

**Entwicklung, Charakterisierung und Prüfung von neuartigen
Polystyrol-Rezepturen mit reduziertem Brandverhalten**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

M.Sc. Michael Jan Luksin

eingereicht bei der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität Siegen

Siegen 2025

Betreuer und zweiter Gutachter

Prof. Dr. Ulrich Jonas

Universität Siegen

Erste Gutachterin

Prof. Dr. Sabine Fuchs

Hochschule Hamm Lippstadt

Tag der mündlichen Prüfung

28. Mai 2026

I. Kurzfassung

Polystyrol und Styrol-Copolymere gehören in die Gruppe der leicht entflammaren Standard-Kunststoffe. [1] Aktuell wird in Anwendungen im Bau- und Konstruktionssektor ein polybromiertes SBS-Copolymer als Flammschutzmittel für flammgeschützte Styrolpolymere eingesetzt. [2] Bromierte Verbindungen weisen eine hohe Persistenz in der Umwelt auf, wodurch sie nur langsam abgebaut werden und langfristig in Ökosystemen verbleiben können. Ein weiteres Risiko ergibt sich bei thermischer Beanspruchung dieser Verbindungen, da dabei gasförmiges Hydrogenbromid (HBr) freigesetzt wird. Dieses Gas ist hochreaktiv und wirkt stark korrosiv auf Metalle. Es kann beim Einatmen schwere Verätzungen der Atemwege verursachen. Aufgrund dieser stofflichen Eigenschaften besteht aktuell großes Interesse an der Entwicklung von alternativen Flammschutzsystemen mit verbesserten Risikoprofilen. Hierbei könnten unter anderem auch halogenfreie Flammschutzkombinationen potentiell attraktive Kandidaten sein.

Ziel dieser Arbeit war es deshalb, neuartige halogenfreie phosphor- und schwefelhaltige Flammschutzrezepturen (P-S-Flammschutzsysteme) für geschäumtes Polystyrol zu entwickeln, zu charakterisieren und zu testen. Weiterhin sollten die entwickelten Rezepturen in Hinblick auf ihre Flammschutzeffizienz vergleichend evaluiert werden. Hierbei kamen verschiedene Methoden zum Einsatz, beispielsweise ein selbst entwickelter, neuartiger Screeningtest für Polystyrolschaumstoffe, der normierte Brandtest DIN 4102 (B2) [3] für Anwendungen in Bau und Konstruktion, sowie der quantitative Limiting Oxygen Index (LOI). Die Überprüfung der Brandeigenschaften unterschiedlicher Phosphor-organischer Flammschutzmittel in Polystyrolschaumstoffen im Brandtest DIN 4102 (B2) ergab, dass die Variation der Anzahl der direkt an das Phosphoratom gebundenen Sauerstoffatome des Flammschutzmittels keinen messbaren Einfluss auf die Effizienz des Flammschutzmittels hat, wenn das Co-Flammschutzmittel ein Di- oder Oligosulfid ist. Vielmehr ist der prozentuale Anteil an Phosphor im Flammschutzmittel entscheidend für einen effizienten Brandschutz in Polystyrol.

Weiterführende Untersuchungen mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA), Gelpermeationschromatographie (GPC), Rasterelektronenmikroskopie in Kombination mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX) sowie thermogravimetrischer Analyse in Kombination mit massenspektrometrischer Analyse

(TGA-MS) ermöglichten Einblicke in den Wirkmechanismus des P-S-Flammschutzsystems in der Festphase und in der Gasphase. TGA Untersuchungen in Kombination mit GPC zeigten einen signifikanten Einfluss von Poly(*tert*-butylphenol)disulfid (FR-S1) auf die thermische Stabilität von Polystyrol. Die Anwesenheit des schwefelhaltigen Co-Flammschutzmittels FR-S1 führte in den TGA-Experimenten im Vergleich sowohl zum Referenz Polystyrol allein und auch in Kombination mit FR-P1 zu einem deutlich beschleunigten Abbau des Molekulargewichts von Polystyrol unter Temperatureintrag. Brandprüfungen gemäß DIN 4102 (B2) zeigten vermehrt brennendes Abtropfen bei Schäumen mit FR-S1, was ebenfalls auf eine Verminderung der Polymerviskosität durch Molekulargewichtsabbau hindeutet. REM-EDX-Untersuchungen zeigten eine Anreicherung von Phosphor und Sauerstoff an der Oberfläche der verbrannten Polystyrolschaumkörper. Eine Untersuchung der Gasphase zur Analyse von potenziell freigesetzten thermischen Abbauprodukten mittels TGA-MS-Analyse ergab den Nachweis von Schwefelindikatoren wie Hydrogensulfid und Dihydrogensulfid. Dies deutet auf eine zumindest partielle Gasphasenaktivität des Co-Flammschutzmittels FR-S1 hin.

Die kooperative Wirkung der phosphor- und schwefelhaltigen Flammschutzmittel wurde anschließend gezielt zur Synthese maßgeschneiderter Flammschutzmittel aus elementarem Schwefel und verschiedenen organischen Comonomeren genutzt. Zunächst synthetisierte, hoch schwefelhaltige Flammschutzmittel zeigten allein keine ausreichende flammhemmende Effizienz im Polystyrol, sodass im Folgenden Styrol-Copolymere synthetisiert wurden, die eine Kombination von Schwefel- und Phosphorfunktionalitäten kovalent im Polymer enthielten. Schaumkörper aus diesen Terpolymeren (CP3–CP7) wiesen in initialen Brandversuchen nach Brandprüfnorm DIN 4102 (B2) ein selbstverlöschendes Verhalten auf und bestanden die Prüfung. Dieses positive Merkmal wurde jedoch durch unerwünschtes brennendes Abtropfen beeinträchtigt.

II. Abstract

Polystyrene and styrene copolymers belong to the group of easily flammable standard plastics. [1] Currently, a polybrominated SBS copolymer is used as a flame retardant for flame-retardant styrene polymers in applications within the construction and building sector. [2] Brominated compounds exhibit high persistence in the environment, which means they degrade slowly and can remain in ecosystems for long periods. Another risk arises under thermal stress, as these compounds release gaseous hydrogen bromide (HBr), which is highly reactive and strongly corrosive to metals. Inhalation of HBr can cause severe burns to the respiratory tract. Due to these material properties, there is currently significant interest in developing alternative flame-retardant systems with improved risk profiles. In this context, halogen-free flame retardant combinations could potentially be attractive candidates.

The aim of this study was therefore to develop, characterize, and test novel halogen-free phosphorus- and sulfur-containing flame-retardant formulations (P-S flame retardant systems) for foamed polystyrene. Additionally, the developed formulations were to be comparatively evaluated with regard to their flame-retardant efficiency. Various methods were used in this process, including a newly developed screening test for polystyrene foams, the standardized fire test DIN 4102 (B2) [3] for applications in construction and building, as well as the quantitative Limiting Oxygen Index (LOI). Testing the fire behavior of various phosphorus-organic flame retardants in polystyrene foams according to DIN 4102 (B2) revealed that the variation in the number of oxygen atoms directly bonded to the phosphorus atom in the flame retardant had no measurable impact on its efficiency—provided the co-flame retardant was a di- or oligosulfide. Rather, the decisive factor for effective fire protection in polystyrene was the phosphorus content (as a percentage) in the flame retardant.

Further investigations using thermogravimetric analysis (TGA), gel permeation chromatography (GPC), scanning electron microscopy combined with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX), and thermogravimetric analysis combined with mass spectrometry (TGA-MS) provided insights into the mechanism of action of the P-S flame retardant system in both the solid and gas phases. TGA investigations combined with GPC showed a significant influence of poly(*tert*-butylphenol) disulfide (FR-S1) on the thermal stability of polystyrene. In TGA experiments, the presence of the sulfur-containing co-flame retardant FR-S1 led to a significantly accelerated

degradation of the polystyrene molecular weight under heat input compared to both reference polystyrene alone and polystyrene in combination with FR P1. Fire tests according to DIN 4102 (B2) showed increased burning drips in foams containing FR-S1, which also indicates a reduction in polymer viscosity due to molecular weight degradation. SEM-EDX investigations revealed an accumulation of phosphorus and oxygen on the surface of the burned polystyrene foam bodies. Gas phase analysis using TGA-MS detected sulfur indicators such as hydrogen sulfide and dihydrogen sulfide as potential thermal degradation products. This suggests at least partial gas-phase activity of the co-flame retardant FR-S1.

The cooperative effect of the phosphorus- and sulfur-containing flame retardants was then specifically used to synthesize tailor-made flame retardants from elemental sulfur and various organic comonomers. Initially synthesized highly sulfur-rich flame retardants did not show sufficient flame-retardant efficiency in polystyrene on their own. As a result, styrene copolymers were subsequently synthesized that covalently incorporated both sulfur and phosphorus functionalities into the polymer. Foam bodies made from these terpolymers (CP3–CP7) exhibited self-extinguishing behavior in initial fire tests according to DIN 4102 (B2) and passed the test. However, this positive characteristic was compromised by undesirable burning drips.

III. Veröffentlichungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind die folgenden wissenschaftlichen Beiträge entstanden.

Publikationen und Patentanmeldungen

- P. Frank, M. Luksin, S. Fuchs, U. Jonas, Flame-Retarded Copolymers and Molding Compounds, WO2021121485 A1, **2021**.
- P. Frank, M. Luksin, S. Fuchs, U. Jonas, M. Andruschko, Flame-Retarded Copolymers and Molding Compounds, WO2022128001 A1, **2022**.
- M. P. Andruschko, M. Luksin, P. Frank, T. Paululat, U. Jonas, S. Fuchs, A set of intrinsically flame retardant, halogen-free styrenic copolymers: Synthesis, characterization, processing, and properties, Polym. Degrad. Stabil., 232 (**2025**), 111141, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2024.111141>.

Vorträge

- M. Luksin, M. Schreckenberger, N. Brovko, S. Frücht, T. Ogbazghi, U. Jonas, S. Fuchs, Investigation of halogen-free flame retardant mechanisms in polystyrene foams, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Arbeitsgruppe S. Bourbigot & G. Fontaine, Jan. **2021**, Lille, Frankreich.
- M. Luksin, M. Schreckenberger, N. Brovko, C.-C. Höhne, T. Ogbazghi, H.-O. Fabritius, U. Jonas, S. Fuchs, Investigations on the flame retardant efficiency of organo-phosphorous compounds in polystyrene foams for building and construction applications, Ressourcen-Wissen Doktorand*innen-Kolloquium, HS Bonn-Rhein-Sieg, Aug. **2021**, Bonn (online), Deutschland.
- M. Luksin, M. Schreckenberger, N. Brovko, C.-C. Höhne, T. Ogbazghi, H.-O. Fabritius, U. Jonas, S. Fuchs, Halogene Flammenschutzmittel für Polystyrolschaumstoffe: Untersuchungen zur flammenhemmenden Wirkung von phosphororganischen Verbindungen in Polystyrolschaumstoffen für Anwendungen im Baubereich, Forschungsforum der Hochschule Hamm-Lippstadt, Feb. **2022**, Lippstadt (online), Deutschland.

Posterbeiträge

- Michael Luksin, Theresa Gethmann, Sabine Fuchs, Thermal degradation behaviour of novel sulphurous-co-polymers with potential use as flame-retardant synergist, 32nd Polymer Degradation Discussion Group (PDDG) Conference **2017**, Taormina, Italien.
- Michael Luksin, Sebastian Frücht, Ulrich Jonas, Sabine Fuchs, Novel approaches for halogen-free flame-retardant Polystyrene foams: The interplay of organic phosphates and phosphonates with disulfides, 17th European Meeting on Fire Retardant Polymers **2019**, Turku, Finnland.
- Michael Luksin, Petra Frank, Ulrich Jonas, Sabine Fuchs, Novel flame-retardant concepts for styrenic polymers, 60th Makromolekulares Kolloquium **2020**, Freiburg, Deutschland.

IV. Danksagung

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2017 bis Januar 2022 unter der Anleitung von Prof. Sabine Fuchs an der Hochschule Hamm-Lippstadt kooperativ unter der Anleitung von Prof. Ulrich Jonas an der Universität Siegen durchgeführt und wurde durch das Zentrum für Forschungsförderung der Hochschule Hamm-Lippstadt und BASF SE finanziert.

Ich bedanke mich bei Prof. Ulrich Jonas, für die Übernahme der Betreuung dieses interdisziplinären Themas an der Universität Siegen sowie die eingebrachte Zeit in sowohl vielen fachlichen Diskussionen als auch in gemeinsame Aktivitäten außerhalb der Arbeitszeiten.

Insbesondere bedanke ich mich bei Prof. Sabine Fuchs, für die Gelegenheit dieses spannende und interdisziplinäre Thema zu bearbeiten, für die hervorragende fachliche Unterstützung, den vielen Möglichkeiten die Sie mir eröffnet hat. Die zahlreichen Gespräche auf intellektueller und persönlicher Ebene werden mir immer als bereichernder und konstruktiver Austausch in Erinnerung bleiben. Ich habe unsere Dialoge stets als Ermutigung und Motivation empfunden.

Weiter bedanke ich mich bei dem Zentrum für Forschungsförderung an der Hochschule Hamm-Lippstadt insbesondere bei Anja Richter für die Finanzierung dieser Promotion. Ebenso bedanke ich mich bei Prof. Diana Chirchta als für das in mich und meines Promotionsvorhabens entgegengebrachte Vertrauen als Personalvorgesetzte.

Auf Seiten der BASF SE gilt mein Dank Dr. Fatemeh Ahmadnian, Dr. Frank Braun, Dr. Isa Fonseca und Dr. Aggeliki Quell für die gute Zusammenarbeit und für die wissenschaftliche und die partielle finanzielle Unterstützung meiner Promotion.

Mein besonderer Dank gilt weiterhin Petra Frank, für tatkräftige Unterstützung beim Durchführen der Synthesen von Styrol-Copolymeren.

Zudem bedanke ich mich bei Thomas Mayer-Gall für die Bereitstellung von MCC-Analysen und die Bereitstellung der Cyclotriphosphazen-Syntheseprodukte.

Ich bedanke mich außerdem bei Tekie Ogbazghi, für das Anfertigen der REM-EDX Aufnahmen. Bei Carl Christoph Höhne bedanke ich mich für die TGA-MS -Analysen. Bei Prof. Jörg Meyer für die Möglichkeit der Nutzung seiner Laborflächen. Zudem

danke ich Prof Helge Otto Fabritius für die Bearbeitung und Bereitstellung von Abbildungen sowie weiterer Hilfestellungen.

Ebenso danke ich allen meinen Praktikanten und Bacheloranten, die ich während meiner Promotion betreuen durfte. Ohne eure Hilfe wäre ich nicht so schnell vorangekommen. Ein ganz großer Dank an Magnus Schreckenberg, Nikita Brovko, Theresa Gethmann, Sebastian Frücht, Jasper Poppe und Johanna Beckmann.

Mein Dank gilt auch allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die freundschaftliche Atmosphäre und die anregende Zeit beim gemeinsamen Mittagessen. Ich konnte immer auf euren Beistand zählen, nicht nur in einem Motivationstief, sondern auch auf zahlreichen Konferenzen. Besonders wertvoll waren für mich die ehrlichen und offenen Gespräche. Mein großer Dank gebührt vor allem Nadine Hemker und Florian Bärmann, mit denen gute Zusammenarbeit und überragender Zusammenhalt zu einer langjährigen angenehmen Arbeitsatmosphäre führte.

Natürlich danke ich auch allen nicht namentlich genannten Kollegen an der Hochschule Hamm-Lippstadt und an der Universität Siegen für ihre Unterstützung.

Ganz besonders bedanke ich mich bei meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglicht und mich jederzeit unterstützt haben. Zudem danke ich Ihnen, dass sie mir zu jeder Zeit zur Seite standen.

Auch den weiteren Familienangehörigen danke ich für ihre Unterstützung und Hilfe während des Studiums und der Promotion. Alex, Eva, Marco, Tom, Erik, Lotta, Clara, Jürgen, Marion, Saskia und Jonas.

Meiner Frau Vivien danke ich von ganzem Herzen. Während der Entstehung dieser Arbeit warst du meine größte Stütze in Zeiten des Zweifels, Grübelns und Durchhaltens. Du hast mir den Raum gegeben, zu schreiben und zu denken. Danke, dass du stets an meiner Seite warst mit offenen Armen, klarem Verstand und einem warmen Herzen.

Meinen beiden Kindern, Malina und Jannik, danke ich von Herzen. Auch wenn ihr noch zu klein seid, um zu verstehen, woran Papa so lange gearbeitet hat. Euer Lachen, eure Umarmungen und euer unermüdlicher Lebensmut haben mir in schwierigen Momenten mehr Kraft gegeben, als ihr ahnt. Diese Arbeit ist auch ein Stück für euch.

Ich widme diese Dissertation meinem Vater,
Jan Luksin, der 2021 plötzlich verstorben ist und
somit sowohl den Abschluss meines Studiums
als auch viele Momente in meinem Leben
nicht mehr miterleben wird.

Ich möchte ihm für all die Jahre danken,
in denen er mich immer begleitet,
und mich in jeder Hinsicht aufopferungsvoll unterstützt hat.

Du hast immer an mich geglaubt und
dafür gilt dir mein ganz besonderer Dank,
dein Michael.

Kocham cię tatusiu.

V. Inhaltsverzeichnis

I.	Kurzfassung	vi
II.	Abstract	viii
III.	Veröffentlichungen	x
IV.	Danksagung	xii
V.	Inhaltsverzeichnis	xvi
VII.	Verwendete kommerzielle bzw. patentierte Additive	xx
VIII.	Verwendete synthetisierte hochschwefelhaltige Additive	xxii
IX.	Verwendete synthetisierte Styrol-Copolymere	xxiii
1.	Einleitung	1
1.1	Polystyrol	2
1.1.1	XPS	5
1.1.2	EPS	6
1.1.3	Styrol-Copolymerisate und Styrolpolymerblends	8
1.2	Brandentwicklung	9
1.3	Flammschutzsysteme und ihre Wirkungsweisen in Kunststoffen	11
1.4	Anforderungen an Flammschutzmittel für die Anwendung in Kunststoffen	16
1.5	Brandprüfungsmethoden	18
1.5.1	Kleinbrennertest / Brandprüfung nach DIN 4102-1 (B2)	19
1.5.2	Brandprüfungen nach DIN EN 13823	21
1.5.3	Brandprüfnahe analytische Methoden	23
1.5.3.1	Limiting Oxygen Index (LOI – DIN EN ISO 4589 [47])	23
1.5.3.2	Mikroskalige Verbrennungskalorimetrie (MCC)	25
1.6	Flammschutzsysteme für Polystyrol	26
1.7	Hochschwefelhaltige Polymere	30
1.8	Phosphorhaltige Styrol-Copolymerisate	32
2.	Zielsetzung	35
3.	Ergebnisse und Diskussion	37
3.1.	Entwicklung einer laborskaligen Herstellungsprozedur für Polystyrolschaumkörper	39
3.2.	Entwicklung und Etablierung von Brandprüfmethoden im Labormaßstab	45
3.2.1.	Screening-Test	45
3.2.2.	Brandprüfungen nach DIN 4102-1 (B2)	47

3.2.3. Entwicklung einer kleinskaligen Brandprüfung zur Einschätzung des Brandverhaltens nach DIN EN 13823	49
3.3. Untersuchung und Optimierung des halogenhaltigen Benchmark-Flammschutzsystems	67
3.3.1. Einschätzung der Effektivität der Flammhemmung des Benchmark-Flammschutzsystems	67
3.3.2. Untersuchung des Flammschutzmechanismus	69
3.3.3. Rezepturoptimierung zur Verbesserung der Wirksamkeit des halogenhaltigen Flammschutzsystems	74
3.4. Untersuchung des halogenfreien phosphor- und schwefelhaltigen Flammschutzsystems in Polystyrolschaumkörpern	86
3.4.1. Untersuchung der Effizienz der halogenfreien phosphor- und schwefelbasierten Flammschutzsysteme	87
3.4.2. Untersuchung des Flammschutzmechanismus des P-S-Flammschutzsystems in der kondensierten Phase	101
3.4.3. Untersuchung des Flammschutzmechanismus des P-S-Flammschutzsystems in der Gasphase	114
3.4.4. Schlussfolgerungen aus der Untersuchung des Flammschutzmechanismus	126
3.5. Synthese und Charakterisierung von halogenfreien Flammschutzmitteln	129
3.5.1. Synthese von schwefelhaltigen Bipolymeren	130
3.5.2. Synthese von schwefelhaltigen Terpolymeren	143
3.6. Synthese und Charakterisierung von intrinsisch flammhemmenden, thermoplastischen Styrol-Copolymeren	148
4. Zusammenfassung und Ausblick	157
5. Experimenteller Teil	165
5.1. Chemikalien und Materialien	165
5.2. Synthesen	168
5.2.1. Phosphororganische Flammschutzmittel	168
5.2.2. Schwefel-Copolymere	169
5.2.3. Syntheseprozedur P-S-Terpolymere FR-PS1–FR-PS5	171
5.2.4. Darstellung von Styrol-Copolymeren	171
5.3. Prüfkörperherstellung und Probenvorbereitung	172
5.4. Analysemethoden	175
X. Literaturverzeichnis	183
Phosphororganische Acrylatmonomere zur Terpolymerisation	200
Styrol-Copolymere	203

VI. Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer
ASTM	<i>engl.</i> American Society for Testing and Materials
Đ	Dispersität
DCM	Dichlormethan
DIB	1,3-Diisopropenylbenzol
DIN	Deutsche Industrie Norm
DOPO	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid
DSC	<i>engl.</i> Differential Scanning Calorimetry
DVB	Divinylbenzol
EA	Elementaranalyse
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EN	Europäische Norm
EPS	Expandierbares Polystyrol
FIGRA	Wärmefreisetzungsrate (<i>engl.</i> Fire Growth Rate)
FSM / FR	Flammschutzmittel (<i>engl.</i> Flame-retardant)
FTIR	Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatographie
GPC / SEC	Gelpermeationschromatographie (<i>engl.</i> Size Exclusion Chromatographie)
GPPS	Standard-Polystyrol (<i>engl.</i> General Purpose Polystyrene)
HBCCD	Hexabromcyclododecan
HIPS	Schlagzähes Polystyrol (<i>engl.</i> High Impact Polystyrene)
HRC	<i>engl.</i> Heat Release Capacity
IR	Infrarotspektrometrie
ISO	Internationale Organisation für Normung (<i>engl.</i> International Organization for Standardization)
Kat.	Katalysator
KFZ	Kraftfahrzeug
LFS	seitliche Flammenausbreitung (<i>engl.</i> Lateral Flame Spread)
Lim	Limonen
LOI	<i>engl.</i> Limiting Oxygen Index
MCC / PCFC	Microskalige Verbrennungskalorimetrie (<i>engl.</i> Microscale Combustion Calorimetry / Pyrolysis Combustion Flow Calorimetry)
MS	Massenspektroskopie
Mw	gewichtgemittelttes Molekulargewicht
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (<i>engl.</i> Nuclear Magnetic Resonance)
PA	Polyamid
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
phr	Teile pro 100 Teile Polymer (<i>engl.</i> Parts per Hundred Rubber)
PHRR	<i>engl.</i> Peak of Heat Release
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PU	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid

REACH	Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung von Chemikalien (<i>engl.</i> Registration, Evaluation, Autorisation and Restriction of Chemicals)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SAN	Styrol-Acrylnitril-Copolymer
SBI	<i>engl.</i> Single Burning Item
SBS	Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymer
SMOGRA	Rauchgasdichte (<i>engl.</i> Smoke Growth Rate)
Sty	Styrol
SY	Synergist
Td _{5%}	Temperatur bei 5% Masseverlust
T _g	Glasübergangstemperatur
TGA	Themogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
THR	<i>engl.</i> Total Heat Release
T _{ini}	Anfangstemperatur (<i>engl.</i> Initial Temperature)
T _{PHRR}	<i>engl.</i> Temperature at Peak Heat Release Rate
TPP	Triphenylphosphat
TPPO	Triphenylphosphinoxid
XEPS	Extrudiertes expandierbares Polystyrol
XPS	Extrudierter Polystyrolschaum
ω	Massenanteil
zvg	Zur Verfügung gestellt

VII. Verwendete kommerzielle bzw. patentierte Additive

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die chemischen Bezeichnungen der Moleküle entsprechend den in der Fachliteratur etablierten Nomenklaturen verwendet, um eine einheitliche und international nachvollziehbare Darstellung sicherzustellen. Diese Vorgehensweise gewährleistet zudem die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit bestehenden wissenschaftlichen Studien.

Tabelle 1: Zusammenfassung von halogenhaltigen Additiven und zugehöriger Synergisten.

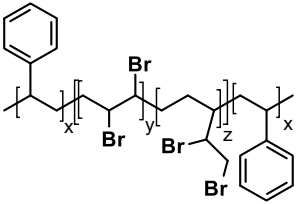
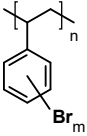
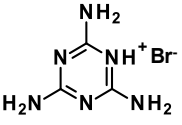
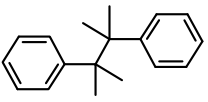
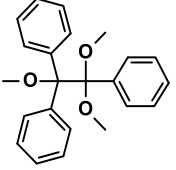
Struktur	Name	Referenz Nr.
Halogenhaltige Additive		
	Polybromiertes Styrol-Butadien-Styrol Blockcopolymer	FR-X1
	Polybromiertes Polystyrol	FR-X2
	Melaminhydrobromid	FR-X3
Synergisten für das halogenhaltige Flammschutzsystem		
	2,3-Dimethyl-2,3- diphenylbutan	SY-1
	1,1,2-Trimethoxy(-2,2- diphenylethyl)benzol	SY-2

Tabelle 2: Zusammenfassung von kommerziellen phosphorhaltigen Additiven.

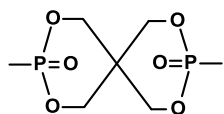
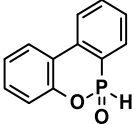
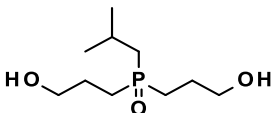
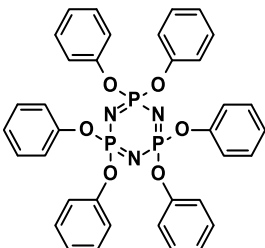
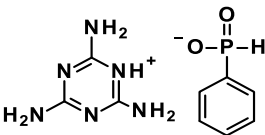
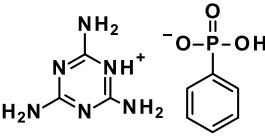
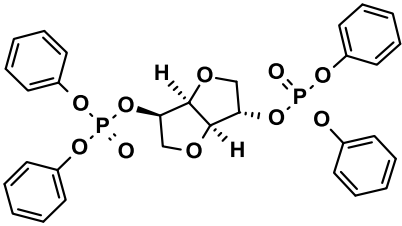
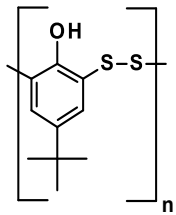
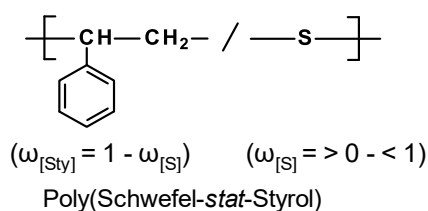
Struktur	Name	Referenz Nr.
	3,9-Dimethyl-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecan 3,9-dioxid	FR-P1
	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid	FR-P2
	3-[3-Hydroxypropyl (2-methylpropyl) phosphoryl]propan-1-ol	FR-P3
	2,2,4,4,6,6-Hexaphenoxy-1,3,5-triaza-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -triphosphacyclohexa-1,3,5-trien	FR-P4
	Melaminphenyl-phosphinat	FR-P5
	Melaminphenyl-phosphonat	FR-P6
	D-Glucitol-1,4:3,6-dianhydro-2,5-bis(diphenyl phosphat)	FR-P7
	Roter Phosphor	FR-P8

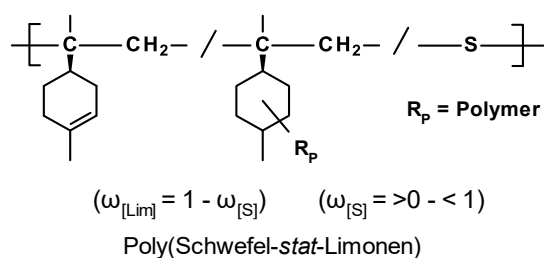
Tabelle 3: Zusammenfassung des kommerziellen schwefelhaltigen Additivs.

Struktur	Name	Referenz Nr.
	Poly(<i>tert</i> -butylphenol) disulfid	FR-S1

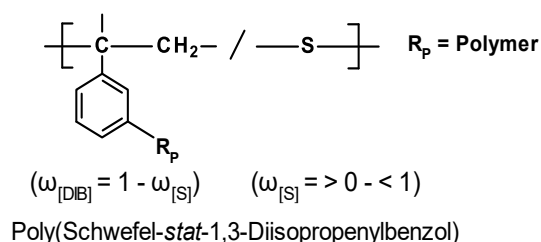
VIII. Verwendete synthetisierte hochschwefelhaltige Additive



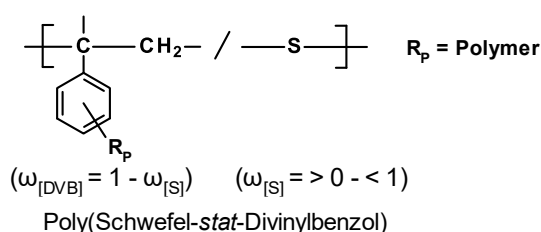
Referenz Nr.	$\omega_{[Sty]}$	$\omega_{[S]}$
FR-S2	0,09	0,91
FR-S3	0,17	0,83
FR-S4	0,33	0,67
FR-S5	0,50	0,50
FR-S6	0,67	0,33
FR-S7	0,83	0,17



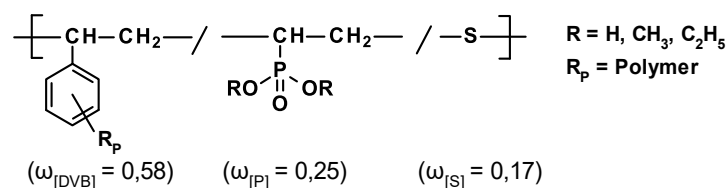
Referenz Nr.	$\omega_{[Sty]}$	$\omega_{[S]}$
FR-S8	0,09	0,91
FR-S9	0,17	0,83
FR-S10	0,33	0,67
FR-S11	0,50	0,50
FR-S12	0,67	0,33
FR-S13	0,83	0,17



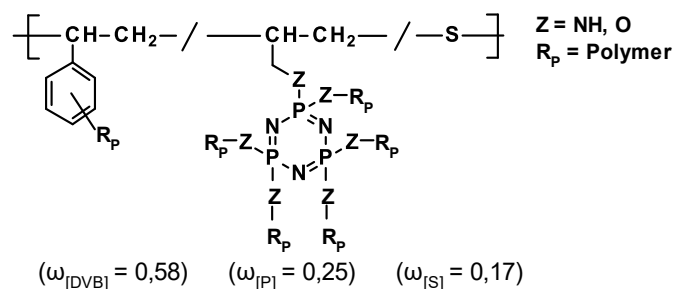
Referenz Nr.	$\omega_{[Sty]}$	$\omega_{[S]}$
FR-S14	0,09	0,91
FR-S15	0,17	0,83
FR-S16	0,33	0,67
FR-S17	0,50	0,50
FR-S18	0,67	0,33
FR-S19	0,83	0,17



Referenz Nr.	$\omega_{[Sty]}$	$\omega_{[S]}$
FR-S20	0,09	0,91
FR-S21	0,17	0,83
FR-S22	0,33	0,67
FR-S23	0,50	0,50
FR-S24	0,67	0,33
FR-S25	0,83	0,17
FR-S26	0,33	0,67
FR-S27	0,50	0,50
FR-S28	0,83	0,17
FR-S29	0,91	0,09
FR-S30	0,33	0,67
FR-S31	0,50	0,50
FR-S32	0,83	0,17
FR-S33	0,91	0,09

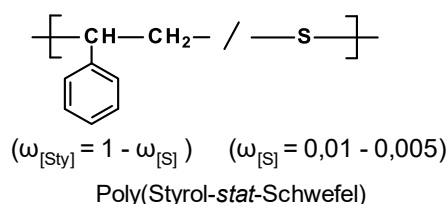


Referenz Nr.	Bezeichnung	R
FR-PS1	Poly(Schwefel- <i>stat</i> -Divinylbenzol- <i>stat</i> -Vinylposphonsäure)	H
FR-PS2	Poly(Schwefel- <i>stat</i> -Divinylbenzol- <i>stat</i> -Dimethylvinylposphonat)	CH ₃
FR-PS3	Poly(Schwefel- <i>stat</i> -Divinylbenzol- <i>stat</i> -Diethylvinylposphonat)	C ₂ H ₅

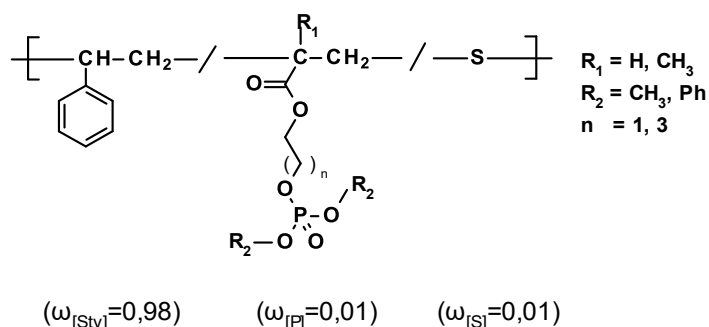


Referenz Nr.	Bezeichnung	Z
FR-PS4	Poly(Schwefel- <i>stat</i> -Divinylbenzol- <i>stat</i> -Hexakisallylaminocyclotriphosphazen)	NH
FR-PS5	Poly(Schwefel- <i>stat</i> -Divinylbenzol- <i>stat</i> -Hexakisallyloxycyclotriphosphazen)	O

IX. Verwendete synthetisierte Styrol-Copolymere



Referenz Nr.	$\omega_{[\text{Sty}]}$	$\omega_{[\text{S}]}$
CP1	0,99	0,01
CP2	0,995	0,005



Referenz Nr.	Bezeichnung	R ₁	R ₂	n
CP3	Poly(Styrol- <i>stat</i> -Diethyl-2-methacryloyloxy-ethylphosphat- <i>stat</i> -Schwefel)	CH ₃	CH ₃	1
CP4	Poly(Styrol- <i>stat</i> -Diphenyl-2-methacryloyloxy-ethylphosphat- <i>stat</i> -Schwefel)	CH ₃	Ph	1
CP5	Poly(Styrol- <i>stat</i> -Diphenyl-2-acryloyloxy-ethylphosphat- <i>stat</i> -Schwefel)	H	Ph	1
CP6	Poly(Styrol- <i>stat</i> -Diethyl-4-methacryloyloxy-butylphosphat- <i>stat</i> -Schwefel)	CH ₃	Ph	3
CP7	Poly(Styrol- <i>stat</i> -Diethyl-4-acryloyloxy-butylphosphat- <i>stat</i> -Schwefel)	H	Ph	3

1. Einleitung

Kunststoffe nehmen in der gegenwärtigen Gesellschaft einen festen Platz ein und sind aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken. Dies spiegelt sich u. a. in den steigenden jährlichen Produktionsmengen (s. Abbildung 1) wider. In den letzten knapp 70 Jahren ist die weltweit produzierte Kunststoffmenge auf über 410 Millionen Tonnen stark angestiegen. In Europa jedoch stagniert in den letzten 10 Jahren die jährliche Produktionsmenge an Kunststoffen und ist sogar teils rückläufig. Somit trug der europäische Markt 2023 nur noch ca. 13 % der weltweiten Menge bei. [4]

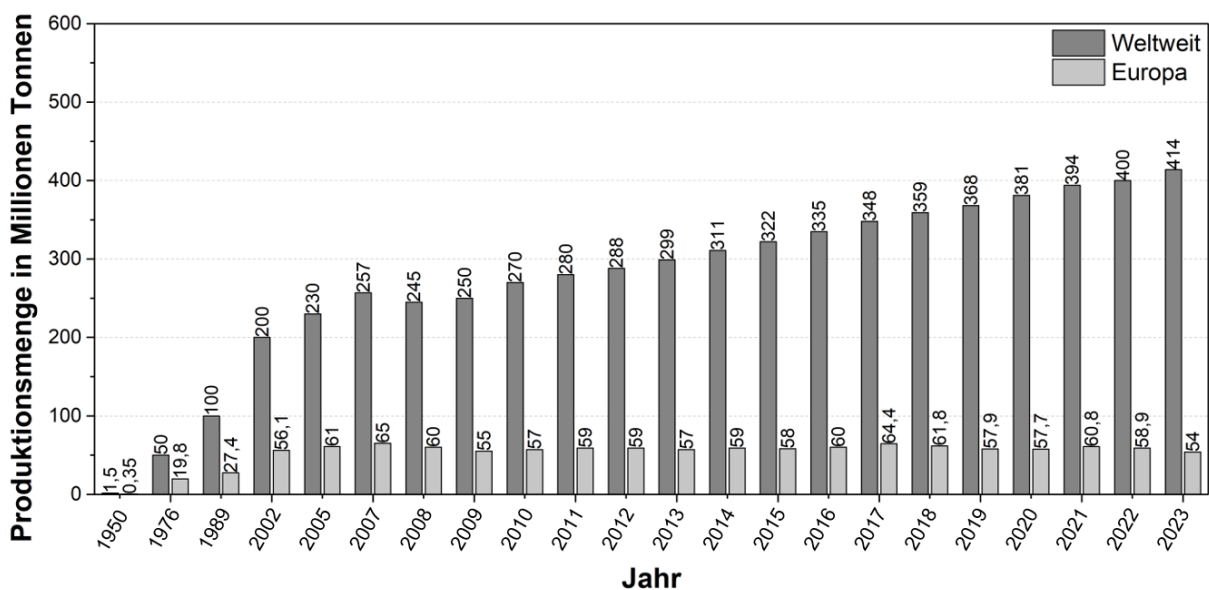


Abbildung 1: Weltweite und europäische Kunststoffproduktion in den Jahren 1950 bis 2023.
Daten aus [5]

Kunststoffe werden in Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste unterschieden und weisen unterschiedlichste Eigenschaften auf. Allgemein können Kunststoffe über eine hohe Festigkeit und Zähigkeit bei gleichzeitig niedriger Dichte verfügen. Viele Kunststoffe sind außerdem beständig gegen Säuren, Basen und Salzlösungen und bieten sich somit als Alternativen zu Glas, Keramik oder Metall an. Kunststoffe weisen in den drei Klassen spezifische Eigenschaften auf, die durch die Kombination verschiedener Polymere (Polymerblends) oder durch die Zugabe von Additiven (Compounds) gezielt modifiziert werden können. [6] Zudem können Polymerblends und Compounds mit z. B. Glasfasern, Carbonfasern, Aramidfasern oder Naturfasern zu sogenannten Verbundwerkstoffen (Composites) verstärkt werden. [7] Aus dieser Vielzahl von Variationsmöglichkeiten können maßgeschneiderte Produkte für Anwendungen im Fahrzeugbau, in der Elektronik und Elektrotechnik, in der

Medizintechnik, in Sport und Freizeit, in der Verpackung, im Haushalt, im Maschinenbau und im Bauwesen hergestellt werden. [8]

1.1 Polystyrol

Im Jahr 1839 beobachtete der deutsche Apotheker Edmond Simon das sukzessive Verfestigen eines etherischen Öls, das er mittels Wasserdampfdestillation aus Storax-Harz gewonnen hatte, zu einer durchsichtigen Masse. Dieser Masse gab Simon den Namen Styroloxid, da er eine Oxidation annahm. [9] Fast 100 Jahre später nahm das Werk Ludwigshafen der IG-Farbenindustrie 1931 die Produktion von Polystyrol auf der Basis wissenschaftlicher Untersuchungen durch den deutschen Chemiker Hermann Staudinger auf. [10] Mittlerweile zählt Polystyrol (PS) neben Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC) und Polyamid (PA) zu den weitest verbreiteten Massenkunststoffen der Welt (s. Abbildung 2). [11,12]

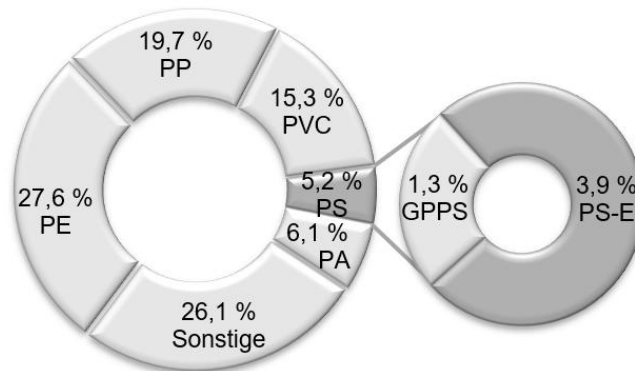


Abbildung 2: Prozentuale Verteilung der Kunststoffproduktionsmengen 2016 in Deutschland.
Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol (PS), Polyamid (PA),
Standard-Polystyrol (GPPS), expandiertes Polystyrol (PS-E)

Polystyrol ist ein glasklarer, amorpher oder teilkristalliner Thermoplast, wobei Unterschiede in der Taktizität den Charakter bedingen. Das Standard-Polystyrol (GPPS: General Purpose Polystyrene) besteht aus weitgehend unverzweigten Makromolekülketten. Da der Phenylring als Seitengruppe im Verhältnis zum Polymerrückgrat fast dreimal so groß ist, richten sich die Seitengruppen aufgrund sterischer Hinderung unter Ausbildung von Helixstrukturen ataktisch aus. Die Polymerkette besitzt in ihrer ataktischen und somit amorphen Form eine niedrige Dichte. Hieraus resultieren eine geringe Feuchtigkeitsaufnahme und eine leichte Verarbeitbarkeit. Zudem weist das Material eine mittlere Festigkeit, eine hohe Steifigkeit, eine mittlere Härte und eine geringe Schlagzähigkeit auf. [12]

Das Monomer Styrol ist sehr reaktionsfreudig und polymerisiert bereits bei Raumtemperatur unter dem Einfluss von Licht und Luftsauerstoff. Styrol kann als

Elektronendonator oder Elektronenakzeptor fungieren, wodurch es mittels radikalischer, kationischer und anionischer Mechanismen oder mittels *Ziegler-Natta-Katalysatoren* polymerisiert werden kann. [13] Die Kettenreaktion muss nicht unbedingt durch die Zugabe von radikalbildenden, leicht zersetzbaren Initiatoren in Gang gesetzt werden, da Styrol thermisch induziert selbst polymerisationsauslösende Radikale bilden kann. [14] Aufgrund der Vielzahl von Polymerisationsmechanismen, mit denen Polystyrol hergestellt werden kann, stehen der Industrie unterschiedliche Polymerisationsverfahren wie Substanz-, Lösungs-, Emulsions- und Suspensionspolymerisation zur Herstellung von Polystyrol zur Auswahl.

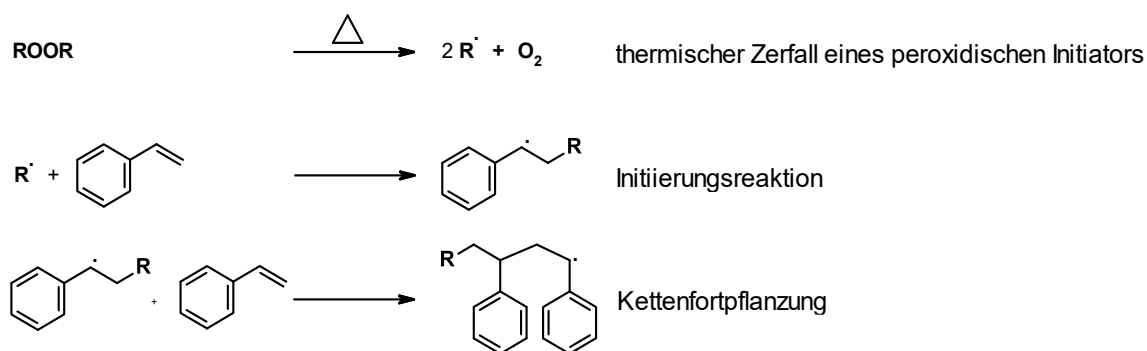


Abbildung 3: Freie radikalische Polymerisation von Styrol.
Modifiziert nach [12]

Die Herstellung der ataktischen Styrol-Homopolymerisate erfolgt meist durch freie radikalische Polymerisation (s. Abbildung 3). Als Verfahren werden in der Industrie überwiegend die Substanzpolymerisation (auch Massepolymerisation genannt) und die Suspensionspolymerisation (auch Perlpolymerisation genannt) angewendet. [12] Bei der Massepolymerisation wird Styrol entweder rein thermisch durch erhöhte Temperatur oder durch Zugabe von Radikalinitiatoren zur Reaktion gebracht. Industriell haben sich zwei Verfahren bewährt: zum einen das kontinuierliche Verfahren im Turmreaktor und zum anderen das diskontinuierliche Verfahren im Rührkesselreaktor. Diese beiden industriellen Verfahren der Massepolymerisation führen zu sehr reinen Polymerisaten. Beim Turmverfahren wird Styrol zunächst bei 80 °C zu etwa 30 % präpolymerisiert, bevor die zähfließende Masse im weiteren Verlauf im Turmreaktor bei von oben nach unten steigenden Temperaturen zwischen 110 °C und 180 °C polymerisiert wird. Das polymerisierte Polystyrol wird im Anschluss daran bei etwa 220 °C als zähe Schmelze mit einer starken Förderschnecke am unteren Ende des Reaktors als Strang oder Band ausgetragen und im weiteren Verlauf abgekühlt und granuliert. Der verbliebene Restmonomergehalt wird am Schluss dieses

Verfahrens meist im Vakuum weitestgehend entfernt. Bei der Massepolymerisation im Rührkesselreaktor wird mit höheren Polymerisationstemperaturen gearbeitet. Der höhere Restmonomergehalt muss in speziellen Entgasungsvorrichtungen aus dem Polymer entfernt werden. Dieses Verfahren ermöglicht die Herstellung von Polystyrol mit einer engeren Verteilung der relativen Molekularmassen im Vergleich zur kontinuierlichen Fahrweise. [12]

Bei der radikalisch initiierten Suspensionspolymerisation wird das Styrol durch starkes Rühren in kleine Tröpfchen zerteilt. In diesen ist der meist peroxidische Radikalinitiator gelöst. Durch die Variation der Rührgeschwindigkeit und somit die Änderung der Scherung kann die Größe der Tröpfchen und somit die Größe der Polystyrolbeads angepasst werden. Zusätzlich werden die suspendierten Styroltröpfchen mit Schutzkolloiden, bestehend aus Extendermolekülen und Pickering-Emulgatoren, gegenüber Agglomeration und Koaleszenz stabilisiert (s. Abbildung 4). Mit Beginn des thermisch induzierten Initiatorzerfalls bei 70–90 °C startet die Präpolymerisation in den Styroltröpfchen (s. Abbildung 4 I). Diese werden im Anschluss bei 90–120 °C und ca. 5 bar Druck auspolymerisiert (s. Abbildung 4 II und III). Das in Form kleiner Perlen anfallende Polystyrol wird durch Schleudern oder Filtrieren vom Wasser getrennt und gewaschen. Hierdurch entfällt in diesem Verfahren der Prozessschritt des Granulierens. [12]

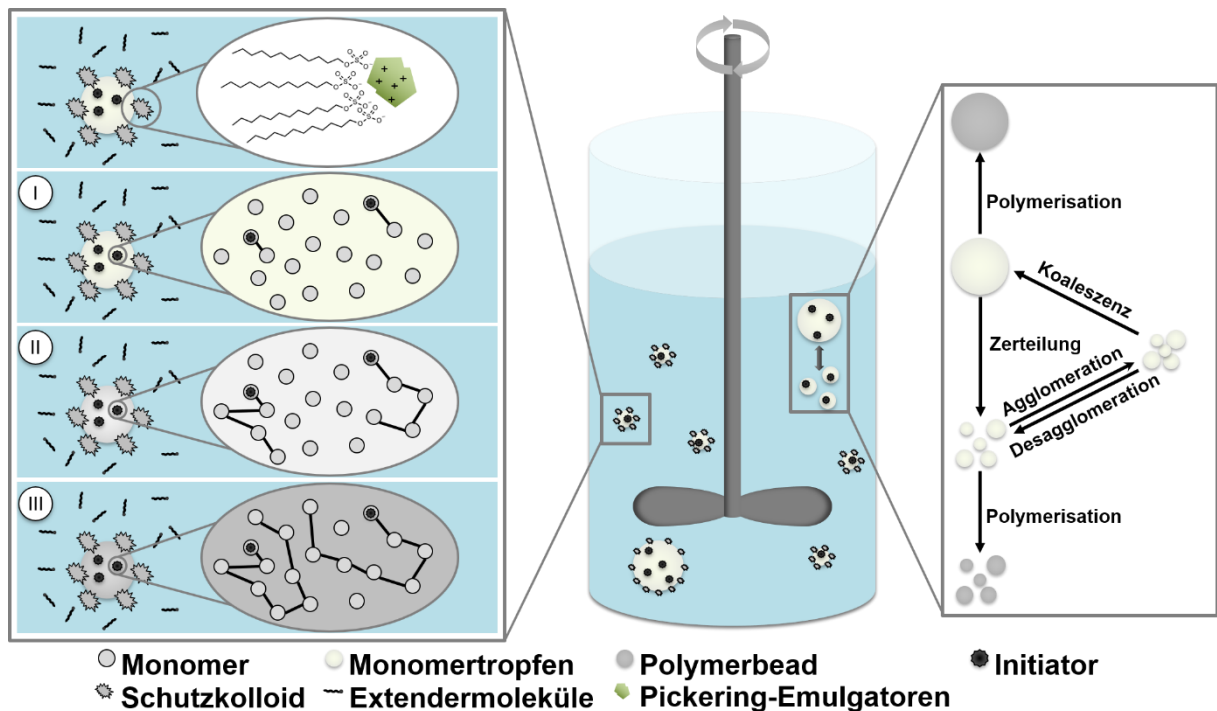


Abbildung 4: Vereinfachtes Schema einer Suspensionspolymerisation.

Polystyrol findet in zwei verschiedenen Formen seine Anwendung. So wird das Standard-Polystyrol oder Styrol-Copolymere in Form von Bulkmaterial oder Folien in der Elektroindustrie für Bauteile in Radio-, Fernseh-, Kommunikations- und sonstigen elektronischen Geräten eingesetzt, aber auch in der Verpackungsindustrie z. B. für Einwegverpackungen von Lebensmitteln verwendet. [15–17] Weiterhin findet das Standard-Polystyrol in vielen Haushaltsartikeln wie Einweggeschirr oder Kugelschreiberhülsen Anwendung. Die Produktionsmenge für diese Bereiche belief sich 2015 in Deutschland auf 25 % der Gesamtproduktionsmenge von Polystyrol. [11] Neben dem Bulk-Polystyrol wird auch expandiertes (geschäumtes) Polystyrol als zweite Anwendungsform eingesetzt. In 2011 betrug der zugehörige Absatzmarkt 59 % (s. Abbildung 2) der Gesamtproduktionsmenge von Polystyrol in Deutschland. Hierbei wird zwischen expandierbarem Polystyrol (EPS) und extrudiertem Polystyrol (XPS) unterschieden. Die daraus resultierenden Produkte finden Anwendung in der Verpackungsindustrie oder auch als Wärme- und Schallschutz in der Bauindustrie. [18]

1.1.1 XPS

Extrudiertes Polystyrol (XPS, auch: Polystyrol-Extruderschaum, extrudierter Polystyrol-Hartschaum) wird aus Polystyrol-Granulat in einem kontinuierlichen Extrusionsprozess hergestellt (s. Abbildung 5). Durch das Herstellungsverfahren entsteht ein Polystyrolschaumkörper mit glatter Oberfläche und geschlossenzelliger, homogener und feinporiger Schaumstruktur. [8,12,13]

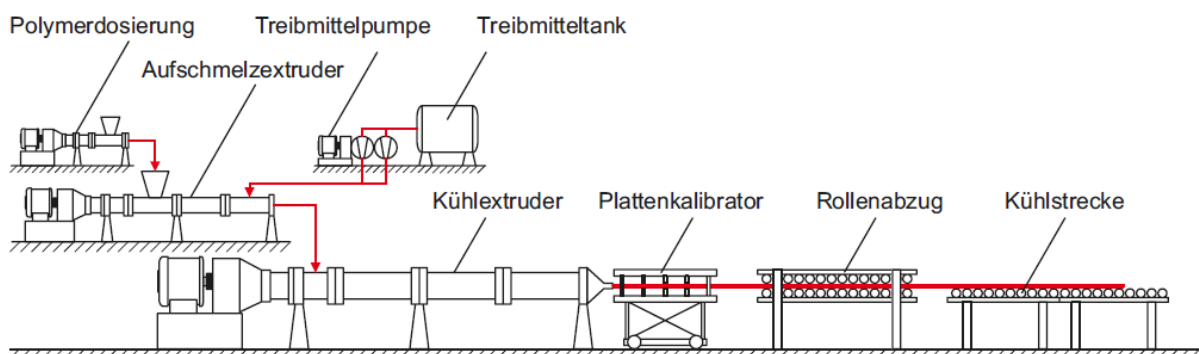


Abbildung 5: Schema einer Schaumplattenextrusionsanlage zur Herstellung von XPS-Schaumkörpern.
[12]

Bei der industriellen Herstellung von XPS-Schaumkörpern wird das treibmittelfreie Polystyrol-Granulat geschmolzen und unter Zugabe von sämtlichen Additiven und einem Treibmittel, Pentan oder Kohlenstoffdioxid, über eine Breitschlitzdüse am Extruder kontinuierlich zu Schaumbahnen ausgetragen. Dabei sind während des Extrusionsprozesses üblicherweise Temperaturen zwischen 170 °C und 230 °C

erforderlich, um gewährleisten zu können, dass das Polystyrol eine niedrige Viskosität und somit die für den Prozess nötige Schmelzfließfähigkeit aufweist. Um bei diesen Temperaturen leicht flüchtige Treibmittel einarbeiten zu können, muss ein Druck von 30–100 bar aufgebracht werden, um oberhalb des Sättigungsdrucks des Treibmittels zu liegen. Dieser Druck kann über die Konstruktion der Düse, die Fördergeschwindigkeit, die Anordnung und Form der Schneckensegmente sowie über das Temperaturprofil während der Extrusion erzeugt werden.

Üblicherweise werden über diesen Prozess kontinuierlich rechteckige Schaumbahnen hergestellt, aus denen in einem weiteren Prozessionsschritt XPS-Platten auf eine gewünschte Dicke zugeschnitten werden. Diese Polystyrolschaumkörper weisen ein umfangreiches Eigenschaftsprofil auf. Dieses wird vor allem durch hohe Druckfestigkeit in Verbindung mit geringer Wärmeleitfähigkeit, Feuchtigkeitsunempfindlichkeit und Verrottungsfestigkeit charakterisiert. Deshalb wird XPS überwiegend dort eingesetzt, wo eine hohe Feuchtigkeits- und Druckbelastbarkeit in Verbindung mit hoher Wärmedämmfähigkeit gefordert werden. Somit finden XPS-Formkörper fast ausschließlich als Wärme-, Tritt-, Schall- und Perimeterdämmung im Bauwesen Anwendung. Neben dem üblichen Herstellungsprozess kann extrudiertes Polystyrol u. a. auch in einem einstufigen Extrusionsverfahren hergestellt als Füllung von Profilen wie Fensterrahmen zur erhöhten Wärmeisolierung verwendet werden. [19]

1.1.2 EPS

Bei EPS handelt es sich um einen aus Polystyrol bestehenden Partikelschaumstoff, der aus treibmittelhaltigen (z. B. Pentan [20]) und somit expandierbaren Polystyrolperlen hergestellt wird. Diese werden wie zuvor beschrieben durch eine Suspensionspolymerisation erhalten. In diesem Prozess werden den Polystyrolperlen zudem alle benötigten Additive und das Treibmittel hinzugefügt (s. Abbildung 5). Die Perlengröße der Suspensionspolymerisate werden im weiteren Verlauf über Rührprozesse kombiniert mit nachfolgendem Sieben auf einen Durchmesser zwischen 0,5 mm und 2 mm eingestellt. [12]

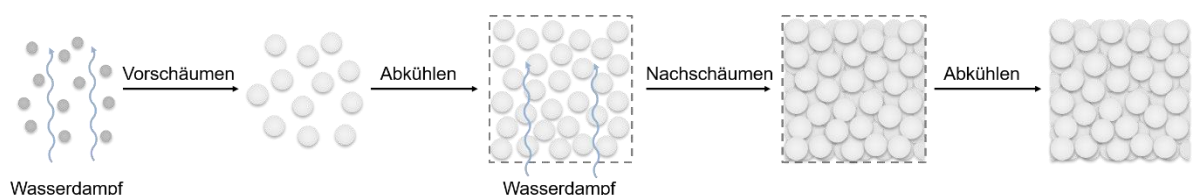


Abbildung 6: Schema der Herstellung von EPS-Schaumkörpern.

