

Neue phosphorhaltige Polyester für den halogenfreien Flammschutz von kompaktem, glasfaserverstärktem und geschäumtem Polybutylenterephthalat

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Sven Brehme

aus Bad Saarow-Pieskow

Berlin 2014

1. Gutachter: Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Bernhard Schartel
2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Rainer Haag

Disputation am 17. November 2014

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn PD Dr. Bernhard Schartel und Herrn Prof. Dr. Rainer Haag für die Betreuung und Begutachtung dieser Arbeit. Darüber hinaus danke ich Herrn Schartel für die Freiheiten, die er mir bei meiner Arbeit gewährt hat und das damit einhergehende Vertrauen sowie seine Erklärungs- und Diskussionsbereitschaft und die immer konstruktive Kritik.

Ich danke den "Flammschutzkollegen": Dr. Birgit Perret, Dr. Henrik Seefeldt, Andreas Hörold, Dr. Eliza Wawrzyn, Dr. Florian Kempel, Dr. Guang-Mei Wu, Marie-Claire Despinasse, Horst Bahr, Patrick Klack, Bettina Dittrich, Dr. Emanuela Gallo, Dr. Kirsten Langfeld, Dr. Antje Wilke, Karoline Täuber – Ihr habt unsere Gruppe zu etwas Besonderem gemacht, das nicht hätte besser sein können.

Dr. Jürgen Goebbels danke ich für seine Offenheit und Bereitschaft, μ -CT Messungen an unseren Brandrückständen durchzuführen.

Diese Arbeit entstand im Rahmen eines DFG-geförderten Gemeinschaftsprojekts mit dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT), dem Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF) und der Universität Bayreuth (UB). Mein Dank gilt unseren Projektpartnern Prof. Dr. Manfred Döring, Dr. Yana Bykov und Dr. Michael Ciesielski vom KIT, PD Dr. Doris Pospiech und Oliver Fischer vom IPF sowie Prof. Dr. Volker Altstädt und insbesondere Thomas Köppl von der UB für die hervorragende und produktive Zusammenarbeit.

Mein größter Dank gilt meiner Familie für ihre Unterstützung auf jeder Etappe meines Weges und meiner Liebsten für die fast endlose Geduld.

Kurzfassung

Phosphorhaltige Alternativen haben halogenhaltige Flammschutzmittel für PBT zunehmend verdrängt. Die meisten der verwendeten Flammschutzmittel verschlechtern jedoch die mechanischen Eigenschaften des PBT oder neigen zum Ausblühen. Trotz ihrer gängigen Verwendung fehlt ein grundlegendes Verständnis für den Einfluss der chemischen Struktur der Flammschutzmittel auf das Brandverhalten und die Eigenschaften des Werkstoffs. Ebenso lückenhaft ist das Wissen über den Einfluss der Makrostruktur des Werkstoffs auf dessen Brandverhalten und die Flammschutzanforderungen.

Als Alternative zu den gängigen niedermolekularen Flammschutzadditiven werden in dieser Arbeit phosphorhaltige Polyester als Flammschutzmittel für kompaktes, glasfaserverstärktes und geschäumtes PBT vorgestellt und ihr Pyrolyse- und Brandverhalten analysiert. Nicht nur die Makrostruktur des PBT, sondern auch die chemische Struktur der phosphorhaltigen Polyester wurde gezielt variiert, um entsprechende Struktur-Eigenschaftsbeziehungen ableiten zu können.

Das glasfaserverstärkte PBT zeigt eine höhere Entflammbarkeit, der PBT Integralschaum ein höheres Risiko durch Flammenausbreitung als kompaktes PBT. Das Vorhandensein von Verbrückungen und P-O-C_{arom.}-Bindungen im Phosphorsubstituenten der phosphorhaltigen Polyester erhöht deren Rückstandsbildung bzw. Aktivität in der kondensierten Phasen. Die Art der aktiven Flammschutzmechanismen entscheidet darüber, welche Brandrisiken reduziert werden. Als einer der phosphorhaltigen Polyester bildet PET-P-DOPO einen nicht mischbaren Blend mit PBT. Es hat eine gute Flammschutzwirkung und verschlechtert die mechanischen Eigenschaften nicht so stark wie gängige Flammschutzmittel. PET-P-DOPO birgt dabei das Potential, die mechanischen Eigenschaften und die Flammschutzwirkung durch eine Verbesserung der Mischbarkeit und eine Erhöhung des Phosphorgehaltes noch weiter zu optimieren. Für PBT Integralschaum ist PET-P-DOPO weniger geeignet. In glasfaserverstärktem PBT übertrifft PET-P-DOPO die gängigen Flammschutzmittel, selbst wenn diese mit höherem Phosphorgehalt eingesetzt werden.

Die Ergebnisse tragen wesentlich zum Verständnis der grundlegenden Struktur-Eigenschaftsbeziehungen im Flammschutz von Polymeren bei. Sie ermöglichen die Vorhersage spezieller Anforderungen an die Flammschutzmittel aus der Makrostruktur des Werkstoffs. Weiterhin erlauben sie eine gezieltere Auswahl und Optimierung bestehender Flammschutzmittel durch die Anpassung ihrer chemischen Struktur sowie das gezielte Design neuer Flammschutzmittel für bestimmte Anwendungen bzw. Schutzziele. Mit PET-P-DOPO wurde außerdem eine vielversprechende Alternative zu gängigen Additiven im Flammschutz von PBT gefunden.

Abstract

Phosphorus-containing alternatives have increasingly substituted halogen-containing flame retardants in the flame retardancy of PBT. Unfortunately, most of the flame retardants deteriorate the mechanical properties of PBT or tend to bloom. Despite their common usage, a detailed understanding of how burning behaviour and material properties are influenced by the chemical structure of the flame retardants is still missing. The knowledge about the influence of the material's macrostructure on burning behaviour and flame retardancy demands is incomplete, too.

In this study, phosphorus polyesters are presented as an alternative to commonly used low-molecular additives for the flame retardancy of compact, glass fibre reinforced and foamed PBT. The pyrolysis and burning behaviour of these polyesters is discussed. The macrostructure of PBT as well as the chemical structure of the phosphorus polyesters was systematically varied to deduce the corresponding structure-property relationships.

Glass fibre reinforced PBT has a higher flammability than compact PBT, while PBT integral foam has a higher risk of flame spread. The presence of bridging groups and P-O-C_{arom.}-bonds in the phosphorus substituent of the phosphorus polyesters increases their char-forming ability and their condensed-phase activity, respectively. The nature of the active flame-retardancy mechanisms determines the fire risks, which are reduced. One of the phosphorus polyesters, PET-P-DOPO, forms an immiscible blend with PBT. PET-P-DOPO has a good flame-retardancy performance and deteriorates the mechanical properties less than common flame retardants. Additionally, it still has the potential for further optimisation. An improved miscibility and a higher phosphorus content would improve the mechanical properties and the flame-retardancy performance, respectively. PET-P-DOPO is less suited to flame retard PBT integral foam. In glass fibre reinforced PBT, however, PET-P-DOPO outperforms common flame-retardant additives even if they are used with a higher phosphorus content than PET-P-DOPO.

The results essentially contribute to the understanding of fundamental structure-property relationships in flame retardancy of polymers. They permit to predict specific flame-retardancy demands from the material's macrostructure. Furthermore, the results allow a more specific selection and optimisation of existing flame retardants through the modification of their chemical structure and a targeted design of new flame retardants for specific applications or protection goals, respectively. A promising alternative to common additives for the flame retardancy of PBT was found with PET-P-DOPO.

Inhaltsverzeichnis

DANKSAGUNG	III
KURZFASSUNG	V
ABSTRACT	VII
INHALTSVERZEICHNIS	IX
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	XI
TABELLENVERZEICHNIS	XV
ABKÜRZUNGEN	XVII
1 EINLEITUNG	1
2 HERANGEHENSWEISE	5
2.1 Flammschutzkonzepte	5
2.2 Pyrolyse	8
2.3 Brandverhalten.....	9
2.4 Materialstruktur und Brandverhalten.....	14
3 KOMPAKTE POLYESTERMATERIALIEN	19
3.1 Niedermolekulare phosphorhaltige Flammschutzmittel in Polybutylenterephthalat .	19
3.1.1 Pyrolyse	19
3.1.2 Brandverhalten.....	28
3.2 Neue phosphorhaltige Polyestermaterialien	35
3.2.1 Pyrolyse	35
3.2.2 Brandverhalten.....	44
3.3 Neue phosphorhaltige Polyester als Flammschutzmittel.....	49
3.3.1 Pyrolyse	49
3.3.2 Brandverhalten.....	54
3.4 Neuer Polyester und niedermolekulare Flammschutzmittel im Vergleich.....	59
3.4.1 Phosphorhaltiger Polyester – Brandverhalten	59
3.4.2 Blend mit phosphorhaltigem Polyester – Brandverhalten	64
3.4.3 Blend mit phosphorhaltigem Polyester – Mechanische Eigenschaften	69

3.4.4	Blend mit phosphorhaltigem Polyester – Morphologie	70
4	GLASFASERVERSTÄRKTES POLYBUTYLENTEREPHTHALAT	73
4.1	Brandverhalten im Vergleich zu kompaktem Material	73
4.2	Niedermolekulare Flammschutzmittel in glasfaserverstärktem Polybutylenterephthalat	76
4.3	Phosphorhaltiger Polyester als Flammschutzmittel.....	84
5	GESCHÄUMTES POLYBUTYLENTEREPHTHALAT.....	91
5.1	Brandverhalten im Vergleich zu kompaktem Material	91
5.2	Niedermolekulare Flammschutzmittel in geschäumtem Polybutylenterephthalat ...	96
5.3	Phosphorhaltiger Polyester als Flammschutzmittel.....	102
6	ZUSAMMENFASSUNG	107
7	SUMMARY	115
8	LITERATURVERZEICHNIS	121
9	VERZEICHNIS DER ERFOLGTEN PUBLIKATIONEN	129
10	ANHANG	131
10.1	Materialien	131
10.1.1	Kompaktes PBT mit niedermolekularen Flammschutzmitteln sowie glasfaserverstärktes PBT mit niedermolekularen Flammschutzmitteln und phosphorhaltigem Polyester (Kapitel 3.1 und 4.1-4.3)	131
10.1.2	Phosphorhaltige Polyester (Kapitel 3.2)	132
10.1.3	Kompaktes PBT mit phosphorhaltigen Polyestern (Kapitel 3.3).....	132
10.1.4	Kompaktes PBT mit niedermolekularen Flammschutzmitteln und phosphorhaltigem Polyester (Kapitel 3.4.2-3.4.4)	133
10.1.5	Geschäumtes PBT mit niedermolekularen Flammschutzmitteln (Kapitel 5.1 und 5.2).....	133
10.1.6	Geschäumtes PBT mit phosphorhaltigem Polyester (Kapitel 5.3).....	133
10.2	Methoden	134
10.2.1	Methoden Pyrolyse	134
10.2.2	Methoden Brandverhalten	135
10.2.3	Ergänzende Methoden	135
10.3	Ergänzende Abbildungen	137

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1 Chemische Struktur von links: DOPO, rechts: DOPO-HQ-GE.....	6
Abbildung 2.2 Chemische Struktur und Bezeichnung der phosphorhaltigen Polyester	6
Abbildung 2.3 Strukturen und Bezeichnung der für PBT kommerziell erhältlichen Flammschutzmittel	7
Abbildung 2.4 Wichtigste Reaktionen von H- und OH-Radikalen in der Flamme (a-c) und Inhibitionsreaktionen durch PO-Radikale (d-h)	7
Abbildung 2.5 Stufen in der Entwicklung eines Brandes in einem Raum	9
Abbildung 2.6 Schematischer Aufbau der UL 94 Entflammbarkeitstests.....	11
Abbildung 2.7 Schematischer Aufbau des Entflammbarkeitstests für Schäume (ISO 9772) .	12
Abbildung 2.8 Schematischer Aufbau des Limiting Oxygen Index (LOI) Tests.....	12
Abbildung 2.9 Schematischer Aufbau eines Cone Calorimeters	13
Abbildung 2.10 Schematischer Ablauf des Schaumspritzgießens	16
Abbildung 3.1 Thermogramme von PBT mit AlPi-Et und AlPi-H+RXP	20
Abbildung 3.2 TG-FTIR-Spektren von PBT/AlPi-Et ₂₀ und PBT/AlPi-H+RXP ₂₀	22
Abbildung 3.3 Disproportionierungsreaktion von Phosphinsäure	23
Abbildung 3.4 FTIR-Spektren der kondensierten Phase von PBT/AlPi-Et ₂₀	24
Abbildung 3.5 FTIR-Spektren der kondensierten Phase von PBT/AlPi-H+RXP ₂₀	25
Abbildung 3.6 FTIR-Spektren a: der kondensierten Phase von PBT/AlPi-H+RXP ₂₀ bei 600 °C im Vergleich mit b: ATR-IR-Spektrum des TG-Rückstands von reinem AlPi-H+RXP	25
Abbildung 3.7 Zersetzungsmechanismus von PBT.....	26
Abbildung 3.8 Zersetzungsmechanismen von AlPi-Et und AlPi-H+RXP in PBT	27
Abbildung 3.9 Wärmefreisetzungsrate und insgesamt freigesetzte Wärme von PBT mit AlPi-Et und AlPi-H+RXP	30
Abbildung 3.10 Brandrückstände von Cone Calorimeter Brandtests.....	30
Abbildung 3.11 Abhängigkeit der Brandparameter vom Phosphorgehalt für PBT mit AlPi-Et und AlPi-H+RXP.....	33
Abbildung 3.12 Brandrisiken durch Brandlast und Flammenausbreitung von PBT mit AlPi-Et und AlPi-H+RXP.....	35
Abbildung 3.13 Thermogramme von PBT und den phosphorhaltigen Polyestern	37
Abbildung 3.14 TG-FTIR-Spektren der phosphorhaltigen Polyester	37
Abbildung 3.15 TG-FTIR-Spektren der phosphorhaltigen Polyester, Transferline und Gasmesszelle bei 230 °C statt 270 °C.....	38
Abbildung 3.16 FTIR-Spektren der kondensierten Phase von PET-P-DOPO und PET-P-DPPO	39

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.17 Zersetzungsmechanismus der Hauptkette der phosphorhaltigen Polyester während der ersten Zersetzungsstufe	41
Abbildung 3.18 Zersetzungsmechanismen der Phosphorsubstituenten DPPO und DPhPO ..	42
Abbildung 3.19 Zersetzungsmechanismus der Hauptkette der phosphorhaltigen Polyester während der zweiten Zersetzungsstufe bzw. -schulter.....	43
Abbildung 3.20 Zersetzungsmechanismus des DOPO-Substituenten während der zweiten Zersetzungsstufe von PET-P-DOPO	44
Abbildung 3.21 Wärmefreisetzungsrate und insgesamt freigesetzte Wärme der phosphorhaltigen Polyester im Vergleich zu PBT	45
Abbildung 3.22 Brandrückstände von Cone Calorimeter Brandtests der phosphorhaltigen Polyester	45
Abbildung 3.23 Brandrisiken durch Brandlast und Flammenausbreitung der phosphorhaltigen Polyester im Vergleich zu PBT	49
Abbildung 3.24 Thermogramme von PBT und Blends aus PBT mit phosphorhaltigen Polyestern	50
Abbildung 3.25 Gemessenes und berechnetes Thermogram von PBT/PET-P-DOPO _{26,3} ...	51
Abbildung 3.26 TG-FTIR-Spektren der Blends aus PBT und phosphorhaltigen Polyestern ..	52
Abbildung 3.27 FTIR-Spektren der kondensierten Phase von PBT/PET-P-DOPO _{26,3} und PBT/PET-P-DPPO _{27,3}	53
Abbildung 3.28 Wärmefreisetzungsrate und insgesamt freigesetzte Wärme der Blends aus PBT und phosphorhaltigen Polyestern	55
Abbildung 3.29 Brandrisiken durch Brandlast und Flammenausbreitung der Blends aus PBT und phosphorhaltigen Polyestern im Vergleich zu PBT	58
Abbildung 3.30 Wärmefreisetzungsrate und insgesamt freigesetzte Wärme von mit AlPi-Et flammgeschütztem PBT und phosphorhaltigem Polyester	60
Abbildung 3.31 Fotos, μ -CT-Schnitte und Zellgrößenverteilung der Brandrückstände von PET-P-DOPO (a-c) und PBT/AlPi-Et ₂₀ (d-f).....	62
Abbildung 3.32 Abhängigkeit der Brandparameter vom Phosphorgehalt von mit AlPi-Et flammgeschütztem PBT und phosphorhaltigem Polyester	63
Abbildung 3.33 Brandrisiken durch Brandlast und Flammenausbreitung von mit AlPi-Et flammgeschütztem PBT und phosphorhaltigem Polyester	64
Abbildung 3.34 Wärmefreisetzungsrate und insgesamt freigesetzte Wärme von PBT mit AlPi-Et und PBT im Blend mit phosphorhaltigem Polyester	65
Abbildung 3.35 Abhängigkeit der Brandparameter vom Phosphorgehalt für PBT mit AlPi-Et und PBT im Blend mit phosphorhaltigem Polyester	68
Abbildung 3.36 Brandrisiken durch Brandlast und Flammenausbreitung von PBT mit AlPi-Et und PBT im Blend mit phosphorhaltigem Polyester	69

Abbildung 3.37 TEM-Aufnahme von PBT/AIPi-Et6,3 (links) und REM-Aufnahme einer Bruchoberfläche von PBT/PET-P-DOPO26,3 (rechts).....	71
Abbildung 4.1 Wärmefreisetzungsrate und insgesamt freigesetzte Wärme von kompaktem und glasfaserverstärktem PBT	74
Abbildung 4.2 Brandrisiken durch Brandlast und Flammenausbreitung von kompaktem und glasfaserverstärktem PBT	76
Abbildung 4.3 Abhängigkeit des LOI vom Phosphorgehalt für PBT/GF mit AIPi-Et und AIPi-H+RXP	77
Abbildung 4.4 Wärmefreisetzungsrate von PBT/GF mit AIPi-Et und AIPi-H+RXP.....	78
Abbildung 4.5 Brandrückstände von Cone Calorimeter Brandtests und ihre Querschnitte....	79
Abbildung 4.6 Abhängigkeit der Brandparameter vom Phosphorgehalt für PBT/GF mit AIPi-Et und AIPi-H+RXP.....	82
Abbildung 4.7 Brandrisiken durch Brandlast und Flammenausbreitung von PBT/GF mit AIPi-Et und AIPi-H+RXP	83
Abbildung 4.8 Wärmefreisetzungsrate und insgesamt freigesetzte Wärme von PBT/GF mit AIPi-Et und phosphorhaltigem Polyester	85
Abbildung 4.9 Abhängigkeit der Brandparameter vom Phosphorgehalt für PBT/GF mit AIPi-Et und phosphorhaltigem Polyester	88
Abbildung 4.10 Brandrisiken durch Brandlast und Flammenausbreitung von PBT/GF mit AIPi-Et und phosphorhaltigem Polyester	89
Abbildung 5.1 Fotos während eines LOI Tests von geschäumtem PBT bei einer Sauerstoffkonzentration von 25 %.....	92
Abbildung 5.2 Wärmefreisetzungsrate und insgesamt freigesetzte Wärme von kompaktem und geschäumtem PBT	92
Abbildung 5.3 Prüfkörper von geschäumtem PBT nach einem direkt nach der Entzündung abgebrochenen und gelöschten Cone Calorimeter Test.....	94
Abbildung 5.4 Prüfkörper von geschäumtem PBT nach einem 40 s nach der Entzündung abgebrochenen und gelöschten Cone Calorimeter Test.....	95
Abbildung 5.5 Brandrisiken durch Brandlast und Flammenausbreitung von kompaktem und geschäumtem PBT	96
Abbildung 5.6 Wärmefreisetzungsrate und insgesamt freigesetzte Wärme von geschäumtem PBT mit AIPi-Et und AIPi-H+RXP	97
Abbildung 5.7 Intumeszierter Rückstand von kompaktem (links) und geschäumtem (rechts) PBT/AIPi-Et20	100
Abbildung 5.8 Abhängigkeit der Brandparameter vom Phosphorgehalt für geschäumtes PBT mit AIPi-Et und AIPi-H+RXP	101

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 5.9 Brandrisiken durch Brandlast und Flammenausbreitung von PBT mit AlPi-Et und AlPi-H+RXP.....	101
Abbildung 5.10 Wärmefreisetzungsrate und insgesamt freigesetzte Wärme von geschäumtem PBT im Blend mit phosphorhaltigem Polyester.....	102
Abbildung 5.11 Brandrisiken durch Brandlast und Flammenausbreitung von geschäumtem PBT im Blend mit phosphorhaltigem Polyester.....	105
Abbildung 10.1 Prinzip der Kegelstrahltomographie (links), Probe vor dem Detektor (Mitte) und der Röntgenröhre (rechts)	136
Abbildung 10.2 Gemessene und berechnete Thermogramme von PBT/AlPi-Et20.....	137
Abbildung 10.3 Gemessene und berechnete Thermogramme von PBT/AlPi-H+RXP20	137
Abbildung 10.4 ATR-IR-Spektrum von AlPi-Et.....	138
Abbildung 10.5 ATR-IR-Spektrum von PET-P-0	138
Abbildung 10.6 FTIR-Spektren der kondensierten Phase von PET-P-DPhPO	139
Abbildung 10.7 Gemessene und berechnete Thermogramme von PBT/PET-P-DPhPO _{27,3} und PBT/PET-P-DPhPO _{25,4}	139
Abbildung 10.8 FTIR-Spektren der kondensierten Phase von PBT/PET-P-DPhPO _{25,4}	140

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1 Parameter der thermischen Zersetzung von PBT mit AlPi-Et und AlPi-H+RXP ..	20
Tabelle 3.2 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests und Entzündbarkeit im Cone Calorimeter von PBT mit AlPi-Et und AlPi-H+RXP	29
Tabelle 3.3 Cone Calorimeter Daten von PBT mit AlPi-Et und AlPi-H+RXP	31
Tabelle 3.4 Parameter der thermischen Zersetzung von PBT und den phosphorhaltigen Polyestern	36
Tabelle 3.5 Cone Calorimeter Daten der phosphorhaltigen Polyester im Vergleich zu PBT ..	46
Tabelle 3.6 Parameter der thermischen Zersetzung von PBT und Blends aus PBT und phosphorhaltigen Polyestern	50
Tabelle 3.7 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests und Entzündbarkeit im Cone Calorimeter von den Blends aus PBT und phosphorhaltigen Polyestern	55
Tabelle 3.8 Cone Calorimeter Daten der Blends aus PBT und phosphorhaltigen Polyestern	56
Tabelle 3.9 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests und Entzündbarkeit im Cone Calorimeter von mit AlPi-Et flammgeschütztem PBT und phosphorhaltigem Polyester	59
Tabelle 3.10 Cone Calorimeter Daten von mit AlPi-Et flammgeschütztem PBT und phosphorhaltigem Polyester	61
Tabelle 3.11 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests und Entzündbarkeit im Cone Calorimeter von PBT mit AlPi-Et und PBT im Blend mit phosphorhaltigem Polyester	65
Tabelle 3.12 Cone Calorimeter Daten von PBT mit AlPi-Et und PBT im Blend mit phosphorhaltigem Polyester	67
Tabelle 3.13 Mechanische Eigenschaften von PBT mit AlPi-Et und PBT im Blend mit phosphorhaltigem Polyester	70
Tabelle 3.14 Glasübergangstemperaturen (T_g) von PBT mit AlPi-Et und PBT im Blend mit phosphorhaltigem Polyester	71
Tabelle 4.1 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests und Entzündbarkeit im Cone Calorimeter von kompaktem und glasfaserverstärktem PBT	74
Tabelle 4.2 Cone Calorimeter Daten von kompaktem und glasfaserverstärktem PBT	75
Tabelle 4.3 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests und Entzündbarkeit im Cone Calorimeter von PBT/GF mit AlPi-Et und AlPi-H+RXP	77
Tabelle 4.4 Cone Calorimeter Daten von PBT/GF mit AlPi-Et und AlPi-H+RXP	81
Tabelle 4.5 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests und Entzündbarkeit im Cone Calorimeter von PBT/GF mit AlPi-Et und phosphorhaltigem Polyester	85
Tabelle 4.6 Cone Calorimeter Daten von PBT/GF mit AlPi-Et und phosphorhaltigem Polyester	86

Tabellenverzeichnis

Tabelle 5.1 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests und Entzündbarkeit im Cone Calorimeter von kompaktem und geschäumtem PBT	91
Tabelle 5.2 Cone Calorimeter Daten von kompaktem und geschäumtem PBT	92
Tabelle 5.3 Dichte und Wärmeleitfähigkeit von kompaktem und geschäumtem PBT	93
Tabelle 5.4 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests und Entzündbarkeit im Cone Calorimeter von geschäumtem PBT mit AlPi-Et und AlPi-H+RXP	97
Tabelle 5.5 Cone Calorimeter Daten von geschäumtem PBT mit AlPi-Et und AlPi-H+RXP ..	98
Tabelle 5.6 Ergebnisse des LOI und Entzündbarkeit im Cone Calorimeter von geschäumtem PBT im Blend mit phosphorhaltigem Polyester	102
Tabelle 5.7 Cone Calorimeter Daten von geschäumtem PBT im Blend mit phosphorhaltigem Polyester	103

Abkürzungen

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abkürzung	Englische Bezeichnung	Deutsche Bezeichnung
ATR	attenuated total reflection	abgeschwächte Totalreflexion
μ-CT	μ-computer tomography	μ-Computertomographie
DTG	differential thermogravimetry	differentielle Thermogravimetrie
FIGRA	fire growth rate	Flammenausbreitungsrate
FTIR	fourier transform infrared	Fourier-Transformations-Infrarot
GF	glass fibre	Glasfaser(n)
HRR	heat release rate	Wärmefreisetzungsrate
IPF		Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.
KIT		Karlsruher Institut für Technologie
LOI	limiting oxygen index	Sauerstoffindex
pHRR	peak heat release rate	maximale Wärmefreisetzungsrate
REM	scanning electron microscopy (SEM)	Rasterelektronenmikroskopie
TEM	transmission electron microscopy	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	thermogravimetry	Thermogravimetrie
THE	total heat evolved	bis zum Verlöschen der Flamme freigesetzte Wärme
THE/TML	effective heat of combustion	effektive Verbrennungswärme
THR	total heat released	insgesamt freigesetzte Wärme
TML	total mass loss	gesamter Massenverlust
TSR	total smoke released	insgesamt freigesetzter Rauch
t _{ig}	time to ignition	Zeit bis zur Entzündung

Abkürzungen

Verzeichnis der verwendeten Stoffnamen

Abkürzung	Vollständige Bezeichnung
AlPi-Et	Aluminiumdiethylphosphinat
AlPi-H	Aluminiumphosphinat
BDP	Bisphenol A-bis(diphenylphosphat)
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
DOPO	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid
DOPO-HQ-GE	10-(2,5-bis(2-hydroxyethoxy)phenyl)-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide
DPhPO	Diphenylphosphinoxid
DPPO	9,10-dihydro-3,6-dimethyl-9-oxa-10-phospha-anthracene-10-oxide
PBT	Polybutylenterephthalat
PET	Polyethylenterephthalat
RDP	Resorcin-bis(di-2,6-phenylphosphat)
RXP	Resorcin-bis(di-2,6-xylylphosphat)
THF	Tetrahydrofuran

1 Einleitung

Polybutylenterephthalat (PBT) ist ein teilkristalliner Thermoplast und zählt zu den technischen Kunststoffen. PBT zeichnet sich durch sehr gute mechanische und elektrische Eigenschaften sowie sehr gute Verarbeitbarkeit, vor allem in Bezug auf Spritzgussanwendungen, aus [1]. Es findet sowohl in kompakter als auch in glasfaserverstärkter Form eine breite Anwendung im Fahrzeugbau sowie in der Elektro- und Elektronikindustrie. PBT ist leicht entflammbar und muss für die meisten seiner Anwendungen flammgeschützt werden, um bestehenden Brandschutzanforderungen zu genügen. In der Vergangenheit wurde der nötige Flammschutz durch die Zugabe von halogenhaltigen, vor allem bromierten, Flammschutzmitteln, wie z. B. Decabromdiphenylether oder Polytetrabrombisphenol-A-carbonat, erreicht [2]. Die verbreitete Anwendung halogenhaltiger Flammschutzmittel wird aus Gesundheits- und Umweltschutzgründen zunehmend kritisch gesehen.

Als vielversprechende halogenfreie Alternative erwiesen sich Phosphorverbindungen. So lässt sich z. B. mit Triphenylphosphinoxid, Metallphosphinaten, Phosphonaten und Arylphosphaten eine akzeptable Flammschutzwirkung in PBT erzielen [2, 3]. Gegenwärtig sind Aluminiumdialkylphosphinate [4, 5] und Aluminiumphosphinate [6, 7] als kommerzielle halogenfreie Flammschutzlösungen für PBT weit verbreitet. Der Vorteil von Flammschutzadditiven ist ihre einfache Verarbeitung, sie müssen nur in die Polymerschmelze gemischt werden. Nachteilig ist, dass viele Additive zum Ausblühen neigen [2, 8]. Die Migration der Additive an die Materialoberfläche verschlechtert vor allem das Aussehen der fertigen Produkte. Außerdem verschlechtern viele Additive die mechanischen Eigenschaften des Polymerwerkstoffs und limitieren so die Breite seiner möglichen Anwendungen.

Im Gegensatz zu niedermolekularen Additiven neigen polymere Flammschutzmittel nicht zum Ausblühen [2] und sind ein vielversprechender Ansatz, um Flammschutz unter Erhalt der mechanischen Eigenschaften zu erreichen. Eine andere Möglichkeit, die Nachteile vieler Flammschutzadditive zu umgehen, ist der Einsatz reaktiver Flammschutzlösungen. Dabei wird das Flammschutzmittel chemisch an das Polymer gebunden. Es liegen keine separaten Partikel in der Polymermatrix vor, so dass ein Ausblühen nicht mehr möglich ist. Auch der negative Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften kann dadurch reduziert werden. Bisher gibt es jedoch kaum polymere oder reaktive Flammschutzmittel für PBT und die wenigen reaktiven Flammschutzlösungen für Polyester, die kommerziell erhältlich sind, zielen meist auf Polyethylenterephthalat (PET) in Faseranwendungen ab [2, 9].

Flammschutzmittel wirken durch unterschiedliche Mechanismen, die sich einerseits nach ihrer Aktivität in der Gasphase oder kondensierten Phase sowie andererseits in chemische und physikalische Mechanismen einteilen lassen [10-12]. Flammschutzmittel, die chemisch

1 Einleitung

in der Gasphase aktiv sind, fangen Radikale ab, die zu Verzweigungen in den Radikalkettenreaktionen in der Flamme führen. Die Verbrennung wird so verlangsamt. Physikalisch gasphasenaktive Flammschutzmittel setzen nicht brennbare Gase, z. B. Wasser, frei und verdünnen so die brennbaren Gase. In der kondensierten Phase wirken Flammschutzmittel chemisch, indem sie das Polymer bzw. seine Zersetzungsprodukte vernetzen und so die Bildung von verkohltem Rückstand, sogenanntem Char, fördern [13]. Gebildeter Char kann physikalisch als Barriere wirken, das darunterliegende Polymer vor dem Wärmefluss der Flamme schützen und den Massetransport vom Polymer zur Flamme behindern. Intumeszierende Flammschutzsysteme basieren auf diesem Prinzip. Sie bilden einen aufgeschäumten Rückstand, der das darunterliegende Material besonders gut gegen den Wärmefluss der Flamme isoliert [14-16]. Ein weiterer physikalischer Mechanismus in der kondensierten Phase ist die endotherme Zersetzung des Flammschutzmittels, die Wärme verbraucht und das Polymer dadurch kühlt.

Die Flammschutzmechanismen hängen stark von der chemischen Struktur des Flammschutzmittels und seiner Wechselwirkung mit dem Polymer ab. Ein grundlegendes Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen fehlt. Dieses Verständnis ist jedoch die Grundvoraussetzung für die gezielte Entwicklung maßgeschneiderter Flammschutzlösungen und die Optimierung der Flammschutzmechanismen und -wirkung für eine bestimmte Anwendung. Das Brandverhalten kompakter Materialien unterscheidet sich deutlich von dem glasfaserverstärkter [17, 18] oder geschäumter Werkstoffe [19]. Mit dem Brandverhalten sind auch die Flammschutzanforderungen unterschiedlich und nur die genaue Kenntnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen sowohl des Flammschutzmittels als auch der Materialstruktur (kompakt, faserverstärkt, geschäumt) erlaubt die Auswahl bzw. Entwicklung einer optimalen Flammschutzlösung.

In dieser Arbeit werden halogenfrei reaktiv flammgeschützte, phosphorhaltige Polyester vorgestellt und hinsichtlich ihres Pyrolyse- und Brandverhaltens charakterisiert. Die chemische Struktur des reaktiven Flammschutzmittels wurde gezielt variiert, um Aussagen über den Einfluss der Struktur auf die Wirkungsweise des Flammschutzmittels ableiten zu können. Die phosphorhaltigen Polyester werden dann als polymere Flammschutzmittel in PBT eingesetzt. Negative Einflüsse auf die mechanischen Eigenschaften des PBT sollen durch die polymere Struktur der Flammschutzmittel umgangen werden. Das Brandverhalten, die Morphologie und die mechanischen Eigenschaften der so flammgeschützten PBT-Materialien werden mit kommerziell flammgeschütztem PBT verglichen.

Neben den kompakten PBT-Materialien wurden glasfaserverstärkte und geschäumte PBT-Werkstoffe, mit und ohne Flammschutz, hinsichtlich ihres Brandverhaltens charakterisiert und mit den kompakten Materialien verglichen. Aussagen über den Einfluss der Materialstruktur auf das Brandverhalten und die Flammschutzerfordernisse werden abgeleitet.

Aus den kombinierten Erkenntnissen über den Einfluss der chemischen Struktur des Flamm-
schutzmittels und den Einfluss der Materialstruktur auf das Brandverhalten werden Empfeh-
lungen für den zukünftigen halogenfreien Flammenschutz von kompaktem, glasfaserverstärk-
tem und geschäumtem Polybutylenterephthalat gegeben.

2 Herangehensweise

2.1 Flammschutzkonzepte

Flammenschutzmittel lassen sich in additiv und reaktiv unterteilen. Generell sind additive Flammenschutzmittel kostengünstiger und leichter zu verarbeiten als vergleichbare reaktive Flammenschutzmittel, da sie dem Polymer lediglich zugemischt werden müssen. Reaktive Flammenschutzmittel werden hingegen chemisch an das Polymer gebunden. Die tolerierbaren Kosten des Flammenschutzmittels werden vom verwendeten Polymer bestimmt. Von sich aus hochpreisige Materialien wie Epoxidharze erlauben die Verwendung teurer Flammenschutzlösungen, ohne dass der Endpreis zu stark erhöht wird. Polyester sind eher niedrigpreisig, so dass auch nur niedrigpreisige Flammenschutzmittel eingesetzt werden können. Infolgedessen sind additive Flammenschutzmittel bei Polyestern weit verbreitet.

Viele Flammschutzadditive sind niedermolekulare organische oder anorganische Verbindungen. Sie neigen zum Ausblühen [2, 8] und beeinflussen die mechanischen Eigenschaften der Polymermatrix negativ. Bei reaktiven Flammenschutzmitteln hingegen wird ein Ausblühen verhindert, da sie chemisch an das Polymer gebunden sind. Die mechanischen Eigenschaften bleiben erhalten oder werden nur geringfügig beeinflusst. Die durch ihre aufwendigere Verarbeitung teureren reaktiven Flammenschutzmittel sind im Flammenschutz von Epoxidharzen etabliert. Vor allem phosphormodifizierte Diamin-Härter stehen seit einiger Zeit im Fokus des Interesses [20-22]. Sie zeigen eine gute Flammschutzwirkung und beeinflussen die mechanischen Eigenschaften des Epoxidharzes kaum [23-25]. Für den reaktiven Flammenschutz von Polyestern sind phosphorhaltige Comonomere von Interesse [2]. Vor allem für Polyester in Faseranwendungen gibt es einige wenige kommerzielle, reaktive Flammenschutzlösungen [9, 26-28]. Das heterozyklische Phosphinat 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO, *Abbildung 2.1 links*) spielt in additiven und reaktiven Flammenschutzlösungen für Epoxidharze eine große Rolle [22, 24, 25]. Auch einige kommerzielle, reaktive Flammenschutzmittel für Polyesterfasern basieren auf DOPO [9, 26-28]. Mit dem DOPO-Derivat 10-(2,5-bis(2-hydroxyethoxy)phenyl)-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO-HQ-GE, *Abbildung 2.1 rechts*) als Diol-Monomer konnte eine Reihe von Polyestern mit vielversprechenden thermischen und Flammschutzeigenschaften synthetisiert werden [29].

2 Herangehensweise

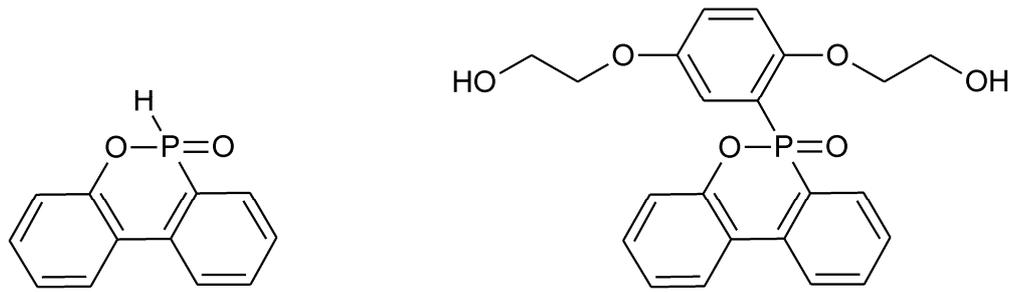


Abbildung 2.1 Chemische Struktur von links: DOPO, rechts: DOPO-HQ-GE

In Fortführung dieser Entwicklungen wurden neben DOPO zwei weitere Phosphorgruppen für diese Arbeit ausgewählt. Diese wurden von unseren Projektpartnern am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) synthetisiert und zu DOPO-HQ-GE-analogen Monomeren umgesetzt. Aus den Monomeren wurden durch unsere Projektpartner am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF) die in *Abbildung 2.2* gezeigten phosphorhaltigen Polyester hergestellt.

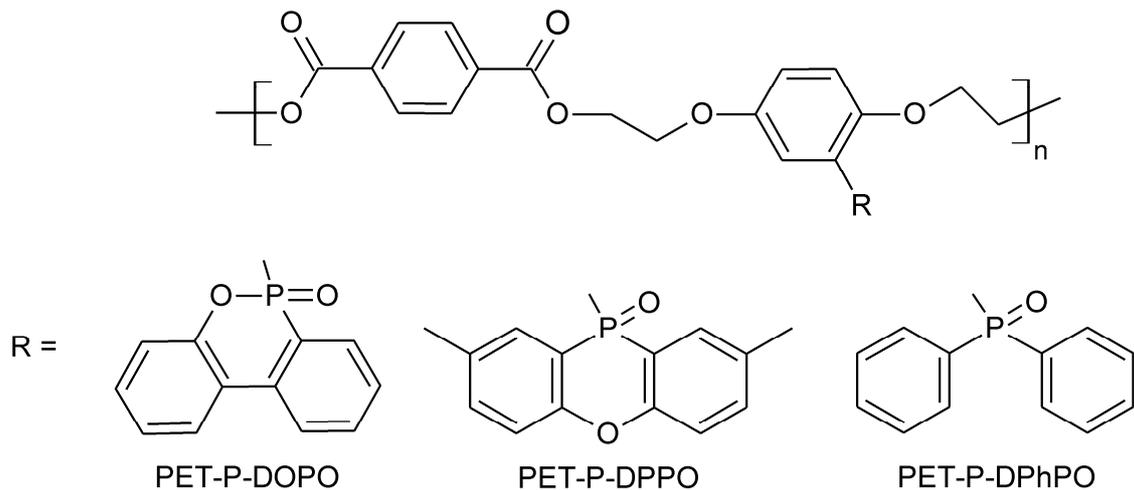


Abbildung 2.2 Chemische Struktur und Bezeichnung der phosphorhaltigen Polyester

Die Charakterisierung der phosphorhaltigen Polyester im Rahmen dieser Arbeit erfolgt auf der Basis zweier Konzepte. Einerseits werden die Polyester selbst als reaktiv flammgeschützte Polyestermaterialien betrachtet, weil die flammenschutzaktiven Phosphorgruppen chemisch an die Polymerkette gebunden sind. Andererseits werden sie als polymere Flammenschutzmittel für PBT gesehen, die im Gegensatz zu vielen niedermolekularen Additiven nicht zum Ausblühen neigen und die mechanischen Eigenschaften weniger stark beeinflussen sollen. Die gezielt variierte chemische Struktur der Phosphorgruppe ermöglicht es, Aussagen über den Einfluss der Struktur auf die Wirkungsweise und Wirksamkeit der Flammenschutzmittel abzuleiten. Als Vergleich für die neuen Flammenschutzmittel wurden zwei für PBT kommerziell erhältliche Flammenschutzadditive ausgewählt. Das ist zum einen Aluminiumdiethyl-

phosphinat (AlPi-Et) und zum anderen ein Gemisch aus 85 Gew.-% Aluminiumphosphinat und 15 Gew.-% Resorcin-bis(di-2,6-xylylphosphat) (AlPi-H+RXP) (Abbildung 2.3).

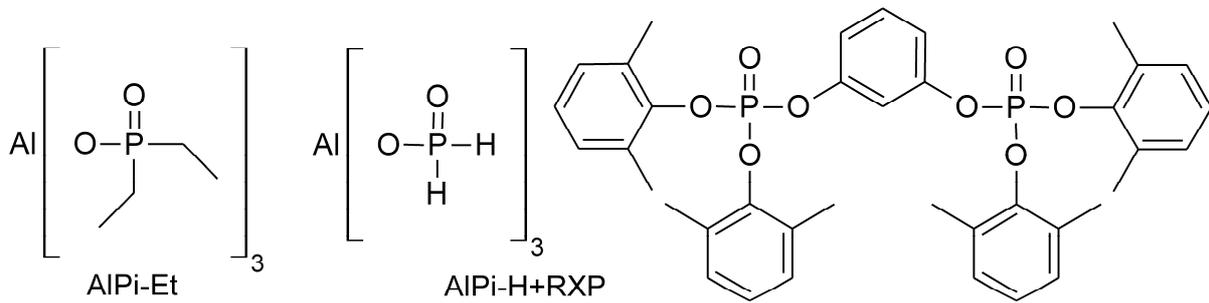


Abbildung 2.3 Strukturen und Bezeichnung der für PBT kommerziell erhältlichen Flamm-
schutzmittel

Phosphorbasierte Flammenschutzmittel können über verschiedene Mechanismen eine Flamm-
schutzwirkung erzielen [30]. Zum einen können sie ähnlich halogenhaltigen Flamm-
schutzmitteln in der Gasphase aktiv sein. Dabei fangen radikalische Phosphorspezies, die aus gas-
förmigen Zersetzungsprodukten des Flammenschutzmittels entstehen, Wasserstoff- und Hydro-
xylradikale aus der Verbrennungsreaktion in der Flamme ab. Die aktive Phosphorspezies ist
nach heutigen Erkenntnissen hauptsächlich das PO-Radikal [31]. Die Verbrennungsreaktion
in der Flamme ist eine Radikalkettenreaktion, in der Wasserstoff- und Hydroxylradikale als
aktive Spezies auftreten. In *Abbildung 2.4* sind die für ein Unterhalten der Verbrennung wich-
tigsten Reaktionen (a-c) gezeigt [11]. Die Reaktionen (a) und (b) sind Verzweigungsreaktion
in der Radikalkette. Reaktion (c) ist stark exotherm und liefert den Großteil der Energie, die
zum Unterhalten der Verbrennung nötig ist. Die wichtigsten Reaktionen für das Abfangen der
Wasserstoff- und Hydroxylradikale sind in *Abbildung 2.4* (d-h) gezeigt [31]. Das Abfangen
der H- und OH-Radikale verlangsamt die Verbrennung. Die Verbrennung läuft weniger voll-
ständig ab, d. h., dass die Verbrennungseffizienz verringert ist und weniger Wärme freige-
setzt wird. Dieser Gasphasenmechanismus wird Flammenvergiftung genannt.

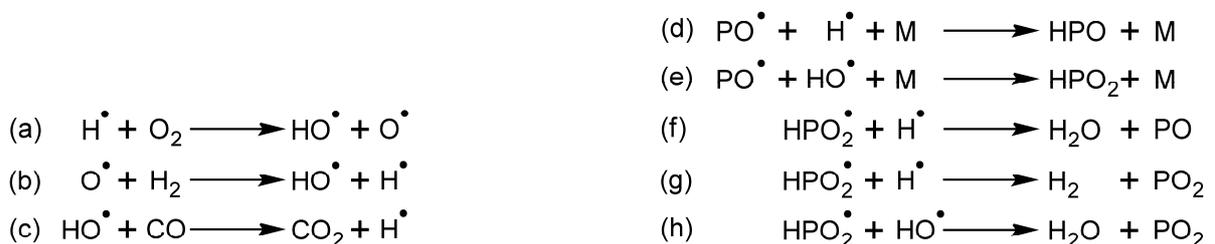


Abbildung 2.4 Wichtigste Reaktionen von H- und OH-Radikalen in der Flamme (a-c) und In-
hibitionsreaktionen durch PO-Radikale (d-h), M = dritter Reaktionspartner

In der kondensierten Phase können phosphorhaltige Flammenschutzmittel die Verkohlung för-
dern und die Menge an gebildetem Char erhöhen. Die Flammenschutzmittel oder ihre Abbau-

produkte reagieren mit teilweise abgebautem Polymer und vernetzen dieses [11, 30]. Da die Vernetzung ein wesentlicher Schritt bei der Char-Bildung ist, wird diese durch zunehmende Vernetzung gefördert [13]. Je mehr vom ursprünglichen Polymer im Char zurückgehalten wird, desto geringer ist die Brandlast des Materials. Der gebildete Char kann außerdem als Barriere für Wärme- und Massetransport von bzw. zur Flamme fungieren und so das unter ihm liegende Material schützen. Dies wird bei intumeszierenden Flammenschutzsystemen gezielt ausgenutzt [14-16]. Diese Systeme bilden einen aufgeschäumten Rückstand, der das darunterliegende Material besonders gut gegen die Wärme der Flamme isoliert.

Der Schlüssel zum Verständnis der Wirkungsweise eines Flammenschutzmittels und dem Einfluss seiner chemischen Struktur auf diese liegt in der genauen Kenntnis des Pyrolyse- und Brandverhaltens des flammgeschützten Materials.

2.2 Pyrolyse

Unter der Pyrolyse eines Polymers wird seine thermische Zersetzung unter Ausschluss von Sauerstoff verstanden. Brennt ein Polymer mit einer stabil über der Polymeroberfläche stehenden Flamme, findet die thermische Zersetzung des Polymers unter anaeroben Bedingungen statt [32, 33]. Das Pyrolyseverhalten eines Polymers, z. B. die Menge an gebildetem Char, hat deshalb direkt Einfluss auf das Brandverhalten. Die thermische Zersetzung kann nach verschiedenen Mechanismen ablaufen [34]. Das ist zum einen die Kettenspaltung an einer zufälliger Position in der Polymerhauptkette, zum anderen die Depolymerisation, also die Abspaltung von Monomeren von den Enden der Hauptkette. Weiterhin können Seitengruppen abgespalten werden und es kann zu Vernetzung kommen. Meist sind mehrere dieser Mechanismen an der thermischen Zersetzung eines Polymers beteiligt. Neben flüchtigen Zersetzungsprodukten entstehen auch nicht flüchtige Produkte, die zunächst in der kondensierten Phase bleiben und sich weiter zersetzen und/oder vernetzen und Char bilden. Polyester zersetzen sich hauptsächlich durch die Spaltung der Esterbindung an zufälliger Position in der Hauptkette.

Zur Charakterisierung des Pyrolyseverhaltens und der Zersetzungsmechanismen wird die Thermogravimetrie (TG) eingesetzt [34]. Dabei wird eine Polymerprobe aufgeheizt und der Massenverlust bei der thermischen Zersetzung in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. Zeit gemessen. Daraus können z. B. die Anfangstemperatur der Zersetzung und die Menge des Rückstands ermittelt werden. Zur TG gehört auch die differentielle Thermogravimetrie (DTG), also die Ableitung der Masse nach der Zeit. Daraus lassen sich u. a. die Massenverluste und die Temperaturen der einzelnen Zersetzungsstufen ermitteln.

Die online-Kopplung eines Fourier-Transformations-Infrarotspektrometers (FTIR) mit der Thermogravimetrie ermöglicht es, die gasförmigen Zersetzungsprodukte der einzelnen Zersetzungsstufen zu identifizieren [35].

Die Kopplung einer beheizbaren Linkam Hot Stage Zelle mit einem FTIR-Spektrometer erlaubt es, die Veränderungen in der kondensierten Phase während der thermischen Zersetzung zu verfolgen.

In Kombination liefern die drei Methoden – TG, TG-FTIR und Linkam-FTIR – wertvolle Informationen für die Aufklärung der Zersetzungsmechanismen und möglicher Wechselwirkungen zwischen Polymer und Flammschutzmittel.

2.3 Brandverhalten

Ein Brand in einem Raum lässt sich in mehrere Stufen, von der Entzündung über den Entstehungsbrand bis hin zum Vollbrand, einteilen (*Abbildung 2.5*) [36-38]. Nach der Zündung durch eine Zündquelle, wie z. B. eine Flamme oder eine Zigarette, wächst das Feuer langsam und produziert zunehmend Wärme. Die Temperatur im Raum bleibt zunächst weitgehend unbeeinflusst. Die heißen Brandgase steigen nach oben, mischen sich mit Luft und bilden eine heiße Gasschicht unter der Decke. Mit dem Anwachsen und der zunehmenden Temperatur dieser Gasschicht werden die Decke und die Wände, die in direktem Kontakt mit den heißen Gasen sind, durch Wärmeleitung aufgeheizt. Außerdem strahlt die heiße Gasschicht Wärme in den Raum und damit auf alle Gegenstände, die sich darin befinden. Infolgedessen erreicht der Brand eine Stufe, auf der sich alles brennbare Material im Raum entzündet. Das hat eine sehr schnelle Erhöhung der Wärmefreisetzungsrate und der Temperatur zur Folge. Dieser sogenannte Flashover markiert den Übergang vom Entstehungs- zum Vollbrand, bei dem das gesamte brennbare Material in den Brand einbezogen ist. Ohne ein Eingreifen klingt der Brand ab und verlischt, wenn der verfügbare Brennstoff verbraucht ist.

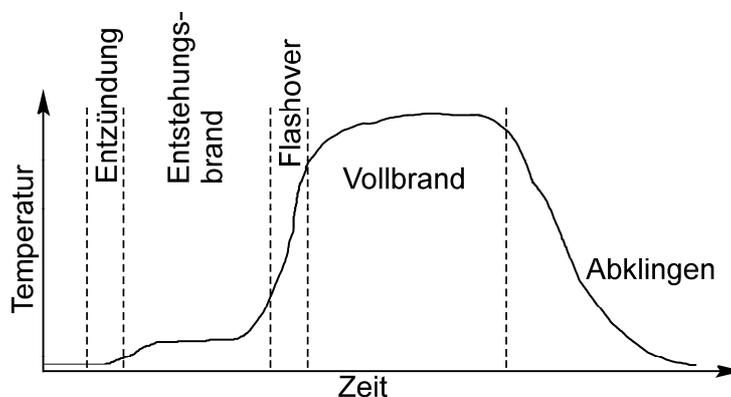


Abbildung 2.5 Stufen in der Entwicklung eines Brandes in einem Raum

2 Herangehensweise

Die einzelnen Brandstufen spielen sich auf verschiedenen Längenskalen ab und werden durch unterschiedliche Materialeigenschaften beeinflusst [39]. Die Entzündung läuft im Zentimeterbereich ab. Wichtig sind dafür vor allem die Entzündbarkeit des Materials und sein Selbstverlöschungsverhalten nach dem Entfernen der Zündquelle. Der Entstehungsbrand ist durch eine Längenskala von Dezimetern bis Metern und entstehende Bestrahlungsstärken von 20-60 kW m⁻² charakterisiert [39, 40]. In dieser Phase ist vor allem die Wärmefreisetzungsrates und Flammenausbreitung des brennenden Materials entscheidend für den Brandverlauf. Im Vollbrand entstehen Bestrahlungsstärken von über 50 kW m⁻² und die Längenskala vergrößert sich auf mehrere Meter. Auf dieser Stufe ist besonders die Brandlast des Materials entscheidend sowie der Feuerwiderstand bzw. die Feuerwiderstandsdauer, d. h. wie lange z. B. eine (Brandschutz-) Tür im Brandfall ihre Funktion erfüllt.

Die meisten Brandtests stellen ein Brandszenario bzw. eine Entwicklungsstufe eines Brandes nach und bewerten ein oder mehrere Brandrisiken eines bestimmten Probekörpers in diesem Brandszenario [39]. Dabei decken verschiedene Test unterschiedliche Längenskalen, vom Labormaßstab (Zentimeter bis Dezimeter) bis zum Bauteilmaßstab (bis zu mehreren Metern), ab. In der Materialentwicklung spielen Tests im Labormaßstab die Hauptrolle, da sie erheblich weniger Material erfordern und weniger Kosten verursachen als Tests im Bauteilmaßstab.

Die Entflammbarkeitstests UL 94 und Sauerstoffindex (LOI, engl. limiting oxygen index) bewerten ein Material bezüglich seiner Reaktion auf den Kontakt mit einer kleinen Flamme und seiner Fähigkeit zur Selbstverlöschung nach dem Entfernen der Flamme. Bei der Vertikalbrennprüfung nach UL 94 wird ein stabförmiger Prüfkörper an seinem unteren Ende für 10 s mit einer definierten Brennerflamme beflammt (*Abbildung 2.6 links*) [41]. Verlischt der Prüfkörper nach dem Entfernen der Flamme, wird eine zweite Beflammung durchgeführt. Nach jeder Beflammung wird die Nachbrennzeit und nach dem zweiten Verlöschen auch die Nachglühzeit gemessen. Zur Prüfung eines Materials wird der Test an fünf Prüfkörpern durchgeführt. Ein Material erhält als beste Klassifizierung V-0, wenn jeder Prüfling eine Nachbrennzeit von weniger als 10 s und der gesamte Satz eine Nachbrennzeit von weniger als 50 s aufweist. Außerdem muss die Summe aus der Nachbrennzeit nach der zweiten Beflammung und der Nachglühzeit für jeden Prüfkörper kleiner als 30 s sein, kein Prüfling darf bis zur Halterung brennen und die Watte darf nicht durch brennende Tropfen entzündet werden. Für eine V-1 Klassifizierung sind Nachbrennzeiten von bis zu 30 s pro Prüfkörper und bis zu 250 s für den gesamten Satz sowie eine Summe aus Nachbrenn- und Nachglühzeit der zweiten Beflammung von bis zu 60 s pro Prüfkörper zugelassen. Erfüllt ein Material die Anforderungen einer V-1 Klassifizierung aber die Watte wird durch brennende Tropfen entzündet, wird das Material als V-2 klassifiziert. Ein Material, das eine oder mehrere Anforderungen nicht erfüllt, erhält keine Klassifizierung der Vertikalbrennprüfung. Das Material kann

in der Horizontalbrennprüfung eine HB Klassifizierung erhalten, wenn für einen Satz von drei Prüfkörpern die Flammenfrontgeschwindigkeit nach 30 s seitlicher Beflammung bei einer Materialdicke von 3,0-13,0 mm weniger als 40 mm min^{-1} beträgt (*Abbildung 2.6 rechts*) [41].

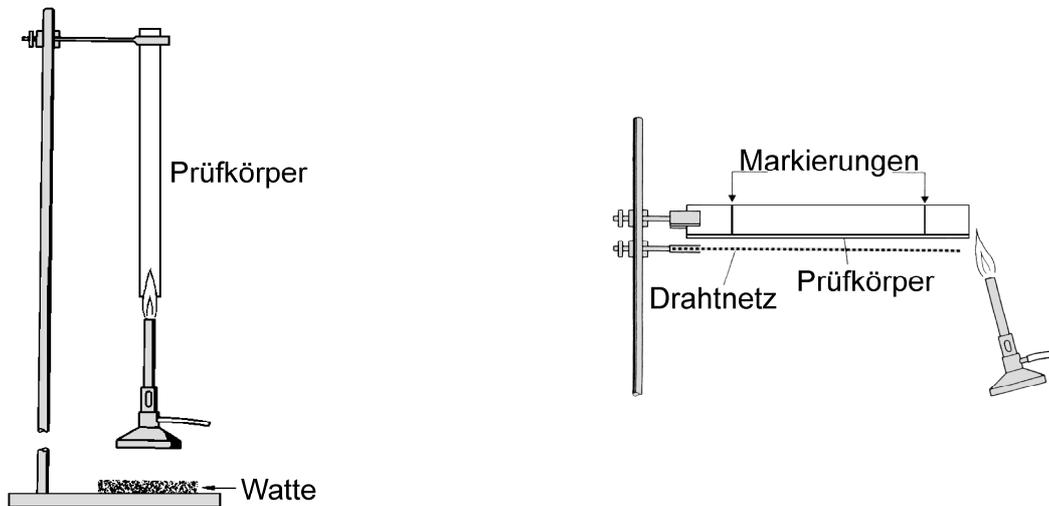


Abbildung 2.6 Schematischer Aufbau der UL 94 Entflammbarkeitstests, links: Vertikalbrennprüfung, rechts: Horizontalbrennprüfung

Für geschäumte Materialien existiert ein Entflammbarkeitstest nach ISO 9772, der der Horizontalbrennprüfung nach UL 94 ähnelt [42]. Der Prüfkörper liegt auf einem definierten Drahtnetz und wird an einer Seite für 60 s beflammt (*Abbildung 2.7*). Der Brenner wird dabei mit einem Aufsatz verwendet. Es werden Nachbrenn- und Nachglühzeit gemessen. Die beste Klassifizierung HF-1 erhält ein Material, wenn mindestens vier der fünf Prüfkörper eines Satzes innerhalb von 2 s nach dem Entfernen der Flamme verlöschen und maximal ein Prüfkörper des Satzes innerhalb von 10 s verlischt. Die Nachglühzeit jedes Prüfkörpers darf maximal 30 s betragen und die verbrannte Länge 60 mm nicht überschreiten. Die Watte unter dem Drahtnetz (in *Abbildung 2.7* nicht gezeigt) darf nicht durch brennende Tropfen entzündet werden. Erfüllt ein Material die Kriterien für HF-1 aber die Watte wird entzündet, erhält es die Klassifizierung HF-2. Erfüllt ein Material mehrere Kriterien für HF-1 bzw. HF-2 nicht, kann es noch die Klassifizierung HBF erhalten, wenn die Flammenfrontgeschwindigkeit weniger als 40 mm min^{-1} beträgt.

Beim LOI wird ein stabförmiger Prüfkörper senkrecht eingespannt und in einer Stickstoff/Sauerstoff-Atmosphäre mit einem bestimmten Sauerstoffgehalt von oben beflammt (*Abbildung 2.8*) [43]. Die Beflammung erfolgt bis sich der Prüfkörper entzündet, maximal jedoch für 30 s. Der LOI ist die Sauerstoffkonzentration, bei der der Prüfkörper unter den Testbedingungen gerade noch brennt. Brennen im Sinne des Tests liegt vor, wenn der Prüfkörper nach dem Entfernen der Zündflamme länger als 3 min brennt oder wenn die Flammen-

2 Herangehensweise

front 50 mm nach unten gewandert ist. Da der LOI eine Zahl anstelle einer Klassifizierung liefert, eignet er sich besonders für den Vergleich von Materialien.

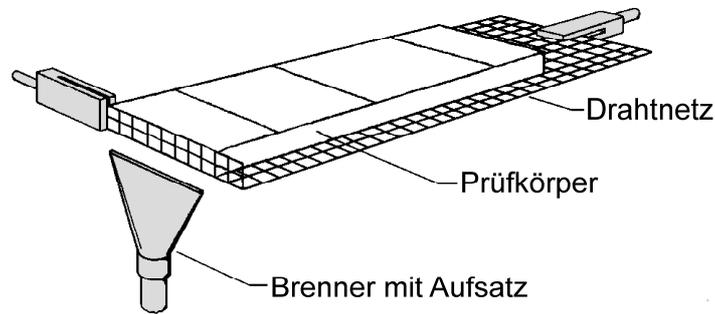


Abbildung 2.7 Schematischer Aufbau des Entflammbarkeitstests für Schäume (ISO 9772)

Es ist zu beachten, dass weder LOI noch UL 94 intrinsische Materialeigenschaften bestimmen sondern die Neigung des Materials zum Selbstverlöschen unter den spezifischen Testbedingungen [44]. Diese hängt von Parametern wie z. B. der Prüfkörperdicke ab. Beide Tests korrelieren kaum mit anderen Brandtests oder mit dem Materialverhalten in einem realen Feuer [45, 46]. Sie lassen im Normalfall auch keine Aussagen über die vorliegenden Flammenschutzmechanismen zu.

