

# Moderne in situ Flammenschutzmittel zur Eindämmung der Bildung von lungengängigen Kohlenstofffaser- Bruchstücken beim CFK-Brand

Modern in situ flame retardants inhibiting the formation of respirable carbon fiber fragments  
in burning of CFRP

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

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

**Dissertation**

von

**Philipp Martin Kukla**

Erstgutachter: Prof. Dr. Matthias Rehahn  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Rudolf Pfaendner

Darmstadt 2023

---

Tag der Einreichung: 05.10.2023

Tag der mündlichen Prüfung: 04.12.2023

Kukla, Philipp : Moderne in situ Flammenschutzmittel zur Eindämmung der Bildung von lungengängigen Kohlenstofffaser-Bruchstücken beim CFK-Brand

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf Tprints: 2024

Tag der mündlichen Prüfung: 04.12.2023

Veröffentlicht unter CC BY-SA 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 von Juni 2019 bis Mai 2022 angefertigt.

---

## Danksagung

---

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich auf meinem bisherigen Wege begleitet haben.

Ich möchte mich ganz herzlich bei Prof. Dr. M. REHAHN für die Betreuung und den Input bei den Doktorandentagen danken. Durch die fachliche Unterstützung ist die vorliegende Arbeit vorangekommen. Auf diese Weise ist meine Promotion am Bereich der Makromolekularen Chemie ermöglicht worden.

Bei meinen Betreuern am Fraunhofer LBF zunächst Prof. Dr. MANFRED DÖRING und anschließend Dr. FRANK SCHÖNBERGER bedanke ich mich herzlich für die intensiven, anregenden Gespräche. Durch das Vertrauen, meine Arbeiten selbstständig in eigene Wege zu leiten, konnte ich mich und die Thematik der Promotion weiterentwickeln.

Weiterhin bedanke ich mich bei den Projektpartnern Prof. Dr. SEBASTIAN EIBL und Dr. LARA GREINER. Die Dienstreisen waren zwar (pandemiebedingt) seltener als gedacht, haben mich aber persönlich und thematisch weitergebracht. Der intensive Austausch ermöglichte völlig andere Perspektiven auf die Thematik und Einblicke, die in einfachen Meetings nicht vermittelt worden wären. Weiterhin möchte ich mich bei Dr. TANJA VETTER und RICHARD WELKER für die Messungen, Vorbereitungen und auch Reparaturen an den Geräten bedanken.

Meine Kollegen am Fraunhofer LBF haben mir die Doktorandenzeit versüßt. Endlose Male haben wir uns im Labor verquatscht, nach den langen Tagen etwas gespielt oder einfach nur einander im Labor geholfen. Auch hier hat leider die Pandemie die Zeit verkürzt. Ich bedanke mich beispielhaft für das gesamte Kollegium besonders bei Dr. DANIELA GOEDDERZ, LAIS WEBER, JOHANNES KLITSCH, JANNIK MEYER, DANIEL MARKERT, sowie den HiWis und Absolventen ELIAS CHALWATZIS, LINUS SPRANDL, CHRISTIAN NÜRNBERGER und MAX DORNBUSCH.

Wichtig waren auch meine Freunde, mit denen ich mich immer unterhalten konnte und die mich immer seelisch unterstützt haben. Sei es, wenn es total schwierig lief oder wenn man sich über einen Fortschritt freuen konnte. Wieder ist die Liste zu lang, als dass ich mich bei jedem einzeln bedanken könnte. Daher stellvertretend bedanke ich mich bei ANNA BOEHM, JONATHAN RITTER, KAI NEHLER und MALTE ECKERT für die Unterstützung.

Zuletzt bedanke ich mich bei meiner Familie: meinen Eltern und meinem Bruder. Ihr unterstützt mich schon seit Jahren, dass ich meinen Weg so gehen kann, wie ich es möchte. Nur dadurch konnte ich so weit kommen. Dafür ein riesiges Dankeschön! Der Dank für meine Frau STEPHANIE ist nicht in Worte zu fassen. Sie begleitet mich schon so lange durch schwierige und gute Zeiten, sodass ich immer blind auf sie bauen kann.

Nochmals allen, auch denjenigen, die ich nicht nennen konnte, ein herzliches Dankeschön für diese wunderbare Zeit. Sie wird mir immer im Gedächtnis bleiben!

---

Leben kann man nur vorwärts,  
das Leben verstehen nur rückwärts  
-abgewandelt von Søren Kierkegaard, Die Tagebücher-

---

## Wissenschaftliche Beiträge und Publikationen

---

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

### Publikationen

P. Kukla, L. Greiner, S. Eibl, M. Döring, F. Schönberger, Phosphasilazanes as Inhibitors for Respirable Fiber Fragments Formed during Burning of Carbon-Fiber-Reinforced Epoxy Resins, *Molecules* 28 (2023). <https://doi.org/10.3390/molecules28041804>.

Greiner, L.; Kukla, P.; Eibl, S.; Döring, M. Phosphorylated Salicylic Acid as Flame Retardant in Epoxy Resins and Composites. *Journal of Renewable Materials* 2022, 10(7), 1931, doi:10.32604/jrm.2022.019548.

Kukla, P.; Greiner, L.; Eibl, S.; Döring, M.; Schönberger, F. Novel phosphorus-containing silazanes as flame retardants in epoxy resins. *Reactive and Functional Polymers* 2021, 105120, doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105120.

Sag, J., Kukla, P., Goedderz, D., Roch, H., Kabasci, S., Döring, M., & Schönberger, F. Synthesis of novel polymeric acrylate-based flame retardants containing two phosphorus groups in different chemical environments and their influence on the flammability of poly (lactic acid). *Polymers* 2020, 12(4), 778. <https://doi.org/10.3390/polym12040778>

Reuter, J., Greiner, L., Kukla, P., Döring, M. Efficient flame retardant interplay of unsaturated polyester resin formulations based on ammonium polyphosphate. *Polymer Degradation and Stability* 2020, 178, 109134. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109134>

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

### Konferenzbeiträge

Kukla, P., Einfluss der chemischen Umgebung von Phosphasilazanen auf Flamm- und Faserschutz in Epoxidharzen, Arbeitskreis „Flammschutz“ der Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V., 16.11.2021, Darmstadt.

Kukla, P.; Greiner, L.; Eibl, S.; Döring, M.; Schönberger, F., Influence of the chemical environment in phosphasilazanes on the flame retardancy in epoxy resin, FRPM21, 01.09.2021, Budapest.

Teilweise sind die in der vorliegenden Arbeit präsentierten Ergebnisse bereits in diesen Publikationen abgebildet.

---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>DANKSAGUNG</b> .....	<b>IV</b>
<b>WISSENSCHAFTLICHE BEITRÄGE UND PUBLIKATIONEN</b> .....	<b>VI</b>
<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>XI</b>
<b>1. EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2. FASERVERBUNDWERKSTOFFE</b> .....	<b>2</b>
2.1. EPOXIDHARZE .....	2
2.2. EINFLUSS DER FASER AUF DEN VERBUNDWERKSTOFF.....	3
2.3. INTERLAMINARE SCHERFESTIGKEIT VON KOMPOSITEN .....	5
<b>3. BRANDVERHALTEN VON POLYMEREN UND DEREN FLAMMSCHUTZ</b> .....	<b>6</b>
3.1. BRANDVERHALTEN VON POLYMEREN .....	6
3.2. WIRKUNGSWEISEN VON FLAMMSCHUTZMITTELN.....	7
3.3. PHOSPHOR- UND STICKSTOFFHALTIGE FLAMMSCHUTZMITTEL .....	8
3.4. SILICIUMHALTIGE FLAMMSCHUTZMITTEL .....	12
3.5. CHARAKTERISIERUNG DER BRAND- UND ABBAUEIGENSCHAFTEN .....	14
3.5.1. <i>UL94-Flammtest</i> .....	15
3.5.2. <i>Cone Kalorimetrie</i> .....	16
3.6. BEWERTUNG VON SYNERGISTISCHEN EFFEKTEN .....	19
<b>4. BRANDVERHALTEN VON CARBONFASERVERSTÄRKTEN KUNSTSTOFFEN (CFK)</b> .....	<b>20</b>
4.1. EINFLUSS DER MATRIX AUF DEN BRAND EINES CARBONFASERVERSTÄRKTEN KUNSTSTOFFS.....	20
4.2. GEFÄHRDUNGSPOTENTIAL DURCH CARBONFASERN WÄHREND EINES CFK-BRANDES .....	21
4.3. EINFLUSS VON FLAMMSCHUTZMITTELN AUF DEN CFK-BRAND .....	24
<b>5. MOTIVATION UND ZIELSETZUNG</b> .....	<b>27</b>
<b>6. EINFLUSS DER VERARBEITUNG AUF DIE MATERIALEIGENSCHAFTEN</b> .....	<b>28</b>
<b>7. ENTWICKLUNG VON MULTIFUNKTIONELLEN FLAMMSCHUTZMITTELN AUF BASIS VON SILAZANEN</b> .....	<b>29</b>
7.1. VERWENDUNG LITERATURBEKANNTER SILAZANE.....	29
7.1.1. <i>Thermische Eigenschaften der Silazane und deren Formulierungen</i> .....	29
7.1.2. <i>Brandeigenschaften der Silazane in RTM 6</i> .....	32
7.1.3. <i>Untersuchung des Brandrückstands</i> .....	35
7.1.4. <i>Brandeigenschaften der Silazane im Faserverbund</i> .....	36
7.1.5. <i>Rückstände der Silazane im Faserverbund</i> .....	38
7.1.6. <i>Zusammenfassende Bewertung und Ausblick von Silazanen als Faserschutzmittel</i> .....	40
7.2. PHOSPHORHALTIGE SILAZANE AUS HEXAMETHYLDISILAZAN .....	40
7.2.1. <i>Thermische Eigenschaften der MeSil-Komponenten</i> .....	41

7.2.2.	<i>Glasübergangstemperaturen von MeSil-Komponenten in einer RTM 6-Matrix.....</i>	43
7.2.3.	<i>Thermische Beständigkeit der MeSil-Komponenten in RTM 6 .....</i>	43
7.2.4.	<i>Brandeigenschaften der MeSil-Komponenten in RTM 6.....</i>	46
7.2.5.	<i>Beurteilung der Rückstände von MeSil-Komponenten aus der Cone Kalorimetrie .....</i>	47
7.2.6.	<i>Brandeigenschaften der MeSil-Komponenten in CFK .....</i>	48
7.2.7.	<i>Beurteilung der Faserrückstände von MeSil-Komponenten aus der Cone Kalorimetrie.....</i>	52
7.2.8.	<i>Zusammenfassende Bewertung und Ausblick der Phosphasilazane aus Hexamethyldisilazan als Flammenschutzmittel für CFK .....</i>	54
7.3.	<b>PHOSPHORHALTIGE SILAZANE AUS DIVINYLTETRAMETHYLDISILAZAN .....</b>	54
7.3.1.	<i>Thermische Eigenschaften der VSil-Komponenten.....</i>	55
7.3.2.	<i>Verarbeitbarkeit der VSil-Komponenten in RTM 6.....</i>	56
7.3.3.	<i>Wasseraufnahme und Glasübergangstemperatur von VSil-Komponenten in RTM 6.....</i>	58
7.3.4.	<i>Thermische Beständigkeit der VSil-Komponenten in RTM 6.....</i>	59
7.3.5.	<i>Brandeigenschaften der VSil-Komponenten in RTM 6.....</i>	61
7.3.6.	<i>Beurteilung der Rückstände von VSil-Komponenten aus der Cone Kalorimetrie mittels REM.....</i>	65
7.3.7.	<i>Interlaminae Scherfestigkeit (ILSS) von VSil-Komponenten in CFK-Formulierungen .....</i>	66
7.3.8.	<i>Brandeigenschaften der VSil-Komponenten in CFK-Formulierungen .....</i>	67
7.3.9.	<i>Auswirkung der Verarbeitungsverfahren auf das thermische Verhalten.....</i>	71
7.3.10.	<i>Beurteilung der Faserrückstände von VSil-Komponenten aus der Cone Kalorimetrie .....</i>	74
7.3.11.	<i>IR-Spektroskopie der Rückstände von VSil-Komponenten .....</i>	76
7.3.12.	<i>Massenspektrometrie von VSil-Komponenten .....</i>	77
7.3.13.	<i>Zusammenfassung und Bewertung der Phosphasilazane aus Divinyltetramethyldisilazan als Flammenschutzmittel.....</i>	78
7.3.14.	<i>Einfluss der chemischen Umgebung am Siliciumatom auf die Eigenschaften der Formulierung in RTM 6 .....</i>	79
7.4.	<b>EINFLUSS DER KETTENLÄNGE VON PHOSPHASILAZANEN .....</b>	81
7.4.1.	<i>Polymere (Phospha-)Silazane .....</i>	82
7.4.2.	<i>Wasseraufnahme und Glasübergangstemperatur der Poly-(Phospha-)Silazane .....</i>	83
7.4.3.	<i>TGA der (Phospha-)Silazane und ihrer Formulierungen in RTM 6 .....</i>	85
7.4.4.	<i>Flamm- und Faserschutz durch polymere (Phospha-) Silazane .....</i>	88
7.4.5.	<i>Bewertung polymerer (Phospha-) Silazane als Flamm- und Faserschutzmittel.....</i>	93
7.5.	<b>EINFLUSS DES FLAMMSCHUTZMITTELANTEILS AUF DIE BRANDEIGENSCHAFTEN.....</b>	93
7.5.1.	<i>Konzentrationseinfluss auf die thermischen Eigenschaften.....</i>	93
7.5.2.	<i>Konzentrationseinfluss von Flammenschutzmitteln auf die Brandeigenschaften.....</i>	95
7.5.3.	<i>Beurteilung der Rückstände aus dem Cone Kalorimeter.....</i>	96



7.5.4.	<i>Brandeigenschaften der CFK-Formulierungen</i> .....	97
7.5.5.	<i>Zusammenfassung der Konzentrationsabhängigkeit</i> .....	100
7.6.	<b>EINFLUSS PHOSPHORHALTIGER FLAMMSCHUTZMITTEL AUF DIE WIRKUNG DER PHOSPHASILAZANE IN RTM 6</b> .....	100
7.6.1.	<i>Wasseraufnahme und Glasübergangstemperatur der Coformulierungen in RTM 6</i> .....	101
7.6.2.	<i>Thermische Eigenschaften der Coformulierungen in RTM 6</i> .....	102
7.6.3.	<i>Brandeigenschaften der Coformulierungen in RTM 6</i> .....	105
7.6.4.	<i>Bewertung der Brandeigenschaften der Coformulierungen in RTM 6</i> .....	109
7.6.5.	<i>Beurteilung der Rückstände von Coformulierungen aus der Cone Kalorimetrie</i> .....	109
7.6.6.	<i>Brandeigenschaften der CFK-Formulierungen</i> .....	111
7.6.7.	<i>Faserdurchmesser der Coformulierungen in CFK</i> .....	113
7.6.8.	<i>Beurteilung des Rückstands der Coformulierung mit RDP</i> .....	114
7.6.9.	<i>ILSS der Coformulierungen im Carbonfaserkomposit</i> .....	115
7.6.10.	<i>Massenspektrometrie der Coformulierung mit RDP</i> .....	116
7.6.11.	<i>Fazit Coformulierungen von Phosphasilazanen</i> .....	118
7.7.	<b>OPTIMIERUNG DER COFORMULIERUNG AUS RDP UND PO(OPH)<sub>2</sub>-VSIL</b> .....	119
7.7.1.	<i>Thermische Eigenschaften von Coformulierungen mit PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12 und RDP 20</i> .....	119
7.7.2.	<i>Brandeigenschaften der optimierten Coformulierungen in RTM 6</i> .....	122
7.7.3.	<i>Beurteilung der Rückstände aus dem Cone Kalorimeter</i> .....	125
7.7.4.	<i>Brandeigenschaften der CFK-Formulierungen</i> .....	126
7.7.5.	<i>Resultierende Faserdurchmesser der CFK-Coformulierungen</i> .....	128
7.7.6.	<i>Zusammenfassung optimierter Coformulierungen aus RDP und Phosphasilazan</i> .....	129
<b>8.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b> .....	<b>131</b>
<b>9.</b>	<b>EXPERIMENTALTEIL</b> .....	<b>134</b>
9.1.	<b>ANALYTISCHE METHODEN</b> .....	134
9.2.	<b>CHEMISCHE REAGENZIEN</b> .....	137
9.3.	<b>SYNTHESEN</b> .....	137
9.3.1.	<i>Synthese von Ausgangsstoffen mit unterschiedlicher chemischer Umgebung am Phosphoratom</i> .....	137
9.3.2.	<i>Synthese von DOPO-PVSZ</i> .....	139
9.3.3.	<i>Metathesereaktion zur Bildung phosphorhaltiger Silazane</i> .....	139
9.3.4.	<i>Polymerisation von Silazanen</i> .....	144
9.4.	<b>UNVERSTÄRKTE REINHARZFORMULIERUNGEN</b> .....	145
9.5.	<b>CARBONFASERVERSTÄRKTE HARZFORMULIERUNGEN</b> .....	145
9.6.	<b>BEZEICHNUNG DER FORMULIERUNGEN</b> .....	146
<b>10.</b>	<b>VERZEICHNISSE</b> .....	<b>147</b>

---

10.1.	ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....	147
10.2.	TABELLENVERZEICHNIS.....	154
10.3.	SCHEMAVERZEICHNIS .....	158
10.4.	LITERATURVERZEICHNIS .....	159

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

(MeSil) <sub>2</sub>	1,1,1,2,2,2-Hexamethyldisilazan
(PhSil) <sub>2</sub>	1,3-Dimethyltetraphenyldisilazan
(VSil) <sub>2</sub>	1,3-Divinyltetramethyldisilazan
$ \eta^* $	Betrag der komplexen Viskosität
ATH	Aluminiumtrihydroxid
Äq	Äquivalente
arom	aromatisch
b	Breite
CFK	Carbonfaserverstärkter Kunststoff
CFRP	<i>carbon fiber reinforced polymers</i>
CySil	2,4,6-Triethenyl-2,4,6-trimethylcyclotrisilazan
$\delta$	Phasenwinkel
d	Durchmesser
Đ	Dispersität
d.Th.	der Theorie
DDM	4,4'-Diaminophenylmethan
DDS	4,4'-Diaminodiphenylsulfon
DGEBA	Bisphenol-A-diglycidylether
DIP-MS	<i>Direct Inlet Probe</i> Massenspektrometrie
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
DOPO	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphenanthren-10-oxid
DOPO-HQ	10-(2,5-dihydroxyphenyl)-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphenanthren-10-oxid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FSM	Flammschutzmittel
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
HRR	<i>heat release rate</i>
HPCP	Hexaphenoxycylotriphosphazen
i	Index einer natürlichen Zahl
ILSS	Interlaminare Scherfestigkeit
IR	Infrarotspektroskopie
l	Länge
LOI	<i>Limiting Oxygen Index</i>
M	beliebiger Flammschutzparameter

m	Masse
MARHE	<i>maximum average rate of heat emission</i>
M-DEA	4,4'-Methylenbis-(2,6-diethylanilin)
MDH	Magnesiumdihydroxid
MeSil	Trimethylsilazan
ML	<i>mass loss</i>
M-MIPA	4,4'-Methylenbis-(2-isopropyl-6-methylanilin)
M <sub>n</sub>	mittlere Molmasse
m <sub>R</sub>	Masse des Rückstands
NMR	Kernspinresonanz
P	Polymer
PAN	Polyacrylnitril
pHRR	<i>peak of heat release rate</i>
POSS	Polyedrisch oligomeres Silsesquioxan
PVSZ	Polyvinylsilazan
Py-GC/MS	Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie
RDP	Resorcinol-bis-diphenylphosphat
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RTM	<i>resin transfer molding</i>
SCP	4H-1,3,2-Benzodioxaphosphorin-4-on-2-oxid
SE	Synergistischer Effekt-Index
t	Zeit
T	Temperatur
T <sub>dec</sub>	Zersetzungstemperatur
TEA	Triethylamin
T <sub>g</sub>	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
T <sub>gel</sub>	Geltemperatur
TGMDA	Tetraglycidylmethyldianilin
THR	<i>total heat released</i>
TIC	<i>total ion current</i>
T <sub>m</sub>	Schmelztemperatur
TMDVS	1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinylidisiloxan
TPP	Triphenylphosphat
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
TSR	<i>total smoke release</i>

---

TTB	<i>time to burnout</i>
TTI	<i>time to ignition</i>
VSil	Vinyldimethylsilazan
WHO	<i>world health organization</i>
WIWeB	Wehrwissenschaftliches Institut für Werk- und Betriebsstoffe
WP	Wendepunkt
x	Massenanteil
X	Matrixanteil
%-wt	<i>weight percent</i>

---

## 1. Einleitung

---

Faserverbundwerkstoffe erreichen durch die Einarbeitung von Fasern in eine Matrix erhöhte Festigkeit, sowie Steifigkeit im Vergleich zu der reinen Matrix. Wurden früher Naturstoffe für Faserverbundwerkstoffe verwendet, sind moderne Materialien meist eine Kombination aus Petrochemikalien, wie Kunststoffen und synthetischen Fasern. Kohlenstoff-, auch Carbonfasern genannt, werden aufgrund ihres geringen Gewichts im Vergleich zu Glasfasern unter anderem im Leichtbausektor verwendet. Daraus resultieren Anwendungen in Bereichen der Sport- und Transportsektoren, wie zum Beispiel bei Rennwagen, Flugzeugen, sowie Zügen. <sup>[1-6]</sup>

Als Matrixmaterial werden in diesen Anwendungen vor allem Epoxidharze aufgrund ihrer thermischen und chemischen Beständigkeit, sowie des hohen Elastizitätsmoduls verwendet. Mit der Wahl von Epoxidharzen gehen jedoch erhöhte Risiken in Bezug auf die Brennbarkeit des Materials einher. Bei einem Brand entstehen Hitze, Rauch und toxische Gase, die eine Gefahr für in der Nähe befindliche Personen darstellen. Aus diesem Grund werden den Epoxidharzen Flammschutzmittel beigefügt, welche eine Brandausbreitung verzögern. Durch die Verwendung von carbonfaserverstärkten Kunststoffen (CFK) werden die Brandeigenschaften wiederum verändert, da im Vergleich zum reinen Kunststoff vermehrt Grenzflächen auftreten und folglich das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen erhöht ist. <sup>[7-14]</sup>

Zur Untersuchung solcher Brandszenarien werden die Materialien unterschiedlichen Tests unterzogen. Dabei wird die experimentelle Umgebung auf die Anforderungen im jeweiligen Anwendungsfall bezogen. Während für Haushaltsgegenstände hauptsächlich der UL94-Flammtest <sup>[15]</sup> verwendet wird, werden für eine Anwendung in Zügen bereits verschiedene weitere Tests genutzt. Sowohl ein Brandszenario im Innenraum, insbesondere von Sitzen und deren Polsterung, als auch Außenbrände werden abgebildet. <sup>[16]</sup> Ähnliches gilt im Luftfahrtsektor. So wird beispielsweise für Helikopter unter anderem zwischen Frachtraum, Innenraum, sowie Flächen, welche mit brennbaren Flüssigkeiten und Treibstoff in Berührung kommen können, unterschieden. <sup>[17,18]</sup>

Diese Flammschutztests bilden jedoch einige Gefahren unzureichend ab. Hierzu zählt die Degradation der Fasern bei einem CFK-Brand ab 650 °C. Die dadurch entstehenden lungengängigen, biobeständigen Fasern führen zu einer Exposition aller Personen am Unfallort. Solche lungengängigen Fasern sind potenziell kanzerogen und können nicht von der Lunge selbst entfernt werden. Eine Möglichkeit, die Entstehung lungengängiger Faserbruchstücke zu verhindern, besteht darin, Flammschutzmittel in CFK zusätzlich mit einer faserschützenden Komponente auszurüsten. Aus vorherigen Arbeiten ist bereits bekannt, dass Flammschutzmittel, die in der kondensierten Phase wirken, einen gewissen Faserschutz bieten. Allerdings weisen diese Flammschutzmittel auch Nachteile auf. Sie müssen zu höheren Anteilen in der Matrix verwendet werden, um einen ausreichenden Flammschutz zu entwickeln. Die erhöhte Oberfläche des Komposits verhindert die Bildung einer Barriere in der kondensierten Phase und somit den Mechanismus eines Flammschutzmittels, das in der kondensierten Phase wirkt. Weiterhin werden durch die vergrößerten Beladungen die mechanischen Eigenschaften, wie die Festigkeit stärker beeinflusst. Ziel der Forschung ist es folglich, neue Flammschutzmittel zu entwickeln, die gleichzeitig einen Faserschutz ausbilden und die mechanischen Eigenschaften wenig beeinflussen. <sup>[7,11,12,19-25]</sup>

---

## 2. Faserverbundwerkstoffe

---

### 2.1. Epoxidharze

Epoxidharze sind Materialien, die nach einer Härtingsreaktion duroplastische Eigenschaften aufweisen. Sie bilden ein dreidimensional quervernetztes System, das unlöslich und unschmelzbar ist. Des Weiteren sind sie chemikalienbeständig, weisen eine hohe Festigkeit und Steifigkeit, jedoch eine hohe Sprödigkeit auf. Diese Eigenschaften sind unter anderem vom verwendeten Harz und Härter abhängig. Während Bisphenol-A-diglycidylether (DGEBA), welches das weltweit am häufigsten eingesetzte Epoxidharz ist, über zwei Epoxidgruppen verfügt, befinden sich in Tetraglycidylmethyldianilin (TGMDA) vier reaktive Epoxidgruppen (Abbildung 1). Somit kann in TGMDA ein höherer Vernetzungsgrad erreicht werden, der unter anderem mit erhöhter Glasübergangstemperatur, sowie erhöhtem Scher-, Kompressions- oder Elastizitätsmodul korreliert. Weiterhin kann der Vernetzungsgrad über die Wahl des Härtingssystems, sowie den Härtingbedingungen gesteuert werden. Falls die verwendeten Temperaturen oder Zeiträume für eine komplette Härting nicht ausreichen, verbleiben freie Epoxidgruppen. Diese beeinflussen jedoch die mechanischen Eigenschaften, wie die Festigkeit oder die Wasseraufnahme negativ. [6,26–28]

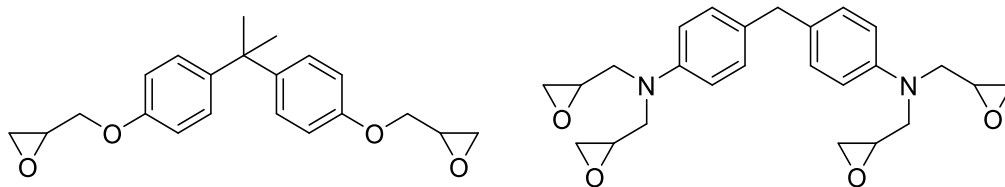


Abbildung 1: Chemische Struktur von DGEBA (links) und TGMDA (rechts).

Weitere Einflussfaktoren auf die Materialeigenschaften von Duromeren aus Epoxidharzen sind das verwendete Verarbeitungsverfahren und mögliche Verstärkungstoffe. So werden mineralische Füllstoffe, Glas- oder Carbonfasern zur Erhöhung von Elastizitätsmodul und Festigkeit eingesetzt. Somit können die Eigenschaften des Epoxidharzes passend für verschiedene Anwendungsbereiche von Elektro und Elektronik (zum Beispiel Isolatoren, Halbleiterplatten) über Sport (Skier, Bootskörper) und Klebstoffe bis hin zu Luft- und Raumfahrtanwendungen eingestellt werden. [6,29]

Die Reaktion von Epoxidharzen mit unterschiedlichen Härtern kann verschiedenen Reaktionsmechanismen folgen. So können Epoxide einer Autopolymerisation via kationischer Polymerisation unterlaufen. [30] Außerdem sind anionische oder ringöffnende Polymerisationen mit verschiedenen Initiatoren bekannt. [31] Industriell ist jedoch aufgrund der Atomökonomie und der geringeren Anforderungen an den Prozess die Polyaddition weit verbreitet. Hierfür werden als Härter Amine, Alkohole, Thiole, Säureanhydride oder Isocyanate verwendet. [32–35] In der Luft- und Raumfahrt wird unter anderem das Einkomponentenharz RTM 6 genutzt. Dieses besteht aus TGMDA (Abbildung 1) und zwei aminischen Härterkomponenten mit Bisphenol F-Grundkörper: M-DEA (4,4'-Methylenbis-(2,6-diethylanilin)) und M-MIPA (4,4'-Methylenbis-(2-isopropyl-6-methylanilin)) (Abbildung 2). Aufgrund der mesomeren Effekte der aromatischen Grundstrukturen sind diese in der Polyaddition reaktionsträger als (cyclo-)aliphatische Amine, weswegen die Härtingsreaktion bei hohen Temperaturen ( $T = 180\text{ °C}$ ) abläuft. [29]

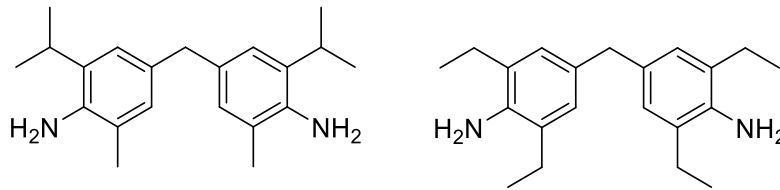
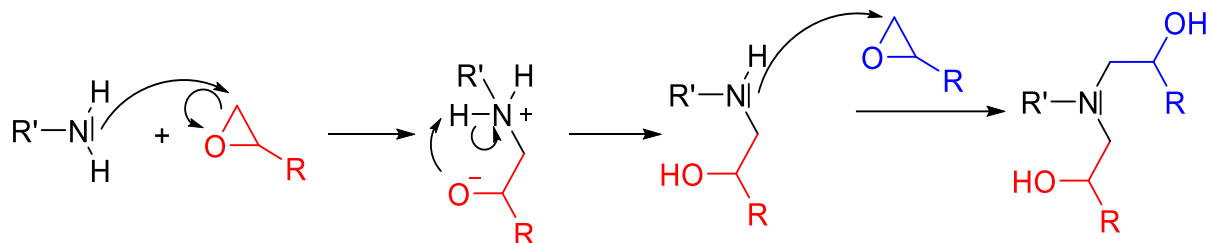


Abbildung 2: Chemische Struktur der beiden Härter M-MIPA (links) und M-DEA (rechts) aus RTM 6.

Im Mechanismus der Polyaddition greift zunächst das Amin nucleophil am Kohlenstoff des Oxiranrings an, wodurch eine positive Ladung am Stickstoff und eine negative Ladung am Sauerstoffatom lokalisiert wird (Schema 1). Zum Ladungsausgleich tritt ein intramolekularer Protonenübergang vom Ammonium zum Alkoholat auf. Das entstandene sekundäre Amin kann an eine weitere Epoxidgruppe addiert werden und somit ein tertiäres Amin bilden. Da sowohl die aminischen Härter als auch die Epoxide multifunktionell sind, entsteht daraus ein dreidimensionales Netzwerk. Dessen Dichte kann unter anderem über die Funktionalität der Komponenten gesteuert werden. Auf diese Weise ist die Glasübergangstemperatur  $T_g$  im Vergleich zu ähnlichen bifunktionellen Systemen höher, da mit einer erhöhten Anzahl an Knotenpunkten die Beweglichkeit der einzelnen Ketten verringert wird. <sup>[29,32]</sup>



Schema 1: Reaktionsmechanismus der Addition eines Amins an zwei Epoxidgruppen.

## 2.2. Einfluss der Faser auf den Verbundwerkstoff

Epoxidharze werden als Matrices im Bereich der Hochleistungskunststoffe verwendet, da sie thermisch belastbar, unlöslich und widerstandsfähig gegenüber Umwelteinflüssen sind. In Faserverbundwerkstoffen sind die resultierenden Eigenschaften denjenigen der einzelnen Komponenten überlegen. <sup>[6,14,36,37]</sup>

Die Wahl der Fasern beeinflusst die Eigenschaften des Faserverbundwerkstoffs. Weit verbreitet sind Glasfasern, Carbonfasern, sowie synthetische oder natürliche Fasern. <sup>[14]</sup> Glasfasern bieten den Vorteil, dass diese kostengünstig sind. Des Weiteren können verschiedene Eigenschaften, wie Säure- und Chemikalienbeständigkeit, Wärmewiderstandsfähigkeit, Dichte, sowie Zugfestigkeit über die Glaszusammensetzung eingestellt werden. Die Grundstruktur ist ein dreidimensionales Netzwerk bestehend aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern. Alkali- und Erdalkalimetalle können in Lücken des Netzwerks eingelagert werden. Ebenfalls können  $\text{SiO}_2$ -Einheiten durch andere Glasbildner, wie  $\text{B}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ersetzt werden (Abbildung 3, links). <sup>[38]</sup> Da die Dichte von Glasfasern mit rund  $2,2 \text{ g cm}^{-3}$  <sup>[38]</sup> im Vergleich zu Carbonfasern ( $1,7 \text{ g cm}^{-3}$  <sup>[5]</sup>) hoch ist, werden letztere trotz eines höheren Preises häufig für den Leichtbau bevorzugt. <sup>[14,36]</sup>

Carbonfasern bestehen aus einzelnen Graphitschichten (Abbildung 3). Diese hexagonalen Kohlenstoffschichten sind kovalent gebunden. Orthogonal zu den einzelnen Schichten bilden sich VAN-



DER-WAALS-Kräfte aus, welche im Vergleich zu kovalenten Bindungen schwach ausfallen. Daraus resultieren anisotrope Materialeigenschaften. So beträgt beispielsweise der Elastizitätsmodul in Faserrichtung theoretisch 1050 GPa, wohingegen orthogonal hierzu dieser Wert 37,5 GPa beträgt. [1,5,14,39,40]

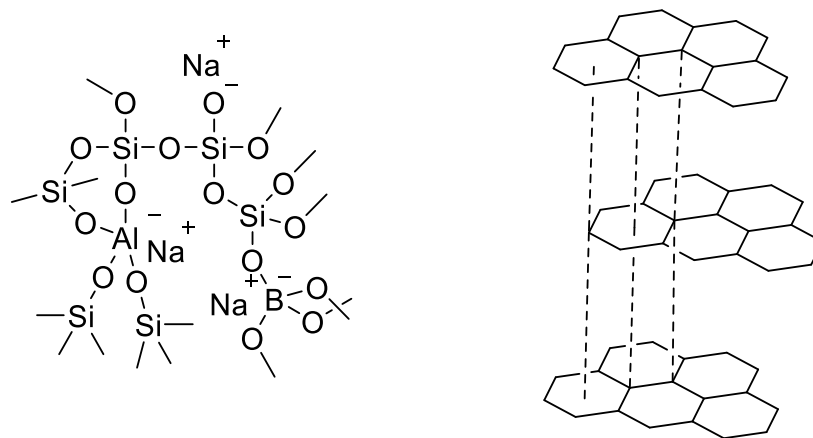


Abbildung 3: Vergleich der dreidimensionalen Strukturen von Glasfasern (links, nach [38]) und Carbonfasern (rechts, nach [5]). Durchgezogene Linien = kovalente Bindungen, gestrichelte Linien = VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen.

Carbonfasern werden aus einem *Precursor*, meist Polyacrylnitril (PAN), hergestellt. Dieser *Precursor* wird zunächst oxidativ stabilisiert. Im Falle von PAN wird dies über eine Cyclisierung der Nitril-Seitenkette erreicht. Anschließend wird der *Precursor* bei bis zu 3000 °C in einer Inertatmosphäre carbonisiert und graphitisiert, sodass oben gezeigte Graphitschichten entstehen (Abbildung 3, rechts). Anschließend wird die Oberfläche funktionalisiert. In Abhängigkeit der Anwendung kann die Oberfläche oxidiert und anschließend mit einer Schichte beschichtet werden. Diese Schichte wirkt als Haftvermittler zur Matrix im Faserverbundmaterial. Sollen die Carbonfasern in Epoxidharzen eingesetzt werden, enthält diese Schichte meist Epoxid-Funktionalitäten. Solche Funktionalitäten erzeugen über die Härter eine kovalente Bindung zur Matrix. [5,41]

Etwa 10% der Weltproduktion [5] an Carbonfasern werden aus anderen kohlenstoffbasierten Chemikalien hergestellt. So sind Carbonfasern aus Mesophasenpech eine kostengünstige Alternative zu den PAN-basierten Carbonfasern mit einem höheren Elastizitätsmodul und einer geringeren Zugfestigkeit. Durch Wärmebehandlung von Pech entstehen Polyaromaten, die bei 400 °C Flüssigkristalle bilden. Diese Flüssigkristalle werden anschließend in einem Spinnverfahren in Form der Fasern gebracht. Diese werden analog zu PAN oxidativ stabilisiert und carbonisiert. [5]

Unabhängig von der chemischen Struktur der Faser beeinflusst die Fasergeometrie die Eigenschaften des Faserverbundwerkstoffs. So werden Kurz-, Lang- oder Endlosfasern gerichtet oder ungerichtet in eine Matrix eingearbeitet. Dabei steigen Steifigkeit und Festigkeit des Materials mit Faserlänge und Isotropie in Faserrichtung. Ein Fasergewebe weist folglich eine geringere Festigkeit als unidirektionale Fasern im Verbund auf. [6] Mit sinkendem Faserdurchmesser steigen diese Eigenschaften ebenfalls, da so weniger Fehlstellen in einer Faser vorhanden sind. Allerdings wird der Faserdurchmesser, welcher technisch realisierbar ist, aufgrund toxikologischer Erkenntnisse industriell nicht gefertigt. Fasern, die ein Länge : Durchmesser-Verhältnis  $< 3$ , bei einem Durchmesser  $d < 3 \mu\text{m}$  und einer Länge  $l > 5 \mu\text{m}$  aufweisen, werden von der Weltgesundheitsorganisation WHO und in der TRGS 905 (Technische Regeln

---

für Gefahrstoffe, „Verzeichnis krebserzeugender, keimzellmutagener oder reproduktionstoxischer Stoffe“) als lungengängig definiert und sind somit potentiell kanzerogen. [23,38,42]

Ein weiterer Einflussfaktor wird über den Faser- beziehungsweise Matrixanteil beschrieben. In Epoxidharzsystemen zeigt eine Steigerung von 40%-wt. auf 60%-wt. Faseranteil eine Verbesserung der Zug- und Biegefestigkeit, Schlagzähigkeit oder Bruchdehnung. [43,44]

### 2.3. Interlaminare Scherfestigkeit von Kompositen

Die interlaminare Scherfestigkeit (ILSS) ist in vielen Fällen die mechanisch limitierende Eigenschaft eines Verbundwerkstoffs. Diese beschreibt die maximale Schubspannung unter Biegebelastung, bevor es zu einem Materialversagen kommt. Hierbei werden durch die entstehenden Scherkräfte die Lamine gegeneinander verschoben, bis eine Delamination eintritt. Auf diese Weise ist die ILSS ein Indikator für die Faser-Matrix-Anbindung. [45-47]

Die ILSS lässt sich durch die Auswahl von Matrix und Fasern beeinflussen. So bewirken kovalente Bindungen zwischen beiden eine höhere Anbindung und eine erhöhte ILSS. Ebenfalls lassen sich Haftvermittler einsetzen, die solche kovalenten Bindungen erzeugen. Alternativ können beispielsweise *Nanotubes* die Kraftverteilung innerhalb des Materials verändern. Dadurch lässt sich die Belastung an der Oberfläche von Faser und Matrix verringern. Ähnliches gilt für reaktive Flammenschutzmittel, die mit der Matrix vernetzen. Andererseits können durch Additive Fehlstellen in der Matrix entstehen, indem die Vernetzungsdichte durch eine erhöhte Polarität oder sterisch anspruchsvolle Gruppen verringert wird. Von solchen Fehlstellen oder Poren geht eine Rissentstehung aus, die zum Materialversagen führt. Diese Fehlstellen treten ebenfalls in Folge von äußeren Faktoren auf. Zu diesen gehören unter anderem Luftfeuchtigkeit, die bei Lagerung oder Verarbeitung im Material absorbiert wird, abweichende Temperatur- oder Druckverläufe während der Härtung, sowie Luft, die in während der Verarbeitung in die Matrix eingebracht wird. [11,47-50]

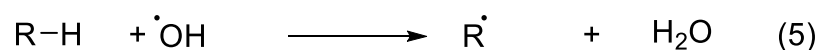
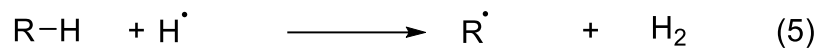
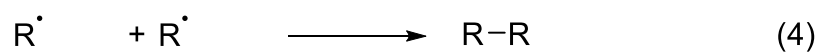
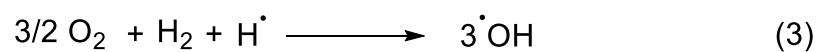
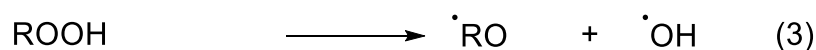
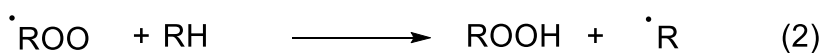
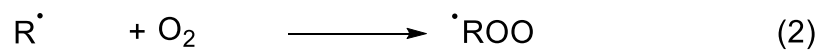
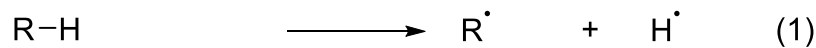
---

### 3. Brandverhalten von Polymeren und deren Flammenschutz

---

#### 3.1. Brandverhalten von Polymeren

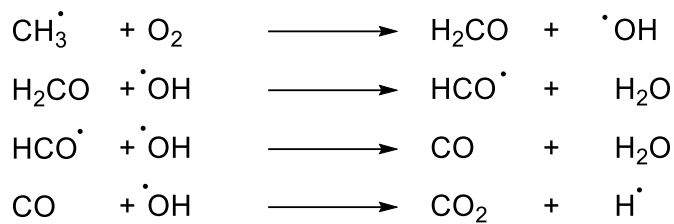
Das Brandverhalten von Kunststoffen kann makroskopisch in fünf Stufen unterteilt werden. Zunächst erwärmt sich die Probe durch eine externe Quelle. Dabei tritt eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften, wie Steifigkeit oder Aggregatzustand auf. In der nächsten Stufe beginnt die Pyrolyse des Polymers. Diese Pyrolyse beginnt mit einem Kettenstart (1, Schema 2) über eine homolytische Bindungsspaltung von beispielsweise einer C-H-Bindung. Anschließend können verschiedene Fortpflanzungs- (2) und Verzweigungsreaktionen (3) mit Sauerstoff oder Säurefunktionalitäten des Polymers stattfinden, wodurch die Anzahl der Radikale vergrößert wird. Dem stehen Rekombinationsreaktionen (4) entgegen, welche die Radikalkonzentration senken. Ebenfalls sind Reaktionen von Wasserstoff- oder Hydroxylradikalen mit der Polymerkette (5) möglich, wodurch diese weiter abgebaut wird. [9,12,13,51]



Schema 2: Beispielhafte Radikalreaktionen während der Pyrolyse. 1 = Kettenstart, 2 = Kettenfortpflanzung, 3 = Kettenverzweigung, 4 = Rekombination, 5 = Polymerabbau, in Anlehnung an [9,12].

Sind die Reste R in der Rekombinationsreaktion nicht flüchtig, bleibt ein reduziertes, quervernetztes Kohlenstoffgerüst zurück. Dieser Vorgang wird als *Charring* bezeichnet. Der dabei carbonisierte Rückstand kann je nach Umgebungstemperatur stabil ausgebildet oder gemäß oben gezeigten Reaktionen weiter abgebaut werden. [9,52-54]

Durch flüchtige organische Bestandteile steigert sich der Anteil brennbarer Gase an der Oberfläche des Polymers. Dort können diese Moleküle mit Sauerstoff aus der Umgebungsluft oder Hydroxylradikalen unter anderem zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid reagieren (Schema 3). Da diese Reaktionen stark exotherm sind, wird zusätzliche Energie in das System gebracht und die Pyrolyse weiter unterhalten. Sobald eine kritische Konzentration des Brennstoffs in der Gasphase erreicht ist, entzündet sich das Polymer und die Reaktion wird weiter beschleunigt. Diese thermische Rückkopplung führt in der vierten Stufe zu Beginn eines Brandes zur Brandentwicklung. Nach einem sprunghaften Anstieg der Temperatur wird die Flamme während eines Vollbrandes unterhalten, solange genügend Sauerstoff und brennbares Material vorhanden sind. Sobald der Brand in der letzten Stufe vollentwickelt ist, wird das Polymer schneller zersetzt, als Sauerstoff nachgeliefert werden kann. Daher entstehen Rauch und andere nur teilweise oxidierte Spezies, sowohl in der kondensierten als auch in der Gasphase. [9,13,55,56]



Schema 3: Radikalische Bildung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid über Formaldehyd, in Anlehnung an [9].

Für betroffene Personen resultieren in einem Brandfall Gefahren über verschiedene Expositionswege. Wegen der resultierenden Hitze aus den exothermen Reaktionen besteht eine akute Gefahr durch Verbrennungen der Haut und anderer Organe. Ferner entstehen während des Verbrennungsprozesses toxische organische Verbindungen, die aufgrund der erhöhten Temperatur in der Gasphase vorliegen und eingeatmet werden können. So bindet beispielsweise Kohlenmonoxid stärker als Sauerstoff an die roten Blutkörperchen und verhindert auf diese Weise den Sauerstofftransport in die Zellen. Als Folge kann Ersticken auftreten. Unvollständig verbrannte Rückstände in Form von Rauch weisen ebenfalls ein erhöhtes Gefährdungspotential auf. Einerseits strahlt eine gelbe, rußende Flamme im Vergleich zu einer blauen, oxidativen Flamme mehr Wärme ab. Andererseits strahlen die festen Bestandteile im Rauch Wärme ab, falls dieser sich sammelt. Des Weiteren sind chronische Folgen nach Kontakt mit dem Rauch möglich. So wird dieser als kanzerogen klassifiziert, sowohl bei inhalativem als auch dermaletem Expositionsweg. [13,42,57,58]

### 3.2. Wirkungsweisen von Flammenschutzmitteln

Flammenschutzmittel sollen die Gefahren durch Rauch, Gase und Hitze eindämmen. Dabei können sie auf verschiedene Arten die Ausbreitung eines Brandes verhindern, indem sie an verschiedenen Stellen des Kunststoffbrandes wirken (Abbildung 4).

Flammenschutzmittel können sowohl chemisch als auch physikalisch wirken. Zu physikalischen Prozessen gehören unter anderem Verdünnung und Abkühlung, wohingegen chemische Flammenschutzmittel beispielsweise Reaktionen mit Pyrolyseprodukten eingehen. Häufig wird Aluminiumhydroxid (ATH) eingesetzt. Wird dieses erhitzt, wird in einer endothermen Reaktion Wasser abgespalten, welches die brennbaren Gase verdünnt. Der entstehende Rückstand aus Aluminiumoxid ist nicht brennbar und verdünnt daher die kondensierte Phase. Des Weiteren kann durch ATH die Dehydrochlorierung in Polyvinylchlorid katalysiert werden. Daher kann in Abhängigkeit der gewählten Polymermatrix ATH sowohl den physikalischen als auch den chemischen Flammenschutzmitteln zugeordnet werden. [9,59,60]

Neben *Charring* können durch weitere Wirkungsmechanismen durchgängige Schichten auf der kondensierten Phase erreicht werden. Hierzu gehören Intumeszenz, Glas- oder Keramikbildung. Sie bewirken als isolierende Schichten eine Hinderung des Wärme- und Massentransports zwischen der Flamme und dem Zersetzungsgebiet. Somit wird die Zersetzung des darunter liegenden Polymers verhindert. So bildet beispielsweise Blähgraphit zweidimensionale Kohlenstoffschichten, in die Pyrolyseprodukte interkaliert werden können. Durch diese Blähwirkung erreicht die isolierende Schicht eine höhere Schichtdicke. [9,60–62]

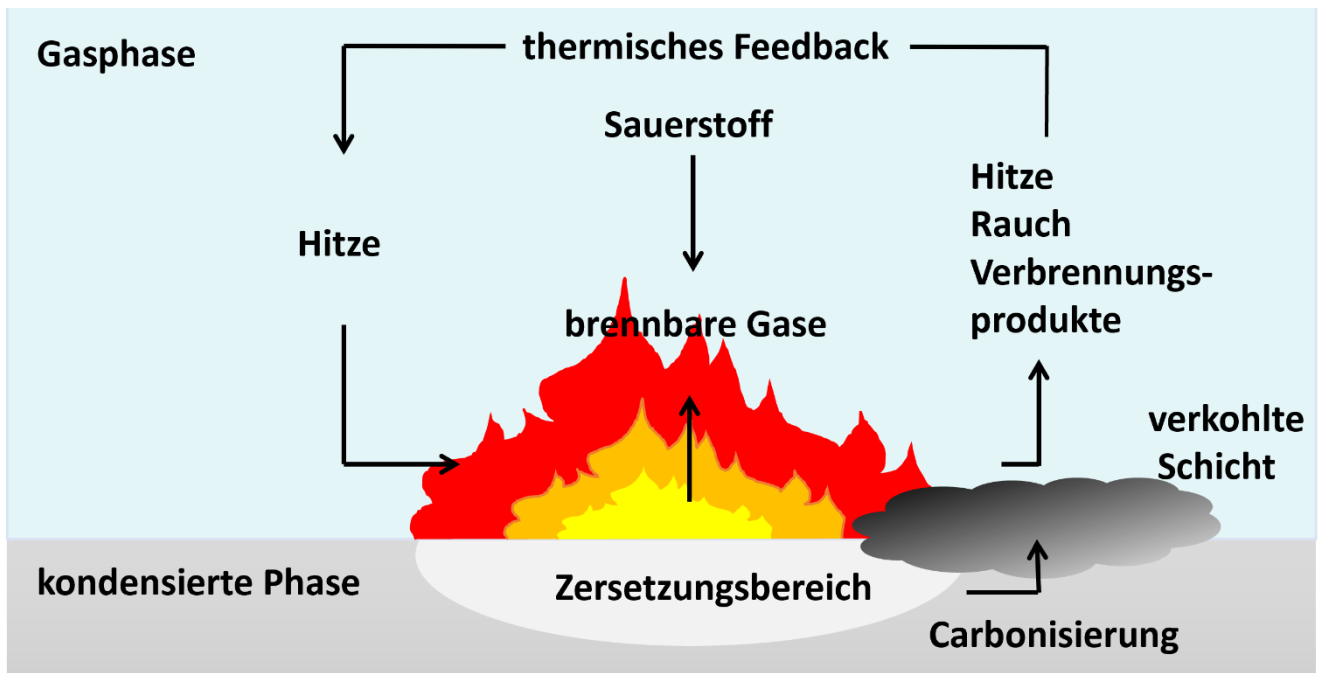
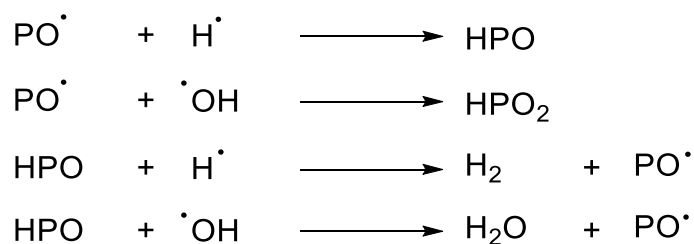


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Kunststoffbrandes. Der Kunststoff (kondensierte Phase) wird im Zersetzungsbereich abgebaut und bildet brennbare Gase. Mit Sauerstoff wird die Flamme unterhalten, wodurch ein thermisches Feedback in den Zersetzungsbereich gebracht wird. Nebenbei entstehen Verbrennungsprodukte, sowie eine verkohlte Schicht. Abbildung in Anlehnung an [9].

In der Gasphase können chemische Flammenschutzmittel die Kettenfortpflanzungsreaktionen unterbinden. So bilden sich aus phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln PO-Radikale. Diese können mit Wasserstoff- und Hydroxylradikalen rekombinieren (Schema 4). Die dabei entstehenden Produkte reagieren wiederum mit weiteren Radikalen, wodurch die aktive PO-Spezies zurückgebildet wird. Diese Reaktionen konkurrieren mit der Kettenfortpflanzung (Schema 3) und verhindern so die Bildung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Auf diese Weise wird zusätzlich im Brand die freiwerdende Reaktionswärme minimiert. [9,63]



Schema 4: Konkurrenzreaktionen von PO-Radikalen und Folgeprodukten gegenüber der Kettenfortpflanzungsreaktion, in Anlehnung an [9].

### 3.3. Phosphor- und stickstoffhaltige Flammenschutzmittel

Die chemische Umgebung des aktiven Zentrums eines Flammenschutzmittels verändert dessen Wirkungsweise im Brandfall. So sind beispielsweise für die Kombinationen der Elemente Phosphor/Silicium/ Stickstoff [64–66], Phosphor/ Schwefel/ Stickstoff [67–69], sowie Phosphor/ Sauerstoff/ Silicium [70,71] synergistische Wirkungen bekannt. Diese beziehen sich jeweils auf verschiedene Parameter im Brandfall, wie Rauchproduktion, Wärmefreisetzung oder Zeit bis zur Entzündung. Ferner kann auf diese

Weise die Gesamtbeladung mit Flammenschutzmittel reduziert werden. Außerdem zeigt sich eine unterschiedliche Wirkung, falls die funktionellen Gruppen direkt kovalent gebunden sind, sich in einer Seitengruppe oder in unterschiedlichen, synergistischen Verbindungen befinden. <sup>[7,10,72]</sup>

Im Falle von phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln wirken sich insbesondere kovalente Bindungen zu Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff auf die Wirkungsweise aus. Während ein phosphorhaltiges Flammenschutzmittel mit erhöhtem Sauerstoff-Anteil vermehrt in der kondensierten Phase agiert, führen Stickstoff und Kohlenstoff zur Bildung von PO-Radikalen (Abbildung 5). So wirkt DOPO (9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid), welches über eine Kohlenstoff- und eine Wasserstoffbindung verfügt, vorrangig in der Gasphase mittels PO-Radikalen (Schema 5). Hierbei wird zunächst durch homolytische Spaltung von oder mit Wasserstoffradikalen eine aktivierte Spezies gebildet, die ein PO-Radikal abspalten kann. Dabei entsteht außerdem Dibenzofuran, das zur *Charbildung* beitragen kann. Durch Substitution des Wasserstoffatoms an DOPO gegen andere organische Reste lässt sich das Verhältnis aus Aktivität in der Gas- und Festphase variieren. <sup>[8,9,73–75]</sup>

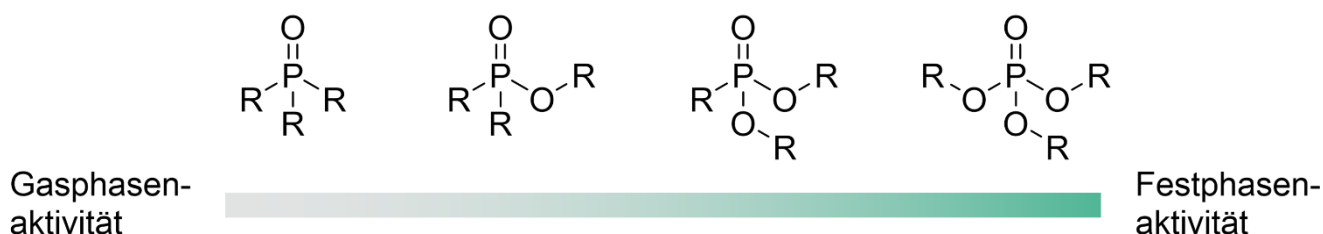
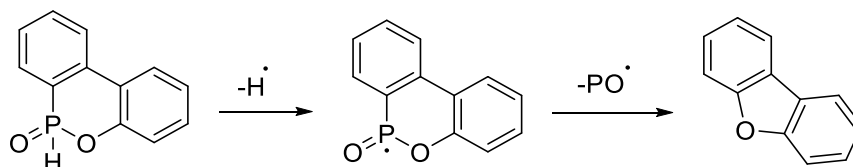


Abbildung 5: Einfluss der chemischen Umgebung am Phosphoratom auf die Wirkweise als Flammenschutzmittel. R = C, N, H.

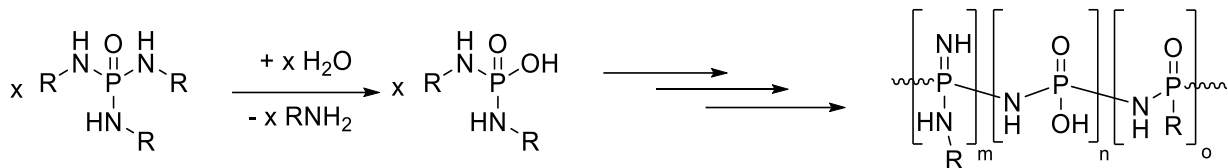


Schema 5: Mögliche Zerfallsroute von DOPO zu Dibenzofuran. <sup>[9]</sup>

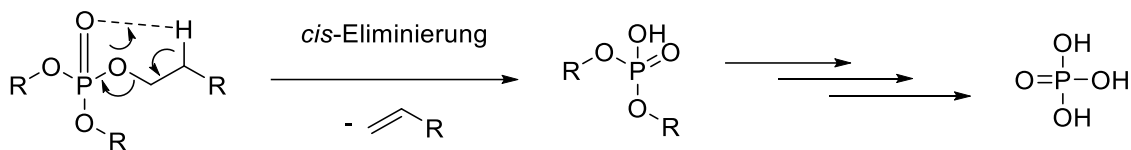
Eine ähnliche Wirkung in der Gasphase zeigen weitere Moleküle mit kovalenter Bindung des Phosphoratoms an kohlenstoff- oder stickstoffhaltigen Strukturen. Diese P-C- oder P-N-Bindungen werden im Brandfall gespalten und fördern die Bildung von PO-Radikalen. So werden beispielsweise Phosphoramidate vorrangig hydrolysiert. Diese Tendenz steigt mit erhöhtem Amidatanteil. Während eine Vielzahl an Phosphormonoamidaten flammhemmende Eigenschaften aufweisen, führen Di- oder Triamidate zu unzureichenden Ergebnissen. Dem liegt zugrunde, dass Phosphordi- und -triamidate in der Flamme zu verschiedenen Strukturen, wie Phosphoroxynitriden, weiter reagieren, die ausschließlich und nicht ausreichend in der kondensierten Phase wirken (Schema 6). <sup>[72,76–80]</sup>

Sauerstoffhaltige Strukturen in phosphororganischen Substanzen können über *cis*-Eliminierungen Phosphorsäure bilden (Schema 7). Diese wiederum kondensiert zur Polyphosphorsäure, die als ein anorganisches Glas in Form von Barrierschichten im Brandfall wirkt. Befinden sich die sauerstoffhaltigen Strukturen in einem cyclischen System, tritt aufgrund der Ringspannung bereits bei niedrigeren Temperaturen eine Degradation und somit eine flammhemmende Wirkung vor dem Matrixabbau auf. Dieser Effekt lässt sich zwar in Epoxidharzsystemen, jedoch nicht in allen Kunststoffen nachweisen. <sup>[76,81–83]</sup> Falls in einem System mit Flammenschutzmittel in der kondensierten Phase Gase

entstehen, kann eine Schaumbildung auftreten. Erstarrt die Schmelze in solch einem Zustand, ist die gebildete Barrierschicht noch effektiver. Dieser Effekt wird als Intumeszenz beschrieben und tritt meist in Kombination aus Kohlenstoffquelle mit Säurequelle, sowie Gasbildner auf. Verschiedene sauerstoffreiche, phosphorhaltige Flammschutzmittel fördern die Intumeszenz. [13,61,81]

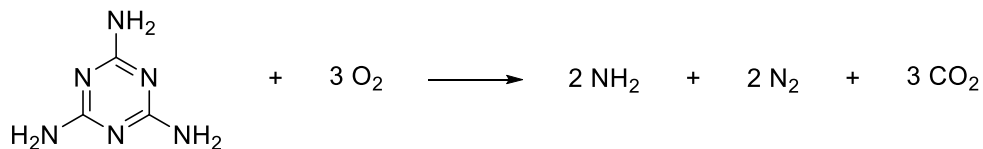


Schema 6: Zersetzungsmechanismus von Phosphoramidaten über eine Hydrolyse zu einem Rückstand. [76]



Schema 7: Bildung von Phosphorsäure via cis-Eliminierung aus Phosphaten, in Anlehnung an [76].

Stickstoffbasierte Verbindungen, wie Melamin oder Ammoniumpolyphosphat werden häufig als Synergisten mit weiteren, beispielsweise phosphorhaltigen Flammschutzmitteln verwendet, da ihre flammhemmenden Eigenschaften allein nicht ausreichen. Sie verdünnen die Gasphase über die Bildung nicht brennbarer Gase, wie Ammoniak oder Stickstoff (Schema 8). Somit bieten sich diese Flammschutzmittel besonders für die Bildung von Intumeszenzschichten an. Ein Einfluss auf den Anteil des Rückstands ist, falls keine Reaktion mit der Matrix auftritt, nicht zu erwarten. [9,84,85]



Schema 8: Wirkungsmechanismus von Melamin beim thermischen Zerfall. [9]

Der oben genannte Einfluss von Stickstoff auf die Zersetzung von phosphorhaltigen Funktionalitäten bezieht sich nicht lediglich auf die direkte chemische Umgebung. So kann für TNTP (Abbildung 6) die Beladung auf 2,5%-wt. im System DGEBA/DDS (4,4'-Ditaminodiphenylsulfon) gesenkt werden und erreicht im UL94-Flammtest eine V-1 Klassifizierung. Durch die phosphororganischen Gruppen wird eine *Charbildung* induziert, welche über die Triazineinheit in der Gasphase unterstützt wird. [86] In einem Cresol-Novolak-/ Phenol-Formaldehyd-Epoxidharzsystem erreicht P-MSB (Abbildung 6) einen um 12 Prozentpunkte erhöhten LOI (*limiting oxygen index*). Dabei steigt der LOI mit steigendem Verhältnis von Phosphor zu Stickstoff. [87,88] In weiteren Studien ist berichtet, dass eine geringere Konzentration brennbarer Gase durch die Verwendung von Phosphor-Stickstoff-Synergisten im Vergleich zu den einzelnen Flammschutzmitteln auftritt. [89]

Aus phosphor- und stickstoffhaltigen *Coatings* auf Baumwollfasern tritt nach Brandtests auf dem *Char* eine weitere *Coating*-Schicht auf. Diese Schicht trägt signifikant zum Flammschutz der darunterliegenden Schichten bei (Schema 9). Mit Hilfe von FTIR- und Röntgenphotoelektronenspektroskopie lässt sich analysieren, dass der Stickstoffanteil mit über 7% im

Vergleich zu anderen Proben signifikant erhöht ist. Daher wird postuliert, dass sich Amide ausbilden, die zu komplexen P-N-O-Polymeren weiter reagieren. Dieser Reaktionspfad ist in TGA- und DSC-Experimenten für die Flammenschutzmittel ebenfalls nachgewiesen. [90-92]

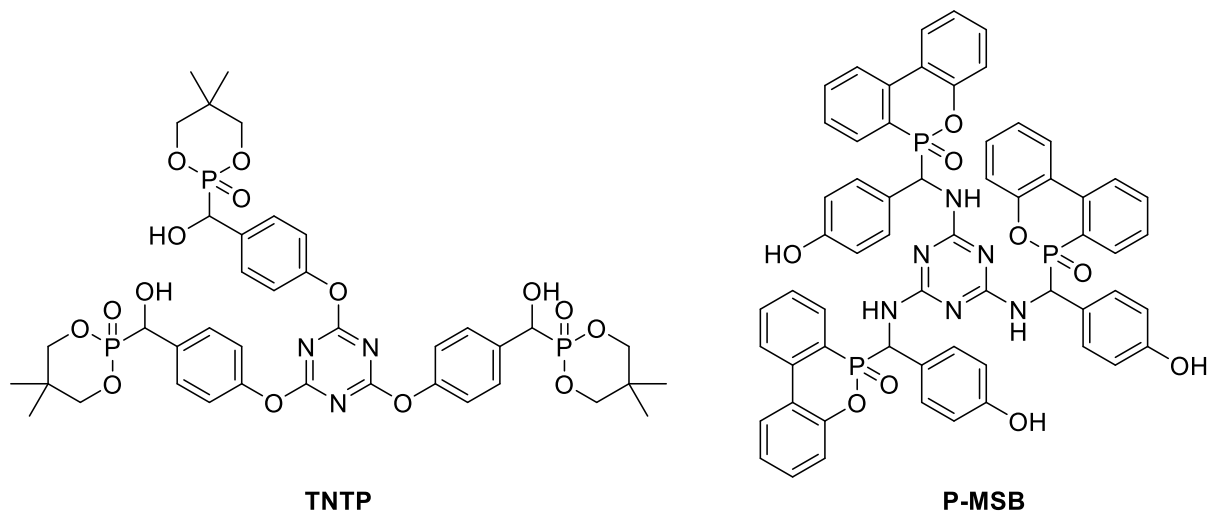
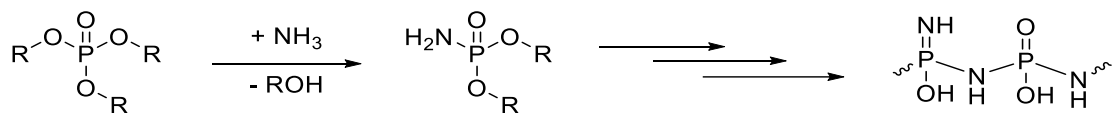


Abbildung 6: Synergistische P-N-Flammenschutzmittel ohne direkte kovalente Bindung zwischen Phosphor und Stickstoff.



Schema 9: Mechanismus der Bildung einer *Coating*-Schicht aus Phosphor-Stickstoff-Synergisten auf dem Char nach [90].

Phosphazene sind lineare, cyclische oder cyclolinerare Verbindungen mit alternierenden Phosphor-Stickstoff-Bindungen. Die Seitenketten lassen sich so variieren, dass Phosphazene sowohl über Epoxidgruppen oder aminische Härterstrukturen quervernetzt werden als auch über weitere flammhemmende Gruppen verfügen (Abbildung 7). Diese bilden analog zu den Triazin- und Melamin-Derivaten vermehrt unbrennbare Gase, wie Ammoniak, Wasser oder Stickstoff. Ebenso bilden sich PO-Radikale, die mit den Wasserstoff- und Hydroxylradikalen rekombinieren können. Auf diese Weise wird die Gasphase verdünnt und die Konzentration der reaktiven Radikale reduziert. In Abhängigkeit des gewählten Restes R am Phosphazen lässt sich zudem eine Wirkung in der kondensierten Phase erreichen. Insbesondere Phenylreste ergeben einen erhöhten Rückstand bis hin zu einer Intumeszenz. Eine Tendenz analog den Amidaten, bei denen sich eine erhöhte Stickstoffkonzentration negativ auf die Ergebnisse in den Brandtests auswirkt, tritt bei den Phosphazen aufgrund der unterschiedlichen Wirkungsmechanismen nicht auf. [93-97]

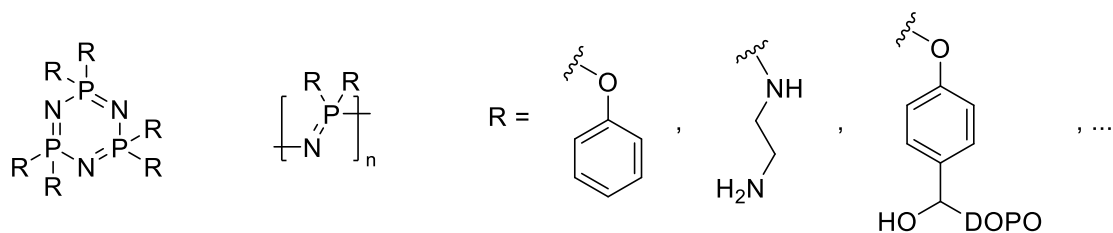


Abbildung 7: Strukturelemente von Phosphazenen.



Phosphorhaltige Flammenschutzmittel weisen folglich ein breites Wirkungsspektrum auf. Eine sauerstoffreiche Umgebung, wie es bei RDP (Resorcinol-bis-diphenylphosphat, Abbildung 8) der Fall ist, wirkt in Epoxiden vorrangig in der kondensierten Phase mittels *Charbildung*.<sup>[98,99]</sup> Das Novolak-DOPO-Oligomer NDO (Abbildung 8) hingegen, das vermehrt Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen enthält, bildet im Brandfall vermehrt PO-Radikale, welche in der Gasphase wirken.<sup>[12,100,101]</sup> Beide Wirkungsmechanismen lassen sich beispielsweise in Phosphazenen, wie HPCP (Hexaphenoxycyclotriphosphazen, sowie lineare Derivate, Abbildung 8) kombinieren. Während die Seitenketten bestehend aus Phenylresten eine Rückstandsbildung verursachen, agiert die Polymerkette des Phosphazens in der Gasphase über die Bildung von Ammoniak und PO-Radikalen.<sup>[101,102]</sup> Auf diese Weise lassen sich Abstufungen zwischen den Wirkungsmechanismen in der kondensierten und der Gasphase erzeugen.

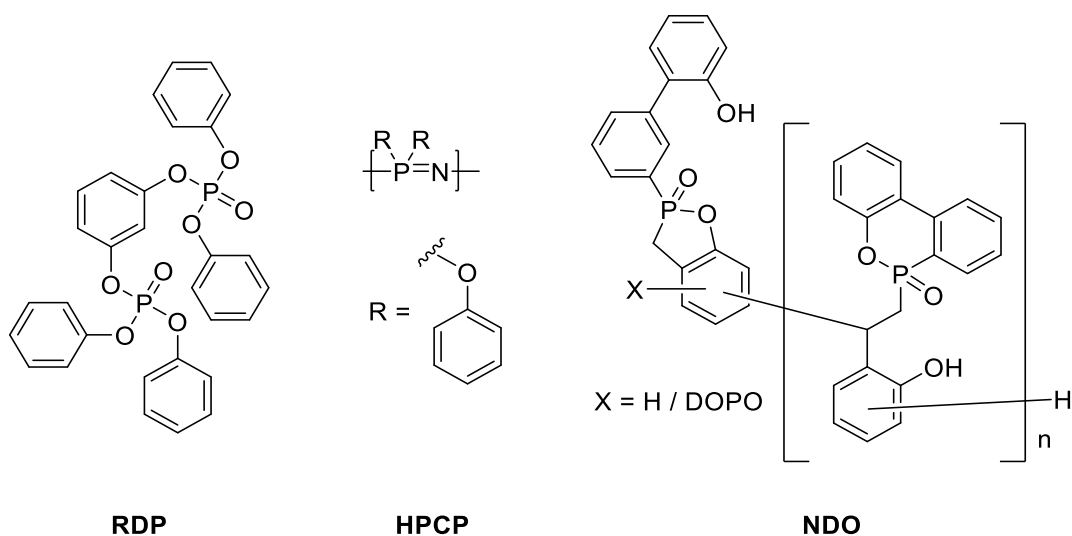


Abbildung 8: Chemische Strukturen der Flammenschutzmittel RDP, HPCP und NDO.

### 3.4. Siliciumhaltige Flammenschutzmittel

Siliciumhaltige Strukturen weisen eine Alternative zu phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln auf. Diese werden ebenfalls als umweltfreundlich eingestuft. Sie können beispielsweise mittels Umesterung als Epoxid- oder Härterstrukturen direkt in die Polymerkette des Epoxidharzes eingebaut werden (Abbildung 9). Sie wirken vorrangig in der kondensierten Phase mittels Barrierebildung. Zunächst werden die Siloxangruppen bei Temperaturen ab 200 °C abgebaut. Dabei entsteht ein Rückstand, der Siliciumdioxid enthält und somit nicht weiter degradiert wird. Daraus resultieren unter anderem erhöhte LOI und Rückstände in der TGA.<sup>[103–106]</sup>

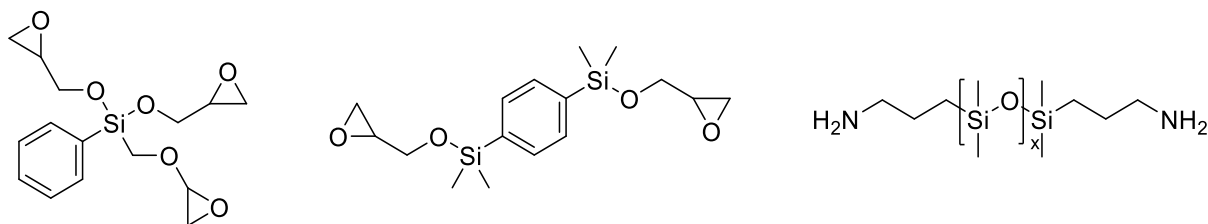


Abbildung 9: Strukturen verschiedener siliciumhaltiger Epoxide und Amine zur Bildung von flammgehemmten Epoxidharzen.

Des Weiteren werden siliciumhaltige Strukturen mit phosphorhaltigen Flammschutzmitteln kombiniert. Besonders POSS (polyedrisch oligomeres Silsesquioxan, Abbildung 10), das eine Käfigstruktur aufweist, wird als Grundstruktur für Flammschutzmittel in Epoxidharzsystemen eingesetzt. Über die organischen Reste in den Seitenketten lassen sich sowohl die flammhemmenden als auch die mechanischen und thermischen Eigenschaften beeinflussen. Dabei bilden die im Brandfall entstehenden Silikate eine thermische Barriere, die in Kombination mit phosphorhaltigen Flammschutzmitteln intumesziert. Alternativ tritt ebenfalls der sogenannte *blowing-out*-Effekt auf. Dabei ist die Flamme nach Probenentzündung über einen längeren Zeitraum hinweg unbeständig. Gasförmige Produkte werden aus der Proben- beziehungsweise *Charoberfläche* ausgestoßen, wodurch die Sauerstoffversorgung der Flamme kurzzeitig unterbrochen wird. Auf diese Weise verlöscht die Flamme, als würde sie „ausgeblasen“ werden. [107–112]

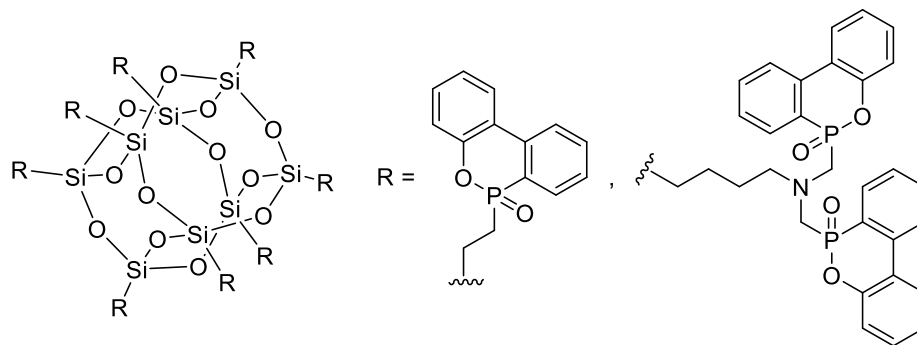


Abbildung 10: Beispielhafte Struktur verschiedener POSS-Derivate.

Aus FTIR- und Röntgenphotoelektronenspektroskopie, sowie Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie lassen sich Rückschlüsse auf die synergistische Wirkung von POSS und DOPO schließen. Während POSS zu Silikatstrukturen zerfällt, bildet DOPO teilweise in der kondensierten Phase Phosphate, die kovalent an den *Char* gebunden sind. Werden beide Flammschutzmittel gemeinsam eingesetzt, wird über die Phosphatgruppe eine Bindung zwischen dem *Char* und dem Silikat ermöglicht. Auf diese Weise wird ein höherer Anteil von thermisch stabilerem Rückstand erhalten (Abbildung 11). [113–115]

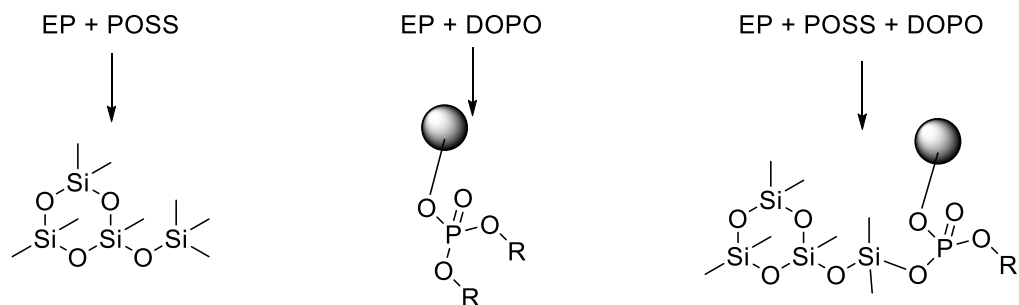


Abbildung 11: Gebildeter Rückstand von Epoxidharzen (EP) mit verschiedenen silicium- und phosphorhaltigen Flammschutzmitteln. Der kohlenstoffreiche Rückstand vom Epoxidharz wird als dunkle Kugel dargestellt, in Anlehnung an [116].

Diese Erkenntnisse lassen sich auf weitere synergistische Systeme mit Silicium und Phosphor ausweiten. Wird beispielsweise Ammoniumpolyphosphat, ein festphasenaktives Flammschutzmittel, mit Siliciumdioxidpartikeln in Epoxidharzen eingesetzt, lässt sich der gleiche Effekt auf den Rückstand wie

für POSS und DOPO erkennen. <sup>[117]</sup> Mit Hilfe eines DOPO-basierten, silikonhaltigen Flammenschutzmittels mit Urethaneinheiten wird der Wirkungsmechanismus genauer beschrieben. Da die gasaktive DOPO-Einheit bei niedrigeren Temperaturen als die Matrix beginnt, sich zu zersetzen, verzögern die PO-Radikale die Entflammung der Probe. Gleichzeitig wird durch die siliciumhaltigen Gruppen die gesamte thermische Beständigkeit erhöht. Es bilden sich Si-O-haltige Schichten, die eine thermische und oxidative Schutzschicht darstellen. Auf diese Weise entstehen weniger entflammbare Gase, weshalb die Wärmefreisetzungsrate, sowie Gesamtwärme- und Gesamtrauchfreisetzung herabgesenkt werden. Zusätzlich werden Gläser mit Phosphor und Silicium gebildet, wodurch ein thermisch und mechanisch stabilerer Rückstand entsteht. Die dabei entstehenden Phosphate katalysieren wiederum die *Charbildung*. <sup>[116,118]</sup>

Analog zu Flammenschutzmitteln ohne Silicium wird die Wirkungsweise durch Einführung von Stickstoff in das Molekül weiter verändert. So zeigen verschiedene siliciumhaltige Flammenschutzmittel mit P-N-Bindungen, wie DOPO-PiP-Si oder SPDP-PTMS (Abbildung 12), vermehrte Entwicklung von Ammoniak in der Gasphase und somit effizienteren Flammenschutz. Die *Charbildung* wird hierdurch nicht beeinflusst und verläuft somit analog zu den Si-P-Flammenschutzmitteln. Einen ähnlichen Einfluss hat mit Phosphor und Silicium co-dotiertes Graphen. In einer synergistischen Formulierung mit APP erreichen bereits 2%-wt. im UL94-Flammtest eine V-0 Klassifizierung und erhöhten LOI von 29%. Dem liegen analog oben auftretenden Synergismen vor allem eine erhöhte *Charbildung* und Intumeszenz zu Grunde. <sup>[70,119-123]</sup>

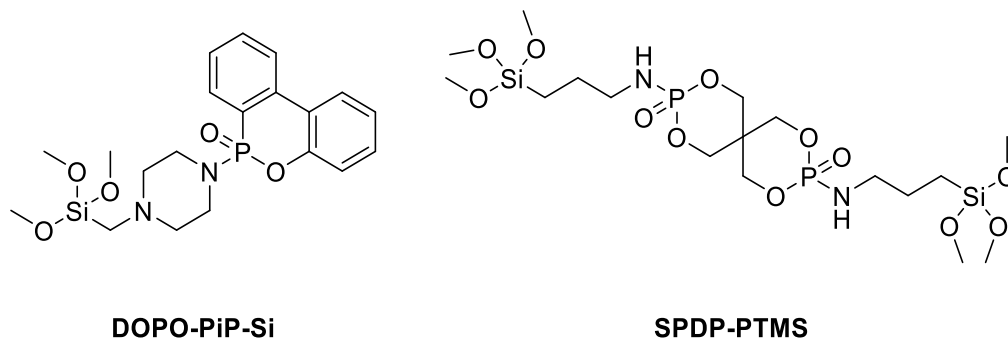


Abbildung 12: Flammenschutzmittel mit synergistischen Effekten zwischen Phosphor, Silicium und Stickstoff.

Eine Vielzahl an weiteren strukturellen Gruppen beeinflussen die flammhemmenden Eigenschaften von Polymeren. So befinden sich verschiedene Metallsalze aus beispielsweise Magnesium<sup>[124-126]</sup>, Aluminium<sup>[127-129]</sup> oder Titan<sup>[130-132]</sup> oder Organo-Bor-Verbindungen<sup>[133-135]</sup> oder Schwefel<sup>[136-138]</sup> im Einsatz.

### 3.5. Charakterisierung der Brand- und Abbaueigenschaften

Die Brand- und Abbaueigenschaften von Polymeren lassen sich mittels verschiedener analytischer Methoden charakterisieren. Beispielsweise wird der Pyrolyserückstand in der thermogravimetrischen Analyse (TGA) quantifiziert. Durch Variation der gewählten Atmosphäre in Kombination mit Simulationen aus der Literatur werden Einflüsse einer Oxidation auf den Abbaumechanismus ermittelt. <sup>[52,53,139,140]</sup> Mittels Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Py-GC/MS), beziehungsweise DIP-MS (*direct inlet probe*) wird ein potenzielles Flammenschutzmittel thermisch zersetzt und anschließend auf die Zusammensetzung untersucht. Die entstehenden Fragmente geben anhand von

Zerfallsstrukturen einen Rückschluss auf reaktive Spezies, welche den Brand fördern oder hemmen können. <sup>[141–147]</sup> Zur Validierung der flammhemmenden Eigenschaften von Flammenschutzmitteln werden diese im Polymer sowohl im UL94-Flammtest als auch im Cone Kalorimeter untersucht.

### 3.5.1. UL94-Flammtest

Als Brandversuch wird der sogenannte UL94-Flammtest in Anlehnung an DIN EN 60695-11-10 <sup>[15]</sup> (Abbildung 13) durchgeführt. Dabei wird eine Probe (1) mit einer 20 mm langen 50 W Brennerflamme (3) in einem Winkel von 20° (4) zwei Mal je 10 s lang erhitzt. Falls der Probenkörper sich entzündet, wird überprüft, wie lange er jeweils weiterbrennt ( $t_1$ ,  $t_2$ ) und ob er (brennend) abtropft. 300 mm unterhalb der Probe befindet sich eine Baumwollwatte (6), die durch herabfallende brennende Teile entzündet werden kann. Eine Einstufung erfolgt anhand der in Tabelle 1 dargestellten Kriterien an fünf Probenkörpern. Werden die Kriterien für eine Klassifizierung nicht erfüllt, gilt der Flammtest als nicht bestanden. <sup>[15]</sup>

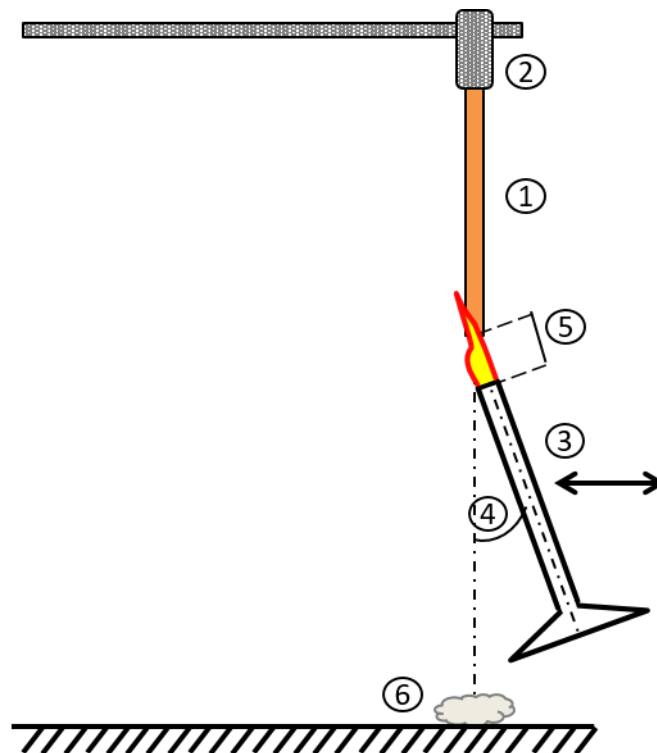


Abbildung 13: Schematische Darstellung eines UL94-Flammtests nach <sup>[15]</sup>. 1: Probe, 2: Probenhalter, 3: beweglicher Brenner, 4: Winkel von 20°, 5: 10 mm Abstand zwischen Probe und Brenner, 6: Baumwolle.

Da die Probe zwei Mal an derselben Stelle beflammt wird, beeinflussen bestimmte Effekte die Klassifizierung besonders effektiv. Beispielsweise verhindern Schutzschichten, wie *Char*, Intumeszenz oder Gläser, eine erneute Entzündung der Probe während der zweiten Beflammung. Ähnliches gilt, falls sich das Polymer derart verformt, sodass die Flamme dieses nicht entzünden kann. Daher sind Flammenschutzmechanismen in der kondensierten Phase bevorzugt. Allerdings erreichen Flammenschutzmittel, die in der Gasphase wirken oder beide Mechanismen kombinieren, ebenfalls eine hohe Klassifizierung. <sup>[13,112,148]</sup>

Tabelle 1: Kriterien zur Klassifizierung eines Materials im UL 94-Flammtest.

Kriterien	V-0	V-1	V-2
Nachflammzeit für jede individuelle Zeit $t_1$ oder $t_2$	$\leq 10$ s	$\leq 30$ s	$\leq 30$ s
Gesamtnachflammzeit aller fünf Proben ( $t_{1,i} + t_{2,i}$ )	$\leq 50$ s	$\leq 250$ s	$\leq 250$ s
Nachflammzeit inklusive Glimmen ab der zweiten Beflammung ( $t_2$ )	$\leq 30$ s	$\leq 60$ s	$\leq 60$ s
Probe brennt bis zur Halterung	Nein	Nein	Nein
Baumwollwatte wird entzündet	Nein	Nein	Ja

### 3.5.2. Cone Kalorimetrie

Eine weitere Methode zur Beschreibung des Brandverhaltens eines flammgehemmten Polymers ist das Cone Kalorimeter. Über verschiedene Analysatoren werden Summenparameter ermittelt (Tabelle 2), welche den Brandverlauf beschreiben. Dabei wird eine Probe über den gesamten Prüfzeitraum mit einer definierten Leistung bestrahlt. Diese entspricht für Entstehungsbrände  $35 \text{ kW m}^{-2}$  und  $50 \text{ kW m}^{-2}$  für Vollbrände. Somit lassen sich bei dieser Messmethode unterschiedliche Brandszenarien betrachten. <sup>[56,149]</sup>

Im Cone Kalorimeter (Abbildung 14) wird eine Probe (1) auf einer Waage (3) über einen Heizkonus (4) bestrahlt. Dadurch entstehende entzündliche Gase werden mit Hilfe eines Funkengebers (5) entzündet. Ein Digester (7) saugt mit  $24 \text{ L min}^{-1}$  diese Gase zu den Analysatoren (6). <sup>[13,150]</sup> Zusätzlich zu den eingebauten Kohlenstoffmonoxid- und Kohlenstoffdioxidanalysatoren wird ein paramagnetischer Sauerstoffanalysator verwendet. Über einen doppelten Laserstrahl in diesem Rohrabschnitt wird die Rauchdichte ermittelt. <sup>[13]</sup>

Anhand der Entzündungszeit (TTI), sowie der Zeit zum Verlöschen (TTB, Tabelle 2) lassen sich Aussagen über das Brandverhalten treffen. So können Flammenschutzmittel bereits vor der Entzündung beispielsweise über Pyrolysereaktionen Barrierschichten in der Probe bilden. Auf diese Weise wird der Wärmefluss innerhalb des Probenkörpers gehindert. Daher steigt die Temperatur an der Oberfläche schneller an, weshalb die Zündtemperatur nach kürzeren Zeiten erreicht wird und die TTI sinkt. Andererseits kann die Probe auch durch Brandbeschleuniger, wie Lösungsmittel, früher entzündet werden. Bei solchen Proben ist die TTB, beziehungsweise die Gesamtbrenndauer ebenfalls signifikant verringert. <sup>[13,151-154]</sup>

Am Verlauf der Wärmefreisetzungsrates (HRR, Abbildung 15) lassen sich ebenfalls die TTI und oftmals die TTB ablesen. So korreliert mit der Entzündung ein Anstieg der HRR, wohingegen diese nach dem Verlöschen gegen  $0 \text{ kW m}^{-2}$  fällt. In der dargestellten HRR ist ein symmetrischer Verlauf erkennbar. Die HRR steigt und fällt schnell, jedoch ist die Branddauer ausgedehnt. Somit ist die Bestrahlungsintensität von  $35 \text{ kW m}^{-2}$  für die Probe und die gewählten Probendimensionen passend. <sup>[56,151]</sup> Weiterhin lassen sich *Charbildung* und Intumeszenzen am Verlauf beschreiben. Eine Probe, die Barrierschichten ausbildet, verlangsamt den Anstieg der HRR. Somit können Schultern, Plateaus oder lokale Minima entstehen. Bei einer intumeszierenden Probe tritt zugleich eine Verringerung des Abstands zwischen

Probe und Heizstrahler auf. Dadurch erhöht sich die Temperatur auf der Oberfläche, welche schneller abgebaut wird. <sup>[56]</sup> Somit ist die HRR und deren Maximum (pHRR) zu höheren Werten verfälscht. <sup>[155]</sup> Das Integral unter der HRR-Kurve entspricht der Gesamtwärmefreisetzung (THR). Aus pHRR und THR berechnet sich das Maximum der mittleren Rate freigesetzter Wärme (MARHE), die als Kenngröße in der Industrie verwendet wird. Diese beschreibt die Neigung zur Brandentwicklung unter Bedingungen von Großversuchen. <sup>[56,155,156]</sup> Gemäß Norm wird diese in einem vertikalen anstatt eines horizontalen Aufbaus gemessen, weshalb dieser Wert lediglich als Richtwert genommen werden kann. <sup>[155]</sup> Flammenschutzmittel verringern diese drei Parameter. Allerdings gibt es für diese Parameter keine Grenzwerte aus einer Norm, die zur Bewertung der Flammsechutzeigenschaften herangezogen werden können. <sup>[56,151]</sup> Weiterhin ist es möglich, die THR auf den Massenverlust (ML) zu referenzieren. Auf diese Weise lassen sich Aussagen über die Effektivität des Flammsechutzes treffen. Bereits eine geringe Verringerung des  $THR \text{ ML}^{-1}$  bei gleicher Ausgangsmasse weist auf flammhemmende Wirkungen in der Gasphase hin. Eine Bewertung dieses Parameters ist schwierig für Flammsechutzmittel, die in der kondensierten Phase agieren, da aufgrund von *Charring* der Massenverlust geringer ausfällt. <sup>[56]</sup>

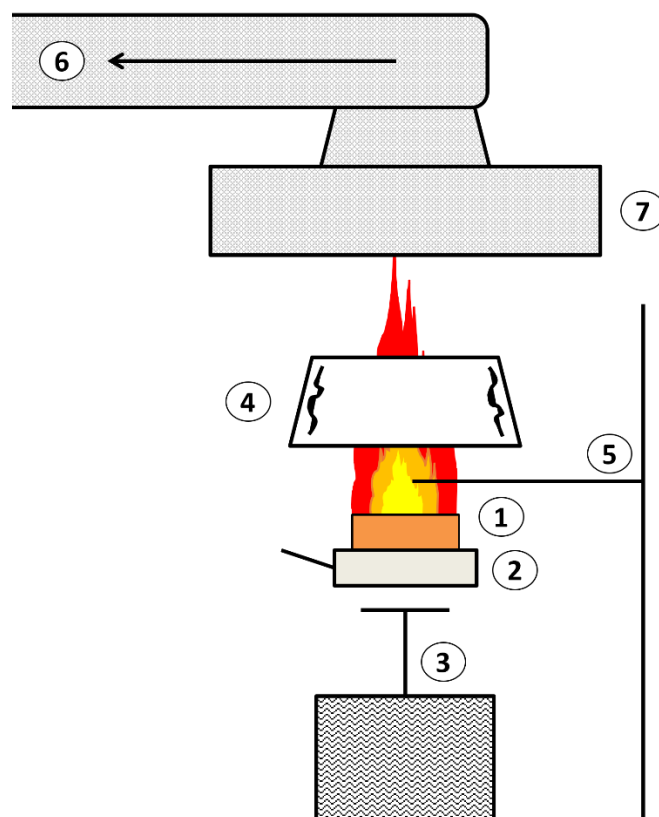


Abbildung 14: Schematische Darstellung eines Cone Kalorimeters nach <sup>[13]</sup>. 1: Probe, 2: Probenhalter, 3: Waage, 4: Heizkonus, 5: Funkengeber, 6: Gasstrom zu den Analysatoren, 7: Abzug.