Um aus diesen EPS-Perlen zusammenhängende Polystyrolschaumkörper anfertigen zu können, sind mehrere Arbeitsschritte notwendig. Im ersten Schritt werden die EPS-Perlen in loser Schüttung zunächst vorgeschäumt, wobei im Wesentlichen die Enddichte des Produktes eingestellt wird. In diesem Prozessschritt werden die EPS-Perlen mit Wasserdampf auf eine Temperatur oberhalb ihres Glasübergangs ($T_{g(GPPS)}$: 100 °C [12]) erhitzt. Wegen des enthaltenen Treibmittels liegt die Glasübergangstemperatur niedriger als bei GPPS. Bei der Wasserdampfbehandlung erhöht sich der Dampfdruck des Treibmittels, wodurch es sich in den Perlen ausdehnt und diese aufschäumt. Hierbei entweicht ein Teil des Treibmittels aus den vorgeschäumten Perlen. Der restliche Treibmittelanteil liegt als Zellgas vor. Nach dem Abkühlen der vorgeschäumten Perlen und einer Zwischenlagerung an der Luft werden die vorgeschäumten Perlen im nächsten Schritt allein oder in einer Mischung mit recycelten Polystyrolschaumstücken [21] zu Formteilen ausgeschäumt. Wie beim Vorschäumen wird beim Nach- bzw. Ausschäumen Wasserdampf verwendet, jedoch liegen die Perlen in diesem Schritt nicht lose vor, sondern werden in geschlossenen Behältern aufgeschäumt, die mit Löchern kleiner als die Perlengröße versehen sind. Somit führt die weitere Expansion zur Verdrängung der zwischen den Perlen vorhandenen Luft und zu einer Verschweißung der Perlen. Diese ist im optimalen Fall so stark, dass bei einem Bruch eines EPS-Formteils die Bruchkante mitten durch die aufgeschäumten Perlen und nicht entlang der Verschweißung verläuft. [12] Der fertige Schaumkörper besteht aus vielen zusammenhängenden, aufgeschäumten Polystyrolperlen. Als letzter Prozessschritt erfolgt eine Lagerung an der Luft zur Trocknung der Schaumkörper und zum Austausch des restlichen Treibmittels aus dem Zellgas mit Umgebungsluft. Bei EPS-Schäumen sind bei den Gestaltungsmöglichkeiten der Schaumkörper nach diesem Prozess viele Freiheiten geboten. So lässt sich eine Vielzahl von Produktformen realisieren. Die Logistik der treibmittelhaltigen Polystyrolperlen bietet einen zusätzlichen Nutzen, da diese in kompakter, noch nicht aufgeschäumter Form versendet werden können. Hierdurch ist es möglich, das Aufschäumen und die Fertigstellung der Formkörper vor Ort beim Formteilerzeuger durchzuführen. Durch die Herstellung der treibmittelhaltigen Polystyrolperlen mittels Suspensionspolymerisation ist die Auswahl an Additiven jedoch auf solche limitiert, die den Polymerisationsprozess nicht beeinträchtigen. EPS wird als geformte Platten zur Gebäudeisolierung, für Lebensmittelbehälter oder als Verpackungsmaterial verwendet, entweder als feste Blöcke, die so geformt sind, dass

sie den zu schützenden Gegenstand aufnehmen können, oder als lose Füllung, die zerbrechliche Gegenstände in Kartons polstert. [12]

Eine der letzten kommerziell erfolgreichen Entwicklungen bei Polystyrolschäumen sind die extrudierten expandierbaren Polystyrolschäume (XEPS) (BASF, Patentanmeldung 1997). Hierbei werden im Gegensatz zur Herstellung von EPS-Perlen durch Suspensionspolymerisation die expandierbaren Perlen durch einen Extrusionsprozess hergestellt. [22]

1.1.3 Styrol-Copolymerisate und Styrolpolymerblends

Modifizierungen der Eigenschaften von Styrolpolymeren können nicht nur über eine Additivzugabe zu Homopolystyrol, sondern auch über das Blenden von Homopolystyrol mit weiteren Polymeren oder über das Copolymerisieren erfolgen. Somit können Eigenschaften wie Schlagzähigkeit, Wärmeformstandfestigkeit, Transparenz, Steifigkeit, Witterungsbeständigkeit sowie Abriebfestigkeit der Styrolpolymere erhöht oder aber auch verringert werden, um das für das Produkt erforderliche Eigenschaftsportfolio bedienen zu können. Zu den bekanntesten Styrolpolymeren mit modifizierten Eigenschaften, die in vielen Anwendungen Einsatz finden, zählen schlagzähes Polystyrol (HIPS), Acrylnitril-Butadien-Styrolpolymerisate (ABS), Styrol-Acrylnitril-Polymer (SAN) und Poly(Styrol-Butadien-Styrol, SBS). [12, 15–17]

Bei HIPS handelt es sich um ein Blend aus einer Polystyrolmatrix, in die feinverteilt entweder lineare Butadien-Styrol-Copolymerisate (statistisches lineares Copolymerisat aus Styrol und Butadien) oder Butadien-Styrol-Pfropfcopolymerisate (auf eine Polybutadien-Hauptkette sind Styrol-Seitenzweige aufgepfropft) dispergiert werden. Das Copolymerisieren von Butadien mit Styrol dient in diesem Fall zur Stabilisierung der Phasengrenzen der geblendeten Polymere und somit zur Erhöhung der Mischbarkeit der Butadien-Anteile mit Polystyrol. Anwendung findet HIPS aufgrund der erhöhten Schlagzähigkeit im Vergleich zu GPPS u. a. für Gehäuse von Elektrogeräten oder in KFZ-Interieurelementen in der Automobilindustrie. [12]

SAN ist ein amorphes Copolymerisat, in dem die Styrol- und Acrylnitril-Anteile statistisch im Polymer verteilt sind. Es hat im Vergleich zu GPPS eine höhere Steifigkeit, Härte, Kratzfestigkeit und Schlagzähigkeit sowie eine höhere Temperaturwechselbeständigkeit. Aufgrund dieser modifizierten Eigenschaften werden SAN-Polymerisate u. a. für Scheinwerfergehäuse im Fahrzeugbau oder für die

Verglasung von Industrietoren verwendet. Das Blenden von SAN-Copolymerisaten mit Butadien-Acrylnitril-Kautschuk führt zu einem weiteren Styrolpolymer ABS. Dieses kann aber auch als Propf- oder Terpolymerisat aus Styrol, Acrylnitril und Butadien hergestellt werden. ABS kombiniert die Eigenschaften der zuvor beschriebenen HIPS mit denen von SAN und findet in Spielzeug oder auch im Fahrzeug- und Maschinenbau Anwendung. Durch das Copolymerisieren oder Blenden von Styrolpolymerisaten können nicht nur mechanische, thermische oder optische Eigenschaften modifiziert werden. Zahi *et al.* konnten auch zeigen, dass z. B. durch das Blenden von HIPS mit Polyphenylenoxid flammhemmende Modifizierungen von Styrolpolymerisaten erzielt werden konnten. [23]

Ein großes Problem für einige Anwendungen ergibt sich daraus, dass bis auf einzelne Ausnahmen die meisten Styrolpolymere, sei es Homopolystyrol, Styrol-Copolymerisate oder Styrolpolymerblends, organisch und damit brennbar sind. [24, 25]

1.2 Brandentwicklung

Als Brand wird ein mit einer Lichterscheinung (Feuer, Flammen etc.) verbundener Verbrennungsvorgang verstanden. Dieser ist ungewollt entstanden bzw. hat seinen bestimmungsgemäßen Ort verlassen und kann sich aus eigener Kraft unkontrolliert weiter ausbreiten. [24, 25] Damit es zu einem Brand kommt, müssen die folgenden Kriterien erfüllt werden: So müssen ein brennbares Material, Sauerstoff und ausreichend hohe Energie im richtigen Mengenverhältnis vorliegen. Diese Gegebenheiten werden auch als Branddreieck bezeichnet.

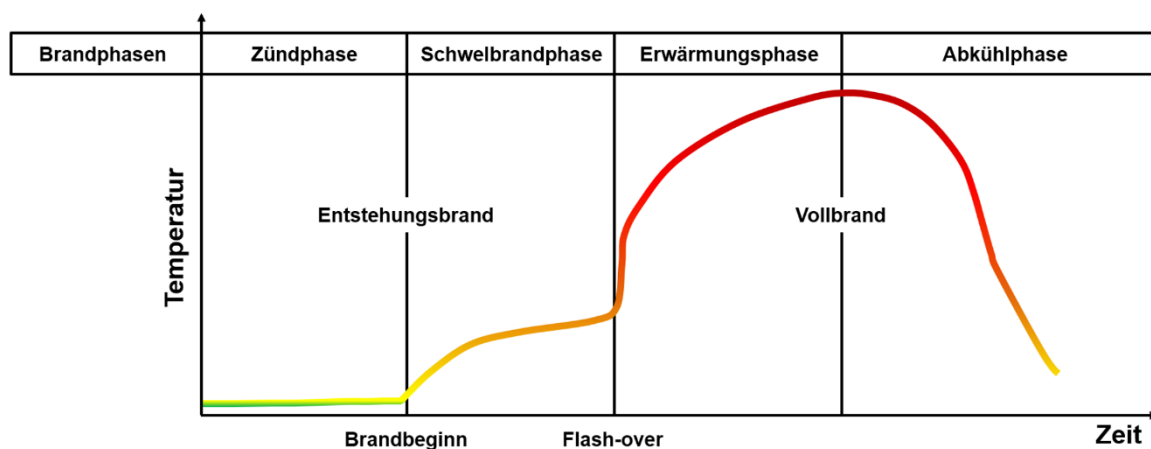


Abbildung 7: Schema der Brandphasen.

Wird der zeitliche Verlauf von Bränden betrachtet, so kann festgestellt werden, dass sie oft klein und langsam durch das Entzünden von brennbarem Material mittels einer Zündquelle beginnen. Je mehr Brennstoff einbezogen wird, desto mehr Wärme entwickelt sich, sodass sich der Brand dann immer schneller entwickelt und ausbreitet. Die Temperatur und die Wärmestrahlung steigen kontinuierlich an, wodurch aus der gesamten vorliegenden Brandlast in Innenräumen durch Pyrolyse und das damit verbundene Aufbrechen von kovalenten Bindungen brennbare Gase freigesetzt werden, die mit der Umgebungsluft ein zündfähiges Gemisch bilden. Wenn es zündet, führt dies zu einer sehr hohen, meist explosionsartigen Geschwindigkeit der Flammenausbreitung über die gesamte Brandlast. Dieser Vorgang wird als Flash-over bezeichnet (s. Abbildung 7). Die Temperaturen können in diesem Fall über 1.000 °C erreichen. Abhängig von der Höhe der vorliegenden Brandlast erreicht das Feuer anschließend seinen Höhepunkt und tritt in eine nachlassende Phase ein, in der die Brandlast vollständig verbrennt. [24, 25]

Die Verbrennung von Polymeren ist ein komplexer Prozess der Wärme-Masse-Übertragung, an dem zwei unterschiedliche Phasen beteiligt sind: die Gasphase und die kondensierte Phase [24–26]. Bei Einwirkung von Wärmestrahlung oder Flammen kommt es in der kondensierten Phase zum Schmelzen und anschließend zur Pyrolyse des Polymermaterials, wobei flüchtige Produkte entstehen. Diese wandern zur Oberfläche und gelangen in die Gasphase oberhalb der Oberfläche, wo sie als Brennstoffquelle dienen. In Anwesenheit von Luft (Sauerstoff) findet die Verbrennung dieser flüchtigen Stoffe in der Gasphase statt, wodurch eine Flamme entsteht. [27]

Chemisch gesehen führt die Verbrennung von organischen flüchtigen Stoffen durch die homolytische Spaltung von C-C-Bindungen oder die Spaltung von C-H-Bindungen im weiteren Verlauf zur Bildung von hochreaktiven Wasserstoffradikalen ($\text{H}\cdot$). Diese Wasserstoffradikale reagieren mit Luftsauerstoff zu Hydroxyl- ($\text{OH}\cdot$) und Sauerstoffradikalen ($\text{O}\cdot$). Die Kombinationsreaktion zwischen Hydroxylradikal und Kohlenmonoxid (CO) ist stark exotherm und erzeugt Wärme in der Flamme. Das bei der Reaktion entstehende Wasserstoffradikal wird in die Reaktion zurückgeführt und führt so zu einem selbst erhaltenden Verbrennungsprozess (s. Abbildung 8). Parallel zu den Reaktionen in der Gasphase wird durch die Zersetzung in der kondensierten Phase weiterhin Ersatzbrennstoff bereitgestellt. [28]

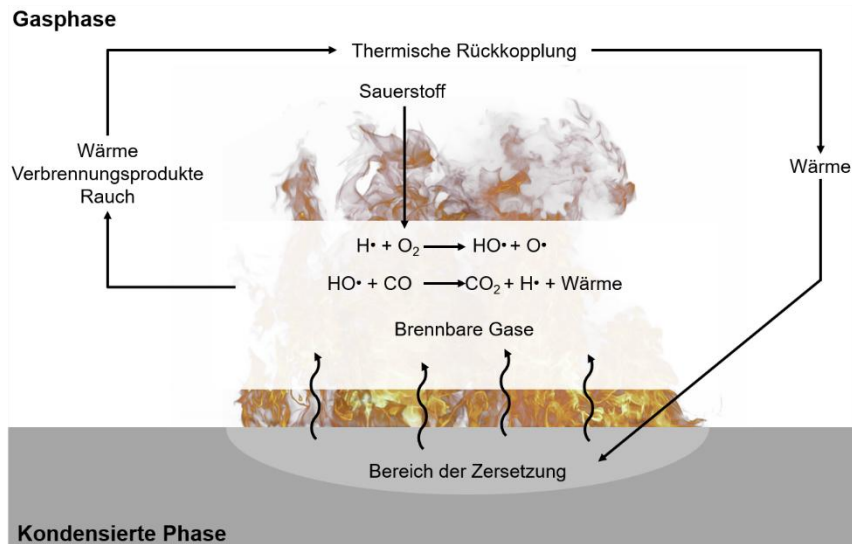


Abbildung 8: Schema der Prozesse im Brand.

1.3 Flammschutzsysteme und ihre Wirkungsweisen in Kunststoffen

Viele Kunststoffe sind aufgrund der organischen Natur ihrer Polymerketten sehr gut brennbar. [29] Kunststoffe, die in den Bereichen Elektrik und Elektronik, Transportwesen oder im Bausektor Anwendung finden, müssen für die jeweilige Anwendung benötigte Brandklassifizierungen erreichen. Daher werden die meisten Kunststoffe in diesen Anwendungen mit Flammschutz-Additiven ausgerüstet. Dabei unterscheiden sich die verschiedenen Polymere bzw. Polymerblends hinsichtlich ihres eigenen Brandverhaltens. Zudem haben die Maße, die unterschiedlichen Polymere und die Produktform, wie z. B. Faser, Film, Folie, Block oder Schaum, einen großen Einfluss auf das jeweilige Brandverhalten. Außerdem ist die Effizienz der Flammschutzmittel für verschiedene Polymere unterschiedlich stark ausgeprägt. Dies ist im Wesentlichen durch ihren Wirkmechanismus oder aber auch durch die chemische Kompatibilität zum Kunststoff bedingt. Aus diesen Gründen wird daher eine Vielzahl an Flammschutzmitteln benötigt und industriell eingesetzt (s. Abbildung 9). Diese müssen in vielen Fällen jeweils auf das Polymer, die Anwendung und die Prozessführung bei der Fertigung hin ausgewählt und optimiert werden.

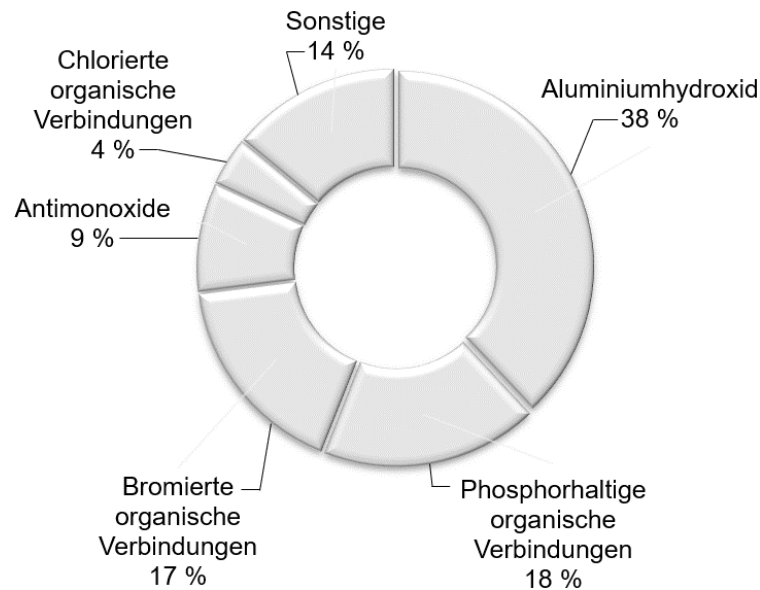


Abbildung 9: Weltweiter Verbrauch von Flammschutzmitteln 2019 in Masseprozent. [30]

Die Verbesserung des Flammsschutzes von brennbaren Materialien dient zur Reduzierung der Gefahr, die durch einen Brand entstehen würde. Es ist jedoch nicht möglich, organische Materialien so zu modifizieren, dass diese vollkommen unbrennbar sind. [31] Ab einer gewissen Energie und ab einer gewissen Zeit, ab der das Material dieser Energie ausgesetzt ist, können aus dem Material brennbare Gase entstehen, die zum Brandgeschehen beitragen würden. Bei Anwendungen, in denen ein Schutz vor einem Brand erforderlich ist, werden die Materialien nach Möglichkeit so gestaltet, dass diese eine möglichst lange Verzögerung in der Freisetzung von brennbaren Gasen und somit eine Verzögerung in der Entzündung des Materials aufweisen. Damit kann die zur Verfügung stehende Zeit für die Evakuierung z. B. von Gebäuden oder Fahrzeugen verlängert werden und es ist mehr Zeit zur Löschung des Brandes vorhanden, falls dies dann noch möglich ist.

Aufgrund der vielen unterschiedlichen, meist radikalischen Reaktionsprozesse, die in einer Flamme auftreten, liefern Untersuchungen der mechanistischen Wirkung von Flammschutzadditiven nicht immer eindeutige Ergebnisse. Trotzdem sind mittlerweile verschiedene Wirkmechanismen bekannt, die an unterschiedlichen Stellen im Brandprozess eingreifen können. Diese Mechanismen entfalten ihre Wirkungen in der Brandentwicklung vor dem Flash-over. Dabei wird bei den Flammschutzmechanismen zum einen danach unterschieden, in welcher Phase sie zum Tragen kommen, d. h. in der Gasphase oder in der kondensierten Phase. Zum anderen wird zusätzlich unterschieden, ob es sich bei den Mechanismen um chemische oder um physikalische

Prozesse handelt. Flammschutzadditive können dabei Aspekte mehrerer Mechanismen aufweisen.

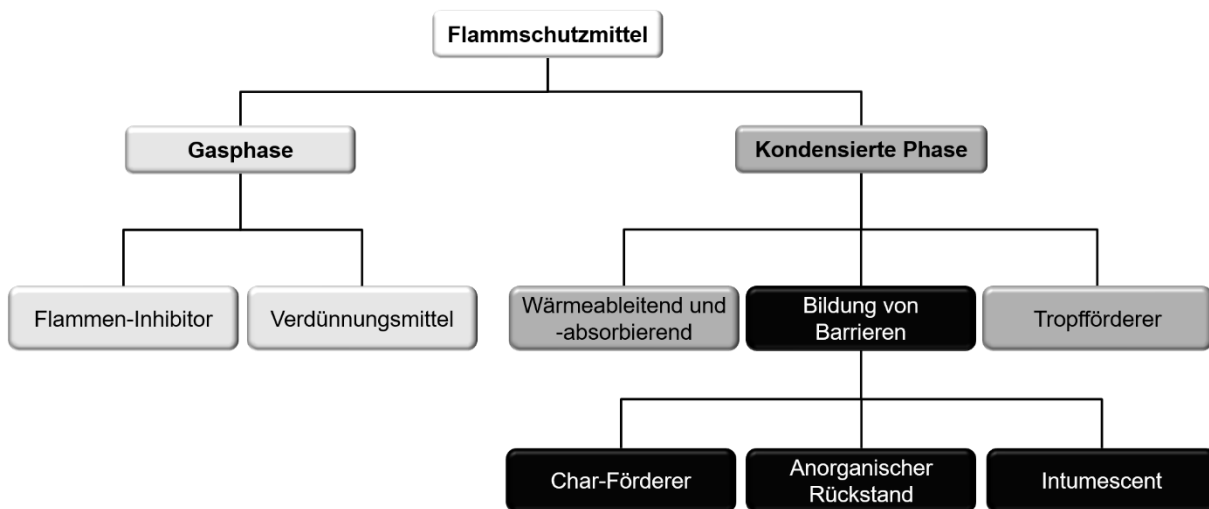


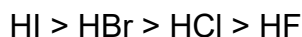
Abbildung 10: Bekannte Flammschutzmechanismen. [32]

In Abbildung 10 ist schematisch die Unterteilung der bisher bekannten Flammschutzmechanismen von Flammschutzmitteln dargestellt. So ist zu erkennen, dass für die Gasphase bisher zwei Flammschutzmechanismen bekannt sind. Zum einen handelt es sich hierbei um Flammen-Inhibitoren. Diese Flammschutzmittel wirken auf chemischem Wege in der Gasphase, indem sie reaktive Zersetzungsprodukte freisetzen. Diese fangen wiederum freie Radikale ab, die durch die thermo-oxidative Zersetzung des Polymers entstanden sind. Dadurch wird die radikalische Kettenreaktion in der Flamme eingeschränkt und somit inhibiert. Flammschutzmittel, die im Brandfall diesen Flammschutzmechanismus bedienen, sind meist halogenierte oder phosphorhaltige Substanzen.

Der Mechanismus von halogenhaltigen Flammschutzmitteln ist gut bekannt. So wird beschrieben, dass durch die Freisetzung von Halogenwasserstoffen bei der thermischen Zersetzung der halogenhaltigen Flammschutzmittel die Kettenreaktion der Zersetzung des Polymers unterbrochen werden kann, indem sie die in Kapitel 1.2 beschriebenen hochreaktiven Hydroxyl- ($\text{OH}\cdot$) und Wasserstoffradikale ($\text{H}\cdot$) durch das weniger reaktive Halogenradikal gemäß den folgenden Reaktionen (1–3) ersetzen. RX steht hierbei für das halogenhaltige Flammschutzmittel und PH für das Polymer. [31]



Indem die Energie der Hydroxylradikale ($\text{OH}\cdot$) durch Einfangen abgeführt wird, ändert sich die Wärmebilanz so sehr, dass dadurch die Verbrennungsrate stark reduziert wird. Zudem wurde gezeigt, dass die Wirksamkeit von Halogenen in folgender Reihenfolge abnimmt: [31]



Da jodierte organische Verbindungen bei den Verarbeitungstemperaturen instabil sind und die Wirksamkeit von fluorierten organischen Verbindungen zu gering ist, werden für industrielle Anwendungen meist bromierte bzw. chlorierte Flammschutzmittel verwendet. Wie Camino *et al.* beschreiben, kann die flammhemmende Effizienz von halogenhaltigen Flammschutzmitteln in Kunststoffen verbessert werden, indem unterschiedliche Metallverbindungen eingesetzt werden, die bei alleiniger Verwendung keinen signifikanten Effekt aufweisen. [33] Die hierbei am häufigsten verwendete synergistische Metallverbindung ist Antimontrioxid. So kann mit einer Beladung von 2,2 phr 1,2,5,6,9,10-Hexabromcyclododecan (HBCD) in Kombination mit 0,7 phr Antimontrioxid in Polypropylen ein Bestehen der Brandprüfnorm DIN EN 60695-11-10 (UL94 V) erreicht werden. [31]

Weiter gibt es phosphorhaltige organische Flammschutzmittel, die, wie u. a. Salmeia *et al.* beschreiben, eine Wirkungsweise in der Gasphase aufweisen. [34–36] In diesem Fall wird postuliert, dass sich aus den phosphorhaltigen organischen Flammschutzmitteln u. a. DOPO [34], TPPO [35, 36] nach thermischer Zersetzung Radikale wie $\text{HOPO}\cdot$, $\text{HOPO}_2\cdot$, $\text{PO}\cdot$ oder $\text{PO}_2\cdot$ in der Gasphase bilden. Diese hemmen, ähnlich wie die halogenhaltigen Flammschutzmittel, die Freisetzung von weiteren, hochreaktiven Radikalen wie Hydroxyl- ($\text{OH}\cdot$) und Wasserstoffradikalen ($\text{H}\cdot$), die aus dem Pyrolyseprozess des Polymers stammen entsprechend den folgenden Reaktionen (4–10). [34–36]



Hergenrother *et al.* [37] und Braun *et al.* [38] beschreiben zudem, dass phosphorhaltige organische Flammenschutzmittel je nach ihrer Oxidationsstufe in Epoxidharzen entweder eine Gasphasenaktivität oder eine Aktivität in der kondensierten Phase aufweisen können. So wird von Braun *et al.* postuliert, dass bei einer sauerstoffarmen Substituierung des Phosphors (geringe Anzahl an OR-Substituenten am Phosphor) eher die Gasphasenaktivität zum Tragen kommt und bei einer sauerstoffreichen Substituierung des Phosphors (hohe Anzahl an OR-Substituenten am Phosphor) die Kondensphasenaktivität dominiert. [38]

Weiter gibt es zum anderen einige Flammenschutzmittel, die eine physikalische Wirkungsweise in der Gasphase aufweisen. Diese können im Brandfall eine erhebliche Menge nicht brennbarer Gase erzeugen, die somit die brennbaren Gase, die aus der thermo-oxidativen Zersetzung des Polymers entstanden sind, verdünnen oder den Sauerstoff aus dem Brandbereich verdrängen. So beschreiben Weil *et al.* [39] die Freisetzung von Stickstoff bzw. Ammoniak bei der thermischen Zersetzung von Melamin.

In der kondensierten Phase gibt es Flammenschutzmittel, die im Brandfall endotherm dissoziieren. Dabei verringert sich die Flammentemperatur im Verbrennungsprozess, wodurch sich die Zersetzung in der kondensierten Phase und somit die Verbrennung des Polymers verlangsamen. Diese Wirkungsweise wird in Polyolefinen industriell durch den Einsatz von Metallhydroxiden wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid mit einer Beladung von über 50 Gew.-% angewendet. [31]

Ein weiterer Kondensphasenmechanismus ist die Charbildung während eines Brandes. Hierbei entsteht durch eine Verkohlung des Polymers meist eine Kohlenstoffschicht auf der Kunststoffoberfläche. Diese Schicht behindert die Diffusion von weiteren Brandgasen aus dem Kunststoff in die Gasphase, wodurch der Brand erstickt wird [31, 37, 38] Unter anderem Liu *et al.* [40] entwickeln neuartige polymere Flammschutzverbindungen, die diesen Wirkmechanismus bedienen. Ein Beispiel dafür ist Poly(2-hydroxypropylen-spirocyclo-pentaerythritol bisphosphonat) (PPPBP) in Polyethylenterephthalat (PET). Es ist bekannt, dass phosphorhaltige organische Verbindungen im Brandfall durch die Bildung einer zähfließenden Polyphosphorsäureschicht an der Oberfläche die Charbildung unterstützen. [31, 41]

Als Spezialfall der Charbildung ist als weiter Flammschutzmechanismus die Intumeszenz bekannt. Intumeszierende Systeme unterbrechen wie bei der Charbildung die selbst erhaltende Verbrennung des Polymers durch Hinderung der

Diffusion von brennbaren Gasen aus dem Kunststoff in die Gasphase. Der Intumeszenz-Prozess ist dabei das Ergebnis einer Kombination aus Verkohlung und dem Aufschäumen der Oberfläche durch ein sogenanntes „blowing agent“ des brennenden Polymers. Die daraus resultierende aufgeschäumte, verkohlte Schicht schützt zudem das darunter liegende Material vor der Einwirkung des Wärmestroms oder der Flamme. Die Dichte der Schaumstruktur nimmt dabei mit steigender Temperatur während eines Brandes ab [31, 41] Die in diesem Kapitel beschriebenen bekannten Flammenschutzmechanismen sind in Abbildung 11 graphisch dargestellt.

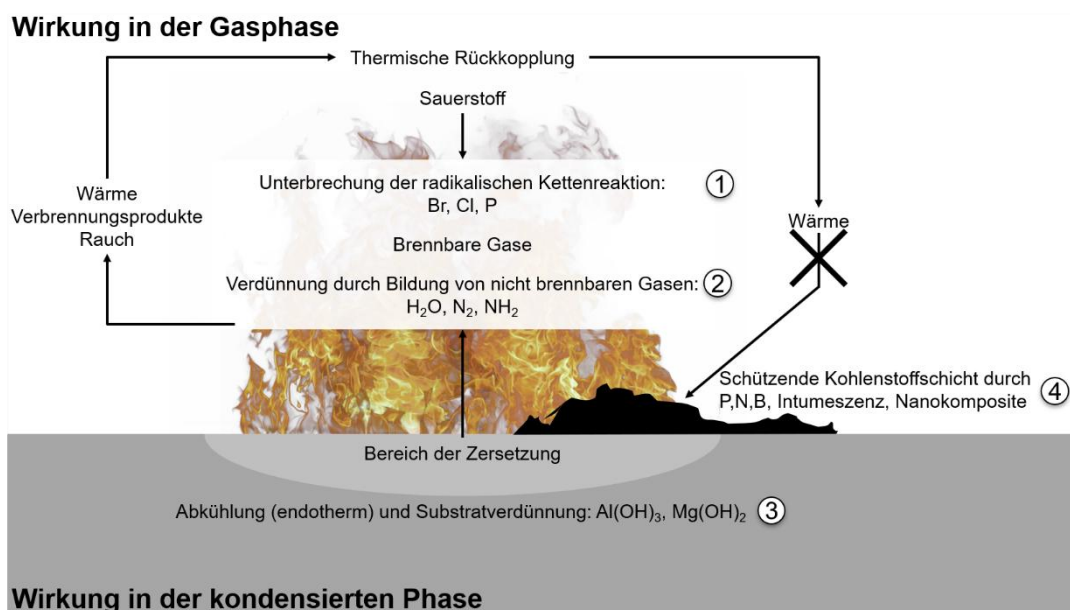


Abbildung 11: Wirkungsweisen von bekannten Flammenschutzmechanismen.
Verändert nach [15].

1.4 Anforderungen an Flammenschutzmittel für die Anwendung in Kunststoffen

Flammenschutzmittel müssen bestimmte Anforderungen erfüllen, um in Kunststoffen Anwendung zu finden und von industriellem Interesse zu sein. Angesichts dessen, dass der Großteil der flammgeschützten Polymere im Bereich der Massenkunststoffe angesiedelt ist und diese einen geringen Preis aufweisen, dürfen die eingesetzten Additive den gängigen Marktstandard nicht überschreiten. Dabei ist es von Vorteil, wenn die Flammenschutzmittel eine hohe flammenhemmende Effizienz aufweisen, wodurch eine geringere Beladungsmenge benötigt wird. Zudem müssen die potenziellen Flammenschutzmittel kommerziell in großen Mengen verfügbar bzw. produzierbar sein, damit sie in großen Mengen in einem Kunststoff eingesetzt werden können. Neue Flammenschutzmittel müssen nicht nur ökonomische Anforderungen erfüllen, sondern sie müssen auch physikalischen und chemischen Vorgaben

entsprechen. Die Additive müssen mit den bestehenden Produktionsprozessen kompatibel sein und daher bei den Prozesstemperaturen während der Extrusion thermisch stabil bleiben. Weiterhin sollen die Flammenschutzmittel keinen negativen Einfluss auf die für die jeweilige Anwendung geforderten mechanischen und thermischen Eigenschaften des Kunststoffes haben sowie keinen bzw. nur einen geringen weichmachenden Effekt aufweisen. In diesem Zusammenhang ist es förderlich, wenn das verwendete Flammenschutzmittel sich aufgrund einer sehr guten Mischbarkeit homogen im Polymer verteilt. Zusätzlich müssen zu den ökonomischen sowie physikalischen und chemischen Anforderungen an ein Flammenschutzmittel auch sicherheitsrelevante Anforderungen und Kriterien der Nachhaltigkeit erfüllt werden. Zudem darf bei den eingesetzten Flammenschutzmitteln möglichst keine olfaktorische Belästigung auftreten, weder durch die eingesetzte Substanz oder das fertige Produkt noch durch die Produktionsprozesse. Außerdem ist eine Langzeitstabilität der Additivsysteme über den Zeitraum des Lebenszyklus der Produkte unabdingbar. Dabei sollen die Flammenschutzmittel in der Zeit, während das Produkt in der Anwendung ist, weder metabolisieren noch aus dem Produkt migrieren, was auf niedermolekulare Additive zum Teil zutrifft, wodurch in beiden Fällen die notwendige flammenhemmende Wirkung signifikant reduziert werden kann. Auch dürfen keine gesundheitlich bedenklichen oder gefährlichen Substanzen eingesetzt werden. Eine Zulassungspflicht und dementsprechend eine REACH-Klassifizierung für den Einsatz von niedermolekularen Flammenschutzmitteln in Kunststoffen sind zudem ab einer Produktionsmenge von 1 t/Jahr erforderlich.

Um all diesen Anforderungen gerecht werden zu können und wegen der daraus resultierenden höheren Marktakzeptanz (s. Abbildung 12), richten die großindustriellen Betriebe bei der Entwicklung von neuen Flammenschutzmitteln für Kunststoffanwendungen aktuell den Fokus auf Zuschlagsstoffe, die dem Kunststoff in polymerer Form zugeführt werden können oder die mittels reaktiver Prozesse kovalent an die Polymerkette gebunden werden.

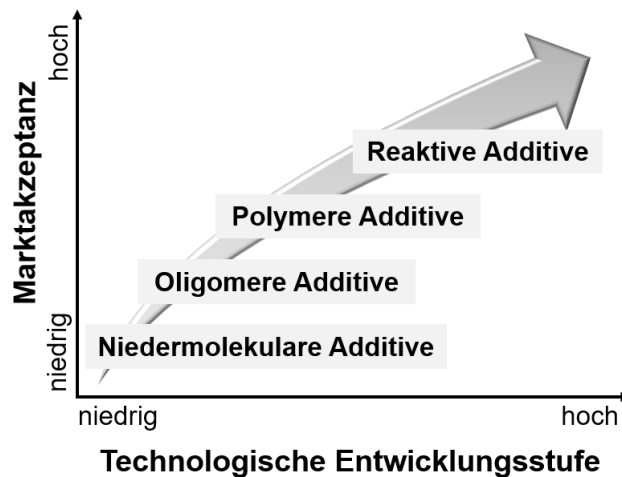


Abbildung 12: Strategischer Fokus bei der Entwicklung von neuen Zuschlagsstoffen.
(Inspiriert durch [42].)

1.5 Brandprüfungsmethoden

In den letzten 100 Jahren wurde eine große Anzahl von Versuchen zur Charakterisierung der Brandeigenschaften von brennbaren Materialien durchgeführt. Die Zahl der verfügbaren Tests zur Charakterisierung des Brandverhaltens ist inzwischen immens, da meist je nach Region und Anwendung unterschiedliche Brandprüfungen existieren. So unterscheiden sich die Brandprüfnormen, die Anwendung in der Elektronik und für elektrische Bauteile finden, von den Brandprüfungen, die im Transportwesen verwendet werden. Selbst Brandprüfungen, die derselben Anwendung dienen, können sich aufgrund der Regionalität unterscheiden. Brandprüfungen werden zudem bezüglich ihrer Dimension in drei Kategorien unterteilt: So gibt es groß-, mittel- und kleinskalige Brandprüfungen. Die Normen gelten für ein breites Spektrum an Materialien, darunter Hölzer, Kunststoffe und andere brennbare Materialien. Keine dieser Normen ist spezifisch für Kunststoffe, sondern gilt allgemein für eine große Palette von Materialien. Für den Einsatz von Materialien in Anwendungen, die eine Brandrelevanz aufweisen, ist das Bestehen gewisser Brandprüfkriterien verpflichtend. So kann mit unterschiedlichsten Brandprüfmethoden eine Beurteilung von Brandeigenschaften, wie u. a. die Entflammbarkeit, die Rauchgasentwicklung, die Flammenausbreitung oder das brennende Abtropfverhalten von Materialien, durchgeführt werden.

Das in dieser Arbeit verwendete Polystyrol wird in geschäumter Form überwiegend im Bausektor eingesetzt, somit müssen für die Produktfreigabe für diese Anwendung Brandprüfnormen für Bauanwendungen erfüllt werden. Für Produkte dieses Materials,

die in Deutschland vertrieben werden sollen, mussten die Brandeigenschaften u. a. in der Vergangenheit nach der Brandprüfnorm DIN 4102-1 getestet werden.

1.5.1 Kleinbrennertest / Brandprüfung nach DIN 4102-1 (B2)

Bei der DIN 4102-1 handelt es sich um eine deutsche Norm zur Prüfung von Bauprodukten. Nach diesem genormten Verfahren wird die Entzündbarkeit von Baustoffen und Bauteilen ermittelt. Dabei werden Baustoffe in die Klassen nicht brennbar (A1, A2) und brennbar (B1, B2, B3) eingeteilt [3]:

A1: Baustoffe dieser Klasse sind nicht brennbar, enthalten keine brennbaren Bestandteile, weisen keine Rauchentwicklung und kein brennendes Abtropfen auf.

A2: Baustoffe dieser Klasse sind nicht brennbar, dürfen aber gewisse Anteile brennbarer Bestandteile enthalten, weisen keine Rauchentwicklung und kein brennendes Abtropfen auf.

B1: Baustoffe dieser Klasse sind schwer entflammbar und dürfen nach Entfernen der Zündquelle nicht selbstständig weiterbrennen.

B2: Baustoffe dieser Klasse sind normal entflammbar, die Entzündbarkeit muss bei einer Kanten- oder Flächenbeflammung mit kleiner Flamme auf ein in der DIN vorgegebenes Maß beschränkt bleiben.

B3: Baustoffe dieser Klasse sind leicht entflammbar und dürfen in Gebäuden nur als sogenannte Verbundwerkstoffe eingesetzt werden, d. h. wenn sie mit anderen Baustoffen so verbunden werden, dass sie nicht mehr leicht entflammbar sind.

Unter nicht brennbar und somit unter die Brandklassifizierung A1 bzw. A2 fallen Baustoffe wie z. B. Beton oder Ziegel. Damit Schaumstoffe wie EPS unter normalen Umständen als Baustoffe in der Vergangenheit verwendet werden durften, mussten sie mindestens die Anforderungen der normal entflammbaren Baustoffe, somit der Brandklassifizierung B2, erfüllen. Zum Erreichen dieser Klassifizierung muss die in Abbildung 13 dargestellte kleinskalige Brandprüfung bestanden werden. Dafür wird die Probe in ihrer Anwendungsdicke in einen Rahmen eingespannt und im Anschluss entweder an ihrer Unterkante (Kantenbeflammung) oder an ihrer Fläche (Flächenbeflammung) mit einem Propangas-Kleinbrenner im Winkel von 45°

beflammt. Erreicht die Flamme innerhalb eines Zeitraums von 20 s nach Beflammungsbeginn nicht die Höhe von 15 cm bei einer ca. 30 cm hohen Probe, gilt die Prüfung als bestanden. Wird innerhalb dieser Zeit das Filterpapier unter der Probe entzündet, gilt die Probe als brennend abtropfend. Um eine B2-Klassifizierung zu erhalten, müssen fünf von fünf Versuchen bestanden werden.

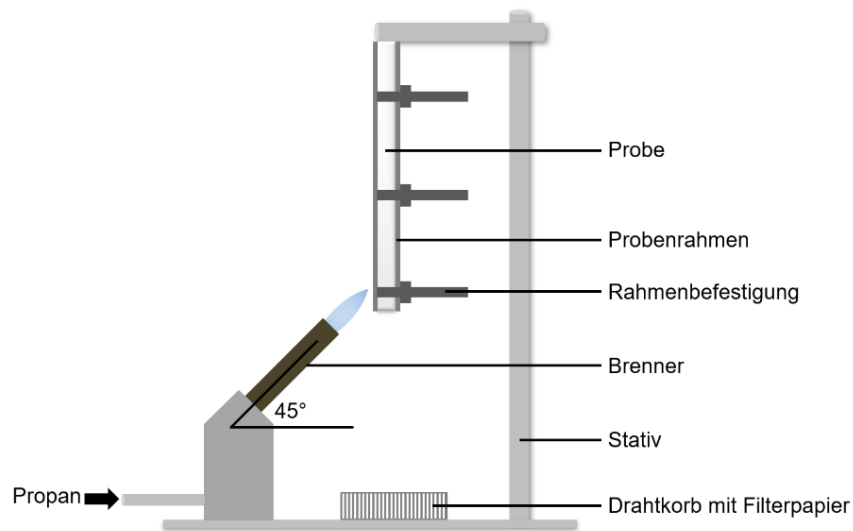


Abbildung 13: Kleinbrennertest nach DIN 4102-1 zur Prüfung der Baustoffklasse B2.

Durch die kleinskalige Brandprüfung nach DIN 4102-1 (B2) wird die Entzündbarkeit von Baustoffen ermittelt, jedoch erfolgt dadurch keine Beurteilung der Rauchgasentwicklung während eines Brandes. Des Weiteren kann bei schmelzbaren Baustoffen wie thermoplastischen Kunststoffen die durch die Energie der Flamme entstandene Schmelze an der Flamme vorbei tropfen, wodurch dieses Probenmaterial nicht mehr Teil der Brandprüfung ist. Dies kann zur Verfälschung der Beurteilung der Brennbarkeit des Materials führen. Neben dem Kleinbrennertest nach DIN 4102-1 werden zur Klassifizierung der Bausubstanzen auch weitere Brandprüfungen wie u. a. der Brandschacht durchgeführt. Die Baustoffe erlangten durch diese Norm eine Brandklassifizierung, die jedoch nur in Deutschland anerkannt war. Unter anderem aus diesem Grund wurde eine europäische Harmonisierung der Brandprüfnorm für Baustoffe vorangetrieben, die letztendlich in einer neuen Brandprüfnorm, die DIN EN 13501, mündete. Im Vergleich zur DIN 4102-1 ermöglicht die Brandklassifizierung nach DIN EN 13501 eine detailliertere Unterscheidung in Bezug auf die Rauchgasentwicklung und das brennende Abtropfverhalten. Zudem erfolgt die Prüfung für die Brandklassen B oder C nicht mehr mit dem Brandschacht nach DIN 4102, sondern mit dem SBI (Single Burning Item) nach DIN EN 138233. [43, 44]

1.5.2 Brandprüfungen nach DIN EN 13823

Die Brandprüfung nach DIN EN 13823 [44], auch bekannt als Single-Burning-Item- (SBI-)Test, simuliert ein reales Brandszenario: ein brennendes Abfallgefäß (Burning Item) in einer Raumecke. Es handelt sich um ein Verfahren zur Bestimmung des Brandverhaltens, das im Zuge der europäischen Bauproduktverordnung im Jahr 2001 eingeführt wurde, als die Prüfverfahren in der gesamten Europäischen Union in der DIN EN 13501 [43] harmonisiert wurden.

Das SBI-Verfahren wurde gewählt, weil mehrere Brandeigenschaften in einem einzigen Test gemessen werden können, darunter die Zeit bis zur Entzündung, die Wärmefreisetzungsrates, die Rauchentwicklung, die Flammenausbreitungsrate und das Brandwachstum unter realistischen Brandbedingungen. Darüber hinaus kann die Entstehung von brennenden Tropfen und Partikeln, die während der thermischen Zersetzung der Teststruktur entstehen, bewertet werden. Aus den Erkenntnissen hinsichtlich der Brandeigenschaften erfolgt eine Klassifizierung in die Baustoffklassen A bis F. [43]

- A:** kein Beitrag zum Brand (A1, A2)
- B:** sehr begrenzter Beitrag zum Brand
- C:** begrenzter Beitrag zum Brand
- D:** hinnehmbarer Beitrag zum Brand
- E:** hinnehmbares Brandverhalten
- F:** keine Leistung festgestellt

Außerdem werden zusätzlich die Rauchentwicklung (Smoke, Klassen s1, s2 und s3) sowie das brennende Abtropfen (Droplets, Klassen d0, d1, d2) klassifiziert [43]:

- s1:** geringe Rauchentwicklung
- s2:** mittlere Rauchentwicklung
- s3:** hohe Rauchentwicklung bzw. Rauchentwicklung nicht geprüft
- d0:** kein brennendes Abtropfen/Abfallen innerhalb von 600 s
- d1:** kein brennendes Abtropfen/Abfallen mit einer Nachbrennzeit länger als 10 s innerhalb von 600 s
- d2:** keine Leistung festgestellt

Beim SBI-Test handelt es sich um einen Eckbrandversuch im mittleren Maßstab. In der SBI-Apparatur wird eine Ecke aus zwei Wandplatten aus dem Prüfmaterial

aufgebaut, von denen die eine 1,5 m hoch und 1,0 m breit ist und die zweite, schmalere 1,5 m hoch und 0,5 m breit. Ein dreieckiger Propangasbrenner mit einer Seitenlänge von 0,25 m in der Ecke erzeugt einen Wärmestrom von $\sim 50 \text{ kW/m}^2$. Die Beflammungszeit mit diesem Brenner beträgt 20 min. Der SBI-Test wird in einem Brandraum durchgeführt, der über eine Rauchabzugsanlage an der Decke verfügt (s. Abbildung 14).

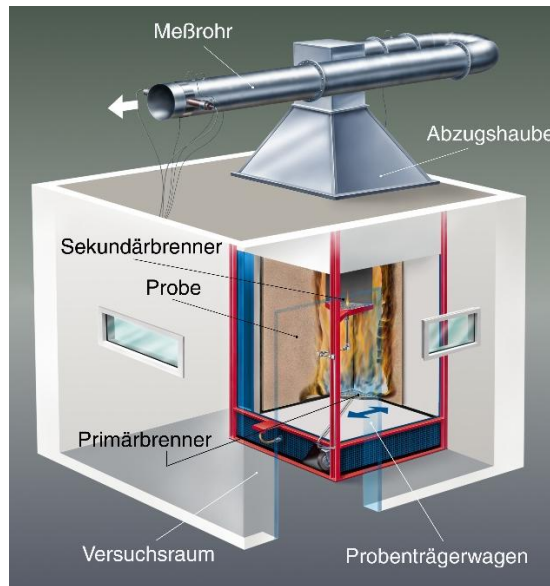


Abbildung 14: Schema des Aufbaus für die SBI-Brandprüfung. [45]

Die Zeit bis zur Entzündung und die Flammenausbreitungsgeschwindigkeit werden durch Beobachtung des Brandgeschehens bestimmt. Die Wärme, der Rauch und die Gase, die von den brennenden Wandmaterialien freigesetzt werden, werden durch die Abzugshaube aus dem Raum abgesaugt. Temperatur, Luftdurchsatz, Rauchdichte, O_2 - und CO_2 -Konzentration werden kontinuierlich mit Sensoren und Laser-Lichttransmission in der Abzugshaube gemessen. Die Wärmefreisetzungsrate wird aus dem Sauerstoffverbrauch beim Verbrennen der Wandmaterialien nach dem Sauerstoffverbrauchsprinzip berechnet.

Obwohl das SBI-Verfahren eine europäische Alternative zu einer Vielzahl nationaler Prüfprotokolle darstellt, werden auch Nachteile dieser Methode deutlich. Der bedeutendste ist der zeitliche und materielle Umfang der Prüfung, der zu deutlich höheren Kosten führt als viele andere Brandreaktionsprüfungen. Somit ist diese Methode nur eingeschränkt für die Verwendung in der Forschung und Entwicklung von flammgehemmten Materialien geeignet.

1.5.3 Brandprüfnahe analytische Methoden

Neben der Vielzahl an normierten brandszenarionahen Brandprüfungen gibt es auch quantifizierbare, zum Teil normierte, brandprüfnahe analytische Methoden, mit denen die Brandeigenschaften von Materialien eingeschätzt werden können. Diese Methoden beziehen sich nicht auf die Anwendung der Materialien, sondern liefern zusätzliche Daten, die die Einschätzung der Brandeigenschaften von Materialien unterstützen. Die normierten anwendungsnahen Brandprüfungen können mit diesen Methoden jedoch nicht ersetzt werden.

Brandprüfnahe analytische Methoden können in der Forschung und Entwicklung von Materialien Hinweise zu etwaigen Brandverläufen in groß- bzw. mittelskaligen Brandprüfungen geben. So wird z. B. versucht, eine Korrelation von Messdaten aus Cone-Kalorimetrie-Messungen mit dem Brandverlauf von Materialien im SBI herzustellen. Xu *et al.* [46] konnten zeigen, dass insbesondere durch die Auswertung der Heat release rate (HRR) eine Korrelation zum SBI in Bezug auf die Brandgase erfolgen kann. Weitere brandprüfnahe analytische Methoden sind zum einen der Limiting Oxygen Index (LOI) und zum anderen die Mikroskalige Verbrennungskalorimetrie (MCC), welche im weiteren Verlauf ausführlicher beschrieben werden.

1.5.3.1 Limiting Oxygen Index (LOI – DIN EN ISO 4589 [47])

Zur Bestimmung der Entflammbarkeit von Materialien wurde in den 1960er-Jahren der Sauerstoffindex-Test entwickelt. Diese Methode wurde im weiteren Verlauf sukzessive verfeinert, heute bekannt als ‚Limiting Oxygen Index (LOI)‘-Test und auch als ‚Critical Oxygen Index‘-Test bezeichnet. Zudem wurde die Prüfung der LOI-Testmethode 1977 in der amerikanischen ASTM-Norm D 2863 [48] normiert. Bei diesem Test wird der Mindestprozentsatz an Sauerstoff in der Testatmosphäre gemessen, der für die Entzündung und Verbrennung des Testmaterials erforderlich ist.

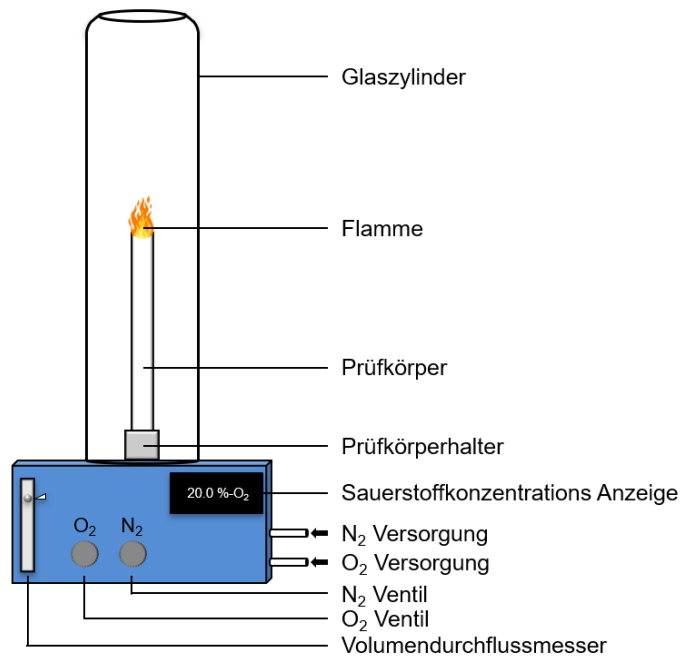


Abbildung 15: Schema eines LOI-Aufbaus.

Die LOI-Methode ist in internationalen sowie europäischen Prüfnormen beschrieben. Abbildung 15 zeigt die LOI-Apparatur, die aus einem vertikalen Schornstein mit einer Höhe von 450 mm oder 500 mm und einem Innendurchmesser von 75 mm oder 100 mm besteht. Der Schornstein besteht aus hitzebeständigem Glas, sodass die Verbrennung des Prüfkörpers beobachtet werden kann. Sauerstoff und Stickstoff werden am Fuß des Kamins in einem definierten Mischungsverhältnis eingeleitet. Eine paramagnetische Sauerstoffzelle im Inneren des Schornsteins dient zur Messung der Sauerstoffkonzentration mit einer Genauigkeit von weniger als 0,1 %. Das Gasgemisch strömt nach oben zu einem vertikalen Prüfkörper, der zwischen 6,3 mm und 12,7 mm breit, bis zu 10,5 mm dick und 152 mm hoch ist. Mit einer kleinen Gasflamme wird das obere Ende des Probenkörpers entzündet und das anschließende Brennverhalten wird überwacht. Der LOI-Wert wird in der Regel bei Raumtemperatur gemessen. Neben der Temperatur können auch andere Prüfvariablen den Sauerstoffindexwert beeinflussen. Die Auswirkungen von Gasdurchfluss, Druck und Geschwindigkeit, Probenabmessungen, Feuchtigkeitsgehalt und Geräteabmessungen auf den Indexwert sind untersucht worden. Es müssen eine Reihe von Tests mit steigender Sauerstoffkonzentration durchgeführt werden, wobei der LOI durch den Mindestprozentsatz an Sauerstoff bestimmt wird, den die Probe benötigt, um genau 180 s lang mit einer kerzenartigen Flamme zu brennen. Der LOI-Wert gibt keine direkte Auskunft über das reale

Brandverhalten von Materialien. Er sollte daher nur zur Einstufung der relativen intrinsischen Entflammbarkeit verschiedener Materialien verwendet werden.

Die LOI-Methode weist jedoch auch Schwachstellen auf. So weisen Babrauskas *et al.* darauf hin, dass vor allem die Testbedingungen nie mit irgendeinem Aspekt von Bränden in voller Größe korreliert wurden. [49] Daher ist es nicht möglich, die im LOI-Test beobachteten Brennbedingungen eines Materials mit dessen Verhalten in einem tatsächlichen Brand in Verbindung zu bringen. Aus diesem Grund weisen mehrere Brandforscher wie Weil *et al.* oder auch Babrauskas *et al.* darauf hin, dass die Aussagekraft des Tests fragwürdig ist. [49, 50]

1.5.3.2 Mikroskalige Verbrennungskalorimetrie (MCC)

Die Mikroskalige Verbrennungskalorimetrie (Microscale Combustion Calorimetry, MCC), auch bekannt als Pyrolysis Combustion Flow Calorimetry (PCFC), wurde als Screening-Test für die Wirksamkeit von flammhemmenden Additiven in Polymeren im Milligramm-Maßstab entwickelt. [51] Mit der MCC-Methode wurden in den letzten Jahren die Gasphasenprozesse und Prozesse in der kondensierten Phase der flammenden Verbrennung in einem nicht flammenden Labortest reproduziert, um intrinsische bzw. materialspezifische Kennwerte wie total heat released (THR), heat release capacity (HRC), peak of heat release rate (PHRR) und temperature at peak heat release rate (T_{PHRR}) von Materialien zu erhalten. [52–54] Der schematische Aufbau des mikroskaligen Verbrennungskalorimeters ist in Abbildung 16 dargestellt.

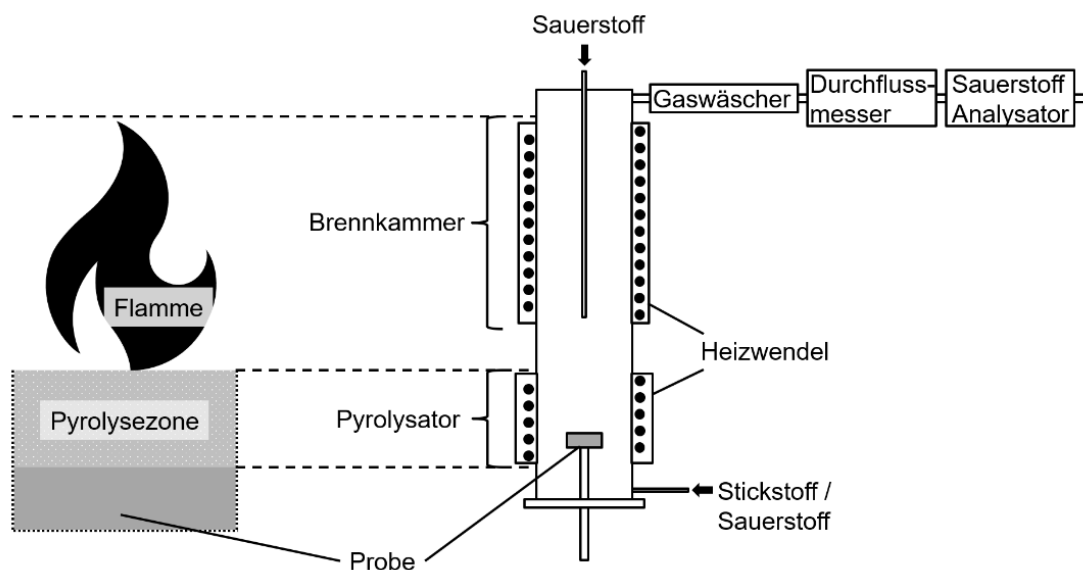


Abbildung 16: Schema des Aufbaus eines Mikroskaligen Verbrennungskalorimeters.