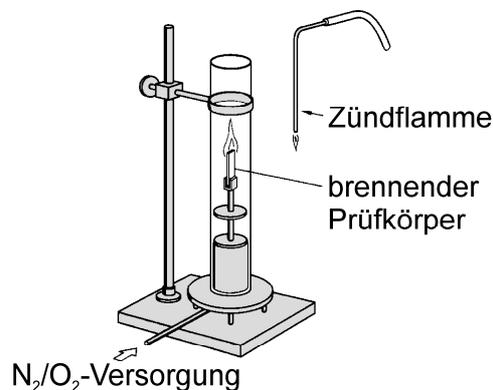


Abbildung 2.8 Schematischer Aufbau des Limiting Oxygen Index (LOI) Tests

Das Cone Calorimeter ist einer der am häufigsten genutzten Brandtests im Labormaßstab [44, 47-49]. Es ist international standardisiert in ISO 5660 [50-52]. Plattenförmige Prüfkörper mit einer Oberfläche von 10 cm × 10 cm und einer Dicke von bis zu 5 cm werden der Wärmestrahlung einer kegelstumpfförmigen Heizspirale ausgesetzt (Abbildung 2.9). Das Material heizt sich auf und beginnt sich zu zersetzen. Die Pyrolysegase werden durch einen Funkengeber gezündet, sobald sie über dem Prüfkörper ein zündfähiges Gemisch gebildet haben. Durch die Wahl der Bestrahlungsstärke lassen sich verschiedene Brandszenarien nachstellen. Eine Bestrahlungsstärke von 35 kW m⁻² oder 50 kW m⁻² entspricht z. B. den Bestrahlungsstärken, die bei Entstehungsbränden auftreten [40]. Folglich lässt sich das Brandverhal-

ten eines Materials in diesem Brandszenario untersuchen. Mit dem Cone Calorimeter werden zwei Stufen der Brandentstehung abgedeckt, die Entzündung und der Entstehungsbrand. Für die Entzündung wird die Zeit bis zur Entzündung (engl. time to ignition, t_{ig}) gemessen. Zur Charakterisierung des Brandverhaltens bei einem Entstehungsbrand werden die Wärmefreisetzungsrate (HRR, engl. heat release rate), Massenverlustrate, Rauch- und Kohlenstoffmonoxidfreisetzung aufgezeichnet. Die vom Material freigesetzte Wärme wird nach der Sauerstoffverbrauchsmethode ermittelt. Sie basiert darauf, dass unabhängig von der Art des Brennstoffs bei einer Verbrennung nahezu konstant 13,1 MJ Wärme pro Kilogramm an verbrauchtem Sauerstoff freigesetzt werden [53]. Der Verlauf der Wärmefreisetzungsrate spiegelt den Brandverlauf direkt wieder [39, 44]. Das Maximum der Wärmefreisetzungsrate ($pHRR$, engl. peak heat release rate) und daraus abgeleitete Indizes wie z. B. $pHRR/t_{ig}$ oder FIGRA (engl. fire growth rate, Flammenausbreitungsrate) korrelieren mit dem Risiko, dass das Material ein sich schnell ausbreitendes Feuer verursacht. Die insgesamt freigesetzte Wärmemenge (THR, engl. total heat released) entspricht der Brandlast und korreliert mit dem Risiko, dass das Material ein lange brennendes Feuer verursacht [44, 49]. Rauch und Kohlenstoffmonoxid (CO) sowie andere erstickende und/oder reizende Gase hindern betroffene Personen an der Flucht und gehören deshalb zu den Brandrisiken. Eine erhöhte Rauch- und CO-Freisetzung als Folge einer unvollständigen Verbrennung kann außerdem auf Flammenvergiftung als Flammschutzmechanismus hinweisen.

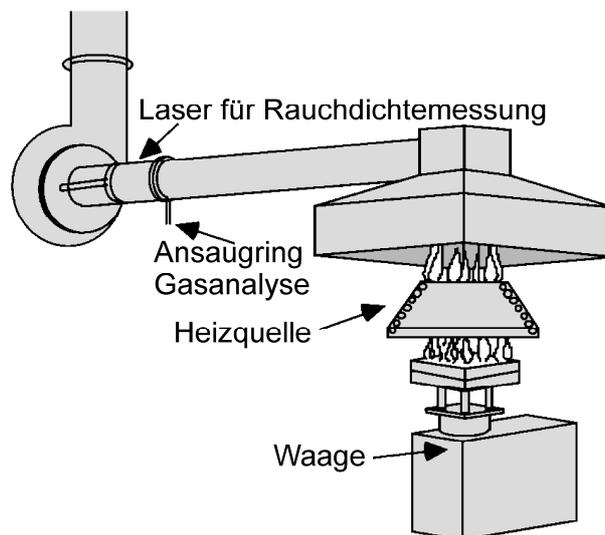


Abbildung 2.9 Schematischer Aufbau eines Cone Calorimeters

2.4 Materialstruktur und Brandverhalten

Polymere werden nicht nur als kompakte Materialien eingesetzt, sondern auch faserverstärkt und in Form von Schäumen. Die Materialstruktur hat Einfluss auf das Brandverhalten und muss bei der Wahl eines geeigneten Flammenschutzmittels berücksichtigt werden.

In faserverstärkten Materialien ist ein Teil des brennbaren Polymers durch Fasern, z. B. Glas- oder Kohlefasern, ersetzt. Die Fasern sind unter normalen Brandbedingungen nicht brennbar, so dass die Brandlast des Materials um den Anteil der Fasern reduziert wird. Infolgedessen sollten faserverstärkte Materialien ein geringeres Brandrisiko als kompakte Materialien besitzen. Die Fasern haben jedoch auch Effekte, die für das Brandverhalten negativ sind. Es wurde von einem Fall berichtet, in dem Kohlefasern die Rückstandbildung in flammgeschützten Epoxidharzen unterdrückten [54]. Die häufig in PBT eingesetzten Glasfasern verringern den LOI und die Zeit bis zur Entzündung im Cone Calorimeter des PBT [17, 18]. Grund hierfür ist zum einen, dass die Glasfasern Schmelzfluss und Abtropfen unterdrücken, so dass ein Entfernen von heißem Material aus der Pyrolysezone auf diesem Weg verhindert wird. Zum anderen können Glasfasern ab einer Länge von ca. 5 mm als "Docht" wirken und so ein stabiles Brennen bei niedrigeren Sauerstoffkonzentrationen im LOI als ohne "Docht" ermöglichen [55]. Als weiterer Grund wird diskutiert, dass die Glasfasern die Wärmeleitung in das Material verbessern [18, 56]. Dann würde jedoch Wärme aus der Pyrolysezone bzw. von der Materialoberfläche abgeleitet und so das Brennen bzw. die Entzündung verlangsamt. Das widerspricht aber der verringerten Zeit bis zur Entzündung von glasfaserverstärktem PBT im Cone Calorimeter. Diese lässt sich stattdessen mit einer verringerten Wärmeleitung durch unterdrückte Konvektion erklären. Der Wärmestrahlung ausgesetztes PBT schmilzt von der Oberfläche her. In der Schmelze wird die Wärme durch Konvektion gleichmäßig verteilt. Glasfasern unterdrücken den Schmelzfluss und damit auch die Konvektion in der Schmelze. Die Wärme wird nicht mehr in der Schmelze verteilt, sondern bleibt hauptsächlich an der Oberfläche. Die Oberfläche erwärmt und entzündet sich schneller. Nach der Entzündung sammelt sich in kurzer Zeit eine Schicht aus Glasfasern an der Oberfläche, die als Schutzschicht für das darunterliegende Material wirkt. Dadurch wird die pHRR im Vergleich zu kompaktem PBT stark reduziert. Die Verstärkung mit Glasfasern führt also in Abhängigkeit vom Brandszenario zu negativen aber auch positiven Veränderungen im Brandverhalten des verstärkten Materials gegenüber dem des kompakten Materials.

Schäume haben eine sehr viel geringere Dichte als kompakte Materialien. Bei gleichem Volumen ist die Brandlast von Schäumen dadurch geringer als von kompaktem Material. Schäume besitzen dennoch ein sehr hohes Brandrisiko, weil sie, verglichen mit kompakten Materialien, sehr leicht zu entzünden sind und eine sehr hohe Flammenausbreitung zeigen.

Dieses Phänomen wird im Folgenden am Beispiel des Cone Calorimeter Brandszenarios näher diskutiert.

Damit sich ein Material entzünden kann, muss es eine ausreichende Menge gasförmiger Zersetzungsprodukte freisetzen um ein entflammbares Gemisch zu bilden. Dafür ist eine kritische Massenverlustrate nötig. Beim Cone Calorimeter wird diese erreicht, wenn die Materialoberfläche die Zündtemperatur erreicht [39]. Bezogen auf das Cone Calorimeter ist die Zündtemperatur eine intrinsische Materialeigenschaft, die nicht von der Bestrahlungsstärke abhängt. Die Zeit bis zur Entzündung (t_{ig}) ist dann die Zeit, die die Materialoberfläche benötigt, um die Zündtemperatur zu erreichen. Für thermisch dicke Materialien ist dies [39]:

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

wobei κ die Wärmeleitfähigkeit, ρ die Dichte, c die Wärmekapazität, T_{ig} die Zündtemperatur, T_0 die Anfangstemperatur, \dot{q}_{ext} die eingestellte Bestrahlungsstärke und CHF die kritische Bestrahlungsstärke zur Zündung ist. Das Produkt $\kappa \rho c$ ist die thermische Trägheit des Materials und beschreibt die Geschwindigkeit, mit der das Material bzw. seine Oberfläche auf einfallende Wärme reagiert. Schäume haben aufgrund ihrer geringen Dichte und Wärmeleitfähigkeit eine sehr geringe thermische Trägheit und folglich eine sehr kurze Zeit bis zur Entzündung [19]. Eine Betrachtung, die einem anderen Ansatz folgt, unterstützt dieses Ergebnis. Für thermisch dünne Materialien gilt [39]:

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

Die Zeit bis zur Entzündung hängt in diesem Fall von der Dicke l ab. Betrachtet man die Zellwände des Schaums, also dessen eigentlichen Polymeranteil, sind diese verglichen mit kompaktem Material sehr viel dünner und die Zeit bis zur Zündung entsprechend viel kürzer.

Nach der Entzündung nimmt das Material Wärme von der externen Strahlungsquelle und von der Flamme auf. Ein Teil dieser Wärme wird von dem heißen Material in die Umgebung abgestrahlt. Ein weiterer Teil wird durch Wärmeleitung in tiefere Materialschichten abgeleitet. Die restliche Wärme steht für die Unterhaltung der Pyrolyse und der Verbrennung zur Verfügung. Bei Schäumen ist der Wärmeverlust durch Ableitung in tiefere Materialschichten aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit viel geringer als bei kompakten Materialien. Dadurch steht bei Schäumen mehr Wärme zur Unterhaltung und Verstärkung der Pyrolyse und Verbrennung zur Verfügung. Das Feuer kann schneller wachsen und sich schneller ausbreiten als bei kompakten Materialien.

Teilkristalline Thermoplaste wie PBT lassen sich schwieriger verschäumen als amorphe Thermoplaste. Im Gegensatz zu amorphen Thermoplasten muss die Verarbeitung nicht im Bereich der Glasübergangstemperatur, sondern im Bereich der Schmelztemperatur erfolgen. Daraus ergeben sich relativ hohe Verarbeitungstemperaturen, bei PBT im Bereich von

2 Herangehensweise

250 °C. Außerdem ist das Verarbeitungsfenster deutlich kleiner als bei amorphen Thermoplasten, da bei teilkristallinen Thermoplasten bereits kleine Änderungen der Temperatur der Schmelze die Viskosität stark ändern [57]. Die Temperatur der Schmelze muss sehr genau eingestellt werden, um ein ausreichendes Stabilisieren der Schaumzellen bei möglichst guter Expansion zu erreichen. Bislang existieren wenig Arbeiten, die sich mit dem Verschäumen von PBT beschäftigen. Es gibt einige Untersuchungen zum Einfluss der Material- und Prozesseigenschaften beim Extrusionschäumen von PBT auf das Schäumungsverhalten und die Eigenschaften der erhaltenen Schäume [58, 59]. Von einem eher ausgefallenen Batch-Verfahren zum Verschäumen von PBT wurde ebenfalls berichtet [60]. Der Schaumspritzguss von PBT ist möglich und wird gelegentlich benutzt [61-63]. Ein fundiertes Verständnis des Einflusses der Prozessparameter auf die Schaumstruktur und -eigenschaften fehlt jedoch bislang.

Die in dieser Arbeit untersuchten PBT-Schäume sind Integralschäume, die von den Projektpartnern an der Universität Bayreuth durch Schaumspritzgießen hergestellt wurden. Das Verfahren ähnelt dem Spritzgießen von kompakten Materialien. Der Polymerschmelze wird in der Spritzgussmaschine allerdings überkritischer Stickstoff zugesetzt. Die Spritzgussform wird anfangs auf eine Dicke eingestellt, die kleiner ist als die gewünschte Dicke des fertigen Schäume (*Abbildung 2.10*). Nach dem Einspritzen wird kurz gewartet. Während dieser Zeit beginnt die Schmelze zu erkalten und es bilden sich kompakte Schichten an den Flächen der Form. Nach der Wartezeit fährt die Form auf bis die für den fertigen Schaum gewünschte Dicke erreicht ist. Dabei gas der Stickstoff aus und schäumt den noch flüssigen Kern auf. Der fertige Integralschaum zeichnet sich durch kompakte Deckschichten und einen geschäumten Kern aus.

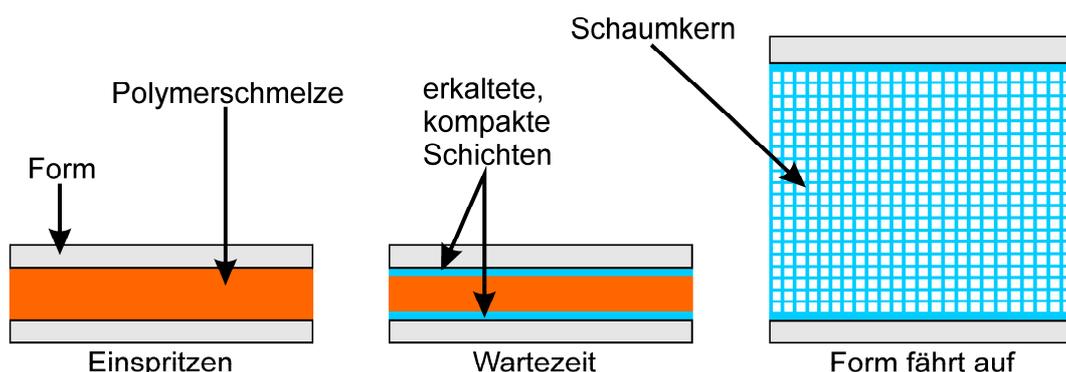


Abbildung 2.10 Schematischer Ablauf des Schaumspritzgießens

Glasfaserverstärkte PBT-Materialien und Integralschäume werden neben den kompakten Materialien untersucht, um den Einfluss der Materialstruktur auf das Brandverhalten zu ergründen. Die abgeleiteten Erkenntnisse ermöglichen eine gezielte Berücksichtigung der spe-

ziellen Flammshutzanforderungen der verstärkten und geschäumten PBT-Materialien bei der Auswahl eines geeigneten Flammshutzmittels.

3 Kompakte Polyestermaterialien

3.1 Niedermolekulare phosphorhaltige Flammschutzmittel in Polybutylenterephthalat

PBT wurde mit den kommerziell erhältlichen Flammschutzmitteln AlPi-Et und AlPi-H+RXP ausgestattet. Obwohl diese Flammschutzmittel für PBT und andere Kunststoffe eingesetzt werden, ist ihre Wirkungsweise noch nicht vollständig verstanden. Bisherige Arbeiten zu AlPi-Et in PBT und anderen Materialien beschäftigen sich zum Teil mit den Zersetzungs- und Flammschutzmechanismen, oft steht aber auch die Suche nach Synergisten im Mittelpunkt [64-72]. Über AlPi-H existieren weniger Arbeiten als über AlPi-Et, die sich hauptsächlich mit der erreichbaren Flammschutzwirkung beschäftigen [73-77]. Ein Vergleich beider Flammschutzmittel in PBT fehlt bislang ganz. Ein vollständiges Bild der Wirkungsweise beider Flammschutzmittel, das von der Zersetzung über Wechselwirkungen mit dem Polymer und den aktiven Flammschutzmechanismen bis zur Abhängigkeit der Eigenschaften von der chemischen Struktur reicht, existiert bisher nicht.

Um diese Lücke zu füllen und einen Vergleich für die neuen polymeren Flammschutzmittel zu schaffen, wurden AlPi-Et und AlPi-H+RXP in PBT eingehend und vollständig untersucht und direkt miteinander verglichen. Dafür wurde einerseits die laut Herstellerangabe für eine UL 94 V-0 Klassifizierung nötige Menge von 20 Gew.-% AlPi-Et bzw. AlPi-H+RXP eingesetzt. Diese Materialien sind mit PBT/AlPi-Et20 und PBT/AlPi-H+RXP20 bezeichnet. Andererseits wurden die Materialien PBT/AlPi-Et6,3 und PBT/AlPi-H+RXP4,2 mit einem Phosphorgehalt von 1,5 Gew.-% hergestellt, um die Flammschutzmittel nicht nur auf der Basis der eingesetzten Menge, sondern auch auf der Basis des Phosphorgehalts zu vergleichen.

3.1.1 Pyrolyse

Die thermische Zersetzung von PBT ist ein einstufiger Prozess (*Abbildung 3.1*). PBT bildet bei seiner Zersetzung nur wenig Rückstand (*Tabelle 3.1*). Die Zugabe von AlPi-Et verschob den Beginn der Zersetzung leicht zu niedrigeren Temperaturen. Die Temperatur der maximalen Massenverlustrate blieb unbeeinflusst. Die Zugabe von 20 Gew.-% AlPi-Et (PBT/AlPi-Et20) bewirkte eine Erhöhung des Rückstands auf 12,6 Gew.-%. Die AlPi-Et enthaltenden Materialien zeigten eine zweite, kleine Zersetzungsstufe nach der Hauptzersetzungsstufe. Die Zugabe von AlPi-H+RXP zu PBT verringerte die Temperatur, bei der die Zersetzung begann, stärker als das mit AlPi-Et der Fall war. PBT/AlPi-H+RXP4,2 zeigte die maximale Massenverlustrate bei derselben Temperatur wie PBT. Eine kleine, zweite Zersetzungsstufen vor der Hauptzersetzung war angedeutet aber nicht signifikant. Diese zweite,

3 Kompakte Polyestermaterialien

kleine Zersetzungsstufe war bei PBT/AIPi-H+RXP20 deutlich ausgeprägt. Außerdem war die Temperatur der maximalen Massenverlustrate der Hauptzersetzungsstufe niedriger als bei PBT. PBT/AIPi-H+RXP20 bildete 18,8 Gew.-% Rückstand und damit mehr Rückstand als PBT/AIPi-Et20.

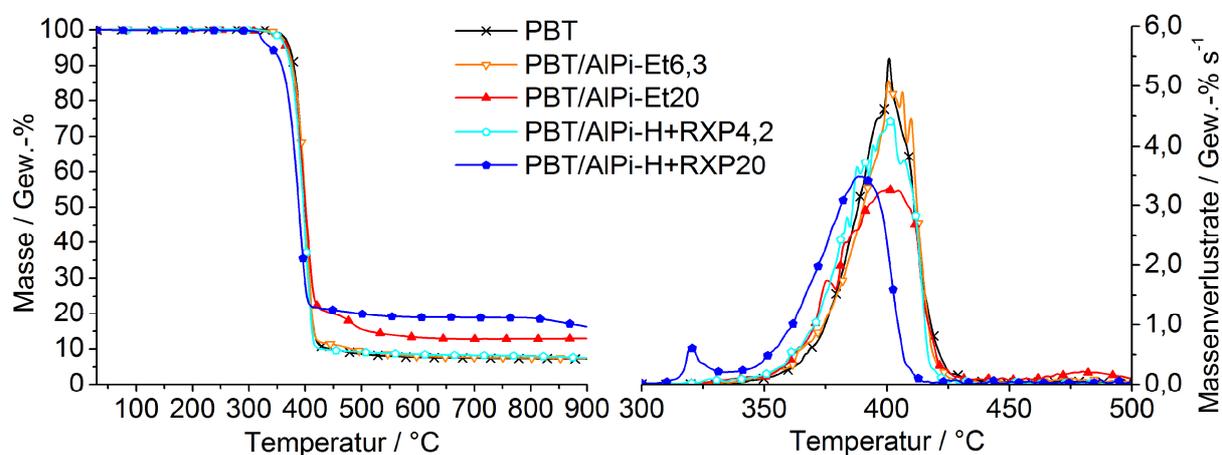


Abbildung 3.1 Thermogramme von PBT mit AIPi-Et und AIPi-H+RXP

Tabelle 3.1 Parameter der thermischen Zersetzung von PBT mit AIPi-Et und AIPi-H+RXP, mit $T_{2\%}$ Beginn der Zersetzung (Temperatur bei 2 Gew.-% Massenverlust) und T_{max} Temperatur beim Maximum der Massenverlustrate, Unsicherheiten: $\pm 2\text{ °C}$ und $\pm 1,0\text{ Gew.-%}$

PBT/	–	AIPi-Et6,3	AIPi-Et20	AIPi-H+RXP4,2	AIPi-H+RXP20
$T_{2\%} / \text{°C}$	361	357	353	353	323
T_{max} vorgelagerte Stufe / °C	–	–	–	#	322
Massenverlust vorgelagerte Stufe / Gew.-%	–	–	–	#	4,5
T_{max} 1. Stufe / °C	399	401	402	401	392
Massenverlust 1. Stufe / Gew.-%	92,4	88,7	79,6	91,8	76,3
T_{max} 2. Stufe / °C	–	473	483	–	–
Massenverlust 2. Stufe / Gew.-%	–	3,7	7,5	–	–
Rückstand bei 800 °C / Gew.-%	7,5	7,0	12,6	7,7	18,8

Eine der Hauptzersetzungsstufe vorgelagerte Zersetzungsstufe war angedeutet, aber nicht signifikant und wurde deshalb nicht angegeben.

3.1 Niedermolekulare phosphorhaltige Flammschutzmittel in Polybutylenterephthalat

Aus den Massenverlustkurven von reinem PBT und reinem Flammschutzmittel lässt sich für das flammgeschützte Material eine Massenverlustkurve berechnen. Ergeben sich für ein Material Unterschiede zwischen der berechneten und der gemessenen Massenverlustkurve, ist dies auf Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten während der thermischen Zersetzung zurückzuführen.

Die Temperatur am Beginn der Zersetzung von PBT/AlPi-Et20 lag im Experiment $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter der berechneten Temperatur (siehe Anhang Abbildung 10.2). Die Temperaturen der maximalen Massenverlustrate beider Zersetzungsstufen unterschieden sich nicht von den berechneten. Der Massenverlust während der zweiten Zersetzungsstufe war im Experiment geringer und der Rückstand um 4 Gew.-% höher als die berechneten Werte. Es gibt demnach Wechselwirkungen zwischen AlPi-Et und PBT, die einerseits den Beginn der Zersetzung fördern, andererseits den Massenverlust verringern und so den Rückstand erhöhen. Eine Besonderheit von AlPi-Et ist, dass es sich nicht nur thermisch zersetzt, sondern z. T. auch verdampft [64]. Das Verdampfen und die thermische Zersetzung von AlPi-Et sind konkurrierende Prozesse und hängen u. a. von der Einwaage und der Heizrate beim TG-Experiment ab. Die Wechselwirkungen, die den Rückstand erhöhen, verändern damit wahrscheinlich auch das Verhältnis zwischen Verdampfen und thermischer Zersetzung des AlPi-Et. Bei AlPi-H+RXP existiert diese Besonderheit nicht. Der Vergleich zwischen berechneter und gemessener Massenverlustkurve offenbart, dass der Rückstand von PBT/AlPi-H+RXP20 im Experiment dem berechneten Rückstand entspricht (siehe Anhang Abbildung 10.3). Die Temperatur am Beginn der Zersetzung war um $8\text{ }^{\circ}\text{C}$ niedriger und die Temperatur der maximalen Massenverlustrate bei beiden Zersetzungsstufen um $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ niedriger als die berechneten Werte. Es gibt demnach Wechselwirkungen zwischen AlPi-H+RXP und PBT, die die Zersetzung von PBT/AlPi-H+RXP fördern. Es gibt dagegen keine Wechselwirkungen, die die Rückstandsbildung erhöhen.

Die gasförmigen Zersetzungsprodukte wurden durch den Vergleich der gemessenen TG-FTIR-Spektren mit Referenzspektren oder durch die Zuordnung der für bestimmte funktionelle Gruppen charakteristischen Absorptionsbanden identifiziert.

Die Hauptzersetzungsstufe von PBT/AlPi-Et20 war durch die Freisetzung von Butadien ($3107, 3084, 1829, 1810, 1606, 1582, 1020$ und 909 cm^{-1}), Tetrahydrofuran (THF, 2980 und 1075 cm^{-1}), Benzoesäure ($3585, 1761, 1181$ und 1075 cm^{-1}), Butylbenzoat ($2968, 1743, 1265$ und 1102 cm^{-1}), CO (2186 und 2108 cm^{-1}) und CO₂ (Kohlenstoffdioxid, $2359, 2310$ und 669 cm^{-1}) charakterisiert (Abbildung 3.2 a). Dies sind die typischen gasförmigen Zersetzungsprodukte von PBT [78]. Außerdem wurde Diethylphosphinsäure freigesetzt ($3648, 854, 770\text{ cm}^{-1}$). Der Vergleich mit einem ATR-IR-Spektrum von AlPi-Et bewies, dass ein Teil des AlPi-Et verdampfte ($1457, 1410, 1135$ und 770 cm^{-1}) (siehe Anhang Abbildung 10.4). Während der zweiten Zersetzungsstufe von PBT/AlPi-Et20 wurde Butylbenzoat ($2969, 1743,$

3 Kompakte Polyestermaterialien

1265 und 1102 cm^{-1}), Benzoesäure (3585 , 1761 und 1061 cm^{-1}), Ethen (950 cm^{-1}), CO (2186 und 2108 cm^{-1}), CO_2 (2359 , 2310 und 669 cm^{-1}) und Diethylphosphinsäure (3648 , 854 , 770 cm^{-1}) freigesetzt (Abbildung 3.2 b). Ein Teil des AIPi-Et (2885 , 1457 , 1410 , 1137 , 1061 und 770 cm^{-1}) verdampfte weiterhin.

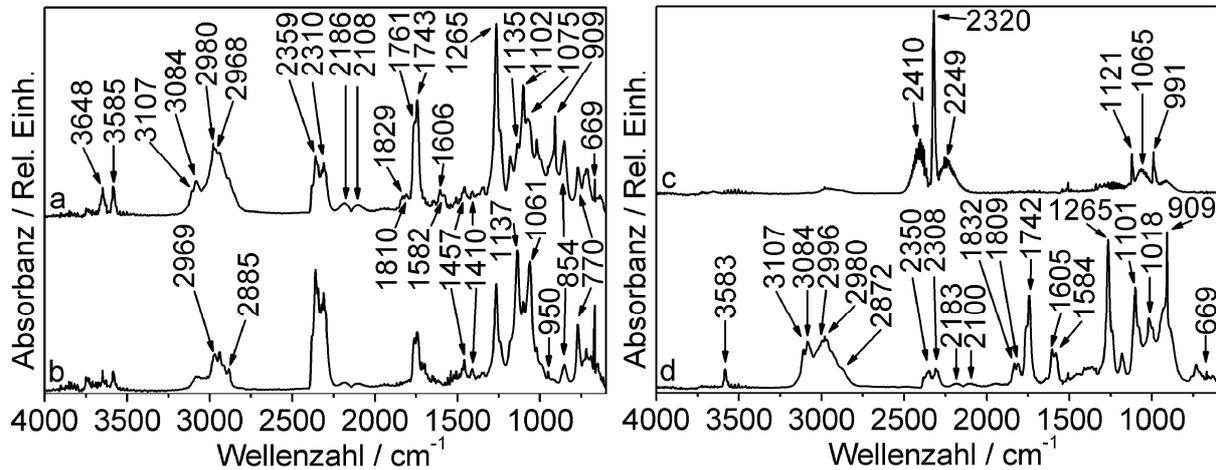


Abbildung 3.2 TG-FTIR-Spektren von PBT/AIPi-Et20 und PBT/AIPi-H+RXP20 (links PBT/AIPi-Et20 bei a: 37,9 min/408 °C, b: 44,5 min/474 °C, rechts PBT/AIPi-H+RXP20 bei c: 30 min/329 °C, d: 36,5 min/394 °C)

PBT/AIPi-H+RXP20 setzte während einer der Hauptzersetzungsstufen vorgelagerte Zersetzungsstufe Phosphin (2410 , 2320 , 2249 , 1121 , 1065 , 991 cm^{-1}) frei (Abbildung 3.2 c). Das AIPi-H bzw. daraus entstehende Phosphinsäure disproportioniert bei erhöhter Temperatur in Phosphin und Phosphonsäure. Phosphonsäure disproportioniert weiter zu Phosphin und Phosphorsäure (Abbildung 3.3) [79-81]. Die Hauptzersetzungsstufe war durch die Zersetzung des PBT-Anteils in PBT/AIPi-H+RXP20 charakterisiert. Butadien (3107 , 3084 , 2996 , 1832 , 1809 , 1605 , 1584 , 1018 und 909 cm^{-1}), Benzoesäure (3583 , 1761 , 1182 und 1083 cm^{-1}), Butylbenzoat (2968 , 1742 , 1265 , 1101 cm^{-1}), THF (2980 , 2872 und 1083 cm^{-1}), CO (2183 und 2100 cm^{-1}) und CO_2 (2350 , 2308 und 669 cm^{-1}) wurden als gasförmige Zersetzungsprodukte freigesetzt (Abbildung 3.2 d).

Mit der Freisetzung gasförmiger Phosphorverbindungen zeigen sowohl AIPi-Et als auch AIPi-H+RXP das Potential über Flammenvergiftung in der Gasphase wirksam zu sein.

3.1 Niedermolekulare phosphorhaltige Flammenschutzmittel in Polybutylenterephthalat

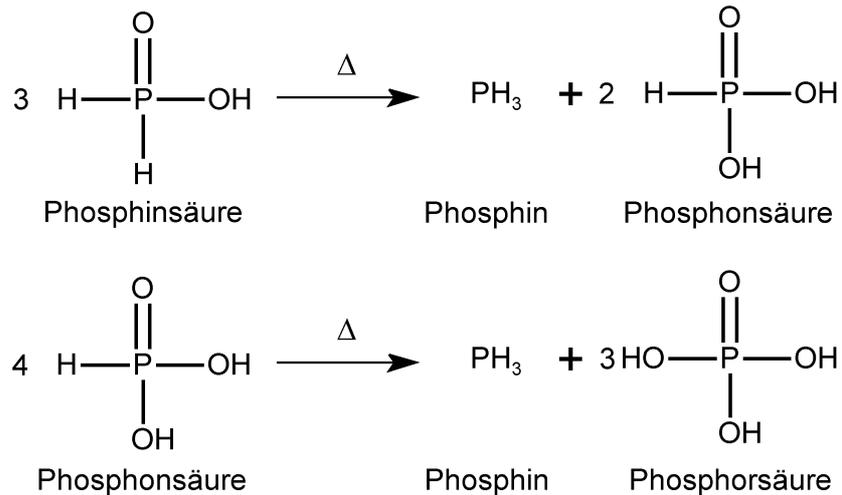


Abbildung 3.3 Disproportionierungsreaktion von Phosphinsäure

Das Spektrum der kondensierten Phase von PBT/AlPi-Et20 zeigt Absorptionsbanden von PBT bei 2961 cm^{-1} (aliphatische CH_2), 1713 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1270 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$ Ester), 1105 cm^{-1} ($\text{O}-\text{CH}_2$) und 730 cm^{-1} (aromatische CH). Die Banden von AlPi-Et bei 2880 cm^{-1} (aliphatische CH_2), 1144 und 1066 cm^{-1} (beide PO_2^-) sind in PBT/AlPi-Et20 stark von den PBT-Banden überlagert (Abbildung 3.4) [82-84]. Die Absorptionsbanden der aliphatischen CH_2 -Gruppen ($3000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$) in PBT/AlPi-Et20 nahmen mit fortschreitender Zersetzung ab. Das entspricht der Freisetzung von Butadien, Diethylphosphinsäure und dem Verdampfen von AlPi-Et. Die Carbonylbande von PBT (1713 cm^{-1}) nahm entsprechend der Freisetzung von Benzoesäure und Butylbenzoat ab. Die Carbonylbande verbreiterte sich und während der Teil bei 1713 cm^{-1} abnahm, entstand eine weitere Bande bei 1682 bzw. 1666 cm^{-1} , die sich zunehmend verbreiterte (Abbildung 3.4 c-f). Schließlich nahm der Teil bei 1666 cm^{-1} ab und eine Bande bei 1560 cm^{-1} entstand (Abbildung 3.4 f-h). Die Absorptionsbande bei 1560 cm^{-1} ist polyaromatischen Strukturen wie sie im Char und bei dessen Bildung vorkommen zuzuordnen [85]. Die Banden um 1666 cm^{-1} , die zwischenzeitlich entstanden, stammen von nicht-aromatischen $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen [82, 83]. Diese können im Verlauf der Char-Bildung entstehen. Die Abnahme der Bande um 1666 cm^{-1} bei gleichzeitigem Ansteigen der Bande bei 1560 cm^{-1} entspricht dann dem Einbau dieser $\text{C}=\text{C}$ -Gruppen in die polyaromatische Char-Struktur. Eine Bande bei 1690 cm^{-1} , die am Ende der Zersetzung detektiert wurde, wurde Terephthalsäure zugeordnet. Terephthalsäure ist ein Zersetzungsprodukt von PBT und kondensierte auf dem Fenster der Linkam Zelle. Die Absorptionsbanden der Estergruppe (1270 und 1105 cm^{-1}) nahmen entsprechend der Spaltung der Esterbindung und der Freisetzung von Butylbenzoat ab. Die Bande bei 1270 cm^{-1} verbreiterte sich während der Zersetzung und ihr Schwerpunkt verschob sich zu höheren Wellenzahlen. Am Ende der Zersetzung wurden zwei Banden bei 1370 und 1277 cm^{-1} detektiert (Abbildung 3.4 g, h). Diese sind an-

3 Kompakte Polyestermaterialien

organischen Phosphaten zuzuordnen (P=O, symmetrisch und antisymmetrisch) [86]. Ein Teil des Phosphors verblieb demnach im Rückstand.

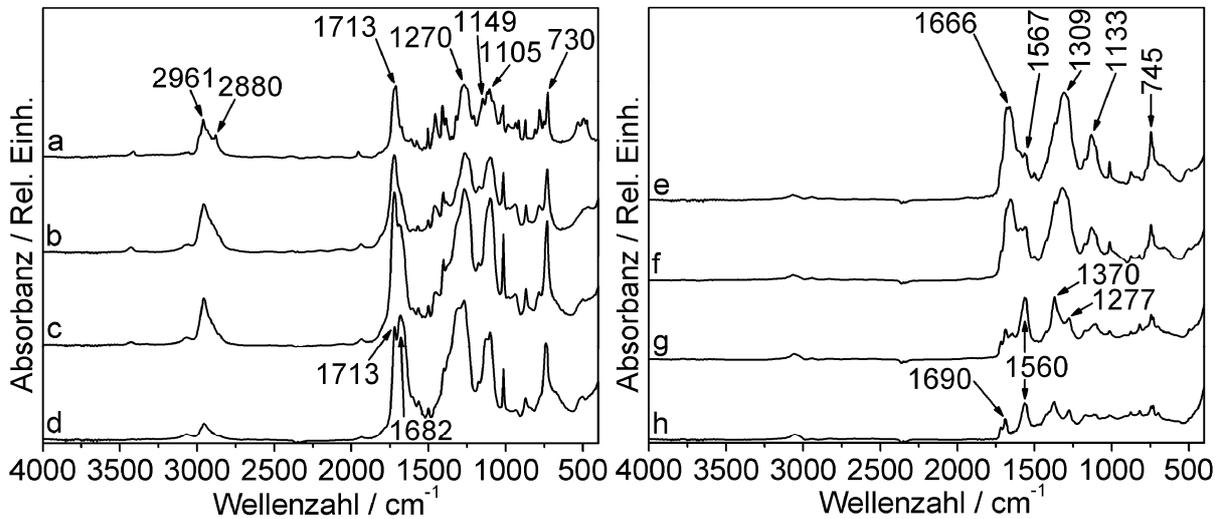


Abbildung 3.4 FTIR-Spektren der kondensierten Phase von PBT/AlPi-Et20 bei a: 0 min/30 °C, b: 35 min/379 °C, c: 40 min/429 °C, d: 42 min/447 °C, e: 45 min/478 °C, f: 50 min/528 °C, g: 55 min/578 °C und h: 60 min/600 °C

Das FTIR-Spektrum der kondensierten Phase von PBT/AlPi-H+RXP20 zeigt neben den Banden von PBT die Absorption der P-H-Bindungen von AlPi-H bei 2408 und 2385 cm^{-1} (Streckschwingung) sowie 827 cm^{-1} (Deformationsschwingung) (Abbildung 3.5 a). Zwei weitere Banden von AlPi-H bei 1165 und 1071 cm^{-1} (PO_2^-) überlappen stark mit der Absorption der O-CH₂-Gruppe von PBT bei 1103 cm^{-1} . Während der Zersetzung nahmen zuerst die Banden der P-H-Bindungen (2408, 2385 und 827 cm^{-1}) von AlPi-H ab bis sie nahezu verschwunden waren (Abbildung 3.5 a-d). Dies entspricht der Zersetzung von AlPi-H unter der Bildung von Phosphin und Phosphorsäure. Dabei verringerte sich auch die Intensität der breiten Bande bei 1190 cm^{-1} , da der Anteil von AlPi-H (1165 cm^{-1} , PO_2^-) an dieser Bande verschwand. Bei der anschließenden Zersetzung von PBT nahmen die dazugehörigen Banden bei 2963 cm^{-1} (aliphatische CH₂), 1714 cm^{-1} (C=O), 1269 cm^{-1} (C-O Ester), 1103 cm^{-1} (O-CH₂) und 730 cm^{-1} (aromatische CH) entsprechend ab. Terephthalsäure wurde gebildet und kondensierte auf dem Fenster der Linkam Zelle (C=O, 1690 cm^{-1}). Eine breite Absorptionsbande bei 1094 cm^{-1} nahm deutlich weniger ab als die Banden von PBT und wurde anorganischen Phosphorverbindungen zugeordnet (Abbildung 3.5 e-h). Diese Absorptionsbande dominiert auch das FTIR-Spektrum der kondensierten Phase von PBT/AlPi-H+RXP20 bei 600 °C (Abbildung 3.6 a). Daneben zeigt das Spektrum Banden der auf dem Fenster der Linkam Zelle kondensierten Terephthalsäure (1692, 1575, 1508, 1423, 1271, 1020, 885 und 731 cm^{-1}). Die breiten Absorptionsbanden bei 1084 und 400 cm^{-1} wurden Aluminiumphosphat zugeordnet. In Abbildung 3.6 b ist das ATR-IR-Spektrum des TG-Rückstands von rei-

3.1 Niedermolekulare phosphorhaltige Flammschutzmittel in Polybutylenterephthalat

dem AlPi-H+RXP gezeigt. Es ähnelt stark einem FTIR-Spektrum der α -Cristobalit-Modifikation von Aluminiumphosphat [87]. Dies beweist die Bildung von Aluminiumphosphat bei der Zersetzung von AlPi-H.

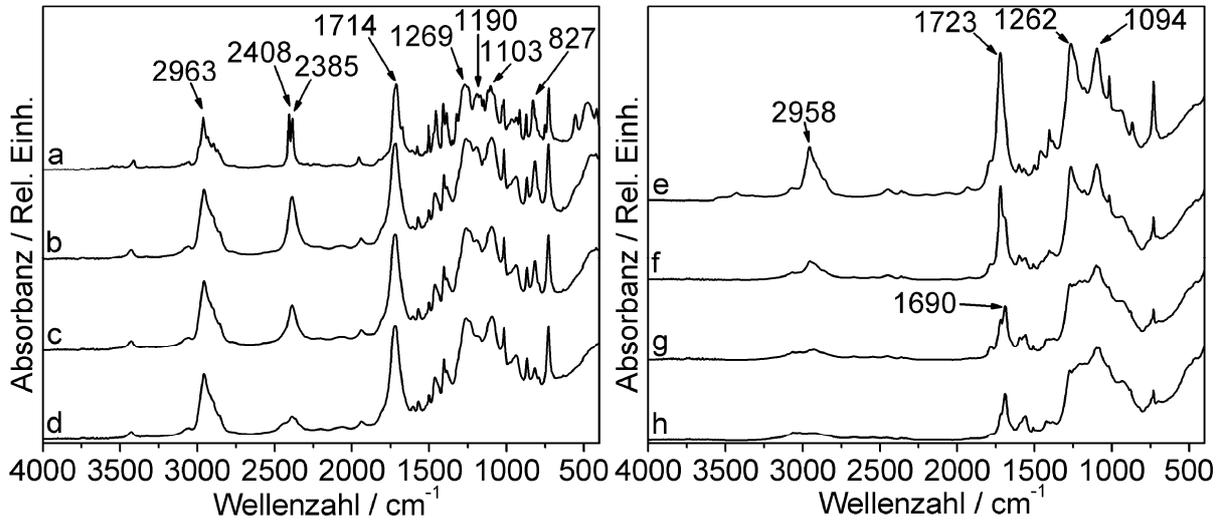


Abbildung 3.5 FTIR-Spektren der kondensierten Phase von PBT/AlPi-H+RXP20 bei a: 0 min/30 °C, b: 30 min/329 °C, c: 33 min/357 °C, d: 34 min/366 °C, e: 40 min/428 °C, f: 43 min/456 °C, g: 45 min/478 °C und h: 50 min/528 °C

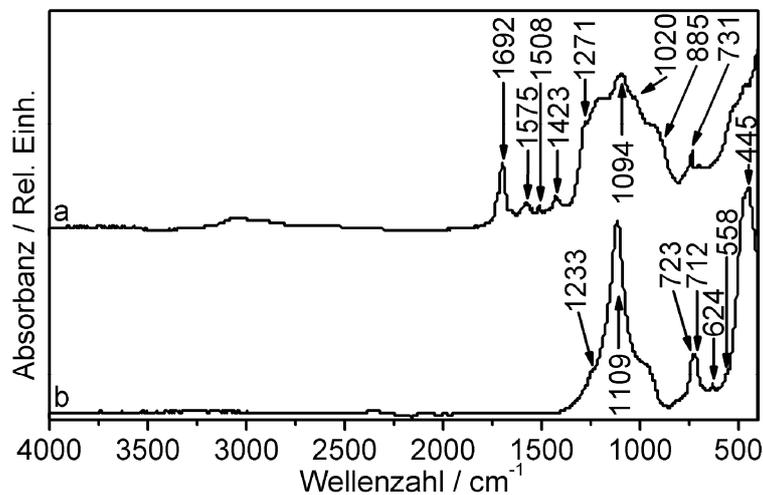


Abbildung 3.6 FTIR-Spektren a: der kondensierten Phase von PBT/AlPi-H+RXP20 bei 600 °C im Vergleich mit b: ATR-IR-Spektrum des TG-Rückstands von reinem AlPi-H+RXP

Der Zersetzungsmechanismus von PBT ist bekannt [78]. Die Zersetzung verläuft über einen sechsgliedrigen cyclischen Übergangszustand (Abbildung 3.7 links). Es werden Butadien und Terephthalsäure gebildet, die sich unter Abgabe von CO_2 zu Benzoesäure zersetzt. Ein alternativer Zersetzungsweg beginnt mit der Spaltung der Acyl-Sauerstoff-Bindung oder der Hydrolyse der Estergruppe (Abbildung 3.7 rechts). Es entstehen Carboxyl-terminierte Ket-

3 Kompakte Polyestermaterialien

tenenden und Butandiol, das unter Abgabe eines Wassermoleküls zu THF oder unter Abgabe von zwei Wassermolekülen zu Butadien reagiert.

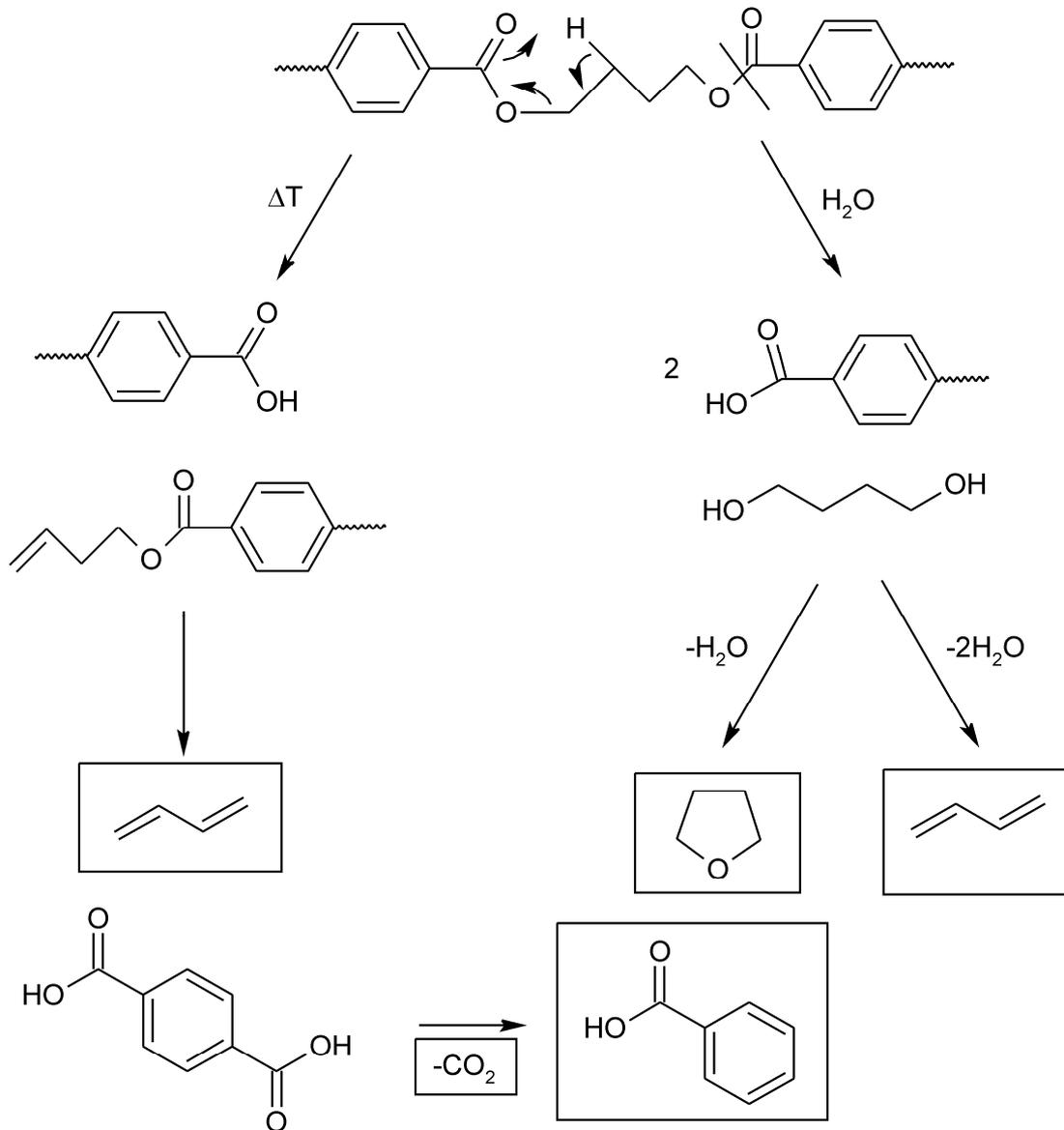


Abbildung 3.7 Zersetzungsmechanismus von PBT, Verbindungen in Kästen wurden in der Gasphase nachgewiesen

Die Zugabe von AlPi-Et zu PBT führte zu keiner Änderung der Zersetzungsprodukte von PBT, da dieselben Produkte wie für reines PBT nachgewiesen wurden. AlPi-Et zersetzte sich teils unter Abgabe von Diethylphosphinsäure zu Aluminiumphosphaten, teils verdampfte es (Abbildung 3.8 links). In anderen Arbeiten wurde die intermediäre Bildung von Aluminium-carboxylat-phosphinat-Mischsalzen vorgeschlagen, die sich unter Abgabe von Benzen, CO_2 und Ethen weiter zersetzen [64, 65]. Eine Benzenbildung bei der thermischen Zersetzung von PBT/AlPi-Et20 konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden, wohl aber die Freisetzung

3.1 Niedermolekulare phosphorhaltige Flammschutzmittel in Polybutylenterephthalat

von CO₂ und Ethen während der zweiten Zersetzungsstufe. Damit unterstützen die Ergebnisse die bisherigen Vorstellungen über die Zersetzung von PBT/AlPi-Et [65-67].

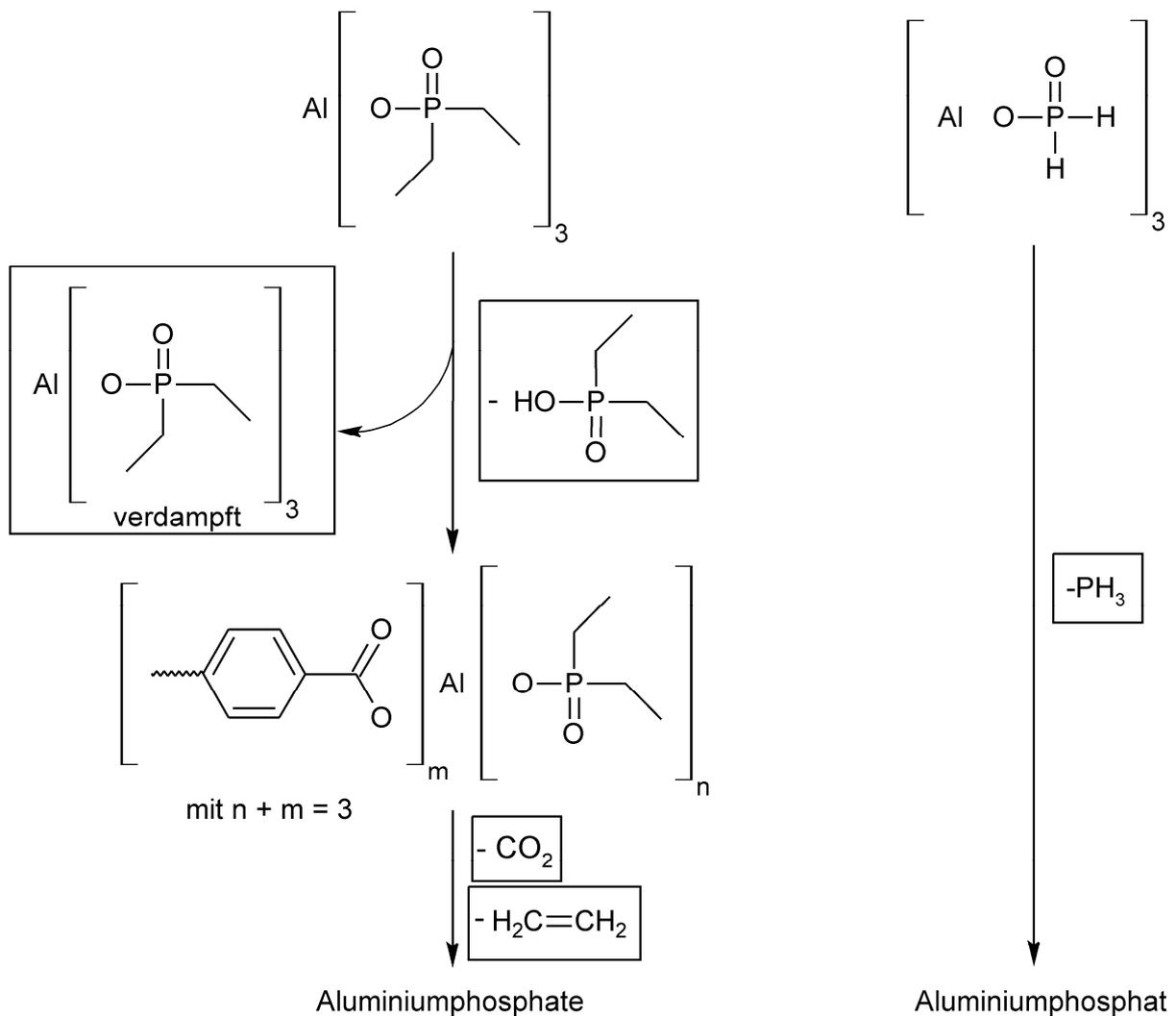


Abbildung 3.8 Zersetzungsmechanismen von AlPi-Et und AlPi-H+RXP in PBT, Verbindungen in Kästen wurden in der Gasphase nachgewiesen

AlPi-H in PBT/AlPi-H+RXP20 zersetzte sich vor der Zersetzung von PBT unter Abgabe von Phosphin zu Aluminiumphosphat (Abbildung 3.8 rechts). Die zunächst entstehende Phosphorsäure führte zu einer leichten Destabilisierung des PBT, weil sie die hydrolytische Spaltung der Esterbindung katalysierte. Neben dieser leichten Destabilisierung führte die Zugabe von AlPi-H+RXP zu PBT zu keiner Änderung im Zersetzungsmechanismus von PBT. Es wurden dieselben Zersetzungsprodukte wie für reines PBT detektiert. Demzufolge hatte auch RXP keinen großen Einfluss auf die Zersetzung von PBT. Zu RXP sehr ähnliche Arylphosphate wie Resorcin-bis(diphenylphosphat) (RDP) und Bisphenol A-bis(diphenylphosphat) (BDP) sind im Flammschutz von Polycarbonat und dessen Blends weit verbreitet. RDP und BDP wirken in der Gas- und der kondensierten Phase [88, 89]. Ihre

Wirkung in der kondensierten Phase besteht in der Vernetzung der Abbauprodukte von Polycarbonat durch Umesterungsreaktionen mit den Arylphosphaten, die zu einer Rückstandserhöhung führen. Wechselwirkungen dieser Art sind auch mit PBT möglich. Die 2,6-Xylyl-Substituenten in RXP erhöhen dessen thermische Stabilität und Hydrolysebeständigkeit im Vergleich zu RDP [90, 91]. Damit sinkt die Reaktivität von RXP in Bezug auf die genannten Vernetzungsreaktionen. Da keine Hinweise auf Wechselwirkungen bei der Zersetzung von PBT/AlPi-H+RXP20 gefunden wurden, ist anzunehmen, dass sich RXP wie AlPi-H ohne Wechselwirkungen zersetzt. Genauere Erkenntnisse konnten jedoch aufgrund des geringen Anteils von 3 Gew.-% RXP (entspricht 0,3 Gew.-% Phosphor) nicht erhalten werden.

3.1.2 Brandverhalten

PBT ist ein leicht brennbares Polymer. Es hat einen LOI von 23,3 % und besteht lediglich die Horizontalbrennprüfung nach UL 94 (Tabelle 3.2). Die Zugabe von 6,3 Gew.-% AlPi-Et zu PBT verbesserte die UL 94 Klassifizierung von HB zu V-2 und mit 20 Gew.-% AlPi-Et wurde eine V-0 Klassifizierung erreicht. Die Zugabe von 4,2 Gew.-% AlPi-H+RXP zu PBT verbesserte die UL 94 Klassifizierung zu V-2. Eine V-0 Klassifizierung wurde selbst mit 20 Gew.-% AlPi-H+RXP nicht erreicht, weil weiterhin flammendes Abtropfen auftrat. Das unterschiedliche Abtropfverhalten erklärt sich durch Viskositätsunterschiede der Materialien, wie eine Untersuchung der Projektpartner an der Universität Bayreuth ergab [92]. Die Zugabe von AlPi-H+RXP erhöhte – unabhängig von der zugegebenen Menge – die Viskosität von PBT. Diese Erhöhung reichte jedoch nicht aus, um ein Abtropfen zu verhindern. Die Zugabe von 6,3 Gew.-% AlPi-Et hatte keinen Einfluss auf die Viskosität von PBT. Mit 20 Gew.-% AlPi-Et nahm die Viskosität mit abnehmender Scherrate zu, d.h. es trat eine Fließgrenze auf. Die hohe Viskosität bei niedrigen Scherraten verhinderte ein Abtropfen bei PBT/AlPi-Et20. Wie der UL 94 Test wird auch der LOI Test von Schmelzflusserscheinungen beeinflusst [46]. Ablaufende Schmelze transportiert Wärme aus der Pyrolysezone ab und verlangsamt so die Pyrolyse- bzw. Verbrennungsreaktion. Dadurch wird der LOI erhöht. Der Effekt ist umso größer, je niedriger die Viskosität der Schmelze ist [93]. Die PBT-Materialien zeigten einen zweiten Effekt. Die ablaufende Schmelze brannte. Dadurch erreichte die Flammenfront schneller die 50-mm-Markierung und erfüllte das Brennen-Kriterium schneller als ohne Schmelzfluss. Der LOI wurde durch diesen Effekt verringert. Ein Brennen ablaufender Schmelze wurde bei PBT, PBT/AlPi-Et6.3 und PBT/AlPi-H+RXP4.2 beobachtet. PBT/AlPi-H+RXP20 brannte an den Kanten des Prüfkörpers schneller als auf den Flächen. Fließende Schmelze war in diesem Fall nicht sichtbar. PBT/AlPi-Et20 zeigte aufgrund der erwähnten Fließgrenze keinen Schmelzfluss. Beide Flammschutzmittel erhöhten den LOI von PBT. Dabei führte die Zugabe von AlPi-Et zu einer deutlich stärkeren Erhöhung als die Zugabe von AlPi-H+RXP.

3.1 Niedermolekulare phosphorhaltige Flammschutzmittel in Polybutylenterephthalat

Die Zeit bis zur Entzündung im Cone Calorimeter wurde von beiden Flammschutzmitteln reduziert. Die Reduktion war stärker bei AlPi-H+RXP, was mit der früheren Zersetzung von PBT/AlPi-H+RXP in der Thermogravimetrie konform geht.

Tabelle 3.2 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests und Entzündbarkeit im Cone Calorimeter von PBT mit AlPi-Et und AlPi-H+RXP, Unsicherheit LOI \pm 1,0 %, Unsicherheit t_{ig} basiert auf der maximalen Abweichung der Messwerte vom Mittelwert

PBT/	–	AlPi-Et6,3	AlPi-Et20	AlPi-H+RXP4,2	AlPi-H+RXP20
Phosphorgehalt / Gew.-%	0	1,5	4,8	1,5	7,1
LOI / % O₂	23,3	27,5	52,0	23,2	26,8
UL 94 Klassifizierung	HB	V-2	V-0	V-2	V-2
t_{ig} / s	54 \pm 1	43 \pm 8	44 \pm 9	48 \pm 1	32 \pm 2

Der Verlauf der Wärmefreisetzungsrate von PBT/AlPi-Et6,3 und PBT/AlPi-H+RXP4,2 zeigte eine ähnliche Reduktion der maximalen Wärmefreisetzungsrate (pHRR) der beiden Materialien im Vergleich zu PBT (*Abbildung 3.9*). Die pHRR von PBT/AlPi-Et20 war stark reduziert und der Verlauf der HRR-Kurve war typisch für ein Material, das keinen Rückstand bildet [39]. PBT/AlPi-Et20 bildete einen intumeszierten Rückstand (*Abbildung 3.10 links*). Dies geschah aber erst gegen Ende der Verbrennung, als die pHRR bereits erreicht war (122 s). Die Rückstandsbildung konnte den Verlauf der HRR-Kurve deshalb kaum mehr beeinflussen. Ein Schutzeffekt des stark intumeszierten Rückstands ist trotzdem zu erwarten. Die pHRR von PBT/AlPi-H+RXP20 war stark reduziert und die HRR-Kurve zeigte kein ausgeprägtes Maximum am Ende. Diese Form der HRR-Kurve ist typisch für rückstandsbildende Materialien [39]. Nach der Entzündung stieg die HRR an bis eine wirksame Rückstandsschicht gebildet wurde (*Abbildung 3.10 Mitte*). Danach blieb sie zunächst konstant. Als sich eine Seite der Rückstandsschicht während des Brandtests nach oben bog, reduzierte dies die Schutzwirkung des Rückstands (*Abbildung 3.10 Mitte*). Die HRR stieg leicht an, so dass ein sehr breites Maximum bei 100 s entstand.

3 Kompakte Polyestermaterialien

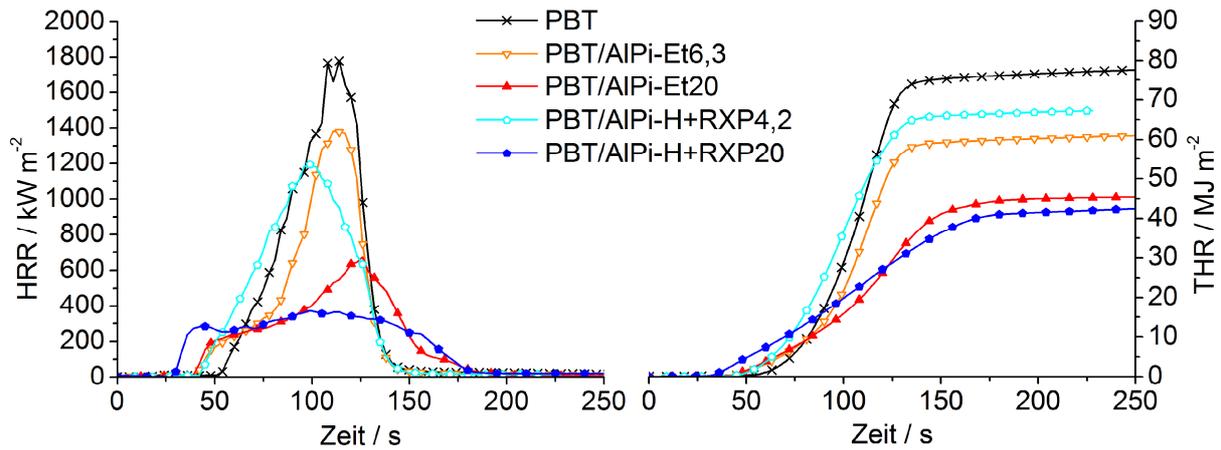


Abbildung 3.9 Wärmefreisetzungsrate und insgesamt freigesetzte Wärme von PBT mit AIPi-Et und AIPi-H+RXP



Abbildung 3.10 Brandrückstände von Cone Calorimeter Brandtests, links: PBT/AIPi-Et20, Mitte: PBT/AIPi-H+RXP20, rechts: Detailfoto PBT/AIPi-H+RXP20

AIPi-Et und AIPi-H+RXP reduzierten die pHRR und die bis zum Ende des Brandtests freigesetzte Wärme (THE, engl. total heat evolved). Die Reduktion war umso stärker, je mehr Flammschutzmittel zugesetzt wurde (Tabelle 3.3). Bei den Materialien mit demselben Phosphorgehalt war die Reduktion der THE mit AIPi-Et stärker (21 % gegenüber 13 %). Bei den Materialien mit demselben Flammschutzmittelgehalt hingegen führte AIPi-H+RXP zu einer stärkeren Reduktion der THE (46 % gegenüber 41 %). Mit steigendem Gehalt erhöhten beide Flammschutzmittel den Rückstand von PBT. AIPi-H+RXP erhöhte den Rückstand dabei stärker (auf 20 Gew.-%) als AIPi-Et (auf 11 Gew.-%). Demzufolge ist die Aktivität von AIPi-H+RXP in der kondensierten Phase stärker ausgeprägt als die Aktivität von AIPi-Et. Beide Flammschutzmittel setzten phosphorhaltige Verbindungen in die Gasphase frei, wo diese Flammenvergiftung bewirken. Die Verbrennung wird behindert und läuft weniger vollständig ab als ohne Flammschutzmittel. Die verringerte Verbrennungseffektivität führt zu einer reduzierten effektiven Verbrennungswärme (THE/TML; TML, engl. total mass loss) im Cone Calorimeter. Die Reduktion der THE/TML war für AIPi-Et und AIPi-H+RXP ähnlich stark (38 %). Beide Flammschutzmittel zeigten also eine gleich starke Gasphasenaktivität. Eine

3.1 Niedermolekulare phosphorhaltige Flammschutzmittel in Polybutylenterephthalat

erhöhte CO-Ausbeute und Rauchfreisetzung (TSR, engl. total smoke released) trat bei beiden Flammschutzmitteln auf. Da CO und Rauch Produkte einer unvollständigen Verbrennung sind, unterstützt dies das Vorliegen von Flammenvergiftung als Gasphasenmechanismus bei AlPi-Et und AlPi-H+RXP in PBT.

