Entstehung eines Brandes bis zum Vollbrand in Abhängigkeit zur Raumtemperatur. <sup>[40]</sup>	5
Abbildung 4: Ansatzpunkte für die Realisierung eines Flammschutzes im Brandzyklus von Polymeren. <sup>[38]</sup>	6
Abbildung 5: Photographien gebrannter UL-94 V-Prüfkörper (0,8 mm). Von links nach rechts: PA_83, PA_89 und PA_68.	31
Abbildung 6: Photographien gebrannter UL-94 V Prüfkörper (0,8 mm) mit den Verhältnissen: Zn-DOPOx:MPP = 1:2 (links; PA_93)) und Zn-DOPOx:MPP = 2:1 (rechts; PA_94).	32
Abbildung 7: Photographien gebrannter UL-94 V-Prüfkörper (0,8 mm) mit einem Gesamtgehalt von 21,9 wt%. Von links nach rechts: Zn-DOPOx:MPP = 1:1 (PA_89); Zn-DOPOx:MPP:DEPAL = 1:2:1 (PA_136) und Zn-DOPOx:MPP:DEPZn = 1:2:1 (PA_137).	38
Abbildung 8: Photographien gebrannter UL-94 V-Prüfkörper (0,8 mm) mit einem Gesamtgehalt von 20 wt%. Von links nach rechts: Zn-DOPOx:MPP = 1:1 (PA_68); Zn-DOPOx:MPP:DEPAL = 1:2:1 (PA_152) und Zn-DOPOx:MPP:DEPZn = 1:2:1 (PA_154).	39
Abbildung 9: Photographien gebrannter UL-94 V-Prüfkörper unter der Verwendung von 3 % DEPAL (links; PA_218)) bzw. DEPZn (rechts; PA_217)) in Kombination mit 3 % Zn-DOPOx und 14 % MPP.	41
Abbildung 10: Photographien gebrannter 1,6 mm UL-94 V-Prüfkörper. Von links nach rechts: PA_Zn-DOPOx; PA_MPP und PA_Zn-DOPOx:MPP (1:1).	43
Abbildung 11: Thermogramme (oben) sowie Masseänderung (DTG) (unten) der Einzelstoffe sowie der Zn-DOPOx:MPP (1:1) im Vergleich zum berechneten Verlauf. Messgas: Stickstoff (links) und Luft (rechts).	45
Abbildung 12: Thermogramme (oben) sowie Masseänderung (DTG) im Zersetzungsbereichs (unten) der <i>Compounds</i> mit Zn-DOPOx, MPP sowie Zn-DOPOx:MPP (1:1) im Vergleich zu reinem PA 66GF. Messgas: Stickstoff (links) und Luft (rechts).	46
Abbildung 13: Thermogramme, Differenzthermogramme (DTG) sowie Kurven der Differenzthermoanalyse (DTA) und deren Ableitung (DDTA) von Zn-DOPOx, MPP und Zn-DOPOx:MPP (1:1) unter Stickstoff.	49
Abbildung 14: Ergebnisse der TGA-DTA-MS-FTIR Analyse von Zn-DOPOx unter Stickstoff. Links: 3D-FTIR-Spektrum; Rechts: Freisetzungskurven charakteristischer Fragmente mittels Integration von FTIR-Wellenzahlbereichen.	52
Abbildung 15: Ergebnisse der TGA-DTA-MS-FTIR Analyse von MPP unter Stickstoff. Links: 3D-FTIR-Spektrum; Rechts: Freisetzungskurven charakteristischer Fragmente mittels Integration von FTIR-Wellenzahlbereichen.	52
Abbildung 16: Ergebnisse der TGA-DTA-MS-FTIR Analyse von Zn-DOPOx:MPP (1:1) unter Stickstoff. Links: 3D-FTIR-Spektrum; Rechts: Freisetzungskurven charakteristischer Fragmente mittels Integration von FTIR-Wellenzahlbereichen.	52
Abbildung 17: Detektierte Hauptabbauprodukte von Zn-DOPOx und MPP unter inerten Bedingungen mittels TGA-DTA-MS-FTIR.	55
Abbildung 18: Mittels TGA-DTA-MS-FTIR ermittelte Freisetzungskurven charakteristischer Fragmente für Zn-DOPOx, MPP sowie Zn-DOPOx:MPP (1:1) unter inerten Bedingungen (ohne CO).	57
Abbildung 19: IR-Referenzspektren ausgewählter gasförmiger Zersetzungsprodukte (Ammoniak, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Cyclopentanon) von Polyamid 66. <sup>[193]</sup>	59
Abbildung 20: Thermogramme, Differenzthermogramme (DTG) sowie Kurven der Differenzthermoanalyse (DTA) und deren Ableitung (DDTA) der jeweiligen flammgeschützten Formulierungen, enthaltend Zn-DOPOx, MPP sowie Zn-DOPOx:MPP (1:1) unter Stickstoff.	61