Das MCC-Experiment wird in der Pyrolysephase meist unter einer Inertgasatmosphäre in Stickstoff oder aber auch in einem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch durchgeführt. Die bei der Pyrolyse freigesetzten Gase werden in Gegenwart von Sauerstoff unter kontrolliertem, definiertem Sauerstofffluss verbrannt. Der aus der kontrollierten Verbrennung resultierende Sauerstoffverbrauch wird der Berechnung der zuvor beschriebenen Kenngrößen zugrunde gelegt. [55]

Hinsichtlich der Art der Materialien, die mit dieser Methode geprüft werden können, wurde MCC nicht nur für die Prüfung von Polymermaterialien, sondern auch von Holz erfolgreich eingesetzt. [56] Lyon *et al.* [52] beschreiben eine Korrelation zwischen der in der MCC gemessenen Heat Release Capacity (HRC) und der Peak of Heat Release Rate (PHRR) aus dem sogenannten „Cone Calorimeter“. Auf Grundlage der HRC wird das MCC als Screening-Methode für Flammenschutzmittel in Kunststoffen verwendet. In ähnlicher Weise bewerteten Scharrel *et al.* [57] die Verwendung von MCC als Instrument zur Bewertung der Entflammbarkeit von Mischungen aus Polycarbonat (Bisphenol A) / Acrylnitril-Butadien-Styrol (PC/ABS) mit Zusatzstoffen und Flammenschutzmitteln. In der Arbeit von Yang *et al.* wurde auch die Entflammbarkeit von mit Flammenschutzmitteln behandelten Baumwoll- und Nylongeweben mit MCC getestet. [58]

Zur vollständigen Charakterisierung der Brandeigenschaften eines Materials sind weiterhin Kenngrößen wie extrinsische Faktoren (Probengröße und -orientierung), das physikalische Verhalten (Abtropfen, Aufquellen) und die chemischen Prozesse (Flammhemmung, Verkohlung), die mit der Flammwidrigkeit in Verbindung stehen, vonnöten. Folglich können MCC-Eigenschaften allein nicht die Flammbeständigkeit von Kunststoffen über einen breiten Bereich flammhemmender chemischer Zusammensetzungen abbilden. [52]

1.6 Flammschutzsysteme für Polystyrol

Um potenziell wirksame Flammenschutzmittel für die jeweiligen Kunststoffe auswählen zu können, ist es zwingend erforderlich, die Zersetzungsprozesse dieses Polymers im Brandfall zu kennen. Der thermische Abbaumechanismus von Polystyrol wird von McNeill *et al.* [59] wie in den ausschnitthaft gezeigten Reaktionen (11–12) beschrieben. Dabei kommt es durch die thermische Beanspruchung des Polymers unterhalb von 300 °C zu einer zufälligen Disproportionierung des Polymerrückgrats, wodurch Makroradikale entstehen. Ab diesem Schritt beginnt die stufenweise

Depolymerisation der Polystyrolmakroradikale über eine β -Eliminierung, bei der als Haupteliminierungsprodukt das Monomer Styrol entsteht. Zusätzlich zum Styrol beschreiben McNeil *et al.* auch weitere thermische Abbauprodukte des Polystyrols, z. B. α -Methylstyrol, Toluol, Benzol und Ethylbenzol. [59]

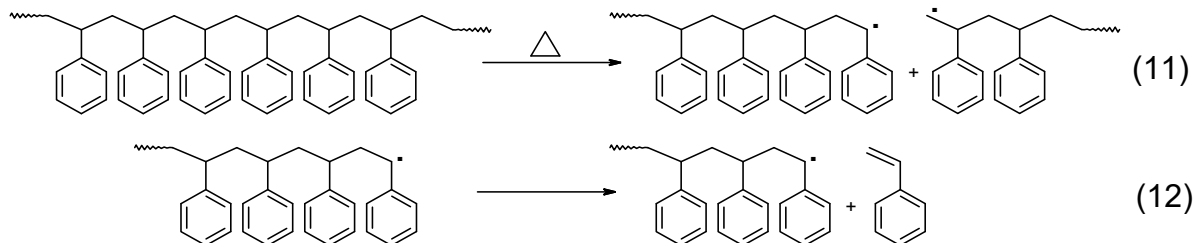


Abbildung 17: Radikalischer Abbau von Polystyrol.

Da es sich bei diesem thermischen Zersetzungsprozess um eine radikalische Depolymerisation des Polystyrols handelt, erweisen sich wie in Kapitel 1.3 beschrieben halogenierte Flammschutzmittel als sehr wirksam, da diese als Radikalfänger dienen und somit den Abbauprozess unterbinden können. Aus diesem Grund wurden Polystyrolschäume jahrzehntelang mit 1,2,5,6,9,10-Hexabromcyclododecan (HBCD) flammgeschützt. Da HBCD ein niedermolekulares organisches Flammschutzmittel ist, konnte beobachtet werden, dass es durch Herauswaschen aus u. a. Polystyrolprodukten in die Umwelt gelangt ist und sich auf der ganzen Welt angesammelt hat. [60–62] Da HBCD persistente und bioakkumulative Eigenschaften aufweist [60–62], wurde ein Verbot des Einsatzes dieser Substanz ab März 2016 legislativ erwirkt. [63–66] In der Folge wurde HBCD durch ein Flammschutzmittel ersetzt, welches denselben Flammschutzmechanismus bedient wie HBCD. Es handelt sich hierbei um das aktuell in der Industrie am häufigsten eingesetzte Flammschutzmittel für Polystyrolanwendungen, das polybromierte Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymer (PBr-SBS). Radikalische Initiatoren wie Dicumyl oder Dicumylperoxid werden meist als Synergisten in Kombination mit halogenhaltigen Flammschutzmitteln wie HBCD eingesetzt. [67–69] Der Synergist kann dabei entweder in die Polymermatrix eingearbeitet werden oder aber bei XPS-Produkten als Beschichtung auf die geschäumten Perlen aufgebracht werden. [70] Zwar ist das Potenzial des Auswaschens von PBr-SBS aufgrund seiner polymeren Form minimiert, jedoch besteht auch bei diesem Flammschutzmittel der Verdacht, dass es hohe persistente Eigenschaften aufweist. [71]

Da halogenierte Flammschutzmittel bedenklich sind, besteht derzeit eine steigende Nachfrage nach halogenfreien Flammschutzlösungen für Polymere, die in Bauanwendungen eingesetzt werden. [59, 72] Prominente untersuchte Beispiele sind etwa die Substanzklasse der Sulfenamide [73, 74], die, wie von Wilen *et al.* [73] und Mountassir *et al.* [74] beschrieben, allein einen ausreichenden Flammschutz für styrolbasierte Polymere erreichen. So konnten Mountassir *et al.* zeigen, dass bei Verwendung der Sulfenamide N-Benzothiazol-2-ylsulfanyl-N-*tert*-butyl-benzothiazol-2-sulfenamid und N-Cyclohexylthiophthalimid ein flammhemmender Effekt in 200 µm dicken Polystyrolfolien messbar ist. Zudem konnte mit einer Beladung von 2,5 Gew.-% N-Benzothiazol-2-ylsulfanyl-N-*tert*-butyl-benzothiazol-2-sulfenamid in Polystyrolschaumkörpern sowohl die Brandprüfung nach DIN 4102 (B2) als auch nach ISO 11925-2 E-d₀ bestanden werden. So beschreiben Mountassir *et al.* weiter, dass nach ihren analytischen Untersuchungen Sulfenamide sowohl in der kondensierten Phase durch einen verstärkten Polystyrolabbau als auch potenziell in der Gasphase durch die Freisetzung von Aminverbindungen, die als Radikalfänger dienen, in der Flammhemmung von Polystyrol wirksam sind. [74]

Weiterhin werden in Forschungsarbeiten als halogenfreie Flammschutzalternativen phosphorbasierte Flammschutzmittel im Polystyrol eingesetzt. [75–77] Diese sind z. B. (meist organische) Phosphate, Phosphonate und Phosphinate, die in styrolbasierten Polymeren bei alleiniger Verwendung nur eine mäßige bis geringe Flammschutzwirkung zeigen, in Kombination mit Co-Flammschutzmitteln bzw. Synergisten eine ausreichende Flammschutzwirkung. [78–84] Alternativ können anstelle der Zweikomponenten-Flammschutzsysteme aus einem Flammschutzmittel und einem Synergisten bzw. Co-Flammschutzmittel auch dem Phosphoratom für die Erhöhung der flammhemmenden Wirkung intramolekular zusätzliche Funktionalitäten hinzugefügt werden, wodurch eine wirksame Einkomponenten-Flammschutzlösung für Polystyrol entsteht. [76, 85, 86] Zur Verbesserung der flammenhemmenden Wirkung von phosphorhaltigen Verbindungen haben sich Kombinationen mit stickstoffhaltigen oder schwefelhaltigen Verbindungen als besonders effektiv erwiesen. [72, 78–81]

Obwohl der Mechanismus der Krustenbildung aufgrund der typischerweise geringen Dichte von Polystyrolschaumstoffen (15–80 g/m³) und des damit verbundenen hohen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen nicht als wirksamer FR-Effekt angesehen wird, haben Sun *et al.* kürzlich gezeigt, dass die Kombination von Phosphor und Stickstoff in einem Flammschutzmittel wie 6,6-O-(1,4-Phenyl-bis(((3-

hydroxyphenyl)amino)methylen))-bis(Dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-oxid) im Polystyrol eine ausreichende Flammhemmung bietet, um bei einer Beladung von 20 Gew.-% eine V-0-Klassifizierung in einem UL-94-V-Brenntest bei 13 mm Probenkörperdicke zu erreichen. [81] Darüber hinaus beschrieben Wang *et al.* eine flammhemmende Wirkung von Melaminphosphat in Kombination mit expandierbarem Graphit, die ebenfalls zu einer V-0-Einstufung in einem UL-94-vertikal-Brennversuch bei einer Probendicke von 1,6 mm führt. [80] Darüber hinaus haben sich elementarer Schwefel oder schwefelhaltige Verbindungen in Kombination mit phosphororganischen Flamschutzmitteln als sehr wirksam für die Flammhemmung von Polystyrol und Polystyrolschäumen erwiesen. [35, 72, 75, 78, 83, 87] Im Jahr 2011 wiesen Eberstaller und Hintermeier nach, dass die Verwendung von 12 Gew.-% Triphenylphosphin und 5 Gew.-% Cystin in Bezug auf die Flammhemmung von Polystyrolschäumen ähnlich wirksam ist wie die Verwendung von 2 Gew.-% HBCD. [87] Ein Jahr später zeigten Bellin *et al.* [84], dass verschiedene Kombinationen von phosphororganischen Flamschutzmitteln in Verbindung mit verschiedenen Disulfiden eine ausreichende flammhemmende Wirkung in Polystyrolschäumen zeigen, um die Brandprüfung nach DIN 4102 (B2) selbst bei einer reduzierten Gesamtbeladung von 3,5 Gew.-% zu bestehen. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass intramolekulare P-S-FR-Additive ebenfalls eine ausreichende flammhemmende Wirkung im Polystyrol erzielen können. [82, 83] Beispielsweise konnte durch Zugabe von 8 Gew.-% Diphenyldithiophosphinsäure, Bis(diphenylphosphinthiyl)disulfid oder 1,1,2,2-Tetraphenyldiphosphin-disulfid zu Polystyrol ein ausreichender Flamschutz erzeugt werden, um die Kriterien zum Bestehen der Brandprüfung nach DIN 4102 (B2) zu erfüllen. [82, 83] Beach *et al.* [35] und Braun *et al.* [88] beschreiben, dass Schwefel und schwefelhaltige Flamschutzmittel die Zersetzungstemperatur von Polystyrol hin zu niedrigeren Temperaturen verschieben. Darüber hinaus beschreiben Beach *et al.*, dass die schwefelinduzierte Zersetzung von Polystyrol im Vergleich zu reinem Polystyrol eine Vielzahl anderer Zersetzungsprodukte erzeugt. [35] So wurden neben den thermischen Abbauprodukten von reinem Polystyrol mehrere sulfidische Aromaten und aromatische Thiophen-Spezies sowie mehrere verzweigte aromatische Spezies gefunden. Braun und Mitarbeiter führten TGA-FTIR-Untersuchungen an flammgeschützten Polystyrolschaumstoffen durch. Diese Untersuchungen ergaben, dass die Menge an Styrol, die bei der thermischen Zersetzung von

Polystyrolschäumen freigesetzt wird, die elementaren Schwefel oder organische Disulfide wie Poly(*tert*-butylphenol)disulfid enthalten, im Vergleich zu Polystyrolschäumen ohne organische Disulfide reduziert ist, während die freigesetzten Mengen an Styrol-Dimeren, -Trimeren usw. zunehmen. [88] Der Mechanismus, der hinter dem offensichtlichen synergistischen Effekt von phosphororganischen Flammschutzmitteln und Schwefel oder organischen Di- oder Oligosulfiden steht, wurde bisher nicht vollständig aufgeklärt. Es wird vermutet, dass im Brandfall und der damit verbundenen thermischen Zersetzung der jeweiligen Additive reaktive P-S-Zwischenprodukte gebildet werden, die im Vergleich zu den üblicherweise auftretenden phosphorhaltigen Radikalen eine höhere Gasphasenaktivität aufweisen könnten. [35]

1.7 Hochschwefelhaltige Polymere

Wie bereits erwähnt müssen Flammschutzadditive vielen Anforderungen gerecht werden. Da schwefelhaltige Verbindungen wie ebenfalls zuvor beschrieben als Synergist bzw. Co-Flammschutzmittel in Kombination mit phosphorhaltigen Verbindungen im Polystyrol flammhemmend wirken, wurde zum Beginn dieser Arbeit der Einsatz von hochschwefelhaltigen Polymeren als Flammschutzadditive als potenziell erfolgsversprechend erachtet.

Eine Möglichkeit zur Herstellung hochschwefelhaltiger Polymere wurde erstmals von Chung *et al.* im Jahre 2013 veröffentlicht. In dieser Publikation wird von den Autoren die Synthese von polymeren Materialien über eine Copolymerisation von elementarem Schwefel mit organischen Comonomeren, in diesem Fall dem bifunktionalen 1,3-Diisopropenylbenzol (DIB), gezeigt. Bei der Synthese lag der Massenanteil des Schwefels über dem des organischen Copolymers, weswegen die Autoren diese neue Synthesemethode als inverse Vulkanisation betitelten. [89]

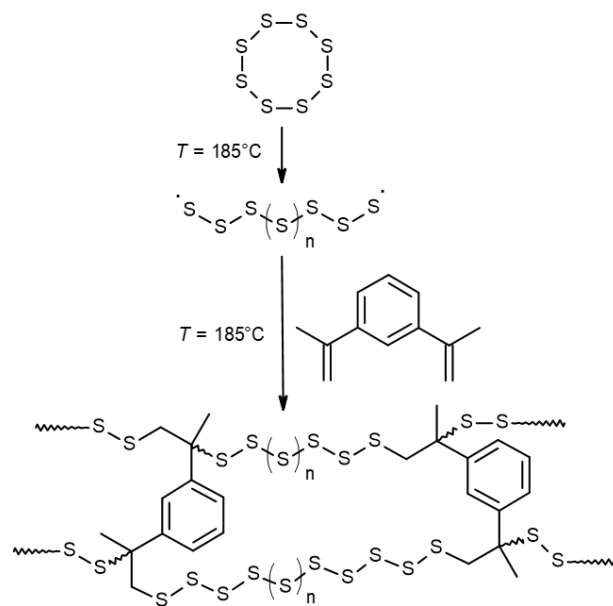


Abbildung 18: Copolymerisation von elementarem Schwefel mit Diisopropenylbenzol nach Chung *et al.* [89]

Bei der Synthese wird zunächst, wie in Abbildung 18 gezeigt, der Schwefel vorgelegt und auf 185 °C erwärmt. Da die Temperatur über 159 °C steigt, bildet der Schwefel bei dieser Temperatur ein polymeres Schwefel-Diradikal aus. Nach Zugabe von DIB werden die Vinylgruppen des DIB radikalisch mit dem Schwefel umgesetzt und es entsteht ein vernetztes, rötlich-durchsichtiges Copolymer. Chung *et al.* beschreiben auch besondere Eigenschaften dieses Materials. So haben sie festgestellt, dass diese Materialien elektrochemische Aktivitäten aufweisen und somit geeignet für den Einsatz als aktives Material in Li-S-Batterien sind. Seit der Veröffentlichung von Chung *et al.* wurde die Forschungsaktivität zum Thema hochschwefelhaltige Copolymere stetig größer. So wurde zum einen die Weiterentwicklung dieser Materialien für Batterieanwendungen [90–96] betrieben, zum anderen wurden aufgrund der vielfältigen Eigenschaften dieser Copolymere auch weitere potenzielle Anwendungen untersucht. So haben Griebel *et al.* [97] begonnen, aufgrund der rötlichen Farbe und der Transparenz von Copolymeren aus elementarem Schwefel mit DIB deren Eignung für eine optische Anwendung im Infrarotbereich zu untersuchen. Dabei konnte zum einen der angestrebte Brechungsindex (n) von über 1,8 bei 200 μm dicken Folien aus Poly(Schwefel-random-1,3-diisopropenylbenzol), mit einem Massenanteil an Schwefel im Bereich von 50–80 Gew.-%, erreicht werden. Zum anderen konnte an Folien aus diesen Materialien mit einer Schichtdicke unter 10 μm eine hohe Transmission im Wellenlängenbereich von 500–3.000 nm festgestellt werden. [97] Zudem beschreiben Griebel *et al.* in einer folgenden Publikation die Selbstheilungseigenschaften dieser

Materialien. [98] Neben Anwendungen als Kathodenmaterial in Batterien oder als optische Materialien wurden zudem weitere Anwendungen, wie das Abfangen von Schwermetallen [99, 100] oder auch antimikrobielle Aktivitäten [101], dieser hochschwefelhaltigen Materialien untersucht. Zusätzlich zu den bisher beschriebenen Anwendungen wurde in einer Patentanmeldung von Pyun *et al.* erstmalig eine potenzielle flammhemmende Wirkung von hochschwefelhaltigen Duomeren beschrieben. Diese sollen zum einen als Additiv in Polyurethanschäumen, zum anderen auch als duomerer Werkstoff eingesetzt werden können. [102]

Neben der Untersuchung der vielen potenziellen Anwendungsmöglichkeiten der hochschwefelhaltigen Copolymere wurde auch der Syntheseprozess weiter optimiert. So ist die Auswahl an potenziellen organischen Comonomeren bei der von Chung *et al.* entwickelten Syntheseprozedur aufgrund der hohen Temperatur und der Polymerisation in Masse limitiert. Wu *et al.* konnten durch den Einsatz von kostengünstigen und nicht toxischen Katalysatoren wie Zinkdiethyldithiocarbamat im Vergleich zur nicht katalysierten inversen Vulkanisation eine Verringerung der Reaktionstemperatur und -zeit sowie eine Verbesserung der Eigenschaften der Polymere und eine deutliche Reduzierung der Bildung von gefährlichem H_2S -Gas während der Synthese erreichen. Dadurch war es Wu und Mitarbeitern möglich, bis dato unreaktive und thermisch nicht ausreichend stabile organische Comonomere mittels der katalysierten inversen Vulkanisation mit elementarem Schwefel zu hochschwefelhaltigen Polymeren umzusetzen. [103]

Für diese Arbeit waren die hochschwefelhaltigen Polymere von Interesse, insbesondere wegen der Anforderung, den kostengünstigen Ausgangsstoff elementarer Schwefel zu verwenden, welcher als Abfallprodukt in der petrolierenden bzw. chemischen Industrie anfällt. Aber auch aufgrund ihrer polymeren Form ergeben sich Vorteile. So ist von einer Verringerung der Migration im Vergleich zu niedermolekularen Flammenschutzmitteln dieser Zuschlagsstoffe auszugehen. Jedoch könnte der hohe Schwefelgehalt aufgrund starker Geruchsbelästigung in den Verarbeitungsprozessen möglicherweise negativ wahrgenommen werden.

1.8 Phosphorhaltige Styrol-Copolymerisate

Durch eine Copolymerisation von Standardmonomeren mit Monomeren, die eine funktionelle Gruppe beinhalten, können Copolymerisate hergestellt werden, die

verglichen mit reinen Standardpolymeren eine verbesserte intrinsische Flammhemmung aufweisen. Styrol-Copolymerisate mit phosphorhaltigen Gruppen am Aromaten sind aus der Literatur bekannt. So beschreiben Wakui *et al.* [104] die Synthese von phosphorhaltigen Monomeren, ihre Polymerisation und ihre Copolymerisation mit Methacrylsäure, Methylmethacrylsäure oder Styrol. Zudem zeigten diese Materialien eine positive Wirkung bzgl. ihrer Flammsechzeigenschaften in einem Screening-Test für Elektro- und Elektronikanwendungen für Copolymere aus Methacrylsäure und Methylmethacrylsäure. Weiterhin veröffentlichte die Gruppe um Abdon im Jahr 2000 die Copolymerisation von Styrol und Methylmethacrylaten mit phosphorhaltigen Monomeren. [105] Die in der Veröffentlichung gezeigten Copolymerisate zeigten eine Erhöhung des LOI-Wertes, sobald in diesen 10 Teile phosphorhaltiges Monomer auf 100 Teile des Copolymers vorhanden sind. Dumitrascu *et al.* [106] behandeln die Synthese und Polymerisation von phosphorhaltigen Styrolmonomeren sowie die Charakterisierung der Copolymere mittels thermischer Analyse und Mikrokolorimetrie. Hierbei wurde gezeigt, dass eine Reduzierung in der Wärmefreisetzung der Copolymerisate im Vergleich zum Referenz Polystyrol gemessen werden konnte. Styrolacrylsäure- und Styrolmethacrylsäure-Copolymerisate mit phosphorhaltigen Seitengruppen werden weiterhin beschrieben von Cui *et al.* [107, 108] Die Autoren schildern die Synthese von Styrol-Copolymeren mit Methylphosphonatgruppen. Sie charakterisieren ihre Copolymere mittels thermogravimetrischer und mechanischer Analysen und geben ausgewählte Verbrennungseigenschaften der Copolymere an, die mittels Cone-Kolorimetrie und LOI bestimmt wurden. So zeigten Copolymerisate aus N,N-tetra-methyl-bis(phosphonat)-2-hydroxyethyl-bis(methylen)aminacrylat mit Styrol in Cone-Kolorimetrie-Messungen eine Steigerung der Krustenbildung im Vergleich zum Referenz Polystyrol. Auch der LOI-Wert steigerte sich in den Copolymerisaten im Vergleich zum Referenz Polystyrol. [108] Sun *et al.* berichten die Synthese von DOPO-Acrylaten mit Styrol zu Copolymeren. [109] Neben einer Charakterisierung der thermischen Eigenschaften schildern die Autoren zusätzlich zu den LOI-Messungen auch das mittels Mikrokolorimetrie (MCC) bestimmte kalorimetrische Verhalten. So zeigten die beschriebenen Copolymerisate sowohl eine Reduzierung in der Peak of Heat Release Rate (PHRR) als auch eine Steigerung des LOI-Wertes im Vergleich zum Referenz Polystyrol. Howell *et al.* [110] publizierten die Synthese von Styrol-Copolymeren mit Acrylsäureisosorbidphosphateestern. Neben einer thermischen und

thermogravimetrischen Charakterisierung werden auch hier MCC-Ergebnisse gezeigt. Wie auch in den zuvor beschriebenen Veröffentlichungen zeigten auch diese Copolymerisate in MCC-Messungen eine Reduzierung der Heat release rate (HRR). Neben den Veröffentlichungen zu Copolymerisaten, bei denen mittels LOI-Messungen, Cone-Kalorimetrie bzw. MCC-Analysen eine Reduzierung der intrinsischen Brennbarkeit gezeigt wurde, zeigen weitere Veröffentlichungen wie Boutevin *et al.* [111] und Lee *et al.* [112], dass es möglich ist, weitere Copolymerisate unter der Verwendung von phosphorhaltigen Comonomeren herzustellen. So führten Boutevin *et al.* [111] in ihrer Veröffentlichung die Synthese von *para*-Vinylbenzolphosphonsäure und deren radikalische Polymerisation aus. Schließlich beschreiben Lee *et al.* [112] die Synthese von submikrometerskaligen Polymerpartikeln auf Basis von phosphorhaltigen Styrolderivaten.

2. Zielsetzung

Ziel dieser Promotionsarbeit ist die Entwicklung, Charakterisierung und Prüfung von neuartigen Polystyrol-Rezepturen zur Optimierung des Brandverhaltens von Polystyrolschäumen. Zur Beurteilung des Brandverhaltens sollte ein laborskaliger Herstellungsprozess von Polystyrolschaumkörpern entwickelt werden, mit dem eine Vielzahl an Flammschutzrezepturen hergestellt und getestet werden kann. Zusätzlich sollten Brandprüfungen eruiert werden, mit denen das Brandverhalten der Flammschutzrezepturen in Polystyrolschaumkörpern sowohl qualitativ als auch quantitativ bestimmt werden kann. Mit der entwickelten Herstellungsprozedur und den ausgewählten Brandprüfungen sollte eine Einschätzung des halogenhaltigen Flammschutzsystems erfolgen. Zusätzlich sollte vergleichend der literaturbekannte Wirkmechanismus dieses Flammschutzsystems mit den in dieser Arbeit verwendeten Prozessen und Materialien überprüft werden.

Es sollte sowohl die Struktur-Eigenschafts-Beziehung der Flammschutzmittel (FR-P1 – FR-P7 und FR-S1) als auch die mechanistische Wirkungsweise des Phosphor-Schwefel-Flammschutzsystems (P-S-Flammschutzsystems) zur Aufklärung des Flammschutzmechanismus im Polystyrol analysiert werden. Vorrangig erfolgt hier zunächst die Untersuchung des Wirkmechanismus von organischen Phosphorverbindungen in Kombination mit organischen Disulfiden. Dabei sollte u. a. der Einfluss folgender chemischer Faktoren des phosphororganischen Flammschutzmittels analysiert werden:

- chemische Umgebung am Phosphor
- Oxidationsstufe des Phosphors
- Anzahl an OR-Substituenten des Phosphors

Hierzu sollten sowohl kommerziell erhältliche als auch literaturbeschriebene, aber noch nicht kommerzialisierte phosphororganische Substanzen ausgewählt und allein oder in Kombination mit dem schwefelhaltigen Co-Flammschutzadditiv Poly-*tert*-butylphenoldisulfid (FR-S1) getestet werden. Vor allem sollte die mechanistische Wirkungsweise des halogenfreien P-S-Flammschutzsystems in expandierten Polystyrolformkörpern untersucht werden. Hierbei sollte überprüft werden, ob das P-S-Flammschutzsystem seine Wirkung primär in der Gas- bzw. in der kondensierten Phase entfaltet. Zudem sollte die Wechselwirkung von

phosphororganischen Flammschutzmitteln mit schwefelorganischen Flammschutzmitteln untersucht werden.

Auf Grundlage der in den vorangegangenen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse sollen gezielte Synthesen von Styrol-Copolymeren erfolgen, in denen funktionelle Organo-Phosphor- und Organo-Schwefel-Einheiten kovalent in die Polymerstruktur eingebunden sind. Anschließend soll die Wirksamkeit dieser Copolymere im Hinblick auf ihr flammhemmendes Potenzial in expandierten Polystyrolformkörpern evaluiert werden. Die neuen Copolymere sollen dabei die maßgeblichen Kriterien für Additivsysteme in der kunststoffverarbeiteten Industrie erfüllen können.

Aufgrund des potenziellen Ausblutens von Additivsystemen in Kunststoffen [113–115] und der damit einhergehenden potenziellen Reduzierung der additivierten Effekte im Verlauf der Anwendungsdauer von Kunststoffprodukten sollten schließlich in dieser Promotionsarbeit und in Kooperation mit dem Arbeitskreis Makromolekulare Chemie von Prof. Dr. Jonas der Universität Siegen neue Styrolterpolymere auf Basis von elementarem Schwefel und phosphorhaltigen Comonomeren synthetisiert und in Hinblick auf ihre Flammschutzwirkung charakterisiert werden.

3. Ergebnisse und Diskussion

Für die gezielte Entwicklung von neuen halogenfreien Flammschutzlösungen für Polystyrolschäume ist es unerlässlich, die Effektivität und den Wirkmechanismus der verwendeten funktionellen Komponenten aufzuklären. Zu Beginn der eigenen Arbeiten war über die Wirkungsweise des synergistisch wirkenden halogenfreien Flammschutzsystems aus phosphororganischen Flammschutzmitteln in Kombination mit disulfidischen Flammschutzmitteln wenig bekannt. [76, 116, 117] Einzige Anhaltspunkte waren die in Kapitel 1.6 beschriebenen Flammschutzeffekte der einzelnen Flammschutzmittel. Daher lag in dieser Arbeit der Fokus auf der Aufklärung der Flammschutzmechanismen im synergistischen Zusammenspiel von phosphororganischen Flammschutzmitteln mit dem disulfidischen Co-Flammschutzmittel FR-S1. Um eine unaufwändige Einschätzung des Brandverhaltens von Polystyrolschaumstoffrezepturen erhalten zu können, lag zu Beginn der Arbeit der Fokus auf der Entwicklung einer reproduzierbaren laborskaligen Herstellungsverfahren für Polystyrolschäume. Des Weiteren sollten aussagekräftige Brandprüfmethoden für Polystyrolschaumkörper entwickelt werden.

In dieser Arbeit wurde zur besseren Unterscheidung der eingesetzten Additive eine einheitliche Nomenklatur eingeführt, die in Abbildung 19 dargestellt ist. In der Nomenklatur wird dabei zwischen Flammschutzmittel (FR) und Synergist (SY) unterschieden. Aufgrund der ungeklärten synergistischen Wirkungsweise von phosphororganischen mit disulfidischen Flammschutzmitteln wird in dieser Arbeit das disulfidische Flammschutzmittel nicht als Synergist, sondern als Co-Flammschutzmittel benannt. Die Benennung von halogenhaltigen Flammschutzmitteln erfolgt mit einem „X“, phosphorhaltige Flammschutzmittel werden mit einem „P“ benannt und schwefelhaltige Flammschutzmittel tragen an dieser Stelle der Nomenklatur ein „S“. Ist eine Kombination von flammschutzrelevanten Elementen in den Flammschutzmitteln enthalten, so wird dies über eine Kombination der Buchstaben in der Benennung angezeigt. Alle Flammschutzmittel und Synergisten werden in Reihenfolge ihrer Verwendung benannt.

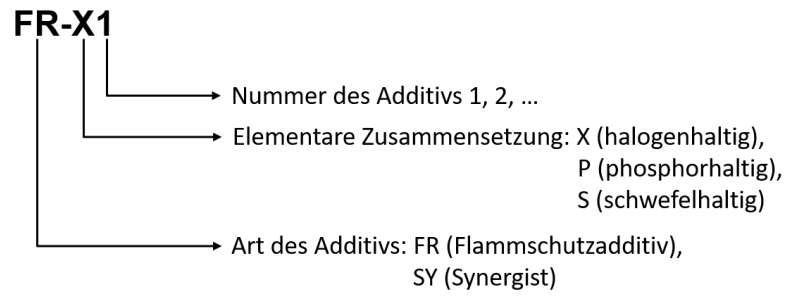


Abbildung 19: Nomenklatur der eingesetzten Flammschutzmittel.

3.1. Entwicklung einer laborskaligen Herstellungsprozedur für Polystyrolschaumkörper

Wie in den Kapiteln 1.1.1 und 1.1.2 beschrieben, werden bei der industriellen Herstellung von Polystyrolschaumkörpern aufwendige großtechnische Prozesse durchlaufen, welche nicht in allen Aspekten auf den Maßstab der Entwicklungsebene herunterskalierbar sind. Für das Vorhaben dieser Arbeit ist daher eine laborskalige Herstellungsprozedur vonnöten, mit der es möglich ist, mit kleiner Probenmenge der verwendeten Materialien Probenkörper herstellen zu können. Der Prozess sollte Polystyrolschaumkörper mit reproduzierbaren Eigenschaften liefern. In einem publizierten Prozess [72] wird industriell hergestelltes Polystyrolgranulat (PS 158K, BASF) in Dichlormethan (DCM) gelöst, zu einer Platte gegossen und für 24 h getrocknet. Diese Platte wird danach unter Wasserdampfeinwirkung bei ca. 120 °C für 20 min aufgeschäumt. Zum Schluss werden die aufgeschäumten Probenkörper an der Luft bei Raumtemperatur und unter Atmosphärendruck bis zur Massenkonzanz getrocknet. Insbesondere der letzte Prozessschritt ist mit einem großen Zeitaufwand verbunden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war die Weiterentwicklung dieses Prozesses zu einem reproduzierbaren und zeitökonomischen, laborskaligen Herstellungsprozess für Polystyrolschaumkörper erforderlich. Das Einstellen der nominellen Dichte und die Trocknungsprozedur sollten hierbei optimiert werden. Zusätzlich zu diesen beiden Aspekten sollte des Weiteren analysiert werden, wie hoch der Restgehalt an Dichlormethan in den Polystyrolplatten vor dem Aufschäumen ist. Denn es ist zu vermuten, dass Dichlormethan als chloriertes Lösungsmittel einen Einfluss auf das Brandverhalten der Schaumkörper haben könnte. Zum Schluss sollte die Zellstruktur der Polystyrolschäume nach der Herstellungsprozedur ermittelt und mit der von industriell hergestellten EPS-Schäumen verglichen werden. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass es sich bei einem EPS-Schaum um einen Partikelschaumstoff handelt und der Schaumkörper aus der in dieser Arbeit verwendeten laborskaligen Herstellungsprozedur diese Charakteristika nicht aufweisen kann.

Abhängigkeit der nominellen Dichte vom Masseeinsatz an Polystyrol

Der Dichtebereich von XPS-Schäumen liegt bei 25–45 kg/m³ [118] und der von EPS-Schäumen bei 10–35 kg/m³. [10] Daher wurden Polystyrolschaumkörper mit

variierendem Masseinsatz hergestellt, um in den Dichtebereich der industriell hergestellten Polystyrolschaumkörper zu gelangen. Der eingesetzte Massebereich lag zwischen 20 g und 60 g Polystyrol. Die Dichte der daraus entstandenen Schaumkörper wurde mit folgender Formel 1 berechnet:

$$d_{nominell} = \frac{m_{Schaumkörper} (g)}{V_{Form} (m^3) * 1000 g/kg} = \frac{m_{Schaumkörper} (g)}{0,42 \frac{m^3 * g}{kg}} \quad \text{Formel 1}$$

Dieser Formel lässt sich entnehmen, dass zur Berechnung der nominellen Dichte das Volumen der Form verwendet wurde und nicht das tatsächliche Volumen der Schaumkörper. Somit weisen die berechneten Werte der Schaumkörper größere Fehler auf, die mit einem geringeren Masseinsatz hergestellt wurden, da diese wie in Abbildung 21 zu sehen nicht vollkommen aufgeschäumt sind. Die hergestellten Schaumkörper wiesen somit folgende berechneten nominellen Dichten auf (s. Abbildung 20).

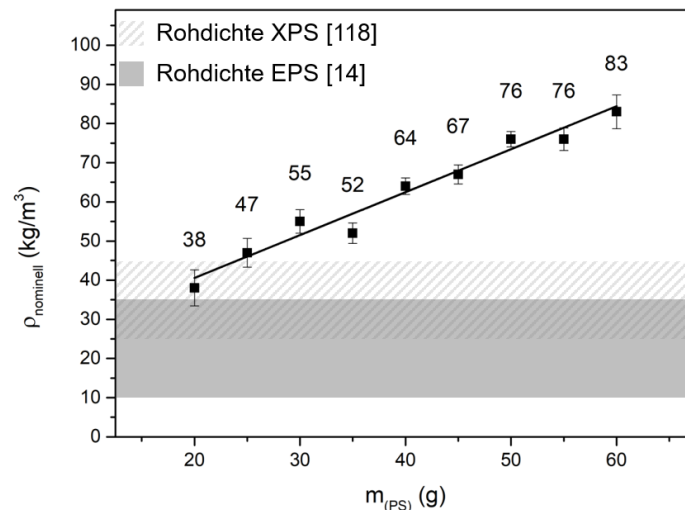


Abbildung 20: Abhängigkeit der nominellen Dichte vom Masseinsatz an Polystyrol.
Die schwarze Gerade zeigt die Trendlinie des Zusammenhangs zwischen nomineller Dichte und Masse.

Wie zu erwarten, steigt die nominelle Dichte linear mit dem Masseinsatz an Polystyrol an. Hierbei konnten Schaumkörper hergestellt werden, deren nominelle Dichte im Bereich von industriell hergestellten XPS-Schäumen liegt. Jedoch zeigten Schaumkörper, die mit einem Masseinsatz von < 40 g Polystyrol hergestellt wurden, reproduzierbar Bereiche im Probenkörper auf, die noch nicht aufgeschäumt waren (s. Abbildung 21 a–d). Reproduzierbare und vollständig aufgeschäumte Probekörper, bei denen die Form vollständig ausgefüllt war, konnten erst ab einer Polystyrol-Masse von 40 g zuverlässig hergestellt werden. (s. Abbildung 21 e). Bei diesem Masseinsatz

wurde $16,1 \pm 1,2$ Gew.-% Restgehalt an Dichlormethan vor dem Aufschäumen (vgl. Abbildung 84 – 3) dokumentiert, welches zum einen als Weichmacher in der Polystyrolplatte dient, wodurch die Glasübergangstemperatur (T_g) des Polystyrols herabgesetzt wird, und zum anderen als Treibmittel für das nachfolgende Aufschäumen. Diese Schaumkörper mit einem Masseinsatz von 40 g Polystyrol weisen nach der Trocknung zur Massenkonzanz eine nominelle Dichte von $64 \pm 2,1$ kg/m³ auf und liegen somit oberhalb der industriell angefertigten Polystyrolschaumprodukte. Daher wird in Kapitel 3.2 am Beispiel des Vergleichs von Polystyrolschaumkörpern ohne Flammenschutzmittel mit Schaumkörpern, in denen das halogenhaltige Flammenschutzsystem eingesetzt wurde, untersucht, ob die erhöhte nominelle Dichte einen Einfluss auf das Brandverhalten hat.

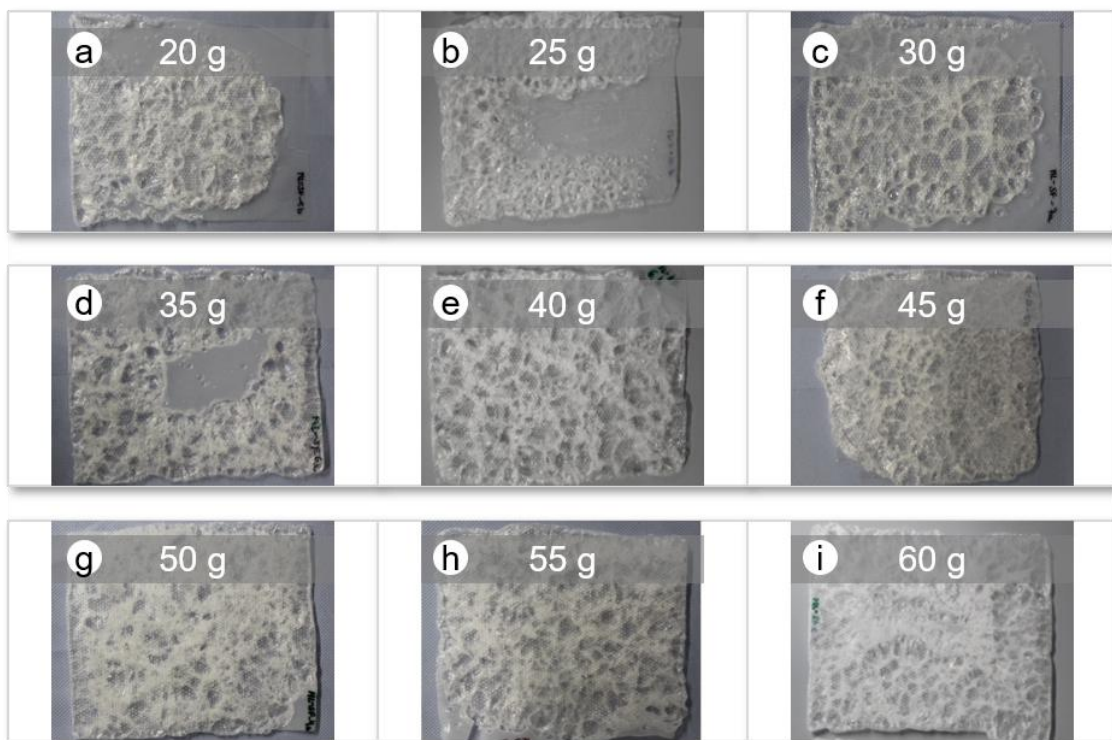


Abbildung 21: Fotodokumentation von Polystyrolschaumkörpern mit unterschiedlich eingesetzter Masse an Polystyrol.

Trocknung der Schaumkörper

Für die Trocknung der gerade aufgeschäumten Probenkörper wurde die Dauer dokumentiert, bis die Massenkonzanz erreicht wurde. Dabei wurde die Lufttrocknung bei Raumklima mit einer Ofentrocknung bei 60 °C, jeweils unter Atmosphärendruck, verglichen. Die Trocknungsverläufe der Lufttrocknung (a) und der Ofentrocknung (b) sind in Abbildung 22 dargestellt. Die prozentuale Massedifferenz wurde aus der

prozentualen Differenz zwischen der Masse des Prüfkörpers direkt nach dem Schäumvorgang und der Masse nach der jeweiligen Trocknungsdauer berechnet.

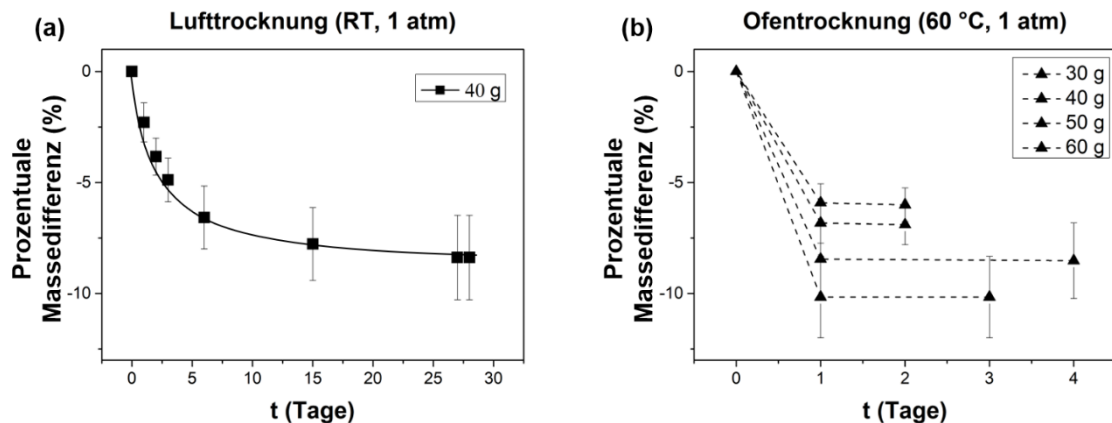


Abbildung 22: Vergleich zwischen Lufttrocknung bei Raumklima (a) und Ofentrocknung (b) von aufgeschäumten Polystyrolprobenkörpern.

Die durchgehende Linie ist die Ausgleichskurve und entspricht dem Trocknungsverlauf, die gestrichelten Linien sind lediglich direkte Verbindungen der Messwerte.

Der ermittelte Trocknungsverlauf bei Laborklima zeigt, dass sich die Masse der Schaumkörper innerhalb der ersten 6 Tage um $6,6 \pm 1,4$ Gew.-% (s. Abbildung 22 a) reduziert. Massenkonzanz ist erst nach weiteren 21 Tagen erreicht. Somit werden für die gesamte Prozedur 27 Tage zur Trocknung von Polystyrolschaumkörpern bis zur Massenkonzanz benötigt. Dieser lange Zeitraum ist für die schnelle Untersuchung von vielen unterschiedlichen Formulierungen nicht geeignet. Betrachtet man dagegen den Trocknungsverlauf bei 60 °C (s. Abbildung 22 b) unter Atmosphärendruck, so zeigt sich bereits nach einem Tag ein Masseverlust von $8,5 \pm 1,6$ Gew.-%. Damit entspricht der Masseverlust nach einem Tag Ofentrocknung dem der Lufttrocknung nach 27 Tagen. Unter diesen Bedingungen ist eine Massenkonzanz bereits nach einem Tag erreicht. Auch für Probenkörper, die mit Massen von 30 g, 50 g und 60 g Polystyrol hergestellt wurden, stellt sich nach einem Tag Ofentrocknung Massenkonzanz ein. Somit können signifikante Zeitersparnisse in dieser Arbeit in der Flammenschutzrezepturenentwicklung bei der Herstellung von Polystyrolschaumkörpern erzielt werden.

Vergleich zwischen industriellem PS-Schaum und Labor-PS-Schaum

Auf der Grundlage der unterschiedlichen Herstellungsprozeduren ist eine andere Schaumstruktur der in dieser Arbeit hergestellten Schaumkörper im Vergleich zu industriell angefertigten EPS-Schaumkörpern zu erwarten. Fotografische und

mikroskopische Aufnahmen der Schaumstruktur eines Technikums-EPS-Partikelschaums und eines Labor-Schaums sind in Abbildung 23 dargestellt.

Die Perlen an der Bruchkante dieses Schaumkörpers weisen eine durchschnittliche Größe von 4 mm auf (s. Abbildung 23 a). Der in Abbildung 23 b abgebildete, selbst hergestellte Probenkörper weist eine nominelle Dichte von 64 kg/m^3 bei einer Dicke von 10 mm auf. Die mikroskopische Aufnahme des Polystyrolpartikelschaums (Abbildung 23 c) weist eine geschlossenzellige Schaumstruktur auf. Die Schaumzellen sind fein in den Perlen verteilt und in ihrer Größe homogen. Hinsichtlich der Morphologie weisen die Zellen in den Perlen eine weitgehend sphärische Geometrie auf. Die mikroskopische Aufnahme des im Labor hergestellten Schaumkörpers (Abbildung 23 d) zeigt ebenfalls eine geschlossenzellige Struktur. Verglichen mit dem industriell hergestellten Schaumkörper (Technikum BASF SE, Ludwigshafen) sind deutlich größere Schaumzellen zu erkennen, die auch in ihrer Größe inhomogener sind. Sie sind eher oval und erstrecken sich teils über die gesamte Probendicke.

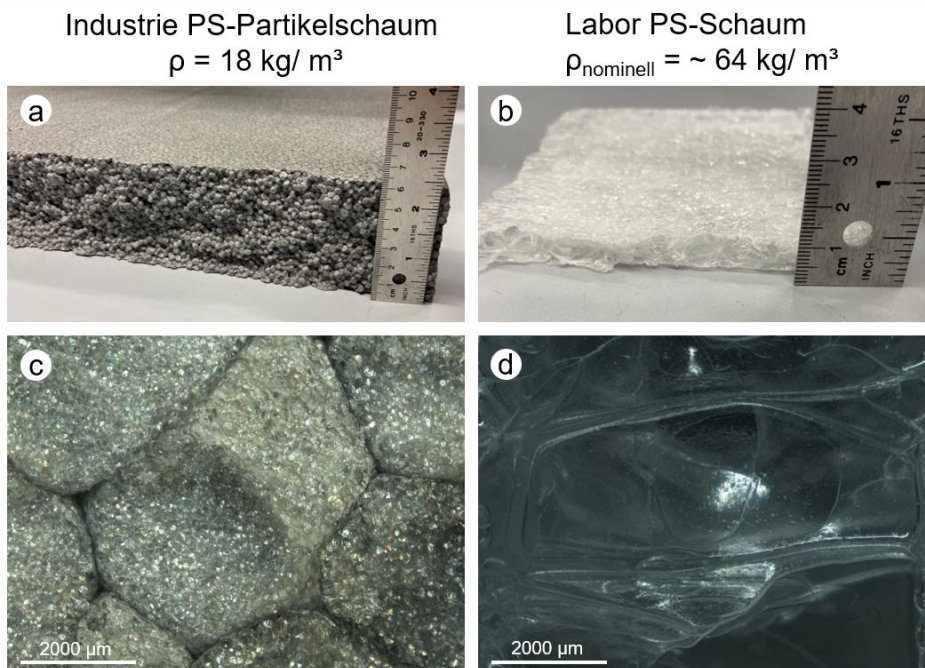


Abbildung 23: Schaumstruktur eines industriellen Polystyrolpartikelschaums im Vergleich zum Labor-Schaum.

a: Fotografische Aufnahme der Bruchkante eines EPS-Schaums, Technikumsprodukt (BASF SE, Ludwigshafen).
b: Fotografische Aufnahme der Bruchkante eines im Labor hergestellten PS-Schaums. c: Mikroskopische Aufnahme eines Querschnitts des Polystyrolpartikelschaums. d: Mikroskopische Aufnahme der Bruchkante des Labor-Polystyrolschaums.

Aufgrund der Vorbehalte bezüglich der Übertragbarkeit von Brandprüfergebnissen, die auf die inhomogenere Schaumstruktur im Vergleich zum industriell hergestellten Polystyrolschaums zurückzuführen sind, wird der Einfluss der Schaumstruktur auf die

Entzündbarkeit und die flammenhemmende Wirkung mittels unterschiedlicher Brandprüfungen getestet (s. Kapitel 3.2).

3.2. Entwicklung und Etablierung von Brandprüfmethoden im Labormaßstab

Zur sowohl qualitativen als auch quantitativen Bestimmung der Flammenwidrigkeit von Polystyrolschaumkörpern wurden im Rahmen dieser Arbeit unterschiedliche Brandprüfmethoden etabliert, die je nach Entwicklungsstand der zu testenden Polystyrolformulierungen angewendet wurden. Zu Beginn, in einem frühen Entwicklungsstadium der Polystyrolformulierungsentwicklung, wurde zunächst eine Brandprüfung durchgeführt, mit der die Entzündbarkeit und die Selbstverlöschung qualitativ ermittelt wurden. Diese Brandprüfung wird in vorliegender Arbeit als Screening-Test bezeichnet. Bei positiver Begutachtung der Flammwidrigkeit von Polystyrolformulierungen durch den Screening-Test wurde im nächsten Schritt die Quantifizierung der Flammenwidrigkeit anhand von Flammenhöhen in Anlehnung an die normierte Brandprüfung DIN 4102-1 (B2) für Bauprodukte [3] durchgeführt. Letztere wurde in leicht modifizierter Form in dieser Arbeit angewendet. Für die Untersuchung der Flammwidrigkeit im finalen Entwicklungsschritt der Polystyrolrezepturen wurde weiterhin eine kleinskalige Brandprüfung entwickelt, die Hinweise bezüglich des Brandverhaltens im konventionellen SBI [44] geben sollte. Diese Brandprüfmethoden wurden in dieser Arbeit zudem auf ihre Funktionalität zur Unterscheidung der Brennbarkeit jeweils mittels Polystyrolschaumkörpern mit und ohne Flammschutzausrüstung getestet. Wie am Ende des Kapitels 3.1 erwähnt wurde, sollte untersucht werden, ob die inhomogene Zellstruktur der im Labor hergestellten Polystyrolschaumkörper einen Einfluss auf die Beurteilung der Brandeigenschaften eines später zu entwickelnden, kommerziellen Produktes hat.

3.2.1. Screening-Test

Bei dem Screening-Test handelt es sich um einen Brandtest, in dem qualitative Brandeigenschaften wie Entzündbarkeit und Selbstverlöschung von Polystyrolschaumkörpern ermittelt werden können. Die Entzündbarkeit von Polystyrolschaumkörpern wurde in Anlehnung an die Definition in der DIN EN ISO 11925-2 [119] bestimmt, indem die Ausbreitung einer kleinen Flamme an der Oberfläche des Probenkörpers ermittelt wird, nachdem eine kleine Flamme (2 cm Höhe) für 3 s an die Kante des Probenkörpers gehalten wurde (s. Abbildung 24). Zusätzlich wurde die Selbstverlöschung festgehalten, sofern die Proben nach

Beendigung der Beflammung von allein erloschen. Die Entzündbarkeit und die Selbstverlöschung wurden dabei mit „+“ (zeigt entsprechende Charakteristika) oder „-“ (zeigt nicht entsprechende Charakteristika) notiert (s. Tabelle 4).

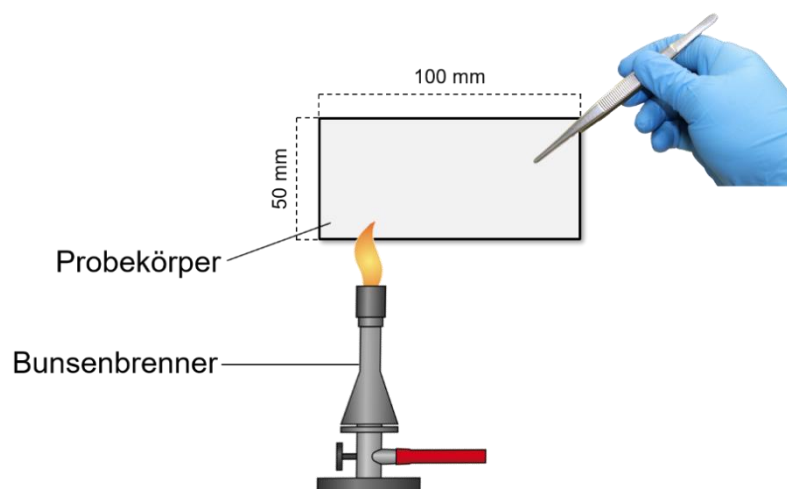


Abbildung 24: Skizze des Aufbaus der Beflammung im Screening-Test.

Zur Überprüfung der Funktionalität dieser Brandprüfmethode wurde das Brandverhalten von reinen Polystyrolschaumkörpern, denen keine Flammschutzmittel zugesetzt worden waren, mit dem in der Industrie verwendeten Flammschutzmittel, bestehend aus 1,3 phr (parts per hundred rubber / Teile pro 100 Teile Polymer) des halogenhaltigen FR-X1 in Kombination mit 0,4 phr des Synergisten SY-1, verglichen. Die Anfertigung der Probekörper erfolgte über die in dieser Arbeit entwickelte Herstellungsprozedur, wodurch die Proben eine nominelle Dichte von 64 kg/m^3 aufwiesen. Die Ergebnisse zur Entzündbarkeit und zur Selbstverlöschung dieser Formulierungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Ermittelte Brandeigenschaften verschiedener Polystyrolformulierungen im Screening-Test.
+: zeigt entsprechende Charakteristika, -: zeigt nicht entsprechende Charakteristika

Probe	Entzündbarkeit	Selbstverlöschung
Referenz Polystyrol	+	-
PS + 1,3 phr FR-X1 + 0,4 phr SY-1	+	+

Als Ergebnis zeigte sich wie erwartet, dass das Referenz Polystyrol eine Entzündbarkeit der Probe und keine Selbstverlöschung aufwies. Dagegen konnte, wie ebenfalls zu erwarten war, bei der mit Flammschutzmitteln ausgestatteten Formulierung festgestellt werden, dass zwar weiterhin eine Entzündbarkeit des Materials vorliegt, diese aber signifikant vermindert war. Zudem zeigte diese Formulierung nach der Beflammung ein selbstverlöschendes Verhalten. Die zwei in

ihren Brandeigenschaften unterschiedlichen Proben können folglich mittels des Screening-Tests unterschieden werden.

3.2.2. Brandprüfungen nach DIN 4102-1 (B2)

Obwohl 2011 die neue europäische Norm EN ISO 11925-2 [119] zur Klassifizierung von Baustoffen auf der Grundlage ihres Brandverhaltens eingeführt wurde, ist der deutsche Flammtest nach DIN 4102-1 (B2) [3] nach wie vor auch in internationalen Forschungseinrichtungen ein weit verbreiteter Anwendungstest. [120] Daher wurde er in leicht abgewandelter Form zur Quantifizierung der flammenhemmenden Wirkung anhand der Flammenhöhe von Schaumstoffformulierungen in dieser Arbeit eingesetzt. Der in dieser Arbeit verwendete Prüfaufbau ist in Abbildung 25 dargestellt.

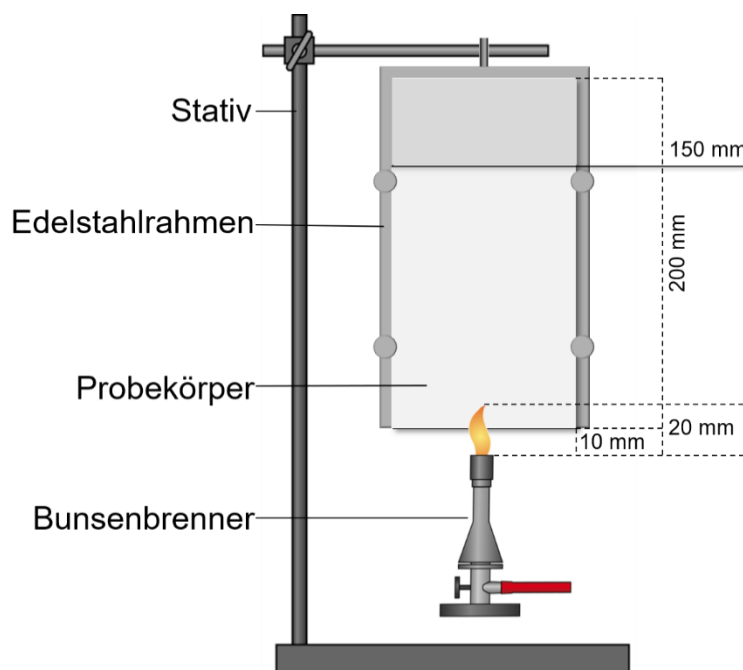


Abbildung 25: Schematischer Aufbau der Beflammung in der an die DIN 4102-1 (B2) angelehnten Brandprüfung.