Für die Gesamtrauchfreisetzung (TSR) existieren ebenfalls keine Grenzwerte. Stattdessen muss dieser Parameter mit der reinen Matrix verglichen werden. Auf diese Weise gibt die TSR Hinweise auf den Flammsechutzmechanismus. Wird dieser Wert verringert, gelangen weniger teilweise oxidierte Rückstände in die Abluft. In diesem Fall wirkt ein Flammsechutzmittel in der kondensierten Phase und die unverbrannten Rückstände bleiben als *Char* zurück. Falls das Flammsechutzmittel in der Gasphase wirkt, verhindert es dort die totale Oxidation. Auf diese Weise werden mehr teilweise oxidierte Rückstände als Rauch in der Gasphase detektiert und die TSR steigt. <sup>[13,56,151,157]</sup>

Tabelle 2: Übersicht der ausgewerteten Parameter aus der Cone Kalorimetrie.

Abkürzung	Parameter	Übersetzung
TTI	<i>Time to ignition</i>	Entzündungszeit
TTB	<i>Time to burnout</i>	Zeit zum Verlöschen
HRR	<i>Heat release rate</i>	Wärmefreisetzungsrate
pHRR	<i>Peak heat release rate</i>	Maximale Wärmefreisetzungsrate
THR	<i>Total heat released</i>	Gesamtwärmefreisetzung
MARHE	<i>Maximum average rate of heat emission</i>	Maximum der mittleren Rate freigesetzter Wärme
TSR	<i>Total smoke released</i>	Gesamtrauchfreisetzung
THR ML <sup>-1</sup>	<i>Total heat release per mass loss</i>	Gesamtwärmefreisetzung pro Massenverlust
m <sub>R</sub>	<i>Residue</i>	Rückstand

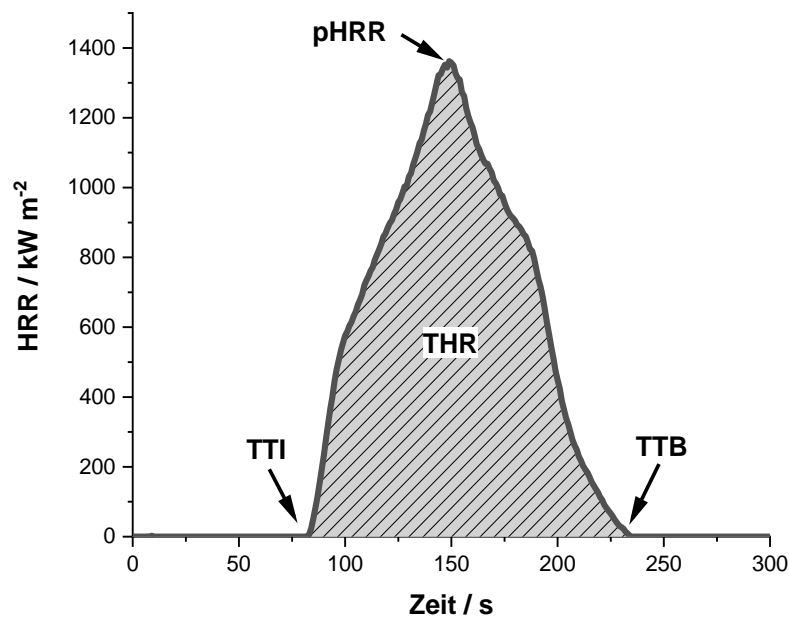


Abbildung 15: Beispielhafte Kurve der Wärmefreisetzungsrate gegen die Zeit im Cone Kalorimeter (35 kW m<sup>-2</sup>).

Des Weiteren wird der Rückstand  $m_R$  nach der Bestrahlung erfasst. Dieser unterscheidet sich aufgrund der unterschiedlichen Umgebungsbedingungen vom Rückstand aus der TGA. Wird der Rückstand erhöht, ist dies ein Hinweis auf eine flammhemmende Wirkung. Dabei wird dieser Parameter durch Flammschutzmittel in der Gasphase weniger erhöht als von Flammschutzmitteln, die in der kondensierten Phase agieren. Letztere entfalten ihre Wirkung über die Bildung von Barrierschichten, die im Brandfall nicht komplett abgebaut werden und somit den Rückstand weiter erhöhen. <sup>[13,56,151]</sup>

---

### 3.6. Bewertung von synergistischen Effekten

Ein synergistischer Effekt mehrerer Flammenschutzmittel verbessert die untersuchte Eigenschaft des Werkstoffs über die Summe der Einflüsse von den einzelnen Komponenten hinaus. Dabei muss jedoch zwischen tatsächlichem Synergismus und Pseudo-Synergismus unterschieden werden. Die Wirkung von Flammenschutzmitteln ist nicht linear abhängig von ihrer Konzentration. Somit ist der resultierende synergistische Effekt mehrerer Flammenschutzmittel niedriger Konzentration größer als eine lineare Superposition durch Interpolation von höheren Konzentrationen. <sup>[158-160]</sup> Im realen Synergismus ist die flammhemmende Wirkung noch größer aufgrund von Reaktionen zwischen den Flammenschutzmitteln, der Kombination unterschiedlicher Flammenschutzmechanismen, einem Einfluss auf mechanische Parameter oder der Superposition verschiedener Wirkungsweisen. <sup>[158,161,162]</sup>

Um zwischen diesen Effekten zu unterscheiden, ist eine Konzentrationsvariation der einzelnen Flammenschutzmittel notwendig. Ausgehend von einem beliebigen Flammenschutzparameter  $M$ , dessen Wert für das reine Polymer  $M(P)$  und in der Coformulierung  $M(P/x_1/x_2)$  lässt sich mit Hilfe der einzelnen Formulierungen  $x_1$  und  $x_2$  der synergistische Effekt-Index (SE) bestimmen. Dieser Index beschreibt mit einem Wert  $SE = 1$  den zu erwartenden Pseudo-Synergismus. Falls der Index 1 übersteigt, handelt es sich bei dem System um einen realen Synergismus, wohingegen ein Wert unter 1 eine antagonistische Beziehung beschreibt. Die Referenzierung des Parameters der reinen Matrix  $M(P)$  erfolgt entweder absolut (Gleichung 1) oder relativ (Gleichung 2). <sup>[158,159]</sup>

$$SE_{abs} = \left| \frac{M(P) - M(P/x_1/x_2)}{(M(P) - M(P/x_1)) + (M(P) - M(P/x_2))} \right| \quad (1)$$

$$SE_{rel} = \frac{M(P/x_1/x_2)/M(P)}{((M(P/x_1)/M(P)) \cdot (M(P/x_2)/M(P)))} \quad (2)$$

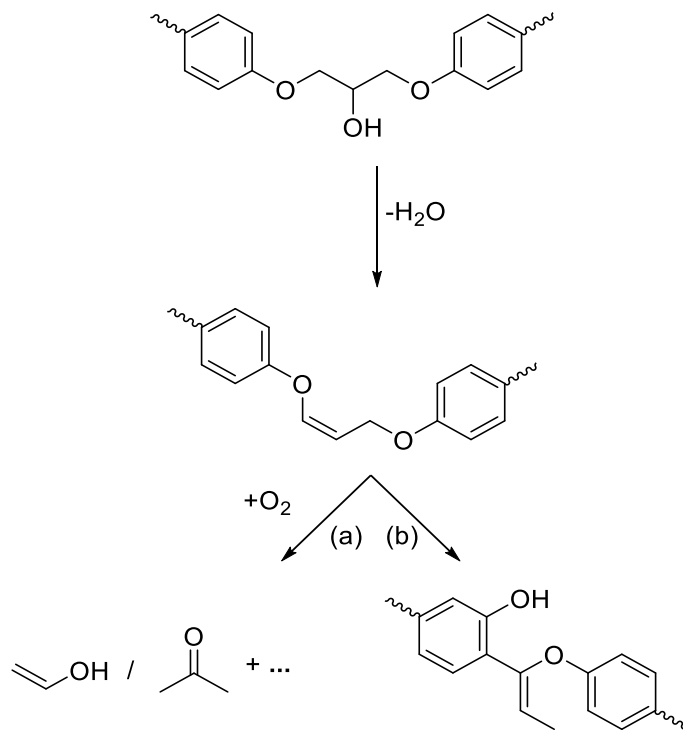


## 4. Brandverhalten von carbonfaserverstärkten Kunststoffen (CFK)

### 4.1. Einfluss der Matrix auf den Brand eines carbonfaserverstärkten Kunstoffs

Das Brandverhalten von Epoxidharzsystemen unterscheidet sich nicht grundsätzlich von anderen Polymeren. Aufgrund ihrer dreidimensionalen Struktur mit kovalenten Bindungen können in Duromeren jedoch keine Schmelzvorgänge oder andere Phasenübergänge außer dem Glasübergang auftreten. Daher tendieren sie zur Bildung kohlenstoffhaltiger Rückstände im Brand. Entsprechend beeinflussen diese Rückstände den Wärmefluss, sowie die thermischen Abbauprozesse. Da Sauerstoff für die Unterhaltung der Flamme verbraucht wird, tritt eine Oxidation des Rückstands erst nach Verlöschen der Flamme auf. Daraus resultiert ebenfalls eine erhöhte Rauchproduktion bei der Verbrennung von Duromeren. [13,52,53,163]

Die Brandeigenschaften von Epoxidharzsystemen werden vorrangig durch die Wahl von Epoxidharz und Härter bestimmt. Aromatische Strukturen bieten eine erhöhte thermische Stabilität des Harzsystems. Weiterhin können aromatische Paraphenylen-Strukturen unter Dehydratisierung entstehen (Schema 10), die als Vorstufen für *Charstrukturen* gelten. So können diese neben den üblichen Oxidationsreaktionen (a) auch über CLAISEN-Umlagerungen 1,2,4-trisubstituierte Benzene (b) bilden. [13,105,164]



Schema 10: Mögliche Abbaureaktionen von Epoxidharzsystemen: Bildung von Paraphenylen unter Wasserabspaltung mit anschließender Oxidation (a) oder CLAISEN-Umlagerung (b), in Anlehnung an [13,164].

Neben den chemischen Eigenschaften beeinflusst ebenfalls die Geometrie des Probenkörpers die Brandeigenschaften. Dünne Proben entflammen schneller und weisen eine höhere Massenverlustrate beispielsweise im Cone Kalorimeter auf. Als thermisch dicke Proben werden solche bezeichnet, bei denen die Eindringtiefe der Wärmewellen niedriger ist als die physikalische Dicke. Bei solchen Proben ist der Einfluss der Probendicke geringer. Weiterhin hängt dieser Einfluss vom verwendeten Matrixmaterial ab:

Polyester und Vinylester weisen einen größeren Einfluss durch die Probenproportionen auf als Proben aus Epoxidharzen. Dies resultiert aus unterschiedlichen Zersetzungsmechanismen. So tendieren Polyester beispielsweise zur Bildung von Carbonsäuren, die zu Intumeszenzschichten führen. Deren Wirkung ist abhängig von der entstehenden Geometrie. <sup>[13,54,165-167]</sup>

Matrix und Carbonfasern (CF) bewirken während eines CFK-Brandes verschiedene, entgegengesetzte Effekte. Die Matrix bildet die Brandlast, wohingegen die Carbonfasern selbst nicht brennen. Jedoch tritt ein thermo-oxidativer Abbau von Carbonfasern ab etwa 650 °C auf. <sup>[19,20]</sup> Im Brandfall resultiert bei höherem Faseranteil eine geringere Rauchproduktion. <sup>[168]</sup> Aufgrund ihrer erhöhten Wärmeleitfähigkeit <sup>[169,170]</sup> können Carbonfasern die Temperatur von einer bestrahlten Oberfläche in den gesamten Werkstoff verteilen. <sup>[171]</sup> Allerdings treten vermehrt Grenzflächeneffekte auf. Daher sind die Anforderungen an eine während des Brandes ausgebildete Barrierschicht höher als bei Reinharzproben. Dies wird anhand geringerer Klassifizierungen im UL94-Flammtest von CFK-Proben mit festphasenaktiven Flammschutzmitteln deutlich. <sup>[11,12,100]</sup> Weiterhin wirken sich die Carbonfasern auf die thermische Zersetzung des Verbundes aus. So werden bereits bei geringer Steigerung des Faseranteils von 56% auf 59% verringerte Entzündungszeiten, sowie benötigte Zündungstemperaturen ermittelt. Während die Entzündungszeit bei einer externen Bestrahlungsleistung von 30 kW m<sup>-2</sup> bei 56% Faseranteil 390 s beträgt, sinkt diese für 59% auf 238 s. Gleichzeitig wird jedoch aus oben genannten Gründen die Wärmefreisetzung verringert. Daher wird eine flammhemmende Ausrüstung mit Spezies, die in der Gasphase aktiv sind, bevorzugt. <sup>[12,172,173]</sup>

Der Einsatz von Epoxidharzsystemen als Matrix bietet neben den bereits beschriebenen Vorteilen, dass Flammschutzmittel in diesen Systemen nicht nur additiv, also als beigemengte Zusatzstoffe, sondern auch reaktiv eingesetzt werden können. Auf diese Weise reagieren die Flammschutzmittel in die Matrix ein und beeinflussen die thermo-mechanischen Eigenschaften in geringerem Ausmaß als additive Flammschutzmittel. Weiterhin zeigt sich, dass solche Flammschutzmittel einen effektiveren Flammschutz, beispielsweise über Synergien der resultierenden chemischen Umgebung bieten. <sup>[13,68,174,175]</sup> Während R-(DOP-O)<sub>2</sub> (Abbildung 16) nicht mit dem Epoxid reagieren kann, ist reines DOPO hierzu in der Lage und wird direkt in das Netzwerk eingearbeitet. Daraus resultiert eine V-0 Klassifizierung bereits bei 1% Phosphorgehalt mit DOPO, wohingegen 2,5% Phosphor bei R-(DOP-O)<sub>2</sub> zu keiner Klassifizierung im UL94-Flammtest führen. <sup>[176,177]</sup>

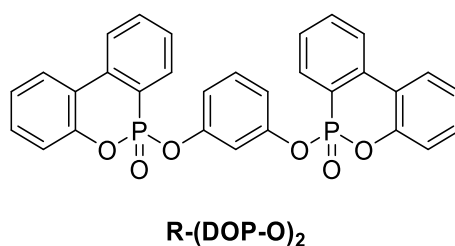


Abbildung 16: Struktur eines DOPO-basierten additiven Flammschutzmittels.

## 4.2. Gefährdungspotential durch Carbonfasern während eines CFK-Brandes

Carbonfasern bieten in einem CFK-Brand ein erhöhtes Gefährdungspotential gegenüber Kunststoffbränden ohne Faserverstärkung. So steigt der Rußanteil in den entstehenden Gasen um bis zu 8%. <sup>[24,25]</sup> Dies lässt sich teilweise auf den thermo-oxidativen Abbau der Carbonfasern zurückführen.

Entstehen diese Fragmente aus einer Bruchkante, wie es bei einem Unfall häufig der Fall ist, sind diese scharf. Somit sind diese in der Lage, die menschliche Haut zu punktieren. Gleichzeitig werden die Fasern porös, wodurch sie Chemikalien und Stäube aus der Umgebung aufnehmen können. Auf diese Weise werden Chemikalien über solche Faserfragmente in die Haut injiziert. <sup>[20,54]</sup>

In verschiedenen Experimenten werden die Dimensionen von Carbonfaserfragmenten im Rauch einer erhitzten CFK-Probe untersucht. Dabei werden in Rohrofen-Experimenten (DIN 53 436 <sup>[178]</sup>) bei 500 °C Fasern gefunden, die als zu groß für eine Lungengängigkeit bis in die Alveolen eingestuft werden (WHO-Grenzwert: 3 µm Faserdurchmesser). Jedoch werden Fasern, die bei 600 - 700 °C entstehen, als lungengängig eingestuft (Abbildung 17). <sup>[19,24]</sup> Während der Rohrofen als Experiment im kleinen Maßstab gilt, werden ebenfalls Experimente in der Rauchbox (DIN EN ISO 5659 <sup>[179]</sup>) und in einem Einzelbrenntest nach SBI (DIN EN 13501-1 <sup>[180]</sup>) durchgeführt, die im mittleren Größenmaßstab angesiedelt werden. Dabei werden unter ähnlichen Bedingungen (synthetische Luft, 700 °C) im Rohrofen eine höhere Anzahl an Carbonfasern im Ruß erhalten. Dies lässt sich auf den Luftstrom zurückführen, welcher im Rohrofen genutzt wird, allerdings im Einzelflammtest nicht. Bei einer höheren Geschwindigkeit des Luftstroms erhöht sich ebenfalls die Anzahl an Carbonfasern. <sup>[25]</sup> Im Einzelflammtest kann nachgewiesen werden, dass Carbonfasern abgebaut werden, solange sie von einer externen Quelle erhitzt werden. <sup>[24]</sup>

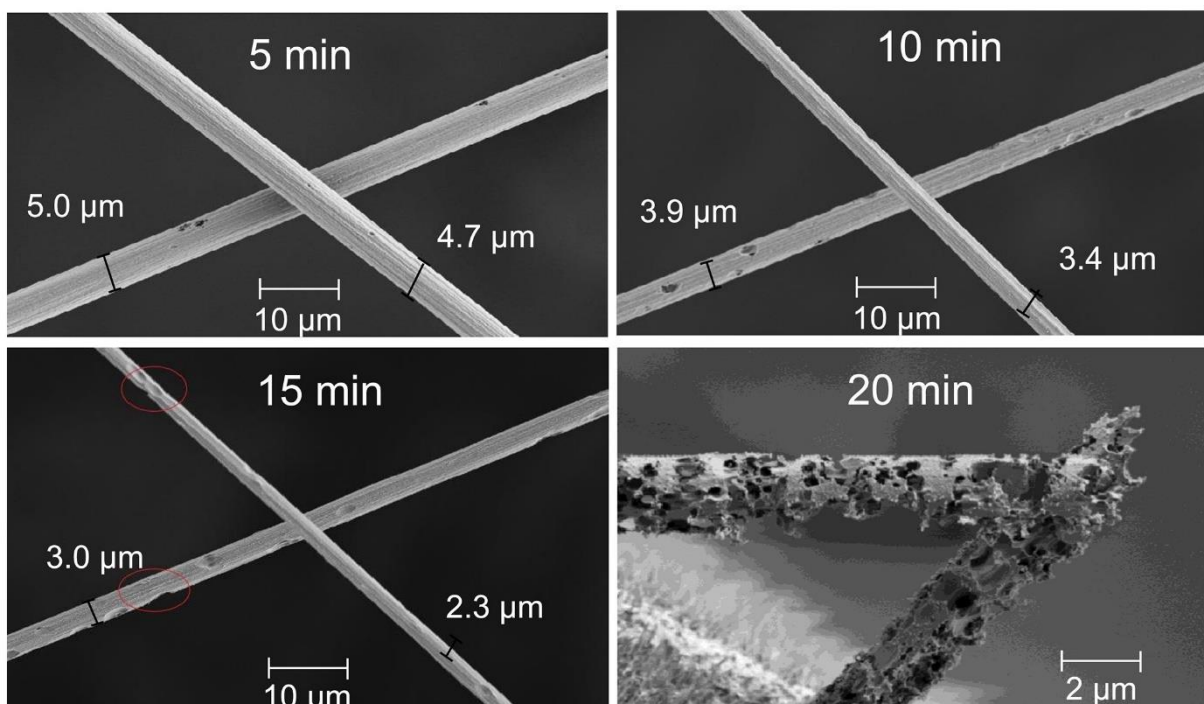


Abbildung 17: REM-Aufnahmen von Carbonfasern nach thermischer Behandlung bei 600 °C. Abbildung entnommen aus <https://doi.org/10.1002/fam.2423> mit Erlaubnis von Wiley Online Library. <sup>[19]</sup>

Das Cone Kalorimeter bildet einen solchen Fall ab, da die Probe von einem konusförmigen Strahler extern beheizt wird. <sup>[181]</sup> Die Untersuchung der Carbonfasern erfolgt im Cone Kalorimeter nicht über die Detektion im Ruß, sondern über den Rückstand. Dabei werden Fasern aus der Probe geschnitten und mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) auf den Faserdurchmesser hin untersucht. <sup>[11,19,20,100]</sup> Abhängig von der Temperatur und Dauer der Behandlung ist ein Abbau zu beobachten. Während bei 600 °C nach 20 min die Fasern noch über 5 µm Durchmesser aufweisen, liegt bei 700 °C bereits nach

5 min der Faserdurchmesser unterhalb der Grenze von  $3 \mu\text{m}$ .<sup>[20]</sup> Daher wird im Cone Kalorimeter eine Heizleistung von  $60 \text{ kW m}^{-2}$  gewählt, die einem voll entwickelten Brand, sowie einer Strahlertemperatur von etwa  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  entspricht. Die Probenoberfläche erreicht  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dabei entstehen binnen 20 min ebenfalls lungengängige Bruchstücke (Abbildung 18).<sup>[11,56]</sup> In der TGA kann durch Variation der Atmosphäre nachgewiesen werden, dass der Faserabbau zusätzlich von der Sauerstoffkonzentration abhängig ist.<sup>[19]</sup>

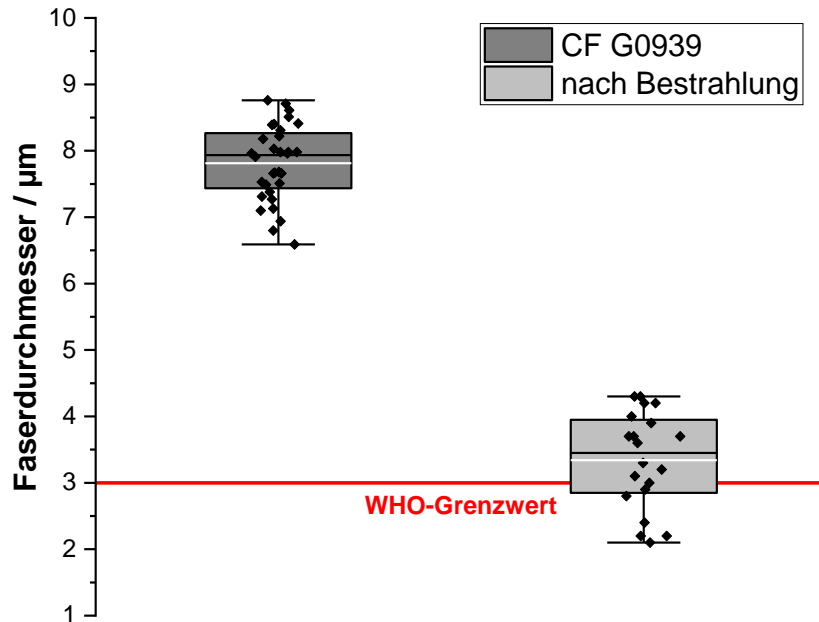


Abbildung 18: Vergleich zwischen den Faserdurchmessern der Carbonfaser CF G0939 vor (links) und nach der Bestrahlung (rechts) im Cone Kalorimeter ( $60 \text{ kW m}^{-2}$ , 1200 s) aus einer RTM 6-Matrix. Erstellt mit Daten aus<sup>[12,182]</sup>. Weiße Linie: mittlerer Durchmesser, eingefärbte Box: Werte zwischen ersten und dritten Quartil, Linie in der Box: Median, Antennen: Standardabweichung.

Die Verbrennung eines CFK im Cone Kalorimeter kann in vier Phasen eingeteilt werden.<sup>[172]</sup> Die ersten drei Phasen entsprechen denjenigen, die in einem Epoxidharzbrand stattfinden.<sup>[52,53]</sup> Aufgrund der erhöhten Temperatur werden zufällig Bindungen gespalten.<sup>[166]</sup> Dabei ist es wahrscheinlicher, dass C-N-Bindungen gespalten werden, da diese eine geringere Dissoziationsenergie aufweisen.<sup>[183,184]</sup> Es entstehen niedermolekulare Verbindungen, welche in die Gasphase übergehen können. Die zweite Phase, die mit der Entzündung dieser Gase beginnt, wird durch eine beschleunigte Zersetzung der Matrix gekennzeichnet. Dies äußert sich unter anderem in einer erhöhten Massenverlustrate (*mass loss rate*, MLR).<sup>[11,172]</sup> Neben weiteren entzündlichen Gasen kann eine *Charschicht* ausgebildet werden.<sup>[9,52,53,172]</sup> Im letzten Schritt des Matrixbrandes werden *Charschicht* und andere Nebenprodukte abgebaut.<sup>[172]</sup> Nach dem Verlöschen der Matrix wird die Carbonfaser oxidativ abgebaut. Daher erreicht die Wärmefreisetzungsrate, welche aus dem Sauerstoffverbrauch berechnet wird, in diesem Bereich nicht null.<sup>[21,172]</sup>

In einem Freilandversuch, bei welchem 20 kg CFK mit 40 L Flugkraftstoff verbrannt und nach 15 min mit Schaum gelöscht werden, zeigen sich bei personenbezogenen Messungen an einem beteiligten Unfallsucher  $90.000 \text{ Fasern m}^{-3}$ .<sup>[20]</sup> Diese Größenordnung entspricht der mittleren Expositionskategorie 2 gemäß TRGS 521 („Abbruch-, Sanierungs- und Instandhaltungsarbeiten mit alter

---

Mineralwolle“) [42]. Die Temperaturen in solch einem Brand überschreiten in der Regel 900 °C. Aus diesem Grund ist von einer Exposition mit Faserbruchstücken auszugehen. [20]

### 4.3. Einfluss von Flammschutzmitteln auf den CFK-Brand

Flammschutzmittel werden in den CFK genutzt, um den Faserabbau zu verlangsamen. Häufig werden anorganische Flammschutzmittel in Kunststoffen eingesetzt [7,9,10]. Werden verschiedene anorganische Flammschutzmittel, wie Magnesium- (MDH) oder Aluminiumhydroxid (ATH), Zinkborat, sowie Kombinationen daraus in CFK eingearbeitet, zeigt sich, dass eine Erhöhung der Flammschutzmittelkonzentration über 10%-wt. keinen signifikanten Unterschied erzeugt. Die resultierenden Faserdurchmesser hängen vom verwendeten Flammschutzmittel ab. So weisen Zinkborat und ATH, sowie deren Kombination eine Erhöhung des mittleren Durchmessers nach der thermischen Behandlung von rund 3  $\mu\text{m}$  auf etwa 6  $\mu\text{m}$  auf. Dabei erreicht der mittlere Durchmesser unter Verwendung von Zinkborat den höchsten Wert, da beim Abbau eine Glasschicht gebildet wird, welche die Faser vor Oxidation schützen kann. Die verwendeten anorganischen Flammschutzmittel sind jedoch nicht in RTM 6 löslich und somit nicht für das RTM-Verfahren, mit dem RTM 6 verarbeitet wird, geeignet. [19,185] Phosphorhaltige Acrylamide bilden eine Klasse an Flammschutzmitteln, die in RTM 6 löslich sind und den Faserabbau verlangsamen. Allerdings weist deren gebildeter Char eine geringe thermische Stabilität auf. Somit wird der Faserabbau lediglich zeitlich verzögert. [11,12,100]

Der oxidative Schutz kann ebenfalls von verschiedenen präkeramischen Polymeren geboten werden, wie sie in einem Brandfall unter anderem aus Polysiloxanen, Polycarbosilanen, Polyboraten oder Polysilazanen (Abbildung 19) entstehen können. [186,187] Aufgrund der toxikologischen Einstufung von Boraten [188] (Borsäure ist potentiell teratogen [189]) werden Polyborate vermieden. Silane und Siloxane werden verwendet, um Barrierschichten auf Carbonfasern zu bilden. Diese Schichten werden mittels Sol-Gel-Prozess auf die Carbonfaser aufgetragen und erhöhen die thermische Beständigkeit der Carbonfasern. [190,191] Allerdings wird ebenfalls die interlaminare Scherfestigkeit dadurch verringert. [192] Silane und Siloxane werden ebenfalls als Struktureinheit in Flammschutzmitteln verwendet, da diese im Brandfall einen unbrennbaren Rückstand aus Siliciumdioxid bilden. [66,193] Allerdings ist die Haftung der im Brandfall gebildeten Siliciumdioxidschicht auf der Carbonfaser nicht ausreichend, um diese vor dem thermo-oxidativen Abbau zu schützen. Stattdessen beschleunigen diese Flammschutzmittel den Faserabbau. [12,100]

Polysilazane sind Moleküle der allgemeinen Struktur  $(-\text{RR}'\text{Si-NH-})_n$ , wobei die Reste R und R' verschiedene organische Reste, Wasserstoff- oder Halogenatome sein können. Silazane tendieren unter Bildung der analogen Siloxane zur Hydrolyse. [57] Die Hydrolyseempfindlichkeit ist von den Substituenten abhängig. Mit sterisch anspruchsvollen Substituenten steht die Hydrolyse in Konkurrenz zu intermolekularen Vernetzungsreaktionen bei erhöhten Temperaturen. [62,194,195] Während unterhalb von 250 °C Polymerisationen und Hydrosilylierungen der Vinylgruppen dominieren (Schema 11, 1), wird zwischen 300 °C und 500 °C bei der Quervernetzung Ammoniak abgespalten (2), wohingegen eine Wasserstoffabspaltung bis 800 °C teilweise *Charstrukturen* ausbildet (3). Bei Temperaturen über 1000 °C bilden Polysilazane Keramiken aus Siliciumcarbid (SiC), Siliciumnitrid (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), sowie Mischspezies (SiCN), die thermisch stabil sind. [196,197] Dabei bieten die Carbide den Vorteil, dass diese sich zusätzlich in die Carbonfaser, sowie Kohlenstoffschichten in SiC einarbeiten lassen. Auf diese Weise können sowohl thermische als auch mechanische Eigenschaften der Fasern beeinflusst werden. [198,199]

Verschiedene Polysilazane lassen sich zum Beispiel über *Dip-Coating* in Essigester oder CVD (*chemical vapor deposition*) auf Glas- oder Carbonfasern aufgetragen und anschließend keramifizieren. Solche behandelten Fasern zeigen einen verringerten oxidativen Abbau in der TGA bis 800 °C. In diesen Experimenten zeigt sich eine erhöhte Zugfestigkeit der Proben bei Raumtemperatur, sowie, in Abhängigkeit vom verwendeten Silazan, teilweise bei erhöhten Temperaturen bis 400 °C. [62,194,200,201]

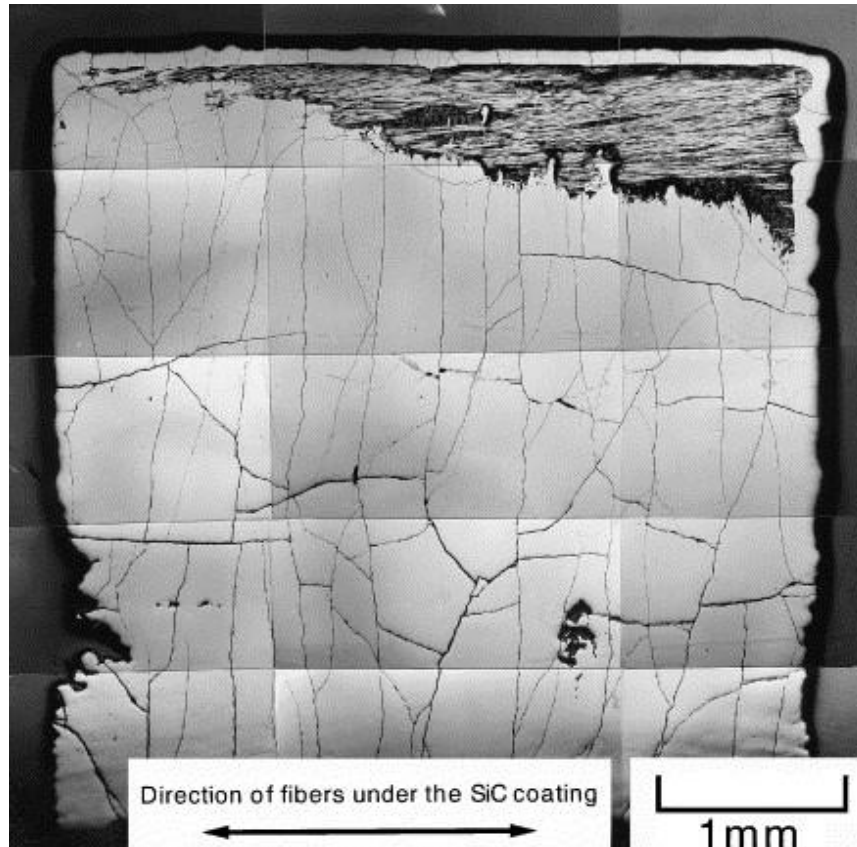
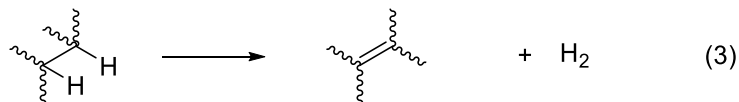
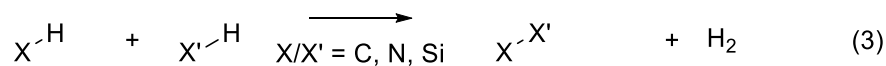
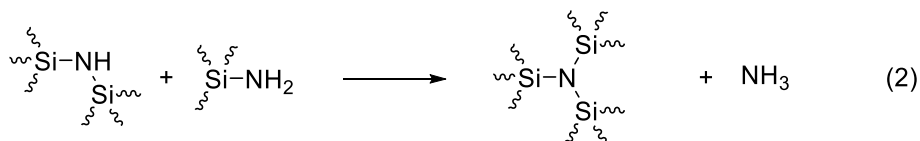
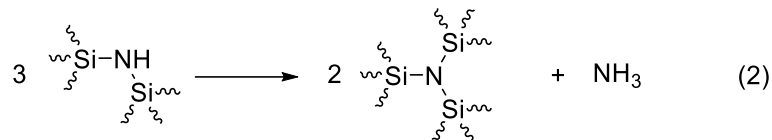
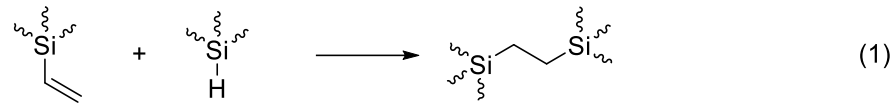
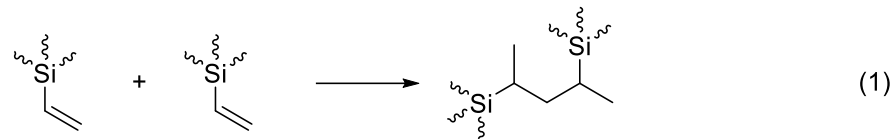


Abbildung 19: REM-Aufnahme eines SiC-Coatings auf Carbonfasern nach thermischer Behandlung. [200] Reprinted from High-temperature oxidation behavior of SiC-coated carbon fiber-reinforced carbon matrix composites, 30/4, Hiroshi Hatta, Takuya Aoki, Yasuo Kogo, Toshio Yarii, 515-520, 1999, with permission from Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(98\)00143-2](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(98)00143-2).

In einem weiteren Ansatz wird das Polysilazan chemisch mit dem Harz verknüpft. Über das *Prepreg*-Verfahren werden CFK hergestellt, die ebenfalls verbesserte mechanische Eigenschaften, sowie oxidativen Schutz der Fasern aufweisen. [202] Über ein Copolymer aus Acrylnitril und Silazan können Silicium-dotierte Carbonfasern hergestellt werden, die bis 800 °C einen sehr geringen oxidativen Abbau aufweisen. [203] Trotz der Entflammbarkeit von Silazanen ist es gelungen, ein Flammenschutzmittel auf Basis eines Polyvinylsilazans und DOPO (PVSZ-DOPO, Abbildung 20) herzustellen. [204] In DGEBA/DDM (4,4'-Diaminophenylmethan) zeigen bereits 2%-wt. eine V-0 Klassifizierung im UL94-Flammtest. Während Zug- und Biegefestigkeit dieser Proben im Vergleich zu den Reinharzproben gleich sind, wird die Schlagzähigkeit erhöht. [204,205] In einem ähnlichen Ansatz wird an der Seitenkette eines Disilazans DOPO addiert. Zusätzlich werden zwei Benzothiazolgruppen in das resultierende Molekül PMSBA (Abbildung 20) eingeführt. Eine V-0 Klassifizierung wird in DGEBA/DDM bereits mit 2,5%-wt dieses Flammenschutzmittels erreicht. [206] Eine Untersuchung in carbonfaserverstärkten Epoxidharzen wurde bisher nicht durchgeführt.



Schema 11: Quervernetzungen und thermischer Abbau von Silazanen in Anlehnung an [197].

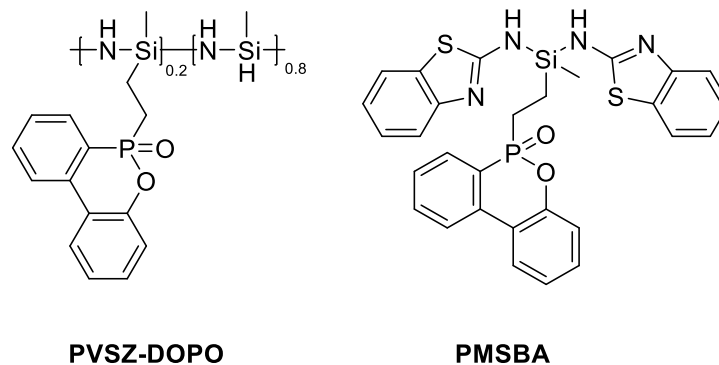


Abbildung 20: Flammhemmende Silazane mit DOPO in der Seitenkette.

Die Verwendung von phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln bietet den Vorteil, dass diese sowohl in der Gasphase als auch in der kondensierten Phase wirken. [9] Da die eingearbeiteten Fasern eine hohe Oberfläche aufweisen, bewirken Flammenschutzmittel, die in der Gasphase agieren, eine erhöhte flammhemmende Wirkung in Brandtests, wie Cone Kalorimetrie oder UL94-Flammtests. [11] Faserschutz wird jedoch vorrangig durch Mechanismen in der kondensierten Phase erreicht. [11,100,207–209]

---

## 5. Motivation und Zielsetzung

---

In einem Vollbrand von carbonfaserverstärkten Kunststoffen (CFK), die beispielsweise während eines Kerosinbrandes in der Luft- und Raumfahrt auftritt, entstehen lungengängige Faserbruchstücke. Aufgrund ihrer Kanzerogenität muss zum Bevölkerungsschutz großflächig um eine solche Unfallstelle evakuiert werden. Um diese Gefahren zu minimieren, werden im Rahmen dieser Arbeit neuartige multifunktionelle Flammenschutzmittel entwickelt, die einen Faserabbau signifikant verlangsamen.

Die untersuchten Flammenschutzmittel müssen für die Anwendung in der Luft- und Raumfahrt hohen Materialansprüchen genügen. Daher werden als zusätzliche Kriterien die Glasübergangstemperatur, die mit der maximalen Betriebstemperatur korreliert, die Wasseraufnahme, sowie die interlaminare Scherfestigkeit herangezogen, welche die mechanische Belastbarkeit des Verbundes beschreiben. Das Epoxidharz RTM 6, das nach dem RTM-Verfahren (*resin transfer moulding*) benannt ist, erfüllt diese Kerneigenschaften als Matrix. Hierfür ist es notwendig, dass sämtliche verwendete Flammenschutzmittel entweder im Harz löslich sind oder eine Partikelgröße  $< 10 \mu\text{m}$  aufweisen. Ferner müssen diese bei den üblichen Verarbeitungstemperaturen von  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  beständig sein.

Als Grundstruktur der Flammenschutzmittel werden sowohl phosphor- als auch siliciumhaltige Strukturen verwendet, woraus mehrere Effekte resultieren. So können aus den siliciumhaltigen Einheiten thermisch stabile Rückstände entstehen, die einen zusätzlichen Faserschutz bewirken. Da die Bindung von im Brand naszierendem Siliciumdioxid auf den Fasern unzureichend ist, sollen andere Strukturelemente hinzugezogen werden. Hierfür bieten sich Silazane an, da diese bei erhöhten Temperaturen unter anderem Siliciumcarbid bilden. Dieses ermöglicht eine Bindung des Rückstands an die Carbonfasern. Somit wird erwartet, dass die Faserdurchmesser der Carbonfasern durch die Silazane nach einer thermischen Belastung erhöht wird. Da Silazane jedoch brennbar sind, ist eine weitere chemische Modifikation notwendig. Hierfür werden phosphorhaltige Strukturen verwendet, da diese sowohl in der kondensierten als auch in der Gasphase flammhemmend agieren können. Beide Wirkungsmechanismen sind notwendig, da aufgrund der erhöhten Oberfläche lediglich ein Gasphasenmechanismus zu den gewünschten flammhemmenden Eigenschaften führt. Andererseits binden die im Brandfall gebildeten Phosphate in der kondensierten Phase kovalent mit dem *Char* und mit Silikaten. Auf diese Weise unterstützen sich phosphorhaltige und siliciumhaltige Strukturen synergistisch. Hierzu werden neben den Brandtests die entwickelten Flammenschutzmittel in der Massenspektrometrie auf ihren Zerfall in der Gasphase untersucht, wohingegen mittels IR-Spektroskopie Rückstandsanalysen durchgeführt werden. Somit lassen sich Effekte aus Strukturvariationen auf den thermischen Abbau ableiten.

Der Einfluss von Flammenschutzmitteln auf die Glasübergangstemperatur wird ebenfalls durch chemische Modifikation verringert. So führen polymere oder quervernetzende Flammenschutzmittel, die beispielsweise Härterstrukturen enthalten, zu erhöhten Glasübergangstemperaturen im Vergleich zu monomeren Strukturen. Eine vergleichbare Korrelation zwischen Kettenlänge des Flammenschutzmittels und Faserschutz wird untersucht. Hierfür werden im Rahmen dieser Arbeit hochmolekulare oder quervernetzende Derivate der phosphorhaltigen Silazane entwickelt. Anhand von Flammenschutzmitteln mit unterschiedlichen Flammenschutzmechanismen werden Synergismen mit Silazanen ermittelt. Aus struktureller Variation der chemischen Umgebung am Phosphoratom in solchen Coformulierungen lässt sich ein Eigenschaftsprofil einstellen.



---

## 6. Einfluss der Verarbeitung auf die Materialeigenschaften

---

Im Verlauf dieser Arbeit werden zwei verschiedene Verfahren genutzt, um carbonfaserverstärkte Prüfkörper herzustellen. Bei allen Verfahren werden Proben unterschiedlicher Dimension erhalten. Während bei Verfahren 1 Proben der Dimension 420 x 220 mm<sup>2</sup> erhalten werden, entstehen bei Verfahren 2 Proben der Dimension 100 x 100 mm<sup>2</sup>. Sämtliche Proben weisen eine Höhe von 2 mm auf.

Bei Verfahren 1 handelt es sich um ein etabliertes Verfahren. <sup>[11,19,100,210]</sup> Nach dem Handlaminieren wird der Prüfkörper in einer abgeschlossenen und abgedichteten Metallform unter 2 bar Überdruck gehärtet. Entstandene Fehlstellen werden aus dem gehärteten CFK mittels Diamantkreissäge abgeschnitten (Abbildung 21, a). Die erforderlichen Proben für das Cone Kalorimeter oder für den UL94-Flammtest werden herausgeschnitten.

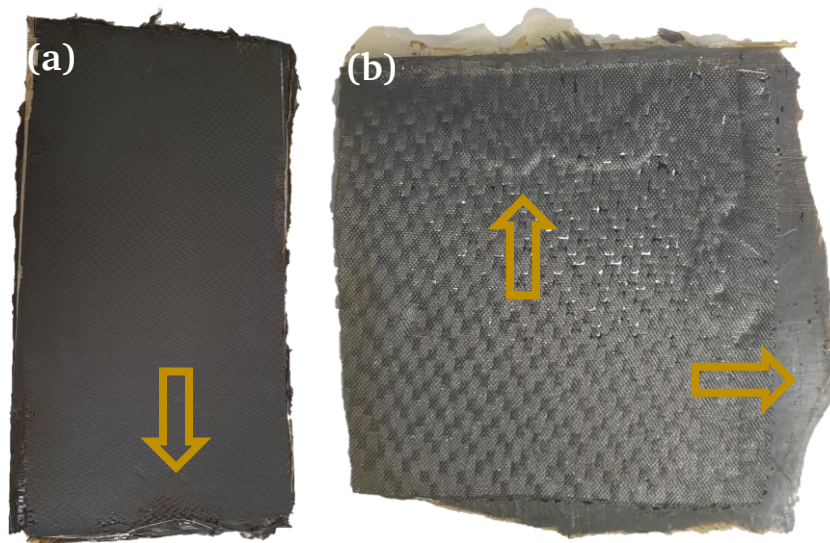


Abbildung 21: Vergleich der CFK-Prüfkörper nach dem Laminieren. Fehlstellen werden mit einem Pfeil markiert.

Verfahren 2 wird am eigenen Institut verwendet. Dabei werden drei Lamine in einer Metallform zwischen zwei Platten in einer Heißpresse bei 50 bar Überdruck ausgehärtet. Da die Metallform die Lamine nicht komplett umschließt, werden die Proben am Rand verschoben. Somit entstehen Fehlstellen (Abbildung 21, b). Weiterhin kann auch hier das Harz an den Seiten austreten und zu erhöhten Carbonfaseranteilen führen. Diese Fehlstellen bleiben bei den Proben für das Cone Kalorimeter enthalten, da die Proben nicht zugesägt werden können.

Von allen hergestellten CFK-Prüfkörpern wird der Matrixanteil X gravimetrisch über das Verhältnis der eingesetzten Fasermasse und der Prüfkörpermasse bestimmt. Da während des Handlaminierens ein Teil der Carbonfasern abgeschnitten werden, wird der Matrixanteil X mit zu geringen Werten bestimmt. Diese Abweichung ist für das Verfahren 2 aufgrund der Probendimension größer.

Ein Vergleich zwischen den Ergebnissen aus der Cone Kalorimetrie für beide Verfahren wird anhand der Reinharzprobe, sowie anhand eines Flammenschutzmittels in Kapitel 7.3.9 (Auswirkung der Verarbeitungsverfahren auf das thermische Verhalten) dargestellt.

## 7. Entwicklung von multifunktionellen Flammschutzmitteln auf Basis von Silazanen

### 7.1. Verwendung literaturbekannter Silazane

Zur Entwicklung neuartiger Flammschutzmittel mit integriertem Faserschutz wird der Ansatz verfolgt, zunächst Faserschutzmittel zu identifizieren, die im folgenden Schritt mit einem Flammschutz modifiziert werden. Hierbei fällt die Wahl auf Silazan-Verbindungen, da diese bei typischen Brandtemperaturen keramische Schichten ausbilden können.

Zunächst werden das polymere Polyvinylsilazan **1** (PVSZ) mit den linearen, monomeren Disilazanen (MeSil)<sub>2</sub> **3** (1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan), (VSil)<sub>2</sub> **4** (1,3-Divinyltetramethyldisilazan), (PhSil)<sub>2</sub> **5** (1,1,3,3-Tetraphenyldimethyldisilazan), sowie dem cyclischen Trisilazan CySil **6** (2,4,6-Triethenyl-2,4,6-trimethylcyclotrisilazan) und das phosphormodifizierte DOPO-PVSZ **2** (Abbildung 22) untersucht.

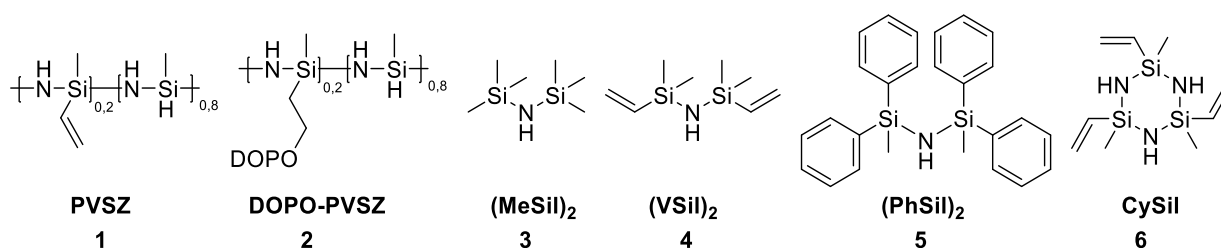


Abbildung 22: Darstellung der untersuchten Silazane PVSZ **1**, DOPO-PVSZ **2**, (MeSil)<sub>2</sub> **3**, (VSil)<sub>2</sub> **4**, (PhSil)<sub>2</sub> **5** und CySil **6**.

DOPO-PVSZ **2** wird über radikalische Addition von DOPO (9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphenanthren-10-oxid) an das Polysilazan PVSZ **1** synthetisiert. Dabei tritt jedoch nicht nur die in der Literatur beschriebene Addition <sup>[204]</sup>, sondern teilweise zusätzlich eine Reduktion am Phosphoratom auf. In Anlehnung an die Literatur wird dennoch diese Nomenklatur weiterverwendet.

Die Bezeichnung der Strukturen erfolgt in aufsteigender Reihenfolge. Dabei wird die Struktur mit einer Zahl beschrieben. Wird diese in das Epoxidharz eingearbeitet, wird die Konzentration, sowie ob Carbonfasern enthalten sind mit einem Buchstaben hinter der Zahl erläutert. So entspricht beispielsweise **1a** einer Formulierung von 10%-wt. PVSZ im Reinharz. Im Kapitel 9.6 (Bezeichnung der Formulierungen) ist eine Übersicht über alle Strukturen und Formulierungen enthalten.

#### 7.1.1. Thermische Eigenschaften der Silazane und deren Formulierungen

Zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften werden thermogravimetrische Analysen (TGA) von den Silazanen durchgeführt. Auffällig sind dabei die niedrigen Temperaturen T<sub>99%</sub> und T<sub>95%</sub> mit 99%-wt. und 95%-wt. Rückstand für die flüssigen monomeren Silazane (MeSil)<sub>2</sub> **3**, (VSil)<sub>2</sub> **4** und CySil **6** (Tabelle 3). Diese Temperaturen können auf die niedrigen Siedepunkte von 120 °C bis 160 °C <sup>[211–214]</sup> zurückgeführt werden. Folglich sind die niedrigen Temperaturen T<sub>99%</sub> und T<sub>95%</sub> erwartbar.

Die Temperaturen T<sub>99%</sub> und T<sub>95%</sub> liegen für die meisten Proben unterhalb von 180 °C, der Verarbeitungstemperatur von RTM 6. Somit ist zu erwarten, dass die ausgewählten Proben nicht in RTM 6 verarbeitbar sind, da während der Härtung das Silazan oder Abbauprodukte in die Gasphase übergehen können. Die Proben DOPO-PVSZ **2** und (PhSil)<sub>2</sub> **5** weisen mit 394 °C, beziehungsweise 241 °C erhöhte Temperaturen T<sub>95%</sub> mit 95% Rückstand auf. Dies lässt sich auf intermolekulare

Wechselwirkungen über die aromatischen Systeme erklären. Bei 800 °C wird für PVSZ 1, beziehungsweise DOPO-PVSZ 2 mit 57% und 67% unter Stickstoffatmosphäre ein hoher Rückstand (m(800 °C)) erzielt. Dieser Rückstand wird aufgrund der Si-H-Funktionalität im PVSZ 1 ermöglicht. Über diese Funktionalität treten Quervernetzungsreaktionen auf, die einen Abbau verlangsamen. Zusätzlich werden auf diese Weise Vorstufen der Keramiken gebildet. <sup>[200,215,216]</sup> Da die anderen Silazane diese Funktionalität nicht aufweisen, tritt ein Übergang in die Gasphase auf und deren Rückstände sind mit 0-5% signifikant niedriger.

Tabelle 3: Übersicht der TGA-Ergebnisse verschiedener Silazane in Stickstoff (links) und synthetischer Luft (rechts).

	Stickstoff			Synthetische Luft		
	T <sub>99%</sub> / °C	T <sub>95%</sub> / °C	m(800 °C) / %	T <sub>99%</sub> / °C	T <sub>95%</sub> / °C	m(800 °C) / %
PVSZ 1	88	153	57	98	173	80
DOPO-PVSZ 2	221	310	67	308	394	82
(MeSil) <sub>2</sub> 3	35	49	0	35	47	0
(VSil) <sub>2</sub> 4	62	81	5	30	75	0
(PhSil) <sub>2</sub> 5	209	241	0	198	244	0
CySil 6	102	130	1	93	126	1

In synthetischer Luft werden ähnliche Ergebnisse ermittelt (Tabelle 3). Für die Di- und Trisilazane treten lediglich geringe Unterschiede zu den TGA-Ergebnissen unter Stickstoff auf. Somit resultieren erneut die erniedrigten Temperaturen T<sub>99%</sub> und T<sub>95%</sub> aus den Siedepunkten der jeweiligen Materialien. Entsprechend verbleibt kein Rückstand (m(800 °C)). Die Temperaturen T<sub>99%</sub> und T<sub>95%</sub> werden für PVSZ 1 und DOPO-PVSZ 2 unter synthetischer Luft um 10-20 °C, beziehungsweise rund 90 °C im Vergleich zur Stickstoffatmosphäre erhöht. Dies kann auf Oxidationen zurückgeführt werden, welche den resultierenden Rückstand m(800 °C) erhöhen. <sup>[215,216]</sup> Dieser beträgt für beide Proben etwa 80%. Ein solch erhöhter Rückstand lässt eine bevorzugte Wirkung in der kondensierten Phase erwarten.

Die Silazane werden zu jeweils 10%-wt. formuliert. Da die Effekte einer Konzentrationsvariation von Flammenschutzmitteln literaturbekannt sind, <sup>[159,160,217]</sup> wird in dieser Arbeit der Fokus auf den Einfluss der chemischen Struktur gesetzt. Hierzu wird die Konzentration konstant gehalten. Das Disilazan (PhSil)<sub>2</sub> 5 wird als Vergleichssubstanz für Formulierungen in RTM 6 verwendet. Zusätzlich werden aufgrund der erhöhten Rückstände PVSZ 1 und DOPO-PVSZ 2 ausgewählt. PVSZ 1 weist eine geringe thermische Stabilität auf, weswegen es sich erwartungsgemäß nicht zu quantitativ vergleichbaren homogenen Proben verarbeiten lässt. Qualitative Aussagen, wie dieses als potentiell Flammenschutzmittel wirkt, lassen sich dennoch treffen. Es tritt eine Blasenbildung auf (Abbildung 23), die auf Quervernetzungsreaktionen des Silazans zurückgeführt wird, da dabei Ammoniak entsteht. <sup>[215,216]</sup> Ferner werden die leichtflüchtigen Anteile von PVSZ 1 bereits bei der Verarbeitung bei erhöhten Temperaturen durch ein angelegtes Vakuum entfernt.

In der TGA in Stickstoffatmosphäre werden die Temperaturen T<sub>99%</sub> und T<sub>95%</sub> für PVSZ 1a im Vergleich zu reinem RTM 6 0a um bis zu 50 °C erhöht (Tabelle 4, Abbildung 24). Dies spiegelt sich ebenfalls in

einer erhöhten Temperatur am Wendepunkt (WP) von 410 °C und einem Rückstand  $m(800\text{ °C})$  von 15% wider. Zwar sind die Rückstände für DOPO-PVSZ **2a** und  $(\text{PhSi})_2$  **5a** ebenfalls mit 15%, beziehungsweise 17% erhöht, der Abbau beginnt jedoch bereits bei niedrigeren Temperaturen, die um bis zu 46 °C erniedrigt sind.

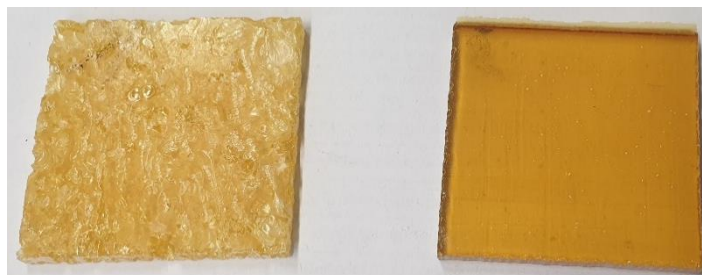


Abbildung 23: Vergleich zwischen RTM 6-Formulierungen mit PVSZ **1a** (links) und ohne Flamm- oder Faserschutzmittel **0a** (rechts).

Tabelle 4: Übersicht der TGA-Ergebnisse in Stickstoff gemessen für verschiedene Silazane in RTM 6.

Stickstoff	$T_{99\%}$ / °C	$T_{95\%}$ / °C	$m(800\text{ °C})$ / %	$T_{\text{WP},1}$ / °C
RTM 6 <b>0a</b>	265	341	10	379
+PVSZ <b>1a</b>	319	363	15	410
+DOPO-PVSZ <b>2a</b>	236	324	15	391
+ $(\text{PhSi})_2$ <b>5a</b>	227	295	17	371

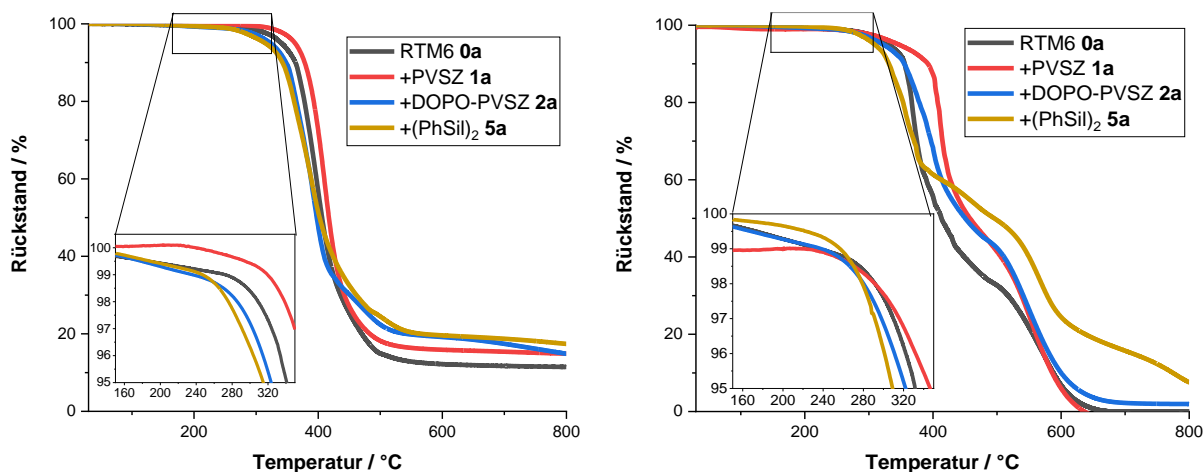


Abbildung 24: TGA-Kurven der untersuchten Silazane in Stickstoff (links) und synthetischer Luft (rechts).

In Bezug auf einen möglichen Flammenschutz bedeutet dies, dass DOPO-PVSZ **2a** und  $(\text{PhSi})_2$  **5a** eine Degradation bei niedrigeren Temperaturen induzieren und somit flammhemmende Spezies vor dem Matrixabbau gebildet werden können. Eine Wirkung in der kondensierten Phase wird aufgrund der hohen Rückstände erwartet. Die Erhöhung der Abbautemperaturen lässt sich auf die Bildung von quervernetzten Strukturen zurückführen. <sup>[218]</sup>

Zusätzlich werden thermogravimetrische Analysen der Formulierungen mit Silazanen in RTM 6 unter synthetischer Luft durchgeführt (Tabelle 5). Dabei werden oxidative Prozesse betrachtet. So kann der

erste Schritt dem Abbau von RTM 6 (Abbildung 24) und der *Charbildung* zugeordnet werden, wohingegen der zweite Schritt der *Chardegradation* zugeordnet wird. <sup>[52,53]</sup>

Tabelle 5: Übersicht der TGA-Ergebnisse verschiedener Silazane in RTM 6 in synthetischer Luft gemessen.

Synthetische Luft	T <sub>99%</sub> / °C	T <sub>95%</sub> / °C	m(800 °C) / %	T <sub>WP,1</sub> / °C	T <sub>WP,2</sub> / °C	m <sub>WP</sub> / %	T <sub>WP</sub> / °C
RTM 6 <b>0a</b>	229	331	0	369	572	33	492
+PVSZ <b>1a</b>	261	351	0	411	548	47	477
+DOPO-PVSZ <b>2a</b>	238	322	2	401	547	45	484
+(PhSil) <sub>2</sub> <b>5a</b>	237	289	6	354	547	54	449

Aufgrund der oxidativen Umgebung werden die Temperaturen T<sub>99%</sub> und T<sub>95%</sub> für sämtliche Proben erniedrigt. Dabei zeigen sich im Vergleich untereinander dieselben Tendenzen wie unter Stickstoffatmosphäre. Die Temperatur T<sub>WP,1</sub> am Wendepunkt des ersten Abbauschrittes wird für (PhSil)<sub>2</sub> **5a** um 14 °C erniedrigt, wohingegen sie für PVSZ **1a** und DOPO-PVSZ **2a** mit 411 °C und 401 °C um über 30 °C erhöht werden. Somit wird bei diesen Proben der *Char* erst bei höheren Temperaturen gebildet. Weiterhin bedeutet dies aber auch, dass ein geringerer Anteil der Matrix in diesem Schritt abgebaut wird. Dies spiegelt sich im Rückstand m<sub>WP</sub> des Wendepunktes zwischen den Abbauschritten wider. So ist dieser für alle Formulierungen um mindestens 12% erhöht. Gemäß der Erwartung aus der Temperatur T<sub>WP,1</sub> der *Charbildung* ist bei (PhSil)<sub>2</sub> **5a** der Rückstand m<sub>WP</sub> zwischen den Abbauschritten mit 54% am höchsten. Die Temperatur T<sub>WP</sub> des Wendepunktes zwischen den Abbauschritten ist jedoch auf 449 °C erniedrigt. Die Formulierungen mit PVSZ **1a** und DOPO-PVSZ **2a** erniedrigen ebenfalls diese Temperatur auf 477 °C, beziehungsweise 484 °C. Somit tritt der *Charabbau* bereits bei niedrigeren Temperaturen ein.

Die Temperatur T<sub>WP,2</sub>, die dem Wendepunkt des *Charabbaus* zugeordnet wird, tritt für sämtliche silanzhaltigen Proben bei 547 °C auf. Diese Temperatur ist im Vergleich zur reinen Matrix um 25 °C erniedrigt. Für PVSZ **1a** besteht mit 0% dennoch keine Veränderung des Rückstands (m(800 °C)). Durch die Einführung von DOPO **2a** in die Seitenkette kann dieser auf 2% erhöht werden. Während die Phosphorspezies über phosphorhaltige Radikale in der Gasphase agiert, bilden die aromatischen Anteile in der kondensierten Phase den Rückstand aus. <sup>[204,206]</sup> Die Formulierung mit (PhSil)<sub>2</sub> **5a** weist einen Rückstand von 6% auf. Dies wird auf den hohen aromatischen Anteil im Molekül zurückgeführt.

### 7.1.2. Brandeigenschaften der Silazane in RTM 6

Gemäß Literatur sind alle verwendeten Silazane außer (PhSil)<sub>2</sub> mindestens als entflammbar eingestuft. <sup>[211–214,219]</sup> Dies resultiert unter anderem aus einer geringen Bindungsdissoziationsenergie der Si-N-, sowie der Si-C-Bindung. <sup>[220,221]</sup> Aus diesem Grund werden für die untersuchten Silazane wie erwartet keine Klassifizierungen im UL94-Flammtest erreicht.

Als Bestrahlungsleistung wird im Cone Kalorimeter 35 kW m<sup>2</sup> gewählt, da diese einem Entstehungsbrand entspricht. Dadurch lassen sich flammhemmende Effekte beobachten. Im Vergleich der Wärmefreisetzungsrate (HRR, Abbildung 25) treten signifikante Unterschiede zwischen den

Formulierungen auf. Der Verlauf von RTM 6 **0a** ist symmetrisch mit Schultern auf beiden Seiten. Diese Schultern können der Bildung von *Char* zugeordnet werden. Durch eine solche Barriere wird der Gas- und Wärmetransport innerhalb der Probe verlangsamt und es verbrennt weniger Material pro Zeit. Dadurch flacht der Verlauf der Wärmefreisetzungsrates ab.

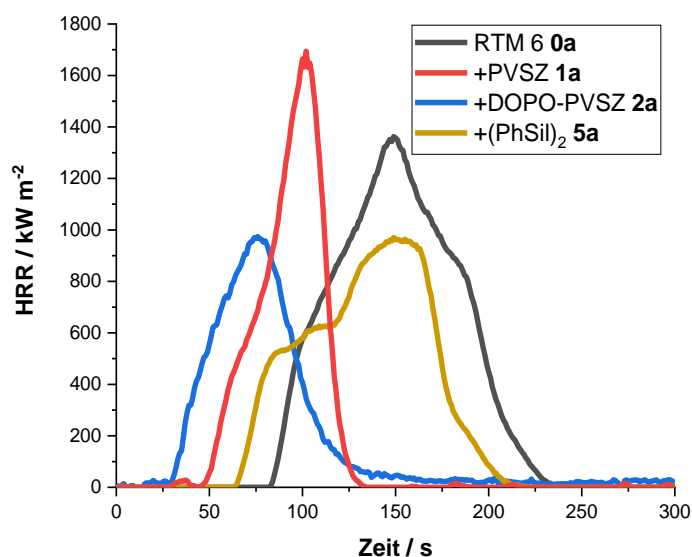


Abbildung 25: Vergleich eines Ausschnitts der Wärmefreisetzungsrates im Cone Kalorimeter (500 s bei 35 kW m<sup>-2</sup>) gegen die Zeit für in RTM 6 eingearbeitete Silazane.

Die Formulierung von RTM 6 mit PVSZ **1a** weist einen Anstieg der Wärmefreisetzungsrates bereits nach kurzer Zeit auf. Dies korreliert mit der Entzündungszeit (TTI, Tabelle 6), die auf 45 s erniedrigt ist. Diese Erniedrigung resultiert aus den Gaseinschlüssen, da der Wärmetransport innerhalb der Probe verlangsamt und die Zündtemperatur an der Oberfläche schneller erreicht wird.<sup>[222]</sup> Anschließend steigt die Wärmefreisetzungsrates rapide zu einem scharfen Maximum an. Die pHRR ist mit 1530 kW m<sup>-2</sup> im Vergleich zu reinem RTM 6 **0a** erhöht, jedoch innerhalb des Fehlerbereichs. Dies resultiert aus der Brennbarkeit des Silazans. Nach dem Erreichen der pHRR ist die gesamte Probe abgebrannt und die Wärmefreisetzungsrates fällt stark ab. Die MARHE ist ebenfalls erhöht. Somit wird im Cone Kalorimeter das Ergebnis der fehlenden Klassifizierung und Flammschutzmittel aus dem UL94-Flammtest unterstützt. Die Gesamtwärmefreisetzung (THR) ist zwar auf 55 MJ m<sup>-2</sup> erniedrigt, jedoch bezogen auf den Masseverlust (ML) ist der Wert THR ML<sup>-1</sup> nahezu verdoppelt. Dies resultiert ebenfalls aus der Inhomogenität der Probe und der entsprechend niedrigeren Probenmasse. Diese beträgt mit 3 g lediglich ein Viertel der Probe ohne Flammschutzmittel RTM 6 **0a**. Die Gesamtrauchfreisetzung (TSR) wird auf 1250 m<sup>2</sup> m<sup>-2</sup> erniedrigt. Erwartungsgemäß tritt eine Wirkung in der kondensierten Phase auf. Entsprechend ist der Rückstand m<sub>R</sub> nach der Messung auf 3% erhöht.

Die Probe mit DOPO-PVSZ **2a** wird bereits nach 19 s entzündet. Auf diese Weise wird die Zündtemperatur auf der Oberfläche früher erreicht. Die oberflächlichen Schichten werden langsamer abgebaut als für PVSZ **1a**, wodurch die Wärmefreisetzungsrates nicht so stark ansteigt und nach dem Maximum langsamer abfällt. Das Maximum liegt mit 1074 kW m<sup>-2</sup> um 20% niedriger als für reines RTM 6 **0a**. Entsprechend ist ebenfalls die MARHE auf 422 kW m<sup>-2</sup> erniedrigt. Die Gesamtwärmefreisetzung ist mit 56 MJ m<sup>-2</sup> nahezu halbiert und entspricht etwa dem Wert von PVSZ **1a**. Allerdings ist diese Probe homogen und folglich ist die THR ML<sup>-1</sup> ebenfalls niedriger. Im Vergleich zu RTM 6 **0a** ist dieser Wert jedoch nicht erniedrigt. Die Gesamtrauchfreisetzung ist ebenfalls erniedrigt,

Tabelle 6: Summenparameter der Silazane in RTM 6-Matrix im Cone Kalorimeter als unverstärkte (500 s bei 35 kW m<sup>-2</sup>) und als carbonfaserverstärkte Proben (300-1200 s bei 60 kW m<sup>-2</sup>) bestrahlt.

	TTI / s	TTB / s	pHRR / kW m <sup>-2</sup>	THR X <sup>-1</sup> / MJ m <sup>-2</sup>	MARHE / kW m <sup>-2</sup>	TSR X <sup>-1</sup> / m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup>	THR ML <sup>-1</sup> / kW m <sup>-2</sup> g <sup>-1</sup>	m <sub>R</sub> / %	X
RTM 6 0a	79 ± 9	228 ± 28	1340 ± 142	102 ± 5	473 ± 38	9170 ± 220	1,9	0 ± 0	1
+PVSZ 1a	45 ± 2	130 ± 8	1530 ± 324	55 ± 14	812 ± 222	1250 ± 30	3,6	3 ± 1	1
+DOPO-PVSZ 2a	19 ± 2	76 ± 15	1074 ± 150	56 ± 2	422 ± 32	1540 ± 70	1,9	3 ± 1	1
+(PhSiI) <sub>2</sub> 5a	61 ± 2	222 ± 12	961 ± 101	78 ± 3	346 ± 25	4710 ± 150	1,7	8 ± 2	1
RTM 6 + CF 0b	31 ± 2	193 ± 42	492 ± 19	72 ± 1	242 ± 5	3760 ± 170	1,9	59 ± 1	0,43
+PVSZ 1b	50 ± 14	134 ± 13	556 ± 23	65 ± 2	241 ± 7	2970 ± 230	2,5	63 ± 2	0,43
+DOPO-PVSZ 2b	47 ± 13	134 ± 12	314 ± 38	60 ± 3	143 ± 10	3500 ± 220	2,3	72 ± 3	0,31

---

die auf eine Wirkung in der kondensierten Phase hindeutet. Allerdings ist der Rückstand mit 3% nur leicht erhöht. Diese Ergebnisse weisen auf flammhemmende Eigenschaften hin, die durch die DOPO-Funktionalität in das Molekül eingebracht wurde. Jedoch sind die Einflüsse nicht ausreichend für eine effektive flammhemmende Wirkung im Epoxidharzsystem RTM 6. Dies wird durch die fehlende Klassifizierung im UL94-Flammtest unterstützt.

Das Disilazan (PhSil)<sub>2</sub> **5a** erniedrigt in RTM 6 genauso wie die anderen Silazane die Entzündungszeit. Diese ist mit 61 s jedoch am wenigsten verringert. Ebenfalls ist die Verlöschungszeit (TTB) und somit die Gesamtbranddauer nicht signifikant erniedrigt. Nach der Entzündung weist die Kurve mehrere Plateaus auf, welche zeigen, dass eine effektive Barriere auch auf der Oberfläche und nicht nur innerhalb der Probe gebildet wird. Das Maximum befindet sich ebenfalls in einem Plateau bei 961 kW m<sup>-2</sup>. Dieser Wert ist der niedrigste für die betrachteten Silazane. Entsprechend ist auch die MARHE mit 346 kW m<sup>-2</sup> am niedrigsten. Aufgrund der langen Branddauer ist jedoch die Gesamtwärmefreisetzung höher als für DOPO-PVSZ **2a**, jedoch niedriger als für RTM 6. Bezogen auf den Masseverlust ist dieser Wert mit 1,7 kW m<sup>-2</sup> g<sup>-1</sup> am geringsten. Gemeinsam mit einer im Vergleich zu den anderen Silazanen erhöhten Gesamtrauchfreisetzung (TSR) von 4710 m<sup>2</sup> m<sup>-2</sup> deutet dies auf einen erhöhten Anteil in der Gasphase. Allerdings ist die TSR niedriger als für RTM 6 **0a**. Gemeinsam mit einem erhöhten Rückstand von 8% weist dies wiederum auf eine Wirkung in der kondensierten Phase hin. Diese Resultate zeigen, dass das Disilazan (PhSil)<sub>2</sub> **5a** leichte flammhemmende Eigenschaften aufweist. Für eine Klassifizierung im UL94-Flammtest genügen diese Eigenschaften jedoch nicht.

### 7.1.3. Untersuchung des Brandrückstands

Die Brandrückstände aus der Cone Kalorimetrie können ebenfalls zur Bewertung der flammhemmenden Wirkung herangezogen werden. Ein effektiver Flammenschutz wird von einem durchgängigen flexiblen Rückstand unterstützt.

In den REM-Aufnahmen der Rückstände aus der Cone Kalorimetrie sind für sämtliche Proben der Silazane Löcher oder Risse zu erkennen (Abbildung 26). So ist die Probe ohne zusätzliche Silazane (a) von Rissen durchzogen, die einen konstanten Gas- und Wärmeaustausch ermöglichen. Dies korreliert mit dem geringen Rückstand der Probe mit reinem RTM 6 **0a**. Für PVSZ **1a** (b) und DOPO-PVSZ **2a** (c) werden durchgängige Schichten mit hohem Flächeninhalt erhalten. Allerdings sind diese Schichten lokal begrenzt und weisen Löcher auf. Für (PhSil)<sub>2</sub> **5a** (d) hingegen werden keine Löcher detektiert. Stattdessen ist die Oberfläche unregelmäßig und weist viele Risse und Fragmente auf. Über diese Risse kann ebenfalls ein Gas- oder Wärmeaustausch stattfinden. Somit unterstützen diese Ergebnisse die fehlenden Klassifizierungen im UL94-Flammtest.



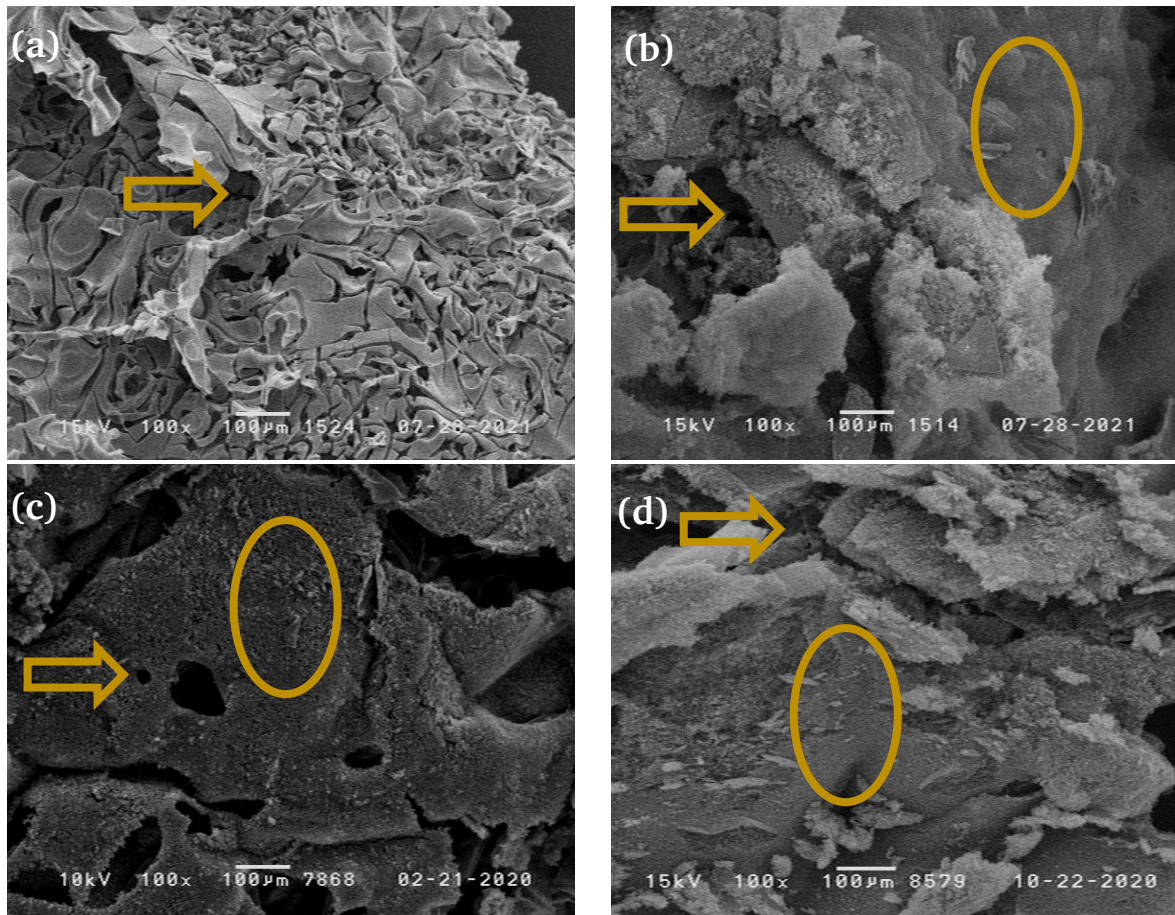


Abbildung 26: REM-Aufnahmen von Rückständen aus dem Cone Kalorimeter (500 s bei 35 kW m<sup>-2</sup> bestrahlt) von Silazanen in RTM 6: a) ohne Silazan **0a**, b) mit PVSZ **1a**, c) mit DOPO-PVSZ **2a**, d) mit (PhSi)<sub>2</sub> **5a**. Löcher und Risse werden beispielhaft mit Pfeilen, sowie durchgängige Schichten mit Kreisen markiert.

#### 7.1.4. Brandeigenschaften der Silazane im Faserverbund

Im Folgenden werden die Brandeigenschaften im Faserverbund und die daraus resultierenden Einflüsse auf den thermo-oxidativen Abbau der Carbonfasern untersucht. Hierfür wird insbesondere der Vergleich zwischen PVSZ **1b** und DOPO-PVSZ **2b** herangezogen.

Im Faserverbund zeigen sich gleiche Tendenzen für die Brandeigenschaften wie im Reinharz (Tabelle 6). So führt die Ausrüstung mit DOPO-PVSZ **2b** zu einer Erniedrigung der pHRR, wohingegen PVSZ **1b** diese erhöht. Dennoch verringern beide Proben die Gesamtwärmefreisetzung (THR) um bis zu 17% auf 60 MJ m<sup>-2</sup>. Entsprechend wird die MARHE ebenfalls verringert. Diese Daten bestätigen die brandfördernde Wirkung von PVSZ **1**. [223]

Im Verlauf der HRR-Kurven (Abbildung 27) ist analog zu Siliciumcarbid-*Coatings* aus Silazan-*Precursor* keine Delamination zu erkennen. [224] Bei einer Delamination werden benachbarte Carbonfaserlagen aufgetrennt. Dadurch wird der Flamme schlagartig weiteres brennbares Material zugeführt und die HRR steigt schlagartig an. [11,19,100,210,225-227] Dieser Effekt tritt für die Probe von RTM 6 **0b** auf. Folglich erzeugen PVSZ **1b** und DOPO-PVSZ **2b** effiziente Barrierschichten. Eine fehlende Delamination bedeutet, dass die Wärmestrahlung besser verteilt und einen Teil der Probe vor der Verbrennung geschützt wird. Daraus resultiert für beide Proben ebenfalls eine leicht verringerte

Gesamtrauchfreisetzung (TSR  $X^{-1}$ , Tabelle 6). Die THR  $ML^{-1}$  ist im Vergleich zu RTM 6 **0b** für PVSZ **1b** nicht signifikant, allerdings für DOPO-PVSZ **2b** auf  $2,3 \text{ kW m}^{-2} \text{ g}^{-1}$  verringert. Dieser Wert weist gemeinsam mit der verringerten pHRR, MARHE und dem erhöhten Rückstand auf eine flammhemmende Wirkung hin. Bezogen auf den Matrixgehalt ist der Rückstand jedoch für PVSZ **1b** höher.

Der minimale Faserdurchmesser wird für beide Proben durch die Bestrahlung weniger verringert (Tabelle 7). So liegt dieser mit  $5,1 \mu\text{m}$  deutlich oberhalb des WHO-Grenzwertes von  $3 \mu\text{m}$  (Abbildung 28). Der mittlere Faserdurchmesser unterscheidet sich deutlicher. Die Probe mit DOPO-PVSZ **2b** erhält einen Durchmesser von  $5,9 \mu\text{m}$ . Dieser entspricht etwa dem Faserdurchmesser, den festphasen- und gasphasenaktive phosphororganische Flammenschutzmittel, wie HPCP oder NDO erzeugen. <sup>[11,100]</sup> Bei PVSZ **1b** hingegen ist dieser Wert mit  $7,2 \mu\text{m}$  innerhalb der Abweichung von unbestrahlten Fasern, deren Durchmesser  $7,6 \mu\text{m}$  beträgt. Somit treten beim Polysilazan keine lungengängigen Faserbruchstücke auf. Aufgrund der erhöhten Brennbarkeit und schlechten Verarbeitbarkeit ist PVSZ ungeeignet für das Epoxidharz RTM 6.

Tabelle 7: Resultierende Faserdurchmesser nach Bestrahlung im Cone Kalorimeter (1200 s,  $60 \text{ kW m}^{-2}$ ).

Probe	Faserdurchmesser / $\mu\text{m}$	
	mittlerer	minimaler
RTM 6 + CF <b>0b</b>	$3,3 \pm 0,7$	2,1
+PVSZ <b>1b</b>	$7,2 \pm 0,8$	5,1
+DOPO-PVSZ <b>2b</b>	$5,9 \pm 0,4$	5,1

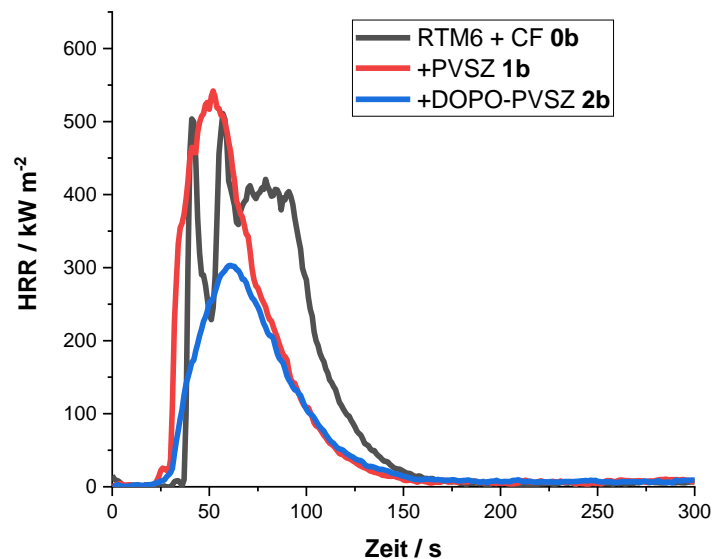


Abbildung 27: Wärmefreisetzungsrate verschiedener CFK-Formulierungen mit Silazanen im Cone Kalorimeter bei  $60 \text{ kW m}^{-2}$  gegen die Zeit.

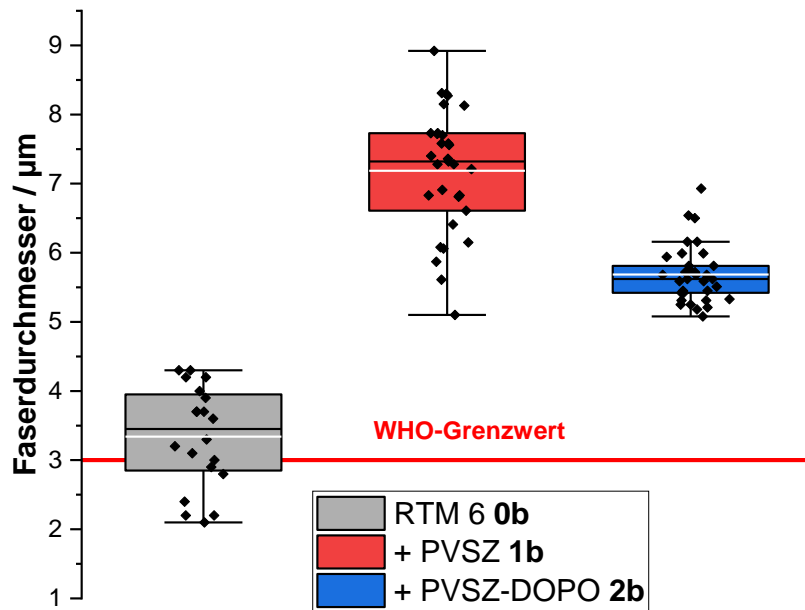


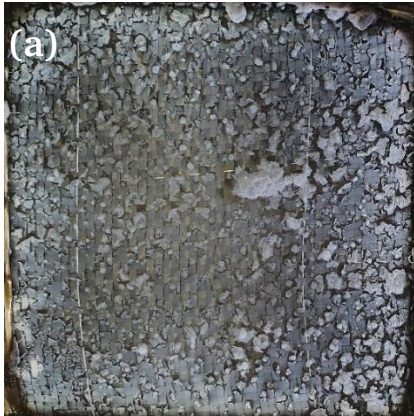
Abbildung 28: Vergleich zwischen den Faserdurchmessern der Carbonfasern CF G0939 in einer RTM 6-Matrix mit Proben silanzhaltiger Strukturen nach der Bestrahlung im Cone Kalorimeter ( $60 \text{ kW m}^{-2}$ ,  $1200 \text{ s}$ ). Weiße Linie: mittlerer Durchmesser, farbige Box: Werte zwischen ersten und dritten Quartil, Linie in der Box: Median, Antennen: Standardabweichung.

### 7.1.5. Rückstände der Silazane im Faserverbund

Die Rückstände der carbonfaserverstärkten Proben aus der Cone Kalorimetrie weisen eine erhöhte Masse auf. Diese sind bereits mit bloßem Auge in Form einer weißen Schicht auf dem Prüfkörper nach der Bestrahlung im Cone Kalorimeter zu erkennen (Abbildung 29, a, b). In den REM- und EDX-Aufnahmen ist ein Unterschied an den Rückständen erkennbar. Während bei PVSZ **1b** (c, f) eine zusätzliche Schicht auf den Fasern zu erkennen ist, sind bei DOPO-PVSZ **2b** (d, g) lediglich einzelne Fragmente erkennbar. Stattdessen sind die Plättchen (e) von den Fasern getrennt. Bei beiden Proben besteht die zusätzliche Schicht vorrangig aus Silicium und Sauerstoff. Damit können die Rückstände eindeutig dem eingesetzten Silazan zugeordnet werden. Weiterhin werden sowohl auf den Fasern als auch in den Fragmenten und Plättchen im Rückstand von DOPO-PVSZ **2b** Phosphoranteile detektiert. Diese Beobachtung widerspricht der Annahme, dass  $\text{SiO}_x$ -haltige Strukturen den Faserabbau beschleunigen.

Das eingesetzte DOPO-PVSZ **2b** führt zu einer weniger starken Anbindung zwischen Faser und Rückstand. Daraus resultieren geringere mittlere Faserdurchmesser nach dem Brand (Tabelle 7, 7.1.4 Brandeigenschaften der Silazane im Faserverbund). Die minimalen Faserdurchmesser werden jedoch nicht weiter erniedrigt. Somit bewirkt bereits eine geringere Anbindung einen effektiven Faserschutz.