Tabelle 3.3 Cone Calorimeter Daten von PBT mit AlPi-Et und AlPi-H+RXP

PBT/	–	AlPi-Et6,3	AlPi-Et20	AlPi-H+RXP4,2	AlPi-H+RXP20
Phosphorgehalt / Gew.-%	0	1,5	4,8	1,5	7,1
pHRR / kW m⁻²	1812 ± 100	1412 ± 100	657 ± 70	1188 ± 100	400 ± 40
THE / MJ m⁻²	76 ± 1	60 ± 1	45 ± 1	66 ± 1	41 ± 1
Rückstand / Gew.-%	4 ± 1	5 ± 1	11 ± 1	7 ± 1	20 ± 1
THE/TML / MJ m⁻² g⁻¹	2,1 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,9 ± 0,1	1,3 ± 0,1
TSR / m² m⁻²	1525 ± 100	2488 ± 100	3486 ± 100	2360 ± 100	3333 ± 100
CO Ausbeute / kg kg⁻¹	0,06 ± 0,01	0,10 ± 0,02	0,16 ± 0,02	0,09 ± 0,01	0,16 ± 0,01

Die Cone Calorimeter Daten erlauben eine Abschätzung der Stärke der einzelnen Flammenschutzmechanismen. Die Gasphasenaktivität und die Rückstandsbildung können direkt über die Reduktion der THE/TML und die Erhöhung des Rückstands im Vergleich zu PBT quantifiziert werden. Die Zugabe von 20 Gew.-% AlPi-Et zu PBT erhöhte den Rückstand von 4 auf 11 Gew.-%. Das entspricht einer Verringerung der freigesetzten Menge brennbarer Gase auf 93 % im Vergleich zu PBT. Die THE/TML von PBT/AlPi-Et20 war durch Flammenvergiftung auf 62 % reduziert. Zusammen ergeben diese beiden Mechanismen eine Reduktion auf 58 % ($0,93 \times 0,62 = 0,58$), was der Verringerung der THE (59 %) entspricht. Die Reduktion der THE von PBT/AlPi-Et20 gegenüber PBT erklärt sich also durch die kombinierte Wirkung von erhöhter Rückstandsbildung und Flammenvergiftung. Die pHRR von PBT/AlPi-Et20 war verglichen mit PBT auf 36 % reduziert. Eine Reduktion der pHRR auf 58 % erklärt sich in erster Näherung analog der THE durch die Kombination aus Rückstandsbildung und Flammenvergiftung. Die weitere Reduktion der pHRR auf 36 % entspricht einer relativen Verringerung um 38 % und ist der Schutzwirkung des intumeszierten Rückstands zuzuordnen.

3 Kompakte Polyestermaterialien

Analoge Betrachtungen für PBT/AlPi-H+RXP20 zeigen, dass der auf 20 Gew.-% erhöhte Rückstand einer Verringerung der freigesetzten Menge brennbarer Gase auf 83 % im Vergleich zu PBT entspricht. Die THE/TML war durch Flammenvergiftung auf 62 % reduziert. Beide Effekte in Kombination ($0,83 \times 0,62 = 0,51$) erklären die Reduktion der THE auf 54 %. In erster Näherung erklären Rückstandsbildung und Flammenvergiftung auch eine Reduktion der pHRR von PBT/AlPi-H+RXP20 auf 51 %. Die weitere Reduktion der pHRR auf 22 %, die einer relativen Reduktion um 57 % entspricht, wird durch die Schutzwirkung des Rückstands verursacht.

Sowohl in PBT/AlPi-Et20 als auch in PBT/AlPi-H+RXP20 sind drei verschiedene Flammenschutzmechanismen wirksam. Die Aktivität in der kondensierten Phase in Form erhöhter Rückstandsbildung war in PBT/AlPi-H+RXP20 stark ausgeprägt, in PBT/AlPi-Et20 spielte sie hingegen eine untergeordnete Rolle. Beide Materialien zeigten die gleiche, starke Flammenvergiftung. Der intumeszierte Rückstand von PBT/AlPi-Et20 war durch eine starke Schutzwirkung charakterisiert. Die Schutzwirkung des Rückstands von PBT/AlPi-H+RXP20 war stärker als von PBT/AlPi-Et20, obwohl der Rückstand nicht intumesziert war, sondern aus einer kompakten Schicht bestand. Die drei Flammenschutzmechanismen sind spezifisch in ihrer Wirkung auf die Brandparameter. Während erhöhte Rückstandsbildung und Flammenvergiftung sowohl THE als auch pHRR reduzieren, bewirkt der Schutzeffekt des Rückstands nur eine Verringerung der pHRR.

Die Betrachtung der Brandparameter in Abhängigkeit vom Phosphorgehalt der Materialien liefert einen Vergleich der Effizienz von AlPi-Et und AlPi-H+RXP in PBT (*Abbildung 3.11*). Für PBT/AlPi-Et nahm die pHRR linear mit steigendem Phosphorgehalt ab. Die Reduktion der pHRR bei PBT/AlPi-H+RXP erfolgte nicht-linear mit steigendem Phosphorgehalt und eine Annäherung an einen Grenzwert bei hohen Phosphorgehalten war angedeutet. Bis zu einem Phosphorgehalt von 4-5 Gew.-% reduzierte AlPi-H+RXP die pHRR von PBT effizienter als AlPi-Et. Die Reduktion der THE bei PBT/AlPi-Et nahm linear mit steigendem Phosphorgehalt zu. Bei PBT/AlPi-H+RXP nahm die Reduktion der THE nicht-linear mit steigendem Phosphorgehalt zu. AlPi-Et reduzierte die THE von PBT effizienter als AlPi-H+RXP bis zu einem Phosphorgehalt von 6 Gew.-%. Die THE/TML nahm bei PBT/AlPi-Et nicht-linear mit steigendem Phosphorgehalt ab. Das bedeutet, dass die Gasphasenaktivität von AlPi-Et in PBT nicht-linear mit steigendem Phosphorgehalt zunahm. Bei PBT/AlPi-H+RXP nahm die THE/TML linear mit steigendem Phosphorgehalt ab. Die Gasphasenaktivität von AlPi-H+RXP nahm also linear mit steigendem Phosphorgehalt zu. Mit AlPi-Et wurde eine effizientere Reduktion der THE/TML von PBT erreicht als mit AlPi-H+RXP. Demnach war die Gasphasenaktivität von AlPi-Et pro Gew.-% Phosphorgehalt in PBT höher als die von AlPi-H+RXP. Beide Flammenschutzmittel erhöhten den Rückstand von PBT linear mit steigendem Phosphorgehalt. AlPi-H+RXP förderte die Rückstandsbildung stärker als AlPi-Et. Demnach war die Akti-

3.1 Niedermolekulare phosphorhaltige Flammschutzmittel in Polybutylenterephthalat

vität von AlPi-H+RXP pro Gew.-% Phosphorgehalt in der kondensierten Phase von PBT stärker als die von AlPi-Et.

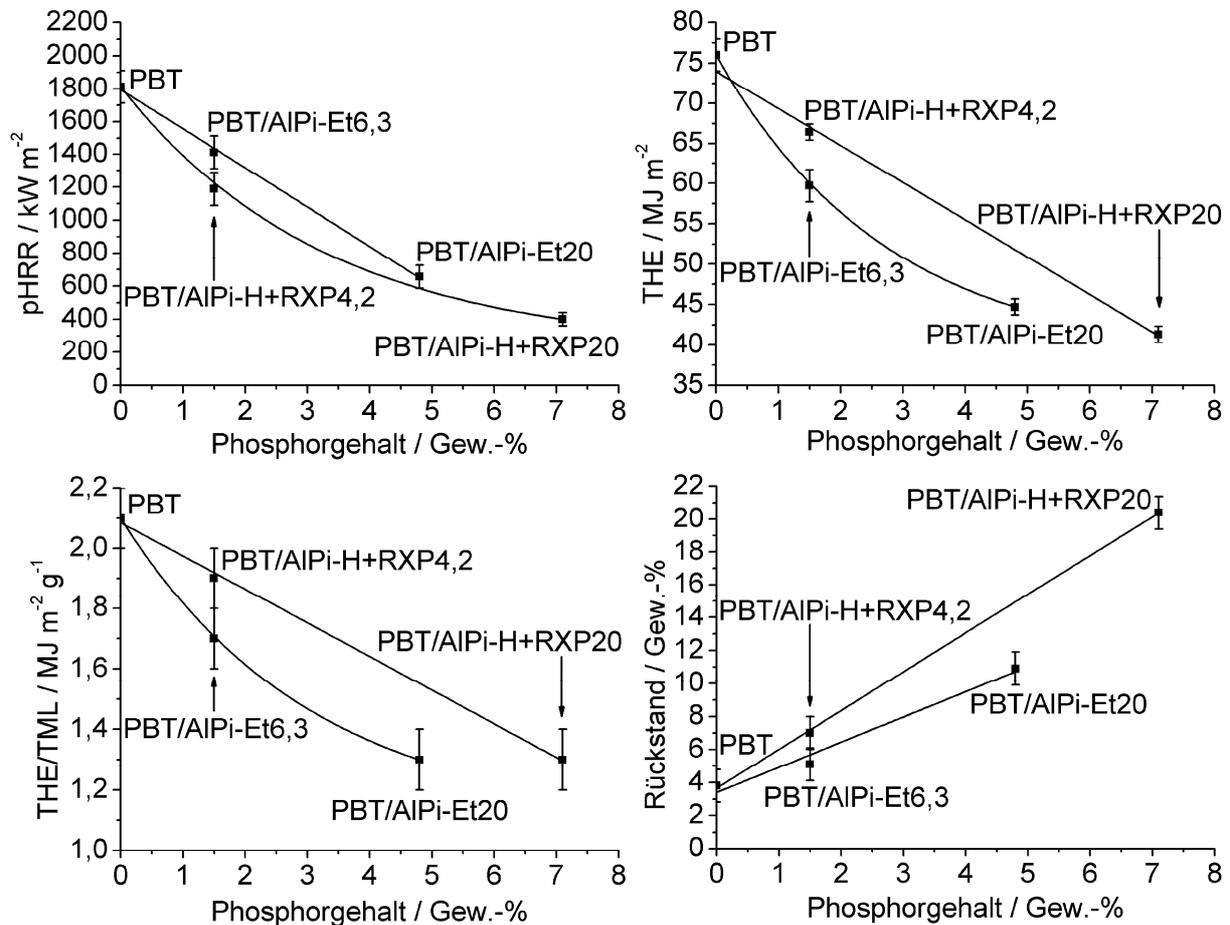


Abbildung 3.11 Abhängigkeit der Brandparameter vom Phosphorgehalt für PBT mit AlPi-Et und AlPi-H+RXP

Die Phosphorgehalte der Brandrückstände von PBT/AlPi-Et20 und PBT/AlPi-H+RXP20, die nach Brandtests im Cone Calorimeter erhalten wurden, wurden per Elementaranalyse bestimmt. Der Brandrückstand von PBT/AlPi-Et20 enthielt 10,1 Gew.-% Phosphor. Das entspricht 23 % bzw. 1,1 Gew.-% der ursprünglich in PBT/AlPi-Et20 enthaltenen 4,8 Gew.-% Phosphor. Demzufolge wurden 77 % des Phosphors in PBT/AlPi-Et20 in die Gasphase freigesetzt. Der Brandrückstand von PBT/AlPi-H+RXP20 enthielt 21,4 Gew.-% Phosphor. Das entspricht 60 % bzw. 4,4 Gew.-% der ursprünglich in PBT/AlPi-H+RXP20 enthaltenen 7,1 Gew.-% Phosphor, die im Rückstand verblieben. Nur 40 % des Phosphors in PBT/AlPi-H+RXP20 wurden in die Gasphase freigesetzt. Im Vergleich zu PBT/AlPi-H+RXP20 setzte PBT/AlPi-Et20 prozentual fast die doppelte Menge Phosphor in die Gasphase frei. Das erklärt die höhere Effizienz von AlPi-Et gegenüber AlPi-H+RXP in der Reduktion der THE und THE/TML von PBT. Die absolute Menge an freigesetztem Phosphor unterscheidet sich durch den höheren Phosphorgehalt von AlPi-H+RXP weniger als die pro-

3 Kompakte Polyestermaterialien

zentuale. Sie beträgt 3,7 Gew.-% Phosphor bei PBT/AIPi-Et20 und 2,9 Gew.-% Phosphor bei PBT/AIPi-H+RXP20. Der geringe Unterschied in der absoluten Menge an freigesetztem Phosphor geht konform mit der gleich starken Gasphasenaktivität von PBT/AIPi-Et20 und PBT/AIPi-H+RXP20. Die im Rückstand verbleibende Menge Phosphor ist absolut wie prozentual bei PBT/AIPi-H+RXP20 viel höher (60 % bzw. 4,4 Gew.-%) als bei PBT/AIPi-Et20 (23 % bzw. 1,1 Gew.-%). Die höhere prozentuale Menge Phosphor erklärt die effizientere Rückstandserhöhung von AIPi-H+RXP gegenüber AIPi-Et. Durch die effizientere Rückstandserhöhung senkt AIPi-H+RXP die pHRR etwas effizienter als AIPi-Et. Die höhere absolute Menge Phosphor erklärt die höhere Rückstandsmenge und den stärkeren Schutzeffekt des Rückstands von PBT/AIPi-H+RXP20 gegenüber PBT/AIPi-Et20. Die unterschiedliche Stärke der Flammenschutzmechanismen und die unterschiedliche Effizienz von AIPi-Et und AIPi-H+RXP in der Verbesserung der Brandparameter sind demzufolge in der verschiedenen Freisetzung des Phosphors in die Gasphase bzw. seines verschieden starken Verbleibens in der kondensierten Phase begründet.

Zwei der wichtigsten Brandrisiken sind die Brandlast und die Flammenausbreitung. Die Brandlast wird mit der THE im Cone Calorimeter direkt gemessen. Die Flammenausbreitung hingegen kann mit dem Cone Calorimeter nicht direkt gemessen werden und wird deshalb durch Indizes wie z. B. $pHRR/t_{ig}$ oder FIGRA erfasst [44]. Es wurde vorgeschlagen, das Brandrisiko eines Materials durch die Auftragung der Brandlast über der Flammenausbreitung zu bewerten [94]. In dieser graphischen Auswertung entspricht idealer Flammenschutz einer Verschiebung in Richtung des Koordinatenursprungs.

Wurde die Flammenausbreitung durch $pHRR/t_{ig}$ erfasst, wurden sowohl Flammenausbreitung als auch Brandlast von PBT/AIPi-H+RXP4,2 gegenüber PBT reduziert (*Abbildung 3.12*). Die Brandlast von PBT/AIPi-Et6,3 war stärker reduziert als bei PBT/AIPi-H+RXP4,2. Die Flammenausbreitung von PBT/AIPi-Et6,3 war aufgrund der verringerten Zeit bis zur Entzündung gegenüber PBT nicht reduziert. Bei PBT/AIPi-Et20 und PBT/AIPi-H+RXP20 waren beide Brandrisiken stark reduziert. Aufgrund der höheren Aktivität von AIPi-H+RXP in der kondensierten Phase – Erhöhung des Rückstands und Schutzwirkung der Rückstands – waren die Brandrisiken von PBT/AIPi-H+RXP20 stärker reduziert als bei PBT/AIPi-Et20. Wurde die Flammenausbreitung durch die FIGRA erfasst, zeigten beide Flammenschutzmittel eine ideale Flammenschutzwirkung in PBT (*Abbildung 3.12*). Beide Brandrisiken wurden mit steigendem Flammenschutzmittelgehalt zunehmend reduziert. Bei gleichem Phosphorgehalt von 1,5 Gew.-% reduzierte AIPi-Et die Brandlast von PBT stärker als AIPi-H+RXP. Die FIGRA hingegen wurde von AIPi-H+RXP stärker reduziert. Bei einem Flammenschutzmittelgehalt von 20 Gew.-% reduzierte AIPi-Et die Flammenausbreitung stärker als AIPi-H+RXP. Aufgrund seiner höheren Aktivität in der kondensierten Phase reduzierte AIPi-H+RXP die Brandlast stärker als AIPi-Et.

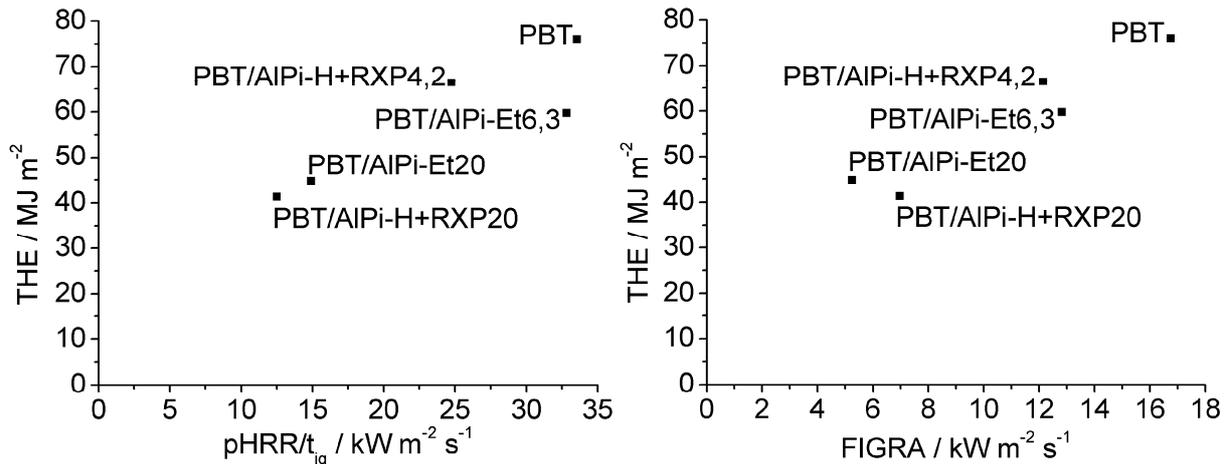


Abbildung 3.12 Brandrisiken durch Brandlast und Flammenausbreitung von PBT mit AlPi-Et und AlPi-H+RXP

Beide kommerziellen Flammenschutzmittel, AlPi-Et und AlPi-H+RXP, wirken über drei Flammenschutzmechanismen, nämlich Flammenvergiftung, erhöhte Rückstandsbildung und Schutzwirkung des Rückstands. Sie reduzieren die Brandlast und Flammenausbreitung von PBT. Unterschiede zwischen AlPi-Et und AlPi-H+RXP in der Stärke der Flammenschutzmechanismen und in der Effizienz, mit der die Brandparameter verbessert wurden, wurden auf die verschieden starke Freisetzung des Phosphors in die Gasphase bzw. seinen verschieden starken Verbleib in der kondensierten Phase zurückgeführt. Hervorzuheben ist, dass AlPi-H+RXP bereits bei 320 °C toxisches Phosphin freisetzt. Dies kann zu Problemen bei der Verarbeitung führen, da die typischen Verarbeitungstemperaturen von PBT bei 250 °C liegen. Bei AlPi-Et besteht dieses Risiko nicht. Außerdem wurden mit AlPi-Et deutlich bessere Ergebnisse in den Entflammbarkeitstests LOI und UL 94 erhalten als mit AlPi-H+RXP. Diese Eigenschaften von AlPi-Et sind besonders mit Blick auf industrielle Anwendungen vorteilhaft, da für die meisten Anwendungen z. B. eine V-0 Klassifizierung nach UL 94 vorgeschrieben ist.

3.2 Neue phosphorhaltige Polyestermaterialien

Die phosphorhaltigen Polyester werden in den folgenden Kapiteln als reaktiv flammgeschützte Polyestermaterialien behandelt, bei denen die Phosphorgruppen chemisch an die Polymerkette gebunden sind.

3.2.1 Pyrolyse

Die phosphorhaltigen Polyester sind thermisch stabiler als PBT. Unter der Annahme, dass die Zersetzung der phosphorhaltigen Polyester wie die von PBT mit einem sechsgliedrigen cyclischen Übergangszustand beginnt (siehe 3.1.1 und Abbildung 3.7), erschwert der

3 Kompakte Polyestermaterialien

sterische Anspruch der Phosphorsubstituenten im Vergleich zu PBT das Erreichen des Übergangszustands. Der Beginn der Zersetzung wird damit zu höheren Temperaturen verschoben. Von den drei Phosphorsubstituenten hat DPhPO durch die gegenüber DPPO und DOPO fehlende Verbrückung der Phenylsubstituenten die höchste Beweglichkeit und den geringsten sterischen Anspruch. Die Zersetzung von PET-P-DPhPO begann bei 380 °C und damit vor der Zersetzung von PET-P-DPPO (390 °C) und PET-P-DOPO (388 °C) (Tabelle 3.4). Die höheren Temperaturen am Beginn der Zersetzung von PET-P-DOPO und PET-P-DPPO gehen mit dem größeren sterischen Anspruch des verbrückten DOPO- bzw. DPPO-Substituenten konform. Die Massenverlustrate von PET-P-DOPO war durch zwei Maxima bei 432 und 471 °C charakterisiert (Abbildung 3.13). Die Zersetzung von PET-P-DOPO ist demzufolge ein zweistufiger Prozess. PET-P-DPPO wies bei 431 °C ein Maximum der Massenverlustrate mit einer deutlich ausgeprägten Schulter bei 460 °C auf. An der Zersetzung von PET-P-DPPO waren demnach zwei Prozesse beteiligt. Die Massenverlustrate von PET-P-DPhPO zeigte ein Maximum bei 429 °C (Abbildung 3.13). Die asymmetrische Form der Kurve weist darauf hin, dass möglicherweise mehrere Prozesse an dieser Zersetzungsstufe beteiligt waren. Die Massenverlustrate von PET-P-DPhPO war außerdem durch eine kleine Schulter bei 489 °C charakterisiert. Die phosphorhaltigen Polyester bildeten deutlich mehr Rückstand als PBT. Die Menge an gebildetem Rückstand stieg in der Reihe PBT << PET-P-DPhPO << PET-P-DPPO < PET-P-DOPO.

Tabelle 3.4 Parameter der thermischen Zersetzung von PBT und den phosphorhaltigen Polyestern, mit $T_{2\%}$ Beginn der Zersetzung (Temperatur bei 2 Gew.-% Massenverlust) und T_{max} Temperatur beim Maximum der Massenverlustrate, Unsicherheiten: ± 2 °C und $\pm 1,0$ Gew.-%

	PBT	PET-P-DOPO	PET-P-DPPO	PET-P-DPhPO
$T_{2\%}$ / °C	361	388	390	380
T_{max} 1. Stufe / °C	399	432	431 Schulter 460	429 Schulter 489
Massenverlust 1. Stufe / Gew.-%	92,4	30,1	56,9	71,6
T_{max} 2. Stufe / °C	–	471	–	–
Massenverlust 2. Stufe / Gew.-%	–	19,2	–	–
Rückstand bei 900 °C / Gew.-%	7,5	38,9	35,4	23,3

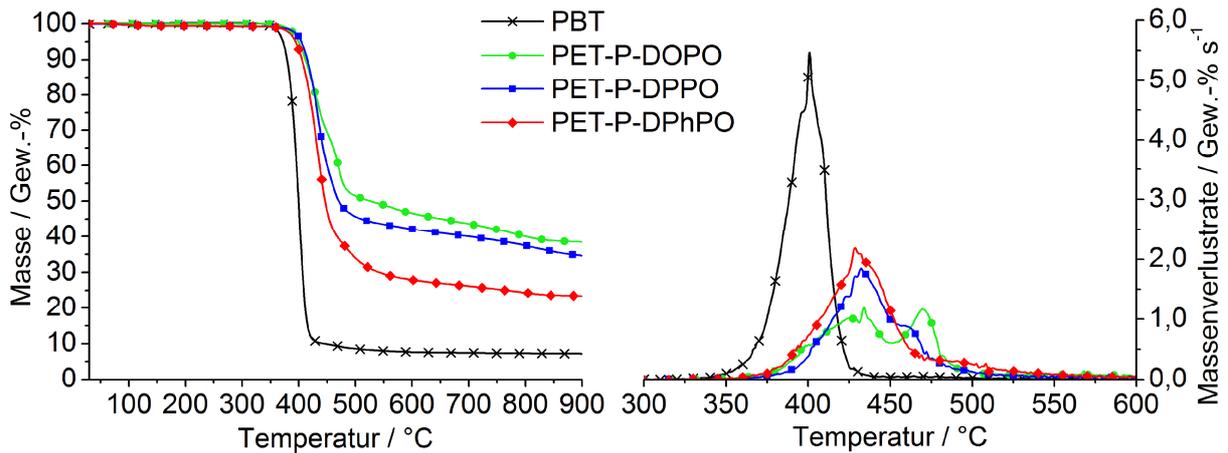


Abbildung 3.13 Thermogramme von PBT und den phosphorhaltigen Polyestern

In *Abbildung 3.14* sind die TG-FTIR-Spektren der phosphorhaltigen Polyester während der ersten Zersetzungsstufe (a-c) und der zweiten Zersetzungsstufe bzw. Schulter (d-f) gezeigt. Für die Darstellung wurden Spektren ausgewählt, die nicht im, sondern kurz nach dem Maximum der jeweiligen Zersetzungsstufe aufgenommen wurden, weil diese besonders gut alle freigesetzten Produkte der jeweiligen Stufe zeigen. Die erste Zersetzungsstufe war bei allen phosphorhaltigen Polyestern durch die Freisetzung von Acetaldehyd (2740 , 1761 und 1371 cm^{-1}), Ethen (950 cm^{-1}), CO (2185 und 2104 cm^{-1}), CO₂ (2359 , 2310 und 669 cm^{-1}) und Benzoesäure (3585 , 3069 , 1761 , 1180 und 1084 cm^{-1}) charakterisiert (*Abbildung 3.14 a-c*). PET-P-DPPO setzte außerdem Di-*p*-tolylether (3033 , 2937 , 1604 , 1506 , 1244 , 875 und 817 cm^{-1}) frei (*Abbildung 3.14 b*). Das Spektrum von PET-P-DPhPO hingegen zeigte die Freisetzung von Benzol (3059 und 670 cm^{-1}). Dabei ist zu beachten, dass die Bande bei 3059 cm^{-1} allein unspezifisch für Benzol ist. Die schmale Bande bei 670 cm^{-1} ist typisch für Benzol, aber auch für CO₂. Die Freisetzung von Benzol ändert das Verhältnis der Banden bei 2359 und 2310 cm^{-1} , die nur von CO₂ stammen und der gemeinsamen CO₂/Benzol-Bande bei 670 cm^{-1} . Dadurch wird die Freisetzung von Benzol nachgewiesen.

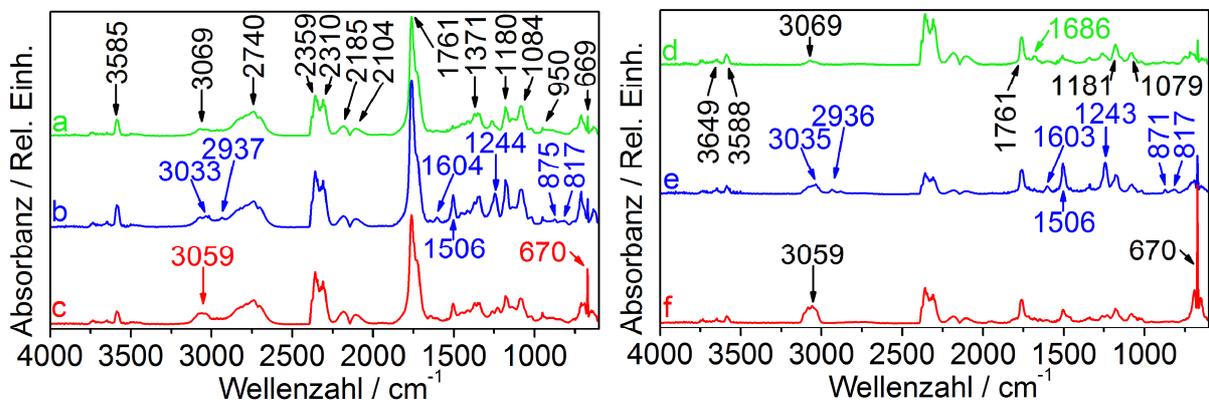


Abbildung 3.14 TG-FTIR-Spektren der phosphorhaltigen Polyester (PET-P-DOPO bei a: $42,1$ min/ 450 °C und d: $46,4$ min/ 492 °C, PET-P-DPPO bei b: $41,6$ min/ 445 °C und e: $45,9$ min/ 488 °C, PET-P-DPhPO bei c: $41,2$ min/ 441 °C und f: $44,5$ min/ 484 °C)

3 Kompakte Polyestermaterialien

Während der zweiten Zersetzungsstufe bzw. Schulter setzten alle phosphorhaltigen Polyester Benzoesäure ($3585, 3069, 1761, 1181$ und 1079 cm^{-1}), CO (2185 und 2104 cm^{-1}), CO_2 ($2359, 2310$ und 670 cm^{-1}) und Benzol (3059 und 670 cm^{-1}) frei. Die Benzolfreisetzung war bei PET-P-DPhPO deutlich stärker ausgeprägt als bei PET-P-DPPO und PET-P-DOPO. PET-P-DPPO setzte etwas mehr Benzol frei als PET-P-DOPO. Außerdem setzten alle phosphorhaltigen Polyester Verbindungen mit phenolischen OH-Gruppen (3649 cm^{-1}) frei. Ausgehend von der chemischen Struktur der Polyester kann es sich dabei um Phenol und/oder Hydrochinon handeln. Bei PET-P-DPPO ist weiterhin die Bildung von *p*-Cresol und bei PET-P-DOPO die Bildung von 2-Phenylphenol möglich. Die Unterscheidung der einzelnen Phenolderivate ist aufgrund ihrer ähnlichen chemischen Struktur nicht möglich.

TG-FTIR-Messungen mit einer Temperatur der Transferline und Gasmesszelle von 230 °C zeigten während der zweiten Zersetzungsstufe von PET-P-DOPO eine breite Bande bei 929 cm^{-1} (Abbildung 3.15 a). Diese Bande wurde bei der sonst verwendeten Temperatur von 270 °C nicht detektiert. Sie ist Verbindungen zuzuordnen, die P-O-C_{arom.}-Gruppen enthalten [95]. PET-P-DOPO setzte demzufolge während seiner zweiten Zersetzungsstufe phosphorhaltige Verbindungen frei. Bei PET-P-DPPO und PET-P-DPhPO wurden keine Banden detektiert, die eindeutig phosphorhaltigen Verbindungen zugeordnet werden konnten (Abbildung 3.15 b, c).

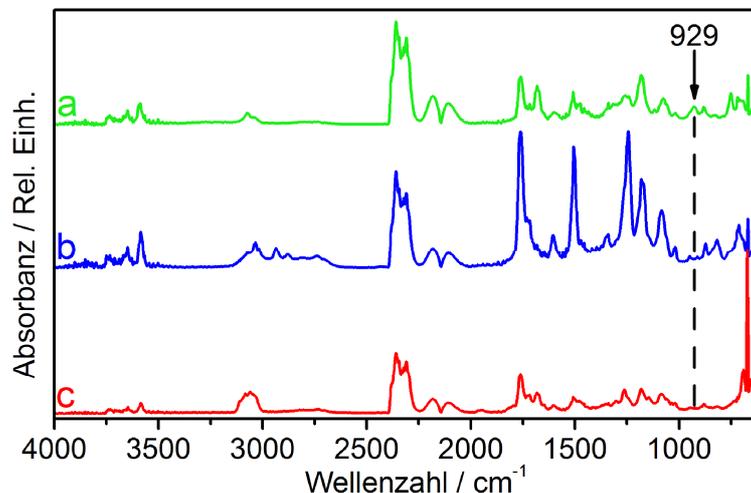


Abbildung 3.15 TG-FTIR-Spektren der phosphorhaltigen Polyester, Transferline und Gasmesszelle bei 230 °C statt 270 °C (a: PET-P-DOPO bei $45,4 \text{ min}/474 \text{ °C}$, b: PET-P-DPPO bei $43,1 \text{ min}/460 \text{ °C}$ und c: PET-P-DPhPO bei $46,4 \text{ min}/493 \text{ °C}$)

In der kondensierten Phase von PET-P-DOPO nahmen die Banden der aliphatischen CH_2 -Gruppen (2953 und 2882 cm^{-1}) während der Zersetzung ab (Abbildung 3.16 a-e). Dies entspricht der Freisetzung von Acetaldehyd und Ethen. Die Banden der aromatischen CH-Gruppen (3062 cm^{-1}), der Carbonylgruppe (1729 cm^{-1}) und der Estergruppe (C-O Ester 1257 cm^{-1} und O- CH_2 1218 cm^{-1}) nahmen entsprechend der Freisetzung von Benzoesäure

ab. Die Carbonylbande verlagerte sich von 1729 cm^{-1} zu 1739 cm^{-1} . Die höhere Wellenzahl ist typisch für die Carbonylschwingung von phenolischen Estern aromatischer Säuren [84]. Demzufolge entstand aus dem aromatisch-aliphatischen Ester von PET-P-DOPO ein vollständig aromatischer Ester, nachdem die aliphatischen Gruppen als Acetaldehyd und Ethen freigesetzt wurden. Der aromatische Ester zersetzte sich dann weiter. Zur weiteren Bandenzuordnung wurde das Spektrum von PET-P-DOPO mit einem ATR-IR-Spektrum der Polymerhauptkette ohne Phosphorsubstituent (PET-P-0) verglichen (siehe Anhang Abbildung 10.5). Dieser Vergleich zeigte, dass die Banden aromatischer C=C-Bindungen bei 1575 cm^{-1} den aromatischen Ringen des DOPO-Substituenten zuzuordnen sind. Die Schwingung der P-C_{arom.}-Bindung erzeugte die Bande bei 1473 cm^{-1} , die von weiteren Banden aromatischer C=C-Bindungen überlagert wird. Eine Bande bei 1240 cm^{-1} ist einer Überlagerung aus den Schwingungen der P=O-Bindung und der C_{arom.}-O(-P)-Bindung zuzuordnen. Die Bande wird stark von den Banden der Estergruppe bei 1257 und 1218 cm^{-1} überlagert. Die Schwingung der P-O(-C_{arom.})-Bindung erzeugte eine Bande bei 916 cm^{-1} . Die Bande bei 1575 cm^{-1} (C=C aromatisch, DOPO-Substituent) nahm zunächst zu und verlagerte sich zu 1566 cm^{-1} (Abbildung 3.16 a-c), dann nahm sie ab. Es begannen sich demnach polyaromatische Strukturen (1566 cm^{-1}) zu bilden, bevor sich der DOPO-Substituent während der zweiten Zersetzungsstufe zersetzte. Mit seiner Zersetzung und der Freisetzung von Verbindungen, die P-O-C_{arom.}-Gruppen enthalten, nahmen die Banden bei 1473 , 1240 und 916 cm^{-1} ab, die mit Phosphor in Verbindung stehen. Am Ende der Zersetzung wurden neben der polyaromatischen Char-Struktur (1566 cm^{-1}) Banden bei 1237 und 916 cm^{-1} detektiert. Ein Teil des Phosphors verblieb demzufolge in Form von P-O-C_{arom.}- und P=O-Gruppen im Rückstand.

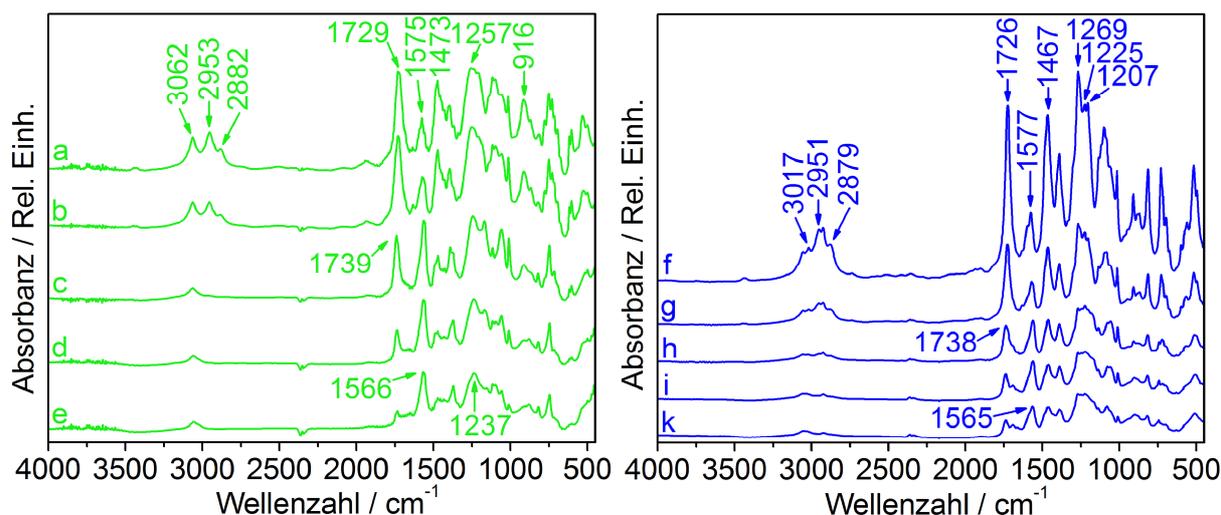


Abbildung 3.16 FTIR-Spektren der kondensierten Phase von PET-P-DOPO und PET-P-DPPO (PET-P-DOPO bei a: 35 min/379 °C, b: 40 min/428 °C, c: 45 min/478 °C, d: 50 min/528 °C, e: 55 min/578 °C und PET-P-DPPO bei f: 35 min/378 °C, g: 40 min/428 °C, h: 45 min/478 °C, i: 50 min/528 °C und k: 55 min/577 °C)

3 Kompakte Polyestermaterialien

In der kondensierten Phase von PET-P-DPPO nahmen die Banden aromatischer CH- (3017 cm^{-1}) und aliphatischer CH_2 -/ CH_3 -Gruppen (2951 und 2879 cm^{-1}) ab (*Abbildung 3.16 f-k*). Dies entspricht der Freisetzung von Acetaldehyd, Ethen, Di-*p*-tolylether und Benzoesäure. Die Carbonylbande (1726 cm^{-1}) nahm ab und verlagerte sich zu 1738 cm^{-1} . Demzufolge entstand aus PET-P-DPPO zunächst ein vollständig aromatischer Ester, der sich dann weiter zersetzte. Der Vergleich mit einem ATR-IR-Spektrum von PET-P-0 (Hauptkette ohne Phosphorsubstituent) zeigte, dass die Bande bei 1577 cm^{-1} den aromatischen C=C-Bindungen des DPPO-Substituenten zuzuordnen ist (*siehe Anhang Abbildung 10.5*). Diese Bande nahm zunächst ab, da sich der DPPO-Substituent unter Freisetzung von Di-*p*-tolylether zersetzte (*Abbildung 3.16 f-g*). Mit einsetzender Bildung polyaromatischer Strukturen verlagerte sich die Bande zu 1565 cm^{-1} und blieb zwischenzeitlich konstant (*Abbildung 3.16 g-i*). Gegen Ende der Zersetzung nahm sie entsprechend der Freisetzung aromatischer Verbindungen leicht ab (*Abbildung 3.16 i-k*). Die Bande bei 1471 cm^{-1} ist P-C_{arom.}-Bindungen zuzuordnen und wird von Banden weiterer aromatischer C=C-Bindungen überlagert. Die Banden der Estergruppe bei 1269 cm^{-1} (C-O Ester) und 1207 cm^{-1} (O-CH₂) überlagern die Bande der P=O-Bindung bei 1225 cm^{-1} . Die Banden der Estergruppe nahmen mit ihrer Zersetzung ab. Die mit Phosphor assoziierten Banden nahmen ebenfalls ab. Ein Teil des Phosphors wurde demnach in die Gasphase freigesetzt. Ein Teil des Phosphors verblieb im Rückstand, da die zugehörigen Banden am Ende der Zersetzung noch detektiert wurden.

Die Veränderungen in der kondensierten Phase von PET-P-DPhPO während der Zersetzung gleichen jenen, die bei PET-P-DPPO beobachtet wurden (*siehe Anhang Abbildung 10.6*). PET-P-DPhPO bildete zunächst einen vollständig aromatischen Ester, der sich dann weiter zersetzte. Die Bande der P=O-Bindung lag aufgrund der im Vergleich zu PET-P-DPPO geänderten chemischen Umgebung des Phosphors bei 1187 cm^{-1} . Die Phosphorbanden von PET-P-DPhPO nahmen ab, wurden aber auch am Ende der Zersetzung noch detektiert. Ein Teil des Phosphors von PET-P-DPhPO wurde demnach in die Gasphase freigesetzt, während ein Teil im Rückstand verblieb.

Die Zersetzung der Polymerhauptkette lief bei den phosphorhaltigen Polyestern gleich ab. Während der ersten Zersetzungsstufe wurde die Polymerkette unter Bildung von Acetaldehyd und Ethen gespalten (*Abbildung 3.17*). Ein Teil des Materials zersetzte sich zu Benzoesäure, CO und CO₂, die in die Gasphase freigesetzt wurden. Ein anderer Teil des Materials bildete nach der Abspaltung von Acetaldehyd einen vollständig aromatischen Ester, der sich erst später weiter zersetzte. Während der ersten Zersetzungsstufe zersetzten sich außerdem die Phosphorsubstituenten von PET-P-DPPO und PET-P-DPhPO (*Abbildung 3.18*). Wird die Bindung zwischen der Polymerhauptkette und DPPO homolytisch gespalten, stabilisiert sich das entstehende Radikal durch die Abgabe eines PO-Radikals [96]. In diesem Zusammenhang wurde die Bildung von 2,8-Dimethyl-dibenzofuran als weiteres Zersetzungsprodukt

vorgeschlagen. In dieser Arbeit wurde jedoch eindeutig Di-*p*-tolylether als Zersetzungsprodukt nachgewiesen. Aufgrund der sehr ähnlichen chemischen Umgebung des Phosphors in DPPO und DPhPO, ist für DPhPO ein ähnlicher Zersetzungsmechanismus wahrscheinlich. Nach der Freisetzung des PO-Radikals aus DPhPO entsteht Benzol, das eindeutig in der Gasphase nachgewiesen wurde. In *Abbildung 3.18* ist die Zersetzung des DPPO- und DPhPO-Substituenten für den Fall gezeigt, dass die Hydrochinongruppe noch in der Polymerkette gebunden ist. Alternativ kann sich diese Gruppe mit der Hauptkette bzw. dem gebildeten vollständig aromatischen Polyester zersetzen, wie in *Abbildung 3.17* und *3.19* gezeigt.

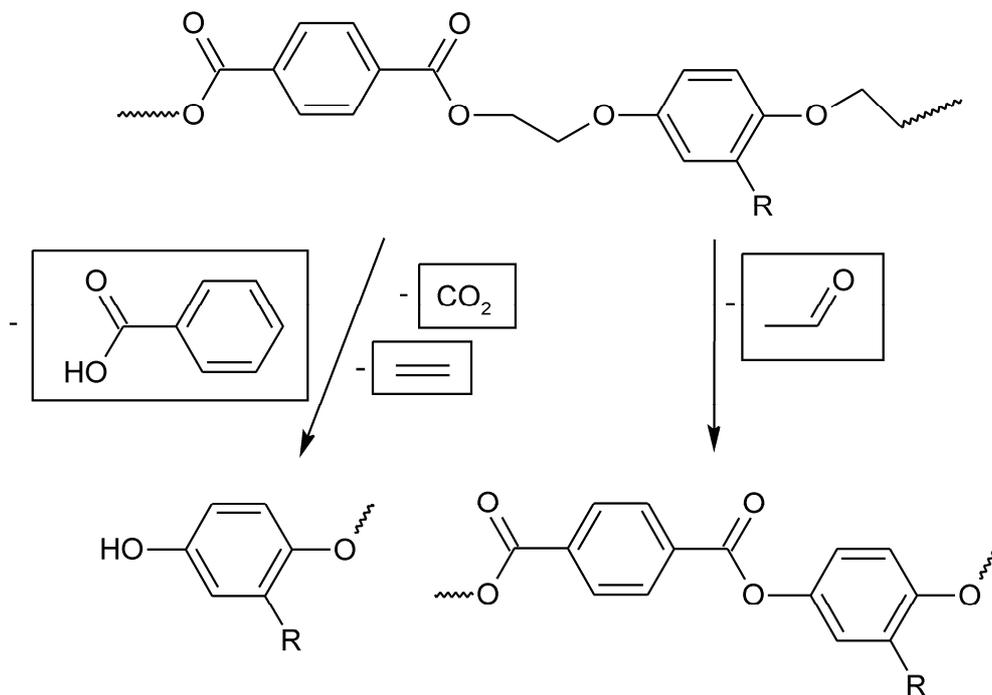


Abbildung 3.17 Zersetzungsmechanismus der Hauptkette der phosphorhaltigen Polyester während der ersten Zersetzungsstufe, R ist der Phosphorsubstituent, Verbindungen in Kästen wurden in der Gasphase nachgewiesen

Während der zweiten Zersetzungsstufe von PET-P-DOPO bzw. während der Schultern in der Hauptzersetzungsstufe von PET-P-DPPO und PET-P-DPhPO zersetzte sich der anfänglich gebildete vollständig aromatische Ester. Dabei wurden Benzoesäure, CO und CO₂ sowie Phenol bzw. Phenolderivate als gasförmige Zersetzungsprodukte gebildet und freigesetzt (*Abbildung 3.19*). Die Phosphorsubstituenten von PET-P-DPPO und PET-P-DPhPO zersetzten sich während der Schulter in der Zersetzungsstufe weiter nach dem in *Abbildung 3.18* gezeigten Schema. Während der zweiten Zersetzungsstufe von PET-P-DOPO zersetzte sich auch der DOPO-Substituent (*Abbildung 3.20*). Nach der Abspaltung von der Hauptkette stabilisiert sich DOPO analog zu DPPO durch Abgabe eines PO-Radikals und Bildung von Dibenzofuran [96]. In einer Studie, in der die Zersetzung von PET-P-DOPO mit Hilfe von

3 Kompakte Polyestermaterialien

Massenspektrometrie untersucht wurde, wurde Dibenzofuran als eines der Zersetzungsprodukte nachgewiesen [97]. In einer weiteren Studie derselben Autoren wurde dagegen kein Dibenzofuran unter den Zersetzungsprodukten von PET-P-DOPO gefunden [98]. In dieser Arbeit konnte die Entstehung von Dibenzofuran bei der Zersetzung von PET-P-DOPO nicht eindeutig bestätigt, aber auch nicht widerlegt werden. Grund hierfür ist die Gegenwart von Phenolderivaten unter den Pyrolyseprodukten, deren FTIR-Spektren dem Spektrum von Dibenzofuran so stark ähneln, dass eine eindeutige Unterscheidung nicht möglich ist.

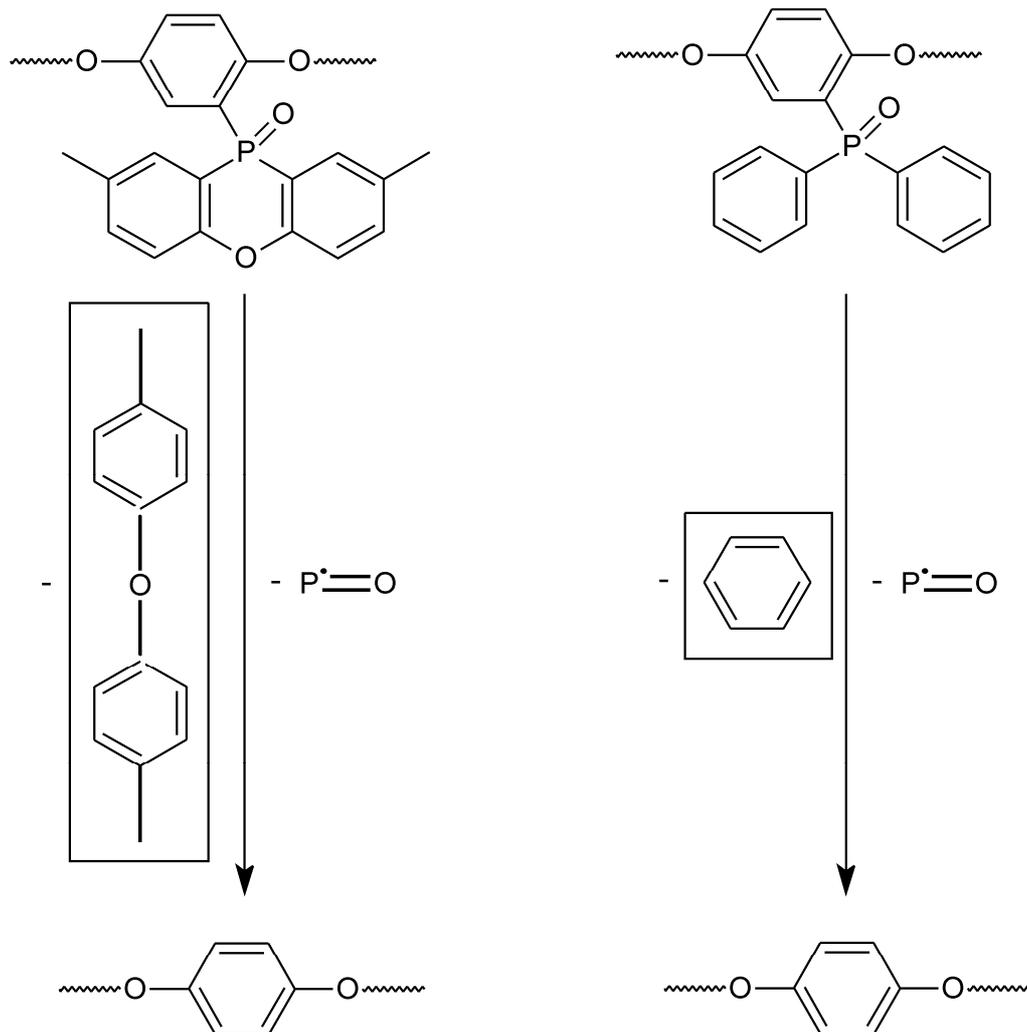


Abbildung 3.18 Zersetzungsmechanismen der Phosphorsubstituenten DPPO und DPhPO, Verbindungen in Kästen wurden in der Gasphase nachgewiesen

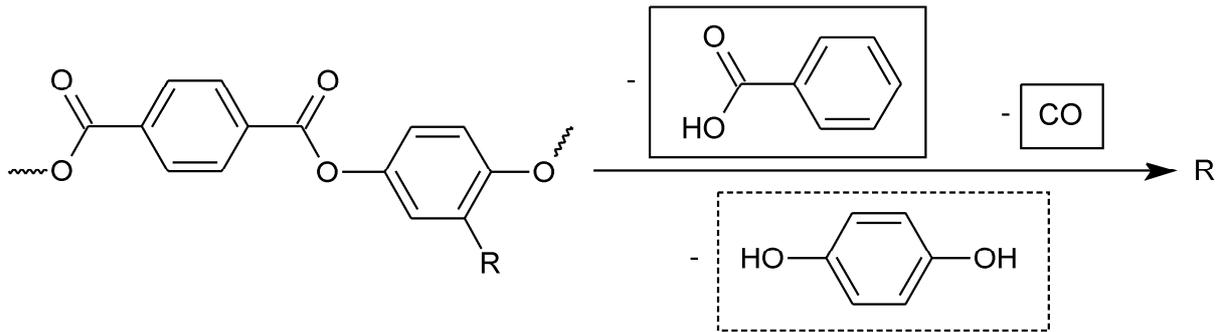


Abbildung 3.19 Zersetzungsmechanismus der Hauptkette der phosphorhaltigen Polyester während der zweiten Zersetzungsstufe bzw. -schulter, R ist der Phosphorsubstituent, Verbindungen in Kästen wurden in der Gasphase nachgewiesen, bei Verbindungen in gestrichelten Kästen wurde die funktionelle Gruppe in der Gasphase nachgewiesen

DOPO enthält im Gegensatz zu DPPO und DPhPO eine P-O-C_{arom.}-Bindung. Diese ist hydrolyseempfindlich, was zur Ringöffnung und zu Folgereaktionen führen kann [99]. Bei der Zersetzung von PET-P-DOPO entstehende OH-Gruppen können mit der P-O-C_{arom.}-Bindung des DOPO-Substituenten reagieren. Dies führt zu einer Verknüpfung mit dem DOPO-Substituenten (Abbildung 3.20). Die außerdem gebildete OH-Gruppe kann mit PET-P-DOPO bzw. dessen Zersetzungsprodukten reagieren. Das führt zur Vernetzung und fördert damit die Rückstandsbildung.

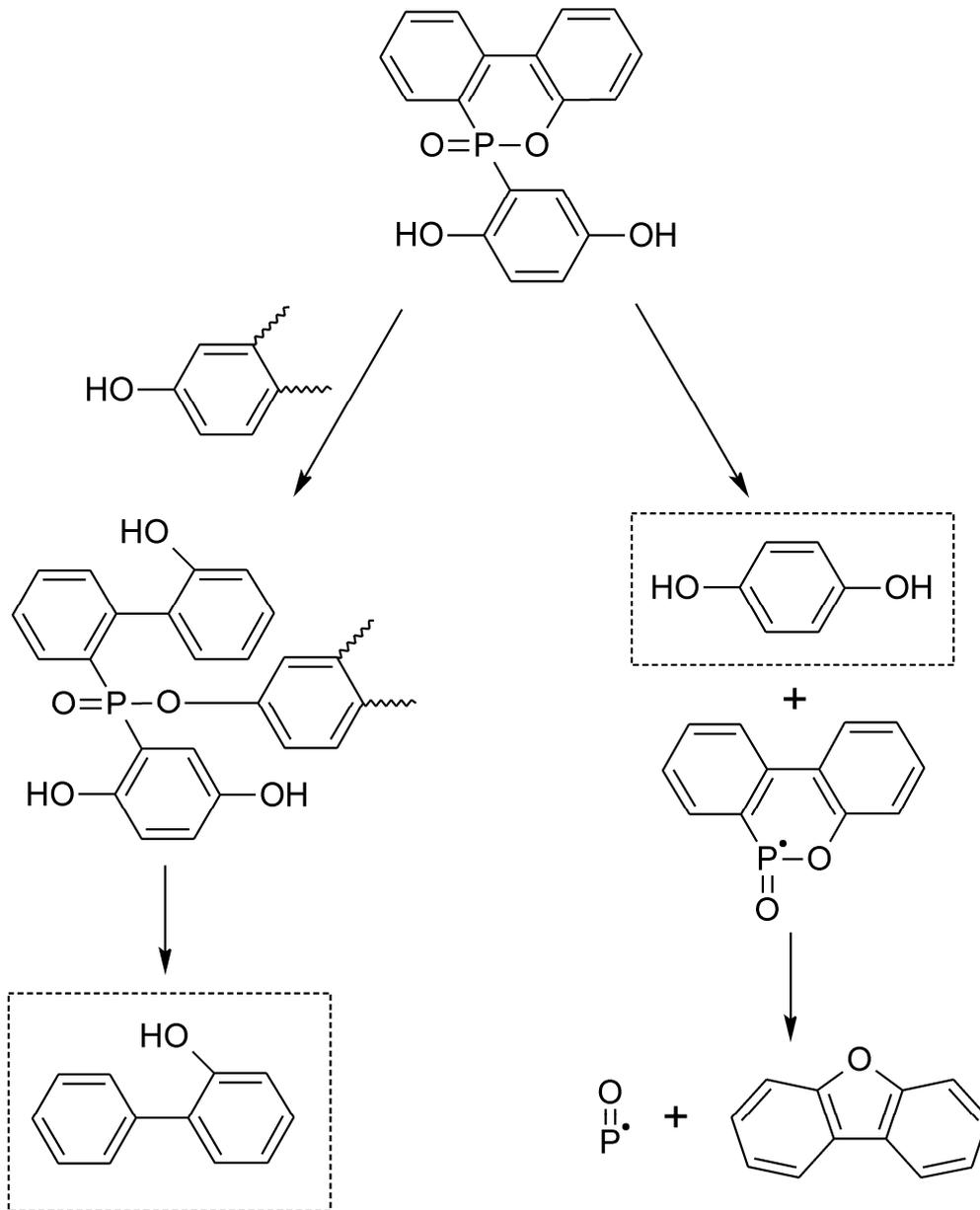


Abbildung 3.20 Zersetzungsmechanismus des DOPO-Substituenten während der zweiten Zersetzungsstufe von PET-P-DOPO, Verbindungen in Kästen wurden in der Gasphase nachgewiesen, bei Verbindungen in gestrichelten Kästen wurde die funktionelle Gruppe in der Gasphase nachgewiesen

3.2.2 Brandverhalten

Mit den phosphorhaltigen Polyestern wurden zunächst keine Entflammbarkeitstests durchgeführt, da nur eine sehr begrenzte Menge an Material zur Verfügung stand.

Im Gegensatz zu PBT war der Verlauf der Wärmefreisetzungsrate der phosphorhaltigen Polyester typisch für rückstandsbildende Materialien (Abbildung 3.21) [39]. Die phosphorhaltigen Polyester begannen kurz nach der Entzündung intumeszierte Rückstände zu bilden (Abbildung 3.22). Die Wärmefreisetzungsrate stieg nach der Entzündung an bis ein wirksa-

mer Rückstand gebildet war. Danach blieb sie konstant bis der Großteil des Materials verbraucht war. Gegen Ende der Verbrennung nahm die Wärmefreisetzungsrate langsam ab.

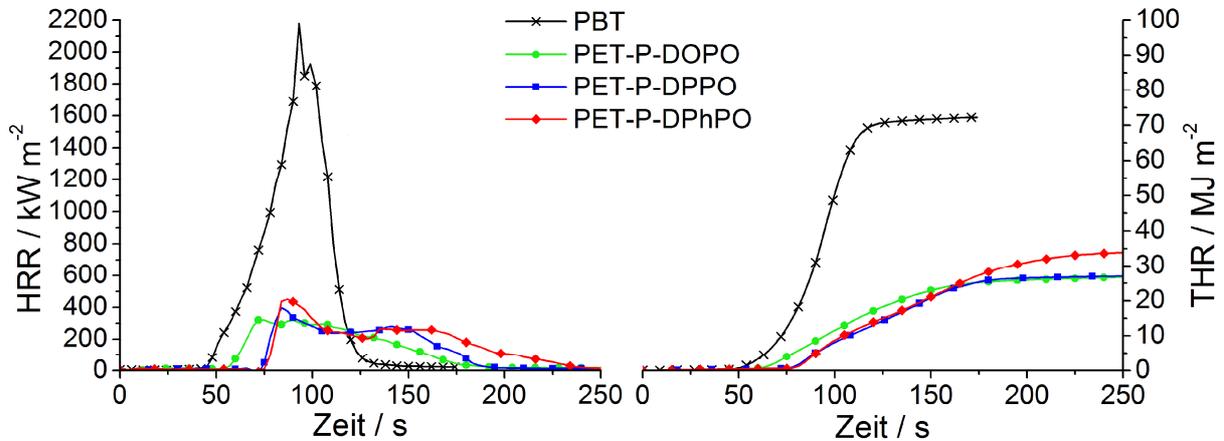


Abbildung 3.21 Wärmefreisetzungsrate und insgesamt freigesetzte Wärme der phosphorhaltigen Polyester im Vergleich zu PBT



Abbildung 3.22 Brandrückstände von Cone Calorimeter Brandtests der phosphorhaltigen Polyester, a): PET-P-DOPO, b): PET-P-DPPO, c): PET-P-DPhPO

Die Zeit bis zur Entzündung der phosphorhaltigen Polyester im Cone Calorimeter war höher als die von PBT (Tabelle 3.5). Das geht mit der höheren thermischen Stabilität der phosphorhaltigen Polyester konform. Die pHRR der phosphorhaltigen Polyester war gegenüber PBT stark reduziert. Die niedrigste pHRR zeigte PET-P-DOPO. Die pHRR von PET-P-DPPO war etwas höher als bei PET-P-DOPO. Die höchste pHRR unter den phosphorhaltigen Polyestern zeigte PET-P-DPhPO. Die THE der phosphorhaltigen Polyester war deutlich geringer als bei PBT. Unter den phosphorhaltigen Polyestern zeigte PET-P-DOPO die niedrigste THE und PET-P-DPhPO die höchste THE. Die Rückstandsbildung war bei den phosphorhaltigen Polyestern deutlich höher als bei PBT. Die Aktivität in der kondensierten Phase nahm von PET-P-DPhPO über PET-P-DPPO zu und war bei PET-P-DOPO am stärksten ausgeprägt. Die THE/TML der phosphorhaltigen Polyester war gegenüber PBT stark verringert. Die Reduktion war bei PET-P-DOPO, PET-P-DPPO und PET-P-DPhPO gleich stark (40-45 %), so dass die phosphorhaltigen Polyester durch eine gleich starke Gasphasenaktivität gekenn-

3 Kompakte Polyestermaterialien

zeichnet waren. Die Flammenvergiftung führte zu einer unvollständigeren Verbrennung der phosphorhaltigen Polyester im Vergleich zu PBT. Durch die unvollständigere Verbrennung wurde die CO-Ausbeute und die Rauchfreisetzung der phosphorhaltigen Polyester gegenüber PBT erhöht. Entsprechend der gleich starken Gasphasenaktivität war die CO-Ausbeute bei den drei phosphorhaltigen Polyestern gleich stark erhöht. Die Rauchfreisetzung schien trotz gleicher Gasphasenaktivität unterschiedlich stark zugenommen zu haben. Dabei ist allerdings zu beachten, dass es sich bei der Rauchfreisetzung um eine absolute Größe handelt. Sie wird von der Rückstandsmenge beeinflusst. Eine Erhöhung des Rückstands bedeutet eine Reduktion der Menge freigesetzter brennbarer Zersetzungsprodukte. Infolgedessen verbrennt weniger Material und die Rauchfreisetzung ist geringer. Die gleich starke Gasphasenaktivität der phosphorhaltigen Polyester führte zu einer gleich starken Erhöhung der Rauchfreisetzung. Der unterschiedlich stark erhöhte Rückstand wirkte dem entgegen und führte zu einer unterschiedlich starken Reduktion der Rauchfreisetzung. Dementsprechend hatte PET-P-DOPO mit der größten Rückstandsmenge die niedrigste Rauchfreisetzung unter den drei phosphorhaltigen Polyestern.