Abbildung 21: Ergebnisse der TGA-DTA-FTIR Analyse von PA_Zn-DOPOx unter Stickstoff. Links: 3D-FTIR-Spektrum; Rechts: Freisetzungskurven charakteristischer Fragmente mittels Integration von FTIR-Wellenzahlbereichen.	63
Abbildung 22: Ergebnisse der TGA-DTA-FTIR Analyse von PA_MPP unter Stickstoff. Links: 3D-FTIR-Spektrum; Rechts: Freisetzungskurven charakteristischer Fragmente mittels Integration von FTIR-Wellenzahlbereichen.	63
Abbildung 23: Ergebnisse der TGA-DTA-FTIR Analyse von PA_Zn-DOPOx:MPP (1:1) unter Stickstoff. Links: 3D-FTIR-Spektrum; Rechts: Freisetzungskurven charakteristischer Fragmente mittels Integration von FTIR-Wellenzahlbereichen.	63
Abbildung 24: ATR-FTIR Spektren der TGA-Rückstände von Zn-DOPOx unter Stickstoff bei 450, 550, 650 und 750 °C im Vergleich zum Spektrum (rot) vor der TGA.	67
Abbildung 25: Ausschnitt des ATR-FTIR Fingerprintbereichs von Zn-DOPOx TGA-Rückständen bei 450, 550 und 650 °C unter Stickstoff sowie vor der TGA.	68
Abbildung 26: ATR-FTIR Spektren der TGA-Rückstände von MPP unter Stickstoff bei 450, 550, 650 bzw. 750°C im Vergleich mit dem ursprünglichen Spektrum (rot) vor der TGA.	69
Abbildung 27: Ausschnitt des IR-Bereichs zwischen 1800 und 700 cm <sup>-1</sup> von MPP vor der TGA sowie den Rückständen bei 450, 550 und 650 °C unter Stickstoff.	71
Abbildung 28: ATR-FTIR Spektren der TGA-Rückstände von Zn-DOPOx:MPP (1:1) unter Stickstoff bei 450, 550, 650 bzw. 750°C im Vergleich mit dem ursprünglichen Spektrum (rot) vor der TGA.	72
Abbildung 29: Ausschnitt des IR-Bereichs zwischen 1800 und 700 cm <sup>-1</sup> von Zn-DOPOx:MPP (1:1) vor der TGA sowie den Rückständen bei 450, 550 und 650 °C unter Stickstoff.	73
Abbildung 30: Schematische Darstellung des mittels REM-EDX untersuchten Bereichs am Beispiel eines gebrannten UL 94 V-Prüfkörpers von PA_Zn-DOPOx:MPP (1:1).	77
Abbildung 31: REM-EDX Aufnahmen des Eckbereichs von gebrannten 1,6 mm UL-94 V Prüfkörpern in der Übersichtsdarstellung (50x oben) sowie der Detailaufnahme (250x unten) des jeweils vermessenen Bereiches zur Elementanalyse. Zusammensetzung der Compounds von links nach rechts: PA_MPP, PA_Zn-DOPOx und PA_Zn-DOPOx:MPP (1:1).	78
Abbildung 32: Wärmefreisetzungsrate aus der Cone-Calorimetrie von PA_Zn-DOPOx, PA_MPP, PA_Zn-DOPOx:MPP (1:1) sowie dem Stand der Technik PA_Exolit OP1312 bei einer Wärmestrahlung von 50 kWm <sup>-2</sup> .	81
Abbildung 33: Wärmefreisetzungsrate (HRR) sowie CO-Gehalt der Cone-Calorimetrie (50 kWm <sup>-2</sup> ) für PA_MPP und PA_Zn-DOPOx:MPP (1:1).	84
Abbildung 34: Vergleich des CO <sub>2</sub> - und CO-Gehalts der Cone-Calorimetrie (50 kWm <sup>-2</sup> ) von PA_MPP und PA_Zn-DOPOx:MPP (1:1).	85
Abbildung 35: Thermogramme (oben) sowie Masseänderung (DTG) (unten) der Einzelstoffe und der ternären Mischung mit DEPAL (1:2:1) im Vergleich zum berechneten Verlauf. Messgas: Stickstoff (links) und Luft (rechts).	88
Abbildung 36: Thermogramme (oben) sowie Masseänderung (DTG) (unten) der Einzelstoffe und der ternären Mischung mit DEPZn (1:2:1) im Vergleich zum berechneten Verlauf. Messgas: Stickstoff (links) und Luft (rechts).	90
Abbildung 37: Thermogramme (oben) sowie DTG im Zersetzungsbereichs (unten) der Compounds mit der binären Mischung sowie den ternären Mischungen (1:2:1) mit DEPZn (PA_169) bzw. DEPAL (PA_152) im Vergleich zu reinem PA66GF. Messgas: Stickstoff (links) und Luft (rechts).	91
Abbildung 38: Thermogramme (links) sowie DTG im Zersetzungsbereichs (rechts) der Compounds unter Stickstoff, enthaltend die ternären Mischungen mit DEPAL bzw. DEPZn unter Variation der Verhältnisse der Komponenten sowie 14 % MPP-Gehalt.	93
Abbildung 39: REM-Aufnahmen der Char-Schicht von jeweils einem gebrannten 0,8 mm UL-94 V Stab (50 x) der ternären Systeme mit DEPAL/DEPZn. Obere Reihe: Eckbereich; Untere Reihe: Unterkante; Probe von links nach rechts: PA_136 und PA_137.	96
Abbildung 40: REM-Aufnahmen der Char-Schicht von je einem gebrannten 0,8 mm UL-94 V Stab (50 x) mit höherem MPP-Gehalt. Obere Reihe: Ecke; Untere Reihe: Unterkante; Probe von links nach rechts: PA_208 (DEPAL) und PA_207 (DEPZn).	97