PVSZ 1b



DOPO-PVSZ 2b

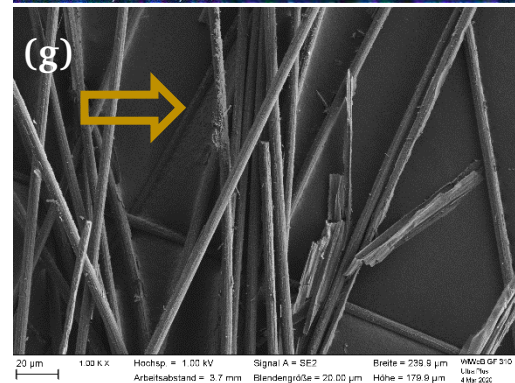
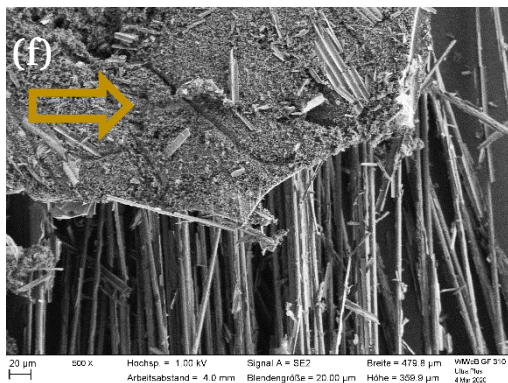
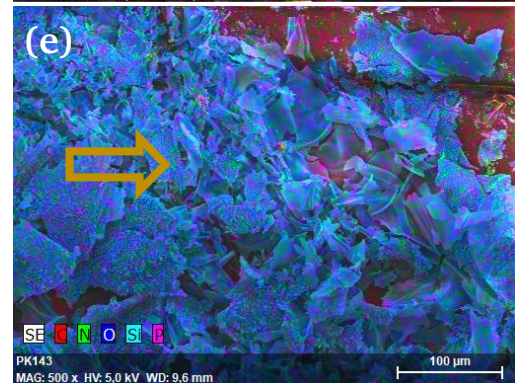
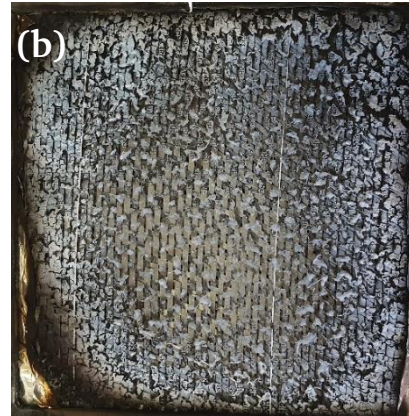


Abbildung 29: Vergleich der Rückstände aus dem Cone Kalorimeter (1200 s lang bei 60 kW bestrahlt) von PVSZ **1b** (links) und DOPO-PVSZ **2b** (rechts): a/b) Fotografie, c/d) EDX-Aufnahme einzelner Fasern, e) EDX-Aufnahme von Plättchen, die sich von der Oberfläche ablösen lassen, f/g) REM-Aufnahmen. Besondere Strukturen werden mit Pfeilen markiert.

### 7.1.6. Zusammenfassende Bewertung und Ausblick von Silazanen als Faserschutzmittel

Die untersuchten Silazane mit unterschiedlicher chemischer Umgebung weisen einen erhöhten Rückstand bei 800 °C in der TGA auf. Dieser lässt sich auf keramische Schichten zurückführen. Aufgrund der niedrigen Siedetemperaturen lassen sich jedoch nur DOPO-PVSZ **2**, sowie (PhSil)<sub>2</sub> **5** im Harzsystem RTM 6 verarbeiten und ergeben einheitliche Probenkörper. Dahingegen führt PVSZ **1** zu Blasenbildung während der Härtung.

Diese Proben weisen sowohl in der TGA unter Stickstoff und synthetischer Luft als auch in der Cone Kalorimetrie erhöhte Rückstände auf. Obwohl alle Formulierungen im UL94-Flammtest keine Klassifizierung erreichen, können im Cone Kalorimeter flammhemmende Eigenschaften nachgewiesen werden. Sowohl in unverstärkten als auch in carbonfaserverstärkten Proben werden Hinweise auf flammhemmende Eigenschaften gefunden. Somit weist diese Klasse das Potential auf, über chemische Modifikation zu Flammenschutzmitteln weiterentwickelt zu werden. Des Weiteren werden die Faserdurchmesser in der Bestrahlung im Cone Kalorimeter nur sehr gering erniedrigt. Die gebildeten Rückstände bieten einen effektiven Schutz der Fasern vor thermo-oxidativem Abbau.

Aus diesem Grund wird der gewählte Ansatz, ein Faserschutzmittel mit zusätzlichem Flammenschutz zu modifizieren, weiterverfolgt. Hierzu sollen phosphorhaltige Strukturen chemisch an die Silazane gebunden werden. In weiteren Experimenten führt eine radikalische Addition an die Vinylgruppe nicht zum gewünschten Molekül. Daher wird eine andere Syntheseroute verfolgt, bei der die phosphorhaltige Struktureinheit chemisch an den Stickstoff einer Silazan-Einheit gebunden wird. Dabei verändert sich analog zu PVSZ **1** und DOPO-PVSZ **2** aufgrund einer geänderten chemischen Umgebung an der reaktiven Spezies die Wirkungsweise des gesamten Moleküls im Brandfall.

### 7.2. Phosphorhaltige Silazane aus Hexamethyldisilazan

Durch Modifikation von phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln mit Heteroatomen verändern diese die Reaktivität der aktiven Spezies im Brandfall. So wird über einen steigenden Kohlenstoff- oder Stickstoffgehalt in direkter chemischer Bindung zum Phosphoratom eine erhöhte Tendenz zur Bildung gasphasenaktiver Spezies erwartet. Hingegen führen sauerstoffhaltige Gruppen tendenziell zu einer Aktivität in der kondensierten Phase.<sup>[9]</sup>

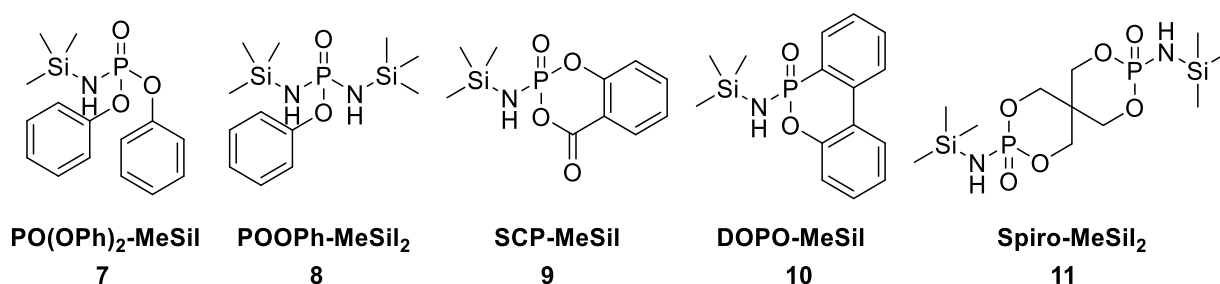


Abbildung 30: Synthetisierte Phosphasilazane von links nach rechts: PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7**, POOPh-MeSil<sub>2</sub> **8**, SCP-MeSil **9**, DOPO-MeSil **10**, Spiro-MeSil<sub>2</sub> **11**.

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine reaktive Spezies mit Silicium, Stickstoff, Phosphor und Sauerstoff gebildet. Hierzu werden mittels einer Metathesereaktion Silazane in die chemische Umgebung des Phosphoratoms eingebracht. Die betrachteten Strukturen unterscheiden sich in den organischen Resten

am Phosphoratom (Abbildung 30), die von bekannten flammhemmenden Strukturen abgeleitet werden. Die enthaltenen Phosphoranteile betragen etwa 10% (Tabelle 8) und sind somit vergleichbar. Insbesondere im Sauerstoffgehalt und dem aromatischen Anteil unterscheiden sich die Moleküle.

Tabelle 8: Vergleich der theoretischen Anteile von Silicium und Phosphor in den verschiedenen untersuchten MeSil-Spezies.

	M / g mol <sup>-1</sup>	P-Gehalt / %	Si-Gehalt / %	O-Gehalt / %
PO(OPh) <sub>2</sub> -MeSil <b>7</b>	321,39	9,6	8,7	14,9
POOPh-MeSil <sub>2</sub> <b>8</b>	312,42	9,4	17,1	9,7
SCP-MeSil <b>9</b>	283,29	11,4	10,4	23,6
DOPO-MeSil <b>10</b>	315,38	10,2	9,3	10,5
Spiro-MeSil <sub>2</sub> <b>11</b>	426,49	14,9	13,6	23,2

### 7.2.1. Thermische Eigenschaften der MeSil-Komponenten

Die synthetisierten Phosphasilazane (Abbildung 30) werden mittels TGA auf ihre thermischen Eigenschaften hin untersucht. Aus den Daten der TGA werden die Temperaturen, an denen 99% und 95% der Probe erhalten sind (T<sub>99%</sub> und T<sub>95%</sub>), sowie der Rückstand m(800 °C) ermittelt (Tabelle 9).

Tabelle 9: Übersicht der TGA-Ergebnisse verschiedener MeSil-Komponenten.

	Stickstoff			Synthetische Luft		
	T <sub>99%</sub> / °C	T <sub>95%</sub> / °C	m(800 °C) / %	T <sub>99%</sub> / °C	T <sub>95%</sub> / °C	m(800 °C) / %
PO(OPh) <sub>2</sub> -MeSil <b>7</b>	153	202	5	133	197	6
POOPh-MeSil <sub>2</sub> <b>8</b>	109	134	28	98	121	26
SCP-MeSil <b>9</b>	76	126	25	87	110	19
DOPO-MeSil <b>10</b>	89	112	2	89	103	2
Spiro-MeSil <sub>2</sub> <b>11</b>	94	195	43	83	190	15

Die Temperaturen T<sub>99%</sub> und T<sub>95%</sub> sind in synthetischer Luft für alle Proben im Vergleich zu den Werten in Stickstoff leicht erniedrigt. Der Kurvenverlauf ist jedoch in beiden Atmosphären unverändert. Somit tritt im betrachteten Temperaturbereich keine zusätzliche Oxidation auf. Im Folgenden werden die Daten in synthetischer Luft betrachtet (Abbildung 31). Die Temperatur T<sub>95%</sub> liegt für die Proben PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7** und Spiro-MeSil<sub>2</sub> **11** mit 197 °C, beziehungsweise 190 °C oberhalb von 180 °C. Somit wird erwartet, dass eine Verarbeitung im Epoxidharzsystem RTM 6, das bei 180 °C ausgehärtet wird, lediglich mit diesen Proben erfolgen kann. Entsprechend dieser Erwartung bildet sich für die Formulierung von SCP-MeSil **9** mit einer Temperatur T<sub>95%</sub> von 110 °C eine lokale Verfärbung des resultierenden Duromers mit einer inhomogenen Oberfläche (Abbildung 32). Folglich wird in den folgenden Betrachtungen die Probe SCP-MeSil **9** nicht weiter berücksichtigt. Für die Proben

POOPh-MeSil<sub>2</sub> **8** und DOPO-MeSil **10** sind leichtflüchtige Anteile für die niedrigen T<sub>99%</sub> und T<sub>95%</sub> verantwortlich. Da bei der Einarbeitung der Phosphasilazane in das Harz Temperaturen von 120 °C und Unterdruck verwendet werden, werden die leichtflüchtigen Anteile vor der Härtung entfernt. Deshalb entstehen bei sämtlichen Phosphasilazanen außer SCP-MeSil **9** homogene Probenkörper.

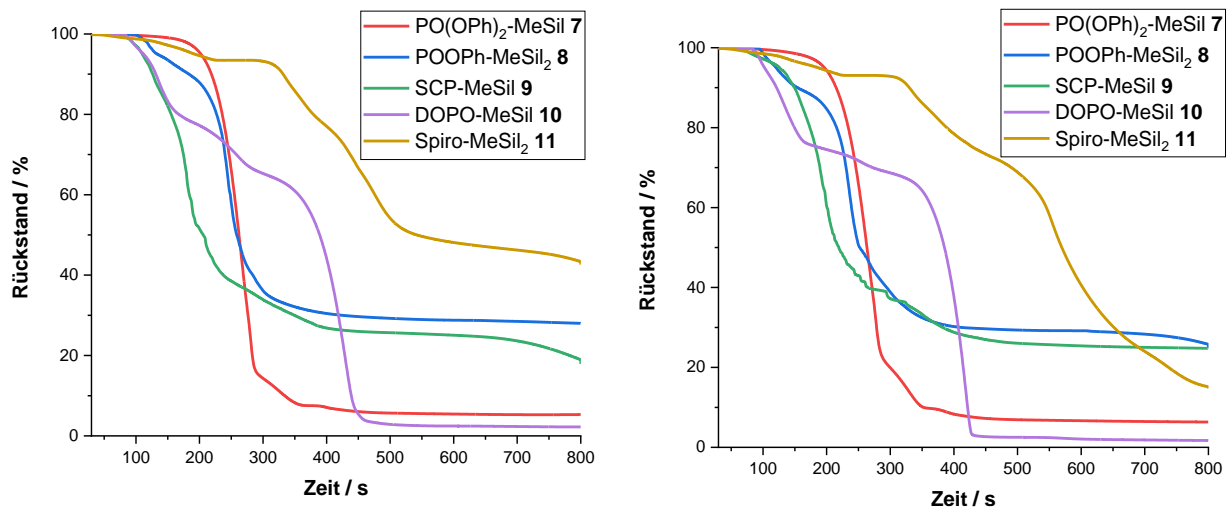


Abbildung 31: TGA-Kurven verschiedener MeSil-Komponenten in Stickstoff (links) und in synthetischer Luft (rechts).



Abbildung 32: Erhaltene Platte mit SCP-MeSil **9a** in RTM 6 nach der Härtung bei 180 °C.

Die Rückstände m(800 °C) sind für die Messungen in synthetischer Luft aufgrund der oxidativen Umgebung niedriger als unter Stickstoffatmosphäre. Auffällig ist besonders der Unterschied für Spiro-MeSil<sub>2</sub> **11**, wobei der Rückstand mit 15% unter synthetischer Luft lediglich einem Drittel des Wertes in Stickstoff entspricht. Die Werte für PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7** und DOPO-MeSil **10** liegen mit 6% und 2% in beiden Gasen deutlich niedriger als die Werte für die anderen Proben zwischen 15% und 26%. Die Bildung eines stabilen Rückstands wird durch die Silazaneinheit verstärkt, da im Vergleich zu PO(OPh)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> (vergleiche Kapitel 7.4.3 TGA der (Phospha-)Silazane und ihrer Formulierungen in RTM 6) dieser signifikant erhöht ist. Dieses Flammenschutzmittel unterscheiden sich von PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7** lediglich darin, dass es anstelle einer Silazaneinheit eine Amidatgruppe aufweist.

Wie erwartet führen erhöhte Anteile an Phosphor- oder Silazan-Einheiten, wie für POOPh-MeSil<sub>2</sub> **8** oder Spiro-MeSil<sub>2</sub> **11**, zu erhöhten Rückständen. Gleiches gilt für SCP-MeSil **9**. Dabei ist bekannt, dass Salicylsäure-Derivate mit phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln den Rückstand erhöhen.<sup>[228,229]</sup> Wird der Silazan-Gehalt verringert, sinkt ebenfalls der Rückstand, wie bei PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7** oder DOPO-MeSil **10**.

### 7.2.2. Glasübergangstemperaturen von MeSil-Komponenten in einer RTM 6-Matrix

Die Glasübergangstemperaturen  $T_g$  der in RTM 6 eingearbeiteten MeSil-Komponenten werden mittels DSC ermittelt (Tabelle 10).

Tabelle 10: Mittels DSC ermittelte Glasübergangstemperaturen der MeSil-Komponenten in RTM 6.

	$T_g / ^\circ\text{C}$
RTM 6 <b>0a</b>	215
+PO(OPh) <sub>2</sub> -MeSil <b>7a</b>	195
+POOPh-MeSil <sub>2</sub> <b>8a</b>	161
+DOPO-MeSil <b>10a</b>	195
+Spiro-MeSil <sub>2</sub> <b>11a</b>	213

Die Glasübergangstemperaturen sind für alle Komponenten im Vergleich zum Reinharz RTM 6 **0a** (215 °C) verringert. Solche Abnahmen sind bei der Formulierung mit niedermolekularen Bestandteilen, wie den hier verwendeten MeSil-Komponenten, zu erwarten. Während Spiro-MeSil<sub>2</sub> **11a** mit 2 °C die geringste Abweichung aufweist, zeigen PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7a** und DOPO-MeSil **10a** eine Abweichung von 20 °C auf 195 °C, welche in der Literatur als üblich beschrieben wird.<sup>[8,12,230]</sup> Die Abnahme auf 161 °C fällt für POOPh-MeSil<sub>2</sub> **8a** jedoch größer aus. Im Vergleich zu PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7** ist in POOPh-MeSil<sub>2</sub> **8** eine Phenyleinheit gegen eine Trimethylsilan-Einheit ausgetauscht. Diese ist im Gegensatz zum planaren Aromaten tetraedrisch und beeinflusst das gebildete Epoxidharz-Netzwerk. Die Beweglichkeit der einzelnen Kettenabschnitte steigt, weshalb die Glasübergangstemperatur sinkt.

### 7.2.3. Thermische Beständigkeit der MeSil-Komponenten in RTM 6

Die TGA dieser Formulierungen gibt Hinweise auf das Abbauverhalten in einem Brandfall. Hierfür werden ebenfalls die Daten in Stickstoff (Tabelle 11) und in synthetischer Luft (Tabelle 12) aufgenommen. Zusätzlich werden die Temperaturen an den Wendepunkten der einzelnen Abbauschritte  $T_{WP,i}$ , sowie der Wendepunkt  $m_{WP}$ ,  $T_{WP}$  dazwischen ermittelt.

Die Temperaturen  $T_{99\%}$  und  $T_{95\%}$  sinken für alle untersuchten Spezies im Vergleich zum Reinharz RTM 6 **0a** in Stickstoffatmosphäre (Tabelle 11, Abbildung 33). Dabei ist der Unterschied mit jeweils über 50 °C für POOPh-MeSil<sub>2</sub> **8a** am größten. Eine Erniedrigung dieses Wertes bedeutet eine Aktivität des Additivs vor dem Zerfall der Matrix und somit die Möglichkeit, über flammhemmende Fragmente in der Gasphase den Abbau der Matrix zu verlangsamen und somit flammerschützende Eigenschaften zu entfalten. Der Rückstand bei 800 °C steigt für alle untersuchten Spezies. Für die beiden Spezies



PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7** und POOPh-MeSil<sub>2</sub> **8** wird der Rückstand von 10% bei RTM **6 0a** auf 21% etwa verdoppelt. Dieser Wert ist ein Hinweis auf eine Glas- oder *Charbildung*.

Tabelle 11: Übersicht der TGA-Ergebnisse unter Stickstoff verschiedener MeSil-Komponenten in RTM **6** eingearbeitet.

Stickstoff	T <sub>99%</sub> / °C	T <sub>95%</sub> / °C	m(800 °C) / %	T <sub>WP,1</sub> / °C	T <sub>WP,2</sub> / °C	m <sub>wp</sub> / %	T <sub>wp</sub> / °C
RTM <b>6 0a</b>	265	341	10	379	-	-	-
+PO(OPh) <sub>2</sub> -MeSil <b>7a</b>	237	294	21	352	425	39	423
+POOPh-MeSil <sub>2</sub> <b>8a</b>	212	283	21	351	439	38	431
+DOPO-MeSil <b>10a</b>	249	302	16	339	484	27	460
+Spiro-MeSil <sub>2</sub> <b>11a</b>	266	316	17	391	488	26	474

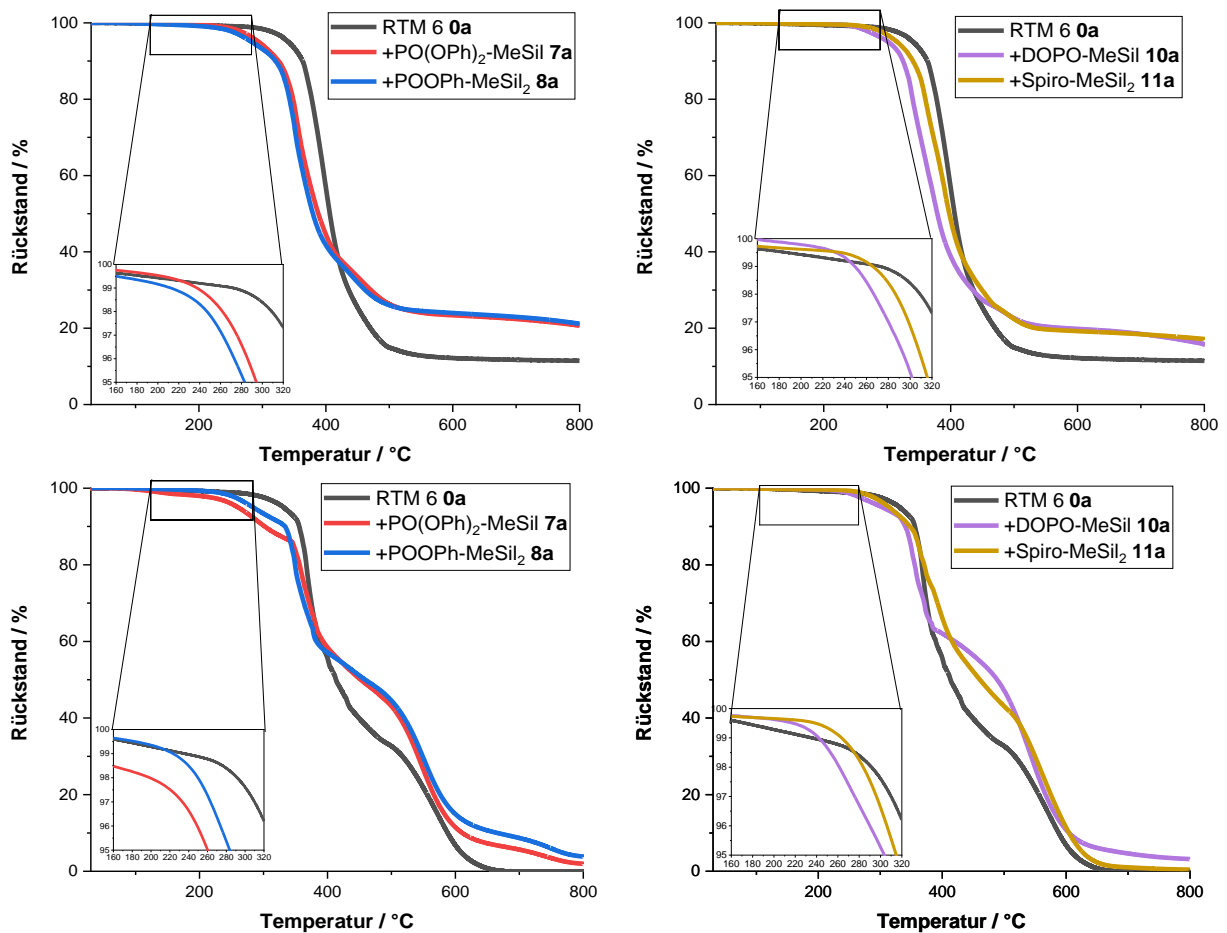


Abbildung 33: TGA-Kurven verschiedener Formulierungen in RTM **6** mit MeSil-Komponenten in Stickstoff (oben) und in synthetischer Luft (unten).

Die Wendepunkte entsprechen denjenigen Temperaturen, an denen die Abbaurrate maximal  $T_{WP,i}$ , beziehungsweise minimal  $T_{wp}$  ist. Während für RTM **6 0a** lediglich ein Abbauschritt erkennbar ist, tritt bei den Formulierungen mit den untersuchten MeSil-Komponenten ein zweiter Abbauschritt auf. Da die Temperatur  $T_{WP,1}$  des ersten Abbauschritts um bis zu 40 °C erniedrigt wird, ist der erste Abbauschritt im Vergleich zum Reinharz beschleunigt. Lediglich Spiro-MeSil<sub>2</sub> **11a** erhöht diesen Wert um 12 °C auf

391 °C. Der Wendepunkt des zusätzlichen Abbaus tritt bei Temperaturen zwischen 425 °C für PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7a** und 488 °C für Spiro-MeSil<sub>2</sub> **11a** auf. Da dieser Schritt beim Reinharz nicht existiert, wird dieser durch die Phosphasilazane verursacht und deren Zersetzung endet erst nach der Matrixdegradation. Im Brandfall wirken sich die flammhemmenden Eigenschaften jedoch stärker aus, falls das Flammenschutzmittel gleichzeitig zur Matrix degradiert. Somit verringert dieser zweite Abbauschritt nach dem Matrixabbau die flammhemmenden Eigenschaften der Phosphasilazane. Der Wendepunkt zwischen den Abbauschritten entspricht einem Minimum der Abbauraten. Die zugehörige Temperatur  $T_{wp}$  liegt wenige Grad unterhalb dem zweiten Maximum  $T_{WP,2}$ , weshalb keine komplette Trennung beider Abbauschritte vorliegt. Der Rückstand am Minimum  $m_{wp}$  zeigt die gleichen Tendenzen wie der Rückstand bei 800 °C. Für die Spezies PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7a** und POOPh-MeSil<sub>2</sub> **8a** sind die Rückstände rund 40% höher als bei den anderen Spezies.

Die TGA-Daten, die in synthetischer Luft als Atmosphäre gemessen sind (Tabelle 12), weisen ähnliche Tendenzen auf. Während die Temperatur  $T_{99\%}$  nicht signifikant beeinflusst wird, sinkt die Temperatur  $T_{95\%}$  für PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7a** auf 260 °C. Diese Temperatur ist 34 °C niedriger als in Stickstoffatmosphäre. Dies wird auf die oxidative Umgebung zurückgeführt. Der Rückstand bei 800 °C wird von 0% für das Reinharz auf bis zu 4% für POOPh-MeSil<sub>2</sub> **8a** erhöht. Diese absolute Zunahme ist vergleichbar mit Resultaten bekannter Flammenschutzmittel, liegt jedoch unterhalb von PO(OPh)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> (Tabelle 34, 7.4.3 TGA der (Phospha-)Silazane und ihrer Formulierungen in RTM 6). [76,100,231] Dementsprechend fördert in oxidativer Umgebung die Silazaneinheit den Rückstand in geringerem Ausmaß als eine Amidat-Gruppe. Die Rückstände entsprechen der theoretisch erwarteten Masse an SiO<sub>2</sub> aus der Oxidation von Silicium. Folglich ist ohne weitere Untersuchungen keine strukturelle Interpretation der Rückstandsmassen möglich.

Tabelle 12: Übersicht der TGA-Ergebnisse in synthetischer Luft verschiedener MeSil-Komponenten in RTM 6 eingearbeitet.

Synthetische Luft	$T_{99\%}$ / °C	$T_{95\%}$ / °C	m(800 °C) / %	$T_{WP,1}$ / °C	$T_{WP,2}$ / °C	$m_{wp}$ / %	$T_{wp}$ / °C
RTM 6 <b>0a</b>	229	331	0	369	572	33	492
+PO(OPh) <sub>2</sub> -MeSil <b>7a</b>	235	260	2	382	553	48	463
+POOPh-MeSil <sub>2</sub> <b>8a</b>	223	250	4	349	552	53	442
+DOPO-MeSil <b>10a</b>	242	304	3	372	540	64	394
+Spiro-MeSil <sub>2</sub> <b>11a</b>	263	315	0	373	561	55	440

Die beiden Abbauschritte von RTM 6 **0a** in einer Atmosphäre aus synthetischer Luft können der Bildung von Char und dessen Abbau zugeordnet werden. [52,53] Die Temperatur des ersten Abbauschritts  $T_{WP,1}$  wird für PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7a** von 369 °C auf 382 °C leicht erhöht. Somit tritt der Matrixabbau erst bei höheren Temperaturen auf. Dies ist ein Hinweis auf eine mögliche temperaturstabilisierende Wirkung durch das Phosphasilazan. Hingegen wird diese Temperatur für die anderen Proben nicht signifikant beeinflusst oder sogar erniedrigt, wodurch fehlende flammhemmende Eigenschaften indiziert werden. Die Temperatur  $T_{WP,2}$  für den zweiten Abbauschritt ist konsequent um bis zu 28 °C erniedrigt. Somit verlangsamt sich der Abbau des Chars im Vergleich zu reinem RTM 6 **0a** bereits bei niedrigeren Temperaturen. Diese Daten korrelieren ebenfalls mit der erniedrigten Temperatur mit minimaler

Abbaurrate  $T_{wp}$ , sowie der erhöhten Differenz zwischen dem Rückstand an diesem Punkt  $m_{wp}$  und dem Rückstand bei 800 °C. So beträgt diese Differenz 33% für RTM 6 **0a**, jedoch 61% für DOPO-MeSil **10a**. Da kein zusätzlicher Degradationsschritt bei etwa 450 °C beobachtet wird, erfolgt der Abbau der Phosphasilazane im gleichen Temperaturbereich wie der Abbau des Chars. Dies erläutert sowohl die erhöhte Differenz der Rückstände als auch die erniedrigten Temperaturen am zweiten Wendepunkt mit maximaler Abbaurrate  $T_{WP,2}$ .

Aus den Ergebnissen der TGA unter Stickstoff folgt eine mögliche flammhemmende Wirkung der untersuchten MeSil-Komponenten in der kondensierten Phase über eine Rückstandsbildung. Jedoch tritt ein zusätzlicher Abbauschritt bei erhöhten Temperaturen auf. In synthetischer Luft liegen weiterhin eine höhere Temperaturstabilität im ersten Abbauschritt und erhöhte Rückstände zwischen den Abbauschritten vor.

#### 7.2.4. Brandeigenschaften der MeSil-Komponenten in RTM 6

Die Brandeigenschaften werden für die MeSil-Komponenten in RTM 6 anhand des UL94-Flammtest und der Cone Kalorimetrie untersucht. Im UL94-Flammtest wird von keiner der MeSil-Komponenten eine Klassifizierung erreicht.

Die Verläufe der Wärmefreisetzungsrate (HRR) der beiden Strukturen  $PO(OPh)_2$ -MeSil **7a** und  $POOPh$ -MeSil<sub>2</sub> **8a** unterscheiden sich von denen der anderen Phosphasilazane im Cone Kalorimeter (Abbildung 34). Die HRR steigt nach einer verringerten Entzündungszeit (TTI) von 65 s an (Tabelle 13, 7.2.6 Brandeigenschaften der MeSil-Komponenten in CFK). Nach der Entzündung steigt die HRR auf etwa 400 kW m<sup>-2</sup> und fällt anschließend in ein Minimum ab. Dies weist auf eine Barrierebildung hin. Solche Barrierschichten verlangsamen den Transport von Wärme und flüchtigen organischen Gasen zwischen Probe und Flamme. Dadurch wird die Verbrennung verlangsamt und die HRR sinkt. Da im Cone Kalorimeter jedoch eine externe Heizquelle verwendet wird, wird nach einiger Zeit diese Barrierschicht abgebaut und die HRR steigt erneut bis zu einem Plateau mit einem Maximum für  $POOPh$ -MeSil<sub>2</sub> **8a** und mehreren Maxima für  $PO(OPh)_2$ -MeSil **7a**. Anschließend fällt sie rapide ab, bis die Probe verlischt. Dieser Zeitpunkt (TTB) ist mit 200 s und 235 s etwa identisch mit reinem RTM 6.

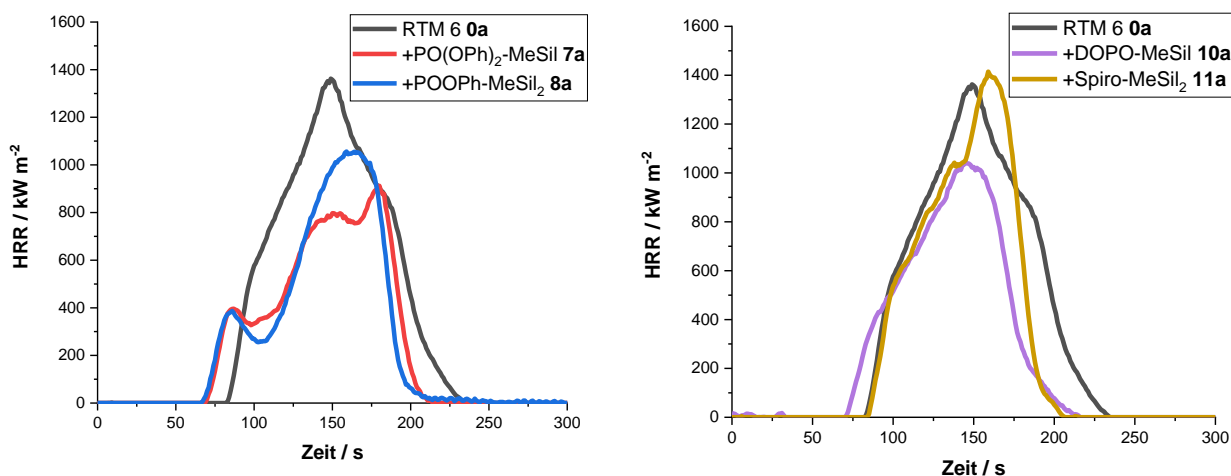


Abbildung 34: Vergleich eines Ausschnitts der Wärmefreisetzungsrate aus dem Cone Kalorimeter (500 s, 35 kW m<sup>-2</sup>) verschiedener MeSil-Komponenten in RTM 6.

---

Die maximale Wärmefreisetzungsrate (pHRR) wird von 1340 kW m<sup>-2</sup> für RTM 6 0a auf 971 kW m<sup>-2</sup> für PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil 7a und auf 1037 kW m<sup>-2</sup> für POOPh-MeSil<sub>2</sub> 8a erniedrigt. Die damit korrelierende MARHE und die Gesamtwärmefreisetzungsrate (THR) sind ebenfalls erniedrigt. Werden diese Daten jedoch auf den Massenverlust normiert (THR ML<sup>-1</sup>), steigt der Wert. Dies folgt aus einem hohen Rückstand (m<sub>R</sub>) von rund 25%. In Kombination mit einer erniedrigten Gesamtrauchfreisetzung (TSR) von 9200 m<sup>2</sup> m<sup>-2</sup> auf 4900 - 4700 m<sup>2</sup> m<sup>-2</sup> und dem HRR-Kurvenverlauf deuten diese Ergebnisse auf eine flammhemmende Wirkung in der kondensierten Phase hin. Dies resultiert aus einer Kombination von hohem Sauerstoffgehalt am Phosphoratom mit aromatischem Anteil. Beides fördert die Bildung von phosphorhaltigen Rückständen. Obwohl POOPh-MeSil<sub>2</sub> 8a einen erhöhten Silazan-Anteil aufweist, ist der Rückstand nicht erhöht. Stattdessen führt die im Vergleich zu PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil 7a zusätzliche Phosphor-Stickstoff-Bindung zu einem leicht erhöhten Anteil der flammhemmenden Wirkung in der Gasphase. Deshalb bildet sich kein weiteres Minimum in der HRR-Kurve und die pHRR steigt höher an.

Der Verlauf der HRR von DOPO-MeSil 10a und Spiro-MeSil<sub>2</sub> 11a weist zwar eine Schulter, jedoch kein ausgebildetes zusätzliches Maximum auf (Abbildung 34). Somit bilden beide Proben keine effektive Barrierschicht vor der pHRR aus. Für DOPO-MeSil 10a sind diese mit 1144 kW m<sup>-2</sup>, sowie die MARHE lediglich leicht verringert im Vergleich zu reinem RTM 6 0a. Wegen eines geringeren Rückstands von 8% ergibt die THR von 80 MJ m<sup>-2</sup> ebenfalls eine geringe THR ML<sup>-1</sup>. Diese Daten verbunden mit einer erhöhten TSR von 9340 m<sup>2</sup> m<sup>-2</sup> deuten auf eine Aktivität in der Gasphase hin, die aufgrund der Phosphor-Kohlenstoff-Bindung erwartet wird. Dennoch bewirkt die Silazan-Einheit im Vergleich zu DOPO-Derivaten ohne Silicium einen Anstieg des Rückstands.<sup>[11]</sup> Somit wird ebenfalls die Wirkungsweise in der kondensierten Phase verstärkt.

Die Probe mit Spiro-MeSil<sub>2</sub> 11a weist eine erhöhte pHRR von 1382 kW m<sup>-2</sup> auf. Gleichzeitig ist die Verlöschungszeit mit 213 s signifikant erniedrigt. Dies beschreibt auf ein brandbeschleunigendes Verhalten dieser Substanz. Obwohl die THR sinkt, sind die THR ML<sup>-1</sup> und die TSR erhöht. Die Daten resultieren aus dem cycloaliphatischen Backbone, das im Gegensatz zu den aromatischen Gruppen nicht zur Bildung des Chars beiträgt.<sup>[13]</sup>

Insgesamt deuten die Daten aus der Cone Kalorimetrie auf eine Wirkung in der kondensierten Phase unter Charbildung für PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil 7a und POOPh-MeSil<sub>2</sub> 8a hin. Während die Ergebnisse für DOPO-MeSil 10a hauptsächlich einer Aktivität in der Gasphase zuzuordnen sind, weist Spiro-MeSil<sub>2</sub> 11a eine brandfördernde Wirkung auf.

### 7.2.5. Beurteilung der Rückstände von MeSil-Komponenten aus der Cone Kalorimetrie

In den REM-Aufnahmen der Rückstände nach Bestrahlung im Cone Kalorimeter befinden sich zum Großteil durchgängige Strukturen mit einer großen Oberfläche (Abbildung 35). Dies unterstützt die Hinweise aus dem Cone Kalorimeter bezüglich einer Aktivität in der kondensierten Phase. Allerdings zeigen sich Löcher und Risse, durch diese im Brandfall sowohl Brandgase als auch Wärme ausgetauscht werden. Auf diese Weise bildet die oberste Schicht keine effektive Barriere, wodurch die fehlenden Klassifizierungen im UL94-Flammtest erläutert werden. Zwar sind die Rückstände der beiden Additive PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil (7a, a) und POOPh-MeSil<sub>2</sub> (8a, b) bei der Probenpräparation flexibel im Gegensatz zu den spröden Strukturen mit DOPO-MeSil (10a, c) und Spiro-MeSil<sub>2</sub> (11a, d), jedoch entsprechen die dargestellten Strukturen mit Kanten und einer Wabenstruktur der experimentell bekannten Morphologie

tieferliegender Schichten des *Chars*. Dies weist darauf hin, dass die oberste Schicht des *Chars* komplett abgebaut wird und daher keinen ausreichenden Flammenschutz bietet.

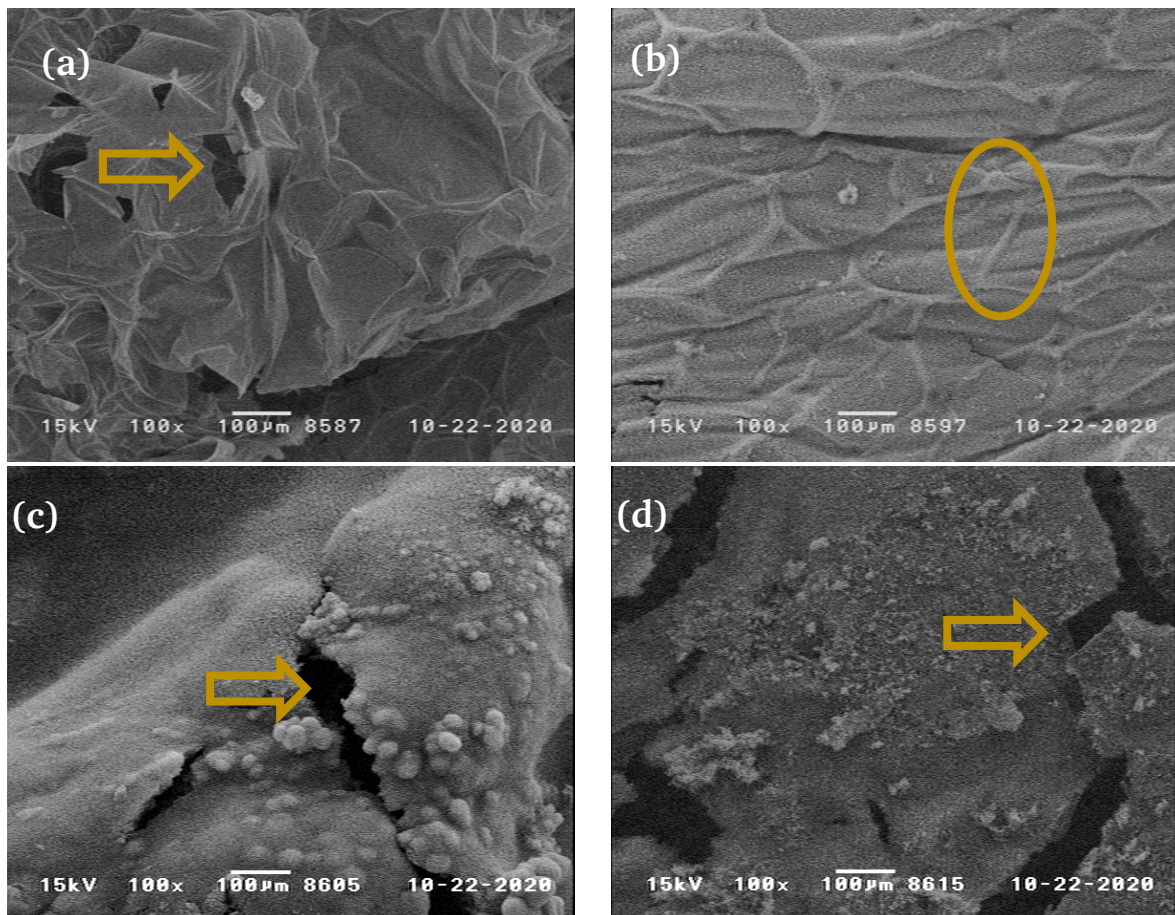


Abbildung 35: REM-Aufnahmen von MeSil-Komponenten in RTM 6, 500 s bei  $35 \text{ kW m}^{-2}$  bestrahlt, 100x-fache Vergrößerung. a)  $\text{PO(OPh)}_2\text{-MeSil 7a}$ , b)  $\text{POOPh-MeSil}_2 \text{ 8a}$ , c)  $\text{DOPO-MeSil 10a}$ , d)  $\text{Spiro-MeSil}_2 \text{ 11a}$ . Löcher und Risse werden mit Pfeilen, eine Wabenstruktur auf einer durchgängigen Oberfläche mit einem Kreis markiert.

### 7.2.6. Brandeigenschaften der MeSil-Komponenten in CFK

Um die Eigenschaft der MeSil-Komponenten, den thermo-oxidativem Abbau von Carbonfasern im Brandfall zu verlangsamen, zu bewerten, werden Komposite im Cone Kalorimeter bestrahlt (Tabelle 13). Da während der Ausarbeitung der vorliegenden Arbeit nicht immer auf beide Verarbeitungsverfahren zurückgegriffen werden konnte, wurden die folgenden Proben mit dem Verfahren 2 hergestellt. Ein Vergleich zwischen beiden Verfahren wird anhand eines Flammenschutzmittels in Kapitel 7.3.9 (Auswirkung der Verarbeitungsverfahren auf das thermische Verhalten) dargestellt.

Wie anhand der Entzündungszeiten und an den Wärmefreisetzungsraten (Abbildung 36) zu erkennen ist, führen alle eingesetzten Spezies zu einer schnelleren Entzündung. Dies führt dazu, dass sämtliche MeSil-Komposite keine Klassifizierung im UL94-Flammtest erreichen. Die Proben brennen mit einer TTB von bis zu 236 s länger als reines RTM 6. Eine Delamination und dementsprechend erhöhte pHRR sind nicht detektierbar analog zu bekannten *Coatings* aus einem Silazan-Precursor. <sup>[224]</sup> Bei den Spezies  $\text{PO(OPh)}_2\text{-MeSil 7b}$ ,  $\text{POOPh-MeSil}_2 \text{ 8b}$  und  $\text{DOPO-MeSil 10b}$  ist die pHRR von rund  $450 \text{ kW m}^{-2}$  auf etwa  $350 \text{ kW m}^{-2}$  gesenkt.

Im Verlauf der Kurven treten jedoch einige Unterschiede auf. POOPh-MeSil<sub>2</sub> **8b** und DOPO-MeSil **10b** zeigen einen schnellen Anstieg der HRR gefolgt von einer langsamen Abnahme. Dieser Verlauf deutet auf eine Festphasenaktivität zum Beispiel durch *Charbildung* hin. Die Proben PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7b** und Spiro-MeSil<sub>2</sub> **11b** zeigen ebenfalls im Verlauf des Anstiegs kleine Plateaus. Diese werden jedoch weiter überstiegen, weshalb eine mögliche gebildete Schutzschicht keine ausreichenden Barriereigenschaften aufweist. Nach dem Maximum fallen diese Kurven stark ab.

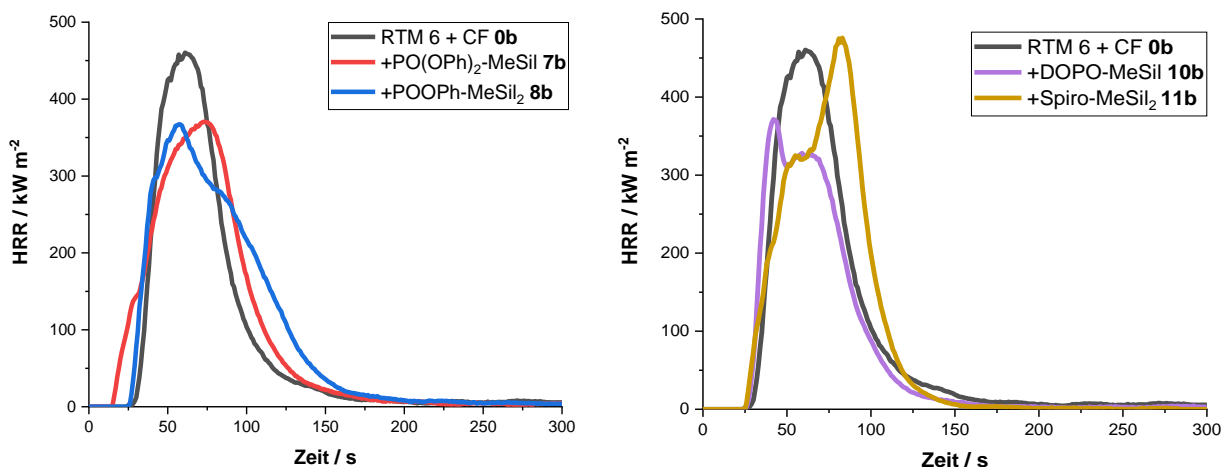


Abbildung 36: Vergleich der Wärmefreisetzungsrate (HRR) aus dem Cone Kalorimeter (mindestens 300 s, 60 kW m<sup>-2</sup>) von MeSil-Komponenten in carbonfaserverstärktem RTM 6.

Flammhemmende Eigenschaften können dennoch nicht im signifikanten Bereich nachgewiesen werden. Sowohl die Gesamtwärmefreisetzung bezogen auf den Matrixanteil (THR X<sup>-1</sup>) als auch die MARHE werden nicht signifikant verringert. Im Fall von DOPO-MeSil **10b** und Spiro-MeSil<sub>2</sub> **11b** werden diese sogar teilweise erhöht. So beträgt die THR X<sup>-1</sup> für Spiro-MeSil<sub>2</sub> **11b** mit 86 MJ m<sup>-2</sup> rund 25% mehr als bei RTM 6 **0b**. Die Gesamtrauchfreisetzung (TSR) wird für alle Proben erhöht, wodurch eine Gasphasenaktivität beschrieben wird. Dies unterstützt die Ergebnisse der Reinharzproben, die entweder in der Gasphase oder brandbeschleunigend wirken. Allerdings konkurriert es mit den Erkenntnissen von der Reinharzprobe mit PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7a**. Aufgrund der höheren Bestrahlungsleistung und den verwendeten Carbonfasern wird der entstehende *Char* zügig abgebaut, weswegen sich die Brandverläufe unterscheiden. Ferner können sich zwischen verstärkten und unverstärkten Proben der Degradationsmechanismus unterscheiden. Dies wird insbesondere anhand der TSR X<sup>-1</sup>, welche im Komposit steigt und der im Komposit PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7b** erhöhten THR ML<sup>-1</sup> im Vergleich zur jeweiligen Harzprobe RTM 6 **0a** und **0b** deutlich. Beide deuten auf einen gesteigerten Anteil an Gasphasenaktivität hin.

Trotz der unzureichenden flammhemmenden Eigenschaften bewirken die eingesetzten Phosphasilazane bei den Carbonfasern einen verringerten Faserabbau im Cone Kalorimeter (Abbildung 37, Tabelle 14). Der durchschnittliche Faserdurchmesser ist für die Spezies PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7b** mit 6,2 μm am höchsten. Dieser Wert ist vergleichbar mit Flammenschutzmitteln für RTM 6 aus der Literatur, die in der kondensierten Phase wirken. <sup>[11,12]</sup> Die durchschnittlichen Faserdurchmesser der anderen Formulierungen liegen mit 5,4 μm bis 6,0 μm in der gleichen Größenordnung. Allerdings ist eine breite Verteilung der Faserdurchmesser zu erkennen. So zeigen zwar alle Spezies keine Fragmente mit einem minimalen Faserdurchmesser unterhalb der WHO-Richtlinie von 3 μm. Allerdings sind diese mit 4,2 μm

Tabelle 13: Summenparameter der MeSil-Komponenten in RTM 6-Matrix im Cone Kalorimeter als unverstärkte (500 s bei 35 kW m<sup>-2</sup>) und als carbonfaserverstärkte Proben (300-1200 s bei 60 kW m<sup>-2</sup>) bestrahlt.

	TTI / s	TTB / s	pHRR / kW m <sup>-2</sup>	THR X <sup>-1</sup> / MJ m <sup>-2</sup>	MARHE / kW m <sup>-2</sup>	TSR X <sup>-1</sup> / m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup>	THR ML <sup>-1</sup> / kW m <sup>-2</sup> g <sup>-1</sup>	m <sub>R</sub> / %	X
RTM 6 <b>0a</b>	79 ± 9	228 ± 28	1340 ± 142	102 ± 5	473 ± 38	9170 ± 220	1,9	0 ± 0	1
+PO(OPh) <sub>2</sub> -MeSil <b>7a</b>	65 ± 3	235 ± 14	971 ± 48	79 ± 6	303 ± 30	4897 ± 663	2,0	25 ± 4	1
+POOPh-MeSil <sub>2</sub> <b>8a</b>	68 ± 2	200 ± 2	1037 ± 107	70 ± 5	334 ± 41	4687 ± 578	2,1	26 ± 6	1
+DOPO-MeSil <b>10a</b>	74 ± 3	219 ± 4	1144 ± 101	80 ± 4	396 ± 145	9339 ± 172	1,7	8 ± 0	1
+Spiro-MeSil <sub>2</sub> <b>11a</b>	84 ± 1	213 ± 13	1382 ± 42	91 ± 2	471 ± 14	9188 ± 249	2,0	7 ± 0	1
RTM 6 + CF <b>0b</b>	34 ± 4	193 ± 42	451 ± 26	69 ± 4	410 ± 60	2486 ± 248	1,9	46 ± 11	0,35
+PO(OPh) <sub>2</sub> -MeSil <b>7b</b>	18 ± 3	223 ± 51	380 ± 17	64 ± 3	384 ± 95	2937 ± 129	1,7	53 ± 5	0,4
+POOPh-MeSil <sub>2</sub> <b>8b</b>	30 ± 4	236 ± 19	355 ± 42	60 ± 6	380 ± 74	2673 ± 215	1,7	56 ± 2	0,41
+DOPO-MeSil <b>10b</b>	27 ± 1	157 ± 13	368 ± 14	63 ± 4	425 ± 38	3082 ± 187	1,5	53 ± 6	0,37
+Spiro-MeSil <sub>2</sub> <b>11b</b>	27 ± 2	169 ± 17	458 ± 14	86 ± 6	316 ± 13	3757 ± 206	1,8	51 ± 6	0,33

bis  $4,6\ \mu\text{m}$  für  $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-MeSil } 7\text{b}$  in einem Bereich, in dem ebenfalls unmodifizierte bestrahlte Carbonfasern gemessen werden.

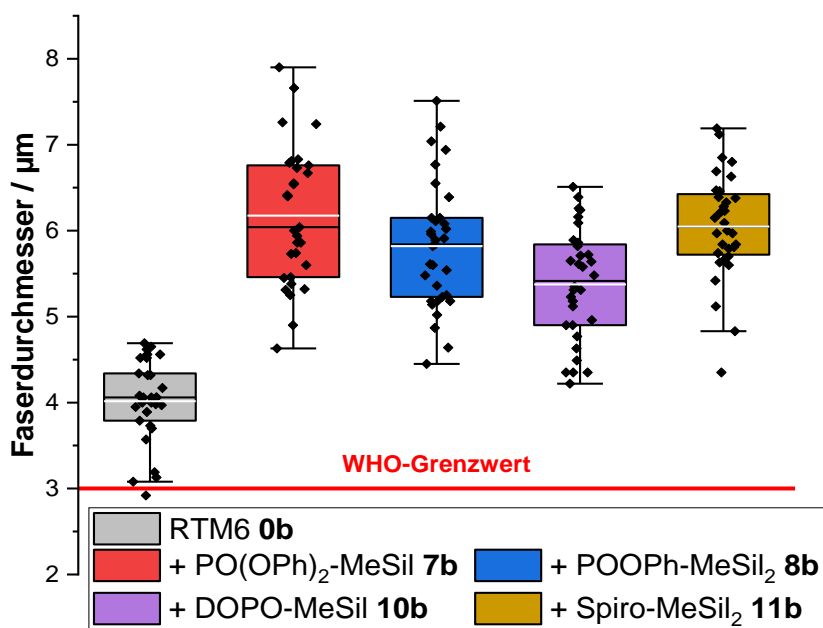


Abbildung 37: Vergleich der Faserdurchmesser der CFK mit MeSil-Komponenten nach 1200 s Bestrahlung bei  $60\ \text{kW m}^{-2}$  im Cone Kalorimeter. Weiße Linie: mittlerer Durchmesser, farbige Box: Werte zwischen ersten und dritten Quartil, Linie in der Box: Median, Antennen: Standardabweichung.

Tabelle 14: Resultierende Faserdurchmesser von MeSil-Komponenten im CFK nach der Bestrahlung im Cone Kalorimeter ( $1200\ \text{s}$ ,  $60\ \text{kW m}^{-2}$ ), sowie UL94-Klassifizierungen.

	mittlerer	minimaler	UL94-Klassifizierung der Reinharzproben
	Faserdurchmesser / $\mu\text{m}$		
RTM 6 <b>0b</b>	$4,0 \pm 0,5$	2,9	n.b.
+ $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-MeSil } 7\text{b}$	$6,2 \pm 0,8$	4,6	n.b.
+ $\text{POOPh-MeSil}_2$ <b>8b</b>	$5,8 \pm 0,7$	4,4	n.b.
+ $\text{DOPO-MeSil } 10\text{b}$	$5,4 \pm 0,6$	4,2	n.b.
+ $\text{Spiro-MeSil}_2$ <b>11b</b>	$6,0 \pm 0,6$	4,2	n.b.

Erhöhte Faserdurchmesser nach der Bestrahlung sind trotz fehlender UL94-Klassifizierung zu erwarten, da die bestrahlten Proben wie die Polyvinylsilazan-Probe **1b** eine weiße Schicht auf der Oberfläche aufweisen (Abbildung 38). Diese Schicht ist an den Rändern stärker ausgeprägt. Aufgrund des Aufbaus vom Cone Kalorimeter herrscht in der Mitte der Probe der größte Wärmefluss und somit die größte Konvektion.<sup>[151,232]</sup> So kann einerseits die höhere Temperatur in der Probenmitte dafür verantwortlich sein, dass die siliciumhaltige Schicht thermisch abgebaut wird. Andererseits ist es möglich, dass die Faseranbindung der Schicht so gering ist, wodurch die Konvektion die Schicht abträgt. Die Proben zur Ermittlung der Faserdurchmesser werden mittig entnommen, damit die geringsten Durchmesser detektiert werden.



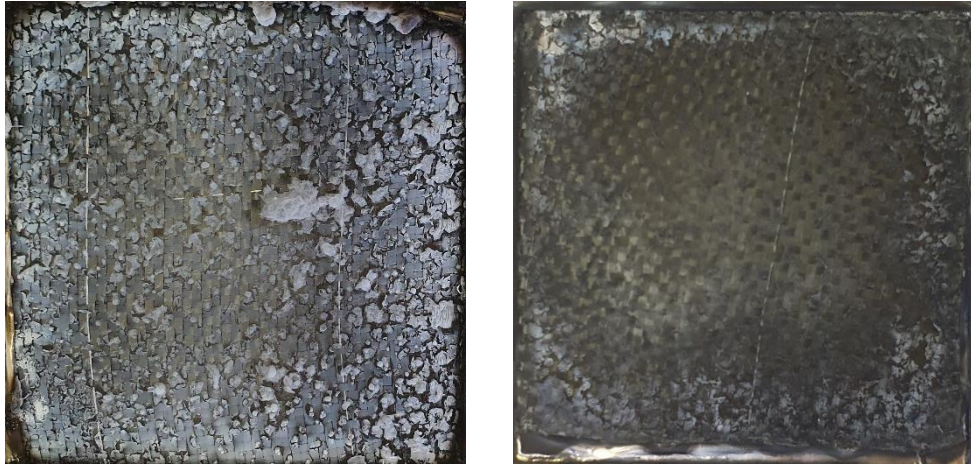


Abbildung 38: Vergleich von im Cone Kalorimeter bestrahlte CFK-Proben (1200 s, 60 kW m<sup>-2</sup>) mit PVSZ **1b** (links) und PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7b** (rechts).

### 7.2.7. Beurteilung der Faserrückstände von MeSil-Komponenten aus der Cone Kalorimetrie

Die im Cone Kalorimeter bestrahlten Carbonfasern werden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) auf einen Faserabbau und mittels energiedispersiver Röntgenstrahlung (EDX) bezüglich Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Phosphors und Silicium auf ihre Zusammensetzung hin untersucht.

Bei der Bestrahlung werden Carbonfasern thermisch abgebaut, wobei zunächst vereinzelte Löcher auf der Oberfläche entstehen (Abbildung 17, 4.2 Gefährdungspotential durch Carbonfasern während eines CFK-Brandes). In der Folge der Behandlung werden diese Löcher größer und durchqueren die Faser. Dadurch kommt es zu einem Faserabriss mit scharfen Kanten und einer geringeren Faserlänge. Gleichzeitig wird der mittlere Faserdurchmesser auf 4,0 μm verringert.

Im Vergleich hierzu werden durch den Einsatz der Phosphasilazane die Fasern weniger stark abgebaut (Abbildung 39). Weder Faserabriss noch durchgängige Löcher treten auf. Dies erläutert die erhöhten Faserdurchmesser zwischen 5,6 μm und 6,5 μm (Tabelle 14, 7.2.6 Brandeigenschaften der MeSil-Komponenten in CFK). Dennoch werden Faserschädigungen beobachtet. So ist die Oberfläche der Fasern nicht gleichmäßig. Stattdessen befinden sich entlang der Faserachse Vertiefungen (Abbildung 39). Zusätzlich treten zwischen diesen Vertiefungen ebenfalls entlang der Faserachse Ablagerungen auf. Während diese Ablagerungen flächige Strukturen für PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7b** bilden, sind es für POOPh-MeSil<sub>2</sub> **8b** vereinzelte tropfenförmige Partikel. Bei DOPO-MeSil **10b** und Spiro-MeSil<sub>2</sub> **11b** befinden sich Plättchen auf den Carbonfasern.

Diese Ablagerungen werden mittels EDX näher bestimmt (Tabelle 15). Dabei wird die Zusammensetzung über mehrere Spektren gemittelt. Die Anteile von Kohlenstoff und Stickstoff sinken in den Ablagerungen im Vergleich zu der Probe ohne Phosphasilazan. Folglich stammen beide Anteile größtenteils aus den Carbonfasern. Die Ablagerungen steigern den Gehalt von Sauerstoff, Phosphor und Silicium. Aufgrund der Carbonfasern als Untergrund sind lediglich Aussagen über das Verhältnis der Elemente und keine quantitativen Aussagen möglich.

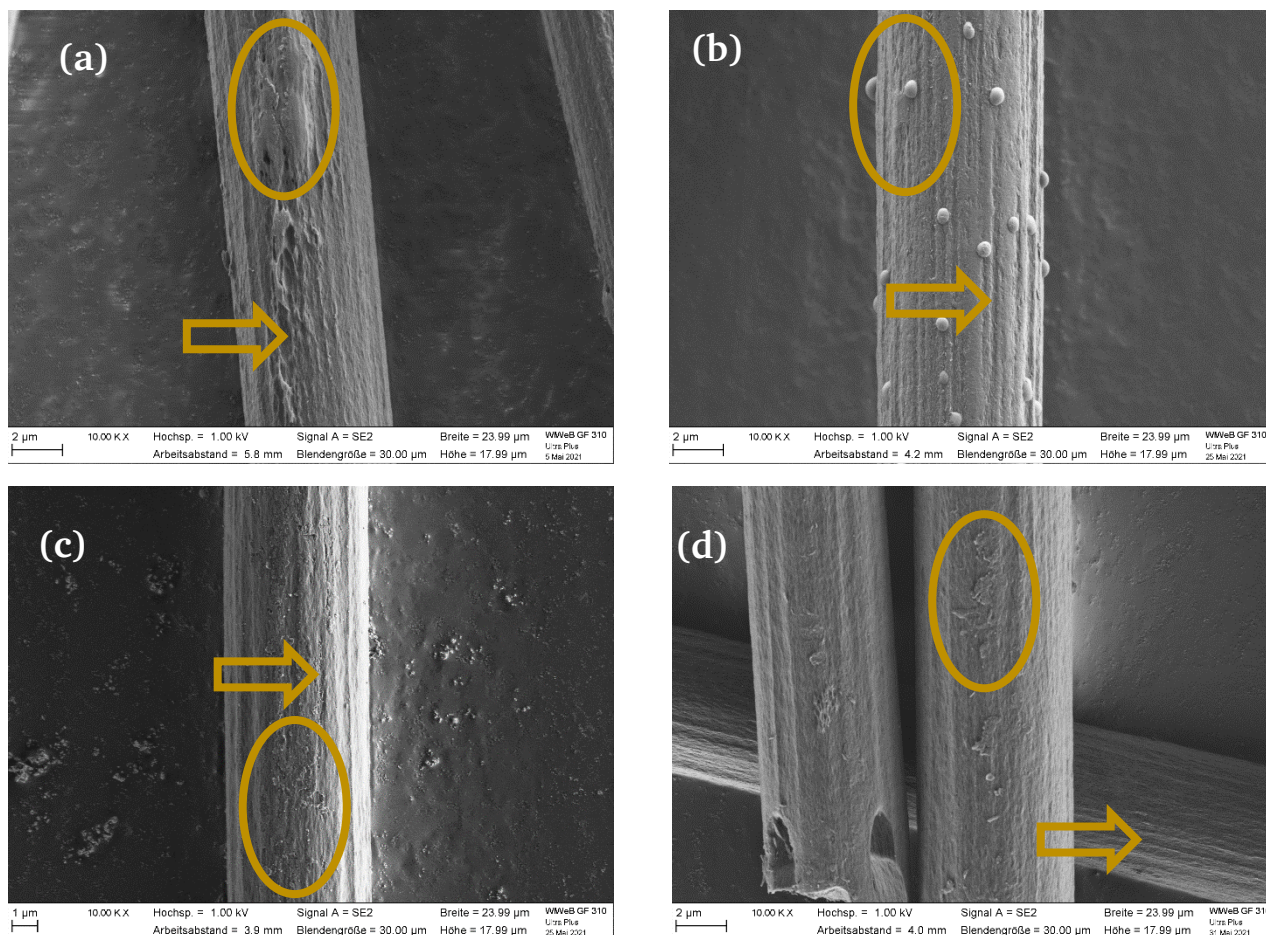


Abbildung 39: REM-Aufnahmen der im Cone Kalorimeter bestrahlten Carbonfasern (1200 s, 60 kW m<sup>-2</sup>). a) PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7b**, b) POOPh-MeSil **8b**, c) DOPO-MeSil **10b**, d) Spiro-MeSil **11b**. Beispielhaft werden Faserdefekte mit einem Pfeil und die via EDX analysierten Partikel mit einem Kreis markiert.

Der Silicium-Anteil ist für PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7b**, POOPh-MeSil **8b** und Spiro-MeSil **11b** mit 1-2% vernachlässigbar. Die Phosphasilazane weisen stattdessen einen hohen Phosphorgehalt auf. Daraus resultiert ein Verhältnis von Sauerstoff zu Silicium von bis zu 31:1. Dies weist auf die Bildung von phosphorhaltigen Spezies, wie beispielsweise PO<sub>4</sub><sup>-</sup> oder P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Strukturen hin.<sup>[233,234]</sup> Aufgrund dessen tendieren die Ablagerungen zur Agglomeration,<sup>[100,229]</sup> sodass sie eine tropfenförmige Morphologie erhalten. Somit werden für diese Phosphasilazane im Brandfall vorrangig phosphorhaltige Strukturen gebildet.

Der Rückstand von DOPO-MeSil **10b** hingegen weist einen erhöhten Siliciumgehalt auf. Weiterhin beträgt der Sauerstoff- zu Siliciumgehalt mit rund 2 dem erwarteten Wert für SiO<sub>2</sub>-Spezies. Dies lässt sich auf die Gasphasenaktivität der DOPO-Gruppe zurückführen. Dadurch wird ein verringerter Phosphoranteil im Rückstand erhalten.

Aus PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7b** werden flächige Strukturen gebildet, die sowohl SiO<sub>x</sub>-Spezies als auch Phosphate enthalten. Diese verlangsamen den Faserabbau im Vergleich zu den anderen Phosphasilazanen signifikant.

Tabelle 15: Mittlere elementare Zusammensetzung der Partikel auf den bestrahlten Carbonfasern von Proben mit VSil-Komponenten in mol-%. - = nicht nachgewiesen.

	Kohlenstoff / %	Stickstoff / %	Sauerstoff / %	Silicium / %	Phosphor / %
RTM6 + CF <b>0b</b> <sup>[100]</sup>	95	4	1	-	-
+ PO(OPh) <sub>2</sub> -MeSil <b>7b</b>	82	2	12	1	3
+ POOPh-MeSil <sub>2</sub> <b>8b</b>	47	4	31	1	17
+ DOPO-MeSil <b>10b</b>	80	2	12	5	1
+ Spiro-MeSil <sub>2</sub> <b>11b</b>	71	1	18	2	9

### 7.2.8. Zusammenfassende Bewertung und Ausblick der Phosphasilazane aus Hexamethyldisilazan als Flammenschutzmittel für CFK

Die untersuchten MeSil-Komponenten, insbesondere PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7b**, weisen im Vergleich sowohl zu den Silazanen als auch zum Reinharz verbesserte flammhemmende Eigenschaften im Cone Kalorimeter auf. Diese lassen sich auf durchgängige, flexible Rückstände zurückführen, welche den Austausch von Wärme und brennbarem Material verlangsamen. Die Rückstände führen zu erhöhten Faserdurchmessern nach der Bestrahlung aufgrund von phosphor- und siliciumhaltigen Strukturen auf den Carbonfasern. Allerdings zeigt sich in der TGA, dass der Abbau der Phosphasilazane bei höheren Temperaturen als der Abbau der Matrix endet. Somit können die MeSil-Komponenten nicht ihr komplettes Potential als Flammenschutzmittel entfalten, woraus keine Klassifizierung im UL94-Flammtest resultiert. Aus diesem Grund werden in weiteren Untersuchungen Strukturen untersucht, die bei niedrigeren Temperaturen thermisch degradieren. Hierfür wird die chemische Struktur des Silazans verändert, um die weiteren Vorteile der MeSil-Komponenten aufrecht zu erhalten.

### 7.3. Phosphorhaltige Silazane aus Divinyltetramethyldisilazan

Trotz fehlender flammhemmender Eigenschaften der MeSil-Komponenten konnte eine Erhöhung des mittleren Faserdurchmessers nach der Bestrahlung, sowie verbesserte flammhemmende Eigenschaften im Cone Kalorimeter erreicht werden. Aus diesen Gründen wird die für die Synthesen verwendete Silazanspezies durch ein Derivat mit zwei Vinylgruppen ersetzt. Somit werden Spezies mit einer weiteren funktionellen Gruppe gebildet (Abbildung 40). Die Vinylgruppe wird bei niedrigeren Temperaturen abgebaut als analoge Methylgruppen in siliciumhaltigen Verbindungen.<sup>[235,236]</sup> Somit wird erwartet, dass die VSil-Komponenten bereits bei niedrigeren Temperaturen ihre Flammenschutzwirkung entfalten.

Während die Produkte PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12**, DOPO-VSil **15** und Spiro-VSil<sub>2</sub> **16** fest sind, liegen POOPh-VSil<sub>2</sub> **13** und SCP-VSil **14** flüssig vor. Alle untersuchten Phosphasilazane sind im Epoxidharz komplett löslich. Zunächst wird das thermische Verhalten dieser vinylhaltigen Spezies ermittelt. Teile des vorliegenden Kapitels wurden bereits im Zuge von wissenschaftlichen Veröffentlichungen präsentiert.<sup>[237,238]</sup> Die Ergebnisse dieser Spezies werden im Anschluss mit den Erkenntnissen aus den Messungen der analogen MeSil-Komponenten verglichen (s. unten).

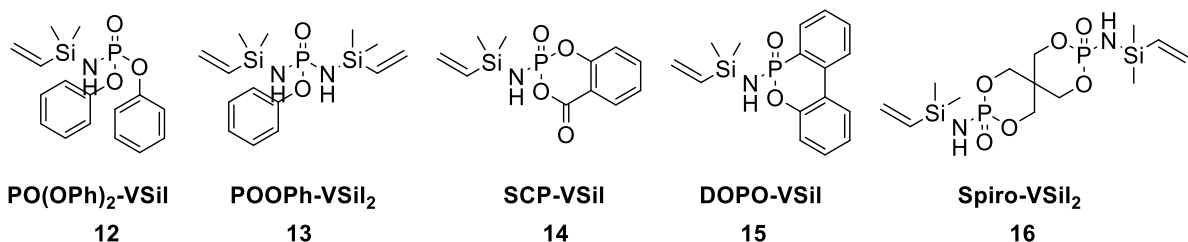


Abbildung 40: Synthetisierte Strukturen von links nach rechts: PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12, POOPh-VSil<sub>2</sub> 13, SCP-VSil 14, DOPO-VSil 15, Spiro-VSil<sub>2</sub> 16.

Es wird erwartet, dass die Variation des Silazans einen geringen Einfluss auf den grundsätzlichen Flammenschutzmechanismus hat. Stattdessen werden aufgrund der chemischen Umgebung am Phosphoratom unterschiedliche flammhemmende Wirkungen erzeugt. Ein hoher Sauerstoffanteil (PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12, SCP-VSil 14, Spiro-VSil<sub>2</sub> 16), sowie aromatische Gruppen (PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12, POOPh-VSil<sub>2</sub> 13, SCP-VSil 14, DOPO-VSil 15) fördern die Aktivität in der kondensierten Phase. Dahingegen begünstigt ein erhöhter Anteil von P-N- beziehungsweise P-C-Bindungen (POOPh-VSil<sub>2</sub> 13, DOPO-VSil 15) über Bildung von phosphorhaltigen Radikalen die Aktivität in der Gasphase.

Tabelle 16: Vergleich der theoretischen Anteile von Silicium und Phosphor in den verschiedenen untersuchten VSil-Spezies.

	M / g mol <sup>-1</sup>	P-Gehalt / %	Si-Gehalt / %	O-Gehalt / %
PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil 12	333,40	9,3	8,4	14,4
POOPh-VSil <sub>2</sub> 13	340,51	9,1	16,5	9,4
SCP-VSil 14	283,29	10,9	9,9	22,6
DOPO-VSil 15	315,38	9,8	8,9	10,1
Spiro-VSil <sub>2</sub> 16	426,49	14,5	13,2	22,5

### 7.3.1. Thermische Eigenschaften der VSil-Komponenten

Es zeigt sich, dass die Temperatur T<sub>95%</sub> lediglich für die Probe PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12 mit 188 °C in Stickstoff, beziehungsweise 210 °C in synthetischer Luft oberhalb von 180 °C liegt (Tabelle 17, Abbildung 41). Somit wird erwartet, dass eine Verarbeitung lediglich mit dieser Probe erfolgen kann. Stattdessen lassen sich alle Proben verarbeiten. Ein Grund hierfür ist die Formulierung bei 120 °C vor der Formgebung. Dabei werden flüchtige Anteile abgetrennt. Dies spiegelt sich in den niedrigen Temperaturen T<sub>99%</sub> von knapp über 80 °C für SCP-VSil 14, DOPO-VSil 15 und Spiro-VSil<sub>2</sub> 16 in synthetischer Luft wider. Sämtliche Temperaturen T<sub>95%</sub> liegen unterhalb der Degradationstemperatur von RTM 6.

Tabelle 17: Übersicht der TGA-Ergebnisse verschiedener VSil-Komponenten.

	Stickstoff			Synthetische Luft		
	T <sub>99%</sub> / °C	T <sub>95%</sub> / °C	m(800 °C) / %	T <sub>99%</sub> / °C	T <sub>95%</sub> / °C	m(800 °C) / %
PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b>	103	188	11	142	210	11
POOPh-VSi <sub>2</sub> <b>13</b>	89	103	23	92	95	18
SCP-VSi <sub>2</sub> <b>14</b>	100	156	39	83	125	28
DOPO-VSi <sub>2</sub> <b>15</b>	92	103	12	88	104	12
Spiro-VSi <sub>2</sub> <b>16</b>	87	129	28	84	131	14

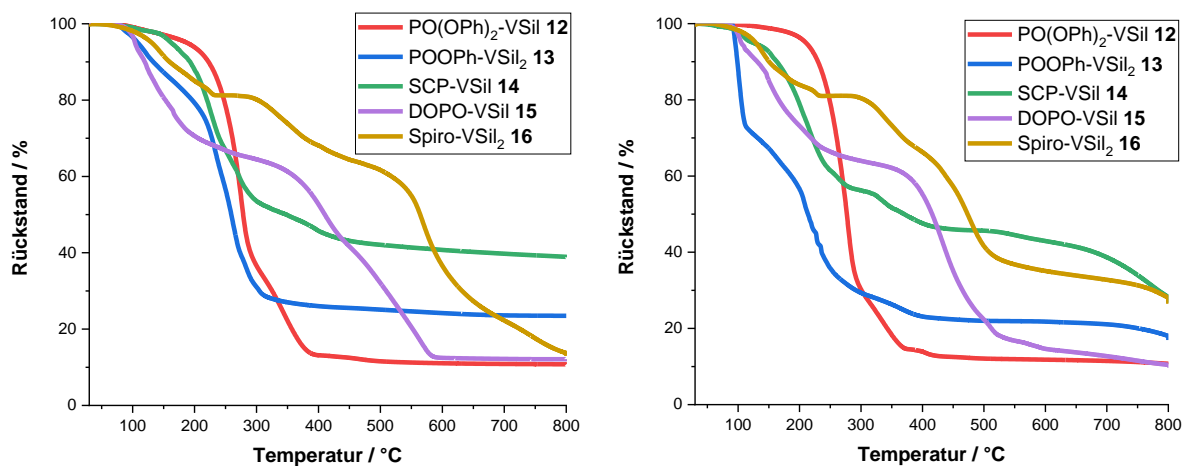


Abbildung 41: TGA-Kurven verschiedener VSil-Komponenten in Stickstoff (links) und in synthetischer Luft (rechts).

Die Rückstände  $m(800\text{ °C})$  in synthetischer Luft sind identisch oder niedriger als unter Stickstoffatmosphäre. Diese Werte sind für SCP-VSi<sub>2</sub> **14** und Spiro-VSi<sub>2</sub> **16** mit 39%, beziehungsweise 28% unter Stickstoff am höchsten. In synthetischer Luft hingegen wird für Spiro-VSi<sub>2</sub> **16** dieser Wert um 50% auf 14% erniedrigt. Solche hohen Rückstände resultieren für SCP-VSi<sub>2</sub> **14** aus der Salicylsäure-Funktionalität, welche den Anteil in der kondensierten Phase steigert. <sup>[228,229]</sup> Wie erwartet steigen die Rückstände für Phosphasilazane mit erhöhtem Phosphor- oder Silicium-Gehalt, wie bei POOPh-VSi<sub>2</sub> **13** (18%) oder Spiro-VSi<sub>2</sub> **16** (14%). Andererseits führen Strukturen mit lediglich einer Silazan-Einheit, wie PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** (11%) und DOPO-VSi<sub>2</sub> **15** (12%) zu geringeren Rückständen. Dies lässt sich auf Vernetzungsreaktionen zwischen silicium- und phosphorhaltigen Rückständen mit dem *Char* zurückführen. Somit weisen alle Strukturen unter anderem ein Potential zur Wirkung als festphasenaktive Flammschutzmittel auf. <sup>[113-115]</sup>

### 7.3.2. Verarbeitbarkeit der VSil-Komponenten in RTM 6

Um die Verarbeitbarkeit der VSil-Komponenten zu beurteilen, werden diese zu 10%-wt. in RTM 6 eingearbeitet. Von ungehärteten Proben werden rheologische Messungen bis 200 °C mit einer Heizrate von 1 K min<sup>-1</sup> durchgeführt. Dabei werden sowohl die Temperatur mit komplexer Viskosität  $|\eta^*|$  von

100 mPa s als auch der Gelpunkt  $T_{gel}$  bestimmt (Tabelle 18). Als Gelpunkt wird der Punkt bezeichnet, bei dem ein dreidimensionales Netzwerk ausgebildet wird und deswegen keine Formgebung mehr möglich ist. In Systemen mit exakter Stöchiometrie, wie es bei Epoxidharzen der Fall ist, wird dieser Punkt über diejenige Temperatur bestimmt, bei der Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  identisch sind. [239]

Tabelle 18: Vergleich der Prozessparameter der VSil-Komponenten in RTM 6 für das RTM-Verfahren: Temperatur mit komplexer Viskosität von 100 mPa s und Gelpunkt.

	$T( \eta^*  = 100 \text{ mPa s}) / ^\circ\text{C}$	$T_{gel} / ^\circ\text{C}$
RTM 6 <b>0a</b>	90	180
+ PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12a</b>	97	178
+ POOPh-VSil <sub>2</sub> <b>13a</b>	105	151
+ SCP-VSil <b>14a</b>	$\eta^*$ nicht erreicht	148
+ DOPO-VSil <b>15a</b>	93	160
+ Spiro-VSil <sub>2</sub> <b>16a</b>	67	178

Eine niedrige komplexe Viskosität ist für den *resin transfer molding* (RTM)-Prozess notwendig. Da RTM 6 **0a** bei 90 °C verarbeitet wird und bei dieser Temperatur eine komplexe Viskosität von 100 mPa s aufweist [29], werden die anderen Formulierungen über die Temperatur mit dieser Viskosität verglichen. Die Proben mit PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a**, POOPh-VSil<sub>2</sub> **13a** und DOPO-VSil **15a** erhöhen die Temperatur mit komplexer Viskosität von 100 mPa s um 7 °C, beziehungsweise 15 °C und 3 °C (Abbildung 42). Die Temperatur am Gelpunkt  $T_{gel}$  ist für alle Proben erniedrigt. Somit ist das Verarbeitungsfenster für alle Proben verkleinert. Dennoch ist der Temperaturbereich mit über 45 °C so groß, dass eine Verarbeitung ohne Probleme möglich ist. Dies entspricht einem Zeitraum von 45 min, wobei kontinuierlich die Temperatur gesteigert wird. Sowohl beim Handlaminieren als auch mit dem RTM-Prozess werden Verarbeitungszeiten von etwa 15 min benötigt. [240]

Ferner setzen Flammschutzmittel, die nicht mit dem Epoxidharz quervernetzen, wie die VSil-Komponenten die Verarbeitungszeit nicht herab. Entsprechend lässt sich die Verarbeitungstemperatur auf 120 °C erhöhen, um die Viskosität zu erniedrigen. Die Verarbeitungszeit von reinem RTM 6 **0a** beträgt bei 120 °C über 4 h, wie bereits in vorherigen Studien gezeigt. [12]

Da die Probe mit SCP-VSil **14a** die komplexe Viskosität von 100 mPa s nicht erreicht, kann diese Probe nicht direkt auf das RTM-Verfahren übertragen werden. Allerdings sind weitere Verarbeitungsverfahren, wie das Handlaminierverfahren möglich. Finden weitere Reaktionen während dem Härtingsverfahren statt, verändert sich die Viskosität signifikant. Im Graphen von Spiro-VSil<sub>2</sub> **16a** ist ein niedriges Signal-Rausch-Verhältnis zu erkennen (Abbildung 42). Des Weiteren steigt die Viskosität sprunghaft von 100 mPa s auf 500 mPa s zwischen 140 °C und 160 °C an. Dies kann der Bildung von Gasen zugeordnet werden, die in diesem Temperaturbereich entstehen. Die dabei generierte poröse Oberfläche wird ebenfalls in ausgehärteten Probenkörpern, wie für UL94-Messungen nachgewiesen (Abbildung 43). Daher entspricht Spiro-VSil<sub>2</sub> **16a** nicht den Anforderungen zur Verarbeitung von RTM 6. Für die anderen

Phosphasilazane sind der Kurvenverlauf und die Oberfläche der Proben nach der Härtung gleichmäßig. Entsprechend tritt keine Gasentwicklung während der Härtung auf.

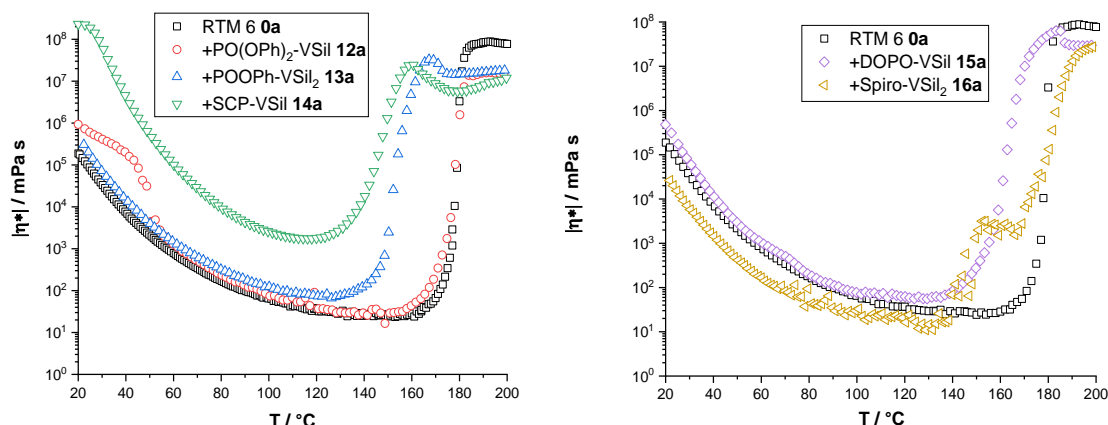


Abbildung 42: Rheologische Messungen der verschiedenen VSil-Komponenten in RTM 6 eingearbeitet.

Im Vergleich zu den festen Phosphasilazanen weisen die flüssigen Produkte POOPh-VSil<sub>2</sub> **13a** und SCP-VSil **14a** höhere Temperaturen der komplexen Viskosität von 100 mPa s auf, beziehungsweise erreichen diese nicht. Hierbei ist der Aggregatzustand bei Raumtemperatur vernachlässigbar, da alle untersuchten Phosphasilazane bei den Verarbeitungstemperaturen flüssig sind. Entsprechend wird der Aggregatzustand bei Raumtemperatur in dieser Arbeit nicht als Kriterium für die Auswahl der Flammschutzmittel genutzt.



Abbildung 43: Vergleich zwischen gehärteten Proben von Spiro-VSil<sub>2</sub> **16a** (links) und DOPO-VSil **15a** (rechts) in RTM 6. Während der Prozessierung entstehende Gase verursachen eine poröse Oberfläche (links).

### 7.3.3. Wasseraufnahme und Glasübergangstemperatur von VSil-Komponenten in RTM 6

Die mittels DSC bestimmten Glasübergangstemperaturen  $T_g$  (Tabelle 19) werden im Vergleich zum Reinharz RTM 6 **0a** für alle Spezies erniedrigt. Solche Abnahmen lassen sich über die Formulierung mit niedermolekularen Bestandteilen, wie den hier verwendeten VSil-Komponenten erläutern. Weiterhin sind die Werte im Vergleich zu den MeSil-Komponenten meist geringer. Dies lässt sich auf eine zusätzliche sterische Hinderung durch die Vinylgruppe zurückführen. SCP-VSil **14a** und DOPO-VSil **15a** weisen mit 193 °C und 200 °C eine geringe Abnahme der Glasübergangstemperatur auf. Dies resultiert daraus, dass

SCP-VSi14a und DOPO-VSi15a ausgedehnte aromatische und somit planare funktionelle Gruppen aufweisen. Diese beeinflussen die Vernetzung des Epoxidharzes in geringem Ausmaß. Jedoch besitzen PO(OPh)<sub>2</sub>-VSi12a, POOPh-VSi13a und Spiro-VSi16a einen höheren sterischen Anspruch und verringern somit die Glasübergangstemperatur auf 161 °C bis 168 °C.

Tabelle 19: Mittels DSC ermittelte Glasübergangstemperaturen und Wasseraufnahmen der in RTM 6 eingearbeiteten VSil-Komponenten. Aufgrund von Porosität der Probe Spiro-VSi16a sind die erhaltenen Daten der Wasseraufnahme nicht vergleichbar.

	T <sub>g</sub> / °C	Wasseraufnahme / %
RTM 6 0a	215	2,2 ± 0,2
+ PO(OPh) <sub>2</sub> -VSi 12a	162	3,3 ± 0,1
+ POOPh-VSi13a	161	3,3 ± 0,1
+ SCP-VSi14a	193	9,9 ± 0,3
+ DOPO-VSi15a	200	2,9 ± 0,0
+ Spiro-VSi16a	168	65,4 ± 4,3

Im Vergleich zu reinem RTM 6 0a weisen die untersuchten Spezies von PO(OPh)<sub>2</sub>-VSi12a, POOPh-VSi13a und DOPO-VSi15a eine leicht erhöhte Wasseraufnahme um etwa 1% auf. Eine solche Abweichung ist gängig für Flammenschutzmittel in Epoxidharzsystemen.<sup>[241]</sup> Für die Probe von SCP-VSi14a wird aufgrund der Säurefunktionalität eine deutlich erhöhte Wasseraufnahme von 9,9% ermittelt. Eine Wasseraufnahme von 65% wird für die Probe mit Spiro-VSi16a gemessen. Allerdings werden durch die Porosität des Prüfkörpers größere Mengen Wasser in der Probe aufgenommen.

#### 7.3.4. Thermische Beständigkeit der VSil-Komponenten in RTM 6

Die Temperaturen T<sub>99%</sub> und T<sub>95%</sub> sinken für alle untersuchten Spezies im Vergleich zum Reinharz RTM 6 0a unter Stickstoffatmosphäre in der TGA (Tabelle 20, Abbildung 44). Dabei ist der Unterschied mit 80 °C, beziehungsweise 71 °C für PO(OPh)<sub>2</sub>-VSi12a am größten. Eine Erniedrigung dieses Wertes bedeutet eine Aktivität des Phosphasilazans vor dem Zerfall der Matrix und somit die Möglichkeit, flammeschützende Eigenschaften zu entfalten. Der Rückstand bei 800 °C steigt für alle untersuchten Spezies. Dieser Wert ist ein Hinweis auf eine mögliche Glas- oder Charbildung. Für die beiden Spezies PO(OPh)<sub>2</sub>-VSi12a und SCP-VSi14a wird der Rückstand von 10% bei RTM 6 0a auf 21% und 24% etwa verdoppelt. Somit wird eine Wirkung in der kondensierten Phase erwartet.

Für die VSil-Komponenten tritt analog zu der reinen RTM 6-Matrix 0a lediglich ein Abbauschritt auf. Somit zerfällt das Additiv simultan mit der Matrix. Die Temperatur T<sub>WP</sub>, an der dieser Abbau am schnellsten ist, wird durch alle Additive verringert. Folglich ist der Zerfall in einem Brandfall beschleunigt, wodurch die flammhemmenden Eigenschaften der untersuchten Spezies beeinflusst werden.



Tabelle 20: Übersicht der TGA-Ergebnisse in Stickstoff verschiedener VSil-Komponenten in einer RTM 6-Matrix.

Stickstoff	T <sub>99%</sub> / °C	T <sub>95%</sub> / °C	m(800 °C) / %	T <sub>WP</sub> / °C
RTM 6 0a	265	341	10	379
+ PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil 12a	184	270	21	338
+ POOPh-VSi <sub>2</sub> 13a	229	285	16	357
+ SCP-VSi <sub>2</sub> 14a	242	288	24	352
+ DOPO-VSi <sub>2</sub> 15a	207	295	17	372
+ Spiro-VSi <sub>2</sub> 16a	205	310	17	366

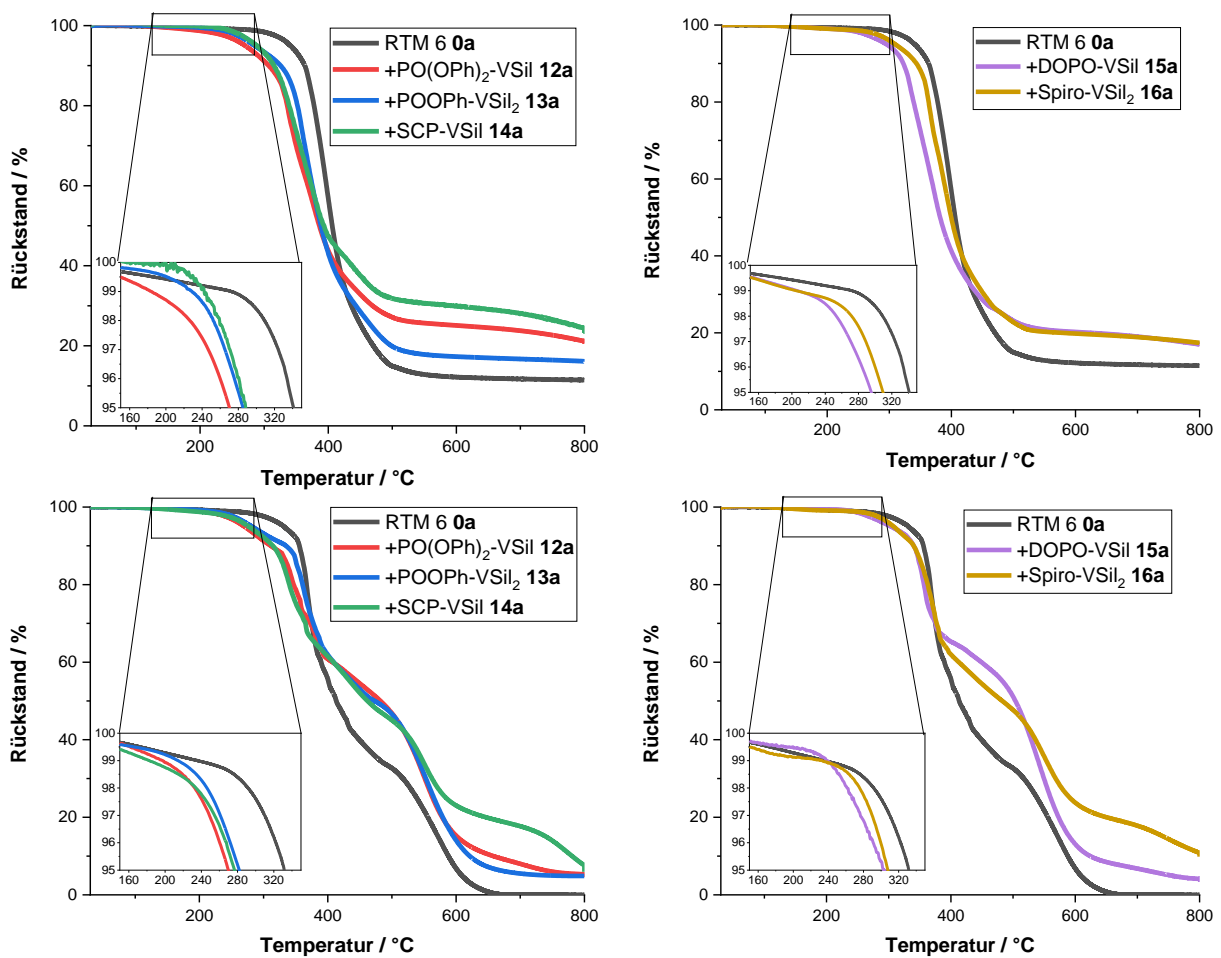


Abbildung 44: TGA-Kurven verschiedener in RTM 6 eingearbeiteter VSil-Komponenten in Stickstoff (oben) und in synthetischer Luft (unten).