Im Gegensatz zur normgerechten Brandprüfung nach DIN 4102-1 [3] wurde in dieser Arbeit die Beflammung senkrecht unterhalb der Probe mit einer leuchtenden Bunsenbrennerflamme durchgeführt. Zudem wurde während der gesamten Brandprüfung keine Ventilation der Brandkammer vorgenommen.

Zur Quantifizierung der flammenhemmenden Wirkung von geschäumten Polystyrolformulierungen wurde die maximale Flammenhöhe während der Prüfung notiert. Des Weiteren wurden auch das brennende Abtropfen und die Nachbrennzeit erfasst. Die DIN 4102 (B2) erfasst typischerweise keine Nachbrennzeiten, somit ist

dies eine zusätzliche Angabe. Die Funktionalität dieser Brandprüfung wurde, wie zuvor beim Screening-Test, mittels eines quantitativen Vergleichs der Brandeigenschaften über die Flammenhöhe von flammgeschützten zu nicht flammgeschützten Polystyrolschaumkörpern untersucht. Die aus den Brandprüfungen resultierenden gemittelten Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 5 aufgeführt.

Kommerziell flammgeschützte Polystyrolschaumkörper werden typischerweise mit der Baustoffklasse B1 (s. Kapitel 1.5.1) klassifiziert. [121] Für diese Brandklassifizierung muss neben der B2-Klassifizierung auch die Brandprüfnorm DIN 4102-16 (Brandschacht) [122] bestanden werden. In dem hier vorliegenden frühen Entwicklungsstadium war für eine erste Einschätzung der Flammwidrigkeit von neuen Polystyrolformulierungen die Brandprüfmethode im Brandschacht jedoch aufgrund der benötigten großen Schaummengen nicht praktikabel. Daher konnte in dieser Arbeit maximal eine Brandklassifizierung in die Baustoffklasse B2 erfolgen.

Tabelle 5: Ermittelte Brandeigenschaften von Referenz Polystyrol im Vergleich mit halogenhaltigem flammgeschütztem Polystyrol mittels Brandprüfung angelehnt an DIN 4102-1 (B2).

+: zeigt entsprechende Charakteristika, -: zeigt nicht entsprechende Charakteristika

Probe	Flammenhöhe (cm)	Brennendes Abtropfen (+ / -)	Nachbrennzeit (s)
Referenz Polystyrol	> 20	+	> 30
	> 20	+	> 30
	> 20	+	> 30
	> 20	+	> 30
	> 20	+	> 30
	$\bar{x}$ > 20	+	> 30
PS + 1,3 phr FR-X1 + 0,4 phr SY-1	6	+	0
	5	+	0
	7	+	0
	7	+	0
	5	+	0
	$\bar{x}$ $6 \pm 0,9$	+	0

Erwartungsgemäß zeigte das Referenz Polystyrol keine flammenhemmenden Eigenschaften und brannte in dieser Brandprüfung unter brennendem Abtropfen komplett ab. Dabei wurde eine Flammenhöhe von mehr als 20 cm gemessen. Bei der halogenhaltigen Flamschutz-Benchmark-Formulierung kann mit einer mittleren Flammenhöhe von $6 \pm 0,9$ cm eine signifikante Reduzierung der Brennbarkeit des Materials festgestellt werden, wobei diese Formulierung auch brennendes

Abtropfverhalten während der Prüfung zeigte. Da die Flammenhöhe dieser Formulierung bei jedem Prüfkörper unterhalb von 20 cm liegt, würde dies zum Bestehen der DIN 4102-1 und zur Brandklassifizierung B2 führen. Zudem hat die inhomogene Zellstruktur der im Labor hergestellten Polystyrolschaumkörper auch auf die Differenzierung der Brandeigenschaften dieser beiden Extremfälle keinen Einfluss. Somit kann davon ausgegangen werden, dass mit der hier beschriebenen Methode die flammenhemmende Wirkung durch die in dieser Arbeit synthetisierten bzw. verwendeten halogenfreien Flammschutzmittel quantitativ im relativen Bereich beurteilt werden kann.

3.2.3. Entwicklung einer kleinskaligen Brandprüfung zur Einschätzung des Brandverhaltens nach DIN EN 13823

Für die Produktzulassung von Bauprodukten wurde von der kunststoffverarbeitenden Industrie in der Regel eine Brandklassifizierung nach DIN 4102-1 [3] durchgeführt. Bis auf z. B. Folienprüfungen bzw. Alt-Bauprodukte wird auf europäischer Ebene die Brandklassifizierung seit 2001 unter EN 13501-1 [43] harmonisiert. In beiden Normen werden die Proben von der Kante oder von der Fläche eines Probenkörpers aus beflammt. Um eine B2-Klassifizierung zu erreichen, darf die Flamme bei der Prüfung nach DIN 4102, wie schon zuvor beschrieben, eine Höhe von 150 mm nicht überschreiten. In vielen Fällen helfen rheologische Effekte, diese Prüfung zu bestehen, indem das verflüssigte Polymer oft aus dem Flammenbereich herausfließt, sodass das Material nicht entzündet werden kann.

Im Jahr 2010 wurde in der europäischen Verordnung die Prüfnorm für Bauprodukte DIN EN 13823 [44], der sogenannte „single burning item“-(SBI-)Test, eingeführt. Hierbei müssen strengere Prüfkriterien im Vergleich zur vorherigen Norm als Pflichtbestandteil mit einer Mindestnote für die Freigabe von Bauprodukten bestanden werden. Bei diesem Brandtest wird die Ecke eines Raums simuliert, in der die zu prüfenden Probenkörper an der Wand platziert und mit ihrem Wandanschluss im Anwendungsfall aufgebaut werden. Anschließend wird diese Ecke 20 min lang mit einem Brenner beflammt. Durch die Analyse der abgesaugten Gase (Volumenstrom, Temperatur, Hitzeabgabe, O₂-, CO- und CO₂-Konzentration sowie Rauch) können genaue Werte für die Wärmefreisetzungsrate (fire growth rate, FIGRA) und die Rauchgasdichte (smoke growth rate, SMOGRA) ermittelt werden. Diese Kriterien

werden in Kombination mit der seitlichen Flammenausbreitung (lateral flame spread, LFS) zur Klassifizierung (s. Kapitel 0) der Probe herangezogen.

Dieser Brandversuch erfordert jedoch einen hohen Einsatz an Probenmaterial und Zeit und erzeugt bei der Durchführung entsprechend hohe Kosten. Daher ist diese Form der Brandprüfung keine echte Alternative, um die Wirksamkeit der flammhemmenden Wirkung neuartiger Flamschutzmittel auf Entwicklungsebene zu bestimmen.

Die im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelte, kleinskalige Brandprüfung zur Einschätzung weiterer Brandeigenschaften von Polymeren wird in vorliegender Arbeit als mini-SBI bezeichnet. Um einen Vergleich der Ergebnisse der mini-SBI mit jenen der konventionellen SBI-Brandprüfung zu ermöglichen, wurde versucht, die Gasanalytik der konventionellen SBI-Brandprüfung (O_2 -Verbrauch und CO_2 -Freisetzungsrates als Basis zur Berechnung der Wärmefreisetzungsrates) durch eine direkte Temperaturentnahme mittels Messfühler zu ersetzen. Dabei soll geprüft werden, ob die daraus erhaltenen Ergebnisse sinnvoll sind.

Zur Untersuchung der Eignung des mini-SBI für das Einschätzen der Brandeigenschaften von Polymeren wurde, wie in den vorherigen Untersuchungen, wieder flammgeschütztes und nicht flammgeschütztes Polystyrol verwendet. Zusätzlich wurden Polycarbonatplatten zur Untersuchung des Einflusses der Materialdicke von thermoplastischen Materialien auf die Temperaturentwicklung während des Tests verwendet.

Entwicklungsschritte beim Aufbau der mini-SBI-Konstruktion im Vergleich zum konventionellen SBI-Aufbau

Für die Anfertigung einer Miniaturisierung des konventionellen SBI-Aufbaus mussten zu Beginn wichtige Eigenschaften der mini-SBI-Konstruktion definiert werden. So sollte die mini-SBI-Konstruktion wie beim konventionellen SBI-Test eine Ecke aufweisen, in der die Schaumproben senkrecht zueinander positioniert werden können. Damit einheitliche Prozessschritte zur Herstellung der Polystyrolschaumkörpern verwendet werden können, sollten die Dimensionen dieser Ecke dabei so gewählt werden, dass die im Labor hergestellten Polystyrolschaumkörper eingesetzt werden können, die auch in der an die DIN 4102-1 angelehnte Brandprüfung verwendet werden. Zudem wurde eine Rinne in der mini-SBI-Konstruktion angebracht, die in ähnlicher Form auch im konventionellen SBI-Aufbau vorhanden ist. Hier sollte die anfallende Polymerschmelze aus thermoplastischen Materialien gesammelt werden, sodass

diese dem Brandszenario weiterhin ausgesetzt ist. Der Brenner sollte so gefertigt sein, dass das Brandszenario aus dem SBI in der hier geplanten Miniaturisierung nachgestellt werden kann. Im konventionellen SBI-Aufbau erfolgt die Bestimmung der FIGRA- und SMOGRA-Werte für die Klassifizierung der Baumaterialien über die quantitative Analyse der Brandgase (O_2 , CO und CO_2). Dagegen sollte in dem geplanten Prototyp zunächst getestet werden, ob über die Messung der Temperaturentwicklung während des Brandes aussagekräftige Werte zur Einschätzung der Wärmefreisetzungsrate der Materialien generiert werden können. Aussagen zur Rauchgasdichte sollten in diesem frühen Entwicklungsstadium noch nicht getroffen werden.

Der erste Prototyp sowie die daraus folgende Optimierung des Aufbaus der mini-SBI-Konstruktion mit den zuvor beschriebenen Eigenschaften wurde mithilfe eines Modells aus Wellpappe durch die metallverarbeitende Industrie (Metallbau Thöne, Lippstadt) angefertigt. Fotografische Aufnahmen der Entwicklungsschritte sowie schematische Zeichnungen der mini-SBI-Konstruktion sind in Abbildung 26 zusammen mit einer Darstellung des konventionellen SBI-Aufbaus zu sehen.

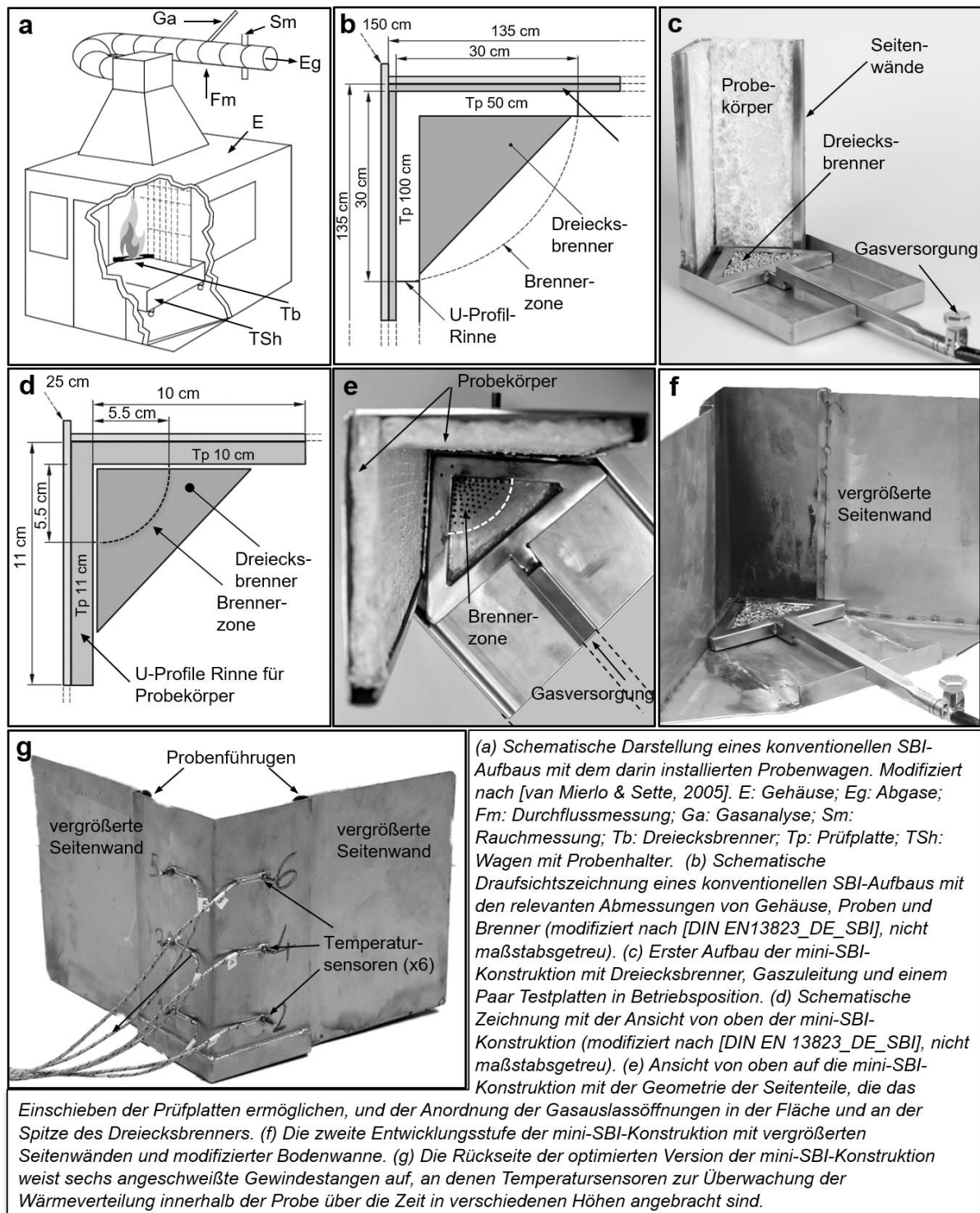


Abbildung 26: Vergleich des konventionellen und des miniaturisierten SBI-Aufbaus.

Dieser Aufbau der mini-SBI-Konstruktion beinhaltet zum einen eine miniaturisierte Nachbildung der Modellraumecke (s. Abbildung 26 c) des konventionellen SBI-Aufbaus (s. Abbildung 26 a) und zum anderen einen Brenner, der zur Beflammung der Schaumkörper in der Ecke dieses Aufbaus dient. In der Ansicht von oben (s. Abbildung 26 e) hat der Brenner die Form eines rechtwinkligen gleichschenkligen Dreiecks. Er ist

aus hohlen rechteckigen Metallprofilen gefertigt, die mit einem hohlen Sockel verschweißt sind. Die Aussparung im Mittelteil des Brenners ist 7 mm tief. Zusätzlich zu den Löchern in der hohlen Basis hat der Brenner zwei Löcher oben und zwei an jeder der Seitenflächen der Spitze. Für die Gasversorgung wird ein Gasschlauch an das Ende des rechteckigen hohlen Metallprofils angeschlossen, der mit der dreieckigen Brenneranordnung verbunden ist. Im konventionellen SBI-Aufbau werden zwei unterschiedlich breite Probenwände in der Modellraumecke verwendet. Eine Probenwand weist eine Breite von 1.000 mm und die andere eine Breite von 500 mm auf (s. Abbildung 26 b). Wie in DIN EN 13823 beschrieben, wird die Beflammung der Probe nicht auf die gesamte Probenbreite gerichtet. So nimmt die Brennerzone bei der Beflammung 30 % der längeren und 60 % der kürzeren Probenbreite ein. Bei der Anfertigung der mini-SBI-Konstruktion wurde eine deutliche Reduktion der Dimensionen der Modellraumecke vorgenommen. So weist die Modellecke der mini-SBI-Konstruktion eine Größe von 110 x 110 x 250 mm auf (s. Abbildung 26 d). Die äußeren Ränder der Wände sind so gebogen, dass sie als Einschubführungen und als Auflage für die Prüfplatten dienen. Zwei zusätzliche niedrige Einschubführungsbleche sind parallel zu den Wänden in einem Abstand von 10 mm senkrecht an die Bodenplatte geschweißt. Wand- und Bodenführungsplatten ermöglichen das Einschieben von zwei bis zu 10 mm dicken Probenkörpern und geben ihnen eine stabile, aufrechte Position parallel zu den Wänden der Form. Die Brennerzone nimmt bei der Beflammung 55 % der jeweiligen Probenbreite ein. Zur kontrollierten und realistischeren Nachbildung der Luftströme während der Brandprüfung im konventionellen SBI wurden an die Seitenwände der Grundkonstruktion Verlängerungen aus zwei rechteckigen Edelstahlblechen angeschweißt (s. Abbildung 26 f). Die Verlängerungen folgen dem rechten Winkel zwischen den Seitenteilen. Die ursprünglich vorhandenen Seitenwände der Bodenwanne wurden entfernt und die Lücken zwischen der Bodenwanne und den Seitenwandverlängerungen mit geschweißtem Stahlblech geschlossen, um eine durchgehende Bodenplatte zu schaffen. Für den gesamten Aufbau der mini-SBI-Konstruktion wurde rostfreier Edelstahl verwendet, um mithilfe der Wärmeleitungseigenschaften des Materials die Temperaturentwicklung, die während der Brandprüfung entsteht, an den Rückseiten der Prüfwände mittels Kontaktthermometer messen zu können. Dabei wird jedoch auch ungleich zum SBI-Aufbau Wärme aus dem Brand abgeführt. Insgesamt wurden auf der Rückseite der Wände sechs mit Flachsteckern versehene

Oberflächentemperaturfühler des Typs J auf Gewindestangen montiert, die jeweils entlang der Mittellinie der Wand in einer Höhe von 50 mm, 120 mm und 190 mm angeschweißt wurden (s. Abbildung 26 g).

Optimierte Prüfparameter für die Brandprüfung im mini-SBI-Aufbau

Bei den Brandprüfungen nach der normgerechten SBI-Methode [44] werden die zu testenden Proben auf einem dafür vorgesehenen Wagen anwendungsnah montiert. Eine Probenwand ist 1.000 mm breit und die andere 500 mm. Die Wandhöhe beträgt 1.500 mm. Die Proben werden in der Ecke, in der sie senkrecht zueinanderstehen, für 20 min mit einem Dreiecksbrenner beflammt, der die Energie eines Papierkorbbrandes simulieren soll. Die Auswertung erfolgt über die Analyse der Rauchgase (O_2 , CO und CO_2) bei einer definierten Abzugsleistung.

Für die Brandversuche im mini-SBI-Aufbau wurde die Konstruktion in eine UL94-V-Brennkammer (HVUL2 Horizontal Vertical Flame Chamber, Atlas Material Testing Technology GmbH, Linsengericht, Deutschland) eingebaut. Für die Beflammung wurde Propangas mit einem Gasfluss von $\sim 633,92 \text{ cm}^3/\text{min}$ [123] verwendet, damit die Höhe der Flamme in etwa $2/3$ der Prüfkörperhöhe erreicht (s. Abbildung 27).



Abbildung 27: Ausdehnung der Flamme im Verhältnis zu den Seitenwänden im Leerbetrieb.

Um eine geeignete Beflammungszeit zu ermitteln, wurde für die ersten Brandprüfungen die Beflammungsdauer von 20 min aus der Norm [44] verwendet.

Dabei wurden flammgeschützte und nicht flammgeschützte Polystyrolschaumstoffe mit Dichten von 18 kg/m^3 (Bereitgestellt von BASF SE, Ludwigshafen) sowie die im Labor hergestellten Polystyrolschaumkörper mit einer nominellen Dichte von $\sim 64 \text{ kg/m}^3$ verwendet. Diese Polystyrolschäume entsprechen kommerziellen grauen flammgeschützten und nicht flammgeschützten EPS (BASF SE, Ludwigshafen). Bei der Ermittlung der Beflammungszeit mit den von der BASF zur Verfügung gestellten Proben (Dichte 18 kg/m^3) konnte zwischen den flammgeschützten und den nicht flammgeschützten Materialmustern kein Unterschied im Entzündungsverhalten festgestellt werden. Zudem konnte auch über alle installierten Temperaturfühler bei der Temperaturentwicklung während der Brandprüfung kein Unterschied zur Temperaturentwicklung im Leerlauf der Konstruktion festgestellt werden. Aufgrund der geringen Dichte der industriell geschäumten Proben zogen sich diese zu Beginn des Beflammungsprozesses aus der Flamme zurück, sodass die Proben nicht mehr der Flamme ausgesetzt waren. Eine sinnvolle Auswertung der Versuche war deshalb nicht möglich. Aus diesem Grund wurden alle weiteren Messungen mit den im Labor hergestellten Probenkörpern durchgeführt. Bevor das nicht flammgeschützte und das Benchmark-flammgeschützte Polystyrol mittels der mini-SBI-Methode geprüft und die Ergebnisse verglichen werden konnten, wurde vor jeder Prüfung zunächst eine Prüfung im „Leerlauf“ der Konstruktion durchgeführt und dokumentiert. Die Absaugung der Brennkammer war während der gesamten Dauer jedes Versuchs in Betrieb, um den Abtransport der entstehenden Verbrennungsgase sicherzustellen. Der hier verwendete Prototyp des mini-SBI-Aufbaus wurde wie beschrieben nachträglich um die Erweiterung der Seitenwände modifiziert. Durch diese Umbaumaßnahme hat sich der Aufbau jedoch leicht verzogen. Dies resultierte darin, dass die Flamme nicht mehr symmetrisch die Prüfecke beflammen konnte. Aus diesem Grund wurden für die Auswertung der Temperaturverläufe jeweils die gemessenen Daten der beiden Temperatursensoren auf gleicher Höhe gemittelt. Die Temperaturverläufe der ersten Brandversuche bei einer Beflammungsdauer von 20 min sind in Abbildung 28 dargestellt.

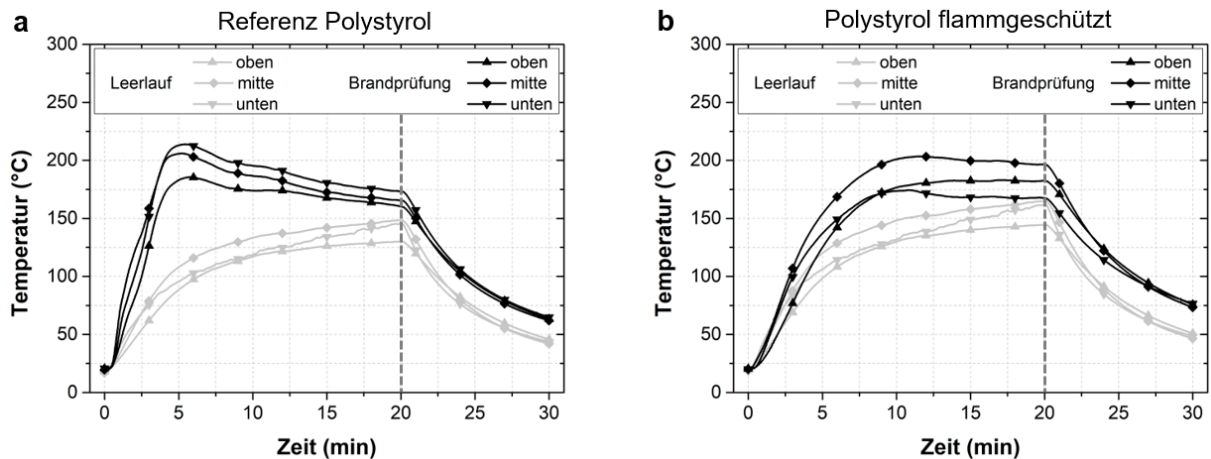


Abbildung 28: Temperaturverlauf bei 20 min Beflammungszeit.

(a) Nicht flammgeschützte Referenz Polystyrolschäume (schwarze Kurven). (b) Benchmark-flammgeschützte Polystyrolschäume (schwarze Kurven). Graue Kurven in (a) und (b) zeigen die Temperaturentwicklung im Leerbetrieb der Konstruktion. Die dunkelgrau gestrichelte Linie in beiden Diagrammen markiert das Ende der Beflammungszeit.

Die Temperaturverläufe, die im Leerlauf der Konstruktion ermittelt wurden (graue Kurven in Abbildung 28 a und b), zeigen eine starke Zunahme der Temperatur in den ersten 5 min der Beflammung. Dabei steigt die Temperatur auf mittlerer Höhe (s. Abbildung 26 g) der Testkonstruktion (120 mm vom unteren Rand) auf 107 °C, auf der unteren Höhe (50 mm vom unteren Rand) auf 95 °C und auf 88 °C auf der oberen Höhe (190 mm vom unteren Rand). Bis zum Ende der Beflammung nach 20 min flacht die Temperaturkurve bei gleichbleibendem Energieeintrag über die Flamme ab. Diese Temperaturentwicklung konnte auf allen drei Höhen (unten, Mitte, oben) festgestellt werden. Zum Ende der Beflammung nach 20 min stieg die Temperatur auf 149 °C bei den mittleren, 146 °C bei den unteren sowie 130 °C bei den oberen Temperatursensoren. Daraus kann geschlossen werden, dass die Brennerflamme aufgrund ihrer Höhe die Sensoren auf der mittleren und unteren Höhe intensiver erreicht. Nach Beendigung der Beflammung kann auf allen Höhen ein schneller Abfall der Temperatur gemessen werden.

Im Vergleich zum Temperaturverlauf im Leerbetrieb der Konstruktion ist der Temperaturanstieg zum Beginn der Beflammung der Referenz Polystyrolprobe signifikant steiler (s. Abbildung 28 a) und erreicht bei 5,5 min ein Maximum (214 °C) auf der unteren Höhe (50 mm). Zudem fällt auf, dass im Gegensatz zu den Temperaturverläufen im Leerbetrieb bei dieser Probe bei 5,5 min die gemessene Temperatur unten (50 mm) höher ist als auf der mittleren Höhe (120 mm). Dies lässt sich durch die erhöhte Energiefreisetzung durch das Abbrennen der Polymerschmelze

in der Rinne des Testaufbaus erklären. Zum Zeitpunkt des Temperaturmaximums (5,5 min) ist die Referenz Polystyrolprobe weitestgehend abgebrannt, sodass die Temperatur im weiteren Verlauf der Brandprüfung kontinuierlich absinkt. Der Abfall der Temperatur kann trotz weiterem Energieeintrag aus der Brennerflamme gemessen werden. Da zum Ende der Beflammungszeit kein Nachbrennen der Referenz Polystyrolprobe beobachtet werden konnte, kann ein Abkühlverhalten wie beim Leerbetrieb gemessen werden.

Bei der Betrachtung der Temperaturentwicklung der Benchmark-flammgeschützten Polystyrolproben während der Brandprüfung (s. Abbildung 28 b) kann auch hier ein stärkerer Temperaturanstieg im Vergleich zum Leerbetrieb gemessen werden. Dies ist durch eine zusätzliche Wärmefreisetzung aus dem Verbrennen der flammgeschützten Probe erklärbar. Jedoch ist der Temperaturanstieg hier nicht so hoch wie bei der Referenz Polystyrolprobe (s. Abbildung 28 a). Bei dieser Probe wird ein Maximum von 226 °C im Temperaturverlauf bei 11,5 min erreicht. Dieses ist jedoch weitaus weniger ausgeprägt als das des Referenz Polystyrols. Im weiteren Verlauf kann eine leichte Reduktion der Temperaturverläufe beobachtet werden, obwohl die Beflammung weiterhin aktiv ist. Dies deutet darauf hin, dass die Energieeinträge aus der Flamme des Dreiecksbrenners sowie aus der Verbrennung der Probe nicht ausreichen, um für einen anhaltenden Temperaturanstieg zu sorgen. Daher könnte vermutet werden, dass die flammgeschützte Probe bis zum Maximum des Temperaturverlaufs Energie aufgrund des thermooxidativen Abbaus im Brand abgibt und danach erlischt. Im weiteren Verlauf kann das zuvor beschriebene typische Abkühlverhalten gemessen werden.

Anhand der hier gezeigten Temperaturverläufe der flammgeschützten und nicht flammgeschützten Polystyrolschaumkörper kann festgestellt werden, dass eine Beflammungszeit von 20 min für die Masse (30 g) an Probenmaterial zu groß ist, da die Proben während der Beflammung im Falle des Referenz Polystyrols entweder schon komplett abgebrannt sind oder so weit verbrannt sind, dass der Energieeintrag aus dem Brenner nicht mehr für das Entzünden der flammgeschützten Probe ausreicht. Daher wurde für die Brandprüfung von geschäumtem Polystyrol der Dichte $\sim 64 \text{ kg/m}^3$ eine Beflammungsdauer von 5 min gewählt. So liegt das Ende der Beflammungszeit vor den jeweiligen Maxima in den Temperaturverläufen, wodurch Informationen über das Nachbrennverhalten der Proben erhalten werden können.

Eignung der mini-SBI-Konstruktion für unterschiedliche thermoplastische Polymere

Für die Überprüfung der Eignung der mini-SBI-Konstruktion zur Einschätzung der Brandeigenschaften thermoplastischer Polymere wurde zunächst untersucht, ob die Temperaturverläufe die Unterscheidung zwischen flammgeschützten und nicht flammgeschützten Polystyrolschaumstoffproben erlauben. Zusätzlich wurden an kommerziell erhältlichen, 1,2 mm dicken Polycarbonatplatten (nicht geschäumt) sowohl eine mögliche Limitierung der mini-SBI-Konstruktion hinsichtlich der eingesetzten Masse als auch der Einfluss der Probendicke auf die Temperaturentwicklung untersucht. Die eingesetzten Polycarbonatplatten wurden vom Materialprüfungsamt NRW, Brandprüfstelle Erwitte, bereitgestellt und wiesen eine Brandklassifizierung B1 nach DIN 4102 auf (schwer entflammbar). Diese entsprach der Brandklassifizierung der Benchmark-flammgeschützten Polystyrolschaumstoffproben. Die Prüfung der Polycarbonatproben wurde mit drei einzelnen Prüfplattenpaaren und drei Stapeln von zwei bzw. drei Prüfplatten durchgeführt. Jede Platte wies eine Dicke von 1,2 cm auf, woraus sich die Gesamtdicken von 1,2 cm, 2,4 cm und 3,6 cm ergaben. Zusätzlich wurde der Masseverlust während der Verbrennung durch Wiegen aller Testplatten vor und nach den Brandversuchen ermittelt.

Die Proben, sowohl Polystyrolschaumkörper als auch Polycarbonatplatten, wurden hierfür für 5 min beflammt; die Temperaturaufzeichnung erfolgte über 20 min, wobei die Brandprüfung parallel mittels Kamera über die gesamte Zeit dokumentiert wurde. Die gemessenen Temperaturverläufe sowie ausgewählte Standbilder der Aufnahmen sind für die Brandversuche mit Polystyrolschaumkörpern in Abbildung 29 dargestellt. Zudem sind die maximal gemessenen Temperaturen ($T_{\max}$) und die Masseverluste zu diesen Brandversuchen in Tabelle 6 aufgeführt.

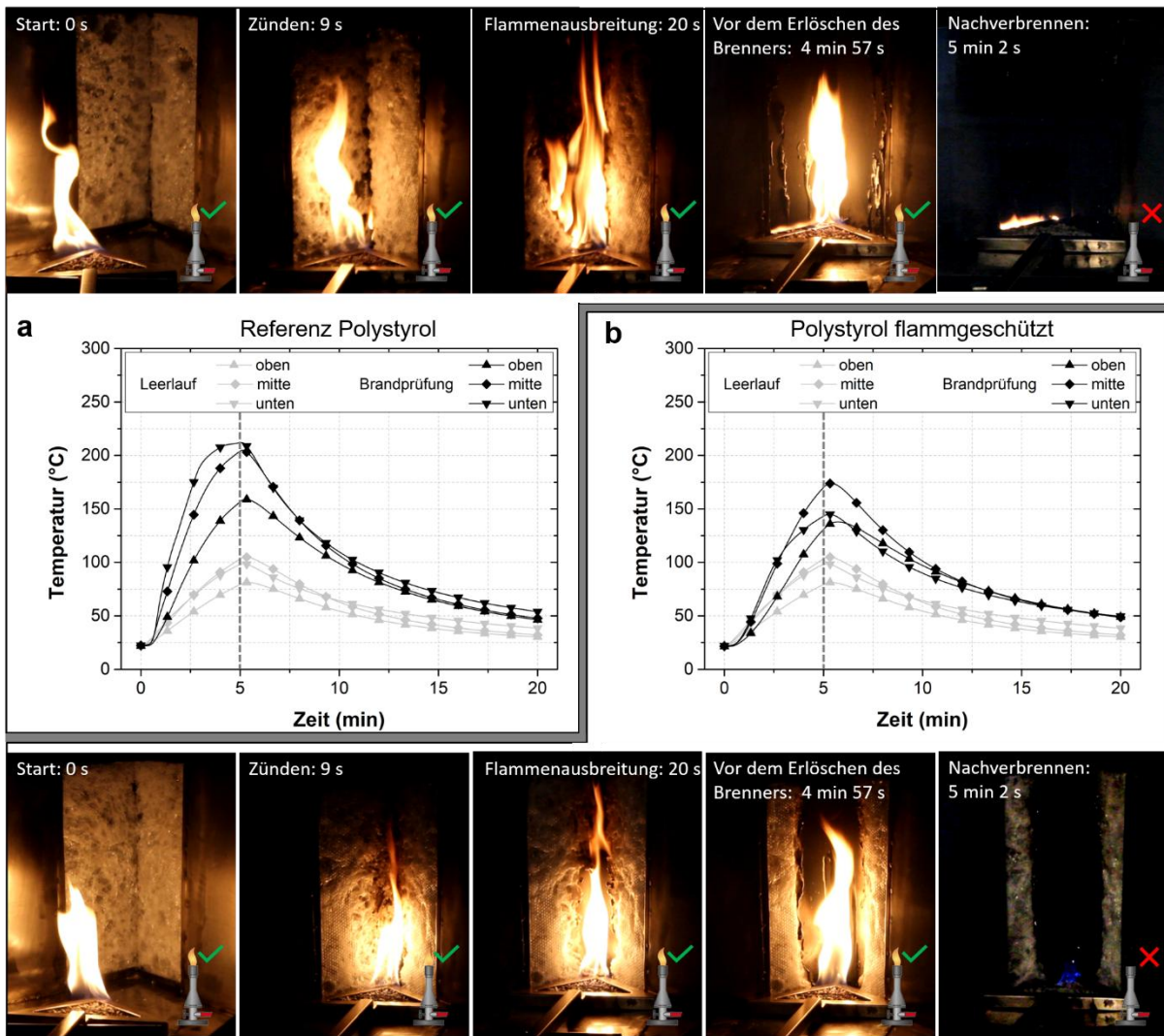


Abbildung 29: Temperaturentwicklung und Brennverhalten von Polystyrolschaumkörpern (Dichte $\sim 64 \text{ kg/m}^3$) in der mini-SBI-Konstruktion.

(a) Nicht flammhemmend ausgerüstete Polystyrolplatten. (b) Flammgeschützte Polystyrolplatten. Die Diagramme zeigen die Temperaturentwicklung (schwarze Kurven), die in verschiedenen Höhen der Testplatten mithilfe von Sensoren auf der Rückseite der Seitenwände dokumentiert wurde. Die hellgrauen Kurven zeigen zum Vergleich einen Leerlauf. Die dunkelgrau gestrichelte Linie in beiden Diagrammen markiert das Ende der Beflammungsdauer von 5 min. Die Fotos zeigen verschiedene Ereignisse während des Flammentests, die aus den Videodokumentationen des nicht flammgeschützten Polystyrols (a, obere Bildserie) und des nicht flammgeschützten Polystyrols (b, untere Bildserie) extrahiert wurden.

Als Ergebnis konnte im Leerbetrieb wie erwartet ein starker Anstieg der Temperatur bis zum Ende der Beflammungszeit (graue Kurven in Abbildung 29 a und b) festgestellt werden. Hierbei stieg die Temperatur auf der mittleren Höhe (120 mm) auf 104°C , auf der unteren (50 mm) auf 99°C und auf der oberen (190 mm) auf 81°C (s. Tabelle 6). Nach Beendigung der Beflammung konnte auf allen Höhen (unten, Mitte, oben) aufgrund des fehlenden Energieeintrags aus der Flamme eine schnelle Abnahme der

Temperatur gemessen werden. Eine Änderung in der Masse konnte nicht gemessen werden, da keine Probe vorhanden war.

Tabelle 6: Mittels mini-SBI-Brandprüfung ermittelte Brandeigenschaften von Referenz Polystyrol im Vergleich zum halogenhaltigen flammgeschützten Polystyrol.

Probe	T _{max} (°C)			Masseverlust (Gew.-%)
	unten	Mitte	oben	
Leerlauf	99 ± 1	105 ± 7	81 ± 8	-
Referenz Polystyrol	212 ± 13	205 ± 10	159 ± 13	17.5 ± 1.9
PS + 1,3 phr FR-X1 + 0,4 phr SY-1	145 ± 3	174 ± 3	138 ± 3	1.7 ± 0.6

Die in Abbildung 29 gezeigten Bilder der Brandprüfung der Referenz Polystyrolprobe illustrieren signifikante Ereignisse im Verlauf des Brandes. So konnte das Entzünden der Probe schon nach 9 s beobachtet werden. Im weiteren Verlauf kann nach 20 s eine starke seitliche Flammenausbreitung festgestellt werden. Zudem zeigen die Bilder, dass kurz vor Beendigung der Beflammung die montierte Schaumstoffprobe weitestgehend verbrannt war; die restliche Polymerschmelze in der Rinne der Konstruktion brannte jedoch weiter. Obwohl die Probe optisch komplett verbrannt schien, konnte lediglich ein Masseverlust von 17,5 Gew.-% gemessen werden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass aus dem voluminösen thermoplastischen Schaumkörper bei Energieeinwirkung zunächst eine weniger voluminöse Schmelze entsteht. Im weiteren Verlauf tritt bei der Verbrennung des Materials eine Verkohlung auf, wodurch eine relativ große Restmasse nach der Prüfung verbleibt. Im Vergleich zum Temperaturverlauf im Leerbetrieb der Konstruktion kann bei der Referenz Polystyrolprobe ein signifikant steilerer Temperaturanstieg bis zum Ende der Beflammung gemessen werden (s. Abbildung 29 a). Dabei kann eine maximale Temperatur von 205 °C auf mittlerer Höhe bestimmt werden (s. Tabelle 6). Im Leerbetrieb zeigten die Temperatursensoren auf der mittleren Höhe der Konstruktion die höchsten Werte während der Brandprüfung an. Bei der Referenz Polystyrolprobe war jedoch ein stärkerer Anstieg der Temperatur an den unteren Sensoren zu messen, was durch das Abbrennen der Polymerschmelze in der Rinne der Konstruktion erklärt werden kann. So beträgt die maximale Temperatur auf dieser Höhe 212 °C. Eine geringe Verzögerung im Abkühlverhalten der Konstruktion konnte festgestellt werden,

da zum Ende der Beflammungszeit ein geringes Nachbrennen der Referenz Polystyrolprobe beobachtet werden konnte.

Bei der flammgeschützten Polystyrolprobe konnte zu den Zeitpunkten, zu denen die Referenz Polystyrolprobe signifikante Brandereignisse aufwies, weder eine Entzündung des Materials noch eine seitliche Flammenausbreitung beobachtet werden. Lediglich das Aufschmelzen des Materials und das damit verbundene Herausfließen der Schmelze aus dem Bereich, in dem die Energieeinwirkung der Flamme am größten war, konnten beobachtet werden. Zudem konnte festgestellt werden, dass kurz vor Ende der Beflammung die seitlichen Randbereiche der flammgeschützten Polystyrolprobe weiterhin vorhanden und nicht verbrannt waren. Hierbei konnte während der Brandprüfung (s. Abbildung 29 b) ebenfalls ein stärkerer Temperaturanstieg als im Leerbetrieb gemessen werden. Dies ist ein Hinweis auf eine Wärmefreisetzung, die aus dem Verbrennen der flammgeschützten Probe stammt, obwohl visuell keine Entzündung der Probe sichtbar war. Der Temperaturanstieg ist hierbei jedoch nicht so stark wie bei der Referenz Polystyrolprobe (s. Abbildung 29 a). Dementsprechend wird bei dieser Probe eine um 31 °C geringere maximale Temperatur von 174 °C auf mittlerer Höhe (120 mm) gemessen. Nach Ende der Beflammung nach 5 min konnte auch hier das zuvor beschriebene typische Abkühlverhalten gemessen werden. Im Vergleich zur Referenz Polystyrolprobe zeigt der Benchmark-flammgeschützte Schaumkörper einen signifikant geringeren Masseverlust von 1,7 Gew.-%. Dieser Masseverlust zeigt, dass die beobachtete höhere Maximaltemperatur tatsächlich auf eine Verbrennung bzw. Pyrolyse von Probenmaterial zurückzuführen ist. Er ist dabei um ca. das 10-Fache geringer als bei der Brandprüfung der Referenz Polystyrolprobe.

Aufgrund der signifikanten Unterschiede zwischen der flammgeschützten und der nicht flammgeschützten Polystyrolprobe, sowohl bei der Temperaturentwicklung als auch bei den Masseverlusten, ist mit der mini-SBI-Konstruktion unter den hier angewendeten Bedingungen eine Differenzierung der Brandklassifizierungen möglich. Somit ist die mini-SBI-Konstruktion zur Unterscheidung zwischen flammgeschützten und nicht flammgeschützten Polystyrolschäumen geeignet.

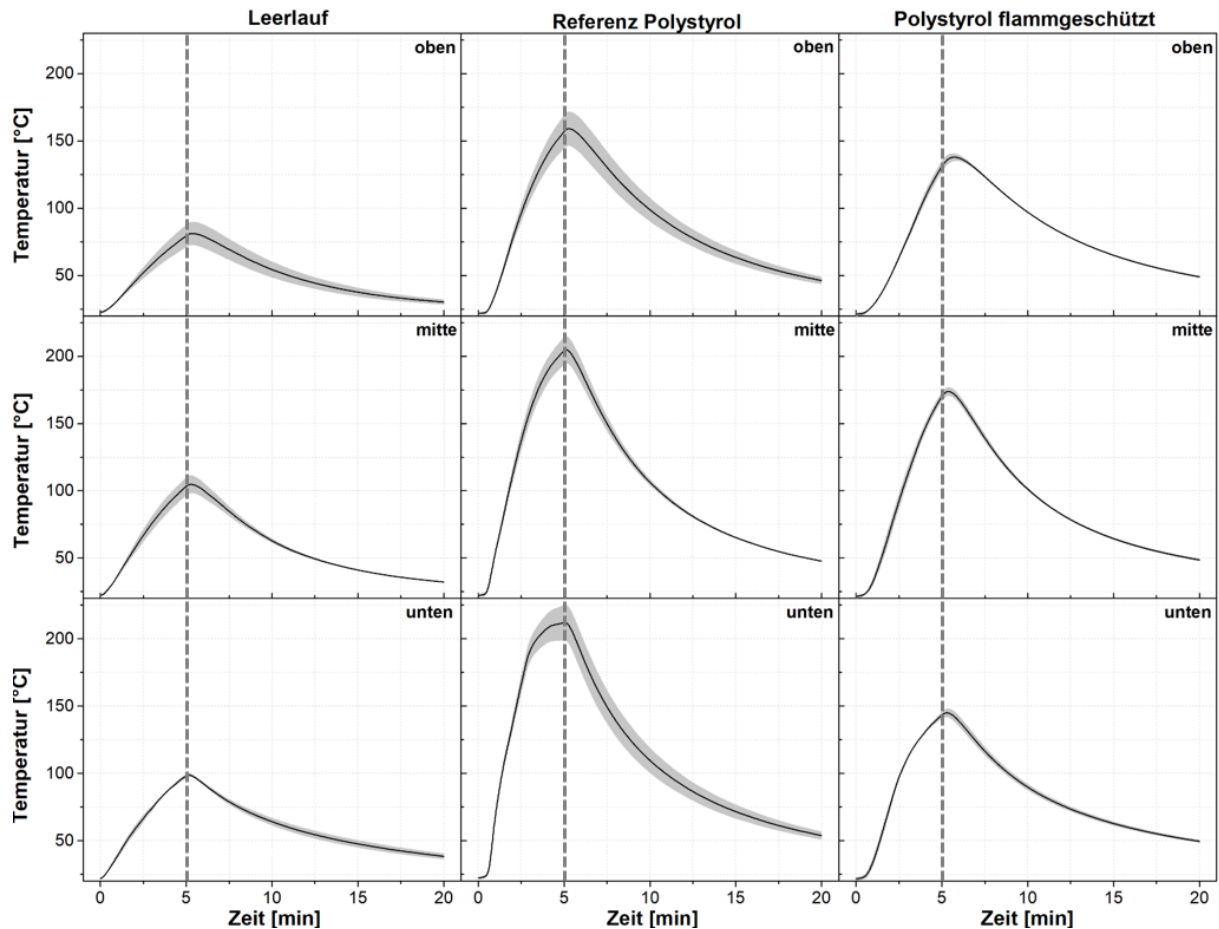


Abbildung 30: Gemittelte Temperaturverläufe von Polystyrolschaumkörpern der Dichte $\sim 64 \text{ kg/m}^3$ während der Brandprüfung in der mini-SBI-Konstruktion.

Die Kurven zeigen die Daten, die mit den Temperatursensoren an der Rückseite der mini-SBI-Konstruktion gemessen wurden. Die grau gestrichelte Linie zeigt das Ende der Beflammungszeit bei 5 min an.

Nachdem die Funktionalität der mini-SBI-Konstruktion zur Unterscheidung zwischen flammgeschützten und nicht flammgeschützten thermoplastischen Materialien untersucht wurde, sollte im nächsten Schritt die Reproduzierbarkeit dieser Brandprüfmethode analysiert werden. Dafür wurde die Varianz der Temperaturverläufe bei den Brandprüfungen der Referenz Polystyrolprobe und der flammgeschützten Polystyrolprobe sowie im Leerbetrieb untersucht. Jede Brandprüfung wurde dreimal wiederholt. Die erhaltenen Temperaturverläufe wurden gemittelt und sind mit der dazugehörigen Varianz (graue Schattierung) in Abbildung 30 abgebildet. Die Varianz der Temperaturverläufe während der Brandprüfung im Leerbetrieb der mini-SBI-Konstruktion nimmt mit der Höhe, in der die Sensoren angebracht sind, zu. Eine Erklärung dafür ist, dass das Flackern der Flamme mit zunehmender Höhe stärker wird, was dort zu einer stärker schwankenden Energiefreisetzung führt und somit auch die Temperatur an den oberen Sensoren

stärker schwankt. Die Temperaturverläufe der Referenz Polystyrolprobe zeigen verglichen mit derjenigen im Leerlauf eine etwas höhere Varianz. Zudem zeigt sich bei dieser Probe auch eine größere Varianz bei den Temperaturverläufen an den unteren Temperatursensoren. Der Grund dafür ist vermutlich die Energiefreisetzung aus der Verbrennung der Schmelze in der Rinne, die sich im unteren Bereich der mini-SBI-Konstruktion befindet. Dagegen ist die Varianz bei den gemessenen Temperaturverläufen der flammgeschützten Polystyrolproben auf allen Höhen (unten, Mitte, oben) gleich gering.

Die höchste Varianz im Verlauf der Temperaturmessung kann jeweils zum Ende der Beflammungszeit bei 5 min gemessen werden. Dieser Effekt ist unabhängig sowohl von der jeweiligen Höhe der Temperatursensoren als auch vom Materialientyp. Daher wurde zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit der prozentuale Fehler der Messwerte bei der maximalen Temperatur verwendet. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: Prozentualer Fehler der Temperaturmesswerte bei der maximalen Temperatur bei der Brandprüfung in der mini-SBI-Konstruktion.

Probe	Prozentualer Fehler (%)		
	unten	Mitte	oben
Leerlauf	1	7	10
Referenz Polystyrol	6	5	8
PS + 1,3 phr FR-X1 + 0,4 phr SY-1	2	2	2

Eine mögliche Limitierung der mini-SBI-Konstruktion in Bezug auf die eingesetzte Masse sowie den Einfluss der Probendicke auf die Temperaturentwicklung wurde an kommerziell erhältlichen, 1,2 mm dicken Polycarbonatplatten untersucht. Diese lagen im Vergleich zu Polystyrolschaumkörpern als Bulkmaterial vor. Die Brandprüfungen der Polycarbonatplatten mit der mini-SBI-Konstruktion wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von N. Brovko [124] durchgeführt. Zur Untersuchung des Einflusses der Dicke und der entsprechenden Polymermasse der Proben auf den Temperaturverlauf wurden mehrere 1,2 mm dicke PC-Platten übereinandergelegt und in der mini-SBI-Konstruktion so eingespannt, dass keine Luft zwischen den Platten vorzufinden war. Hierdurch entstanden Probendicken von 1,2 mm, 2,4 mm und 3,6 mm mit Polymermassen von 72 g, 144 g und 216 g. Auch bei der Brandprüfung der

Polycarbonatplatten wurde eine Beflammungszeit von 5 min angewendet. Die in dieser Untersuchung generierten Temperaturverläufe sind in Abbildung 31 dargestellt.

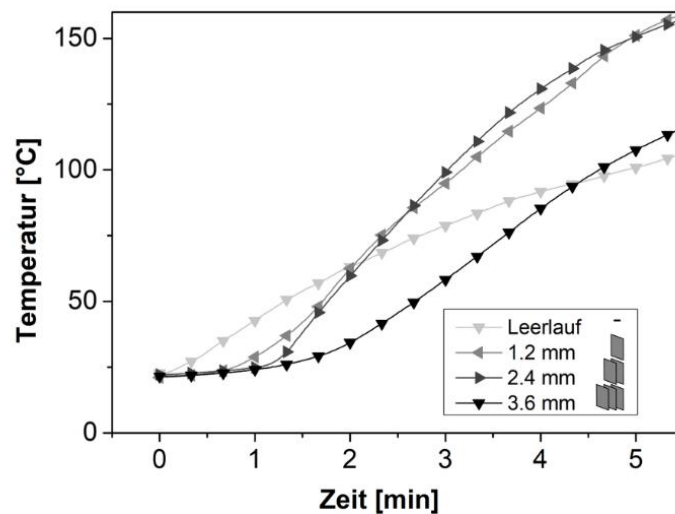


Abbildung 31: Temperaturentwicklung als Funktion der Zeit für unterschiedlich dicke Polycarbonatproben gemessen im mini-SBI-Test.

Die Kurven zeigen die Daten der beiden unteren Sensoren des mini-SBI-Aufbaus. Die hellgraue Kurve stellt zum Vergleich die gemessene Temperaturentwicklung im Leerbetrieb dar.

Die hier dargestellten Kurven zeigen die gemittelten Temperaturverläufe der unteren Temperatursensoren. Es zeigt sich, dass mit steigender Probendicke und damit steigendem Polymermasseeinsatz die Temperatur an den Sensoren im Vergleich zum Temperaturprofil der Brandprüfung im Leerbetrieb in dem hier gemessenen Zeitbereich langsamer steigt. Dies deutet auf eine isolierende Wirkung der Polymerproben hin. Das vorhandene Polymer nimmt zunächst Energie u. a. für die Schmelz- und Zersetzungsprozesse auf und gibt diese zeitverzögert an die Edelstahlwand der mini-SBI-Konstruktion ab. Nachdem ausreichend Energie von dem Material aufgenommen wurde, wird zusätzliche Energie aus der Verbrennung des Materials freigesetzt. Dadurch steigt im weiteren Verlauf der Brandprüfung die gemessene Temperatur bei allen hier eingesetzten Probendicken über die Temperatur des Leerbetriebs. Obwohl der Temperaturanstieg zu Beginn der Brandprüfung bei 2,4 mm Probendicke später begann als bei 1,2 mm Probendicke, steigt die Temperatur im weiteren Verlauf der Prüfung bei 2,4 mm Probendicke geringfügig über diejenige bei 1,2 mm Probendicke. Bei einer Probendicke von 3,6 mm konnte beobachtet werden, dass das Volumen an entstandener Polymerschmelze so hoch war, dass dadurch Bereiche des Dreieckbrenners bedeckt wurden. Daher konnte das zuvor beschriebene Brandverhalten für diese Probendicke nicht gemessen werden. Zudem lässt sich somit eine Limitierung der mini-SBI-Konstruktion in Bezug auf die

eingesetzte Masse an thermoplastischen Materialien feststellen, welche in diesem Fall bei 216 g liegt.

Beurteilung der aktuellen mini-SBI-Konstruktion

In dieser Arbeit wurde eine mini-SBI-Konstruktion entwickelt, mit der es möglich war, anhand der erhobenen Daten wie Temperaturentwicklung oder Masseverlust nicht flammgeschützte von flammgeschützten thermoplastischen Polymerrezepturen zu unterscheiden. Jedoch lassen die bisher erhobenen Daten noch keine Vorhersage der Brandklassifizierung im konventionellen SBI-Test zu. Die hier durchgeführten Untersuchungen zeigten auch, dass die aktuelle mini-SBI-Konstruktion in Bezug auf die eingesetzte Polymermasse limitiert ist.

Bei der aktuellen mini-SBI-Konstruktion werden die Temperaturen im Verlauf der Brandprüfung mittels Kontakttemperatursensoren an der Rückseite der Konstruktion gemessen. Dieses gelingt derzeit über die wärmeleitende Eigenschaft des verwendeten Materials der Konstruktion. Letztere entzieht Wärmeenergie dabei in Bereichen, in denen eine hohe Temperatur vorliegt, und könnte diese in anderen Bereichen, in denen die Wärmeenergie nicht so hoch ist, an die zu prüfenden Proben abgeben. Dadurch wäre es möglich, dass thermoplastisches Material aufgrund dieser Energieabgabe anfängt zu schmelzen, sodass es unbeabsichtigt wieder am Brandgeschehen in der Prüfung teilnimmt. Dies kann möglicherweise zu verfälschten Brandvorhersagen für den konventionellen SBI-Test führen. Daher könnte eine Nachbildung der mini-SBI-Konstruktion aus nicht wärmeleitenden keramischen Materialien sinnvoll sein. Jedoch wäre bei dieser Konstruktion die Messung der Temperaturentwicklung während der Brandprüfung nicht mehr an der Rückseite der Konstruktion möglich, sodass alternative konstruktive Anbringungsmöglichkeiten entwickelt werden müssten. Alternativ könnte die Temperaturmessung auch mittels Infrarotkameras kontaktlos erfolgen. [125] Das hätte zudem den Vorteil, dass im Vergleich zur aktuellen Messung der Temperatur an sechs ausgewählten Punkten die Temperaturentwicklung über die gesamte Probenfläche möglich wäre.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde weiteres Potenzial zur Optimierung der mini-SBI-Konstruktion festgestellt. Zur Untersuchung der Brandgase und somit zur Bestimmung der Wärmefreisetzungsraten analog zum konventionellen SBI-Test sollte die Konstruktion mit weiteren Sensoren ausgestattet werden, um sowohl den Verbrauch an Sauerstoff als auch den Gehalt an Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid

messen zu können. In Verbindung mit der vorliegenden Messung der Temperaturentwicklung könnten die FIGRA-Werte im konventionellen SBI-Test so zuverlässig abgeschätzt werden. Auch Messgeräte zur Bestimmung der Rauchgasdichte wären hilfreich, um die im konventionellen SBI-Test zu erwartenden SMOGRA-Werte abschätzen zu können.

3.3. Untersuchung und Optimierung des halogenhaltigen Benchmark-Flammschutzsystems

3.3.1. Einschätzung der Effektivität der Flammhemmung des Benchmark-Flammschutzsystems

Polystyrolschaumstoffe, die kommerziell erhältlich und halogenhaltig flammengeschützt sind, erreichen die Brandklassifizierung B1 und gelten als schwer entflammbar. [126] Dabei wird seit 2015 ein halogenhaltiges Flammschutzmittel, ein polybromiertes Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymer (Handelsname: Emerald Innovation® 3000, hier bezeichnet als FR-X1) in Kombination mit 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan (SY-1), verwendet (s. Abbildung 32). Dieser Kombination liegt eine synergistische Wirkung auf den Flammschutz von Polystyrolschaumkörpern zugrunde. [127]

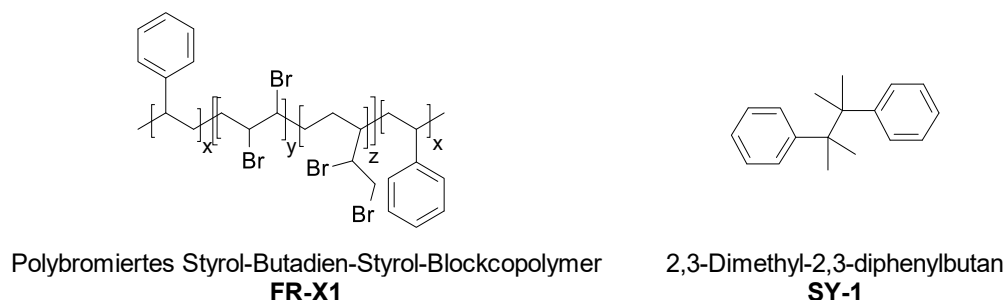


Abbildung 32: Zuschlagsstoffe des kommerziellen Benchmark-Flammschutzsystems für Polystyrolschäume.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden aufgrund der angewendeten Prozessschritte Schaumkörper hergestellt, die, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, in der Struktur von kommerziellen Schaumkörpern abweichen. Daher wurde zunächst die flammhemmende Wirkung des halogenhaltigen Benchmark-Flammschutzsystems an diesen Schaumproben überprüft, um die synergistische Wirkung auf das Brandverhalten der Polystyrolschaumkörper mit den im Labor hergestellten Schaumkörpern zu untersuchen. Dafür wurden Formulierungen miteinander verglichen, bei denen die Flammschutzadditive FR-X1 und SY-1 zunächst einzeln im Polystyrol eingesetzt wurden. Ergänzend dazu wurde die Menge an FR-X1 variiert. Diese Formulierungen wurden zusätzlich mit dem flammgeschützten Benchmark-System und dem Referenz Polystyrol hinsichtlich ihres Brandverhaltens in der

Brandprüfung nach DIN 4102-1 verglichen. Dabei wurden fünf Brandprüfungen je Formulierung durchgeführt. Die dabei gemessenen gemittelten Flammenhöhen sind in Abbildung 33 dargestellt.