Abbildung 41: REM-Aufnahmen des Eckbereichs von gebrannten 0,8 mm UL-94 V Prüfkörpern der binären Kombinationen mit 14 wt% MPP und je 6 wt% Metall-P-Salz. Von links nach rechts: DEPZn (PA_219), DEPAL (PA_220) und Zn-DOPOx (PA_221).	100
Abbildung 42: Freisetzungskurven sowie Thermogramme der Formulierungen PA 66GF, PA_Zn-DOPOx:MPP (1:1), PA_Ternär-DEPAL und PA_Ternär-DEPZn zwischen 30-650 °C und einer Heizrate von 10 K min <sup>-1</sup> unter Stickstoff.	102
Abbildung 43: Ermittelte Wärmefreisetzungsrate und CO-Gehalt der Cone-Calorimetrie von PA_87, PA_152 und PA_169 bei einer Wärmestrahlung von 50 kWm <sup>-2</sup> .	105
Abbildung 44: Ermittelte Wärmefreisetzungsrate und CO-Gehalt der Cone-Calorimetrie von PA_87, PA_152, PA_208 und PA_218 bei einer Wärmestrahlung von 50 kWm <sup>-2</sup> .	108
Abbildung 45: Ermittelte Wärmefreisetzungsrate und CO-Gehalt der Cone-Calorimetrie von PA_87, PA_169, PA_207 und PA_217 bei einer Wärmestrahlung von 50 kWm <sup>-2</sup> .	110
Abbildung 46: Ermittelte Wärmefreisetzungsrate und CO-Gehalt der Cone-Calorimetrie von PA_217-221 bei einer Wärmestrahlung von 50 kWm <sup>-2</sup> .	112
Abbildung 47: Aufbau des Extruders und Schneckenkonfiguration für die Herstellung von PA 66GF Compounds am 27 mm Doppelschneckenextruder.	124
Abbildung 48: Schematischer Versuchsaufbau für den UL-94 V Kleinbrennertest aus DIN EN 60695-11-10. <sup>[218]</sup>	125
Abbildung 49: Ausschnitt des FTIR-Spektrums (< 1800 cm <sup>-1</sup> ) ausgewählter Temperaturen aus den TGA-DTA-MS-FTIR-Untersuchungen von PA_Zn-DOPOx unter Stickstoff.	137
Abbildung 50: Ausschnitt des FTIR-Spektrums (< 1800 cm <sup>-1</sup> ) ausgewählter Temperaturen aus den TGA-DTA-MS-FTIR-Untersuchungen von PA_MPP unter Stickstoff.	137
Abbildung 51: Ausschnitt des FTIR-Spektrums (< 1800 cm <sup>-1</sup> ) ausgewählter Temperaturen aus den TGA-DTA-MS-FTIR-Untersuchungen von PA_Zn-DOPOx:MPP (1:1) unter Stickstoff.	138
Abbildung 52: Ausschnitt des Fingerprintbereichs aus der TGA-FTIR Untersuchung gasförmiger Zersetzungsprodukte von PA 66GF sowie den flammgeschützten Formulierungen mit der binären Kombination Zn-DOPOx:MPP (1:1) sowie den ternären Systemen mit Zn-DOPOx:MPP:DEPAL bzw. DEPZn (1:2:1) bei einem Gehalt von 20 % unter Stickstoff.	138