Für die Messungen in synthetischer Luft (Tabelle 21) zeigen sich die gleichen Tendenzen wie unter Stickstoff. Die Temperaturen T<sub>99%</sub> und T<sub>95%</sub> werden durch die Phosphasilazane um bis zu 51 °C erniedrigt. Der Rückstand wird für die Spezies SCP-VSi<sub>2</sub> 14a und Spiro-VSi<sub>2</sub> 16a mit 8% und 11% am höchsten.

Tabelle 21: Übersicht der TGA-Ergebnisse in synthetischer Luft verschiedener VSil-Komponenten in einer RTM 6-Matrix.

Synthetische Luft	T <sub>99%</sub> / °C	T <sub>95%</sub> / °C	m(800 °C) / %	T <sub>WP,1</sub> / °C	T <sub>WP,2</sub> / °C	m <sub>wp</sub> / %	T <sub>wp</sub> / °C
RTM 6 <b>0a</b>	229	331	0	369	572	33	492
+ PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12a</b>	197	270	5	358	547	54	453
+ POOPh-VSi <sub>2</sub> <b>13a</b>	214	282	5	363	557	52	472
+ SCP-VSi <sub>2</sub> <b>14a</b>	183	277	8	366	549	50	462
+ DOPO-VSi <sub>2</sub> <b>15a</b>	238	304	4	359	542	59	449
+ Spiro-VSi <sub>2</sub> <b>16a</b>	233	308	11	381	551	47	483

Der erste Wendepunkt, welcher der Bildung des *Chars* entspricht, <sup>[52,53]</sup> wird nicht signifikant beeinflusst. Somit wirken die VSil-Komponenten bereits im ersten Schritt, ohne die *Charbildung* zu hindern. Der zweite Wendepunkt hingegen wird um bis zu 30 °C erniedrigt. Dieser Abbauschritt wird dem Zerfall des *Chars* zugeordnet. Somit wird durch die Formulierung mit den Phosphasilazanen dieser Zerfall bereits bei niedrigeren Temperaturen abgeschlossen. Die Temperatur am Wendepunkt T<sub>wp</sub>, die einer minimalen Abbaurrate entspricht, wird ebenfalls erniedrigt. Jedoch ist der Rückstand bei diesen Temperaturen mit bis zu 59% für DOPO-VSi<sub>2</sub> **15a** im Vergleich zum Reinharz **0a** mit 33% deutlich erhöht. Durch die verwendeten Spezies wird folglich mehr Rückstand im ersten Abbauschritt gebildet. Dies spiegelt sich weiterhin in erhöhten Rückständen m(800 °C) von 5 - 11% wider. Somit weisen alle untersuchten VSil-Komponenten ein Potential zur Wirkung in der kondensierten Phase auf.

Aus den Ergebnissen der TGA unter Stickstoff folgt eine mögliche flammhemmende Wirkung der untersuchten Phosphasilazane in der kondensierten Phase über eine Rückstandsbildung. Im Gegensatz zu den MeSil-Komponenten tritt kein weiterer Abbauschritt auf. Die VSil-Komponenten entfalten somit die gesamte flammhemmende Wirkung während der Matrixdegradation. In synthetischer Luft besteht diese Wirkung unter anderem über unveränderte Temperaturstabilität im ersten Abbauschritt und erhöhte Rückstände nach den einzelnen Abbauschritten weiterhin.

### 7.3.5. Brandeigenschaften der VSil-Komponenten in RTM 6

In den UL94-Flammtests erreichen lediglich PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a** mit V-1 und SCP-VSi<sub>2</sub> **14a** mit V-0 eine Klassifizierung (Tabelle 22). Diese Ergebnisse lassen sich anhand der Daten aus der Cone Kalorimetrie (Tabelle 22) genauer beschreiben.

Eine flammhemmende Wirkung tritt für PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a** auf, indem die maximale Wärmefreisetzungsrate (pHRR) und Gesamtwärmefreisetzungsrate (THR) von 1340 kW m<sup>-2</sup> und 102 MJ m<sup>-2</sup> auf 855 kW m<sup>-2</sup> und 77 MJ m<sup>-2</sup> gesenkt werden. Die Wärmefreisetzungsrate (HRR, Abbildung 45) dieser Probe weist mehrere lokale Minima auf, die auf Barrierschichten, wie *Charring*, zurückgeführt werden können. <sup>[56]</sup> Weiterhin sinkt die Entzündungszeit (TTI) auf 60 s. Nach der Entzündung werden ein erstes lokales Maximum und Minimum detektiert. Da im Cone Kalorimeter jedoch eine externe Heizquelle verwendet wird, wird diese Barrierschicht abgebaut und die HRR steigt erneut bis zu einem Plateau mit der pHRR. Zusätzlich zum Kurvenverlauf weisen die von 9170 m<sup>2</sup> m<sup>-2</sup> auf 5340 m<sup>2</sup> m<sup>-2</sup> verringerte

Gesamtrauchfreisetzung (TSR) und der erhöhte Rückstand ( $m_R$ ) von 24% auf eine Wirkung in der kondensierten Phase für PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a** hin. Dies wird ebenfalls aufgrund der Silazan-Einheit, dem hohen Sauerstoffgehalt am Phosphoratom und dem hohen aromatischen Anteil erwartet. Das Maximum der mittleren Wärmefreisetzung (MARHE) ist ebenfalls leicht verringert. Im UL94-Flammtest weist diese Probe eine V-1 Klassifizierung auf, da Flammenschutzmittel, die in der kondensierten Phase wirken, eine effektive Barriere gegen die Brennerflamme ausbilden können.

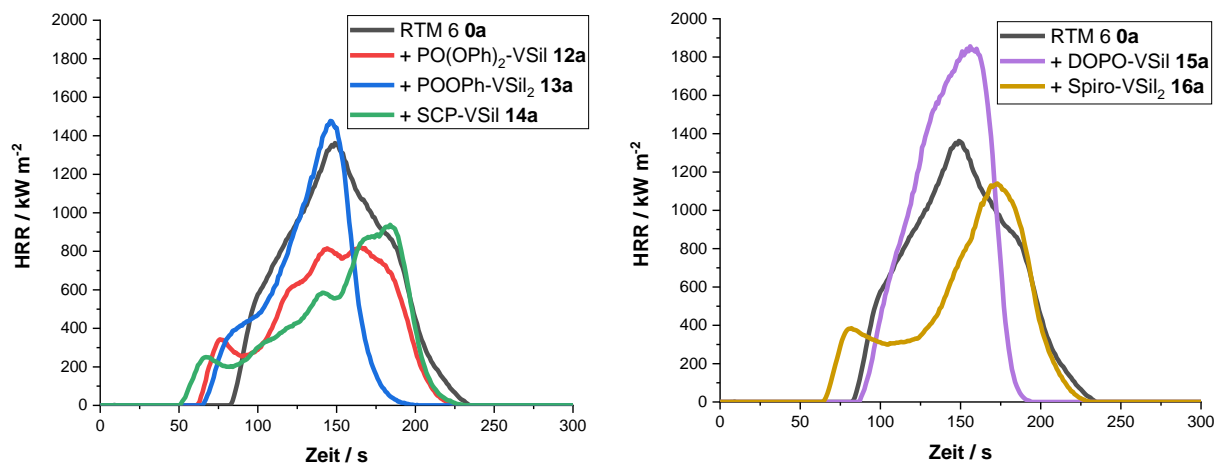


Abbildung 45: Vergleich der Ausschnitte der Wärmefreisetzungsrates (HRR) verschiedener VSil-Komponenten in RTM 6 aus dem Cone Kalorimeter (500 s, 35 kW m<sup>-2</sup> bestrahlt).

POOPh-VSil<sub>2</sub> **13a** enthält eine zusätzliche Silazan-Einheit anstelle einer Phenyl-Gruppe weniger. Folglich unterscheiden sich die Ergebnisse von denen für PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a**. Nach der Entzündung wird eine Schulter in der HRR-Kurve detektiert, jedoch kein lokales Minimum (Abbildung 45). Stattdessen steigt die HRR weiter steil an bis zur pHRR von 1508 kW m<sup>-2</sup>, die im Vergleich zum Reinharz RTM 6 **0a** erhöht ist (Tabelle 22). Ebenso ist die MARHE erhöht, wohingegen die TTI und die Zeit zur Verlöschung (TTF) verringert werden. Diese Ergebnisse unterstützen die fehlende UL94-Klassifizierung. Dies kann auf die Substitution einer Phenyl-Gruppe durch eine Silazan-Einheit zurückgeführt werden, da Silazane selbst brennbar sind. <sup>[212,213]</sup> Daraus resultiert, dass eine erhöhte Konzentration dieser Spezies als Brandbeschleuniger wirkt. Dennoch werden die THR (79 MJ m<sup>-2</sup>) und TSR (7680 m<sup>2</sup> m<sup>-2</sup>) verringert, wohingegen der Rückstand (12%) erhöht wird. Entsprechend ist die THR ML<sup>-1</sup> (1,8 kW m<sup>-2</sup> g<sup>-1</sup>) nicht signifikant verändert im Vergleich zu reinem RTM 6 **0a**. Folglich beeinflusst POOPh-VSil<sub>2</sub> **13a** die Brandeigenschaften über eine Wirkung in der kondensierten Phase. Aufgrund dieser konkurrierenden Effekte aus der Silazan-Einheit werden diese Parameter für POOPh-VSil<sub>2</sub> **13a** jedoch weniger stark beeinflusst als für PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a**. Zusätzlich ist bekannt, dass Phosphordiamidate geringere flammhemmende Eigenschaften als analoge Phosphoramidate aufweisen. <sup>[76]</sup> Folglich gilt dies ebenfalls für den Vergleich zwischen Phosphasilazanen und Phosphadisilazanen.

Tabelle 22: Ergebnisse der VSil-Komponenten in RTM 6-Matrix im UL94-Flammtest und Summenparameter im Cone Kalorimeter (500 s bei 35 kW m<sup>-2</sup>) bestrahlt.

	TTI / s	TTB / s	pHRR / kW m <sup>-2</sup>	THR / MJ m <sup>-2</sup>	MARHE / kW m <sup>-2</sup>	TSR / m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup>	THR ML <sup>-1</sup> / kW m <sup>-2</sup> g <sup>-1</sup>	m <sub>R</sub> / %	UL94 Klassifizierung
<b>RTM 6 0a</b>	79 ± 9	228 ± 28	1340 ± 142	102 ± 5	473 ± 38	9170 ± 220	1,9	0 ± 0	n.b.
+PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12a</b>	60 ± 1	238 ± 11	855 ± 58	77 ± 2	418 ± 95	5340 ± 520	1,8	24 ± 3	V-1
+POOPh-VSiI <sub>2</sub> <b>13a</b>	65 ± 2	135 ± 96	1508 ± 81	79 ± 1	514 ± 23	7680 ± 190	1,8	12 ± 3	n.b.
+SCP-VSiI <b>14a</b>	51 ± 3	301 ± 52	941 ± 53	77 ± 4	271 ± 25	5540 ± 360	1,8	21 ± 4	V-0
+DOPO-VSiI <b>15a</b>	81 ± 4	131 ± 93	1866 ± 73	105 ± 1	634 ± 22	8610 ± 450	2,1	1 ± 1	n.b.
+Spiro-VSiI <sub>2</sub> <b>16a</b>	65 ± 6	233 ± 18	1102 ± 39	81 ± 1	341 ± 8	7020 ± 380	1,9	14 ± 3	n.b.

---

Die HRR-Kurve von SCP-VSil **14a** ist vergleichbar zur Kurve von PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a** (Abbildung 45). Nach der Entzündung treten lokale Maxima und Minima auf. Beide Extrema weisen geringere HRR als bei PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a** auf. Anschließend steigt die HRR langsam mit mehreren Maxima bis zur pHRR von 941 kW m<sup>-2</sup> (Tabelle 22). Kombiniert mit einer geringeren TTI weist dies auf einen gehinderten Wärmetransport in tieferliegende Schichten der Probe. Der flammhemmende Einfluss von SCP-VSil **14a** spiegelt sich in allen Summenparametern mit erhöhten TTF und m<sub>R</sub>, sowie verringerten THR, MARHE, TSR und THR ML<sup>-1</sup> wider. Die meisten dieser Parameter weisen niedrigere Werte als für PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a** auf, wodurch die V-0 Klassifizierung im UL94-Flammtest unterstützt wird. Dies kann auf die Ringspannung im Molekül und somit eine erhöhte Reaktivität zurückgeführt werden. Ein weiterer Effekt muss beachtet werden. So weist diese Probe eine starke Intumeszenz während des Brandtests auf. Intumeszenz entsteht, wenn *Charring* simultan mit Gasentwicklung auftritt. Dabei werden die flüchtigen Bestandteile in der kondensierten Polymerphase eingefangen, die zum *Char* aushärtet. Diese Intumeszenz lässt sich auf Salicylsäure-Gruppe im Molekül SCP-VSil **14a** zurückführen, die als Säurequelle fungiert. Die aromatischen Anteile vom Flammschutzmittel und vom Harz RTM 6 dienen dabei als Kohlenstoffquelle, sowie über die Pyrolyseprodukte als Quelle für flüchtige Bestandteile. Die Intumeszenz führt dazu, dass sich der Abstand zwischen Probe und konusförmigen Strahler kontinuierlich verändert. Mit einem geringeren Abstand steigt die Temperatur und Bestrahlungsleistung auf der Probenoberfläche. <sup>[56]</sup> Dadurch wird die obere *Charschicht* abgebaut und durch eine weitere intumeszierende *Charschicht* ersetzt. Auf diese Weise wird der Abstand von ursprünglich 25 mm kontinuierlich gesenkt und die HRR steigt mit verschiedenen Minima. Aus diesen Gründen sind die Cone Kalorimeter-Daten für SCP-VSil **14a** lediglich indikativ mit den anderen Proben vergleichbar.

DOPO-VSil **15a** weist keine flammhemmenden Eigenschaften im Cone Kalorimeter auf. Die pHRR und THR werden auf 1866 kW m<sup>-2</sup>, beziehungsweise 105 MJ m<sup>-2</sup> erhöht. Im Verlauf der HRR (Abbildung 45) befinden sich keine Minima, stattdessen steigt die Kurve steil zur pHRR an. MARHE, TTI und THR ML<sup>-1</sup> sind ebenfalls erhöht. Aufgrund der Struktur von DOPO wird eine Aktivität in der Gasphase erwartet, da wegen der P-C-Bindung die Bildung von phosphorhaltigen Radikalen bevorzugt ist. <sup>[242]</sup> Diese Gasentwicklung konkurriert mit der Bildung stabiler Barrierschichten durch die Silazan-Einheit, weshalb kein Flammschutz eintritt.

Der höchste Anteil an Silicium und Phosphor befindet sich im Molekül Spiro-VSil<sub>2</sub> **16a**. Diese Probe weist einen ähnlichen Verlauf der HRR wie PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a** auf (Abbildung 45), jedoch ist die pHRR mit 1102 kW m<sup>-2</sup> leicht erhöht. Dabei treten vergleichbare Effekte auf: im Vergleich zu RTM 6 **0a** sind die TTI, THR (81 MJ m<sup>-2</sup>) und MARHE (341 kW m<sup>-2</sup>) erniedrigt. Weiterhin liegen ein lokales Maximum und Minimum nach der Entzündung vor. Die TSR ist auf 7020 m<sup>2</sup> m<sup>-2</sup> erniedrigt. Dies weist auf eine Wirkung in der kondensierten Phase hin. Dabei liegen die meisten Summenparameter zwischen den Werten von RTM 6 **0a** und PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a**. Trotz der flammhemmenden Eigenschaften konkurrieren diese mit der Brennbarkeit des erhöhten Silazan-Anteils in der Probe. Daraus resultiert, dass trotz Ringspannung ein verringerter Anteil an Kohlenstoff zugunsten von höheren Anteilen Phosphor und Silicium nicht zu einer Verbesserung der flammhemmenden Eigenschaften führt.

Insgesamt wird durch die Ergebnisse am Cone Kalorimeter eine flammhemmende Wirkung der Phosphasilazane in der kondensierten Phase beschrieben. Die Bildung von *Char* oder Intumeszenz, wie bei PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a** und SCP-VSil **14a**, verstärken die Wirkung der Silazan-Einheit. Strukturen, die in der Gasphase wirken, wie DOPO-VSil **15a**, weisen jedoch konkurrierende Effekte auf. In solchen

Proben wird kein stabiler *Char* gebildet, ohne den die Probe komplett abbrennt. Da das Silazan selbst brennbar ist, führt ebenfalls POOPh-VSil<sub>2</sub> **13a** mit einem erhöhten Silazangehalt zu konkurrierenden Effekten bezüglich des Flammsschutzes. Weiterhin wirkt eine P-N-Bindung ebenfalls in der Gasphase über Bildung von phosphorhaltigen Radikalen. Dies gilt ebenfalls für Spiro-VSil<sub>2</sub> **16a**. Die Effekte in der kondensierten Phase konkurrieren mit den Anteilen in der Gasphase. Ein erhöhter Anteil von Phosphor und Silicium in diesem Molekül fördert somit nicht per se den Flammsschutz. Das Verhältnis der verschiedenen funktionellen Gruppen bestimmt daher, ob synergistische oder konkurrierende Effekte überwiegen.

### 7.3.6. Beurteilung der Rückstände von VSil-Komponenten aus der Cone Kalorimetrie mittels REM

In den Rückständen von POOPh-VSil **13a** (Abbildung 47, b) und DOPO-VSil **15a** (d) sind Risse mit einer Länge von 100  $\mu\text{m}$  bis zu 680  $\mu\text{m}$  erkennbar. Diese Risse ähneln solchen von reinen Silazan-*Coatings*.<sup>[243]</sup> Somit können beide Proben in einem Brandfall keine effektive Barriere ausbilden, da diese Risse einen konstanten Austausch von Wärme und Gas zwischen Probe und Flamme ermöglichen. Dies ist ein Hinweis auf einen antagonistischen Effekt zwischen dem Silazan, das in der kondensierten Phase über Barrierebildung wirkt, und der gasphasenaktiven DOPO-Gruppe.

Der Rückstand von Spiro-VSil<sub>2</sub> **16a** (e) weist eine höhere Oberfläche, jedoch ebenfalls Fragmente und Löcher mit einem Durchmesser von bis zu 110  $\mu\text{m}$  auf. Dies deutet darauf hin, dass der *Char* nicht stabil ist und Material gemeinsam mit flüchtigen Gasen von tieferliegenden Schichten auf die Oberfläche gebracht wird. Damit wird die Annahme von konkurrierenden Effekten zwischen den erhöhten Anteilen von Silazan und Phosphor gefestigt.

Die Rückstände von PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a** (a) und SCP-VSil **14a** (c) weisen eine intakte durchgehende Struktur auf, wobei für erstere einzelne Fragmente erkennbar sind. Diese Daten unterstützen die Ergebnisse aus dem UL94-Flammtest und dem Cone Kalorimeter. Bei SCP-VSil **14a** (c) treten Risse von der Seite auf. Sie stammen daher, dass der Rückstand aufgrund der Intumeszenz nicht entfernbar ist, ohne diesen ab einer gewissen Höhe zu zerstören (Abbildung 46).



Abbildung 46: Links: in RTM 6 eingearbeitete Probe von SCP-VSil **14a** nach der Bestrahlung im Cone Kalorimeter (35 kW m<sup>-2</sup>, 500 s). Aufgrund der starken Intumeszenz berührte die Probe beim Entnehmen die Heizwendeln des Cone Kalorimeters und die obersten Schichten sind abgetragen worden. Rechts: Referenzprobe von reinem RTM 6 **0a**.

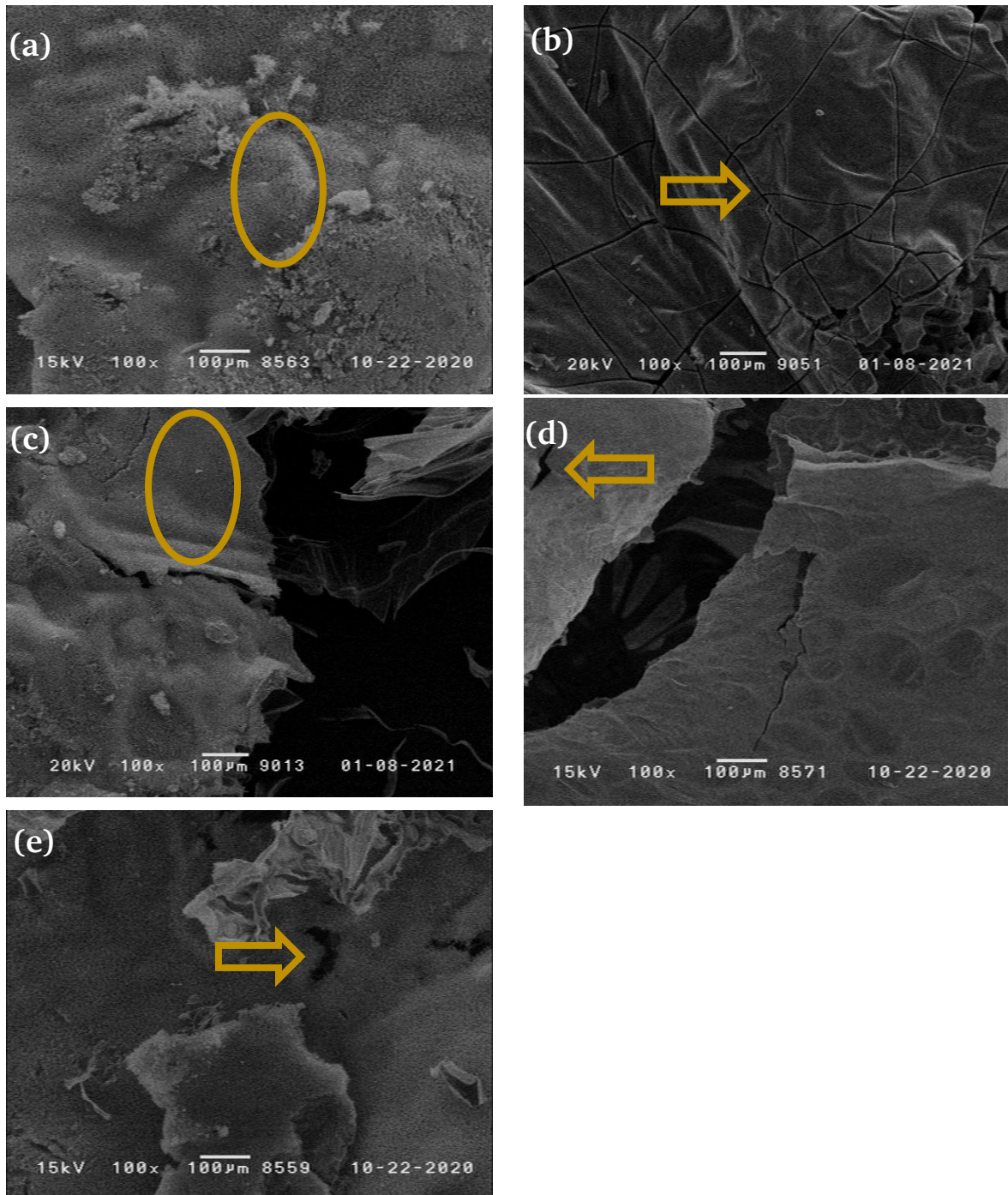


Abbildung 47: REM-Aufnahmen von VSil-Komponenten in RTM 6, 500 s bei  $35 \text{ kW m}^{-2}$  bestrahlt, 100x-fache Vergrößerung. a)  $\text{PO(OPh)}_2\text{-VSil 12a}$ , b)  $\text{POOPh-VSil}_2 \text{ 13a}$ , c)  $\text{SCP-VSil 14a}$ , d)  $\text{DOPO-VSil 15a}$ , e)  $\text{Spiro-VSil}_2 \text{ 16a}$ . Durchgängige Oberflächen werden mit Kreisen, Löcher und Risse mit Pfeilen markiert.

### 7.3.7. Interlaminare Scherfestigkeit (ILSS) von VSil-Komponenten in CFK-Formulierungen

Die interlaminare Scherfestigkeit (ILSS) wird als Maß genutzt, um den Einfluss der Phosphasilazane auf die mechanischen Eigenschaften des Duromers zu beurteilen. Die ILSS wird für  $\text{SCP-VSil 14b}$ ,  $\text{DOPO-VSil 15b}$  und  $\text{Spiro-VSil}_2 \text{ 16b}$  auf rund  $50 \text{ N mm}^{-2}$  beziehungsweise 75% erniedrigt (Tabelle 23). Dieser Wert entspricht Kompositen, in denen *Coatings* aus einem silanzahaltigen *Precursor* verarbeitet sind.<sup>[244,245]</sup> Folglich resultiert aus der eingeführten phosphorhaltigen Gruppe ein ähnlicher Effekt auf

das Netzwerk des Epoxidharzes wie durch die polaren Gruppen des Coatings, zu denen unter anderem Si-O-Einheiten gehören.

Tabelle 23: Relative interlaminare Scherfestigkeit von VSil-Komponenten bezogen auf RTM 6 mit Carbonfasern **0b**.

	ILSS / N mm <sup>-2</sup>	ILSS <sub>rel</sub> / %
RTM 6 + CF <b>0b</b>	66,7 ± 3,2	100
+ PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12b</b>	25,0 ± 5,4	37
+ POOPh-VSil <sub>2</sub> <b>13b</b>	21,2 ± 8,2	31
+ SCP-VSil <b>14b</b>	51,2 ± 4,6	76
+ DOPO-VSil <b>15b</b>	51,2 ± 3,3	76
+ Spiro-VSil <sub>2</sub> <b>16b</b>	49,4 ± 2,7	73

Analog zur Glasübergangstemperatur (siehe Kapitel 7.3.3 Wasseraufnahme und Glasübergangstemperatur von VSil-Komponenten in RTM 6) weisen die Proben mit PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12b** und POOPh-VSil<sub>2</sub> **13b** mit 21 - 25 N mm<sup>-2</sup> und 31 - 37% die niedrigsten Werte für die interlaminare Scherfestigkeit auf. Dies resultiert aus dem höheren sterischen Anspruch im Vergleich zu den planaren SCP-VSil **14** und DOPO-VSil **15**.

### 7.3.8. Brandeigenschaften der VSil-Komponenten in CFK-Formulierungen

Während die unverstärkten Proben von PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a** und SCP-VSil **14a** im UL94-Flammtest eine V-1-, beziehungsweise V-0-Klassifizierung erreichen (s. Tabelle 22, 7.3.5 Brandeigenschaften der VSil-Komponenten in RTM 6), wird von den carbonfaserverstärkten Proben (**12b** und **14b**) keine Klassifizierung erreicht (Tabelle 25). Dies resultiert daraus, dass für eine Klassifizierung von CFK ein erhöhter Anteil in der Gasphase benötigt wird.

Dennoch sind im Cone Kalorimeter (Tabelle 24, Abbildung 48) für beide Strukturen flammhemmende Eigenschaften zu erkennen. Analog zu anderen Silazanen entsteht keine Delamination der CFK-Proben. <sup>[224]</sup> Trotz einer erniedrigten Entzündungszeit (TTI) im Vergleich zu carbonfaserverstärktem RTM 6 **0b** werden die Maxima der Wärmefreisetzungsrate (pHRR) erniedrigt. So beträgt das Maximum für PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12b** mit 260 kW m<sup>-2</sup> 43% weniger als für die Probe aus carbonfaserverstärktem RTM 6 **0b**. Die Spezies haben einen ähnlichen Einfluss auf die MARHE. Da der Verlauf der HRR für PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12b** und POOPh-VSil<sub>2</sub> **13b** einem erniedrigten Verlauf von RTM 6 **0b** entspricht, sinkt die Gesamtwärmefreisetzung (THR) folglich für diese Spezies auf rund 55 MJ m<sup>-2</sup>. Die freigesetzte Energie pro Massenverlust wird signifikant herabgesenkt. Eine Erniedrigung von 1,9 kW m<sup>-2</sup> g<sup>-1</sup> auf 1,5 kW m<sup>-2</sup> g<sup>-1</sup> für PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12b**, beziehungsweise 1,6 kW m<sup>-2</sup> g<sup>-1</sup> für POOPh-VSil<sub>2</sub> **13b** wird ermittelt. Dies weist auf eine Gasphasenaktivität hin. Gleichzeitig korrelieren der hohe Rückstand von rund 65% und die leicht erniedrigte TSR X<sup>-1</sup> mit einer flammhemmenden Wirkung in der Festphase. Somit wird der flammhemmende Effekt aus einer Kombination von Wirkungen in der Fest- und Gasphase bewirkt. Dennoch wird keine Klassifizierung im UL94-Flammtest erreicht. In diesem Aufbau in Kombination mit einer erhöhten Oberfläche in einem faserverstärkten Material erzielt eine Gasphasenaktivität eine höhere Klassifizierung.



Tabelle 24: Summenparameter der VSil-Komponenten in RTM 6-Matrix im Cone Kalorimeter (300-1200 s bei 60 kW m<sup>-2</sup>) bestrahlt und als carbonfaserverstärkte Proben nach Verfahren 1 (beim Projektpartner) hergestellt. (a) Probe hergestellt nach Verfahren 2 (am eigenen Institut).

	TTI / s	TTB / s	pHRR / kW m <sup>-2</sup>	THR X <sup>-1</sup> / MJ m <sup>-2</sup>	MARHE / kW m <sup>-2</sup>	TSR X <sup>-1</sup> / m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup>	THR ML <sup>-1</sup> / kW m <sup>-2</sup> g <sup>-1</sup>	m <sub>R</sub> / %	X
RTM 6 + CF <b>0b</b>	31 ± 2	193 ± 42	492 ± 19	72 ± 1	242 ± 5	3760 ± 170	1,9	59 ± 1	0,43
+ PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12b</b>	18 ± 4	173 ± 68	260 ± 32	55 ± 7	271 ± 8	2290 ± 270	1,5	65 ± 9	0,27
+ POOPh-VSiI <sub>2</sub> <b>13b</b>	19 ± 1	186 ± 48	342 ± 18	57 ± 3	431 ± 37	2130 ± 140	1,6	64 ± 7	0,27
+ SCP-VSiI <b>14b</b>	32 ± 3	211 ± 29	423 ± 9	72 ± 7	413 ± 38	3820 ± 470	1,7	48 ± 7	0,49
+ DOPO-VSiI <b>15b</b>	26 ± 2	212 ± 41	363 ± 34	64 ± 3	344 ± 16	3170 ± 420	1,6	51 ± 7	0,39
+ Spiro-VSiI <sub>2</sub> <b>16b</b>	18 ± 4	121 ± 85	434 ± 44	68 ± 3	444 ± 19	2520 ± 140	1,8	52 ± 5	0,45
+10% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12b</b> <sup>(a)</sup>	24 ± 1	259 ± 41	393 ± 43	68 ± 19	469 ± 70	2860 ± 820	1,8	53 ± 11	0,30

Der Verlauf der HRR von SCP-VSi14b, DOPO-VSi15b und Spiro-VSi16b weist mehrere Peaks auf, die auf eine Rückstandsbildung hinweisen. Im Falle von SCP-VSi14b fällt nach dem ersten Maximum die HRR ab. Eine gebildete Barrierschicht wird abgebaut, wodurch die HRR anschließend erneut steigt. Während die TTI nicht beeinflusst wird, wird die TTB durch das Auftreten des zweiten Maximums auf 211 s erhöht. Des Weiteren werden pHRR, MARHE, THR X<sup>-1</sup> und m<sub>R</sub> im Vergleich zum Reinharz-Komposit nicht signifikant beeinflusst. Somit wirkt SCP-VSi14b nicht als Flammschutzmittel im CFK.

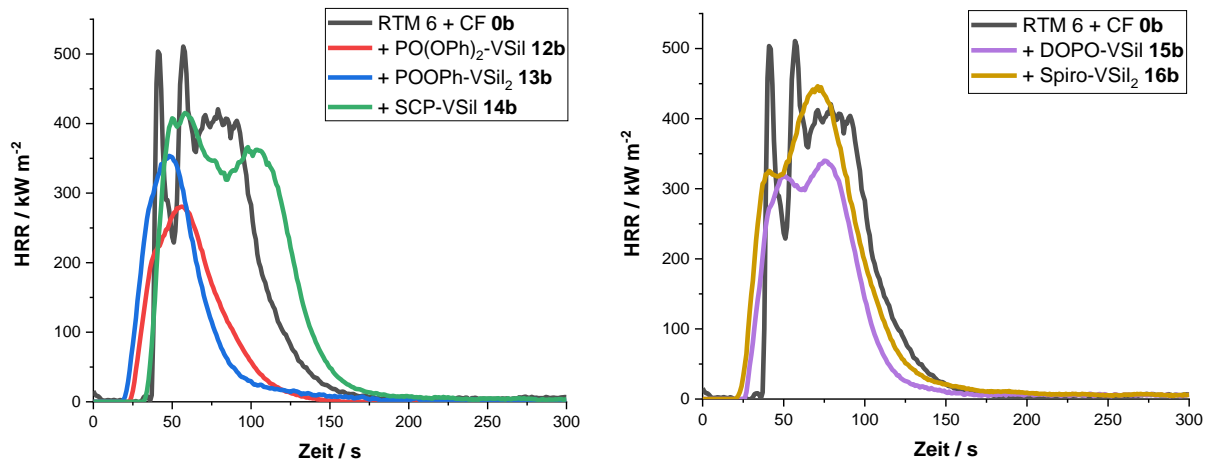


Abbildung 48: Wärmefreisetzungsrate (HRR) gegen die Zeit aus dem Cone Kalorimeter. Proben wurden über mindestens 300 s mit 60 kW m<sup>-2</sup> bestrahlt. Vergleich verschiedener VSil-Komponenten in carbonfaserverstärktem RTM 6 mit dem carbonfaserverstärkten Reinharz.

Tabelle 25: Resultierende Faserdurchmesser von VSil-Komponenten im CFK nach der Bestrahlung im Cone Kalorimeter (1200 s, 60 kW m<sup>-2</sup>), sowie UL94-Klassifizierungen.

	mittlerer	minimaler	UL94-Klassifizierung
	Faserdurchmesser / $\mu\text{m}$		
RTM 6 + CF 0b	4,0 ± 0,5	2,9	n.b.
+ PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil 12b	6,5 ± 0,3	5,8	n.b.
+ POOPh-VSi13b	5,9 ± 0,6	4,8	n.b.
+ SCP-VSi14b	5,6 ± 0,5	4,4	n.b.
+ DOPO-VSi15b	5,7 ± 0,5	4,7	n.b.
+ Spiro-VSi16b	5,7 ± 0,7	4,0	n.b.

Für DOPO-VSi15b und Spiro-VSi16b wird der erste Peak vom zweiten überschritten. Dies weist auf eine unzureichende Schutzwirkung des Rückstandes hin. Diese Erkenntnisse decken sich mit den Ergebnissen aus den REM-Aufnahmen der Rückstände von bestrahlten Reinharzproben. Die pHRR für DOPO-VSi15b ist mit 363 kW m<sup>-2</sup> vergleichbar mit POOPh-VSi13b, wohingegen sich die pHRR von Spiro-VSi16b nicht signifikant von RTM 6 0b unterscheidet. Die Tendenz für die MARHE verläuft ähnlich. Allerdings ist die Gesamtwärmefreisetzung für DOPO-VSi15b und Spiro-VSi16b unverändert gegenüber RTM 6 0b. Trotzdem weist eine geringere freigesetzte Energie pro Massenverlust und ein

erhöhter Rückstand auf teilweise flammhemmende Eigenschaften hin. In Kombination genügen diese Eigenschaften jedoch nicht für eine Klassifizierung im UL94-Flammtest.

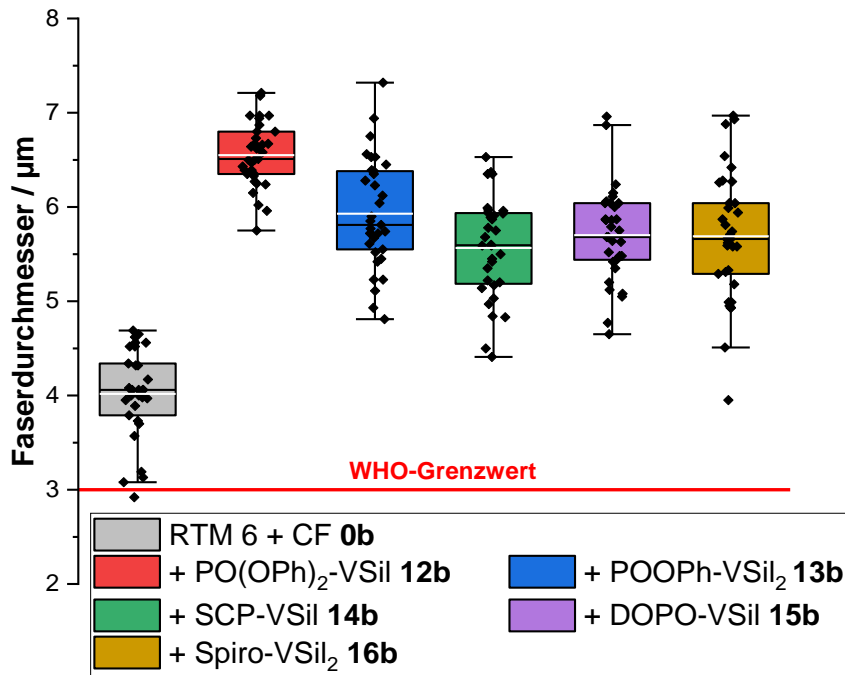


Abbildung 49: Resultierende Faserdurchmesser der CFK mit VSil-Komponenten nach 1200 s Bestrahlung bei 60 kW m<sup>-2</sup> im Cone Kalorimeter. Weiße Linie: mittlerer Durchmesser, farbige Box: Werte zwischen ersten und dritten Quartil, Linie in der Box: Median, Antennen: Standardabweichung.

Alle VSil-Komponenten erreichen einen minimalen Faserdurchmesser oberhalb des WHO-Grenzwertes von 3 µm (Tabelle 25, Abbildung 49). Allerdings ist eine große Varianz zu erkennen. So beträgt beispielsweise für Spiro-VSil<sub>2</sub> der minimale Faserdurchmesser 4,0 µm, wohingegen der maximale Faserdurchmesser 7,0 µm beträgt. Daher wirkt der erreichte Faserschutz nicht gleichmäßig.

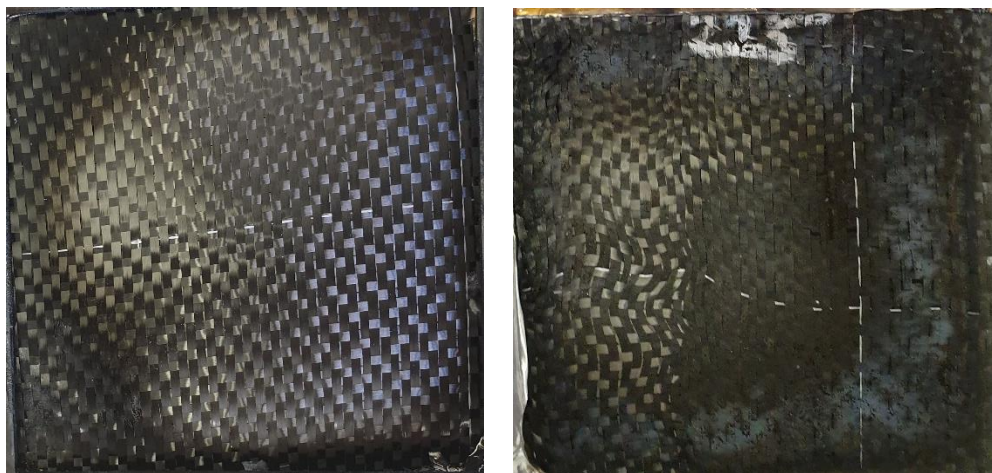


Abbildung 50: Vergleich der im Cone Kalorimeter (60 kW m<sup>-2</sup>, 1200 s) bestrahlten CFK-Proben ohne Phosphasilazan **0b** (links) und mit PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12b** (rechts).

Der mittlere Faserdurchmesser ist mit rund 5,7 µm für sämtliche Proben in der gleichen Größenordnung. Lediglich PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12b** weist sowohl höhere minimale als auch mittlere Faserdurchmesser auf.

---

Weiterhin ist auf den Proben ein weißer Rückstand erkennbar (Abbildung 50). Folglich erfüllt PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12b** die Erwartung, dass dieses Phosphasilazan die Fasern mit einem durchgängigen Rückstand vor oxidativem Abbau schützt. So weist diese Spezies mit 5,8 μm für PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12b** einen minimalen Faserdurchmesser auf, der in der gleichen Größenordnung liegt, wie die mittleren Faserdurchmesser der anderen Phosphasilazane. Der mittlere Faserdurchmesser beträgt mit 6,5 μm mehr als vergleichbare Systeme aus der Literatur. <sup>[11,12,19,20,100]</sup> Dies wird auf die Einführung der Silazan-Einheit zurückgeführt, die über Rückstandsbildung in der kondensierten Phase wirkt und somit die Faser vor thermo-oxidativem Abbau schützen kann. Um diese Hypothese zu verifizieren, werden die Rückstände mittels REM, EDX und IR-Spektroskopie untersucht.

### 7.3.9. Auswirkung der Verarbeitungsverfahren auf das thermische Verhalten

Da während der Ausarbeitung der vorliegenden Arbeit nicht immer auf beide Verarbeitungsverfahren zurückgegriffen werden konnte, wurden die Proben nach beiden Verfahren hergestellt. Um eine Einschätzung zu treffen, ob sich die Wahl des verwendeten Verfahrens auf die thermischen Eigenschaften des Prüfkörpers auswirken, werden mindestens 7 Proben nach beiden Verfahren unter dem Cone Kalorimeter für 1200 s bei 60 kW m<sup>-2</sup> bestrahlt. Die Proben unterscheiden sich insbesondere durch ihren Matrixgehalt X. Während nach Verfahren 1 der Gehalt bei 0,43 liegt, wird dieser nach Verfahren 2 auf 0,35 bestimmt. Der Wert für Verfahren 2 wird aufgrund der Probenpräparation systematisch zu gering errechnet. Daraus resultiert weiterhin, dass entgegen der Erwartung die Summe aus Rückstand und Matrixgehalt kleiner als 100% ergibt.

Im direkten Vergleich der Wärmefreisetzungsraten (HRR, Abbildung 51) treten bei Verfahren 1 (beim Projektpartner) zu Beginn der Entzündung mehrere scharfe Maxima auf. Diese treten nicht bei allen Messungen auf und werden daher der Delamination einzelner Carbonfaserlagen zugeordnet. <sup>[11,19,100,210,225–227]</sup> Bei solch einer Delamination werden benachbarte Carbonfaserlagen aufgetrennt. Dadurch wird der Flamme schlagartig weiteres brennbares Material zugeführt und die HRR steigt an. Anschließend an die zwei erkennbaren Delaminationen wird ein Plateau erreicht, woraufhin die HRR stark abfällt. Bei der Probe nach Verfahren 2 (am eigenen Institut) sind leichte Effekte aus der Delamination zu erkennen. Jedoch steigt die HRR zu einem breiteren Maximum und fällt anschließend langsamer ab. Im Falle von Materialversagen können neben der Delamination, ebenfalls Risse zwischen einzelnen Fasern auftreten. Solche Risse treten bevorzugt an Fehlstellen auf. <sup>[246,247]</sup> Durch einen Riss tritt ein erhöhter Wärme- und Gasaustausch zwischen Polymer und Flamme auf, wodurch der Brand gefördert wird. <sup>[248]</sup> Tritt im weiteren Verlauf eine Auftrennung zwischen einzelnen Carbonfaserlagen auf, so wird nicht schlagartig weiteres brennbares Material der Flamme zugeführt. Deshalb werden keine scharfen Maxima detektiert.

Trotz dieses unterschiedlichen Verlaufs sind im Vergleich zwischen Verfahren 1 und Verfahren 2 nur geringe Unterschiede bei den Summenparametern (Tabelle 26) zu erkennen. So unterscheiden sich die Entzündungszeit (TTI), das Maximum der HRR (pHRR) und die Gesamtwärmefreisetzung pro Matrixanteil (THR X<sup>-1</sup>) um weniger als 10%. Die MARHE wird als Messgröße für die Brandgefahr herangezogen. Weil sie aus den der HRR-Kurve und der THR berechnet wird, beträgt die Abweichung bei diesem Parameter 15%. Da die erhaltenen Daten sich im Fehlerbereich überschneiden, sind Verfahren 1 und Verfahren 2 miteinander vergleichbar.

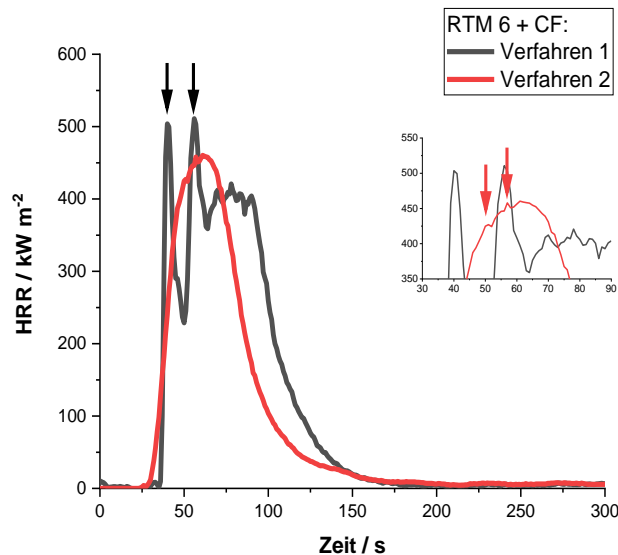


Abbildung 51: Vergleich der Wärmefreisetzungsrate von carbonfaserverstärktem RTM 6 im Cone Kalorimeter ( $60 \text{ kW m}^{-2}$ ) gegen die Zeit in Abhängigkeit des gewählten Laminierverfahrens. Delaminationseffekte treten bei den Pfeilen auf.

Tabelle 26: Cone Kalorimeter Daten (300-1200 s,  $60 \text{ kW m}^{-2}$ ) von carbonfaserverstärkten Formulierungen in Abhängigkeit des gewählten Laminierverfahrens, Wärmefreisetzungsrate und abgeleitete Summenparameter.

RTM6 + CF	TTI / s	pHRR / $\text{kW m}^{-2}$	THR $X^{-1}$ / $\text{MJ m}^{-2}$	MARHE / $\text{kW m}^{-2}$
Verfahren 1	$31 \pm 2$	$492 \pm 19$	$72 \pm 1$	$242 \pm 5$
Verfahren 2	$34 \pm 4$	$451 \pm 26$	$69 \pm 4$	$205 \pm 30$

Bei Verfahren 2 wird eine Gesamtrauchfreisetzung von  $2490 \text{ m}^2 \text{ m}^{-2}$  erhalten (Tabelle 27), die deutlich erniedrigt ist im Vergleich zu Verfahren 1. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass aufgrund von Fehlstellen der Sauerstofftransport in die Flamme erhöht ist.<sup>[248]</sup> Somit treten vermehrt totale Oxidationen und weniger Rauch in der Gasphase auf. Weiterhin sind die Wärmefreisetzungsrate pro Massenverlust und der Rückstand für Verfahren 2 erniedrigt. Beides kann auf einen verringerten Matrixanteil X zurückgeführt werden. Dieser verringerte Matrixanteil stammt aus unzureichender Abdichtung der Form während der Laminathärtung.

Tabelle 27: Cone Kalorimeter Daten (300-1200 s,  $60 \text{ kW m}^{-2}$ ) von carbonfaserverstärkten Formulierungen in Abhängigkeit des gewählten Laminierverfahrens, weitere Summenparameter und Faserdurchmesser.

RTM6 + CF	TSR $X^{-1}$ / $\text{m}^2 \text{ m}^{-2}$	THR $\text{ML}^{-1}$ / $\text{kW m}^{-2} \text{ g}^{-1}$	Rückstand / %	X	Faserdurchmesser / $\mu\text{m}$	
					mittlerer	minimaler
Verfahren 1	$3760 \pm 170$	1,9	$59 \pm 1$	0,43	$3,3 \pm 0,7$	2,1
Verfahren 2	$2490 \pm 250$	1,9	$46 \pm 11$	0,35	$4,0 \pm 0,5$	2,9

Im Verlauf gegen die Zeit (Tabelle 28) zeigt sich, dass der Faserabbau für Verfahren 2 im Vergleich zu Verfahren 1 zeitlich verzögert ist. Dies kann auf den verringerten Matrixgehalt in den Proben

zurückgeführt werden. Mit einem verringerten Matrixgehalt erhöht sich die Wärmeübertragung zwischen den einzelnen Carbonfasern. Somit kann die Temperatur an der Oberfläche effektiver abgeführt werden. Daraus resultiert ein verzögertes Einsetzen des thermo-oxidativen Carbonfaserabbaus. [172,173,248]

Zwischen den gewählten Verfahren treten signifikante Unterschiede bezüglich der Wärmefreisetzungsrate, Delaminationen und Faserabbau auf. Aus diesem Grund sind die Daten nur innerhalb eines verwendeten Verfahrens direkt vergleichbar. Verfahren 1 wird priorisiert verwendet, da dieses sich an realen Vorgaben orientiert. Für vergleichbare Messserien, die am eigenen Institut hergestellt werden, wird das Verfahren 2 angewendet.

Tabelle 28: Resultierende Faserdurchmesser von carbonfaserverstärktem RTM 6 gegen die Zeit im Cone Kalorimeter (60 kW m<sup>-2</sup>) in Abhängigkeit des gewählten Laminierverfahrens.

Bestrahlungszeit / s	Faserdurchmesser / $\mu\text{m}$	
	Verfahren 1	Verfahren 2
0	7,8 $\pm$ 0,6	
300	6,6 $\pm$ 0,4	7,0 $\pm$ 0,8
600	5,6 $\pm$ 0,5	6,1 $\pm$ 0,6
1200	3,3 $\pm$ 0,7	4,0 $\pm$ 0,5
1500	-	2,9 $\pm$ 0,4

Um den Einfluss des Verarbeitungsverfahrens abzuschätzen, werden carbonfaserverstärkte Proben des Phosphasilazans 10% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12b** nach beiden Verfahren hergestellt. Im Cone Kalorimeter weisen die CFK-Proben den gleichen Verlauf der Wärmefreisetzungsrate (HRR, Abbildung 52) auf. Ebenfalls sind im Vergleich zur Probe ohne Flammschutzmittel die Entzündungszeit (TTI) und das Maximum der HRR (pHRR) erniedrigt. Im direkten Vergleich (Tabelle 24) sind für die Probe nach Verfahren 2 (am eigenen Institut) konsequent die Summenparameter weniger stark beeinflusst. So werden bei etwa gleichem Matrixanteil von rund 30% die pHRR und THR bei Verfahren 1 um 47%, beziehungsweise 23% erniedrigt, wohingegen diese Werte für Verfahren 2 um 13%, beziehungsweise 1% erniedrigt sind. Somit kann mit diesen Messungen lediglich die Tendenz einer flammhemmenden Wirkung, sowie der Zusammenhang innerhalb eines Verfahrens beschrieben werden. Diese Tendenz ist für alle ermittelten Summenparameter, sowie für die Faserdurchmesser nach der Bestrahlung konsistent. Ein direkter Vergleich mit den Messungen nach dem anderen Verfahren ist jedoch nicht möglich. Diese Unterschiede stammen unter anderem aus möglichen Fehlstellen, die beim Handlaminieren kleiner Probengeometrien häufiger auftreten.

Weiterhin tritt bei Verfahren 2 während der Härtung flüssiges Epoxidharz aus. Dadurch verändert sich die Zusammensetzung des Prüfkörpers. Der Matrixanteil am gesamten Prüfkörper sinkt. Daraus resultieren eine geringere Brandlast und folglich die oben beschriebenen geringeren Unterschiede der Summenparameter im Cone Kalorimeter. Innerhalb einer Serie sind die Messungen jedoch vergleichbar und somit interpretierbar.

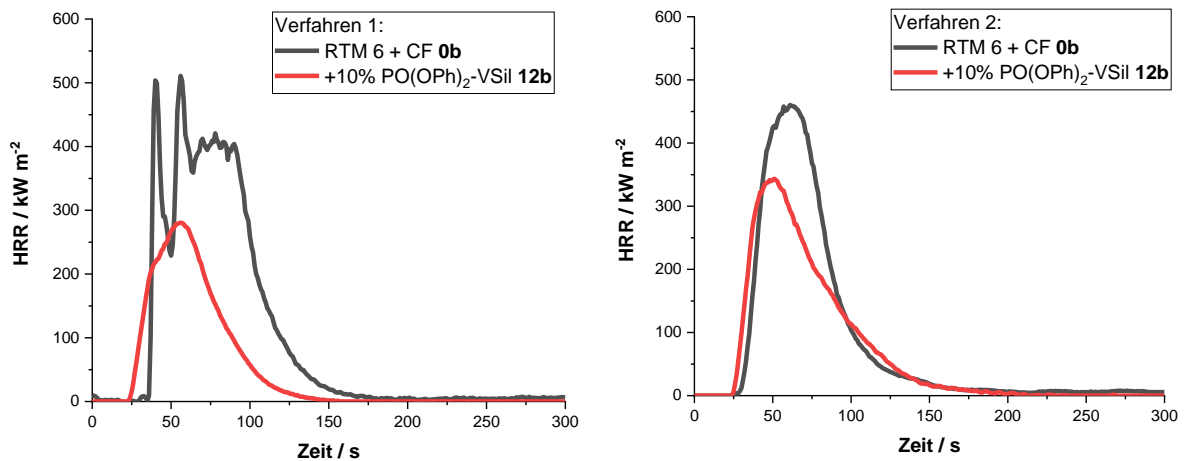


Abbildung 52: Vergleich der Wärmefreisetzungsrates von carbonfaserverstärkten Formulierungen von RTM 6 und PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12b nach Verfahren 1 (beim Projektpartner) und nach Verfahren 2 (am eigenen Institut).

### 7.3.10. Beurteilung der Faserrückstände von VSil-Komponenten aus der Cone Kalorimetrie

Im Vergleich zu unmodifizierten Kompositen (Abbildung 17, 4.2 Gefährdungspotential durch Carbonfasern während eines CFK-Brandes) werden durch den Einsatz der Phosphasilazane die Fasern weniger stark abgebaut (Abbildung 53).

Weder Faserabrisse noch durchgängige Löcher treten auf. Dies stimmt mit den erhöhten Faserdurchmessern zwischen 5,6  $\mu\text{m}$  und 6,5  $\mu\text{m}$  überein (Tabelle 25, 7.3.8 Brandeigenschaften der VSil-Komponenten in CFK-Formulierungen). Dennoch werden Faserschädigungen beobachtet. So ist die Oberfläche der Fasern nicht gleichmäßig. Stattdessen befinden sich entlang der Faserachse Vertiefungen. Zwischen diesen Vertiefungen befinden sich ebenfalls entlang der Faserachse für die Proben mit POOPh-VSil<sub>2</sub> 13b, SCP-VSil 14b, DOPO-VSil 15b, Spiro-VSil<sub>2</sub> 16b Ablagerungen in Form von agglomerierten Partikeln. Im Vergleich hierzu weist PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12b vorrangig flächige Strukturen auf. Dadurch treten weniger Vertiefungen auf der Faseroberfläche auf. Dies korreliert mit einem höheren Faserdurchmesser im Vergleich zu den anderen Phosphasilazanen.

Da die Ablagerungen auf Carbonfasern bezüglich ihrer Zusammensetzung ausgewertet werden, wird der erhaltene Kohlenstoff-Anteil zu höheren Werten verschoben (Tabelle 29). Entsprechend werden die erhaltenen Ergebnisse relativ zueinander ausgewertet.

Die Rückstände von RTM 6 ohne Flammschutzmittel 0b weisen einen hohen Kohlenstoff- und Stickstoff-Anteil auf. Diese Anteile werden für alle Proben mit Phosphasilazanen erniedrigt, da die Ablagerungen hauptsächlich aus Sauerstoff, Silicium und Phosphor bestehen. Der Stickstoffgehalt sinkt mit dem Kohlenstoffgehalt, weswegen dieser von der Faser abhängt. Der Anteil von Kohlenstoff und Stickstoff ist für SCP-VSil 14b und DOPO-VSil 15b am höchsten. Ein gleichzeitig niedriger Anteil von Sauerstoff, Silicium und Phosphor weist auf eine geringe Anzahl an Ablagerungen hin. Das Verhältnis von Sauerstoff zu Silicium ist mit 4,9 für SCP-VSil 14b, beziehungsweise DOPO-VSil 15b mit 4,3 am höchsten. Da die Bildung von SiO<sub>2</sub>-Spezies einen Wert von rund 2 erwarten lässt, treten zusätzlich phosphorhaltige Strukturen wie PO<sub>4</sub>- und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Spezies auf. <sup>[206,234,249–251]</sup>

Auffällig sind die hohen Anteile von Sauerstoff und Silicium im Vergleich zu Phosphor für die Strukturen PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12b, POOPh-VSil<sub>2</sub> 13b und Spiro-VSil<sub>2</sub> 16b, die viel Rückstand auf den Fasern andeuten.

Das Verhältnis Sauerstoff zu Silicium ist für PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12b** mit etwa 2 am geringsten und weist auf SiO<sub>2</sub> hin. Der relative Phosphorgehalt steigt leicht für POOPh-VSil<sub>2</sub> **13b** und Spiro-VSil<sub>2</sub> **16b**. Dies korreliert mit einer höheren Tendenz zur Agglomeration, wie bereits für weitere phosphorhaltige Flammschutzmittel gezeigt. [100,229]

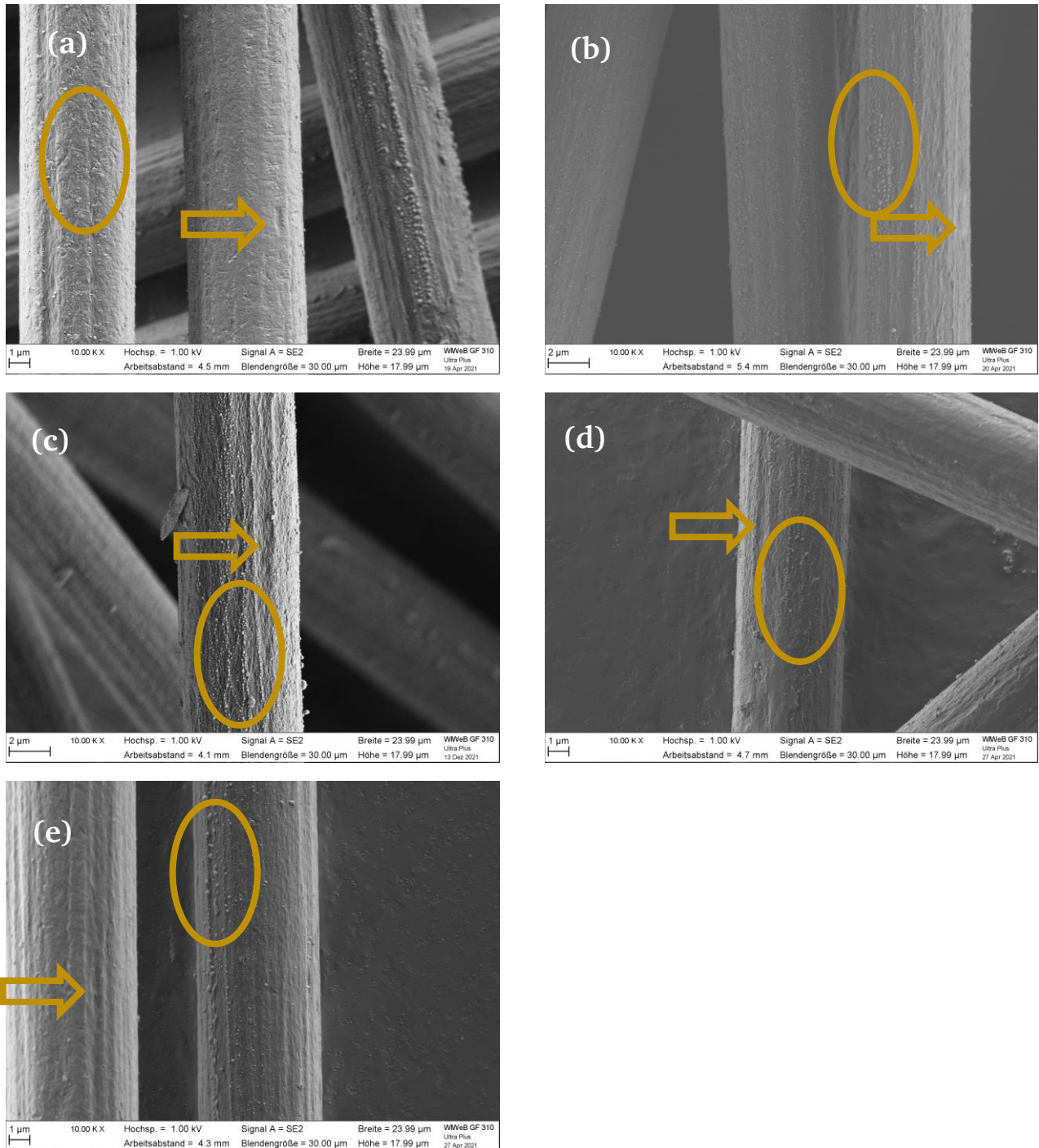


Abbildung 53: REM-Aufnahmen der im Cone Kalorimeter bestrahlten Carbonfasern (1200 s, 60 kW m<sup>-2</sup>). a) PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12b**, b) POOPh-VSil<sub>2</sub> **13b**, c) SCP-VSil **14b**, d) DOPO-VSil **15b**, e) Spiro-VSil<sub>2</sub> **16b**. Beispielhaft werden Faserdefekte mit einem Pfeil und die analysierten Partikel mit einem Kreis markiert.

Folglich unterstützen die Ergebnisse der EDX die ermittelten Faserdurchmesser. Phosphasilazane, die in der kondensierten Phase wirken, wie PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12b** erzeugen Rückstände aus SiO<sub>x</sub>-Spezies auf der



Carbonfaser. Diese resultieren in erhöhten Faserdurchmessern. Bei erhöhtem Phosphorgehalt, sowie einem Verhältnis  $> 1$  von Sauerstoff zu Silicium agglomerieren diese Rückstände stärker und wirken weniger faserschützend. Die Elementverteilung von Sauerstoff folgt bei allen Proben der von Phosphor oder Silicium. Somit beeinflusst die chemische Umgebung am Phosphoratom die Bildung thermo-oxidativer Barrierschichten auf den Carbonfasern. Zur Ermittlung der Unterschiede im Abbauprozess werden Messungen von der Gasphase wie die DIP-MS (Direkteinlass-Massenspektrometrie), sowie weitere Untersuchungen der Rückstände in Form von IR-Spektroskopie durchgeführt.

Tabelle 29: Mittlere elementare Zusammensetzung der Partikel auf den bestrahlten Carbonfasern von Proben mit VSil-Komponenten in mol-%. - = nicht nachgewiesen.

	Kohlenstoff / %	Stickstoff / %	Sauerstoff / %	Silicium / %	Phosphor / %
RTM6 + CF <b>0b</b> <sup>[100]</sup>	95	4	1	-	-
+ PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12b</b>	50	1	31	17	2
+ POOPh-VSi <sub>2</sub> <b>13b</b>	37	1	41	19	2
+ SCP-VSi <b>14b</b>	87	2	8	2	2
+ DOPO-VSi <b>15b</b>	89	2	7	2	2
+ Spiro-VSi <sub>2</sub> <b>16b</b>	41	1	39	17	3

### 7.3.11. IR-Spektroskopie der Rückstände von VSil-Komponenten

Die ATR-FTIR-Spektren (Abbildung 54) der *Char*-Rückstände von Reinharzformulierungen mit VSil-Komponenten nach der Bestrahlung im Cone Kalorimeter weisen charakteristische Banden für C=C- ( $1560\text{ cm}^{-1}$ ), P=O- ( $1200\text{ cm}^{-1}$ ), Si-O- ( $1080\text{ cm}^{-1}$ ) und Si-O-Deformations- ( $450\text{ cm}^{-1}$ ) Schwingungen auf. <sup>[252-255]</sup> Zusätzliche Banden bei  $970\text{ cm}^{-1}$  können beispielsweise Si-N- oder P-O-P-Schwingungen zugeordnet werden. <sup>[206,253]</sup> Banden im Bereich zwischen  $850\text{ cm}^{-1}$  und  $750\text{ cm}^{-1}$  sind nicht eindeutig. Sie werden beispielsweise durch Siliciumcarbid<sup>[256,257]</sup> oder anderen Kohlenstoffstrukturen vom *Char*<sup>[258,259]</sup> ausgelöst.

Zum Vergleich untereinander werden die Daten auf die Intensität des C=C-Signals bei  $1560\text{ cm}^{-1}$  normiert. Die Vibrationen dieses Signals werden dem verkohlten Rückstand der Matrix zugeordnet. Die Interpretation der Bandenintensität ist für ATR-FTIR-Spektren limitiert. Dennoch lassen sich verschiedene Trends erkennen. Für den Rückstand von POOPh-VSi<sub>2</sub> **12a** wird ein erhöhter Anteil von SiO<sub>x</sub>-Spezies nach der Verbrennung ermittelt, da diese Struktur einen erhöhten Siliciumanteil aufweist. Die analoge Substanz PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a** weist den zweithöchsten Anteil im Rückstand auf. Im Vergleich hierzu ist der SiO<sub>x</sub>-Gehalt in den Rückständen von SCP-VSi **14a**, DOPO-VSi **15a** und Spiro-VSi<sub>2</sub> **16a** verringert. Diese Ergebnisse unterstützen die Resultate aus den EDX-Messungen. Proben mit einem geringen Anteil von Si-O-Schwingungen weisen einen geringen Anteil von Silicium in den EDX-Messungen auf.

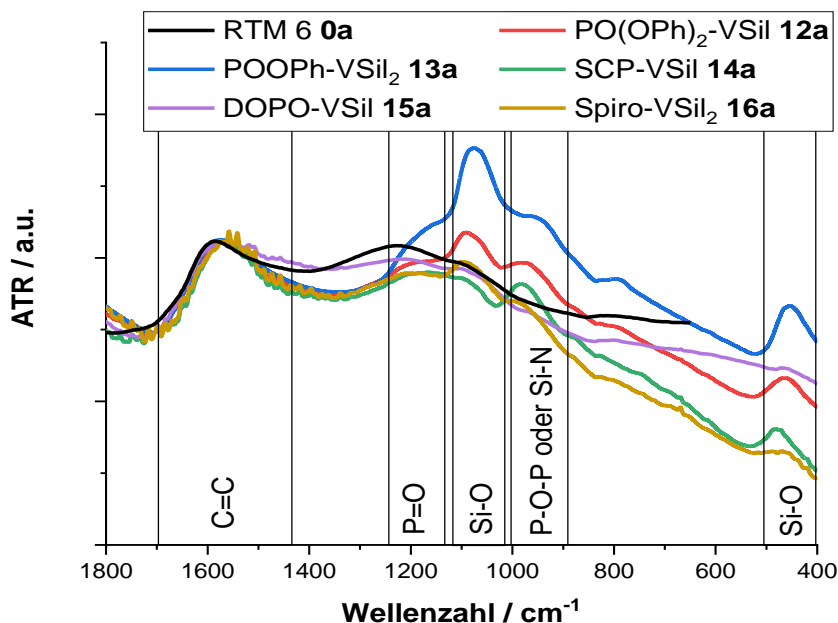


Abbildung 54: ATR-FTIR-Spektren der Rückstände von VSil-Komponenten in RTM 6-Matrix nach der Bestrahlung im Cone Kalorimeter (500 s, 35 kW m<sup>-2</sup>), normiert auf das C=C-Signal (1560 cm<sup>-1</sup>).

### 7.3.12. Massenspektrometrie von VSil-Komponenten

Mittels Direkteinlass-Massenspektrometrie (DIP-MS) werden die Abbauprodukte der Phosphasilazane in der Gasphase analysiert (Abbildung 56, Abbildung 55). Dabei wird als wesentliches Abbauprodukt der Substanzen PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12 und POOPh-VSi 13 Phosphoramidodiphenylester (PO(OPh)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, m/z = 249 u, Fragmentierung: 249, 248, 170, 94, 77 u) detektiert. Für SCP-VSi 14 werden Salicylamid (m/z = 137 u, Fragmentierung: 137, 120, 92 u) und für DOPO-VSi 15 die typischen DOPO-H-Fragmente (m/z = 215 u, Fragmentierung: 215, 168, 47 u) ermittelt. Da diese Struktur nicht in der verwendeten Datenbank hinterlegt ist, erfolgt die Auswertung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[9,260]</sup>

Zusätzlich bildet sich für SCP-VSi 14, DOPO-VSi 15 und Spiro-VSi<sub>2</sub> 16 als Nebenkomponente 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan (TMDVS, m/z = 171 u, Fragmentierung: 171, 159, 143, 117, 59 u). Diese Verbindung ist brennbar und führt somit zu einer niedrigeren Klassifizierung in UL94-Flammtest und einer erhöhten Brennbarkeit im Cone Kalorimeter. Die Bildung von TMDVS führt zu der Schlussfolgerung, dass bei der Erhitzung eine Spaltung der Silazanbindung gefolgt von einer Oxidation der Silaneinheit auftritt. Spaltungsreaktionen mit anschließender Oxidation sind von verschiedenen Silazanen zu Siloxanen literaturbekannt.<sup>[261-264]</sup>

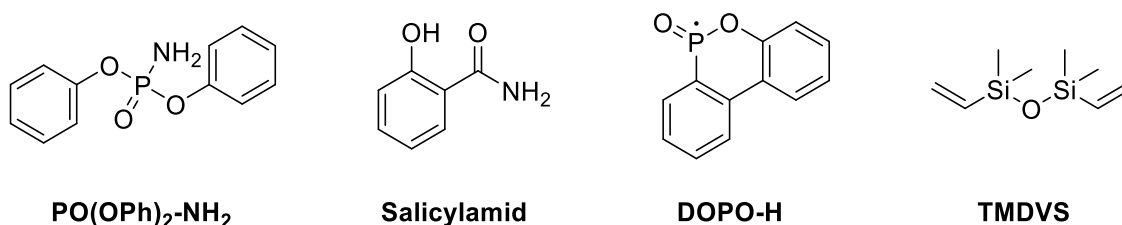


Abbildung 55: Wichtigste Abbauprodukte der VSil-Komponenten 12-16 in der DIP-MS.

Im Vergleich hierzu werden für die Komponenten PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12 und POOPh-VSi<sub>2</sub> 13 weder TMDVS noch andere siliciumhaltigen Strukturen detektiert. Daher ist die Spaltungsreaktion gehindert und die

siliciumhaltigen Strukturen verbleiben im Probenhalter. Folglich wirken diese in einem Brandfall in der kondensierten Phase und bilden einen Teil des Rückstands, wie bereits in EDX- und ATR-IR-Messungen anhand der  $\text{SiO}_x$ -Strukturen gezeigt.

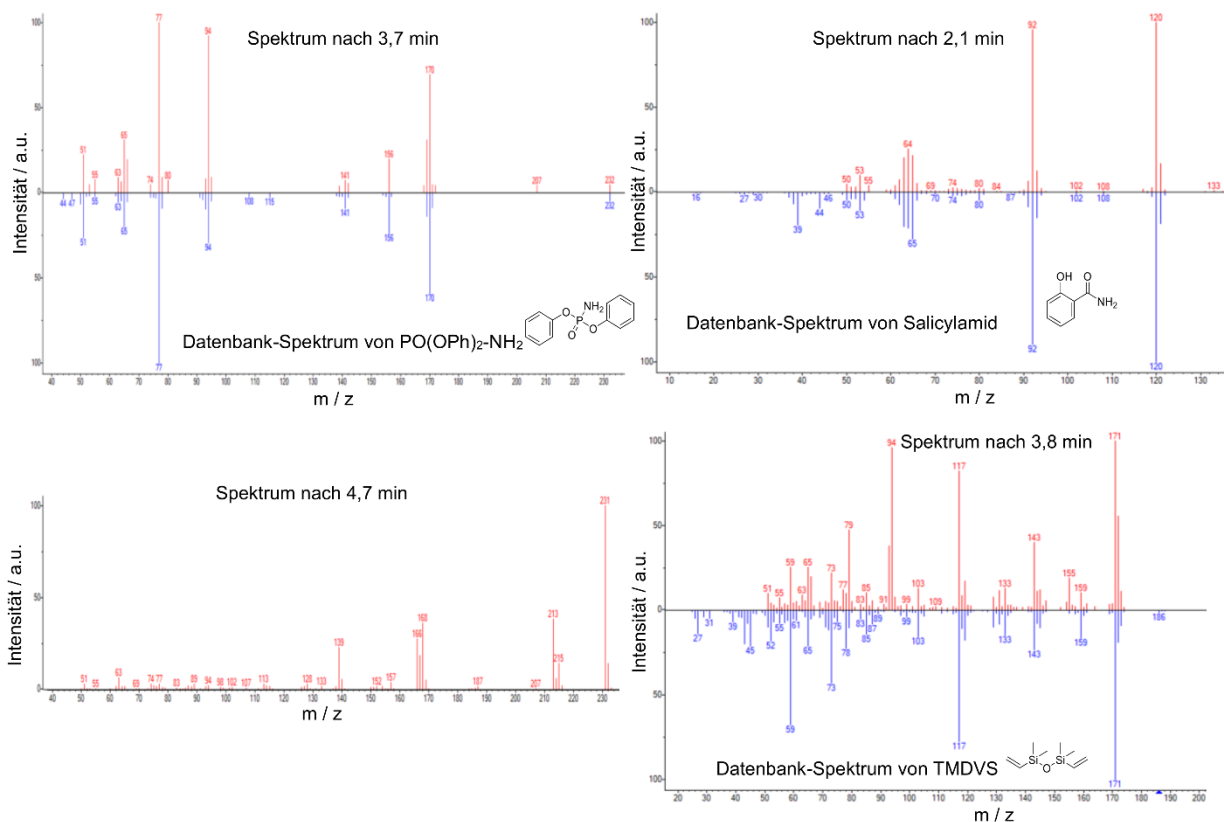


Abbildung 56: Erhaltene DIP MS-Spektren verschiedener Phosphasilazane in Rot mit den Referenzspektren aus einer Datenbank in Blau.

### 7.3.13. Zusammenfassung und Bewertung der Phosphasilazane aus Divinyltetramethyldisilazan als Flammschutzmittel

Phosphasilazane aus Divinyltetramethyldisilazan sind eine neuartige, vielversprechende Klasse an Flammschutzmitteln. In Abhängigkeit der chemischen Umgebung lassen sich unterschiedliche Effekte beobachten. Strukturen mit Ringspannung (SCP-VSil 14, DOPO-VSil 15 und Spiro-VSil<sub>2</sub> 16) induzieren die Spaltung der Silazanbindung, weshalb nach Oxidation TMDVS entsteht. Dieses Molekül ist flüchtig und brennbar. Daraus resultiert ein verringerter Anteil von  $\text{SiO}_x$ -Spezies im Rückstand. Ein siliciumhaltiger Rückstand entsteht in Folge einer Umlagerungsreaktion, die für Strukturen mit freier Rotation am Phosphoratom und ohne Ringspannung bevorzugt ist. Des Weiteren führt TMDVS zu gegensätzlichen Effekten im Falle von DOPO-VSil 15 und von Spiro-VSil<sub>2</sub> 16. Sowohl erhöhte maximale Wärmefreisetzungsraten oder Gesamtwärmefreisetzungen im Cone Kalorimeter als auch eine fehlende Klassifizierung im UL94-Flammtest folgen hieraus.

Die Serie mit SCP-VSil 14 erreicht eine V-0 Klassifizierung und erniedrigte Summenparameter im Cone Kalorimeter. Ein Faktor hierfür ist die Säurefunktionalität der Salicylsäure. Dadurch entsteht im Epoxidharz eine Intumeszenz, welche die brennbaren Gase, wie entstehendes TMDVS, einfängt, eine effektive Barriere ausbildet und somit deren Brand verhindert. Im Faserverbund wirkt eine solche

---

Intumeszenz aufgrund der erhöhten Oberfläche nicht ausreichend, wodurch die für einen effektiven Flammenschutz relevanten Parameter im Cone Kalorimeter nicht gesenkt werden.

Für die beiden Proben PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** und POOPh-VSil<sub>2</sub> **13** liegt keine Ringspannung vor. Die Probe POOPh-VSil<sub>2</sub> **13** erreicht keine UL94-Klassifizierung. Dies lässt sich auf den erhöhten Silazan-Anteil zurückführen. Auf diese Weise wird der Anteil von SiO<sub>x</sub>-Spezies im Rückstand erhöht. Dadurch wird der entstehende *Char* brüchig und es entstehen Risse, durch die neben flammhemmenden Spezies auch brennbares Gas und Wärme ausgetauscht werden können. Im Cone Kalorimeter spiegelt sich dies ebenfalls am Verlauf der Wärmefreisetzungsrate wider, die nach der Entzündung eine Schulter aufweist. Zu diesem Zeitpunkt entsteht der *Char*, der jedoch keine effektive Barriere ausbildet und die Wärmefreisetzungsrate steigt erneut an.

Für PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** hingegen bildet sich eine effektive Barriere aus. Der Anteil von SiO<sub>x</sub>-Spezies ist ebenfalls erhöht, allerdings im vergleichbaren Maße zu den P-O-Strukturen. Diese ermöglichen kovalente Bindungen zwischen den silicium- und kohlenstoffhaltigen Rückständen. Auf diese Weise wird ein flexibler *Char* gebildet, der zu einer V-1 Klassifizierung im Reinharz führt und verschiedene Summenparameter im Cone Kalorimeter erniedrigt. Ebenfalls setzen sich diese Spezies während der Bestrahlung auf den Carbonfasern derartig in Unebenheiten ab, dass die Faserdurchmesser nur wenig verringert werden. Sämtliche Phosphasilazane führen zu weniger stark abgebauten Fasern. Die Faserdurchmesser sind im Mittel mit 6,5 μm für PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12b** am höchsten. Somit erfüllt diese Struktur die geforderten Ansprüche an Flamm- und Faserschutz.

Die Phosphasilazane beeinflussen ebenfalls die thermo-mechanischen Eigenschaften der Prüfkörper. So werden die Glasübergangstemperaturen um bis zu 50 °C und ebenfalls die interlaminae Scherkraft um über 25% erniedrigt. Daher müssen die Formulierungen weiter angepasst werden. Polymere üben im Vergleich zu Monomeren einen geringeren Einfluss auf die genannten Parameter aus. Dabei wird sich zu Nutze gemacht, dass kleine Moleküle zu Fehlstellen in der Matrix führen und somit die thermo-mechanischen Eigenschaften negativ beeinflussen. Aus diesem Grund wird ein Ansatz verfolgt, diese Eigenschaften mittels Polymerisation von PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** zu verbessern. Ein weiterer Ansatz, mit welchem weniger Fehlstellen gebildet und somit die thermo-mechanischen Eigenschaften weniger beeinflusst werden, ist eine Quervernetzung zwischen Epoxidmatrix und Flammenschutzmittel. <sup>[265,266]</sup>

### 7.3.14. Einfluss der chemischen Umgebung am Siliciumatom auf die Eigenschaften der Formulierung in RTM 6

Nicht nur die chemische Umgebung am Phosphoratom, sondern auch am Siliciumatom beeinflussen die Eigenschaften der Formulierung. Dementsprechend unterscheiden sich die Resultate der Formulierungen von PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7** und PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12**. Aus IR-Messungen der ausgehärteten Proben ergibt sich, dass die Vinylgruppe nach der Härtung weiterhin vorliegt.

Die Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> ist für PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7a** mit 195 °C (Tabelle 30) rund 30 °C höher als für PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a**. Aufgrund der Vinyleinheit wird die Quervernetzung der Matrix gehindert, wodurch die Energiebarriere für einen Glasübergang herabgesetzt wird. Dieser Effekt konkurriert mit der erhöhten Hydrophobie der Vinyleinheit, weswegen die Wasseraufnahme durch die Substitution von einer Methylgruppe durch eine Vinyleinheit nicht signifikant beeinflusst wird.

Tabelle 30: Vergleich der Glasübergangstemperatur und Wasseraufnahme von PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7a** und PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a**.

	T <sub>g</sub> / °C	Wasseraufnahme / %
RTM 6 <b>0a</b>	215	2,2 ± 0,2
+ PO(OPh) <sub>2</sub> -MeSil <b>7a</b>	195	3,9 ± 0,3
+ PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12a</b>	162	3,3 ± 0,1

Im direkten Vergleich der thermischen Eigenschaften weist PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a** eine niedrigere Stabilität in der Matrix auf (Tabelle 11 (7.2.3 Thermische Beständigkeit der MeSil-Komponenten in RTM 6), Tabelle 20 (Thermische Beständigkeit der VSil-Komponenten in RTM 6)). So ist beispielsweise die Temperatur T<sub>99%</sub> für diese Struktur mit 184 °C unter Stickstoffatmosphäre um rund 50 °C erniedrigt. Eine solche Beziehung ist für analoge Silane und Siloxane bereits bekannt. [235,236] Des Weiteren tritt bei PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a** nur ein Abbauschritt in der TGA unter Stickstoff auf, wohingegen für PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7a** ein zweiter Abbauschritt auftritt. Dieser wird auf den Abbau des Phosphasilazans zurückgeführt. Somit wirkt PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7a** teilweise erst nach der Matrixdegradation und kann nicht das gesamte Flammschutzpotential ausnutzen. Im Gegensatz hierzu bewirkt die Vinylgruppe in PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a** einen beschleunigten Abbau, sodass dieses Molekül bereits vor der Matrixdegradation wirkt.

Daraus resultiert der Unterschied im UL94-Flammtest. Während PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7a** keine Klassifizierung erreicht, wird für PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a** eine V-1 Klassifizierung erzielt. Im Cone Kalorimeter spiegelt sich dieser Unterschied ebenfalls wider. Zwar sind für beide Phosphasilazane wichtige Summenparameter, wie die maximale Wärmefreisetzungsrate oder die Gesamtwärmefreisetzungsrate verringert, jedoch sind diese Werte für PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a** stärker erniedrigt (Tabelle 13 (7.2.6 Brandeigenschaften der MeSil-Komponenten in CFK), Tabelle 22 (Brandeigenschaften der VSil-Komponenten in RTM 6)).

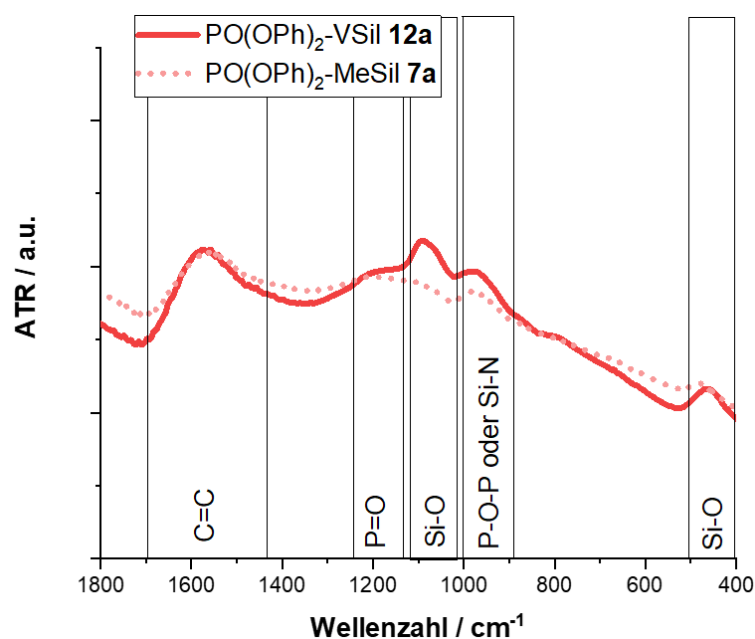


Abbildung 57: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren der Rückstände von PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a** und PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7a** nach der Bestrahlung im Cone Kalorimeter (500 s, 35 kW m<sup>-2</sup>), normiert auf das C=C-Signal (1560 cm<sup>-1</sup>).

Diese Differenzen werden ebenfalls in den ATR-FTIR-Messungen der Cone Rückstände sichtbar (Abbildung 57). Das Signal der P=O-Schwingung bei rund  $1200\text{ cm}^{-1}$  ist vergleichbar zwischen beiden Proben, da die chemische Umgebung am Phosphoratom identisch ist. Allerdings wird ein geringerer Anteil von Si-O- und P-O-P- oder Si-N-Schwingungen für  $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-MeSil 7a}$  detektiert. Somit tritt die Umlagerungsreaktion zu  $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-NH}_2$  und den SiO-, beziehungsweise SiN-Spezies durch den Abbau der Vineinheit vermehrt auf. Diese Beobachtung lässt sich nicht mittels DIP-MS verifizieren, da für beide Spezies gebildetes  $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-NH}_2$  detektiert wird (Abbildung 58).

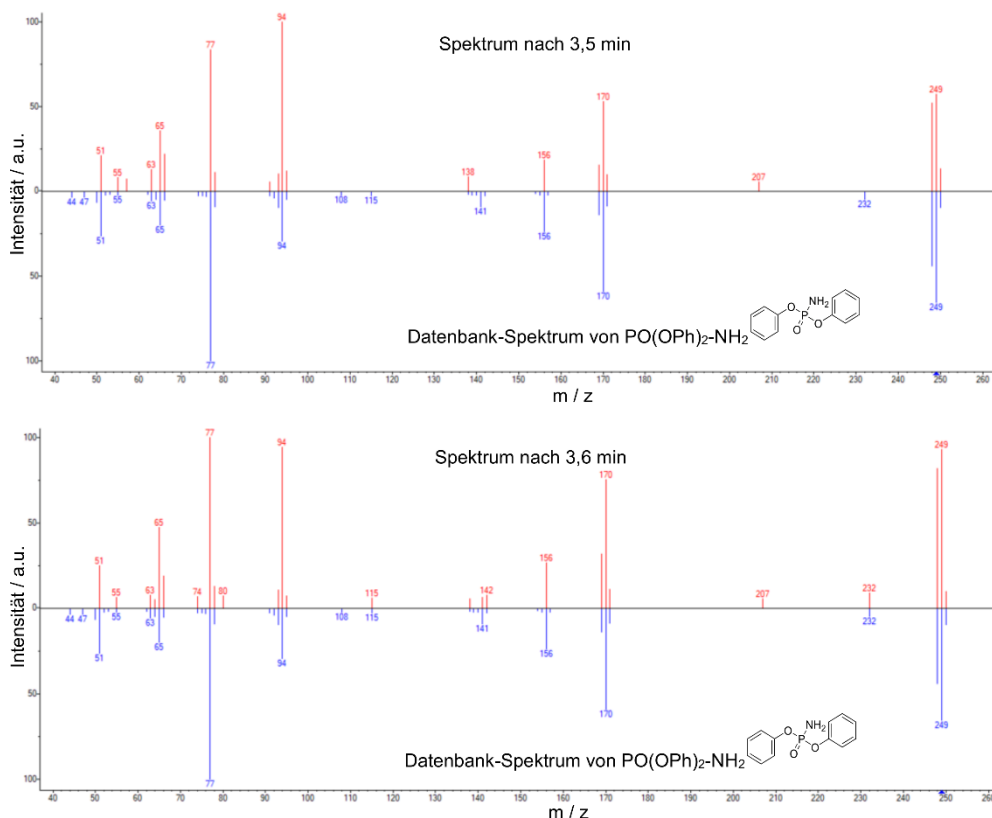


Abbildung 58: Vergleich der DIP-MS-Spektren von  $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-VSil 12a}$  (oben) und  $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-MeSil 7a}$  (unten) in Rot mit dem Spektrum von  $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-NH}_2$  in Blau aus einer Datenbank.

Im Faserverbund treten keine signifikanten Unterschiede im Cone Kalorimeter oder in EDX-Aufnahmen der Rückstände auf. Die Faserdurchmesser sind im Mittel für  $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-VSil 12b}$  mit  $6,5\ \mu\text{m}$  (Tabelle 25 (7.3.8 Brandeigenschaften der VSil-Komponenten in CFK-Formulierungen)) vergleichbar mit  $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-MeSil 7b}$  (Tabelle 14 (7.2.6 Brandeigenschaften der MeSil-Komponenten in CFK)). Die minimalen Faserdurchmesser sind mit  $5,8\ \mu\text{m}$  für  $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-VSil 12b}$  signifikant erhöht. Dies wird durch die Unterschiede im Rückstand unterstützt, die durch die frühere Degradation der Vineinheit initiiert werden. Dadurch werden die Schichten bei  $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-VSil 12b}$  im Gegensatz zu  $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-MeSil 7b}$  auf der gesamten Carbonfaser ausgebildet. Aus diesen Gründen werden die weiteren Untersuchungen anhand der Phosphavinylsilazane fortgeführt.

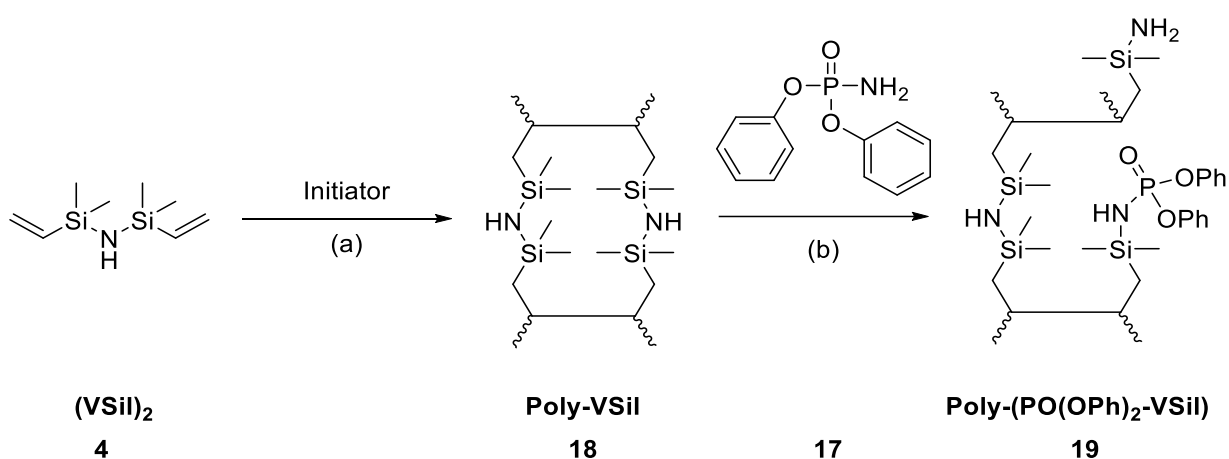
#### 7.4. Einfluss der Kettenlänge von Phosphasilazanen

Da die Phosphasilazane einen positiven Einfluss auf Flamm- und Faserschutz zeigen, jedoch verschiedene Materialeigenschaften, wie interlaminae Scherfestigkeit und Glasübergangstemperatur

negativ beeinflussen, sind weitere Modifikationen für einen Einsatz in RTM 6 notwendig. Ein Ansatz hierfür betrifft makromolekulare Flammschutzmittel, da diese aufgrund eines geringeren weichmachenden Effektes die Glasübergangstemperatur weniger stark beeinflussen. Ebenso kann die Glasübergangstemperatur über vernetzende Flammschutzmittel eingestellt werden. Durch die effektive Vernetzung mit der Matrix entstehen bei der Härtung weniger Fehlstellen, weshalb die Glasübergangstemperatur steigt. Gleiches gilt für die interlaminare Scherfestigkeit.