Tabelle 3.5 Cone Calorimeter Daten der phosphorhaltigen Polyester im Vergleich zu PBT

	PBT	PET-P-DOPO	PET-P-DPPO	PET-P-DPhPO
Phosphorgehalt / Gew.-%	0	5,7	5,4	5,9
t_{ig} / s	40 ± 6	48 ± 7	73 ± 9	77 ± 2
pHRR / kW m⁻²	1967 ± 220	326 ± 30	386 ± 30	475 ± 60
THE / MJ m⁻²	70 ± 2	24 ± 3	29 ± 3	35 ± 2
Rückstand / Gew.-%	4 ± 1	40 ± 1	33 ± 1	27 ± 1
THE/TML / MJ m⁻² g⁻¹	2,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,3 ± 0,1
TSR / m² m⁻²	1334 ± 100	1720 ± 250	2645 ± 150	2728 ± 100
CO Ausbeute / kg kg⁻¹	0,06 ± 0,01	0,21 ± 0,02	0,18 ± 0,01	0,20 ± 0,01

Die erhöhte Rückstandsbildung von PET-P-DOPO entspricht einer Reduktion in der Freisetzung brennbarer Gase auf 63 % verglichen mit PBT. Die THE/TML von PET-P-DOPO war durch Flammenvergiftung auf 55 % reduziert. Diese beiden Mechanismen ergeben zusammen eine Reduktion auf 35 % ($0,63 \times 0,55 = 0,35$), was der Reduktion der THE (34 %) von PET-P-DOPO gegenüber PBT entspricht. Die pHRR von PET-P-DOPO war verglichen mit PBT auf 17 % reduziert. Eine Reduktion der pHRR auf 35 % erklärt sich in erster Näherung analog der THE durch die Kombination aus Rückstandsbildung und Flammenvergiftung. Die

weitere Reduktion auf 17 %, die einer relativen Reduktion um 51 % entspricht, entsteht durch die Schutzwirkung des intumeszierten Rückstands.

Analoge Betrachtungen für PET-P-DPPO zeigen, dass der erhöhte Rückstand einer Reduktion in der freigesetzten Menge brennbarer Gase auf 70 % im Vergleich zu PBT entspricht. Flammenvergiftung reduzierte die THE/TML von PET-P-DPPO auf 55 %. Beide Effekte zusammen ergeben eine Reduktion auf 39 % ($0,70 \times 0,55 = 0,39$), die der Reduktion der THE (41 %) entspricht. Die pHRR von PET-P-DPPO war gegenüber PBT auf 20 % reduziert. Die Kombination aus Rückstandsbildung und Flammenvergiftung erklärt in erster Näherung analog zur THE eine Reduktion der pHRR auf 39 %. Die weitere Reduktion der pHRR auf 20 % entspricht einer relativen Reduktion um 49 % und ist der Schutzwirkung des intumeszierten Rückstands von PET-P-DPPO zuzuordnen.

Bei PET-P-DPhPO entspricht der erhöhte Rückstand einer Reduktion in der Freisetzung brennbarer Gase auf 76 %. Die THE/TML war durch Flammenvergiftung auf 59 % im Vergleich zu PBT reduziert. Beide Effekte ergeben zusammen eine Reduktion auf 45 % ($0,76 \times 0,59 = 0,45$), was etwa der Reduktion in der THE (50 %) entspricht. Die pHRR war auf 24 % verglichen mit PBT reduziert. Erhöhte Rückstandsbildung und Flammenvergiftung erklären in erster Näherung eine Reduktion der pHRR auf 45 %. Die weitere Reduktion auf 24 %, die einer relativen Reduktion um 47 % entspricht, ist der Schutzwirkung des intumeszierten Rückstands zuzuordnen.

In jedem der drei phosphorhaltigen Polyester sind dieselben drei Flammenschutzmechanismen wirksam. Die Art der aktiven Flammenschutzmechanismen ist demnach unabhängig von der Struktur des Phosphorsubstituenten. PET-P-DOPO, PET-P-DPPO und PET-P-DPhPO verfügen über die gleiche, starke Flammenvergiftung sowie über eine gleich starke Schutzwirkung der intumeszierten Rückstände. Die Stärke der Rückstandsbildung variiert in Abhängigkeit vom Phosphorsubstituenten. Sie ist bei PET-P-DPhPO am wenigsten ausgeprägt und steigt über PET-P-DPPO zu PET-P-DOPO an.

Um den Einfluss der Phosphorsubstituenten näher zu untersuchen, wurde die von der Polymerhauptkette gebildete Rückstandsmenge abgeschätzt. Van Krevelen leitete aus zahlreichen Pyrolyseexperimenten die Größe CFT (engl. char-forming tendency) ab [100]. Sie ist definiert als die Rückstandsmenge je struktureller Einheit des Polymers in Kohlenstoffäquivalenten. Die CFT erlaubt eine Abschätzung der Rückstandsmenge, die ein Polymer in Abhängigkeit von seiner chemischen Struktur bildet. Der erwartete Rückstand lässt sich nach folgender Formel berechnen [100]:

$$CR = \frac{\sum(CFT)_i}{M} 1200$$

wobei CR die Rückstandsmenge, $(CFT)_i$ die CFT der Struktureinheit i und M das Molekulargewicht der Wiederholungseinheit des Polymers ist. Die Polymerhauptkette der phosphorhal-

3 Kompakte Polyestermaterialien

tigen Polyester ohne Phosphorsubstituent (PET-P-0) hat insgesamt eine CFT von 5,25. Davon entfallen 1,25 auf die Terephthalsäureeinheit und 4,0 auf den *para*-disubstituierten Phenylring. Andere Struktureinheiten von PET-P-0 tragen nicht zur Rückstandsbildung bei [100]. Die CFT von 5,25 bedeutet, dass von jeder Wiederholungseinheit von PET-P-0 durchschnittlich 5,25 Kohlenstoffatome im Rückstand verbleiben. Der erwartete Rückstand beträgt 19 Gew.-%. Demzufolge erhöht die Einführung des DPhPO-Substituenten den Rückstand um 8 Gew.-%. Der DPPO-Substituent erhöht den Rückstand um 14 Gew.-%. Der DOPO-Substituent bewirkt mit einer Erhöhung um 21 Gew.-% eine Verdopplung des Rückstands im Vergleich zu PET-P-0.

Der Brandrückstand von PET-P-DPhPO enthielt 7,8 Gew.-% Phosphor. Das entspricht 36 % bzw. 2,1 Gew.-% des ursprünglich in PET-P-DPhPO enthaltenen Phosphors. Der Brandrückstand von PET-P-DPPO enthielt 8,4 Gew.-% Phosphor. Das entspricht 2,8 Gew.-% bzw. 52 % des ursprünglich enthaltenen Phosphors. Im Brandrückstand von PET-P-DOPO waren noch 7,4 Gew.-% Phosphor enthalten. Das entspricht 53 % bzw. 3 Gew.-% des anfänglich in PET-P-DOPO enthaltenen Phosphors. Damit blieb bei PET-P-DPPO und PET-P-DOPO nahezu gleich viel Phosphor im Rückstand zurück und deutlich mehr Phosphor als bei PET-P-DPhPO. Ein Merkmal, das PET-P-DOPO und PET-P-DPPO gegenüber PET-P-DPhPO gemeinsam haben, sind die verbrückten Substituenten am Phosphor. Eine Verbrückung der Substituenten erhöht demzufolge die Menge des im Rückstand verbleibenden Phosphors und die Menge an gebildetem Rückstand. PET-P-DOPO bildete deutlich mehr Rückstand als PET-P-DPPO, obwohl bei beiden Materialien nahezu gleich viel Phosphor im Rückstand verblieb. Der Phosphor in PET-P-DOPO erhöhte den Rückstand effizienter als bei PET-P-DPPO. Der Grund dafür ist die P-O-C_{arom.}-Bindung des DOPO-Substituenten. Die Hydrolyse dieser Bindung führt zur Ringöffnung und zur Bildung einer OH-Gruppe. Diese kann mit Polymerfragmenten reagieren und damit die Vernetzung sowie die Rückstandsbildung fördern. Obwohl PET-P-DPhPO mehr Phosphor in die Gasphase freisetzte als PET-P-DPPO und PET-P-DOPO, war die Gasphasenaktivität bei allen drei phosphorhaltigen Polyestern gleich.

Die drei phosphorhaltigen Polyester zeichneten sich durch ein im Vergleich zu PBT stark verringertes Risiko der Flammenausbreitung aus (*Abbildung 3.23*). Dies gilt sowohl für die Erfassung der Flammenausbreitung durch $pHRR/t_{ig}$ als auch durch FIGRA. Zwischen den einzelnen phosphorhaltigen Polyestern bestand kein signifikanter Unterschied in der Flammenausbreitung. Die Brandlast der phosphorhaltigen Polyester war gegenüber PBT stark verringert. Sie korreliert mit der Rückstandsmenge der Materialien. PET-P-DPhPO bildete unter den phosphorhaltigen Polyestern am wenigsten Rückstand und wies die höchste Brandlast auf. Die Brandlast sinkt mit steigender Menge an gebildetem Rückstand von PET-P-DPhPO über PET-P-DPPO zu PET-P-DOPO. Mit der stärksten Rückstandsbildung

und der folglich niedrigsten Brandlast zeigt PET-P-DOPO die beste Flammschutzwirkung der drei phosphorhaltigen Polyester.

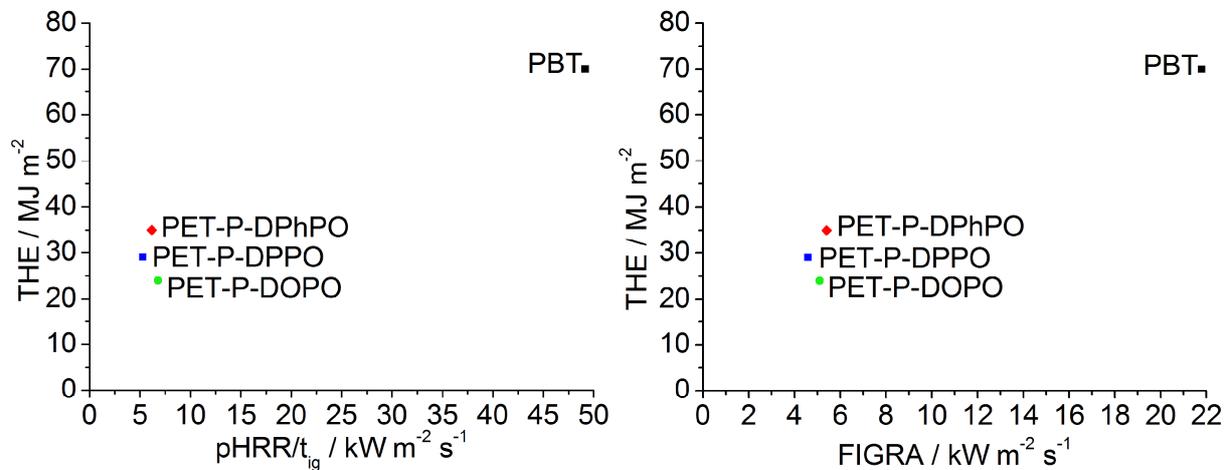


Abbildung 3.23 Brandrisiken durch Brandlast und Flammenausbreitung der phosphorhaltigen Polyester im Vergleich zu PBT

3.3 Neue phosphorhaltige Polyester als Flammschutzmittel

Die phosphorhaltigen Polyester werden in den folgenden Kapiteln als polymere, additive Flammschutzmittel in PBT behandelt. Die Anteile von PBT und der phosphorhaltigen Polyester in den Blends wurden so gewählt, dass die Materialien 1,5 Gew.-% Phosphor enthalten, damit sich die Flammschutzwirkung auf der Basis des gleichen Phosphorgehalts vergleichen lässt.

3.3.1 Pyrolyse

Die Blends aus PBT und den phosphorhaltigen Polyestern zeigten eine Hauptzersetzungsstufe mit einer Schulter bei PET-P-DPhPO und zwei Schultern bei PET-P-DPPO und PET-P-DOPO (Abbildung 3.24). Die Zugabe der phosphorhaltigen Polyester zu PBT verschob den Beginn der Zersetzung leicht zu höheren Temperaturen (Tabelle 3.6). Die Temperatur der maximalen Massenverlustrate blieb dagegen unbeeinflusst. PBT/PET-P-DPhPO_{25,4} bildete 7,4 Gew.-% Rückstand und zeigte damit keine Erhöhung der Rückstandsmenge im Vergleich zu PBT. Die Zugabe von PET-P-DPPO und PET-P-DOPO zu PBT bewirkte eine leichte Erhöhung der Rückstandsmenge. PBT/PET-P-DPPO_{27,3} bildete 10,1 Gew.-% Rückstand. Die Rückstandsmenge von PBT/PET-P-DOPO_{26,3} betrug 11,0 Gew.-%.

3 Kompakte Polyestermaterialien

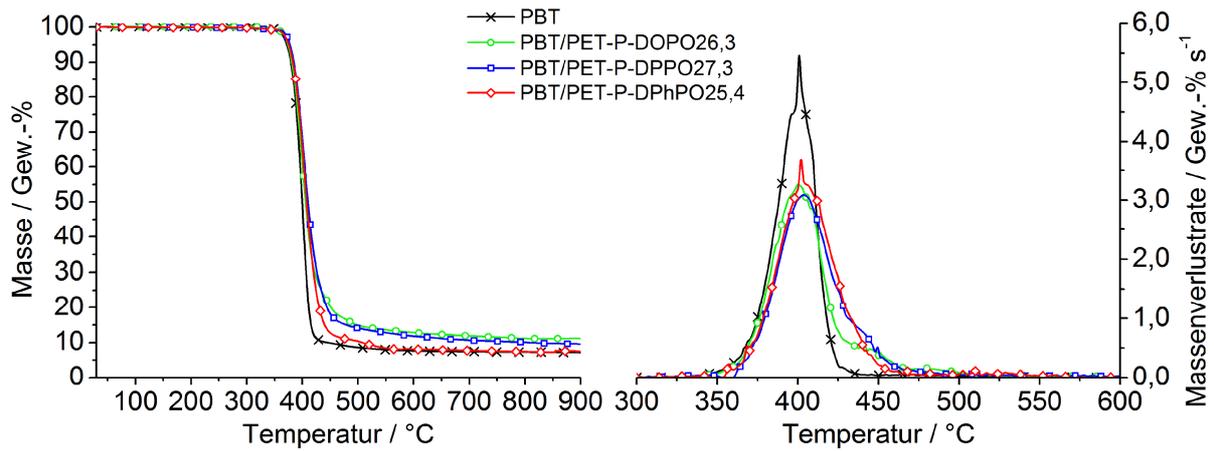


Abbildung 3.24 Thermogramme von PBT und Blends aus PBT mit phosphorhaltigen Polyestern

Tabelle 3.6 Parameter der thermischen Zersetzung von PBT und Blends aus PBT und phosphorhaltigen Polyestern, mit $T_{2\%}$ Beginn der Zersetzung (Temperatur bei 2 Gew.-% Massenverlust) und T_{max} Temperatur beim Maximum der Massenverlustrate, Unsicherheiten: $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $\pm 1,0\text{ Gew.-%}$

PBT/	–	PET-P-DOPO26,3	PET-P-DPPO27,3	PET-P-DPhPO25,4
$T_{2\%}$ / $^{\circ}\text{C}$	361	366	370	367
T_{max} 1. Stufe / $^{\circ}\text{C}$	399	401	403	401
		Schulter 442 Schulter 480	Schulter 427 Schulter 439	Schulter 413
Massenverlust 1. Stufe / Gew.-%	92,4	88,0	88,4	92,0
Rückstand bei 900 $^{\circ}\text{C}$ / Gew.-%	7,5	11,0	10,1	7,4

Der Vergleich der experimentellen Daten mit aus den Einzelkomponenten der Blends berechneten Massenverlustkurven gibt erste Hinweise auf das Vorliegen von Wechselwirkungen zwischen PBT und den phosphorhaltigen Polyestern während der Zersetzung. Die berechnete und experimentelle Temperatur am Beginn der Zersetzung sowie die berechnete und experimentelle Temperatur der maximalen Massenverlustrate zeigten bei keinem der Blends signifikante Unterschiede (Abbildung 3.25 und siehe Anhang Abbildung 10.7). Der Rückstand war bei allen Blends etwa 4 Gew.-% niedriger als der berechnete Rückstand. Es gibt demnach Wechselwirkungen zwischen PBT und den phosphorhaltigen Polyestern, die den Rückstand leicht reduzieren. Diese Wechselwirkungen sind nicht von der Art des Phosphorsubstituenten abhängig, da sie bei allen drei Blends etwa gleich stark auftreten. PBT/PET-P-DOPO26,3 zeigte eine Besonderheit. Die zweite Schulter der Zersetzungsstufe trat im Experiment später auf und war weniger stark ausgeprägt als die berechneten Kurven

erwarten ließen (Abbildung 3.25). Demnach ist zu erwarten, dass einige Prozesse, die bei reinem PET-P-DOPO während der zweiten Zersetzungsstufe ablaufen, im Blend mit PBT bereits während der ersten Schulter der Hauptzersetzungsstufe stattfinden.

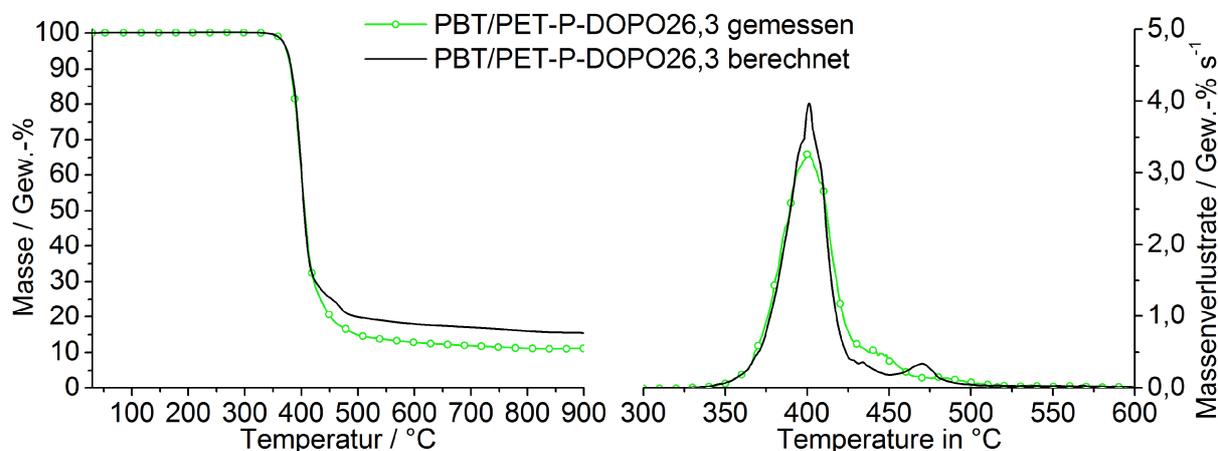


Abbildung 3.25 Gemessenes und berechnetes Thermogramm von PBT/PET-P-DOPO26,3

Die drei Blends aus PBT und den phosphorhaltigen Polyestern setzten Butadien (3108, 3082, 1832, 1810, 1605, 1583, 1014 und 909 cm^{-1}), THF (2980, 2870 und 1083 cm^{-1}), CO (2185 und 2104 cm^{-1}), CO_2 (2359, 2310 und 669 cm^{-1}), Butylbenzoat (2968, 1743, 1265 und 1100 cm^{-1}) und Benzoesäure (3585, 1761, 1180 und 1083 cm^{-1}) als gasförmige Zersetzungsprodukte während der Hauptzersetzungsstufe frei (Abbildung 3.26 a-c). Neben diesen typischen Zersetzungsprodukten von PBT wurde die Freisetzung von Acetaldehyd durch dessen charakteristische Banden bei 2738 und 2703 cm^{-1} nachgewiesen. Die Carbonylbande von Acetaldehyd wurde stark von den Carbonylbanden der Benzoesäure und des Butylbenzoats überlagert. Acetaldehyd entsteht bei der Zersetzung des jeweiligen phosphorhaltigen Polyesters. Daraus ist zu schlussfolgern, dass auch ein Teil der detektierten Benzoesäure aus der Zersetzung des phosphorhaltigen Polyesters stammt. Die Hauptzersetzungsstufe der Blends war durch die Zersetzung von PBT und die beginnende Zersetzung des phosphorhaltigen Polyesters charakterisiert.

Während der ersten Schulter in der Zersetzungsstufe der Blends wurden Benzoesäure (3585, 3080, 1766, 1180 und 1083 cm^{-1}), Butylbenzoat (2967, 1744, 1265 und 1100 cm^{-1}), CO (2185 und 2104 cm^{-1}), CO_2 (2359, 2310 und 669 cm^{-1}), Butadien (909 cm^{-1}), Acetaldehyd (2738, 2703 und 1760 cm^{-1}) und Ethen (950 cm^{-1}) freigesetzt (Abbildung 3.26 d-f). Dabei überlagerten sich die Carbonylbanden von Benzoesäure, Butylbenzoat und Acetaldehyd wie schon während der Hauptzersetzungsstufe stark. Butylbenzoat und Butadien sind Zersetzungsprodukte von PBT. Benzoesäure, CO und CO_2 entstehen sowohl bei der Zersetzung von PBT als auch bei der Zersetzung der phosphorhaltigen Polyester. Acetaldehyd und Ethen stammen allein aus der Zersetzung der phosphorhaltigen Polyester. In Relation zu

3 Kompakte Polyestermaterialien

den Zersetzungsprodukten von PBT wurde mehr Acetaldehyd freigesetzt als bei der Hauptzersetzungsstufe. Die erste Schulter in der Zersetzungsstufe ist demnach durch die ausklingende Zersetzung von PBT und die erste Zersetzungsstufe der phosphorhaltigen Polyester charakterisiert. Bei PBT/PET-P-DOPO_{26,3} wurde außerdem die mit P-O-C_{arom.}-Gruppen assoziierte Bande bei 920 cm⁻¹ detektiert (Abbildung 3.26 d). Bei reinem PET-P-DOPO wurde diese Bande erst in der zweiten Zersetzungsstufe detektiert. Außerdem war es dafür nötig, die Temperatur der Transferline und der Gasmesszelle von 270 °C auf 230 °C zu reduzieren. Messungen von PBT/PET-P-DOPO_{26,3} bei einer Temperatur der Gasmesszelle und Transferline von 230 °C bestätigten das Auftreten der Bande bei 920 cm⁻¹. Die Zersetzung des DOPO-Substituenten, die zur Freisetzung von Verbindungen mit P-O-C_{arom.}-Gruppen führt, fand demzufolge im Blend mit PBT bei niedrigerer Temperatur statt als bei reinem PET-P-DOPO. Das erklärt, warum die zweite Schulter in der Zersetzungsstufe von PBT/PET-P-DOPO_{26,3} weniger ausgeprägt ist als die berechneten Kurven dies erwarten ließen (Abbildung 3.25) und die erste Schulter dafür etwas ausgeprägter ist.

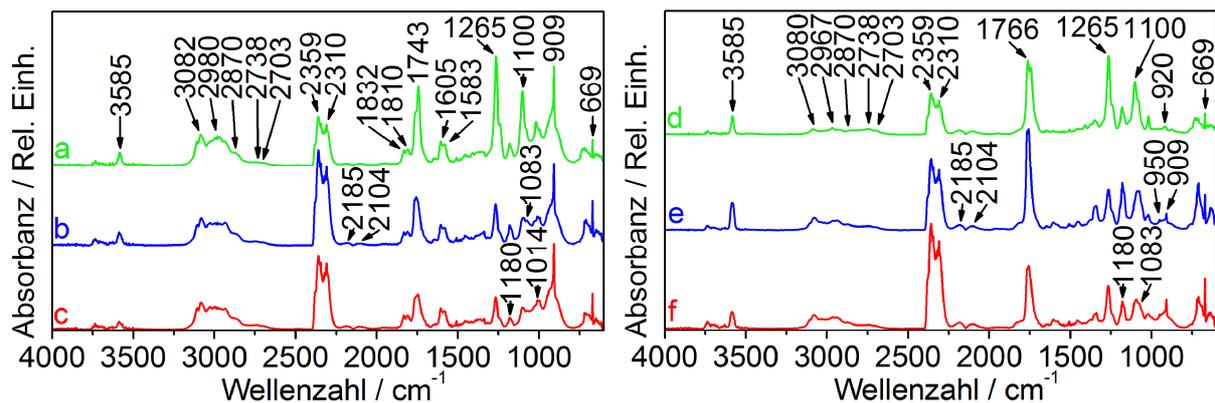


Abbildung 3.26 TG-FTIR-Spektren der Blends aus PBT und phosphorhaltigen Polyestern (PBT/PET-P-DOPO_{26,3} bei a: 37 min/398 °C und d: 41,6 min/444 °C, PBT/PET-P-DPPO_{27,3} bei b: 37 min/398 °C und e: 39,7 min/425 °C, PBT/PET-P-DPhPO_{25,4} bei c: 37 min/398 °C und f: 38,8 min/416 °C)

Während der zweiten Schulter in der Zersetzungsstufe von PBT/PET-P-DOPO_{26,3} wurden Benzoesäure, Butylbenzoat, CO, CO₂ und Verbindungen, die P-O-C_{arom.}-Gruppen enthalten, freigesetzt. PBT/PET-P-DPPO_{27,3} setzte während der zweiten Schulter seiner Zersetzungsstufe neben Benzoesäure, Butylbenzoat, CO und CO₂ noch Reste von Acetaldehyd, Ethen und Butadien frei. In beiden Fällen entspricht dies der zweiten Zersetzungsstufe des reinen phosphorhaltigen Polyesters. PBT/PET-P-DPhPO_{25,4} zeigte keine 2. Schulter.

Die FTIR-Spektren der kondensierten Phase der Blends aus PBT und phosphorhaltigen Polyestern wurden von den Absorptionsbanden von PBT bei 3062 cm⁻¹ (aromatische CH-Gruppen), 2958 cm⁻¹ (aliphatische CH₂-Gruppen), 1722 cm⁻¹ (C=O), 1261 cm⁻¹ (C-O Ester), 1099 cm⁻¹ (O-CH₂) und 730 cm⁻¹ (aromatische CH-Gruppen) dominiert (Abbildung 3.27). Die

3.3 Neue phosphorhaltige Polyester als Flammenschutzmittel

Bande bei 1572 cm^{-1} ist den aromatischen C=C-Gruppen der Phosphorsubstituenten zuzuordnen. Die Bande bei 934 cm^{-1} ist hauptsächlich den Deformationsschwingungen aromatischer C-H-Gruppen von PBT zuzuordnen. Bei PBT/PET-P-DOPO26,3 überlagerte diese Bande die Bande der P-O-C_{arom.}-Gruppen des DOPO-Substituenten. Während der Zersetzung nahmen die Banden von PBT entsprechend der Freisetzung von Butadien, THF, Butylbenzoat und Benzoesäure ab (Abbildung 3.27 a-e und f-k). Die Zersetzung von PET-P-DOPO in PBT/PET-P-DOPO26,3 bzw. von PET-P-DPPO in PBT/PET-P-DPPO27,3 trug mit der Freisetzung von Acetaldehyd und Benzoesäure zur Abnahme der Banden aromatischer und aliphatischer C-H-Gruppen sowie der C=O- und der C-O-Ester-Bande bei. Die Bande bei 1572 cm^{-1} nahm zu und verlagerte sich zu 1557 cm^{-1} . Dies entspricht der Bildung polyaromatischer Strukturen, wie sie bei der Bildung von Char vorkommen. Die Bande bei 938 cm^{-1} nahm ab und verschwand bei PBT/PET-P-DPPO27,3 vollständig (Abbildung 3.27 f-k). Bei PBT/PET-P-DOPO26,3 blieb dagegen ein kleiner Teil der Bande bestehen. Dieser ist den P-O-C_{arom.}-Gruppen zuzuordnen. Mit zunehmender Zersetzung konnten auch die Banden der P=O-Bindung bei 1239 cm^{-1} für PBT/PET-P-DOPO26,3 und 1226 cm^{-1} für PBT/PET-P-DPPO27,3 detektiert werden. Diese Banden wurden vorher von der C-O-Bande der Estergruppe überlagert. Ein Teil des Phosphors verblieb demnach im Rückstand von PBT/PET-P-DOPO26,3 und PBT/PET-P-DPPO27,3.

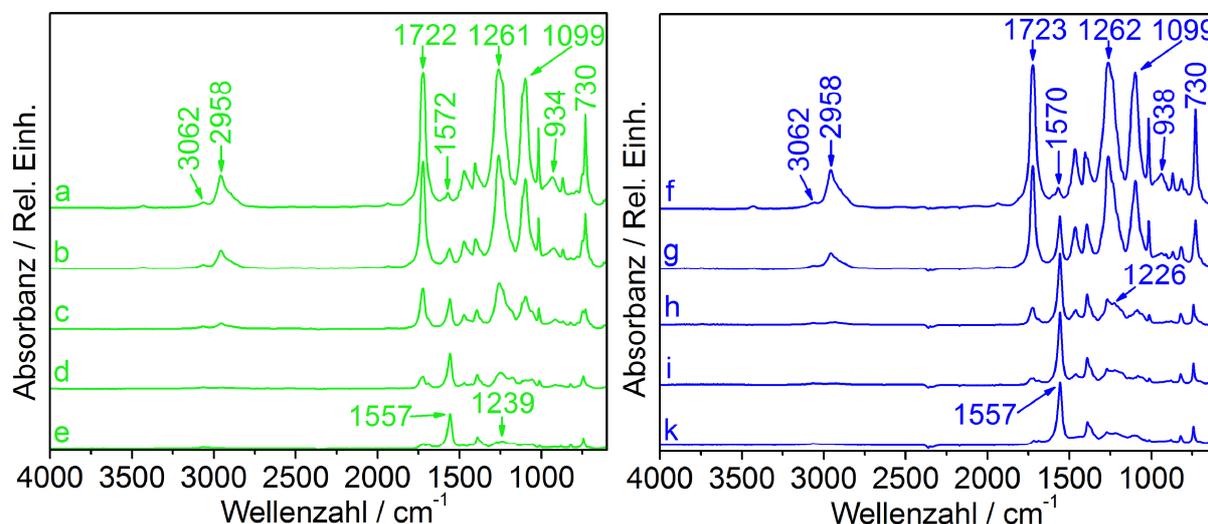


Abbildung 3.27 FTIR-Spektren der kondensierten Phase von PBT/PET-P-DOPO26,3 und PBT/PET-P-DPPO27,3 (PBT/PET-P-DOPO26,3 bei a: 35 min/379 °C, b: 40 min/428 °C, c: 42,8 min/456 °C, d: 45 min/478 °C, e: 50 min/528 °C und PBT/PET-P-DPPO27,3 bei f: 35 min/378 °C, g: 40 min/428 °C, h: 42,8 min/456 °C, i: 45 min/478 °C, k: 50 min/528 °C)

Die Veränderungen in der kondensierten Phase von PBT/PET-P-DPhPO25,4 während der Zersetzung entsprechen jenen, die bei PBT/PET-P-DPPO27,3 beobachtet wurden (siehe Anhang Abbildung 10.8). Im Unterschied zu PBT/PET-P-DPPO27,3 wurde die Bande der

3 Kompakte Polyestermaterialien

P=O-Bindung von PBT/PET-P-DPhPO_{25,4} bei 1187 cm⁻¹ detektiert. Die Bande nahm stärker ab als bei PBT/PET-P-DOPO_{26,3} und PBT/PET-P-DPPO_{27,3}. Demzufolge verblieb bei PBT/PET-P-DPhPO_{25,4} weniger Phosphor im Rückstand.

Die Blends aus PBT und den phosphorhaltigen Polyestern zersetzten sich in einer Hauptzersetzungsstufe mit einer (PBT/PET-P-DPhPO_{25,4}) bzw. zwei (PBT/PET-P-DOPO_{26,3} und PBT/PET-P-DPPO_{27,3}) Schultern. Auf der Basis der freigesetzten Zersetzungsprodukte wurde die Hauptzersetzungsstufe der Zersetzung von PBT zugeordnet. Die Schultern entsprechen den Zersetzungsstufen der phosphorhaltigen Polyester. In Abhängigkeit vom verwendeten phosphorhaltigen Polyester überlappten die einzelnen Prozesse bei der Zersetzung der Blends mehr oder weniger stark. Es gab keine Wechselwirkungen zwischen PBT und den phosphorhaltigen Polyestern, die die Art der Zersetzungsprodukte änderten. Demzufolge zersetzten sich die Blends nach denselben Mechanismen wie die reinen Komponenten. Kleinere Wechselwirkungen zwischen PBT und den phosphorhaltigen Polyestern sind vorhanden, denn im Gegensatz zu reinem PET-P-DOPO zersetzte sich der DOPO-Substituent in PBT/PET-P-DOPO_{26,3} bereits während der ersten Schulter, nicht erst während der zweiten Zersetzungsstufe. Außerdem war der Rückstand eines jeden Blends um etwa 4 Gew.-% niedriger als für eine Zersetzung ohne Wechselwirkungen zwischen den Komponenten erwartet wurde. Die Wechselwirkungen, die zu der leichten Reduktion des Rückstands führen, sind demnach unabhängig von der Art des Phosphorsubstituenten.

3.3.2 Brandverhalten

Die Zugabe der phosphorhaltigen Polyester als Flammschutzmittel zu PBT bewirkte keine signifikante Veränderung des LOI im Vergleich zu PBT (*Tabelle 3.7*). Die Ergebnisse wurden allerdings durch den starken Schmelzfluss der Blends beeinflusst. Brennende Schmelze lief an den Kanten des Prüfkörpers herunter und erreichte die 50-mm-Markierung. Infolgedessen wurde der Prüfkörper als brennend gewertet. Es ist ein bekannter Nachteil des LOI Tests, dass er leicht durch solche Schmelzflusserscheinungen beeinflusst wird [46]. Die Vergleichsprobe von PBT in diesem Probensatz erhielt eine V-2 Klassifizierung im UL 94 Test. Dies erscheint ungewöhnlich, da PBT meist, wie auch in dem Probensatz in Kapitel 3.1, nur eine HB Klassifizierung erhält. Bei genauerer Betrachtung liegen die beiden Klassifizierungen, HB und V-2, jedoch eng beieinander. PBT zeigte in jedem Fall sehr starkes, brennendes Abtropfen. Mit dem abtropfenden Material wird Wärme aus der Pyrolysezone abgeführt. Ist dieser Effekt stark genug, wird das Material unter eine kritische Temperatur abgekühlt und erlischt. Ein solches Material erhält eine V-2 Klassifizierung im UL 94 Test. Ist der Effekt nur ein wenig zu schwach, erlischt der Prüfkörper nicht. Das Material kann dann nur noch eine HB Klassifizierung erhalten. Mit Blick auf potentielle Anwendungen sind beide Klassifizierungen schlecht, da meist eine V-0 Klassifizierung gefordert ist. Die Zugabe von PET-P-DPhPO

3.3 Neue phosphorhaltige Polyester als Flammschutzmittel

zu PBT hatte keinen Einfluss auf das UL 94 Ergebnis. Mit PET-P-DOPO und PET-P-DPPO in PBT wurde nur eine HB Klassifizierung erhalten. Die phosphorhaltigen Polyester bewirkten keine Verbesserung der UL 94 Klassifizierung. Die Zeit bis zur Entzündung im Cone Calorimeter wurde durch die Zugabe der phosphorhaltigen Polyester reduziert, obwohl die Temperatur am Beginn der thermischen Zersetzung bei den Blends gegenüber PBT leicht erhöht war. Die niedrigste t_{ig} zeigte PBT/PET-P-DPPO27,3. Bei PBT/PET-P-DOPO26,3 war die Reduktion der t_{ig} unter den Blends am schwächsten ausgeprägt. Die Zeit bis zur Entzündung von PBT/PET-P-DPhPO25,4 war etwas niedriger als die von PBT/PET-P-DOPO26,3.

Tabelle 3.7 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests und Entzündbarkeit im Cone Calorimeter von den Blends aus PBT und phosphorhaltigen Polyestern, Unsicherheit $LOI \pm 1,0 \%$, Unsicherheit t_{ig} basiert auf der maximalen Abweichung der Messwerte vom Mittelwert

PBT/	-	PET-P-DOPO26,3	PET-P-DPPO27,3	PET-P-DPhPO25,4
Phosphorgehalt / Gew.-%	0	1,5	1,5	1,5
LOI / % O₂	21,8	22,4	21,1	22,5
UL 94 Klassifizierung	V-2	HB	HB	V-2
t_{ig} / s	56 ± 3	41 ± 4	29 ± 1	37 ± 1

Der Verlauf der Wärmefreisetzungsrate von PBT und den Blends aus PBT und den phosphorhaltigen Polyestern war mit einem Maximum am Ende typisch für nicht rückstandsbildende Materialien (Abbildung 3.28) [39]. Die Materialien bildeten erst am Ende des Tests Rückstand, sodass die Rückstandsbildung den Verlauf der Wärmefreisetzungsrate kaum mehr beeinflussen konnte. Die Intumeszenz, die die reinen phosphorhaltigen Polyester zeigten, war bei den Blends mit PBT nicht zu beobachten.

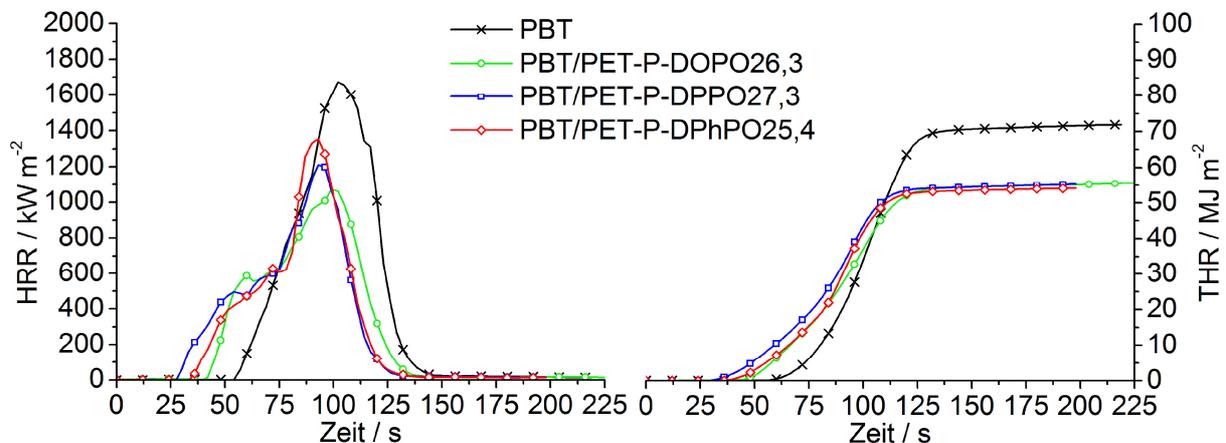


Abbildung 3.28 Wärmefreisetzungsrate und insgesamt freigesetzte Wärme der Blends aus PBT und phosphorhaltigen Polyestern

3 Kompakte Polyestermaterialien

Die Zugabe der phosphorhaltigen Polyester zu PBT reduzierte die pHRR im Cone Calorimeter Test (Tabelle 3.8). Von den Blends zeigte PBT/PET-P-DOPO26,3 die stärkste Reduktion der pHRR gegenüber PBT. Bei PBT/PET-P-DPhPO25,4 war die Reduktion der pHRR am schwächsten ausgeprägt. Die THE wurde von allen phosphorhaltigen Polyester um den gleichen Betrag reduziert. Der Rückstand der Blends war verglichen mit PBT leicht erhöht. Dabei gab es keine signifikanten Unterschiede in der Rückstandsmenge der einzelnen Blends. Es war allerdings eine Tendenz erkennbar, die der Rückstandsbildung der reinen phosphorhaltigen Polyester entspricht. Nach dieser Tendenz zeigte der Blend mit PET-P-DOPO einen geringfügig höheren Rückstand und damit eine geringfügig höhere Festphasenaktivität als PBT/PET-P-DPPO27,3. Die Rückstandsbildung und Festphasenaktivität des Blends mit PET-P-DPPO war geringfügig höher als bei dem Blend mit PET-P-DPhPO. Die THE/TML der Blends war verglichen mit PBT reduziert. Die Reduktion war bei den einzelnen Blends gleich stark ausgeprägt. Demzufolge zeigten die phosphorhaltigen Polyester im Blend mit PBT eine Gasphasenaktivität, die unabhängig von der Art des Phosphorsubstituenten ist. Während die CO Ausbeute der Blends gegenüber PBT nicht signifikant erhöht war, war die Rauchfreisetzung angestiegen. Die vermehrte Freisetzung von Rauch als Produkt einer unvollständigen Verbrennung bestätigt das Vorliegen von Flammenvergiftung als Mechanismus in der Gasphase.

Tabelle 3.8 Cone Calorimeter Daten der Blends aus PBT und phosphorhaltigen Polyestern

PBT/	–	PET-P-DOPO26,3	PET-P-DPPO27,3	PET-P-DPhPO25,4
Phosphorgehalt / Gew.-%	0	1,5	1,5	1,5
pHRR / kW m⁻²	1713 ± 100	1091 ± 40	1212 ± 60	1347 ± 70
THE / MJ m⁻²	72 ± 2	55 ± 2	56 ± 2	54 ± 2
Rückstand / Gew.-%	3 ± 1	10 ± 2	9 ± 1	8 ± 2
THE/TML / MJ m⁻² g⁻¹	2,2 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,7 ± 0,1
TSR / m² m⁻²	1299 ± 100	2153 ± 100	1939 ± 200	1813 ± 100
CO Ausbeute / kg kg⁻¹	0,06 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,08 ± 0,01

Die erhöhte Rückstandsbildung von PBT/PET-P-DOPO26,3 entspricht einer Reduktion in der Freisetzung brennbarer Gase auf 93 % verglichen mit PBT. Die THE/TML von

3.3 Neue phosphorhaltige Polyester als Flammschutzmittel

PBT/PET-P-DOPO_{26,3} war durch Flammenvergiftung auf 77 % reduziert. Diese beiden Mechanismen ergeben zusammen eine Reduktion auf 72 % ($0,93 \times 0,77 = 0,72$), was der Reduktion der THE (76 %) von PBT/PET-P-DOPO_{26,3} gegenüber PBT entspricht. Die pHRR von PBT/PET-P-DOPO_{26,3} war verglichen mit PBT auf 64 % reduziert. Eine Reduktion der pHRR auf 72 % erklärt sich in erster Näherung analog der THE durch die Kombination aus Rückstandsbildung und Flammenvergiftung. Die weitere Reduktion auf 64 %, die einer relativen Reduktion um 11 % entspricht, ist einer Schutzwirkung des Rückstands zuzuordnen. Der Wert von 11 % liegt nahe der Unsicherheit dieser Abschätzung. Demnach ist die Schutzwirkung des Rückstands sehr gering und gegenüber reinem PET-P-DOPO aufgrund der fehlenden Intumeszenz stark reduziert.

Analoge Betrachtungen für PBT/PET-P-DPPO_{27,3} zeigen, dass der erhöhte Rückstand einer Reduktion in der freigesetzten Menge brennbarer Gase auf 94 % im Vergleich zu PBT entspricht. Flammenvergiftung reduzierte die THE/TML von PBT/PET-P-DPPO_{27,3} auf 82 %. Beide Effekte zusammen ergeben eine Reduktion auf 77 % ($0,94 \times 0,82 = 0,77$), die der Reduktion der THE (78 %) entspricht. Die pHRR von PBT/PET-P-DPPO_{27,3} war gegenüber PBT auf 71 % reduziert. Die Kombination aus Rückstandsbildung und Flammenvergiftung erklärt in erster Näherung analog zur THE eine Reduktion der pHRR auf 77 %. Die weitere Reduktion der pHRR auf 71 % entspricht einer relativen Reduktion um 8 %. Die Schutzwirkung des Rückstands von PBT/PET-P-DPPO_{27,3} ist wie bei PBT/PET-P-DOPO_{26,3} aufgrund der fehlenden Intumeszenz äußerst gering.

Bei PBT/PET-P-DPhPO_{25,4} entspricht der erhöhte Rückstand einer Reduktion in der Freisetzung brennbarer Gase auf 95 %. Die THE/TML war durch Flammenvergiftung auf 77 % im Vergleich zu PBT reduziert. Beide Effekte ergeben zusammen eine Reduktion auf 73 % ($0,95 \times 0,77 = 0,73$), was etwa der Reduktion in der THE (75 %) entspricht. Die pHRR war auf 79 % verglichen mit PBT reduziert. Rückstandsbildung und Flammenvergiftung erklären in erster Näherung die gesamte Reduktion der pHRR. Eine weitere Reduktion durch eine Schutzwirkung des Rückstands lag nicht vor.

Der Brandrückstand von PBT/PET-P-DOPO_{26,3} enthielt 6,4 Gew.-% Phosphor. Das entspricht 40 % bzw. 0,6 Gew.-% des ursprünglich in PBT/PET-P-DOPO_{26,3} enthaltenen Phosphors. Der Brandrückstand von PBT/PET-P-DPPO_{27,3} enthielt 6,5 Gew.-% Phosphor. Das entspricht 0,6 Gew.-% bzw. 40 % des ursprünglich enthaltenen Phosphors. Im Brandrückstand von PBT/PET-P-DPhPO_{25,4} waren noch 5,8 Gew.-% Phosphor enthalten. Das entspricht 33 % bzw. 0,5 Gew.-% des anfänglich in PBT/PET-P-DPhPO_{25,4} enthaltenen Phosphors. Die phosphorhaltigen Polyester zeigten in den Blends mit PBT einen Trend, der bereits bei den reinen phosphorhaltigen Polyestern zu beobachten war. Bei den Blends mit PET-P-DPPO und PET-P-DOPO blieb gleich viel Phosphor im Rückstand zurück und deutlich mehr Phosphor als bei dem Blend mit PET-P-DPhPO. PBT/PET-P-DPhPO_{25,4} setzte

3 Kompakte Polyestermaterialien

mehr Phosphor in die Gasphase frei als die anderen beiden Blends. Dies führte jedoch nicht zu einer signifikant höheren Gasphasenaktivität von PBT/PET-P-DPhPO_{25,4} im Vergleich zu den Blends mit PET-P-DOPO und PET-P-DPPO.

Die drei phosphorhaltigen Polyester führten im Blend mit PBT zu einer ähnlich starken Reduktion der Brandlast (*Abbildung 3.29*). Deutliche Unterschiede zeigten die einzelnen Blends bei der Flammenausbreitung. Wurde die Flammenausbreitung durch $pHRR/t_{ig}$ erfasst, zeigten PBT/PET-P-DPPO_{27,3} und PBT/PET-P-DPhPO_{25,4} ein höheres Risiko der Flammenausbreitung als PBT. Dies liegt in der stark reduzierten Zeit bis zur Entzündung dieser Blends im Vergleich zu PBT begründet. PBT/PET-P-DPPO_{27,3} mit der niedrigsten t_{ig} zeigte die höchste Flammenausbreitung. Die Flammenausbreitung von PBT/PET-P-DPhPO_{25,4} war niedriger als bei PBT/PET-P-DPPO_{27,3} aber höher als bei PBT. Mit der geringsten Reduktion der t_{ig} und der stärksten Reduktion der $pHRR$ unter den drei Blends zeigte PBT/PET-P-DOPO_{26,3} eine im Vergleich zu PBT leicht reduzierte Flammenausbreitung. Wurde die Flammenausbreitung durch die FIGRA erfasst, zeigten alle drei Blends eine Reduktion gegenüber PBT. Die Reduktion in der Flammenausbreitung war bei dem Blend mit PET-P-DPhPO am geringsten und nahm über PBT/PET-P-DPPO_{27,3} zu dem Blend mit PET-P-DOPO zu. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Blends fielen geringer aus als bei den reinen phosphorhaltigen Polyestern. Mit der stärksten Reduktion der $pHRR$ und der niedrigsten Flammenausbreitung zeigte PET-P-DOPO die beste Flammschutzwirkung der drei phosphorhaltigen Polyester im Blend mit PBT.

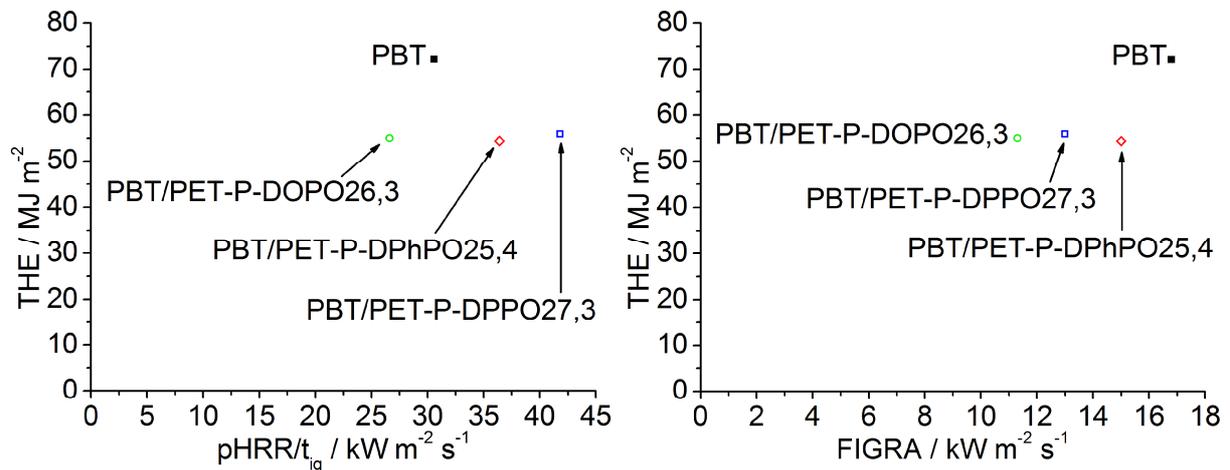


Abbildung 3.29 Brandrisiken durch Brandlast und Flammenausbreitung der Blends aus PBT und phosphorhaltigen Polyestern im Vergleich zu PBT

3.4 Neuer Polyester und niedermolekulare Flammschutzmittel im Vergleich

PET-P-DOPO zeigte sowohl als reines Material als auch im Blend mit PBT die beste Flammschutzwirkung der drei phosphorhaltigen Polyester. Es wurde für den Vergleich mit einem niedermolekularen Flammschutzmittel ausgewählt. Als niedermolekulares Flammschutzmittel für diesen Vergleich wurde AlPi-Et ausgewählt, da es bessere Ergebnisse in den Entflammbarkeitstests lieferte als AlPi-H+RXP. PET-P-DOPO als reaktiv flammgeschütztes Polyestermaterial wurde mit PBT/AlPi-Et20 verglichen, das ein additiv flammgeschütztes Polyestermaterial darstellt (siehe 3.4.1). Im Blend mit PBT wurde PET-P-DOPO als polymeres Flammschutzmittel mit dem niedermolekularen Flammschutzadditiv AlPi-Et verglichen (siehe 3.4.2-3.4.4). Den beiden Vergleichen lagen verschiedene Probensätze zu Grunde, so dass die Ergebnisse untereinander nicht vergleichbar sind. Die Ergebnisse zur Morphologie (siehe 3.4.4) sowie zu den mechanischen Eigenschaften (siehe 3.4.3) stammen von den Projektpartnern an der Universität Bayreuth. Sie sind für eine ganzheitliche Betrachtung der Flammschutzmittel unerlässlich und werden deshalb im Rahmen dieser Arbeit diskutiert.

3.4.1 Phosphorhaltiger Polyester – Brandverhalten

Verglichen mit PBT zeigte PET-P-DOPO einen hohen LOI von 39,3 % (Tabelle 3.9). Es erreichte trotz des etwas höheren Phosphorgehalts nicht den LOI von PBT/AlPi-Et20. Wie PBT/AlPi-Et20 erreichte PET-P-DOPO eine V-0 Klassifizierung nach UL 94. Im Cone Calorimeter deformierten sich die Materialien stark sobald sie der Wärmestrahlung ausgesetzt wurden. Dadurch ändert sich der Abstand zwischen Probenoberfläche und Heizspirale, was zu einer hohen Unsicherheit der t_{ig} führte. Für PET-P-DOPO war im Gegensatz zu den Materialien mit AlPi-Et eine höhere t_{ig} angedeutet als für PBT.

Tabelle 3.9 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests und Entzündbarkeit im Cone Calorimeter von mit AlPi-Et flammgeschütztem PBT und phosphorhaltigem Polyester, Unsicherheit LOI $\pm 1,0$ %, Unsicherheit t_{ig} basiert auf der maximalen Abweichung der Messwerte vom Mittelwert

	PBT	PBT/AlPi-Et6,3	PBT/AlPi-Et20	PET-P-DOPO
Phosphorgehalt / Gew.-%	0	1,5	4,8	5,7
LOI / % O₂	21,0	27,7	45,4	39,3
UL 94 Klassifizierung	HB	V-2	V-0	V-0
t_{ig} / s	40 \pm 6	40 \pm 11	33 \pm 5	48 \pm 7

3 Kompakte Polyestermaterialien

PET-P-DOPO bildete wie PBT/AlPi-Et20 einen intumeszierten Rückstand. PBT/AlPi-Et20 bildete den Rückstand erst als die pHRR erreicht war, so dass die Rückstandsbildung den Verlauf der Wärmefreisetzungsrate kaum mehr beeinflussen konnte (Abbildung 3.30). PET-P-DOPO zeigte dagegen Verkohlung und Intumeszenz kurz nach der Entzündung. Die HRR stieg an bis ein wirksamer Rückstand gebildet war. Von diesem Moment an blieb sie konstant und nahm gegen Ende des Tests ab.

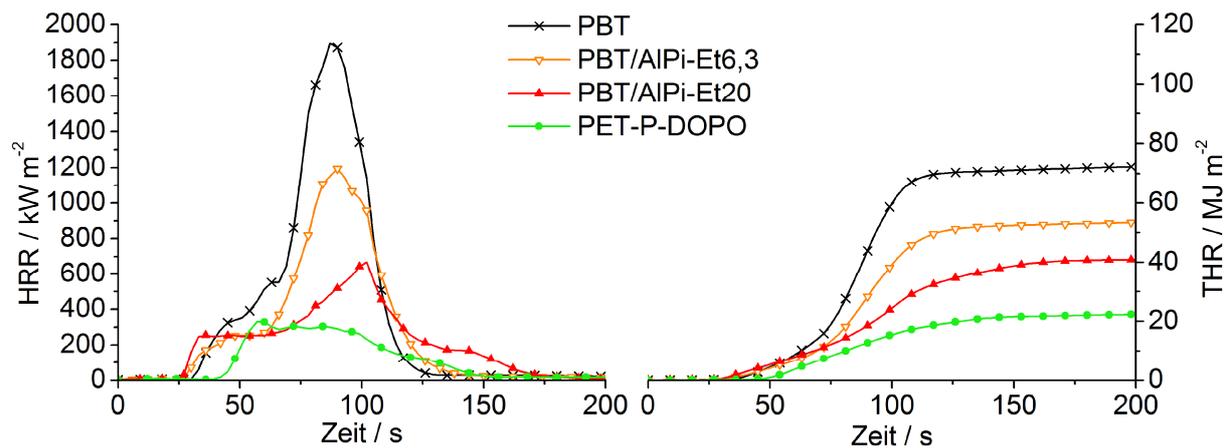


Abbildung 3.30 Wärmefreisetzungsrate und insgesamt freigesetzte Wärme von mit AlPi-Et flammgeschütztem PBT und phosphorhaltigem Polyester

Die pHRR und die THE war bei PET-P-DOPO und PBT/AlPi-Et20 gegenüber PBT stark reduziert (Tabelle 3.10). Die Reduktion beider Parameter war bei PET-P-DOPO (83 % in der pHRR und 66 % in der THE) deutlich stärker als bei PBT/AlPi-Et20 (69 % in der pHRR und 43 % in der THE). Der etwas höhere Phosphorgehalt von PET-P-DOPO allein reicht nicht aus, diesen Unterschied zu PBT/AlPi-Et20 zu erklären. PET-P-DOPO bildete deutlich mehr (40 Gew.-%) Rückstand als PBT/AlPi-Et20 (11 Gew.-%). Die Aktivität von PET-P-DOPO in der kondensierten Phase war um ein Vielfaches höher als bei PBT/AlPi-Et20. Dies erklärt zusammen mit dem etwas höheren Phosphorgehalt von PET-P-DOPO die stärkere Reduktion der pHRR und THE. PET-P-DOPO und PBT/AlPi-Et20 zeigten eine gleich starke Reduktion der THE/TML und damit eine gleich starke Gasphasenaktivität. Das Vorliegen von Flammenvergiftung wurde bei beiden Materialien durch eine erhöhte TSR und CO Ausbeute bestätigt. Bei PET-P-DOPO fiel die Erhöhung der TSR verglichen mit PBT/AlPi-Et20 gering aus, da die TSR eine absolute Größe ist. Die stark erhöhte Rückstandsbildung von PET-P-DOPO führte zu einer Reduktion der freigesetzten Menge brennbarer Gase. Die geringere Menge brennbarer Gase glich die Erhöhung der TSR durch die unvollständige Verbrennung teilweise aus.

Tabelle 3.10 Cone Calorimeter Daten von mit AlPi-Et flammgeschütztem PBT und phosphorhaltigem Polyester

	PBT	PBT/AlPi-Et6,3	PBT/AlPi-Et20	PET-P-DOPO
Phosphorgehalt / Gew.-%	0	1,5	4,8	5,7
pHRR / kW m⁻²	1967 ± 220	1268 ± 120	602 ± 90	326 ± 30
THE / MJ m⁻²	70 ± 2	49 ± 4	40 ± 1	24 ± 3
Rückstand / Gew.-%	4 ± 1	6 ± 1	11 ± 1	40 ± 1
THE/TML / MJ m⁻² g⁻¹	2,2 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,2 ± 0,1
TSR / m² m⁻²	1334 ± 100	2082 ± 200	3028 ± 200	1720 ± 250
CO Ausbeute / kg kg⁻¹	0,06 ± 0,01	0,10 ± 0,02	0,16 ± 0,01	0,21 ± 0,02

Der intumeszierte Rückstand von PET-P-DOPO wies eine multizelluläre Struktur auf (Abbildung 3.31 a und b). Diese war der Struktur des Rückstands von PBT/AlPi-Et20 sehr ähnlich (Abbildung 3.31 d und e). Die Zellgrößenverteilung zeigte nur geringe Unterschiede zwischen den beiden Rückständen (Abbildung 3.31 c und f). Der Rückstand von PBT/AlPi-Et20 besaß danach etwas mehr kleinste Zellen (< 3.25 mm²). Davon abgesehen erwiesen sich die Strukturen der Rückstände von PET-P-DOPO und PBT/AlPi-Et20 strukturell als überraschend ähnlich.

Die THE/TML von PET-P-DOPO war im Vergleich zu PBT durch Flammenvergiftung auf 55 % reduziert. Der hohe Rückstand von 40 Gew.-% reduzierte die freigesetzte Menge brennbarer Gase auf 63 %. Die Kombination dieser beiden Effekte entspricht einer Reduktion auf 35 % ($0,55 \times 0,63 = 0,35$) und erklärt die Reduktion der THE (34 %). Die pHRR von PET-P-DOPO war verglichen mit PBT auf 17 % reduziert. Eine Reduktion auf 35 % erklärt sich in erster Näherung analog der THE durch die Kombination von Flammenvergiftung und erhöhter Rückstandsbildung. Die weitere Reduktion von 35 % auf 17 % entspricht einer relativen Reduktion um 51 % und ist der Schutzwirkung des intumeszierten Rückstands von PET-P-DOPO zuzuordnen.

Analoge Betrachtungen für PBT/AlPi-Et20 ergeben eine Reduktion der THE/TML auf 64 % verglichen mit PBT. Die freigesetzte Menge brennbarer Gase war durch die leicht erhöhte Rückstandsbildung (11 Gew.-%) auf 93 % reduziert. In Kombination ergeben diese beiden Effekte eine Reduktion auf 60 % ($0,64 \times 0,93 = 0,60$) und erklären die Reduktion der THE von PBT/AlPi-Et20 (57 %). Die pHRR war im Vergleich zu PBT auf 31 % reduziert. Eine Reduktion auf 60 % erklärt sich in erster Näherung durch die Kombination von Flammenvergiftung

3 Kompakte Polyestermaterialien

tung und erhöhter Rückstandsbildung. Die weitere Reduktion von 60 % auf 31 %, die einer relativen Reduktion um 48 % entspricht, ist der Schutzwirkung des intumeszierten Rückstands zuzuordnen.