---

## Schemataverzeichnis

---

Schema 1: Grundstruktur von Derivaten auf Basis von DOPO (R=H). <sup>[34]</sup> .....	2
Schema 2: Ausschnitt innerhalb einer Flamme stattfindender Radikalreaktionen. <sup>[38]</sup> .....	5
Schema 3: Struktur von Ammonium- (APP) und Melaminpolyphosphat (MPP). .....	7
Schema 4: Reaktionsgleichung sowie -enthalpien der Dehydratisierung von Magnesiumhydroxid (MDH), Aluminiumhydroxid (ATH) und AlO(OH) (Böhmit). <sup>[64]</sup> .....	8
Schema 5: Radikalreaktionen durch halogenhaltige Flammschutzmittel in der Gasphase. <sup>[73,74]</sup> .....	10
Schema 6: Mögliche Radikalreaktionen in der Gasphase beim Einsatz von P-haltigen Flammschutzmitteln. <sup>[74]</sup> .....	11
Schema 7: Radikalbildungsmechanismus sowie berechnete Reaktionsenthalpien von DOPO-Strukturen. <sup>[3]</sup> .....	11
Schema 8: Strukturformeln der beispielhaften bromhaltigen Flammschutzmittel DECA-BDE und polybromiertem Polystyrol.....	14
Schema 9: Mögliche Strukturklassen des Phosphors mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt am Phosphor. ....	16
Schema 10: Strukturen von DEPAI sowie ausgewählter Synergisten aus der Patentliteratur. <sup>[110,131,132]</sup> .....	18
Schema 11: Molekülstruktur von Zn-DOPOx, Zn-DOPOx sowie dem Zink-Salz der Safire®-Produktreihe. <sup>[143]</sup> .....	19
Schema 12: Reaktionen zur Bildung der Hauptabbauprodukte beim thermischen Abbau von PA 6 unter inerten Bedingungen durch intramolekulares <i>Backbiting</i> und $\beta$ -H-Transfer. <sup>[157]</sup> .....	22
Schema 13: Reaktionen zur Bildung der Hauptabbauprodukte beim thermischen Abbau von PA 66 unter inerten Bedingungen durch intramolekulares <i>Backbiting</i> . <sup>[157]</sup> .....	22
Schema 14: Struktur von Dipentaerythritol sowie von Charmor™ PP100. <sup>[185]</sup> .....	34
Schema 15: Molekülstrukturen von Melem und MCA® Triazin HF. <sup>[188]</sup> .....	35
Schema 17: Zur Berechnung der stöchiometrischen Verhältnisse verwendete Wiederholungseinheit von MPP mit der Summenformel C <sub>3</sub> N <sub>6</sub> H <sub>8</sub> PO <sub>3</sub> .....	75