### 7.4.1. Polymere (Phospha-)Silazane

Im weiteren Verlauf wird der Ansatz verfolgt, ein polymerisiertes Phosphasilazan herzustellen, das über primäre Amingruppen reaktiv in das Netzwerk des Epoxidharzes eingebaut wird. Hierfür wird das Vinylsilazan (VSil)<sub>2</sub> **4** zunächst mit einem Initiator radikalisch zu Poly-VSil **18** polymerisiert (Schema 12, a). Dieses wird anschließend in einer polymeranalogen Reaktion mit dem Phosphoramidat **17** zu Poly-(PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil) **19** umgesetzt (b).



Schema 12: Schematische Syntheseroute von Poly-(PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil) **19** ausgehend von 1,3-Divinyltetramethyldisilazan **4**,  
 a: Polymerisation, b: polymeranalogue Umsetzung.

Dabei können in Schritt (a) für Poly-VSil **18** lineare, cyclische und quervernetzte Derivate entstehen. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen resultiert eine breite Molmassenverteilung (Abbildung 59) mit mittlerer Molmasse  $M_n$  von rund 2800 g mol<sup>-1</sup> und einer Dispersität  $\mathcal{D}$  von 6,3. Dies entspricht etwa 15 Wiederholungseinheiten. In Relation zur Absolutmethode der Kryoskopie in der Literatur <sup>[267]</sup> ergibt ein verwendeter linearer Polystyrolstandard in der GPC für diese Struktur vergleichbare Ergebnisse.

Bei der polymeranalogen Umsetzung von Poly-VSil **18** zu Poly-(PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil) **19** werden diese Strukturen teilweise gespalten, wodurch eine erniedrigte Molmasse erwartet wird. Jedoch fällt aus der Reaktionslösung ein unlöslicher Feststoff aus. Dieser lässt sich nicht mittels GPC analysieren, sodass der Rückstand in der flüssigen Phase untersucht wird. Bei diesem werden keine Molmassen größer 1000 g mol<sup>-1</sup> detektiert (Abbildung 59). Die mittlere Molmasse  $M_n$  beträgt 880 g mol<sup>-1</sup> (2 Wiederholungseinheiten) bei einer Dispersität  $\mathcal{D}$  von 1,5. Sämtliche größeren Bestandteile sind unlöslich.

Die erhaltenen unlöslichen Anteile, welche sich auf hochvernetzte Verbindungen zurückführen lassen, sind nicht mit RTM 6 verarbeitbar, da diese in der Matrix ebenfalls unlöslich sind. Des Weiteren setzt

sich während der Härtung der löslichen Anteile von Poly-VSi18 eine spröde Schicht ab (Abbildung 60). Somit ist dieses ebenso nicht komplett löslich im Epoxidharzsystem RTM 6. Dennoch verbleibt in der restlichen Platte ein signifikanter Anteil mit Einfluss auf die thermo-mechanischen Eigenschaften, sowie den Flamm- und Faserschutz.

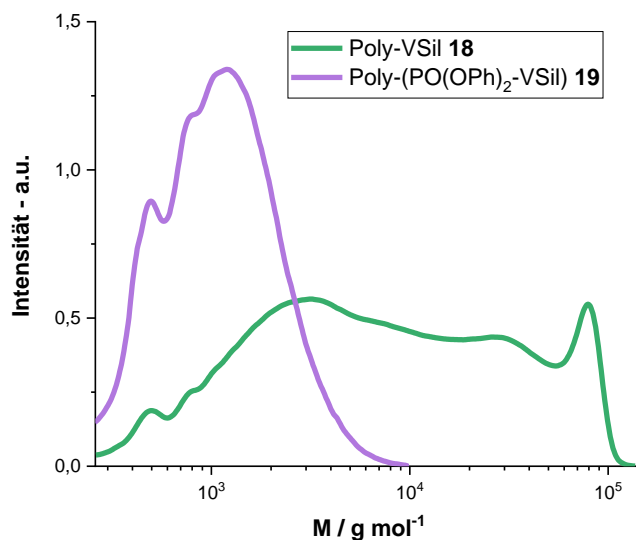


Abbildung 59: Molmassenverteilung von Poly-VSi18 und Poly-(PO(OPh)<sub>2</sub>-VSi19) aus dem Brechungsindex gegen einen linearen Polystyrolstandard.



Abbildung 60: Gehärtete Platte aus RTM 6 und Poly-VSi18a. Im oberen Bereich ist eine helle Schicht abgesetzt.

#### 7.4.2. Wasseraufnahme und Glasübergangstemperatur der Poly-(Phospha-)Silazane

Die strukturellen Unterschiede zwischen PO(OPh)<sub>2</sub>-VSi12 und Poly-(PO(OPh)<sub>2</sub>-VSi19) ergeben drei Hauptmerkmale: Kettenlänge, primäre Aminogruppen und Disilazane im Backbone. Um den Einfluss der einzelnen Unterschiede zu bestimmen, werden die Strukturen PO(OPh)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>17 und Poly-VSi18 herangezogen (Abbildung 61).



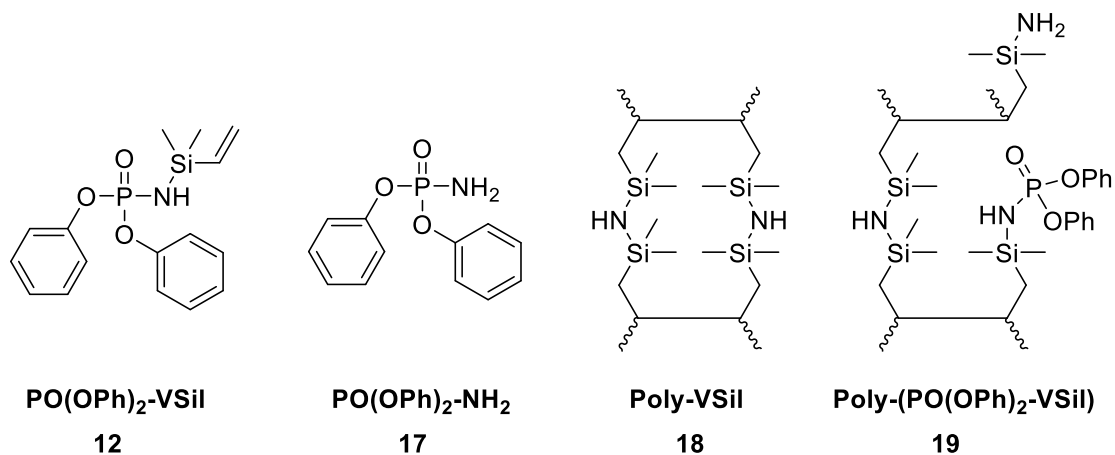


Abbildung 61: Untersuchte Strukturen von PO(OPh)<sub>2</sub>-VSi **12**, PO(OPh)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> **17**, Poly-VSi **18** und Poly-(PO(OPh)<sub>2</sub>-VSi) **19**.

Die Wasseraufnahme nach 14 d bei 80 °C erhöht sich von 2% durch die (Phospha-)Silazane leicht auf 3-4% (Tabelle 31). Diese Erhöhung ist für PO(OPh)<sub>2</sub>-VSi **12a** und Poly-VSi **18a** im Rahmen der Chargenschwankung von reinem RTM 6 **0a**.<sup>[29]</sup> Dabei weisen die Strukturen mit primären Aminogruppen im Vergleich zu sekundären Aminogruppen höhere Wasseraufnahmen auf, sodass PO(OPh)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> **17a** zu einer Wasseraufnahme von 4,2%, beziehungsweise Poly-(PO(OPh)<sub>2</sub>-VSi) **19a** zu 3,8% führt.

Tabelle 31: Mittels DSC ermittelte Glasübergangstemperaturen, sowie Wasseraufnahme der in RTM 6 eingearbeiteten monomeren und polymeren (Phospha-)Silazan-Komponenten.

	T <sub>g</sub> / °C	Wasseraufnahme / %
RTM 6 <b>0a</b>	215	2,2 ± 0,2
+ PO(OPh) <sub>2</sub> -VSi <b>12a</b>	162	3,3 ± 0,1
+ PO(OPh) <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> <b>17a</b>	206	4,2 ± 0,5
+ Poly-VSi <b>18a</b>	161	3,4 ± 0,0
+ Poly-(PO(OPh) <sub>2</sub> -VSi) <b>19a</b>	214	3,8 ± 0,8

Der Einfluss auf die Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> ist vergleichbar zur Wasseraufnahme. Während die Strukturen mit sekundären Aminogruppen PO(OPh)<sub>2</sub>-VSi **12a** und Poly-VSi **18a** in Glasübergangstemperaturen von 162°C, beziehungsweise 161 °C resultieren, wird diese für Poly-(PO(OPh)<sub>2</sub>-VSi) **19a** mit 214 °C nicht beeinflusst und entspricht etwa reinem RTM 6 **0a**. Dies lässt sich auf die primären Aminogruppen zurückführen, die mit der Epoxidharzmatrix während der Härtung reagieren können. Jene Beobachtung lässt sich in exothermen Peaks in einer dynamischen DSC-Messung erkennen. Dabei tritt bei reinem PO(OPh)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> **17** und Poly-(PO(OPh)<sub>2</sub>-VSi) **19** ein Schmelzen in Form eines endothermen Signals in der DSC bei rund 150 °C auf (Abbildung 62). Dieses Signal bildet sich in einer stöchiometrischen Mischung mit der Epoxidkomponente TGMDA nicht aus. Stattdessen findet ein endothermer Prozess zwischen 80 °C und 140 °C statt, der auf ein Schmelzen von TGMDA oder eine Lösung darin hinweist. Zusätzlich tritt ab 150 °C ein exothermer Prozess auf, der einer Härtung zugeordnet werden kann. Diese Härtung findet bei den analogen Strukturen mit sekundären

Aminogruppen nicht statt. Die Ergebnisse wurden mit Hilfe von  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestätigt. Dabei ist eine Verschiebung der Protonen am Oxiranring bei  $\delta = 3,41$  ppm zu erkennen (Abbildung 63). Dies wird durch eine Ringöffnung und somit eine quervernetzende Reaktion erzeugt.

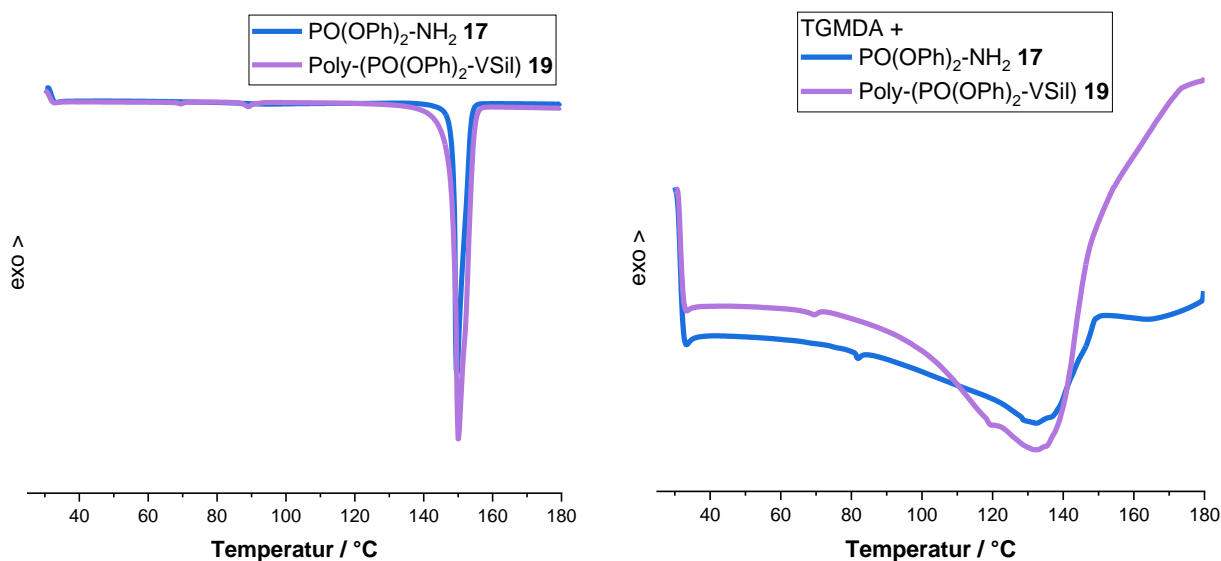


Abbildung 62: Vergleich der DSC-Thermogramme der Strukturen mit primären Aminogruppen (links), sowie in Mischung mit Epoxidharz TGMDA (rechts).

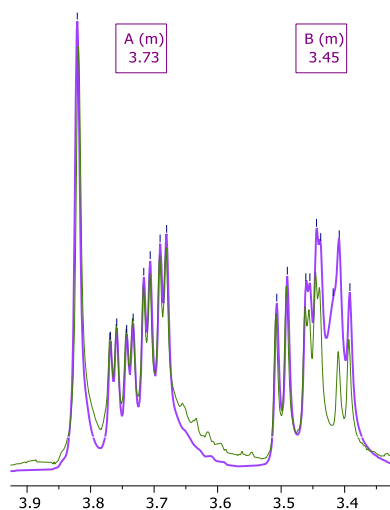


Abbildung 63: Vergleich von  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von TGMDA+Poly-(PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil) **19** vor der Härtung (lila) und danach (grün). Die Abnahme der Intensität bei  $\delta = 3,41$  ppm beschreibt eine Reaktion am Oxiranring.

### 7.4.3. TGA der (Phospha-)Silazane und ihrer Formulierungen in RTM 6

Die Verarbeitbarkeit der Substanzen in Stickstoffatmosphäre kann durch ihre Polymerisation erhöht werden. So weist Poly-VSil **18** mit einer Temperatur  $T_{99\%}$  von  $125\text{ °C}$  (Tabelle 32) eine deutliche Erhöhung im Vergleich zum Monomer (VSil)<sub>2</sub> **4** mit  $62\text{ °C}$  auf, das ab dieser Temperatur siedet (Tabelle 3 (7.1.1 Thermische Eigenschaften der Silazane und deren Formulierungen)). Die thermische Beständigkeit ist im Vergleich zu PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** für Poly-(PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil) **19** ebenfalls gestiegen. Während die Temperatur mit 99% Rückstand um rund  $50\text{ °C}$  erhöht wird, wird die Temperatur mit 95%

Rückstand um 25 °C erhöht. Der Rückstand ist etwa identisch geblieben. Im direkten Vergleich zwischen PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** mit PO(OPh)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> **17** wird der Einfluss der VSil-Gruppe auf die thermische Beständigkeit deutlich. Im Amidat werden die Temperaturen mit 99%, beziehungsweise 95% Rückstand um 30 °C - 80 °C erhöht. Der Verlauf der TGA von den monomeren Strukturen ist durch ein oder zwei Abbauschritte über einen engen Temperaturbereich von knapp 200 °C gekennzeichnet, wohingegen die polymeren Strukturen einen Abbauschritt über einen weiten Temperaturbereich von etwa 400 °C aufweisen (Abbildung 64).

Tabelle 32: Übersicht der TGA-Ergebnisse verschiedener monomerer und polymerer (Phospha-) Silazane.

	Stickstoff			Synthetische Luft		
	T <sub>99%</sub> / °C	T <sub>95%</sub> / °C	m(800 °C) / %	T <sub>99%</sub> / °C	T <sub>95%</sub> / °C	m(800 °C) / %
PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b>	103	188	11	142	210	11
PO(OPh) <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> <b>17</b>	185	219	15	185	215	13
Poly-VSil <b>18</b>	125	180	1	136	192	21
Poly-(PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil) <b>19</b>	156	213	9	147	201	11

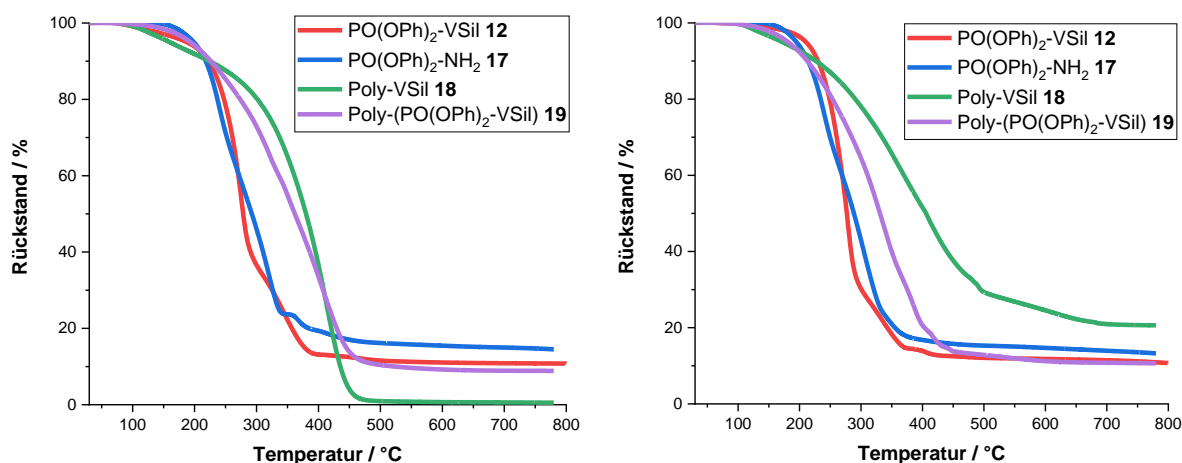


Abbildung 64: TGA-Kurven verschiedener monomerer und polymerer (Phospha-) Silazane in Stickstoff (links) und in synthetischer Luft (rechts).

Ähnliche Resultate treten in synthetischer Luft auf. Während die Monomere in einem engen Temperaturbereich abgebaut werden, tritt der Abbau bei polymeren Strukturen weiterhin bei erhöhten Temperaturen auf (Abbildung 64). Während sich das Abbauverhalten bei PO(OPh)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> **17** im Vergleich zur Stickstoffatmosphäre nicht signifikant ändert, steigen bei den anderen Strukturen sowohl die Temperaturen mit 99% und 95% Rückstand, sowie der Rückstand bei 800 °C. Dies folgt aus der oxidativen Umgebung. Folglich wird die VSil-Gruppe oxidiert, wodurch die Massenabnahme zu höheren Temperaturen verschoben wird. Diese Verschiebung im Vergleich zur Stickstoffatmosphäre beträgt zwischen 10 °C und 40 °C. Der Rückstand bei 800 °C wird für Poly-VSil **18** von 1% auf 21% erhöht.

Werden diese Substanzen in RTM 6 eingearbeitet, verändert sich der grundlegende Abbauprozess der Matrix mit einem Abbauschritt in Stickstoff und zwei Abbauschritten in synthetischer Luft nicht (Abbildung 65). Diese Abbauschritte treten ebenfalls auf.

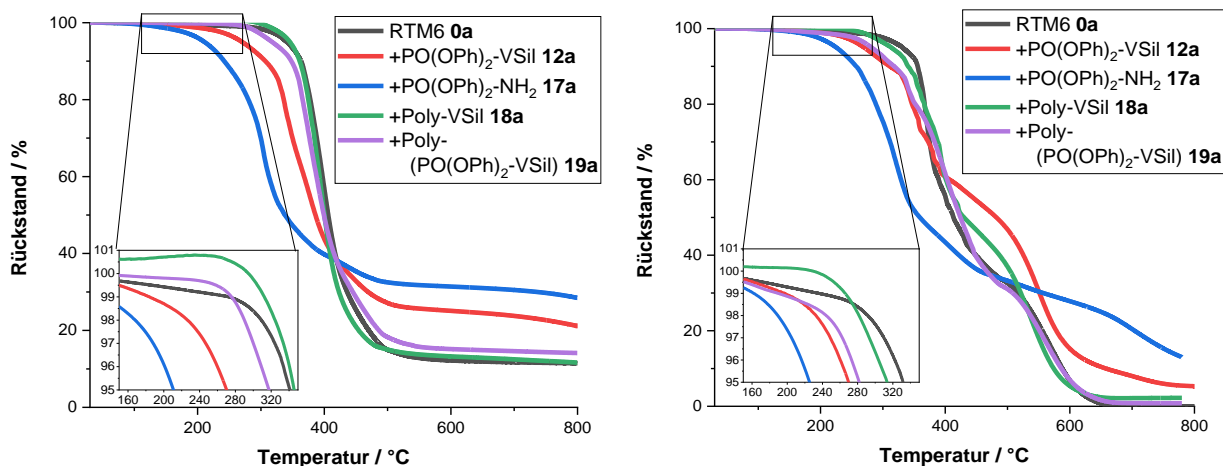


Abbildung 65: Vergleich der aufgenommenen TGA-Kurven von monomeren und polymeren (Phospha-)Silazanen in RTM 6 in Stickstoff (links) und in synthetischer Luft (rechts).

Ebenso wie PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12a verringert PO(OPh)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> 17a die Temperaturen mit 99% und 95% Rückstand im Vergleich zur reinen RTM 6-Matrix 0a in Stickstoffatmosphäre (Tabelle 33). Somit wirken beide Stoffe vor dem Zersetzen der Matrix. Dies resultiert in erhöhten Rückständen von über 20%. Der Wendepunkt des Abbaus ist ebenfalls mit 338 °C, beziehungsweise 303 °C erniedrigt. Somit verlangsamt sich der Abbau bereits bei niedrigeren Temperaturen. Diese Resultate deuten auf eine mögliche Wirkung im Brandfall in der kondensierten Phase hin.

Die polymeren Strukturen Poly-VSil 18a und Poly-(PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil) 19a führen hingegen zu erhöhten Abbauparametern von über 300 °C im Falle der Temperatur mit 95% Rückstand (Tabelle 33). Ebenso steigt die Temperatur am Wendepunkt leicht um bis zu 10 °C. Somit verzögern diese Strukturen den Abbau, hinterlassen jedoch nur einen leicht erhöhten Rückstand von bis zu 14%. Da der Anteil von Poly-(PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil) 19a jedoch aufgrund der Unverträglichkeit mit der Matrix verringert ist, ist dieser Wert nur indikativ zu bewerten.

Tabelle 33: Übersicht der TGA-Ergebnisse unter Stickstoff verschiedener Formulierungen von monomeren und polymeren (Phospha-)Silazanen.

Stickstoff	T <sub>99%</sub> / °C	T <sub>95%</sub> / °C	m(800 °C) / %	T <sub>WP,1</sub> / °C
RTM 6 0a	265	341	10	379
+ PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil 12a	184	270	21	338
+ PO(OPh) <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> 17a	135	211	28	303
+ Poly-VSil 18a	312	346	12	385
+ Poly-(PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil) 19a	276	318	14	389

Die Ergebnisse der TGA in synthetischer Luft zeigen die gleiche Tendenz (Tabelle 34). PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12a und PO(OPh)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> 17a beschleunigen den Abbau, sodass dieser bereits unter 200 °C eintritt. Somit können flammhemmende Wirkungen bereits vor der Zersetzung der Matrix einsetzen. Gleichzeitig wird der Rückstand bei 800 °C auf bis zu 13% und der Rückstand zwischen den Abbauschritten auf bis zu 54% erhöht. Während durch PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12a die Temperaturen der beiden

Wendepunkte der Abbauschritte erniedrigt werden, also die Bildung und Abbau von *Char* verlangsamt werden, wird der Wendepunkt des *Charabbaus* für PO(OPh)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> **17a** erst bei 724 °C erreicht. Somit wird der *Char* erst bei höheren Temperaturen abgebaut, woraus der erhöhte Rückstand resultiert.

Tabelle 34: Übersicht der TGA-Ergebnisse in synthetischer Luft verschiedener in RTM 6 eingearbeiteter Formulierungen von monomeren und polymeren (Phospha-) Silazanen.

Synthetische Luft	T <sub>99%</sub> / °C	T <sub>95%</sub> / °C	m(800 °C) / %	T <sub>WP,1</sub> / °C	T <sub>WP,2</sub> / °C	m <sub>wp</sub> / %	T <sub>wp</sub> / °C
RTM 6 <b>0a</b>	229	331	0	369	572	33	492
+ PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12a</b>	197	270	5	358	547	54	453
+ PO(OPh) <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> <b>17a</b>	182	245	13	337	724	38	502
+ Poly-VSil <b>18a</b>	286	333	2	402	556	45	474
+ Poly-(PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil) <b>19a</b>	209	302	1	413	584	34	513

Poly-VSil **18a** verzögert den Abbau der Matrix bezogen auf die Temperatur mit 99% Rückstand auf 286 °C. Der Wendepunkt des Abbauschrittes, welcher der *Charbildung* zugeordnet wird, ist mit 402 °C erhöht. Entsprechend ist ebenfalls der Rückstand am Wendepunkt zwischen den Abbauschritten mit 45% erhöht. Dennoch tritt der *Charabbau* nahezu komplett auf, wodurch lediglich ein Rückstand von 2% bei 800 °C verbleibt. Somit werden weder flammhemmende noch faserschützende Eigenschaften für diese Struktur erwartet. Ähnliches gilt für Poly-(PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil) **19a**, das eine erhöhte Temperatur am ersten Wendepunkt aufweist. Jedoch wird aufgrund des geringen Anteils in der Matrix ein geringer Rückstand von 1% bei 800 °C erhalten.

#### 7.4.4. Flamm- und Faserschutz durch polymere (Phospha-) Silazane

Im UL94-Flammtest erreicht PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a** eine V-1 Klassifizierung, während PO(OPh)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> **17a** zu einer V-0 Klassifizierung und die polymeren Strukturen zu keiner Klassifizierung führen (Tabelle 35). Dies korreliert unter anderem mit dem für den Flammenschutz relevanten Phosphorgehalt, der für PO(OPh)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> **17a** mit 12,4% am höchsten ist. Die polymeren Strukturen Poly-VSil **18a** weisen keinen (0%) oder im Fall von Poly-(PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil) **19a** einen geringen Anteil (1,4%) an Phosphor und Flammenschutzmittel auf.

Der Verlauf der Wärmefreisetzungsrate (HRR) der Reinharzprobe mit PO(OPh)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> **17a** im Cone Kalorimeter bei 35 kW m<sup>-2</sup> ähnelt dem Verlauf von PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a** (Abbildung 66). Nach einem vorgelagerten Maximum mit Minimum bei etwa 100 s steigt die HRR-Kurve weiter an. Dabei wird im Vergleich zu PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a** eine erhöhte maximale Wärmefreisetzungsrate (pHRR) von 1125 kW m<sup>-2</sup> erreicht (Tabelle 36). Diese ist im Vergleich zur reinen Matrix um 16% verringert. Daraus resultiert eine Gesamtwärmefreisetzung (THR) von 94 MJ m<sup>-2</sup>, die somit ebenfalls im Vergleich zu PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a** erhöht ist. Dass dennoch eine höhere Klassifizierung im UL94-Flammtest erreicht wird, resultiert aus der verzögerten Entzündungszeit (TTI) von 66 s, sowie einer erhöhten Gesamtbranddauer. Daraus folgt für das Maximum der mittleren Rate freigesetzter Wärme (MARHE) ein erniedrigter Wert von 344 kW m<sup>-2</sup>. Während die Gesamtrauchfreisetzung (TSR) etwa gleich ist wie

für PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a**, ist der Rückstand (m<sub>R</sub>) zwar mit 17% geringer, jedoch weiterhin deutlich vergrößert im Vergleich zur Reinharzmatrix.

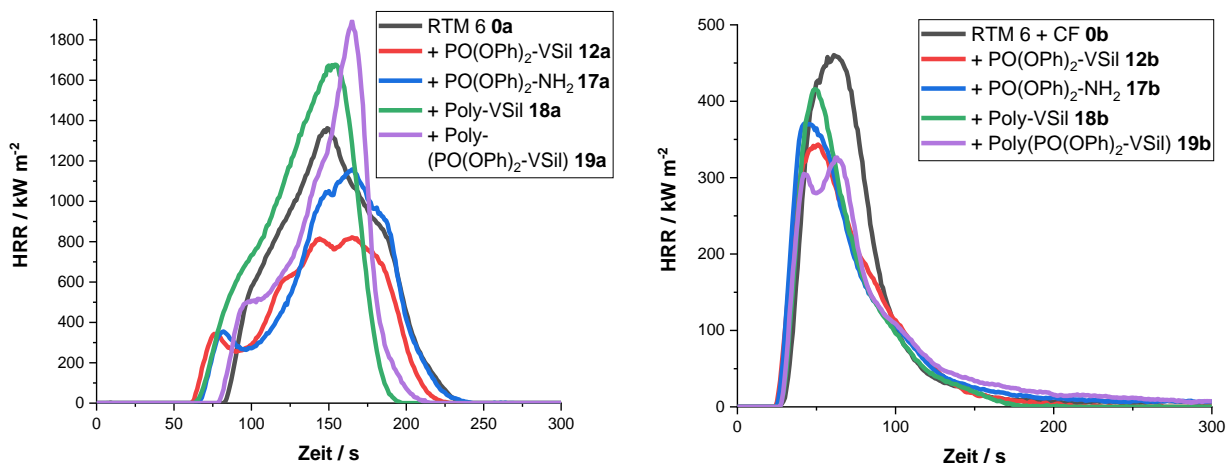


Abbildung 66: Wärmefreisetzungsrate (HRR) verschiedener monomerer und polymerer (Phospha-)Silazan-Komponenten in RTM 6 gegen die Zeit aus dem Cone Kalorimeter. Links: Reinharzproben 500 s bei 35 kW m<sup>-2</sup> bestrahlt, rechts: CFK-Proben mindestens 300 s lang bei 60 kW m<sup>-2</sup> bestrahlt.

Poly-VSil **18a** enthält keinerlei phosphorhaltige Gruppen. Weiterhin ist das Edukt (VSil)<sub>2</sub> **4** brennbar. Somit wird die Erwartung erfüllt, dass der Verlauf der HRR dem eines Brandbeschleunigers entspricht (Abbildung 66). Die TTI und die Verlöschungszeit (TTB) sind auf 62 s, sowie 200 s verringert, wohingegen die pHRR auf 1694 kW m<sup>-2</sup> erhöht wird (Tabelle 36). Die THR und MARHE sind ebenfalls leicht erhöht und es verbleibt kein Rückstand.

Tabelle 35: UL94-Klassifizierung verschiedener monomerer und polymerer (Phospha-)Silazan-Strukturen.

	UL94-Klassifizierung
RTM 6 <b>0a</b>	n.b.
+ PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12a</b>	V-1
+ PO(OPh) <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> <b>17a</b>	V-0
+ Poly-VSil <b>18a</b>	n.b.
+ Poly-(PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil) <b>19a</b>	n.b.

Für Poly-(PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil) **19a** liegen die Ergebnisse zwischen dem Monomer PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a** und dem Edukt Poly-VSil **18a**. So ist die Verlöschungszeit mit 217 s zwischen diesen Proben. Nach der Entzündung tritt eine Verringerung des Anstiegs der HRR-Kurve auf (Abbildung 66). Allerdings wird kein Minimum erreicht. Stattdessen steigt die Kurve weiter bis zum Maximum von 1703 kW m<sup>-2</sup> an. Die Gesamtwärmefreisetzung und Gesamtrauchfreisetzung sind nicht signifikant verändert im Vergleich zum Reinharz RTM 6 **0a**. Es verbleibt ein Rückstand mit 5%. Die Daten unterstützen die fehlende Klassifizierung im UL94-Flammtest.

Diese Resultate können mittels Rückstandsanalyse unterstützt werden. Im REM wird der Rückstand nach der Bestrahlung bei 35 kW m<sup>-2</sup> im Cone Kalorimeter untersucht. Dabei weisen Risse und Löcher auf einen unzureichenden Flammenschutz hin. Darüber können entflammbare Gase und entstehende Reaktionswärme transportiert werden.

Tabelle 36: Summenparameter der monomerer und polymerer (Phospha-)Silazane in RTM 6-Matrix im Cone Kalorimeter als unverstärkte (500 s bei 35 kW m<sup>-2</sup>) und als carbonfaserverstärkte Proben (300-1200 s bei 60 kW m<sup>-2</sup>) bestrahlt.

	TTI / s	TTB / s	pHRR / kW m <sup>-2</sup>	THR X <sup>-1</sup> / MJ m <sup>-2</sup>	MARHE / kW m <sup>-2</sup>	TSR X <sup>-1</sup> / m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup>	THR ML <sup>-1</sup> / kW m <sup>-2</sup> g <sup>-1</sup>	m <sub>R</sub> / %	X
RTM 6 <b>0a</b>	79 ± 9	228 ± 28	1340 ± 142	102 ± 5	473 ± 38	9170 ± 220	1,9	0 ± 0	1
+ PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12a</b>	60 ± 1	238 ± 11	855 ± 58	77 ± 2	418 ± 95	5340 ± 520	1,8	24 ± 3	1
+ PO(OPh) <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> <b>17a</b>	66 ± 2	275 ± 41	1125 ± 120	94 ± 2	344 ± 27	5690 ± 760	2,3	17 ± 3	1
+ Poly-VSil <b>18a</b>	62 ± 8	200 ± 20	1694 ± 171	109 ± 3	594 ± 103	8900 ± 320	2,0	0 ± 2	1
+ Poly-(PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil) <b>19a</b>	68 ± 10	217 ± 17	1703 ± 282	99 ± 4	571 ± 90	8880 ± 300	1,8	5 ± 1	1
RTM 6 + CF <b>0b</b>	34 ± 4	193 ± 42	451 ± 26	69 ± 4	410 ± 60	2490 ± 250	1,9	46 ± 11	0,35
+ PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12b</b>	24 ± 1	259 ± 41	393 ± 43	68 ± 19	469 ± 70	2860 ± 820	1,5	53 ± 11	0,30
+ PO(OPh) <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> <b>17b</b>	28 ± 3	258 ± 36	365 ± 40	71 ± 15	420 ± 33	3160 ± 950	1,7	49 ± 13	0,29
+ Poly-VSil <b>18b</b>	28 ± 4	212 ± 21	411 ± 43	70 ± 6	437 ± 49	3140 ± 320	1,7	45 ± 15	0,27
+ Poly-(PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil) <b>19b</b>	29 ± 4	237 ± 26	349 ± 20	71 ± 12	384 ± 40	3040 ± 250	1,9	47 ± 9	0,34

In den REM-Aufnahmen treten für die beiden Proben mit einer UL94-Klassifizierung PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a** und PO(OPh)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> **17a** keine Löcher auf (Abbildung 67). Der Rückstand enthält einen hohen Flächeninhalt mit einigen Fragmenten darauf. Dennoch ist die Oberfläche durchgehend. Für Poly-VSil **18a** wird ein spröder Rückstand erhalten, in dem einige Risse erkennbar sind. Daher wird keine UL94-Klassifizierung erreicht. Für Poly-(PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil) **19a** ist die Oberfläche hauptsächlich durchgehend. Sie ist jedoch glatter als bei den anderen Proben und enthält runde Unregelmäßigkeiten. Darin treten vermehrt Löcher auf, welche die fehlende Klassifizierung im UL94-Flammtest unterstützen.

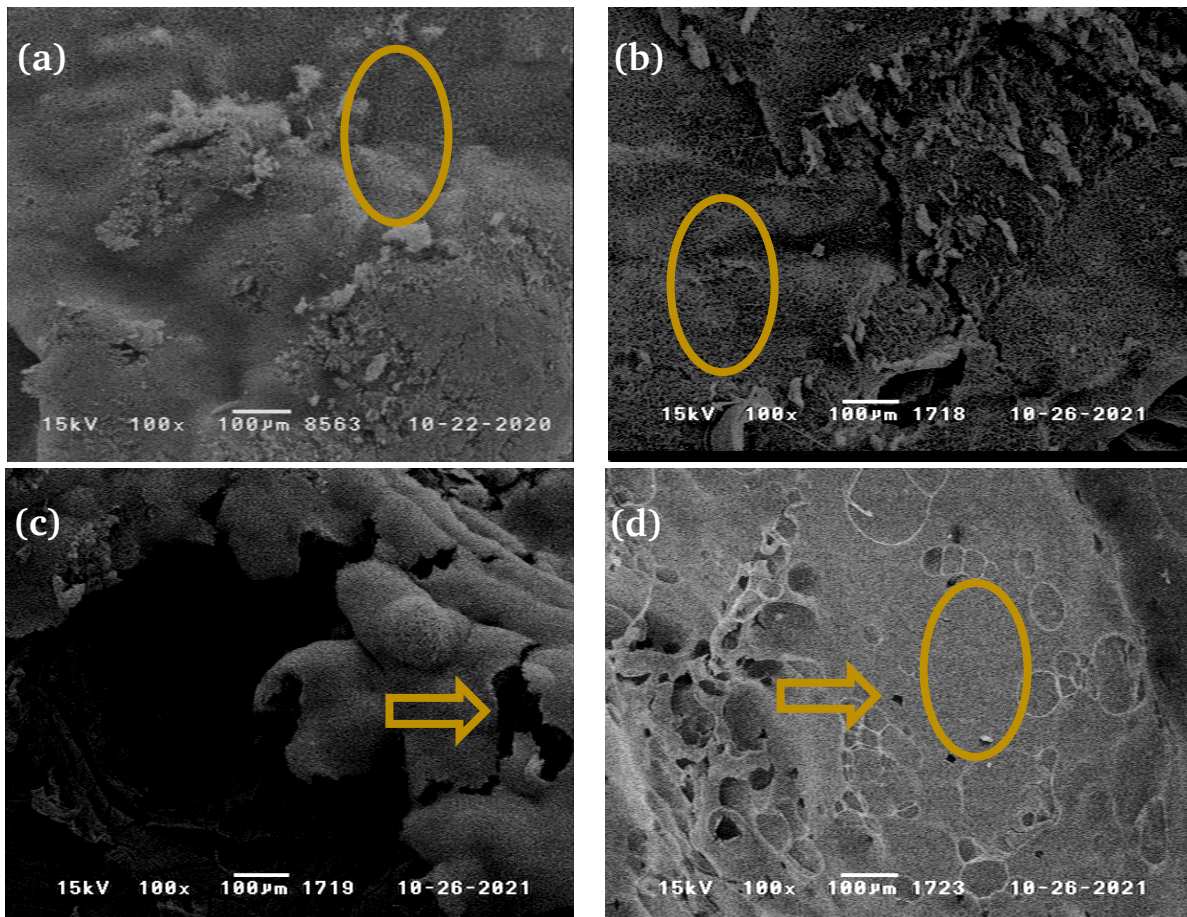


Abbildung 67: REM-Aufnahmen der Rückstände aus der Cone Kalorimetrie (500 s bei 35 kW m<sup>-2</sup> bestrahlt).

a) PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a**, b) PO(OPh)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> **17a**, c) Poly-VSil **18a**, d) Poly-(PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil) **19a**. Durchgängige Oberflächen werden mit Kreisen markiert, Löcher und Risse mit Pfeilen.

Werden diese (Phospha-) Silazane in carbonfaserverstärktem RTM 6 eingearbeitet, sind die Resultate im Cone Kalorimeter bei 60 kW m<sup>-2</sup> weniger differenziert (Tabelle 36). Dies folgt aus der unterschiedlichen Verarbeitung. Durch die zusätzlichen Carbonlagen kann sich beispielsweise Poly-(PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil) **19a** nicht absetzen.

Im Vergleich zur Referenzprobe aus reinem carbonfaserverstärktem RTM 6 **0b** sind die Entzündungszeit, die Gesamtwärme- und Gesamtrauchfreisetzung, jeweils auf den Matrixgehalt (X) bezogen, sowie die MARHE und der Rückstand nicht signifikant verändert. Für Poly-VSil **18a** sind ebenfalls die Verlöschungszeit und die pHRR nicht signifikant verändert. Folglich lassen sich keine Aussagen in Bezug auf flammhemmende Effekte treffen. Für die anderen Proben sind die Wärmefreisetzungsraten jeweils erniedrigt. Da gleichzeitig die Verlöschungszeiten auf rund 250 s erhöht sind, resultiert daraus die konstante THR X<sup>-1</sup>. Die pHRR ist für Poly-(PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil) **19a** mit 349 kW m<sup>-2</sup> am niedrigsten. Es ist zu



erkennen, dass sich im Verlauf der Kurve zwei Maxima ausbilden, wohingegen die anderen Proben lediglich ein Maximum aufweisen (Abbildung 66).

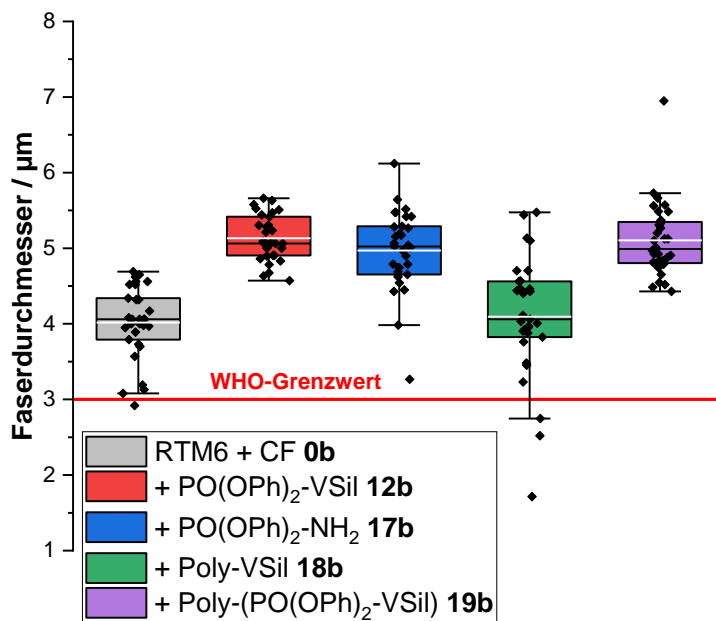


Abbildung 68: Vergleich der Faserdurchmesser der CFK mit monomeren und polymeren (Phospha-)Silazan-Komponenten nach 1200 s Bestrahlung bei 60 kW m<sup>-2</sup> im Cone Kalorimeter. Weiße Linie: mittlerer Durchmesser, farbige Box: Werte zwischen ersten und dritten Quartil, Linie in der Box: Median, Antennen: Standardabweichung.

Tabelle 37: Resultierende Faserdurchmesser verschiedener monomerer und polymerer (Phospha-)Silazan-Strukturen nach Bestrahlung im Cone Kalorimeter (1200 s, 60 kW m<sup>-2</sup>).

	mittlerer	minimaler
	Faserdurchmesser / μm	
RTM 6 + CF <b>0b</b>	4,0 ± 0,5	2,9
+ PO(OPh) <sub>2</sub> -VSi <b>12b</b>	5,1 ± 0,3	4,6
+ PO(OPh) <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> <b>17b</b>	5,0 ± 0,5	3,3
+ Poly-VSi <b>18b</b>	4,1 ± 0,8	1,7
+ Poly-(PO(OPh) <sub>2</sub> -VSi) <b>19b</b>	5,1 ± 0,5	4,4

Im Vergleich weisen alle Proben einen mittleren Faserdurchmesser oberhalb des WHO-Grenzwertes von 3 μm nach der Bestrahlung auf (Tabelle 37). In der Verteilung (Abbildung 68) der einzelnen Durchmesser unterscheiden sich die Proben jedoch signifikant. Während PO(OPh)<sub>2</sub>-VSi **12b** eine enge Verteilung und einen hohen minimalen Faserdurchmesser von 4,6 μm aufweist, tritt für PO(OPh)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> **17b** eine breitere Verteilung mit einem minimalen Faserdurchmesser von 3,3 μm und somit knapp oberhalb des Grenzwertes auf. Für Poly-VSi **18b** ist die Verteilung noch breiter, da der minimale Faserdurchmesser lediglich 1,7 μm beträgt. Im direkten Vergleich zwischen dem Monomer PO(OPh)<sub>2</sub>-VSi **12b** und dem Polymer Poly-(PO(OPh)<sub>2</sub>-VSi) **19b** sind minimaler und mittlerer Faserdurchmesser nahezu identisch.

In diesen Daten lässt sich erkennen, dass lediglich die Kombination aus Phosphor- und Silazan-Gruppe zu den erwünschten erhöhten Faserdurchmessern führen. Dabei werden durch die brandbeschleunigenden Eigenschaften von Poly-VSil **18b** die Fasern stärker abgebaut. Im Vergleich hierzu reicht im Falle des Poly-(PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil) **19b** bereits eine geringe Konzentration der Phosphorgruppen aus, um den Faserabbau zu verlangsamen.

#### 7.4.5. Bewertung polymerer (Phospha-) Silazane als Flamm- und Faserschutzmittel

Über den Vergleich der Strukturen PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12**, PO(OPh)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> **17**, Poly-VSil **18** und Poly-(PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil) **19** lassen sich einige Erkenntnisse zusammenfassen. Dabei sind die Aussagen zu Poly-(PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil) **19** aufgrund der geringen Verarbeitbarkeit indikativ. So vernetzen primäre im Gegensatz zu sekundären Aminogruppen mit der Epoxidmatrix quer und erhöhen somit die Glasübergangstemperatur. Die primären Aminogruppen vergrößern jedoch ebenfalls die Wasseraufnahme.

Wie erwartet wirkt die Silazangruppe brandbeschleunigend, wohingegen eine erhöhte Phosphorkonzentration zu besseren Flammseigenschaften führt. Diese bewirken jedoch nicht per se eine Verbesserung des Faserschutzes. Erst eine Kombination aus Phosphor- und Silazaneinheiten resultiert in einem effektiven Faserschutz. Hierfür ist bereits eine geringe Konzentration an Phosphor ausreichend.

### 7.5. Einfluss des Flammenschutzmittelanteils auf die Brandeigenschaften

Der Wirkungsmechanismus der Phosphasilazane wird durch Variation der Konzentration genauer untersucht. Hierfür wird PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** ausgewählt, da dieses Flammenschutzmittel im UL94-Flammtest eine V-1-Klassifizierung erreicht. Dabei wird eine Veränderung der Klassifizierung mit der Konzentrationsvariation erwartet.

#### 7.5.1. Konzentrationseinfluss auf die thermischen Eigenschaften

Die Konzentration des verarbeiteten Flammenschutzmittels wird in 5%-wt. Schritten variiert. Hierzu wird PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil mit 5%-wt. **12c**, 10%-wt. **12a** und 15%-wt. **12e** bezogen auf die Gesamtmasse in RTM 6 formuliert (Tabelle 38).

Tabelle 38: Übersicht der TGA-Ergebnisse in Stickstoff, Glasübergangstemperaturen in der DSC, sowie Wasseraufnahme verschiedener Konzentrationen von PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** in einer RTM 6-Matrix.

TGA in Stickstoff	T <sub>99%</sub> / °C	T <sub>95%</sub> / °C	m(800 °C) / %	T <sub>WP</sub> / °C	T <sub>g</sub> / °C	Wasseraufnahme / %
RTM 6 <b>0a</b>	265	341	10	379	215	2,2 ± 0,2
+ 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12c</b>	252	296	18	369	189	2,9 ± 0,2
+ 10% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12a</b>	184	270	21	338	162	3,3 ± 0,1
+ 15% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12e</b>	243	293	22	330	160	4,0 ± 0,0

Die Glasübergangstemperatur von 189 °C und die Wasseraufnahme mit 2,9% liegen für 5% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12c** zwischen den Daten von der RTM 6-Matrix **0a** ohne Flammenschutzmittel und einer Formulierung mit 10% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a**. Somit werden wie erwartet bei geringerer Flammenschutzmittelkonzentration beide Eigenschaften weniger stark beeinflusst. Diese Tendenz lässt sich nicht für eine Konzentration von 15% Flammenschutzmittel **12e** fortführen. Der Glasübergang wird im Vergleich zu 10% **12a** in keinem signifikanten Maße beeinflusst. Die Wasseraufnahme hingegen wird auf 4,0% erhöht.

Während der Rückstand (m(800 °C)) in der TGA unter Stickstoff (Tabelle 38, Abbildung 69) bei 5% Phosphasilazan **12c** mit 18% zwischen den Werten von 10% **12a** (21% Rückstand) und reiner Matrix **0a** (10% Rückstand) liegt, ist keine signifikante Erhöhung für 15% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12e** zu erkennen. Die Temperaturen mit 99%, beziehungsweise 95% Rückstand (T<sub>99%</sub>, T<sub>95%</sub>) sind für 15% Phosphasilazan **12e** um 3 °C bis 9 °C niedriger als für die Formulierung mit 5% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12c**. Daraus resultiert ein beschleunigter Abbau des Flammenschutzmittels. Im Vergleich zu 10% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a** sind diese Werte jedoch deutlich erhöht. Die Temperatur der höchsten Abbaurrate (T<sub>WP</sub>) sinkt mit steigendem Gehalt an Phosphasilazan.

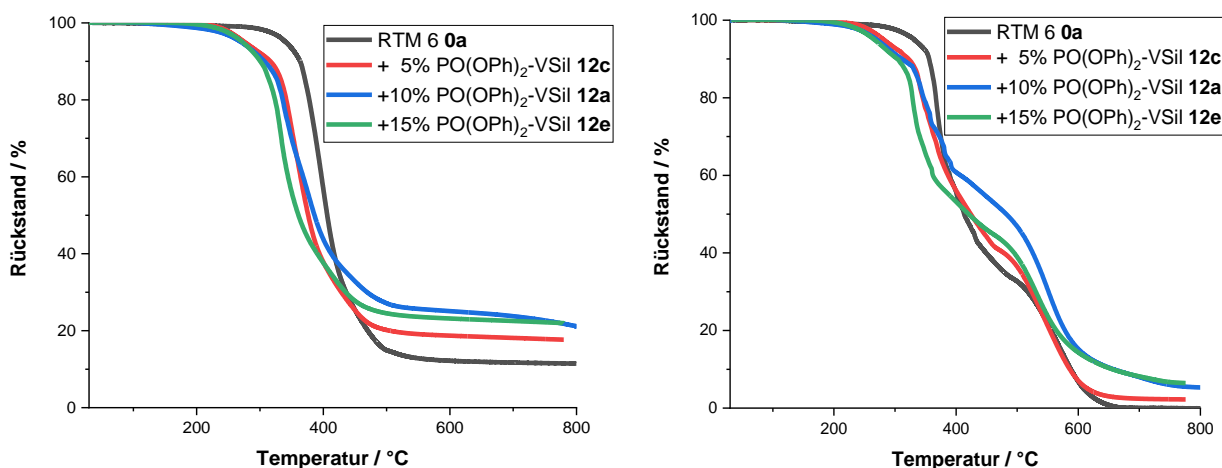


Abbildung 69: TGA-Kurven verschiedener Konzentrationen von PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** in RTM 6 in Stickstoff (links) und in synthetischer Luft (rechts).

Tabelle 39: Übersicht der TGA-Ergebnisse in synthetischer Luft verschiedener Konzentrationen von PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** in einer RTM 6-Matrix.

Synthetische Luft	T <sub>99%</sub> / °C	T <sub>95%</sub> / °C	m(800 °C) / %	T <sub>WP,1</sub> / °C	T <sub>WP,2</sub> / °C	m <sub>WP</sub> / %	T <sub>WP</sub> / °C
RTM 6 <b>0a</b>	229	331	0	369	572	33	492
+ 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12c</b>	254	302	2	359	562	41	490
+ 10% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12a</b>	197	270	5	358	547	54	453
+ 15% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12e</b>	253	286	6	349	556	57	399

In der TGA in synthetischer Luft zeichnen sich die gleichen Tendenzen ab (Abbildung 69, Tabelle 39). Während sich die Rückstände (m(800 °C), m<sub>WP</sub>) von 10% **12a** zu 15% Phosphasilazan **12e** nicht signifikant erhöhen, sind die Temperaturen, welche den ersten Abbauschritt und somit den Abbau der Matrix<sup>[52,53]</sup> beschreiben (T<sub>99%</sub>, T<sub>95%</sub>), für 10% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a** am niedrigsten. Dieser Einfluss kann

auf die Wirkung des Flammenschutzmittels, das vor und gemeinsam mit der Matrix abgebaut wird, zurückgeführt werden. Lediglich die Temperatur der höchsten Abbaurrate ist mit 349 °C für 15% Phosphasilazan **12e** niedriger. Die Temperatur der höchsten Abbaurrate am zweiten Abbauschritt ( $T_{WP,2}$ ) ist mit 547 °C hingegen wenig verringert. Dieser zweite Schritt kann dem Abbau des Chars zugeordnet werden. <sup>[52,53]</sup> Ein geringer Einfluss auf diese Temperatur in Kombination mit dem erhöhten Rückstand bei 800 °C kann als Hinweis auf eine Wirkung in der kondensierten Phase gewertet werden.

### 7.5.2. Konzentrationseinfluss von Flammenschutzmitteln auf die Brandeigenschaften

Die Brandeigenschaften der unverstärkten und carbonfaserverstärkten Proben mit 5%-wt. **12c** und **12d**, 10%-wt. **12a** und **12b**, sowie 15%-wt. PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12e** und **12f** werden im Cone Kalorimeter und anhand des UL94-Flammtests untersucht. So weist lediglich die Formulierung **12a** mit 10% eine V-1-Klassifizierung im UL94-Flammtest auf (Tabelle 40). Einzelne Proben mit 15% Phosphasilazan **12e** können ebenfalls die Grenzwerte für eine V-1-Klassifizierung einhalten. Da jedoch mehrere Proben nicht bestehen, wird keine Klassifizierung erreicht. Die Probe mit geringstem Anteil von 5% erreicht keine Klassifizierung. Somit genügt diese Konzentration nicht für eine ausreichende flammhemmende Wirkung. Dem liegt zugrunde, dass das Verhalten von phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln nicht linear mit ihrer Konzentration zusammenhängt. <sup>[158–160]</sup>

Tabelle 40: UL94-Bewertungen der Reinharzformulierungen mit verschiedenen Konzentrationen von PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12**.

	UL94-Klassifizierung
RTM 6 <b>0a</b>	n.b.
+ 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12c</b>	n.b.
+ 10% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12a</b>	V-1
+ 15% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12e</b>	n.b.

Anhand der Daten aus dem Cone Kalorimeter (Abbildung 70, Tabelle 42) können diese Erkenntnisse vertieft werden. Mit steigendem Anteil des Phosphasilazans sinkt die Entzündungszeit, weswegen eine Flammenausbreitung im UL94-Flammtest erleichtert wird. Dem wirkt eine *Charbildung* entgegen, welche mit einem lokalen Maximum in der HRR-Kurve erkennbar ist. Während bei 5% **12c** lediglich ein Abflachen der Kurve auftritt, können bei 10% **12a** und 15% **12e** lokale Maxima und Minima detektiert werden. Die freiwerdende Wärme am Minimum ist für beide Proben identisch. Somit kann an dieser Stelle kein Vorteil durch eine erhöhte Konzentration des Flammenschutzmittels erwiesen werden. Im weiteren Verlauf zeigen sich für 10% Phosphasilazan **12a** weitere Maxima, wohingegen für 15% **12e** lediglich ein weiteres (globales) Maximum auftritt. Dieses liegt mit 960 kW m<sup>-2</sup> rund 100 kW m<sup>-2</sup> oberhalb der Probe mit 10% Phosphasilazan **12a**. Dies deutet auf Bildung einer stabileren *Charschicht* hin, die bei 15% **12e** nicht auftritt oder zumindest nicht so effektiv wirkt. In Bezug auf weitere Parameter wirkt die Spezies mit 15% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12e** verstärkt flammhemmend. So ist der Rückstand auf 28% erhöht und MARHE, sowie THR auf 311 kW m<sup>-2</sup> und 68 MJ m<sup>-2</sup> erniedrigt. Gemeinsam mit der erhöhten TSR auf 8900 m<sup>2</sup> m<sup>-2</sup> deuten diese Ergebnisse auf die bereits erwähnte Konkurrenz zweier Effekte hin.

Die Phosphat-Spezies führt zu einer flammhemmenden Wirkung mit erhöhter *Charbildung* und erniedrigter Gesamtwärmefreisetzung. Die Silazan-Spezies hingegen beschleunigt den Brandprozess mit erniedrigten Zeiten bis zur Entflammung und Verlöschung, sowie erhöhter Rauchproduktion und erhöhtem Maximum der Wärmefreisetzungsrate.

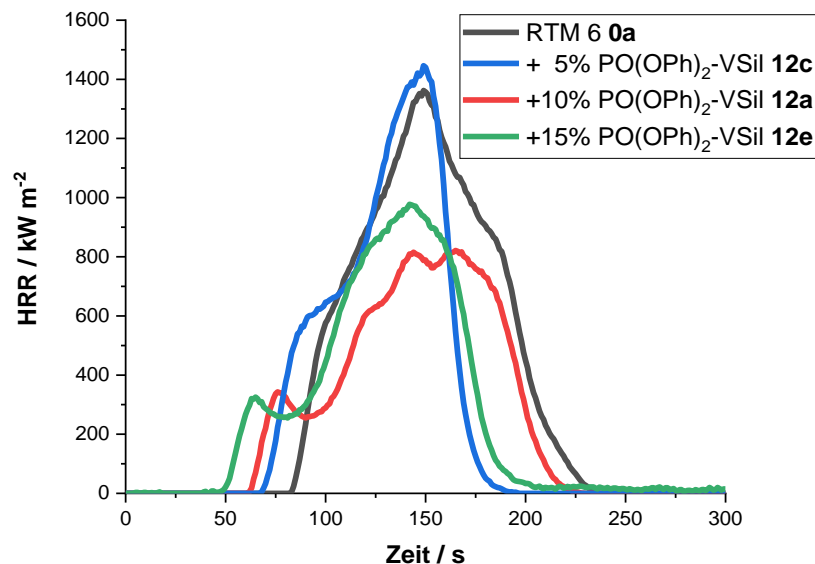


Abbildung 70: Ausschnitt der Abhängigkeit der Wärmefreisetzungsrates gegen die Zeit unter Konzentrationsvariation für Phosphasilazan PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12, unverstärkte Proben für 500 s bei 35 kW m<sup>2</sup> bestrahlt.

Bei der Probe mit 5% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12c ist die pHRR mit 1500 kW m<sup>-2</sup> nahezu verdoppelt im Vergleich zu 10% 12a (860 kW m<sup>-2</sup>), wodurch sie auch höher als für das Reinharz RTM 6 0a ist. Dies unterstützt die Erkenntnis, dass die Silazan-Spezies brandfördernd ist und die Konzentration der phosphorhaltigen Gruppen bei 5% 12c unzureichend für eine Wirkung in der kondensierten Phase ist. Darauf deuten ebenfalls die anderen Summenparameter, wie TTB, TSR oder MARHE hin. Die Steigerung der THR ML<sup>-1</sup> auf 2,1 kW m<sup>-2</sup> g<sup>-1</sup> weist außerdem auf keinen Effekt in der Gasphase hin. Der Rückstand beträgt mit 7% deutlich weniger als die Vergleichsprobe mit 10% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12a.

### 7.5.3. Beurteilung der Rückstände aus dem Cone Kalorimeter

Die Aufnahmen aus der Rasterelektronenmikroskopie (REM) unterstützen diese Ergebnisse (Abbildung 71). So schützt eine durchgängige, flexible Schicht vor Wärme- und Gasaustausch im Brandfall. In der Probe von 5% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12d sind Löcher und Risse erkennbar, weshalb diese Schutzschicht nicht ausreichend ausgebildet wird. Folglich genügt diese Konzentration hierzu nicht aus. Die Proben mit 10% 12a, beziehungsweise 15% 12e weisen hingegen keine großen Löcher auf. Allerdings sind deren Oberflächen unregelmäßig und größere Fragmente sind zu erkennen. Solche werden weiterhin auf einen Materialtransport aus tieferliegenden Schichten während des Brandes geschlossen. Somit folgt kein effektiver Flammenschutz in der kondensierten Phase über den gesamten Brandprozess hinweg. Dies korreliert mit der Klassifizierung von V-1, beziehungsweise den fehlenden Klassifizierungen im UL94-Flammtest.

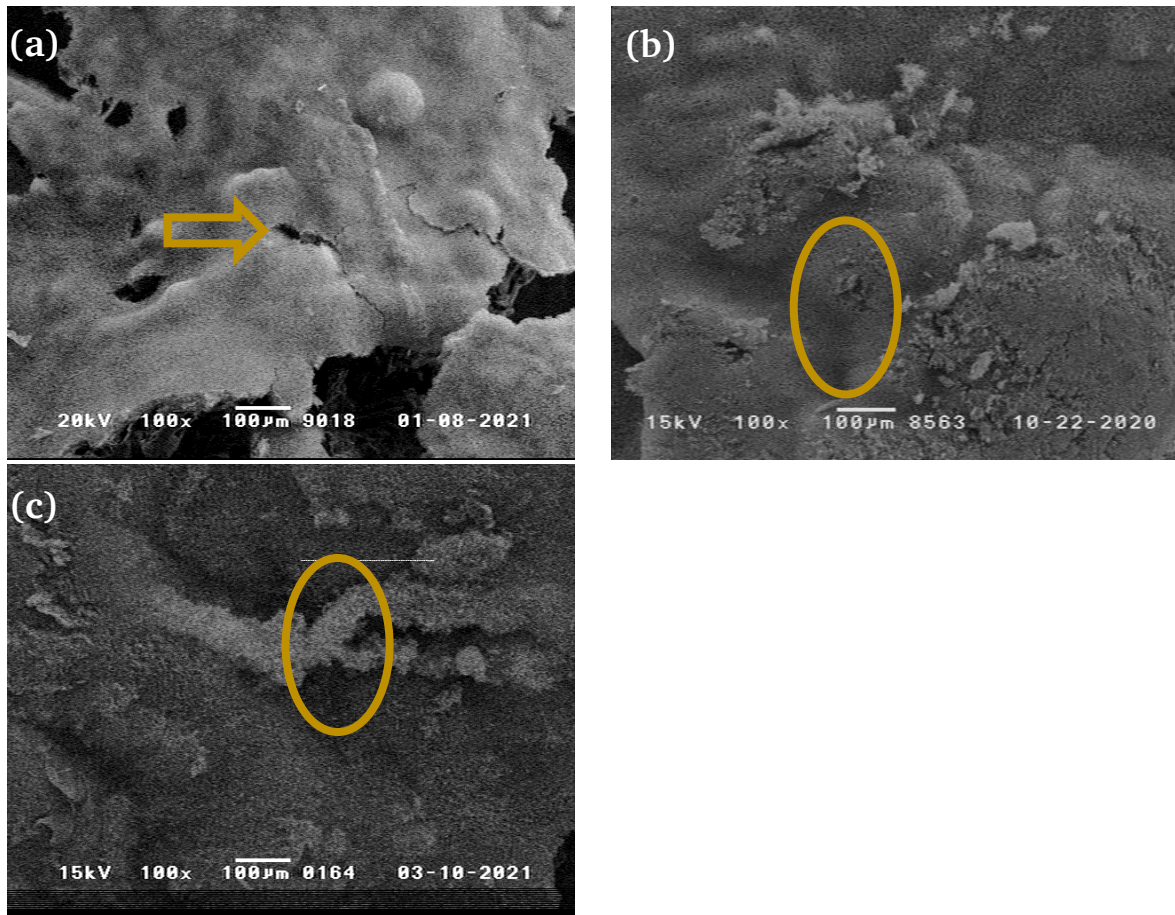


Abbildung 71: REM-Aufnahmen der Rückstände aus der Cone Kalorimetrie (für 500 s bei  $35 \text{ kW m}^{-2}$  bestrahlt): a) 5%  $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-VSil 12c}$ , b) 10%  $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-VSil 12a}$ , c) 15%  $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-VSil 12e}$ . Löcher werden mit Pfeilen markiert, durchgängige Oberflächen mit Kreisen.

#### 7.5.4. Brandeigenschaften der CFK-Formulierungen

Der Verlauf der HRR-Kurven (Abbildung 72) unterscheidet sich nicht in Bezug auf die unterschiedlichen Konzentrationen. Alle Proben mit  $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-VSil 12}$  entzünden etwa 10 s vor der reinen Matrix **0b** (Tabelle 42). Die zugehörige HRR steigt steil an bis zum Maximum bei etwa  $390 \text{ kW m}^{-2}$ . Dies entspricht einer Reduktion der pHRR um etwa 14% im Vergleich zur reinen RTM 6-Matrix. Die Kurven mit 5% **12d** und 15%  $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-VSil 12f}$  fallen anschließend steil ab, brennen jedoch lange weiter. So brennt die Probe von 15% Phosphasilazan **12f** zum Teil über die Messdauer hinweg, weshalb für die Verlöschungszeit (TTB) lediglich ein Wert aufgenommen werden kann. Für die analoge Probe mit 10% Flammschutzmittel **12b** fällt die Kurve flacher ab. Daraus resultiert für die Gesamtwärmefreisetzung (THR) ein erhöhter Wert im Vergleich zu den anderen Konzentrationen. Dennoch ist für alle untersuchten Konzentrationen dieser Parameter erniedrigt. Somit kann von einer flammhemmenden Wirkung auch in CFK ausgegangen werden. Die Wirkung tritt vermehrt in der kondensierten Phase auf. Dies wird durch auf bis zu 54% erhöhte Rückstände  $m_R$ , sowie um bis zu  $800 \text{ m}^2 \text{ m}^{-2}$  erniedrigte Gesamtrauchmengen (TSR) ausgedrückt. Die THR pro Massenverlust ( $\text{THR ML}^{-1}$ ) ist nahezu konstant über alle Proben. Somit tritt kein Einfluss auf die Gasphasenaktivität durch eine Konzentrationsvariation auf.

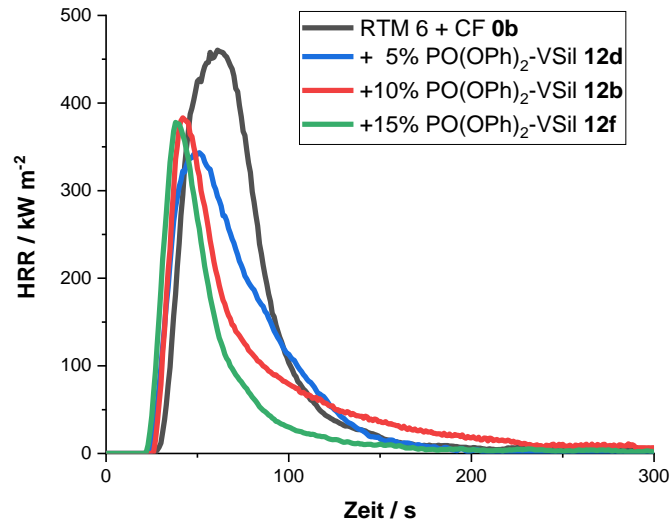


Abbildung 72: Abhängigkeit der Wärmefreisetzungsrates gegen die Zeit unter Konzentrationsvariation für Phosphasilazan PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12, carbonfaserverstärkte Proben für mindestens 300 s bei 60 kW m<sup>-2</sup> bestrahlt.

Die Faserdurchmesser nach der Bestrahlung im Cone Kalorimeter weisen unterschiedliche Verteilungen bei gleichem minimalen Faserdurchmesser von rund 4,5  $\mu\text{m}$  auf (Tabelle 41, Abbildung 73). Da die Verteilung bei 10% Phosphasilazan **12b** enger ist, ist der mittlere Faserdurchmesser mit 5,1  $\mu\text{m}$  geringer als bei 15% mit 5,5  $\mu\text{m}$ . Somit wird kein signifikanter Unterschied der minimalen Faserdurchmesser in Abhängigkeit einer Konzentration zwischen 5% **12d** und 15% **12f** gemessen. Folglich erfüllt bereits eine geringe Konzentration von 5% des Phosphasilazans die Anforderung, den thermo-oxidativen Abbau von Carbonfasern zu verlangsamen.

Tabelle 41: Resultierende Faserdurchmesser in Abhängigkeit der Konzentrationsvariation von PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12.

	mittlerer	minimaler
	Faserdurchmesser / $\mu\text{m}$	
RTM 6 + CF <b>0b</b> <sup>(a)</sup>	4,0 ± 0,5	2,9
+5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12d</b>	5,3 ± 0,4	4,4
+10% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12b</b>	5,1 ± 0,3	4,6
+15% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12e</b>	5,5 ± 0,6	4,6

Tabelle 42: Summenparameter der Konzentrationsvariation von PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12 in RTM 6-Matrix im Cone Kalorimeter als unverstärkte (oben, 500 s bei 35 kW m<sup>-2</sup>) oder als carbonfaserverstärkte Proben (unten, 300-1200 s bei 60 kW m<sup>-2</sup> bestrahlt).

	TTI / s	TTB / s	pHRR / kW m <sup>-2</sup>	THR X <sup>-1</sup> / MJ m <sup>-2</sup>	MARHE / kW m <sup>-2</sup>	TSR X <sup>-1</sup> / m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup>	THR ML <sup>-1</sup> / kW m <sup>-2</sup> g <sup>-1</sup>	m <sub>R</sub> / %	X
RTM 6 <b>0a</b>	79 ± 9	228 ± 28	1340 ± 142	102 ± 5	473 ± 38	9170 ± 220	1,9	0 ± 0	1
+5% PO(OPh) <sub>2</sub> - VSil 12c	67 ± 1	206 ± 9	1503 ± 152	85 ± 1	515 ± 39	7420 ± 210	1,8	7 ± 1	1
+10% PO(OPh) <sub>2</sub> - VSil 12a	60 ± 1	238 ± 11	855 ± 58	77 ± 2	418 ± 95	5340 ± 520	1,9	24 ± 3	1
+15% PO(OPh) <sub>2</sub> - VSil 12e	54 ± 24	220 ± 31	957 ± 77	68 ± 9	311 ± 47	8860 ± 250	2,1	28 ± 3	1
RTM 6 + CF <b>0b</b>	34 ± 4	193 ± 42	451 ± 26	69 ± 4	410 ± 60	2490 ± 250	1,9	46 ± 11	0,35
+5% PO(OPh) <sub>2</sub> - VSil 12d	25 ± 2	326 ± 86	383 ± 23	58 ± 14	468 ± 16	1680 ± 180	1,9	46 ± 17	0,39
+10% PO(OPh) <sub>2</sub> - VSil 12b	24 ± 1	259 ± 41	393 ± 43	68 ± 19	469 ± 70	2860 ± 820	1,8	53 ± 11	0,30
+15% PO(OPh) <sub>2</sub> - VSil 12f	22 ± 1	398 <sup>(c)</sup>	399 ± 25	43 ± 6	537 ± 49	1630 ± 190	1,9	54 ± 17	0,38



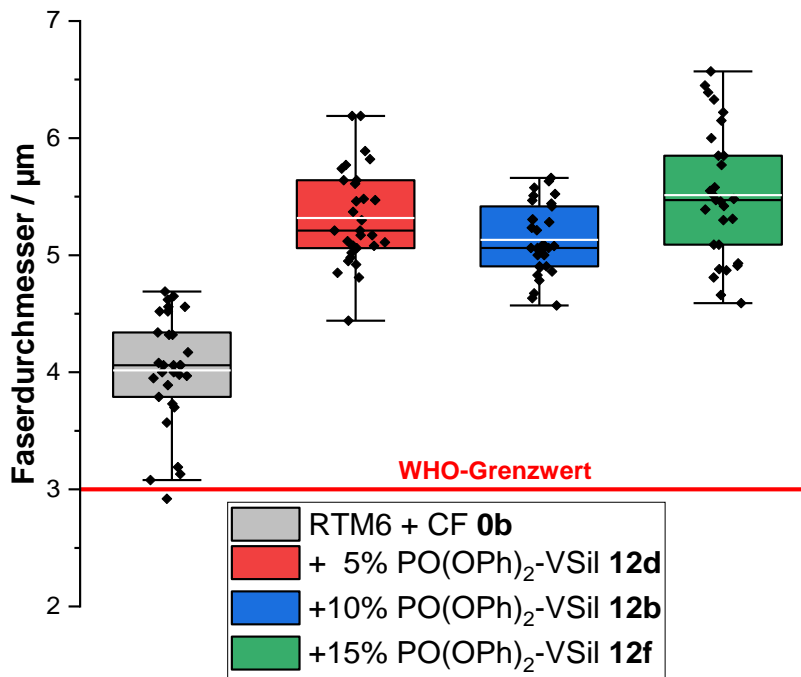


Abbildung 73: Faserdurchmesser nach Bestrahlung im Cone Kalorimeter (1200 s, 60 kW m<sup>-2</sup>) von verschiedenen Konzentrationen des Phosphasilazans **12** in RTM 6. Weiße Linie: mittlerer Durchmesser, farbige Box: Werte zwischen ersten und dritten Quartil, Linie in der Box: Median, Antennen: Standardabweichung.

### 7.5.5. Zusammenfassung der Konzentrationsabhängigkeit

Die Untersuchung der Konzentrationsvariation bestätigt die Ergebnisse aus der Variation der chemischen Umgebung am Phosphoratom. Es zeigt sich, dass wie erwartet eine verringerte Konzentration von PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** zu einer geringen Verbesserung der thermischen Beständigkeit führt. Andererseits erzeugt eine erhöhte Konzentration von Silazan-Gruppen analog zur Probe POOPh-VSil<sub>2</sub> **13a** keine Einstufung im UL94-Flammtest. Ebenfalls wird die flammhemmende Wirkung im Cone Kalorimeter nicht erhöht. Dies folgt literaturbekannten empirischen Beobachtungen, dass phosphorhaltige Flammenschutzmittel oberhalb einer Schwellenkonzentration keine signifikante Erhöhung der thermischen und flammhemmenden Eigenschaften aufweisen. Übersteigt die Konzentration eine weitere Schwelle, werden die Eigenschaften sogar verringert. <sup>[13,160,268]</sup>

Bereits eine Konzentration von 5% **12d** in der Matrix von CFK verlangsamt den thermo-oxidativen Abbau der Carbonfasern in der Bestrahlung. Folglich genügt eine geringe Beladung von Phosphasilazanen, um die Faserdurchmesser nach der Bestrahlung zu erhöhen. Daraus leitet sich ab, dass im Falle von synergistischen Formulierungen die Konzentration des Phosphasilazans ohne Einbußen auf die Wirkung als Faserschutzmittel minimiert werden kann.

### 7.6. Einfluss phosphorhaltiger Flammenschutzmittel auf die Wirkung der Phosphasilazane in RTM 6

Von verschiedenen Flammenschutzmitteln sind synergistische Effekte bekannt. Um zu untersuchen, ob solche Synergien auch für Phosphasilazane möglich sind, werden Kombinationen des entwickelten Flammenschutzmittels PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** mit den Flammenschutzmitteln RDP (Resorcinol-bis-

diphenylphosphat, **20**), HPCP (Hexaphenoxycyclotriphosphazen, **21**) und NDO (Novolak-DOPO-Oligomer, **22**) untersucht (Abbildung 74). Während RDP in Epoxiden hauptsächlich in der kondensierten Phase wirkt, agiert NDO größtenteils in der Gasphase. HPCP entfaltet seine Wirkung in beiden Modi.<sup>[12,98-101]</sup>

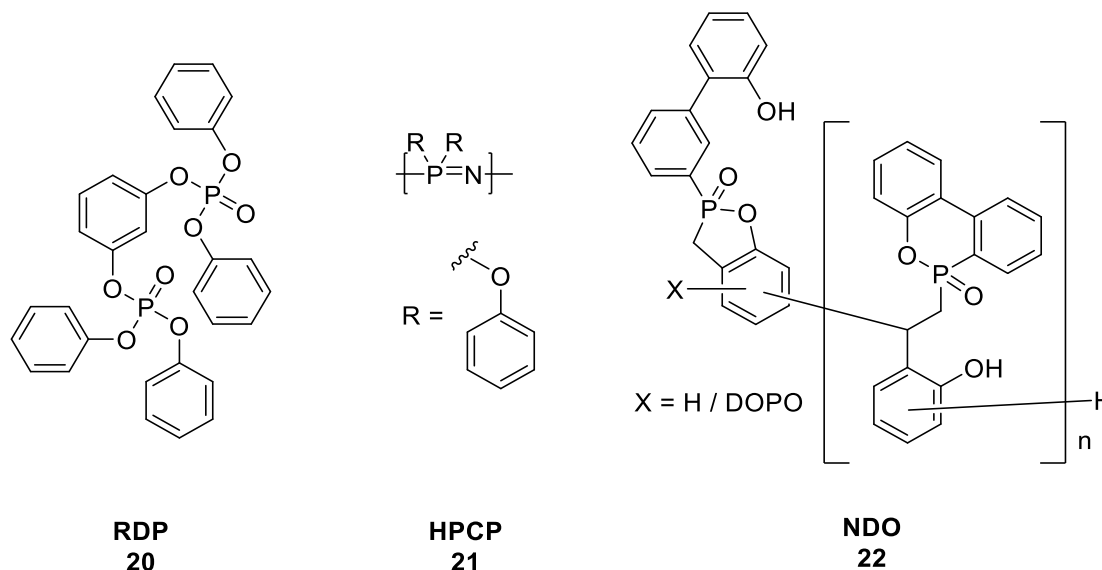


Abbildung 74: Chemische Strukturen der untersuchten Flammschutzmittel RDP **20**, HPCP **21** und NDO **22**.

### 7.6.1. Wasseraufnahme und Glasübergangstemperatur der Coformulierungen in RTM 6

Die Glasübergangstemperaturen  $T_g$  der in RTM 6 eingearbeiteten Coformulierungen von Flammschutzmitteln unterschiedlicher chemischer Umgebung und PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil werden mittels DSC ermittelt (Tabelle 43).

Tabelle 43: Mittels DSC ermittelte Glasübergangstemperaturen, sowie Wasseraufnahme der in RTM 6 eingearbeiteten Coformulierungen.

	$T_g / ^\circ\text{C}$	Wasseraufnahme / %
RTM 6 <b>0a</b>	215	2,2 ± 0,2
+ 10% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12a</b>	162	3,3 ± 0,1
+ 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12c</b>	191	2,9 ± 0,2
+ 5% RDP <b>20c</b>	208	2,2 ± 0,1
+ 5% HPCP <b>21c</b>	210	2,1 ± 0,1
+ 5% NDO <b>22 c</b>	215	2,0 ± 0,1
+ 5% RDP <b>20</b> + 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil + <b>12c</b>	229	2,8 ± 0,1
+ 5% HPCP <b>21</b> + 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil + <b>12c</b>	198	2,7 ± 0,0
+ 5% NDO <b>22</b> + 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil + <b>12c</b>	106   197	3,0 ± 0,1

Für die Glasübergangstemperatur  $T_g$  werden in der Literatur Unterschiede bis 20 °C als nicht signifikant beschrieben. <sup>[8,12,230]</sup> Bei den literaturbekannten Flammenschutzmitteln werden mit Temperaturen zwischen 208 °C und 215 °C deutlich geringere Abweichungen vom Reinharz mit 215 °C erreicht. Hingegen erniedrigt PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12c** die Temperatur auf 191 °C. Die Coformulierung mit RDP **20** + **12c** erhöht die Glasübergangstemperatur auf 229 °C. Eine solche Erhöhung weist auf weitere Quervernetzungsreaktionen hin, die zu einer höheren Netzwerkdicke und somit einer erhöhten Glasübergangstemperatur führen. In weiteren DSC-Untersuchungen lässt sich jedoch keine weitere Reaktion während der Härtung zwischen Raumtemperatur und 180 °C erkennen (Abbildung 75). Allerdings ist die Schulter bei 200 °C stärker ausgeprägt. Dies weist auf eine mögliche Nachhärtung hin, welche die Glasübergangstemperatur steigert. Die normierten Integrale sind mit 380 J g<sup>-1</sup> identisch. Die Glasübergangstemperatur für die Coformulierung mit HPCP **21** + **12c** liegt mit 198 °C zwischen den einzelnen Formulierungen. Folglich wirken bei dieser Coformulierung vorrangig Mischungseffekte.

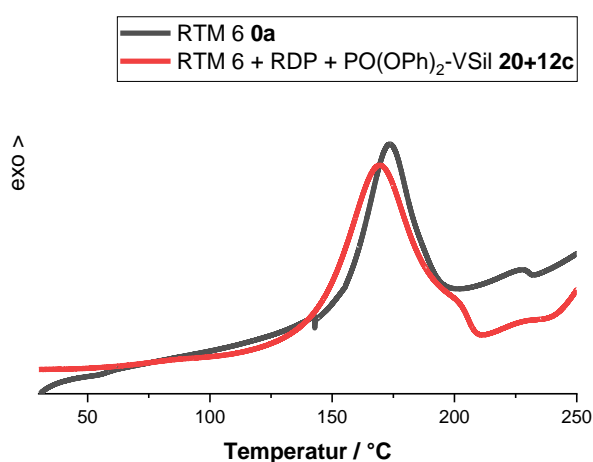


Abbildung 75: Reaktiv-DSC von der Coformulierung RDP mit PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **20** + **12c**.

Die Coformulierung mit NDO **22** + **12c** hingegen weist mehrere Glasübergänge auf. Dies deutet auf eine Phasenseparation hin. Der Glasübergang bei 197 °C liegt zwischen den beiden Formulierungen mit NDO **22c** und mit PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12c**. Dies deutet darauf hin, dass Mischungseffekte zu diesem Resultat führen. Allerdings liegt ein weiterer Glasübergang bei 106 °C, der sich auf NDO zurückführen lässt.<sup>[269]</sup> Dies deutet auf Phasenseparation oder Fragmentierung der eingesetzten Substanzen hin. Durch kleine Moleküle werden die intermolekularen Wechselwirkungen erniedrigt, weshalb die Polymerketten leichter aneinander vorbeigleiten und der Glasübergang bei niedrigeren Temperaturen stattfindet.

Die Wasseraufnahme wird durch den Zusatz von 5% RDP **20c**, HPCP **21c** oder NDO **22c** nicht signifikant beeinflusst. In den Coformulierungen mit 5% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12c** ergibt sich eine leicht erhöhte Wasseraufnahme von 2,9 %. Diese wird wiederum durch die Coformulierung mit weiteren Flammenschutzmitteln nicht stark beeinflusst. Im Vergleich zu 10% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a** (3,3%) ist die Wasseraufnahme leicht erniedrigt, jedoch innerhalb der Chargenschwankung von RTM 6.

### 7.6.2. Thermische Eigenschaften der Coformulierungen in RTM 6

Die untersuchten Flammenschutzmittel bewirken in RTM 6, dass der Beginn des thermischen Abbaus verzögert wird. Dies ist erkennbar an der erhöhten Temperatur von 1% Massenverlust  $T_{99\%}$  (Tabelle 44,

Abbildung 76). Ein gegenteiliger Effekt tritt bei 5% Massenverlust auf. Dabei wird die Temperatur um bis zu 30 °C erniedrigt. Zunächst tritt ein Abbau auf, der durch das Flammenschutzmittel induziert wird. Der Rückstand bei 800 °C wird für RDP **20c** auf 20% am stärksten erhöht. Zusätzlich zum auftretenden Abbau bei 379 °C für das Reinharz RTM 6 **0a** findet unter Zusatz der Flammenschutzmittel ein weiterer Abbau zwischen 427 °C und 455 °C statt. Die Masse am Wendepunkt  $m_{wp}$  zwischen den Abbauschritten korreliert mit der Rückstandsmasse bei 800 °C. So weist hier ebenfalls RDP **20c** mit 40% den höchsten Wert auf. Die Temperatur am Wendepunkt  $T_{wp}$  beträgt mit 422 °C rund 30 °C weniger als die Probe mit HPCP **21c**. Diese Daten unterstützen die literaturbekannte Wirkung von RDP **20** in der kondensierten Phase, wohingegen die Flammenschutzmittel NDO **22** und HPCP **21** eine höhere Volatilität zeigen und damit vermehrt in der Gasphase wirken. Erwartungsgemäß wird in der Literatur durch Erniedrigung der Flammenschutzmittelkonzentration von 10% zu 5% der Einfluss auf die thermische Beständigkeit in RTM 6 verringert. [98–102]

Beim Phosphasilazan PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** handelt es sich ebenfalls um ein festphasenaktives Flammenschutzmittel. Daher sind ähnliche Tendenzen wie bei RDP **20** zu erkennen. Der Rückstand bei 800 °C und der Rückstand zwischen den Abbauschritten  $m_{wp}$  betragen mit 18%, beziehungsweise 36% jedoch etwas weniger als bei der Probe mit RDP **20c**. Ferner fällt auf, dass die Temperatur mit 1% Massenverlust  $T_{99\%}$  13 °C niedriger als bei RTM 6 **0a** ist. Somit tritt in einem Brandfall ein beschleunigter Abbau auf.

Tabelle 44: Übersicht der TGA-Ergebnisse unter Stickstoff verschiedener in RTM 6 eingearbeiteter Coformulierungen.

Stickstoff	$T_{99\%}$ / °C	$T_{95\%}$ / °C	$m(800\text{ °C})$ / %	$T_{WP,1}$ / °C	$T_{WP,2}$ / °C	$m_{wp}$ / %	$T_{wp}$ / °C
RTM 6 <b>0a</b>	265	341	10	379	-	-	-
+ 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12c</b>	252	296	18	369	464	36	428
+ 5% RDP <b>20c</b>	273	311	20	362	427	40	422
+ 5% HPCP <b>21c</b>	289	338	13	393	455	24	455
+ 5% NDO <b>22 c</b>	270	326	16	381	445	31	443
+ 5% RDP+ 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>20 + 12c</b>	250	293	21	354	431	38	427
+ 5% HPCP+ 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>21 + 12c</b>	253	302	19	358	453	38	418
+ 5% NDO+ 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>22 + 12c</b>	248	298	19	354	437	38	427

Dieser Trend lässt sich ebenfalls in den Coformulierungen aus je 5% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12c** und den Flammenschutzmitteln unterschiedlicher chemischer Umgebung erkennen. Die Temperatur mit 1% Massenverlust wird um etwa 15 °C erniedrigt, für 5% Massenverlust um etwa 40 °C. Sowohl der Rückstand bei 800 °C mit rund 20%, als auch der Rückstand am Wendepunkt  $m_{wp}$  stimmt mit 38% für alle Proben mit den Ergebnissen von 5% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12c** überein. Insgesamt entsprechen diese Werte, sowie die Temperaturen an den Wendepunkten der einzelnen Abbauschritte  $T_{WP,i}$  und die Temperatur am Wendepunkt dazwischen  $T_{wp}$  den Werten von der Formulierung mit

5% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12c** ohne weiteres Flammschutzmittel. Folglich überlagern die Effekte des Phosphasilazans die Auswirkungen der Flammschutzmittel RDP **20**, HPCP **21** und NDO **22**.

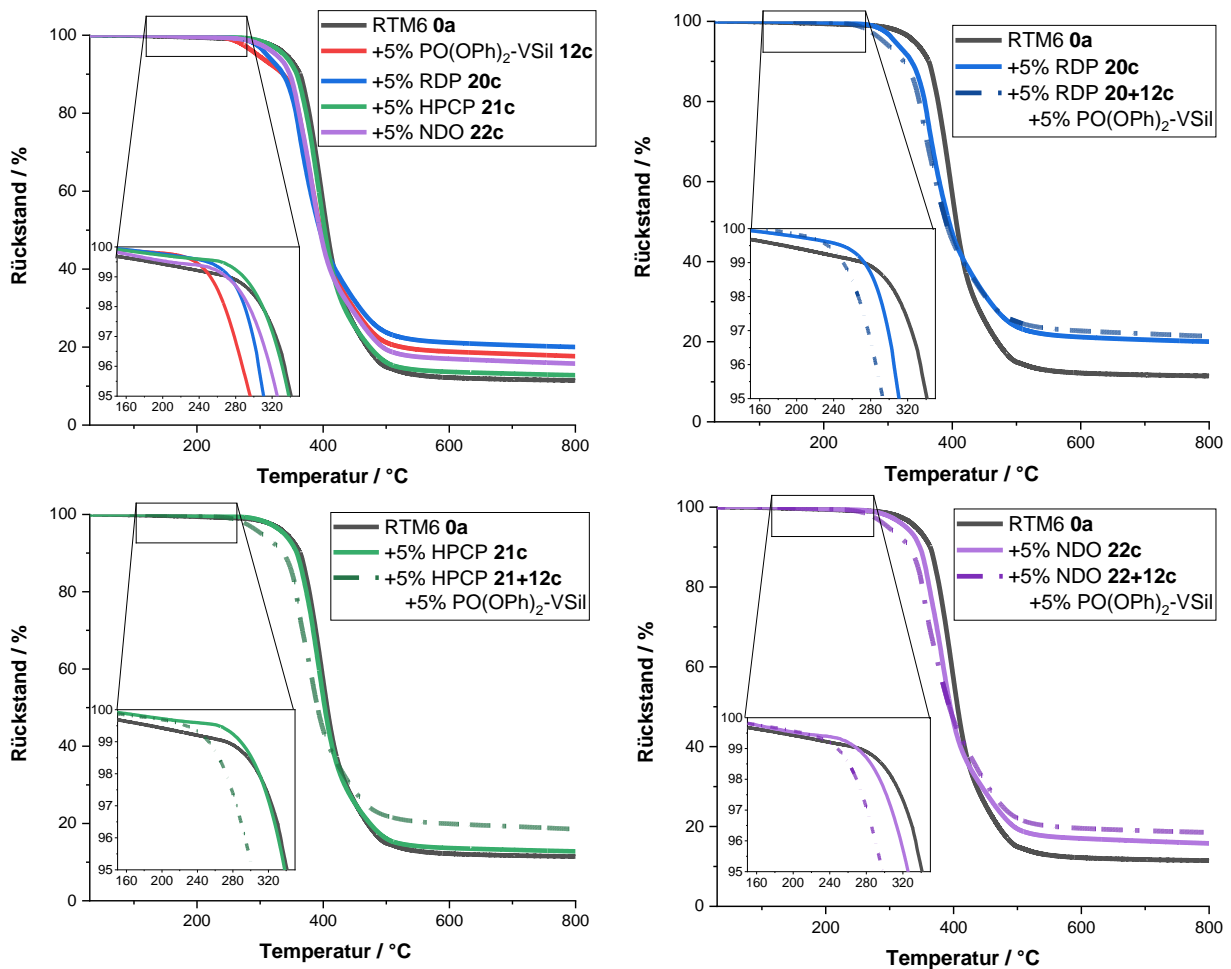


Abbildung 76: Grafische Darstellung der in Stickstoff aufgenommenen TGA-Daten Flammschutzmittel unterschiedlicher chemischer Umgebung, sowie deren Coformulierung mit PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12c**.