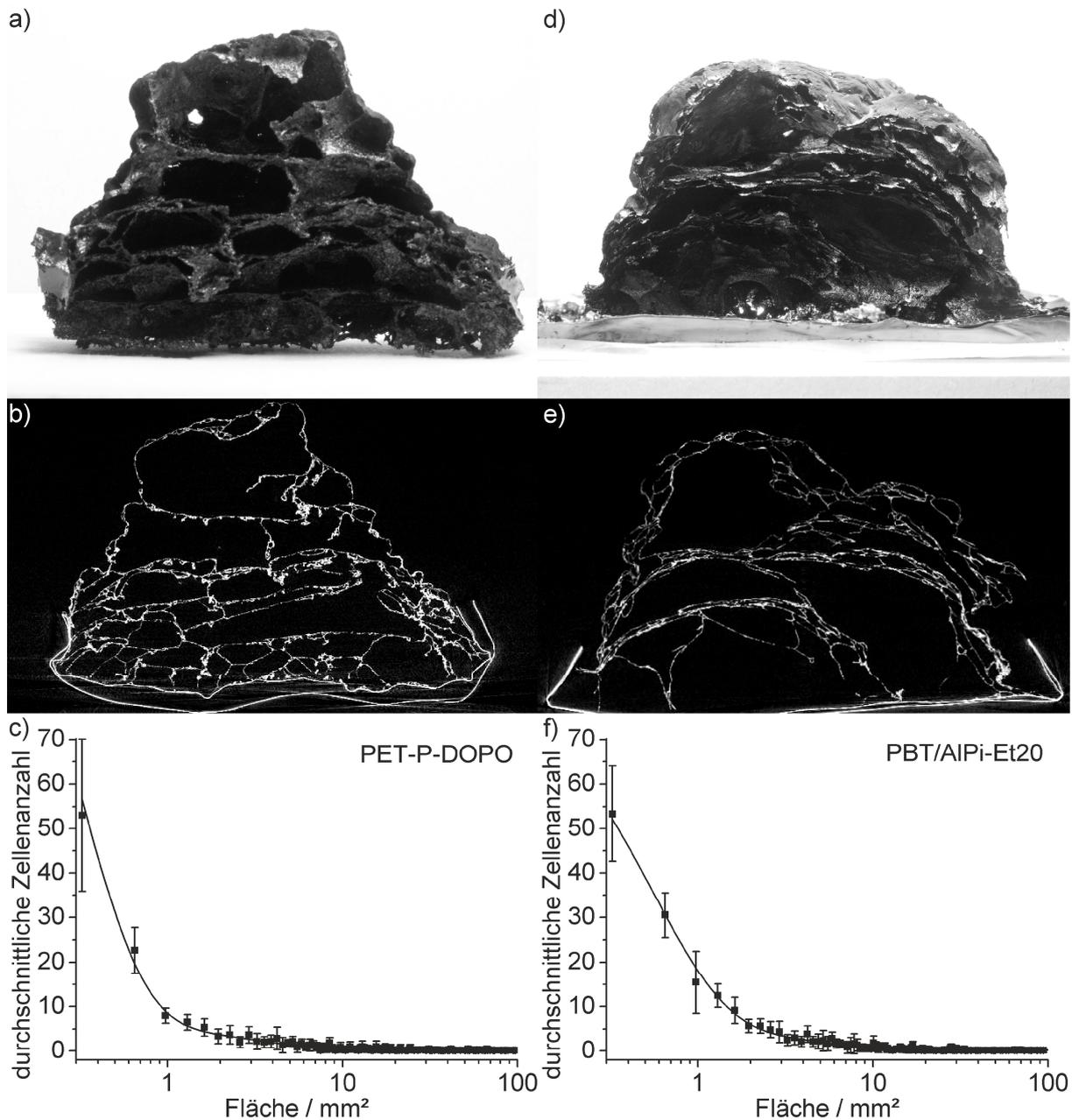


Abbildung 3.31 Fotos, μ -CT-Schnitte und Zellgrößenverteilung der Brandrückstände von PET-P-DOPO (a-c) und PBT/AIPi-Et20 (d-f) bei 35 kW m^{-2}

Drei Flamschutzmechanismen sind in PET-P-DOPO und PBT/AIPi-Et20 wirksam. Beide Materialien zeigten eine starke Gasphasenaktivität. Diese zeigte eine Tendenz bei PET-P-DOPO stärker zu sein. Der Unterschied war jedoch nicht signifikant. PET-P-DOPO zeigte eine stark erhöhte Rückstandsbildung. In PBT/AIPi-Et20 spielte die Erhöhung des Rückstands eine untergeordnete Rolle. Beide Materialien bildeten einen intumeszierten Rückstand mit starker Schutzwirkung. Die Schutzwirkung des Rückstands war sowohl bei

3.4 Neuer Polyester und niedermolekulare Flammenschutzmittel im Vergleich

PET-P-DOPO als auch bei PBT/AlPi-Et20 gleich stark. Der Grund dafür ist die sehr ähnliche Struktur der beiden intumeszierten Rückstände.

Der Vergleich der Brandparameter von PET-P-DOPO mit dem Trend der Materialien mit AlPi-Et zeigt, ob die bessere Flammenschutzwirkung von PET-P-DOPO nur auf seinen höheren Phosphorgehalt zurückzuführen ist (Abbildung 3.32). Die Reduktion der pHRR von PET-P-DOPO entsprach ausgehend vom Trend der AlPi-Et-Materialien den Erwartungen für eine Material mit dem Phosphorgehalt von PET-P-DOPO. Die höhere Reduktion der pHRR von PET-P-DOPO im Vergleich zu PBT/AlPi-Et20 ist demnach allein auf den höheren Phosphorgehalt von PET-P-DOPO zurückzuführen. Die Reduktion der THE war bei PET-P-DOPO deutlich stärker als der Trend der AlPi-Et-Materialien erwarten ließ. Die Reduktion der THE/TML von PET-P-DOPO entsprach den Erwartungen aus dem Trend. PET-P-DOPO bildete deutlich mehr Rückstand als der Trend der AlPi-Et-Materialien erwarten ließ. Demnach ist die Reduktion der THE und die Rückstandsbildung von PET-P-DOPO stärker als bei PBT/AlPi-Et mit demselben Phosphorgehalt wie PET-P-DOPO. Die bessere Flammenschutzwirkung von PET-P-DOPO ist deshalb nicht allein auf den höheren Phosphorgehalt zurückzuführen.

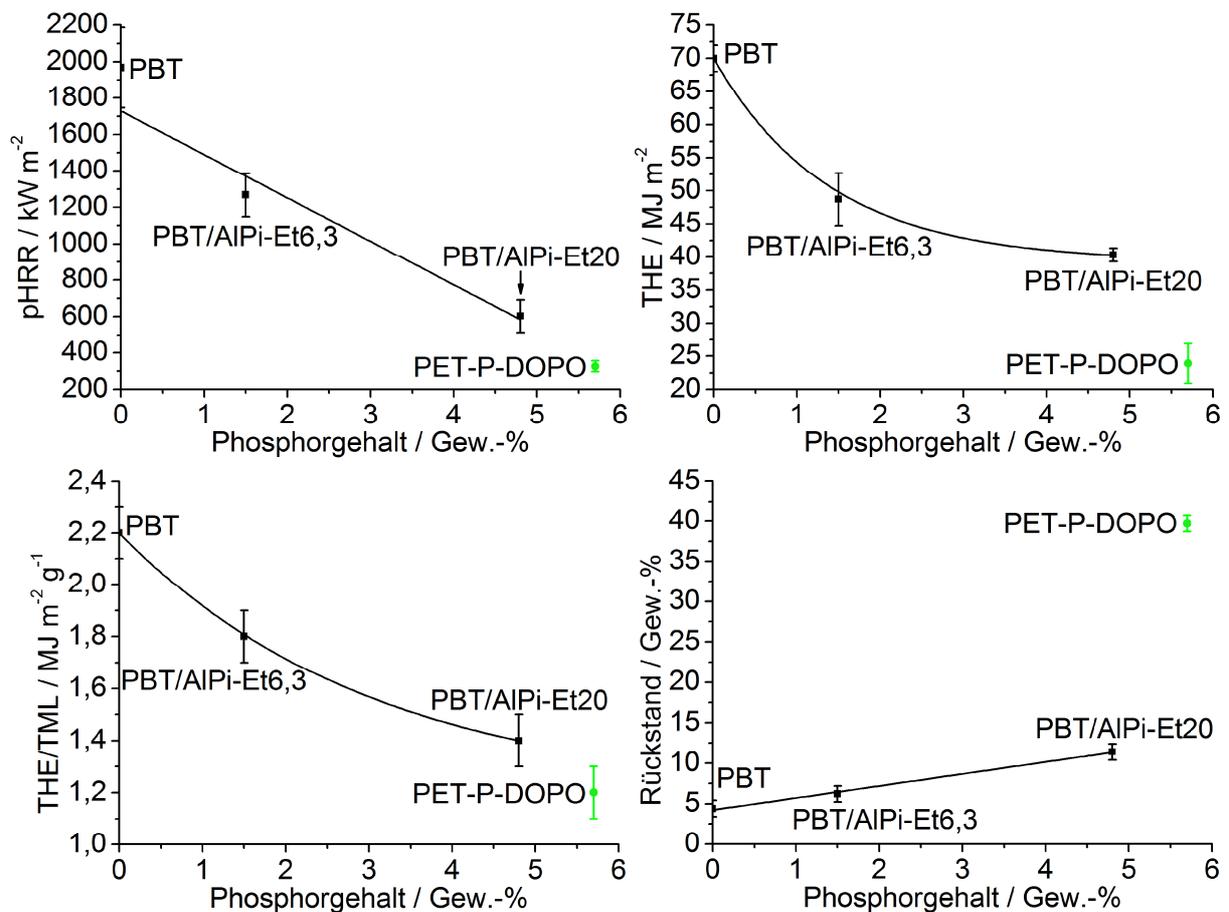


Abbildung 3.32 Abhängigkeit der Brandparameter vom Phosphorgehalt von mit AlPi-Et flammgeschütztem PBT und phosphorhaltigem Polyester

3 Kompakte Polyestermaterialien

Unabhängig davon, ob die Flammenausbreitung durch $\text{pHRR}/t_{\text{ig}}$ oder FIGRA erfasst wurde, senkte AlPi-Et mit zunehmendem Gehalt sowohl die Flammenausbreitung als auch die Brandlast von PBT (Abbildung 3.33). In der Auftragung der Brandlast über der Flammenausbreitung entspricht eine Verschiebung in Richtung des Koordinatenursprungs idealem Flammenschutz. PBT/AlPi-Et20 ist demnach ein ideal flammgeschütztes Polyestermaterial. PET-P-DOPO erweist sich ebenfalls als ideal flammgeschützter Polyester und übertrifft PBT/AlPi-Et20 in der Flammenschutzwirkung, insbesondere in der Reduktion der Brandlast. Die höhere Flammenschutzwirkung von PET-P-DOPO gegenüber PBT/AlPi-Et20 liegt nicht allein im höheren Phosphorgehalt von PET-P-DOPO begründet. Sie ist vor allem ein Resultat der stark erhöhten Rückstandsbildung von PET-P-DOPO. In PBT/AlPi-Et20 spielte die Rückstandsbildung nur eine untergeordnete Rolle.

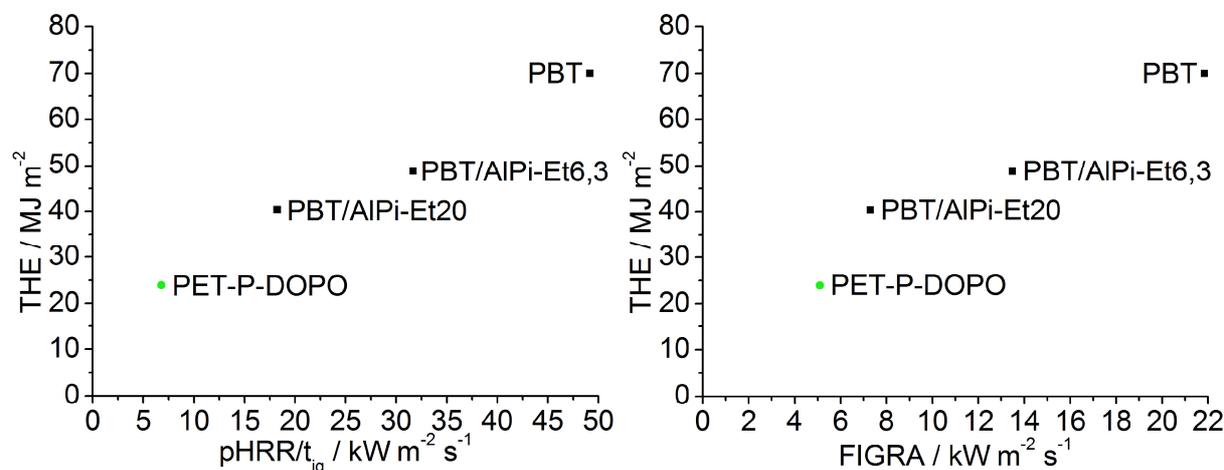


Abbildung 3.33 Brandrisiken durch Brandlast und Flammenausbreitung von mit AlPi-Et flammgeschütztem PBT und phosphorhaltigem Polyester

3.4.2 Blend mit phosphorhaltigem Polyester – Brandverhalten

Als reaktiv flammgeschütztes Polyestermaterial zeigte PET-P-DOPO hervorragende Flamm-
schutzzeigenschaften. Es übertraf das additiv flammgeschützte PBT/AlPi-Et20, das bereits
sehr gute Flamm-
schutzzeigenschaften zeigte, in mehreren Punkten (siehe 3.4.1). Damit er-
weist sich PET-P-DOPO als vielversprechender Kandidat für ein polymeres Flamm-
schutzmit-
tel in PBT. Es wird deshalb in diesem Kapitel im Blend mit PBT auf seine Flamm-
schutzzei-
genschaften als polymeres Additiv hin untersucht. Als Vergleich dient wie zuvor ein mit
AlPi-Et flammgeschütztes PBT.

PBT/AlPi-Et6,3 und PBT/PET-P-DOPO26,3 enthalten beide 1,5 Gew.-% Phosphor, so
dass sie auf der Basis des gleichen Phosphorgehaltes verglichen werden können. Beide
Materialien erreichten eine V-2 Klassifizierung im UL 94 Test (Tabelle 3.11). PBT/AlPi-Et6,3
wies einen im Vergleich zu PBT erhöhten LOI auf. Der LOI-Test von PBT/PET-P-DOPO26,3

3.4 Neuer Polyester und niedermolekulare Flammschutzmittel im Vergleich

wurde von starkem Schmelzfluss beeinflusst (s. 3.3.2) und der LOI war nicht signifikant höher als von PBT. Beide Materialien zeigten eine niedrigere t_{ig} im Cone Calorimeter Test als PBT, wobei die t_{ig} von PBT/PET-P-DOPO26,3 niedriger war als die t_{ig} von PBT/AIPi-Et6,3. Mit dem höheren Phosphorgehalt in PBT/AIPi-Et20 wurde ein hoher LOI und eine V-0 Klassifizierung erreicht. Außerdem wurde im Vergleich zu PBT/AIPi-Et6,3 die Reduktion der t_{ig} durch den höheren Phosphorgehalt in PBT/AIPi-Et20 ausgeglichen. Ein Phosphorgehalt von 1,5 Gew.-% ist demnach sowohl bei der Verwendung von AIPi-Et als auch von PET-P-DOPO zu gering, um gute Entflammbarkeitseigenschaften von PBT zu erreichen.

Tabelle 3.11 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests und Entzündbarkeit im Cone Calorimeter von PBT mit AIPi-Et und PBT im Blend mit phosphorhaltigem Polyester, Unsicherheit LOI $\pm 1,0$ %, Unsicherheit t_{ig} basiert auf der maximalen Abweichung der Messwerte vom Mittelwert

PBT/	–	AIPi-Et6,3	AIPi-Et20	PET-P-DOPO26,3
Phosphorgehalt / Gew.-%	0	1,5	4,8	1,5
LOI / % O₂	21,0	27,7	45,4	22,4
UL 94 Klassifizierung	HB	V-2	V-0	V-2
t_{ig} / s	65 \pm 1	49 \pm 1	64 \pm 2	35 \pm 1

PBT/AIPi-Et6,3 und PBT/PET-P-DOPO26,3 – beide mit 1,5 Gew.-% Phosphor – zeigten einen ähnlichen Verlauf der Wärmefreisetzungsrate im Cone Calorimeter (Abbildung 3.34). Beide Materialien bildeten erst am Ende des Brandtests etwas Rückstand, so dass die Rückstandsbildung kaum Einfluss auf den Verlauf der Wärmefreisetzungsrate hatte. Intumeszenz trat nicht auf. Allein PBT/AIPi-Et20 mit seinem deutlich höheren Phosphorgehalt bildete gegen Ende des Tests einen intumeszierten Rückstand.

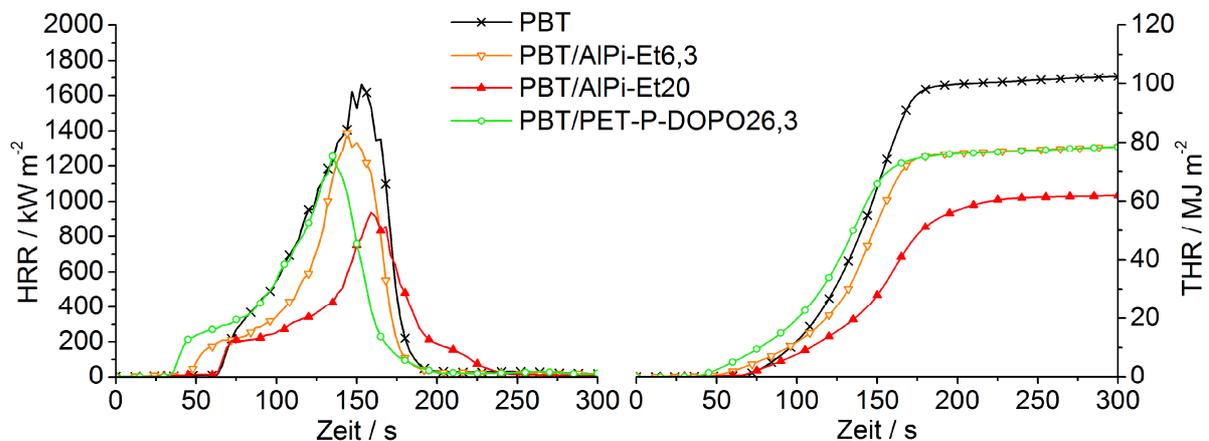


Abbildung 3.34 Wärmefreisetzungsrate und insgesamt freigesetzte Wärme von PBT mit AIPi-Et und PBT im Blend mit phosphorhaltigem Polyester

3 Kompakte Polyestermaterialien

Mit einem Gehalt, der 1,5 Gew.-% Phosphor entspricht, senkten AlPi-Et und PET-P-DOPO die pHRR von PBT (Tabelle 3.12). Die Reduktion war mit PET-P-DOPO stärker (28 %) als mit AlPi-Et (19 %). Beide Flammenschutzmittel führten zu einer gleich starken Reduktion der THE (22 %). Während 6,3 Gew.-% AlPi-Et den Rückstand von PBT nicht signifikant erhöhten, bildete der Blend mit PET-P-DOPO sogar mehr Rückstand (12 Gew.-%) als PBT/AlPi-Et20 (9 Gew.-%). Im Vergleich zu AlPi-Et zeigte PET-P-DOPO in PBT damit eine starke Aktivität in der kondensierten Phase. Die THE/TML war bei PBT/AlPi-Et6,3 und PBT/PET-P-DOPO26,3 im Vergleich zu PBT gleich stark reduziert (ca. 20 %). Beide Materialien zeigten demnach eine gleich starke Flammenvergiftung. Diese wurde durch eine erhöhte Freisetzung von Rauch und CO, die Produkte einer unvollständigen Verbrennung sind, bestätigt. Aufgrund seines höheren Phosphorgehalts zeigte PBT/AlPi-Et20 eine stärkere Flammenvergiftung (35 %) als die Materialien mit nur 1,5 Gew.-% Phosphor. Die stärkere Flammenvergiftung in PBT/AlPi-Et20 führte zu einer niedrigeren pHRR und THE.

Die Erhöhung des Rückstands von PBT/AlPi-Et6,3 gegenüber PBT war nicht signifikant. Folglich gab es keine signifikante Reduktion in der Freisetzung brennbarer Gase. Die THE von PBT/AlPi-Et6,3 war auf 78 % und die pHRR auf 81 % verglichen mit PBT reduziert. Die Reduktion beider Parameter erklärt sich in erster Näherung durch die Abnahme der THE/TML (80 %), also durch Gasphasenaktivität. Die THE/TML von PBT/PET-P-DOPO26,3 war auf 85 % reduziert. Die freigesetzte Menge brennbarer Gase war durch die erhöhte Rückstandsbildung auf 92 % reduziert. Die Reduktion der THE auf 78 % ergibt sich aus einer Kombination dieser beiden Effekte ($0,85 \times 0,92 = 0,78$). Die pHRR war auf 72 % reduziert. Eine Reduktion auf 78 % erklärt sich in erster Näherung analog der THE durch die Kombination von erhöhter Rückstandsbildung und Gasphasenaktivität. Die weitere Reduktion der pHRR auf 72 % entspricht einer relativen Reduktion um 7 % und ist damit im Bereich der Unsicherheit dieser Abschätzung. Durch die im Vergleich zu reinem PET-P-DOPO fehlende Intumeszenz und geringere Menge hat der Rückstand von PBT/PET-P-DOPO26,3 nur eine äußerst geringe Schutzwirkung. Bei einem Phosphorgehalt von 1,5 Gew.-% erreichte AlPi-Et seine Flammenschutzwirkung in PBT fast ausschließlich durch Flammenvergiftung. PET-P-DOPO hingegen erhöhte bei gleich starker Flammenvergiftung auch den Rückstand, was zu einer etwas stärkeren Reduktion der pHRR führte.

3.4 Neuer Polyester und niedermolekulare Flammschutzmittel im Vergleich

Tabelle 3.12 Cone Calorimeter Daten von PBT mit AlPi-Et und PBT im Blend mit phosphorhaltigem Polyester

PBT/	–	AlPi-Et6,3	AlPi-Et20	PET-P-DOPO26,3
Phosphorgehalt / Gew.-%	0	1,5	4,8	1,5
pHRR / kW m⁻²	1744 ± 100	1417 ± 60	971 ± 60	1260 ± 60
THE / MJ m⁻²	99 ± 1	77 ± 1	61 ± 1	77 ± 1
Rückstand / Gew.-%	4 ± 1	5 ± 1	9 ± 1	12 ± 1
THE/TML / MJ m⁻² g⁻¹	2,0 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,7 ± 0,1
TSR / m² m⁻²	2050 ± 50	3335 ± 50	4087 ± 50	2946 ± 50
CO Ausbeute / kg kg⁻¹	0,05 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,09 ± 0,01

Um die Effizienz von PET-P-DOPO in PBT zu bewerten, wurde PBT/PET-P-DOPO26,3 mit den Trends der Brandparameter in Abhängigkeit vom Phosphorgehalt der Materialien mit AlPi-Et verglichen (Abbildung 3.35). PET-P-DOPO reduzierte die pHRR von PBT stärker als der Trend der Materialien mit AlPi-Et erwarten ließ. Die Reduktion der THE und der THE/TML durch PET-P-DOPO entsprach den Erwartungen aus den Trends der AlPi-Et-Materialien. Der Rückstand wurde von PET-P-DOPO deutlich stärker erhöht als der Trend von PBT mit AlPi-Et erwarten ließ. Mit einem Phosphorgehalt von 1,5 Gew.-% in PBT senkte PET-P-DOPO die THE und die THE/TML genauso effizient wie AlPi-Et. Beide Flammschutzmittel haben eine gleich starke Gasphasenaktivität pro Gew.-% Phosphorgehalt. Bei der Reduktion der pHRR von PBT war PET-P-DOPO effizienter als AlPi-Et. Den Rückstand erhöhte PET-P-DOPO deutlich effizienter als AlPi-Et. PET-P-DOPO hat demnach pro Gew.-% Phosphorgehalt eine höhere Aktivität in der kondensierten Phase von PBT als AlPi-Et.

Der Brandrückstand von PBT/PET-P-DOPO26,3 enthielt 6,4 Gew.-% Phosphor. Das entspricht 0,8 Gew.-% bzw. 53 % des ursprünglich im Material enthaltenen Phosphors. Der Brandrückstand von PBT/AlPi-Et6,3 enthielt 9,6 Gew.-% Phosphor. Das entspricht 0,5 Gew.-% bzw. 33 % des ursprünglich in PBT/AlPi-Et6,3 enthaltenen Phosphors. Bei PBT/PET-P-DOPO26,3 blieb mehr Phosphor im Rückstand zurück. Das erklärt die bei PBT/PET-P-DOPO26,3 im Vergleich zu PBT/AlPi-Et6,3 höhere Aktivität in der kondensierten Phase.

3 Kompakte Polyestermaterialien

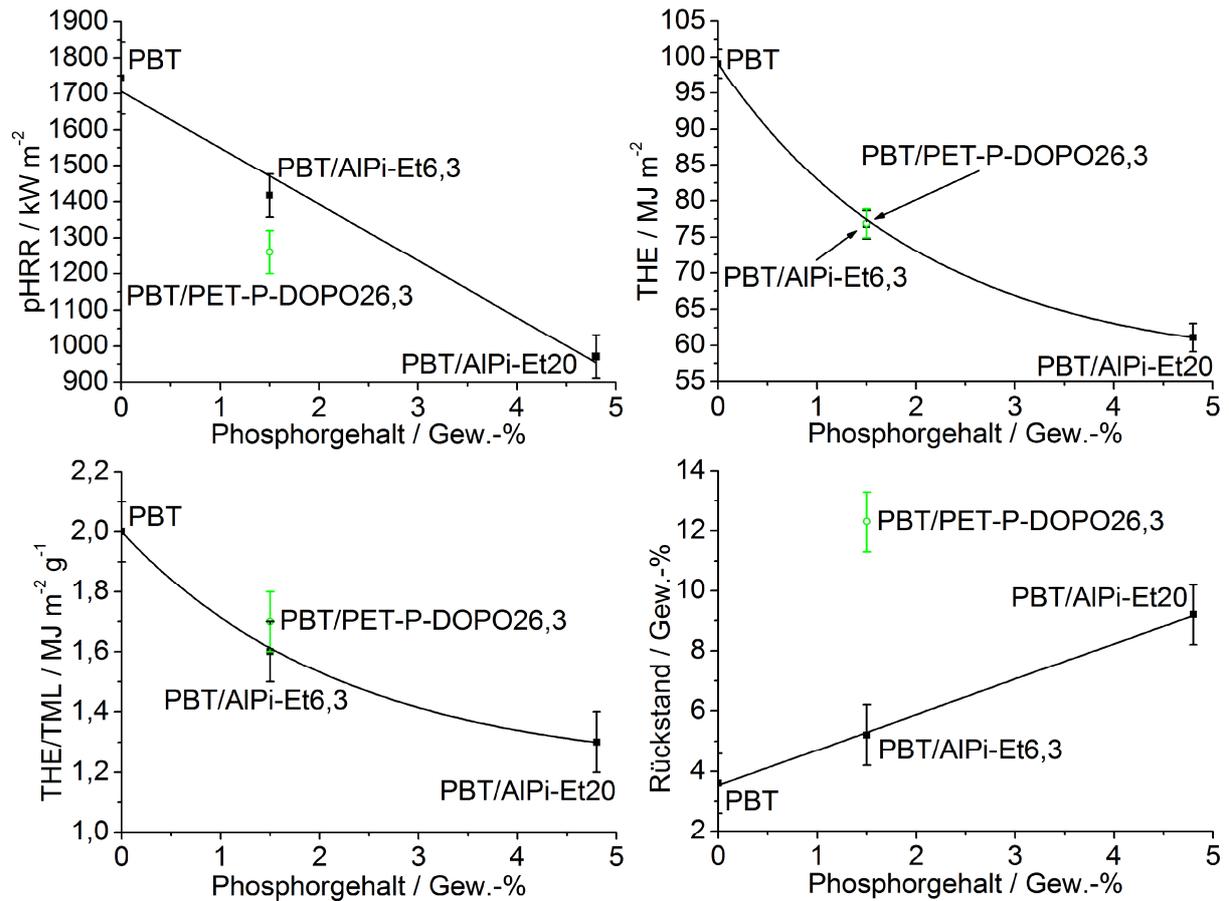


Abbildung 3.35 Abhängigkeit der Brandparameter vom Phosphorgehalt für PBT mit AIPi-Et und PBT im Blend mit phosphorhaltigem Polyester

Bei gleichem Phosphorgehalt senkten AIPi-Et und PET-P-DOPO die Brandlast von PBT gleich stark (Abbildung 3.36). Wurde die Flammenausbreitung durch $pHRR/t_{ig}$ erfasst, war sie bei PBT/AIPi-Et6,3 aufgrund der reduzierten t_{ig} im Vergleich zu PBT leicht erhöht. PBT/PET-P-DOPO26,3 hatte eine niedrigere t_{ig} als PBT/AIPi-Et6,3 und ein entsprechend höheres Risiko der Flammenausbreitung. Wurde die Flammenausbreitung durch FIGRA erfasst, zeigten PBT/AIPi-Et6,3 und PBT/PET-P-DOPO26,3 eine ähnlich starke Reduktion der Flammenausbreitung und damit eine ähnlich starke Reduktion der Brandrisiken. Aufgrund seines höheren Phosphorgehalts senkte PBT/AIPi-Et20 die Brandrisiken stärker als PBT/AIPi-Et6,3 und PBT/PET-P-DOPO26,3.

Im Blend mit PBT zeigte PET-P-DOPO nicht ganz die herausragenden Flammseigenschaften, die es als reines Material hat (siehe 3.4.1). Ausgehend vom gleichen Phosphorgehalt von 1,5 Gew.-%, zeigte der Vergleich von PET-P-DOPO und AIPi-Et als Flammenschutzmittel für PBT, dass PET-P-DOPO hinsichtlich der Flammsehwirkung mit den sehr guten Eigenschaften von AIPi-Et mithalten kann.

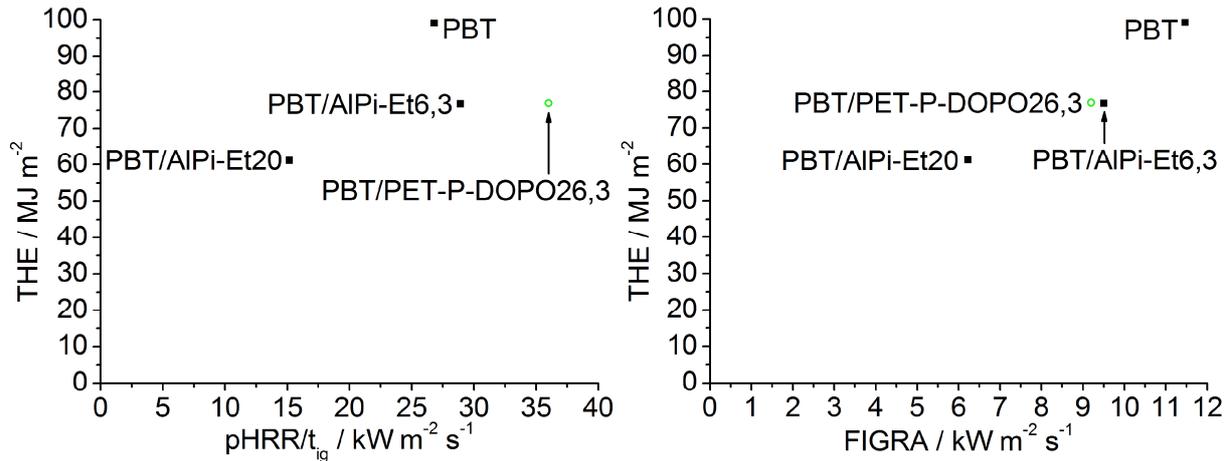


Abbildung 3.36 Brandrisiken durch Brandlast und Flammenausbreitung von PBT mit AIPi-Et und PBT im Blend mit phosphorhaltigem Polyester

3.4.3 Blend mit phosphorhaltigem Polyester – Mechanische Eigenschaften

PET-P-DOPO zeigte als Flammschutzmittel in PBT eine ähnlich gute Flammschutzwirkung wie AIPi-Et. Für die Anwendung ist jedoch nicht nur die Flammschutzwirkung entscheidend, sondern auch wie stark die mechanischen Eigenschaften durch die Zugabe der Flammschutzmittel verändert werden. Als polymeres Flammschutzmittel sollte PET-P-DOPO einen deutlich weniger negativen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von PBT haben als das niedermolekulare AIPi-Et. Die Ergebnisse zu den mechanischen Eigenschaften, die in diesem Kapitel diskutiert werden, stammen von den Projektpartnern an der Universität Bayreuth.

Ein zunehmender Gehalt an AIPi-Et in PBT führte zu einer Erhöhung des E-Moduls und damit der Steifigkeit des Materials (*Tabelle 3.13*). Der Grund hierfür ist die höhere Steifigkeit der festen AIPi-Et Partikel im Vergleich zu PBT. Die Zugfestigkeit des PBT wurde mit steigendem Gehalt an AIPi-Et zunehmend reduziert. Die Zugabe von nur 6,3 Gew.-% AIPi-Et zu PBT führte zu einer starken Reduktion der Bruchdehnung und der Schlagzähigkeit. Eine Erhöhung des Gehalts an AIPi-Et auf 20 Gew.-% reduzierte Bruchdehnung und Schlagzähigkeit weiter. Der Grund für das schnellere Versagen von PBT/AIPi-Et in den mechanischen Tests sind die harten AIPi-Et Partikel. Diese stellen Diskontinuitäten in der PBT-Matrix dar, an denen sich der mechanische Stress konzentriert.

Tabelle 3.13 Mechanische Eigenschaften von PBT mit AlPi-Et und PBT im Blend mit phosphorhaltigem Polyester, E-Modul (E), Zugfestigkeit (σ_m), Bruchdehnung (ϵ_b) und Schlagzähigkeit (a_{cu})

PBT/	–	AlPi-Et6,3	AlPi-Et20	PET-P-DOPO26,3	PET-P-DOPO
E / MPa	2170 ± 30	2630 ± 70	2800 ± 20	2320 ± 60	2570 ± 90
σ_m / MPa	54 ± 1	47 ± 1	35 ± 1	52 ± 1	10 ± 2
ϵ_b / %	21 ± 1	8 ± 1	5 ± 1	3 ± 1	0,4 ± 0,1
a_{cu} / kJ m⁻²	190 ± 4	30 ± 8	20 ± 1	21 ± 2	0,6 ± 0,1

PET-P-DOPO zeigte eine etwas höhere Steifigkeit als PBT. Die Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Schlagzähigkeit von PET-P-DOPO waren sehr viel geringer als von PBT. PET-P-DOPO war damit im Vergleich zu PBT ein sehr sprödes Material. Die Zugabe von PET-P-DOPO zu PBT führte zu einer leichten Erhöhung des E-Moduls. Die Bruchdehnung und Schlagzähigkeit von PBT wurden durch PET-P-DOPO ähnlich stark reduziert wie durch AlPi-Et. Eine Reduktion der Zugfestigkeit von PBT/PET-P-DOPO26,3 im Vergleich zu PBT war angedeutet, aber nicht signifikant. Damit hat PET-P-DOPO trotz des hohen Anteils von 26,3 Gew.-% weniger negativen Einfluss auf die Zugfestigkeit von PBT als 6,3 Gew.-% AlPi-Et. Bezogen auf die Kombination aus FlammSchutzwirkung und mechanischen Eigenschaften bei einem Phosphorgehalt von 1,5 Gew.-% hat PET-P-DOPO als FlammSchutzmittel für PBT damit einen Vorteil gegenüber AlPi-Et.

3.4.4 Blend mit phosphorhaltigem Polyester – Morphologie

PET-P-DOPO hatte im Blend mit PBT keinen negativen Einfluss auf die Zugfestigkeit, verringerte aber wie AlPi-Et die Bruchdehnung und Schlagzähigkeit von PBT. Der Grund für dieses Verhalten kann in der Morphologie der Materialien liegen. Die Ergebnisse zur Morphologie, die in diesem Kapitel diskutiert werden, stammen von den Projektpartnern an der Universität Bayreuth.

AlPi-Et war in PBT in Form von Agglomeraten und zylinderförmigen Partikeln verteilt (Abbildung 3.37 links). Die Analyse der Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Aufnahmen ergab, dass die Partikel und Agglomerate zwischen 50 nm und 2 µm lang waren. Mit Hilfe von µ-Computertomographie (µ-CT) konnten auch größere Agglomerate analysiert werden. Die AlPi-Et Partikel und Agglomerate in PBT hatten demnach eine Länge von 50 nm bis 100 µm und eine mittlere Länge von 30 µm.

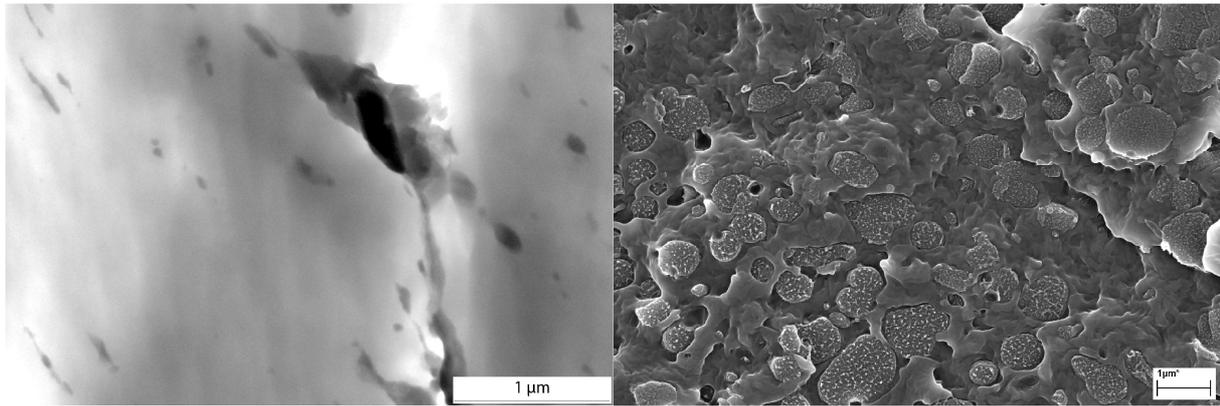


Abbildung 3.37 TEM-Aufnahme von PBT/AIPi-Et6,3 (links) und REM-Aufnahme einer Bruchoberfläche von PBT/PET-P-DOPO26,3 (rechts)

PET-P-DOPO lag in PBT in Form kugelförmiger Domänen mit einem mittleren Durchmesser von 1 µm vor (Abbildung 3.37 rechts). Das deutliche Vorliegen zweier Phasen zeigt, dass PBT und PET-P-DOPO nicht vollständig miteinander mischbar sind. Zur weiteren Untersuchung der Mischbarkeit von PBT und PET-P-DOPO wurden die Glasübergangstemperaturen (T_g) der beiden Polyester und ihres Blends bestimmt. Zeigt der Blend eine einzige Glasübergangstemperatur, sind die Polyester vollständig mischbar. Zwei Glasübergangstemperaturen, die gegenüber den reinen Polyestern zueinander verschoben sind, bedeuten eine partielle Mischbarkeit. PBT/PET-P-DOPO26,3 zeigte zwei Glasübergangstemperaturen, die sich nicht signifikant von den T_g der reinen Polyester unterschieden (Tabelle 3.14). PBT und PET-P-DOPO sind demnach nicht miteinander mischbar.

Tabelle 3.14 Glasübergangstemperaturen (T_g) von PBT mit AIPi-Et und PBT im Blend mit phosphorhaltigem Polyester, bestimmt aus dem reversierenden Wärmestrom der modulierten DSC, Unsicherheit $\pm 1^\circ\text{C}$

Material	$T_{g1} / ^\circ\text{C}$	$T_{g2} / ^\circ\text{C}$
PBT	61	–
PBT/AIPi-Et6,3	60	–
PBT/AIPi-Et20	59	–
PET-P-DOPO	–	146
PBT/PET-P-DOPO26,3	60	144

Die diskreten PET-P-DOPO-Domänen wirken in der PBT-Matrix, ähnlich den AIPi-Et Partikeln, als Diskontinuitäten, an denen bei mechanischer Belastung Spannungsspitzen auftreten. Dies führt zu einem schnelleren Versagen unter Last. Bei einer vollständigen Mischbarkeit entsteht eine homogene Phase. Da diese keine Diskontinuitäten enthält, sind die mechanischen Eigenschaften besser. Bereits bei partieller Mischbarkeit ist eine Verbes-

3 Kompakte Polyestermaterialien

serung der mechanischen Eigenschaften gegenüber nicht mischbaren Phasen zu erwarten. Die partielle Mischbarkeit führt zu einer verbesserten Anbindung der beiden Phasen aneinander. Dadurch können in der Matrix auftretende mechanischen Spannungen besser auf die zweite Phase übertragen werden. Die Entstehung von Spannungsspitzen wird reduziert, die mechanische Widerstandsfähigkeit wird erhöht. Demzufolge stellt die Verbesserung der Mischbarkeit von PET-P-DOPO und PBT einen vielversprechenden Optimierungsansatz dar, um den negativen Einfluss von PET-P-DOPO auf die mechanischen Eigenschaften noch weiter zu reduzieren.

4 Glasfaserverstärktes Polybutylenterephthalat

PBT wird für viele Anwendungen mit Glasfasern verstärkt [1]. Fasern können Flammmechanismen, z.B. Rückstandsbildung, unterdrücken. Darüber hinaus beeinflussen sie das Brandverhalten bestimmende Eigenschaften wie z.B. auftretenden Schmelzfluss (*siehe 2.4*). Damit hat eine Faserverstärkung enormen Einfluss auf das Brandverhalten. Es ergibt sich die Frage, welchen Einfluss die Glasfaserverstärkung auf das Brandverhalten von PBT hat. Bei einem stark veränderten Brandverhalten ist weiterhin fraglich, ob die Flammenschutzmittel, die in kompaktem PBT eine sehr gute Flammenschutzwirkung erzielen, auch für glasfaserverstärktes PBT geeignet sind. Die glasfaserverstärkten Materialien in dieser Arbeit enthalten 30 Gew.-% Glasfasern (GF).

4.1 Brandverhalten im Vergleich zu kompaktem Material

Der LOI von glasfaserverstärktem PBT war niedriger als der LOI von kompaktem PBT (*Tabelle 4.1*). Schmelzfluss und Abtropfen führten bei kompaktem PBT Wärme aus der Pyrolysezone ab, die dann nicht mehr für das Aufrechterhalten der Verbrennung zur Verfügung stand (*vgl. 2.4 und [93]*). Die Glasfasern unterdrückten diesen Prozess, so dass bei PBT/GF mehr Wärme für die weitere Pyrolyse und Verbrennung zur Verfügung stand. Desweiteren wird in der Literatur eine durch die Glasfasern verbesserte Wärmeleitung in das Material diskutiert [18, 56]. Eine verbesserte Wärmeleitung würde jedoch mehr Wärme aus der Pyrolysezone bzw. von der Materialoberfläche in tiefere Materialschichten ableiten. Das würde die Verbrennung und die Entzündung verlangsamen. Dazu im Widerspruch steht die Zeit bis zur Entzündung von glasfaserverstärktem PBT im Cone Calorimeter, die gegenüber PBT reduziert ist (*Tabelle 4.1*). Der Grund hierfür ist eine verringerte Wärmeleitung durch unterdrückte Konvektion. Der Wärmestrahlung ausgesetztes PBT schmilzt von der Oberfläche her. Innerhalb der Schmelze wird die Wärme durch Konvektion gleichmäßig verteilt. Das Material erwärmt sich dadurch gleichmäßiger, die Oberfläche langsamer. Glasfasern unterdrücken den Schmelzfluss und damit auch die Konvektion in der Schmelze. Die Wärme wird nicht mehr in der Schmelze verteilt, sondern bleibt hauptsächlich an der Oberfläche. Die Oberfläche erwärmt und entzündet sich schneller. Die t_{ig} von PBT/GF war deshalb kürzer als bei PBT. Im UL 94 Test zeigte PBT starkes, brennendes Abtropfen. Es lag an der Grenze zwischen einer HB und einer V-2 Klassifizierung (*siehe 3.3.2*). Die Glasfasern in PBT/GF unterdrückten das Abtropfen nahezu vollständig. Erst als der gesamte Prüfkörper durch seine zunehmende Erwärmung weich wurde, fiel der untere Teil des Prüfkörpers brennend ab. PBT/GF verhielt

sich damit auch im UL 94 Test schlechter als PBT, auch wenn sich in diesem Fall keine Änderung der Klassifizierung ergab. Die Entflammbarkeitsresistenz von PBT/GF ist insgesamt schlechter als bei kompaktem PBT.

Tabelle 4.1 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests und Entzündbarkeit im Cone Calorimeter von kompaktem und glasfaserverstärktem PBT, Unsicherheit LOI $\pm 1,0$ %, Unsicherheit t_{ig} basiert auf der maximalen Abweichung der Messwerte vom Mittelwert

PBT/	-	GF
LOI / % O ₂	23,3	19,8
UL 94 Klassifizierung	HB	HB
t_{ig} / s	54 \pm 1	40 \pm 4

Der Verlauf der Wärmefreisetzungsraten von PBT und PBT/GF war verschieden (Abbildung 4.1). PBT erwärmte sich, begann zu schmelzen und entzündete sich. Die HRR stieg kontinuierlich an während das verbleibende feste Material schmolz. Es entstand ein Pool-Feuer aus brennender Schmelze von PBT, das den Verlauf der Wärmefreisetzungsrate mit dem Maximum dominierte. Der Verlauf der HRR von PBT ist typisch für ein thermisch dünnes Material, das keinen Rückstand bildet [39]. Der Verlauf der HRR von PBT/GF war dagegen typisch für thermisch dicke rückstandsbildende Materialien. Nachdem sich PBT/GF entzündet hatte, verbrannte das Material an der Oberfläche. Die HRR stieg an bis die übrigbleibenden Glasfasern eine Schicht an der Oberfläche bildeten. Die HRR nahm ab, je dicker die aus Glasfasern bestehende Rückstandsschicht wurde. PBT/GF brannte von diesem Zeitpunkt an langsamer als PBT.

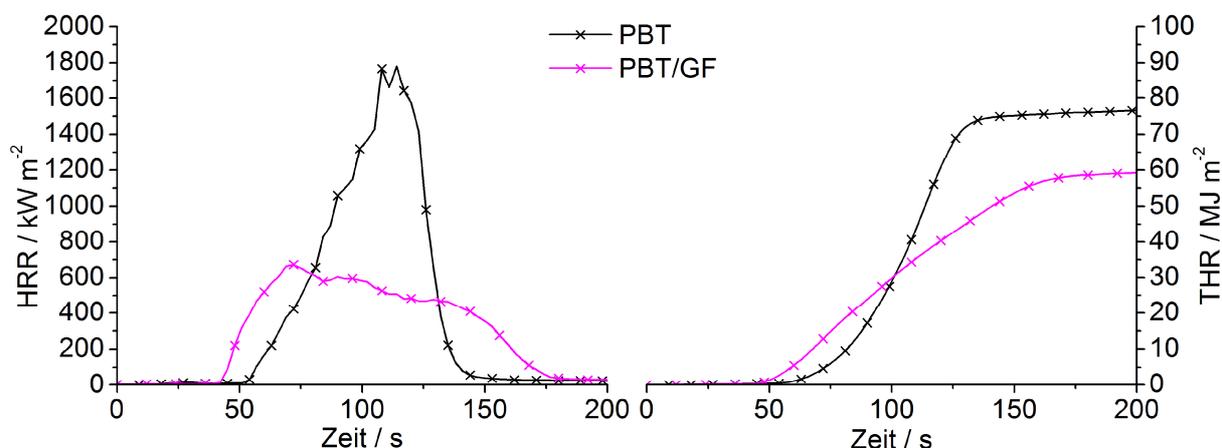


Abbildung 4.1 Wärmefreisetzungsrate und insgesamt freigesetzte Wärme von kompaktem und glasfaserverstärktem PBT

4.1 Brandverhalten im Vergleich zu kompaktem Material

Der Rückstand von PBT/GF betrug 30 Gew.-% und bestand aus dem Glasfaseranteil des Materials (Tabelle 4.2). Das Ersetzen von PBT durch unter Brandbedingungen inerte Glasfasern senkte die Brandlast des Materials. Die Glasfasern reduzierten die freigesetzte Menge brennbarer Gase PBT/GF auf 73 % im Vergleich zu PBT. Dies erklärt die Reduktion der THE (78 %) von PBT/GF gegenüber PBT. Die pHRR von PBT/GF war im Vergleich zu PBT auf 37 % reduziert. Eine Reduktion der pHRR auf 73 % erklärt sich in erster Näherung analog der THE durch das Ersetzen eines Anteils des PBT durch inerte Glasfasern. Die weitere Reduktion von 73 % auf 37 % ist der Schutzwirkung der gebildeten Glasfaserschicht zuzuordnen und entspricht einer relativen Reduktion um 49 %. Die THE/TML, TSR und CO Ausbeute wurden durch die Zugabe der Glasfasern nicht signifikant verändert.

Tabelle 4.2 Cone Calorimeter Daten von kompaktem und glasfaserverstärktem PBT

PBT/	-	GF
pHRR / kW m⁻²	1812 ± 100	677 ± 40
THE / MJ m⁻²	76 ± 1	59 ± 1
Rückstand / Gew.-%	4 ± 1	30 ± 1
THE/TML / MJ m⁻² g⁻¹	2,1 ± 0,1	1,9 ± 0,1
TSR / m² m⁻²	1525 ± 100	1578 ± 100
CO Ausbeute / kg kg⁻¹	0,06 ± 0,01	0,04 ± 0,01

Die Zugabe der unter Brandbedingungen inerten Glasfasern zu PBT reduzierte dessen Brandrisiko durch Brandlast (Abbildung 4.2). Die Ergebnisse der Entflammbarkeitstests waren bei PBT/GF schlechter als bei PBT. Die niedrigere t_{ig} von PBT/GF beeinflusste das Brandrisiko durch Flammenausbreitung negativ. Die gegenüber PBT stark reduzierte pHRR hat dagegen einen positiven Einfluss auf die Flammenausbreitung. Dieser positive Einfluss der reduzierten pHRR war stärker als der negative Einfluss durch die niedrige t_{ig} . Das Brandrisiko der Flammenausbreitung wurde deshalb insgesamt durch die Zugabe der Glasfasern reduziert.

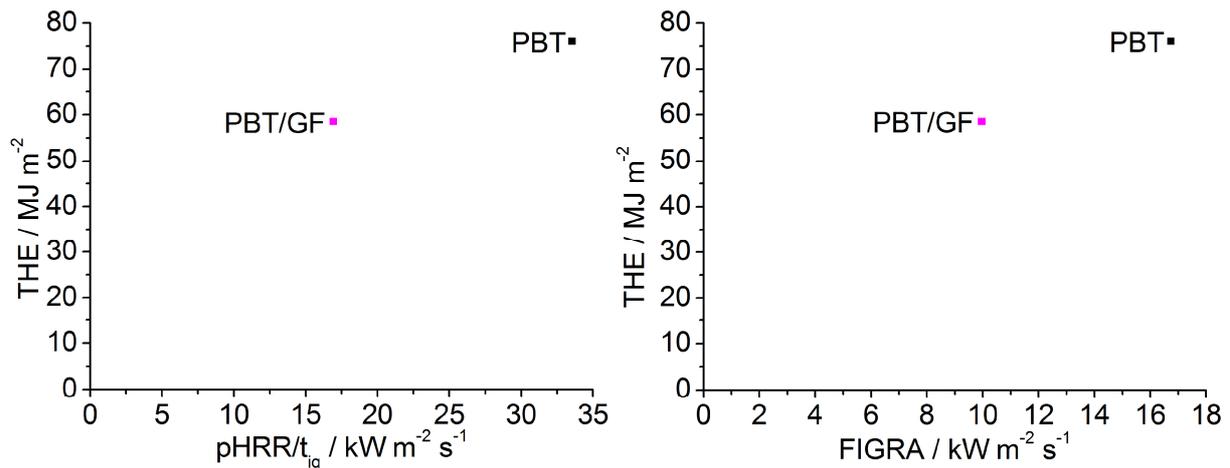


Abbildung 4.2 Brandrisiken durch Brandlast und Flammenausbreitung von kompaktem und glasfaserverstärktem PBT

4.2 Niedermolekulare Flammschutzmittel in glasfaserverstärktem Polybutylenterephthalat

Die Zugabe von AlPi-Et zu PBT/GF (alle Gehalte sind auf das gesamte Material bezogen) bewirkte eine deutliche Erhöhung des LOI (*Tabelle 4.3*). Der LOI wurde allerdings nur bis zu einem Phosphorgehalt von 3,3 Gew.-% erhöht. Bei höheren Phosphorgehalten in PBT/GF nahm der LOI wieder ab. Die Abhängigkeit des LOI vom Phosphorgehalt zeigte für AlPi-Et in PBT/GF ein Optimum bei etwa 3 Gew.-% Phosphor (*Abbildung 4.3*). Eine Annäherung an einen Grenzwert oder sogar die Abnahme der Flammschutzwirkung bei hohen Phosphorgehalten wurde in der Literatur für roten Phosphor berichtet [101-103]. Die Zugabe von AlPi-H+RXP zu PBT/GF bewirkte eine Erhöhung des LOI. Diese fiel allerdings schwächer aus als mit AlPi-Et. Für AlPi-H+RXP in PBT/GF zeigte der LOI eine lineare Abhängigkeit vom Phosphorgehalt. Eine Annäherung an einen Grenzwert oder eine Abnahme des LOI bei hohen Phosphorgehalten war nicht angedeutet. Mit 14 und 20 Gew.-% AlPi-Et sowie mit 20 Gew.-% AlPi-H+RXP konnte die UL 94 Klassifizierung von PBT/GF von HB auf V-0 verbessert werden. AlPi-Et führte zu keiner signifikanten Änderung der t_{ig} von PBT/GF im Cone Calorimeter. Mit zunehmendem Gehalt an AlPi-H+RXP in PBT/GF nahm dessen t_{ig} mehr und mehr ab.

4.2 Niedermolekulare Flammschutzmittel in glasfaserverstärktem Polybutylenterephthalat

Tabelle 4.3 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests und Entzündbarkeit im Cone Calorimeter von PBT/GF mit AlPi-Et und AlPi-H+RXP, Unsicherheit LOI $\pm 1,0$ %, Unsicherheit t_{ig} basiert auf der maximalen Abweichung der Messwerte vom Mittelwert

PBT/GF/	–	AlPi-Et4,4	AlPi-Et6,3	AlPi-Et14	AlPi-Et20
Phosphorgehalt / Gew.-%	0	1,0	1,5	3,3	4,8
LOI / % O ₂	19,8	33,9	39,0	44,3	36,7
UL 94 Klassifizierung	HB	HB	HB	V-0	V-0
t_{ig} / s	40 \pm 4	43 \pm 6	43 \pm 1	40 \pm 5	44 \pm 1

PBT/GF/	–	AlPi-H+RXP4,2	AlPi-H+RXP20
Phosphorgehalt / Gew.-%	0	1,5	7,1
LOI / % O ₂	19,8	21,7	31,9
UL 94 Klassifizierung	HB	HB	V-0
t_{ig} / s	40 \pm 4	33 \pm 1	22 \pm 3

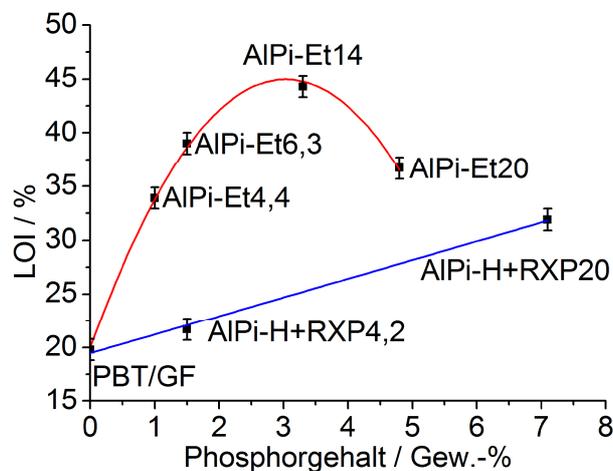


Abbildung 4.3 Abhängigkeit des LOI vom Phosphorgehalt für PBT/GF mit AlPi-Et und AlPi-H+RXP, zur besseren Übersicht sind die Datenpunkte nur mit dem Flammschutzmittelgehalt des jeweiligen PBT/GF-Materials bezeichnet

Die Wärmefreisetzungsrate von PBT/GF zeigte ein Maximum am Beginn (Abbildung 4.4). Die Glasfasern bildeten eine schützende Schicht (Abbildung 4.5 oben). Je mehr PBT verbrannte, desto dicker wurde die Glasfaserschicht und desto mehr nahm die HRR ab. Der Verlauf der HRR ist typisch für ein thermisch dickes rückstandsbildendes Material (vgl. 4.1 und [39]). Die Zugabe von AlPi-Et reduzierte hauptsächlich das erste Maximum der HRR

(Abbildung 4.4). Die gebildete Rückstandsschicht bestand aus Glasfasern und Char und war etwas dicker und kompakter als bei PBT/GF (Abbildung 4.5 Mitte). Die glasfaserverstärkten Materialien mit AIPi-Et zeigten am Ende ein kleines zweites Maximum in der HRR. Dieses entstand durch thermisches Feedback als der Großteil des Materials verbrannt war, die Wärme nicht mehr in das Material abgeleitet werden konnte und stattdessen auf die isolierende Keramikwolle des Probenhalters traf. Die Wärme stand somit für die Pyrolyse zur Verfügung, so dass die effektive Pyrolyse und mit ihr die HRR zunahm. Ein zweites Maximum in der HRR kann auch durch ein Aufbrechen des gebildeten Rückstands und die dann nachlassende Schutzwirkung des Rückstands entstehen. Ein Aufbrechen des Rückstands wurde jedoch nicht beobachtet, so dass dies als Grund für das zweite Maximum in der HRR ausgeschlossen werden kann.

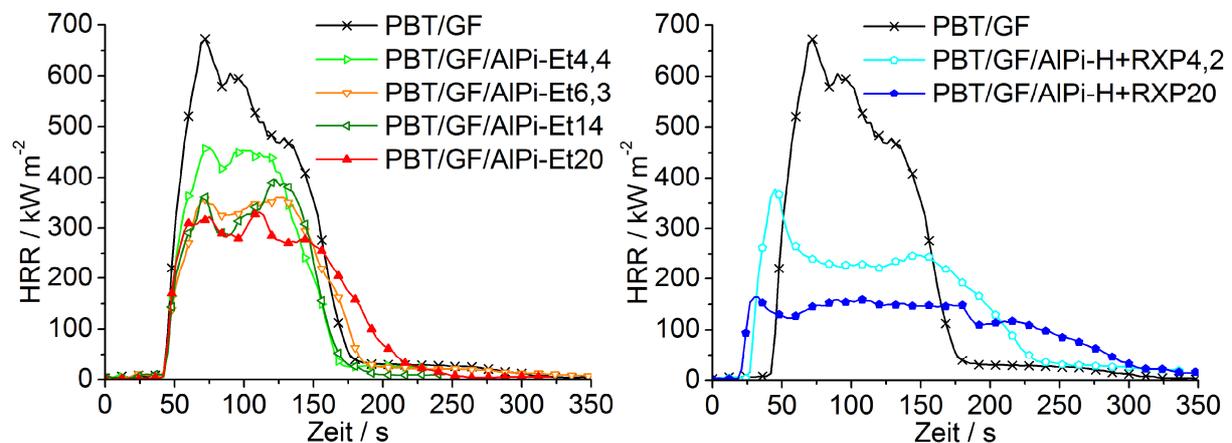


Abbildung 4.4 Wärmefreisetzungsrate von PBT/GF mit AIPi-Et und AIPi-H+RXP

PBT/GF/AIPi-H+RXP4,2 zeigte am Anfang ein Maximum der HRR (Abbildung 4.4). Sobald sich eine schützende Schicht aus Glasfasern und Char gebildet hatte, nahm die HRR etwas ab und blieb dann konstant. Am Ende zeigte sie ein leichtes Maximum, das durch thermisches Feedback entstand. PBT/GF/AIPi-H+RXP20 zeigte nur ein leichtes Maximum am Anfang. Danach hatte sich eine sehr dicke, kompakte Schicht aus Glasfasern und Char gebildet (Abbildung 4.5 unten), deren Schutzwirkung die HRR konstant hielt. Der Verlauf der HRR ist typisch für ein thermisch dickes rückstandsbildendes Material [39].

Der direkte Vergleich von PBT/GF mit AIPi-Et und AIPi-H+RXP offenbart deutliche Unterschiede im Verlauf der HRR. Ausgehend vom HRR-Verlauf von PBT/GF reduzierte AIPi-Et vor allem das erste Maximum, mit zunehmendem Gehalt auch die HRR insgesamt. Die HRR der Materialien mit AIPi-H+RXP begann früher anzusteigen als bei PBT/GF, da die Zeit bis zur Entzündung reduziert war. Das erste Maximum der HRR war mit AIPi-H+RXP ausgeprägter als mit AIPi-Et, vor allem, weil die HRR mit AIPi-H+RXP nach dem Maximum stärker abfiel als mit AIPi-Et. Nach dem ersten Maximum blieb die HRR der Materialien mit

4.2 Niedermolekulare Flammschutzmittel in glasfaserverstärktem Polybutylenterephthalat

AlPi-H+RXP länger konstant und die Brenndauer war länger als mit AlPi-Et. Im Vergleich zu AlPi-Et bewirkte AlPi-H+RXP in PBT/GF ein langsames, aber längeres Brennen. Ein vergleichbares Verhalten zeigte roter Phosphor in Polyamid 6 [104]. Es wurde auf die starke Schutzwirkung des Rückstands zurückgeführt. Folglich führte auch AlPi-H+RXP in PBT/GF zu einer starken Schutzwirkung des gebildeten Rückstands.