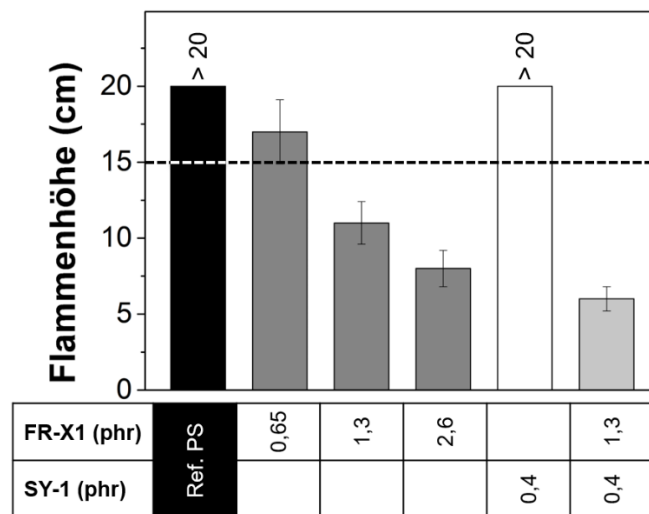


Abbildung 33: Ermittelte mittlere Flammenhöhen nach DIN 4102 von halogenhaltig flammgeschützten Polystyrolformulierungen.

Die maximal zulässige Flammenhöhe, die für das Erreichen der Klassifizierung nach DIN 4102 (B2) von keinem der fünf geprüften Schaumkörper überschritten werden darf, ist durch die schwarz gestrichelte Linie dargestellt.

Die in Kapitel 3.2.2 aufgeführten Flammenhöhen konnten reproduziert werden und es zeigt sich, dass die Referenz Polystyrolprobe, was zu erwarten war, keine Flammwidrigkeit aufweist und komplett abbrennt. Aber auch das zuvor beschriebene Brandverhalten der Benchmark-flammgeschützten Polystyrolprobe (s. Abbildung 33 – hellgrauer Balken), welches zum sicheren Bestehen der Brandprüfung führen würde, kann hier beobachtet werden. Für diese Polystyrolformulierung wird eine Flammenhöhe von $6,0 \pm 0,9$ cm gemessen. Wird nur der Synergist SY-1 mit einer Beladungsmenge von 0,4 phr im Polystyrol eingearbeitet, so kann bei dieser Formulierung, wie zu erwarten, anhand der Flammenhöhe kein flammenhemmender Effekt gemessen werden. Diese Formulierung brennt in dieser Brandprüfung komplett ab mit einer Flammenhöhe von > 20 cm. Höhere Einsatzmengen an SY-1 zeigen dabei auch keine Verbesserungen der Brandeigenschaften. Bei Formulierungen, die nur das Flammschutzadditiv FR-X1 im Polystyrol enthalten, nimmt die gemessene gemittelte Flammenhöhe mit zunehmender Menge an FR-X1 in der Rezeptur kontinuierlich ab. Dabei reicht eine Beladung mit 0,65 phr FR-X1 mit einer gemittelten Flammenhöhe von $17 \pm 2,1$ cm für ein Bestehen der Brandprüfung nicht aus. Dagegen führt eine Beladung mit 1,3 phr des Flammschutzmittels FR-X1 bei einer mittleren Flammenhöhe von $11 \pm 1,4$ cm schon zum Bestehen der Brandprüfung. Dieses Ergebnis kann mit

einer Verdopplung der Beladung auf 2,6 phr des Flammschutzmittels FR-X1 auf eine Flammenhöhe von nur noch $8 \pm 1,2$ cm noch weiter verbessert werden. Allerdings führt hier eine Verdopplung der Menge am kostenintensiven Flammschutzmittel nur zu einer relativ geringen Verminderung der mittleren Flammenhöhe, sodass dies im kommerziellen Rahmen keine Option darstellt.

Bei einer Kombination aus 1,3 phr FR-X1 mit 0,4 phr SY-1 ergibt sich eine effektivere flammenhemmende Wirkung im Polystyrol als bei der Formulierung mit 2,6 phr FR-X1. Somit konnte die erwartete synergistische Flammschutzwirkung von FR-X1 mit SY-1 [127] auch mit den in dieser Arbeit verwendeten Polystyrolschäumen mit einer Dichte von $\sim 64 \text{ kg/m}^3$ nachgewiesen werden.

3.3.2. Untersuchung des Flammschutzmechanismus

Es ist literaturbekannt, dass das in dieser Arbeit eingesetzte Flammschutzsystem seine Wirkungsweise hauptsächlich als Radikalfänger durch das Freisetzen von Bromradikalen ($\text{Br}\cdot$) in die Gasphase aufweist. [31] Das konnte auch im Rahmen dieser Arbeit durch TGA-FTIR-Messungen bestätigt werden. Abbildung 34 zeigt die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen. Der Massenverlauf über die Temperatur zeigt einen einstufigen Abbau des Referenz Polystyrols (s. Abbildung 34 a). Dabei konnte eine Zersetzungstemperatur bei 5 % Masseverlust ($\text{Td}_{5\%}$) von 386°C bestimmt werden, und ab einer Temperatur von ca. 450°C bleibt keine Restmasse zurück und entspricht damit dem literaturbekannten thermischen Abbau. Zersetzungstemperaturen von Polystyrol liegen im Bereich von 350°C bis 400°C . [12]

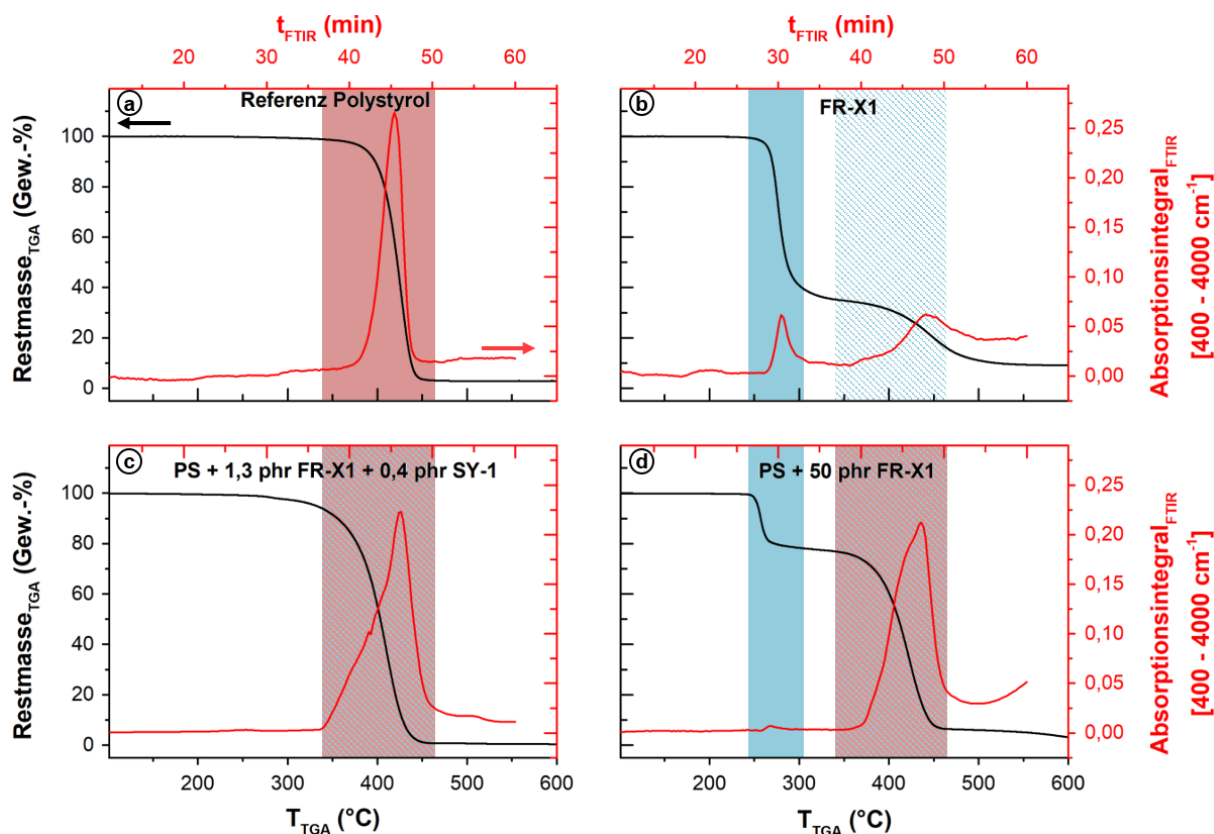


Abbildung 34: TGA-FTIR-Messungen des halogenhaltigen Flamschutzsystems in Polystyrolschäumen.

In Schwarz: Massenverläufe in Abhängigkeit von der Temperatur aus den thermogravimetrischen Analysen (Stickstoffatmosphäre 20 ml/min, Heizrate: 10 K/min). In Rot: Absorptionsintegrale $[400-4000 \text{ cm}^{-1}]$ in Abhängigkeit von der Zeit; a) Referenz Polystyrol, b) FR-X1, c) 1,3 phr FR-X1 mit 0,4 phr SY-1 im Polystyrol und d) FR-X1 (50 phr) im Polystyrol. Ein roter Balken indiziert den Bereich, in dem der Hauptabbau des Polystyrols stattfindet; ein blauer Balken indiziert den Bereich, in dem der Hauptabbau des FR-X1 stattfindet; ein blau gestreifter Balken indiziert den Abbau der Styrol-Butadien-Hauptkette des FR-X1; ein blau-rot gestreifter Balken indiziert die Überlagerung des Abbaus des Referenz Polystyrols mit dem FR-X1.

In dem Bereich des Hauptabbaus liegt der einzige gemessene FTIR-Peak mit einem Maximum bei 45,5 min (425 °C). Das FTIR-Spektrum am Peakmaximum zeigt dabei, neben einem Absorptionspeak bei ca. 2.350 cm^{-1} , das auf CO_2 im Spülgas zurückzuführen ist, charakteristische Banden des Styrols (s. Abbildung 35), was auf Styrol als Hauptabbauprodukt hindeutet. McNeill *et al.* [59] konnten weitere thermische Abbauprodukte aus Polystyrol, wie z. B. Toluol, Benzol oder α -Methylstyrol, mittels Gaschromatographie mit Massenspektroskopie-Kopplung (GC-MS) identifizieren, welche mit TGA-FTIR, aufgrund der geringeren Sensitivität bei Gasgemischen im Vergleich zu anderen Analysen wie z. B. MS-Messungen, nicht identifizierbar waren. Hierfür müssten weitere, komplementäre analytische Methoden wie GC-MS angewendet werden. [59]

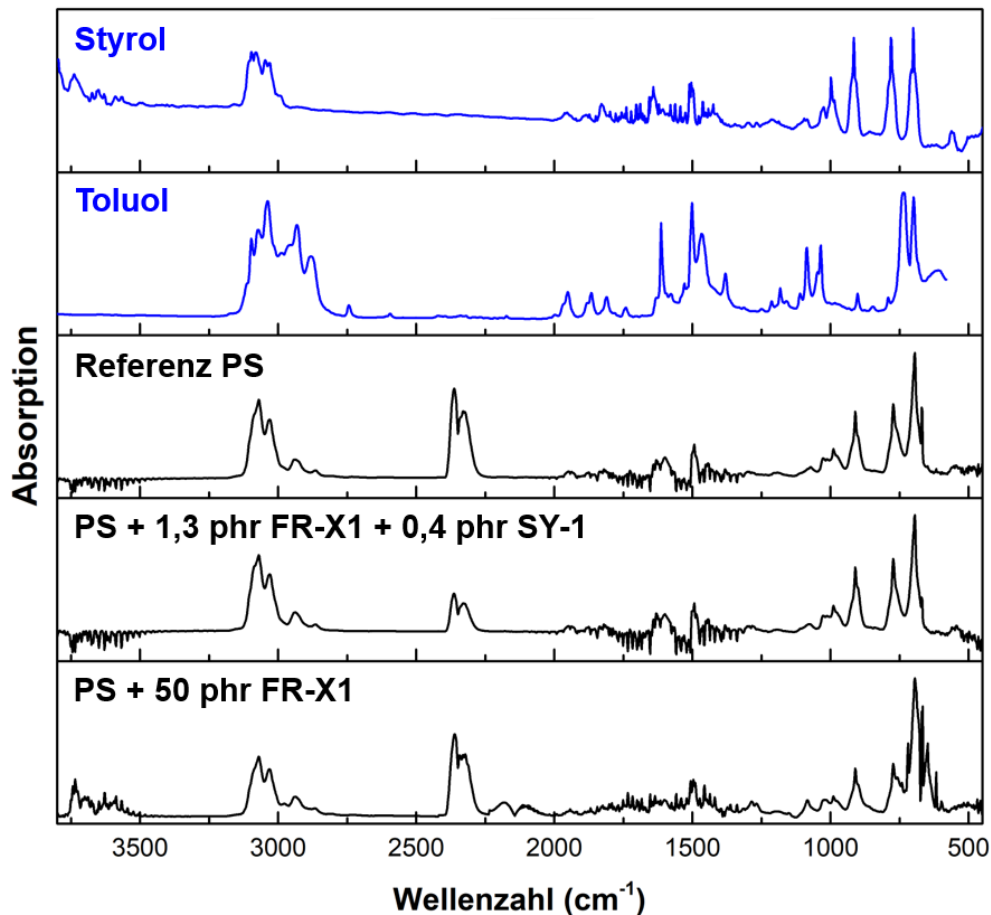


Abbildung 35: FTIR-Spektren am Maximum des Absorptionsintegrals bei ca. 400 °C der TGA-FTIR-Messungen (roter Balken in der Abbildung 34).

In Blau sind Datenbankspektren von Styrol und Toluol zum Vergleich abgebildet. [128]

Die thermisch induzierte Zersetzung des Flammenschutzmittels FR-X1 (s. Abbildung 34 b) zeigt einen zweistufigen Abbau, bei dem in der ersten Stufe ca. 2/3 der Masse zersetzt werden und in der zweiten Stufe das restliche ca. 1/3. Somit kann auch hier ein vollständiger thermischer Abbau gemessen werden. Der Hauptabbau beginnt bei 255 °C und die zweite Abbaustufe bei 404 °C. Mittels der FTIR-Messungen konnten zu den beiden Abbaustufen zugehörige Peaks gemessen werden, wie z. B. an der Hauptabbaustufe am Peakmaximum (s. Abbildung 36) Bromwasserstoff. [31]

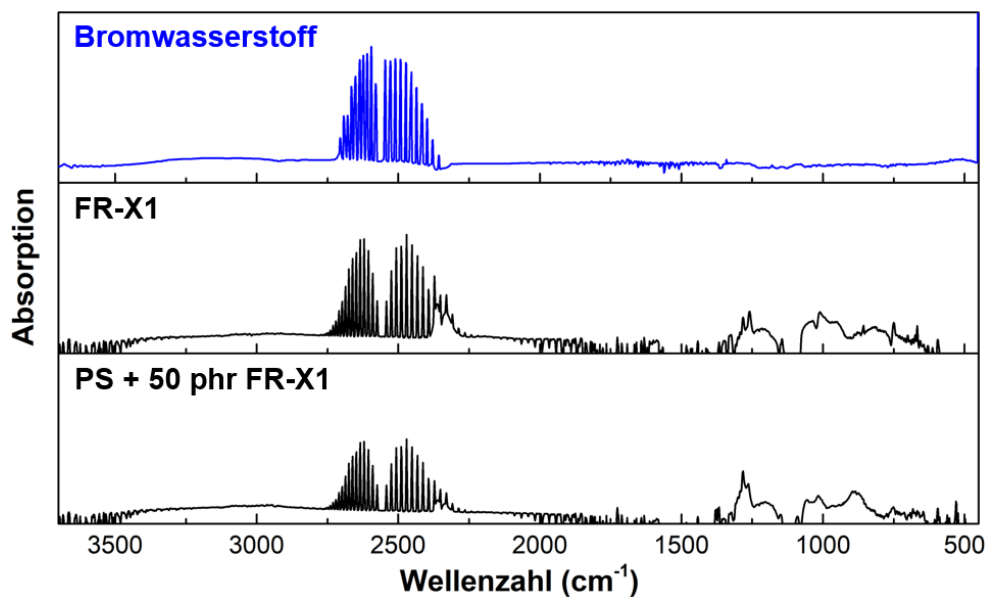


Abbildung 36: FTIR-Spektren am Maximum des Absorptionsintegrals bei 275 °C der TGA-FTIR-Messungen (blauer Balken in der Abbildung 34).

In Blau ist ein Datenbankspektrum von Bromwasserstoff zum Vergleich abgebildet. [128]

Das thermische Abbauverhalten von Polystyrol ändert sich in Gegenwart der Flammenschutzmittel FR-X1 und SY-1. So kann beobachtet werden, dass die Massefreisetzung aus dieser Probe (s. Abbildung 34 c) im Vergleich zum Referenz Polystyrol (s. Abbildung 34 a) schon bei einer geringeren $T_{d5\%}$ von 332 °C beginnt. Zusätzlich kann bei der Zersetzung dieser Formulierung im Vergleich zum Referenz Polystyrol eine Verbreiterung des Temperaturbereiches der Zersetzung festgestellt werden. Eine minimale Stufe, die annähernd 0,8 Gew.-% der Probenmasse entspricht, kann zusätzlich bei einer Temperatur von 270 °C detektiert werden. Diese kann mit hoher Wahrscheinlichkeit der Zersetzung von FR-X1 zugeordnet werden, da die thermische Zersetzung des FR-X1 ebenfalls in diesem Temperaturbereich liegt und die entwichene Probenmasse ca. 2/3 der Menge an FR-X1 in dieser Formulierung entspricht. Im Absorptionsintegral (s. Abbildung 34 c) kann zum einen eine Peakverbreiterung des Hauptabbaus und zum anderen eine Verschiebung des Peakmaximums auf einen späteren Zeitpunkt (46,2 min) im Vergleich zum Referenz Polystyrol festgestellt werden. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass die Flammenschutzmittel FR-X1 oder SY-1 die thermische Zersetzung des Polystyrols beeinflussen. Dabei zeigt das am Peakmaximum des Absorptionsintegrals dieser Probe aufgenommene IR-Spektrum der Zersetzungsprodukte keine signifikanten Unterschiede zum IR-Spektrum des Referenz Polystyrols, was darauf hindeutet, dass zu diesem Zeitpunkt ebenfalls Styrol als Hauptabbauprodukt freigesetzt wird. Zu dem Zeitpunkt der partiellen Zersetzung von FR-X1 in dieser Formulierung konnten im IR-

Spektrum keine Banden gemessen werden. Dies ist vermutlich dadurch begründet, dass für eine Identifizierung der Abbauprodukte die Beladungsmenge an FR-X1 in dieser Formulierung nicht ausreicht. Bei einer Beladungsmenge von 50 phr FR-X1 zeigt sich hingegen ein zweistufiger Abbau in der TGA (s. Abbildung 34 d). Die erste Stufe entspricht wie der zuvor beschriebenen Probe (s. Abbildung 34 b) der partiellen Zersetzung des FR-X1. Die zweite Abbaustufe entspricht der kombinierten thermischen Zersetzung des Referenz Polystyrols und vermutlich des Poly(Styrol-Butadien)-Backbone des restlichen FR-X1. Die partielle Zersetzung des FR-X1 beginnt in dieser Formulierung bei einer Temperatur von 250 °C und somit bei einer um 5 °C niedrigeren Temperatur als bei der Zersetzung des reinen FR-X1. Auch bei dieser Formulierung ist die thermische Zersetzung des Polystyrols im Vergleich zur Zersetzung des Referenz Polystyrols zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Das Peakmaximum der thermischen Zersetzung des Polystyrols tritt ebenfalls zu einem späteren Zeitpunkt (47,2 min) auf im Vergleich zum Referenz Polystyrol (45,5 min). Die verminderte thermische Stabilität ist bei dieser Formulierung sogar stärker ausgeprägt als bei der Polystyrolprobe, in der das halogenhaltige Benchmark-Flammschutzsystem enthalten ist (46,2 min). Da sich sowohl die Zersetzungstemperatur des FR-X1 als auch die des Polystyrols in dieser Formulierung ändert, könnte dies ein Hinweis darauf sein, dass diese beiden Materialien sich bei der thermischen Zersetzung gegenseitig beeinflussen. Mittels IR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass am Peakmaximum des Polystyrolabbaus (s. Abbildung 35) durch die erhöhte Menge an FR-X1 in der Formulierung Unterschiede im Wellenzahlbereich von 600 cm⁻¹ bis 800 cm⁻¹ im Vergleich zum Referenz Polystyrol gemessen werden konnten. So konnten die beiden Peaks bei 770 und 700 cm⁻¹, die aus dem Referenz Polystyrol bekannt sind, auch in dieser Formulierung gemessen werden. Jedoch ist der Peak bei 770 cm⁻¹ etwas reduziert. Zudem werden weitere Peaks bei 720 cm⁻¹ und 650 cm⁻¹ sichtbar. Dies könnte durch die Entstehung von zusätzlichen anderen Zersetzungsprodukten aus dem Polystyrol in dieser Formulierung zustande gekommen sein. Möglicherweise können die Unterschiede im IR-Spektrum auch dadurch erklärt werden, dass zu diesem Zeitpunkt auch das restliche FR-X1 thermisch zersetzt und dessen Zersetzungsprodukte aufgrund der erhöhten verwendeten Konzentration an FR-X1 prominenter detektiert werden als beim Benchmark-flammgeschützten Polystyrol. Zusätzlich zeigt das IR-Spektrum eindeutig die

Freisetzung von Bromwasserstoff (s. Abbildung 36). Dies ist literaturbekannt [31] und konnte hier mittels IR-Spektroskopie bestätigt werden.

3.3.3. Rezepturoptimierung zur Verbesserung der Wirksamkeit des halogenhaltigen Flammenschutzsystems

Benchmark-flammgeschützte Polystyrolschäume erzielen nach der DIN EN 13823 (SBI) [44] eine Brandklassifizierung von E [126], was einem hinnehmbaren Brandverhalten entspricht. Für die nicht optimale Brandklassifizierung sind nach Beobachtungen aus der Brandprüfung zwei negative Hauptaspekte verantwortlich: Zum einen kann eine starke Rauchgasentwicklung während der Verbrennung von Polystyrolschaumkörpern beobachtet werden. Dies hat wegen der Bestimmung von Brandeigenschaften der Baumaterialien mittels Gasanalytik negative Auswirkungen auf die Brandklassifizierung. Zum anderen entsteht bei der Verbrennung eine Polymerschmelze, die in der DIN-4102-Brandprüfung am Brenner vorbeifließt. In der SBI-Brandprüfung wird sie in einer Rinne aufgefangen und bleibt somit Teil der Brandprüfung. Die Schmelze zündet im weiteren Verlauf der Brandprüfung und hat ebenfalls einen negativen Effekt auf die Klassifizierung nach DIN EN 13823.

Zu Beginn der Arbeiten zur Rezepturoptimierung wurde eine Auswahl von drei Additiven getroffen, die eine potenzielle Optimierung des Brandverhaltens von Polystyrol versprechen. Diese sollten dabei einen Beitrag zur Minimierung der in der Brandprüfung beobachteten negativen Hauptaspekte leisten. Zudem sollten die Flammenschutzmittel in ausreichender Menge kommerziell erhältlich und kosteneffizient sein. Die für dieses Projekt ausgewählten Flammenschutzadditive sind in Abbildung 37 dargestellt.

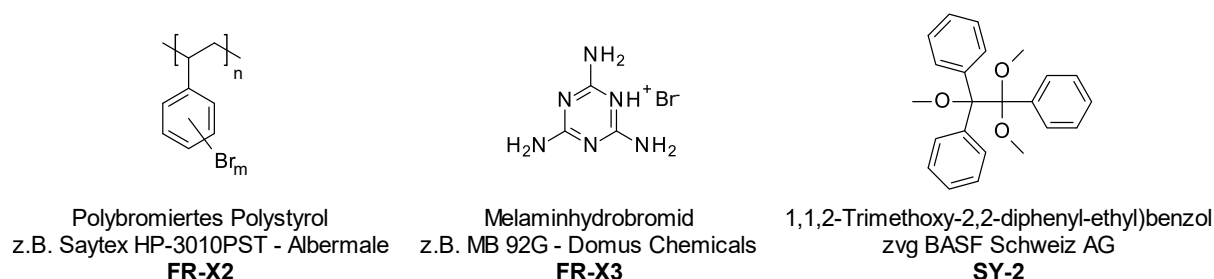


Abbildung 37: Auswahl potenzieller Flammschutzadditive zur Optimierung des Brandverhaltens der Benchmark-flammgeschützten Polystyrolschäume in der SBI-Brandprüfung.

FR-X2 wurde auf Grundlage mehrerer Kriterien ausgesucht. Im Vergleich zu FR-X1 weist FR-X2 eine erhöhte thermische Stabilität auf und könnte daher durch das Freisetzen von Bromradikalen zu einem späteren Zeitpunkt im Brandszenario einen

positiven Effekt auf das Ergebnis der Brandprüfung haben. Somit könnte möglicherweise das Abbrennen der Polymerschmelze in der Rinne während der SBI-Brandprüfung minimiert werden. Dabei besitzt FR-X2 denselben Gasphasenwirkmechanismus wie FR-X1. Bei einer Beladungsmenge von 25 % in Kombination mit Antimontrioxid kann damit in Polyamid-6.6 eine V-0-Klassifizierung nach DIN EN 60695-11-10 (UL94) [129] erzielt werden. [130] FR-X2 wird kommerziell als Flammenschutzmittel eingesetzt und z. B. von Albermale als Saytex® HP-3010 PST angeboten. 1987 beschrieben Bertelli *et al.* zum ersten Mal die flammenhemmende Wirkung von FR-X3 in Kombination mit DMDPB (2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan) in Polypropylen. [131] Hierbei konnte mit einer Beladungsmenge von 15 % des FR-X3 eine V-2-Klassifizierung nach UL94-V-Brandprüfnorm erzielt werden. Der in dieser Publikation beschriebene Wirkmechanismus dieses Flammenschutzmittels soll auf der Freisetzung von Bromradikalen und von Ammoniak in die Gasphase während des Brandes beruhen. Der Flammenschutzmechanismus des Benchmark-Flammenschutzsystems für Polystyrolschäume könnte durch die Zugabe von FR-X3 daher mit zusätzlich freigesetzten Bromradikalen unterstützt werden. Die Wirkungsweise des freigesetzten Ammoniaks beruht auf der Verdünnung der Gasphase. Dadurch könnte potenziell die Rauchgasentwicklung aus der Verbrennung des Polystyrols verringert werden, wodurch ein positiver Effekt auf die Brandklassifizierung nach SBI möglich wäre. In der WO168746 von Zucchelli *et al.* aus dem Jahre 2012 konnte zudem durch den Einsatz von 0,9 % FR-X3 in Kombination mit Kalziumhypophosphit eine flammenhemmende Wirkung zum Bestehen der DIN 4102 Brandprüfnorm auch in Polystyrolschäumen generiert werden. [132] FR-X3 ist zudem kommerziell, z. B. als MB 92G bei Domus Chemicals, erhältlich.

Für die Auswahl des Flammenschutzadditivs SY-2 sprach, dass dieses bei einer Probendicke von 1,6 mm in kompaktem Polypropylen bei einer Beladungsmenge von 0,5 Gew.-% in einer Kombination mit 5 Gew.-% phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln eine V-0-Klassifizierung in der UL94-V-Brandprüfung erzielte. [133] Allein mit SY-2 bei geringen Beladungsmengen von 0,25 Gew.-% in Polypropylenfolien mit einer Dicke von 100 µm bis 150 µm konnte in der DIN-4102-Brandprüfung selbstverlöschendes Verhalten beobachtet werden. Dieses Verhalten konnte für einen breiten Beladungsmengenbereich bestätigt werden. Im Vergleich zu SY-2 weist SY-1 allein verwendet keine flammenhemmende Wirkung auf. Somit könnte SY-2 möglicherweise

das SY-1 im Benchmark-Flammschutzsystem ersetzen und würde dabei noch einen zusätzlichen flammhemmenden Effekt aufweisen.

Bei einer Kunststoffrezepturentwicklung wird das Zusammenspiel von unterschiedlichsten Kombinationen an Funktionsadditiven bei variierender Beladungsmenge untersucht. Dabei wird versucht, alle gewünschten Eigenschaften des Kunststoffcompounds optimal einzustellen. FR-X2 ist hinsichtlich Struktur und Chemie dem FR-X1 ähnlich, was die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass dieses Flammschutzmittel nach erfolgreicher Begutachtung ohne größere Komplikationen in den Herstellungsprozessen eingesetzt werden kann. Aus diesem Grund wurde eine Flammschutzrezepturentwicklung mit diesem Flammschutzmittel durchgeführt. Dabei wird im Gegensatz zu Kunststoffrezepturentwicklung lediglich das Zusammenspiel der Flammschutzadditive bei variierender Beladungsmenge untersucht. In einem frühen Entwicklungsstadium der Rezepturentwicklung wird insbesondere die flammenhemmende Effizienz optimiert. In diesem Fall erfolgt dies mittels Brandprüfung in Anlehnung an DIN 4102. Hierfür wurde FR-X2 in unterschiedlichen Beladungsmengen allein, in einer Zweierkombination mit FR-X1 oder SY-1 und in einer Dreierkombination mit FR-X1 und SY-1 im Polystyrol eingearbeitet und brandgeprüft. Dabei wurden je Formulierung fünf Brandprüfungen durchgeführt. Die gemessenen gemittelten Flammenhöhen sind in Abbildung 38 dargestellt.

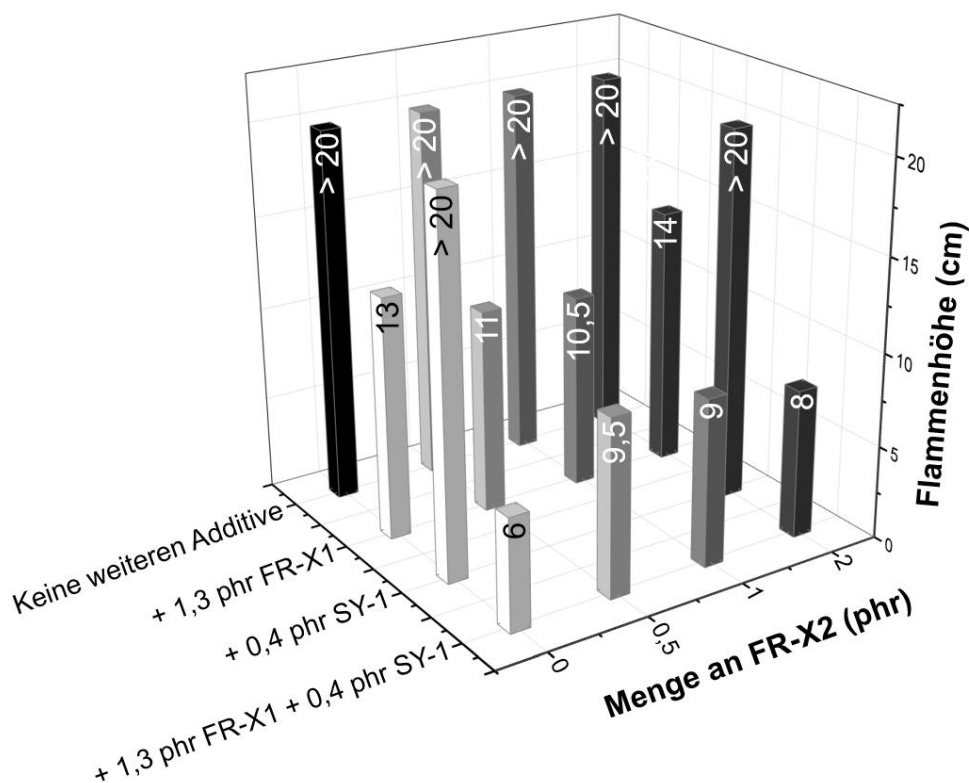


Abbildung 38: Gemittelte Flammenhöhen verschiedener Formulierungen im Brandtest in Anlehnung an DIN 4102 zur Untersuchung der Flammgeschutzeffizienz von FR-X2 im PS-Flammschutzrezepturen. Referenz Polystyrol (schwarzer Balken); Formulierungen mit Benchmark-Flammschutzmitteln (weiße Balken); Formulierungen mit FR-X2 allein oder in Kombination mit Benchmark-Flammschutzmitteln bei einer Beladungsmenge von 0,5 phr (hellgraue Balken), 1,0 phr (mittelgraue Balken) und 2,0 phr (dunkelgraue Balken).

Formulierungen ohne FR-X2 zeigen das Brandverhalten der Flammschutzmittel, die im Benchmark-Flammschutzsystem eingesetzt werden (s. Abbildung 38, weiße Balken, vgl. Abbildung 33). Bei der Betrachtung der Flammenhöhen kann festgestellt werden, dass die Formulierungen, bei denen nur FR-X2 im Polystyrol eingearbeitet wurde, bei den hier getesteten Beladungsmengen keine flammenhemmende Wirkung aufweisen, wodurch, wie bei dem Referenz Polystyrol, eine Flammenhöhe > 20 cm gemessen werden kann. In PA 6.6 erzielt FR-X2 in Kombination mit Antimontrioxid ab einer Beladungsmenge von 25 % einen ausreichenden Flammenschutz. [130] Eine so hohe Beladungsmenge wäre jedoch für einen Einsatz in einem preisgünstigen Massenkunststoff wie Polystyrol ökonomisch nicht vertretbar. Auch die Formulierung mit der höchsten hier getesteten Beladungsmenge an FR-X2 von 2 phr in Kombination mit 0,4 phr SY-1 zeigt keine flammenhemmende Wirkung im Polystyrol und brennt dementsprechend komplett ab. Eine Reduzierung der Flammenhöhe einer Formulierung, in der FR-X1 allein vorliegt, kann durch die Zugabe von FR-X2 erzielt werden. Dabei fällt auf, dass die positivsten flammhemmenden Effekte mit 1,3 phr

FR-X1 bei geringen Beladungsmengen von 1,0 phr an FR-X2 gemessen werden können. Wird jedoch die Beladungsmenge an FR-X2 in dieser Kombination auf 2,0 phr erhöht, so wird sogar eine höhere Flammenhöhe gemessen als bei der Formulierung, in der FR-X1 allein vorliegt. So kann hier ein antagonistischer Effekt vermutet werden. Formulierungen, in denen eine Kombination aus FR-X1, SY-1 und FR-X2 enthalten sind, weisen im Vergleich zum Benchmark-Flammschutzsystem eine höhere Entflammbarkeit auf. Bei den Brandprüfungen, in denen diese Dreierkombination eingesetzt wurde, konnte weiterhin eine geringere Flammenausbreitung im Vergleich zum Benchmark-Flammschutzsystem beobachtet werden, jedoch spiegeln sich die Beobachtungen nicht in den hier gemessenen Daten zur Flammenhöhe wider. Auf Grundlage der in dieser Untersuchung generierten Ergebnisse kann keine Optimierung des Brandverhaltens von Benchmark-flammgeschützten Polystyrolschäumen durch die Zugabe von FR-X2 festgestellt werden.

Für eine Rezepturentwicklung ist es wichtig, neben der Einstellung der gewünschten Funktionseigenschaften des Polymers auch einen möglichen negativen Einfluss der eingesetzten Funktionsadditive auf u. a. thermische Eigenschaften sowie das Molekulargewicht zu untersuchen. Daher wurde parallel zu den Brandprüfungen der Einfluss des Flammschutzmittels FR-X2 auf die thermischen Eigenschaften sowie das Molekulargewicht des Polystyrols untersucht. Dafür wurden Polystyrolschaumkörper, welche die Additivzusammensetzungen aus den Brandprüfungen enthalten, zunächst kryogen zu einem Pulver vermahlen und im Anschluss mittels thermischer Analysemethoden sowie Gelpermeationschromatographie (GPC) untersucht.

Im industriellen Extrusionsprozess zur Herstellung von XPS-Schaumkörpern wird das Material thermisch und mechanisch stark belastet. Funktionsadditive, die in der Entwicklung von neuen Polymerrezepturen eingesetzt werden, müssen daher diesen Belastungen standhalten und dürfen sich während dieses Prozessschritts nicht zersetzen oder die Eigenschaften des Polymers negativ beeinflussen. Daher wurde ein Temperaturprogramm (210 °C, 20 min) über TGA bzw. dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) an den Formulierungen angewendet, dass die thermische Belastung des Polystyrols während des Extrusionsprozesses simulieren soll. Diese temperaturbelasteten Proben wurden erneut mit den in dieser Untersuchung eingesetzten Analysegeräten (TGA, DSC und GPC) vermessen. Die thermisch belasteten Proben für die GPC-Messung wurden aus den TGA-Tiegeln entnommen.

Dynamische Differenzkalorimetrie wurde in dieser Untersuchungsreihe eingesetzt, um den Einfluss von FR-X2 auf die Glasübergangstemperatur (T_g) des Compounds zu messen und mit dem Benchmark-Flammschutzsystem zu vergleichen. Dabei wurden auch thermisch belastete Proben untersucht. Durch die Untersuchung des Einflusses von Funktionsadditiven auf T_g lassen sich mögliche weichmachende Einflüsse dieser Additive auf Polymere nachweisen. Hat ein Funktionsadditiv starke weichmachende Eigenschaften im Polymer, so ist die thermische Formbeständigkeit bei der Einsatztemperatur möglicherweise nicht mehr gegeben. Zusätzlich könnten weichmachende Eigenschaften einen negativen Einfluss auf das Schäumverhalten in der Herstellung von Polystyrolschaumkörpern haben. Die Funktionsadditive sollen zudem auch nach der thermischen Belastung (210 °C, 20 min) keine weichmachenden Effekte aufweisen. In Abbildung 39 werden die gemessenen Glasübergangstemperaturen vor der thermischen Belastung (graue Balken) und nach der thermischen Belastung (schwarze Balken) aufgeführt.

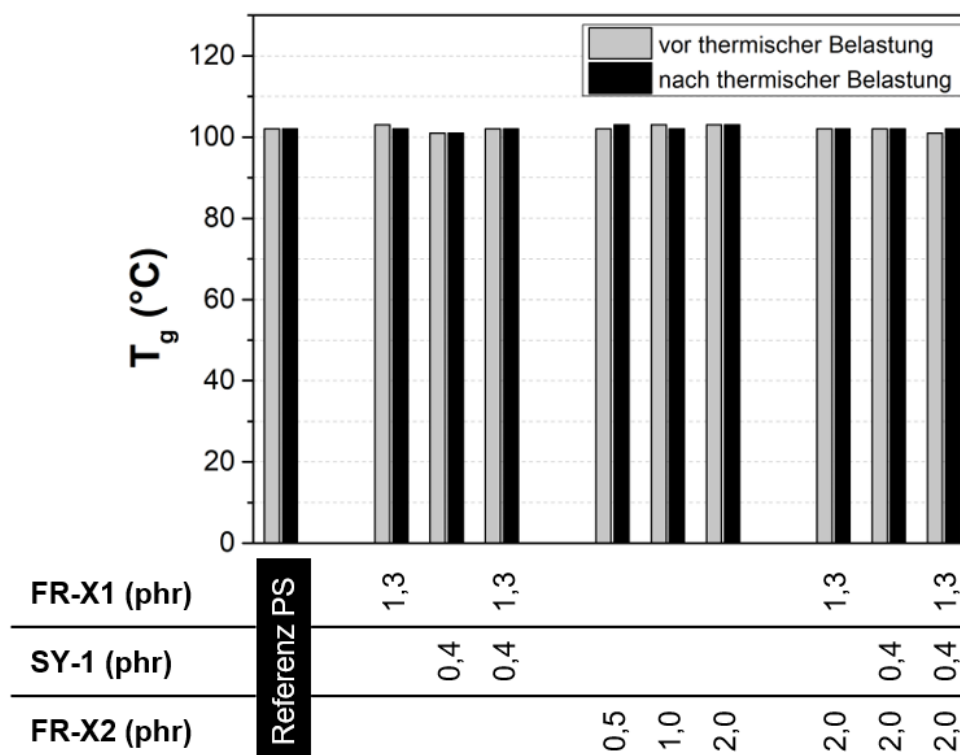


Abbildung 39: Untersuchung des Einflusses von FR-X2 auf die Glasübergangstemperaturen (T_g) von Polystyrol.

In Grau werden die Ergebnisse der Formulierungen vor der thermischen Belastung gezeigt und in Schwarz nach der thermischen Belastung.

Die Glasübergangstemperatur des Referenz Polystyrols liegt bei 102 °C und ändert sich nicht durch die thermische Belastung. Somit kann ausgeschlossen werden, dass die in dieser Untersuchung angewendete Simulationsmethode der thermischen

Belastung während der Extrusion einen Einfluss auf das Polystyrol hat. Die Flammschutzmittel des Benchmark-Flammschutzsystems zeigen allein oder in der Kombination keinen signifikanten Einfluss auf die T_g des Polystyrols, weder vor noch nach thermischer Belastung. So konnten bei diesen Formulierungen Glasübergangstemperaturen zwischen 101 °C und 103 °C vor und nach der thermischen Belastung gemessen werden. Die geringen Schwankungen der Daten liegen dabei im Bereich der Messungenauigkeit dieser Methode von ± 1 °C. Wenn nur das Flammschutzmittel FR-X2 im Polystyrol verwendet wird, kann die Glasübergangstemperatur der Formulierungen bei variierender Beladungsmenge sowie vor und nach thermischer Belastung im Bereich der Referenztemperatur für Polystyrol gemessen werden. Somit kann ein Einfluss dieses Flammschutzmittels auf die Glasübergangstemperatur von Polystyrol ausgeschlossen werden, wenn es allein in den hier eingesetzten Beladungsmengen verwendet wird.

Die gemessenen Glasübergangstemperaturen der Zweier- bzw. Dreierkombinationen aus FR-X2 mit FR-X1 und/oder SY-1 liegen vor und auch nach der thermischen Belastung ebenfalls im Bereich des Referenz Polystyrols. Daher kann ein Einfluss dieser Flammschutzmittel, auch in Kombination mit den Flammschutzmitteln des Benchmark-Flammschutzsystems, auf die Glasübergangstemperatur von Polystyrol ausgeschlossen werden.

Nachdem FR-X2 in jeglichen getesteten Formulierungsveränderungen die Glasübergangstemperatur des Polystyrols nicht beeinflusst, wurden thermogravimetrische Analysen eingesetzt, um den Einfluss von FR-X2 auf die Zersetzungstemperatur bei 5 Gew.-% Masseverlust ($T_{d5\%}$) des PS-Compounds zu untersuchen und mit dem Benchmark-Flammschutzsystem zu vergleichen. Diese Messungen wurden auch an den thermisch belasteten Proben (210 °C, 20 min) durchgeführt. Über die Untersuchung des Einflusses von Funktionsadditiven auf die Zersetzungstemperatur von Polymeren lässt sich feststellen, ob die Compounds eine ausreichend hohe thermische Robustheit gegenüber der thermischen Belastung im Extrusionsprozess aufweisen. In Abbildung 40 werden die gemessenen Zersetzungstemperaturen vor der thermischen Belastung (graue Balken) und nach der thermischen Belastung (schwarze Balken) aufgeführt.

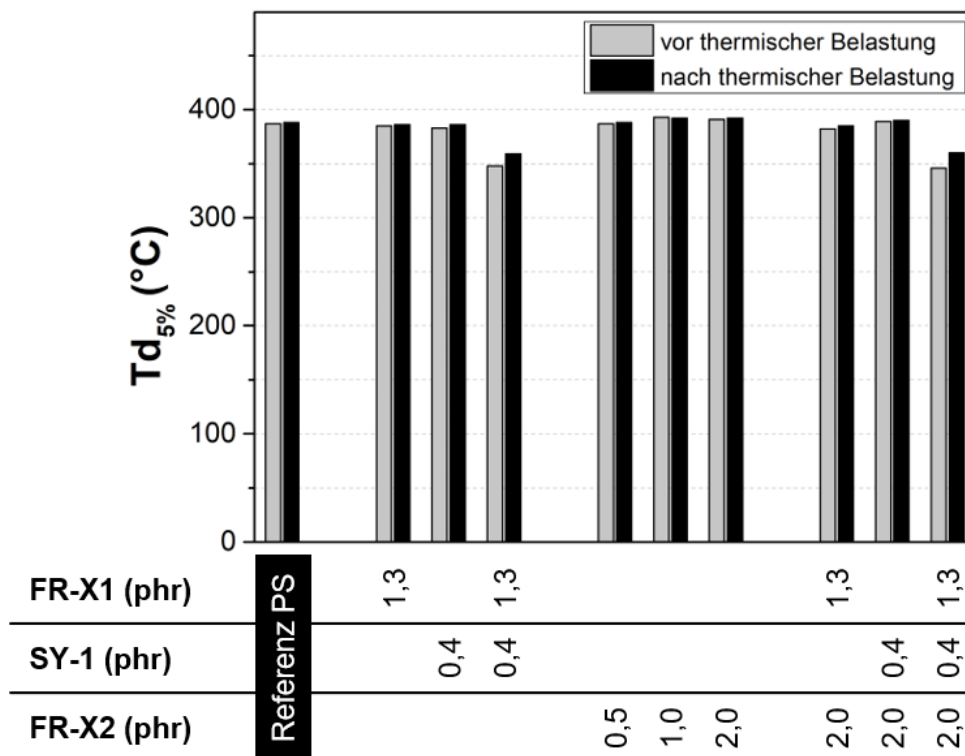


Abbildung 40: Untersuchung des Einflusses von FR-X2 auf die Zersetzungstemperatur bei 5 Gew.-% Masseverlust (Td_{5%}) von Polystyrol.

In Grau werden die Ergebnisse der Formulierungen vor der thermischen Belastung (210 °C, 20 min) gezeigt und in Schwarz nach der thermischen Belastung.

Die Zersetzungstemperatur des Referenz Polystyrols liegt bei 388 °C und wird durch die Wärmebeanspruchung nicht signifikant geändert. Werden FR-X1 und SY-1 jeweils allein im PS eingesetzt, kann kein Einfluss auf Td_{5%} festgestellt werden, weder vor noch nach der Wärmebeanspruchung. Liegt jedoch eine Kombination dieser beiden Flamschutzmittel im Polystyrol vor, so kann eine Reduktion des Td_{5%} um ca. 30 °C, sowohl vor als auch nach der thermischen Belastung (210 °C, 20 min), gemessen werden. Wird nur das Flamschutzmittel FR-X2 in unterschiedlichen Beladungsmengen im Polystyrol eingesetzt, so kann keine Änderung der Zersetzungstemperatur im Vergleich zum Referenz Polystyrol festgestellt werden. Auch Formulierungen, bei denen die Zweierkombinationen von FR-X2 mit FR-X1 oder SY-1 eingesetzt werden, zeigen weder vor noch nach der thermischen Belastung einen Einfluss auf die Zersetzungstemperatur. Erst die Dreierkombination aus FR-X1, SY-1 und FR-X2 resultiert wieder in einer Reduktion des Td_{5%} sowohl vor als auch nach der thermischen Belastung (210 °C, 20 min) um ca. 30 °C, was bei dieser Formulierung vermutlich aus dem Zusammenspiel von FR-X1 und SY-1 herrührt. FR-X2 trägt dagegen vermutlich zu der gemessenen Reduktion der Zersetzungstemperatur nicht bei.

Im letzten Schritt wurde der Einfluss des Flammenschutzmittels FR-X2 auf das massengemittelte Molekulargewicht des Polystyrols untersucht. Um die thermische Belastung, der das Material während eines Extrusionsprozesses ausgesetzt ist, zu simulieren, wurden die kryogen vermahlenden Polystyrolformulierungen dem zuvor beschriebenen Temperaturprogramm (210 °C, 20 min, TGA) ausgesetzt. Zu jeder Formulierung wurde eine Probe vor und eine Probe nach Wärmebeanspruchung mittels Gelpermeationschromatographie analysiert. Die daraus bestimmten gewichtgemittelten Molekulargewichte sind in Abbildung 41 dargestellt.

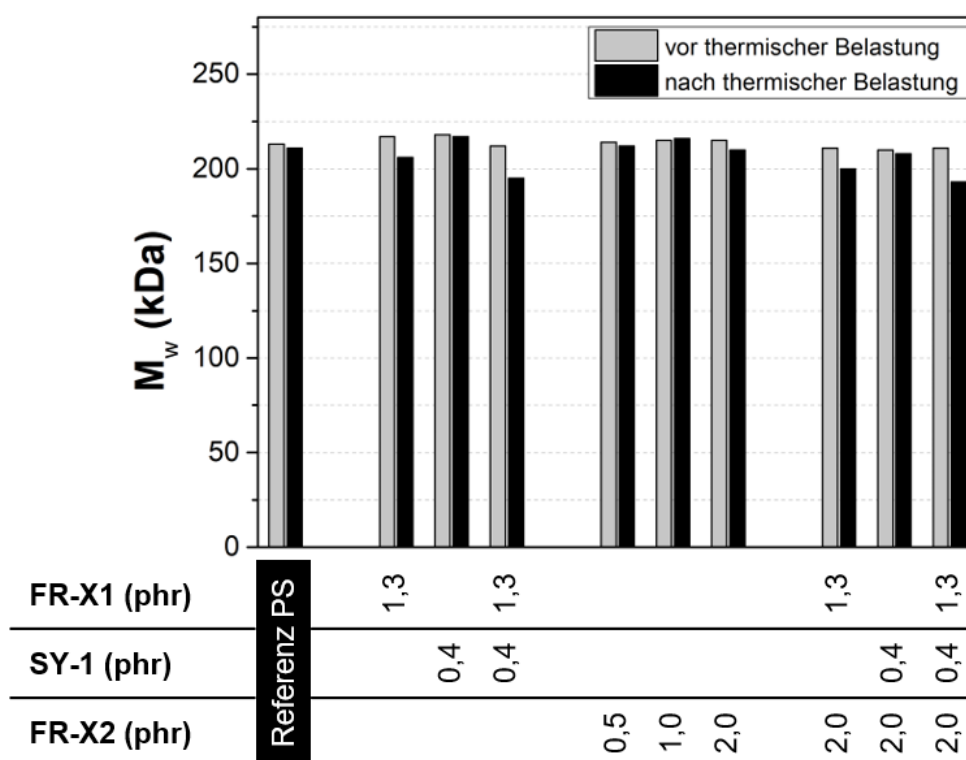


Abbildung 41: Untersuchung des Einflusses von FR-X2 auf das gewichtgemittelte Molekulargewicht (M_w) von Polystyrol.

In Grau werden die Ergebnisse der Formulierungen vor der thermischen Belastung gezeigt und in Schwarz nach der thermischen Belastung.

Das gewichtgemittelte Molekulargewicht (M_w) des Referenz Polystyrols liegt bei 213 kDa und ändert sich nicht signifikant durch das Tempern. Somit kann kein Einfluss des Temperaturprogramms (210 °C, 20 min) auf das Molekulargewicht des Polystyrols festgestellt werden. In Gegenwart des Flammenschutzmittels FR-X1 kann eine Reduktion des M_w um etwa 10 kDa durch die Hitzeexposition im Vergleich zum Referenz Polystyrol gemessen werden. Obwohl bei der Formulierung mit SY-1 allein keine Reduktion des Molekulargewichts des Polystyrols durch die Hitzebeanspruchung gemessen werden konnte, konnte bei der Formulierung mit einer Kombination aus FR-X1 und SY-1 eine Reduktion des Molekulargewichts um weitere

ca. 10 kDa beobachtet werden. Somit kann der zuvor beobachtete Einfluss der Kombination aus FR-X1 und SY-1 (s. Abbildung 40) auf die thermische Stabilität des Polystyrols auch in dieser Untersuchungsreihe festgestellt werden. Wird das FR-X2 allein in variierender Beladungsmenge im Polystyrol eingearbeitet, kann keine Änderung des Molekulargewichts durch die Wärmebeanspruchung festgestellt werden. Auch in den Zweier- bzw. Dreierkombinationen mit FR-X1 und/oder SY-1 wird der zuvor beobachtete Einfluss der Benchmark-Flammschutzmittel auf das Molekulargewicht des Polystyrols bei Hitzeeinwirkung nicht durch die Präsenz von FR-X2 verstärkt.

Mit den durchgeführten Untersuchungsreihen konnte bestätigt werden, dass FR-X2 keinen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur, die Zersetzungstemperatur und das Molekulargewicht des Polystyrols hat. Auch durch die simulierte thermische Belastung bei der Extrusion war keine Änderung der Werte im Vergleich zum Referenz Polystyrol erkennbar. Daher könnte das Flammschutzmittel FR-X2 im Polystyrol eingesetzt werden, ohne dass dies negative Auswirkungen auf die Eigenschaften haben sollte. Dagegen haben die Untersuchungen gezeigt, dass die Kombination aus FR-X1 und SY-1 die thermische Zersetzung des Polystyrols signifikant beeinflusst. Möglicherweise beruht ein Aspekt des synergistischen Wirkmechanismus des Benchmark-Flammschutzsystems für Polystyrol auf den hier gefundenen Erkenntnissen. Denn ggf. passen so die Abbautemperaturen von Polystyrol und FR-X1 besser zusammen, wodurch FR-X1 idealerweise erst kurz vor dem Beginn der Zersetzung des Polystyrols „aktiviert“ wird.

Im letzten Schritt wurde die Flammschutzeffizienz aller zuvor ausgewählten Flammschutzmittel untersucht. Die Beladungsmenge der Flammschutzmittel wurde in dieser Untersuchungsreihe variiert. So wurde FR-X2 mit einer Beladungsmenge von 2 phr, FR-X3 mit 4 phr und SY-2 mit 1 phr im Polystyrol eingearbeitet. Dabei wurden Formulierungen untersucht, die die ausgewählten Additive jeweils allein in ihrer jeweiligen Beladungsmenge, in einer Zweierkombination mit FR-X1 oder SY-1 oder in einer Dreierkombination mit FR-X1 und SY-1 enthielten. Zur Quantifizierung der flammenhemmenden Eigenschaften der in dieser Untersuchungsreihe getesteten Formulierungen wurde eine an DIN 4102 angelehnte Brandprüfung (s. Kapitel 3.2.2) durchgeführt und die Ergebnisse wurden mit dem Benchmark-Flammschutzsystem für Polystyrolschäume verglichen. Für jede Formulierung wurden fünf Brandprüfungen

durchgeführt. Die daraus ermittelten gemittelten Flammenhöhen sind in Abbildung 42 aufgeführt.

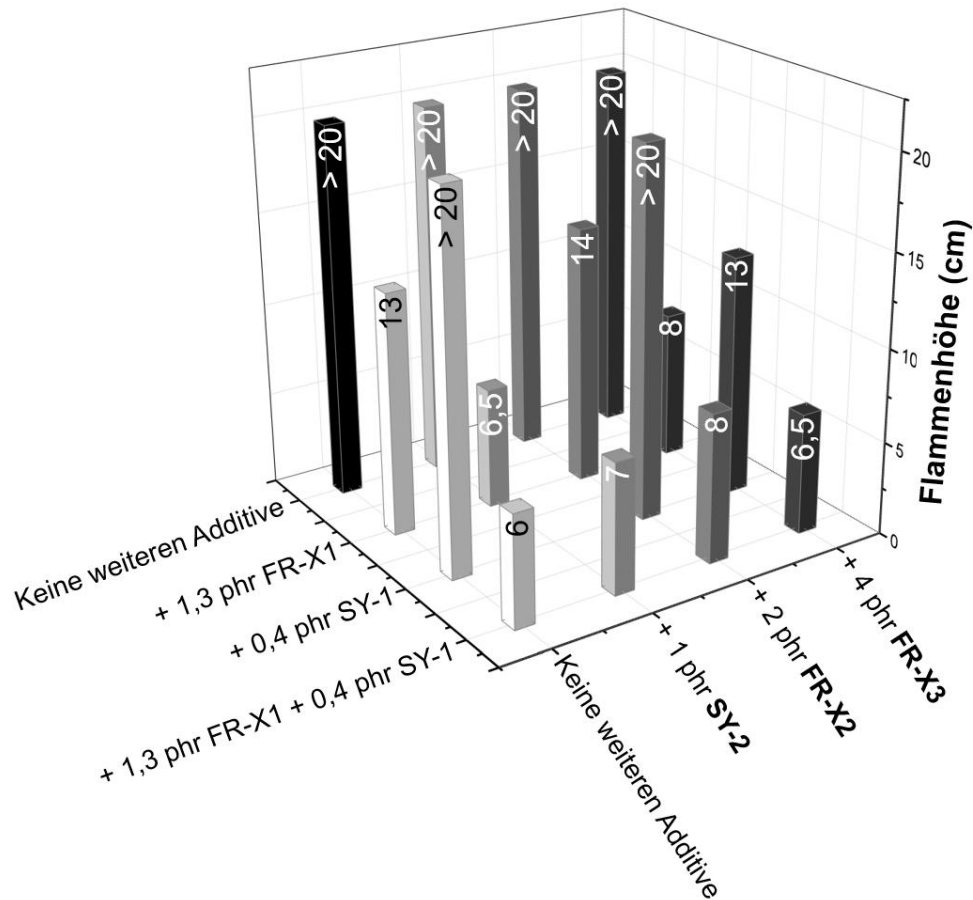


Abbildung 42: Gemittelte Flammenhöhen verschiedener PS-Formulierungen mit den Flamschutzadditiven SY-2, FR-X2 und FR-X3.