Die in synthetischer Luft gemessenen TGA-Ergebnisse ähneln den Ergebnissen aus den Messungen unter Stickstoff. Aufgrund der oxidativen Umgebung werden jedoch verringerte Rückstände bei 800 °C und erhöhte Rückstände am Wendepunkt zwischen den Abbauschritten detektiert (Abbildung 77). Weiterhin ist die Temperatur bei 1% Massenverlust für das Phosphasilazan PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12c** im Gegensatz zur TGA unter Stickstoffatmosphäre erhöht. Somit wird eine ähnliche Wirkung wie bei RDP **20c**, HPCP **21c** und NDO **22c** erzielt. Die Coformulierungen erhöhen ebenfalls diese Temperatur, wohingegen die Temperatur mit 5% Massenverlust im Vergleich zu den Formulierungen mit einer Komponente weiter erniedrigt werden. Diese Temperatur ist für die Coformulierung aus PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil und RDP **20** + **12c** mit 289 °C am niedrigsten. Sie ist im Vergleich zum Reinharz RTM 6 **0a** um 42 °C erniedrigt. Daher kann eine mögliche flammhemmende Wirkung bereits früher im Brandfall eintreten. Diese Coformulierung weist gemeinsam mit der Coformulierung mit NDO **22** + **12c** ebenfalls die höchsten Rückstände bei 800 °C (4%) und am Wendepunkt zwischen den Abbauschritten  $m_{wp}$  (rund 60%) auf. Die korrelierende Temperatur  $T_{wp}$  ist ebenfalls erniedrigt. Für alle betrachteten Formulierungen außer RDP **20c** und PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12c** steigt die Temperatur des Wendepunkts des ersten Abbaus  $T_{wp,1}$ . Dies beschreibt für die Flammschutzmittel in der kondensierten Phase eine verlängerte Phase der *Charbildung*, wohingegen

die Temperatur am zweiten Wendepunkt  $T_{WP,2}$  erniedrigt wird und somit auf einen verzögerten *Charabbau* hinweisen.

Tabelle 45: Übersicht der TGA-Ergebnisse in synthetischer Luft verschiedener in RTM 6 eingearbeiteter Coformulierungen.

Synthetische Luft	$T_{99\%} /$ °C	$T_{95\%} /$ °C	$m(800\text{ °C}) /$ %	$T_{WP,1} /$ °C	$T_{WP,2} /$ °C	$m_{WP} /$ %	$T_{WP} /$ °C
RTM 6 <b>0a</b>	229	331	0	369	572	33	492
+ 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12c</b>	254	302	2	359	562	41	490
+ 5% RDP <b>20c</b>	274	313	2	362	547	54	447
+ 5% HPCP <b>21c</b>	281	340	2	410	550	45	464
+ 5% NDO <b>22 c</b>	279	330	2	389	553	44	500
+ 5% RDP+ 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>20 + 12c</b>	242	289	4	385	547	61	404
+ 5% HPCP+ 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>21 + 12c</b>	246	295	3	390	569	44	502
+ 5% NDO+ 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>22 + 12c</b>	251	293	4	381	550	59	436

Somit unterstützen die Ergebnisse aus der TGA die Erwartungen bezüglich der Wirkungsmechanismen. Während RDP und PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil vorrangig in der kondensierten Phase agieren, wirken HPCP und NDO unter anderem in der Gasphase. Die Coformulierungen erhöhen konsequent die Rückstände.

### 7.6.3. Brandeigenschaften der Coformulierungen in RTM 6

Im UL94-Flammtest erreichen die drei literaturbekannten Flammschutzmittel RDP **20c**, HPCP **21c** und NDO **22c** bei 5%-wt. in RTM 6 eine V-1-Klassifizierung (Tabelle 46). Im Vergleich hierzu erreicht die Formulierung mit PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12c** keine Klassifizierung. Wie bereits im vorigen Kapitel beschrieben, erzeugt die Spezies in dieser Konzentration eine brandfördernde Wirkung. Dieser Effekt beeinflusst die flammhemmende Wirkung in den Coformulierungen. Während für RDP und HPCP die Klassifizierungen V-0, beziehungsweise V-1 auftreten, erreicht die Coformulierung mit NDO keine Klassifizierung.

Der Verlauf der HRR-Kurven aus dem Cone Kalorimeter bei 35 kW m<sup>-2</sup> (Abbildung 78) unterstützen diese Ergebnisse. Im Vergleich der Formulierungen mit lediglich einem Flammschutzmittel lässt sich erkennen, dass die verschiedenen Flammschutzmittel die Entzündungszeit nicht signifikant verändern. Jedoch wird eine Schulter nach dem ersten Anstieg detektiert. Diese weist auf *Charbildung* hin, die als Barriere wirken kann, um den Flammtest zu bestehen. Wird die Probe weiter bestrahlt, wird dieser *Char* abgebaut und die HRR steigt weiter. Das Maximum (pHRR, Tabelle 46) ist für alle Proben leicht erniedrigt. Die Gesamtwärmefreisetzung (THR) wird für diese Proben um bis zu 20% erniedrigt. Dieser Trend lässt sich ebenfalls an erniedrigten MARHE und THR ML<sup>-1</sup> erkennen. Da die Gesamtrauchentwicklung (TSR) für HPCP **21c** und NDO **22c** gegenüber dem Reinharz erhöht ist, kann davon ausgegangen werden, dass diese Flammschutzmittel vorrangig in der Gasphase aktiv sind. Die Formulierung mit 5% RDP **20c**

hingegen ergibt einen höheren Rückstand nach der Bestrahlung als die beiden Formulierungen von HPCP 21c und NDO 22c, da dieses bevorzugt in der kondensierten Phase wirkt.

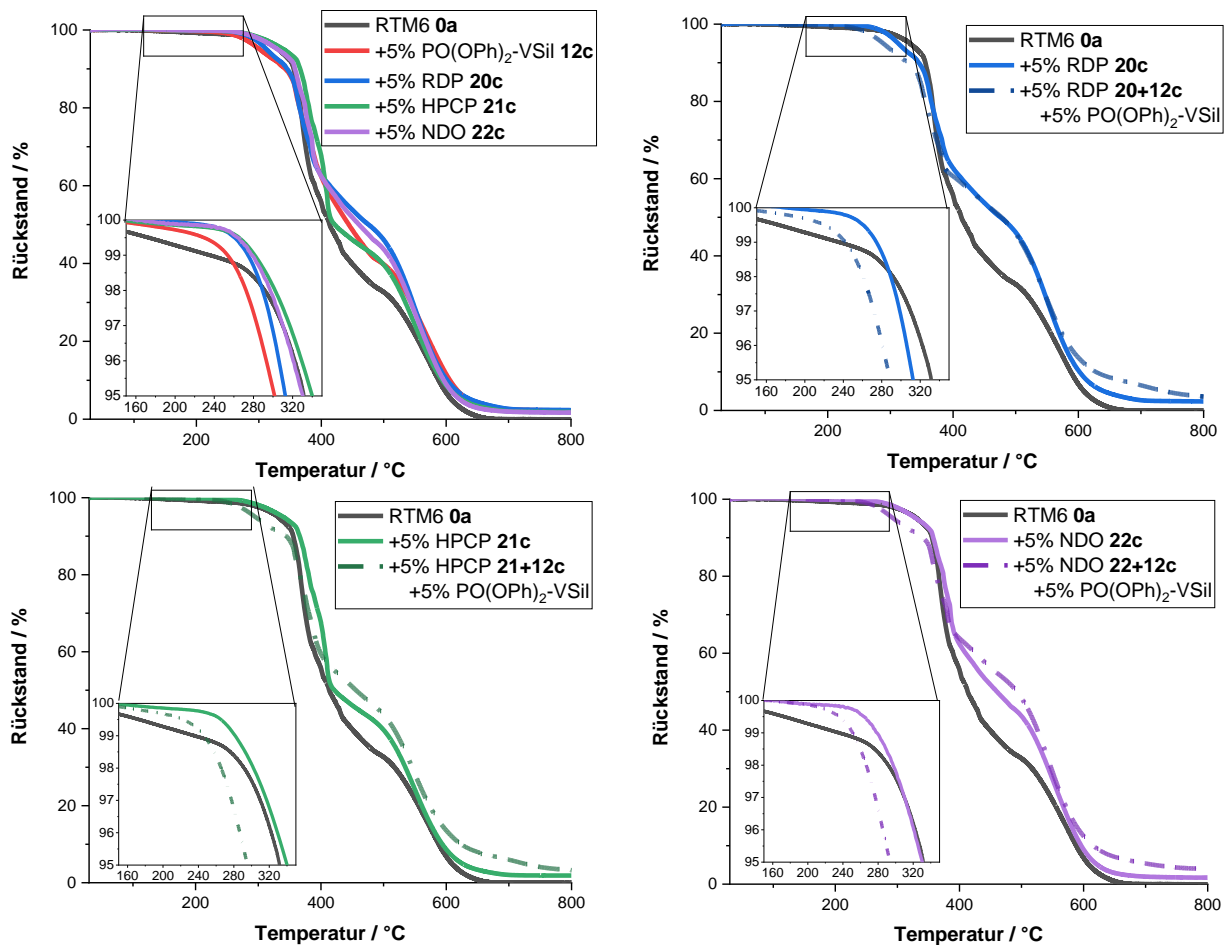


Abbildung 77: Grafische Darstellung der in synthetischer Luft aufgenommenen TGA-Daten von Flammschutzmitteln unterschiedlicher chemischer Umgebung am Phosphoram, sowie deren Coformulierung mit PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12.

Die Coformulierung aus je 5% RDP und PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 20 + 12c weist den gleichen Verlauf wie die Probe von 5% RDP 20c auf. Jedoch wird der Char bereits bei einer Wärmefreisetzungsrate von etwa 400 kW m<sup>-2</sup> statt 600 kW m<sup>-2</sup> erreicht. Dieser Trend tritt ebenfalls beim Maximum (pHRR) auf. Dieses wird auf 1082 kW m<sup>-2</sup> erniedrigt. Die Gesamtbrandzeit wird im Vergleich zur Probe ohne Phosphasilazan erhöht. Auch bei den anderen Summenparametern ist eine Verbesserung zu erkennen. Lediglich die THR ML<sup>-1</sup> ist für die Coformulierung erhöht. Dies kann auf den deutlich erhöhten Rückstand von 25% zurückgeführt werden. Jenes und die deutlich erniedrigte Gesamtrauchproduktion von rund 5000 m<sup>2</sup> m<sup>-2</sup> weisen auf eine Wirkung in der kondensierten Phase hin. Die Ergebnisse unterstützen die verstärkte flammhemmende Wirkung der Coformulierung aus RDP und PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 20 + 12c im UL94-Flammtest im Vergleich zu den Formulierungen mit lediglich einer der beiden Komponenten.

Die Coformulierung des Phosphasilazans mit HPCP 21 + 12c weist ebenfalls eine Schulter bei etwa 400 kW m<sup>-2</sup> kurz nach der Entzündung der Probe auf. Diese Schulter liegt unterhalb der Kurve von HPCP 21c in RTM 6. Allerdings tritt die Entzündung bereits zu einem signifikant früheren Zeitpunkt auf. Somit lässt sich aus der Konkurrenz dieser Effekte die erniedrigte V-1-Klassifizierung im UL94-Flammtest erklären. Weiterhin ist die pHRR in der Coformulierung gegenüber der Formulierung ohne

Phosphasilazan erhöht. Dieser Trend wird ebenfalls in den anderen Summenparametern, wie MARHE oder  $\text{THR ML}^{-1}$  dargestellt. Somit bewirkt die Coformulierung **21 + 12c** keine Verbesserung der Brandeigenschaften im Vergleich zur Formulierung mit 5% HPCP **21c**. Der Rückstand erhöht sich auf 12% und die TSR wird um ein Viertel erniedrigt. Eine vermehrte Wirkung in der kondensierten Phase tritt auf.

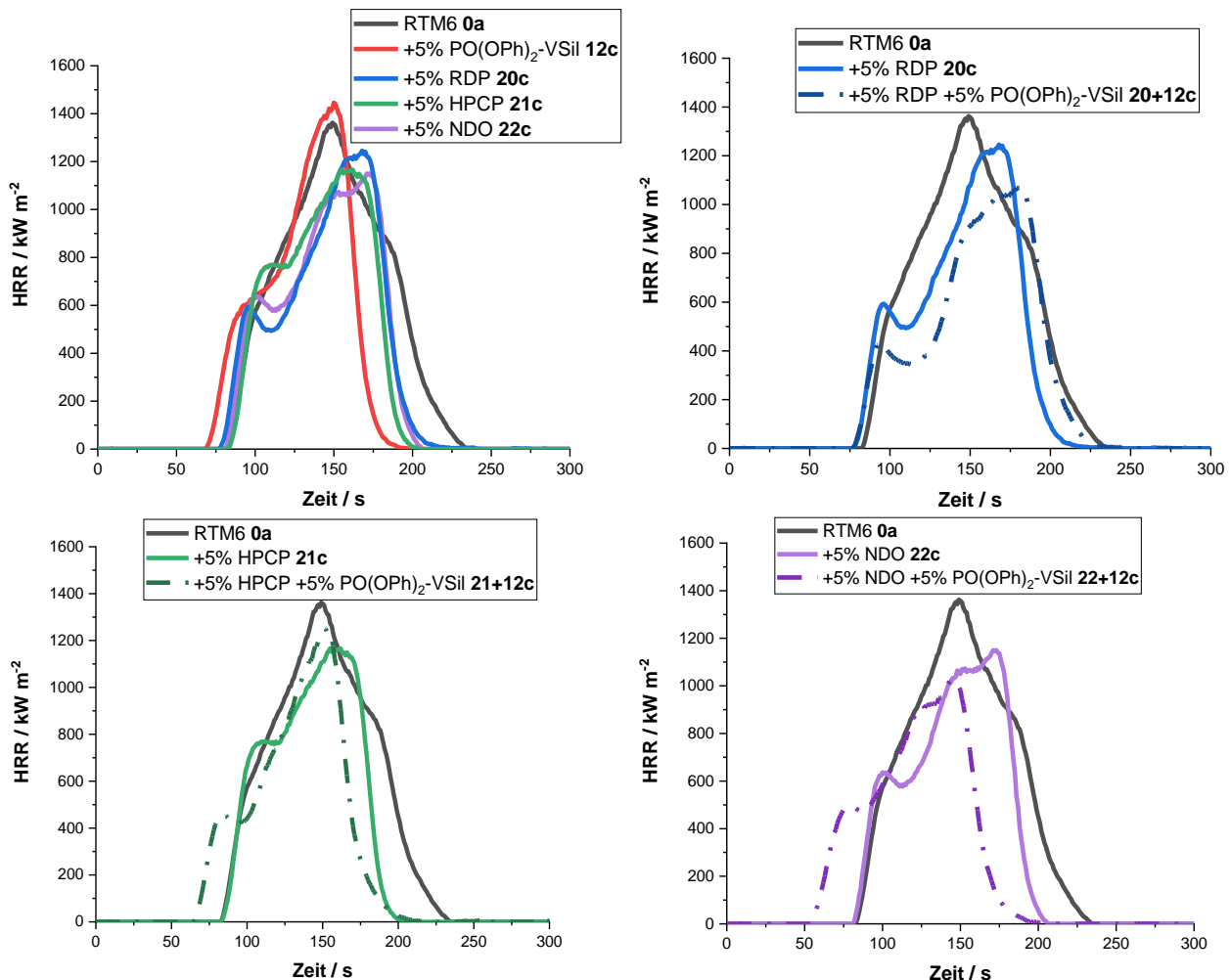


Abbildung 78: Vergleich der Wärmefreisetzungsrate im Cone Kalorimeter ( $35 \text{ kW m}^{-2}$ ) von je 5%-wt.  $\text{PO(OPh)}_2\text{-VSil 12}$  und verschiedenen Flammschutzmitteln in RTM 6 (links oben), Vergleich zu den jeweiligen Coformulierungen mit RDP **20** (rechts oben), HPCP **21** (links unten) und NDO **22** (rechts unten).

Die Coformulierung aus NDO und Phosphasilazan **22 + 12c** weist von den hier untersuchten Spezies die geringste Entzündungszeit auf (64 s). Weiterhin liegt das Maximum der ersten Schulter mit rund  $500 \text{ kW m}^{-2}$  höher als die der anderen Kurven. Daher breitet sich im UL94-Flammtest die Flamme beschleunigt aus, wodurch keine Klassifizierung erreicht wird. Dennoch werden die pHRR, sowie die Summenparameter THR, MARHE, TSR und  $\text{THR ML}^{-1}$  gegenüber der Formulierung ohne Phosphasilazan erniedrigt. Somit weist das System trotz der fehlenden Klassifizierung im UL94-Flammtest eine flammhemmende Wirkung im Cone Kalorimeter auf. Eine erniedrigte TSR und ein erhöhter Rückstand weisen ebenfalls bei dieser Coformulierung auf eine erhöhte Wirkung in der kondensierten Phase hin.



Tabelle 46: UL94-Klassifizierungen und Summenparameter der Formulierungen und Coformulierungen unterschiedlicher Flammschutzmittel mit PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** in RTM 6 im Cone Kalorimeter als unverstärkte Proben (500 s bei 35 kW m<sup>-2</sup>) bestrahlt.

	TTI / s	TTB / s	pHRR / kW m <sup>-2</sup>	THR / MJ m <sup>-2</sup>	MARHE / kW m <sup>-2</sup>	TSR / m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup>	THR ML <sup>-1</sup> / kW m <sup>-2</sup> g <sup>-1</sup>	m <sub>R</sub> / %	UL94 Klassifizierung
RTM 6 <b>0a</b>	79 ± 9	228 ± 28	1340 ± 142	102 ± 5	473 ± 38	9170 ± 220	1,9	0 ± 0	n.b.
+5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil	67 ± 1	206 ± 9	1503 ± 152	85 ± 1	515 ± 39	7420 ± 210	1,8	7 ± 1	n.b.
+5% RDP <b>20c</b>	76 ± 4	254 ± 9	1258 ± 95	88 ± 2	396 ± 39	8340 ± 120	1,8	10 ± 1	V-1
+5% HPCP <b>21c</b>	80 ± 4	208 ± 13	1140 ± 81	81 ± 4	376 ± 33	10080 ± 540	1,6	6 ± 2	V-1
+5% NDO <b>22c</b>	79 ± 3	231 ± 26	1547 ± 285	87 ± 2	486 ± 79	9760 ± 560	1,8	6 ± 1	V-1
+5% RDP +5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>20c+12c</b>	70 ± 9	234 ± 41	1082 ± 83	78 ± 5	348 ± 18	4900 ± 590	2,0	25 ± 2	V-0
+5% HPCP +5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>21c+12c</b>	68 ± 5	229 ± 57	1232 ± 36	78 ± 4	414 ± 20	7560 ± 650	1,7	12 ± 3	V-1
+5% NDO +5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>22c+12c</b>	64 ± 14	236 ± 33	1095 ± 230	77 ± 3	381 ± 44	7550 ± 310	1,7	11 ± 1	n.b.

#### 7.6.4. Bewertung der Brandeigenschaften der Coformulierungen in RTM 6

Diese Ergebnisse lassen sich mit Hilfe des synergistischen Effekt-Index (SE) nach Gleichungen 1 und 2 (3.6 Bewertung von synergistischen Effekten) quantitativ beschreiben.

Tabelle 47: Absoluter (links) und relativer (rechts) synergistischer Effekt-Index für Coformulierungen von je 5%-wt. PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** und verschiedene Flammenschutzmittel in RTM 6. Aufgrund des Rückstands von 0% lässt sich für m<sub>R</sub> kein SE<sub>rel</sub> bestimmen.

RTM6 + 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b>	SE(TTI)	SE(TTB)	SE(pHRR)	SE(THR)	SE(MARHE)	SE(TSR)	SE(m <sub>R</sub> )
+ 5% RDP <b>20</b>	0,6   0,6	1,5   4,0	3,2   3,6	0,8   0,8	3,6   3,0	1,3   1,4	1,5
+ 5% HPCP <b>21</b>	1,0   1,0	0,0   0,0	2,9   1,8	0,6   0,7	1,1   0,9	1,1   1,1	0,9
+ 5% NDO <b>22</b>	1,3   1,3	0,4   0,4	0,7   0,6	0,8   0,8	1,7   1,6	1,0   1,0	0,8

Die Coformulierung von PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil und RDP **20** + **12c** weist für die meisten Parameter im Cone Kalorimeter einen SE über 1 auf (Tabelle 47). Somit ist für die TTB, pHRR, MARHE, TSR und m<sub>R</sub> ein realer synergistischer Effekt nachgewiesen. Die TTI spiegelt einen Sonderfall wider, da dieser Wert durch Flammenschutzmittel erhöht werden soll. Aus diesem Grund ist der erhaltene SE(TTI) mit 0,6 ebenfalls als synergistischer Effekt zu bewerten. Lediglich die SE(THR) weist mit 0,8 keinen synergistischen Effekt auf.

Für die Coformulierung mit HPCP **21** + **12c** lässt sich aufgrund identischer Brandzeiten keine Differenz bilden. Somit wird auch kein SE(TTB) erhalten. In Bezug auf die pHRR tritt aufgrund eines hohen SE eine synergistische Wirkung auf. Im Gegensatz hierzu ist der SE(THR) mit 0,6 ein klarer Hinweis auf Antagonismus. Die Werte für die anderen Parameter liegen um den Wert 1 und weisen somit auf einen Pseudo-Synergismus hin.

Nahezu sämtliche Daten (TTB, pHRR, THR, m<sub>R</sub>) weisen mit Werten zwischen 0,4 und 0,8, beziehungsweise mit 1,3 im Falle von TTI auf einen Antagonismus in der Coformulierung von NDO **22** + **12c** hin. Lediglich die TSR wird wie erwartet beeinflusst. Die MARHE beschreibt einen synergistischen Effekt.

Insgesamt unterstützen die quantifizierten Werte für den synergistischen Effekt-Index die zuvor getroffenen Erkenntnisse. NDO wirkt mit PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **22** + **12c** antagonistisch, wohingegen HPCP **21** + **12c** lediglich die zu erwartenden Effekte aufweist. Somit wirkt dieses pseudo-synergistisch. Im Gegensatz hierzu ist RDP **20** ein realer Synergist zu PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12**. Lediglich die THR wird in dieser Coformulierung nicht synergistisch beeinflusst.

#### 7.6.5. Beurteilung der Rückstände von Coformulierungen aus der Cone Kalorimetrie

Während im Cone Kalorimeter eine Kombination aus Aktivität in der kondensierten und in der Gasphase eine Verbesserung der flammhemmenden Eigenschaften aufzeigt, wirkt diese Kombination für die untersuchten Coformulierungen im UL94-Flammtest antagonistisch. Eine Begründung hierfür kann aus

den REM-Aufnahmen der Rückstände nach Bestrahlung im Cone Kalorimeter gefunden werden (Abbildung 79).

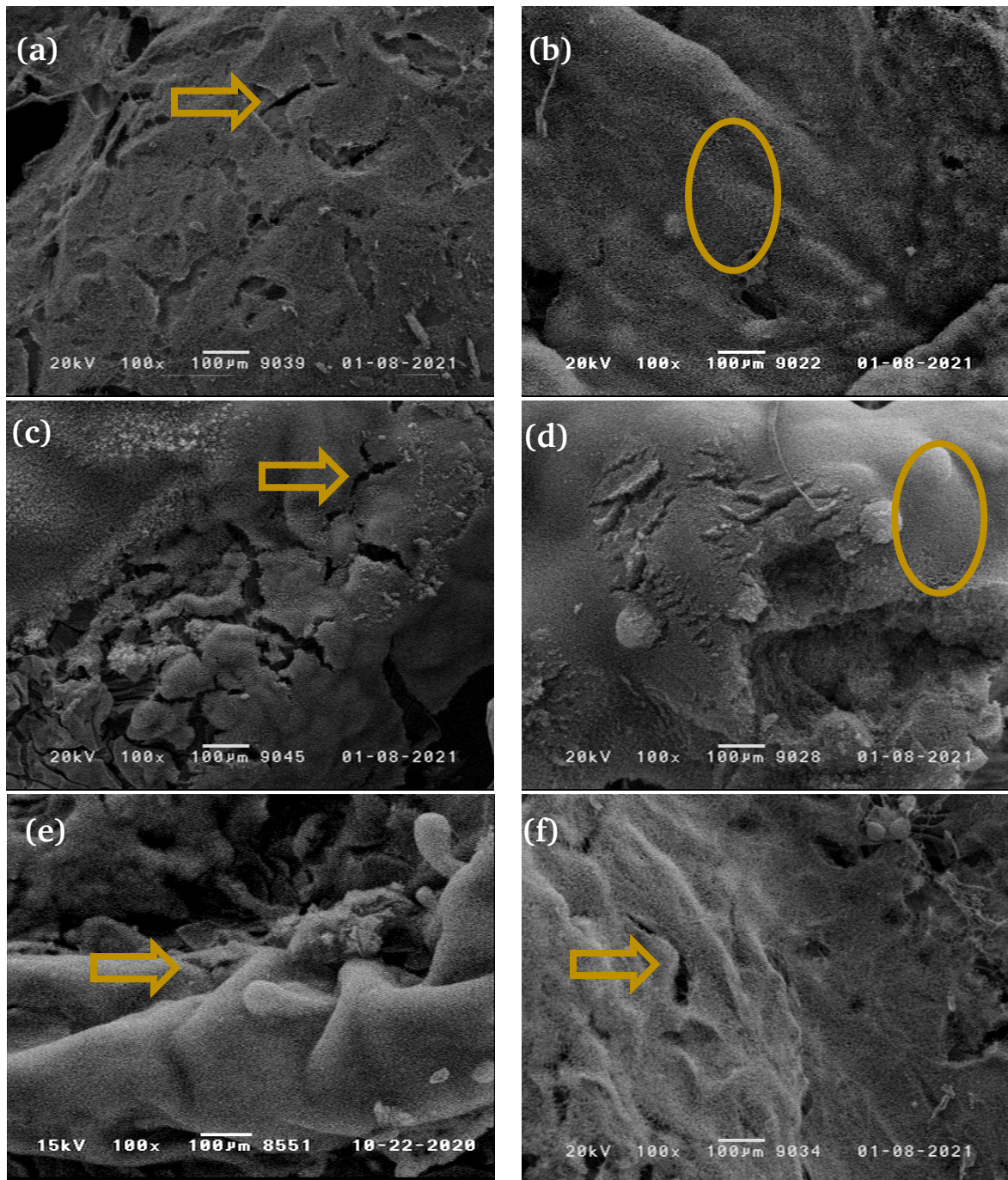


Abbildung 79: REM-Aufnahmen der Rückstände aus der Cone Kalorimetrie (500 s bei  $35 \text{ kW m}^{-2}$  bestrahlt). a) 5% RDP **20c**, b) 5% RDP + 5%  $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-VSil } 20 + 12\text{c}$ , c) 5% HPCP **21c**, d) 5% HPCP + 5%  $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-VSil } 21 + 12\text{c}$ , e) 5% NDO **22c**, f) 5% NDO + 5%  $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-VSil } 22 + 12\text{c}$ . Durchgängige Oberflächen werden mit Kreisen markiert, Löcher und Risse mit Pfeilen.

Während sich in den Formulierungen ohne Phosphasilazane einige Risse in der Oberfläche zeigen, ist deren Anzahl und Größe in den Coformulierungen verringert. Diese Risse weisen auf eine spröde Oberfläche hin, welche keine vollständige Barriere für Wärme und brennbare Gase bildet. Lediglich die gebildete Oberfläche ist für die Coformulierung mit RDP und  $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-VSil } 20 + 12\text{c}$  regelmäßig und durchgängig. Dies folgt aus einer Kombination mehrerer aktiver Spezies in der kondensierten Phase,

weshalb ebenfalls ein erhöhter Anteil des Rückstandes vorliegt. Mit 25% beträgt dieser Anteil signifikant mehr als für die anderen Coformulierungen mit 11% und 12%.

### 7.6.6. Brandeigenschaften der CFK-Formulierungen

Die Formulierungen mit den Flammschutzmitteln RDP **20**, HPCP **21** oder NDO **22** verändern ebenfalls die Brandeigenschaften des carbonfaserverstärkten Komposits.

So wird für diese Proben die Branddauer im Vergleich zur carbonfaserverstärkten Matrix RTM 6 **0b** verlängert, indem die Proben bereits nach 28 s entzünden und nach frühestens 239 s verlöschen (Tabelle 48). Dies ist ebenfalls am Verlauf der HRR-Kurve erkennbar (Abbildung 80). Der Verlauf der Kurven ist zwar vergleichbar mit dem Verlauf des Reinharzes, jedoch sind die Maxima (pHRR) auf bis zu  $323 \text{ kW m}^{-2}$  für HPCP **21d** erniedrigt. Dies spiegelt sich ebenfalls in verringerter MARHE und  $\text{THR ML}^{-1}$  wider. Der Rückstand  $m_R$  wird nicht signifikant verändert. Bezogen auf den Matrixgehalt  $X$  sind ebenfalls die  $\text{THR X}^{-1}$  und  $\text{TSR X}^{-1}$  erniedrigt. Somit wirken alle eingesetzten Substanzen auch im Komposit flammhemmend.

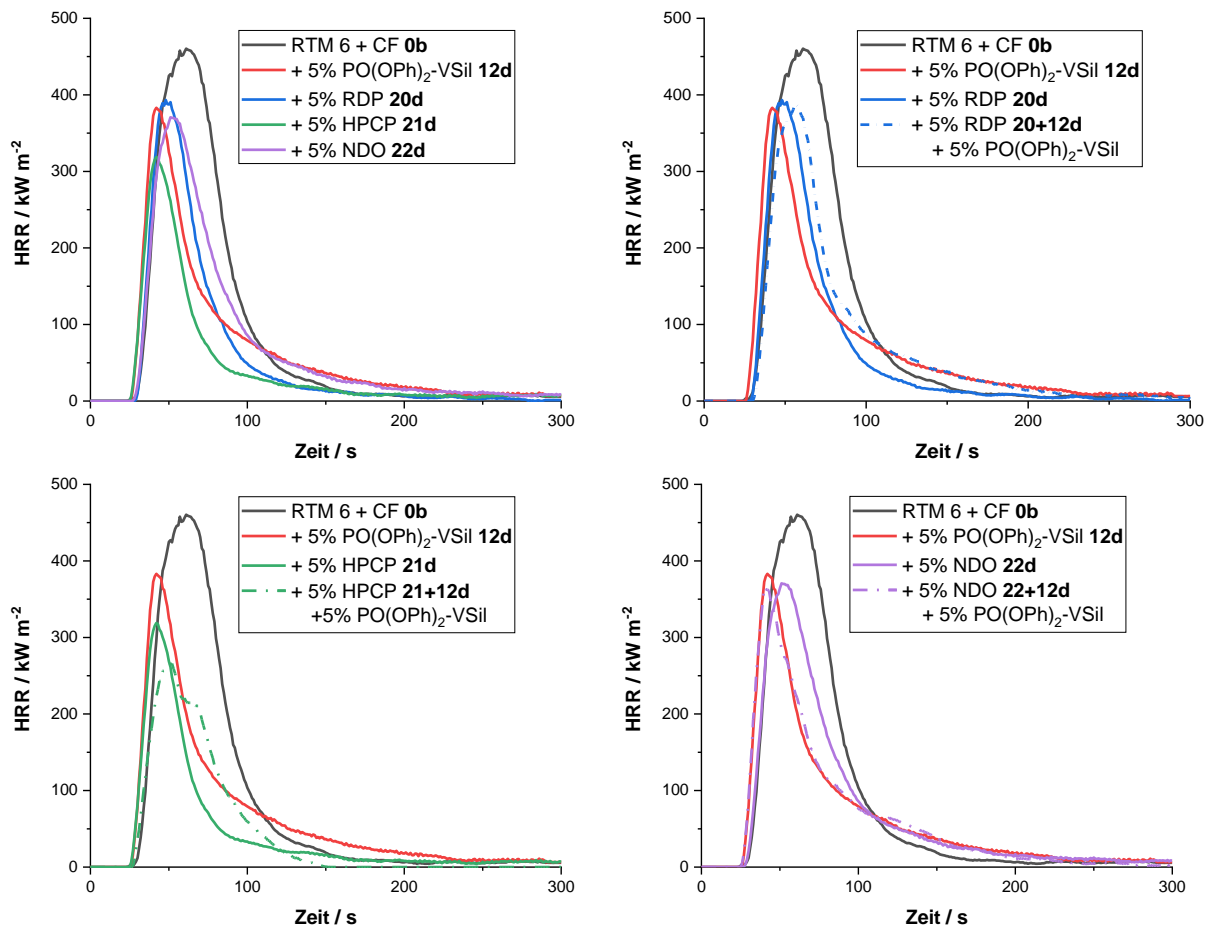


Abbildung 80: Wärmefreisetzungsrate (HRR) verschiedener Coformulierungen von phosphorhaltigen Flammschutzmitteln und  $\text{PO(OPh)}_2\text{-VSil 12}$  in carbonfaserverstärktem RTM 6 aus dem Cone Kalorimeter (300 s - 1200 s,  $60 \text{ kW m}^{-2}$  bestrahlt).

Im direkten Vergleich zu den Formulierungen mit einem Flammschutzmittel treten in Kombination mit dem Phosphasilazan  $\text{PO(OPh)}_2\text{-VSil 12}$  weitere Effekte auf. Für RDP **20d** tritt in Bezug auf TTI, pHRR, MARHE,  $\text{TSR X}^{-1}$  und  $m_R$  keine signifikante Veränderung durch die Coformulierung **20 + 12d** auf.

Tabelle 48: Summenparameter der Flammenschutzmittel unterschiedlicher chemischer Umgebung, sowie deren Coformulierung mit PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12 in RTM 6-Matrix im Cone Kalorimeter als carbonfaserverstärkte Proben (300-1200 s bei 60 kW m<sup>-2</sup>) bestrahlt.

	TTI / s	TTB / s	pHRR / kW m <sup>-2</sup>	THR X <sup>1</sup> / MJ m <sup>-2</sup>	MARHE / kW m <sup>-2</sup>	TSR X <sup>1</sup> / m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup>	THR ML <sup>-1</sup> / kW m <sup>-2</sup> g <sup>-1</sup>	m <sub>R</sub> / %	X
RTM 6 + CF 0b	34 ± 4	193 ± 42	451 ± 26	69 ± 4	410 ± 60	2490 ± 250	1,9	46 ± 11	0,35
+5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil 12d	25 ± 2	326 ± 86	383 ± 23	58 ± 14	468 ± 16	1680 ± 180	1,9	46 ± 17	0,39
+5% RDP 20d	28 ± 2	231 ± 37	389 ± 9	42 ± 14	459 ± 28	1600 ± 350	1,7	51 ± 11	0,46
+5% HPCP 21d	28 ± 3	239 ± 50	323 ± 28	46 ± 8	356 ± 53	2100 ± 280	1,6	50 ± 10	0,39
+5% NDO 22d	28 ± 3	290 ± 53	366 ± 16	50 ± 10	394 ± 25	2120 ± 260	1,7	53 ± 10	0,41
+5% RDP +5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil 20 + 12d	29 ± 6	348 ± 39	372 ± 22	35 ± 6	410 ± 58	1460 ± 300	1,3	53 ± 8	0,41
+5% HPCP +5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil 21 + 12d	29 ± 1	291 ± 61	278 ± 28	63 ± 6	275 ± 21	3620 ± 120	1,4	56 ± 8	0,27
+5% NDO +5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil 22 + 12d	24 ± 5	269 ± 103	355 ± 26	55 ± 1	427 ± 58	3220 ± 230	1,6	51 ± 7	0,33

---

Allerdings steigt die TTB auf rund 350 s, während die THR  $X^{-1}$  auf  $35 \text{ kW m}^{-2}$  und damit einhergehend die THR  $\text{ML}^{-1}$  sinken. Dies ist ein großes Indiz dafür, dass im CFK die Coformulierung in der Gasphase agiert. Somit verändert sich der Abbaumechanismus durch die Carbonfasern, wie für verschiedene Flammschutzmittel bekannt.<sup>[12,269]</sup> Auf diese Weise wird die unterstützende Wirkung des Phosphasilazans auf die flammhemmenden Eigenschaften von RDP im CFK deutlich.

Im Vergleich hierzu weist die Coformulierung von HPCP **21 + 12d** mit dem Phosphasilazan lediglich einen Unterschied für die Parameter pHRR, MARHE und THR  $X^{-1}$  auf. Bezogen auf die Formulierung mit HPCP **21d** wird durch die Coformulierung die pHRR und somit die MARHE auf  $278 \text{ kW m}^{-2}$  erniedrigt. Dies resultiert jedoch vorrangig aus einem geringen Matrixanteil X von 0,27. Dadurch liegt weniger Material für die Verbrennung vor und die pHRR sinkt. Dies wird insbesondere an der THR  $X^{-1}$  deutlich, welche sich mit  $63 \text{ MJ m}^{-2}$  innerhalb des Fehlerbereichs der Reinharzprobe befindet. Somit führt die Coformulierung aus HPCP und  $\text{PO(OPh)}_2\text{-VSil } \mathbf{21 + 12d}$  zu keinen synergistischen Wirkungen.

Für die Coformulierung aus NDO und dem Phosphasilazan **22 + 12d** treten keinerlei signifikante Unterschiede zu der Formulierung von NDO **22d** auf. Daher beeinflusst  $\text{PO(OPh)}_2\text{-VSil } \mathbf{12}$  das Brandverhalten der CFK-Probe mit NDO **22** im Cone Kalorimeter nicht. Dies unterstützt die Resultate aus der DSC, die auf eine Phasenseparation zurückschließen lassen.

### 7.6.7. Faserdurchmesser der Coformulierungen in CFK

Die Fasern im Rückstand aus dem Cone Kalorimeter werden bezüglich ihrer Durchmesser hin untersucht. Dabei weist die Formulierung von 5%  $\text{PO(OPh)}_2\text{-VSil } \mathbf{12d}$  mit  $5,3 \mu\text{m}$  den höchsten mittleren Durchmesser auf (Tabelle 49, Abbildung 81). Die mittleren Faserdurchmesser von RDP **20d** ( $4,7 \mu\text{m}$ ) und NDO **22d** ( $4,9 \mu\text{m}$ ) sind ebenfalls erhöht im Vergleich zur Probe ohne Flammschutzmittel **0b** ( $4,0 \mu\text{m}$ ). Weiterhin sind die minimalen Faserdurchmesser im Vergleich zu reinem RTM 6 **0b** für beide Proben mit  $3,5 \mu\text{m}$  und  $3,9 \mu\text{m}$  um bis zu  $1,0 \mu\text{m}$  erhöht. Hingegen ist für HPCP **21d** kein signifikanter Unterschied hierzu erkennbar.

In der Coformulierung aus  $\text{PO(OPh)}_2\text{-VSil}$  und NDO **22 + 12d** tritt analog zu den Ergebnissen des Brandverhaltens aus dem Cone Kalorimeter keine Veränderung des resultierenden Faserdurchmessers im Vergleich zur Formulierung mit NDO **22d** auf. Hingegen werden die minimalen und mittleren Faserdurchmesser für die Coformulierungen mit RDP **20 + 12d** und HPCP **21 + 12d** erhöht. Im Falle von RDP **20 + 12d** beträgt diese Erhöhung im Mittel  $0,9 \mu\text{m}$  auf einen Durchmesser von  $5,6 \mu\text{m}$  und im minimalen Durchmesser um  $0,8 \mu\text{m}$  auf  $4,7 \mu\text{m}$ .

Die Resultate der Coformulierungen ergänzen die Erkenntnisse zur Wirkungsweise von den Phosphasilazanen. So unterstützt eine Wirkung der phosphorhaltigen Gruppe des Flammschutzmittels in der kondensierten Phase, wie im Falle von RDP **20 + 12d** die faserschützenden Eigenschaften des Phosphasilazans. Auf diese Weise werden höhere Faserdurchmesser erreicht als für 10%  $\text{PO(OPh)}_2\text{-VSil } \mathbf{12b}$ . Folglich wirken beide Flammschutzmittel in Hinblick auf den Faserschutz synergistisch. Im Gegensatz hierzu werden die Faserdurchmesser für die Coformulierung von  $\text{PO(OPh)}_2\text{-VSil}$  mit NDO **22 + 12d** nicht signifikant beeinflusst. Somit wirken die untersuchten Flammschutzmittel in der Gasphase in Kombination mit Phosphasilazanen nicht nur antagonistisch in Bezug auf den Flammschutz, sondern auch auf den Faserschutz. Für HPCP **21 + 12d**, das sowohl in der kondensierten als auch in der Gasphase wirkt, werden die Faserdurchmesser zwar erhöht, liegen jedoch

ebenfalls niedriger als für die reinen Phosphasilazane. Folglich heben sich für dieses System synergistische oder antagonistische Effekte gegenseitig auf.

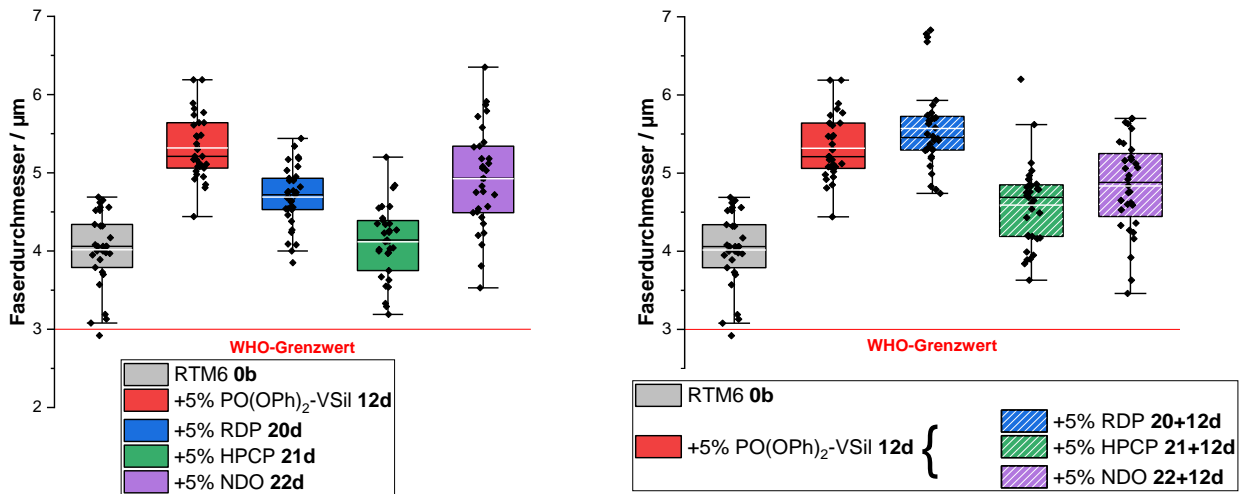


Abbildung 81: Vergleich der Faserdurchmesser der CFK mit unterschiedlichen phosphorhaltigen Flammschutzmitteln (links), sowie deren Coformulierungen (rechts) mit einem Phosphasilazan nach 1200 s Bestrahlung bei 60 kW m<sup>-2</sup> im Cone Kalorimeter. Weiße Linie: mittlerer Durchmesser, farbige Box: Werte zwischen ersten und dritten Quartil, Linie in der Box: Median, Antennen: Standardabweichung.

Tabelle 49: Resultierende Faserdurchmesser unterschiedlicher Coformulierungen nach Bestrahlung im Cone Kalorimeter (1200 s, 60 kW m<sup>-2</sup>).

	mittlerer	minimaler
	Faserdurchmesser /µm	
RTM 6 + CF 0b	4,0 ± 0,5	2,9
+ 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil 12d	5,3 ± 0,4	4,4
+ 5% RDP 20d	4,7 ± 0,4	3,9
+ 5% HPCP 21d	4,1 ± 0,5	3,2
+ 5% NDO 22d	4,9 ± 0,6	3,5
+ 5% RDP + 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil 20 + 12d	5,6 ± 0,5	4,7
+ 5% HPCP + 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil 21 + 12d	4,6 ± 0,5	3,6
+ 5% NDO + 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil 22 + 12d	4,8 ± 0,6	3,5

### 7.6.8. Beurteilung des Rückstands der Coformulierung mit RDP

Beispielhaft werden die Rückstände auf den Carbonfasern für die Formulierung mit 5% RDP 20d, sowie die Coformulierung mit je 5% RDP und PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 20 + 12d untersucht. Die Carbonfasern von 5% RDP 20d entsprechen der Literatur.<sup>[12,100]</sup> Entlang der Fasern zeigen sich in den REM-Aufnahmen nach der Bestrahlung im Cone Kalorimeter für 1200 s bei 60 kW m<sup>-2</sup> keine großen Defekte. Entlang der Oberfläche sind längliche Vertiefungen, sowie einzelne Partikel zu erkennen (Abbildung 82). Diese

lassen sich auf Rückstände des Flammenschutzmittels zurückführen.<sup>[12,100]</sup> Die REM-Aufnahme der Coformulierung weist keine signifikanten Abweichungen hierzu auf.

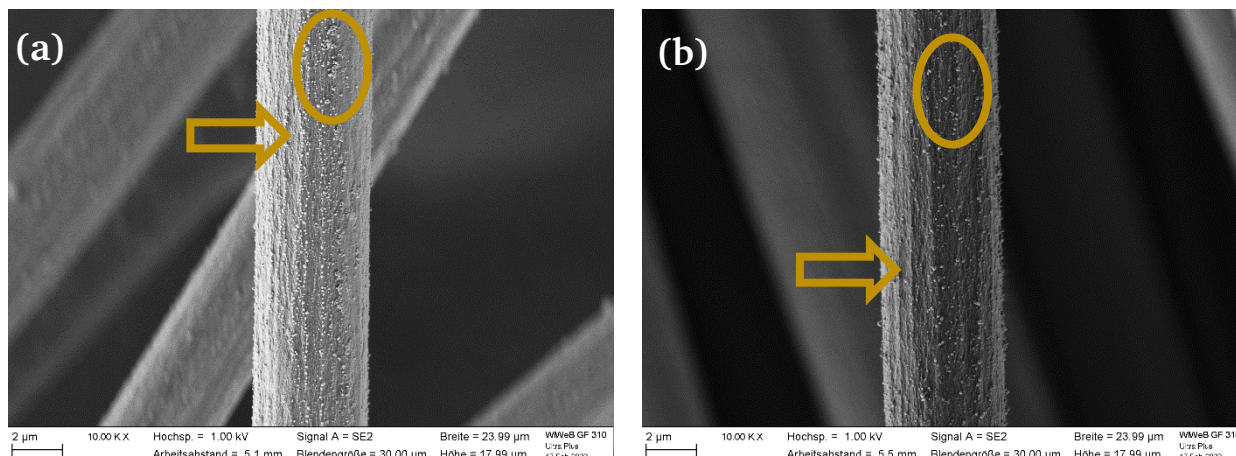


Abbildung 82: REM-Aufnahmen der im Cone Kalorimeter bestrahlten Carbonfasern (1200 s, 60 kW m<sup>-2</sup>). a) 5% RDP **20d**, b) 5% RDP + 5% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **20 + 12d**. Beispielhaft werden Faserdefekte mit einem Pfeil und die analysierten Partikel mit einem Kreis markiert.

Die EDX-Aufnahmen der Partikel deuten allerdings auf Unterschiede (Tabelle 50). Das Verhältnis Sauerstoff zu Phosphor beträgt 3 in den Rückständen von RDP **20d** und deutet somit auf Strukturen mit PO<sub>4</sub> und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hin.<sup>[249–251]</sup> Da der Gesamtgehalt an Phosphor gering ist, neigen die Partikel nicht zur Agglomeration. Gleiches gilt für die Koformulierung mit jeweils 5% RDP und PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **20 + 12d** mit einem Phosphorgehalt von 2 mol-%. Zusätzlich enthalten die Partikel Silicium. Da das Verhältnis Sauerstoff zu Silicium 6 beträgt, treten hier neben SiO<sub>2</sub>-Strukturen ebenfalls Phosphate auf.

Tabelle 50: Mittlere elementare Zusammensetzung der Partikel auf den bestrahlten Carbonfasern von Proben mit VSil-Komponenten in mol-%. - = nicht nachgewiesen.

	Kohlenstoff / %	Stickstoff / %	Sauerstoff / %	Silicium / %	Phosphor / %
RTM6 + CF <b>0b</b> <sup>[100]</sup>	95	4	1	-	-
+ 5% RDP <b>20d</b>	93	2	3	-	1
+ 5% RDP + 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>20 + 12d</b>	89	2	6	1	2

### 7.6.9. ILSS der Coformulierungen im Carbonfaserkomposit

Die interlaminaire Scherfestigkeit (ILSS) wird durch RDP **20b** im Vergleich zum CFK ohne Flammenschutzmittel nicht beeinflusst (Tabelle 51). Wie bereits beschrieben (Tabelle 23, Kapitel 7.3.7 Interlaminaire Scherfestigkeit (ILSS) von VSil-Komponenten in CFK-Formulierungen) wird die ILSS durch die Phosphasilazane um 25 – 65% erniedrigt. Im Falle der Coformulierung aus 5% RDP und 5% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **20 + 12d** liegt der Wert mit 56,8 N mm<sup>-2</sup> und damit einer relativen Verringerung um 15% zwischen diesen Werten. Dies entspricht Effekten aus der Mischung beider Flammenschutzmittel,



wodurch weniger Fehlstellen in der Probe vorhanden sind. Daher führt die Coformulierung zu der erwarteten Verbesserung im Vergleich zu 10% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12b**.

Tabelle 51: Interlaminaire Scherfestigkeit (ILSS) von Coformulierungen.

	ILSS / N mm <sup>-2</sup>	ILSS <sub>rel</sub> / %
RTM 6 + CF <b>0b</b>	66,7 ± 4,4	100
+10% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12b</b>	25,0 ± 5,4	37
+10% RDP <b>20b</b>	68,8 ± 1,6 <sup>[12]</sup>	102
+5% RDP + 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>20 + 12d</b>	56,8 ± 8,7	85

### 7.6.10. Massenspektrometrie der Coformulierung mit RDP

Zur Untersuchung der Wirkungsweise der Coformulierung von RDP **20** mit PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** wird die DIP-Massenspektrometrie der Reinstoffe herangezogen. Dabei werden sowohl der Verlauf des Gesamtionenstroms (TIC, *total ion current*) als auch beispielhafte Massenspektren untersucht.

Wie in Kapitel 7.3.12 Massenspektrometrie von VSil-Komponenten ausgeführt wurde, ist die Wirkungsweise von PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** auf eine Umlagerungsreaktion zurückzuführen, bei der PO(OPh)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> in der Gasphase, sowie nichtflüchtige Si-O- und Si-N-Spezies entstehen. Im TIC befindet sich ein Signal bei etwa 3,5 min (Abbildung 83). Dies entspricht einer Temperatur von 93 °C, die 10 °C unterhalb der T<sub>99%</sub> in der TGA liegt (vergleiche Kapitel 7.3.1 Thermische Eigenschaften der VSil-Komponenten

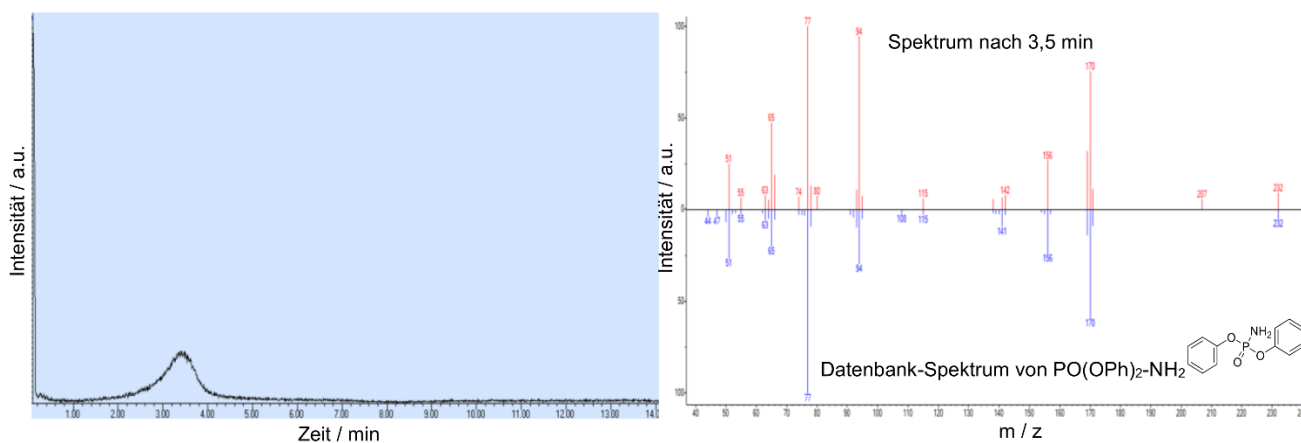


Abbildung 83: TIC (links) und DIP-MS-Spektrum von PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** nach 3,5 min (rechts).

Im Vergleich hierzu treten bei RDP **20** ein vorgelagertes Signal bei etwa 2,5 min (75 °C), sowie ein Doppelsignal zwischen 7 min und 9 min (zwischen 150 °C und 174 °C) auf (Abbildung 84). Diese Temperaturen entsprechen nicht den Ergebnissen aus der TGA in der Literatur. Entsprechend lassen sich die Ergebnisse nicht direkt korrelieren.<sup>[12]</sup> Das erste Signal lässt sich eindeutig Triphenylphosphat (TPP) zuordnen. Im Doppelsignal sind ebenfalls Strukturen mit höheren Massen zu finden, die nicht in der Datenbank enthalten sind. Diese werden substituiertem Triphenylphosphat, sowie Derivaten von RDP zugeordnet.<sup>[270]</sup>

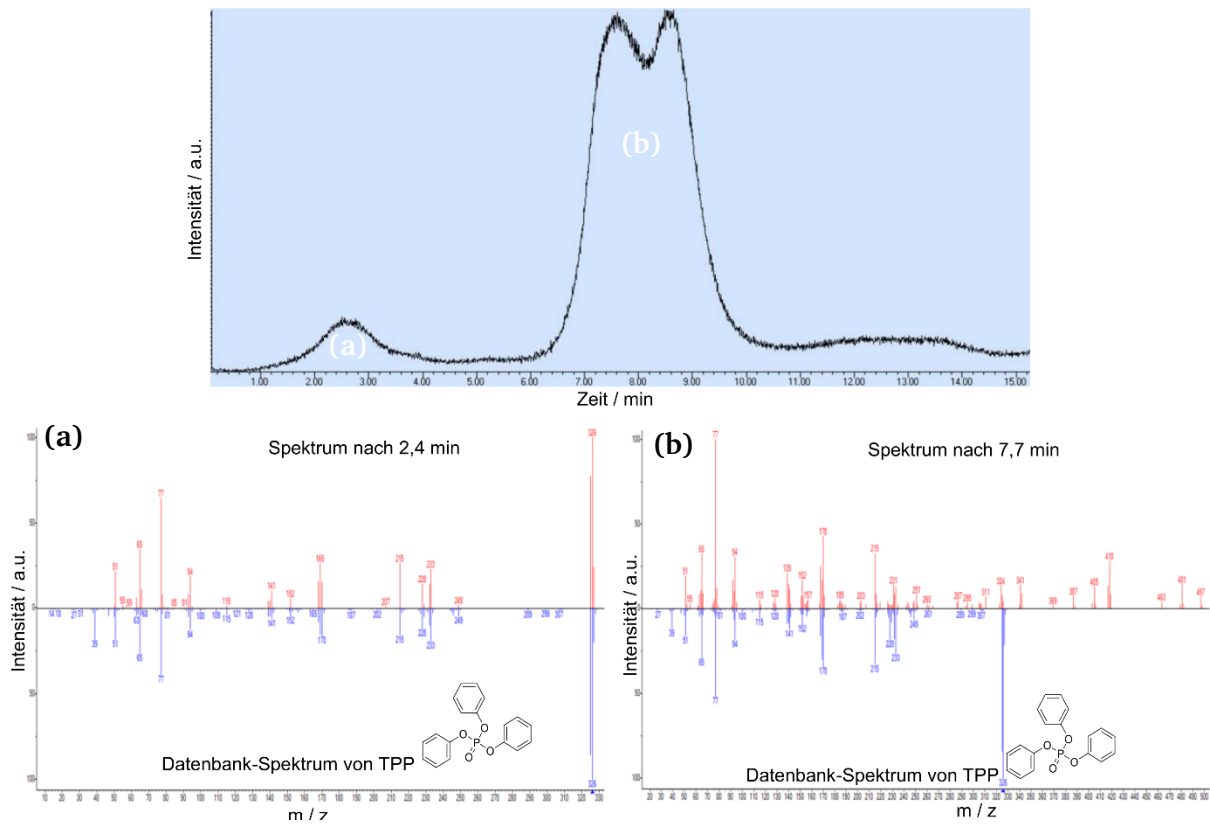


Abbildung 84: TIC (oben) und DIP-MS-Spektrum von RDP 20 nach 2,5 min (links) und 7,7 min (rechts).

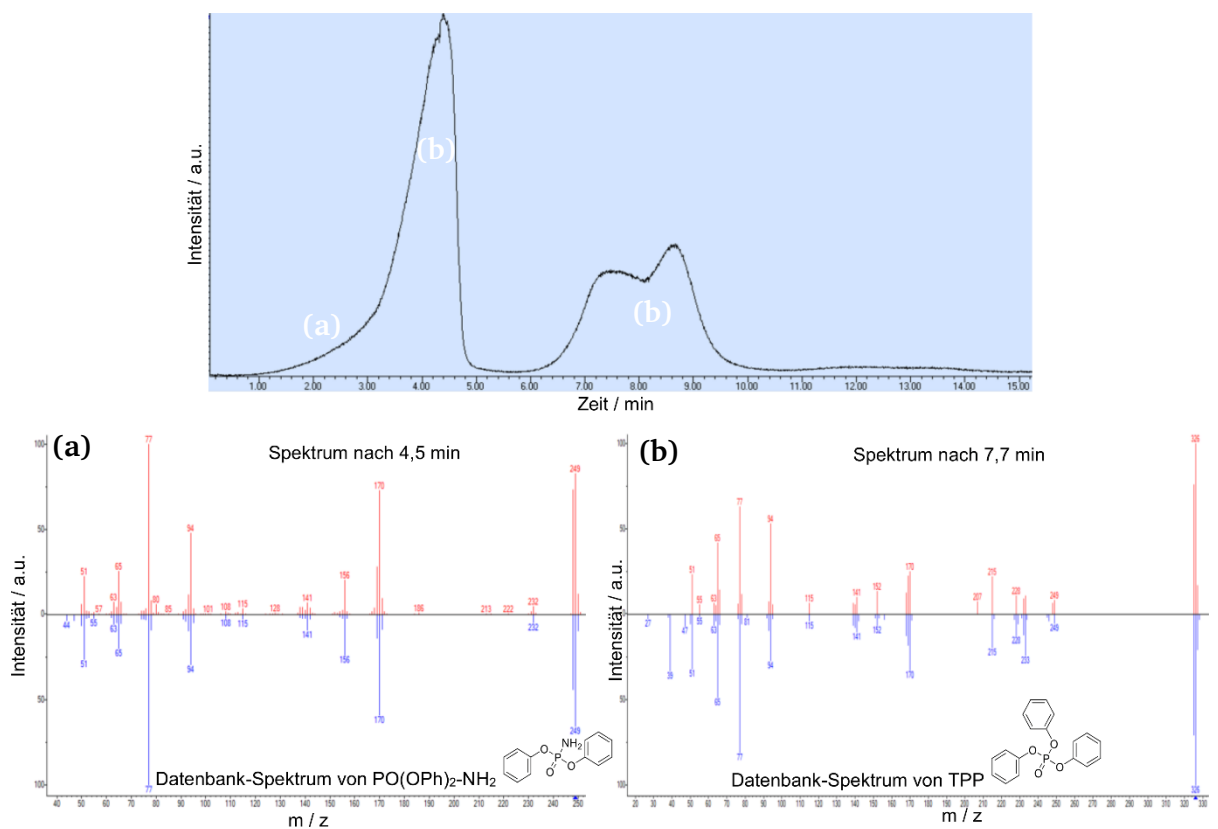


Abbildung 85: TIC (oben) und DIP-MS-Spektren eines äquimolaren Gemenges von  $\text{PO(OPh)}_2\text{-VSil 12}$  und RDP 20 nach 1,9 min (Mitte) und nach 4,5 min (unten).

---

Im TIC des Gemenges aus PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** und RDP **20** lassen sich ebenfalls drei Signale erkennen (Abbildung 85). Während die Signale zwischen 7 min und 9 min den Zersetzungen von reinem RDP **20** bei diesen Zeiten, beziehungsweise Temperaturen entsprechen, überlagern sich bei etwa 4,5 min (111 °C) die Signale beider Flammenschutzmittel. Vorrangig wird PO(OPh)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> mittels Umlagerungsreaktion aus PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** gebildet. Allerdings sind auch schwache Signale bei beispielsweise 326 u/z zu erkennen, die Abbauprodukten von RDP **20** zugeschrieben werden. Weiterhin tritt ein *Fronting* im Signal auf, da RDP **20** bereits vorher beginnt zu zersetzen. So ist das Signal bei 1,9 min (64 °C) Triphenylphosphat zuzuordnen. Daher wirken beide Flammenschutzmittel simultan und ermöglichen einen Synergismus. Zusätzlich agiert RDP vor dem Phosphasilazan und entfaltet daher seine brandverzögernde Wirkung, die unter anderem zu einer verbesserten UL94-Klassifizierung führt. Da die gleichen Bestandteile wie bei den einzelnen Formulierungen detektiert werden, wird der Flammenschutzmechanismus in der Gasphase durch das Gemenge nicht verändert.

### 7.6.11. Fazit Coformulierungen von Phosphasilazanen

In Abhängigkeit der chemischen Umgebung des Phosphoratoms von Flammenschutzmitteln unterscheiden sich die Wirkungen in Coformulierungen zu jeweils 5%-wt. mit dem Phosphasilazan PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12**.

NDO **22**, welches in der Gasphase wirkt, führt zu antagonistischen Effekten in Bezug auf Flamm- und Faserschutz. Diese Wirkung lässt sich auf die enthaltenen DOPO-Einheiten zurückführen, die die Bildung eines durchgängigen Rückstands, wie in Kapitel 7.3 (Phosphorhaltige Silazane aus Divinyltetramethyldisilazan) beschrieben, verhindern.

Ein Flammenschutzmittel in der kondensierten Phase hingegen führt zu synergistischen Beziehungen mit PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12**. So erreicht die Coformulierung mit RDP **20** + **12c** im Reinharz eine V-0 Klassifizierung und erniedrigt unter anderem die pHRR auf einen Wert, der sogar unterhalb einer Formulierung von 10% RDP **20a** liegt.<sup>[12]</sup> Dieser Synergismus spiegelt sich ebenfalls in erhöhten Faserdurchmessern wider. Ähnlich den unterschiedlichen Phosphasilazanen im Kapitel 7.3 (Phosphorhaltige Silazane aus Divinyltetramethyldisilazan) führt die Coformulierung mit RDP **20** + **12c** zu einem erhöhten Rückstand mit erhöhtem Anteil von SiO-Spezies. Das Flammenschutzmittel HPCP **21c** hingegen wirkt in beiden Phasen, wodurch die flammhemmenden Effekte in der kondensierten Phase vermindert werden.

Daraus resultiert die Fragestellung, aus welcher Struktureigenschaft die synergistische Beziehung zwischen RDP **20** und PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** entsteht. Dieser Synergismus wird durch den simultanen Abbau beider Strukturen ermöglicht. Dabei zerfällt RDP **20** und wirkt somit flammhemmend über einen ausgeweiteten Temperaturbereich, wohingegen PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** in einem engen Bereich in der Gasphase agiert. Weiterhin wird die TSR signifikant gesenkt, wodurch eine effektive Barrierebildung beschrieben wird. Somit gelangt zusätzlich zu obigem Effekt weniger Brennstoff in die Gasphase. Stattdessen treten Pyrolysereaktionen in der kondensierten Phase auf. Diese Wirkung muss weiter untersucht werden. So ist es möglich, dass durch den Einsatz von phosphor- und siliciumhaltigen Gruppen eine Quervernetzung von Silikaten, Phosphaten und *Char* auftritt. Dies erklärt ebenfalls die stabilere und effektivere Struktur des Rückstands und impliziert eine zusätzlich erhöhte flammhemmende Wirkung, wie im Falle der geringeren THR.

Besonders auffällig ist in diesem Zusammenhang weiterhin die Glasübergangstemperatur dieser Coformulierung, die mit 229 °C oberhalb der Glasübergangstemperatur des Reinharzes liegt. Folglich tritt während der Härtung eine strukturelle Änderung der Matrix auf, die auf eine mögliche Nachhärtung zurückgeführt wird. Diese Hypothese lässt sich im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht abschließend bewerten.

Da die interlaminare Scherfestigkeit durch die Coformulierung **20 + 12d** im Vergleich zur Formulierung mit PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** zwar erhöht wird, jedoch nicht für die Anwendung in der Luft- und Raumfahrtbranche ausreicht, wird eine Optimierung der Konzentrationsverhältnisse von RDP **20** und PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** durchgeführt. Dabei wird der Einfluss dieser beider Flammenschutzmittel auf die synergistischen Effekte sowohl in Bezug auf den Flamm- als auch den Faserschutz untersucht.

### 7.7. Optimierung der Coformulierung aus RDP und PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil

Zur Optimierung dieser Coformulierung werden zunächst UL94-Prüfkörper hergestellt, bei welchen die Konzentrationen der jeweiligen Bestandteile variiert werden (Tabelle 52). Ausgehend von der Coformulierung **20 + 12c** mit jeweils 5% wird der Anteil von PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** verringert und der Anteil von RDP **20** erhöht. So wird die Gesamtbeladung auf 1% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil und 7% RDP **20 + 12g** für eine V-0-Klassifizierung verringert. Zum Vergleich mit einer Spezies, die keine V-0-Klassifizierung erreicht, wird ebenfalls die Coformulierung mit 2% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil und 6% RDP **20 + 12j** untersucht.

Tabelle 52: UL94-Klassifikation verschiedener Konzentrationen von PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** und RDP **20**. - = nicht hergestellt.

		Anteil RDP					
		0%	4%	5%	6%	7%	7,5%
Anteil PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil	0%	-	-	V-1	V-1	V-1	V-0
	1%	-	-	V-1	-	V-0	-
	2%	-	-	V-1	V-1	V-0	-
	3%	-	-	V-1	V-1	-	-
	4%	-	V-1	-	-	-	-
	5%	n.b.	-	V-0	-	-	-

#### 7.7.1. Thermische Eigenschaften von Coformulierungen mit PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** und RDP **20**

Die Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> steigt mit dem Anteil des Phosphasilazans in der Coformulierung von 204 °C für 7% RDP und 1% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **20 + 12g** über 213 °C für 6% RDP und 2% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **20 + 12i** hin zu 229 °C für 5% RDP und 5% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **20 + 12c** (Tabelle 53). Dabei weisen die beiden zuerst genannten Coformulierungen **20 + 12g** und **20 + 12i** eine leichte Erniedrigung der Glasübergangstemperatur im Vergleich zum Reinharz RTM 6 **0a** mit 215 °C auf. Für die Coformulierung **20 + 12c** mit jeweils 5% findet jedoch eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur statt. Im Vergleich zur Probe mit 10% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12a** weisen sämtliche untersuchten Proben eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur auf.

Für ein tieferes Verständnis des thermischen Abbaus der Coformulierungen mit unterschiedlichen Konzentrationen werden ebenfalls TGA durchgeführt. Eine ausführliche Diskussion anhand der Daten von der Coformulierung mit 5% RDP und 5% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **20 + 12c** insbesondere im Hinblick auf den Vergleich mit den Formulierungen der einzelnen Komponenten ist im vorherigen Kapitel beschrieben.

Tabelle 53: Glasübergangstemperaturen von verschiedenen Coformulierungen von RTM 6 mit RDP **20** und PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12**.

	T <sub>g</sub> / °C
RTM 6 <b>0a</b>	215
+ 10% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12a</b>	162
+ 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12c</b>	191
+ 5% RDP <b>20c</b>	208
+ 5% RDP+ 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>20 + 12c</b>	229
+ 7% RDP+ 1% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>20 + 12g</b>	204
+ 6% RDP+ 2% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>20 + 12i</b>	213

Im Vergleich der Coformulierungen der TGA unter Stickstoff (Tabelle 44) treten verschiedene Gemeinsamkeiten auf. Der Rückstand m(800 °C) liegt mit 20% knapp über dem Rückstand von 5% RDP **20c**. Die Temperatur T<sub>95%</sub> wiederum ist vergleichbar mit dem Wert von PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil (296 °C). Die Temperatur T<sub>99%</sub> wird jedoch mit steigendem Anteil von RDP auf bis zu 233 °C erniedrigt. Eine solche Erniedrigung ermöglicht durch die erhöhte Flüchtigkeit eine potenzielle Wirkung in der Gasphase.

Tabelle 54: Übersicht der TGA-Ergebnisse unter Stickstoff verschiedener in RTM 6 eingearbeiteter Coformulierungen mit RDP **20** und PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12**.

Stickstoff	T <sub>99%</sub> / °C	T <sub>95%</sub> / °C	m(800 °C) / %	T <sub>WP,1</sub> / °C	T <sub>WP,2</sub> / °C	m <sub>wp</sub> / %	T <sub>wp</sub> / °C
RTM 6 <b>0a</b>	265	341	10	379	-	-	-
+ 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12c</b>	252	296	18	369	464	36	428
+ 5% RDP <b>20c</b>	273	311	20	362	427	40	422
+ 5% RDP+ 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>20 + 12c</b>	250	293	21	354	431	38	427
+ 7% RDP+ 1% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>20 + 12g</b>	233	296	23	351	440	45	415
+ 6% RDP+ 2% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>20 + 12i</b>	240	294	22	354	418	44	417

Im Thermogramm sind zwei Zersetzungsschritte erkennbar (Abbildung 76). Der Rückstand m<sub>wp</sub> zwischen diesen beiden Zersetzungsschritten ist mit 45% für die Coformulierungen mit 7% **20 + 12g** oder 6% RDP **20 + 12i** zwar höher als für die einzelnen Formulierungen, die Temperatur jedoch leicht erniedrigt (Tabelle 54). Dies korreliert mit einem erhöhten Anteil von RDP, dessen zweiter Wendepunkt, welcher der Temperatur T<sub>WP,2</sub> mit der höchsten Zersetzungsrate entspricht, ebenfalls niedriger als für PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12c** ist. Die Temperatur T<sub>WP,1</sub> des ersten Wendepunkts ist für sämtliche

Coformulierungen verringert. Da dieser Reaktionsschritt mit dem Abbau von RTM 6 korreliert, ist dies vorteilhaft für flammhemmende Wirkungen. Tritt dieser Abbau bei niedrigeren Temperaturen auf, werden Flamschutzmittelfragmente früher in die Gasphase freigesetzt und Char früher gebildet.

In der TGA unter synthetischer Luft (Tabelle 55) werden weitere Unterschiede zwischen den Coformulierungen deutlich. Die Temperatur  $T_{99\%}$  wird für die Probe mit 7% RDP **20 + 12g** auf 233 °C abgesenkt und entspricht somit etwa der analogen Temperatur der Matrix RTM 6 **0a**. Wohingegen die Temperatur  $T_{95\%}$  im Vergleich zu 5% RDP **20c** leicht erhöht wird. Somit tritt der Abbau der Matrix und auch des Flamschutzmittels für 7% **20 + 12g** oder 6% RDP **20 + 12i** früher als bei der reinen Matrix **0a** auf, aber langsamer als bei der Coformulierung mit 5% RDP **20 + 12c**. Der Rückstand  $m(800\text{ °C})$  ist für alle Proben auf ähnlichem Niveau zwischen 2% und 4%.

Tabelle 55: Übersicht der TGA-Ergebnisse in synthetischer Luft verschiedener in RTM 6 eingearbeiteter Coformulierungen.

Synthetische Luft	$T_{99\%} /$ °C	$T_{95\%} /$ °C	$m(800\text{ °C}) /$ %	$T_{WP,1} /$ °C	$T_{WP,2} /$ °C	$m_{wp} /$ %	$T_{wp} /$ °C
RTM 6 <b>0a</b>	229	331	0	369	572	33	492
+ 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12c</b>	254	302	2	359	562	41	490
+ 5% RDP <b>20c</b>	274	313	2	362	547	54	447
+ 5% RDP+ 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>20 + 12c</b>	242	289	4	385	547	61	404
+ 7% RDP+ 1% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>20 + 12g</b>	231	296	2	351	556	50	446
+ 6% RDP+ 2% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>20 + 12i</b>	251	295	4	380	542	58	446

Die zwei Abbauschritte im Graphen (Abbildung 86) entsprechen der *Charbildung* und dessen Abbau.<sup>[52,53]</sup> Die Temperatur  $T_{WP,1}$  am ersten Wendepunkt ist im Vergleich zu der Probe mit 5% RDP **20c** erniedrigt. Für die Coformulierung mit 7% RDP **20 + 12g** liegt dieser Wert mit 351 °C unterhalb der Temperatur der Matrix. Somit wird der Char bereits bei niedrigeren Temperaturen aufgebaut. Die Temperatur am zweiten Wendepunkt  $T_{WP,2}$  wird für alle Coformulierungen im Vergleich zu RTM 6 **0a** erniedrigt. Daher tritt ein beschleunigter *Charabbau* auf. Dies spiegelt sich ebenfalls am Wendepunkt zwischen den Abbauschritten wider. So ist die Temperatur  $T_{wp}$  für die untersuchten Coformulierungen **20 + 12g** und **20 + 12i** vergleichbar mit der Formulierung von 5% RDP **20c**. Allerdings unterscheiden sich die Rückstände  $m_{wp}$  bei dieser Temperatur. Für 6% RDP **20 + 12i** ist dieser Wert erhöht. Daraus resultiert eine erhöhte *Charbildung* im ersten Schritt. Für die Probe mit 7% RDP und 1% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **20 + 12g** ist der Rückstand am Wendepunkt im Vergleich zu 5% RDP **20c** auf 50% gesunken. Somit tritt ein Großteil der flammhemmenden Wirkung in der kondensierten Phase vor dieser Temperatur auf.

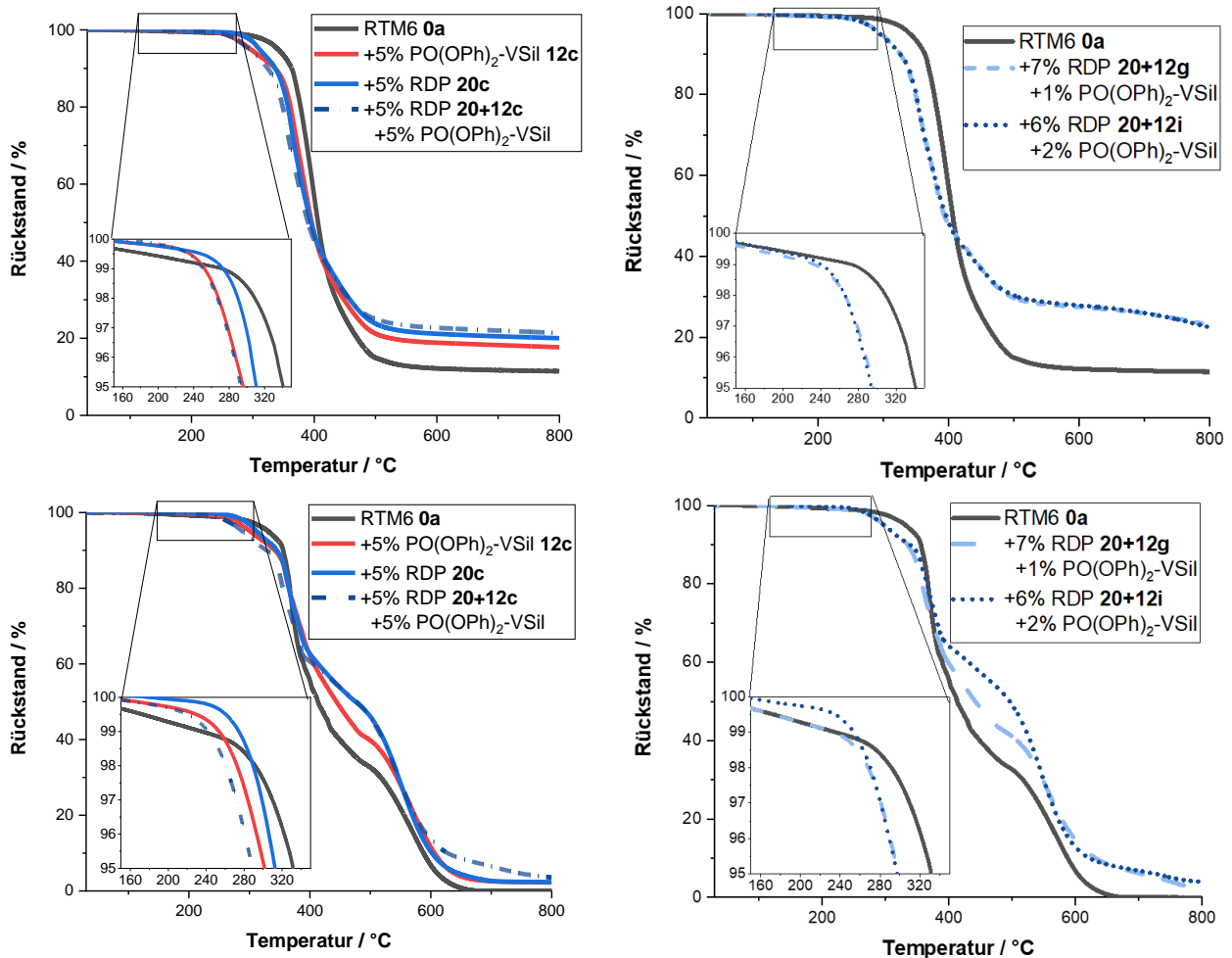


Abbildung 86: Grafische Darstellung der in Stickstoff (oben) und in synthetischer Luft (unten) aufgenommenen TGA-Daten von RDP 20, sowie deren Coformulierung mit PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12.

In der TGA kann nachgewiesen werden, dass die verschiedenen Coformulierungen sich im Rückstand bei 800 °C nur gering unterscheiden. Signifikante Unterschiede treten insbesondere bei der Temperatur mit 99% Rückstand bis zum Wendepunkt zwischen den Abbauschritten auf. Folglich zeigt der Rückstand bis zu diesem Punkt die unterschiedliche flammhemmende Wirkung der Coformulierungen auf.

### 7.7.2. Brandeigenschaften der optimierten Coformulierungen in RTM 6

Für ein tieferes Verständnis in die Brandeigenschaften werden die Proben am Cone Kalorimeter bestrahlt (Tabelle 56). Hierfür wird zusätzlich die Probe von 10% RDP 20a untersucht.

Der Verlauf der Wärmefreisetzungsrates der Probe von 10% RDP 20a ähnelt denen von 5% RDP 20c oder der Coformulierung von 5% RDP und 5% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 20 + 12c. Dabei entzündet die Probe zwar bereits früher (Entzündungszeit (TTI) von 69 s), allerdings wird das erste Maximum bereits bei 300 kW m<sup>-2</sup> erreicht. Dieses und das anschließende Minimum sind im Vergleich zur Coformulierung mit je 5% 20 + 12c um weitere 100 kW m<sup>-2</sup> verringert. Dennoch ist die maximale Wärmefreisetzungsrates (pHRR) und folglich auch die MARHE im Vergleich zu RTM 6 auf 1462 kW m<sup>-2</sup> erhöht. Aufgrund der geringeren Halbwertsbreite des Maximums ist trotzdem die Gesamtwärmefreisetzung (THR) auf 69 MJ m<sup>-2</sup> verringert. Dieser Wert liegt unterhalb der THR der

Coformulierung aus je 5% RDP und PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **20 + 12c**. Die verringerte Gesamtrauchfreisetzung (TSR) von 3674 m<sup>2</sup> m<sup>-2</sup>, sowie der erhöhte Rückstand von 31% unterstützen den Wirkungsmechanismus in der kondensierten Phase von RDP. Dieser steht in Einklang mit der Literatur.<sup>[100,101]</sup>

Die Kurven der Wärmefreisetzungsrate (HRR, Abbildung 87) ähneln im Vergleich den Kurven von 5% RDP **20c**, beziehungsweise die Coformulierung von 5% RDP und 5% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **20 + 12c**. Die Entzündungszeiten werden für beide Proben verringert, wobei diese für die Coformulierung mit 7% RDP **20 + 12g** mit 60 s im Vergleich zu den anderen Messungen erneut verringert ist. Dies kann als Hinweis auf eine ausgebildete effektive Barrierschicht gewertet werden, wodurch eine Wärmeverteilung im gesamten Prüfkörper nicht möglich ist und die Zündungstemperatur auf der Oberfläche schneller erreicht wird.

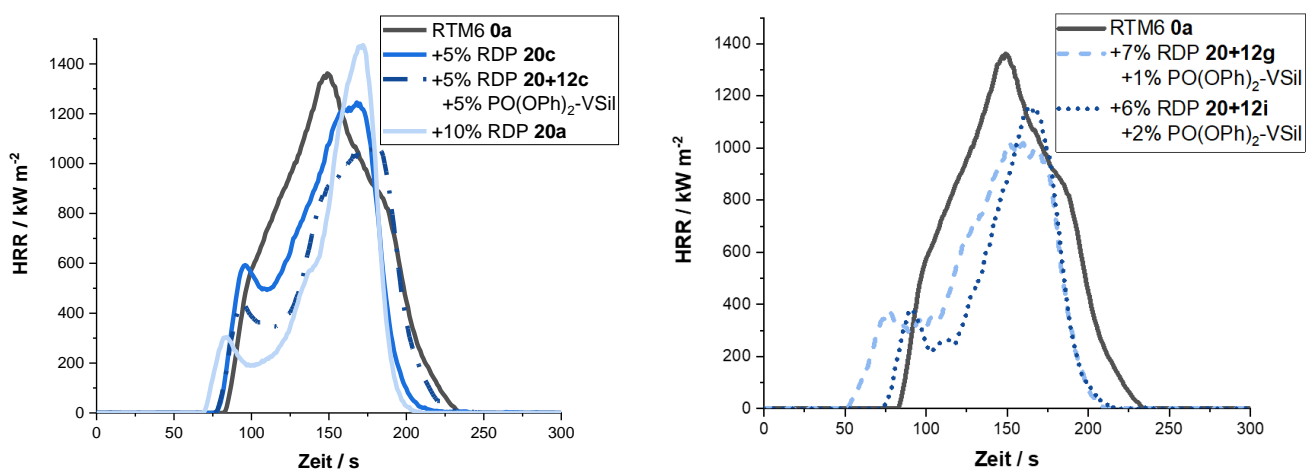


Abbildung 87: Vergleich der Wärmefreisetzungsrate im Cone Kalorimeter (35 kW m<sup>-2</sup>, 500 s bestrahlt) von Coformulierungen mit RDP **20** und PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** in verschiedenen Konzentrationen.

Nach der Entzündung tritt ein Maximum gefolgt von einem Minimum auf. Dies kann auf *Charbildung* zurückgeführt werden, welche eine effektive Barrierschicht gegen die tieferliegenden Schichten ausbildet. Dadurch wird ein Wärme- und Gasaustausch verhindert und die Verbrennung verlangsamt. Im Minimum ist ein weiteres lokales Maximum zu erkennen, das darauf hinweist, dass der *Charbildungsprozess* weiterhin anhält. Anschließend wird die Barrierschicht degradiert, weshalb die HRR bis zum Maximum (pHRR) stark ansteigt. Für beide untersuchten Proben liegt dieser Wert mit rund 1100 kW m<sup>-2</sup> leicht erhöht im Vergleich zur Coformulierung mit jeweils 5% **20 + 12c**, jedoch niedriger als die reine Matrix **0a**. In Kombination mit einer THR von 70 - 78 MJ m<sup>-2</sup> und einer erhöhten Verlöschungszeit (TTB) von 234 s sind dies Hinweise auf flammhemmende Eigenschaften. Dies schlägt sich ebenfalls in einer erniedrigten MARHE von 331 kW m<sup>-2</sup> nieder, die häufig zur Bewertung flammhemmender Eigenschaften herangezogen wird. Dieser Wert ist um 30% erniedrigt verglichen mit der Matrix RTM 6 **0a**. Eine Wirkung in der kondensierten Phase wird durch die verringerten Werte für die TSR von 4100 bis 5200 m<sup>2</sup> m<sup>-2</sup>, einer unveränderten THR ML<sup>-1</sup> sowie die Rückstände nach der Bestrahlung von rund 25% beschrieben.



Tabelle 56: Summenparameter verschiedener Coformulierungen von RDP **20** mit PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** in RTM 6-Matrix im Cone Kalorimeter als unverstärkte Proben bestrahlt (500 s bei 35 kW m<sup>-2</sup>).

	TTI / s	TTB / s	pHRR / kW m <sup>-2</sup>	THR / MJ m <sup>-2</sup>	MARHE / kW m <sup>-2</sup>	TSR / m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup>	THR ML <sup>-1</sup> / kW m <sup>-2</sup> g <sup>-1</sup>	m <sub>R</sub> / %
<b>RTM 6 0a</b>	79 ± 9	228 ± 28	1340 ± 142	102 ± 5	473 ± 38	9170 ± 220	1,9	0 ± 0
+5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12c</b>	67 ± 1	206 ± 9	1503 ± 152	85 ± 1	515 ± 39	7420 ± 210	1,8	7 ± 1
+5% RDP <b>20c</b>	76 ± 4	254 ± 9	1258 ± 95	88 ± 2	396 ± 39	8340 ± 120	1,80	10 ± 1
+10% RDP <b>20a</b>	69 ± 1	244 ± 25	1462 ± 126	69 ± 5	423 ± 35	36740 ± 100	1,9	31 ± 1
+5% RDP +5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>20 + 12c</b>	70 ± 9	234 ± 41	1082 ± 83	78 ± 5	348 ± 18	4900 ± 590	2,0	25 ± 2
+7% RDP +1% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>20 + 12g</b>	60 ± 4	233 ± 26	1107 ± 223	78 ± 3	331 ± 26	5200 ± 280	1,9	23 ± 4
+6% RDP +2% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>20 + 12i</b>	74 ± 12	234 ± 37	1165 ± 37	70 ± 5	377 ± 18	4100 ± 140	1,8	27 ± 5

Die Werte von pHRR, THR, MARHE und TSR sind für die Coformulierungen konsequent verringert im Vergleich zu den Formulierungen mit nur einem Flammschutzmittel. Eine relative Verringerung um weitere 10% im Vergleich zur Formulierung von RDP 20c weist auf synergistische Effekte in allen Coformulierungen hin. Besonders auffällig ist dies beim Rückstand  $m_R$ , der sich um bis zu 170% erhöht. Bei diesen synergistischen Beziehungen kann die Gesamtbelastung vom Flammschutzmittel verringert werden, bei simultan verbesserten flammhemmenden Eigenschaften. Allerdings zeichnet sich lediglich im Verlauf der HRR-Kurve und der Entzündungszeit ein Unterschied zwischen den beiden Formulierungen ab, welcher die verschiedenen UL94-Klassifizierungen erläutert.

### 7.7.3. Beurteilung der Rückstände aus dem Cone Kalorimeter

Die Rückstände der Cone Kalorimetrie werden mittels REM untersucht (Abbildung 88) und mit den Aufnahmen der Formulierungen mit 5% RDP 20c, beziehungsweise 5% RDP und 5% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 20 + 12c verglichen.

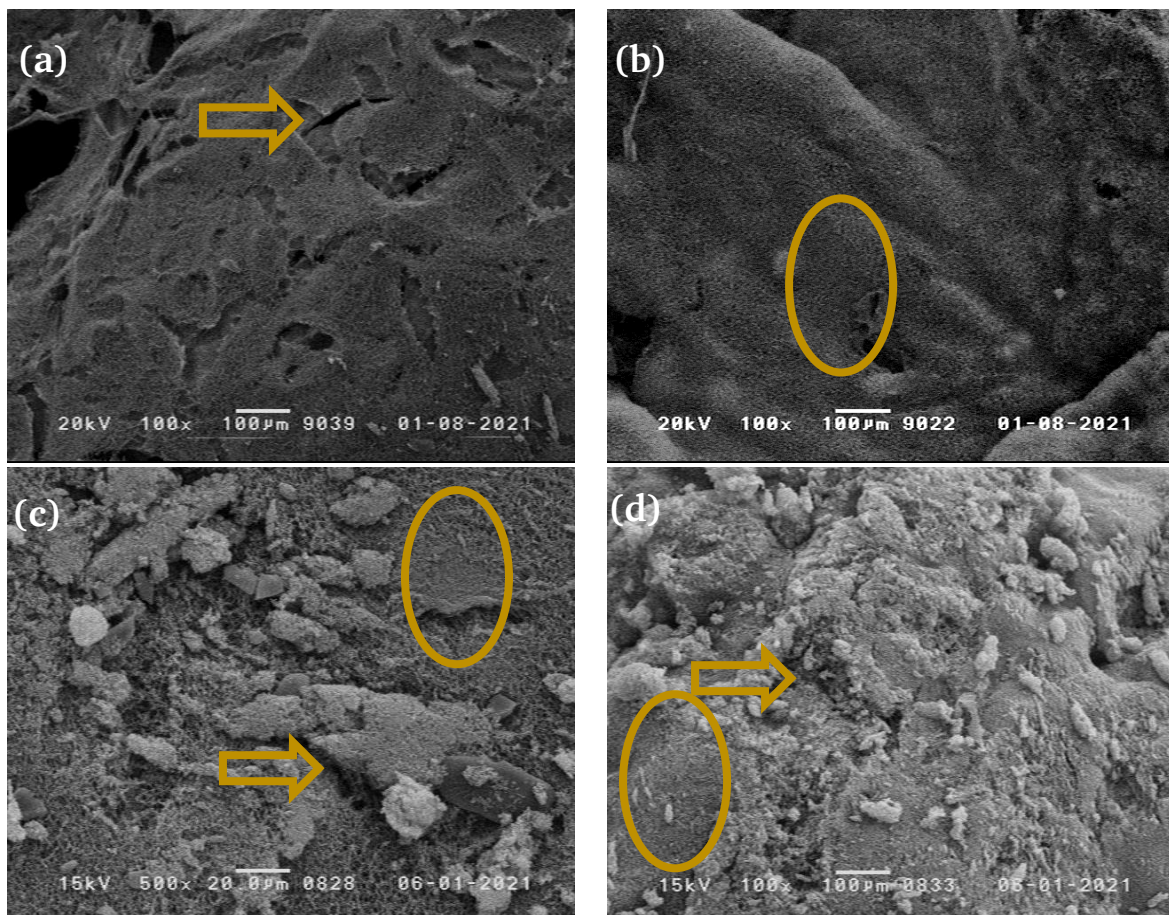


Abbildung 88: REM-Aufnahmen der Rückstände aus der Cone Kalorimetrie (500 s bei 35 kW m<sup>-2</sup> bestrahlt). a) 5% RDP 20c, b) 5% RDP + 5% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 20 + 12c, c) 7% RDP + 1% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 20 + 12h, d) 6% RDP + 2% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 20 + 12j. Durchgängige Oberflächen werden mit Kreisen markiert, Löcher und Risse mit Pfeilen.