---

---

## Tabellenverzeichnis

---

Tabelle 1: Übersicht der Schmelzpunkte von PA 6, PA 66 sowie PA 6T/6. <sup>[95]</sup> .....	13
Tabelle 2: Zusammensetzungen und UL-94 V-Ergebnisse (Klassifizierungen sowie Summe der Brandzeiten) der Formulierungen unter Verwendung von Zn-DOPOx und MPP.....	30
Tabelle 3: Zusammensetzungen und UL-94 V-Ergebnisse der Zugabe von je 2,5 wt% ausgewählter Polyole zu Zn-DOPOx:MPP.....	34
Tabelle 4: Zusammensetzungen und UL-94 V-Ergebnisse der Zugabe von Triazinverbindungen und Naphosphonat. ....	36
Tabelle 6: Zusammensetzungen und UL-94 V-Ergebnisse mit DEPAI bzw. DEPZn und Zn-DOPOx:MPP. ....	37
Tabelle 7: UL-94 V-Ergebnisse (0,8 mm) bei der MPP-Erhöhung in ternären Systemen mit Zn-DOPOx:MPP:DEPAI bzw. DEPZn im Vergleich zu bereits diskutierten <i>Compounds</i> (PA_83, PA_68, PA_152 und PA_154). ....	40
Tabelle 8: Summe der Brandzeiten und UL-94 V-Klassifizierungen von Zn-DOPOx, MPP und Zn-DOPOx:MPP (1:1) in PA 66GF.....	42
Tabelle 9: Zusammenfassung der wichtigsten thermischen Kenngrößen der Flammschutzmittel sowie der Mischung. ....	45
Tabelle 10: Zusammenfassung der wichtigsten thermischen Kenngrößen von reinem PA 66GF sowie den flammgeschützten <i>Compounds</i> , enthaltend Zn-DOPOx und MPP. ....	47
Tabelle 11: Übersicht der mittels TGA-DTA-MS-FTIR untersuchten Abbauprodukte sowie Zuordnungen der zur Integration verwendeten charakteristischen Wellenzahlbereiche und Temperatur des maximalen Freisetzung aus den jeweiligen Flammschutzmitteln bzw. Zn-DOPOx:MPP (1:1).....	51
Tabelle 12: FTIR Integrationsbereiche zur Bestimmung der Freisetzung der für PA 66 charakteristischen Abbauprodukte sowie die Temperatur der maximalen Freisetzung der jeweiligen <i>Compounds</i> aus den TGA-FTIR Untersuchungen. ....	60
Tabelle 13: Übersicht der Photographien von TGA-Rückständen (unter Stickstoff) der jeweiligen Proben für die ATR-FTIR Analyse. ....	66
Tabelle 14: Ergebnisse der REM-EDX Untersuchung der TGA-Rückständen von Zn-DOPOx, MPP sowie Zn-DOPOx:MPP (1:1) bei einer Entnahmetemperatur von 670°C unter Stickstoff. ....	75
Tabelle 15: Mittels REM-EDX ermittelte Elementzusammensetzung im Eckbereich gebrannter 1,6 mm UL-94 V-Prüfkörper. ....	79
Tabelle 16: Parameter der <i>Cone</i> -Calorimetrie der <i>Compounds</i> mit Zn-DOPOx, MPP und Zn-DOPOx:MPP (1:1) bei einer externen Wärmestrahlung von 50 kWm <sup>-2</sup> , im Vergleich zu Exolit® OP1312. ....	82
Tabelle 17: Übersicht der wichtigsten thermischen Kenngrößen von DEPAI sowie der Mischung Zn-DOPOx:MPP:DEPAI (1:2:1). ....	89
Tabelle 18: Übersicht der wichtigsten thermischen Kenngrößen von DEPZn sowie der Mischung Zn-DOPOx:MPP:DEPZn (1:2:1). ....	90
Tabelle 19: Übersicht der wichtigsten thermischen Kenngrößen der PA 66GF <i>Compounds</i> ohne und mit den jeweiligen Flammschutzmittelmischungen. ....	92
Tabelle 20: Übersicht der wichtigsten thermischen Kenngrößen der ternären <i>Compounds</i> mit unterschiedlichen Verhältnissen der drei Komponenten. ....	94
Tabelle 21: UL-94 V Brandergebnisse der <i>Compounds</i> mit 6 wt% der Metall-P-Salze DEPZn, DEPAI, Zn-DOPOx und 14 wt% MPP.....	99
Tabelle 22: Übersicht der mittels TGA-FTIR untersuchten Abbauprodukte sowie der zur Integration verwendeten charakteristischen Wellenzahlbereiche und Temperatur der maximalen Freisetzung der jeweiligen Spezies. ....	101
Tabelle 24: Zusammenfassung der wichtigsten Daten aus der <i>Cone</i> -Calorimetrie sowie Zusammensetzungen aus der Untersuchung des ternären Systems enthaltend Zn-DOPOx, MPP sowie DEPAI bzw. DEPZn bei einer Bestrahlung von 50 kWm <sup>-2</sup> . ....	106
Tabelle 25: Zusammenfassung der wichtigsten Daten aus der <i>Cone</i> -Calorimetrie sowie Zusammensetzungen aus der Untersuchung der MPP-Erhöhung der DEPAI-haltigen Formulierungen bei einer Bestrahlung von 50 kWm <sup>-2</sup> . ....	108