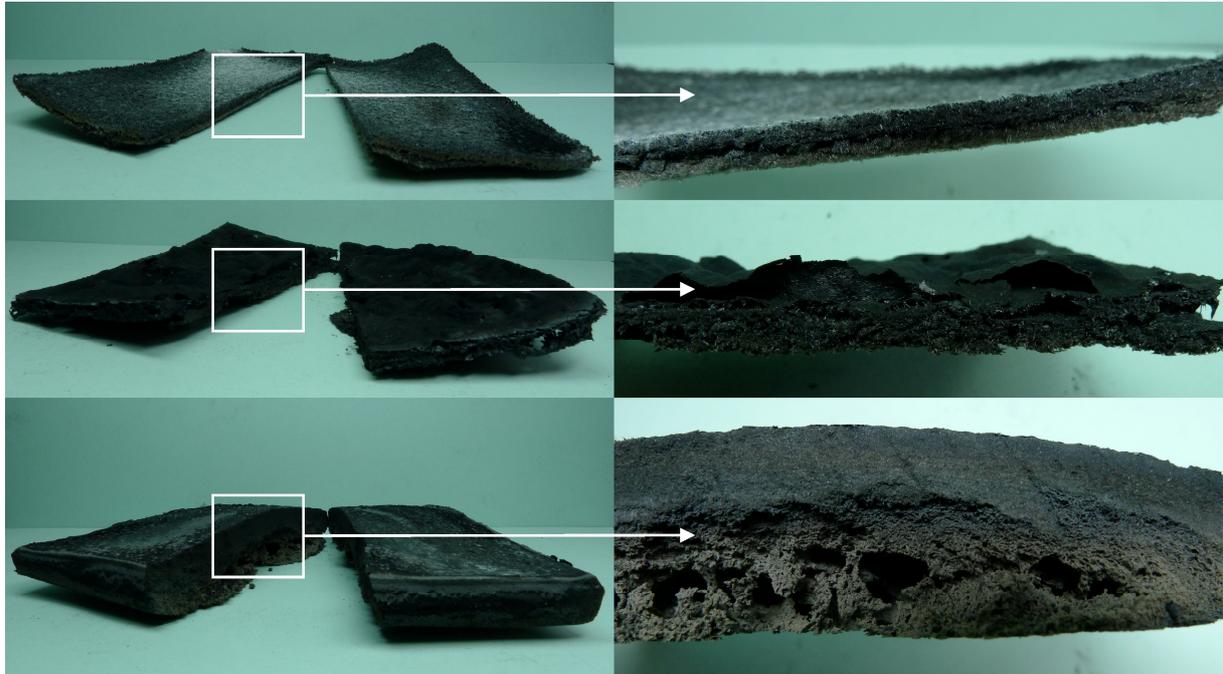


Abbildung 4.5 Brandrückstände von Cone Calorimeter Brandtests und ihre Querschnitte, oben: PBT/GF, Mitte: PBT/GF/AlPi-Et20, unten: PBT/GF/AlPi-H+RXP20

Das erste Maximum in der HRR von PBT/GF wurde durch beide Flammschutzmittel reduziert (Tabelle 4.4). Bei dem gleichen Phosphorgehalt von 1,5 Gew.-% war die Reduktion bei beiden Flammschutzmitteln gleich stark (45 %). Bei einem Flammschutzmittelgehalt von 20 Gew.-% war die Reduktion des 1. pHRR mit AlPi-H+RXP stärker (76 %) als mit AlPi-Et (54 %). Das zweite Maximum in der HRR von PBT/GF wurde durch AlPi-Et leicht reduziert (22 %). Mit AlPi-H+RXP war die Reduktion stärker (63 %). Bis zu einem Gehalt von 14 Gew.-% AlPi-Et nahm die THE ab, bei höheren Gehalten nahm sie wieder zu. Mit AlPi-H+RXP nahm die THE mit zunehmendem Gehalt ab. AlPi-Et führte mit zunehmendem Gehalt zu einer leichten Zunahme des Rückstands zusätzlich zu den 30 Gew.-% Glasfasern, die als Rückstand von PBT/GF übrig blieben. AlPi-H+RXP erhöhte den Rückstand stärker (25 Gew.-%) als AlPi-Et (10 Gew.-%). Die Aktivität von AlPi-H+RXP in der kondensierten Phase war demnach stärker als bei AlPi-Et. Die THE/TML von PBT/GF wurde durch AlPi-Et reduziert bis ein Gehalt von 14 Gew.-% AlPi-Et erreicht war. Dies entspricht einer Zunahme der Flammenvergiftung durch AlPi-Et bis zu diesem Punkt. Für AlPi-Et-Gehalte von über 14 Gew.-% nahm die Flammenvergiftung wieder ab. Die Zugabe von 4,2 Gew.-%

4 Glasfaserverstärktes Polybutylenterephthalat

AlPi-H+RXP zu PBT/GF bewirkte eine Reduktion in der THE/TML. AlPi-H+RXP zeigte demnach auch Flammenvergiftung in PBT/GF. Die Erhöhung des Gehalts von AlPi-H+RXP auf 20 Gew.-% führte zu einer Reduktion der Flammenvergiftung im Vergleich zu PBT/GF/AlPi-H+RXP_{4,2}. Dies deutet an, dass für AlPi-H+RXP ähnlich wie für AlPi-Et ein optimaler Gehalt existiert und 20 Gew.-% bereits über diesem Optimum liegen.

Die Zugabe von 20 Gew.-% AlPi-Et zu PBT/GF erhöhte den Rückstand von 30 auf 40 Gew.-%. Das entspricht einer Verringerung der freigesetzten Menge brennbarer Gase auf 86 % im Vergleich zu PBT/GF. Die THE/TML von PBT/GF/AlPi-Et₂₀ war durch Flammenvergiftung auf 79 % reduziert. Zusammen ergeben diese beiden Mechanismen eine Reduktion auf 68 % ($0,86 \times 0,79 = 0,68$), was der Verringerung der THE (68 %) entspricht. Die 1. pHRR von PBT/GF/AlPi-Et₂₀ war verglichen mit PBT/GF auf 46 % reduziert. Eine Reduktion der 1. pHRR auf 68 % erklärt sich in erster Näherung analog der THE durch die Kombination aus erhöhter Rückstandsbildung und Flammenvergiftung. Die weitere Reduktion der 1. pHRR auf 46 % entspricht einer relativen Verringerung um 32 % und ist der verbesserten Schutzwirkung der Rückstandsschicht gegenüber PBT/GF zuzuordnen.

Analoge Betrachtungen für PBT/GF/AlPi-H+RXP₂₀ zeigen, dass der auf 55 Gew.-% erhöhte Rückstand einer Verringerung der freigesetzten Menge brennbarer Gase auf 64 % im Vergleich zu PBT/GF entspricht. Die THE/TML war durch Flammenvergiftung auf 89 % reduziert. Beide Effekte in Kombination ($0,64 \times 0,89 = 0,57$) erklären die Reduktion der THE auf 59 %. In erster Näherung erklären Rückstandsbildung und Flammenvergiftung auch eine Reduktion der 1. pHRR von PBT/GF/AlPi-H+RXP₂₀ auf 57 %. Die weitere Reduktion der 1. pHRR auf 24 %, die einer relativen Reduktion um 58 % entspricht, wird durch die verbesserte Schutzwirkung der Rückstandsschicht verursacht.

Die drei Flamschutzmechanismen, die in den kompakten Materialien mit AlPi-Et und AlPi-H+RXP aktiv waren (*siehe 3.1.2*), waren auch in den glasfaserverstärkten Materialien wirksam. Im Gegensatz zu den kompakten Materialien war die Flammenvergiftung aber nicht gleich stark, sondern bei PBT/GF/AlPi-Et₂₀ stärker (21 %) als bei PBT/GF/AlPi-H+RXP₂₀ (11 %). Wie bei den kompakten Materialien spielte Erhöhung des Rückstands bei PBT/GF/AlPi-Et₂₀ nur eine untergeordnete Rolle. Dagegen war sie stark in PBT/GF/AlPi-H+RXP₂₀. Die Schutzwirkung der Rückstandsschicht war bei PBT/GF/AlPi-H+RXP₂₀ stärker als bei PBT/GF/AlPi-Et₂₀. Die Flamschutzmechanismen beeinflussten verschieden Brandparameter. Flammenvergiftung und erhöhte Rückstandsbildung reduzierten pHRR und THE, während die Schutzwirkung der Rückstandsschicht nur die pHRR reduzierte.

Tabelle 4.4 Cone Calorimeter Daten von PBT/GF mit AIPi-Et und AIPi-H+RXP

PBT/GF/	–	AIPi-Et4,4	AIPi-Et6,3	AIPi-Et14	AIPi-Et20
Phosphorgehalt / Gew.-%	0	1,0	1,5	3,3	4,8
1. pHRR / kW m⁻²	677 ± 40	438 ± 40	367 ± 30	351 ± 30	310 ± 30
t(1. pHRR) / s	70 ± 2	72 ± 3	71 ± 2	69 ± 3	73 ± 7
2. pHRR / kW m⁻²	457 ± 40	442 ± 40	362 ± 30	402 ± 30	356 ± 40
t(2. pHRR) / s	133 ± 5	106 ± 11	114 ± 12	121 ± 4	113 ± 10
THE / MJ m⁻²	59 ± 1	41 ± 1	39 ± 1	37 ± 1	40 ± 1
Rückstand / Gew.-%	30 ± 1	33 ± 1	31 ± 1	37 ± 1	40 ± 1
THE/TML / MJ m⁻² g⁻¹	1,9 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,5 ± 0,1
TSR / m² m⁻²	1578 ± 100	2819 ± 100	3066 ± 100	2802 ± 100	2580 ± 150
CO Ausbeute / kg kg⁻¹	0,04 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,19 ± 0,01
PBT/GF/	–	AIPi-H+RXP4,2		AIPi-H+RXP20	
Phosphorgehalt / Gew.-%	0	1,5		7,1	
1. pHRR / kW m⁻²	677 ± 40	378 ± 30		165 ± 15	
t(1. pHRR) / s	70 ± 2	45 ± 1		30 ± 3	
2. pHRR / kW m⁻²	457 ± 40	253 ± 20		169 ± 15	
t(2. pHRR) / s	133 ± 5	141 ± 9		95 ± 10	
THE / MJ m⁻²	59 ± 1	44 ± 1		35 ± 1	
Rückstand / Gew.-%	30 ± 1	34 ± 1		55 ± 1	
THE/TML / MJ m⁻² g⁻¹	1,9 ± 0,1	1,5 ± 0,1		1,7 ± 0,1	
TSR / m² m⁻²	1578 ± 100	2698 ± 100		2099 ± 100	
CO Ausbeute / kg kg⁻¹	0,04 ± 0,01	0,08 ± 0,01		0,19 ± 0,01	

Die 1. pHRR von PBT/GF nahm für beide Flammschutzmittel nicht-linear mit steigendem Phosphorgehalt ab (*Abbildung 4.6*). Die 1. pHRR strebte bei beiden Flammschutzmitteln einem Grenzwert entgegen. Dieser Grenzwert lag für AIPi-Et bei einer höheren pHRR und wurde bei niedrigeren Phosphorgehalten erreicht als bei AIPi-H+RXP. Dadurch reduziert AIPi-H+RXP die pHRR bei Phosphorgehalten über 2 Gew.-% effizienter als AIPi-Et. Die THE

4 Glasfaserverstärktes Polybutylenterephthalat

wurde durch beide Flammenschutzmittel nicht-linear mit steigendem Phosphorgehalt reduziert. Für AIPi-Et zeigte die Reduktion ein Optimum bei einem Phosphorgehalt von 3 Gew.-%. Bei AIPi-H+RXP hingegen strebte die Reduktion der THE für hohe Phosphorgehalte gegen einen Grenzwert. Bis zu einem Phosphorgehalt von 3 Gew.-% reduzierte AIPi-Et die THE von PBT/GF effizienter als AIPi-H+RXP. Die THE/TML von PBT/GF wurde durch AIPi-Et nicht-linear mit steigendem Phosphorgehalt und einem Optimum bei 3 Gew.-% Phosphor reduziert. Mit AIPi-H+RXP hing die THE/TML nicht-linear vom Phosphorgehalt ab. Die Existenz eines Optimums war angedeutet, da aber nur zwei verschiedene Konzentration von AIPi-H+RXP in PBT/GF zur Verfügung standen, können keine genaueren Aussagen getroffen werden. Der Rückstand wurde durch beide Flammenschutzmittel linear mit steigendem Phosphorgehalt erhöht. AIPi-H+RXP war dabei effizienter als AIPi-Et.

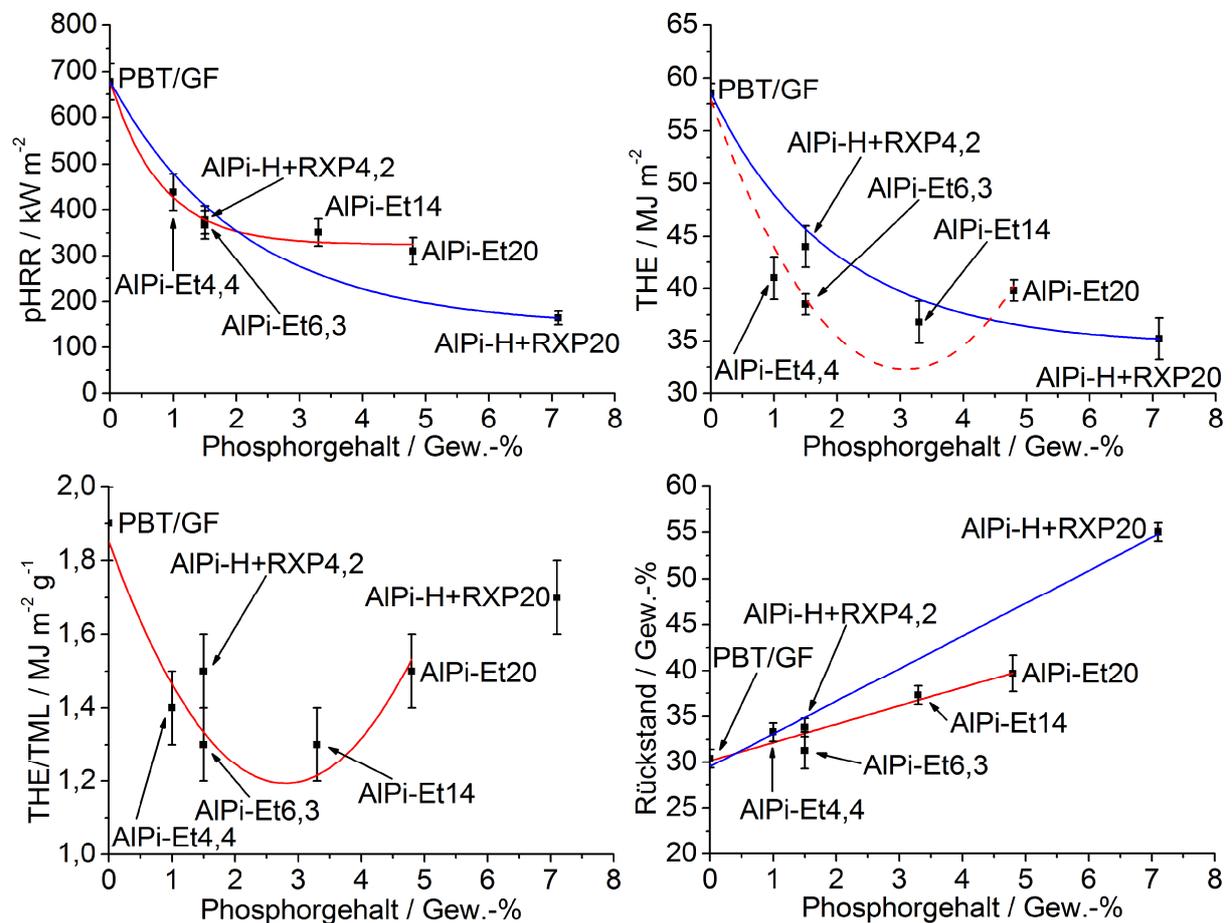


Abbildung 4.6 Abhängigkeit der Brandparameter vom Phosphorgehalt für PBT/GF mit AIPi-Et und AIPi-H+RXP, zur besseren Übersicht sind die Datenpunkte nur mit dem Flammenschutzmittelgehalt des jeweiligen PBT/GF-Materials bezeichnet

Zum Erfassen des Brandrisikos durch Flammenausbreitung wurde die 1. pHRR verwendet. Diese war höher und trat früher auf als die 2. pHRR. Die 1. pHRR bestimmte demzufolge die Flammenausbreitung, die durch $pHRR/t_{ig}$ und FIGRA erfasst wurde.

4.2 Niedermolekulare Flammschutzmittel in glasfaserverstärktem Polybutylenterephthalat

Wurde die Flammenausbreitung durch $pHRR/t_{ig}$ erfasst, senkte AlPi-Et das Risiko der Flammenausbreitung und die Brandlast (Abbildung 4.7). Die Materialien mit 6,3 und 14 Gew.-% AlPi-Et zeigten eine ähnliche Reduktion der Brandrisiken. Im Vergleich dazu, war die Brandlast von PBT/GF/AlPi-Et20 leicht erhöht, die Flammenausbreitung aber weiter reduziert. AlPi-H+RXP reduzierte Brandlast und Flammenausbreitung mit steigendem Gehalt. Bezogen auf einen Phosphorgehalt von 1,5 Gew.-% war die Flammschutzwirkung von AlPi-Et in PBT/GF deutlich besser als von AlPi-H+RXP. Bei einem Flammschutzmittelgehalt von 20 Gew.-% war die Wirkung von AlPi-H+RXP ein wenig besser als von AlPi-Et. Wurde die Flammenausbreitung durch FIGRA erfasst, senkten 4,4 Gew.-% AlPi-Et Brandlast und Flammenausbreitung von PBT/GF. Eine Erhöhung des AlPi-Et-Gehalts führte zu einer weiteren Reduktion der Flammenausbreitung, wobei die Brandlast kaum weiter reduziert wurde. Bei einem Gehalt von 20 Gew.-% AlPi-Et nahm die Reduktion sogar leicht ab. Bei gleichem Phosphorgehalt von 1,5 Gew.-% zeigte AlPi-Et die bessere Flammschutzwirkung. Bei gleichem Flammschutzmittelgehalt von 20 Gew.-% war die Wirkung der beiden Flammschutzmittel ähnlich. Dabei zeigte PBT/GF/AlPi-Et20 eine niedrigere Flammenausbreitung als PBT/GF/AlPi-H+RXP20, welches im Gegenzug die niedrigere Brandlast der beiden Materialien aufwies.

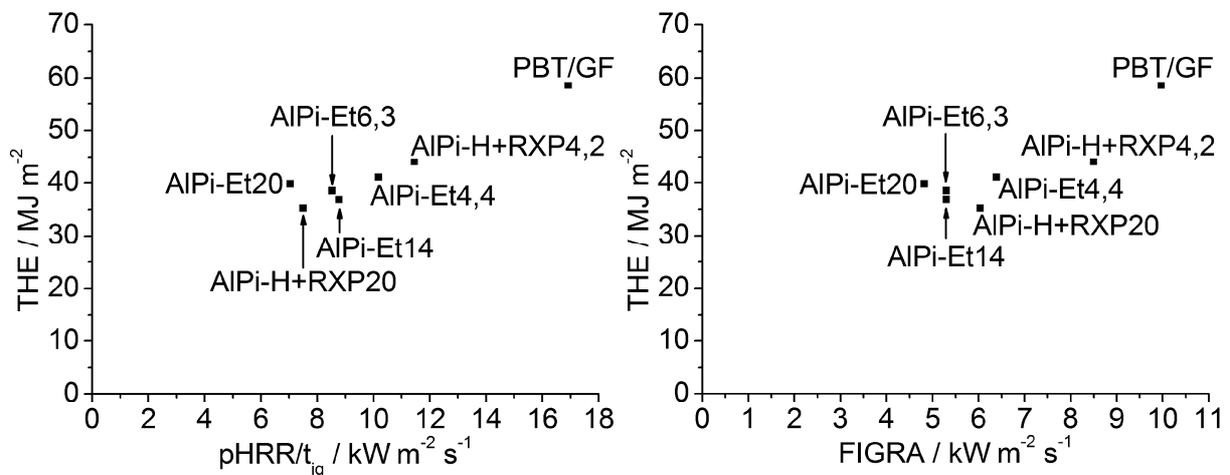


Abbildung 4.7 Brandrisiken durch Brandlast und Flammenausbreitung von PBT/GF mit AlPi-Et und AlPi-H+RXP, zur besseren Übersicht sind die Datenpunkte nur mit dem Flammschutzmittelgehalt des jeweiligen PBT/GF-Materials bezeichnet

Die beiden kommerziellen Flammschutzmittel AlPi-Et und AlPi-H+RXP wirken in glasfaserverstärktem PBT über dieselben Mechanismen – Flammenvergiftung, erhöhte Rückstandsbildung und Schutzwirkung des Rückstands – wie in kompaktem PBT. Es gab jedoch deutliche Unterschiede zu den kompakten Materialien und zwischen den beiden Flammschutzmitteln. So unterdrückten die Glasfasern die Intumeszenz, die bei kompaktem PBT/AlPi-Et20 auftrat. Die Flammenvergiftung der beiden Flammschutzmittel war in PBT/GF nicht gleich

stark, sondern mit AlPi-Et stärker als mit AlPi-H+RXP. Die stärkere Schutzwirkung des Rückstands der Materialien mit AlPi-H+RXP führte zu einem anderen Verlauf der HRR. Die Materialien mit AlPi-H+RXP brannten langsamer, aber auch länger als die Materialien mit AlPi-Et. Beide Flammschutzmittel reduzierten die Brandlast und Flammenausbreitung von PBT/GF. Mit einem Anteil von 20 Gew.-% erreichten beide Flammschutzmittel in PBT/GF eine V-0 Klassifizierung. Bei AlPi-Et reichten dafür sogar 14 Gew.-% und damit weniger als laut Herstellerangabe nötig. AlPi-Et führte zu einer stärkeren Erhöhung des LOI und reduzierte im Gegensatz zu AlPi-H+RXP nicht die Zeit bis zur Entzündung. Damit schnitt AlPi-Et in den Entflammbarkeitstests besser ab als AlPi-H+RXP.

In PBT/GF zeigte AlPi-Et eine optimale Flammschutzwirkung bei einem Phosphorgehalt von 3 Gew.-%, das entspricht 13 Gew.-% AlPi-Et. Diese Konzentration führte zu einem Maximum im LOI, in der Stärke der Flammenvergiftung und in der Reduktion der Brandlast. Ein höherer Gehalt an AlPi-Et verschlechterte die genannten Parameter wieder. Von einer Verschlechterung der Flammschutzwirkung oder der Annäherung an einen Grenzwert bei hohen Phosphorgehalten wurde für roten Phosphor als Flammschutzmittel berichtet [101-103]. Die Verschlechterung wurde mit der inhärenten Brennbarkeit des Phosphors begründet. Wie genau der Phosphor in hoher Konzentration wirkt ist jedoch unklar. Eine Studie an Brennerflammen lieferte keine Aussagen über die Konzentrationsabhängigkeit der Flammenvergiftung [31]. Die Studie zeigte jedoch, dass eine Änderung anderer Parameter, vor allem der Temperatur, das Gleichgewicht der Reaktionen der Phosphorradikale verschieben kann. Die Reaktionen, die reaktive Radikale verbrauchen und die Verbrennung so behindern, werden umgekehrt und fördern die Verbrennung dann. In Analogie zu diesen Ergebnissen ist ein ähnlicher Einfluss der Phosphorkonzentration auf das Gleichgewicht der Reaktionen denkbar. Für die Anwendung von AlPi-Et als Flammschutzmittel in PBT/GF ergeben sich aus der Existenz des Optimums direkte Schlussfolgerungen. Im Vergleich zur Herstellerangabe von 20 Gew.-% AlPi-Et stellt die Verwendung von 13 Gew.-% AlPi-Et und bis zu 7 Gew.-% eines Synergisten den vielversprechenderen Weg zu möglichst effizientem Flammschutz von PBT/GF dar. Als Synergisten für AlPi-Et kommen z. B. nano-skalige Metalloxide in Frage [66, 67].

4.3 Phosphorhaltiger Polyester als Flammschutzmittel

Für den Vergleich mit PET-P-DOPO in PBT/GF wurde AlPi-Et ausgewählt, da es bessere Ergebnisse in den für die Anwendung wichtigen Entflammbarkeitstests lieferte als AlPi-H+RXP.

PET-P-DOPO erhöhte den LOI von PBT/GF, allerdings nicht so stark wie AlPi-Et bei gleichem Phosphorgehalt (Tabelle 4.5). Beide Materialien mit 1,5 Gew.-% Phosphorgehalt er-

reichten eine HB Klassifizierung im UL 94 Test. Die Glasfasern unterdrückten den Schmelzfluss und das Abtropfen, dass die V-2 Klassifizierung der analogen kompakten Materialien ermöglichte. PET-P-DOPO hatte wie AlPi-Et keinen signifikanten Einfluss auf die Zeit bis zur Entzündung von PBT/GF im Cone Calorimeter Test.

Tabelle 4.5 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests und Entzündbarkeit im Cone Calorimeter von PBT/GF mit AlPi-Et und phosphorhaltigem Polyester, Unsicherheit LOI $\pm 1,0$ %, Unsicherheit t_{ig} basiert auf der maximalen Abweichung der Messwerte vom Mittelwert

PBT/GF/	-	AlPi-Et6,3	AlPi-Et20	PET-P-DOPO26,3
Phosphorgehalt / Gew.-%	0	1,5	4,8	1,5
LOI / % O₂	19,8	39,0	36,7	24,3
UL 94 Klassifizierung	HB	HB	V-0	HB
t_{ig} / s	40 \pm 4	43 \pm 1	44 \pm 1	43 \pm 1

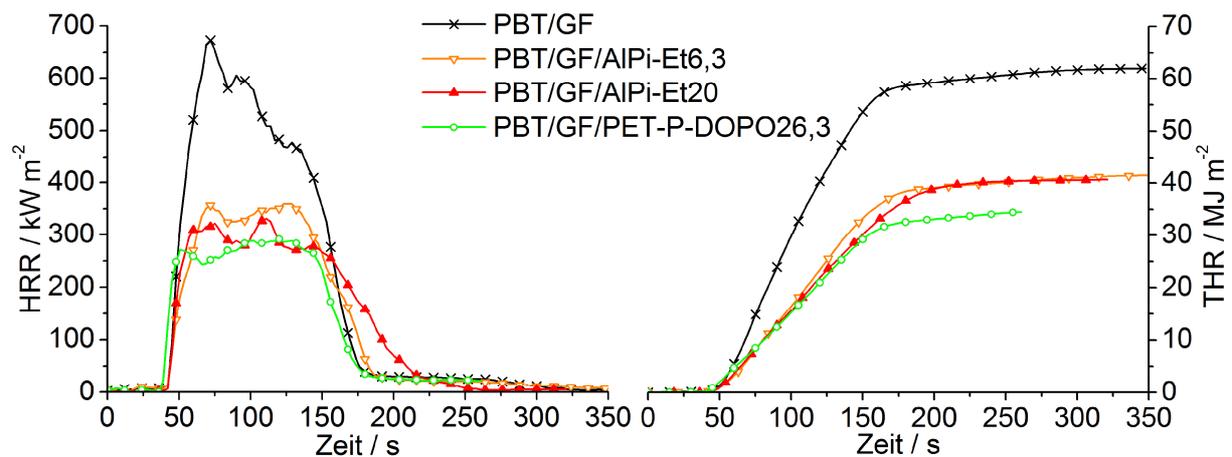


Abbildung 4.8 Wärmefreisetzungsrate und insgesamt freigesetzte Wärme von PBT/GF mit AlPi-Et und phosphorhaltigem Polyester

Der Verlauf der Wärmefreisetzungsrate von PBT/GF/PET-P-DOPO26,3 ähnelte dem von PBT/GF/AlPi-Et6,3 (Abbildung 4.8). Er zeigte ein Maximum zu Beginn, das im Vergleich zu PBT/GF/AlPi-Et6,3 etwas früher auftrat. Nachdem sich eine wirksame Rückstandsschicht aus Glasfasern und Char gebildet hatte, nahm die HRR zunächst leicht ab. Danach stieg sie wieder leicht an und bildete ein breites zweites Maximum. Die Wärmefreisetzungsrate von PBT/GF/PET-P-DOPO26,3 lag dabei stets etwas niedriger als die HRR von PBT/GF/AlPi-Et6,3.

PET-P-DOPO reduzierte die Maxima in der Wärmefreisetzungsrate von PBT/GF bei gleichem Phosphorgehalt etwas stärker als AlPi-Et (Tabelle 4.6). Beim zweiten Maximum der

HRR war der Unterschied an der Grenze der Unsicherheit. Die THE von PBT/GF reduzierte PET-P-DOPO nicht nur stärker als AlPi-Et bei gleichem Phosphorgehalt, sondern stärker als dies mit AlPi-Et unabhängig vom Phosphorgehalt möglich war (siehe 4.2). Mit PET-P-DOPO bildete PBT/GF mehr Rückstand als PBT/GF/AlPi-Et6,3 und sogar mehr Rückstand als PBT/GF/AlPi-Et20. Die Aktivität von PET-P-DOPO in der kondensierten Phase von PBT/GF war demnach deutlich stärker als bei AlPi-Et. Die Reduktion der THE/TML und damit die Gasphasenaktivität war bei PBT/GF/PET-P-DOPO26,3 und PBT/GF/AlPi-Et6,3 gleich stark ausgeprägt. Die durch unvollständige Verbrennung erhöhte TSR wurde durch die hohe Rückstandsbildung von PBT/GF/PET-P-DOPO26,3 teilweise ausgeglichen. Aus diesem Grund ist die TSR von PBT/GF/PET-P-DOPO26,3 trotz gleicher Gasphasenaktivität geringer als bei PBT/GF/AlPi-Et6,3. Die CO Ausbeute beider Materialien war gleich.

Tabelle 4.6 Cone Calorimeter Daten von PBT/GF mit AlPi-Et und phosphorhaltigem Polyester

PBT/GF/	–	AlPi-Et6,3	AlPi-Et20	PET-P-DOPO26,3
Phosphorgehalt / Gew.-%	0	1,5	4,8	1,5
1. pHRR / kW m⁻²	677 ± 40	367 ± 30	310 ± 30	264 ± 20
t(1. pHRR) / s	70 ± 2	71 ± 2	73 ± 7	53 ± 2
2. pHRR / kW m⁻²	457 ± 40	362 ± 30	356 ± 40	308 ± 30
t(2. pHRR) / s	133 ± 5	114 ± 12	113 ± 10	125 ± 19
THE / MJ m⁻²	59 ± 1	39 ± 1	40 ± 1	33 ± 1
Rückstand / Gew.-%	30 ± 1	31 ± 1	40 ± 1	43 ± 1
THE/TML / MJ m⁻² g⁻¹	1,9 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,3 ± 0,1
TSR / m² m⁻²	1578 ± 100	3066 ± 100	2580 ± 150	2391 ± 100
CO Ausbeute / kg kg⁻¹	0,04 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,10 ± 0,01

Die Erhöhung des Rückstands von PBT/GF/AlPi-Et6,3 gegenüber PBT/GF war nicht signifikant. Folglich gab es keine signifikante Reduktion in der Freisetzung brennbarer Gase. Die THE von PBT/GF/AlPi-Et6,3 war auf 66 % verglichen mit PBT/GF reduziert. Die Reduktion der THE erklärt sich in erster Näherung durch die Abnahme der THE/TML (68 %), also durch Gasphasenaktivität. Die 1. pHRR war auf 54 % reduziert. Eine Reduktion auf 68 % erklärt sich in erster Näherung analog der THE durch die Gasphasenaktivität. Die weitere Reduktion der 1. pHRR auf 54 % entspricht einer relativen Reduktion um 21 %. Da der Rückstand von

PBT/GF/AlPi-Et_{6,3} gegenüber PBT/GF nicht signifikant erhöht war, ist eine erhöhte Schutzwirkung des Rückstands als Grund für die weitere Reduktion der 1. pHRR auszuschließen. Was stattdessen die weitere Reduktion verursachte, konnte nicht eindeutig ermittelt werden. Die THE/TML von PBT/GF/PET-P-DOPO_{26,3} war auf 68 % reduziert. Die freigesetzte Menge brennbarer Gase war durch die erhöhte Rückstandsbildung auf 81 % reduziert. Die Reduktion der THE auf 56 % ergibt sich aus einer Kombination dieser beiden Effekte ($0,68 \times 0,81 = 0,55$). Die 1. pHRR war auf 39 % reduziert. Eine Reduktion auf 55 % erklärt sich in erster Näherung analog der THE durch die Kombination von erhöhter Rückstandsbildung und Gasphasenaktivität. Die weitere Reduktion der 1. pHRR auf 39 % entspricht einer relativen Reduktion um 29 % und ist der verbesserten Schutzwirkung des Rückstands aus Glasfasern und Char zuzuschreiben. Bei einem Phosphorgehalt von 1,5 Gew.-% erreichte AlPi-Et seine Flammschutzwirkung in PBT/GF fast ausschließlich durch Flammenvergiftung. PET-P-DOPO hingegen erhöhte bei gleich starker Flammenvergiftung auch den Rückstand, was zu einer stärkeren Reduktion der 1. pHRR führte.

PBT/GF/PET-P-DOPO_{26,3} wurde mit den Trends der Brandparameter in Abhängigkeit vom Phosphorgehalt der AlPi-Et-Materialien verglichen, um die Effizienz von PET-P-DOPO in PBT/GF zu bewerten (*Abbildung 4.9*). PET-P-DOPO reduzierte die 1. pHRR von PBT/GF stärker als der Trend der Materialien mit AlPi-Et erwarten ließ. Die Reduktion war sogar stärker als der Grenzwert, gegen den die 1. pHRR bei hohen AlPi-Et-Gehalten strebte. Die Reduktion der THE durch PET-P-DOPO war bei gleichem Phosphorgehalt höher als mit AlPi-Et. Die Reduktion der THE/TML durch PET-P-DOPO entsprach den Erwartungen aus dem Trend der AlPi-Et-Materialien. Der Rückstand wurde von PET-P-DOPO deutlich stärker erhöht als der Trend von PBT/GF mit AlPi-Et erwarten ließ. Mit einem Phosphorgehalt von 1,5 Gew.-% in PBT/GF senkte PET-P-DOPO die THE/TML genauso effizient wie AlPi-Et. Beide Flammschutzmittel haben eine gleich starke Gasphasenaktivität pro Gew.-% Phosphorgehalt. Bei der Reduktion der 1. pHRR und der THE von PBT/GF war PET-P-DOPO effizienter als AlPi-Et. Den Rückstand erhöhte PET-P-DOPO deutlich effizienter als AlPi-Et. PET-P-DOPO hat demnach pro Gew.-% Phosphorgehalt eine höhere Aktivität in der kondensierten Phase von PBT/GF als AlPi-Et.

4 Glasfaserverstärktes Polybutylenterephthalat

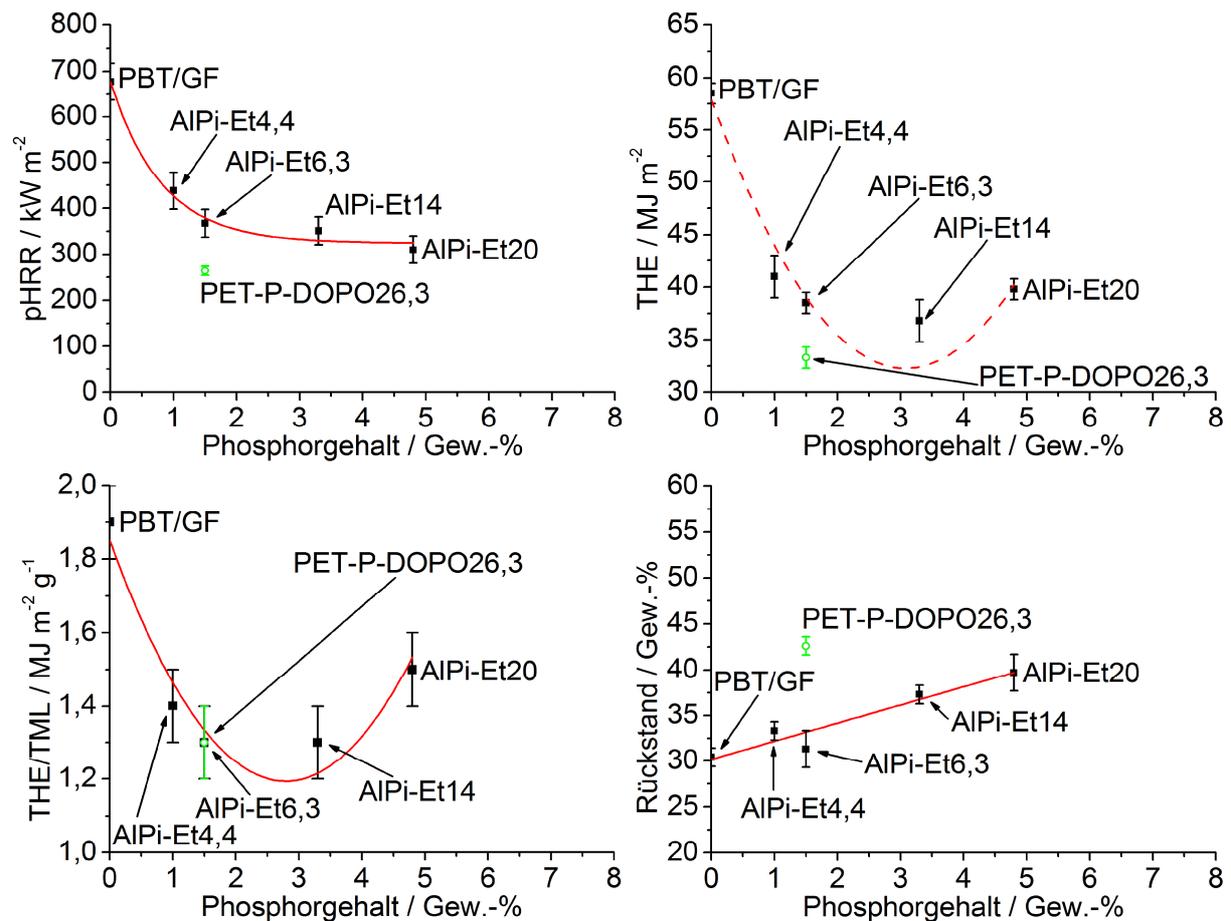


Abbildung 4.9 Abhängigkeit der Brandparameter vom Phosphorgehalt für PBT/GF mit AIPi-Et und phosphorhaltigem Polyester, zur besseren Übersicht sind die Datenpunkte nur mit dem Flammschutzmittelgehalt des jeweiligen PBT/GF-Materials bezeichnet

PET-P-DOPO senkte die Brandlast von PBT/GF stärker als das mit AIPi-Et, auch mit höheren Phosphorgehalten, möglich war (Abbildung 4.10). Wurde die Flammenausbreitung durch $\text{pHRR}/t_{\text{ig}}$ erfasst, war sie bei PBT/GF/PET-P-DOPO26,3 niedriger als bei PBT/GF/AIPi-Et6,3. Eine Erhöhung des AIPi-Et-Gehalts auf 20 Gew.-% bewirkte zwar eine weitere Reduktion der Flammenausbreitung, konnte jedoch nicht ganz die Wirkung von PET-P-DOPO erreichen. Wurde die Flammenausbreitung durch FIGRA erfasst, zeigten PBT/GF/AIPi-Et6,3 und PBT/GF/PET-P-DOPO26,3 eine ähnlich starke Reduktion der Flammenausbreitung. Eine Erhöhung des AIPi-Et-Gehalts brachte kaum eine Verbesserung der Flammenausbreitung.

Der Vergleich von PET-P-DOPO und AIPi-Et als Flammschutzmittel für PBT/GF auf der Basis des gleichen Phosphorgehalts von 1,5 Gew.-% zeigt, dass PET-P-DOPO hinsichtlich der Flammschutzwirkung besser als niedermolekulares AIPi-Et ist, selbst wenn dieses mit höherem Phosphorgehalt eingesetzt wird.

4.3 Phosphorhaltiger Polyester als Flammschutzmittel

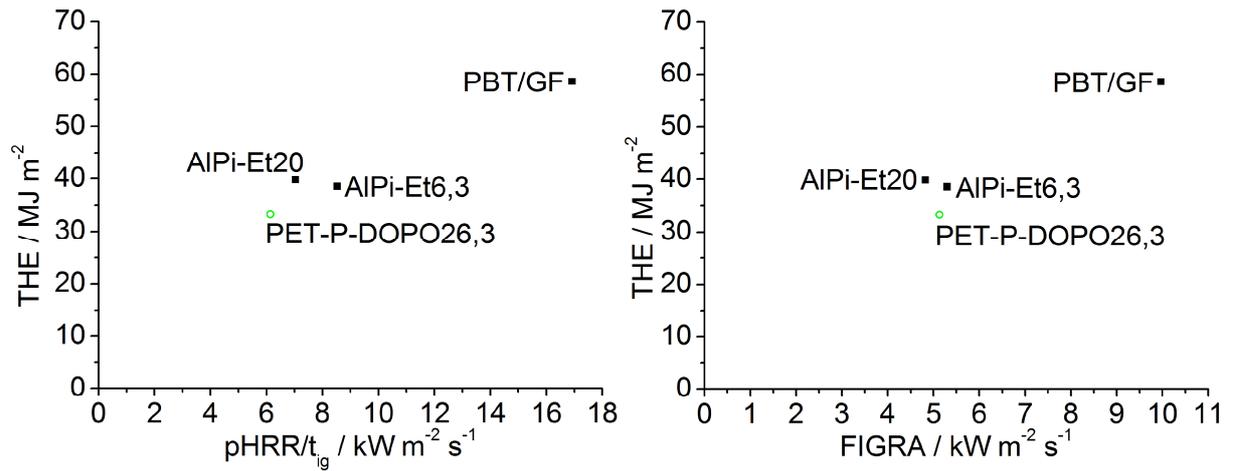


Abbildung 4.10 Brandrisiken durch Brandlast und Flammenausbreitung von PBT/GF mit AIPi-Et und phosphorhaltigem Polyester, zur besseren Übersicht sind die Datenpunkte nur mit dem Flammschutzmittelgehalt des jeweiligen PBT/GF-Materials bezeichnet

5 Geschäumtes Polybutylenterephthalat

Geschäumtes PBT ist eine recht neue Entwicklung. Es ist z. B. für den Bau von Sandwich-Strukturen im Leichtbau- und Transportbereich von Interesse. Materialien in diesen Anwendungsbereichen müssen hohe Anforderungen an den Flammenschutz erfüllen. Schäume zeigen aufgrund ihrer geringen thermischen Trägheit (vgl. 2.4) ein schlechteres Brandverhalten als kompakte Materialien. Bevor geschäumtes PBT für potentielle Anwendungen in Frage kommen kann, ist deshalb eine genaue Kenntnis seines Brandverhaltens und möglicher Wege seines Flammenschutzes notwendig.

5.1 Brandverhalten im Vergleich zu kompaktem Material

Der LOI von PBT-Integralschaum weicht nicht signifikant vom LOI von kompaktem PBT ab (Tabelle 5.1). Beim LOI Test des Integralschaums schmolz der geschäumte Kern und die Schmelze lief den Prüfkörper hinab (Abbildung 5.1). Es brannten hauptsächlich die kompakten Deckflächen des Integralschaums. Das erklärt die Ähnlichkeit des Ergebnisses mit kompaktem PBT. Der Integralschaum erreichte mit HBF die schlechteste Klassifizierung in der horizontalen Brennprüfung nach ISO 9772. Der deutlichste Unterschied zwischen geschäumtem und kompaktem PBT war die mehr als halbierte Zündzeit des Integralschaums.

Tabelle 5.1 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests und Entzündbarkeit im Cone Calorimeter von kompaktem und geschäumtem PBT, Unsicherheit LOI $\pm 1,0$ %, Unsicherheit t_{ig} basiert auf der maximalen Abweichung der Messwerte vom Mittelwert

PBT	kompakt	geschäumt
LOI / % O ₂	23,3	24,3
UL 94 bzw. ISO 9772 Klassifizierung	HB	HBF
t_{ig} / s	54 \pm 1	21 \pm 1

Der Verlauf der Wärmefreisetzungsrate von kompaktem PBT entsprach einem breiten Maximum (Abbildung 5.2). Die Wärmefreisetzungsrate des Integralschaums zeigte ein ähnliches Maximum. Nach einem ersten Anstieg infolge der Zündung blieb die HRR zunächst konstant bevor sie zum Maximum anstieg. Aufgrund der niedrigeren Zeit bis zur Entzündung des Integralschaums trat bei diesem auch das Maximum der Wärmefreisetzungsrate früher auf als bei kompaktem PBT. Davon abgesehen wies keines der Brandparameter einen signifikanten Unterschied zwischen kompaktem PBT und Integralschaum auf (Tabelle 5.2).

5 Geschäumtes Polybutylenterephthalat



Abbildung 5.1 Fotos während eines LOI Tests von geschäumtem PBT bei einer Sauerstoffkonzentration von 25 %

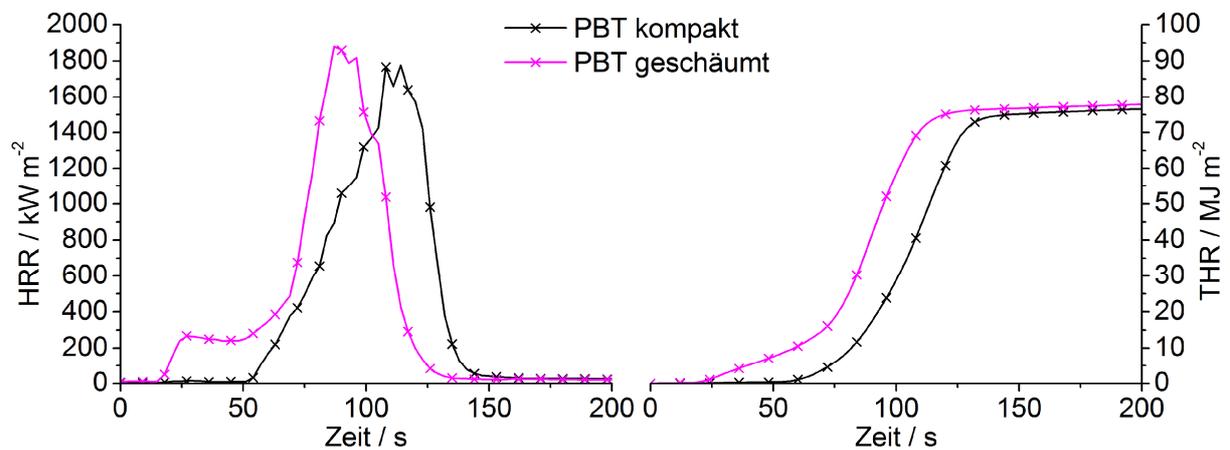


Abbildung 5.2 Wärmefreisetzungsrate und insgesamt freigesetzte Wärme von kompaktem und geschäumtem PBT

Tabelle 5.2 Cone Calorimeter Daten von kompaktem und geschäumtem PBT

PBT	kompakt	geschäumt
pHRR / kW m ⁻²	1812 ± 100	1873 ± 100
THE / MJ m ⁻²	76 ± 1	74 ± 3
Rückstand / Gew.-%	4 ± 1	3 ± 1
THE/TML / MJ m ⁻² g ⁻¹	2,1 ± 0,1	2,2 ± 0,1
TSR / m ² m ⁻²	1525 ± 100	1372 ± 100
CO Ausbeute / kg kg ⁻¹	0,06 ± 0,01	0,06 ± 0,01

5.1 Brandverhalten im Vergleich zu kompaktem Material

Als Unterschiede im Brandverhalten von kompaktem PBT und Integralschaum verbleiben die sehr viel niedrigere Zeit bis zur Entzündung des Integralschaums sowie dessen anderer Verlauf der Wärmefreisetzungsrate am Anfang des Brandtests. Unter der Annahme, dass kompaktes PBT und Integralschaum thermisch dicke Materialien sind, gilt für die Zeit bis zur Entzündung [39]:

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

wobei κ die Wärmeleitfähigkeit, ρ die Dichte, c die Wärmekapazität, T_{ig} die Zündtemperatur, T_0 die Anfangstemperatur, \dot{q}_{ext} die eingestellte Bestrahlungsstärke und CHF die kritische Bestrahlungsstärke zur Zündung ist (siehe auch 2.4). Aufgrund seiner im Vergleich zu kompaktem PBT geringeren Dichte und geringeren Wärmeleitfähigkeit (Tabelle 5.3) besitzt der Integralschaum eine geringere thermische Trägheit und folglich auch eine geringere Zeit bis zur Entzündung. Dies erklärt jedoch noch nicht das Plateau in der Wärmefreisetzungsrate des Integralschaums.

Tabelle 5.3 Dichte und Wärmeleitfähigkeit von kompaktem und geschäumtem PBT, Daten von BASF SE [105] (kompakt) und von den Projektpartnern der Universität Bayreuth (geschäumt)

PBT	kompakt	geschäumt
Dichte / kg m ⁻³	1300	400 ± 20
Wärmeleitfähigkeit / W mK ⁻¹	0,27	0,061 ± 0,001

Die geringere Wärmeleitfähigkeit des Integralschaums wird hauptsächlich durch den geschäumten Kern verursacht, da die kompakten Deckschichten kompaktem PBT ähneln. Das bedeutet, dass die obere kompakte Deckschicht durch den Schaumkern vom Rest des Materials thermisch isoliert wird. Dann lässt sich die Deckschicht in erster Näherung als kompaktes PBT mit einer Dicke von unter 1 mm betrachten und mit dem kompakten PBT mit einer Dicke von 3 mm vergleichen. Betrachtet man beide Materialien als thermisch dünn, gilt [39]:

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

Die Zeit bis zur Entzündung hängt in diesem Fall von der Dicke l ab. Die dünnere Dicke der Deckschicht erklärt dann die kurze Zeit bis zur Entzündung.

5 Geschäumtes Polybutylenterephthalat

Aus den bisherigen Betrachtungen folgt, dass die Eigenschaften des Integralschaums bis zur Entzündung allein von der Deckschicht bestimmt werden. Um dies zu bestätigen, wurde ein Cone Calorimeter Brandtest des Integralschaums direkt nach der Entzündung abgebrochen. Der Prüfkörper wurde sofort gelöscht und abgekühlt, so dass auch die Pyrolyse zum Erliegen kam. Die Untersuchung des Prüfkörpers zeigte, dass allein die obere Deckschicht angeschmolzen war und an der Pyrolyse teilnahm. Der darunterliegende Schaumkern war noch vollkommen intakt (*Abbildung 5.3*). Dies beweist, dass allein die obere Deckschicht das Verhalten des Integralschaums bis zur Entzündung bestimmt.



Abbildung 5.3 Prüfkörper von geschäumtem PBT nach einem direkt nach der Entzündung abgebrochenen und gelöschten Cone Calorimeter Test

Ein zweiter Cone Calorimeter Brandtest des Integralschaums wurde 40 s nach der Entzündung abgebrochen und der Prüfkörper gelöscht, um weitere Erkenntnisse über die Vorgänge im Material während des Brandes zu erlangen. Dieser Zeitpunkt lag am Ende des Plateaus in der Wärmefreisetzungsrate und vor dem Anstieg der HRR zum Maximum (*vgl. Abbildung 5.2*). Zu dieser Zeit war das gesamte Material geschmolzen (*Abbildung 5.4*). Die Struktur des Integralschaums war nicht mehr vorhanden. Der Großteil des Materials war braun verfärbt und hatte demnach an der Pyrolyse teilgenommen.

Die Erkenntnisse aus den abgebrochenen Cone Calorimeter Brandtests erlauben eine Rekonstruktion des Materialverhaltens während des Brandtests. Der Wärmestrahlung des Cone Calorimeters ausgesetzt, begann sich die obere Deckschicht zu erwärmen, zu schmelzen und entzündete sich. Der darunterliegende Schaumkern war zu diesem Zeitpunkt noch völlig intakt und isolierte das Material unterhalb der oberen Deckschicht thermisch. Dann drang die Schmelze der oberen Deckschicht in den Schaumkern vor und dessen isolierende Wirkung wurde aufgehoben. Ein Teil der Wärme wurde in das Material abgeleitet und für das Aufschmelzen des Schaumkerns und der unteren Deckschicht benötigt. Dieser Teil der Wärme stand damit nicht für die Pyrolyse und Verbrennung zur Verfügung. Die Wärmefreisetzungs-

rate blieb in dieser Zeit konstant (vgl. *Abbildung 5.2*). Das Material verhielt sich thermisch dick. Mit dem vollständigen Schmelzen des Materials erfolgte ein Übergang zu einem thermisch dünnen Pool-Feuer aus brennender Schmelze. Die gesamte einfallende Wärme des Strahlers und der Flamme stand ab diesem Zeitpunkt für die Pyrolyse und Verbrennung zur Verfügung. Die Wärmefreisetzungsrate nahm zu und erreichte ihr Maximum.



Abbildung 5.4 Prüfkörper von geschäumtem PBT nach einem 40 s nach der Entzündung abgebrochenen und gelöschten Cone Calorimeter Test

Kompaktes PBT zeigte nicht das anfänglich thermisch dicke Verhalten des Integralschaums. Aufgrund seiner geringen Dicke von 3 mm und ohne die isolierende Wirkung eines Schaumkerns erwärmte sich das kompakte Material gleichmäßiger. Es begann zu schmelzen und entzündete sich. Daraufhin schmolz es komplett und bildete wie der Integralschaum ein Pool-Feuer aus brennender Schmelze. Die Wärmefreisetzungsrate stieg dabei ab der Entzündung kontinuierlich an. Das Pool-Feuer, das kompaktes PBT wie auch Integralschaum bildeten, dominierte mit dem Maximum der Wärmefreisetzungsrate das Brandverhalten der beiden Materialien.

Die Prüfkörper von kompaktem PBT und Integralschaum hatten bei unterschiedlicher Dichte und Dicke die gleiche Masse. Damit war auch die Brandlast gleich (*Abbildung 5.5*). Die mehr als halbierte Zündzeit des Integralschaums führte zu einem deutlich höheren Risiko der Flammenausbreitung, wenn diese durch $pHRR/t_{ig}$ erfasst wurde. Wurde die Flammenausbreitung durch FIGRA erfasst, zeigte der Integralschaum ebenfalls ein höheres Risiko der Flammenausbreitung, da die $pHRR$ früher erreicht wurde als bei kompaktem PBT. Die untersuchten Integralschäume unterscheiden sich von kompaktem PBT demnach vor allem in der höheren Entzündbarkeit und Flammenausbreitung der Schäume.

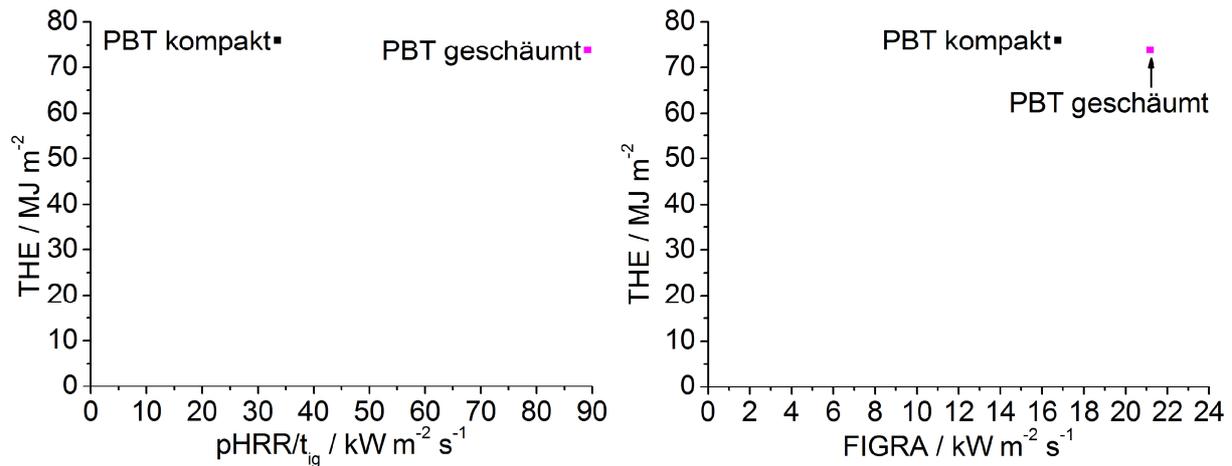


Abbildung 5.5 Brandrisiken durch Brandlast und Flammenausbreitung von kompaktem und geschäumtem PBT

5.2 Niedermolekulare Flammschutzmittel in geschäumtem Polybutylenterephthalat

Mit steigendem Gehalt an AlPi-Et erhöhte sich der LOI von PBT Integralschaum deutlich (Tabelle 5.4). Die Klassifizierung nach ISO 9772 selbst wurde nicht verbessert, die Nachbrennzeit wurde jedoch deutlich reduziert. Mit einer Nachbrennzeit von 3,6 s war der Schaum PBT/AlPi-Et20 nahe an einer HF-2 Klassifizierung, die eine Nachbrennzeit von unter 2 s voraussetzt. Neben der etwas zu hohen Nachbrennzeit verhinderte brennendes Abtropfen eine HF-1 Klassifizierung. Mit steigendem Gehalt an AlPi-Et wurde auch die Zeit bis zur Entzündung im Cone Calorimeter erhöht. Damit hatte AlPi-Et einen durchweg positiven Einfluss auf die Ergebnisse der Entflammbarkeitstests und die Entzündbarkeit im Cone Calorimeter von PBT Integralschaum. AlPi-H+RXP führte bei einem Gehalt von 4,2 Gew.-% zu einer Verschlechterung des LOI und der Nachbrennzeit. Lediglich die t_{ig} zeigte eine, allerdings nicht signifikante, Tendenz zur Erhöhung. Mit 20 Gew.-% AlPi-H+RXP konnte eine ausreichende Expansion und damit die gewünschte Dicke des Schaumes von 10 mm nicht erreicht werden. Das Material konnte deshalb nicht in die Untersuchungen einbezogen werden.

Tabelle 5.4 Ergebnisse der Entflammbarkeitstests und Entzündbarkeit im Cone Calorimeter von geschäumtem PBT mit AIPi-Et und AIPi-H+RXP, Unsicherheit LOI $\pm 1,0$ %, Unsicherheit t_{ig} basiert auf der maximalen Abweichung der Messwerte vom Mittelwert

PBT/	-	AIPi-Et6,3	AIPi-Et20	AIPi-H+RXP4,2
Phosphorgehalt / Gew.-%	0	1,5	4,8	1,5
LOI / % O₂	24,3	26,9	50,9	21,1
ISO 9772 Klassifizierung	HBF	HBF	HBF	HBF
Nachbrennzeit / s	78 \pm 55	18 \pm 12	3,6 \pm 1,0	> 150
t_{ig} / s	21 \pm 1	33 \pm 5	37 \pm 3	24 \pm 2

Der Verlauf der Wärmefreisetzungsrate von PBT/AIPi-Et6,3 Integralschaum ähnelte dem von PBT Integralschaum (Abbildung 5.6). Die HRR stieg an und blieb dann konstant bevor sie zum Maximum anstieg. Die pHRR von PBT/AIPi-Et6,3 war im Vergleich zu PBT reduziert und trat später auf. Mit 20 Gew.-% AIPi-Et nahm die HRR nach dem ersten Anstieg wieder etwas ab bevor sie zum Maximum hin anstieg. PBT/AIPi-Et6,3 und PBT/AIPi-Et20 bildeten zum Ende der Verbrennung etwas Rückstand. Bei PBT/AIPi-Et20 trat dabei Intumeszenz auf. Dieses Verhalten zeigten auch die kompakten Materialien mit AIPi-Et. Das liegt darin begründet, dass zum Zeitpunkt der Rückstandsbildung sowohl Integralschaum als auch kompaktes Material geschmolzen waren und ein Pool-Feuer gebildet hatten. Anstatt der unterschiedlichen Ausgangsstruktur bestimmte das Pool-Feuer dann das Brandverhalten. Die HRR des Schaums PBT/AIPi-H+RXP4,2 blieb nach dem ersten Anstieg nur kurz konstant und stieg dann langsam weiter zum Maximum an. Bereits während des Brennens bildeten sich kleine Char-Agglomerate in der Schmelze.

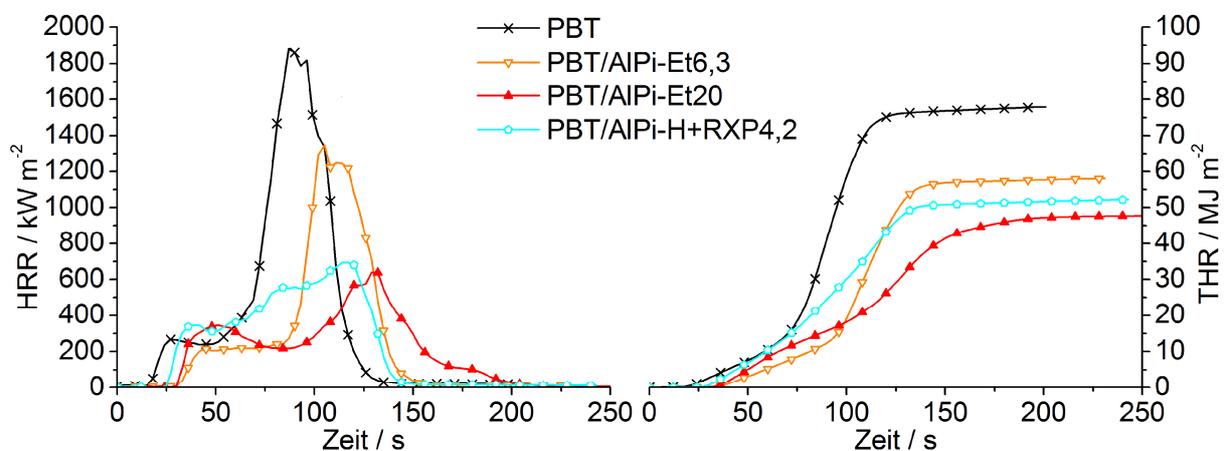


Abbildung 5.6 Wärmefreisetzungsrate und insgesamt freigesetzte Wärme von geschäumtem PBT mit AIPi-Et und AIPi-H+RXP

5 Geschäumtes Polybutylenterephthalat

Mit zunehmendem Gehalt senkte AIPi-Et die pHRR und die THE von PBT Integralschaum (Tabelle 5.5). Der Rückstand wurde leicht erhöht. AIPi-Et hatte demnach eine moderate Aktivität in der kondensierten Phase. Die starke Reduktion der THE/TML mit zunehmendem AIPi-Et Gehalt zeigt die starke Gasphasenaktivität von AIPi-Et. Eine erhöhte TSR und CO Ausbeute bewiesen das Vorliegen von Flammenvergiftung als Flammschutzmechanismus.