Während der Rückstand der Formulierung mit 5% RDP 20c (a) einige Risse aufweist, worunter keine Strukturen erkennbar sind, ist der Rückstand der Coformulierung mit 5% RDP und 5% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 20 + 12c (b) eine durchgängige, raue Oberfläche. Eine solche Oberfläche kann im Brandfall als Barriere für Gase und Wärme dienen und somit flammhemmende Eigenschaften fördern.

In den Coformulierungen mit geringerem Anteil des Phosphasilazans (7%, beziehungsweise 6% RDP und 1% **20 + 12g** (c), beziehungsweise 2% **20 + 12i** (d) PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil) ist wenig durchgängige Oberfläche erkennbar. Stattdessen befinden sich eine Vielzahl an Fragmente auf der Oberfläche. Ebenfalls treten Risse auf. Allerdings liegen im Gegensatz zu den Aufnahmen von 5% RDP **20c** (a) darunter weitere durchgängige Strukturen. Diese erhöhte Anzahl an Fragmenten mit durchgängigen zugrundeliegenden Strukturen weisen auf eine erhöhte Anzahl von Initiatoren für die *Charbildung* hin. Somit kann auch mittels REM die Wirkung der Coformulierung in der kondensierten Phase mit synergistischen Effekten nachgewiesen werden.

#### 7.7.4. Brandeigenschaften der CFK-Formulierungen

Der Verlauf der Wärmefreisetzungsrate (HRR, Abbildung 89) der beiden Coformulierungen mit 7% RDP und 1% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **20 + 12h**, sowie 6% RDP und 2% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **20 + 12j** gleichen im Komposit dem Verlauf der Formulierungen von 5% RDP **20d**, 5% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12d**, sowie deren Coformulierung **20 + 12d**. Die Entzündungszeit ist mit rund 30 s nicht signifikant verändert und die maximale Wärmefreisetzungsrate (pHRR) liegt mit 345 kW m<sup>-2</sup>, beziehungsweise 368 kW m<sup>-2</sup> im Fehlerbereich von der Coformulierung mit 5% RDP und 5% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **20 + 12d** (Tabelle 57). Folglich sind diese Werte, sowie die MARHE im Vergleich zum reinen RTM 6 **0b** um bis zu 25% erniedrigt. Die Gesamtwärmefreisetzungsrate bezogen auf den Matrixanteil (THR X<sup>-1</sup>) wird im Vergleich zur Coformulierung mit 5% RDP und 5% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **20 + 12d** erhöht. Die Werte liegen mit 63 MJ m<sup>-2</sup> und 72 MJ m<sup>-2</sup> innerhalb des Fehlerbereichs von der Reinharzprobe **0b**. Bezogen auf den Massenverlust (THR ML<sup>-1</sup>) sind diese Werte mit rund 1,6 kW m<sup>-2</sup> g<sup>-1</sup> jedoch vergleichbar zur Probe mit 5% RDP **20d**. Im Gegensatz zu dieser Probe wird die Gesamtrauchfreisetzung (TSR X<sup>-1</sup>) für sämtliche Coformulierungen auf über 3500 m<sup>2</sup> m<sup>-2</sup> erhöht und beschreibt eine erhöhte Gasphasenaktivität. Dies unterstützt die Erkenntnis über das im Vergleich zu den einzelnen Formulierungen veränderte Abbauverhalten in Kapitel 7.6.10 Massenspektrometrie der Coformulierung mit RDP.

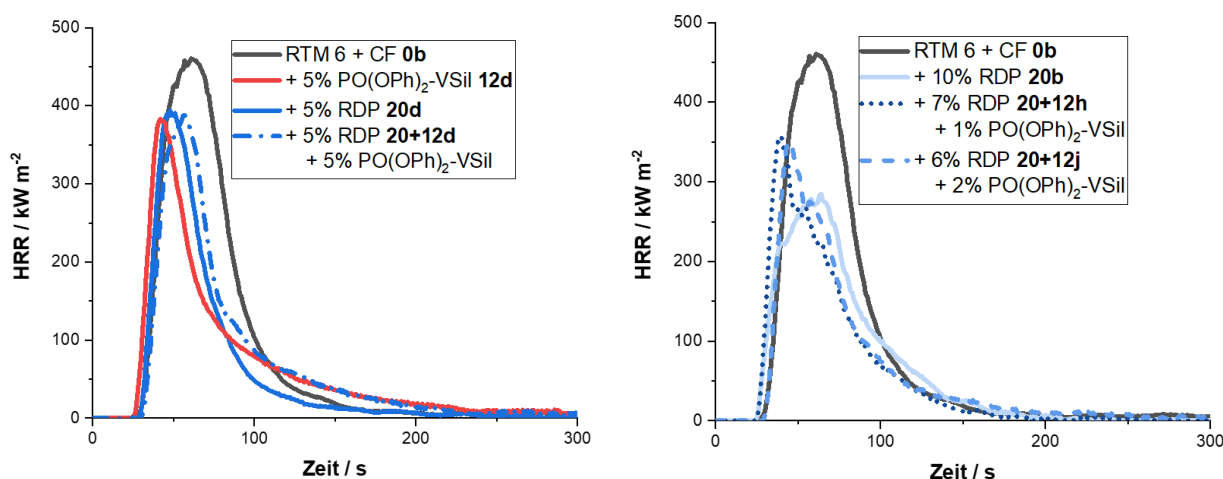


Abbildung 89: Wärmefreisetzungsrate von verschiedenen CFK-Coformulierungen mit PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** oder RDP **20** im Cone Kalorimeter bei 60 kW m<sup>-2</sup>.

Diese Ergebnisse in Kombination mit einem vergleichbaren Rückstand ( $m_R$ ) weisen darauf hin, dass durch die Variation des Gehalts des Phosphasilazans PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** zwischen 1% und 5% in der Coformulierung mit RDP **20** kein signifikanter Unterschied der Brandeigenschaften in der kondensierten Phase resultiert.

Tabelle 57: Summenparameter verschiedener Coformulierungen von RDP **20** mit PO(OPh)<sub>2</sub>-VSiil **12** in RTM 6-Matrix im Cone Kalorimeter als carbonfaserverstärkte Proben (300-1200 s bei 60 kW m<sup>-2</sup>) bestrahlt.

	TTI / s	TTB / s	pHRR / kW m <sup>-2</sup>	THR X <sup>-1</sup> / MJ m <sup>-2</sup>	MARHE / kW m <sup>-2</sup>	TSR X <sup>-1</sup> / m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup>	THR ML <sup>-1</sup> / kW m <sup>-2</sup> g <sup>-1</sup>	m <sub>R</sub> / %	X
RTM 6 + CF <b>0b</b>	34 ± 4	193 ± 42	451 ± 26	69 ± 4	410 ± 60	2490 ± 250	1,9	46 ± 11	0,35
+5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSiil <b>12d</b>	25 ± 2	326 ± 86	383 ± 23	58 ± 14	468 ± 16	1680 ± 180	1,5	46 ± 17	0,39
+5% RDP <b>20d</b>	28 ± 2	231 ± 37	389 ± 9	42 ± 14	459 ± 28	1600 ± 350	1,7	51 ± 11	0,46
+5% RDP + 5% PO(OPh) <sub>2</sub> - VSiil <b>20 + 12d</b>	29 ± 6	348 ± 39	372 ± 22	35 ± 6	410 ± 58	1460 ± 300	1,3	53 ± 8	0,41
+10% RDP <b>20b</b>	28 ± 2	279 ± 68	306 ± 42	61 ± 4	330 ± 45	3610 ± 80	1,6	55 ± 7	0,30
+7% RDP + 1% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSiil <b>20 + 12h</b>	28 ± 2	240 ± 66	345 ± 24	63 ± 5	401 ± 93	3500 ± 190	1,6	55 ± 7	0,30
+6% RDP + 2% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSiil <b>20 + 12j</b>	31 ± 1	275 ± 45	368 ± 41	72 ± 2	390 ± 84	3800 ± 350	1,7	55 ± 7	0,28

Im Gegensatz hierzu weist die Formulierung mit 10% RDP **20b** eine verringerte pHRR von  $306 \text{ kW m}^{-2}$ , sowie MARHE von  $330 \text{ kW m}^{-2}$  auf. Dies spiegelt sich ebenfalls im Verlauf der HRR-Kurve wider. Dabei sind Delaminationen in Form von einzelnen schmalen Maxima zu erkennen, wobei die Halbwertsbreite des gesamten Signals verbreitert ist. Im Vergleich zur Formulierung aus 5% RDP **20d** ist die  $\text{THR X}^{-1}$  mit  $61 \text{ kW m}^{-2}$  um 31% erhöht. Gleichzeitig ist die  $\text{THR ML}^{-1}$  auf  $1,6 \text{ kW m}^{-2} \text{ g}^{-1}$  erniedrigt und die  $\text{TSR X}^{-1}$  auf  $3613 \text{ m}^2 \text{ m}^{-2}$  erhöht. Dies weist bei etwa konstantem Rückstand  $m_R$  zwischen beiden Proben auf einen erhöhten Anteil in der Gasphase durch die Konzentrationserhöhung hin. Dieser Effekt wird ebenfalls durch die Coformulierung mit den Proben 7% RDP und 1%  $\text{PO(OPh)}_2\text{-VSil } \mathbf{20 + 12h}$ , sowie 6% RDP und 2%  $\text{PO(OPh)}_2\text{-VSil } \mathbf{20 + 12j}$  erreicht.

Somit zeigt sich, dass in Bezug auf die Gesamtwärmefreisetzung ( $\text{THR X}^{-1}$ ,  $\text{THR ML}^{-1}$ ) und Gesamtrauchentwicklung ( $\text{TSR X}^{-1}$ ) die Coformulierungen aus RDP **20** und  $\text{PO(OPh)}_2\text{-VSil } \mathbf{12}$  einen synergistischen Effekt in der Gasphase ausbilden. Dabei spielt die Konzentration des Phosphasilazans innerhalb des betrachteten Bereichs zwischen 1% und 5%, sowie die erhaltene UL94-Klassifizierung eine untergeordnete Rolle. In Bezug auf die maximale Wärmefreisetzungsrate (pHRR) oder dem Maximum der mittleren Wärmefreisetzung (MARHE) ist die Formulierung mit 10% RDP **20b** den Coformulierungen überlegen. Folglich ist der Einsatz der Coformulierung von RDP **20** mit  $\text{PO(OPh)}_2\text{-VSil } \mathbf{12}$  anstelle der Formulierung mit 10% RDP **20b** in Abhängigkeit der zu erwartenden Brandszenarien zu bewerten.

### 7.7.5. Resultierende Faserdurchmesser der CFK-Coformulierungen

Nach der Bestrahlung im Cone Kalorimeter bei  $60 \text{ kW m}^{-2}$  werden die Carbonfasern im Rückstand auf ihre Durchmesser hin untersucht (Tabelle 58).

Tabelle 58: Resultierende Faserdurchmesser von verschiedenen CFK-Formulierungen mit  $\text{PO(OPh)}_2\text{-VSil } \mathbf{12}$  oder RDP **20** nach der Bestrahlung im Cone Kalorimeter (1200 s,  $60 \text{ kW m}^{-2}$ ).

	mittlerer	minimaler
	Faserdurchmesser / $\mu\text{m}$	
RTM 6 + CF <b>0b</b>	$4,0 \pm 0,5$	2,9
+5% $\text{PO(OPh)}_2\text{-VSil } \mathbf{12d}$	$5,3 \pm 0,4$	4,4
+10% $\text{PO(OPh)}_2\text{-VSil } \mathbf{12b}$	$5,1 \pm 0,3$	4,6
+5% RDP <b>20d</b>	$4,7 \pm 0,4$	3,9
+5% RDP +5% $\text{PO(OPh)}_2\text{-VSil } \mathbf{20 + 12d}$	$5,6 \pm 0,5$	4,7
+10% RDP <b>20b</b>	$5,2 \pm 0,6$	4,2
+7% RDP +1% $\text{PO(OPh)}_2\text{-VSil } \mathbf{20 + 12h}$	$5,1 \pm 0,4$	4,5
+6% RDP +2% $\text{PO(OPh)}_2\text{-VSil } \mathbf{20 + 12j}$	$4,8 \pm 0,6$	3,7

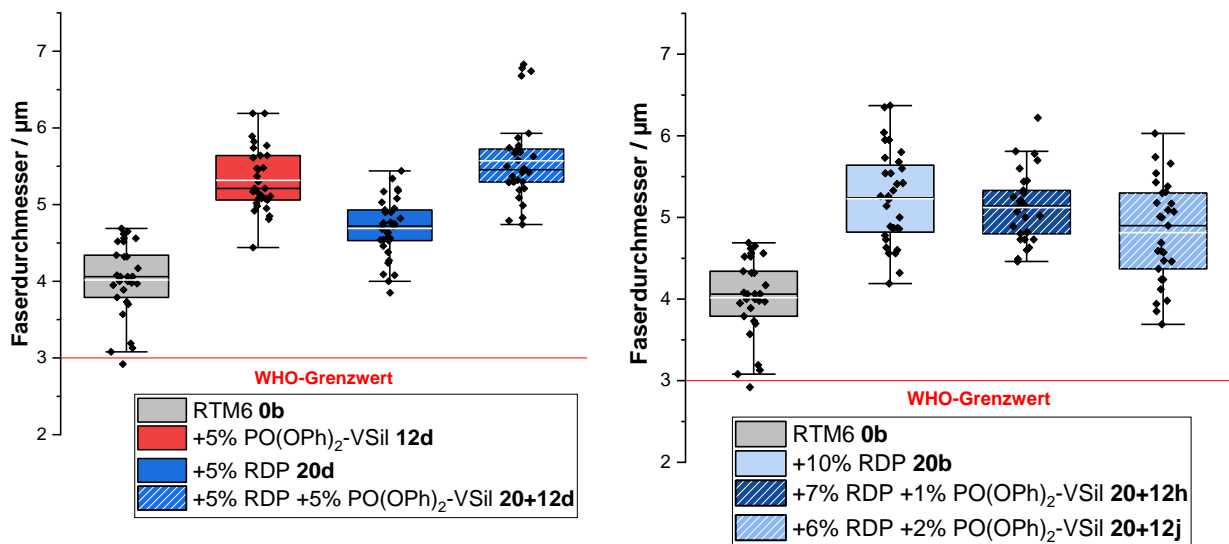


Abbildung 90: Box-Plots der erhaltenen Faserdurchmesser von verschiedenen CFK-Formulierungen mit PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12 oder RDP 20 nach der Bestrahlung im Cone Kalorimeter (1200 s, 60 kW m<sup>-2</sup>). Weiße Linie: mittlerer Durchmesser, farbige Box: Werte zwischen ersten und dritten Quartil, Linie in der Box: Median, Antennen: Standardabweichung.

Die Faserdurchmesser werden durch sämtliche betrachteten Coformulierungen im Vergleich zu RTM 6 0b erhöht. Die mittleren Faserdurchmesser steigen mit dem Gehalt an RDP 20 von 4,7 µm für 5% RDP 20d, über 4,8 µm für 6% RDP und 2% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 20 + 12j, sowie 5,1 µm für 7% RDP und 1% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 20 + 12h auf 5,2 µm für 10% RDP 20b. Dabei weist die Probe mit 10% RDP 20b ebenfalls die größte Verteilung auf (Abbildung 90), wobei der minimale Faserdurchmesser 4,2 µm und der maximale Faserdurchmesser 6,5 µm beträgt. Für die Verteilung lässt sich keine klare Tendenz erkennen, ebenso wie für die minimalen Faserdurchmesser. Während bei der Coformulierung 6% RDP und 2% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 20 + 12j dieser mit 3,7 µm am geringsten innerhalb der betrachteten Serie ausfällt, ist der minimale Faserdurchmesser für 7% RDP und 1% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 20 + 12h mit 4,5 µm vergleichbar zur Probe mit 5% RDP und 5% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 20 + 12d mit 4,7 µm.

Somit zeigt sich, dass der synergistische Effekt, der für den Flammenschutz aus der Kombination von RDP 20 und PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12 entsteht, ebenfalls für den Faserschutz auftritt. Die resultierenden Faserdurchmesser der Coformulierung mit 5% RDP und 5% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 20 + 12d sind sowohl im Mittel als auch am Minimum um etwa 0,5 µm im Vergleich zu 10% RDP 20b erhöht. Im Vergleich zur Formulierung mit 10% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12b verändert sich der minimale Faserdurchmesser nicht signifikant. Bereits eine geringe Menge des Phosphasilazans erhöht den Faserdurchmesser nach der Bestrahlung. So werden ebenfalls bei einer insgesamt geringeren Beladung an Flammenschutzmittel für die Coformulierung mit 7% RDP und 1% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 20 + 12j höhere minimale und mittlere Faserdurchmesser erreicht.

### 7.7.6. Zusammenfassung optimierter Coformulierungen aus RDP und Phosphasilazan

Durch Variation der Konzentration der einzelnen Flammenschutzmittel RDP 20 und PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12 lässt sich ein Gradient ermitteln, entlang welchem eine V-0 Klassifizierung erreicht wird. Anhand des Vergleichs der beiden Coformulierungen mit 7% RDP und 1% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 20 + 12g (V-0), sowie 6% RDP und 2% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 20 + 12i (V-1) werden verschiedene Effekte aufgezeigt. So ist die

---

Entzündungszeit bei 7% RDP und 1% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **20 + 12g** im Cone Kalorimeter geringer, allerdings bildet sich eine durchgängige Oberfläche im *Char* aus.

Obwohl im CFK kein Unterschied der HRR-Kurve auftritt, werden die Faserdurchmesser mit steigendem RDP-Gehalt im Mittel größer. Die Coformulierung mit 7% RDP und 1% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **20 + 12h** weist einen höheren Faserdurchmesser als die Formulierung mit 10% RDP **20d** auf. Somit ist es möglich, mit einem geringeren Flammschutzmittelgehalt die Glasübergangstemperatur weniger stark zu erniedrigen, dennoch eine V-0 Klassifizierung im Reinharz zu erreichen, sowie die Faserdurchmesser mit einem synergistischen Effekt weiter zu erhöhen.

---

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

---

Im Brandfall von carbonfaserverstärkten Kunststoffen (CFK) entstehen bei hohen Temperaturen durch thermo-oxidative Zersetzung lungengängige Faserbruchstücke, die durch den Einsatz geeigneter Flamm- und Faserschutzmittel eingedämmt werden können.

Silazane werden als Precursor für carbonfaserverstärkte Keramiken eingesetzt, welche den thermo-oxidativen Abbau der Carbonfasern verlangsamen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Gruppe der Silazane als Faserschutzmaterial im CFK, die sich direkt in eine Epoxidharzmatrix formulieren lässt, identifiziert. Im Zuge dessen wird aufgrund der brandbeschleunigenden Wirkung der Silazane im Epoxid die Klasse der Phosphasilazane als Flammschutzmittel erschlossen.

Die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen werden systematisch untersucht, indem zunächst die chemische Umgebung am Siliciumatom der Phosphasilazane variiert und mit den resultierenden Brandeigenschaften im Epoxidharz RTM 6 korreliert wird. So zeigt sich in der TGA von den MeSil-Komponenten in RTM 6 ein zusätzlicher Abbauschritt bei erhöhten Temperaturen, der sich auf die Phosphasilazane zurückführen lässt. Somit findet der Abbau der MeSil-Komponenten teilweise später als die Degradation der Matrix statt. Dies ist nachteilig für eine flammhemmende Wirkung. Im Gegensatz hierzu werden die VSil-Komponenten wegen der niedrigeren Temperaturbeständigkeit der Vinyleinheit bereits bei niedrigeren Temperaturen degradiert, weshalb sie simultan zur Matrix abgebaut werden. Deshalb werden bessere flammhemmende Eigenschaften für die VSil-Komponenten ermittelt. Durch Einführung von Phenyleinheiten wird die Brennbarkeit im Vergleich zu chemisch unmodifizierten Silazanen verringert. Auf diese Weise lassen sich die flammhemmenden Eigenschaften der Phosphasilazane weiter verbessern.

Durch Variation der chemischen Umgebung am Phosphoratom lassen sich weitergehende Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ermitteln. Strukturen mit hohem Sauerstoff- und aromatischem Anteil, wie  $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-VSil 12}$ , führen zu einer flammhemmenden Wirkung in der kondensierten Phase. Dabei bilden sich sowohl unterschiedliche  $\text{SiO}_x$ , als auch P-O-Spezies. Aus anderen Systemen ist bekannt, dass diese Spezies sich im Rückstand quervernetzen. Daher bilden sie einen flexiblen Rückstand, der die flammhemmende Wirkung unterstützt. Im Gegensatz hierzu fördern Strukturen mit Ringspannung eine Umlagerungsreaktion, bei der brennbare Gase entstanden. Dies führt zu antagonistischen Effekten, wodurch einige Phosphasilazane sogar brandbeschleunigend wirken. Diese Gase können bei SCP-VSil **14** in intumeszierenden Barrieren gefangen werden. Allerdings tritt im Faserverbund aufgrund der erhöhten Oberfläche keine Intumeszenz auf. Daraus resultiert für SCP-VSil **14** trotz einer V-0 Klassifizierung im Reinharz eine erhöhte Brennbarkeit im Faserverbund.

Dies spiegelt sich ebenfalls in den resultierenden Faserdurchmessern nach der Bestrahlung im Cone Kalorimeter wider. Die Struktur  $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-VSil 12}$  weist einen minimalen Faserdurchmesser von  $5,8 \mu\text{m}$  auf. Dieser liegt signifikant oberhalb des WHO-Grenzwertes von  $3 \mu\text{m}$  und ist ebenfalls erhöht im Vergleich zu literaturbekannten Systemen. Somit bewirken die Phosphor- und die Siliciumstrukturen in synergistischer Weise eine Erhöhung des resultierenden Faserdurchmessers. Dies lässt sich anhand von EDX-Messungen auf die oben genannten silicium- und phosphorhaltigen Strukturen zurückführen, die sich flächig auf die Fasern absetzen. Im Gegensatz hierzu weisen die anderen VSil-Phosphasilazane leicht erniedrigte Faserdurchmesser auf. Die gebildeten Strukturen im Rückstand bilden keine flächigen Schichten, sondern agglomerierte Partikel. Zusätzlich führt die erhöhte Brennbarkeit zu einem



---

geringeren Faserschutz. Dennoch liegen die minimalen Faserdurchmesser für sämtliche Proben bei mindestens  $4,0 \mu\text{m}$  und somit oberhalb des WHO-Grenzwertes.

Die Phosphasilazane erreichen im Komposit nicht die Anforderungen an die (thermo-) mechanischen Eigenschaften für eine Anwendung in der Luft- und Raumfahrt, zeigen aber als Flammschutzmittel in RTM 6 Entwicklungspotenzial. Sowohl Glasübergangstemperatur als auch interlaminaire Scherfestigkeit werden für das Phosphasilazan  $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-VSil 12}$  erniedrigt. Um den Einfluss auf diese Parameter zu erniedrigen, wird ein Phosphasilazan untersucht, das mit der Matrix reagiert. Dadurch wird das Polymernetzwerk weniger beeinträchtigt und die mechanischen Eigenschaften von RTM 6 bleiben erhalten. Für diesen Zweck wird ein polymerisiertes Derivat des Phosphasilazans synthetisiert, das über Amin-Seitengruppen mit dem Epoxidharz reagiert. Zwar erreicht dieses eine hohe Glasübergangstemperatur, jedoch ist der Anteil der Phosphorgruppen so gering, dass keine ausreichenden flammhemmenden Eigenschaften erreicht werden.

In einem weiteren Ansatz zeigt sich, dass bereits bei geringem Anteil von Silicium die oben genannten synergistischen Effekte auf den Faserschutz wirken. Eine Konzentrationsvariation des Phosphasilazans  $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-VSil 12}$  ergibt ebenfalls erhöhte Faserdurchmesser für einen Anteil in der Matrix von 5%-wt. Um die Flammschutzwirkung des Phosphasilazans zu optimieren, werden die Flammschutzmittel RDP **20**, HPCP **21**, sowie NDO **22** in die Formulierungsentwicklung mit einbezogen. Diese Flammschutzmittel weisen verschiedene Wirkmechanismen auf, die sich in der Coformulierung mit dem Phosphasilazan potenziell ergänzen. Dabei ergeben sich die gleichen Beobachtungen, wie bei der Strukturvariation der Phosphasilazane. Gasphasenaktive Flammschutzmittel, wie NDO **22**, wirken antagonistisch, wohingegen RDP **20**, das in RTM 6 vorwiegend in der kondensierten Phase agiert, den Flammschutzeffekt des Phosphasilazans unterstützt. HPCP **21**, welches in beiden Phasen wirkt, zeigt beide Effekte und somit keine Verbesserung der flammhemmenden Eigenschaften.

Das Konzentrationsverhältnis in der Coformulierung beeinflusst die Brandeigenschaften. So ergeben sich mit 7% RDP und 1%  $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-VSil 20 + 12g}$  sowohl ein verbesserter Flammschutz in Form von einer V-0 Klassifizierung im UL94-Flammtest als auch eine erniedrigte Gesamtwärmefreisetzung im Cone Kalorimeter im Vergleich zu einer Coformulierung mit jeweils 5% RDP und  $\text{PO}(\text{OPh})_2\text{-VSil 20 + 12c}$ . In dieser Formulierung ergibt sich kein signifikanter Einfluss auf die Glasübergangstemperatur im Vergleich zum Reinharz RTM 6 **0a**. Weiterhin sind die erreichten minimalen Faserdurchmesser höher als bei einer Probe mit 10% RDP **20b** trotz der erniedrigten Gesamtbeladung an Flammschutzmittel. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass beide Flammschutzmittel simultan abgebaut werden und daher in der Lage sind, synergistisch zu wirken. Die in dieser Arbeit entwickelten synergistischen Formulierungen bieten Optimierungspotenzial hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften. Während der Fokus dieser Arbeit auf eine minimale Gesamtbeladung mit V-0 Klassifizierung und hohen Faserdurchmessern im Epoxidharz RTM 6 liegt, können weitere Anwendungsfelder mit Hilfe anderer Epoxidharze oder Kunststoffe erschlossen werden.

Zusammenfassend wird in der vorliegenden Arbeit die neuartige Flammschutzklasse der Phosphasilazane entwickelt, sowie dessen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen systematisch untersucht. Weiterhin werden die Brandeigenschaften durch Kombination mit Flammschutzmitteln, die unterschiedliche Wirkmechanismen aufweisen, analysiert. Phosphasilazane sind bei den Verarbeitungstemperaturen in der Regel flüssig, mit der Harzmatrix mischbar und weisen im Vergleich zu den chemisch unmodifizierten Silazanen erhöhte Zersetzungstemperaturen auf, sodass diese für die

---

Harzverarbeitung mit dem RTM-Verfahren geeignet sind. Der Abbaumechanismus der untersuchten Flammschutzmittel wird in Abhängigkeit der chemischen Umgebung am Phosphoratom untersucht, wodurch die Wirkungsweise der neu erschlossenen Flammschutzklasse der Phosphasilazane beschrieben wird. Zusätzlich werden zwei Methoden dargestellt, die mechanischen Eigenschaften zu verbessern, sowie den Faserdurchmesser durch Verzögerung der thermo-oxidativen Degradation signifikant zu erhöhen. Auf diese Weise wird die Bildung lungengängiger Bruchstücke bei solch einem Brandszenario erschwert und Personen an einem Unfallort mit CFK-Brand werden geschützt. Insgesamt hat diese Arbeit das Entwicklungspotenzial der Phosphasilazane als Flammschutz- und Faserschutzmittel in Epoxidharzen aufgezeigt.

---

## 9. Experimentaltteil

---

### 9.1. Analytische Methoden

#### Cone Kalorimetrie

In der vorliegenden Arbeit werden zwei verschiedene Cone Kalorimeter verwendet. Zu Beginn der Arbeit wurde das Cone Calorimeter von Fire Testing Technology Ltd (East Grinstead, Großbritannien) mit der Software ConeCal5, im späteren Verlauf das Cone Calorimeter Pro mit der Software ISO5660-1 vom Unternehmen Dr.-Ing. Georg Wazau Mess- + Prüfsysteme GmbH. (Berlin, Deutschland) verwendet. Beide Geräte werden in einer Anlehnung an DIN EN ISO 5660-1<sup>[155]</sup> genutzt.

Es werden unverstärkte und faserverstärkte Proben unterschieden. Unverstärkte Harzproben der Dicke von 4 mm werden auf 50 mm x 50 mm gesägt, von unten mit Aluminiumfolie eingeschlagen und auf einen Probenhalter gelegt. Diese Proben werden über 500 s mit  $35 \text{ kW m}^{-2}$  bestrahlt. Die Summenparameter werden über die gesamte Zeit berechnet. Faserverstärkte Proben der Dicke 2 mm werden auf 100 mm x 100 mm gesägt, über Nacht bei  $70 \text{ °C}$  im Umluftofen getrocknet, von unten mit Aluminiumfolie eingeschlagen und in einem Probenhalter platziert. Da dieser die Probe an den Rändern bedeckt, resultiert eine Fläche von  $88,4 \text{ cm}^2$ . Die nicht weiter konditionierten Proben werden in verschiedenen Zeitintervallen (300 s, 600 s, 1200 s, vereinzelt zusätzlich 1500 s) mit  $60 \text{ kW m}^{-2}$  bestrahlt. Die Summenparameter werden über die ersten 300 s berechnet.

#### Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Verwendet wird für die Dynamische Differenzkalorimetrie das Gerät DSC 822e des Unternehmens Mettler Toledo (Columbus, Ohio, USA). Hierbei werden in einem Ofen mit einer Heizrate von  $10 \text{ K min}^{-1}$  unter Stickstoffatmosphäre die Probe in einem Tiegel sowie ein leerer Referenztiegel erwärmt. Die Auswertung der Härtungs- und Glasübergangstemperatur erfolgt über das zugehörige Programm STARe desselben Unternehmens.

#### Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

Verwendet wird für die Energiedispersive Röntgenanalyse das Modell EVO HD 25 des Unternehmens Carl Zeiss Microscopy GmbH. (Jena, Deutschland). Die Probenpräparation läuft analog zu der für das REM. Die Kathodenspannung beträgt 1 kV, als Detektor können sowohl ein *InLens*-Detektor als auch ein Sekundärelektronenvervielfältiger verwendet werden. Diese Messungen werden vom Projektpartner durchgeführt.

#### Infrarotspektroskopie (IR)

Im Rahmen dieser Arbeit wird für ATIR-Messungen das Spektrometer Nicolet 8700 des Unternehmens Thermo Fisher Scientific (Waltham, Massachusetts, USA) verwendet. Hierbei wird vor jeder Messung ein Hintergrund aufgenommen. Die Auflösung beträgt  $5 \text{ cm}^{-1}$  und es werden 32 Scans aufgenommen. Die Auswertung erfolgt über das Programm OMNIC desselben Unternehmens.

---

Zur Untersuchung der Rückstände wird das Spektrometer Tensor 27 des Unternehmens Bruker Corporations (Billerica, Massachusetts, USA) verwendet. Nach 32 Hintergrundscans werden 32 Scans mit einer Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Auswertung erfolgt über das Programm OPUS desselben Unternehmens. Diese Messungen werden vom Projektpartner durchgeführt.

### **Interlaminare Scherfestigkeit (ILSS)**

Gemäß DIN EN2563 <sup>[45]</sup> wird in einem Drei-Punkt-Biege-Versuch an der Universalprüfmaschine für mechanische Eigenschaften Z020 des Unternehmens ZwickRoell GmbH. & Co. KG (Ulm, Deutschland) die interlaminare Scherfestigkeit an Proben der Stärke 2 mm untersucht. Die Auswertung erfolgt über eine Software desselben Unternehmens.

### **Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)**

Für diese Arbeit wird ein 300 MHz NMR-Spektroskop NanoBay 300 von Bruker Corporation (Billerica, Massachusetts, USA) genutzt. Zu vermessende Proben werden hierfür zunächst in deuterierten Lösungsmitteln ( $\text{CDCl}_3$  oder  $\text{DMSO-}d_6$ ) gelöst. In den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wird die chemische Verschiebung auf das Signal des Lösungsmittels referenziert. Die Daten werden mit dem Programm MestReNova des Unternehmens MestReLab Research S.L. (Santiago de Compostela, Spanien) ausgewertet.

### **Lichtmikroskopie**

Aus der Mitte der einer am Cone Kalorimeter bestrahlten CFK-Probe werden einige Fasern herausgeschnitten und auf einem Probenträger verteilt. Der Durchmesser von mindestens 30 Fasern wird am Konfokalmikroskop Olympus BX50 (Olympus Europa SE & Co KG, Hamburg, Deutschland) ermittelt.

### **Massenspektrometrie (MS)**

Zerfallsprodukte von Substanzen können detektiert werden, wenn das Material mittels *Direct Inlet Probe* Massenspektrometrie (DIP-MS) untersucht wird. Dabei wird die Probe von  $30\text{ °C}$  mit  $0,3\text{ °C s}^{-1}$  auf  $350\text{ °C}$  erhitzt, wobei die Temperatur bei  $30\text{ °C}$ ,  $150\text{ °C}$ ,  $250\text{ °C}$  und  $350\text{ °C}$  für jeweils 1 min stabilisiert wird. Hierfür wird das Gerät DIP von Scientific Instruments Manufacturer GmbH (Oberhausen, Germany) in Kombination mit dem Inert XL Mass Selective Detector (MSD) 5975 von Agilent Technologies Inc. (Santa Clara, CA, USA) verwendet. Die erhaltenen Massenspektren werden mittels NIST MS Search von Adaptas Solutions (Palmer, MA, USA) ausgewertet. Diese Messungen werden vom Projektpartner durchgeführt.

### **Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Bei dem verwendeten Rasterelektronenmikroskop handelt es sich um das Modell SM-300 des Unternehmens Topcon Corp. (Tokio, Japan). Die Proben werden mittels eines leitenden Probenträgers fixiert, anschließend zunächst mit Argon gespült. Im Hochvakuum werden diese am Sputter Coater SCD 005 (BAL-TEC, Untermiersau, Deutschland) innerhalb von 360 s mit Gold beschichtet. Diese Proben

---

werden im REM mit 10-20 kV Kathodenspannung im Hochvakuum über einen Sekundärelektronenvervielfacher untersucht.

### **Rheologie**

Zur Untersuchung der rheologischen Eigenschaften wird das Rheometer HAAKE MARS I des Unternehmens Thermo Fisher Scientific (Waltham, Massachusetts, USA) in einer Platte-Platte-Geometrie in Oszillation verwendet. Bei einer Frequenz von 1 Hz und einer Spaltbreite von 0,5 mm in einer Platte-Platte-Geometrie werden die Proben mit einem Temperaturprogramm dynamisch (Heizrate  $1 \text{ K min}^{-1}$ ) oder isotherm behandelt. Die erhaltenen Daten werden mit dem Programm RheoWin desselben Unternehmens ausgewertet.

### **Schmelzpunktmessung**

Der Schmelzpunkt von Stoffen, die bei Raumtemperatur im festen Aggregatzustand sind, wird in einer Kapillare nach Pharmakopöe gemessen. Hierfür wird das Gerät Melting Point M-560 des Unternehmens Büchi Labortechnik GmbH (Essen, Deutschland) verwendet. Die Probe wird von einer gewählten Temperatur mit  $10 \text{ °C min}^{-1}$  erwärmt, bis die komplette Substanz geschmolzen ist.

### **Thermogravimetrische Analyse (TGA)**

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Gerät TGA Q500 mit dem Auswertungsprogramm TA Universal Analysis des Unternehmens TA Instruments (New Castle, Delaware, USA) verwendet. Hierbei wird die Probe in einem Aluminiumtiegel mit  $10 \text{ K min}^{-1}$  erwärmt. Als Trägergas werden Stickstoff sowie synthetische Luft aus 79,5% Stickstoff und 20,5% Sauerstoff unter einem konstanten Volumenstrom von  $45 \text{ mL min}^{-1}$  verwendet.

### **UL94-Flammtest**

In einer Abwandlung zu DIN EN 60695-11-10 werden Untersuchungen der Brandeigenschaften, im Folgenden UL 94-Flammtests genannt, durchgeführt. Fünf unconditionierte Probenkörper der Maße  $70 \times 13 \times 4 \text{ mm}$  werden zwei Mal für je 10 s mit einer beweglichen 50 W Brennerflamme erhitzt, die im Winkel von  $20^\circ$  zum Probenkörper eingestellt ist, wobei der Abstand zwischen Brenner und Probe 10 mm beträgt. Verwendet wird die Brennkammer des Unternehmens Dr.-Ing. Georg Wazau Mess- + Prüfsysteme GmbH. (Berlin, Deutschland).

### **Wasseraufnahme**

Zur Ermittlung der Wasseraufnahme werden analog der Anweisung des Herstellers des verwendeten Epoxidharzsystems RTM 6<sup>[29]</sup> Probenkörper der Maße  $100 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  in Schnappdeckelgläsern in Wasser für 14 Tage bei  $80 \text{ °C}$  gelagert. Hierfür werden Masse und Füllstand regelmäßig überprüft.

## 9.2. Chemische Reagenzien

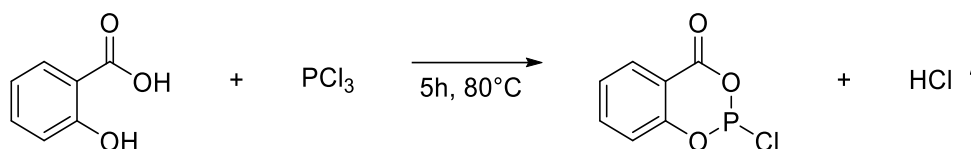
Sofern keine eigenständige Synthese zu einem Reagenz dargestellt ist, wird diese aus einer gängigen kommerziellen Quelle, wie Sigma Aldrich, TCI Chemicals, VWR International, abcr oder ähnliche bezogen. Alle Reagenzien und Lösungsmittel werden in der erhaltenen Reinheit verwendet.

DOPO sowie DOPO-HQ wurden von Schill+Seilacher GmbH. (Böblingen, Deutschland), RTM 6 und GF0939 von Lange+Ritter GmbH. (Gerlingen, Deutschland), Epiclon<sup>®</sup> HFC-X (NDO) von DIC Corporation (Chuo, Japan), Aflammit<sup>®</sup> PLF280 (RDP) von THOR GmbH (Speyer, Deutschland) und SPB<sup>®</sup>100 (HPCP) von Hebron SA (Barcelona, Spanien) bezogen.

## 9.3. Synthesen

### 9.3.1. Synthese von Ausgangsstoffen mit unterschiedlicher chemischer Umgebung am Phosphoratom

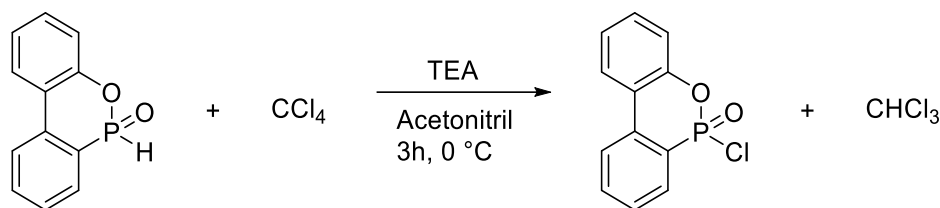
#### Synthese von 2-Chloro-4H-1,3,2-Benzodioxaphosphorin-4-on-2-oxid (SCP-Cl)



Schema 13: Synthese von SCP-Cl aus Salicylsäure und Phosphortrichlorid.

Die Synthese von SCP erfolgt in Anlehnung an die Literatur. <sup>[271]</sup> In einem ausgeheizten Mehrhalskolben mit angeschlossenen basischen Waschflaschen werden 150 g (1,09 mol, 1,0 Äq.) Salicylsäure und 140 mL (1,60 mol, 1,5 Äq.) Phosphortrichlorid vorgelegt. Der Kolben wird für 5 h unter Reflux bei 80 °C gehalten, bis sich eine klare Reaktionslösung ergibt. Anschließend wird überschüssiges Phosphortrichlorid bei 85 mbar und 60 °C entfernt. Aus der gelben Flüssigkeit fallen unter Raumtemperatur 219,78 g (99,9% d.Th.) weißer Feststoff aus. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298 K):  $\delta$  = 8,22 – 8,03 (m, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7,98 – 7,66 (m, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7,65 – 7,25 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 7,23 – 6,86 (m, 1H, CH<sub>arom</sub>) ppm. <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 122 MHz, 298 K):  $\delta$  = 148,32 (s) ppm.

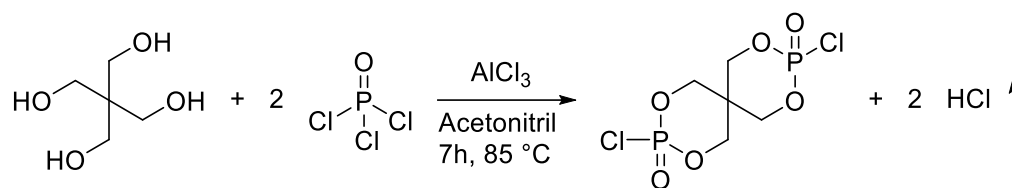
### Synthese von 10-Chloro-9-hydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO-Cl)



Schema 14: Synthese von DOPO-Cl aus DOPO und Tetrachlorkohlenstoff.

In Anlehnung an die Literatur <sup>[272]</sup> wird mittels einer ATHERTON-TODD-Reaktion DOPO-Cl hergestellt. Hierfür werden 16 g (74 mmol, 1,0 Äq.) DOPO in 10 mL (104 mmol, 1,5 Äq.) Tetrachlorkohlenstoff und 150 mL Acetonitril gelöst. Die Reaktionslösung wird auf 0 °C gekühlt und tropfenweise 15 mL (108 mmol, 1,5 Äq.) trockenes Triethylamin (TEA) zugegeben. Nach weiteren 3 h wird die Reaktionslösung filtriert und eingengt. Dabei werden 19,07 g (103,0% d. Th.) bräunliches Pulver erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298 K):  $\delta = 7,69$  (m, 8H, CH<sub>arom</sub>) ppm. <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 122 MHz, 298 K):  $\delta = 19,96$  (s) ppm.

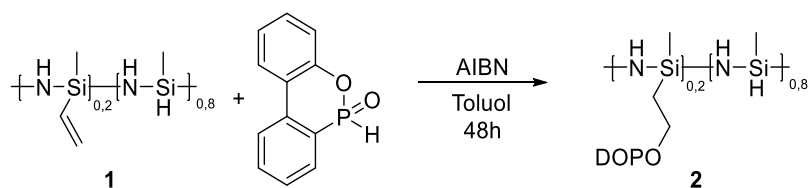
### Synthese von 3,9-Dichloro-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecan-3,9-dioxid (Spiro-Cl<sub>2</sub>)



Schema 15: Synthese von Spiro-Cl<sub>2</sub> aus Pentaerythritol und Phosphoroxychlorid.

Die Synthese von Spiro-Cl<sub>2</sub> aus Pentaerythritol erfolgt analog der Literaturvorschrift. <sup>[273]</sup> Hierzu werden 80 g (0,59 mol, 1,0 Äq.) Pentaerythritol mit 109 mL (1,19 mol, 2,0 Äq.) Phosphoroxychlorid in 600 mL Acetonitril vorgelegt und suspendiert. Zum Reaktionsstart werden 0,73 g (5,5 mmol, 0,01 Äq.) Aluminiumchlorid hinzugegeben. Für 7 h wird die Suspension zum Rückfluss erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu erkennen ist. Der resultierende Feststoff wird abfiltriert und drei Mal mit eiskaltem Ethanol und Chloroform gewaschen. Das Produkt wird für 4 h am Rotationsverdampfer getrocknet. Es werden 87,49 g (50,1% d. Th.) weißes Pulver erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298 K):  $\delta = 4,64$  (m, 1H), 4,47 – 4,39 (m, 1H), 4,18 (m, 1H), 4,07 (m, 1H) ppm. <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 122 MHz, 298 K):  $\delta = -2,98$  (s) ppm.

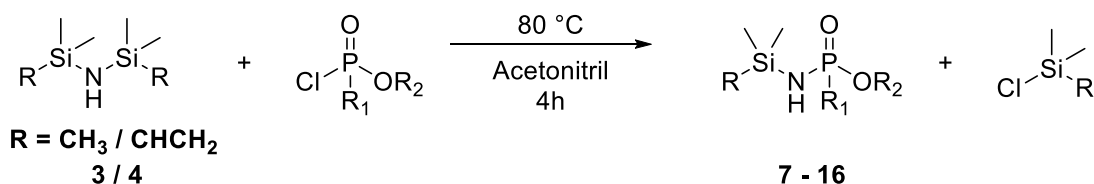
### 9.3.2. Synthese von DOPO-PVSZ



Schema 16: Radikalische Addition von DOPO an PVSZ.

Die Synthese von DOPO-PVSZ erfolgt analog der Literaturvorschrift.<sup>[204]</sup> Unter Stickstoffatmosphäre werden 4,13 g (62 mmol, 1,0 Äq.) DOPO und 2,62 g (12,4 mmol, 0,2 Äq.) Polyvinylsilazan bei 80 °C in 10 mL Toluol gelöst. Anschließend werden über 2 h hinweg in drei Portionen insgesamt 3,0 mL (0,6 mmol, 0,01 Äq.) einer 0,2 mol L<sup>-1</sup> AIBN-Lösung in Toluol zugegeben. Für weitere 48 h wird die Reaktion bei 80 °C gehalten, wobei bereits nach 20 h ein Niederschlag ausfällt. Dieser wird filtriert und mit Tetrahydrofuran und *n*-Hexan gewaschen. Nach Trocknung über Nacht bei 100 °C und 8 mbar werden 5,17 g (76,6% d. Th.) erhalten. Bei der Synthese entsteht ebenfalls eine nicht näher untersuchte dreibindige Phosphorspezies. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298 K):  $\delta = 8,00 - 6,97$  (m, 16H<sub>arom</sub>), 6,26 – 5,58 (m, 4H<sub>vinyl</sub>), 4,70 – 4,21 (m, 8H<sub>vinyl</sub>), 0,86 - -0,20 (m, 38H<sub>backbone</sub>) ppm. <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 122 MHz, 298 K):  $\delta = 116,19$  (s, P<sup>III</sup>), 14,59 (s, P<sup>V</sup>) ppm.

### 9.3.3. Metathesereaktion zur Bildung phosphorhaltiger Silazane



Schema 17: Metathesereaktion zur Bildung phosphorhaltiger Silazane.

Die Synthese phosphorhaltiger Silazane erfolgt analog der Literaturvorschriften<sup>[274,275]</sup>, nach der die Molekül PO(OPh)<sub>2</sub>-MeSil **7** und POOPh-MeSil **8** bereits synthetisiert wurden. Unter Stickstoffatmosphäre werden 1,2 Äquivalente Silazan und 1,0 Äquivalente Phosphorsäureesterchlorid, beziehungsweise 0,5 Äquivalente Phosphorsäureesterdichlorid in Acetonitril gelöst. Über vier Stunden wird die Reaktionslösung unter Reflux gerührt, wobei das Silylchlorid am Kühler auskristallisiert. Die Reaktionslösung wird anschließend im Vakuum bei 40 °C eingedunstet. Das Produkt gibt weißes Pulver oder eine gelbliche Flüssigkeit mit 81% bis quantitativem Umsatz.

Anhand des Spektrums von PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil (Abbildung 91) wird erläutert, welche Signale zur Auswertung der IR-Spektren herangezogen werden. Hierzu werden sowohl Signale untersucht, die im Vergleich zu einem Edukt nicht mehr auftreten, als auch solche, die zusätzlich auftreten. Im Disilazan treten über das Stickstoffatom Schwingungen auf (Si-NH-Si,  $\lambda^{-1} = 3390$  cm<sup>-1</sup>, Magenta in Abbildung 91), die im Produkt nicht mehr enthalten sind. Dies weist auf eine vollständige Spaltung der Si-N-Si-Bindung hin. Allerdings tritt weiterhin eine Si-NH-Schwingung (2953 cm<sup>-1</sup>) auf. Im Produkt sind im Vergleich zum Edukt PO(OPh)<sub>2</sub>-Cl Aminschnwingungen enthalten (3429 cm<sup>-1</sup>, 3239 cm<sup>-1</sup>, Blau). Zum Nachweis, dass keine Chloridspezies mehr enthalten ist, wird die P=O-Streckschwingung herangezogen. Während



diese für eine Cl-P=O-Umgebung bei  $1300\text{ cm}^{-1}$  (Grün) detektiert werden kann, befindet sich dieses Signal im Amidat bei etwa  $1250\text{ cm}^{-1}$  (Blau). Diese Ergebnisse unterstützen den Befund einer erfolgreichen Synthese. Eine Vielzahl weiterer Signale stützen diese Erkenntnis, werden jedoch an dieser Stelle der Übersicht halber nicht weiter aufgeführt. So sind unter anderem die Signale der Methylgruppen des Disilazans auch im Produktspektrum erkenntlich ( $827\text{ cm}^{-1}$ ,  $788\text{ cm}^{-1}$ , Grau).

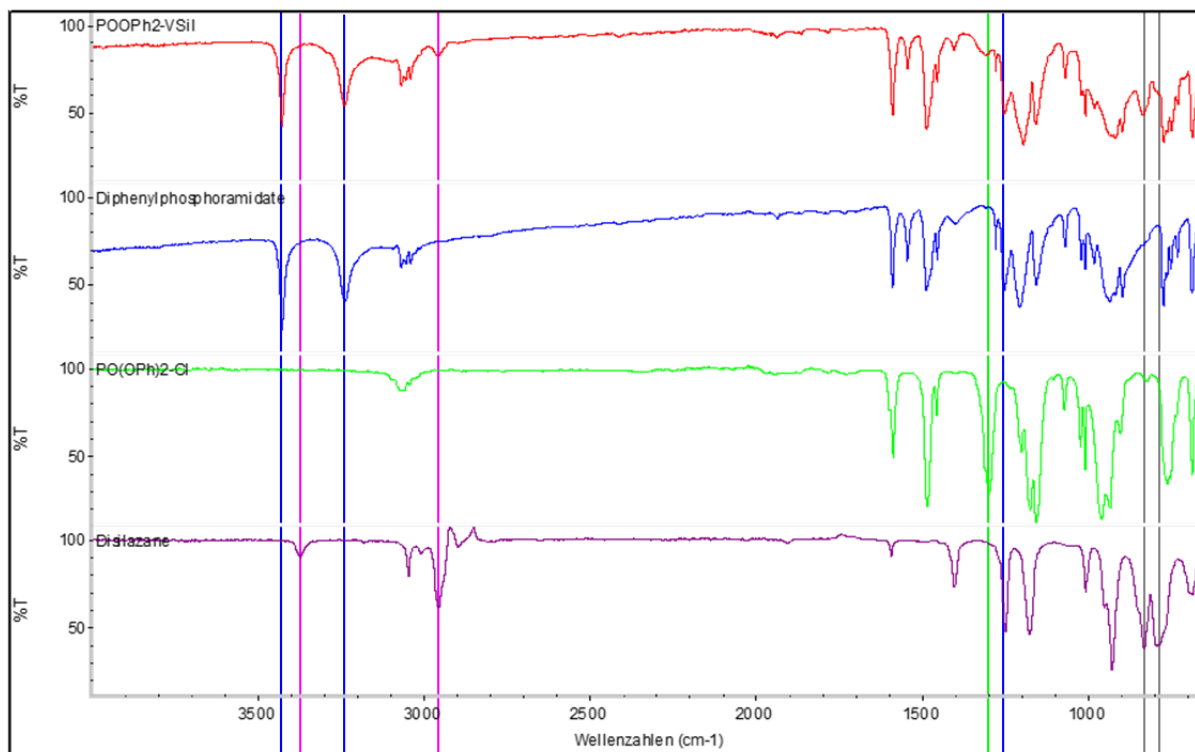
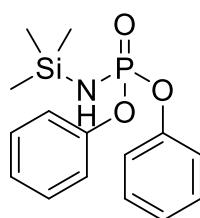
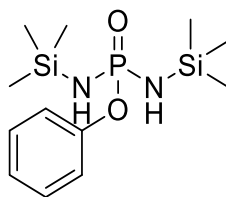


Abbildung 91: Vergleich der IR-Spektren von  $\text{PO(OPh)}_2\text{-VSil}$ ,  $\text{PO(OPh)}_2\text{-NH}_2$ ,  $\text{PO(OPh)}_2\text{-Cl}$  und Divinyltetramethyldisilazan. Betrachtete Signale sind farblich hervorgehoben.



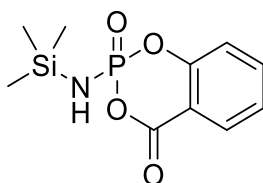
**$\text{PO(OPh)}_2\text{-MeSil 7}$**

*N*-Trimethylsilylamidophosphorsäurediphenylester ( $\text{PO(OPh)}_2\text{-MeSil 7}$ ). Einwaage: 39 mL (156 mmol)  $\text{PO(OPh)}_2\text{Cl}$ , 39 mL (187 mmol) Hexamethyldisilazan, 56,84 g weißes Pulver (quantitativer Umsatz).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 298 K):  $\delta = 7,43 - 7,32$  (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ),  $7,38 - 7,26$  (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ),  $7,30 - 7,22$  (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ),  $7,26 - 7,12$  (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ),  $2,70$  (s, 1H, NH),  $0,24$  (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 122 MHz, 298 K):  $\delta = -0,41$  (s) ppm. IR (ATR):  $\lambda^{-1} = 3433/3160$  (NH), 2955 (Si-NH),  $1249$  (P=O)  $\text{cm}^{-1}$ .  $T_m = 94\text{ }^\circ\text{C}$ .



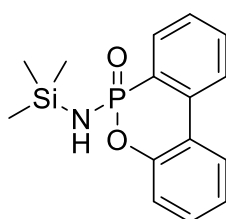
**POOPh-MeSil 8**

*N,N'*-Bis(trimethylsilyl)diamidophosphorsäurephenylester (POOPh-MeSil 8). Einwaage: 24 mL (158 mmol) POOPhCl<sub>2</sub>, 80 mL (380 mmol) Hexamethyldisilazan, 40,81 g gelbliche Flüssigkeit (81,7% d. Th.). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298 K):  $\delta$  = 7,40 – 6,97 (m, 5H, CH<sub>arom</sub>), 0,32 – 0,17 (m, 9H, CH<sub>3</sub>), 0,22 – 0,02 (m, 9H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 122 MHz, 298 K):  $\delta$  = 11,09 (s) ppm. IR (ATR):  $\lambda^{-1}$  = 3072 (NH), 2958 (Si-NH), 1201 (P=O) cm<sup>-1</sup>.



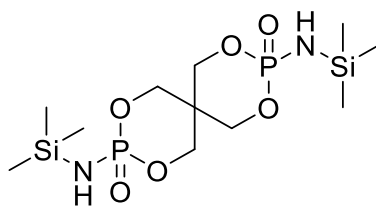
**SCP-MeSil 9**

2-*N*-trimethylsilylamido-4*H*-1,3,2-benzodioxaphosphorin-4-on-2-oxid (SCP-MeSil 9). Einwaage: 37,81 g (187 mmol) SCP, 58 mL (221 mmol) Hexaamethyldisilazan, 61,77 g gelbe Flüssigkeit (121,9% d. Th.). Während der Reaktion findet zusätzlich eine Oxidation am Phosphoratom, sowie eine Trimethylsilylierung der P=O-Bindung statt (vergleiche <sup>[276]</sup>). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298 K):  $\delta$  = 7,84 (m, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7,47 – 7,32 (m, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7,11 – 6,94 (m, 1H, CH<sub>arom</sub>), 6,88 (m, 1H, CH<sub>arom</sub>), 0,37 – 0,22 (m, 18H) ppm. <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 122 MHz, 298 K):  $\delta$  = 136,03 (s, 2P, P<sub>Nebenprodukt</sub>), 113,11 (s, 1P, P<sub>dreibindig</sub>), 0,02 (s, 1,5P, P<sub>Produkt</sub>) ppm. IR (ATR):  $\lambda^{-1}$  = 3069 (NH), 2961 (Si-NH), 1252 (P=O) cm<sup>-1</sup>.



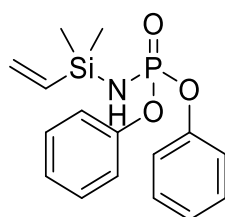
**DOPO-MeSil 10**

10-*N*-trimethylsilylamido-9-hydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO-MeSil 10). Einwaage: 44,25 g (165 mmol) DOPO-Cl, 42 mL (198 mmol) Hexamethyldisilazan, 51,82 g weißes Pulver (96,6%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298 K):  $\delta$  = 8,08 – 7,87 (m, 4H, CH<sub>arom</sub>), 7,67 (m, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7,58 – 7,32 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 7,25 (m, 1H, CH<sub>arom</sub>), 0,21 (s, 9H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 122 MHz, 298 K):  $\delta$  = 14,37 (s) ppm. IR (ATR):  $\lambda^{-1}$  = 3097 (NH), 2961 (Si-NH), 1252 (P=O) cm<sup>-1</sup>.



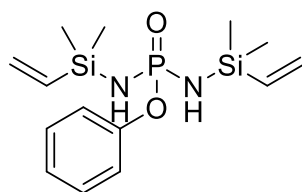
**Spiro-MeSil<sub>2</sub> 11**

3,9-Bis(trimethylsilyl)diamido-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphospiro[5.5]undecan-3,9-dioxid (Spiro-MeSil<sub>2</sub> 11). Einwaage: 40,71 g (137 mmol) Spiro-Cl<sub>2</sub>, 68 mL (330 mmol) Hexamethyldisilazan, 55,04 g weißes Pulver (quantitativer Umsatz). <sup>1</sup>H-NMR (Acetonitril/ CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298 K):  $\delta$  = 4,67 – 3,89 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 0,26 (s, 24H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (Acetonitril/ CDCl<sub>3</sub>, 122 MHz, 298 K):  $\delta$  = 8,06 (s) ppm. IR (ATR):  $\lambda^{-1}$  = 3116 (NH), 2961 (Si-NH), 1252 (P=O) cm<sup>-1</sup>. T<sub>m</sub> < T<sub>dec</sub>.



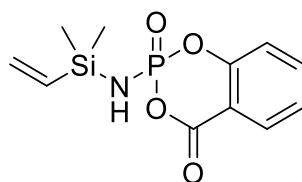
**PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12**

*N*-Dimethylvinylsilylamidphosphorsäurediphenylester (PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil 12). Einwaage: 22 mL (105 mmol) PO(OPh)<sub>2</sub>Cl, 24 mL (116 mmol) 1,3-Divinyltetramethyldisilazan, 34,11 g weißes Pulver (97,5% d. Th.). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298 K):  $\delta$  = 7,33 (m, 10H, CH<sub>arom</sub>), 5,96 (m, 3H, CH<sub>vinyl</sub>), 0,24 (m, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 122 MHz, 298 K):  $\delta$  = -0,59 (s) ppm. IR (ATR):  $\lambda^{-1}$  = 3429/ 3239 (NH), 2953 (Si-NH), 1250 (P=O) cm<sup>-1</sup>, T<sub>m</sub> = 60 °C.



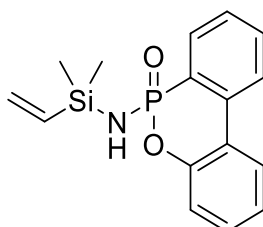
**POOPh-MeSil<sub>2</sub> 13**

*N,N'*-Bis(dimethylvinylsilyl)diamidphosphorsäurephenylester (POOPh-VSil 13). Einwaage: 23 mL (150 mmol) POOPhCl<sub>2</sub>, 74 mL (330 mmol) 1,3-Divinyltetramethyldisilazan, 47,09 g gelbliche Flüssigkeit (92,8% d. Th.). T<sub>m</sub> < 25 °C, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298 K):  $\delta$  = 7,63 – 6,84 (m, 5H, CH<sub>arom</sub>), 6,52 – 5,61 (m, 6H, CH<sub>arom</sub>), 0,42 – 0,03 (m, 12H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 122 MHz, 298 K):  $\delta$  = 9,99 (s) ppm. IR (ATR):  $\lambda^{-1}$  = 3053 (NH), 2961 (Si-NH), 1252 (P=O) cm<sup>-1</sup>.



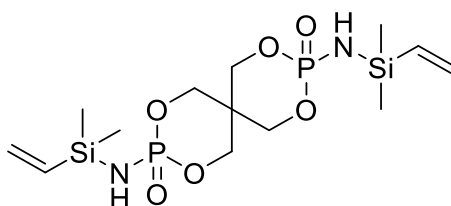
**SCP-VSi14**

2-*N*-dimethylvinylsilylamido-4*H*-1,3,2-Benzodioxaphosphorin-4-on-2-oxid (SCP-VSi14). Einwaage: 25,47 g (126 mmol) SCP, 27 mL (133 mmol) 1,3-Divinyltetramethyldisilazan, 35,86 g gelbe Flüssigkeit (quantitativer Umsatz). Während der Reaktion findet zusätzlich eine Oxidation am Phosphoratom statt.  $T_m < 25\text{ °C}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 298 K):  $\delta = 8,06$  (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7,71 – 7,38 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7,38 – 7,17 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7,17 – 6,84 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6,43 – 5,64 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{vinyl}}$ ), 0,53 – 0,14 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 122 MHz, 298 K):  $\delta = 1,25$  ppm. IR (ATR):  $\lambda^{-1} = 3050$  (NH), 2964 (Si-NH), 1245 (P=O)  $\text{cm}^{-1}$ .



**DOPO-VSi15**

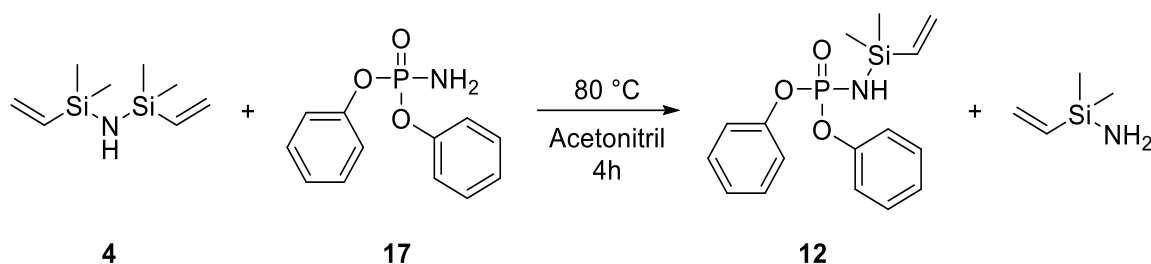
10-*N*-dimethylvinylsilylamido-9-hydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO-VSi15). Einwaage: 28,13 g (113 mmol) DOPO-Cl, 27 mL (133 mmol) 1,3-Divinyltetramethyldisilazan, 36,21 g weißes Pulver (quantitativer Umsatz).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 298 K):  $\delta = 8,38 - 7,13$  (m, 8H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 3,12 (m 3H,  $\text{CH}_{\text{vinyl}}$ ), 1,43 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 122 MHz, 298 K):  $\delta = 14,22$  (s) ppm. IR (ATR):  $\lambda^{-1} = 3053$  (NH), 2955 (Si-NH), 1251 (P=O)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $T_m = 149\text{ °C}$ .



**Spiro-VSi16**

3,9-Bis(dimethylvinylsilyl)diamido-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecan-3,9-dioxid (Spiro-VSi16). Einwaage: 20,97 g (71 mmol) Spiro-Cl<sub>2</sub>, 34 mL (156 mmol) 1,3-Divinyltetramethyldisilazan, 30,08 g weißes Pulver (quantitativer Umsatz).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 298 K):  $\delta = 6,29 - 5,47$  (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{vinyl}}$ ), 4,74 – 3,18 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 0,41 – -0,16 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 122 MHz, 298 K):  $\delta = 6,77$  (s) ppm. IR (ATR):  $\lambda^{-1} = 3056$  (NH), 2958 (Si-NH), 1251 (P=O)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $T_m < T_{\text{dec}}$ .

## Metatheseroute über Phosphoramidat

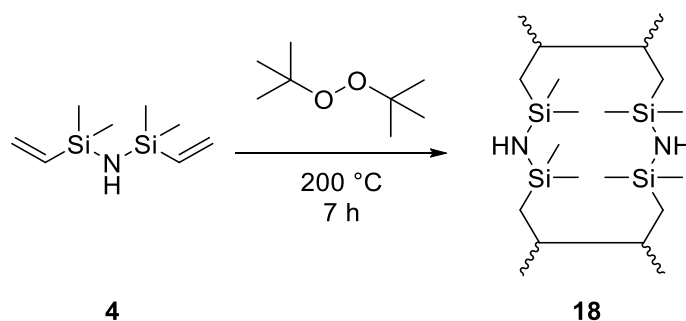


Schema 18: Metathesereaktion von Phosphoramidat mit (VSil)<sub>2</sub>.

Alternativ kann PO(OPh)<sub>2</sub>-VSil **12** über die Metathesereaktion aus dem analogen Phosphoramidat (PO(OPh)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, **17**) hergestellt werden. [274,275] Dabei werden 1,25 g (5 mmol, 1,0 Äq.) PO(OPh)<sub>2</sub>-NH<sub>2 **17** in Acetonitril unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Hinzugegeben werden 1,1 mL (5 mmol, 1,0 Äq.) 1,3-Divinyltetramethyldisilazan **4**. Über vier Stunden wird die Reaktionslösung unter Reflux gerührt, wobei das Silylamin am Kühler auskristallisiert. Die Reaktionslösung wird anschließend im Vakuum bei 40 °C eingengt. Das Produkt ergibt 1,65 g (99,1% d.Th.) eines weißen Pulvers. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298 K): δ = 7,27 (m, 10H, CH<sub>arom</sub>), 6,10 (m, 2H, CH<sub>vinyl</sub>), 5,80 (m, 1H, CH<sub>vinyl</sub>), 0,32 (m, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 122 MHz, 298 K): δ = -0,62 (s) ppm. IR (ATR): λ<sup>-1</sup> = 3432/ 3244 (NH), 2960 (Si-NH), 1250 (P=O) cm<sup>-1</sup>, T<sub>m</sub> = 56 °C.</sub>

## 9.3.4. Polymerisation von Silazanen

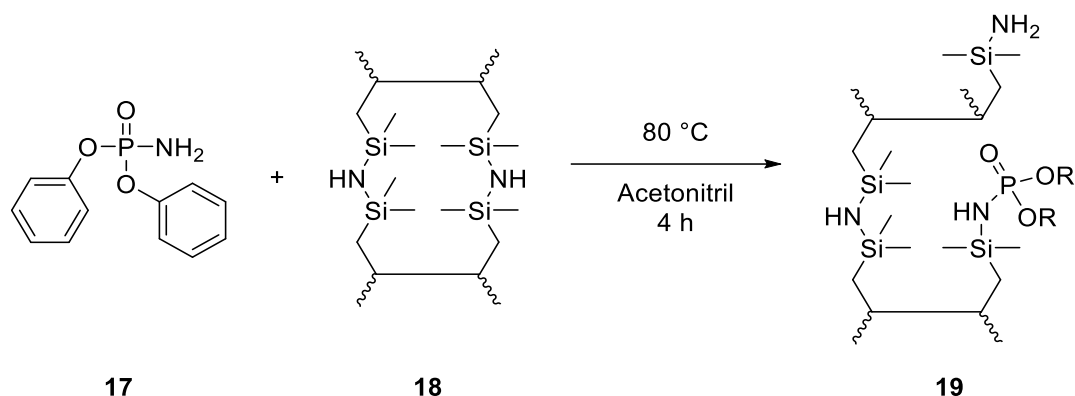
### Polymerisation von 1,3-Divinyltetramethyldisilazan



Schema 19: Polymerisation von (VSil)<sub>2</sub>.

Unter Stickstoffatmosphäre werden in Anlehnung an die Literatur [267] 66 mL (1,0 Äq., 322 mmol) 1,3-Divinyltetramethyldisilazan **4** vorgelegt. Als Initiator werden 6,0 mL (0,1 Äq., 32,2 mmol) Di-*tert*-Butylperoxid hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 7 h auf 200 °C erhitzt. Nach Abkühlen wird das Rohprodukt in Chloroform aufgenommen. Das Produktgemisch wird im Vakuum bei 40 °C eingengt. Dabei werden unreaktierte Monomere abdestilliert. Das Produkt Poly-VSil **18** ergibt 51,50 g eines gelben Gels (85,7% d. Th.). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298 K): δ = 6,45 – 5,15 (m, 1H, CH<sub>vinyl</sub>), 2,45 – 0,42 (m, 9H, CH<sub>aliph</sub>), 0,31 – 0,02 (m, 66H, SiCH<sub>x</sub>) ppm. T<sub>g</sub> = 45 °C. M<sub>n</sub> = 1530 g mol<sup>-1</sup>, Đ = 6,3.

## Metathesereaktion von Poly-VSiI



Schema 20: Metathesereaktion von Poly-VSiI mit Phosphoramidat.

Unter Stickstoffatmosphäre werden 28,63 g (1,0 Äq., 154 mmol) Poly-VSiI **18** in 600 mL Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von 3,83 g (0,1 Äq., 15,4 mmol) PO(OPh)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> **17** wird das Reaktionsgemisch für 4 h auf 80 °C erhitzt. Dabei fällt ein unlösliches Produkt aus. Die Reaktionslösung wird nach Filtration im Vakuum bei 40 °C eingedampft. Das Produkt Poly-(PO(OPh)<sub>2</sub>-VSiI) **19** wird als 12,02 g (37,0% d. Th.) orangefarbene Flüssigkeit erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298 K): δ = 7,43 – 7,12 (m, 5H, CH<sub>arom</sub>), 2,44 – 0,39 (m, 35H, CH<sub>aliph</sub>), 0,13 (m, 50H, SiCH<sub>x</sub>). <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 122 MHz, 298 K): δ = -0,88 (s) ppm. IR (ATR): λ<sup>-1</sup> = 3072 (NH), 2956 (Si-NH), 1251 (P=O) cm<sup>-1</sup>. T<sub>g</sub> = 71 °C. M<sub>n</sub> = 870 g mol<sup>-1</sup>, D = 1,5.

## 9.4. Unverstärkte Resinformulierungen

Das Harzsystem RTM 6 wird bei -18 °C gelagert. Zur Verarbeitung wird es zunächst innerhalb von 5 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend werden in einem Metallmischbecher insgesamt 150 g Harzsystem und potenzielle Flammschutzmittel eingewogen. Im Mischer Dispermat CN F2 des Unternehmens VMA-Getzmann GmbH (Reichshof, Deutschland) werden die Komponenten auf 120 °C erhitzt und mit einem Rührwerk innerhalb von 15 min bei 4000 U min<sup>-1</sup> dispergiert, beziehungsweise gelöst. Anschließend wird das erhaltene System in eine vorher mit dem Trennmittel CRC NSR Thermo von RS components Ltd (Frankfurt am Main, Deutschland) behandelte Metallform überführt. In dieser Form wird das Harz gemäß folgendem Programm ausgehärtet: Zunächst wird die Ausgangstemperatur von 90 °C für 30 min konstant gehalten. Mit 1 °C min<sup>-1</sup> wird auf 180 °C geheizt und diese Temperatur für 2 h gehalten. Die erhaltene Platte hat die Maße 180 mm x 150 mm x 4 mm mit einem 20 mm x 180 mm breiten Streifen der Stärke 2 mm. Hieraus können mittels einer Bandsäge die Proben für Cone Kalorimetrie, UL94-Flammtest, TGA und DSC geschnitten werden.

## 9.5. Carbonfaserverstärkte Harzformulierungen

Carbonfaserverstärkte Harzformulierungen werden mittels Handlaminierverfahren hergestellt. Hierfür werden die untersuchten Flammschutzmittel bei 120 °C per Hand oder Dispermat CN F2 des Unternehmens VMA-Getzmann GmbH (Reichshof, Deutschland) in das Harz RTM 6 eingearbeitet. Anschließend wird das Harz auf nacheinander 8 Lagen des Carbonfaser-Gewebes GF0939 in der

gewünschten Probengröße in Orientierung  $[0^\circ, 90^\circ]_4$  mit einer Rolle verteilt. Die Fasern werden in einer Form zunächst bei 160 °C für 1 h, anschließend bei 180 °C für 2 h bei 5 bar ausgehärtet.

## 9.6. Bezeichnung der Formulierungen

Die Bezeichnung der hergestellten Formulierungen folgen einem Schema aus einer Ziffer und einem Buchstaben, beziehungsweise der Kombination von zwei Ziffern einem Buchstaben für Coformulierungen (Tabelle 59). Dabei beschreibt die Ziffer das verwendete Molekül, welches eingearbeitet wurde. Über den Buchstaben werden sowohl die erreichte Konzentration als auch die Verarbeitungsmethode beschrieben. So beschreibt beispielsweise die Formulierung **13b** eine carbonfaserverstärkte Probe, in der 10%-wt. von POOPh-VSi<sub>2</sub> **13** eingearbeitet wurde. Im Falle der Coformulierungen werden so beide Anteile kodiert. Eine Formulierung **20 + 12g** beispielsweise beschreibt die Coformulierung von 7% RDP **20** und 1% PO(OPh)<sub>2</sub>-VSi **12** im Reinharz RTM 6.

Tabelle 59: Bezeichnungen der Formulierungen.

	Formulierung
a	10% Reinharz
b	10% CFK
c	5% Reinharz
d	5% CFK
e	15% Reinharz
f	15% CFK

	Formulierung
g	7% erste Komponente/ 1% zweite Komponente Reinharz
h	7% erste Komponente/ 1% zweite Komponente im CFK
i	6% erste Komponente/ 2% zweite Komponente im Reinharz
j	6% erste Komponente/ 2% zweite Komponente im CFK

---

## 10. Verzeichnisse

---

### 10.1. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Chemische Struktur von DGEBA (links) und TGMDA (rechts).....	2
Abbildung 2: Chemische Struktur der beiden Härter M-MIPA (links) und M-DEA (rechts) aus RTM 6. .	3
Abbildung 3: Vergleich der dreidimensionalen Strukturen von Glasfasern (links, nach <sup>[38]</sup> ) und Carbonfasern (rechts, nach <sup>[5]</sup> ). Durchgezogene Linien = kovalente Bindungen, gestrichelte Linien = VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen. ....	4
Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Kunststoffbrandes. Der Kunststoff (kondensierte Phase) wird im Zersetzungsbereich abgebaut und bildet brennbare Gase. Mit Sauerstoff wird die Flamme unterhalten, wodurch ein thermisches Feedback in den Zersetzungsbereich gebracht wird. Nebenbei entstehen Verbrennungsprodukte, sowie eine verkohlte Schicht. Abbildung in Anlehnung an <sup>[9]</sup> ....	8
Abbildung 5: Einfluss der chemischen Umgebung am Phosphoratom auf die Wirkweise als Flammschutzmittel. R = C, N, H.....	9
Abbildung 6: Synergistische P-N-Flammschutzmittel ohne direkte kovalente Bindung zwischen Phosphor und Stickstoff. ....	11
Abbildung 7: Strukturelemente von Phosphazenen.....	11
Abbildung 8: Chemische Strukturen der Flammschutzmittel RDP, HPCP und NDO.....	12
Abbildung 9: Strukturen verschiedener siliciumhaltiger Epoxide und Amine zur Bildung von flammgehemmten Epoxidharzen. ....	12
Abbildung 10: Beispielhafte Struktur verschiedener POSS-Derivate. ....	13
Abbildung 11: Gebildeter Rückstand von Epoxidharzen (EP) mit verschiedenen silicium- und phosphorhaltigen Flammschutzmitteln. Der kohlenstoffreiche Rückstand vom Epoxidharz wird als dunkle Kugel dargestellt, in Anlehnung an <sup>[116]</sup> .....	13
Abbildung 12: Flammschutzmittel mit synergistischen Effekten zwischen Phosphor, Silicium und Stickstoff. ....	14
Abbildung 13: Schematische Darstellung eines UL94-Flammtests nach <sup>[15]</sup> . 1: Probe, 2: Probenhalter, 3: beweglicher Brenner, 4: Winkel von 20°, 5: 10 mm Abstand zwischen Probe und Brenner, 6: Baumwolle. ....	15
Abbildung 14: Schematische Darstellung eines Cone Kalorimeters nach <sup>[13]</sup> . 1: Probe, 2: Probenhalter, 3: Waage, 4: Heizkonus, 5: Funkengeber, 6: Gasstrom zu den Analysatoren, 7: Abzug. ....	17
Abbildung 15: Beispielhafte Kurve der Wärmefreisetzungsrate gegen die Zeit im Cone Kalorimeter (35 kW m <sup>-2</sup> ).....	18
Abbildung 16: Struktur eines DOPO-basierten additiven Flammschutzmittels.....	21
Abbildung 17: REM-Aufnahmen von Carbonfasern nach thermischer Behandlung bei 600 °C. Abbildung entnommen aus <a href="https://doi.org/10.1002/fam.2423">https://doi.org/10.1002/fam.2423</a> mit Erlaubnis von Wiley Online Library. <sup>[19]</sup>	22



Abbildung 18: Vergleich zwischen den Faserdurchmessern der Carbonfaser CF G0939 vor (links) und nach der Bestrahlung (rechts) im Cone Kalorimeter (60 kW m <sup>-2</sup> , 1200 s) aus einer RTM 6-Matrix. Erstellt mit Daten aus <sup>[12,182]</sup> . Weiße Linie: mittlerer Durchmesser, eingefärbte Box: Werte zwischen ersten und dritten Quartil, Linie in der Box: Median, Antennen: Standardabweichung. ....	23
Abbildung 19: REM-Aufnahme eines SiC-Coatings auf Carbonfasern nach thermischer Behandlung. <sup>[200]</sup> Reprinted from High-temperature oxidation behavior of SiC-coated carbon fiber-reinforced carbon matrix composites, 30/4, Hiroshi Hatta, Takuya Aoki, Yasuo Kogo, Toshio Yarii, 515-520, 1999, with permission from Elsevier. <a href="https://doi.org/10.1016/S1359-835X(98)00143-2">https://doi.org/10.1016/S1359-835X(98)00143-2</a> .....	25
Abbildung 20: Flammhemmende Silazane mit DOPO in der Seitenkette. ....	26
Abbildung 21: Vergleich der CFK-Prüfkörper nach dem Laminieren. Fehlstellen werden mit einem Pfeil markiert. ....	28
Abbildung 22: Darstellung der untersuchten Silazane PVSZ <b>1</b> , DOPO-PVSZ <b>2</b> , (MeSil) <sub>2</sub> <b>3</b> , (VSil) <sub>2</sub> <b>4</b> , (PhSil) <sub>2</sub> <b>5</b> und CySil <b>6</b> .....	29
Abbildung 23: Vergleich zwischen RTM 6-Formulierungen mit PVSZ <b>1a</b> (links) und ohne Flamm- oder Faserschutzmittel <b>0a</b> (rechts). ....	31
Abbildung 24: TGA-Kurven der untersuchten Silazane in Stickstoff (links) und synthetischer Luft (rechts). ....	31
Abbildung 25: Vergleich eines Ausschnitts der Wärmefreisetzungsrate im Cone Kalorimeter (500 s bei 35 kW m <sup>-2</sup> ) gegen die Zeit für in RTM 6 eingearbeitete Silazane. ....	33
Abbildung 26: REM-Aufnahmen von Rückständen aus dem Cone Kalorimeter (500 s bei 35 kW m <sup>-2</sup> bestrahlt) von Silazanen in RTM 6: a) ohne Silazan <b>0a</b> , b) mit PVSZ <b>1a</b> , c) mit DOPO-PVSZ <b>2a</b> , d) mit (PhSil) <sub>2</sub> <b>5a</b> . Löcher und Risse werden beispielhaft mit Pfeilen, sowie durchgängige Schichten mit Kreisen markiert.....	36
Abbildung 27: Wärmefreisetzungsrate verschiedener CFK-Formulierungen mit Silazanen im Cone Kalorimeter bei 60 kW m <sup>-2</sup> gegen die Zeit. ....	37
Abbildung 28: Vergleich zwischen den Faserdurchmessern der Carbonfasern CF G0939 in einer RTM 6-Matrix mit Proben silanzhaltiger Strukturen nach der Bestrahlung im Cone Kalorimeter (60 kW m <sup>-2</sup> , 1200 s). Weiße Linie: mittlerer Durchmesser, farbige Box: Werte zwischen ersten und dritten Quartil, Linie in der Box: Median, Antennen: Standardabweichung. ....	38
Abbildung 29: Vergleich der Rückstände aus dem Cone Kalorimeter (1200 s lang bei 60 kW bestrahlt) von PVSZ <b>1b</b> (links) und DOPO-PVSZ <b>2b</b> (rechts): a/b) Fotografie, c/d) EDX-Aufnahme einzelner Fasern, e) EDX-Aufnahme von Plättchen, die sich von der Oberfläche ablösen lassen, f/g) REM-Aufnahmen. Besondere Strukturen werden mit Pfeilen markiert.....	39
Abbildung 30: Synthetisierte Phosphasilazane von links nach rechts: PO(OPh) <sub>2</sub> -MeSil <b>7</b> , POOPh-MeSil <sub>2</sub> <b>8</b> , SCP-MeSil <b>9</b> , DOPO-MeSil <b>10</b> , Spiro-MeSil <sub>2</sub> <b>11</b> . ....	40
Abbildung 31: TGA-Kurven verschiedener MeSil-Komponenten in Stickstoff (links) und in synthetischer Luft (rechts). ....	42
Abbildung 32: Erhaltene Platte mit SCP-MeSil <b>9a</b> in RTM 6 nach der Härtung bei 180 °C.....	42

Abbildung 33: TGA-Kurven verschiedener Formulierungen in RTM 6 mit MeSil-Komponenten in Stickstoff (oben) und in synthetischer Luft (unten). .....	44
Abbildung 34: Vergleich eines Ausschnitts der Wärmefreisetzungsrates aus dem Cone Kalorimeter (500 s, 35 kW m <sup>-2</sup> ) verschiedener MeSil-Komponenten in RTM 6. ....	46
Abbildung 35: REM-Aufnahmen von MeSil-Komponenten in RTM 6, 500 s bei 35 kW m <sup>-2</sup> bestrahlt, 100x-fache Vergrößerung. a) PO(OPh) <sub>2</sub> -MeSil <b>7a</b> , b) POOPh-MeSil <sub>2</sub> <b>8a</b> , c) DOPO-MeSil <b>10a</b> , d) Spiro-MeSil <sub>2</sub> <b>11a</b> . Löcher und Risse werden mit Pfeilen, eine Wabenstruktur auf einer durchgängigen Oberfläche mit einem Kreis markiert. ....	48
Abbildung 36: Vergleich der Wärmefreisetzungsrates (HRR) aus dem Cone Kalorimeter (mindestens 300 s, 60 kW m <sup>-2</sup> ) von MeSil-Komponenten in carbonfaserverstärktem RTM 6. ....	49
Abbildung 37: Vergleich der Faserdurchmesser der CFK mit MeSil-Komponenten nach 1200 s Bestrahlung bei 60 kW m <sup>-2</sup> im Cone Kalorimeter. Weiße Linie: mittlerer Durchmesser, farbige Box: Werte zwischen ersten und dritten Quartil, Linie in der Box: Median, Antennen: Standardabweichung. ....	51
Abbildung 38: Vergleich von im Cone Kalorimeter bestrahlten CFK-Proben (1200 s, 60 kW m <sup>-2</sup> ) mit PVSZ <b>1b</b> (links) und PO(OPh) <sub>2</sub> -MeSil <b>7b</b> (rechts). ....	52
Abbildung 39: REM-Aufnahmen der im Cone Kalorimeter bestrahlten Carbonfasern (1200 s, 60 kW m <sup>-2</sup> ). a) PO(OPh) <sub>2</sub> -MeSil <b>7b</b> , b) POOPh-MeSil <sub>2</sub> <b>8b</b> , c) DOPO-MeSil <b>10b</b> , d) Spiro-MeSil <sub>2</sub> <b>11b</b> . Beispielhaft werden Faserdefekte mit einem Pfeil und die via EDX analysierten Partikel mit einem Kreis markiert. ....	53
Abbildung 40: Synthetisierte Strukturen von links nach rechts: PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> , POOPh-VSil <sub>2</sub> <b>13</b> , SCP-VSil <b>14</b> , DOPO-VSil <b>15</b> , Spiro-VSil <sub>2</sub> <b>16</b> . ....	55
Abbildung 41: TGA-Kurven verschiedener VSil-Komponenten in Stickstoff (links) und in synthetischer Luft (rechts). ....	56
Abbildung 42: Rheologische Messungen der verschiedenen VSil-Komponenten in RTM 6 eingearbeitet. ....	58
Abbildung 43: Vergleich zwischen gehärteten Proben von Spiro-VSil <sub>2</sub> <b>16a</b> (links) und DOPO-VSil <b>15a</b> (rechts) in RTM 6. Während der Prozessierung entstehende Gase verursachen eine poröse Oberfläche (links). ....	58
Abbildung 44: TGA-Kurven verschiedener in RTM 6 eingearbeiteter VSil-Komponenten in Stickstoff (oben) und in synthetischer Luft (unten). ....	60
Abbildung 45: Vergleich der Ausschnitte der Wärmefreisetzungsrates (HRR) verschiedener VSil-Komponenten in RTM 6 aus dem Cone Kalorimeter (500 s, 35 kW m <sup>-2</sup> bestrahlt). ....	62
Abbildung 46: Links: in RTM 6 eingearbeitete Probe von SCP-VSil <b>14a</b> nach der Bestrahlung im Cone Kalorimeter (35 kW m <sup>-2</sup> , 500 s). Aufgrund der starken Intumescenz berührte die Probe beim Entnehmen die Heizwendeln des Cone Kalorimeters und die obersten Schichten sind abgetragen worden. Rechts: Referenzprobe von reinem RTM 6 <b>0a</b> . ....	65

Abbildung 47: REM-Aufnahmen von VSil-Komponenten in RTM 6, 500 s bei 35 kW m <sup>-2</sup> bestrahlt, 100x-fache Vergrößerung. a) PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12a</b> , b) POOPh-VSil <sub>2</sub> <b>13a</b> , c) SCP-VSil <b>14a</b> , d) DOPO-VSil <b>15a</b> , e) Spiro-VSil <sub>2</sub> <b>16a</b> . Durchgängige Oberflächen werden mit Kreisen, Löcher und Risse mit Pfeilen markiert.....	66
Abbildung 48: Wärmefreisetzungsrate (HRR) gegen die Zeit aus dem Cone Kalorimeter. Proben wurden über mindestens 300 s mit 60 kW m <sup>-2</sup> bestrahlt. Vergleich verschiedener VSil-Komponenten in carbonfaserverstärktem RTM 6 mit dem carbonfaserverstärkten Reinharz. ....	69
Abbildung 49: Resultierende Faserdurchmesser der CFK mit VSil-Komponenten nach 1200 s Bestrahlung bei 60 kW m <sup>-2</sup> im Cone Kalorimeter. Weiße Linie: mittlerer Durchmesser, farbige Box: Werte zwischen ersten und dritten Quartil, Linie in der Box: Median, Antennen: Standardabweichung. ....	70
Abbildung 50: Vergleich der im Cone Kalorimeter (60 kW m <sup>-2</sup> , 1200 s) bestrahlten CFK-Proben ohne Phosphasilazan <b>0b</b> (links) und mit PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12b</b> (rechts).....	70
Abbildung 51: Vergleich der Wärmefreisetzungsrate von carbonfaserverstärktem RTM 6 im Cone Kalorimeter (60 kW m <sup>-2</sup> ) gegen die Zeit in Abhängigkeit des gewählten Laminierverfahrens. Delaminationseffekte treten bei den Pfeilen auf. ....	72
Abbildung 52: Vergleich der Wärmefreisetzungsrate von carbonfaserverstärkten Formulierungen von RTM 6 und PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12b</b> nach Verfahren 1 (beim Projektpartner) und nach Verfahren 2 (am eigenen Institut). ....	74
Abbildung 53: REM-Aufnahmen der im Cone Kalorimeter bestrahlten Carbonfasern (1200 s, 60 kW m <sup>-2</sup> ). a) PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12b</b> , b) POOPh-VSil <sub>2</sub> <b>13b</b> , c) SCP-VSil <b>14b</b> , d) DOPO-VSil <b>15b</b> , e) Spiro-VSil <sub>2</sub> <b>16b</b> . Beispielhaft werden Faserdefekte mit einem Pfeil und die analysierten Partikel mit einem Kreis markiert. ....	75
Abbildung 54: ATR-FTIR-Spektren der Rückstände von VSil-Komponenten in RTM 6-Matrix nach der Bestrahlung im Cone Kalorimeter (500 s, 35 kW m <sup>-2</sup> ), normiert auf das C=C-Signal (1560 cm <sup>-1</sup> ). ....	77
Abbildung 55: Wichtigste Abbauprodukte der VSil-Komponenten <b>12-16</b> in der DIP-MS.....	77
Abbildung 56: Erhaltene DIP MS-Spektren verschiedener Phosphasilazane in Rot mit den Referenzspektren aus einer Datenbank in Blau. ....	78
Abbildung 57: Vergleich der ATR-FTIR-Spektren der Rückstände von PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12a</b> und PO(OPh) <sub>2</sub> -MeSil <b>7a</b> nach der Bestrahlung im Cone Kalorimeter (500 s, 35 kW m <sup>-2</sup> ), normiert auf das C=C-Signal (1560 cm <sup>-1</sup> ). ....	80
Abbildung 58: Vergleich der DIP-MS-Spektren von PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12a</b> (oben) und PO(OPh) <sub>2</sub> -MeSil <b>7a</b> (unten) in Rot mit dem Spektrum von PO(OPh) <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> in Blau aus einer Datenbank.....	81
Abbildung 59: Molmassenverteilung von Poly-VSil <b>18</b> und Poly-(PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil) <b>19</b> aus dem Brechungsindex gegen einen linearen Polystyrolstandard. ....	83
Abbildung 60: Gehärtete Platte aus RTM 6 und Poly-VSil <b>18a</b> . Im oberen Bereich ist eine helle Schicht abgesetzt. ....	83
Abbildung 61: Untersuchte Strukturen von PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> , PO(OPh) <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> <b>17</b> , Poly-VSil <b>18</b> und Poly-(PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil) <b>19</b> . ....	84