---

---

Tabelle 26: Zusammenfassung der wichtigsten Daten aus der <i>Cone</i> -Calorimetrie sowie Zusammensetzungen aus der Untersuchung der MPP-Erhöhung der DEPZn-haltigen Formulierungen bei einer Bestrahlung von 50 kWm <sup>-2</sup> . .....	110
Tabelle 27: Zusammenfassung der wichtigsten Daten aus der <i>Cone</i> -Calorimetrie sowie Zusammensetzungen aus der Untersuchung der Metall-P-Salze bei einem MPP-Gehalt von 14 % bei einer Bestrahlung von 50 kWm <sup>-2</sup> . .....	112
Tabelle 28: Übersicht der verwendeten Polymere, Glasfasern sowie Additive inklusive Hersteller und Herstellerbezeichnung. ....	123
Tabelle 29: Temperaturprofil der Plastifiziereinheit für die Herstellung von Prüfkörpern aus PA 66GF Compounds. ....	125
Tabelle 30: Prüfkriterien der UL-94 V Brandprüfung nach DIN EN 60695-11-10. <sup>[218]</sup> .....	126
Tabelle 31: Übersicht der jeweils detektierten Fragmente aus der TGA-FTIR-MS Untersuchung in einem Temperaturbereich von 30-900 °C und einer Heizrate von 10 K min <sup>-1</sup> . ....	137

---

## Erklärungen

### **§8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

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 der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

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 der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

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

### **§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den .....

-----  
(Name und Unterschrift)