Referenz Polystyrol (schwarzer Balken); Formulierungen mit Benchmark-Flamschutzmitteln ohne weitere Flamschutzmittel (weiße Balken); Formulierungen mit SY-2 allein oder in Kombination mit Benchmark-Flamschutzmitteln (hellgraue Balken); Formulierungen mit FR-X2 allein oder in Kombination mit Benchmark-Flamschutzmitteln (mittelgraue Balken); Formulierungen mit FR-X3 allein oder in Kombination mit Benchmark-Flamschutzmitteln (dunkelgraue Balken).

Alle Formulierungen, in denen die ausgewählten Flamschutzmittel allein in ihrer jeweiligen Beladungsmenge enthalten sind, zeigen wie das Referenz Polystyrol keine flammenhemmende Wirkung und weisen daher eine gemittelte Flammenhöhe > 20 cm auf. Somit kann die positive flammenhemmende Wirkung, welche das SY-2 in Polypropylenfolien gezeigt hat [133], in Polystyrolschäumen nicht gemessen werden. Wird SY-2 in einer Kombination mit 1,3 phr FR-X1 verwendet, kann eine Reduzierung der Flammenhöhe von 13 cm auf 6,5 cm im Vergleich zur Formulierung mit nur 1,3 phr FR-X1 beobachtet werden. Die flammenhemmende Wirkung dieser Kombinationsformulierung ist dabei annähernd so stark ausgeprägt wie die des Benchmark-Flamschutzsystems (6 cm). Wird SY-2 in einer Kombination mit FR-X1 und SY-1 eingesetzt, kann eine geringfügig gestiegene Flammenhöhe im Vergleich

zum Benchmark-Flammschutzsystem beobachtet werden. Werden die Flammenhöhen der Formulierungen mit dem Flammschutzmittel FR-X3 betrachtet, kann bei der Kombination mit FR-X1 eine Reduzierung auf 8 cm im Vergleich zu FR-X1 ohne weitere Additive gemessen werden. Dies lässt sich vermutlich durch die erhöhte Menge an freigesetzten Bromradikalen erklären, die aus der prozentual höheren Bromkonzentration in der Formulierung resultiert. Die hier gemessene Flammenhöhe zeigt jedoch, dass die Zweierkombination mit FR-X1 trotz erhöhter Gesamtbeladungsmenge keine Optimierung der Brandeigenschaften im Vergleich zum Benchmark-Flammschutzsystem bietet. Die Zweierkombination von FR-X3 mit SY-1 zeigt mit einer Flammenhöhe von 13 cm zwar eine Verbesserung gegenüber der Formulierung nur mit SY-1, jedoch ist die flammenhemmende Wirkung nicht so stark ausgeprägt wie beim Benchmark-Flammschutzsystem. Die Dreierkombination aus FR-X3, FR-X1 und SY-1 weist eine Flammenhöhe von 6,5 cm auf und ist damit auf einem ähnlichen Niveau wie das Benchmark-Flammschutzsystem. Jedoch kann auch mit der in dieser Formulierung deutlich höheren Gesamtbeladungsmenge keine Verbesserung des Flammschutzes festgestellt werden. Auch eine Reduzierung der Rauchgase konnte bei den Formulierungen mit FR-X3 in der vergleichenden Betrachtung der Videoaufnahmen der jeweiligen Brandprüfungen nicht beobachtet werden. So konnte der durch die Freisetzung von Ammoniak in die Gasphase während des Brandes erwartete Effekt, der von Bertilli *et al.* [131] beschrieben wurde, in den hier getesteten Formulierungen nicht bestätigt werden.

Auf der Grundlage der in dieser Untersuchung generierten Ergebnisse kann weder durch die Zugabe von FR-X2 noch von FR-X3 eine Optimierung des Brandverhaltens von Benchmark-flammgeschützten Polystyrolschäumen festgestellt werden. Dagegen kann SY-2 als Ersatz für SY-1 geeignet sein, jedoch kann bei den in dieser Arbeit eingesetzten Beladungsmengen nicht die erhoffte verbesserte, aber dennoch eine gleich gute Flammschutzwirkung gemessen werden. Das Kapitel über die Optimierung des Brandverhaltens von Benchmark-flammgeschützten Polystyrolschaumkörpern ist hiermit für diese Arbeit abgeschlossen. Im weiteren Verlauf wird das P-S-FR-System im Polystyrol auf seine flammenhemmenden Eigenschaften und auf seinen Wirkmechanismus untersucht.

3.4. Untersuchung des halogenfreien phosphor- und schwefelhaltigen Flamschutzsystems in Polystyrolschaumkörpern

Um in der Lage zu sein, maßgeschneiderte Flamschutzmittel für Polystyrolschäume zu synthetisieren, muss zunächst das flammenhemmende Potenzial des halogenfreien P-S-Flamschutzsystems eingeschätzt werden können. Für die Auswahl passender Strukturen in der Synthese ist es zusätzlich hilfreich, über ausreichendes Wissen über die Struktureigenschaftsbeziehung des Flamschutzsystems zu verfügen. Aus den genannten Gründen wird im Folgenden die Effektivität der flammenhemmenden Wirkung und die mechanistische Flamschutzwirkungsweise untersucht.

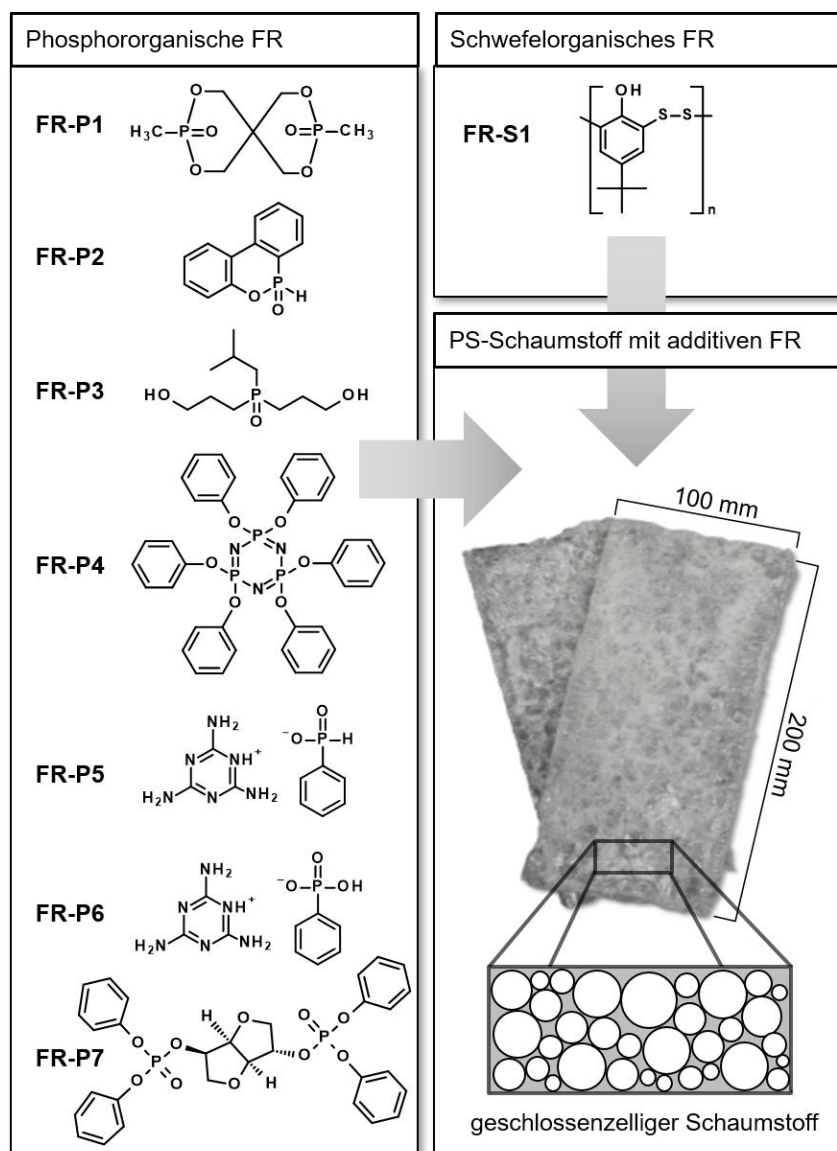


Abbildung 43: Strukturen der phosphororganischen Verbindungen (FR-P1 bis FR-P7) und des oligomeren Disulfids (FR-S1), die als einzelne Flamschutzmittel und als synergistische Kombinationen in

Polystyrolschäumen verwendet wurden und schematische Darstellung des daraus hergestellten Schaumstoffs.

In dieser Arbeit lag der Fokus hierbei insbesondere auf dem phosphororganischen Flammenschutzmittel. Dafür wurde eine Auswahl (s. Abbildung 43) an kommerziell erhältlichen bzw. patentierten phosphororganischen Flammenschutzmitteln (FR-P1 – FR-P7) getroffen, die in Kombination mit einem kommerziell erhältlichen disulfidischen Oligomer (FR-S1) untersucht wurden. Die ausgewählten phosphororganischen Flammenschutzmittel unterscheiden sich dabei hinsichtlich der Oxidationsstufe des Phosphors, der Anzahl an OR-Substituenten am Phosphor, der organischen Reste in der Umgebung des Phosphors sowie der absoluten Menge an Phosphor in den Formulierungen.

3.4.1. Untersuchung der Effizienz der halogenfreien phosphor- und schwefelbasierten Flammschutzsysteme

Obwohl 2011 die neue europäische Norm EN ISO 11925-2 [119] zur Klassifizierung von Baustoffen auf Grundlage ihres Brandverhaltens eingeführt wurde, ist der deutsche Flammtest nach DIN 4102 (B2) [3] nach wie vor ein weit verbreiteter Anwendungstest. [134] Er wurde in leicht abgewandelter Form verwendet, um die FlammSchutzeffizienz einer Reihe von phosphororganischen FlammSchutzmitteln (FR-P1–FR-P7), entweder allein oder in Kombination mit Poly-(*tert*-Butylphenoldisulfid) (FR-S1), in Polystyrolschäumen auf Grundlage der Entzündbarkeit und der entwickelten Flammenhöhen zu bewerten. Für eine systematische Untersuchung wurden in einem ersten Schritt alle phosphororganischen FlammSchutzmittel und das FR-S1 bei jeweils gleichen Beladung von 2,5 phr im Polystyrol verwendet. Der Limited Oxygen Index (LOI) wurde an nicht schaumartigen bulkartigen Probenkörpern überprüft. Die Ergebnisse wurden mit den B2-Messungen verglichen. Anhand von Variationen der Beladungsmenge der FlammSchutzadditive FR-P1 und FR-S1 wurde die synergistische Wirkung des P-S-FlammSchutzsystems untersucht. Dazu wurden die Brandeigenschaften mittels Brandprüfung, angelehnt an DIN-4102- und LOI-Messungen, beurteilt.

Die chemische Umgebung flammhemmender Komponenten innerhalb der molekularen Strukturen von FlammSchutzmitteln kann deren flammenhemmende Wirksamkeit in Polymeren signifikant beeinflussen. So zeigten Zhou *et al.* [135], dass bei verschiedenen Derivaten von Ethyl(diethoxymethyl)phosphinat unterschiedliche Beladungsmengen in Polyurethanschäumen notwendig waren, um die Kriterien für die

Brandprüfung „California Technical Bulletin 117“ (TB117) [136] zu bestehen. Dabei reichte eine Beladungsmenge von 10 phr P-(Diethoxymethyl)-N-phenylphosphonamidat für die zuvor genannte Brandprüfung aus, dagegen wurden von Ethylphenyl(diethoxymethyl)phosphonat 20 phr benötigt. Auf Grundlage der Ergebnisse der o. g. Studie wurde in einer Testreihe überprüft, welche chemische Struktur der phosphororganischen Flammschutzmittel den effizientesten Flammschutz in Kombination mit FR-S1 aufweist. Dafür wurden die phosphororganischen Flammschutzmittel (s. Abbildung 43) und FR-S1 mit gleicher Beladungsmenge (jeweils 2,5 phr) im Polystyrol eingearbeitet. Jede Formulierung dieser Testreihe wurde anhand von fünf Schaumkörpern in Anlehnung an DIN 4102 geprüft. Die erhaltenen gemittelten Flammenhöhen sind in Abbildung 44 dargestellt.

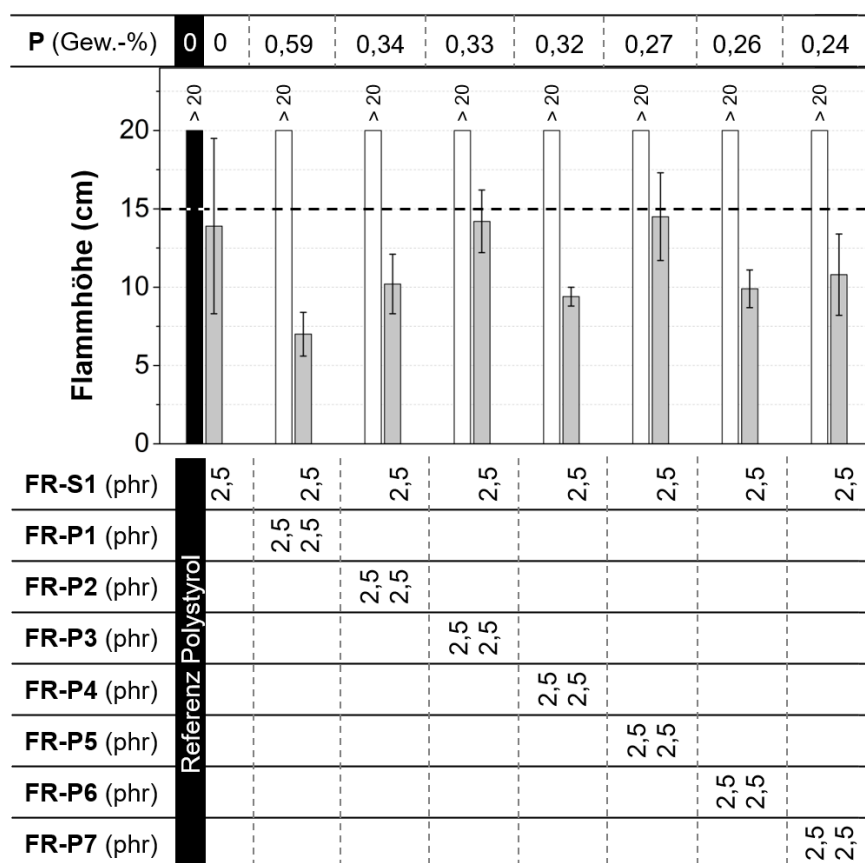


Abbildung 44: Vergleich der erreichten mittleren Flammenhöhen in einem Brennbarkeitsprüfaufbau nach DIN 4102 (B2) für die phosphororganischen Flammschutzmittel FR-P1 bis FR-P7 in Polystyrolschaumstoffen (Nennichten: 60 kg/m³), allein oder in Kombination mit dem Disulfid-Synergisten FR-S1.

Alle Flammschutzmittel sind in den Rezepturen jeweils in 2,5 phr enthalten, s. tabellarische Zuordnung unterhalb des Diagramms. Der Phosphorgehalt (in Gew.-%) jeder Rezeptur ist oberhalb der Balken für die Flammenhöhe angegeben.

Das Referenz Polystyrol erreicht eine Flammenhöhe von mehr als 20 cm. Alle Schaumkörper, in denen nur die phosphororganischen Flammschutzmittel

(FR-P1 – FR-P7) eingearbeitet waren, wurden mit 2,5 phr beladen. Diese Formulierungen weisen einen prozentualen P-Anteil von 0,24 bis 0,59 Gew.-% auf (detailliertere Angaben in Abbildung 44). Bei dieser Beladungsmenge zeigte keines der Flammenschutzmittel eine signifikante Verbesserung des Brandverhaltens hinsichtlich der Flammenhöhe im Vergleich zum Referenz Polystyrol. Ähnliche Zusammensetzungen mit höheren Beladungsmengen von mehr als 10 Gew.-% eines einzelnen phosphororganischen Flammenschutzmittels, die mittels UL 94 V getestet wurden, haben den Test nicht bestanden, was darauf hindeutet, dass die flammenhemmende Wirkung mit höherem Flammenschutzmittelgehalt nicht unbedingt zunimmt. [72] Auch in WO11095540 [137] wird beschrieben, dass das phosphororganische „FSM5“ (Bis(hydroxymethyl)isobutylphosphinoxid) allein trotz einer Beladungsmenge von 20 Gew.-% in Polystyrolschaumkörpern nicht zum Bestehen der Brandprüfung nach DIN 4102 (B2) führt. Dagegen führte eine Kombination aus 2,5 % des phosphororganischen FSM mit 2,5 % elementarem Schwefel zum Bestehen der Prüfung. [137] Ähnliche Beobachtungen wurden auch in der WO11121001 [138] beschrieben. Hier erzielten die phosphororganischen FSM „PV2“ (Phosphorsäure-6-(diphenoxy-phosphoryloxi)-hexahydro-furo[3,2-b]-furan-3-ylester diphenylester) und „PV7“ (Furan-2,5-yl-dimethyl-2,5-bis(diphenylphosphinsäureester)) jeweils bei 15 Gew.-% und das „PV4“ (Triphenylphosphat) bei 20 Gew.-% Beladungsmenge in Polystyrolschaumkörpern nicht zum Bestehen der DIN-4102-(B2-)Brandprüfung. Jedoch führten Kombinationen mit schwefelhaltigen Synergisten ebenfalls zum Bestehen der Brandprüfung bei geringerer Einzel- sowie Gesamtbeladungsmenge. [138] Dagegen führten polyether- bzw. polycarbonatbasierende Polymere-Flammenschutzmittel der WO13017417 [77], an denen phosphororganische Reste mit einer Beladungsmenge von 7,8 bis 9,4 Gew.-% Phosphor gepropft wurden, bei einer Beladungsmenge von 20 % des polymeren FSM in Polystyrolschaumkörpern zum Bestehen der DIN-4102-(B2-)Brandprüfung. Hierbei könnte eine geringere Brennbarkeit des Polyethers bzw. Polycarbonats als Blendpartner dafür sorgen, dass der B2-Test bei einer Beladungsmenge von 20 Gew.-% bestanden werden konnte. Auch hier konnte die Beladungsmenge durch die Hinzugabe von 2,5 Gew.-% schwefelhaltigem Synergisten Poly-(tert-Amylphenoldisulfid) auf 2,5 Gew.-% gesenkt werden. [77] Darüber hinaus wiesen Zhou *et al.* für Polyurethan-(PU-)Schaumstoffe nach, dass mindestens 20 Gew.-% phosphorhaltige Flammenschutzmittel erforderlich sind, um Brandtests zu

bestehen. [135] Die durchschnittliche Flammenhöhe, die allein mit dem in dieser Arbeit getesteten Disulfid-Flammschutzmittel in einer Dosierung von 2,5 phr erreicht wurde, lag knapp unter 15 cm. Jedoch wiesen einzelne Proben Flammenhöhen > 15 cm auf, wodurch angenommen werden kann, dass FR-S1 allein keinen ausreichenden Flammschutz für Polystyrol bietet und somit den Test möglicherweise nicht bestehen würde. Bei allen fünf getesteten Proben konnte eine Selbstverlöschung beobachtet werden. Andere Flammschutzmittel auf Disulfidbasis schützen Polystyrol nachweislich wirksam, allerdings bei höherer Dosierung. [72] Eine signifikante Verringerung der Flammenhöhe und damit eine verbesserte Flammschutzwirkung im Vergleich zum Referenz Polystyrol wurden bei Prüfkörpern erreicht, in denen eine Kombination von phosphorhaltigen Flammschutzmitteln (FR-P1–FR-P7) mit FR-S1 in einer Beladung von jeweils 2,5 phr eingearbeitet wurde (s. Abbildung 44). Die niedrigste Flammenhöhe von $7,0 \pm 1,4$ cm in dieser Testreihe wurde für Formulierungen gemessen, die 2,5 phr FR-P1 mit 2,5 phr FR-S1 kombinieren. FR-P1 ist das Flammschutzmittel mit dem höchsten Phosphorgehalt im Molekül. Da in allen Formulierungen dieser Testreihe die gleiche Masse an Flammschutzmitteln verwendet wurde, enthält diese Formulierung auch den höchsten Phosphorgehalt (0,59 Gew.-%). Mit Ausnahme von FR-P3 und FR-P5 bestanden alle weiteren Formulierungen, die phosphororganische Flammschutzmittel mit FR-S1 kombinierten, den Test, da sie Flammenhöhen unter 15 cm erreichten. Obwohl alle Beladungen an Flammschutzmitteln gleich waren, variiert die effektive Phosphormenge im Polystyrol aufgrund des unterschiedlichen Phosphorgehalts in den verwendeten Flammschutzmitteln. Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Wagner *et al.* [72] und Patenten [76, 77, 137–140], die zeigten, dass die Kombination von P- und S-haltigen Flammschutzmitteln in Polystyrolschäumen bereits bei geringeren Beladungen eine effiziente flammhemmende Wirkung haben verglichen mit P- oder S-haltigen Flammschutzmitteln allein. Bei den hier eingesetzten Mengen erreicht nur die Kombination aus phosphororganischem Flammschutzmittel (FR-P1, FR-P2, FR-P4, FR-P6 und FR-P7) und FR-S1 eine ausreichende Flammhemmung im Polystyrol. Die gewonnenen Erkenntnisse aus Polystyrolschaumkörpern wurden mit einer komplementären Methode, dem LOI, an Bulkprobenkörpern verglichen. Dabei wurden Probenkörper derselben Formulierungen bei gleichen Beladungsmengen an phosphororganischen Flammschutzmitteln und FR-S1 hergestellt. Es wurden dabei jeweils drei LOI-

Prüfkörper vermessen. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Abbildung 45 dargestellt. Der niedrigste LOI in dieser Testreihe wurde, wie zu erwarten war, beim Referenz Polystyrol gemessen. So erreichte diese Probe einen LOI von $18,4 \pm 0,44$ %-O₂. Typischerweise werden LOI-Werte im Bereich zwischen 17,0 %-O₂ und 18,0 %-O₂ für reines Polystyrol angegeben. [141, 142] Unter der Berücksichtigung der Varianz konnte der erwartete Wert bestätigt werden. Eine Steigerung des LOI-Wertes auf 20,1–20,9 %-O₂ konnte bei Formulierungen erreicht werden, in denen 2,5 phr an phosphororganischen Flammschutzmitteln verwendet wurden. Somit kann durch die Bestimmung des LOI hier ein positiver Einfluss durch die Zugabe von phosphorhaltigen Flammschutzmitteln auf die intrinsische Brennbarkeit der Formulierungen festgestellt werden. Diese Formulierungen weisen jedoch einen niedrigeren LOI-Wert auf als die Formulierung mit lediglich 2,5 phr FR-S1. Somit kann auch mit dieser Methode ein positiver Effekt durch FR-S1 auf das Brandverhalten von Polystyrol gezeigt werden. Dieser ist stärker ausgeprägt als bei Formulierungen, in denen lediglich das phosphororganische Flammschutzmittel (FR-P1–FR-P7) vorliegt. Eine weitere Erhöhung des LOI-Wertes auf einen Bereich zwischen 23,7 %-O₂ und 25,5 %-O₂ kann bei Formulierungen gemessen werden, die eine Zweierkombination aus phosphororganischem Flammschutzmittel und FR-S1 enthalten. Die Formulierungen zeigen die stärkste flammenhemmende Wirkung in dieser Testreihe (s. Abbildung 45) und damit einen analogen Effekt wie in den PS-Schaumkörpern (s. Abbildung 44).

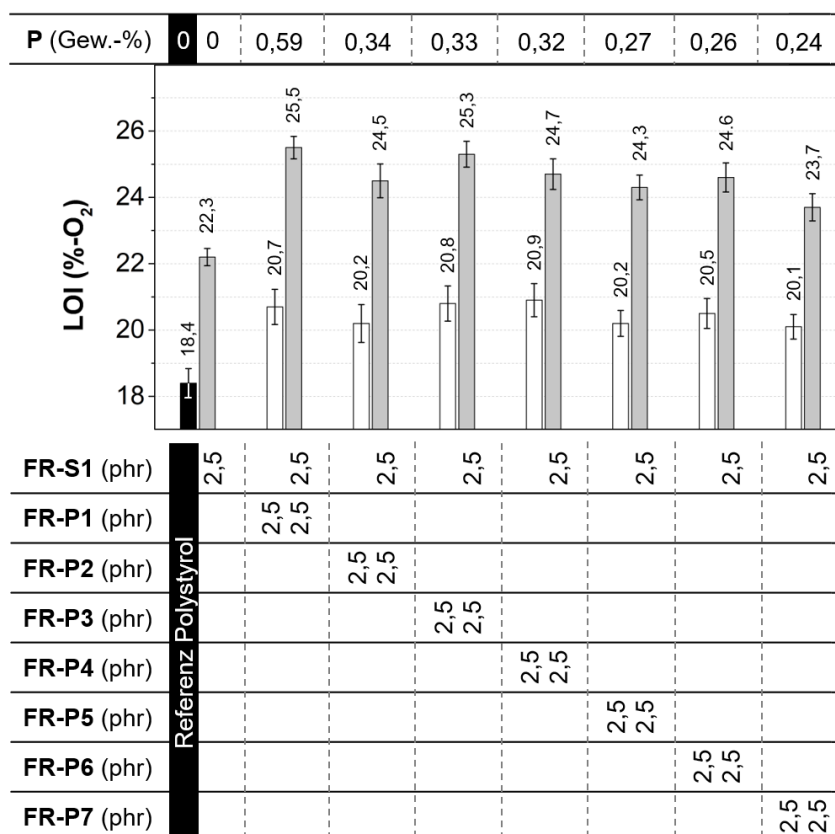


Abbildung 45: LOI-Ergebnisse für die Flammschutzmittel FR-P1 bis FR-P7, allein und in Kombination mit FR-S1, in Bulkpolystyrol.

Die Flammschutzmittel sind in den Rezepturen in 2,5 phr enthalten, s. tabellarische Zuordnung unterhalb des Diagramms. Der Phosphorgehalt (in Gew.-%) jeder Rezeptur ist in der Tabelle oberhalb der Balken angegeben, die den LOI anzeigen.

Mögliche Ursachen für die unterschiedlichen Flammenhöhen und LOI-Werte können in der Struktur der verwendeten Moleküle begründet sein, wie z. B. die Anzahl der OR-Substituenten des Phosphors oder unterschiedliche organische Reste in der Umgebung des Phosphors. Weiterhin können auch die Oxidationsstufe des Phosphors sowie die absolute Menge des Phosphors in der Formulierung eine Rolle spielen. Daher wurde in einem nächsten Schritt die flammenhemmende Wirkung der hier getesteten Flammschutzmittel untersucht, bei der in jeder Formulierung die gleiche absolute prozentuale Menge an Phosphor vorhanden ist. Dabei wurde bei allen Formulierungen in dieser Testreihe ein Gew.-% [P] von 0,59 % verwendet, was der Menge an Phosphor entspricht, die in den Formulierungen mit 2,5 phr FR-P1 verwendet wurde. Es wurde die flammenhemmende Wirkung im DIN 4102-1 untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 46 dargestellt.

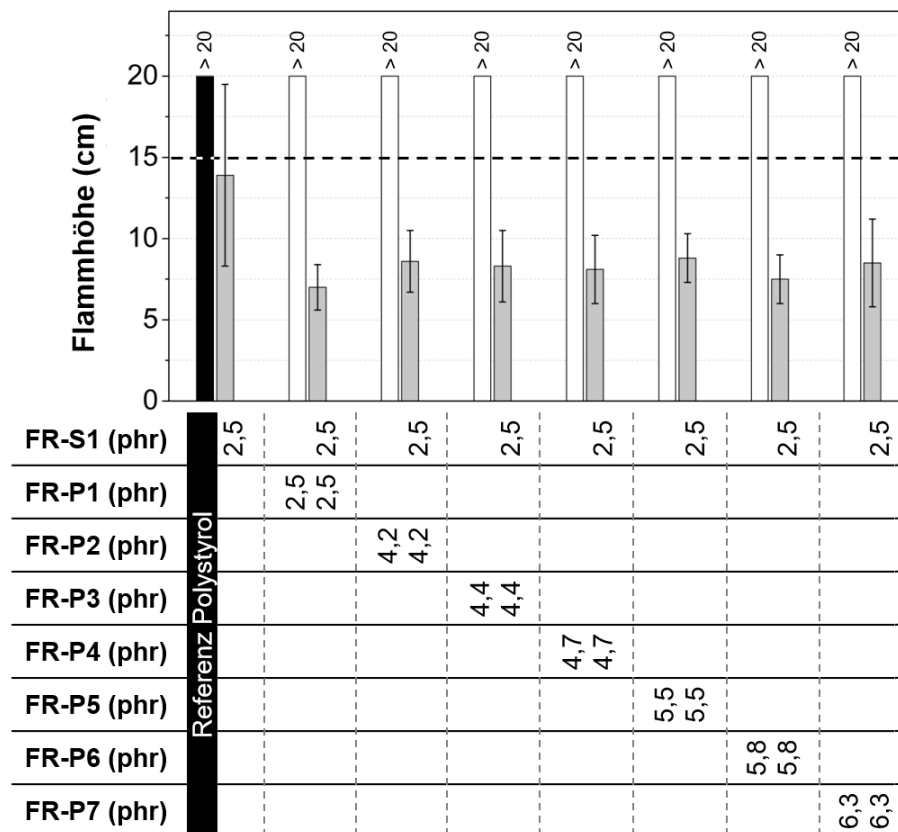


Abbildung 46: Brandergebnisse nach DIN 4102: Polystyrol mit FR-P1 bis FR-P7, allein und in Kombination mit FR-S1, bei gleichem Phosphorgehalt (Gew.-% [P] = 0,59 %).

Auch bei den Formulierungen mit gleichem Phosphoranteil, bei denen das phosphororganische Flammschutzmittel allein enthalten ist, reicht die Menge weiterhin nicht aus, um den DIN-4102-(B2-)Test zu bestehen. Im Vergleich dazu erreichen alle PS-Schäume mit einer Zweierkombination aus phosphororganischem Flammschutzmittel und FR-S1 ähnliche Flammenhöhen in der DIN-4102-(B2-) Brandprüfung. Dabei fällt auf, dass im Vergleich zur Testreihe mit variablen P-Gehalten (s. Abbildung 44) die Streuung der Flammenhöhen zwischen den unterschiedlichen Formulierungen reduziert wurde. Diese Ergebnisse wurden ebenfalls mit LOI-Ergebnissen verglichen (s. Abbildung 47).

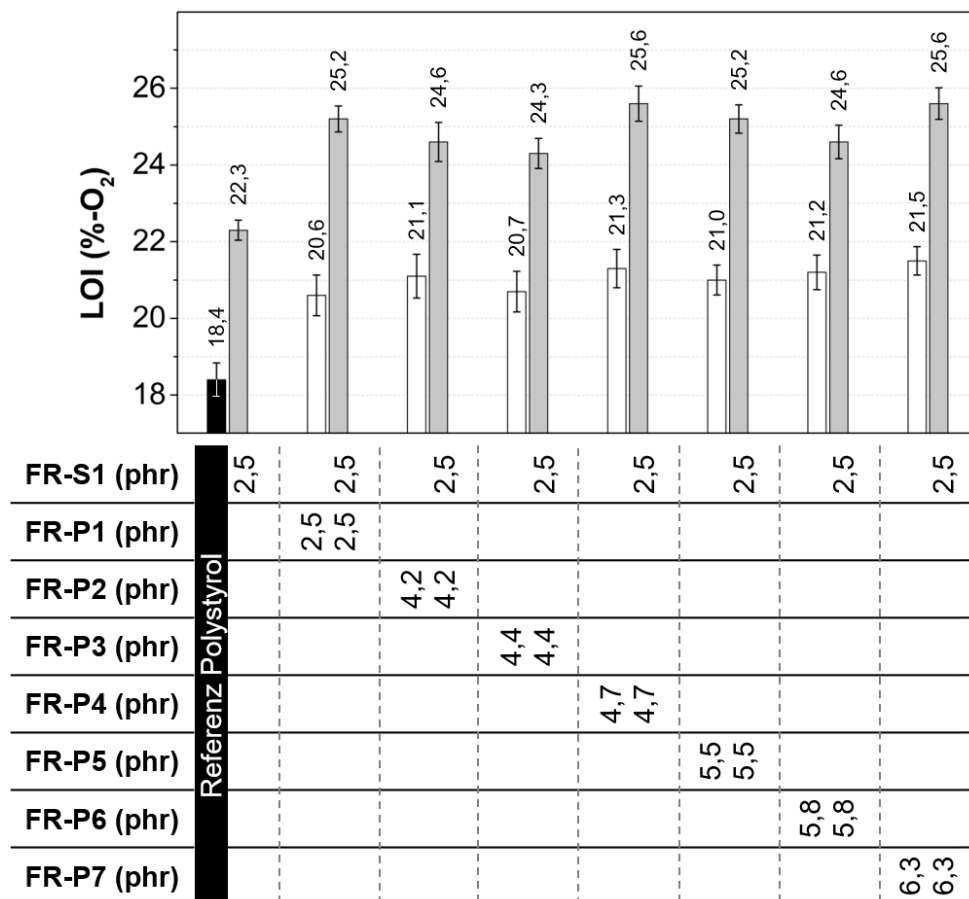


Abbildung 47: LOI-Ergebnisse für Polystyrolrezepturen mit FR-P1 bis FR-P7, allein und in Kombination mit FR-S1, bei gleichen absoluten Phosphormengen (Gew.-% [P] = 0,59 %).

Auch bei den Formulierungen mit gleichem Phosphoranteil, bei denen das phosphorhaltige Flamschutzmittel allein verwendet wurde, reicht die Beladungsmenge aus, um LOI-Werte im Bereich 20,6–21,5 %-O₂ zu messen. Dabei fällt auf, dass die Streuungen der LOI-Werte in diesem Bereich ähnlich groß ausfallen wie bei der Untersuchung des LOI unter der Verwendung der gleichen Beladungsmenge der phosphororganischen Flamschutzmittel (s. Abbildung 47), jedoch liegen hier die Werte durchschnittlich geringfügig um 0,5 %-O₂ über denen von Formulierungen, in denen die gleiche Beladungsmenge von 2,5 phr der phosphororganischen Flamschutzmittel verwendet wurde (s. Abbildung 45). Ebenfalls konnten mit den in dieser Testreihe verwendeten Formulierungen, wie auch bei den Ergebnissen der Brandprüfung an geschäumten Proben (s. Abbildung 46), die höchsten LOI-Werte bei der Zweierkombination aus dem phosphororganischen Flamschutzmittel mit FR-S1 festgestellt werden. Die LOI-Werte liegen hier in einem Bereich zwischen 24,3 %-O₂ und 25,6 %-O₂. Auch mit dieser Methode werden LOI-Werte gemessen, die im Vergleich zu den Formulierungen, in denen eine

Beladungsmenge von 2,5 phr je phosphororganischem Flammschutzmittel (FR-P1 – FR-P7) enthalten war (s. Abbildung 45), einer geringeren Streuung unterliegen.

Die DIN-4102- und LOI-Ergebnisse zeigen, dass alle eingesetzten phosphorhaltigen Flammschutzmittel bei gleichem prozentualen Phosphorgehalt in Kombination mit FR-S1 eine ähnlich gute Flammschutzwirkung aufweisen. Dies zeigt, dass in Polystyrolschäumen die chemische Umgebung, die Anzahl an OR-Substituenten sowie die Oxidationsstufe des Phosphors in Kombination mit FR-S1 keinen signifikanten Einfluss auf das Brandergebnis haben und somit in diesem System eine minder wichtige Rolle spielen. Dagegen zeigen die hier aufgeführten Ergebnisse, dass der Phosphorgehalt in der Effizienz der flammhemmenden Wirkung des P-S-Flammschutzsystems sowohl in Schaumkörpern als auch im Bulkmaterial eine zentrale Rolle einnimmt.

Für die Produktentwicklung von Polymeren ist es meistens u. a. für die Eigenschaften des Polymers und die Kostengestaltung des Produktes von Vorteil, wenn die Beladungsmengen an Funktionsadditiven möglichst gering sind. Um eine möglichst geringe Gesamtbeladungsmenge des P-S-Flammschutzsystems im Polystyrol zu erzielen, wurde im nächsten Schritt die flammenhemmende Effizienz von rotem Phosphor (FR-P8) in diesem System getestet. Eine flammenhemmende Wirkung von rotem Phosphor in Polystyrolschäumen wurde bisher noch nicht beschrieben. Roter Phosphor wird als Flammschutzmittel u. a. in Polyamiden eingesetzt. Levchik *et al.* konnten zeigen, dass eine Beladungsmenge von 10 Gew.-% an rotem Phosphor in Polyamid 6 ausreicht, um eine UL-94-V-2 Klassifizierung zu erhalten. [129, 143] Dabei konnte eine Verbesserung der Klassifizierung auf V-0 durch die Zugabe einer Mischung aus Eisen(II)- und Eisen(III)-Oxid erzielt werden.

Im Vergleich zu den zuvor durchgeführten Untersuchungen der flammenhemmenden Wirkung des P-S-Flammschutzsystems wurden hier erneut die Flammenhöhen an geschäumten Prüfkörpern in der DIN-4102-Prüfung und LOI an Spritzgussformteilen der Formulierungen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 48 dargestellt.

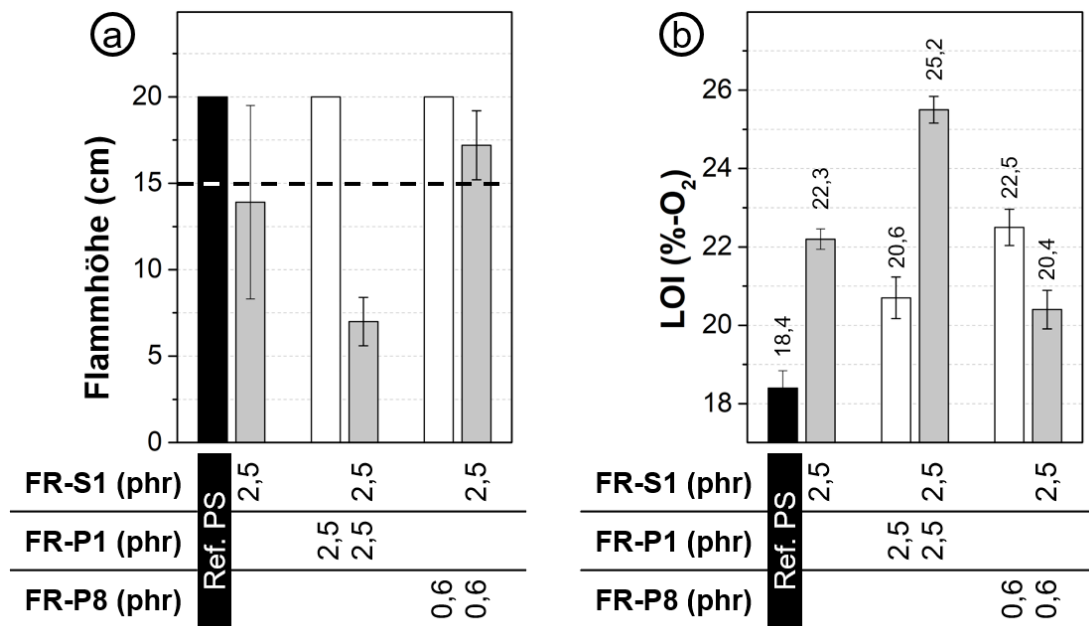


Abbildung 48: Vergleich der flammenhemmenden Wirkung des P-S-FR-Systems mit FR-P1 im Vergleich zu a) Brandprüfungen mit rotem Phosphor (FR-P8) nach DIN 4102 und b) LOI-Messungen bei jeweils gleichem Phosphorgehalt (Gew.-% [P] = 0,59 %).

Wie auch die phosphororganischen Flammschutzmittel zeigte der rote Phosphor (FR-P8) bei einer Beladungsmenge von 0,6 phr im DIN-4102-Test keine flammenhemmende Wirkung; der Schaum brannte vollständig ab (Flammenhöhe > 20 cm, s. Abbildung 48 a). Die Schaumkörper, die eine Zweierkombination aus FR-P8 und FR-S1 enthielten, zeigten zwar eine Selbstverlöschung der Proben, führten aber aufgrund der mittleren Flammenhöhe von $17,2 \pm 2,0$ cm zu einem Nichtbestehen des Tests. Diese Formulierung zeigte zudem eine schlechtere flammenhemmende Wirkung als die Formulierungen mit Zweierkombinationen aus phosphororganischen Flammschutzmitteln und FR-S1, obwohl der Phosphoranteil in allen Formulierungen gleich war.

Im LOI (s. Abbildung 48 b) erreichten die Probenkörper mit FR-P8 allein höhere Sauerstoffkonzentrationen als die Formulierung, die nur FR-P1 enthielt, obwohl auch hier die Phosphormenge in beiden Formulierungen identisch war. Der hier gemessene LOI war sogar auf einem ähnlichen Niveau wie bei der Formulierung, die nur FR-S1 enthält. Da sowohl FR-P8 als auch FR-S1 allein einen höheren Sauerstoffindex aufwiesen als die Zweierkombination der beiden Flammschutzmittel, muss hier von einem antagonistischen Effekt ausgegangen werden.

Es kann folglich geschlossen werden, dass phosphororganische Flammschutzmittel in Kombination mit FR-S1 in PS-Compounds effektiver wirken als elementarer Phosphor und dass nicht nur der prozentuale Anteil an Phosphor im Compound wichtig ist.

In einem nächsten Schritt wurde die synergistische Wirkung von FR-P1 und FR-S1 in PS-Schäumen mittels DIN 4102 und an spritzgegossenen Prüfkörpern mittels LOI näher untersucht. Dafür wurden Formulierungen getestet, die steigende Beladungen sowohl von FR-P1 als auch FR-S1 enthielten. Diese wurden mit der Kombination aus FR-P1 und FR-S1 bei Beladungen von jeweils 2,5 phr verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 49 dargestellt.

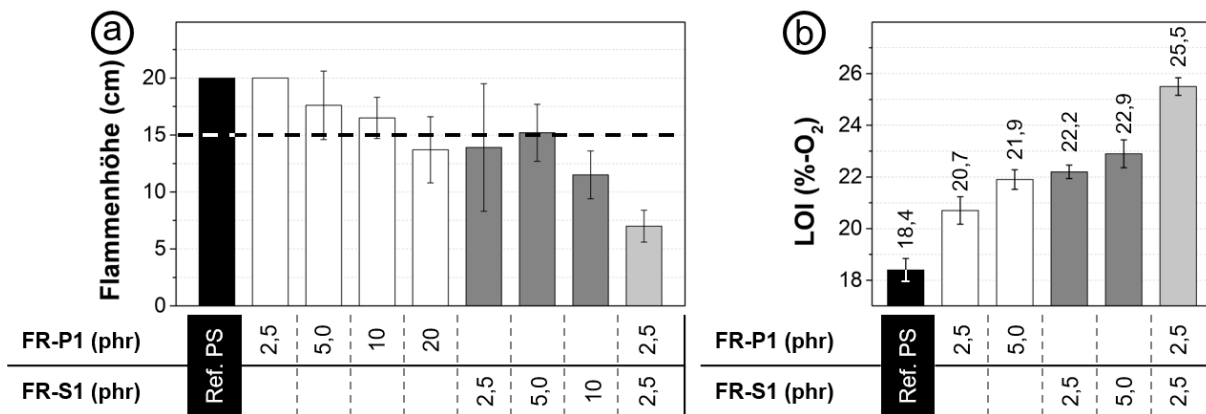


Abbildung 49: Vergleich der Wirksamkeit von FR-P1 und FR-S1, allein und in Kombination, bei unterschiedlichen Konzentrationen.

(a) Flammenhöhe nach DIN 4102 an Polystyrolschaumstoffen und (b) LOI nach DIN EN ISO 4589-2 an spritzgegossenem Polystyrol.

Bei der alleinigen Verwendung von FR-P1 konnte eine Abnahme der Flammenhöhe gemessen werden, die sich mit steigender Beladungsmenge verstärkte. Bei einer Beladungsmenge von 20 phr FR-P1 im Polystyrol konnte die Flammenhöhe auf $13,7 \pm 2,9$ cm reduziert werden. Diese flammenhemmende Wirkung reichte jedoch nicht aus, um die Kriterien der DIN 4102 zu erfüllen. Es ist literaturbekannt, dass für einen ausreichenden flammenhemmenden Effekt bei der alleinigen Verwendung von phosphororganischen Flamschutzmitteln typischerweise hohe Beladungen notwendig sind. In den Arbeiten von Zhou *et al.* waren mindestens 20 Gew.-% an phosphorhaltigem Flamschutzmittel in Polyurethanschäumen nötig, um die Brandprüfung „California Technical Bulletin 117“ (TB117) [135, 136] zu bestehen. Wenn P-N-haltige Flamschutzmittel verwendet wurden, konnte die benötigte Beladungsmenge auf 10 Gew.-% reduziert werden. Auch die zuvor beschriebenen Patente [77, 137, 138] sowie Wilen *et al.* [134] bestätigen einen synergistischen Effekt von phosphororganischen FSM und schwefelorganischen FSM. Bei der alleinigen Verwendung von FR-S1 im Polystyrol war im Gegensatz zu FR-P1 allein schon bei Beladungen von 2,5 phr eine flammenhemmende Wirkung in der Flammenhöhe messbar. Allerdings war die Varianz der Einzelwerte groß. Mit Erhöhung der Beladung auf 10 phr konnte eine Reduktion sowohl der Flammenhöhe als auch der Varianz der

Einzelwerte erreicht werden, sodass die Brandprüfnorm DIN 4102 (B2) bestanden werden konnte.

Im Vergleich zu den Formulierungen, die FR-P1 und FR-S1 allein beinhalten, kann bei der Zweierkombination dieser Flammenschutzmittel bei einer Beladung von jeweils 2,5 phr eine deutliche Reduktion der Flammenhöhen gemessen werden, obwohl eine geringere Gesamtbeladung verwendet wurde. Dies bestätigt den literaturbekannten [72, 77, 82, 83, 134] synergistischen flammenhemmenden Effekt zwischen FR-P1 und FR-S1 im Polystyrol. Dieser synergistische Effekt lässt sich auch bei der LOI-Prüfung an spritzgegossenen Probenkörpern beobachten (vgl. Abbildung 49 b). Das Referenz Polystyrol erreichte in dieser Testreihe den niedrigsten LOI-Wert von $18,4 \pm 0,4$ %-O₂. Durch die Zugabe von 2,5 phr FR-P1 konnte ein Anstieg des LOI-Wertes auf $20,7 \pm 0,5$ %-O₂ beobachtet werden. Die Verdopplung der Menge an FR-P1 auf 5 phr führte schließlich zu einem LOI von $21,9 \pm 0,38$ %-O₂. Im Vergleich zu FR-P1 zeigt FR-S1 deutlich höhere LOI-Werte bei gleichen Beladungen im Polystyrol. Mit 2,5 phr FR-S1 konnte ein LOI von $22,2 \pm 0,3$ %-O₂ und mit 5 phr FR-S1 ein LOI von $22,9 \pm 0,5$ %-O₂ gemessen werden. Die Zweierkombination von 2,5 phr FR-P1 und 2,5 phr FR-S1 im Polystyrol führte schließlich zu einem LOI-Wert von $25,5 \pm 0,3$ %-O₂, der deutlich höher ist als die LOI-Werte, die sowohl für 5 phr FR-P1 allein als auch für 5 phr FR-S1 allein beobachtet wurden. Dies zeigt auch die in dieser bei der Untersuchung dieses flammenschutzquantifizierbaren Merkmals synergistische flammenhemmende Wirkung von FR-P1 mit FR-S1 im Polystyrol. Basierend auf den in Abbildung 49 aufgeführten Ergebnissen lässt sich eine elementspezifische Effizienz im Flammenschutz erkennen. Diese Effizienz ist in folgender Reihe ansteigend:

$$P < S < P + S$$

Zusätzlich zu den DIN-4102- und den LOI-Messungen wurde die synergistische flammenhemmende Wirkung von FR-P1 und FR-S1 mittels Mikroverbrennungskalorimetrie (Microscale combustion calorimetry, MCC) untersucht. In Abbildung 50 sind die ermittelten Werte aus den MCC-Messungen für alle getesteten Formulierungen dargestellt.

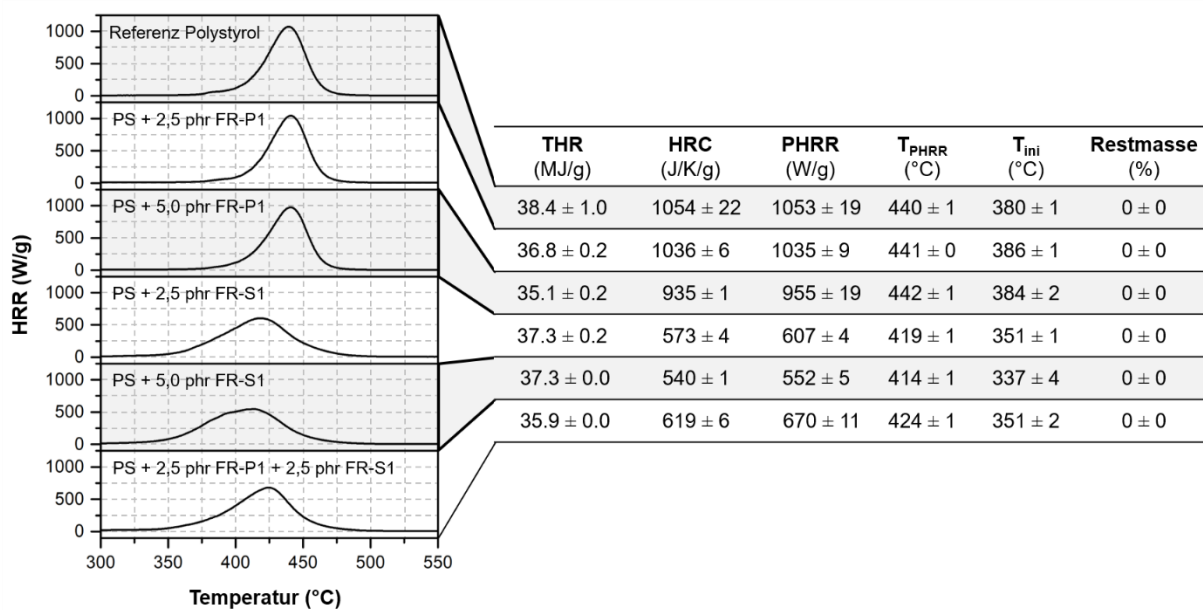


Abbildung 50: Mikroverbrennungskalorimetrische Untersuchung von PS-Formulierungen, die FR-P1 und FR-S1 sowie deren Kombination enthalten.

THR: total heat release, HRC: heat release capacity, PHRR: peak of heat release rate, T_{PHRR}: Temperatur bei der peak of heat release rate, T_{ini}: initial temperature.

Die THR-Werte aller getesteten Polystyrolformulierungen liegen, wie zu erwarten war, aufgrund der jeweils vollständigen Zersetzung auf einem ähnlichen Niveau. Die Werte zum Referenz Polystyrol decken sich mit den Arbeiten von Lu *et al.* [144]. Bei der Betrachtung der T_{ini} bzw. T_{PHRR} kann beobachtet werden, dass sich durch die Zugabe von FR-P1 die jeweilige Temperatur im Vergleich zum Referenz Polystyrol nicht signifikant ändert. Sobald jedoch FR-S1 allein oder in Kombination mit FR-P1 im Polystyrol eingesetzt wird, kann eine Reduzierung der Temperatur um 20–30 °C gemessen werden. Dies könnte ein Hinweis auf einen Einfluss des FR-S1 auf die thermische Zersetzung des Polystyrols sein.

In der von der Deutschen Textilforschungszentrum Nord-West Öffentliche Prüfstelle GmbH (Krefeld) bereitgestellten Bestimmung der HRC wurde bei diesen Proben im Fit ein „Hauptpeak“ verwendet, der dem Peak der Wärmefreisetzungsrate ähnlich ist. In dieser Testreihe werden nahezu gleiche Werte für HRC und PHRR gemessen. So wird bei dem Referenz Polystyrol ein Wert von 1.054 ± 22 J/(K·g) für die HRC und 1.053 ± 19 W/g für die PHRR bestimmt. Lyon *et al.* [52] zeigen in ihren Studien eine signifikante Korrelation zwischen den Ergebnissen von Brandprüfungen unterschiedlicher Polymermaterialien, darunter PMMA, HIPS, PP, PVC, PC und PPS, in Bezug auf den Limiting Oxygen Index (LOI) sowie die UL-94-Klassifizierung zu der Heat Release Capacity in der MCC-Messung. Da die Werte innerhalb dieser Testreihe

ähnlich sind und die HRC in der Literatur [52] zur Bestimmung der FlammSchutzwirkung verwendet wird, wird im Folgenden auf die HRC-Werte eingegangen.

Wie zuvor schon beschrieben, wird von Lyon *et al.* [52] auf Grundlage der HRC das MCC als Screening-Methode für FlammSchutzmittel in Kunststoffen verwendet. Die HRC wird definiert als das maximale Potenzial des Materials zur Freisetzung von Verbrennungswärme in einem Feuer oder in einer Flamme. So beschreiben Lyon *et al.* [52] weiter, dass es bei einem HRC-Wert von unter 600 J/K/g möglich ist, für phosphorhaltige Compounds eine V-0-Klassifizierung in der UL-94-Brandprüfung zu erreichen. Alle Compounds mit einem HRC-Wert von unter 200 J/K/g erzielten reproduzierbar eine V-0-Klassifizierung. Daher werden im Folgenden die Ergebnisse aus den DIN-4102-Brandprüfungen mit den HRC-Werten aus der MCC verglichen. Eine geringfügige Reduzierung der HRC von 1.054 ± 22 J/K/g auf 1.036 ± 6 J/K/g wird durch die Zugabe von 2,5 phr FR-P1 erreicht. Eine weitere Reduzierung kann durch eine Verdoppelung der Menge an FR-P1 auf eine Beladungsmenge von 5 phr beobachtet werden. Bei dieser Formulierung wird ein PHRR von 935 ± 1 J/K/g gemessen. Zwar ist eine Reduktion der HRC durch den Einsatz von phosphorhaltigen FlammSchutzmitteln in der Literatur bekannt [52], jedoch weisen die Formulierungen bei den hier verwendeten Beladungsmengen weiterhin sehr hohe HRC-Werte auf und liegen dabei oberhalb des von Lyon *et al.* beschriebenen HRC-Werts von 600 J/K/g. Diese Formulierungen zeigten in den Brandprüfungen keinen ausreichenden FlammSchutz (s. Abbildung 49). Somit können die Beobachtungen von Lyon *et al.* auch an diesem System bestätigt werden.

Bei den Polystyrolschaumstoffen, die 2,5 phr oder 5 phr des FlammSchutzmittels FR-S1 enthalten, konnte fast eine Halbierung der HRC-Werte beobachtet werden (s. Abbildung 50). So wird für eine Beladungsmenge von 2,5 phr FR-S1 eine HRC von 573 ± 4 J/K/g und für 5 phr FR-S1 eine HRC von 540 ± 1 J/K/g gemessen. Obwohl bei beiden Formulierungen, in denen FR-S1 allein verwendet wurde, eine HRC unterhalb von 600 J/K/g gemessen werden konnte, zeigten diese Formulierungen in den Brandprüfungen einen FlammSchutzeffekt, der für das Bestehen der an DIN 4102 angelehnten Brandprüfung nicht ausreichend war. Auch diese Methode zeigt eine höhere Effektivität in der Flammhemmung des schwefelorganischen FlammSchutzmittels FR-S1 im Vergleich zu den phosphororganischen FlammSchutzmitteln. Da die Zweierkombination aus FR-P1 und FR-S1 im Polystyrol

bei den Brandprüfungen einen Flammschutzeffekt aufwies, der zum Bestehen der Brandprüfung geführt hat, wurde demzufolge für diese Formulierung der niedrigste HRC-Wert erwartet. Die MCC-Messungen dieser Formulierung zeigten jedoch einen HRC-Wert von 619 ± 6 J/K/g, der somit oberhalb des Wertes der Formulierungen lag, in denen FR-S1 allein verwendet wurde. Somit konnte die synergistische Flammschutzwirkung der Kombination von FR-P1 und FR-S1 im Polystyrol, die in DIN-4102- und LOI-Tests beobachtet wurde, in den MCC-Messungen nicht erfasst werden. Daher kann angenommen werden, dass bei dem hier verwendeten P-S-Flammschutzsystem ein synergistischer Flammschutzmechanismus vorliegt, der von der Messmethode der MCC nicht erfasst werden kann. So beschreiben Lyon *et al.* [52], dass die Zersetzung von Compounds, in denen die Flammhemmung über eine Verkohlung erfolgt, in der MCC nicht vollständig abläuft. Diese extrinsische Wirkungsweise hat einen großen Einfluss auf die Flammentestergebnisse und ist hinsichtlich ihrer Flammhemmung in Größenordnung und Wirkung mit den intrinsischen thermischen Wirkungsweisen zum Erlöschen der Flamme vergleichbar. Die MCC ist jedoch allein nicht in der Lage, die Flammwidrigkeit über einen breiten Bereich von Flammschutzmittelchemie, unterschiedlichen Wirkungsweisen und Materialzusammensetzungen zu korrelieren. [52] Daher wird im folgenden Teil dieser Arbeit die mechanistische Wirkungsweise des P-S-Flammschutzsystems, sowohl in der kondensierten Phase als auch in der Gasphase, mittels anderer analytischer Methoden untersucht.