Tabelle 5.5 Cone Calorimeter Daten von geschäumtem PBT mit AIPi-Et und AIPi-H+RXP

PBT/	–	AIPi-Et6,3	AIPi-Et20	AIPi-H+RXP4,2
Phosphorgehalt / Gew.-%	0	1,5	4,8	1,5
pHRR / kW m⁻²	1873 ± 100	1305 ± 160	586 ± 60	717 ± 70
THE / MJ m⁻²	74 ± 3	61 ± 4	48 ± 1	54 ± 3
Rückstand / Gew.-%	3 ± 1	5 ± 1	11 ± 1	7 ± 1
THE/TML / MJ m⁻² g⁻¹	2,2 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,7 ± 0,1
TSR / m² m⁻²	1372 ± 100	2713 ± 300	3942 ± 300	2345 ± 150
CO Ausbeute / kg kg⁻¹	0,06 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,15 ± 0,03	0,08 ± 0,01

Der Schaum PBT/AIPi-H+RXP4,2 zeigte eine ähnlich starke Gasphasenaktivität und Aktivität in der kondensierten Phase wie PBT/AIPi-Et6,3 mit demselben Phosphorgehalt. Die THE und pHRR waren bei PBT/AIPi-H+RXP4,2 jedoch stärker reduziert als bei PBT/AIPi-Et6,3. Der Grund für die niedrigere pHRR war der unterschiedliche Zeitpunkt der Rückstandsbildung. Beim Schaum PBT/AIPi-Et6,3 begann die Rückstandsbildung bei 130-140 s und damit erst nach der pHRR (vgl. Abbildung 5.6). Die Rückstandsbildung konnte den Verlauf der Wärmefreisetzungsrate folglich nicht mehr beeinflussen. Beim Schaum PBT/AIPi-H+RXP4,2 begann sich bereits nach ca. 57 s an mehreren Stellen der Oberfläche Rückstand zu bilden. Mit der Zeit nahm die Zahl und die Größe der gebildeten Rückstands-"Inseln" zu. Ein Teil der Materialoberfläche wurde durch den Rückstand geschützt. Die Verbrennung wurde verlangsamt, das Maximum der Wärmefreisetzungsrate abgeschwächt. Der Zeitpunkt der Rückstandsbildung hatte jedoch keinen Einfluss auf die THE, da die Rückstandsmenge beider Materialien gleich war. Die niedrigere THE erklärt sich durch die geringere Ausgangsmasse der PBT/AIPi-H+RXP4,2 Prüfkörper (durchschnittlich 35,0 g) im Vergleich zu PBT/AIPi-Et6,3 (39,7 g). Die THE ist direkt proportional zur verbrannten Masse. Eine um 12 % verringerte Ausgangsmasse führt bei sonst gleichem Brandverhalten folglich zu der um 12 % reduzierten THE.

Der leicht erhöhte Rückstand des Schaums PBT/AlPi-Et6,3 entspricht einer Reduktion der freigesetzten Menge brennbarer Gase auf 98 % im Vergleich zu PBT-Schaum. Flammenvergiftung reduzierte die THE/TML von PBT/AlPi-Et6,3 auf 73 %. In Kombination ergeben diese beiden Mechanismen eine Reduktion auf 72 % ($0,98 \times 0,73 = 0,72$), wobei der Einfluss des Rückstands äußerst gering ist. Die Reduktion der THE auf 82 % entsteht hauptsächlich durch die Gasphasenaktivität von AlPi-Et in PBT-Schaum. Die Reduktion der pHRR auf 70 % erklärt sich in erster Näherung analog der pHRR hauptsächlich durch Gasphasenaktivität. Bei PBT/AlPi-H+RXP4,2 Integralschaum war die freigesetzte Menge brennbarer Gase durch eine leichte Rückstandserhöhung im Vergleich zu PBT Integralschaum auf 96 % reduziert. Die THE/TML wurde durch Flammenvergiftung auf 77 % reduziert. Eine Kombination der beiden Effekte entspricht einer Reduktion auf 74 % ($0,96 \times 0,77 = 0,74$) und erklärt die Reduktion der THE auf 73 %. Die pHRR war verglichen mit PBT Integralschaum auf 38 % reduziert. Eine Reduktion der pHRR auf 73 % erklärt sich in erster Näherung analog zur THE durch die leicht erhöhte Rückstandsbildung und die Gasphasenaktivität. Die weitere Reduktion der pHRR auf 38 %, die einer relativen Verringerung um 48 % entspricht, entsteht durch die Schutzwirkung des sich bereits während der Verbrennung an mehreren Stellen der Oberfläche bildenden Rückstands von PBT/AlPi-H+RXP4,2 Integralschaum.

Die Zugabe von 20 Gew.-% AlPi-Et zu PBT Integralschaum erhöhte den Rückstand von 3 auf 11 Gew.-%. Das entspricht einer Verringerung der freigesetzten Menge brennbarer Gase auf 92 % im Vergleich zu geschäumtem PBT. Die THE/TML des Schaums PBT/AlPi-Et20 war durch Flammenvergiftung auf 59 % reduziert. Zusammen ergeben diese beiden Mechanismen eine Reduktion auf 54 % ($0,92 \times 0,59 = 0,54$), was in etwa der Verringerung der THE (65 %) entspricht. Die Reduktion der THE von PBT/AlPi-Et20 Integralschaum gegenüber geschäumtem PBT erklärt sich also durch die kombinierte Wirkung von Rückstandsbildung und Flammenvergiftung. Die pHRR von PBT/AlPi-Et20 Integralschaum war verglichen mit geschäumtem PBT auf 31 % reduziert. Eine Reduktion der pHRR auf bis zu 54 % erklärt sich in erster Näherung analog der THE durch die Kombination aus erhöhter Rückstandsbildung und Flammenvergiftung. Die weitere Reduktion der pHRR auf 31 % entspricht einer relativen Verringerung um 43 % und ist der Schutzwirkung des intumeszierten Rückstands zuzuordnen. Die Flammschutzmechanismen Flammenvergiftung, erhöhte Rückstandsbildung und Schutzwirkung des intumeszierten Rückstands waren in PBT/AlPi-Et20 Integralschaum genauso stark wie in kompaktem PBT/AlPi-Et20. Grund hierfür ist das Pool-Feuer aus brennender Schmelze, das sowohl die Integralschäumen als auch die kompakten Materialien bilden. Dieses Pool-Feuer bestimmt maßgeblich das Brandverhalten. Aus diesem Grund verhalten sich die Integralschäume und die kompakten Materialien im Cone Calorimeter Test sehr ähnlich, wie auch die Ähnlichkeit der intumeszierten Rückstände von geschäumtem und kompaktem PBT/AlPi-Et20 zeigt (*Abbildung 5.7*).



Abbildung 5.7 Intumeszierter Rückstand von kompaktem (links) und geschäumtem (rechts) PBT/AIPi-Et20

Die Reduktion der pHRR und der THE von den PBT Integralschäumen mit AIPi-Et war nicht eindeutig als linear oder nicht-linear abhängig vom Phosphorgehalt bestimmbar (Abbildung 5.8). Die im Vergleich zum Trend der AIPi-Et Materialien stärkere Reduktion der THE von PBT/AIPi-H+RXP4,2 wurde hauptsächlich auf die geringere Ausgangsmasse der Prüfkörper von PBT/AIPi-H+RXP4,2 zurückgeführt. Die stärkere Reduktion der pHRR lag dagegen in der früheren Rückstandsbildung von PBT/AIPi-H+RXP4,2 begründet. Die Reduktion der THE/TML und damit die Zunahme der Gasphasenaktivität hing linear vom Phosphorgehalt der AIPi-Et Materialien ab. Die Reduktion der THE/TML von PBT/AIPi-H+RXP4,2 entsprach den Erwartungen aus dem Trend der AIPi-Et Materialien. Den Rückstand erhöhte AIPi-Et linear mit steigendem Phosphorgehalt. Der Rückstand von PBT/AIPi-H+RXP4,2 war etwas höher als der Trend der AIPi-Et Materialien erwartet ließ. Dies deutete eine effizientere Erhöhung des Rückstands durch AIPi-H+RXP an.

AIPi-Et senkte sowohl das Risiko durch Flammenausbreitung als auch das Risiko durch die Brandlast der PBT Integralschäume (Abbildung 5.9). Dabei war es unerheblich, ob die Flammenausbreitung durch FIGRA oder pHRR/t_{ig} erfasst wurde. PBT/AIPi-H+RXP4,2 suggerierte bei gleichem Phosphorgehalt eine niedrigere Brandlast als PBT/AIPi-Et6,3. Der Grund hierfür war jedoch die niedrigere Ausgangsmasse der PBT/AIPi-H+RXP4,2 Probekörper. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Ausgangsmasse war die Brandlast von PBT/AIPi-Et6,3 und PBT/AIPi-H+RXP4,2 gleich groß. Die stärkere Reduktion der pHRR durch die frühere Rückstandsbildung von PBT/AIPi-H+RXP4,2 führte bei gleichem Phosphorgehalt zu einem niedrigeren Risiko durch Flammenausbreitung als bei PBT/AIPi-Et6,3.

Die Integralschäume bildeten wie die kompakten Materialien ein Pool-Feuer, das das Brandverhalten dominierte. Aufgrund des ähnlichen Brandverhaltens sind die Flammenschutzmittel, die in den kompakten Materialien eine gute Flammenschutzwirkung zeigten, auch für den Flammenschutz der Integralschäume geeignet.

5.2 Niedermolekulare Flammschutzmittel in geschäumtem Polybutylenterephthalat

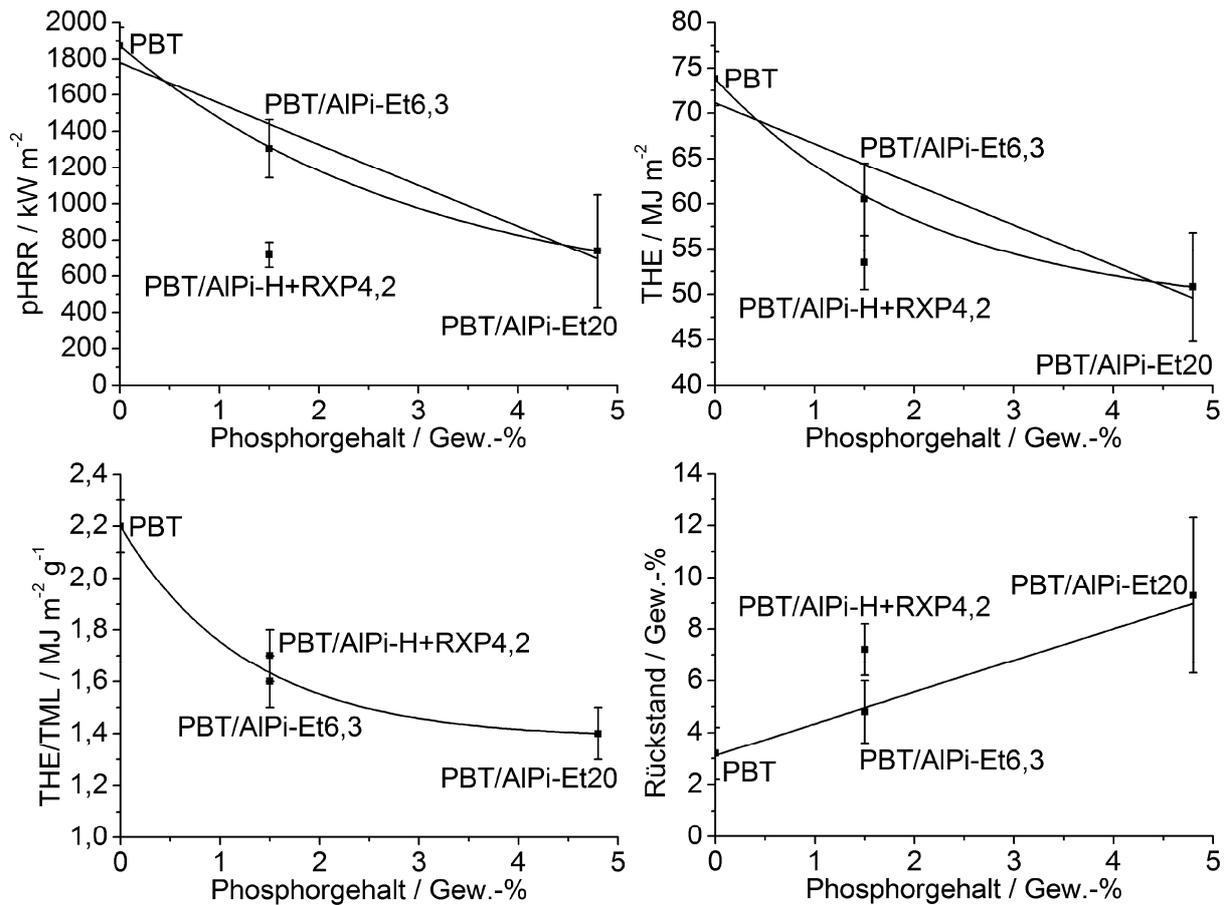


Abbildung 5.8 Abhängigkeit der Brandparameter vom Phosphorgehalt für geschäumtes PBT mit AIPI-Et und AIPI-H+RXP

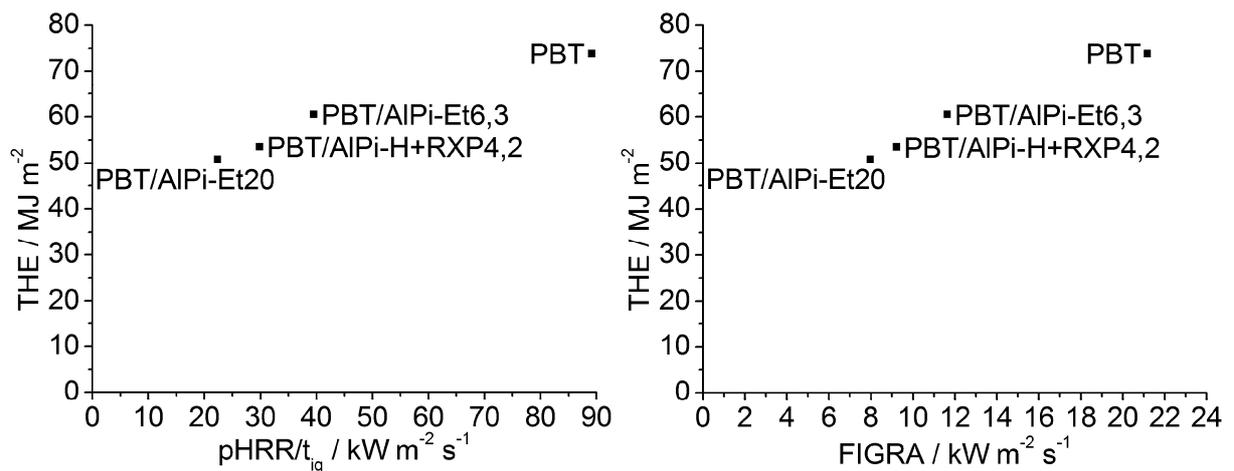


Abbildung 5.9 Brandrisiken durch Brandlast und Flammenausbreitung von PBT mit AIPI-Et und AIPI-H+RXP

5.3 Phosphorhaltiger Polyester als Flammenschutzmittel

Mit PBT/PET-P-DOPO26,3 wurde keine für eine Dicke von 10 mm ausreichende Expansion erreicht. Es wurden deshalb PBT/PET-P-DOPO26,3 Integralschäume mit einer Dicke von 5 mm hergestellt und mit PBT Integralschäumen derselben Dicke verglichen. Ein Vergleich mit Integralschäumen anderer Dicke ist nur eingeschränkt möglich.

Der PBT/PET-P-DOPO26,3 Integralschaum zeigte einen leicht erhöhten LOI im Vergleich zu PBT Integralschaum (*Tabelle 5.6*). Die Zeit bis zur Entzündung im Cone Calorimeter war nicht signifikant verändert. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu den Ergebnissen der kompakten Materialien, bei denen PET-P-DOPO den LOI nicht beeinflusste, die Zeit bis zur Entzündung jedoch stark verkürzte.

Tabelle 5.6 Ergebnisse des LOI und Entzündbarkeit im Cone Calorimeter von geschäumtem PBT im Blend mit phosphorhaltigem Polyester, Unsicherheit LOI $\pm 1,0$ %, Unsicherheit t_{ig} basiert auf der maximalen Abweichung der Messwerte vom Mittelwert

PBT/	–	PET-P-DOPO26,3
LOI / % O ₂	21,7	24,1
t_{ig} / s	18 \pm 1	20 \pm 2

Der Verlauf der Wärmefreisetzungsraten der Integralschäume PBT/PET-P-DOPO26,3 und PBT waren sehr ähnlich (*Abbildung 5.10*). Der Hauptunterschied war, dass das Maximum der Wärmefreisetzungsrate von PBT/PET-P-DOPO26,3 im Vergleich zu PBT reduziert war.

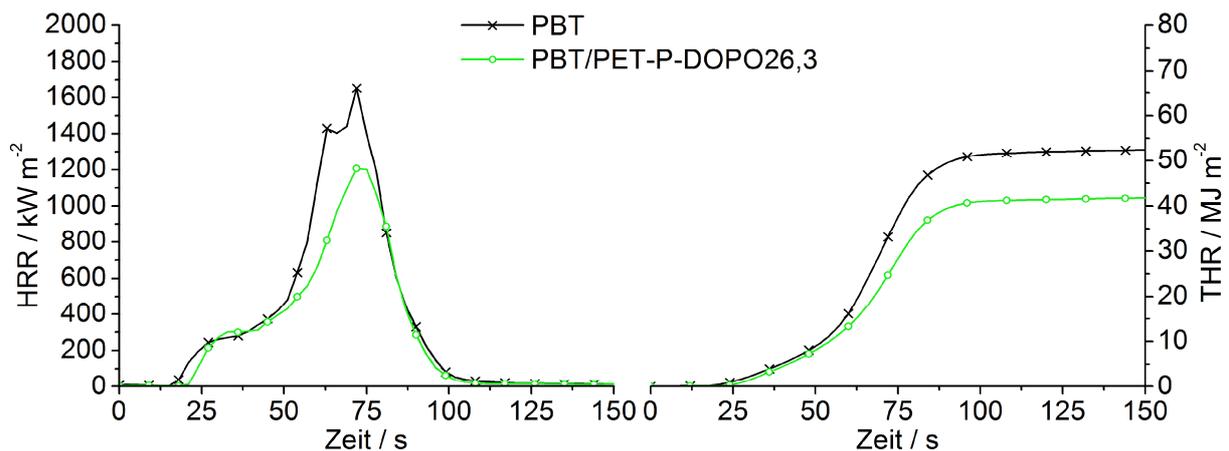


Abbildung 5.10 Wärmefreisetzungsrate und insgesamt freigesetzte Wärme von geschäumtem PBT im Blend mit phosphorhaltigem Polyester

Neben der pHRR wurde auch die THE durch die Zugabe von PET-P-DOPO zu PBT Integralschaum reduziert (*Tabelle 5.7*). Der Rückstand von PBT/PET-P-DOPO26,3 Integralschaum war durch die Aktivität von PET-P-DOPO in der kondensierten Phase erhöht. Die Gaspha-

senaktivität von PET-P-DOPO bewirkte eine Reduktion der THE/TML des Schaums PBT/PET-P-DOPO26,3 im Vergleich zu PBT Integralschaum. Eine leichte Erhöhung der TSR und der CO Ausbeute von PBT/PET-P-DOPO26,3 bestätigte das Vorliegen von Flammenvergiftung als Flammschutzmechanismus.

Tabelle 5.7 Cone Calorimeter Daten von geschäumtem PBT im Blend mit phosphorhaltigem Polyester, Werte in Klammern sind über das Verhältnis der Prüfkörpermasse berechnet

PBT/	–	PET-P-DOPO26,3	AIPI-Et6,3	AIPI-H+RXP4,2
Dicke / mm	5	5	10	10
Masse / g	25,7	25,8	39,7	35,0
pHRR / kW m⁻²	1748 ± 150	1242 ± 50	1305 ± 160	717 ± 70
THE / MJ m⁻²	53 ± 1	40 ± 1	61 ± 4 (40)	54 ± 3 (40)
Rückstand / Gew.-%	1 ± 1	12 ± 2	5 ± 1	7 ± 1
THE/TML / MJ m⁻² g⁻¹	2,1 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,7 ± 0,1
TSR / m² m⁻²	1175 ± 60	1367 ± 80	2713 ± 300 (1760)	2345 ± 150 (1725)
CO Ausbeute / kg kg⁻¹	0,06 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,08 ± 0,01

Beim Vergleich der 5 mm dicken Schäume mit den 10 mm dicken Schäumen PBT/AIPI-Et6,3 und PBT/AIPI-H+RXP4,2 muss der Einfluss der unterschiedlichen Dicke und der unterschiedlichen Ausgangsmasse der Prüfkörper berücksichtigt werden. Die pHRR von PBT Integralschaum mit einer Dicke von 5 mm (*Tabelle 5.7*) und 10 mm (*Tabelle 5.5*) war trotz unterschiedlicher Dicke und Masse der Materialien ähnlich groß. Die pHRR wird durch das Pool-Feuer aus brennender Schmelze bestimmt. Da die Materialien an diesem Punkt bereits vollständig geschmolzen waren, hatte die Dicke keinen Einfluss mehr. Zum Einfluss der Masse auf die pHRR ist zu beachten, dass die beiden PBT-Schäume das Pool-Feuer unterschiedlich schnell bildeten. Der 10 mm dicke PBT-Schaum hatte ein ausgeprägtes Plateau in der Wärmefreisetzungsrate bevor diese zum Maximum anstieg (*Abbildung 5.6*). Das Maximum der HRR wurde bei ca. 89 s erreicht. Beim 5 mm dicken Schaum war das Plateau in der HRR weniger ausgeprägt und das Maximum wurde bereits nach ca. 71 s erreicht. Aufgrund der geringeren Dicke und Ausgangsmasse schmolz der 5 mm dicke Schaum schneller und bildete in kürzerer Zeit ein Pool-Feuer als der 10 mm dicke Schaum. Folglich stand bei dem 5 mm Schaum ein größerer Anteil der Ausgangsmasse für das Pool-Feuer zur Verfügung als

beim 10 mm Schaum. Dadurch wurde der Unterschied in der Ausgangsmasse der beiden Materialien so weit ausgeglichen, dass die pHRR nahezu gleich war. Unter der Annahme, dass dieses Verhalten auch für flammgeschützten Integralschaum gilt, können die Maxima der HRR direkt verglichen werden (Tabelle 5.7). Die Zugabe von PET-P-DOPO zu PBT Integralschaum reduzierte die pHRR genauso stark (27 %) wie AlPi-Et bei gleichem Phosphorgehalt. AlPi-H+RXP reduzierte die pHRR stärker (59 %), weil es schon während der Verbrennung Rückstand bildete und nicht erst gegen Ende wie AlPi-Et und PET-P-DOPO (vgl. 5.2). Die THE ist direkt proportional zur Ausgangsmasse der Prüfkörper. Unter Berücksichtigung der Ausgangsmasse wurde für die Schäume PBT/AlPi-Et_{6,5} und PBT/AlPi-H+RXP_{4,2} eine THE von ca. 40 MJ m⁻² berechnet. Damit zeigen alle drei Flammenschutzmittel, bei gleichem Phosphorgehalt, die gleiche Reduktion der THE (25 %) von PBT-Schaum. Der Rückstand in Gew.-% kann direkt verglichen werden, ebenso die THE/TML und die CO-Ausbeute, die auf die Ausgangsmasse normiert sind. Unter der Annahme, dass die TSR hauptsächlich von der verbrannten Masse abhängt, können korrigierte TSR-Werte für PBT/AlPi-Et_{6,3} und PBT/AlPi-H+RXP_{4,2} berechnet werden. PET-P-DOPO erhöhte den Rückstand stärker als AlPi-Et und AlPi-H+RXP. Alle drei Flammenschutzmittel zeigten eine gleich starke Reduktion der THE/TML (ca. 20 %) und damit eine gleich starke Gasphasenaktivität. Das Vorliegen von Flammenvergiftung als Flammenschutzmechanismus wurde durch eine erhöhte CO-Ausbeute und Rauchfreisetzung bestätigt.

Der erhöhte Rückstand von PBT/PET-P-DOPO_{26,3} Integralschaum entspricht einer Verringerung der freigesetzten Menge brennbarer Gase auf 89 % im Vergleich zu geschäumtem PBT. Die THE/TML des Schaums PBT/PET-P-DOPO_{26,3} war durch Flammenvergiftung auf 86 % reduziert. Zusammen ergeben diese beiden Mechanismen eine Reduktion auf 77 % ($0,89 \times 0,86 = 0,77$), was der Verringerung der THE (75 %) entspricht. Die Reduktion der THE von PBT/PET-P-DOPO_{26,3} Integralschaum gegenüber geschäumtem PBT erklärt sich also durch die kombinierte Wirkung von erhöhter Rückstandsbildung und Flammenvergiftung. Die pHRR von PBT/PET-P-DOPO_{26,3} Integralschaum war verglichen mit geschäumtem PBT auf 71 % reduziert. Eine Reduktion der pHRR auf bis zu 75 % erklärt sich in erster Näherung analog der THE durch die Kombination aus Rückstandsbildung und Flammenvergiftung. Die weitere Reduktion der pHRR auf 71 % entspricht einer relativen Verringerung um 5 % und liegt innerhalb der Unsicherheit. Es ist demnach keine signifikante Schutzwirkung des Rückstands vorhanden. Die aktiven Flammenschutzmechanismen sind damit in dem Integralschaum PBT/PET-P-DOPO_{26,3} genauso stark wie in kompaktem PBT/PET-P-DOPO_{26,3} (siehe 3.4.2). Dies bestätigt erneut die Dominanz des bei kompakten Materialien wie auch Integralschäumen entstehenden Pool-Feuers über das Brandverhalten.

Nach Berücksichtigung der unterschiedlichen Ausgangsmasse zeigten die PBT Integralschäume mit 5 mm und 10 mm Dicke ein gleich großes Risiko durch Brandlast sowie ein

ähnlich großes Risiko durch Flammenausbreitung ($pHRR/t_{ig}$ und FIGRA) (Abbildung 5.11). Unter der Annahme, dass sich auch die flammgeschützten Schäume unterschiedlicher Dicke ähnlich verhalten, kann ihr Brandrisiko miteinander verglichen werden. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Ausgangsmasse reduzierten alle drei Flammschutzmittel (AlPi-Et, AlPi-H+RXP und PET-P-DOPO) die Brandlast des PBT Integralschaums gleich stark. Die Flammenausbreitung wurde ebenfalls reduziert, dabei gab es jedoch deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Flammschutzmitteln in der Stärke der Reduktion. PET-P-DOPO hatte keinen Einfluss auf die Zeit bis zur Entzündung und die Zeit (71 s) bzw. Lage der pHRR. Es reduzierte jedoch die Höhe der pHRR und damit auch das Risiko der Flammenausbreitung ($pHRR/t_{ig}$ und FIGRA). AlPi-Et reduzierte nicht nur die pHRR, sondern erhöhte auch die Zeit bis zur Entzündung und die Zeit bis zum Erreichen der pHRR (133 s). Dadurch reduzierte AlPi-Et, bei gleichem Phosphorgehalt, das Risiko der Flammenausbreitung stärker als PET-P-DOPO. Wie AlPi-Et verlängerte auch AlPi-H+RXP die Zeit bis zur pHRR. Die Zeit bis zur Entzündung erhöhte es nicht so stark wie AlPi-Et. Die pHRR reduzierte AlPi-H+RXP stärker als AlPi-Et. Damit reduzierte AlPi-H+RXP, bei gleichem Phosphorgehalt, auch das Risiko der Flammenausbreitung stärker als AlPi-Et.

Bei gleichem Phosphorgehalt blieb PET-P-DOPO hinsichtlich der Flammschutzwirkung in PBT Integralschaum hinter AlPi-Et und AlPi-H+RXP zurück. AlPi-H+RXP zeigte die beste Flammschutzwirkung. Mit PET-P-DOPO und hohen Gehalten von AlPi-H+RXP konnte allerdings nur eine niedrige Expansion des Materials erreicht werden. Den besten Kompromiss aus Flammschutzwirkung und guter Expansion auch bei hohen Gehalten stellte AlPi-Et dar.

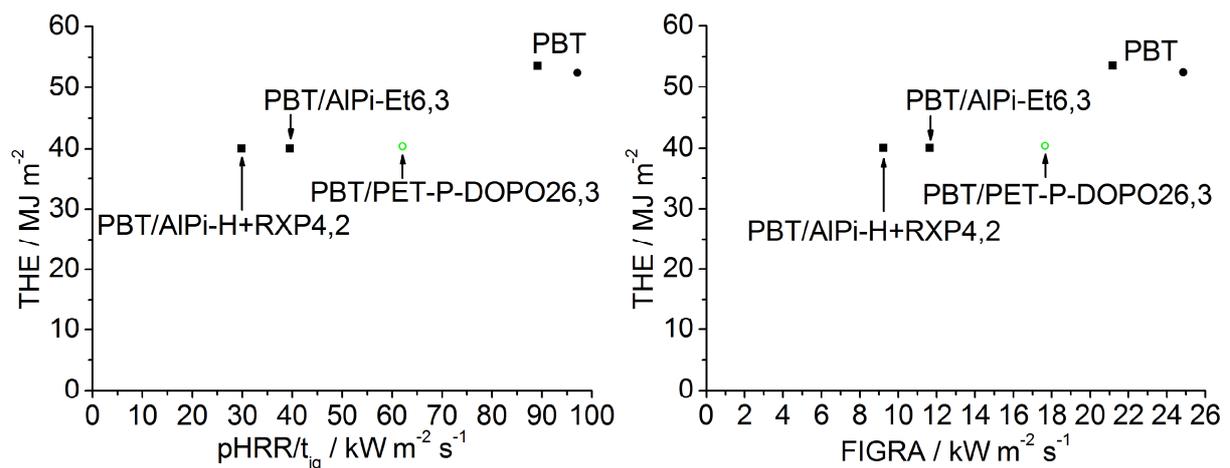


Abbildung 5.11 Brandrisiken durch Brandlast und Flammenausbreitung von geschäumtem PBT im Blend mit phosphorhaltigem Polyester, Integralschäume mit 5 mm Dicke (Kreise) und 10 mm Dicke (Quadrate)

6 Zusammenfassung

PBT findet aufgrund seiner vorteilhaften Eigenschaften eine breite Anwendung, vor allem im Fahrzeugbau und der Elektro- sowie Elektronikindustrie. Für die meisten dieser Anwendungen muss PBT flammgeschützt werden, da es leicht brennbar ist. Aus gesundheitlichen und ökologischen Bedenken gegenüber halogenhaltigen Flammschutzmitteln gibt es einen Trend zu unbedenklicheren phosphorhaltigen Alternativen. Die meisten der aktuell verwendeten Flammschutzmittel verschlechtern die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs oder neigen zum Ausblühen. Der Einfluss der chemischen Struktur der Flammschutzmittel auf die Flammschutzwirkung und Eigenschaften des Werkstoffs ist bis heute nur mangelhaft verstanden. Gleiches gilt für den Einfluss der Makrostruktur des Werkstoffs auf das Brandverhalten und die daraus resultierenden Anforderungen an potentielle Flammschutzmittel.

Um das Verständnis zu verbessern und Probleme bisheriger Flammschutzmittel zu lösen, wurden in dieser Arbeit phosphorhaltige Polyester als polymere, halogenfreie Flammschutzmittel für PBT untersucht und mit gängigen niedermolekularen Flammschutzmitteln verglichen. Polymere Flammschutzmittel neigen nicht zum Ausblühen und beeinflussen die mechanischen Eigenschaften im Idealfall nicht. Die chemische Umgebung des Phosphors wurde variiert, um wichtige Erkenntnisse über den Einfluss der chemischen Struktur auf die aktiven Flammschutzmechanismen und die Flammschutzwirkung ableiten zu können. Neben kompaktem Material wurde auch glasfaserverstärktes und geschäumtes PBT untersucht, um wichtige Erkenntnisse über den Einfluss der Makrostruktur auf das Brandverhalten zu erhalten.

Der Verlauf der Wärmefreisetzungsrate von kompaktem PBT entspricht einem thermisch dünnen Material. Die Verstärkung von PBT mit Glasfasern hat einen negativen Einfluss auf die Entflammbarkeit. Die Reduktion von LOI und t_{ig} wurde auf den durch die Glasfasern unterdrückten Schmelzfluss und die verringerte Wärmeleitung durch unterdrückte Konvektion zurückgeführt. Die unter Brandbedingungen inerten Glasfasern reduzieren die Brandlast, da sie einen Teil des brennbaren PBT ersetzen. Außerdem bilden sie im Brandfall eine Schicht, die ähnlich einem Rückstand eine Schutzwirkung besitzt. Der Verlauf der Wärmefreisetzungsrate entspricht einem thermisch dicken Material. Die Brandrisiken durch Brandlast und Flammenausbreitung werden durch die Glasfasern verringert. Die mit Blick auf Anwendung und Zulassung wichtigen Entflammbarkeitseigenschaften werden durch die Glasfasern verschlechtert. Im Vergleich zu kompaktem Material müssen Flammschutzmittel in glasfaserverstärktem PBT besonders die schlechteren Entflammbarkeitseigenschaften verbessern.

6 Zusammenfassung

Der PBT Integralschaum hat eine wesentlich niedrigere Zeit bis zur Entzündung als kompaktes PBT und damit ein höheres Risiko durch Flammenausbreitung. Dieses Verhalten konnte auf die isolierende Wirkung des Schaumkerns zurückgeführt werden. Der Schaumkern isoliert die obere Deckschicht des Integralschaums thermisch vom Rest des Materials, so dass allein die obere Deckschicht das Verhalten bis zur Entzündung bestimmt. Im weiteren Verlauf des Brandes bildet der Integralschaum wie kompaktes Material ein Pool-Feuer aus brennender Schmelze, das dann das Brandverhalten dominiert. Mit der Bildung des Pool-Feuers geht das Verhalten des Materials von thermisch dick (Integralschaum) zu thermisch dünn (brennende Schmelze) über. Abgesehen von der leichteren Entzündbarkeit des Schaums, weisen Integralschaum und kompaktes PBT deshalb ein ähnliches Brandverhalten auf. Die im Vergleich zu kompaktem PBT höhere Entzündbarkeit des Integralschaums stellt einen zusätzlichen Anspruch an potentielle Flammschutzmittel dar.

Die detaillierte Analyse des Brandverhaltens von glasfaserverstärktem PBT und PBT Integralschaum im Vergleich zu kompaktem PBT hat ein Verständnis für die positiven und negativen Einflüsse der Makrostruktur des Werkstoffs auf das Brandverhalten geschaffen. Das Wissen über den Zusammenhang zwischen Makrostruktur und Brandverhalten ermöglicht es, spezielle Anforderungen der einzelnen Werkstoffe an potentielle Flammschutzmittel vorherzusagen.

Die beiden niedermolekularen Flammschutzmittel AIPi-Et und AIPi-H+RXP wirken in kompaktem PBT über drei Flammschutzmechanismen, nämlich Flammenvergiftung, erhöhte Rückstandsbildung und eine Schutzwirkung des Rückstands. Die Flammenvergiftung ist bei beiden Flammschutzmitteln gleich stark. Die erhöhte Rückstandsbildung und die Schutzwirkung des Rückstands ist bei AIPi-H+RXP stärker, obwohl nur bei PBT/AIPi-Et20 Intumeszenz auftrat. Die Flammschutzmechanismen sind spezifisch in ihrem Einfluss auf die Brandparameter. Flammenvergiftung und erhöhte Rückstandsbildung reduzieren pHRR und THE, die Schutzwirkung des Rückstands reduziert nur die pHRR. Unterschiede in der Stärke und Effizienz der einzelnen Mechanismen bei den beiden Flammschutzmitteln wurden auf die verschieden starke Freisetzung des Phosphors in die Gasphase bzw. sein verschieden starkes Verbleiben in der kondensierten Phase zurückgeführt. AIPi-H+RXP setzt während seiner Zersetzung bei relativ niedrigen Temperaturen Phosphin frei, was zu Problemen bei der Verarbeitung führen kann. Bei AIPi-Et besteht dieses Problem nicht. AIPi-Et führt außerdem zu besseren Ergebnissen in den für industrielle Anwendungen wichtigen Entflammbarkeitstests. Es wurde deshalb als Referenz für den Vergleich mit den neuen Flammschutzmitteln ausgewählt.

In glasfaserverstärktem PBT wirken AIPi-Et und AIPi-H+RXP über dieselben Mechanismen, also Flammenvergiftung, erhöhte Rückstandsbildung und eine Schutzwirkung des

Rückstands, wie in kompaktem PBT. Die Glasfasern unterdrücken jedoch die Intumeszenz, die bei kompaktem PBT/AIPi-Et20 auftritt. AIPi-Et erreicht bei einem Gehalt von 13 Gew.-% eine optimale Flammenschutzwirkung in PBT/GF. Diese Konzentration liegt unterhalb der Herstellerangabe für eine V-0 Klassifizierung und führt zu einem Maximum im LOI, in der Stärke der Flammenvergiftung und in der Reduktion der Brandlast. Ein höherer Gehalt an AIPi-Et verschlechtert die genannten Parameter wieder. Im Vergleich zur Herstellerangabe von 20 Gew.-% AIPi-Et stellt die Verwendung von 13 Gew.-% AIPi-Et und bis zu 7 Gew.-% eines Synergisten den vielversprechenderen Weg zu möglichst effizientem Flammenschutz von PBT/GF dar.

Mit der Bildung eines Pool-Feuers, das das Brandverhalten dominiert, verhält sich PBT Integralschaum ähnlich dem kompakten Material. Folglich ist die Wirkung der Flammenschutzmittel in geschäumtem und kompaktem PBT ähnlich. AIPi-Et und AIPi-H+RXP wirken auch im Integralschaum über Flammenvergiftung, eine erhöhte Rückstandsbildung und eine Schutzwirkung des Rückstands. Der PBT/AIPi-Et20 Integralschaum bildet wie kompaktes PBT/AIPi-Et20 einen intumeszierten Rückstand. Die Stärke der einzelnen Flammenschutzmechanismen in den Integralschäumen ähnelt deren Stärke in den analogen kompakten Materialien.

Die eingehende Untersuchung der für PBT gängigen Flammenschutzmittel AIPi-Et und AIPi-H+RXP hat die aktiven Flammenschutzmechanismen von AIPi-Et und AIPi-H+RXP in kompaktem, glasfaserverstärktem und geschäumtem PBT offengelegt. Außerdem wurde nachgewiesen, dass die Stärke und Effizienz der einzelnen Flammenschutzmechanismen von der Verteilung des Phosphors in Gas- und kondensierter Phase bestimmt wird. Es wurde gezeigt, welche Brandparameter die einzelnen Flammenschutzmechanismen beeinflussen und damit, welche Brandrisiken sie senken. Diese Erkenntnisse ermöglichen zukünftig eine zielgerichtete Auswahl von Flammenschutzmitteln in Abhängigkeit von den für ein bestimmtes Schutzziel günstigsten Flammenschutzmechanismen. Die unerwartet niedrige optimale Konzentration von AIPi-Et in PBT/GF ermöglicht einen effizienteren Flammenschutz von PBT/GF und zeigt darüber hinaus, dass hohe Flammenschutzmittelgehalte nicht zwangsläufig zu einer guten Flammenschutzwirkung führen.

Bei der Zersetzung der phosphorhaltigen Polyester treten mehrere Prozesse auf. Die Hauptkette zersetzt sich anfangs zu einem vollaromatischen Polyester, der sich dann weiter zersetzt. Die Phosphorsubstituenten zersetzen sich, wobei ein Teil des Phosphors in die Gasphase freigesetzt wird und ein Teil im Rückstand verbleibt. Der DOPO-Substituent ist thermisch stabiler und zersetzte sich bei etwas höheren Temperaturen als der DPPO- und der DPhPO-Substituent. In den phosphorhaltigen Polyestern sind drei Flammenschutzmechanismen aktiv. Die Flammenvergiftung und die Schutzwirkung des intumeszierten

6 Zusammenfassung

Rückstands sind bei allen drei Polyestern gleich stark. In Abhängigkeit vom Phosphorsubstituenten bilden die Polyester unterschiedlich viel Rückstand. Die Hauptkette ohne Phosphorsubstituenten bildet 19 Gew.-% Rückstand. Die Einführung des DPhPO-Substituenten bewirkt eine Erhöhung des Rückstands um weitere 8 Gew.-%. Der DPPO-Substituent erhöht den Rückstand im Vergleich zur Hauptkette um 14 Gew.-%. Der DOPO-Substituent erhöht den Rückstand um 21 Gew.-%. Daraus konnten wichtige Schlussfolgerungen über den Einfluss der chemischen Umgebung des Phosphors auf die gebildete Rückstandsmenge gezogen werden. Der DPhPO-Substituent ist durch nicht-verbrückte Substituenten am Phosphor und P-C-Bindungen charakterisiert. Dagegen verfügt der DPPO-Substituent über verbrückte Substituenten am Phosphor. Die Verbrückung der Substituenten in PET-P-DPPO bewirkt, dass im Vergleich zu PET-P-DPhPO mehr Phosphor im Rückstand verbleibt und mehr Rückstand gebildet wird. Der DOPO-Substituent verfügt nicht nur über verbrückte Substituenten am Phosphor, sondern auch über eine P-O-C_{arom.}-Bindung. PET-P-DOPO bildet mehr Rückstand als PET-P-DPPO, obwohl bei beiden Polyestern gleich viel Phosphor im Rückstand verbleibt. Der Grund dafür, ist die hydrolyseempfindliche P-O-C_{arom.}-Bindung des DOPO-Substituenten. Diese Bindung bzw. die OH-Gruppe, die bei ihrer Öffnung entsteht, kann mit den Zersetzungsprodukten von PET-P-DOPO reagieren. Dies fördert die Vernetzung und damit die Rückstandsbildung. Durch den am stärksten erhöhten Rückstand besitzt PET-P-DOPO die beste Flammenschutzwirkung der drei phosphorhaltigen Polyester.

Die Blends aus PBT und den phosphorhaltigen Polyestern zeigen leichte Wechselwirkungen während der Zersetzung, die den gebildeten Rückstand gegenüber dem berechneten Rückstand leicht reduzieren. Diese Wechselwirkungen sind unabhängig vom Phosphorsubstituenten. Desweiteren beginnt die Zersetzung des DOPO-Substituenten bei etwas niedrigeren Temperaturen als bei reinem PET-P-DOPO. Mit einem Phosphorgehalt von 1,5 Gew.-% sind die Entflammbarkeitseigenschaften der Blends nicht besser als von PBT. Im Gegensatz zu den reinen phosphorhaltigen Polyestern tritt bei den Blends keine Intumeszenz auf und eine Schutzwirkung des Rückstands ist nicht vorhanden. Alle Blends zeigen eine gleich starke Flammenvergiftung. Die Stärke der erhöhten Rückstandsbildung folgt dem Trend der reinen phosphorhaltigen Polyester. Von den drei phosphorhaltigen Polyestern wird die beste Flammenschutzwirkung in PBT mit PET-P-DOPO erreicht.

Die gezielte Variation der chemischen Umgebung des Phosphors ermöglichte, Erkenntnisse über deren Einfluss auf die Zersetzungsmechanismen und das Brandverhalten der phosphorhaltigen Polyester abzuleiten. Die gefundenen Zusammenhänge gelten auch in den Blends der phosphorhaltigen Polyester mit PBT. Die Kenntnis derartiger Struktur-Eigenschaftsbeziehungen ist die Grundvoraussetzung, um Flammenschutzmittel durch die Änderung ihrer Struktur für bestimmte Anwendungen zu optimieren oder sogar um für spezielle Anwendungen gezielt neue Flammenschutzmittel zu designen.

Als flammgeschützte Polyestermaterialien zeigen PBT/AlPi-Et20 und PET-P-DOPO je drei aktive Flammenschutzmechanismen. Die Flammenvergiftung ist bei beiden Materialien gleich stark. Beide Materialien bilden einen intumeszierten Rückstand. Die gleich starke Schutzwirkung der beiden Rückstände konnte auf deren strukturelle Ähnlichkeit zurückgeführt werden. PET-P-DOPO zeigt eine deutlich bessere Flammenschutzwirkung als PBT/AlPi-Et20, was nicht allein auf den etwas höheren Phosphorgehalt von PET-P-DOPO zurückzuführen ist. Der Hauptgrund für die bessere Flammenschutzwirkung von PET-P-DOPO ist die stärkere und vor allem effizientere Erhöhung der Rückstandsbildung.

Das flammgeschützte Polyestermaterial PBT/AlPi-Et20 wird in den Flammsechutzeigenschaften von dem intrinsisch flammgeschützten Polyester PET-P-DOPO übertroffen. Seine hervorragenden Flammsechutzeigenschaften machen PET-P-DOPO zu einem vielversprechenden Flammsechutzmittel für PBT.

Die flammgeschützten PBT-Materialien PBT/AlPi-Et6,3 und PBT/PET-P-DOPO26,3 wurden auf der Basis ihres gleichen Phosphorgehalts von 1,5 Gew.-% verglichen. Beide Materialien besitzen eine gleich starke Gasphasenaktivität (Flammenvergiftung). Intumeszenz tritt bei keinem der beiden Materialien auf, eine Schutzwirkung des Rückstands ist nicht vorhanden. PBT/PET-P-DOPO26,3 bildet deutlich mehr Rückstand als PBT/AlPi-Et6,3. Insgesamt ist, beim gleichen Phosphorgehalt von 1,5 Gew.-%, die Flammsechutzwirkung von PET-P-DOPO in PBT ähnlich der von AlPi-Et.

Da Flammsechutzmittel nicht nur nach ihrer Flammsechutzwirkung beurteilt werden, wurden die mechanischen Eigenschaften von PBT/AlPi-Et6,3 und PBT/PET-P-DOPO26,3 durch unsere Projektpartner untersucht. Beide Flammsechutzmittel reduzieren die Bruchdehnung und Schlagzähigkeit von PBT drastisch. AlPi-Et reduziert außerdem die Zugfestigkeit von PBT. PET-P-DOPO hat trotz seines viel höheren Gehalts in PBT keinen Einfluss auf die Zugfestigkeit. Es hat damit weniger negativen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von PBT als AlPi-Et. In der Kombination von Flammsechutzwirkung und mechanischen Eigenschaften ist PET-P-DOPO als Flammsechutzmittel für PBT gegenüber AlPi-Et im Vorteil.

Die Morphologie der Materialien wurde von unseren Projektpartnern untersucht, um mögliche Ursachen des mechanischen Verhaltens festzustellen. PET-P-DOPO bildet mit PBT einen nicht mischbaren Blend. Die PET-P-DOPO Domänen wirken ähnlich den AlPi-Et Partikeln als Diskontinuitäten in der PBT Matrix und verursachen die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften.

Das polymere Flammsechutzmittel PET-P-DOPO hat, trotz höherem Gehalt, bei ähnlicher Flammsechutzwirkung weniger negativen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von PBT als AlPi-Et. Die Ergebnisse ermöglichen es, vielversprechende Ansätze für die Optimierung von PET-P-DOPO abzuleiten. Eine Erhöhung des Phosphorgehaltes von PET-P-DOPO

6 Zusammenfassung

erhöht die FlammSchutzwirkung bzw. erlaubt bei gleicher FlammSchutzwirkung eine Reduktion des eingesetzten PET-P-DOPO Gehalts. Eine Verbesserung der Mischbarkeit von PET-P-DOPO mit PBT führt zu einer besseren Anbindung der Phasen aneinander. Die mechanischen Eigenschaften werden dadurch weiter verbessert.

In glasfaserverstärktem PBT zeigen PET-P-DOPO und AlPi-Et bei gleichem Phosphorgehalt von 1,5 Gew.-% eine gleich starke Gasphasenaktivität. Darüber hinaus hat PBT/GF/PET-P-DOPO_{26,3} im Vergleich zu PBT/GF/AlPi-Et_{6,3} eine stark erhöhte Rückstandsbildung und eine bessere Schutzwirkung des Rückstands. Dadurch übertrifft PET-P-DOPO die FlammSchutzwirkung von AlPi-Et in PBT/GF sogar dann, wenn AlPi-Et mit einem höheren Phosphorgehalt eingesetzt wird als PET-P-DOPO.

PET-P-DOPO ist als FlammSchutzmittel für PBT/GF noch besser geeignet als für kompaktes PBT, da es in PBT/GF die FlammSchutzwirkung von AlPi-Et sogar übertrifft.

PET-P-DOPO verhält sich in PBT Integralschaum ähnlich wie in kompaktem PBT. Bei einem Phosphorgehalt von 1,5 Gew.-% in PBT Integralschaum zeigt PET-P-DOPO keine Intumescenz und keine Schutzwirkung des Rückstands. Es wirkt über Flammenvergiftung und erhöhte Rückstandsbildung und reduziert die Brandrisiken des PBT Integralschaums. Der Vergleich von PET-P-DOPO mit AlPi-Et und AlPi-H+RXP bei gleichem Phosphorgehalt zeigt, dass alle drei FlammSchutzmittel die Brandlast von PBT Integralschaum gleich stark reduzieren. Das Risiko der Flammenausbreitung reduziert PET-P-DOPO nicht so stark wie AlPi-Et. Die größte Reduktion der Flammenausbreitung zeigte AlPi-H+RXP. Mit PET-P-DOPO und hohen Gehalten von AlPi-H+RXP ist allerdings keine hohe Expansion des Materials möglich. Den besten Kompromiss aus FlammSchutzwirkung und guter Expansion auch bei hohen FlammSchutzmittelgehalten stellt AlPi-Et dar.

PET-P-DOPO ist als FlammSchutzmittel für PBT Integralschaum nicht so gut geeignet wie für kompaktes PBT, denn es kann nicht mit FlammSchutzwirkung von AlPi-Et und AlPi-H+RXP mithalten. AlPi-Et und AlPi-H+RXP sind der zusätzlichen Anforderung durch die hohe Entzündbarkeit des Integralschaums besser gewachsen, weil sie die Zeit bis Entzündung verlängern. In kompaktem PBT hingegen führen dieselben FlammSchutzmittel zu einer verkürzten Zeit bis zur Entzündung. Grund hierfür kann eine unterschiedliche Verteilung der FlammSchutzmittel in kompaktem PBT und Integralschaum sein. In zukünftigen Arbeiten sollte daher die Verteilung der FlammSchutzmittel im Integralschaum untersucht werden. Ein weiterer Punkt von Interesse ist der Einfluss der FlammSchutzmittel auf die Verschäumbarkeit und Expansion.

Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern einen wesentlichen Beitrag zum besseren Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen im Flammenschutz von Polymeren, speziell von PBT. Das Verständnis des Einflusses der Makrostruktur auf das Brandverhalten verbessert die Vorhersage der speziellen Anforderungen eines Werkstoffs an ein potentielles Flammenschutzmittel. Aus der detaillierten Untersuchung gängiger Flammenschutzmittel wurden neue Erkenntnisse über deren Wirkungsweise abgeleitet. Diese neuen Erkenntnisse ermöglichen eine zielgerichtetere Auswahl von Flammenschutzmitteln für bestimmte Schutzziele und einen effizienteren Einsatz der Flammenschutzmittel. Aus der gezielten Variation der chemischen Umgebung des Phosphors in phosphorhaltigen Polyestern wurden Erkenntnisse über den Einfluss der chemischen Umgebung auf die Zersetzung und das Brandverhalten der Materialien abgeleitet. Diese tragen zu einem Grundwissen bei, das die Optimierung oder auch Neuentwicklung von Flammenschutzmitteln für bestimmte Anwendungen durch eine Anpassung der chemischen Struktur ermöglicht. PET-P-DOPO hat sich als ein Flammenschutzmittel für kompaktes PBT erwiesen, das bei sehr guter Flammenschutzwirkung die mechanischen Eigenschaften von PBT nicht so stark verschlechtert wie AlPi-Et als gängiges Flammenschutzmittel. Für glasfaserverstärktes PBT ist PET-P-DOPO sogar noch besser geeignet als für kompaktes PBT. Lediglich im Integralschaum ist die Flammenschutzwirkung von PET-P-DOPO nicht zufriedenstellend. Mit den aufgezeigten Optimierungsansätzen zur weiteren Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von mit PET-P-DOPO flammgeschütztem PBT ist PET-P-DOPO eine vielversprechende Alternative zu gängigen Flammenschutzmitteln für PBT.

7 Summary

PBT is widely used in automotive, electric and electronic industry due to its advantageous properties. PBT has to be flame retarded for most of its applications because it is easily flammable. Halogen-containing flame retardants have been increasingly substituted by phosphorus-containing alternatives for health and environmental reasons. Unfortunately, most of the flame retardants, which are used today, deteriorate the mechanical properties of PBT or tend to bloom. The influence of the flame retardant's chemical structure on the flame-retardancy performance and the material properties is poorly understood. The influence of the material's macrostructure on the burning behaviour and the resulting demands for potential flame retardants is not sufficiently known, too.

In this study, phosphorus polyester were investigated as polymeric halogen-free flame retardants and compared to common low-molecular additives to improve the understanding of structure-property relationships and solve the problems of common flame retardants. Polymeric flame retardants do not tend to bloom and ideally have no negative influence on the mechanical properties. The chemical surrounding of the phosphorus was systematically varied to gain insight into the influence of the chemical structure on active flame-retardancy mechanisms and flame-retardancy performance. Glass fibre reinforced and foamed PBT was investigated in addition to compact PBT to provide an understanding of the macrostructure's influence on the burning behaviour.

The course of compact PBT's heat release rate corresponds to a thermally thin material. The glass fibre reinforcement of PBT has a negative influence on its flammability. Reasons for the reduction of LOI and t_{ig} were suppressed melt flow and reduced thermal conductivity through suppressed convection by the glass fibres. The glass fibres, which are inert under fire condition, reduce the fire load because they replace a part of the flammable PBT. Furthermore, they form a layer on the surface of the burning material. This layer has a protective effect similar to char. The course of the heat release rate of PBT/GF corresponds to a thermally thick material. The risk of fire load and flame spread are reduced by glass fibres. The flammability properties, which are essential for certification and application, are worsened by glass fibres. Compared to compact material, flame retardants especially have to improve the worsened flammability properties of glass fibre reinforced PBT.

PBT integral foam has a much lower time of ignition than compact PBT and thus a higher risk of flame spread. This behaviour was attributed to the insulating effect of the foamed core. The foamed core thermally insulates the upper compact layer from the rest of the material. Therefore, the behaviour until ignition occurs is determined only by the upper compact

7 Summary

layer. In the course of burning, the integral foam forms a pool-fire of burning melt which dominates the fire behaviour. This is similar to compact material, which forms a pool-fire, too. On the formation of the pool-fire, the material's behaviour changes from thermally thick (integral foam) to thermally thin (burning melt). Therefore, integral foam and compact material show a similar burning behaviour except for the higher ignitability of the foam. The higher ignitability of the foam represents an additional demand for any potential flame retardant.

The detailed analysis of the burning behaviour of compact and glass fibre reinforced PBT as well as PBT integral foam has provided an understanding of the positive and negative effects of the macrostructure on the fire behaviour. The knowledge of the relation between macrostructure and burning behaviour allows for the prediction of the specific demands that the individual materials represent for potential flame retardants.

The two low-molecular flame retardants AlPi-Et and AlPi-H+RXP act via three flame-retardancy mechanisms in compact PBT, namely flame inhibition, increased charring and protective effect of the char. Flame inhibition is equally strong with both flame retardants. Increased charring and the char's protective effect are stronger with AlPi-H+RXP, even though only PBT/AlPi-Et₂₀ showed intumescence. The flame-retardancy mechanisms have a specific influence on different fire parameters. Flame inhibition and charring reduce pHRR and THE, while the char's protective effect only reduces pHRR. The different strength and efficiency of each mechanism was attributed to the difference in the amount of phosphorus released into the gas phase and the amount of phosphorus that remained in the condensed phase. AlPi-H+RXP releases phosphine at relatively low temperature, which can be a problem during processing. AlPi-Et does not have this problem. Additionally, AlPi-Et leads to better results in the flammability tests, which are important for industrial applications. Therefore, AlPi-Et was chosen as a reference for the comparison with the new flame retardants.

In glass fibre reinforced PBT, AlPi-Et and AlPi-H+RXP act via the same three flame-retardancy mechanisms as in compact PBT. However, the glass fibres suppress the intumescence, which occurred in compact PBT/AlPi-Et₂₀. AlPi-Et reaches an optimal flame-retardancy performance in PBT/GF at a loading of 13 wt.-%. This loading is below the manufacturer's information about how much AlPi-Et is needed for a V-0 classification. AlPi-Et provides a maximum in LOI, in the strength of flame inhibition and in the reduction of fire load at its optimal loading. These three parameters are worsened again if the loading of AlPi-Et is increased beyond its optimum. Thus, the use of 13 wt.-% AlPi-Et together with up to 7 wt.-% of a synergist is a more promising way to efficiently flame retard PBT/GF than the 20 wt.-% AlPi-Et of the manufacturer's information.

Forming a pool-fire, which dominates the fire behaviour, PBT integral foam shows a behaviour similar to compact PBT. Thus, the action of the flame retardants in foamed and com-

compact PBT is similar, too. AlPi-Et and AlPi-H+RXP act via flame inhibition, increased charring and a protective effect of the char in PBT integral foam. PBT/AlPi-Et20 integral foam forms an intumescent residue, as does compact PBT/AlPi-Et20. The strength of the different flame-retardancy mechanisms in PBT integral foam is similar to their strength in the corresponding compact materials.

The investigation of two common flame retardants for PBT, AlPi-Et and AlPi-H+RXP, has revealed the flame-retardancy mechanisms of these additives in compact, glass fibre reinforced and foamed PBT. It was proven that the strength and efficiency of each flame-retardancy mechanism depends on the amount of phosphorus released into the gas phase and the amount that remains in the condensed phase. It was shown which fire parameters, and thus which fire risks, are reduced by different flame-retardancy mechanisms. These results allow a more targeted selection of flame retardants in dependence of the flame-retardancy mechanisms that are most efficient concerning a certain protection goal. The unexpectedly low optimal loading of AlPi-Et in PBT/GF enables a more efficient flame retardancy of PBT/GF. Besides, it proves that high flame retardant loadings do not necessarily lead to high flame-retardancy performance.

Several processes take place during the decomposition of the phosphorus polyesters. In the beginning, the main chain decomposes to form a fully aromatic polyester, which decomposes later on. Upon decomposition of the phosphorus substituents, a part of phosphorus is released into the gas phase and a part of it remains in the condensed phase. The DOPO-substituent is thermally more stable and decomposes at higher temperatures than the DPPO- and DPhPO-substituent. Three flame-retardancy mechanisms are active in the phosphorus polyesters. Flame inhibition and the intumescent char's protective effect are equally strong in all three phosphorus polyesters. The amount of char strongly depends on the structure of the phosphorus substituent. The main chain without any phosphorus substituent forms 19 wt.-% char. The introduction of the DPhPO-substituent increases char formation by 8 wt.-%. The introduction of the DPPO-substituent increases char formation by 14 wt.-% compared to the main chain's residue. The DOPO-substituent increases char formation by 21 wt.-%. These results allow to draw important conclusions about the influence of the chemical surrounding of the phosphorus on the strength of char formation. The DPhPO-substituent is characterised by P-C-bonds and non-bridging substituents at the phosphorus. The DPPO-substituent has bridging substituents at the phosphorus. These bridging substituents cause more phosphorus to remain in the residue and thus an increased char formation in comparison to PET-P-DPhPO. The DOPO-substituent has not only bridging substituents at the phosphorus but also a P-O-C_{arom.}-bond. PET-P-DOPO forms more char than PET-P-DPPO, even though the same amount of phosphorus remains in the residue of each

7 Summary

of the two polyesters. The reason is the P-O-C_{arom.}-bond, which is sensitive to hydrolysis. The OH-group, which is formed upon hydrolytic scission of this bond, can react with decomposition products of PET-P-DOPO. This promotes cross-linking and thus char formation. PET-P-DOPO shows the best flame-retardancy performance of the three phosphorus polyesters due to the strongest increase in char formation.

Blends of PBT and phosphorus polyesters show slight interactions during decomposition. These interactions slightly reduced the amount of char in comparison to the calculated amount. They are independent of the phosphorus substituent. The decomposition of the DOPO-substituent starts at slightly lower temperature in the blend with PBT than in PET-P-DOPO. The flammability properties of the blends with 1.5 wt.-% phosphorus are not improved compared to PBT. In contrast to the phosphorus polyesters, no intumescence occurs in the blends. Thus, there is no protective effect of the residue. All blends show an equally strong flame inhibition. The increase in char formation of the blends follows the same trend as in the phosphorus polyesters. Out of the three blends, PBT with PET-P-DOPO showed the best flame-retardancy performance.

The systematic variation of the phosphorus' chemical surrounding allowed to draw conclusions about the influence of the chemical structure on the decomposition mechanisms and burning behaviour of the phosphorus polyesters. The deduced relations apply for the blends of phosphorus polyesters with PBT, too. The knowledge of such structure-property relationships is the precondition to optimise flame retardants for given applications by changing their structure or to design new flame retardants for specific applications, respectively.

As flame-retarded polyester materials, PBT/AlPi-Et₂₀ and PET-P-DOPO act via three flame-retardancy mechanisms each. Flame inhibition is equally strong in both materials. Both materials form an intumescent residue. The equally strong protective effect of the two residues was attributed to their structural similarity. PET-P-DOPO shows a better flame-retardancy performance than PBT/AlPi-Et₂₀, which is not only due to the higher phosphorus content of PET-P-DOPO. In fact, the main reason for the better flame-retardancy performance of PET-P-DOPO is its stronger and more efficient increase in char formation.

The flame-retarded polyester material PBT/AlPi-Et₂₀ is outperformed by the intrinsically flame-retarded polyester PET-P-DOPO regarding the flame-retardant properties. Its outstanding flame-retardancy performance makes PET-P-DOPO a promising flame retardant for PBT.

The flame-retarded polyester materials PBT/AlPi-Et_{6.3} and PBT/PET-P-DOPO_{26.3} were compared based on their equal phosphorus content of 1.5 wt.-%. Both materials exhibit an equally strong flame inhibition. Neither material showed intumescence and their residues do

not have a protective effect. PBT/PET-P-DOPO_{26.3} forms more char than PBT/AlPi-Et_{6.3}. Overall, the flame-retardancy performance of PBT/PET-P-DOPO_{26.3} is similar to that of PBT/AlPi-Et_{6.3} at the same phosphorus content.

As flame retardants are not only evaluated for their flame-retardancy performance, the mechanical properties of PBT/AlPi-Et_{6.3} and PBT/PET-P-DOPO_{26.3} were investigated by our project partners. Both flame retardants significantly reduce the elongation at break and the impact strength of PBT. Additionally, AlPi-Et reduces the tensile strength of PBT. PET-P-DOPO had no effect on the tensile strength, even though its loading was higher than that of AlPi-Et. Therefore, PET-P-DOPO deteriorated the mechanical properties of PBT less than AlPi-Et. Regarding the combination of flame-retardancy performance and mechanical properties, PET-P-DOPO is a better flame retardant for PBT than AlPi-Et.