Abbildung 62: Vergleich der DSC-Thermogramme der Strukturen mit primären Aminogruppen (links), sowie in Mischung mit Epoxidharz TGMDA (rechts).....	85
Abbildung 63: Vergleich von <sup>1</sup> H-NMR-Spektren von TGMDA+Poly-(PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil) <b>19</b> vor der Härtung (lila) und danach (grün). Die Abnahme der Intensität bei δ = 3,41 ppm beschreibt eine Reaktion am Oxiranring.....	85
Abbildung 64: TGA-Kurven verschiedener monomerer und polymerer (Phospha-) Silazane in Stickstoff (links) und in synthetischer Luft (rechts).....	86
Abbildung 65: Vergleich der aufgenommenen TGA-Kurven von monomeren und polymeren (Phospha-)Silazanen in RTM 6 in Stickstoff (links) und in synthetischer Luft (rechts). ....	87
Abbildung 66: Wärmefreisetzungsrate (HRR) verschiedener monomerer und polymerer (Phospha-)Silazan-Komponenten in RTM 6 gegen die Zeit aus dem Cone Kalorimeter. Links: Reinharzproben 500 s bei 35 kW m <sup>-2</sup> bestrahlt, rechts: CFK-Proben mindestens 300 s lang bei 60 kW m <sup>-2</sup> bestrahlt. ....	89
Abbildung 67: REM-Aufnahmen der Rückstände aus der Cone Kalorimetrie (500 s bei 35 kW m <sup>-2</sup> bestrahlt). a) PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12a</b> , b) PO(OPh) <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> <b>17a</b> , c) Poly-VSil <b>18a</b> , d) Poly-(PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil) <b>19a</b> . Durchgängige Oberflächen werden mit Kreisen markiert, Löcher und Risse mit Pfeilen. ....	91
Abbildung 68: Vergleich der Faserdurchmesser der CFK mit monomeren und polymeren (Phospha-)Silazan-Komponenten nach 1200 s Bestrahlung bei 60 kW m <sup>-2</sup> im Cone Kalorimeter. Weiße Linie: mittlerer Durchmesser, farbige Box: Werte zwischen ersten und dritten Quartil, Linie in der Box: Median, Antennen: Standardabweichung. ....	92
Abbildung 69: TGA-Kurven verschiedener Konzentrationen von PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> in RTM 6 in Stickstoff (links) und in synthetischer Luft (rechts).....	94
Abbildung 70: Ausschnitt der Abhängigkeit der Wärmefreisetzungsrate gegen die Zeit unter Konzentrationsvariation für Phosphasilazan PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> , unverstärkte Proben für 500 s bei 35 kW m <sup>-2</sup> bestrahlt. ....	96
Abbildung 71: REM-Aufnahmen der Rückstände aus der Cone Kalorimetrie (für 500 s bei 35 kW m <sup>-2</sup> bestrahlt): a) 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12c</b> , b) 10% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12a</b> , c) 15% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12e</b> . Löcher werden mit Pfeilen markiert, durchgängige Oberflächen mit Kreisen.....	97
Abbildung 72: Abhängigkeit der Wärmefreisetzungsrate gegen die Zeit unter Konzentrationsvariation für Phosphasilazan PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> , carbonfaserverstärkte Proben für mindestens 300 s bei 60 kW m <sup>-2</sup> bestrahlt. ....	98
Abbildung 73: Faserdurchmesser nach Bestrahlung im Cone Kalorimeter (1200 s, 60 kW m <sup>-2</sup> ) von verschiedenen Konzentrationen des Phosphasilazans <b>12</b> in RTM 6. Weiße Linie: mittlerer Durchmesser, farbige Box: Werte zwischen ersten und dritten Quartil, Linie in der Box: Median, Antennen: Standardabweichung.....	100
Abbildung 74: Chemische Strukturen der untersuchten Flammenschutzmittel RDP <b>20</b> , HPCP <b>21</b> und NDO <b>22</b> . ....	101
Abbildung 75: Reaktiv-DSC von der Coformulierung RDP mit PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>20</b> + <b>12c</b> .....	102

Abbildung 76: Grafische Darstellung der in Stickstoff aufgenommenen TGA-Daten Flammenschutzmittel unterschiedlicher chemischer Umgebung, sowie deren Coformulierung mit PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> .	104
Abbildung 77: Grafische Darstellung der in synthetischer Luft aufgenommenen TGA-Daten von Flammenschutzmitteln unterschiedlicher chemischer Umgebung am Phosphoratom, sowie deren Coformulierung mit PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> .	106
Abbildung 78: Vergleich der Wärmefreisetzungsrate im Cone Kalorimeter (35 kW m <sup>-2</sup> ) von je 5%-wt. PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> und verschiedenen Flammenschutzmitteln in RTM 6 (links oben), Vergleich zu den jeweiligen Coformulierungen mit RDP <b>20</b> (rechts oben), HPCP <b>21</b> (links unten) und NDO <b>22</b> (rechts unten).	107
Abbildung 79: REM-Aufnahmen der Rückstände aus der Cone Kalorimetrie (500 s bei 35 kW m <sup>-2</sup> bestrahlt). a) 5% RDP <b>20c</b> , b) 5% RDP + 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>20 + 12c</b> , c) 5% HPCP <b>21c</b> , d) 5% HPCP + 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>21 + 12c</b> , e) 5% NDO <b>22c</b> , f) 5% NDO + 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>22 + 12c</b> . Durchgängige Oberflächen werden mit Kreisen markiert, Löcher und Risse mit Pfeilen.	110
Abbildung 80: Wärmefreisetzungsrate (HRR) verschiedener Coformulierungen von phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln und PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> in carbonfaserverstärktem RTM 6 aus dem Cone Kalorimeter (300 s - 1200 s, 60 kW m <sup>-2</sup> bestrahlt).	111
Abbildung 81: Vergleich der Faserdurchmesser der CFK mit unterschiedlichen phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln (links), sowie deren Coformulierungen (rechts) mit einem Phosphasilazan nach 1200 s Bestrahlung bei 60 kW m <sup>-2</sup> im Cone Kalorimeter. Weiße Linie: mittlerer Durchmesser, farbige Box: Werte zwischen ersten und dritten Quartil, Linie in der Box: Median, Antennen: Standardabweichung.	114
Abbildung 82: REM-Aufnahmen der im Cone Kalorimeter bestrahlten Carbonfasern (1200 s, 60 kW m <sup>-2</sup> ). a) 5% RDP <b>20d</b> , b) 5% RDP + 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>20 + 12d</b> . Beispielhaft werden Faserdefekte mit einem Pfeil und die analysierten Partikel mit einem Kreis markiert.	115
Abbildung 83: TIC (links) und DIP-MS-Spektrum von PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> nach 3,5 min (rechts).	116
Abbildung 84: TIC (oben) und DIP-MS-Spektrum von RDP <b>20</b> nach nach 2,5 min (links) und 7,7 min (rechts).	117
Abbildung 85: TIC (oben) und DIP-MS-Spektren eines äquimolaren Gemenges von PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> und RDP <b>20</b> nach 1,9 min (Mitte) und nach 4,5 min (unten).	117
Abbildung 86: Grafische Darstellung der in Stickstoff (oben) und in synthetischer Luft (unten) aufgenommenen TGA-Daten von RDP <b>20</b> , sowie deren Coformulierung mit PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> .	122
Abbildung 87: Vergleich der Wärmefreisetzungsrate im Cone Kalorimeter (35 kW m <sup>-2</sup> , 500 s bestrahlt) von Coformulierungen mit RDP <b>20</b> und PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> in verschiedenen Konzentrationen.	123
Abbildung 88: REM-Aufnahmen der Rückstände aus der Cone Kalorimetrie (500 s bei 35 kW m <sup>-2</sup> bestrahlt). a) 5% RDP <b>20c</b> , b) 5% RDP + 5% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>20 + 12c</b> , c) 7% RDP + 1 % PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>20 + 12h</b> , d) 6% RDP + 2% PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>20 + 12j</b> . Durchgängige Oberflächen werden mit Kreisen markiert, Löcher und Risse mit Pfeilen.	125

---

Abbildung 89: Wärmefreisetzungsrates von verschiedenen CFK-Coformulierungen mit PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> oder RDP <b>20</b> im Cone Kalorimeter bei 60 kW m <sup>-2</sup> .....	126
Abbildung 90: Box-Plots der erhaltenen Faserdurchmesser von verschiedenen CFK-Formulierungen mit PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> oder RDP <b>20</b> nach der Bestrahlung im Cone Kalorimeter (1200 s, 60 kW m <sup>-2</sup> ). Weiße Linie: mittlerer Durchmesser, farbige Box: Werte zwischen ersten und dritten Quartil, Linie in der Box: Median, Antennen: Standardabweichung. ....	129
Abbildung 91: Vergleich der IR-Spektren von PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil, PO(OPh) <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> , PO(OPh) <sub>2</sub> -Cl und Divinyltetramethyldisilazan. Betrachtete Signale sind farblich hervorgehoben. ....	140

---

## 10.2. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kriterien zur Klassifizierung eines Materials im UL 94-Flammtest.....	16
Tabelle 2: Übersicht der ausgewerteten Parameter aus der Cone Kalorimetrie. ....	18
Tabelle 3: Übersicht der TGA-Ergebnisse verschiedener Silazane in Stickstoff (links) und synthetischer Luft (rechts).....	30
Tabelle 4: Übersicht der TGA-Ergebnisse in Stickstoff gemessen für verschiedene Silazane in RTM 6..	31
Tabelle 5: Übersicht der TGA-Ergebnisse verschiedener Silazane in RTM 6 in synthetischer Luft gemessen.....	32
Tabelle 6: Summenparameter der Silazane in RTM 6-Matrix im Cone Kalorimeter als unverstärkte (500 s bei 35 kW m <sup>-2</sup> ) und als carbonfaserverstärkte Proben (300-1200 s bei 60 kW m <sup>-2</sup> ) bestrahlt.....	34
Tabelle 7: Resultierende Faserdurchmesser nach Bestrahlung im Cone Kalorimeter (1200 s, 60 kW m <sup>-2</sup> ). ....	37
Tabelle 8: Vergleich der theoretischen Anteile von Silicium und Phosphor in den verschiedenen untersuchten MeSil-Spezies.....	41
Tabelle 9: Übersicht der TGA-Ergebnisse verschiedener MeSil-Komponenten.....	41
Tabelle 10: Mittels DSC ermittelte Glasübergangstemperaturen der MeSil-Komponenten in RTM 6. ...	43
Tabelle 11: Übersicht der TGA-Ergebnisse unter Stickstoff verschiedener MeSil-Komponenten in RTM 6 eingearbeitet. ....	44
Tabelle 12: Übersicht der TGA-Ergebnisse in synthetischer Luft verschiedener MeSil-Komponenten in RTM 6 eingearbeitet. ....	45
Tabelle 13: Summenparameter der MeSil-Komponenten in RTM 6-Matrix im Cone Kalorimeter als unverstärkte (500 s bei 35 kW m <sup>-2</sup> ) und als carbonfaserverstärkte Proben (300-1200 s bei 60 kW m <sup>-2</sup> ) bestrahlt.....	50
Tabelle 14: Resultierende Faserdurchmesser von MeSil-Komponenten im CFK nach der Bestrahlung im Cone Kalorimeter (1200 s, 60 kW m <sup>-2</sup> ), sowie UL94-Klassifizierungen. ....	51
Tabelle 15: Mittlere elementare Zusammensetzung der Partikel auf den bestrahlten Carbonfasern von Proben mit VSil-Komponenten in mol-%. - = nicht nachgewiesen.....	54
Tabelle 16: Vergleich der theoretischen Anteile von Silicium und Phosphor in den verschiedenen untersuchten VSil-Spezies.....	55
Tabelle 17: Übersicht der TGA-Ergebnisse verschiedener VSil-Komponenten. ....	56
Tabelle 18: Vergleich der Prozessparameter der VSil-Komponenten in RTM 6 für das RTM-Verfahren: Temperatur mit komplexer Viskosität von 100 mPa s und Gelpunkt.....	57
Tabelle 19: Mittels DSC ermittelte Glasübergangstemperaturen und Wasseraufnahmen der in RTM 6 eingearbeiteten VSil-Komponenten. Aufgrund von Porosität der Probe Spiro-VSi <sub>2</sub> 16a sind die erhaltenen Daten der Wasseraufnahme nicht vergleichbar.....	59

Tabelle 20: Übersicht der TGA-Ergebnisse in Stickstoff verschiedener VSil-Komponenten in einer RTM 6-Matrix. ....	60
Tabelle 21: Übersicht der TGA-Ergebnisse in synthetischer Luft verschiedener VSil-Komponenten in einer RTM 6-Matrix. ....	61
Tabelle 22: Ergebnisse der VSil-Komponenten in RTM 6-Matrix im UL94-Flammtest und Summenparameter im Cone Kalorimeter (500 s bei 35 kW m <sup>-2</sup> ) bestrahlt. ....	63
Tabelle 23: Relative interlaminare Scherfestigkeit von VSil-Komponenten bezogen auf RTM 6 mit Carbonfasern <b>0b</b> . ....	67
Tabelle 24: Summenparameter der VSil-Komponenten in RTM 6-Matrix im Cone Kalorimeter (300-1200 s bei 60 kW m <sup>-2</sup> ) bestrahlt und als carbonfaserverstärkte Proben nach Verfahren 1 (beim Projektpartner) hergestellt. (a) Probe hergestellt nach Verfahren 2 (am eigenen Institut). ....	68
Tabelle 25: Resultierende Faserdurchmesser von VSil-Komponenten im CFK nach der Bestrahlung im Cone Kalorimeter (1200 s, 60 kW m <sup>-2</sup> ), sowie UL94-Klassifizierungen. ....	69
Tabelle 26: Cone Kalorimeter Daten (300-1200 s, 60 kW m <sup>-2</sup> ) von carbonfaserverstärkten Formulierungen in Abhängigkeit des gewählten Laminierverfahrens, Wärmefreisetzung und abgeleitete Summenparameter. ....	72
Tabelle 27: Cone Kalorimeter Daten (300-1200 s, 60 kW m <sup>-2</sup> ) von carbonfaserverstärkten Formulierungen in Abhängigkeit des gewählten Laminierverfahrens, weitere Summenparameter und Faserdurchmesser. ....	72
Tabelle 28: Resultierende Faserdurchmesser von carbonfaserverstärktem RTM 6 gegen die Zeit im Cone Kalorimeter (60 kW m <sup>-2</sup> ) in Abhängigkeit des gewählten Laminierverfahrens. ....	73
Tabelle 29: Mittlere elementare Zusammensetzung der Partikel auf den bestrahlten Carbonfasern von Proben mit VSil-Komponenten in mol-%. - = nicht nachgewiesen. ....	76
Tabelle 30: Vergleich der Glasübergangstemperatur und Wasseraufnahme von PO(OPh) <sub>2</sub> -MeSil <b>7a</b> und PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12a</b> . ....	80
Tabelle 31: Mittels DSC ermittelte Glasübergangstemperaturen, sowie Wasseraufnahme der in RTM 6 eingearbeiteten monomeren und polymeren (Phospha-)Silazan-Komponenten. ....	84
Tabelle 32: Übersicht der TGA-Ergebnisse verschiedener monomerer und polymerer (Phospha-)Silazane. ....	86
Tabelle 33: Übersicht der TGA-Ergebnisse unter Stickstoff verschiedener Formulierungen von monomeren und polymeren (Phospha-)Silazanen. ....	87
Tabelle 34: Übersicht der TGA-Ergebnisse in synthetischer Luft verschiedener in RTM 6 eingearbeiteter Formulierungen von monomeren und polymeren (Phospha-) Silazanen. ....	88
Tabelle 35: UL94-Klassifizierung verschiedener monomerer und polymerer (Phospha-)Silazan-Strukturen. ....	89



Tabelle 36: Summenparameter der monomerer und polymerer (Phospha-)Silazane in RTM 6-Matrix im Cone Kalorimeter als unverstärkte (500 s bei 35 kW m <sup>-2</sup> ) und als carbonfaserverstärkte Proben (300-1200 s bei 60 kW m <sup>-2</sup> ) bestrahlt. ....	90
Tabelle 37: Resultierende Faserdurchmesser verschiedener monomerer und polymerer (Phospha-)Silazan-Strukturen nach Bestrahlung im Cone Kalorimeter (1200 s, 60 kW m <sup>-2</sup> ).....	92
Tabelle 38: Übersicht der TGA-Ergebnisse in Stickstoff, Glasübergangstemperaturen in der DSC, sowie Wasseraufnahme verschiedener Konzentrationen von PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> in einer RTM 6-Matrix. ....	93
Tabelle 39: Übersicht der TGA-Ergebnisse in synthetischer Luft verschiedener Konzentrationen von PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> in einer RTM 6-Matrix.....	94
Tabelle 40: UL94-Bewertungen der Reinharzformulierungen mit verschiedenen Konzentrationen von PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> . ....	95
Tabelle 41: Resultierende Faserdurchmesser in Abhängigkeit der Konzentrationsvariation von PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> . ....	98
Tabelle 42: Summenparameter der Konzentrationsvariation von PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> in RTM 6-Matrix im Cone Kalorimeter als unverstärkte (oben, 500 s bei 35 kW m <sup>-2</sup> ) oder als carbonfaserverstärkte Proben (unten, 300-1200 s bei 60 kW m <sup>-2</sup> bestrahlt).....	99
Tabelle 43: Mittels DSC ermittelte Glasübergangstemperaturen, sowie Wasseraufnahme der in RTM 6 eingearbeiteten Coformulierungen. ....	101
Tabelle 44: Übersicht der TGA-Ergebnisse unter Stickstoff verschiedener in RTM 6 eingearbeiteter Coformulierungen. ....	103
Tabelle 45: Übersicht der TGA-Ergebnisse in synthetischer Luft verschiedener in RTM 6 eingearbeiteter Coformulierungen. ....	105
Tabelle 46: UL94-Klassifizierungen und Summenparameter der Formulierungen und Coformulierungen unterschiedlicher Flammenschutzmittel mit PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> in RTM 6 im Cone Kalorimeter als unverstärkte Proben (500 s bei 35 kW m <sup>-2</sup> ) bestrahlt. ....	108
Tabelle 47: Absoluter (links) und relativer (rechts) synergistischer Effekt-Index für Coformulierungen von je 5%-wt. PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> und verschiedene Flammenschutzmittel in RTM 6. Aufgrund des Rückstands von 0% lässt sich für m <sub>R</sub> kein SE <sub>rel</sub> bestimmen.....	109
Tabelle 48: Summenparameter der Flammenschutzmittel unterschiedlicher chemischer Umgebung, sowie deren Coformulierung mit PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> in RTM 6-Matrix im Cone Kalorimeter als carbonfaserverstärkte Proben (300-1200 s bei 60 kW m <sup>-2</sup> ) bestrahlt. ....	112
Tabelle 49: Resultierende Faserdurchmesser unterschiedlicher Coformulierungen nach Bestrahlung im Cone Kalorimeter (1200 s, 60 kW m <sup>-2</sup> ).....	114
Tabelle 50: Mittlere elementare Zusammensetzung der Partikel auf den bestrahlten Carbonfasern von Proben mit VSil-Komponenten in mol-%. - = nicht nachgewiesen.....	115
Tabelle 51: Interlaminare Scherfestigkeit (ILSS) von Coformulierungen. ....	116

---

Tabelle 52: UL94-Klassifikation verschiedener Konzentrationen von PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> und RDP <b>20</b> . - = nicht hergestellt.....	119
Tabelle 53: Glasübergangstemperaturen von verschiedenen Coformulierungen von RTM 6 mit RDP <b>20</b> und PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> .....	120
Tabelle 54: Übersicht der TGA-Ergebnisse unter Stickstoff verschiedener in RTM 6 eingearbeiteter Coformulierungen mit RDP <b>20</b> und PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> . ....	120
Tabelle 55: Übersicht der TGA-Ergebnisse in synthetischer Luft verschiedener in RTM 6 eingearbeiteter Coformulierungen. ....	121
Tabelle 56: Summenparameter verschiedener Coformulierungen von RDP <b>20</b> mit PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> in RTM 6-Matrix im Cone Kalorimeter als unverstärkte Proben bestrahlt (500 s bei 35 kW m <sup>-2</sup> ). ....	124
Tabelle 57: Summenparameter verschiedener Coformulierungen von RDP <b>20</b> mit PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> in RTM 6-Matrix im Cone Kalorimeter als carbonfaserverstärkte Proben (300-1200 s bei 60 kW m <sup>-2</sup> ) bestrahlt.....	127
Tabelle 58: Resultierende Faserdurchmesser von verschiedenen CFK-Formulierungen mit PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil <b>12</b> oder RDP <b>20</b> nach der Bestrahlung im Cone Kalorimeter (1200 s, 60 kW m <sup>-2</sup> ). .....	128
Tabelle 59: Bezeichnungen der Formulierungen.....	146

### 10.3. Schemaverzeichnis

Schema 1: Reaktionsmechanismus der Addition eines Amins an zwei Epoxidgruppen. ....	3
Schema 2: Beispielhafte Radikalreaktionen während der Pyrolyse. 1 = Kettenstart, 2 = Kettenfortpflanzung, 3 = Kettenverzweigung, 4 = Rekombination, 5 = Polymerabbau, in Anlehnung an <sup>[9,12]</sup> .....	6
Schema 3: Radikalische Bildung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid über Formaldehyd, in Anlehnung an <sup>[9]</sup> .....	7
Schema 4: Konkurrenzreaktionen von PO-Radikalen und Folgeprodukten gegenüber der Kettenfortpflanzungsreaktion, in Anlehnung an <sup>[9]</sup> .....	8
Schema 5: Mögliche Zerfallsroute von DOPO zu Dibenzofuran. <sup>[9]</sup> .....	9
Schema 6: Zersetzungsmechanismus von Phosphoramidaten über eine Hydrolyse zu einem Rückstand. <sup>[76]</sup> .....	10
Schema 7: Bildung von Phosphorsäure via cis-Eliminierung aus Phosphaten, in Anlehnung an <sup>[76]</sup> .....	10
Schema 8: Wirkungsmechanismus von Melamin beim thermischen Zerfall. <sup>[9]</sup> .....	10
Schema 9: Mechanismus der Bildung einer <i>Coating</i> -Schicht aus Phosphor-Stickstoff-Synergisten auf dem Char nach <sup>[90]</sup> .....	11
Schema 10: Mögliche Abbaureaktionen von Epoxidharzsystemen: Bildung von Paraphenylen unter Wasserabspaltung mit anschließender Oxidation (a) oder CLAISEN-Umlagerung (b), in Anlehnung an <sup>[13,164]</sup> .....	20
Schema 11: Quervernetzungen und thermischer Abbau von Silazanen in Anlehnung an <sup>[197]</sup> .....	26
Schema 12: Schematische Syntheseroute von Poly-(PO(OPh) <sub>2</sub> -VSil) 19 ausgehend von 1,3-Divinyltetramethyldisilazan 4, a: Polymerisation, b: polymeranaloge Umsetzung.....	82
Schema 13: Synthese von SCP-Cl aus Salicylsäure und Phosphortrichlorid. ....	137
Schema 14: Synthese von DOPO-Cl aus DOPO und Tetrachlorkohlenstoff. ....	138
Schema 15: Synthese von Spiro-Cl <sub>2</sub> aus Pentaerythritol und Phosphoroxychlorid. ....	138
Schema 16: Radikalische Addition von DOPO an PVSZ.....	139
Schema 17: Metathesereaktion zur Bildung phosphorhaltiger Silazane.....	139
Schema 18: Metathesereaktion von Phosphoramidat mit (VSil) <sub>2</sub> .....	144
Schema 19: Polymerisation von (VSil) <sub>2</sub> .....	144
Schema 20: Metathesereaktion von Poly-VSil mit Phosphoramidat. ....	145

---

## 10.4. Literaturverzeichnis

- [1] H. Lengsfeld, F. Wolff-Fabris, J. Krämer, J. Lacalle, V. Altstädt, Faserverbundwerkstoffe: Prepregs und ihre Verarbeitung, Hanser, München, 2015.
- [2] DIN EN ISO 2076:2014-03, Textilien\_ - Chemiefasern\_ - Gattungsnamen (ISO\_2076:2013); Deutsche Fassung EN\_ISO\_2076:2013, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [3] R. Cuntze, Fachbegriffe für Kompositbauteile – Technical terms for composite parts Glossar für Bauwesen und Maschinenbau – Glossary for civil- and mechanical engineering, 1st ed., Wiesbaden, 2019, <https://doi.org/10.1007/978-3-658-25635-7>.
- [4] J. Rösler, H. Harders, M. Bäker, Mechanisches Verhalten der Werkstoffe, 6th ed., Wiesbaden, 2019, <https://doi.org/10.1007/978-3-658-26802-2>.
- [5] H. Lengsfeld, H. Mainka, V. Altstädt, Carbonfasern: Herstellung, Anwendung, Verarbeitung, Hanser, München, 2019.
- [6] W. Hellerich, Werkstoff-Führer Kunststoffe Eigenschaften, Prüfungen, Kennwerte, 10th ed., München, 2010, <http://www.hanser-elibrary.com/action/showBook?doi=10.3139%2F9783446425729>.
- [7] J. Reuter, L. Greiner, F. Schönberger, M. Döring, Synergistic flame retardant interplay of phosphorus containing flame retardants with aluminum trihydrate depending on the specific surface area in unsaturated polyester resin, *J. Appl. Polym. Sci.* 136 (2019) 47270. <https://doi.org/10.1002/app.47270>.
- [8] B. Perret, B. Schartel, K. Stöß, M. Ciesielski, J. Diederichs, M. Döring, J. Krämer, V. Altstädt, Novel DOPO-based flame retardants in high-performance carbon fibre epoxy composites for aviation, *European Polymer Journal* 47 (2011) 1081–1089. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.02.008>.
- [9] C. Klinkowski, B. Burk, F. Bärmann, M. Döring, Moderne Flammenschutzmittel für Kunststoffe, *Chemie in unserer Zeit* 49 (2015) 96–105. <https://doi.org/10.1002/ciuz.201500648>.
- [10] L. Chen, Y.-Z. Wang, A review on flame retardant technology in China. Part I: development of flame retardants, *Polym. Adv. Technol.* 15 (2009) n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/pat.1550>.
- [11] L. Greiner, P. Kukla, S. Eibl, M. Döring, Phosphorus containing polyacrylamides as flame retardants for epoxy-based composites in aviation, *Polymers* 11 (2019) 284.
- [12] L. Greiner, Faserschutz und Flammenschutz von kohlenstofffaserverstärkten Epoxidharzen, PhD Thesis, TU Darmstadt, 2020.
- [13] M.J. Hurley, D. Gottuk, J.R. Hall, K. Harada, E. Kuligowski, M. Puchovsky, J. Torero, J.M. Watts, C. Wieczorek (Eds.), *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, Springer New York, New York, NY, 2016.
- [14] H. Lengsfeld (Ed.), *Faserverbundwerkstoffe*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2014.
- [15] DIN EN 60695-11-10:2000-01, Prüfungen zur Beurteilung der Brandgefahr - Teil 11-10: Prüfflammen; Prüfverfahren mit 50-W-Prüfflamme horizontal und vertikal, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [16] National Fire Protection Association, NFPA 130 - Standard for Fixed Guideway Transit and Passenger Rail Systems, Beuth Verlag GmbH, 2020, <https://www.nfpa.org/codes-and-standards/all-codes-and-standards/list-of-codes-and-standards/detail?code=130>, accessed 28 February 2022.
- [17] European Aviation Safety Agency, Certification Specifications for Large Rotorcraft: CS-29, 2008.

- 
- [18] European Aviation Safety Agency, Certification Specifications for Small Rotorcraft: CS-27, 2008.
- [19] S. Eibl, Potential for the formation of respirable fibers in carbon fiber reinforced plastic materials after combustion, *Fire Mater.* 41 (2017) 808–816. <https://doi.org/10.1002/fam.2423>.
- [20] S. Eibl, Besondere Gesundheitsgefährdung durch CFK im Brandfall, *Lightweight Des* 8 (2015) 26–29. <https://doi.org/10.1007/s35725-014-1007-4>.
- [21] C. Branca, C. Di Blasi, A. Galgano, E. Milella, Thermal and kinetic characterization of a toughened epoxy resin reinforced with carbon fibers, *Thermochimica Acta* 517 (2011) 53–62.
- [22] M.K. Mazumder, R.J. Chang, R.L. Bond, Aerodynamic and morphological properties of carbon-fiber aerosols, *Aerosol Science and Technology* 1 (1982) 427–440.
- [23] WorldHealthOrganization, Determination of airborne fibre number concentrations: a recommended method, by phase-contrast optical microscopy (membrane filter method) (1997).
- [24] T. Hertzberg, P. Blomqvist, Particles from fires - a screening of common materials found in buildings, *Fire Mater.* 27 (2003) 295–314. <https://doi.org/10.1002/fam.837>.
- [25] T. Hertzberg, Dangers relating to fires in carbon-fibre based composite material, *Fire Mater.* 29 (2005) 231–248. <https://doi.org/10.1002/fam.882>.
- [26] G.G. Odian, Principles of polymerization, 4th ed., New York, 2004, <http://dx.doi.org/10.1002/047147875X>.
- [27] H.-G. Elias, Makromoleküle 4 Volume Set, 6th ed., Weinheim u.a., 2003, <http://dx.doi.org/10.1002/9783527626557>.
- [28] A. Shokuhfar, B. Arab, The effect of cross linking density on the mechanical properties and structure of the epoxy polymers: molecular dynamics simulation, *Journal of Molecular Modeling* 19 (2013) 3719–3731. <https://doi.org/10.1007/s00894-013-1906-9>.
- [29] Hexcel Corporation, HexFlow® RTM 6: 180°C mono-component epoxy system for Resin Transfer Moulding and Infusion technologies. Product Data.
- [30] F. Lohse, H. Zweifel, Photocrosslinking of epoxy resins, in: *Epoxy resins and composites III*, Springer, 1986, pp. 61–81.
- [31] S.K. Ooi, W.D. Cook, G.P. Simon, C.H. Such, DSC studies of the curing mechanisms and kinetics of DGEBA using imidazole curing agents, *Polymer* 41 (2000) 3639–3649.
- [32] B. Tieke, Makromolekulare Chemie eine Einführung, Hoboken, 2014.
- [33] D. Foix, Y. Yu, A. Serra, X. Ramis, J.M. Salla, Study on the chemical modification of epoxy/anhydride thermosets using a hydroxyl terminated hyperbranched polymer, *European Polymer Journal* 45 (2009) 1454–1466.
- [34] R.E. Hartz, Reaction during cure of a blocked isocyanate–epoxy resin adhesive, *J. Appl. Polym. Sci.* 19 (1975) 735–746.
- [35] T. GÜthner, B. Hammer, Curing of epoxy resins with dicyandiamide and urones, *J. Appl. Polym. Sci.* 50 (1993) 1453–1459.
- [36] H.E. Friedrich, Leichtbau in der Fahrzeugtechnik, 2nd ed., Wiesbaden, 2017, <https://doi.org/10.1007/978-3-658-12295-9>.
- [37] C. Asada, Sholahuddin, Y. Nakamura, Lignin as a Coating and Curing Agent on Biodegradable Epoxy Resins, in: T.J. Gutiérrez (Ed.), *Reactive and Functional Polymers Volume One Biopolymers, Polyesters, Polyurethanes, Resins and Silicones*, Springer International Publishing, Cham, 2020, pp. 195–206.

- 
- [38] R. Teschner, *Glasfasern*, 2nd ed., Berlin, Heidelberg, 2019, <https://doi.org/10.1007/978-3-662-58371-5>.
- [39] G. Raghavendra, S. Ojha, S.K. Acharya, S.K. Pal, Jute fiber reinforced epoxy composites and comparison with the glass and neat epoxy composites, *Journal of Composite Materials* 48 (2013) 2537–2547. <https://doi.org/10.1177/0021998313499955>.
- [40] H. Zhang, Z. Zhang, K. Friedrich, Effect of fiber length on the wear resistance of short carbon fiber reinforced epoxy composites, *Composites Science and Technology* 67 (2007) 222–230. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.08.001>.
- [41] B. Fernández, A. Arbelaiz, A. Valea, F. Mujika, I. Mondragon, A comparative study on the influence of epoxy sizings on the mechanical performance of woven carbon fiber-epoxy composites, *Polym Compos* 25 (2004) 319–330. <https://doi.org/10.1002/pc.20026>.
- [42] baua: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, Technische Regeln für Gefahrstoffe: TRGS 521, 2008.
- [43] H. Rahmani, S.H.M. Najafi, S. Saffarzadeh-Matin, A. Ashori, Mechanical properties of carbon fiber/epoxy composites: Effects of number of plies, fiber contents, and angle-ply layers, *Polym. Eng. Sci.* 54 (2014) 2676–2682. <https://doi.org/10.1002/pen.23820>.
- [44] Z.I. Khan, A. Arsad, Z. Mohamad, U. Habib, M.A.A. Zaini, Comparative study on the enhancement of thermo-mechanical properties of carbon fiber and glass fiber reinforced epoxy composites, *Materials Today: Proceedings* 39 (2021) 956–958. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.223>.
- [45] DIN EN 2563:1997-03, Luft- und Raumfahrt\_ - Kohlenstoffaserverstärkte Kunststoffe\_ - Unidirektionale Laminat; Bestimmung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit; Deutsche Fassung EN\_2563:1997, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [46] H. Yoshida, T. Ogasa, R. Hayashi, Statistical approach to the relationship between ILSS and void content of CFRP, *Composites Science and Technology* 25 (1986) 3–18. [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(86\)90018-7](https://doi.org/10.1016/0266-3538(86)90018-7).
- [47] V. Chandrasekaran, S.G. Advani, M.H. Santare, Influence of resin properties on interlaminar shear strength of glass/epoxy/MWNT hybrid composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 42 (2011) 1007–1016. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.04.004>.
- [48] M.L. Costa, S.F.M. Almeida, M.C. Rezende, The influence of porosity on the interlaminar shear strength of carbon/epoxy and carbon/bismaleimide fabric laminates, *Composites Science and Technology* 61 (2001) 2101–2108. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(01\)00157-9](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(01)00157-9).
- [49] H. ZHU, D. LI, D. ZHANG, B. WU, Y. CHEN, Influence of voids on interlaminar shear strength of carbon/epoxy fabric laminates, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 19 (2009) s470-s475. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60091-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60091-X).
- [50] A. Toldy, B. Szolnoki, G. Marosi, Flame retardancy of fibre-reinforced epoxy resin composites for aerospace applications, *Polymer Degradation and Stability* 96 (2011) 371–376. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2010.03.021>.
- [51] D.W. van Krevelen, New developments in the field of flame-resistant fibres, *Angew. Makromol. Chemie* 22 (1972) 133–157. <https://doi.org/10.1002/apmc.1972.050220107>.
- [52] N. Rose, M. Le Bras, S. Bourbigot, R. Delobel, Thermal oxidative degradation of epoxy resins: evaluation of their heat resistance using invariant kinetic parameters, *Polymer Degradation and Stability* 45 (1994) 387–397. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(94\)90209-7](https://doi.org/10.1016/0141-3910(94)90209-7).

- 
- [53] N. Rose, M. Le Bras, R. Delobel, B. Costes, Y. Henry, Thermal oxidative degradation of an epoxy resin, *Polymer Degradation and Stability* 42 (1993) 307–316. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(93\)90226-9](https://doi.org/10.1016/0141-3910(93)90226-9).
- [54] A.R. Horrocks, D. Price, *Advances in fire retardant materials*, Elsevier, 2008.
- [55] W.M. Haynes, *CRC handbook of chemistry and physics*, 94th ed., Boca Raton, Fla. u.a., 2013.
- [56] B. Scharrel, T.R. Hull, Development of fire-retarded materials—interpretation of cone calorimeter data, *Fire Mater.* 31 (2007) 327–354.
- [57] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6th ed., Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, 2008.
- [58] baua: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, Technische Regeln für Gefahrstoffe: TRGS 551.
- [59] Y. Ning, S. Guo, Flame-retardant and smoke-suppressant properties of zinc borate and aluminum trihydrate-filled rigid PVC, *J. Appl. Polym. Sci.* 77 (2000) 3119–3127.
- [60] P. Eyerer, T. Hirth, P. Elsner, *Polymer Engineering Technologien und Praxis*, 1st ed., Berlin, Heidelberg, 2008, <https://doi.org/10.1007/978-3-540-72419-3>.
- [61] L. Shi, M.Y.L. Chew, A review of fire processes modeling of combustible materials under external heat flux, *Fuel* 106 (2013) 30–50.
- [62] M.A. Shayed, R.D. Hund, C. Cherif, Polysilazane-based heat- and oxidation-resistant coatings on carbon fibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 124 (2012) 2022–2029. <https://doi.org/10.1002/app.35228>.
- [63] S. Molyneux, A.A. Stec, T.R. Hull, The effect of gas phase flame retardants on fire effluent toxicity, *Polymer Degradation and Stability* 106 (2014) 36–46.
- [64] P. Chao, Y. Li, X. Gu, D. Han, X. Jia, M. Wang, T. Zhou, T. Wang, Novel phosphorus–nitrogen–silicon flame retardants and their application in cycloaliphatic epoxy systems, *Polymer Chemistry* 6 (2015) 2977–2985.
- [65] Y. Feng, C. He, Y. Wen, Y. Ye, X. Zhou, X. Xie, Y.-W. Mai, Improving thermal and flame retardant properties of epoxy resin by functionalized graphene containing phosphorous, nitrogen and silicon elements, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 103 (2017) 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.09.014>.
- [66] H. Luo, W. Rao, P. Zhao, L. Wang, Y. Liu, C. Yu, An efficient organic/inorganic phosphorus–nitrogen–silicon flame retardant towards low-flammability epoxy resin, *Polymer Degradation and Stability* 178 (2020) 109195. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109195>.
- [67] R. Jian, P. Wang, W. Duan, J. Wang, X. Zheng, J. Weng, Synthesis of a Novel P/N/S-Containing Flame Retardant and Its Application in Epoxy Resin: Thermal Property, Flame Retardance, and Pyrolysis Behavior, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55 (2016) 11520–11527. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03416>.
- [68] R. Jian, P. Wang, L. Xia, X. Zheng, Effect of a novel P/N/S-containing reactive flame retardant on curing behavior, thermal and flame-retardant properties of epoxy resin, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 127 (2017) 360–368. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.07.014>.
- [69] P. Wang, L. Xia, R. Jian, Y. Ai, X. Zheng, G. Chen, J. Wang, Flame-retarding epoxy resin with an efficient P/N/S-containing flame retardant: Preparation, thermal stability, and flame retardance, *Polymer Degradation and Stability* 149 (2018) 69–77. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.01.026>.

- 
- [70] M. Fang, J. Qian, X. Wang, Z. Chen, R. Guo, Y. Shi, Synthesis of a Novel Flame Retardant Containing Phosphorus, Nitrogen, and Silicon and Its Application in Epoxy Resin, *ACS Omega* 6 (2021) 7094–7105. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00076>.
- [71] A. Bifulco, D. Parida, K.A. Salmeia, S. Lehner, R. Stämpfli, H. Markus, G. Malucelli, F. Branda, S. Gaan, Improving flame retardancy of in-situ silica-epoxy nanocomposites cured with aliphatic hardener: Combined effect of DOPO-based flame-retardant and melamine, *Composites Part C: Open Access* 2 (2020) 100022. <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2020.100022>.
- [72] J. Sag, D. Goedderz, P. Kukla, L. Greiner, F. Schönberger, M. Döring, Phosphorus-containing flame retardants from biobased chemicals and their application in polyesters and epoxy resins, *Molecules* 24 (2019) 3746.
- [73] X. Wang, L. Song, W. Xing, H. Lu, Y. Hu, A effective flame retardant for epoxy resins based on poly(DOPO substituted dihydroxyl phenyl pentaerythritol diphosphonate), *Materials Chemistry and Physics* 125 (2011) 536–541. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.10.020>.
- [74] X. Wang, Y. Hu, L. Song, W. Xing, H. Lu, P. Lv, G. Jie, Flame retardancy and thermal degradation mechanism of epoxy resin composites based on a DOPO substituted organophosphorus oligomer, *Polymer* 51 (2010) 2435–2445.
- [75] B. ScharTEL, U. Braun, A.I. Balabanovich, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, R.M. Perez, J. Sandler, V. Altstädt, Pyrolysis and fire behaviour of epoxy systems containing a novel 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide-(DOPO)-based diamino hardener, *European Polymer Journal* 44 (2008) 704–715. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.01.017>.
- [76] J.C. Markwart, A. Battig, L. Zimmermann, M. Wagner, J. Fischer, B. ScharTEL, F.R. Wurm, Systematically Controlled Decomposition Mechanism in Phosphorus Flame Retardants by Precise Molecular Architecture: P–O vs P–N, *ACS Applied Polymer Materials* 1 (2019) 1118–1128. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00129>.
- [77] H. Lin, L. Han, L. Dong, Thermal degradation behavior and gas phase flame-retardant mechanism of polylactide/PCPP blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014). <https://doi.org/10.1002/app.40480>.
- [78] M.M. Velencoso, A. Battig, J.C. Markwart, B. ScharTEL, F.R. Wurm, Molecular firefighting—how modern phosphorus chemistry can help solve the challenge of flame retardancy, *Angewandte Chemie International Edition* 57 (2018) 10450–10467.
- [79] M. Neisius, S. Liang, H. Mispreuve, S. Gaan, Phosphoramidate-Containing Flame-Retardant Flexible Polyurethane Foams, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (2013) 9752–9762. <https://doi.org/10.1021/ie400914u>.
- [80] J.C. Markwart, Systematically Controlled Decomposition Mechanism in Phosphorus Containing Polymers by Precise Molecular Architecture, *Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz*, 2021.
- [81] G. You, Z. Cheng, H. Peng, H. He, Synthesis and performance of a novel nitrogen-containing cyclic phosphate for intumescent flame retardant and its application in epoxy resin, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015). <https://doi.org/10.1002/app.41859>.
- [82] Z. Li, C. Liu, W. Cao, Q. Yao, Reactive cyclic phosphonamide flame retardant for epoxy resins, *J. Appl. Polym. Sci.* 137 (2020) 47411. <https://doi.org/10.1002/app.47411>.



- 
- [83] D. Hoang, J. Kim, B.N. Jang, Synthesis and performance of cyclic phosphorus-containing flame retardants, *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008) 2042–2047. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.02.017>.
- [84] J.-Y. Shieh, C.-S. Wang, Synthesis of novel flame retardant epoxy hardeners and properties of cured products, *Polymer* 42 (2001) 7617–7625. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00257-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00257-9).
- [85] R. Zhou, J. Mu, X. Sun, Y. Ding, J. Jiang, Application of intumescent flame retardant containing aluminum diethylphosphinate, neopentyl glycol, and melamine for polyethylene, *Safety Science* 131 (2020) 104849. <https://doi.org/10.1016/j.ssci.2020.104849>.
- [86] G. You, Z. Cheng, H. Peng, H. He, The synthesis and characterization of a novel phosphorus–nitrogen containing flame retardant and its application in epoxy resins, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014). <https://doi.org/10.1002/app.41079>.
- [87] Y. Xiong, Z. Jiang, Y. Xie, X. Zhang, W. Xu, Development of a DOPO-containing melamine epoxy hardeners and its thermal and flame-retardant properties of cured products, *J. Appl. Polym. Sci.* 127 (2013) 4352–4358. <https://doi.org/10.1002/app.37635>.
- [88] X. Wang, Q. Zhang, Synthesis, characterization, and cure properties of phosphorus-containing epoxy resins for flame retardance, *European Polymer Journal* 40 (2004) 385–395. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2003.09.023>.
- [89] S. Huo, J. Wang, S. Yang, H. Cai, B. Zhang, X. Chen, Q. Wu, L. Yang, Synergistic effect between a novel triazine-based flame retardant and DOPO/HPCP on epoxy resin, *Polym. Adv. Technol.* 29 (2018) 2774–2783. <https://doi.org/10.1002/pat.4400>.
- [90] S. Gaan, G. Sun, K. Hutches, M.H. Engelhard, Effect of nitrogen additives on flame retardant action of tributyl phosphate: Phosphorus–nitrogen synergism, *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008) 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.10.013>.
- [91] S. Gaan, P. Rupper, V. Salimova, M. Heuberger, S. Rabe, F. Vogel, Thermal decomposition and burning behavior of cellulose treated with ethyl ester phosphoramidates: Effect of alkyl substituent on nitrogen atom, *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009) 1125–1134. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.017>.
- [92] J.L. Castrejón-Flores, J. Reyna-Luna, Y.M. Flores-Martinez, M.I. García-Ventura, A. Zamudio-Medina, M. Franco-Pérez, Characterizing the thermal degradation mechanism of two bisphosphoramidates by TGA, DSC, mass spectrometry and first-principle theoretical protocols, *Journal of Molecular Structure* 1221 (2020) 128781. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128781>.
- [93] R. Liu, X. Wang, Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin, *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009) 617–624. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.01.008>.
- [94] Y. Chen, W. Wang, Y. Qiu, L. Li, L. Qian, F. Xin, Terminal group effects of phosphazene-triazine bi-group flame retardant additives in flame retardant polylactic acid composites, *Polymer Degradation and Stability* 140 (2017) 166–175. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.04.024>.
- [95] L. Wang, B. Yang, Y. Guo, Y. Zhang, N. Wang, F. Li, H. Yu, J. Cui, J. Guo, B. Mu, L. Tian, Synthesis of multielement phosphazene derivative and the study on flame-retardant properties of epoxy

- 
- resin, *High Performance Polymers* 32 (2020) 1169–1180.  
<https://doi.org/10.1177/0954008320937392>.
- [96] G. Yang, W.-H. Wu, Y.-H. Wang, Y.-H. Jiao, L.-Y. Lu, H.-Q. Qu, X.-Y. Qin, Synthesis of a novel phosphazene-based flame retardant with active amine groups and its application in reducing the fire hazard of Epoxy Resin, *Journal of Hazardous Materials* 366 (2019) 78–87.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.093>.
- [97] L. Qian, L. Ye, Y. Qiu, S. Qu, Thermal degradation behavior of the compound containing phosphaphenanthrene and phosphazene groups and its flame retardant mechanism on epoxy resin, *Polymer* 52 (2011) 5486–5493.
- [98] C. Katsoulis, E. Kandare, B.K. Kandola, The combined effect of epoxy nanocomposites and phosphorus flame retardant additives on thermal and fire reaction properties of fiber-reinforced composites, *Journal of Fire Sciences* 29 (2011) 361–383.  
<https://doi.org/10.1177/0734904111398785>.
- [99] X. Shan, J. Han, Y. Song, Z. Xing, J. Li, Flame Retardancy of Epoxy Resin/ $\beta$ -cyclodextrin@Resorcinol Bis(diphenylphosphate) Inclusion Composites, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 35 (2020) 455–463.
- [100] L. Greiner, M. Döring, S. Eibl, Prevention of the formation of respirable fibers in carbon fiber reinforced epoxy resins during combustion by phosphorus or silicon containing flame retardants, *Polymer Degradation and Stability* 185 (2021) 109497.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109497>.
- [101] C. Schmidt, M. Ciesielski, L. Greiner, M. Döring, Novel organophosphorus flame retardants and their synergistic application in novolac epoxy resin, *Polymer Degradation and Stability* 158 (2018) 190–201. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.09.001>.
- [102] S.M. Seraji, H. Gan, S.R. Swan, R.J. Varley, Phosphazene as an effective flame retardant for rapid curing epoxy resins, *Reactive and Functional Polymers* 164 (2021) 104910.  
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104910>.
- [103] L.A. Mercado, M. Galià, J.A. Reina, Silicon-containing flame retardant epoxy resins: Synthesis, characterization and properties, *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 2588–2594.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.05.007>.
- [104] G.-H. Hsiue, W.-J. Wang, F.-C. Chang, Synthesis, characterization, thermal and flame-retardant properties of silicon-based epoxy resins, *J. Appl. Polym. Sci.* 73 (1999) 1231–1238.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990815\)73:7<1231::AID-APP17>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990815)73:7<1231::AID-APP17>3.0.CO;2-U).
- [105] S.V. Levchik, E.D. Weil, Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins—a review of the recent literature, *Polym. Int.* 53 (2004) 1901–1929.  
<https://doi.org/10.1002/pi.1473>.
- [106] G.-H. Hsiue, Y.-L. Liu, J. Tsiao, Phosphorus-containing epoxy resins for flame retardancy V: Synergistic effect of phosphorus–silicon on flame retardancy, *J. Appl. Polym. Sci.* 78 (2000) 1–7.  
[https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20001003\)78:1<1::AID-APP10>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001003)78:1<1::AID-APP10>3.0.CO;2-0).
- [107] Z. Qi, W. Zhang, X. He, R. Yang, High-efficiency flame retardancy of epoxy resin composites with perfect T8 caged phosphorus containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes (P-POSSs), *Composites Science and Technology* 127 (2016) 8–19.  
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.02.026>.

- 
- [108] W. Zhang, X. Li, X. Guo, R. Yang, Mechanical and thermal properties and flame retardancy of phosphorus-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (DOPO-POSS)/polycarbonate composites, *Polymer Degradation and Stability* 95 (2010) 2541–2546. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.07.036>.
- [109] W. Zhang, X. Li, R. Yang, Novel flame retardancy effects of DOPO-POSS on epoxy resins, *Polymer Degradation and Stability* 96 (2011) 2167–2173. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.09.016>.
- [110] S.-D. Jiang, G. Tang, J. Chen, Z.-Q. Huang, Y. Hu, Biobased polyelectrolyte multilayer-coated hollow mesoporous silica as a green flame retardant for epoxy resin, *Journal of Hazardous Materials* 342 (2018) 689–697. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.001>.
- [111] M. Li, H. Zhang, W. Wu, M. Li, Y. Xu, G. Chen, L. Dai, A Novel POSS-Based Copolymer Functionalized Graphene: An Effective Flame Retardant for Reducing the Flammability of Epoxy Resin, *Polymers* (2019).
- [112] W. Zhang, X. Li, L. Li, R. Yang, Study of the synergistic effect of silicon and phosphorus on the blowing-out effect of epoxy resin composites, *Polymer Degradation and Stability* 97 (2012) 1041–1048. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.008>.
- [113] W. Zhang, X. Li, H. Fan, R. Yang, Study on mechanism of phosphorus–silicon synergistic flame retardancy on epoxy resins, *Polymer Degradation and Stability* 97 (2012) 2241–2248. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.08.002>.
- [114] W. Zhang, G. Camino, R. Yang, Polymer/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites: An overview of fire retardance, *Progress in Polymer Science* 67 (2017) 77–125. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.09.011>.
- [115] X. Wang, Y. Hu, L. Song, W. Xing, H. Lu, Thermal degradation behaviors of epoxy resin/POSS hybrids and phosphorus–silicon synergism of flame retardancy, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 48 (2010) 693–705. <https://doi.org/10.1002/polb.21939>.
- [116] P. Zhang, H. Fan, S. Tian, Y. Chen, J. Yan, Synergistic effect of phosphorus–nitrogen and silicon-containing chain extenders on the mechanical properties, flame retardancy and thermal degradation behavior of waterborne polyurethane, *RSC Adv.* 6 (2016) 72409–72422. <https://doi.org/10.1039/C6RA15869B>.
- [117] L. Lu, Z. Zeng, X. Qian, G. Shao, H. Wang, Thermal degradation and combustion behavior of flame-retardant epoxy resins with novel phosphorus-based flame retardants and silicon particles, *Polymer Bulletin* 76 (2019) 3607–3619. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2567-8>.
- [118] M. Cui, J. Li, X. Chen, W. Hong, Y. Chen, J. Xiang, J. Yan, H. Fan, A halogen-free, flame retardant, waterborne polyurethane coating based on the synergistic effect of phosphorus and silicon, *Progress in Organic Coatings* 158 (2021) 106359. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106359>.
- [119] Z. Zhang, C. Dong, J. Liu, D. Kong, L. Sun, Z. Lu, Preparation of a synergistic reactive flame retardant based on silicon, phosphorus and nitrogen and its application to cotton fabrics, *Cellulose* 27 (2020) 1799–1815. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02900-4>.
- [120] X. Qian, L. Song, Y. Bihe, B. Yu, Y. Shi, Y. Hu, R.K. Yuen, Organic/inorganic flame retardants containing phosphorus, nitrogen and silicon: Preparation and their performance on the flame retardancy of epoxy resins as a novel intumescent flame retardant system, *Materials Chemistry and Physics* 143 (2014) 1243–1252. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.11.029>.

- 
- [121] J. Liu, C. Dong, Z. Zhang, H. Sun, D. Kong, Z. Lu, Durable flame retardant cotton fabrics modified with a novel silicon–phosphorus–nitrogen synergistic flame retardant, *Cellulose* 27 (2020) 9027–9043. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03370-9>.
- [122] H. Wu, Y. Li, B. Zeng, G. Chen, Y. Wu, T. Chen, L. Dai, A high synergistic P/N/Si-containing additive with dandelion-shaped structure deriving from self-assembly for enhancing thermal and flame retardant property of epoxy resins, *Reactive and Functional Polymers* 131 (2018) 89–99. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.07.009>.
- [123] W. Zhang, Z. Chen, Y. Yu, T. Chen, Q. Zhang, C. Li, Z. Chen, W. Gao, J. Jiang, Synthesis of phosphorus and silicon co-doped graphitic carbon nitride and its combination with ammonium polyphosphate to enhance the flame retardancy of epoxy resin, *J. Appl. Polym. Sci.* 139 (2022) 51614. <https://doi.org/10.1002/app.51614>.
- [124] P. Zhao, W. Zeng, Z. Yang, Y. Yang, J. Li, J. Shi, N. Wen, H. Li, J. Guan, Z. Lei, D. Chen, Preparation of a novel functionalized magnesium-based curing agent as an intrinsic flame retardant for epoxy resin, *Chemosphere* 273 (2021) 129658. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129658>.
- [125] Y. Xu, J. Li, R. Shen, Z. Wang, P. Hu, Q. Wang, Experimental study on the synergistic flame retardant effect of bio-based magnesium phytate and rice husk ash on epoxy resins, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 146 (2021) 153–164. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10420-8>.
- [126] F. Guo, Y. Zhang, L. Cai, L. Li, Functionalized graphene with Platelet-like magnesium hydroxide for enhancing fire safety, smoke suppression and toxicity reduction of Epoxy resin, *Applied Surface Science* 578 (2022) 152052. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152052>.
- [127] W. Yan, P. Xie, Z. Yang, G. Luo, W. Huang, Q. Tian, C. Tu, C. Zhang, C. Yang, K. Wang, Flame-retardant behaviors of aluminum phosphates coated sepiolite in epoxy resin, *Journal of Fire Sciences* 39 (2020) 3–18. <https://doi.org/10.1177/0734904120934085>.
- [128] A. Wang, F. Zhang, L. Xing, Y. Zhu, W. Xie, X. Chen, J. Cheng, Y. Cheng, Effect of aluminum diethylphosphinate and its synergist on flame-retardant effects of epoxy resin, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-11045-1>.
- [129] S. Xu, J. Li, Q. Ye, L. Shen, H. Lin, Flame-retardant ethylene vinyl acetate composite materials by combining additions of aluminum hydroxide and melamine cyanurate: Preparation and characteristic evaluations, *Journal of Colloid and Interface Science* 589 (2021) 525–531. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.01.026>.
- [130] Z. Yang, G. Xiao, C. Chen, C. Chen, M. Wang, F. Zhong, S. Zeng, L. Lin, Synergistic decoration of organic titanium and polydopamine on boron nitride to enhance fire resistance of intumescent waterborne epoxy coating, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 621 (2021) 126561. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126561>.
- [131] X. Han, X. Zhang, Y. Guo, X. Liu, X. Zhao, H. Zhou, S. Zhang, T. Zhao, Synergistic Effects of Ladder and Cage Structured Phosphorus-Containing POSS with Tetrabutyl Titanate on Flame Retardancy of Vinyl Epoxy Resins, 2021.
- [132] S. Dong, G. Xiao, C. Chen, Z. Yang, C. Chen, Q. Wang, L. Lin, Polydopamine enwrapped titanium dioxide-assisted dispersion of graphene to strength fire resistance of intumescent waterborne epoxy coating, *Progress in Organic Coatings* 157 (2021) 106291. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106291>.

- 
- [133] G. Ye, S. Huo, C. Wang, Q. Shi, L. Yu, Z. Liu, Z. Fang, H. Wang, A novel hyperbranched phosphorus-boron polymer for transparent, flame-retardant, smoke-suppressive, robust yet tough epoxy resins, *Composites Part B: Engineering* 227 (2021) 109395. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109395>.
- [134] W. Cai, Y. Zhu, X. Mu, Z. Li, J. Wang, Y. Hu, X. Wang, L. Song, Heterolayered Boron Nitride/Polyaniline/Molybdenum Disulfide Nanosheets for Flame-Retardant Epoxy Resins, *ACS Applied Nano Materials* 4 (2021) 8162–8172. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c01407>.
- [135] S. Huo, Z. Zhou, J. Jiang, T. Sai, S. Ran, Z. Fang, P. Song, H. Wang, Flame-retardant, transparent, mechanically-strong and tough epoxy resin enabled by high-efficiency multifunctional boron-based polyphosphonamide, *Chemical Engineering Journal* 427 (2022) 131578. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131578>.
- [136] H. Wang, J. Yuan, Z. Zhu, X. Yin, Y. Weng, Z. Wang, F. Yang, J. Zhan, H. Wang, L. Wang, High performance epoxy resin composites modified with multifunctional thiophene/phosphaphenanthrene-based flame retardant: Excellent flame retardance, strong mechanical property and high transparency, *Composites Part B: Engineering* 227 (2021) 109392. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109392>.
- [137] Y. Ji, Y. Yang, Y. Yao, J. Li, X. Shen, S. Liu, Synthesis of Carbon Nanosphere-Based Nitrogen-Phosphorus-Sulfur Compound Flame Retardant and Flame Retardancy of CNSs-H-D Reinforced Epoxy Resin, *Chinese Journal of Materials Research* 35 (2021) 918–924. <https://doi.org/10.11901/1005.3093.2021.393>.
- [138] C. Zhang, H. Duan, C. Wan, C. Liu, H. Zhao, H. Ma, Simultaneously improving the thermal stability, mechanical properties and flame retardancy of epoxy resin by a phosphorus/nitrogen/sulfur-containing reactive flame retardant, *Materials Today Communications* 30 (2022) 103108. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.103108>.
- [139] A.W. Coats, J.P. Redfern, Thermogravimetric analysis. A review, *Analyst* 88 (1963) 906–924.
- [140] A.E. Newkirk, Thermogravimetric measurements, *Analytical Chemistry* 32 (1960) 1558–1563.
- [141] J.J. Boon, An Introduction to Pyrolysis Mass Spectrometry of Lignocellulosic Material: Case Studies on Barley Straw, Corn Stem and Agropyron, in: A. Chesson, E.R. Ørskov (Eds.), *Physico-Chemical Characterisation of Plant Residues for Industrial and Feed Use*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1989, pp. 25–49.
- [142] J. Ralph, R.D. Hatfield, Pyrolysis-GC-MS characterization of forage materials, *J. Agric. Food Chem.* 39 (1991) 1426–1437. <https://doi.org/10.1021/jf00008a014>.
- [143] D. Meier, O. Faix, Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry, in: S.Y. Lin, C.W. Dence (Eds.), *Methods in Lignin Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1992, pp. 177–199.
- [144] W.J. Irwin, Analytical pyrolysis—an overview, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1 (1979) 89–122.
- [145] G. Chiavari, G.C. Galletti, Pyrolysis—gas chromatography/mass spectrometry of amino acids, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 24 (1992) 123–137. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(92\)85024-F](https://doi.org/10.1016/0165-2370(92)85024-F).
- [146] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie: 114 Tabellen*, 8th ed., Thieme, Stuttgart, 2012.

- 
- [147] A.R. Tripathy, R.J. Farris, W.J. MacKnight, Novel fire resistant matrixes for composites from cyclic poly(butylene terephthalate) oligomers, *Polym. Eng. Sci.* 47 (2007) 1536–1543. <https://doi.org/10.1002/pen.20875>.
- [148] B. Schartel, Multicomponent Flame Retardants, *Non-halogenated Flame Retardant Handbook* (2021) 413.
- [149] A.B. Morgan, M. Bundy, Cone calorimeter analysis of UL-94 V-rated plastics, *Fire Mater.* 31 (2007) 257–283. <https://doi.org/10.1002/fam.937>.
- [150] C. Huggett, Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements, *Fire Mater.* 4 (1980) 61–65.
- [151] B. Schartel, M. Bartholmai, U. Knoll, Some comments on the use of cone calorimeter data, *Polymer Degradation and Stability* 88 (2005) 540–547. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.12.016>.
- [152] T. Kashiwagi, Radiative ignition mechanism of solid fuels, *Fire Safety Journal* 3 (1981) 185–200. [https://doi.org/10.1016/0379-7112\(81\)90043-6](https://doi.org/10.1016/0379-7112(81)90043-6).
- [153] H.E. Thomson, D.D. Drysdale, C.L. Beyler, An experimental evaluation of critical surface temperature as a criterion for piloted ignition of solid fuels, *Fire Safety Journal* 13 (1988) 185–196. [https://doi.org/10.1016/0379-7112\(88\)90014-8](https://doi.org/10.1016/0379-7112(88)90014-8).
- [154] D.J. Rasbash, D.D. Drysdale, D. Deepak, Critical heat and mass transfer at pilot ignition and extinction of a material, *Fire Safety Journal* 10 (1986) 1–10. [https://doi.org/10.1016/0379-7112\(86\)90026-3](https://doi.org/10.1016/0379-7112(86)90026-3).
- [155] DIN EN ISO 5660-1:2015-03 Reaction-to-fire tests - Heat release, smoke production and mass loss rate - Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement), Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [156] H.J. Kruger, W.W. Focke, W. Mhike, A. Taute, A. Roberson, O. Ofosu, Cone calorimeter study of polyethylene flame retarded with expandable graphite and intumescent fire-retardant additives, *Journal of Fire Sciences* 32 (2014) 498–517. <https://doi.org/10.1177/0734904114538755>.
- [157] X.-L. Li, F.-H. Zhang, R.-K. Jian, Y.-F. Ai, J.-L. Ma, G.-J. Hui, D.-Y. Wang, Influence of eco-friendly calcium gluconate on the intumescent flame-retardant epoxy resin: Flame retardancy, smoke suppression and mechanical properties, *Composites Part B: Engineering* 176 (2019) 107200. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107200>.
- [158] B. Schartel, *More Than the Sum of Its Parts: Multicomponent Flame Retardants*, Budapest, Hungary, 2021, <https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/docId/53198>.
- [159] B. Schartel, C.A. Wilkie, G. Camino, Recommendations on the scientific approach to polymer flame retardancy: Part 2—Concepts, *Journal of Fire Sciences* 35 (2016) 3–20. <https://doi.org/10.1177/0734904116675370>.
- [160] S. Rabe, Y. Chuenban, B. Schartel, *Exploring the Modes of Action of Phosphorus-Based Flame Retardants in Polymeric Systems*, 2017.
- [161] S. Tang, L. Qian, Y. Qiu, Y. Dong, Synergistic flame-retardant effect and mechanisms of boron/phosphorus compounds on epoxy resins, *Polym. Adv. Technol.* 29 (2018) 641–648. <https://doi.org/10.1002/pat.4174>.
- [162] X. Dai, P. Li, Y. Sui, C. Zhang, Thermal and flame-retardant properties of intrinsic flame-retardant epoxy resin containing biphenyl structures and phosphorus, *European Polymer Journal* 147 (2021) 110319. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110319>.

- 
- [163] P.A. Atkinson, P.J. Haines, G.A. Skinner, Inorganic tin compounds as flame retardants and smoke suppressants for polyester thermosets, *Thermochimica Acta* 360 (2000) 29–40. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00524-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00524-4).
- [164] M.S. Lin, B.J. Bulkin, E.M. Pearce, Thermal degradation study of phenolphthalein polycarbonate, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 19 (1981) 2773–2797. <https://doi.org/10.1002/pol.1981.170191113>.
- [165] B.K. Kandola, A.R. Horrocks, P. Myler, D. Blair, The effect of intumescent on the burning behaviour of polyester-resin-containing composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 33 (2002) 805–817. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(02\)00026-X](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(02)00026-X).
- [166] A.P. Mouritz, A.G. Gibson, *Fire properties of polymer composite materials*, Springer, Dordrecht, 2006.
- [167] S.V. Levchik, E.D. Weil, A review on thermal decomposition and combustion of thermoplastic polyesters, *Polym. Adv. Technol.* 15 (2004) 691–700.
- [168] B. Biswas, B.K. Kandola, The effect of chemically reactive type flame retardant additives on flammability of PES toughened epoxy resin and carbon fiber-reinforced composites 22 (2011). <https://doi.org/10.1002/pat.1960>.
- [169] T. Yamane, N. Nagai, S. Katayama, M. Todoki, Measurement of thermal conductivity of silicon dioxide thin films using a  $3\omega$  method, *Journal of Applied Physics* 91 (2002) 9772–9776. <https://doi.org/10.1063/1.1481958>.
- [170] X. Zhang, S. Fujiwara, M. Fujii, Measurements of Thermal Conductivity and Electrical Conductivity of a Single Carbon Fiber, *International Journal of Thermophysics* 21 (2000) 965–980. <https://doi.org/10.1023/A:1006674510648>.
- [171] J.-M. Park, D.-J. Kwon, Z.-J. Wang, J.-U. Roh, W.-I. Lee, J.-K. Park, K. Lawrence DeVries, Effects of carbon nanotubes and carbon fiber reinforcements on thermal conductivity and ablation properties of carbon/phenolic composites, *Composites Part B: Engineering* 67 (2014) 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.06.022>.
- [172] D.Q. Dao, J. Luche, F. Richard, T. Rogaume, C. Bourhy-Weber, S. Ruban, Determination of characteristic parameters for the thermal decomposition of epoxy resin/carbon fibre composites in cone calorimeter, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 8167–8178.
- [173] D.Q. Dao, T. Rogaume, J. Luche, F. Richard, L. Bustamante Valencia, S. Ruban, Thermal degradation of epoxy resin/carbon fiber composites: Influence of carbon fiber fraction on the fire reaction properties and on the gaseous species release, *Fire Mater.* 40 (2016) 27–47. <https://doi.org/10.1002/fam.2265>.
- [174] S. Huo, J. Wang, S. Yang, X. Chen, B. Zhang, Q. Wu, B. Zhang, Flame-retardant performance and mechanism of epoxy thermosets modified with a novel reactive flame retardant containing phosphorus, nitrogen, and sulfur 2018. <https://doi.org/10.1002/pat.4145>.
- [175] B. Szolnoki, A. Toldy, P. Konrád, G. Szebényi, G. Marosi, Comparison of additive and reactive phosphorus-based flame retardants in epoxy resins, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* 57 (2013) 85–91.
- [176] M. Rakotomalala, M. Ciesielski, T. Zevaco, M. Doering, New Phosphacyclic Molecules and Their Application as Flame Retardants for Epoxy Resins, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements 186 (2011) 989–996. <https://doi.org/10.1080/10426507.2010.533395>.

- 
- [177] M. Ciesielski, J. Diederichs, M. Döring, A. Schäfer, Advanced flame-retardant epoxy resins for composite materials, *Fire and Polymers V: Materials and Concepts for Fire Retardancy* 1013 (2009) 174–190.
- [178] DIN 53436-1:2015-12, Erzeugung thermischer Zersetzungsprodukte von Werkstoffen für ihre analytisch-toxikologische Prüfung\_ - Teil\_1: Zersetzungsgerät und Bestimmung der Versuchstemperatur, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [179] DIN EN ISO 5659-2:2017-11, Kunststoffe\_ - Rauchentwicklung\_ - Teil\_2: Bestimmung der optischen Dichte durch Einkammerprüfung (ISO\_5659-2:2017); Deutsche Fassung EN\_ISO\_5659-2:2017, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [180] DIN EN 13501-1:2019-05, Klassifizierung von Bauprodukten und Bauarten zu ihrem Brandverhalten\_ - Teil\_1: Klassifizierung mit den Ergebnissen aus den Prüfungen zum Brandverhalten von Bauprodukten; Deutsche Fassung EN\_13501-1:2018, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [181] V. Babrauskas, The Cone Calorimeter, in: M.J. Hurley, D. Gottuk, J.R. Hall, K. Harada, E. Kuligowski, M. Puchovsky, J. Torero, J.M. Watts, C. Wieczorek (Eds.), *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, Springer New York, New York, NY, 2016, pp. 952–980.
- [182] A. Blivernitz, Einfluss von Modifikationen des Matrixharzes auf das Abbrandverhalten und die Faserdegradation von Kohlenstofffasern verstärkten Kunststoffen. Bachelorarbeit, München, 2015.
- [183] J. Vogt, Thermal analysis of epoxy-resins: Identification of decomposition products, *Thermochimica Acta* 85 (1985) 411–414. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)85611-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)85611-2).
- [184] N. Régnier, S. Fontaine, Determination of the Thermal Degradation Kinetic Parameters of Carbon Fibre Reinforced Epoxy Using TG, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 64 (2001) 789–799. <https://doi.org/10.1023/A:1011512932219>.
- [185] U. Braun, B. Scharrel, M.A. Fichera, C. Jäger, Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6,6, *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 1528–1545. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.05.007>.
- [186] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G.D. Soraru, Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 93 (2010) 1805–1837.
- [187] Y.-Q. Wang, B.-L. Zhou, Z.-M. Wang, Oxidation protection of carbon fibers by coatings, *Carbon* 33 (1995) 427–433. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)00167-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)00167-X).
- [188] P.A. Fail, R.E. Chapin, C.J. Price, J.J. Heindel, General, reproductive, developmental, and endocrine toxicity of boronated compounds, *Reproductive Toxicology* 12 (1998) 1–18. [https://doi.org/10.1016/S0890-6238\(97\)00095-6](https://doi.org/10.1016/S0890-6238(97)00095-6).
- [189] F. Di Renzo, G. Cappelletti, M.L. Broccia, E. Giavini, E. Menegola, Boric acid inhibits embryonic histone deacetylases: A suggested mechanism to explain boric acid-related teratogenicity, *Toxicology and Applied Pharmacology* 220 (2007) 178–185. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2007.01.001>.
- [190] R. Gallyamova, S. Galyshev, F. Musin, Preparation of Barrier SiO<sub>2</sub> Coating on Carbon Fibers by the Sol-Gel Method, *Materials Today: Proceedings* 11 (2019) 286–289. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.12.145>.



- 
- [191] K. Xia, C. Lu, Y. Yang, Preparation of anti-oxidative SiC/SiO<sub>2</sub> coating on carbon fibers from vinyltriethoxysilane by sol-gel method, *Applied Surface Science* 265 (2013) 603–609. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.056>.
- [192] S. Qin, Y. Tian, X. Zhang, Y. Wu, Study on Flame Retardancy and Interface Performance of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites Based on a Modified N-P-Si-containing Sizing Agent, *Fibers and Polymers* 22 (2021) 1664–1674. <https://doi.org/10.1007/s12221-021-0362-x>.
- [193] G.-H. Hsiue, H.-F. Wei, S.-J. Shiao, W.-J. Kuo, Y.-A. Sha, Chemical modification of dicyclopentadiene-based epoxy resins to improve compatibility and thermal properties, *Polymer Degradation and Stability* 73 (2001) 309–318. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00092-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00092-1).
- [194] M.A. Shayed, C. Cherif, R.D. Hund, T. Cheng, F. Osterod, Carbon and glass fibers modified by polysilazane based thermal resistant coating, *Textile research journal* 80 (2010) 1118–1128.
- [195] R. Chavez, E. Ionescu, C. Balan, C. Fasel, R. Riedel, Effect of ambient atmosphere on crosslinking of polysilazanes, *J. Appl. Polym. Sci.* 119 (2011) 794–802.
- [196] E. Kroke, Y.-L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel, R. Riedel, Silazane derived ceramics and related materials, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 26 (2000) 97–199. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00008-5](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00008-5).
- [197] Y.-L. Li, E. Kroke, R. Riedel, C. Fasel, C. Gervais, F. Babonneau, Thermal cross-linking and pyrolytic conversion of poly(ureamethylvinyl)silazanes to silicon-based ceramics, *Appl. Organometal. Chem.* 15 (2001) 820–832. <https://doi.org/10.1002/aoc.236>.
- [198] T. Xiao, J. Kuang, P. Sun, X. Hou, Q. Wang, P. Jiang, W. Cao, Rapid microwave synthesis of coaxial SiC/carbon fibre (SiC/CF) with improved oxidation resistance and wettability, *Ceramics International* 45 (2019) 2432–2438. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.167>.
- [199] D. Wang, X. Mao, Y. Song, Y. Wang, SiC fiber with low electrical resistivity and oxygen content, *Science China Technological Sciences* 53 (2010) 1038–1042. <https://doi.org/10.1007/s11431-010-0106-4>.
- [200] H. Hatta, T. Aoki, Y. Kogo, T. Yarii, High-temperature oxidation behavior of SiC-coated carbon fiber-reinforced carbon matrix composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 30 (1999) 515–520.
- [201] S. Tiwari, J. Bijwe, Surface Treatment of Carbon Fibers - A Review, *Procedia Technology* 14 (2014) 505–512. <https://doi.org/10.1016/j.protcy.2014.08.064>.
- [202] T.G. Babu, A. Painuly, R. Devasia, Novel silazane modified phenol formaldehyde derived Cf/PyC/SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites with improved mechanical strength for thermo-structural applications, *Materials Today: Proceedings* 5 (2018) 25056–25064.
- [203] L.F.B. Ribeiro, O. Flores, P. Furtat, C. Gervais, R. Kempe, R.A. Machado, G. Motz, A novel PAN/silazane hybrid polymer for processing of carbon-based fibres with extraordinary oxidation resistance, *Journal of Materials Chemistry A* 5 (2017) 720–729.
- [204] Z. Li, M. Chen, S. Li, X. Fan, C. Liu, Simultaneously Improving the Thermal, Flame-Retardant and Mechanical Properties of Epoxy Resins Modified by a Novel Multi-Element Synergistic Flame Retardant, *Macromolecular Materials and Engineering* 304 (2019) 1800619.
- [205] L. Su, Z. Li, Z. Huang, K. Lai, H. Zhang, C. Liu, M. Chen, X. Zhang, Preparation, flame retardancy, and mechanical properties of flame-retardant glass fibre reinforced epoxy composites, *Plastics, Rubber and Composites* (2020) 1–7.

- 
- [206] S. Li, M. Chen, L. Su, X. Lin, C. Liu, Highly efficient multielement flame retardant for multifunctional epoxy resin with satisfactory thermal, flame-retardant, and mechanical properties, *Polym. Adv. Technol.* 31 (2020) 146–159.
- [207] M. Sain, S. Park, F. Suhara, S. Law, Flame retardant and mechanical properties of natural fibre–PP composites containing magnesium hydroxide, *Polymer Degradation and Stability* 83 (2004) 363–367. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00280-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00280-5).
- [208] A. Subasinghe, D. Bhattacharyya, Performance of different intumescent ammonium polyphosphate flame retardants in PP/kenaf fibre composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 65 (2014) 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.06.001>.
- [209] M.A. El-Hady, A. Farouk, S. Sharaf, Flame retardancy and UV protection of cotton based fabrics using nano ZnO and polycarboxylic acids, *Carbohydrate Polymers* 92 (2013) 400–406. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.085>.
- [210] T.J. Schuster, L. Weller, J. Wolfrum, S. Eibl, Silver nanoparticle modified carbon fiber-reinforced polymer material for resistance against thermal damage induced by irradiation, *Journal of Composite Materials* 55 (2020) 1267–1278. <https://doi.org/10.1177/0021998320968908>.
- [211] abcr GmbH, Sicherheitsdatenblatt AB 108786: safety data sheet - 1,3,5-Trivinyl-1,3,5-trimethylcyclotrisilazane, directly obtained by supplier, 2019.
- [212] abcr GmbH, Sicherheitsdatenblatt AB 108985: safety data sheet - 1,3-Divinyltetramethyldisilazane, directly obtained by supplier, 2019.
- [213] abcr GmbH, Sicherheitsdatenblatt AB111174: safety data sheet - Hexamethyldisilazane, directly obtained by supplier, 2020.
- [214] abcr GmbH, Sicherheitsdatenblatt AB111420: safety data sheet - 1,1,3,3-Tetraphenyldimethyldisilazane, directly obtained by supplier, 2020.
- [215] D. Bahloul, M. Pereira, P. Goursat, Yive, N. S. Choong Kwet, R.J.P. Corriu, Preparation of Silicon Carbonitrides from an Organosilicon Polymer: I, Thermal Decomposition of the Cross-linked Polysilazane, *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993) 1156–1162. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03734.x>.
- [216] N.S. Choong Kwet Yive, R.J. Corriu, D. Leclercq, P.H. Mutin, A. Vioux, Silicon carbonitride from polymeric precursors: Thermal cross-linking and pyrolysis of oligosilazane model compounds, *Chemistry of Materials* 4 (1992) 141–146.
- [217] B.K. Kandola, B. Biswas, D. Price, A.R. Horrocks, Studies on the effect of different levels of toughener and flame retardants on thermal stability of epoxy resin, *Polymer Degradation and Stability* 95 (2010) 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.040>.
- [218] C. García-Garrido, P.E. Sánchez-Jiménez, L.A. Pérez-Maqueda, A. Perejón, J.M. Criado, Combined TGA-MS kinetic analysis of multistep processes. Thermal decomposition and ceramification of polysilazane and polysiloxane preceramic polymers, *Physical Chemistry Chemical Physics* 18 (2016) 29348–29360. <https://doi.org/10.1039/C6CP03677E>.
- [219] Z.T. Nagy, A hands-on overview of tissue preservation methods for molecular genetic analyses, *Organisms Diversity & Evolution* 10 (2010) 91–105.
- [220] R. Walsh, Bond dissociation energy values in silicon-containing compounds and some of their implications, *Accounts of Chemical Research* 14 (1981) 246–252.

- 
- [221] O.M. Uy, F.J. Kohl, K.D. Carlson, Dissociation energy of PN and other thermodynamic properties for the vaporization of P<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, *The Journal of Physical Chemistry* 72 (1968) 1611–1616.
- [222] V. Babrauskas, W.J. Parker, Ignitability measurements with the cone calorimeter, *Fire Mater.* 11 (1987) 31–43. <https://doi.org/10.1002/fam.810110103>.
- [223] Merck KGaA, Sicherheitsdatenblatt: 214049: safety data sheet - durazane 1800, directly obtained from supplier, 2018.
- [224] S. Steffen, M. Bauer, D. Decker, F. Richter, Fire-retardant hybrid thermosetting resins from unsaturated polyesters and polysilazanes, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014).
- [225] A. Hörold, B. Schartel, V. Trappe, V. Gettwert, M. Korzen, Protecting the structural integrity of composites in fire: Intumescent coatings in the intermediate scale, *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 34 (2015) 2029–2044. <https://doi.org/10.1177/0731684415609791>.
- [226] S. Eibl, Damage by Improvised Incendiary Devices on Carbon Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites, 2021, <https://www.mdpi.com/2504-477X/5/3/72>.
- [227] T.M. Vetter, S. Eibl, H.-J. Gudladt, Predicting Delaminations and Residual Strength of Carbon Fibre Reinforced Polymers (CFRP) After One-Sided Thermal Loading by Means of Infrared Spectroscopy, *Applied Composite Materials* 28 (2021) 427–446. <https://doi.org/10.1007/s10443-020-09865-9>.
- [228] D.L. Biederman, K.W. Hoffman, L.E. Todd, J.D. Koola, Methyl Salicyl Phosphates–Novel Flame Retardants, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 144 (1999) 29–32.
- [229] L. Greiner, P. Kukla, S. Eibl, M. Döring, Phosphorylated Salicylic Acid as Flame Retardant in Epoxy Resins and Composites, *Journal of Renewable Materials*. <https://doi.org/10.32604/jrm.2022.019548>.
- [230] L. Zang, S. Wagner, M. Ciesielski, P. Müller, M. Döring, Novel star-shaped and hyperbranched phosphorus-containing flame retardants in epoxy resins, *Polym. Adv. Technol.* 22 (2011) 1182–1191.
- [231] M. Taylor, G. Cavalli, I. Hamerton, Examining the Influence of Organophosphorus Flame Retardants on the Thermal Behavior of Aromatic Polybenzoxazines, *Macromol. Chem. Phys.* 220 (2019) 1800282. <https://doi.org/10.1002/macp.201800282>.
- [232] J. Staggs, Convection heat transfer in the cone calorimeter, *Fire Safety Journal* 44 (2009) 469–474. <https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2008.10.002>.
- [233] Z.-S. Li, J.-G. Liu, T. Song, D.-X. Shen, S.-Y. Yang, Synthesis and characterization of novel phosphorous-silicone-nitrogen flame retardant and evaluation of its flame retardancy for epoxy thermosets, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014) 40412. <https://doi.org/10.1002/app.40412>.
- [234] W.-Y. Chen, Y.-Z. Wang, F.-C. Chang, Thermal and Flame Retardation Properties of Melamine Phosphate-Modified Epoxy Resins, *Journal of Polymer Research* 11 (2004) 109–117. <https://doi.org/10.1023/B:JPOL.0000031069.23622.bc>.
- [235] S. Hamdani, C. Longuet, D. Perrin, J.-M. Lopez-cuesta, F. Ganachaud, Flame retardancy of silicone-based materials, *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009) 465–495. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.11.019>.
- [236] J.D. Jovanovic, M.N. Govedarica, P.R. Dvornic, I.G. Popovic, The thermogravimetric analysis of some polysiloxanes, *Polymer Degradation and Stability* 61 (1998) 87–93. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00135-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00135-3).

- 
- [237] P. Kukla, L. Greiner, S. Eibl, M. Döring, F. Schönberger, Novel phosphorus-containing silazanes as flame retardants in epoxy resins, *Reactive and Functional Polymers* 170 (2022) 105120. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105120>.
- [238] P. Kukla, L. Greiner, S. Eibl, M. Döring, F. Schönberger, Phosphasilazanes as Inhibitors for Respirable Fiber Fragments Formed during Burning of Carbon-Fiber-Reinforced Epoxy Resins, *Molecules* 28 (2023). <https://doi.org/10.3390/molecules28041804>.
- [239] H.H. Winter, Evolution of rheology during chemical gelation, in: *Permanent and Transient Networks*, Steinkopff, Darmstadt, 1987, pp. 104–110.
- [240] Zhong Cai, Analysis of Mold Filling in RTM Process, *Journal of Composite Materials* 26 (1992) 1310–1338. <https://doi.org/10.1177/002199839202600905>.
- [241] O. Becker, R.J. Varley, G.P. Simon, Thermal stability and water uptake of high performance epoxy layered silicate nanocomposites, *European Polymer Journal* 40 (2004) 187–195. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2003.09.008>.
- [242] J. Troitzsch, E. Antonatus, *Plastics Flammability Handbook Principles, Regulations, Testing and Approval: Chapter 3.1: Flame Retardants and Flame-Retarded Plastics*, 4th ed., München: Hanser Publishers, München, 2021.
- [243] M. Günthner, T. Kraus, A. Dierdorf, D. Decker, W. Krenkel, G. Motz, Advanced coatings on the basis of Si (C) N precursors for protection of steel against oxidation, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 2061–2068.
- [244] Y. Katoh, K. Ozawa, C. Shih, T. Nozawa, R.J. Shinavski, A. Hasegawa, L.L. Snead, Continuous SiC fiber, CVI SiC matrix composites for nuclear applications: Properties and irradiation effects, *Journal of Nuclear Materials* 448 (2014) 448–476. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.06.040>.
- [245] H. Morozumi, K. Sato, A. Tezuka, H. Kaya, T. Isoda, Preparation of high strength ceramic fibre reinforced silicon nitride composites by a preceramic polymer impregnation method, *Ceramics International* 23 (1997) 179–184. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(96\)00021-1](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(96)00021-1).
- [246] M. Knops, *Analysis of Failure in Fiber Polymer Laminates The Theory of Alfred Puck*, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [247] R. Szlosarek, F. Bombis, M. Mühler, M. Kröger, T. Karall, Development of carbon fibre-reinforced plastic (CFRP) crash absorbers with stable crushing behaviour considering the connection to the bumper system 47 (2016). <https://doi.org/10.1002/mawe.201600634>.
- [248] H. Wang, L. Zhang, Pyrolysis and combustion characteristics and reaction kinetics of carbon fiber/epoxy composites, *AIP Advances* 9 (2019) 125110. <https://doi.org/10.1063/1.5128460>.
- [249] S. Yang, J. Wang, S. Huo, M. Wang, J. Wang, B. Zhang, Synergistic flame-retardant effect of expandable graphite and phosphorus-containing compounds for epoxy resin: Strong bonding of different carbon residues, *Polymer Degradation and Stability* 128 (2016) 89–98. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.017>.
- [250] S. Yang, Q. Zhang, Y. Hu, Synthesis of a novel flame retardant containing phosphorus, nitrogen and boron and its application in flame-retardant epoxy resin, *Polymer Degradation and Stability* 133 (2016) 358–366. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.09.023>.
- [251] S. Huo, Z. Liu, C. Li, X. Wang, H. Cai, J. Wang, Synthesis of a phosphaphenanthrene/benzimidazole-based curing agent and its application in flame-retardant

- 
- epoxy resin, *Polymer Degradation and Stability* 163 (2019) 100–109.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.03.003>.
- [252] M. Gao, S. Yang, A novel intumescent flame-retardant epoxy resins system, *J. Appl. Polym. Sci.* 115 (2010) 2346–2351. <https://doi.org/10.1002/app.29483>.
- [253] W. Liu, D.-Q. Chen, Y.-Z. Wang, D.-Y. Wang, M.-H. Qu, Char-forming mechanism of a novel polymeric flame retardant with char agent, *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 1046–1052. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.02.009>.
- [254] C. Liu, T. Chen, C.H. Yuan, C.F. Song, Y. Chang, G.R. Chen, Y.T. Xu, L.Z. Dai, Modification of epoxy resin through the self-assembly of a surfactant-like multi-element flame retardant, *Journal of Materials Chemistry A* 4 (2016) 3462–3470. <https://doi.org/10.1039/C5TA07115A>.
- [255] T. Periadurai, C.T. Vijayakumar, M. Balasubramanian, Thermal decomposition and flame retardant behaviour of SiO<sub>2</sub>-phenolic nanocomposite, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 89 (2010) 244–249. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.08.010>.
- [256] W. Han, S. Fan, Q. Li, W. Liang, B. Gu, D. Yu, Continuous synthesis and characterization of silicon carbide nanorods, *Chemical Physics Letters* 265 (1997) 374–378.  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(96\)01441-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(96)01441-8).
- [257] M. Dkaki, L. Calcagno, A.M. Makthari, V. Raineri, Infrared spectroscopy and transmission electron microscopy of polycrystalline silicon carbide, *Materials Science in Semiconductor Processing* 4 (2001) 201–204. [https://doi.org/10.1016/S1369-8001\(00\)00113-X](https://doi.org/10.1016/S1369-8001(00)00113-X).
- [258] V. Gomez-Serrano, J. Pastor-Villegas, A. Perez-Florindo, C. Duran-Valle, C. Valenzuela-Calahorra, FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 36 (1996) 71–80. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(95\)00921-3](https://doi.org/10.1016/0165-2370(95)00921-3).
- [259] J. Ibarra, R. Moliner, A.J. Bonet, FT-i.r. investigation on char formation during the early stages of coal pyrolysis, *Fuel* 73 (1994) 918–924. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)90287-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)90287-9).
- [260] A. Schäfer, S. Seibold, W. Lohstroh, O. Walter, M. Döring, Synthesis and properties of flame-retardant epoxy resins based on DOPO and one of its analog DPPO, *J. Appl. Polym. Sci.* 105 (2007) 685–696. <https://doi.org/10.1002/app.26073>.
- [261] R.H. Neilson, P. Wisian-Neilson, Poly (alkyl/arylphosphazenes) and their precursors, *Chemical Reviews* 88 (1988) 541–562.
- [262] R.H. Neilson, P. Wisian-Neilson, J.C. Wilburn, Synthesis and structural isomerism of some (silylamino)phosphine oxides, *Inorganic Chemistry* 19 (1980) 413–416.  
<https://doi.org/10.1021/ic50204a026>.
- [263] L. Crombie, R.C. Jones, D. Haigh, Synthesis of unsymmetrical spermine alkaloids of the homalium group, *Tetrahedron Letters* 27 (1986) 5147–5150. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)85156-4](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)85156-4).
- [264] G.A. Kutyrev, R.A. Cherkasov, The Reactivity of Organosilicon Derivatives of Phosphorus in Addition Reactions, *Russian Chemical Reviews* 53 (1984) 971–988.  
<https://doi.org/10.1070/RC1984v053n10ABEH003135>.
- [265] X. Chen, J. Zhuo, C. Jiao, Thermal degradation characteristics of flame retardant polylactide using TG-IR, *Polymer Degradation and Stability* 97 (2012) 2143–2147.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.08.016>.

- 
- [266] M. Malik, V. Choudhary, I.K. Varma, Effect of Non-halogen Flame Retardant Additives on the Properties of Vinyl Ester Resins and their Composites, *Journal of Fire Sciences* 20 (2002) 329–342. <https://doi.org/10.1177/073490402762574767>.
- [267] D. Seyferth, J. Robison, Cyclopolymerization of metalloïd-containing.  $\alpha,\omega$ -dienes. 1, 3-Divinyltetramethyldisiloxane 1, 3-divinyltetramethyldisilazane, and 1, 3-divinylpentamethyldisilazane, *Macromolecules* 26 (1993) 407–418.
- [268] S. Brehme, T. Köppl, B. Schartel, V. Altstädt, Competition in aluminium phosphinate-based halogen-free flame retardancy of poly(butylene terephthalate) and its glass-fibre composites, *e-Polymers* 14 (2014) 193–208. <https://doi.org/10.1515/epoly-2014-0029>.
- [269] C.M. Schmidt, Modifier und neue Flammenschutzmittel für Epoxidharzformulierungen, Darmstadt, 2019, <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/8701/>.
- [270] B.N. Jang, C.A. Wilkie, The effects of triphenylphosphate and recorcinolbis(diphenylphosphate) on the thermal degradation of polycarbonate in air, *Thermochimica Acta* 433 (2005) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.01.071>.
- [271] L. Xie, X. Yang, D. Pan, Y. Cao, M. Cao, G. Lin, Z. Guan, Y. Guo, L. Zhang, Z. Yang, Synthesis and Anti-HIV Activity of a Series of 6-Modified 2', 3'-Dideoxyguanosine and 2', 3'-Dideoxyguanosine Analogs, *Chinese Journal of Chemistry* 31 (2013) 1207–1218.
- [272] M. Weinert, O. Fuhr, M. Döring, Novel N-phosphorylated iminophosphoranes based on 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide, *Organic Chemistry* (2018) 278–293.
- [273] J.L. Zhu, G.J. Chen, J. Jow, K.C.H. Su, P. Wei, C. Wang, Intumescent, halogen-free, silicon-phosphorus-nitrogen based polymeric flame retardant, US9175223B2 (2010).
- [274] M. Becke-Goehring, G. Wunsch, Zur Kenntnis der Chemie der Silazane. Über Reaktionen von Hexamethyl-disilazan und Trimethyl-N-methyl-aminosilan, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 618 (1958) 43–52.
- [275] M. Becke-Goehring, G. Wunsch, Zur Kenntnis der Chemie der Silazane, II. Über die Synthese von Verbindungen mit Silicium-Stickstoff-Phosphor-Bindungen, *Chemische Berichte* 93 (1960) 326–332.
- [276] N. Weferling, R. Schmutzler, Über die Reaktion einiger P(III)—OSiMe<sub>3</sub>-Verbindungen mit Hexafluoraceton / Reaction of Some P(III) —OSiMe<sub>3</sub> Compounds with Hexafluoroacetone, *Zeitschrift für Naturforschung B* 43 (1988) 1524–1528. <https://doi.org/10.1515/znb-1988-1202>.

---

## **Erklärungen laut Promotionsordnung der TU Darmstadt (folgend PromO)**

### **§8 Abs. 1 lit. c PromO**

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

### **§8 Abs. 1 lit. d PromO**

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

### **§9 Abs. 1 PromO**

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

### **§9 Abs. 2 PromO**

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den

---

Philipp M. Kukla