3.4.2. Untersuchung des Flammschutzmechanismus des P-S-Flammschutzsystems in der kondensierten Phase

Über die synergistischen Effekte des Flammschutzmechanismus des halogenfreien Flammschutzsystems, in dem phosphororganische Flammschutzmittel in Kombination mit disulfidischen Flammschutzmitteln verwendet werden, ist wenig bekannt. Einzige Anhaltspunkte waren die in Kapitel 1.3 beschriebenen Flammschutzeffekte der einzelnen Flammschutzmittel. Aus der Literatur ist bekannt, dass Funktionsadditive einen Einfluss auf das thermische Zersetzungsverhalten von Polymeren haben können. So beobachteten Braun *et al.* [88], dass im Gegensatz zu elementarem Schwefel das organische Disulfid Poly(*tert*-butylphenol)disulfid (in dieser Arbeit als FR-S1 bekannt) einen Einfluss auf das thermische Zersetzungsverhalten von Polystyrol hat. So konnte eine Reduktion der Zersetzungstemperatur durch den

Einsatz von 5 phr FR-S1 im Polystyrol festgestellt werden. Durch den Einsatz von elementarem Schwefel konnte hingegen keine signifikante Veränderung der Zersetzungstemperatur beobachtet werden. Im Gegensatz zu schwefelhaltigen Flammschutzmitteln konnte von Beach *et al.* bei phosphororganischen Flammschutzmitteln wie Triphenylphosphinoxid (TPPO) und Triphenylphosphat (TPP) kein Einfluss auf das Zersetzungsverhalten von Polystyrol beobachtet werden. [35] Vor der Analyse des Einflusses der in dieser Arbeit eingesetzten Flammschutzmittel (FR-P1–FR-P7 und FR-S1) auf die thermische Zersetzung des Polystyrols wurden in einer Testreihe die Zersetzungstemperaturen bei 5 Gew.-% Masseverlust ($T_{d5\%}$) der einzelnen Komponenten bestimmt. Dafür wurden 10 mg jeder Substanz mit der TGA bei einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre vermessen. Der daraus erhaltene $T_{d5\%}$ ist in Abbildung 51 dargestellt.

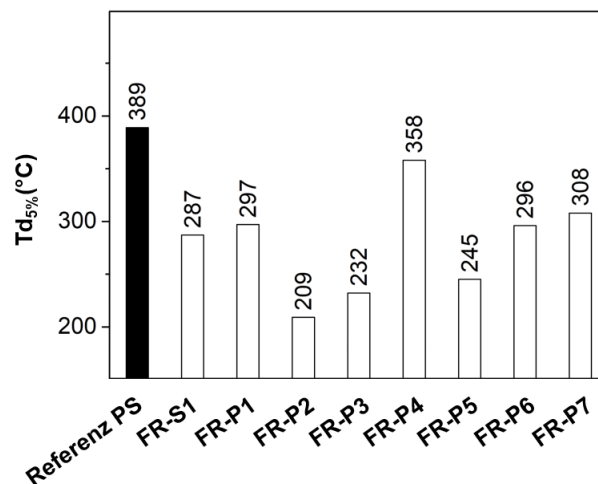


Abbildung 51: Zersetzungstemperaturen bei 5 % Masseverlust ($T_{d5\%}$), gemessen mittels TGA (N_2 -Atmosphäre, Heizrate 10 K/min), des Referenz Polystyrols und der Flammschutzmittel FR-P1 bis FR-P7 sowie FR-S1.

Die thermische Zersetzung aller getesteten phosphororganischen Flammschutzmittel und des FR-S1 trat bei niedrigeren Temperaturen auf als der $T_{d5\%}$ des Referenz Polystyrols. Für einen optimalen Flammschutzeffekt sollte die Zersetzungstemperatur des Flammschutzmittels in einem Bereich oberhalb der Verarbeitungstemperatur des Polymers und knapp unterhalb der Zersetzungstemperatur des Polymers liegen. [120] Obwohl der $T_{d5\%}$ fast aller hier verwendeten phosphorhaltigen Flammschutzmittel, mit Ausnahme von FR-P4, ca. 100 °C bis 150 °C unterhalb der Zersetzungstemperatur des Referenz Polystyrols liegen, konnte für alle Formulierungen, in denen eine Zweierkombination aus phosphororganischem Flammschutzmittel und FR-S1 vorlag, ein für das Bestehen der Brandprüfnorm ausreichender Flammschutz gemessen werden. Es scheint also, dass das P-S-Flammschutzsystem einen

Flammschutzmechanismus besitzt, bei dem die Zersetzungstemperatur der phosphororganischen Flammschutzmittel eine geringere Bedeutung hat, als dies bei anderen Flammschutzmechanismen der Fall sein mag.

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss der in dieser zuvor aufgeführten Testreihe verwendeten Flammschutzmittel auf das thermische Zersetzungsverhalten von Polystyrol untersucht. Die Messungen wurden an 10 mg kryogen vermahlene Polystyrolschaumstoffformulierungen durchgeführt. Die Polystyrolformulierungen hatten Zusammensetzungen, die 2,5 phr FR-P1 bis FR-P7, allein oder in Kombination mit entweder 2,5 phr oder 5,0 phr FR-S1 enthielten. In Abbildung 52 sind die Ergebnisse dargestellt.

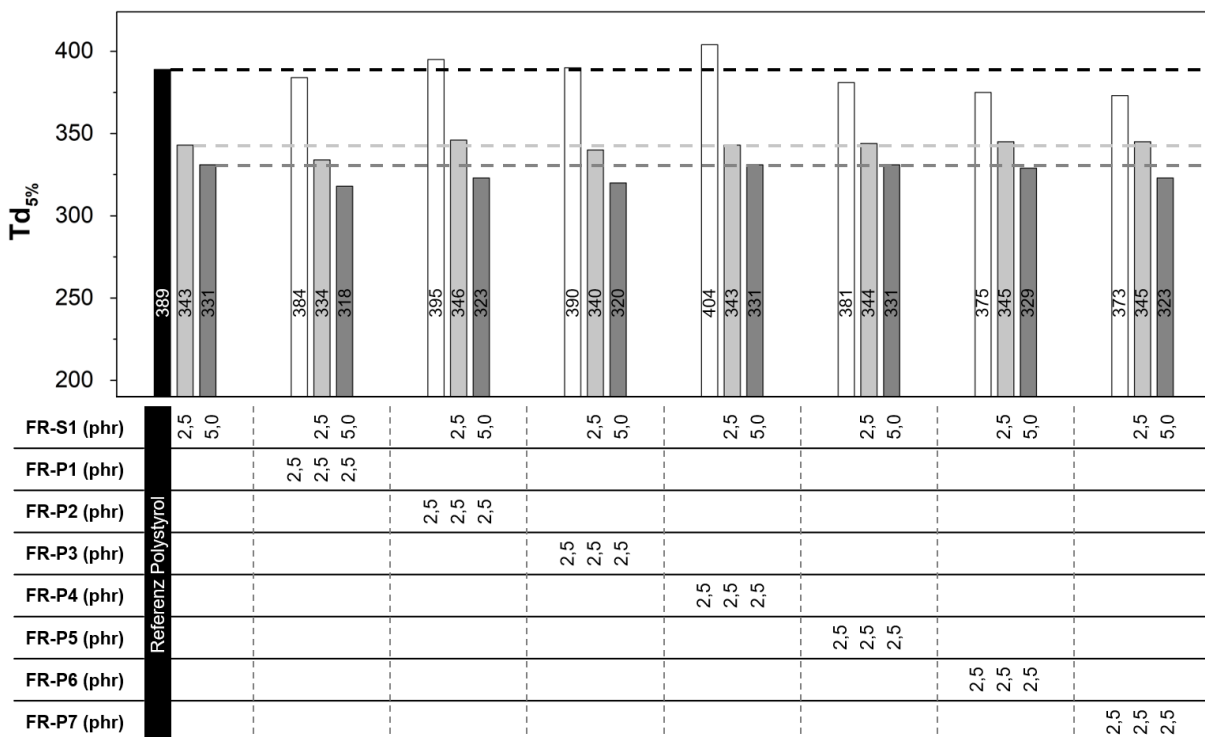


Abbildung 52: Zersetzungstemperaturen bei 5 % Masseverlust ($T_{d5\%}$), gemessen mittels TGA (N_2 -Atmosphäre, Heizrate 10 K/min), von Polystyrolproben mit FR-P1 bis FR-P7, allein und in Kombination mit FR-S1.

Gestrichelte Linien bilden den $T_{d5\%}$ des Referenz Polystyrols (schwarz) sowie Kombinationen mit 2,5 phr (hellgrau) und 5,0 phr FR-S1 (grau) ab.

Bei Formulierungen, in denen ausschließlich 2,5 phr eines phosphorhaltigen Flammschutzmittels im Polystyrol verwendet wurden, lagen die gemessenen Zersetzungstemperaturen im Bereich der Zersetzungstemperatur des Referenz Polystyrols (389 °C). Der Zusatz der phosphorhaltigen Flammschutzmittel beeinflusst das thermische Abbauverhalten des Polystyrols nicht wesentlich. Somit konnten die Beobachtungen von Beach *et al.*, dass das Abbauverhalten von Polystyrol sich durch

phosphorhaltige Flammenschutzmittel nicht verändert, mit dieser Versuchsreihe bestätigt werden. [35]

Sobald FR-S1 allein oder in Kombination mit einem phosphororganischen Flammenschutzmittel im Polystyrol bei Beladungen von 2,5 phr bzw. 5,0 phr enthalten ist, reduziert sich die Zersetzungstemperatur der jeweiligen Formulierung um ca. 40 °C bei 2,5 phr und um ca. 60 °C bei 5 phr im Vergleich zum Referenz Polystyrol. Dies entspricht den Studien von Braun *et al.* [88], in denen eine signifikante Reduktion der Zersetzungstemperatur um ebenfalls ca. 60 °C bei der Verwendung von 5 phr FR-S1 im Polystyrol im Vergleich zum Referenz Polystyrol beschrieben wird. Normalerweise würden eine Verringerung der Zersetzungstemperatur und damit eine Destabilisierung des Polymers gegenüber Temperaturbelastungen nicht auf eine Verbesserung der flammenhemmenden Wirkung hindeuten. In den Brandversuchen wurde jedoch eine flammenhemmende Wirkung durch die Verwendung von FR-S1 beobachtet. Aus diesem Grund wurde in der nächsten Testreihe der Einfluss des FR-S1 auf das thermische Zersetzungsverhalten untersucht. Dabei wurden PS-Formulierungen hergestellt, in denen die Beladungsmenge an FR-S1 in einem Bereich von 1,25 phr bis 200 phr variiert wurde. Die mittels TGA gemessenen Verläufe der Restmasse über die Temperatur werden in Abbildung 53 gezeigt.

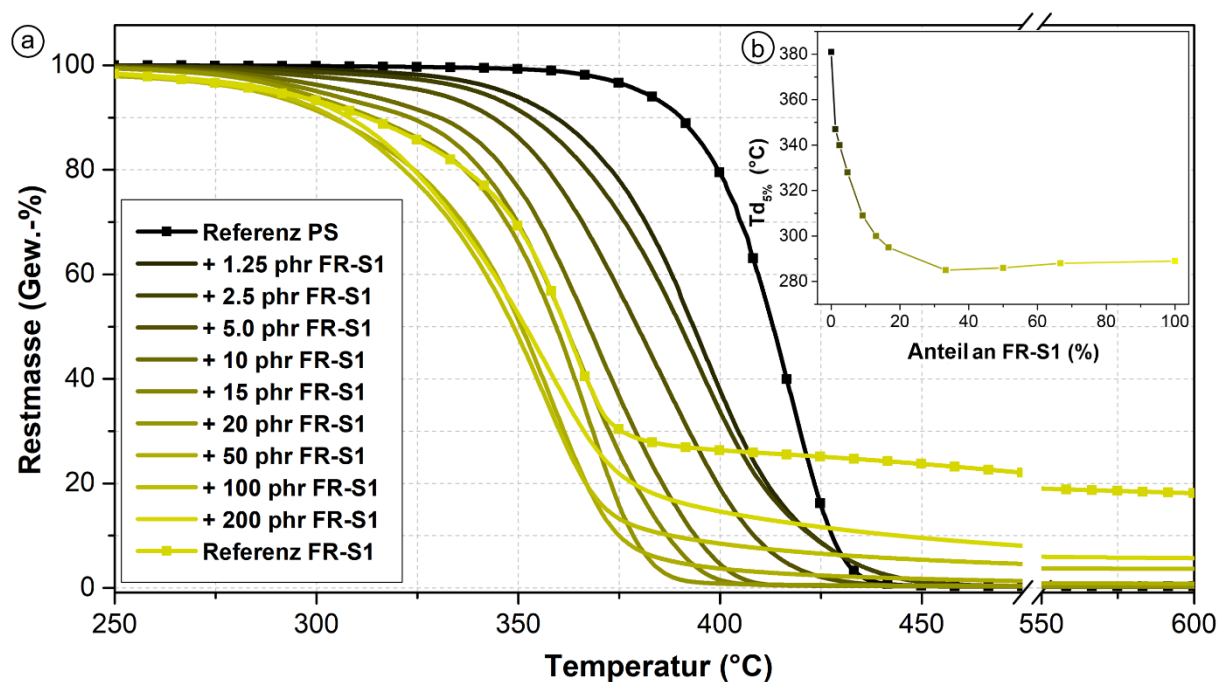


Abbildung 53: (a) Einfluss des Anteils FR-S1 auf das Zersetzungsverhalten von Polystyrolformulierungen, gemessen mittels TGA (N_2 -Atmosphäre, Heizrate: 10 K/min). (b) Zersetzungstemperatur bei 5% Masseverlust als Funktion des Anteils FR-S1 in Gew.-%.

Der Masseverlauf über die Temperatur zeigt einen einstufigen Abbau des Referenz Polystyrols (s. Abbildung 53 a). Der thermisch induzierte Abbau beginnt bei einer Temperatur $T_{d5\%}$ von 389 °C. Ab einer Temperatur von ca. 450 °C ist keine Restmasse mehr vorhanden, d. h. Polystyrol zersetzt sich unter Stickstoff vollständig. Literaturbekannt sind Zersetzungstemperaturen von Polystyrol, die im Bereich von 350 °C bis 400 °C liegen. [12, 35, 88]

FR-S1 baut ebenfalls einstufig ab, jedoch beginnt die Zersetzung mit 5 Gew.-% Masseverlust in der TGA bereits bei 287 °C. Unter Stickstoffatmosphäre bleibt bei 450 °C eine Restmasse von 23 Gew.-% (im Tiegel) zurück. Diese Ergebnisse entsprechen den Beobachtungen von Braun *et al.* [88], die für FR-S1 ebenfalls den hier gezeigten thermischen Zersetzungsverlauf messen konnten.

Formulierungen, die FR-S1 im Polystyrol enthalten, zeigen abgesenkte Temperaturen bei 5 % Masseverlust mit steigender Menge an FR-S1. Dabei erfolgt der Abbau weiterhin einstufig und es bleibt keine Restmasse zurück. Formulierungen, die mehr als 20 phr FR-S1 enthalten, zeigen sogar Abbautemperaturen, die unterhalb derer von FR-S1 liegen. Dies deutet darauf hin, dass das Polystyrol und das FR-S1 sich wechselseitig thermisch destabilisieren. Zudem steigen die Restmassen der Formulierungen ab einer Beladungsmenge von 50 phr FR-S1. Mit zunehmendem Anteil FR-S1 steigt die Restmasse und nähert sich der des FR-S1 an. Zusammenfassend konnte mittels thermogravimetrischer Analysetechniken die destabilisierende Wirkung von FR-S1 auf Polystyrol gezeigt werden. Zusätzlich konnte auch gezeigt werden, dass Polystyrol FR-S1 unter Stickstoffatmosphäre thermisch destabilisiert.

In einem nächsten Schritt wurde der Einfluss von FR-P1 und FR-S1 auf das Molekulargewicht von Polystyrol im Verlauf der thermischen Zersetzung untersucht.

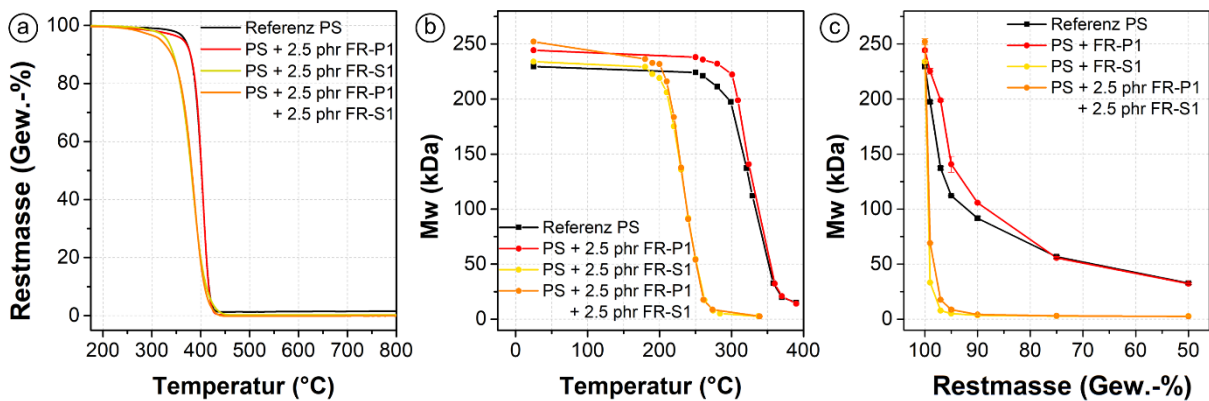


Abbildung 54: Einfluss von FR-P1 und FR-S1 auf das Molekulargewicht von Polystyrol unter Verwendung einer Kombination von TGA- und SEC-Experimenten.

Die Proben wurden bei ausgewählten Temperaturen aus den TGA-Tiegeln entnommen (N_2 -Atmosphäre, Heizrate: 0,5 K/min) und mittels GPC gemessen. Jeder Datenpunkt repräsentiert einen Satz von drei TGA/GPC-Experimenten an einem einzelnen Probentyp. (a) Thermogravimetrische Analyse, (b) Gewichtsmittel des Molekulargewichts (PS) in Abhängigkeit von der Temperatur und (c) Gewichtsmittel des Molekulargewichts (PS) in Abhängigkeit von der Restmasse während der TGA-Zersetzung.

Der Massenverlauf über die Temperatur zeigt auch bei der geänderten Heizrate von 0,5 K/min, im Vergleich zur verwendeten Heizrate von 10 K/min der zuvor beschriebenen TGA-Ergebnisse, einen einstufigen Abbau des Referenz Polystyrols (s. Abbildung 54 a, schwarze Kurve). Der thermisch induzierte Abbau beginnt dabei bei einer Zersetzungstemperatur $T_{d5\%}$ von 389 °C. Auch in dieser Testreihe verbleibt ab einer Temperatur von ca. 450 °C keine Restmasse mehr, d. h. das PS wird vollständig zersetzt. Ein zweistufiger thermischer Abbau kann bei der Formulierung, in der FR-P1 im Polystyrol vorliegt, beobachtet werden (Abbildung 54 a, rote Kurve). Die erste Abbaustufe beginnt bei 280 °C, was dem $T_{d5\%}$ von reinem FR-P1 bei 287 °C ähnelt. Die zweite Abbaustufe liegt bei der Hauptzersetzungsstufe des Referenz Polystyrols. Somit konnte darauf geschlossen werden, dass das FR-P1 separat von Polystyrol zersetzt wird. Tirri *et al.* konnten im Polypropylen (PP) einen ähnlichen zweistufigen thermischen Abbau von FR-P1 und PP bei einer Beladungsmenge von 15 Gew.-% FR-P1 beobachten. [134] Im Gegensatz dazu fanden Hoang *et al.* eine Verschiebung des thermischen Abbaus von Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS) durch die Zugabe von 15 Gew.-% FR-P1 zu niedrigeren Temperaturen. [145] Wird nur FR-S1 im Polystyrol eingearbeitet, kann ein einstufiger Abbau beobachtet werden, der im Vergleich zum Referenz Polystyrol zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist (Abbildung 54 a, gelbe Kurve). So wird bei dieser Formulierung ein $T_{d5\%}$ von 343 °C gemessen. Zudem konnte festgestellt werden, dass der thermische Abbau dieser Formulierung sich im Vergleich zum Referenz Polystyrol über einen größeren Temperaturbereich erstreckt. Diese Beobachtungen sind im Einklang mit den

Beobachtungen von Braun *et al.* [88] Die Zweierkombination der Flammenschutzmittel FR-P1 und FR-S1 im Polystyrol zeigt einen zweistufigen thermischen Abbau (s. Abbildung 54 a, orange Kurve). Die erste, kleine Abbaustufe bei 280 °C kann erneut der thermischen Zersetzung des FR-P1 zugeordnet werden. Braun *et al.* detektierten hingegen bei einer Zweierkombination von FR-S1 mit Triphenylphosphat (TPP) im Polystyrol einen einstufigen thermischen Abbau. [88] Der Hauptabbau, d. h. die zweite Stufe in der TGA dieser Formulierung, beginnt bei einer Temperatur von 334 °C (s. Abbildung 54 a, orangene Kurve). Somit kann auch bei dieser Zweierkombination von Flammenschutzmitteln im Polystyrol eine vermutlich durch das FR-S1 induzierte Reduzierung der thermischen Stabilität beobachtet werden. Auch diese Ergebnisse unterstützen die Beobachtungen aus der Testreihe der Abbildung 52. Wie zuvor schon beschrieben, hat FR-P1 keinen Einfluss auf das Zersetzungsverhalten von Polystyrol unter N₂ und wird unabhängig abgebaut. Dagegen wird durch den Einsatz von FR-S1 das Abbauverhalten von Polystyrol signifikant verändert (vgl. Abbildung 54 a, gelbe Kurve). Bei der Untersuchung des thermisch induzierten Molekulargewichtsabbaus (s. Abbildung 54 b) wurde das Molekulargewicht des Polystyrols mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gemessen. Da das FR-P1 ein niedermolekulares organisches Molekül ist und das FR-S1 als Oligomer vorliegt, waren die Molekulargewichte dieser Flammenschutzmittel in dieser Untersuchungsreihe nicht von Bedeutung. Die GPC-Messungen zeigen, dass sich die Molmassenverteilung während des thermischen Abbaus bei keiner der Formulierungen signifikant ändert (s. Tabelle 8). Daraus lässt sich ableiten, dass die jeweilige Polystyrolformulierung im TGA-Tiegel homogen thermisch zersetzt wird.

Tabelle 8: Polydispersitätsindex ($\bar{D}$) der Molekulargewichte bei ausgewählten Restmassen.

	Ref.-PS	PS + 2,5 phr FR-P1	PS + 2,5 phr FR-S1	PS + 2,5 phr FR-P1 + 2,5 phr FR-S1
$\bar{D}_{(100 \text{ Gew.}\% \text{ Restmasse})}$	2.13 ± 0.07	2.15 ± 0.08	2.09 ± 0.09	2.15 ± 0.10
$\bar{D}_{(99 \text{ Gew.}\% \text{ Restmasse})}$	2.11 ± 0.03	2.16 ± 0.05	1.78 ± 0.06	1.81 ± 0.03
$\bar{D}_{(97 \text{ Gew.}\% \text{ Restmasse})}$	2.08 ± 0.09	2.14 ± 0.11	1.82 ± 0.07	1.75 ± 0.01
$\bar{D}_{(95 \text{ Gew.}\% \text{ Restmasse})}$	1.96 ± 0.05	1.96 ± 0.06	1.85 ± 0.01	1.89 ± 0.04
$\bar{D}_{(50 \text{ Gew.}\% \text{ Restmasse})}$	1.68 ± 0.01	1.81 ± 0.01	1.56 ± 0.00	1.89 ± 0.04

Bei der Betrachtung der Änderung der Molmassen über die Temperatur kann ein ähnlicher Verlauf beobachtet werden wie in der TGA (s. Abbildung 54 a). Molekulare Veränderungen des Polymers lassen sich bereits bei niedrigeren Temperaturen detektieren als der gravimetrisch erfassbare Massenverlust in der TGA. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der thermische Abbau des Polymers zunächst zur Bildung flüchtiger Zersetzungsprodukte führt, deren Freisetzung erst ab einer bestimmten Konzentration zu einem messbaren Masseverlust führt. So beginnt der Molekulargewichtsabbau des Referenz Polystyrols bei etwa 260 °C. Auch bei der Betrachtung des Verlaufs der Molekularmassen über die Temperatur zeigen das Referenz Polystyrol und FR-P1 im PS ein ähnliches Profil. Auch hier beginnt der thermisch induzierte Molekulargewichtsabbau bei 260 °C. Ein Einfluss von FR-P1 auf den thermischen Zersetzungsprozess des Polystyrols ist nicht erkennbar. Bei den Formulierungen, in denen entweder FR-S1 allein oder in der Zweierkombination mit FR-P1 im Polystyrol verwendet wird, beginnt der Molekulargewichtsabbau bei 190 °C. Somit ist ein Einfluss von FR-S1 auf die thermische Zersetzung von Polystyrol nachweisbar.

Bei der Auftragung des Molekulargewichtes über die Restmasse (s. Abbildung 54 c) kann beim Referenz Polystyrol (schwarze Kurve) ein asymptotischer Abbau des Molekulargewichtes beobachtet werden. Ein ähnlicher Verlauf kann bei der Formulierung, die nur FR-P1 im Polystyrol enthält (rote Kurve), beobachtet werden. Bei Restmassen > 75 Gew.-% liegt das Molekulargewicht etwas höher als im Vergleich zum Referenz Polystyrol. Dies könnte ein Hinweis auf einen geringen inhibierenden Effekt auf den thermisch induzierten Abbau des Molekulargewichtes durch FR-P1 sein. Jedoch konnten die zuvor beschriebenen thermischen Untersuchungen diese These nicht stützen. Auch Beach *et al.* beschreiben, dass einzeln verwendete phosphorhaltige Flammenschutzmittel wie Triphenylphosphat (TPP) oder Triphenylphosphinoxid (TPPO) keinen verstärkten Molekulargewichtsabbau von Polystyrol zur Folge haben. [35]

Sobald jedoch FR-S1 im Polystyrol enthalten ist, kann ein deutlich stärkerer Abbau des Polystyrols zu niedermolekularen Massen gemessen werden. So wird die Molmasse des Polystyrols durch den Einsatz von 2,5 phr FR-S1 bei 1 Gew.-% Masseverlust von 234 kDa auf 33 kDa reduziert. Nach einem thermisch induzierten Masseverlust von 10 Gew.-% sind nur noch Polymerfragmente mit einer gemittelten molaren Masse von 4 kDa vorhanden. Hier wird der signifikante Einfluss von FR-S1

auf die thermische Zersetzung sehr deutlich. Dies deutet darauf hin, dass das Polystyrol in Kombination mit FR-S1 durch die eingebrachte thermische Energie in einem Brandszenario auf molekularer Ebene stark zersetzt wird und die Viskosität in diesem Bereich deutlich reduziert werden könnte. Diese Vermutungen müssten mit weiteren viskosimetrischen Messungen bestätigt werden. Sollten sich diese Vermutungen bestätigen, wäre somit eine verstärkte Diffusion von anderen Flammschutzmitteln in diesem Bereich potenziell möglich. Ähnliches beschreiben auch Beach *et al.*, die die Flammschutzmittel induzierte verstärkte Zersetzung des Polystyrols als einen wichtigen Mechanismus in der kondensierten Phase identifiziert haben. [35] Dieser lockert das Polymernetzwerk und erlaubt einen besseren Transfer von Gasphasenspezies an die Pyrolysezone. Zudem wirkt der entstehende Schmelzfluss kühlend auf die Pyrolysezone. [146]

Je nach Anzahl der OR-Substituenten am Phosphor haben phosphororganische Flammschutzmittel eine flammenhemmende Wirkungsweise in der Gasphase oder auch in der kondensierten Phase. [38] Die in dieser Arbeit durchgeführten Brandprüfungen von Polystyrol mit dem P-S-Flammschutzsystem ergaben für die verwendeten phosphororganischen Flammschutzmittel FR-P1–FR-P7 jeweils eine ähnlich gute flammenhemmende Wirkung, obwohl phosphororganische Flammschutzmittel, die Unterschiede in der Anzahl und in der Art der OR-Substituenten aufweisen, verwendet wurden. Daher wurde im nächsten Schritt der Flammschutzwirkmechanismus des P-S-Flammschutzsystems auf der Oberfläche der geprüften PS-Schäume untersucht. Dafür wurde die Auswirkung der Beflammung auf die Topographie und die Verteilung der Elemente auf der Oberfläche der Proben mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) in Kombination mit Elementverteilung für Kohlenstoff, Sauerstoff, Phosphor und Schwefel untersucht (s. Abbildung 55).

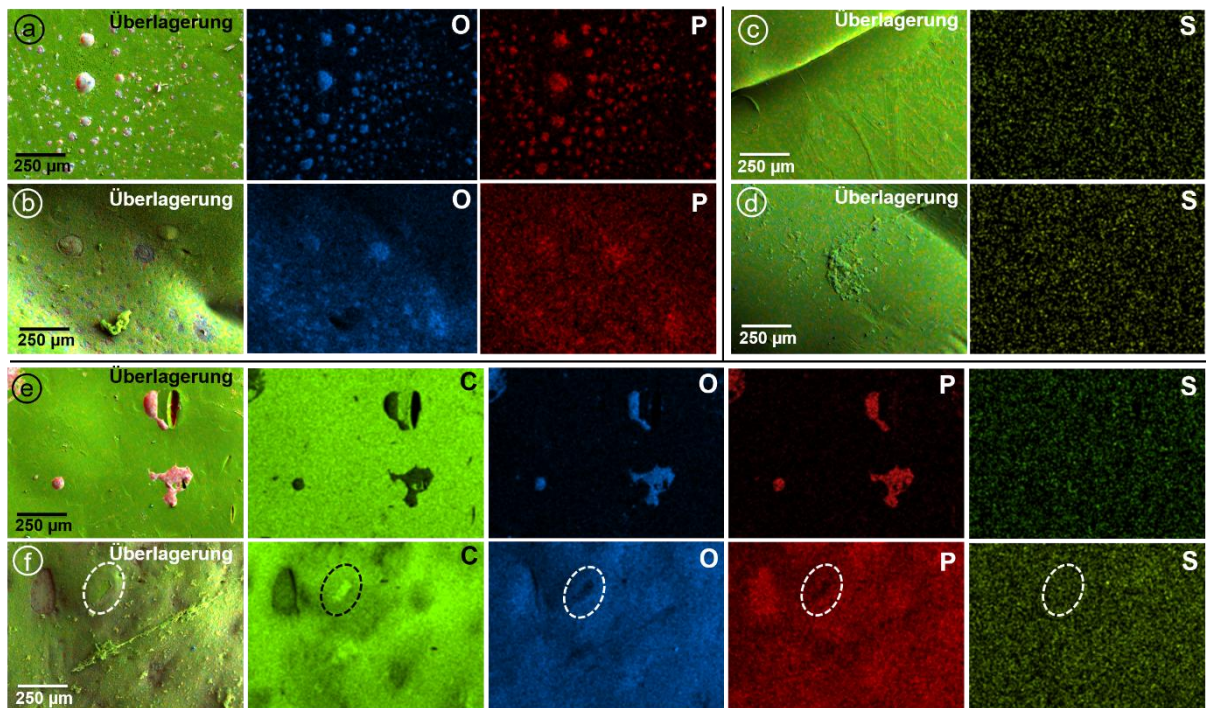


Abbildung 55: REM-EDX-Überlagerungsbilder der PS-Schaumstoffe vor und nach individueller Beflammung. Die Elementzuordnungen sind farbkodiert.

(a und b) Polystyrol mit 2,5 phr FR-P1, Verteilung von Sauerstoff (blau) und Phosphor (rot) (a) vor und (b) nach der Beflammung; (c und d) Polystyrol mit 2,5 phr FR-S1, Verteilung von Schwefel (gelb) (c) vor und (d) nach der Flammenbehandlung; (e und f) Polystyrol mit 2,5 phr FR-P1 und 2,5 phr FR-S1, Verteilungskarten von Kohlenstoff (grün), Sauerstoff (blau), Phosphor (rot) und Schwefel (gelb) (e) vor und (f) nach der Flammenbehandlung. Die gestrichelte Linie markiert einen Bereich, auf dem die oberste Schicht abgeplatzt ist.

Vor der Beflammung zeigen PS-Schäume mit 2,5 phr FR-P1 eine makroskopisch flache und glatte Oberfläche, die mit Strukturen bedeckt ist, die flachen, meist kreisförmigen Tröpfchen mit glatten Oberflächen und Durchmessern von einigen µm bis zu etwa 150 µm ähneln (s. Abbildung 55 a). Gruppen dieser Tröpfchen sind willkürlich verteilt und kommen in einigen Regionen der Oberfläche häufiger vor als in anderen. Die Elementverteilung zeigt, dass Phosphorsignale ausschließlich in diesen Strukturen zu finden sind. Dies deutet darauf hin, dass das Flammenschutzmittel FR-P1 in Form von isolierten Agglomerationen auf der Oberfläche des Polymers vorliegt (s. Abbildung 55 a). Nach der Flammenbehandlung ist die Oberfläche des Polystyrols mit 2,5 phr FR-P1 deutlich welliger, aber immer noch relativ glatt. Bei starker Vergrößerung ist jedoch eine feine, körnige Oberflächentextur zu erkennen. Die tröpfchenartigen Strukturen sind immer noch sichtbar, aber die kleineren Tröpfchen haben sich in kleine, kreisförmige Vertiefungen in der Oberfläche umgewandelt. Größere Tröpfchen sind jetzt fast flach und weisen oft einen flachen Graben auf, der ihre Umrisse markiert (s. Abbildung 55 b). Die Phosphor- und Sauerstoffsignale sind auf der gesamten untersuchten Oberfläche der Proben vorhanden, allerdings mit relativ geringer Intensität. Bereiche mit höherer Intensität decken sich mit den

Positionen und Dimensionen der FR-P1-Agglomerationen (s. Abbildung 55 a). Die strukturellen Veränderungen, die Abnahme der Phosphorsignalintensität an den Stellen des Flammenschutzmittels und das Vorhandensein eines gleichmäßigen Phosphorsignals auf der gesamten Probenoberfläche lassen darauf schließen, dass sowohl Phosphor als auch Sauerstoff aus den FR-P1-Agglomerationen teilweise in das umgebende Polymer migriert sind. Die relativ geringen Veränderungen in der Oberflächenqualität und -beschaffenheit deuten auf ein oberflächliches Schmelzen von Polymer und FR-P1 hin. Die schmelzinduzierte Vermischung von FR-P1 mit Polystyrol in der oberflächlichen Schicht wird durch die beobachteten Veränderungen in der Verteilung von Phosphor und Sauerstoff unterstützt.

Die Polystyrolschäume mit 2,5 phr FR-S1 haben eine flache Oberfläche, die im Allgemeinen sehr glatt ist. Gelegentlich beobachtete Linienmuster stammen von Kratzern in der Edelstahlform, in der die Schäume hergestellt wurden. Die Elementverteilung zeigt eine homogene Verteilung und eine gleichmäßige Signalintensität für Schwefel über jeweils die gesamten untersuchten Oberflächenbereiche (s. Abbildung 55 c). Dies zeigt, dass sich das Flammenschutzmittel FR-S1 in der Polystyrolmatrix gut vermischt und gelöst hat. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass FR-S1 Partikel bildet, die kleiner sind als die Auflösung ($\sim 100 \mu\text{m}$), die mit den in dieser Studie verwendeten REM-EDX-Parametern erreicht wird. Nach der Flammenbehandlung ist die Welligkeit der Polystyrolproben mit 2,5 phr FR-S1 generell erhöht. Große Bereiche der Oberfläche sind mit kleinen, parallelen Falten bedeckt, die wie die vorherigen TGA-GPC-Experimente (s. Abbildung 54) auf einen verstärkten Schmelzfluss durch die Wirkung von FR-S1 auf das Polystyrolmolekulargewicht unter thermischer Belastung hinweisen könnten. Die Verteilung und Intensität des Schwefelsignals wurde durch den Verbrennungsprozess augenscheinlich nicht verändert. Dies deutet darauf hin, dass das Flammenschutzadditiv FR-S1 bei der Beflammung nicht durch einen physikalischen oder chemischen Prozess beeinflusst wurde, der mit dieser Analysemethode nachgewiesen werden könnte.

Die Proben der Polystyrolformulierung mit 2,5 phr FR-P1 und 2,5 phr FR-S1 sind flach mit einer relativ glatten Oberfläche (s. Abbildung 55 e). Die FR-P1-Agglomerate sind zufällig über die gesamte Probenoberfläche verteilt (s. Abbildung 55 e). Ihre Morphologie ist ähnlich wie bei dem Polystyrol mit FR-P1 allein (s. Abbildung 55 a), aber sie haben im Allgemeinen eine unregelmäßigere Form. Die Elementkartierung für

Phosphor und Sauerstoff zeigt eine exakte Überlappung der Signale, was das Vorhandensein von FR-P1 als unregelmäßig geformte tröpfchenförmige Agglomerate bestätigt. Das Schwefelsignal, welches vom FR-S1 stammt, ist auch hier homogen verteilt und hat eine konstante Intensität über alle untersuchten Oberflächen. Nach der Beflammung sind die Schaumstoffoberflächen stärker gewellt und es ist eine nanoskopisch granuliert Oberflächenstruktur zu beobachten, die eine dünne Oberflächenschicht zu bilden scheint. Dies wird durch Bereiche nahegelegt, in denen Teile dieser Schicht offensichtlich abgeplatzt sind (s. Abbildung 55 f, Kreis). Die ehemaligen FR-P1-Agglomerate haben flache Vertiefungen hinterlassen, die ihre ursprüngliche Form beibehalten haben (s. Abbildung 55 e). Die Phosphor- und Sauerstoffsignale sind nun gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt, wobei die Intensität an den Stellen, an denen sich die FR-P1-Aggregate befanden, leicht erhöht ist. Dies weist auf den gleichen schmelzflussinduzierten Verteilungsprozess bei der Beflammung hin, wie er für das Polystyrol mit FR-P1 allein oben beschrieben wurde (s. Abbildung 55 a). Das Schwefelsignal ist wieder homogen verteilt, zeigt aber eine höhere Signalintensität als vor dem Flammtest. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass FR-S1 und seine Reaktionsprodukte beim Verbrennen des Polymers an die Oberfläche wandern. Interessanterweise zeigen Bereiche, in denen die Oberflächenschicht fehlt, ein starkes Kohlenstoffsignal, das mit sehr schwachen Phosphor- und Sauerstoffsignalen einhergeht (s. Abbildung 55 f, Kreis). Dies deutet darauf hin, dass das FR-P1 und seine Oxidationsprodukte in der dünnen Oberflächenschicht konzentriert sind. Eine mögliche Erklärung könnte die durch FR-S1 induzierte Verringerung der Polymerkettenlänge sein (s. Abbildung 54, [35, 67]), die die Viskosität der Schmelze verringert und somit die laterale Migration von Phosphor und Sauerstoff des FR-P1 und seinen Oxidationsprodukten erleichtert.

Diese Daten liefern zunächst nur begrenzte Informationen über die Prozesse, die an der Oberfläche der getesteten Polymerschäume ablaufen. Um den Mechanismus des Flammenschutzes in der Tiefe des Materials zu ergründen, ist eine detailliertere Analyse erforderlich, die auch Querschnitte dieser Polystyrolformulierungen vor und nach der Flammenbehandlung umfasst.

Die Änderung der relativen Häufigkeit von Kohlenstoff, Sauerstoff, Phosphor und Schwefel vor und nach der Beflammung wurde durch Vergleich der Unterschiede in der Signalintensität von EDX-Spektren, die über 512 x 512 Pixel große Flächenmessungen integriert wurden, analysiert (s. Tabelle 9).

Tabelle 9: Relative Veränderungen der Anteile verschiedener Elemente auf den Oberflächen von Polystyrolschaumstoffen, die verschiedene phosphororganische Flammschutzmittel (FR-P1–FR-P7) und FR-S1 enthalten, vor und nach der Flammenbehandlung.

+: Zunahme um mehr als 1,5 %; ○: Änderung von +1,5 % bis –1,5 %; -: Abnahme um mehr als 1,5 %

FR-P1 (phr)		2,5	2,5																	
FR-P2 (phr)				2,5	2,5															
FR-P3 (phr)						2,5	2,5													
FR-P4 (phr)								2,5	2,5											
FR-P5 (phr)										2,5	2,5									
FR-P6 (phr)												2,5	2,5							
FR-P7 (phr)														2,5	2,5					
FR-S1 (phr)		2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Referenz Polystyrol																				
Δ [C%]	○	○	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Δ [O%]	○	○	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Δ [P%]			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	○	○	+	+	+	+
Δ [S%]		○		○		○		○		○		○		○		+		○		○

In allen getesteten Formulierungen, die phosphororganische Flammschutzmittel enthielten, konnte eine Verringerung des Kohlenstoffgehalts bei gleichzeitigem Anstieg des Sauerstoffgehalts auf der Oberfläche der Polymerschäume beobachtet werden. Dies korreliert zudem mit einem starken Anstieg des Phosphorgehalts nach der Flammenbehandlung. Dies kann ein Hinweis auf Oxidationsprozesse, höchstwahrscheinlich die Bildung von Oligophosphaten und Phosphorsäure, die auf den Polymeroberflächen stattfand, sein. [25, 31, 147, 148] Im Vergleich dazu zeigt das Referenz Polystyrol nur einen sehr geringen Anstieg des Sauerstoffgehalts (+0,31 %). Dies unterstützt die Beobachtung, dass die getesteten phosphororganischen Flammschutzmittel unter thermo-oxidativem Stress leicht mit Sauerstoff reagieren. Derzeit kann nicht unterschieden werden, ob der relative Anstieg des Phosphorgehalts auf die Freisetzung leichtflüchtiger Pyrolyseprodukte aus dem Basis-Polystyrol zurückzuführen ist oder auf die Migration der untersuchten phosphororganischen Flammschutzmittel aus tieferen Regionen des Schaums an die Oberfläche, die durch die temperaturbedingte Abnahme der Viskosität begünstigt wird. Eine Ausnahme bildeten die Formulierungen, die FR-P6 enthielten. Dies kann vermutlich ein Effekt der zufällig gewählten Prüfbereiche sein. Die höhere Schwefelmenge auf der Oberfläche des FR-S1-haltigen Schaums nach der Verbrennung könnte durch einen

Migrationseffekt erklärt werden, der durch erhöhte Oberflächentemperaturen und eine Abnahme des Polystyrolmolekulargewichts verursacht wird (Abbildung 54 [35, 67]). Ob dies mit einem absoluten Verlust von Schwefel in die Gasphase verbunden ist, lässt sich anhand der EDX-Experimente nicht feststellen. Jedoch bestätigen die TGA-MS-Messungen flüchtige Schwefelspezies in der Gasphase (s. Kapitel 3.4.3), was für einen zumindest anteiligen Gasphasenmechanismus des schwefelhaltigen Flammschutzmittelsystems in PS-Schäumen spricht.

3.4.3. Untersuchung des Flammschutzmechanismus des P-S-Flammschutzsystems in der Gasphase

Wie zuvor schon erwähnt, zeigen phosphorhaltige Flammschutzmittel je nach Anzahl der OR-Substituenten verstärkt einen Flammschutzmechanismus in der kondensierten Phase oder in der Gasphase. So wird von Braun *et al.* [38] beschrieben, dass bei einer hohen Anzahl an OR-Substituenten am Phosphor die phosphorhaltigen Flammschutzmittel verstärkt den Flammschutzmechanismus in der kondensierten Phase bedienen, bei einer geringen Anzahl dagegen verstärkt in der Gasphase. Geschwinder *et al.* [149] konnten nachweisen, dass bei der thermisch induzierten Zersetzung phosphorhaltiger Flammschutzmittel PO-Radikale entstehen. Diese Radikale entfalten im Brandfall ihre flammhemmende Wirkung, indem sie als Radikalfänger in der Gasphase wirken. [149] Nicht nur für die phosphororganischen Flammschutzmittel des P-S-Flammschutzsystems wurden mechanistische Wirkungsweisen in der Gasphase beschrieben. Auch schwefelhaltige Flammschutzmittel können in der Gasphase eine flammhemmende Wirkung zeigen. So beobachteten Höhne *et al.* [150], dass durch thermisch induzierte Zersetzung aus schwefelhaltigen Flammschutzmitteln Thiylradikale in die Gasphase freigesetzt werden. Es wird vermutet, dass diese dort als Radikalfänger aktiv sein können. Neben dieser Wirkungsweise beschreiben Braun *et al.* [88] einen Effekt von FR-S1 auf die thermische Stabilität und Zersetzung von Polystyrol. Sie konnten beobachten, dass sich die Freisetzung von thermischen Abbauprodukten des Polystyrols in Gegenwart von FR-S1 ändert. So wurden im Vergleich zu reinem Polystyrol bei einer Beladung von 5 phr FR-S1 im Polystyrol verstärkt Styrol-Oligomere als thermische Zersetzungsprodukte mittels TGA-FTIR detektiert.

Im nächsten Schritt wurde mittels gekoppelter thermischer analytischer Methoden die Gasphase untersucht. Dafür wurden zunächst TGA-FTIR-Messungen unter Stickstoff

zur zerstörungsfreien Charakterisierung von thermischen Zersetzungsprodukten der getesteten Formulierungen durchgeführt. Im Anschluss daran wurden die Zersetzungsprodukte, die unter den gleichen thermischen Bedingungen wie in der TGA-FTIR entstanden sind, mittels TGA-MS-Messungen analysiert.

Zunächst wurden die thermischen Zersetzungsprodukte von verschiedenen Materialkombinationen aus Referenz Polystyrol, FR-P1 und FR-S1 durch TGA-FTIR-Messungen charakterisiert, um den Einfluss der beiden Flammschutzmittel während ihrer thermischen Zersetzung auf die thermische Zersetzung von Polystyrol zu analysieren. Die Verbindungen wurden entweder allein mit einer Beladungsmenge von 2,5 phr oder als Zweierkombination mit jeweils 2,5 phr im Polystyrol eingesetzt. Die Infrarotspektren am Maximum der Gasfreisetzung sind in Abbildung 56 dargestellt.

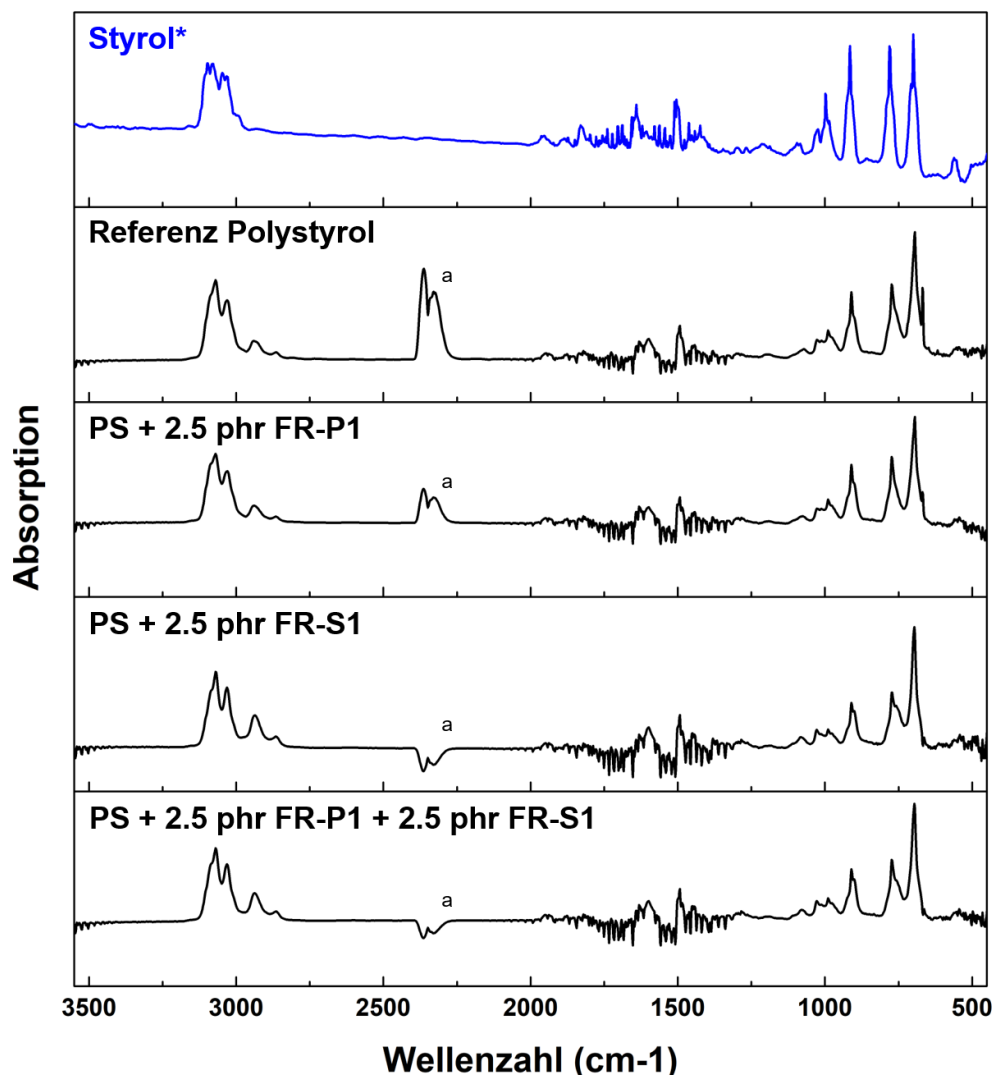


Abbildung 56: FTIR-Spektren am Maximum der Pyrolysegasfreisetzung aus thermogravimetrischen Analysen von PS mit FR-P1 und/oder FR-S1.

* Referenzspektrum von Styrol in Blau. [128] ^a CO₂-Deformationsschwingungsbande aus der TGA-FTIR-Kopplung.

Anhand des IR-Spektrums der Zersetzungsprodukte vom Referenz Polystyrol können die Wellenzahlen der signifikanten Peaks den jeweiligen Strukturelementen zugeordnet werden (s.

Tabelle 10). Anhand der Positionen der Peaks und deren Form kann im Vergleich zum IR-Spektrum vom Styrol [128] Styrol als Hauptzersetzungsprodukt identifiziert werden. Die aus der Literatur bekannten typischen Zersetzungsprodukte von PS wie beispielsweise Benzol, Toluol, Ethylbenzol und α -Methylstyrol [59] treten unter den hier gewählten Bedingungen in den IR-Spektren der thermisch zersetzten PS-Compounds nur in geringen Mengen auf.

Tabelle 10: Zuordnung der Wellenzahlen aus den IR-Spektren aus Abbildung 56 zu den Strukturelementen. [151]

Wellenzahl (cm^{-1})	Strukturelement
3122–2990	C-H-Valenzschwingungen Aromate
2930	C-H-Valenzschwingungen Alkyl
990	R-CH=CH-R
910	R-CH=CH ₂
775, 695	Ringdeformationsschwingungen von monosubstituiertem Benzol

Auch bei Verwendung von 2,5 phr FR-P1 und 2,5 phr FR-S1, allein oder in Kombination, bei einer Beladung von jeweils 2,5 phr im Polystyrol, lässt sich anhand der IR-Spektren kein signifikanter Unterschied beim Maximum der freigesetzten Pyrolysegase im Hinblick auf das Referenzspektrum des Styrols feststellen. Zwar wurde zuvor ein signifikanter Einfluss auf den thermischen Abbau von Polystyrol durch den Einsatz von FR-S1 beobachtet (s. Abbildung 53), jedoch werden keine von PS unterschiedlichen thermischen Abbauprodukte gebildet.

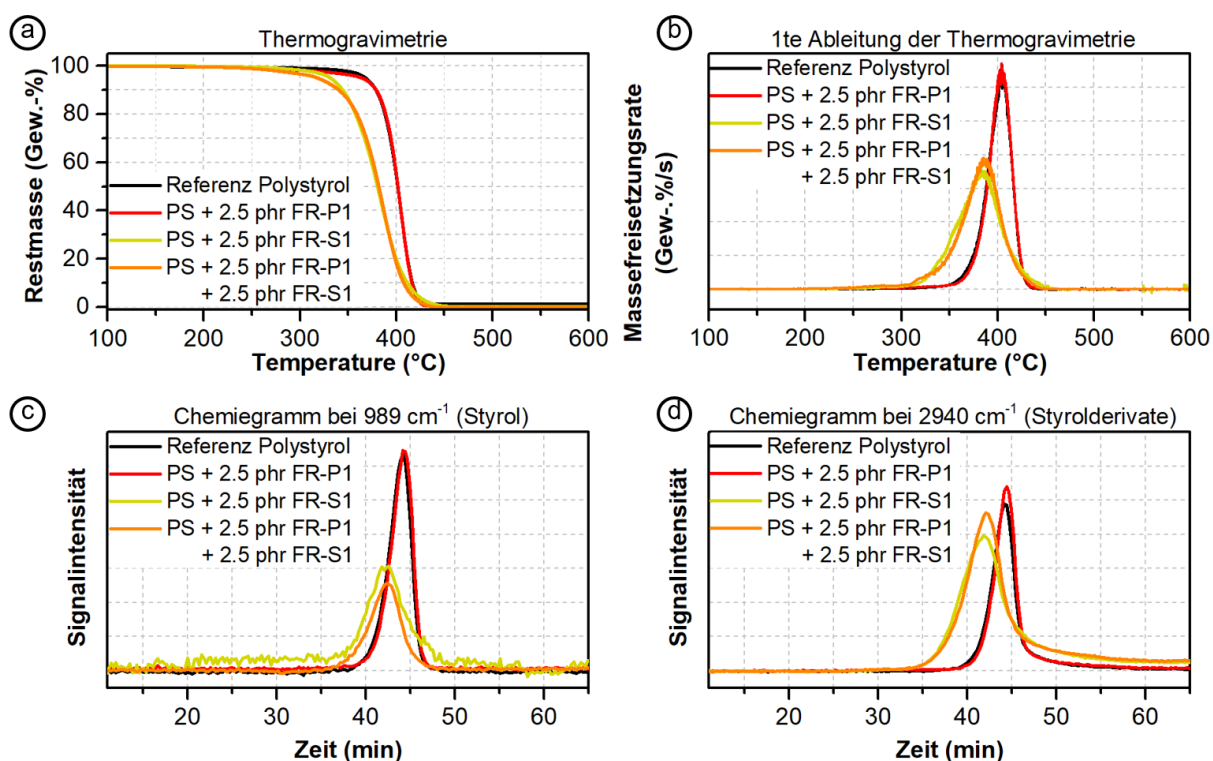


Abbildung 57: Vergleich von TGA- und DTG-Analyse mit der Freisetzungsrate von Styrol und Styrolderivaten bei der thermischen Zersetzung des Referenz Polystyrols im Vergleich zu PS mit FR-P1, FR-S1 und der Kombination aus FR-P1 und FR-S1.

(a) Thermogravimetrische Daten der verwendeten Formulierungen, (b) erste Ableitung der thermogravimetrischen Daten; Chemiegramme bei (c) 989 cm^{-1} und bei (d) 2940 cm^{-1} .

Die gezeigten IR-Spektren geben jedoch keinen Aufschluss darüber, ob eine Änderung im Verhältnis zwischen freigesetztem Styrol und Styrolderivaten durch die hier eingesetzten Flammschutzmittel verursacht wird. Zur Überprüfung des von Braun *et al.* [88] beobachteten Effekts wurde in einem nächsten Schritt dieses Verhältnis auf Grundlage von TGA-FTIR-Messungen an den hier verwendeten Formulierungen analysiert. In Abbildung 57 sind die Verhältnisse der Chemiegramme bei der Wellenzahl 989 cm^{-1} (s. Abbildung 57 c) und bei der Wellenzahl 2.940 cm^{-1} (s. Abbildung 57 d) abgebildet. Die Wellenzahl 989 cm^{-1} ist dabei charakteristisch für Styrol und die Wellenzahl 2.940 cm^{-1} für Styrolerivate wie Di-, Tri- oder Oligomere des Styrols. [81] Zum Vergleich der Freisetzungsraten der Zersetzungsprodukte sind in Abbildung 57 die thermogravimetrischen Daten (a) sowie die differentiellen thermogravimetrischen Analysen (b) der hier untersuchten Formulierungen gezeigt. Das zuvor beschriebene veränderte Abbauverhalten von Polystyrol in Gegenwart von FR-S1 kann auch im Verlauf der Massefreisetzungsraten beobachtet werden, was in der differentiellen thermogravimetrischen Analyse besonders gut erkennbar ist (s. Abbildung 57 b). Zudem wird deutlich, dass das Maximum der Massefreisetzung

bei den Formulierungen mit FR-S1 reduziert ist. Die Freisetzung von thermischen Abbauprodukten erstreckt sich hier über einen größeren Temperaturbereich von 300 bis 450 °C als beim Referenz Polystyrol von 360 bis 430 °C. Diese Verbreiterung der Massefreisetzung, induziert durch FR-S1, konnte auch von Braun *et al.* [88] beobachtet werden.