The morphology of the materials was investigated by our project partners to find possible reasons for the mechanical behaviour. PET-P-DOPO forms an immiscible blend with PBT. The PET-P-DOPO domains act, similar to AlPi-Et particles, as discontinuities in the PBT matrix and cause the reduction in the mechanical properties.

The polymeric flame retardant PET-P-DOPO has a flame-retardancy performance similar to AlPi-Et but it does not worsen the mechanical properties of PBT as much as AlPi-Et, despite the higher loading of PET-P-DOPO. The results allow to deduce promising approaches to further optimise PET-P-DOPO. Increasing the phosphorus content of PET-P-DOPO increases its flame-retardancy performance or reduces the necessary loading of PET-P-DOPO, respectively. Improving the miscibility of PBT and PET-P-DOPO increases the connection between the two phases. This way, the mechanical properties are further improved.

PET-P-DOPO and AlPi-Et show an equally strong gas-phase activity in PBT/GF at the same phosphorus content of 1.5 wt.-%. PBT/GF/PET-P-DOPO_{26.3} has a strongly increased char formation and a better protective effect of the char than PBT/GF/AlPi-Et_{6.3}. Thus, PET-P-DOPO outperforms AlPi-Et as a flame retardant for PBT/GF even if AlPi-Et is used with a higher phosphorus content.

PET-P-DOPO is even better suited as a flame retardant for PBT/GF than for compact PBT because it even exceeds the flame-retardancy performance of AlPi-Et in PBT/GF.

The behaviour of PET-P-DOPO in PBT integral foam is similar to its behaviour in compact PBT. PET-P-DOPO shows no intumescence and no protective effect of the residue at a phosphorus content of 1.5 wt.-%. PET-P-DOPO reduces the fire risk of PBT integral foam via flame inhibition and increased char formation. A comparison of PET-P-DOPO with AlPi-Et and AlPi-H+RXP at the same phosphorus content shows that each of the three flame retar-

7 Summary

dants decreases the fire load of PBT foam equally strong. AlPi-Et reduces the flame spread of PBT foam stronger than PET-P-DOPO. The strongest reduction in flame spread is achieved by AlPi-H+RXP. It was not possible to reach a high expansion of the foam with PET-P-DOPO and high loadings of AlPi-H+RXP. AlPi-Et is the best compromise concerning flame-retardancy performance and expansion of the foam, even if it is used with higher loadings.

PET-P-DOPO as flame retardant for PBT integral foam is not as good as it is as flame retardant for compact PBT because PET-P-DOPO cannot compete with the flame-retardancy performance of AlPi-Et and AlPi-H+RXP in the foam. Increasing the time to ignition, AlPi-Et and AlPi-H+RXP are better suited to meet the additional demands of the foam's higher ignitability. The same flame retardants lead to a decrease in time to ignition in compact PBT. The reason possibly is a difference in the distribution of the flame retardants between compact PBT and integral foam. Therefore, the distribution of the flame retardants should be investigated in future work. The influence of the flame retardants on the expansion and foamability is another interesting topic.

The results of this work are a major contribution to the understanding of structure-property relationships in flame retardancy of polymers, especially in flame retardancy of PBT. The knowledge about the macrostructure's influence on burning behaviour improves the prediction of special demands for a potential flame retardant by a certain material. New insights in the mode of action of common flame retardants have been deduced from the detailed investigation of these flame retardants. These insights enable a more target-oriented selection of flame retardants for specific safety objectives and a more efficient use of flame retardants. The systematically varied chemical surrounding of the phosphorus in phosphorus polyesters allowed to provide knowledge about the influence of the chemical structure on decomposition and burning behaviour. This knowledge is the basis for optimising or even creating flame retardants for specific applications by modifying their structure. PET-P-DOPO demonstrated very good flame-retardancy performance in compact PBT while it did not deteriorate the mechanical properties as much as the common flame retardant AlPi-Et did. PET-P-DOPO is even better suited as flame retardant for glass fibre reinforced PBT than as flame retardant for compact PBT. It is only in the foam that the flame-retardancy performance of PET-P-DOPO is not satisfactory. However, the approaches to further optimise the mechanical properties of PBT flame retarded with PET-P-DOPO, which are presented in this work, make PET-P-DOPO a promising alternative to common flame retardants for PBT.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Gallucci R.R., Patel B.R., *Poly(Butylene Terephthalate)*, in *Modern Polyesters*, J. Scheirs, T. Long, Editoren. **2003**, John Wiley: Chichester, UK. S. 293-321.
- [2] Levchik S.V., Weil E.D., *Flame retardancy of thermoplastic polyesters - a review of the recent literature*. *Polymer International*, **2005**, 54(1): S. 11-35.
- [3] Levchik S.V., Weil E.D., *A review of recent progress in phosphorus-based flame retardants*. *Journal of Fire Sciences*, **2006**, 24(5): S. 345-364.
- [4] Kleiner H.-J., Budzinsky W., Kirsch G., *EP 0699708*. **1996**.
- [5] Kleiner H.-J., Budzinsky W., Kirsch G., *EP 0794220*. **1997**.
- [6] Constanzi S., Leonardi M., *WO 2005/121232*. **2005**.
- [7] Zucchelli U., *WO 2009/010812*. **2009**.
- [8] Levchik S.V., Bright D.A., Alessio G.R., Dashevsky S., *Synergistic action between aryl phosphates and phenolic resin in PBT*. *Polymer Degradation and Stability*, **2002**, 77(2): S. 267-272.
- [9] Weil E.D., Levchik S.V., *Commercial Flame Retardancy of Thermoplastic Polyesters – A Review*. *Journal of Fire Sciences*, **2004**, 22(4): S. 339-350.
- [10] Levchik S.V., *Introduction to Flame Retardancy and Polymer Flammability*, in *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, A.B. Morgan, C.A. Wilkie, Editoren. **2007**, John Wiley & Sons. S. 1-29.
- [11] Lewin M., Weil E.D., *Mechanisms and modes of action in flame retardancy of polymers*, in *Fire retardant materials*, A.R. Horrocks, D. Price, Editoren. **2001**, Woodhead Publishing: Cambridge. S. 31-68.
- [12] Bourbigot S., Duquesne S., *Fire retardant polymers: recent developments and opportunities*. *Journal of Materials Chemistry*, **2007**, 17(22): S. 2283-2300.
- [13] Levchik S., Wilkie C.A., *Char Formation*, in *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, A.F. Grand, C.A. Wilkie, Editoren. **2000**, Marcel Dekker, Inc.: New York. S. 171-215.
- [14] Camino G., Lomakin S., *Intumescent materials*, in *Fire retardant materials*, A.R. Horrocks, D. Price, Editoren. **2001**, Woodhead Publishing: Cambridge. S. 318-336.
- [15] Camino G., Delobel R., *Intumescence*, in *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, A.F. Grand, Wilkie C.A., Editoren. **2000**, Marcel Dekker, Inc.: New York. S. 217-243.
- [16] Bourbigot S., Le Bras M., Duquesne S., Rochery M., *Recent Advances for Intumescent Polymers*. *Macromolecular Materials and Engineering*, **2004**, 289(6): S. 499-511.

- [17] Casu A., Camino G., Luda M.P., Degiorgi M., *MECHANISMS OF FIRE RETARDATION IN GLASS-FIBER POLYMER COMPOSITES*. Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia, **1993**, 74: S. 307-310.
- [18] Casu A., Camino G., Giorgi M.D., Flath D., Laudi A., Morone V., *Effect of glass fibres and fire retardant on the combustion behaviour of composites, glass fibres-poly(butylene terephthalate)*. Fire and Materials, **1998**, 22(1): S. 7-14.
- [19] Drysdale D.D., *Fundamentals of the fire behaviour of cellular polymers*, in *Fire and Cellular Polymers*, J.M. Buist, S.J. Grayson, and W.D. Woolley, Editoren. **1986**, Elsevier Applied Science: London. S. 61-75.
- [20] Liu Y.-L., Hsiue G.-H., Chiu Y.-S., *Synthesis, characterization, thermal, and flame retardant properties of phosphate-based epoxy resins*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **1997**, 35(3): S. 565-574.
- [21] Liu Y.-L., Hsiue G.-H., Lee R.-H., Chiu Y.-S., *Phosphorus-containing epoxy for flame retardant. III: Using phosphorylated diamines as curing agents*. Journal of Applied Polymer Science, **1997**, 63(7): S. 895-901.
- [22] Wang C.S., Lin C.H., *Properties and curing kinetic of diglycidyl ether of bisphenol A cured with a phosphorus-containing diamine*. Journal of Applied Polymer Science, **1999**, 74(7): S. 1635-1645.
- [23] Hergenrother P.M., Thompson C.M., Smith Jr J.G., Connell J.W., Hinkley J.A., Lyon R.E., Moulton R., *Flame retardant aircraft epoxy resins containing phosphorus*. Polymer, **2005**, 46(14): S. 5012-5024.
- [24] Scharfel B., Braun U., Balabanovich A.I., Artner J., Ciesielski M., Doring M., Perez R.M., Sandler J.K.W., Altstadt V., *Pyrolysis and fire behaviour of epoxy systems containing a novel 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide-(DOPO)-based diamino hardener*. European Polymer Journal, **2008**, 44(3): S. 704-715.
- [25] Artner J., Ciesielski M., Walter O., Döring M., Perez R.M., Sandler J.K.W., Altstadt V., Scharfel B., *A Novel DOPO-Based Diamine as Hardener and Flame Retardant for Epoxy Resin Systems*. Macromolecular Materials and Engineering, **2008**, 293(6): S. 503-514.
- [26] Endo S., Kashihara T., Osako A., Shizuki T., Ikegami T., *US Patent 4127590*. **1978**.
- [27] Endo S., Kashihara T., Osako A., Shizuki T., Ikegami T., *US Patent 4157436*. **1979**.
- [28] Rieckert H., Keller H., *WO 2005/005512*. **2005**.
- [29] Wang C.S., Lin C.H., Chen C.Y., *Synthesis and properties of phosphorus-containing polyesters derived from 2-(6-oxido-6H-dibenz (c,e) (1,2) oxaphosphorin-6-yl)-1,4-hydroxyethoxy phenylene*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **1998**, 36(17): S. 3051-3061.

- [30] Schartel B., *Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—Old Hat or a Starting Point for Future Development?* *Materials*, **2010**, 3(10): S. 4710-4745.
- [31] Hastie J.W., Bonnell, D.W., *Molecular Chemistry of Inhibited Combustion Systems*. National Bureau of Standards Report NBSIR 80-2169, Washington, DC, **1980**.
- [32] Brauman S.K., *Polymer degradation and combustion*. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **1977**, 15(6): S. 1507-1509.
- [33] Lyon R.E., *Plastics and Rubber*, in *Handbook of Building Materials for Fire Protection*, C.A. Harper, Editoren. **2004**, McGraw-Hill: New York. S. 3.1-3.51.
- [34] Hirschler M.M., *Chemical Aspects of Thermal Decomposition of Polymeric Materials*, in *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, A.F. Grand, C.A. Wilkie, Editoren. **2000**, Marcel Dekker, Inc.: New York. S. 27-79.
- [35] Materazzi S., *Thermogravimetry – Infrared Spectroscopy (TG-FTIR) Coupled Analysis*. *Applied Spectroscopy Reviews*, **1997**, 32(4): S. 385-404.
- [36] Karlsson B., *The Burning Process and Enclosure Fires*, in *Plastics Flammability Handbook*, J. Troitzsch, Editor. **2004**, Carl Hanser Verlag: Munich. S. 33-46.
- [37] Quintiere J.G., *Principles of Fire Behavior*. **1998**: Delmar Publishers.
- [38] Janssens M., *Fundamentals of Fire Testing and What Tests Measure*, in *Flame Retardancy of Polymeric Materials, 2nd Edition*, C.A. Wilkie, A.B. Morgan, Editoren. **2010**, CRC Press. S. 349-385.
- [39] Schartel B., Hull T.R., *Development of fire-retarded materials - Interpretation of cone calorimeter data*. *Fire and Materials*, **2007**, 31(5): S. 327-354.
- [40] Babrauskas V., *Specimen heat fluxes for bench-scale heat release rate testing*. *Fire and Materials*, **1995**, 19(6): S. 243-252.
- [41] *DIN EN 60695-11-10: Prüfungen zur Beurteilung der Brandgefahr — Teil 11-10: Prüfflammen – Prüfverfahren mit 50-W-Prüfflamme horizontal und vertikal*. **1999 + A1: 2003**.
- [42] *ISO 9772: Cellular plastics — Determination of horizontal burning characteristics of small specimens subjected to a small flame*. **2001**.
- [43] *DIN EN ISO 4589-2:2006-06: Plastics – Determination of burning behaviour by oxygen index – Part 2: Ambient-temperature test*. **2006**.
- [44] Schartel B., *Uses of Fire Tests in Materials Flammability Development*, in *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, A.B. Morgan, C.A., Wilkie, Editoren. **2010**, CRC Press. S. 287-420.
- [45] Morgan A.B., Bundy M., *Cone calorimeter analysis of UL-94 V-rated plastics*. *Fire and Materials*, **2007**, 31(4): S. 257-283.
- [46] Weil E.D., Patel N.G., Said M.M., Hirschler M.M., Shakir S., *Oxygen index: Correlations to other fire tests*. *Fire and Materials*, **1992**, 16(4): S. 159-167.

- [47] Babrauskas V., *Development of the cone calorimeter—A bench-scale heat release rate apparatus based on oxygen consumption*. *Fire and Materials*, **1984**, 8(2): S. 81-95.
- [48] Karlsson B., *Performance-based test methods for material flammability*, in *Fire retardant materials*, A.R. Horrocks, D. Price, Editoren. **2001**, Woodhead Publishing: Cambridge. S. 355-377.
- [49] Babrauskas V., *Fire Test Methods for Evaluation of Fire-Retardant Efficacy in Polymeric Materials*, in *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, W.C.A. Grand A.F., Editoren. **2000**, Marcel Dekker, Inc.: New York. S. 81-113.
- [50] *ISO 5660-1:2002(E): Reaction-to-fire tests — Heat release, smoke production and mass loss rate — Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method)*. **2002**.
- [51] *ISO 5660-2:2002(E): Reaction-to-fire tests — Heat release, smoke production and mass loss rate — Part 2: Smoke production rate (dynamic measurement)*. **2002**.
- [52] *ISO/TR 5660-3:2003(E): Reaction-to-fire tests — Heat release, smoke production and mass loss rate — Part 3: Guidance on measurement*. **2003**.
- [53] Huggett C., *Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements*. *Fire and Materials*, **1980**, 4(2): S. 61-65.
- [54] Perret B., Schartel B., Stöß K., Ciesielski M., Diederichs J., Döring M., Krämer J., Altstädt V., *A New Halogen-Free Flame Retardant Based on 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide for Epoxy Resins and their Carbon Fiber Composites for the Automotive and Aviation Industries*. *Macromolecular Materials and Engineering*, **2011**, 296(1): S. 14-30.
- [55] Stuetz D.E., DiEdwardo A.H., Zitomer F., Barnes B.P., *Polymer Flammability. II*. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **1980**, 18: S. 987-1009.
- [56] Le Bras M., Bourbigot S., Mortaigne B., Cordellier G., *Comparative Study of the Fire Behaviour of Glass-Fibre Reinforced Unsaturated Polyesters Using a Cone Calorimeter*. *Polymers & Polymer Composites*, **1998**, 6(8): S. 535-539.
- [57] Becker G.W., Braun D., *Kunststoff Handbuch – Band 4: Polystyrol*. **1996**, München: Carl Hanser.
- [58] Jeong B., Xanthos M., Seo Y., *Extrusion Foaming Behavior of PBT Resins*. *Journal of Cellular Plastics*, **2006**, 42(2): S. 165-176.
- [59] Jeong B.J., Xanthos M., *Reactive modification of PBT with applications in low density extrusion foaming*. *Polymer Engineering & Science*, **2007**, 47(3): S. 244-253.
- [60] Song K., Li W., Eckert J., Jr., Wu D., Apfel R., *Generation of novel microstructures in rapidly foamed polybutylene terephthalate*. *Journal of Materials Science*, **1999**, 34(21): S. 5387-5395.

- [61] Altstädt V., Mantey A., *Thermoplast-Schaumspritzgießen*. **2010**, München: Carl Hanser.
- [62] Buchmann M., Busch S., Jaeger A., Klenz R., *Schaumspritzgießen: Nicht die Blasengröße ist entscheidend*. *Kunststoffe* 10/2005, **2005**: S. 216-220.
- [63] Schönherr O., *Berechnung von Bauteileigenschaften: Kostengünstige Spritzgussteile durch physikalisches Schäumen*. *Kunststoffe* 10/2003, **2003**: S. 22-27.
- [64] Braun U., Bahr H., Sturm H., Schartel B., *Flame retardancy mechanisms of metal phosphinates and metal phosphinates in combination with melamine cyanurate in glass-fiber reinforced poly(1,4-butylene terephthalate): the influence of metal cation*. *Polymers for Advanced Technologies*, **2008**, 19(6): S. 680-692.
- [65] Braun U., Schartel B., *Flame Retardancy Mechanisms of Aluminium Phosphinate in Combination with Melamine Cyanurate in Glass-Fibre-Reinforced Poly(1,4-butylene terephthalate)*. *Macromolecular Materials and Engineering*, **2008**, 293(3): S. 206-217.
- [66] Gallo E., Braun U., Schartel B., Russo P., Acierno D., *Halogen-free flame retarded poly(butylene terephthalate) (PBT) using metal oxides/PBT nanocomposites in combination with aluminium phosphinate*. *Polymer Degradation and Stability*, **2009**, 94(8): S. 1245-1253.
- [67] Gallo E., Schartel B., Braun U., Russo P., Acierno D., *Fire retardant synergisms between nanometric Fe₂O₃ and aluminum phosphinate in poly(butylene terephthalate)*. *Polymers for Advanced Technologies*, **2011**, 22(12): S. 2382-2391.
- [68] Braun U., Bahr H., Schartel B., *Fire retardancy effect of aluminium phosphinate and melamine polyphosphate in glass fibre reinforced polyamide 6*. *E-Polymers*, **2010**, art. no. 41.
- [69] Braun U., Schartel B., Fichera M.A., Jäger C., *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*, **2007**, 92(8): S. 1528-1545.
- [70] Bourbigot S., Samyn F., Turf T., Duquesne S., *Nanomorphology and reaction to fire of polyurethane and polyamide nanocomposites containing flame retardants*. *Polymer Degradation and Stability*, **2010**, 95(3): S. 320-326.
- [71] Bakirtzis D., Ramani A., Delichatsios M.A., Zhang J., *Structure of the condensed phase and char of fire-retarded PBT nanocomposites by TGA/ATR in N-2*. *Fire Safety Journal*, **2009**, 44(8): S. 1023-1029.
- [72] Gallo E., Schartel B., Acierno D., Russo P., *Flame retardant biocomposites: Synergism between phosphinate and nanometric metal oxides*. *European Polymer Journal*, **2011**, 47(7): S. 1390-1401.

- [73] Zhao B., Hu Z., Chen L., Liu Y., Liu Y., Wang Y.-Z., *A phosphorus-containing inorganic compound as an effective flame retardant for glass-fiber-reinforced polyamide 6*. Journal of Applied Polymer Science, **2011**, 119(4): S. 2379-2385.
- [74] Tang G., Wang X., Xing W., Zhang P., Wang B., Hong N., Yang W., Hu Y., Song L., *Thermal Degradation and Flame Retardance of Biobased Polylactide Composites Based on Aluminum Hypophosphite*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **2012**, 51(37): S. 12009-12016.
- [75] Yang W., Song L., Hu Y., Lu H., Yuen R.K.K., *Investigations of thermal degradation behavior and fire performance of halogen-free flame retardant poly(1,4-butylene terephthalate) composites*. Journal of Applied Polymer Science, **2011**, 122(3): S. 1480-1488.
- [76] Modesti M., Lorenzetti A., Besco S., Hrelja D., Semenzato S., Bertani R., Michelin R.A., *Synergism between flame retardant and modified layered silicate on thermal stability and fire behaviour of polyurethane nanocomposite foams*. Polymer Degradation and Stability, **2008**, 93(12): S. 2166-2171.
- [77] Lorenzetti A., Modesti M., Gallo E., Scharrel B., Besco S., Roso M., *Synthesis of phosphinated polyurethane foams with improved fire behaviour*. Polymer Degradation and Stability, **2012**, 97(11): S. 2364-2369.
- [78] Levchik S.V., Weil E.D., *A review on thermal decomposition and combustion of thermoplastic polyesters*. Polymers for Advanced Technologies, **2004**, 15(12): S. 691-700.
- [79] Corbridge D.E.C., *Phosphorus 2000: Chemistry, Biochemistry & Technology*. **2000**, Amsterdam: Elsevier.
- [80] Holleman A.F., Wiberg E., Wiberg N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. **1985**, Berlin: Walter de Gruyter.
- [81] Riedel E., Janiak C., *Anorganische Chemie*. **2002**, Berlin: Walter de Gruyter.
- [82] Bellamy L.J., *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*. **1958**, London: Methuen & Co Ltd.
- [83] Gottwald W., Wachter G., *IR-Spektroskopie für Anwender*. **1997**, Weinheim: Wiley-VCH.
- [84] Pretsch E., Clerc T., Seibl J., Simon W., *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*. **1986**, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
- [85] Holland B.J., Hay J.N., *The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy*. Polymer, **2002**, 43(6): S. 1835-1847.

- [86] Corbridge D.E.C., Lowe E.J., *THE INFRA-RED SPECTRA OF SOME INORGANIC PHOSPHORUS COMPOUNDS*. Journal of the Chemical Society, **1954** (FEB): S. 493-502.
- [87] Rokita M., Handke M., Mozgawa W., *Spectroscopic studies of polymorphs of $AlPO_4$ and SiO_2* . Journal of Molecular Structure, **1998**, 450: S. 213-217.
- [88] Pawlowski K.H., ScharTEL B., *Flame retardancy mechanisms of triphenyl phosphate, resorcinol bis(diphenyl phosphate) and bisphenol A bis(diphenyl phosphate) in polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends*. Polymer International, **2007**, 56(11): S. 1404-1414.
- [89] Perret B., Pawlowski K., ScharTEL B., *Fire retardancy mechanisms of arylphosphates in polycarbonate (PC) and PC/acrylonitrile-butadiene-styrene*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2009**, 97(3): S. 949-958.
- [90] Levchik S.V., Weil E.D., *Overview of recent developments in the flame retardancy of polycarbonates*. Polymer International, **2005**, 54(7): S. 981-998.
- [91] Despinasse M.-C., ScharTEL B., *Influence of the structure of aryl phosphates on the flame retardancy of polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene*. Polymer Degradation and Stability, **2012**, 97(12): S. 2571-2580.
- [92] Köppl T., Brehme S., Wolff-Fabris F., Altstädt V., ScharTEL B., Döring M., *Structure-property relationships of halogen-free flame-retarded poly(butylene terephthalate) and glass fiber reinforced PBT*. Journal of Applied Polymer Science, **2012**, 124(1): S. 9-18.
- [93] Reimschuessel H.K., Shalaby S.W., Pearce E.M., *On the Oxygen Index of Nylon 6*. Journal of Fire & Flammability, **1973**, 4: S. 299-308.
- [94] Petrella R.V., *The Assessment of Full-Scale Fire Hazards from Cone Calorimeter Data*. Journal of Fire Sciences, **1994**, 12(1): S. 14-43.
- [95] Thomas L.C., *Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds*. **1974**, London: Heyden & Son Ltd.
- [96] Schäfer A., Seibold S., Lohstroh W., Walter O., Döring M., *Synthesis and properties of flame-retardant epoxy resins based on DOPO and one of its analog DPPO*. Journal of Applied Polymer Science, **2007**, 105(2): S. 685-696.
- [97] Balabanovich A.I., Pospiech D., Haussler L., Harnisch C., Döring M., *Pyrolysis behavior of phosphorus polyesters*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **2009**, 86(1): S. 99-107.
- [98] Balabanovich A.I., Pospiech D., Korwitz A., Haussler L., Harnisch C., *Pyrolysis study of a phosphorus-containing aliphatic-aromatic polyester and its nanocomposites with layered silicates*. Polymer Degradation and Stability, **2009**, 94(3): S. 355-364.

- [99] Hoffmann T., Pospiech D., Häußler L., Sahre K., Komber H., Harnisch C., Auf Der Landwehr M., Schäfer A., Döring M., *Phosphorus-containing Polysulfones - A Comparative Study*. High Performance Polymers, **2010**, 22(6): S. 715-741.
- [100] Van Krevelen D.W., *Properties of Polymers: Their Estimation and Correlation with Chemical Structure*. 2nd ed. **1976**, Amsterdam: Elsevier.
- [101] Balabanovich A.I., Zevaco T.A., Schnabel W., *Fire Retardance in Poly(butylene terephthalate). The Effects of Red Phosphorus and Radiation-Induced Cross-Links*. Macromolecular Materials and Engineering, **2004**, 289(2): S. 181-190.
- [102] Yeh J.T., Hsieh S.H., Cheng Y.C., Yang M.J., Chen K.N., *Combustion and smoke emission properties of poly(ethylene terephthalate) filled with phosphorous and metallic oxides*. Polymer Degradation and Stability, **1998**, 61(3): S. 399-407.
- [103] Levchik G.F., Levchik, S.V., Camino, G., Weil, E.D., *Fire retardant action of red phosphorus in nylon 6*, in *Fire Retardancy of Polymers. The Use of Intumescence.*, M. Le Bras, Camino, G., Bourbigot, S., Delobel, R., Editor. **1998**, The Royal Society of Chemistry: London, U.K. S. 304-315.
- [104] Schartel B., Kunze R., Neubert D., *Red phosphorus-controlled decomposition for fire retardant PA 66*. Journal of Applied Polymer Science, **2002**, 83(10): S. 2060-2071.
- [105] *Ultradur(R) (PBT) Sortimentsübersicht*.
<http://www.basf.com/group/corporate/de/literature-document:/Marke+Ultradur-Sortiment%C3%BCbersicht--Ultradur+PBT-Deutsch.pdf>, BASF SE, abgerufen 28.04.2013.
- [106] Fischer O., Pospiech D., Korwitz A., Sahre K., Häußler L., Friedel P., Fischer D., Harnisch C., Bykov Y., Döring M., *Synthesis and properties of phosphorus polyesters with systematically altered phosphorus environment*. Polymer Degradation and Stability, **2011**, 96(12): S. 2198-2208.
- [107] Goebbels J., Illerhaus B., Onel Y., Riesemeier H., Weidemann G. *3D-Computed Tomography over Four Orders of Magnitude*. in *16th World Conference on Nondestructive Testing*. **2004**, Montréal, Canada: CD of Proceedings.

9 Verzeichnis der erfolgten Publikationen

In Fachzeitschriften

- [1] S. Brehme, B. Schartel, J. Goebbels, O. Fischer, D. Pospiech, Y. Bykov, M. Döring, *Phosphorus Polyester Versus Aluminium Phosphinate in Poly(butylene terephthalate) (PBT): Flame Retardancy Performance and Mechanisms*. Polymer Degradation and Stability, **2011**, 96 (5), S. 875-884

- [2] S. Brehme, B. Schartel, Y. Bykov, M. Ciesielski, M. Döring, O. Fischer, D. Pospiech, T. Köppl, V. Altstädt, *Flame Retardancy Mechanisms and Performance of a Halogen-free Phosphorus Polyester in PBT*. In: 22nd Annual Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, M. Lewin und C. Wilkie (Ed.), BCC, Wellesley, **2011**.

- [3] T. Köppl, S. Brehme, F. Wolff-Fabris, V. Altstädt, B. Schartel, M. Döring, *Structure-property Relationships of Halogen-free Flame Retarded Poly(butylene terephthalate) (PBT) and Glass Fibre Reinforced PBT*. Journal of Applied Polymer Science, **2012**, 124 (1), S. 9-18.

- [4] S. Brehme, T. Köppl, B. Schartel, O. Fischer, V. Altstädt, D. Pospiech, M. Döring, *Phosphorus Polyester – An Alternative to Low Molecular Weight Flame Retardants in Poly(butylene terephthalate) (PBT)?*. Macromolecular Chemistry and Physics, **2012**, 213 (22), S. 2386-2397.

- [5] T. Köppl, S. Brehme, D. Pospiech, O. Fischer, F. Wolff-Fabris, V. Altstädt, B. Schartel, M. Döring, *Influence of Polymeric Flame Retardants Based on Phosphorus-containing Polyesters on Morphology and Material Characteristics of Poly(butylene terephthalate) (PBT)*. Journal of Applied Polymer Science, **2013**, 128 (5), S. 3315-3324.

Vorträge auf internationalen Tagungen

- [1] S. Brehme, B. Schartel, Y. Bykov, M. Ciesielski, M. Döring, O. Fischer, D. Pospiech, T. Köppl, V. Altstädt, *Flame Retardancy Mechanisms and Performance of a Halogen-free Phosphorus Polyester in PBT*. 22nd Annual Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, BCC, Stamford, USA, 23rd – 25th May **2011**.
- [2] T. Köppl, F. Wolff-Fabris, V. Altstädt, M. Ciesielski, Y. Bykov, M. Döring, O. Fischer, D. Pospiech, S. Brehme, B. Schartel, *Influence of Solid and Polymeric Halogen-free Flame Retardants on the Structure-Property Relationships of Poly(buthylene terephthalate)*. 13th European Meeting on Fire Retardant Polymers, FRPM'11, Alessandria, Italy, 26th – 30th June **2011**.
- [3] D. Pospiech, O. Fischer, A. Korwitz, S. Starke, L. Häußler, B. Kretzschmar, M. Ciesielski, Y. Bykov, M. Döring, T. Köppl, V. Altstädt, S. Brehme, B. Schartel, *Copolyesters with DOPO Building Blocks as Successful Flame Retardant Additives in Poly(buthylene terephthalate)*. 13th European Meeting on Fire Retardant Polymers, FRPM'11, Alessandria, Italy, 26th – 30th June **2011**.
- [4] D. Pospiech, O. Fischer, A. Korwitz, L. Häußler, S. Starke, Y. Bykov, M. Döring, S. Brehme, B. Schartel, T. Köppl, V. Altstädt, *Phosphorus Polyesters as Effective Flame Retardants in Polybutylene Terephthalate*. IUPAC MACRO2012 World Polymer Congress, Blacksburg, USA 24th – 29th June **2012**.
- [5] S. Brehme, B. Schartel, Y. Bykov, M. Döring, O. Fischer, D. Pospiech, T. Köppl, V. Altstädt, *Phosphorus Polyesters as Halogen-free Polymeric Flame Retardants in Poly(buylene terephthalate) - Influence of the Chemical Structure*. MoDeSt 2012, 7th International Conference on Polymer Modification Degradation and Stabilization, Prague, 2nd-6th September **2012**.
- [6] D. Pospiech, O. Fischer, C. Harnisch, L. Häußler, Y. Bykov, M. Ciesielski, M. Döring, S. Brehme, B. Schartel, T. Köppl, V. Altstädt, *Phosphorus Polyesters for Tailored Flame Retardancy of PBT*. 14th European Meeting on Fire Retardancy and Protection of Materials, FRPM'13 Lille, France, 30th June – 04th July **2013**.

10 Anhang

10.1 Materialien

Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien wurden von den Projektpartner an der Universität Bayreuth und am IPF Dresden hergestellt. Die Prüfkörper wurden spritzgegossen oder gepresst. Die Unterschiede in der Herkunft, Verarbeitung und Dicke der Prüfkörper führten dazu, dass nicht alle Materialien direkt miteinander vergleichbar sind. Die Herstellung der Materialien ist deshalb nach den Kapiteln eingeteilt, in denen die entsprechenden Materialien diskutiert werden.

10.1.1 Kompaktes PBT mit niedermolekularen Flammschutzmitteln sowie glasfaserverstärktes PBT mit niedermolekularen Flammschutzmitteln und phosphorhaltigem Polyester (Kapitel 3.1 und 4.1-4.3)

Das PBT (Ultradur B4520, BASF SE, Deutschland) wurde von den Projektpartnern der Universität Bayreuth auf einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder (Megacompounder ZSK 26 MCC, Werner & Pfleiderer (heute Coperion), Deutschland) mit einem Verhältnis von Länge zu Durchmesser von 44 bei einer maximalen Temperatur von 250 °C verarbeitet. Das getrocknete PBT und AlPi-Et (Exolit OP 1240, Clariant Deutschland), AlPi-H+RXP (Phoslite B85AX, Italmatch Chemicals, Italien) bzw. PET-P-DOPO wurden über den Haupteinzug zugeführt.

Für die glasfaserverstärkten Materialien wurden außerdem 30 Gew.-% Glasfasern (Fiber Glass ChopVantage HP 3786, PPG Industries, USA) mit einem Durchmesser von 10 µm und einer Länge von 4,5 mm über einen gleichläufigen Seiteneinzug zugeführt.

Das aufbereitete Granulat wurde 4 h bei 100 °C getrocknet. Die Prüfkörper wurden dann auf einer Allrounder 320 S 500-150 Spritzgussmaschine (Arburg, Deutschland) mit einer Schmelztemperatur von 250 °C und einer Werkzeugtemperatur von 70 °C spritzgegossen. Die Prüfkörperdimensionen betragen (Angaben in Millimetern): 100 × 100 × 3 (Cone Calorimeter Brandtest), 150 × 12,9 × 3,2 (UL 94 Brennprüfungen) und 150 × 10 × 4 (LOI).

Das mit dem glasfaserverstärkten PBT verwendete PET-P-DOPO enthielt aufgrund anderer Versuche noch 1 Gew.-% PTFE (Dyneon MM 5935 EF, 3M Deutschland) als Antitropfmittel. Da in dem hier diskutierten glasfaserverstärkten Material aber bereits die Glasfasern den Schmelzfluss unterdrücken, hat das Antitropfmittel keinen Einfluss auf das Brandverhalten.

10.1.2 Phosphorhaltige Polyester (Kapitel 3.2)

Die phosphorhaltigen Polyester wurden von den Projektpartnern am KIT und IPF hergestellt wie in [106] beschrieben. Pellets der Materialien wurden von den Projektpartnern am IPF 4 h bei 120 °C in einem Vakuumofen getrocknet. Prüfkörper für den Cone Calorimeter Brandtest (100 mm × 100 mm × 3 mm) wurden bei 250 °C und 10 bar für 8-10 min in einer Form gepresst. Polyimid- bzw. Aluminiumfolie wurde benutzt, um ein Anhaften der Materialien in der Form zu verhindern. Die Form wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, bevor der Prüfkörper entfernt wurde.

Zur Herstellung von Vergleichsmaterialien wurde PBT (Ultradur B4520, BASF SE, Deutschland) auf einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder (ZSK 30, Coperion, Deutschland) mit einem Verhältnis von Länge zu Durchmesser von 41 bei einer maximalen Temperatur von 250 °C verarbeitet. Das getrocknete PBT wurde über den Haupteinzug zugeführt, AlPi-Et (Exolit OP 1240, Clariant Deutschland) über den Seiteneinzug. Prüfkörper für den Cone Calorimeter Brandtest (100 mm × 100 mm × 3 mm) wurden analog den phosphorhaltigen Polyestern gepresst. Prüfkörper für LOI (126 mm × 6,5 mm × 3,2 mm) und UL 94 (126 mm × 12,7 mm × 3,2 mm) wurden auf einer Demag Ergotech 100/420-310 (Demag, Deutschland) Spritzgussmaschine hergestellt. Prüfkörper für UL 94 und LOI von PET-P-DOPO in gleicher Dimension wurden auf einer kleineren Spritzgussmaschine (BOY 22 A HV, Dr. Boy, Deutschland) hergestellt.

10.1.3 Kompaktes PBT mit phosphorhaltigen Polyestern (Kapitel 3.3)

Das PBT (Ultradur B4520, BASF SE, Deutschland) wurde von den Projektpartnern der Universität Bayreuth auf einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder (Brabender DSE 20/40, Brabender, Deutschland) mit einem Verhältnis von Länge zu Durchmesser von 40 bei einer maximalen Temperatur von 250 °C verarbeitet. Das getrocknete PBT und die getrockneten phosphorhaltigen Polyester wurden über den Haupteinzug zugeführt.

Das aufbereitete Granulat wurde 4 h bei 80 °C getrocknet. Die Prüfkörper wurden dann in einer Heißpresse unter Vakuum bei 250 °C und 20 kN für 5 min gepresst. Die Prüfkörperdimensionen betragen (Angaben in Millimetern): 100 × 100 × 3 (Cone Calorimeter Brandtest), 124 × 12,9 × 3,0 (UL 94 Brennprüfungen) und 150 × 6,5 × 3 (LOI).

10.1.4 Kompaktes PBT mit niedermolekularen Flammenschutzmitteln und phosphorhaltigem Polyester (Kapitel 3.4.2-3.4.4)

PBT (Ultradur B4520, BASF SE, Deutschland) wurde von den Projektpartnern am IPF auf einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder (ZSK 30, Coperion, Deutschland) mit einem Verhältnis von Länge zu Durchmesser von 41 bei einer maximalen Temperatur von 250 °C verarbeitet. Das getrocknete PBT wurde über den Haupteinzug zugeführt, AlPi-Et (Exolit OP 1240, Clariant Deutschland) bzw. PET-P-DOPO über den Seiteneinzug. Aus dem aufbereiteten, getrockneten Granulat wurden Prüfkörper auf einer Demag Ergotech 100/420-310 Spritzgussmaschine (Demag, Deutschland) spritzgegossen. Die Prüfkörperdimensionen betragen (Angaben in Millimetern): 100 × 100 × 4 (Cone Calorimeter Brandtest), 126 × 12,7 × 3,2 (UL 94 Brennprüfungen) und 126 × 6,5 × 3,2 (LOI).

10.1.5 Geschäumtes PBT mit niedermolekularen Flammenschutzmitteln (Kapitel 5.1 und 5.2)

Mittels Schaumspritzgießen wurden die Compounds von den Projektpartnern der Universität Bayreuth zu PBT-Integralschäumen mit kompakten Decklagen und einem geschäumten Kern verarbeitet. Die Herstellung der Probekörper wurde auf einer Battenfeld BA 1500/630 + 400 BK Sandwich mit einer Schmelztemperatur von 250 °C und einer Heißkanaltemperatur von 265 °C durchgeführt. Die Plastifiziereinheit dieser Anlage ist mit einer MuCell®-Direktbegasungseinheit der Firma Trexel ausgestattet, mit der mit physikalischen Treibmitteln mikrozelluläre Schäume hergestellt werden können. Hierzu wurde Stickstoff im überkritischen Zustand und mit einer Gaskonzentration von 1 % direkt in die Plastifiziereinheit injiziert. Die Schließeinheit ist mit einem atmenden Werkzeug mit Tauchkante ausgestattet, so dass die Werkzeugkavität mit den Grundmaßen 220 mm × 64 mm nach dem Einspritzen präzise von 3 mm auf 10 mm öffnen kann (Dicke des Probekörpers). Zur Untersuchung der Compounds mit kommerziellen Flammenschutzmitteln wurden mit diesem Verfahren Integralschäume mit einer Dicke von 10 mm hergestellt. Die Prüfkörperdimensionen betragen (Angaben in Millimetern): 100 × 100 × 10 (Cone Calorimeter Brandtest) und 80 × 10 × 10 (LOI).

10.1.6 Geschäumtes PBT mit phosphorhaltigem Polyester (Kapitel 5.3)

Die Compounds mit phosphorhaltigem Polyester wurden von den Projektpartnern der Universität Bayreuth mit dem gleichen Verfahren zu 5 mm dicken Probekörpern verarbeitet. Das Atmen des Werkzeugs auf 10 mm war nicht möglich, da die gasbeladene Schmelze durch die Zugabe des Flammenschutzmittels in ihrer Expansionskraft gehindert wurde und somit die

Werkzeugkavität nicht vollständig ausfüllen konnte. Die Prüfkörperdimensionen betragen (Angaben in Millimetern): $100 \times 100 \times 5$ (Cone Calorimeter Brandtest) und $80 \times 10 \times 5$ (LOI).

10.2 Methoden

10.2.1 Methoden Pyrolyse

Für die Thermogravimetrie wurde eine TG 209 ASC F1 Iris (Netzsch, Deutschland) eingesetzt. Die zu untersuchenden Materialien wurden mit einer Kryomuhle zu Pulver gemahlen. Es wurden Aluminiumoxidtiegel und eine Einwaage von 10 mg verwendet. Die Proben wurden mit einer Heizrate von $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ und unter einem kontinuierlichen Stickstoffstrom von 30 ml min^{-1} von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $900 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Zur Korrektur der gerätespezifischen Abweichungen und Auftriebskräfte dienten Leermessungen.

Zur Analyse der gasförmigen Zersetzungsprodukte wurde ein Tensor 27 FTIR-Spektrometer (Bruker Optics, Deutschland) mit der Thermogravimetrie gekoppelt. Der gesamte Stickstoffstrom wurde in die Gasmesszelle des Spektrometers transferiert. Soweit nicht anders angegeben, wurden Gasmesszelle und Transferline bei $270 \text{ }^\circ\text{C}$ betrieben. Zur Detektion von P-O-C_{arom.}-Gruppen war es nötig, die Temperatur der Gasmesszelle und Transferline auf $230 \text{ }^\circ\text{C}$ zu senken. Auf die niedrigere Temperatur wurde an den entsprechenden Stellen explizit hingewiesen. FTIR-Spektren wurden im Wellenzahlbereich von $600\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ mit einer optischen Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgte durch die Zuordnung charakteristischer Schwingungsbanden und durch Vergleich mit Referenzspektren aus verschiedenen Datenbanken (z. B. Nicolet Vapor Phase).

Zur Analyse der Veränderungen in der kondensierten Phase wurde ein Vertex 70 FTIR-Spektrometer (Bruker Optics, Deutschland) mit einer FTIR 600 Linkam stage Zelle (Linkam Scientific Instruments Ltd., Vereinigtes Königreich) ausgestattet. Pulverförmiges Material wurde auf einem KBr-Pressling aufgeschmolzen, um einen dünnen Film zu erhalten. Der Pressling wurde in der Linkam Zelle mit einer Halteklammer fixiert. Die Probe wurde mit einer Heizrate $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ und unter einem Stickstoffstrom von 150 ml min^{-1} von $35 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $600 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. FTIR-Spektren wurden im Transmissionsmodus im Wellenzahlbereich von 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} mit einer optischen Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen.

ATR-IR-Spektren wurden auf einem Tensor 27 FTIR-Spektrometer (Bruker Optics, Deutschland) im Wellenzahlbereich von 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} mit einer optischen Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen.

10.2.2 Methoden Brandverhalten

Die Proben für die Entflammbarkeitstests und Cone Calorimeter Brandtests wurden für mindestens 48 h bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit konditioniert.

Die LOI Tests erfolgten in Anlehnung an ISO 4589 [43], die UL 94 Brennprüfungen nach DIN EN 60695-11-10 [41]. Die Dimensionen der Prüfkörper variierten und sind in 10.1 für die einzelnen Probensätze angegeben. Die Integralschäume wurden nach dem Entflammbarkeitstest für Schäume entsprechend ISO 9772 getestet [42]. Die Dimensionen der Prüfkörper betragen 150 mm × 50 mm × 10 mm.

Die Brandtests wurden an einem Cone Calorimeter (Fire Testing Technology, Vereinigtes Königreich) nach ISO 5660 [50-52] durchgeführt. Die Prüfkörper wurden in Schalen aus Aluminiumfolie mit einer Kantenhöhe von ca. 13 mm gemessen, um ein Überlaufen geschmolzenen Materials zu verhindern. Der Abstand zwischen Heizspirale und Probenoberfläche betrug 30 mm. Die Prüfkörper wurden, sofern nicht anders angegeben, einer Bestrahlungsstärke von 50 kW m⁻² ausgesetzt. Das Testende wurde über das Absinken der Rauchfreisetzungsrates auf null definiert. Mit jedem Material wurden zwei Tests durchgeführt. War die Abweichung des Mittelwerts von den Messwerten eines Parameters größer als 10 %, wurde ein dritter Test durchgeführt.

10.2.3 Ergänzende Methoden

Zur Bestimmung des Phosphorgehalts in Brandrückständen wurden die Rückstände gemörsert. Die Phosphorbestimmung wurde dann als Auftragsarbeit vom Mikroanalytischen Laboratorium KOLBE (Mühlheim an der Ruhr, Deutschland) durchgeführt.

Das Prinzip der dreidimensionalen bzw. Kegelstrahltomographie (μ -Computertomographie) ist in *Abbildung 10.1* dargestellt. Die Probe rotiert im Kegelstrahl einer Röntgenröhre während eine Vielzahl röntgenografischer Projektionen mit einem digitalen Array-Detektor aufgenommen werden. Aus diesen Projektionen wird die dreidimensionale Dichteverteilung der Probe rekonstruiert und als eine Folge von horizontalen μ -CT-Schnitten dargestellt. Die μ -CT-Experimente wurden im Fachbereich Mikro-ZfP (zerstörungsfreie Prüfung) der BAM durchgeführt. Das verwendete Gerät wurde in diesem Fachbereich entwickelt [107]. Es bestand aus einer 225 kV Mikrofokal-Röntgenröhre und einem temperaturstabilisierten Detektor mit flachem Paneel (Perkin Elmer XRD 1620 AM3 mit CsI Szintillator-Schirm, 2048 × 2048 Elemente mit jeweils 200 μ m × 200 μ m). Die Messungen wurden bei 50 kV und 120 μ A ohne Vorfilter durchgeführt. Es wurden 2400 Projektionen über 360 ° gemessen. Die Messzeit pro Projektion betrug 10 s. Die gewählte Vergrößerung von 2,7 bedingte eine Voxelgröße von 74 μ m. Diese wird durch den Probendurchmesser und die Abmessungen des Detektors bestimmt.

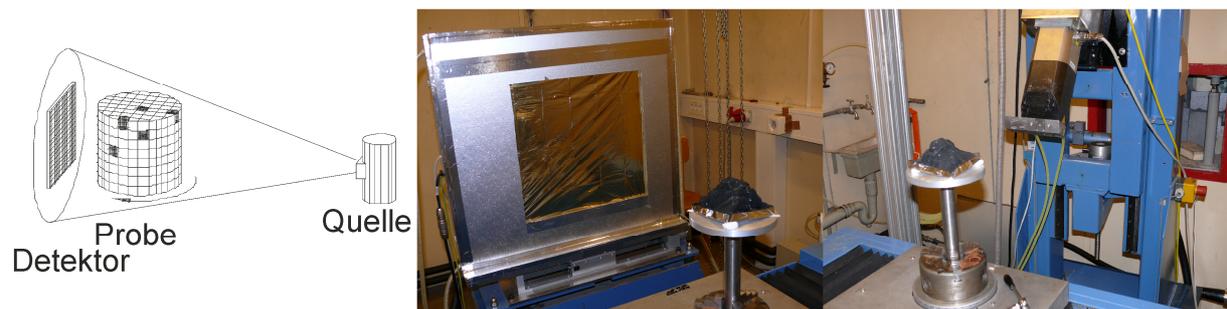


Abbildung 10.1 Prinzip der Kegelstrahltomographie (links), Probe vor dem Detektor (Mitte) und der Röntgenröhre (rechts)

Das nicht optimale Verhältnis von Zellwanddicke zur Voxelgröße verhinderte eine Auswertung der Messungen mit gewöhnlicher Bildverarbeitungssoftware. Deshalb wurden sechs horizontale Schnitte, drei in der xz-Ebene und drei in der yz-Ebene, für die Analyse der Zellflächen- bzw. Zellgrößenverteilung ausgewählt. Ein xz-Schnitt und ein yz-Schnitt verlief durch die Mitte der Probe. Die anderen beiden Schnitte verliefen jeweils links und rechts der mittleren Schnitte in einem Abstand von 15 mm zu diesen. Der Mittelwert und die Standardabweichung der Anzahl Zellen jeder Größe (Fläche in der 2D-Projektion) wurde bestimmt, um ein repräsentatives Ergebnis für den gesamten Rückstand zu erhalten.

Für TEM-Untersuchungen wurden von den Projektpartnern an der Universität Bayreuth Mikrotom-Schnitte mit einem Ultracut E (Leica, Deutschland) angefertigt und mit einem CEM 902 A EFTEM (Zeiss, Deutschland) bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV analysiert. Für REM-Untersuchungen wurden Bruchoberflächen nach Zugversuchen an einem JSM-IC 848 (Jeol, Japan) bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV analysiert.

Die Glasübergangstemperaturen der Compounds wurden von den Projektpartnern an der Universität Bayreuth mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) bestimmt. Mit einer DSC/SDTA 821e der Firma Mettler Toledo (Columbus, Ohio) wurden die Proben unter N₂-Atmosphäre mit einer Heizrate von 10 °C min⁻¹ aufgeheizt.

Zur Bestimmung von E-Modul, Zugfestigkeit und Bruchdehnung wurden von den Projektpartnern an der Universität Bayreuth quasistatische Zugversuche bei Raumtemperatur mit einer Zugprüfmaschine Zwick Z020 (Ulm, Deutschland) nach ISO 527 mit einer Prüfgeschwindigkeit von 5 mm min⁻¹ vorgenommen. Die CAMPUS Zugstäbe wurden nach ISO 3167 (Type A) spritzgegossen. Ungekerbte Charpy-Tests wurden nach ISO 179 fU auf einem instrumentiertem Schlagpendel Zwick/Roell RKP 5113 (Ulm, Deutschland) mit 50 J zur Bestimmung der Charpy-Schlagfestigkeit bei Raumtemperatur durchgeführt. Die ungekerbten Proben wurden aus CAMPUS-Zugstäben entnommen (80 mm × 10 mm × 4 mm).

Die Wärmeleitfähigkeit der PBT-Integralschäume wurde nach DIN 52 612 bei 70 °C an einem Lasercomp - FOX 50 bestimmt. Der Probendurchmesser betrug 60 mm.

Die Dichte der Integralschäume wurde mittels Auftriebsprinzip nach Archimedes durch Wiegung der Probekörper an Luft und unter destilliertem Wasser bestimmt.

10.3 Ergänzende Abbildungen

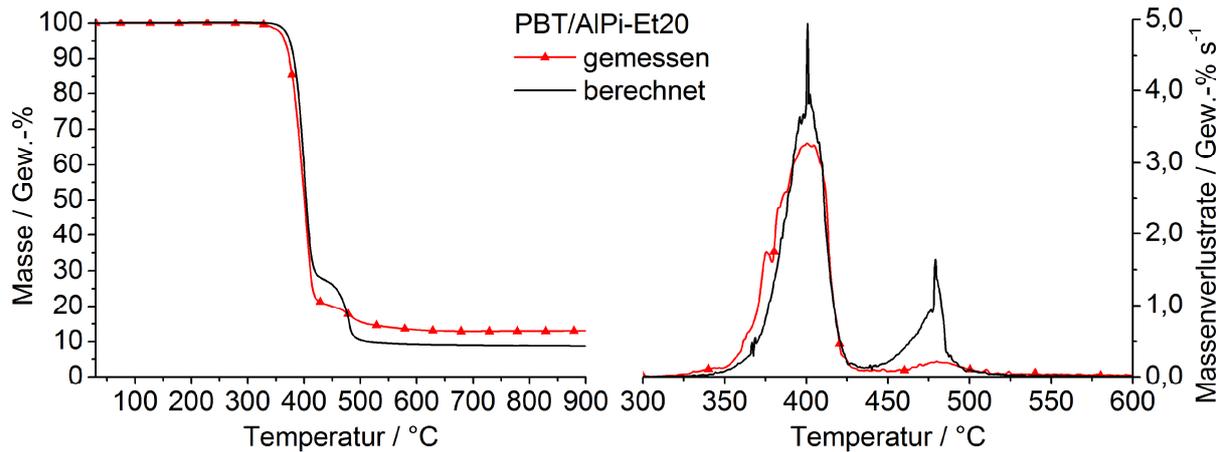


Abbildung 10.1 Gemessene und berechnete Thermogramme von PBT/AIPi-Et20

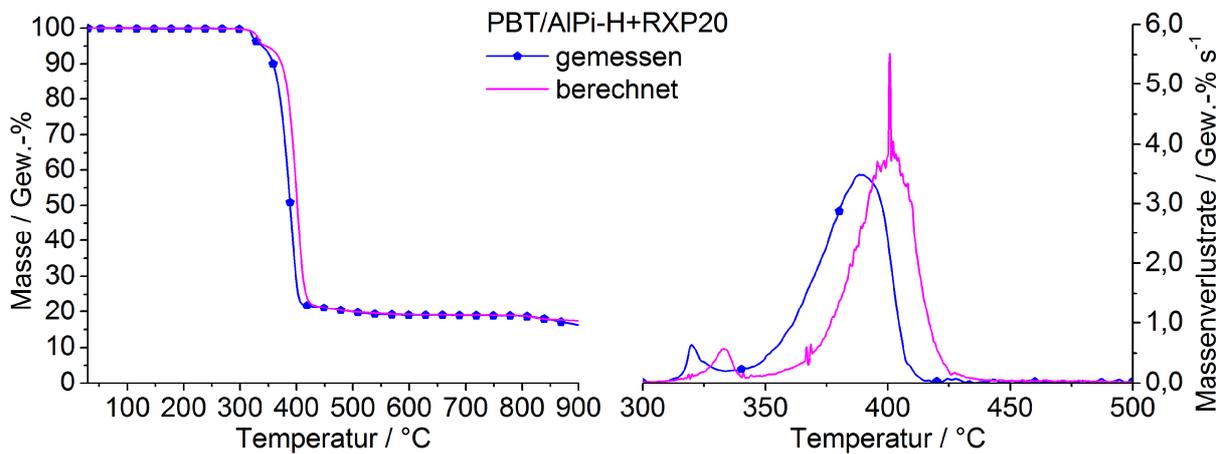


Abbildung 10.2 Gemessene und berechnete Thermogramme von PBT/AIPi-H+RXP20

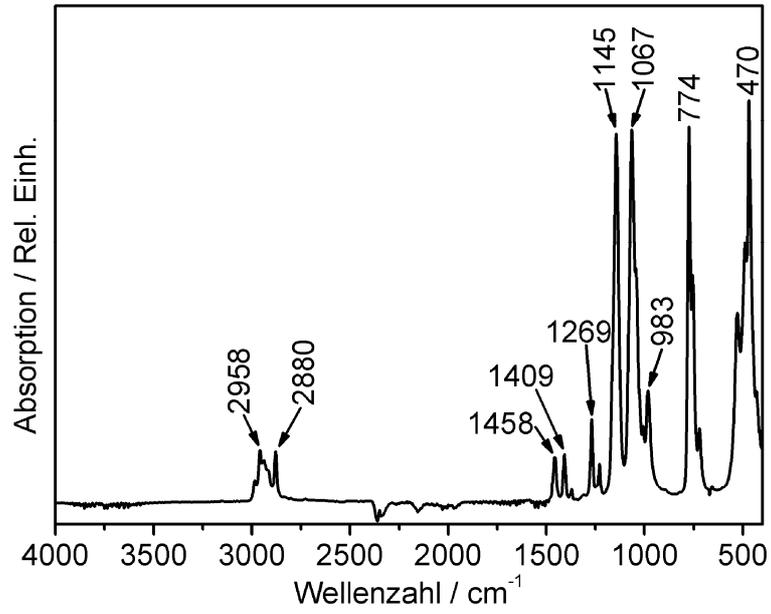


Abbildung 10.3 ATR-IR-Spektrum von AIPi-Et

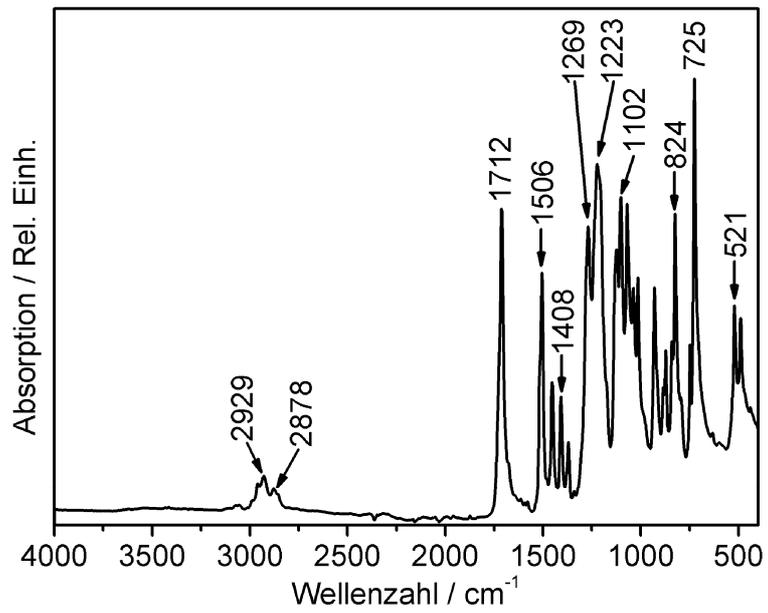


Abbildung 10.4 ATR-IR-Spektrum von PET-P-0

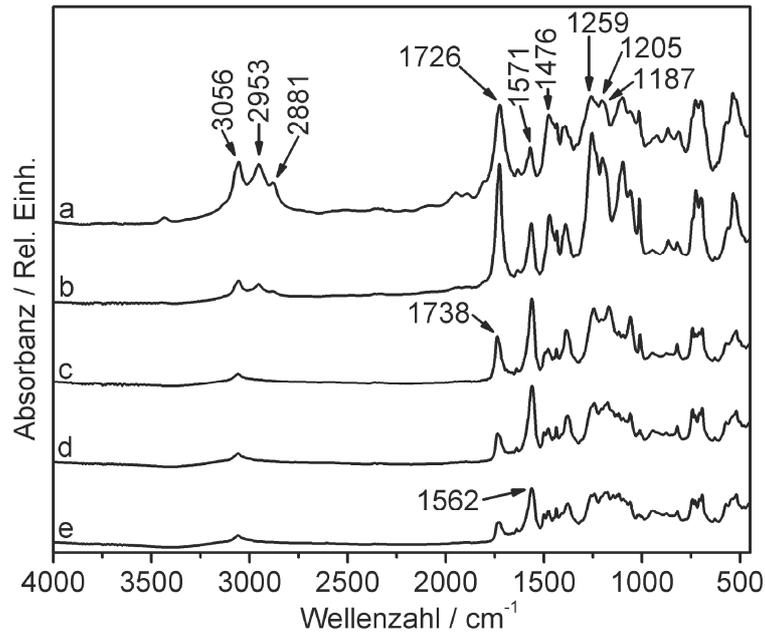


Abbildung 10.5 FTIR-Spektren der kondensierten Phase von PET-P-DPhPO (bei a: 35 min/379 °C, b: 40 min/428 °C, c: 45 min/478 °C, d: 50 min/528 °C, e: 55 min/577 °C)

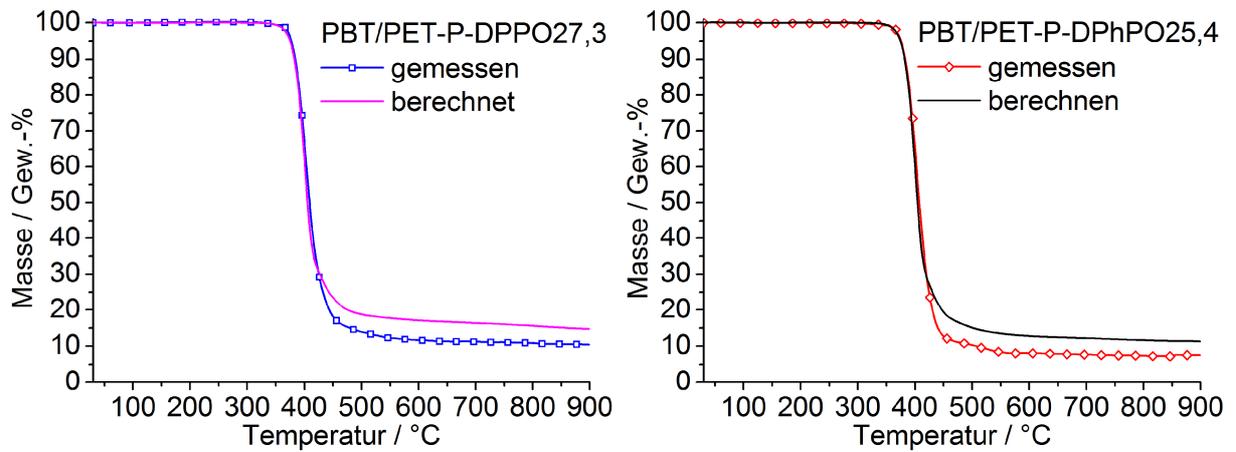


Abbildung 10.6 Gemessene und berechnete Thermogramme von PBT/PET-P-DPhPO27,3 und PBT/PET-P-DPhPO25,4

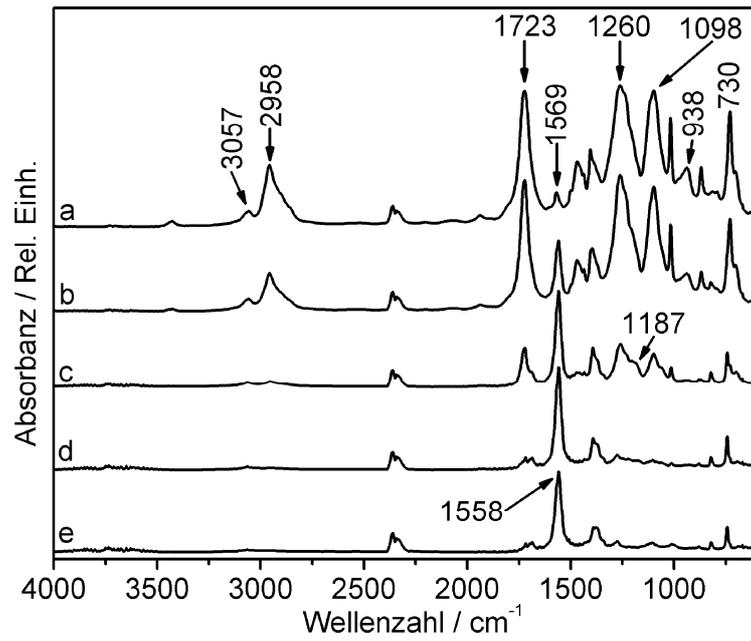


Abbildung 10.7 FTIR-Spektren der kondensierten Phase von PBT/PET-P-DPhPO_{25,4} (bei a: 35 min/379 °C, b: 40 min/428 °C, c: 42,8 min/456 °C, d: 45 min/478 °C, e: 50 min/528 °C)