Die Freisetzungsraten der zur Wellenzahl 989 cm⁻¹ zugehörigen Verbindung (s. Abbildung 57 c) von Referenz Polystyrol und der Formulierung nur mit FR-P1, welche nach Braun *et al.* [88] dem Styrol zugewiesen wurden, zeigen beide denselben Verlauf. Somit kann ein Einfluss von FR-P1 auf die Freisetzung von Verbindungen aus Polystyrol ausgeschlossen werden, die bei dieser Wellenzahl absorbieren. Sobald FR-S1 im Polystyrol enthalten ist, erkennt man eine Reduzierung sowohl des Maximums als auch des Integrals der Freisetzung von Styrol bei der Wellenzahl 989 cm⁻¹. Auch die Freisetzungsraten der Styrolerivate (Wellenzahl 2.940 cm⁻¹ [88], s. Abbildung 57 d) von Referenz Polystyrol und der Formulierung nur mit FR-P1 zeigen ebenfalls denselben Verlauf. Sobald FR-S1 im Polystyrol enthalten ist, kann zwar eine geringe Reduzierung des Maximums der Chemigramme beobachtet werden, doch zeigen diese Formulierungen eine Erhöhung des Integrals der Freisetzungsrates von Styrolerivaten (Wellenzahl 2.940 cm⁻¹). Dies spricht allgemein einerseits für eine gesunkene Freisetzung von Styrol und andererseits für eine gestiegene Freisetzung von Styrolerivaten aus Polystyrolformulierungen, in denen FR-S1 enthalten ist. Dies bestätigt die Beobachtungen von Braun *et al.* [88], jedoch ist dort die Steigerung der Freisetzung von Styrolerivaten stärker ausgeprägt, als in dieser Arbeit mittels TGA-FTIR zu messen war. Zudem kann bei der Betrachtung der Chemigramme bei der Wellenzahl 2.940 cm⁻¹ nicht ausgeschlossen werden, dass die gestiegene Freisetzung durch thermische Abbauprodukte aus dem FR-S1, die ebenfalls bei dieser Wellenzahl IR-aktiv sind, hervorgerufen wird. Somit kann mit den hier erhobenen Daten der Einfluss der Flammenschutzmittel des P-S-Flammenschutzsystems auf die thermischen Abbauprodukte des Polystyrols noch nicht abschließend geklärt werden.

Mittels TGA-FTIR wurde ein Pyrolysegasgemisch, in dem das thermische Zersetzungsprodukt Styrol dominiert, IR-spektroskopisch analysiert. Über die Zersetzungsprodukte der Additive kann hingegen keine detaillierte Aussage getroffen werden. Deshalb wurden die Zersetzungsprodukte in weiteren Untersuchungen mittels einer Analysekombination aus TGA und Massenspektrometrie (MS) untersucht. Zur besseren Vergleichbarkeit mit den TGA-FTIR-Daten erfolgten alle Messungen unter

N₂-Atmosphäre und mit einer Heizrate von 10 K/min. Hierbei wurden zunächst die Referenzmaterialien vermessen. Zusätzlich zu den Messungen an den drei Materialien Referenz Polystyrol, FR-P1 und FR-S1 wurde auch ein 1:1-Gemisch aus FR-P1 und FR-S1 (FR-P1_{50%}-FR-S1_{50%}) analysiert, um die Wechselwirkungen der beiden Flammenschutzmittel während ihrer thermischen Zersetzung zu analysieren. Die TGA-Kurven von FR-P1, FR-S1 und FR-P1_{50%}-FR-S1_{50%} sind in Abbildung 58 dargestellt.

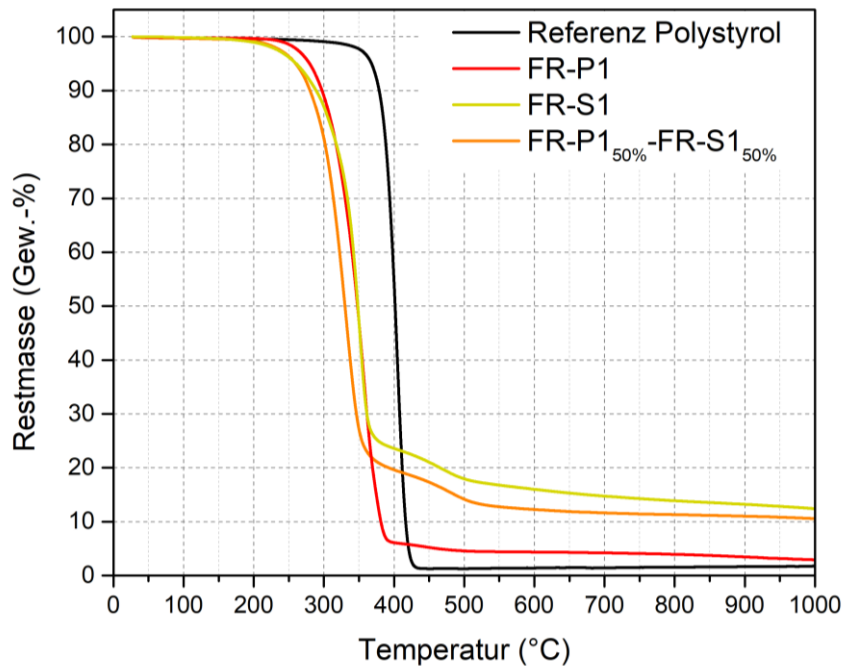


Abbildung 58: TGA-Kurven von Referenz Polystyrol, FR-P1, FR-S1 und FR-P1_{50%}-FR-S1_{50%}.

Die normierten akkumulierten MS-Signale im Bereich $m/z = 30-120$, die während der TGA-MS-Messung von PS, FR-P1, FR-S1 und FR-P1_{50%}-FR-S1_{50%} zwischen 200 und 525 °C gesammelt wurden, sind in Abbildung 59 dargestellt. Aufgrund der Begrenzung der m/z -Werte auf 120 ist es nicht möglich, Zersetzungsfragmente mit einem höheren Molekulargewicht, wie beispielsweise Styroldimere ($M = 208$ g/mol) oder -trimere ($M = 312$ g/mol), zu messen, welche literaturbekannte Zersetzungsfragmente des Polystyrols sind. [35] Jedes einzelne Massensignal wird separat um die jeweilige Basislinie korrigiert.

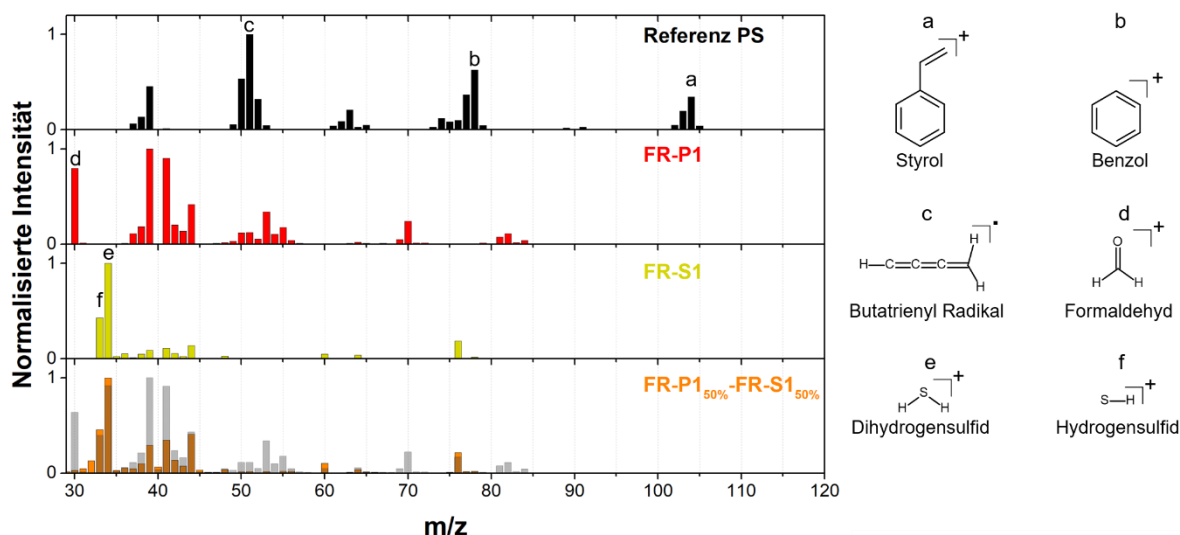


Abbildung 59: Akkumulierte Massensignale von Polystyrol, FR-P1, FR-S1 und FR-P1_{50%}-FR-S1_{50%}, gesammelt bei 200 bis 525 °C (alle auf die MS-Signal-Basislinie korrigiert).

Das berechnete MS-Spektrum von FR-P1_{50%}-FR-S1_{50%} ist durch graue Balken gekennzeichnet (Berechnung auf der Grundlage der individuellen Massenspektren von FR-P1 und FR-S1).

Referenz Polystyrol zeigt einen thermischen Hauptzersetzungsschritt bei 385 °C und einen Rückstand von etwa 1,5 Gew.-% bei 995 °C (s. Abbildung 58). Das Massenspektrum besteht aus drei Hauptsignalen bei $m/z = 51$ ($C_3H_3^+$, Butatrienyl-Radikal [152], Abbildung 59 c), 78 ($C_6H_6^+$, Benzol, Abbildung 59 b) und 104 ($C_8H_8^+$, Styrol, Abbildung 59 a), die spezifisch für das Referenz Polystyrol sind. [59, 153]

Reines FR-P1 zeigt einen thermischen Hauptzersetzungsschritt bei 314 °C und einen Rückstand von etwa 2,5 Gew.-% bei 995 °C (s. Abbildung 58). Im Vergleich zum Referenz Polystyrol und FR-S1 besteht das Massenspektrum von FR-P1 aus vier Signalen bei $m/z = 30$ (CH_2O^+), 70 ($C_5H_{10}^+$, $C_4H_6O^+$ [149], $C_3H_2O_2^+$), 81 ($C_6H_9^+$) und 82 ($C_6H_{10}^+$, $C_5H_6O^+$ [149, 154]), die spezifisch für FR-P1 sind. Andere charakteristische Signale von FR-P1, z. B. bei $m/z = 39$, 41, 44, 53 und 55, sind auch in den Massenspektren von FR-S1 und/oder Referenz Polystyrol vorhanden, sodass sie sich nicht für die Analyse des Verhaltens von FR-P1 in Polystyrolformulierungen eignen.

Reines FR-S1 zeigt zwei thermische Zersetzungsstufen: die Hauptzersetzungsstufe bei einer Onset-Temperatur von 321 °C und eine schwache Zersetzungsstufe bei einer Onset-Temperatur von 434 °C (s. Abbildung 58). Der Rückstand bei 995 °C beträgt etwa 13,3 Gew.-%. Das Massenspektrum von FR-S1 zeigt zwei starke Signale bei $m/z = 33$ (SH^+) und 34 (SH_2^+). Andere charakteristische Massensignale von FR-S1, z. B. Phenylfragmente bei $m/z = 76$, sind auch in den Massenspektren des Referenz Polystyrols und/oder FR-P1 vorhanden. Die starken spezifischen Signale bei $m/z = 33$

und 34 können jedoch verwendet werden, um die thermische Zersetzung von FR-S1 auch in Polystyrolformulierungen mit einem geringen Anteil an FR-S1 zu analysieren. Die Kombination FR-P1_{50%}-FR-S1_{50%} zeigt zwei ähnliche thermische Zersetzungsstufen wie FR-S1 und FR-P1: eine Hauptzersetzungsstufe bei 293 °C und eine schwache Zersetzungsstufe bei 450 °C (s. Abbildung 58). Allerdings ist der Rückstand bei 995 °C mit etwa 10,7 Gew.-% höher als der erwartete Rückstand von etwa 7,3 bis 8,6 Gew.-%. Das Massenspektrum von FR-P1_{50%}-FR-S1_{50%} zeigt die Massensignale von FR-P1 und FR-S1. Im Vergleich zum normierten Additionsergebnis der MS-Spektren von FR-P1 und FR-S1 (Abbildung 59: berechnetes MS-Spektrum in Grau) sind die Signale der Zersetzungsfragmente ($m/z = 33$ und 34) von FR-S1 höher und von FR-P1 ($m/z = 30$) niedriger als erwartet (s. Abbildung 59). Es kann geschlossen werden, dass FR-S1 durch FR-P1 in der thermischen Zersetzung destabilisiert wird. Im Gegensatz dazu wird die thermische Zersetzung von FR-P1 jedoch stark von FR-S1 und seinen Zersetzungsfragmenten stabilisiert, was zu der beobachteten verstärkten Bildung von thermisch stabiler Restmasse in der TGA führt. Nach der Untersuchung der Referenzmaterialien wurden im nächsten Schritt mittels TGA-MS die Polystyrolformulierungen vermessen, in denen die Flammschutzmittel in einer Beladungsmenge von 2,5 phr allein oder in Kombination eingesetzt wurden. Die zugehörigen TGA-Kurven und MS-Spektren sind in Abbildung 60 dargestellt.

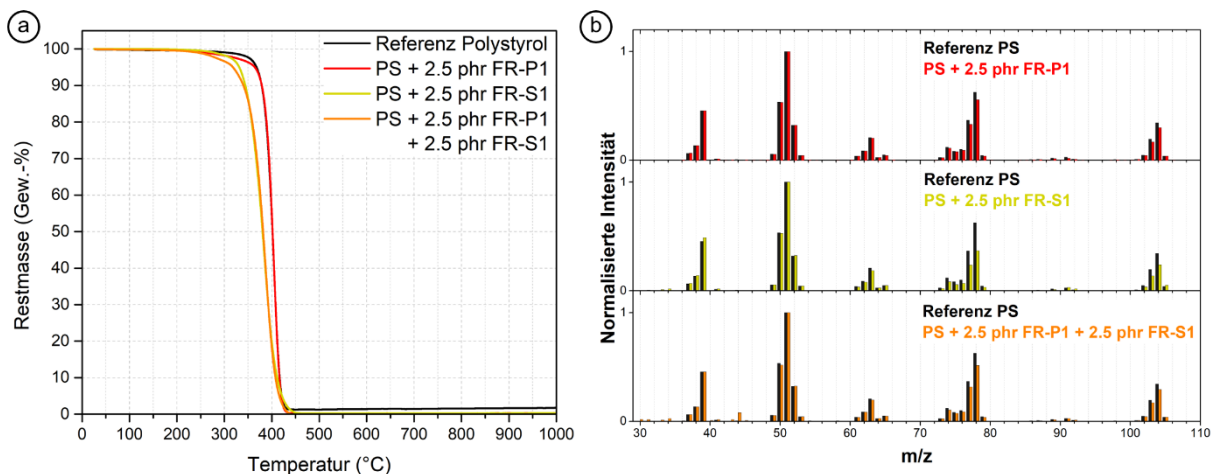


Abbildung 60: TGA-Kurven (a) und MS-Spektren (b) von Referenz Polystyrol und PS mit FR-P1, FR-S1 und FR-P1 und FR-S1.

Die Polystyrolformulierung mit 2,5 phr FR-P1 zeigt ein zweistufiges Zersetzungsverhalten: eine erste Zersetzungsstufe bei einer Zersetzungstemperatur von 303 °C und einen thermischen Hauptzersetzungsschritt bei einer Zersetzungstemperatur von 385 °C. Das Massenspektrum von dieser Formulierung

wird von den Signalen der Polystyrol-Zersetzungsprodukte dominiert. Die spezifischen MS-Signale von FR-P1 können aufgrund der geringen Menge von 2,5 phr nicht detektiert werden.

Die Formulierung, die 2,5 phr FR-S1 enthält, zeigt ein abweichendes Verhalten. Die Temperatur des Hauptzersetzungsschritts ist mit 350 °C um 35 °C niedriger als die des Referenz Polystyrols. Bei der TGA-MS-Analyse dominieren die charakteristischen MS-Signale von Polystyrol das Massenspektrum.

Die Formulierung mit der Zweierkombination von 2,5 phr FR-P1 und 2,5 phr FR-S1 im PS zeigt ein ähnliches thermisches Abbauverhalten wie die Polystyrolformulierung mit 2,5 phr FR-S1. Der größte thermische Zersetzungsschritt wird bei 355 °C beobachtet. Bei allen hier getesteten Formulierungen konnte keine Restmasse in den durchgeführten thermogravimetrischen Analysen detektiert werden. Bei der TGA-MS-Analyse dominieren die charakteristischen MS-Signale vom Polystyrol das Massenspektrum aufgrund der geringen Menge der beiden Flammenschutzmittel von jeweils 2,5 phr. Um den Einfluss von FR-P1 und FR-S1 auf die Polystyrolmatrix zu untersuchen, wurden Polystyrolformulierungen mit signifikant erhöhten Beladungsmengen von jeweils 50 phr der verschiedenen Flammenschutzmittel analysiert. Die TGA-Ergebnisse sind in Abbildung 61 dargestellt. Die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchung von PS, PS + 50 phr FR-P1, PS + 50 phr FR-S1 und PS + 50 phr FR-P1 + 50 phr FR-S1 bei 200 bis 525 °C sind in Abbildung 62 gezeigt.

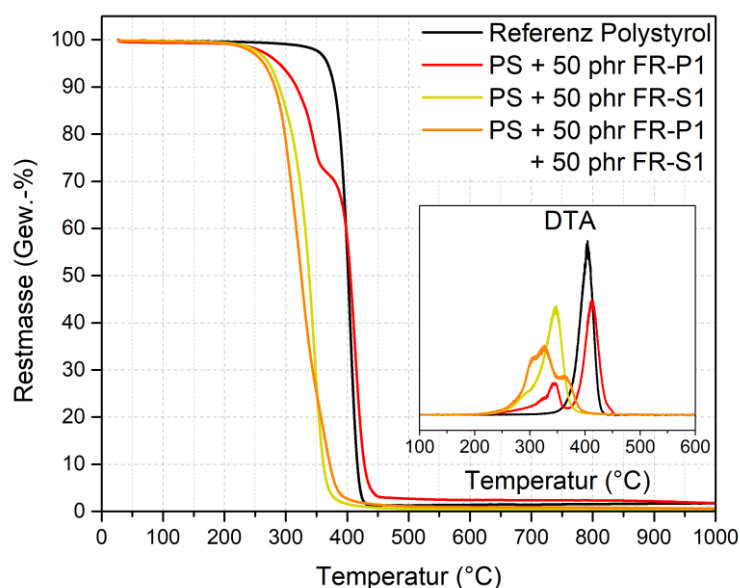


Abbildung 61: TGA-Kurven von Referenz Polystyrol (schwarz) und Polystyrolformulierungen mit 50 phr FR-P1 (rot), 50 phr FR-S1 (gelb) und FR-P1 + FR-S1 (orange) im Vergleich.

Die Polystyrolformulierung, die 50 phr FR-P1 enthält, zeigt zwei thermische Zersetzungsschritte: einen bei 304 °C und den zweiten bei 397 °C. Der erste Zersetzungsschritt entspricht der thermischen Zersetzung von FR-P1. Der beobachtete Masseverlust von 26–28 Gew.-% bei 370 °C ist niedriger als der berechnete Masseverlust von reinem Polystyrol (5 Gew.-%) und der von reinem FR-P1 (81–85 Gew.-%), die zusammen etwa 30–32 Gew.-% betragen. Bei 995 °C bleibt eine Restmasse von 2–3 Gew.-% zurück. Das Massenspektrum vom Polystyrol mit 50 phr FR-P1 unterscheidet sich im Temperaturbereich 200–525 °C nicht signifikant von dem des Referenz Polystyrols. Vermutlich ist dieser Umstand bedingt durch die Grenzen der hier verwendeten Messmethode, bei der bis zu einem m/z von 120 Massenfragmente detektiert werden konnten. Neben den dominierenden MS-Signalen vom Polystyrol werden schwache MS-Signale von FR-P1 ($m/z = 30$) beobachtet.

Die Polystyrolformulierung, in der 50 phr FR-S1 enthalten sind, zeigt einen thermischen Zersetzungsschritt bei 312 °C. Im Vergleich zum Polystyrol mit 2,5 phr FR-S1 wird die Zersetzungstemperatur um weitere 38 °C gesenkt, was den zuvor beschriebenen starken Einfluss von FR-S1 auf das thermische Verhalten von Polystyrol (s. Abbildung 54) auch bei dieser Messung belegt. Bei 995 °C bleibt keine Restmasse zurück. Neben den MS-Signalen von Polystyrol und FR-S1 ist bei der Formulierung mit 50 phr FR-S1 keine signifikante Veränderung der MS-Signalverteilung im Massenspektrum im Vergleich zu der des Referenz Polystyrols zu beobachten. Allerdings sind die Fragmente von FR-S1 mit $m/z = 33$ (SH^+) und $m/z = 34$ (SH_2^+) im Massenspektrum stark ausgeprägt.

Die Formulierung mit der Zweierkombination aus 50 phr FR-P1 und 50 phr FR-S1 zeigt einen thermischen Hauptzersetzungsschritt bei 281 °C, der dem thermischen Zersetzungsverhalten der Formulierung mit 50 phr FR-S1 ähnelt. Die aus den TGA-Ergebnissen von FR-P1_{50%}-FR-S1_{50%} bekannte Bildung von etwa 10,7 Gew.-% Restmasse bei 800 °C (s. Abbildung 58) wird hier nicht beobachtet. Es kann geschlossen werden, dass Reaktionen von FR-P1, FR-S1 und ihren thermischen Zersetzungsprodukten mit Polystyrol unter Bildung flüchtiger Verbindungen gegenüber

Reaktionen von FR-P1 mit FR-S1 unter Bildung thermisch stabiler Verbindungen bevorzugt ablaufen.

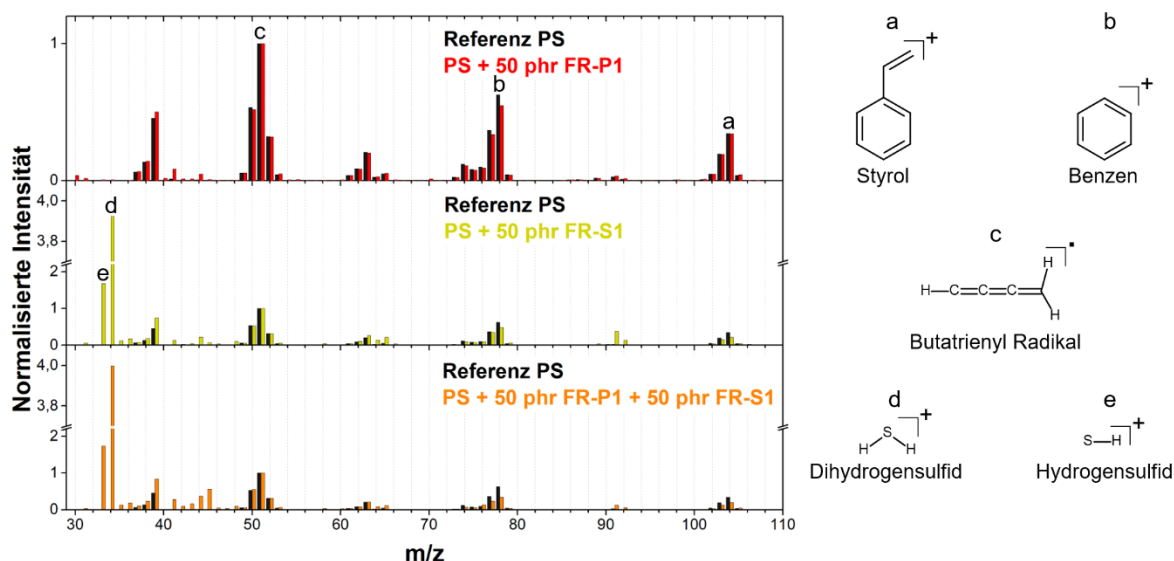


Abbildung 62: TGA-MS-Ergebnisse von Referenz Polystyrol und Polystyrolformulierungen mit FR-P1, FR-S1 und FR-P1 + FR-S1. Die MS-Spektren sind normiert auf $m/z = 51$, die MS-Signale sind gesammelt im Bereich 200–525 °C und akkumuliert (separat korrigiert um jede MS-Signal-Basislinie).

In der TGA-MS-Analyse sind die charakteristischen MS-Signale von Polystyrol, FR-P1 und FR-S1 zu erkennen (s. Abbildung 63). Neben den starken MS-Signalen der Schwefelfragmente bei $m/z = 33$ (SH^+) und $m/z = 34$ (SH_2^+) wird eine Zunahme der MS-Signalintensität im Bereich der C_3 - (C_3H_5^+ , C_3H_6^+ , C_3H_7^+ , C_3H_8^+), C_2O - ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$) und $\text{C}_1\text{O}_2/\text{C}_1\text{S}$ - (CHO_2^+ , CHS^+) Fragmente bei $m/z = 41$ – 45 beobachtet.

Aufgrund der starken Freisetzung bei $m/z = 34$ aus reinem FR-S1 und Polystyrolformulierungen, die 50 phr FR-S1 oder 50 phr FR-S1 mit 50 phr FR-P1 enthalten, ist die Freisetzung dieses Massenfragments ($m/z = 34$) über die Temperatur

in Abbildung 63 für Formulierungen mit 2,5 phr Beladungsmenge an Flammschutzmitteln dargestellt.

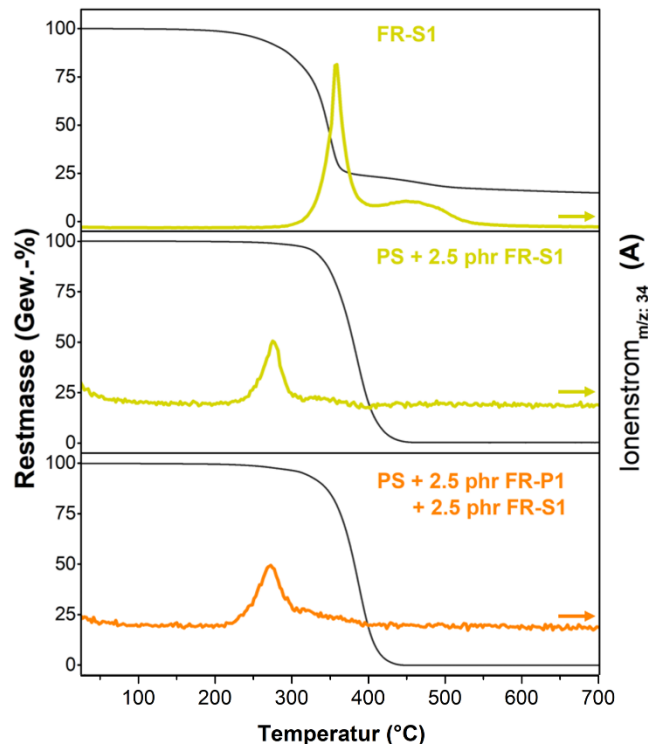


Abbildung 63: TGA-MS-Ergebnisse bei $m/z = 34$ von reinem FR-S1 und Polystyrolformulierungen mit 2,5 phr FR-S1 und 2,5 phr FR-S1 mit 2,5 phr FR-P1. TGA-Kurven sind in Schwarz dargestellt und der Ionenstrom bei $m/z = 34$ in Gelb bzw. Orange.

Die Freisetzung von Schwefelfragmenten aus den Polystyrolformulierungen tritt bei niedrigeren Temperaturen auf als bei reinem FR-S1. Das Peak-Maximum bei $m/z = 34$ wird für reines FR-S1 bei etwa 360 °C gemessen, während dieser Peak-Maximum bei Polystyrol mit 2,5 phr FR-S1 und bei Polystyrol mit jeweils 2,5 phr FR-P1 und FR-S1 bei etwa 280 °C und 275 °C auftritt. Daraus kann geschlossen werden, dass die Polystyrolmatrix die thermische Zersetzung von FR-S1 und die Freisetzung von Schwefelfragmenten in die Gasphase begünstigt. Der destabilisierende Effekt von PS auf FR-S1 wurde auch bereits in Abbildung 54 gezeigt und entspricht den hier gefundenen Ergebnissen. Thermische Zersetzungsprodukte von Schwefelspezies, bei denen angenommen wird, dass Thiylradikale beteiligt sind, sind als hocheffiziente gasphasenaktive Flammschutzmittel bekannt. [150] Die Freisetzung von Schwefelspezies in die Gasphase bei Temperaturen unterhalb der thermischen

Zersetzung der Polystyrolmatrix scheint eine effektive flammhemmende Wirkungsweise in der Gasphase des P-S-Flammschutzsystems zu sein.

3.4.4. Schlussfolgerungen aus der Untersuchung des Flammschutzmechanismus

Gasphase



Abbildung 64: Schematische Darstellung des vorgeschlagenen flammenhemmenden Mechanismus des P-S-Flammschutzsystems in Polystyrolschaumstoffen.

Der Mechanismus hinter dem kooperativen Effekt von phosphororganischen Flammschutzmitteln in Verbindung mit Schwefel oder organischen Di- oder Oligosulfiden ist bis dato noch nicht vollständig aufgeklärt. In den Studien von Beach *et al.* [35] wird beschrieben, dass eine effektive Brandhemmung des Polystyrols am besten durch eine Kombination von Flammschutzaktivitäten in der Gasphase und in der kondensierten Phase erreicht werden kann. Weiterhin wurde die Effizienz von organischen Schwefelverbindungen wie Sulfenamiden und Disulfiden als Synergisten für halogenierte Flammschutzmittel im Polystyrol beschrieben. [67] Es wurde gefunden, dass im Gegensatz zu den getesteten Sulfenamiden insbesondere organische Disulfide mit relativ kleinen Kettenübertragungskonstanten (C_s) in der Polymerisation mit Styrol von $< 0,5$ in Kombination mit Acetylentetrabromid im Polystyrol völlig unwirksam waren. Daher schlagen die Autoren einen Mechanismus vor, bei dem zunächst die thermische Zersetzung der organischen Schwefelverbindungen in freie Radikale erfolgt und anschließend eine Beschleunigung

des Polystyrolabbaus sowie die Reaktion zwischen Polymerfragmenten und der halogenierten Verbindung stattfinden. [67] Zusätzlich konnten Beach *et al.* [35] mithilfe von Ofentests (5 min, 350 °C, He-Atmosphäre) in Kombination mit GPS-Messungen zeigen, dass Schwefel signifikant dazu beiträgt, die Polystyrolmatrix abzubauen, was zu einer erhöhten Fließfähigkeit der Schmelze führt. Auch Braun *et al.* berichten über den Einfluss von Schwefel bzw. schwefelhaltigen Verbindungen auf die thermische Zersetzung von Polystyrol. Hierbei reduziert das Poly(*tert*-Butylphenol)disulfid die Zersetzungstemperatur von Polystyrol in TGA-Untersuchungen unter N₂-Atmosphäre. [88] Zudem ist bekannt, dass das Abtropfen von Schmelze als effizienter Kühlmechanismus fungiert und damit einen Schlüsselfaktor für das Verlöschen von Probenkörpern, beispielsweise in der kleinskaligen Brandprüfung DIN 4102, sein kann. [146, 155, 156]

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten thermogravimetrischen Analysen zur Untersuchung des Einflusses der eingesetzten Flammschutzmittel auf die thermischen Zersetzungseigenschaften von Polystyrol zeigten einen wechselseitig destabilisierenden Effekt zwischen FR-S1 und Polystyrol. Dies manifestierte sich sowohl in der Absenkung der thermischen Zersetzungstemperatur des Compounds (s. Abbildung 53) als auch in einer signifikanten Reduzierung der Polymerkettenlängen im Vergleich zum Referenz Polystyrol (s. Abbildung 54). Als Folge dessen kann eine Verringerung der Viskosität an der Flammenfront vermutet werden (s. Abbildung 64 – 1). Brandprüfungen gemäß DIN 4102 bestätigten dieses Verhalten, da ein erhöhtes Ausmaß an brennendem Abtropfen beobachtet wurde. Die Verringerung der Viskosität an der Flammenfront könnte wiederum die Migration von festphasenaktiven Flammschutzmitteln, in diesem Fall phosphororganischen Flammschutzmitteln, in diesem Bereich hin zur Flammenfront erhöhen. REM-EDX-Analysen (s. Abbildung 55) zeigen Hinweise, die diesen beschriebenen Effekt untermauern. Die literaturbekannten krustenbildenden Eigenschaften von phosphororganischen Flammschutzmitteln an der Oberfläche der kondensierten Phase in u. a. Polypropylen, HIPS und Epoxidharzen [27, 33, 34, 36, 37] konnten im Rahmen der Datenlage dieser Arbeit im Polystyrol nicht bestätigt werden. Zwar konnte mittels REM-EDX-Messungen (s. Abbildung 55) eine Erhöhung der Phosphorkonzentration an der flammenbehandelten Oberfläche des Schaums detektiert werden. Die thermogravimetrischen Analysen zeigen bei den Formulierungen, in denen FR-P1 sowohl bei 2,5 phr (s. Abbildung 54) als auch bei 50 phr (s. Abbildung 61), jeweils allein

oder in Kombination mit FR-S1 eingesetzt wurde, keine nachweisbaren Rückstände. Dies spricht gegen die Ausbildung eines thermisch stabilen Chars im Polystyrol unter den untersuchten Bedingungen.

Beach *et al.* [39] postulierten, dass im Brandfall durch die thermische Zersetzung von Additiven reaktive Phosphor-Schwefel-Zwischenprodukte entstehen, die eine erhöhte Aktivität in der Gasphase im Vergleich zu konventionellen phosphorhaltigen Radikalen aufweisen. Diese erhöhte Aktivität könnte zu einer Verstärkung der flammenhemmenden Wirkung führen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde mithilfe von thermogravimetrischer Analyse mit Massenspektrometrie-Kopplung (TGA-MS) nachgewiesen, dass in der Gasphase Schwefelfragmente in Form flammenhemmender Thiylradikale [150] freigesetzt werden (s. Abbildung 64). Die Freisetzung der Schwefelfragmente erfolgt bei Temperaturen unterhalb der thermischen Zersetzung von Polystyrol (s. Abbildung 63). Dadurch können radikalische Prozesse in der Flamme bereits frühzeitig direkt zu Beginn der Pyrolyse von Polystyrol gehemmt werden. Dies trägt zur flammenhemmenden Wirkung des Materials bei (s. Abbildung 64 – 3).

3.5. Synthese und Charakterisierung von halogenfreien Flammschutzmitteln

Es sollen Flammschutzmittel synthetisiert werden, die entweder eine Alternative zu FR-S1 darstellen oder beide flammschutzaktive Komponenten des P-S-Flammschutzsystems in einer Verbindung vereinen. Als Zielverbindung wurden für diese Arbeit ein sowohl phosphor- als auch schwefelhaltiges Copolymer ausgewählt. Auf der Grundlage des Syntheseprozesses der inversen Vulkanisation (vgl. Kapitel 1.7) [89] sollte ein Terpolymer, bestehend aus Schwefel, einem organischen und einem phosphororganischen Comonomer, hergestellt werden. Das phosphororganische Comonomer und der Schwefel sollen die Flammschutzaktivität im Flammschutzmittel bewirken. Von dem organischen Comonomer in der Zielverbindung werden mehrere hilfreiche Eigenschaften erwartet. Da in der kunststoffverarbeitenden Industrie feste Zuschlagsstoffe bevorzugt werden, soll das Comonomer in der Polymerisation dazu dienen, das Molekulargewicht der Terpolymere zu erhöhen, um Feststoffe zu erhalten. Auf Grundlage der chemischen Zusammensetzung des organischen Comonomers wird zudem eine erhöhte Kompatibilität des Terpolymers zum Polystyrol erwartet.

Wie schon in Kapitel 1.4 beschrieben, müssen Flammschutzmittel für ihren Einsatz in Kunststoffen bestimmte Anforderungen erfüllen. Neben ökologischen und sicherheitsrelevanten müssen insbesondere auch ökonomische Anforderungen erfüllt werden. Zur Realisierung dieser Anforderungen wurden für diese Arbeit hochschwefelhaltige Polymere ausgewählt. Die Synthesen dieser Polymere basieren auf elementarem Schwefel, welcher als Abfallprodukt in der erdölverarbeitenden Industrie anfällt und somit kostengünstig zur Verfügung steht. [89, 100, 157] Bei der Auswahl der phosphorhaltigen Comonomere konnten kosteneffiziente Edukte gewählt werden, da bei den zuvor durchgeführten Untersuchungen (s. Kapitel 3.4.1) kein Einfluss der organischen Reste am Phosphor auf die Effizienz der Flammhemmung bei Polystyrolschaumkörpern zu erkennen war.

Bevor die Terpolymere synthetisiert werden konnten, wurden zunächst Bipolymere [158] mittels inverser Vulkanisation aus Schwefel mit verschiedenen organischen Comonomeren hergestellt. Das flammenhemmende Potenzial der erhaltenen Bipolymerisate wurde untersucht. Zudem sollte eine Auswahl des organischen Comonomers für die Polymerisation der Terpolymere getroffen werden,

welches hinsichtlich seines Potenzials zur Bildung von thermisch stabilen Restmassen am höchsten ist.

3.5.1. Synthese von schwefelhaltigen Bipolymeren

Für den Einsatz als Flammenschutzmittel in Polystyrolanwendungen ist u. a. eine ausreichend hohe thermische Stabilität vonnöten, sodass es in den industriellen Verarbeitungsprozessen, wie z. B. Extrusionen [159], eingesetzt werden kann. Die Zersetzungstemperaturen der potenziellen Flammenschutzmittel sollten daher über 230 °C liegen. [12] Zudem sollten Flammenschutzmittel, die thermisch stabile, krustenbildende Zersetzungsprodukte generieren können, einen positiven Effekt auf die Flammhemmung von Polymeren haben. [102] So wird aufgrund der hohen Restmasse bei den thermogravimetrischen Analysen von hochschwefelhaltigen Polymeren in der WO 2017/004186 A1 von Pyun *et al.* [102] ein positiver Effekt dieser Syntheseprodukte auf eine Flammchutzanwendung vermutet. Aus den zuvor beschriebenen Anforderungen wurden zwei Hauptkriterien für die Auswahl eines geeigneten organischen Comonomers abgeleitet: Die Bipolymere sollen eine möglichst hohe thermische Stabilität und eine hohe Restmasse bei der thermischen Zersetzung aufweisen.

Zum Beginn der Synthesen halogenfreier Flammenschutzmittel für die Anwendung im Polystyrol wurde zunächst eine Auswahl an organischen Comonomeren getroffen. Mit Styrol (Sty), Limonen (Lim), 1,3-Diisopropenylbenzol (DIB) und Divinylbenzol (DVB) wurden organische Monomere ausgewählt, die kostengünstig und kommerziell verfügbar sind. Da diese Monomere aus reinen Kohlenwasserstoffen bestehen und keine Heteroatome beinhalten, wird aufgrund ihrer Unpolarität eine hohe chemische Kompatibilität in der Mischung mit Polystyrol erwartet. Die Copolymerisation von Styrol oder Limonen mit Schwefel sollte zu Bipolymeren führen, die wenige Verzweigungen in ihrer Konstitution enthalten, sodass die daraus resultierenden Syntheseprodukte thermoplastische Eigenschaften aufweisen und somit schmelzbar sein sollten und möglicherweise mit geeigneten Lösungsmitteln lösbar sein könnten. Dagegen werden bei der Copolymerisation von 1,3-Diisopropenylbenzol oder Divinylbenzol mit Schwefel, je nach Mengenverhältnis der Monomere, Polymerisate erwartet, die duromere Eigenschaften aufweisen. [89] Aufgrund des Syntheseprozesses der inversen Vulkanisation, welcher über eine radikalische Polymerisation abläuft, wird zudem davon ausgegangen, dass die Bipolymere keine geordnete Verteilung der

Monomere im Polymer aufweisen, sie also zufällig im Syntheseprodukt angeordnet sind.

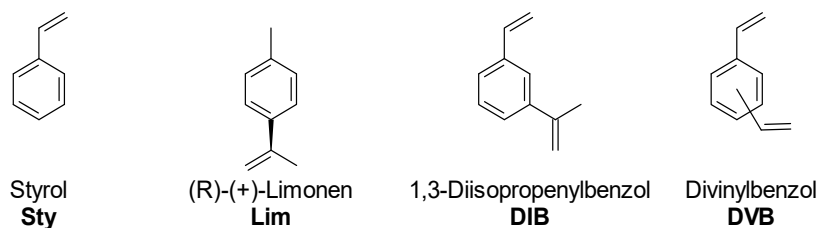


Abbildung 65: Auswahl an organischen Comonomeren für die Copolymerisation mit elementarem Schwefel.

Mit den hier ausgewählten organischen Comonomeren (s. Abbildung 65) für den Einsatz in der Synthese hochschwefelhaltiger Polymere wurden zunächst literaturbekannte Polymerisationen durchgeführt. [89, 100, 157, 160] Dabei sollte mit einer Variierung der Massenäquivalente zwischen Schwefel und dem organischen Comonomer untersucht werden, welche Zusammensetzung des Polymers den thermischen Ansprüchen für einen Einsatz als Flammenschutzmittel im Polystyrol genügt. Dabei wurde das Massenverhältnis von geringen Anteilen des organischen Comonomers (Schwefel : org. Comonomer von 1 : 0,1) zu hohen Anteilen (Schwefel : Comonomer von 1 : 5) variiert. Die Einwaagen der Comonomere wurden so gewählt, dass bei jedem Massenverhältnis eine Gesamtmasse von 4 g erreicht wurde. Neben der thermischen Stabilität wurden die Syntheseprodukte mittels thermogravimetrischer Analysen auf ihr Potenzial zur Bildung von thermisch stabilen Restmassen unter Stickstoffatmosphäre untersucht. Die Polymerisation der Styrol-Schwefel-Polymerisate wurde analog zur Vorschrift von Zhang *et al.* [157] durchgeführt, wobei die Reaktionsdauer auf 24 h erhöht wurde. (s. Abbildung 66).

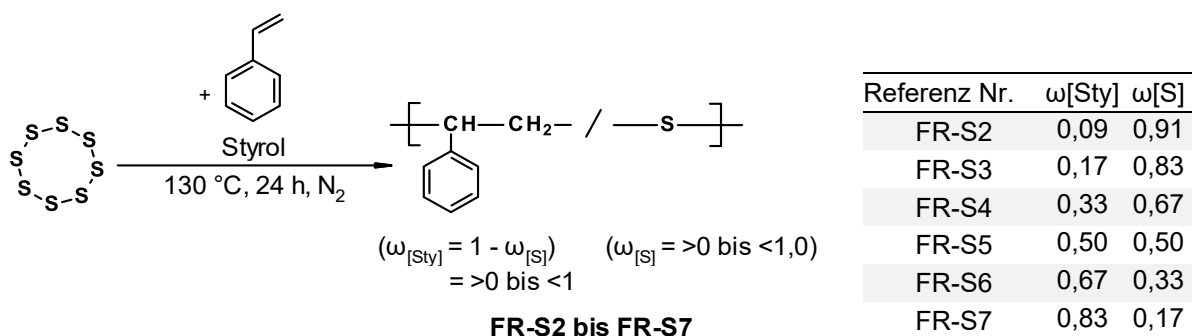


Abbildung 66: Reaktionsschema der Polymerisation von Poly(Schwefel-ran-Styrol) FR-S2 bis FR-S7.
 ω : Massenanteil

Die Poly(Schwefel-ran-Styrol-)Copolymere FR-S2 bis FR-S7 wurden synthetisiert, indem der S₈ zusammen mit Styrol über seinen Schmelzpunkt ($T_m = 108\text{--}120\text{ °C}$) [161]

auf $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt wurde, um eine homogene Lösung zu bilden. Diese Temperatur wurde auch gewählt, um unterhalb des Siedepunktes von Styrol ($T_s = 145\text{ }^{\circ}\text{C}$) [162] zu bleiben. Bei der inversen Vulkanisation nach Chung *et al.* [89] wird der Schwefel auf über $159\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Bei dieser Temperatur bildet der Schwefel Radikale, die bei Zugabe der meist aromatischen Comonomere als Initiator dienen. Wie Zhang *et al.* [157] beschreiben, bildet der Schwefel bei einer Temperatur von $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ lediglich geringe Mengen an Radikalen, die zur Initiierung der Polymerisation genutzt werden können. Da eine Reaktionstemperatur von über $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingesetzt wurde, konnte eine zusätzliche thermische Autoinitiierung des Styrols [163] zur Bildung von primären Radikalen nicht ausgeschlossen werden. [157]

Durch die Variation der eingesetzten Massenverhältnisse konnten unterschiedliche Aggregatzustände der Syntheseprodukte beobachtet werden (s. Abbildung 67). Wenn Schwefel im 10-fachen (FR-S2) bzw. 5-fachen Überschuss (FR-S3) im Verhältnis zu Styrol eingesetzt wurde, konnten feste Polymerisate generiert werden. Zhang *et al.* beschreiben, dass die Polymerisate aus polysulfidischen „Schleifen“ bestehen, bei denen die Depolymerisation durch das Styrol stabilisiert wurde. [157] Ab einem Massenverhältnis von 1 : 1 konnten hochviskose Substanzen erhalten werden. Mit zunehmender Menge an eingesetztem Styrol nimmt die Viskosität der Polymerisate ab. Aufgrund der langen Reaktionszeit waren die Polymerisate langer thermischer Belastung ausgesetzt. Lange Reaktionszeiten wurden gewählt, um eine möglichst vollständige Reaktion zu gewährleisten. Die S-S-Bindung ist die Bindung mit der niedrigsten Dissoziationsenthalpie [164] (s. Tabelle 11) in diesen Polymeren.

Tabelle 11: Dissoziationsenthalpie zweiatomiger Moleküle und mittlere Bindungsenergien mehratomiger Moleküle im gasförmigen Zustand. [164]

Bindungstyp	Dissoziationsenthalpie [kJ/mol]
C=C	619
C-H	414
C-C	347
C-S	272
S-S	213

Somit ist zu erwarten, dass während der Reaktionsdauer kontinuierlich S-S-Bindungen aufgebrochen werden, die wiederum an der radikalischen Polymerisation teilnehmen können. Es ist davon auszugehen, dass sich zum Ende der Reaktionszeit dabei ein Gleichgewicht einstellt. Somit können bei diesen Polymerisaten keine hohen Molekulargewichte und festen Produkte erwartet werden. Dieses spiegelt sich auch in

den gemessenen Glasübergangstemperaturen (s. Abbildung 67) der erhaltenen Polymere wider, welche in einem Bereich zwischen $-29\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (s. Abbildung 67) und somit unterhalb der RT liegen.

In der thermischen Zersetzung bei thermogravimetrischen Untersuchungen unter Stickstoffatmosphäre kann bei den Polymerisaten FR-S2 bis FR-S7 jeweils ein einstufiger Abbau beobachtet werden, bei dem annähernd 100 % der eingesetzten Masse thermisch zersetzt werden (s. Abbildung 67). Zusätzlich reduziert sich die Zersetzungstemperatur mit zunehmender Menge an eingesetztem Styrol. Die Zersetzungstemperatur der Polymerisate nähert sich mit steigendem Anteil an Styrol der Siedetemperatur von Styrol ($T_s = 145\text{ }^{\circ}\text{C}$) an, was auf eine unvollständige Umsetzung des Styrols in der Polymerisationsreaktion hindeutet.

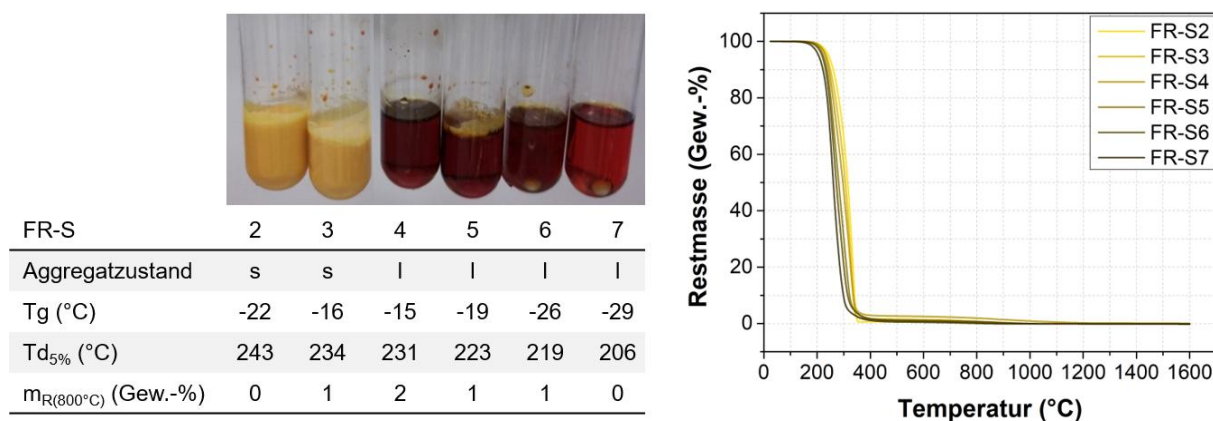


Abbildung 67: Thermogravimetrische Analyse und Charakterisierung der Polymerisate FR-S2 bis FR-S7.
Tg = Glasübergangstemperatur Td_{5%} = Zersetzungstemperatur bei 5 % Masseverlust, m_{R(800°C)} = Restmasse bei 800 °C, s = solid, l = liquid.

Die Darstellung der Limonen-Schwefel-Polymerisate wurde analog zu einer Vorschrift von Crockett *et al.* [100] durchgeführt (s. Abbildung 68).

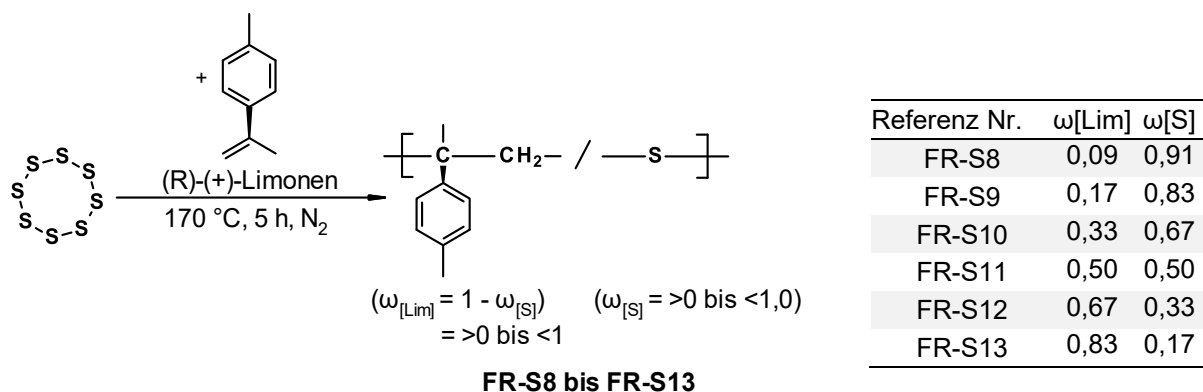
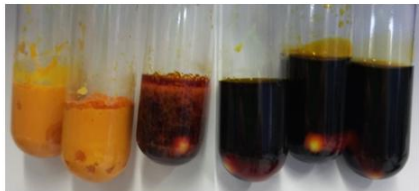


Abbildung 68: Reaktionsschema der Polymerisation von Poly(Schwefel-ran-Limonen) FR-S8 bis FR-S13.
 ω : Massenanteil.

In der Synthese der Poly(Schwefel-*ran*-Limonen-)Copolymere FR-S8 bis FR-S13 wurde Schwefel ($T_m = 108\text{--}120\text{ °C}$) [161] auf eine Temperatur von 170 °C erhitzt, um eine homogene Schmelze zu erhalten. Oberhalb von 159 °C kommt es zur Spaltung von S-S-Bindungen [165], wodurch Thiylradikale entstehen, die radikalisch mit Limonen reagieren. Unterschiedliche Mengen an Limonen (s. Abbildung 68) wurden dem geschmolzenen Schwefel zugesetzt, wodurch jeweils zweiphasige Gemische entstanden, die im Verlauf der Reaktion zu einer einzigen Phase wurden. Wenn der Schwefel im 10-fachen (FR-S8) bzw. 5-fachen (FR-S9) Überschuss eingesetzt wurde, färbte sich die Reaktionsmischung orange. Bei diesen Massenverhältnissen konnten Feststoffe gewonnen werden. Mit steigender Menge an Limonen in der Reaktionsmischung (FR-S10 bis FR-S13) verfärbte sich die Reaktionsmischung zunehmend dunkelrot. Nach dem Ende der Reaktionszeit wurden wie bei den Styrol-Schwefel-Polymerisaten auch hier viskose Reaktionsprodukte erhalten. Für die Polymerisate FR-S8 bis FR-S12 konnten Glasübergangstemperaturen gemessen werden, die im Bereich zwischen -30 °C und -7 °C und somit unterhalb der RT liegen (s. Abbildung 69). Sofern das Copolymer FR-S13 eine Glasübergangstemperatur besitzt, liegt diese außerhalb des Messbereichs (-50 °C bis 200 °C) der hier angewendeten Methode, da keine Glasübergangstemperatur gemessen werden konnte.



FR-S	8	9	10	11	12	13
Aggregatzustand	s	s	l	l	l	l
Tg (°C)	-21	-15	-7	-12	-30	*
Td _{5%} (°C)	234	227	212	166	150	123
m _{R(800°C)} (Gew.-%)	4	7	11	9	5	1

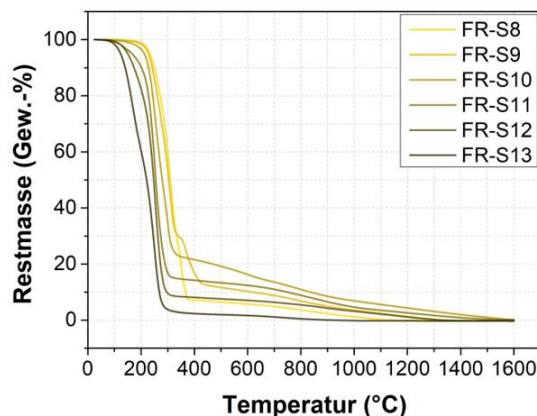


Abbildung 69: Thermogravimetrische Analyse und Charakterisierung der Polymerisate FR-S8 bis FR-S13. Tg = Glasübergangstemperatur Td_{5%} = Zersetzungstemperatur bei 5 % Masseverlust, m_{R(800°C)} = Restmasse bei 800 °C , s = solid, l = liquid.

In der thermischen Zersetzung unter Stickstoffatmosphäre zeigten die Copolymere FR-S8 bis FR-S13 jeweils einen mehrstufigen Abbau. Die Copolymere FR-S8, FR-S10 bis FR-S12 bauten zweistufig ab. In der ersten Abbaustufe wurde dabei jeweils der Großteil der Masse thermisch abgebaut. Nach dieser Hauptabbaustufe folgte ein kontinuierlicher, geringfügiger Abbau bis in Temperaturbereiche oberhalb von

1.000 °C. Das Copolymer FR-S9 baut thermisch dreistufig ab. Im Hauptabbau ab einer Zersetzungstemperatur von 227 °C verdampfen bzw. zersetzen sich 65 Gew.-% der Probenmasse. Die zweite Abbaustufe beginnt bei 330 °C und es wurde ein Masseverlust von 8 Gew.-% gemessenen. Die restlichen 27 Gew.-% der Probenmasse werden kontinuierlich bis 1.400 °C abgebaut. FR-S13 baut thermisch auch dreistufig ab. Die erste Abbaustufe beginnt bei 123 °C mit einem Masseverlust von 42 Gew.-% und wird direkt von der zweiten Abbaustufe gefolgt, die bei einer Temperatur von 204 °C beginnt. In dieser Stufe werden dabei weitere 54 Gew.-% der Probenmasse zersetzt. Die restlichen 4 Gew.-% der Probenmasse werden bis 850 °C thermisch zersetzt. Zusätzlich wird die Zersetzungstemperatur mit zunehmender Menge an eingesetztem Limonen reduziert. Copolymere mit größerer Menge an Limonen weisen eine niedrigere Zersetzungstemperatur auf, die unterhalb des Siedepunkts des Limonens ($T_s = 177\text{ °C}$) [162] liegt. Obwohl die Zersetzungstemperaturen der Limonen-Schwefel-Polymerisate unterhalb denen der Styrol-Schwefel-Polymerisate (FR-S2 bis FR-9) mit dem jeweiligen gleichen Massenverhältnis liegen, zeigen die Limonen-Schwefel-Polymerisate bei 800 °C höhere Restmassen.

Die Synthesen der Schwefel-DIB-Polymerisate (FR-S14 bis FR-S19) erfolgte analog zur Vorschrift von Chung *et al.* [89] (Abbildung 70).

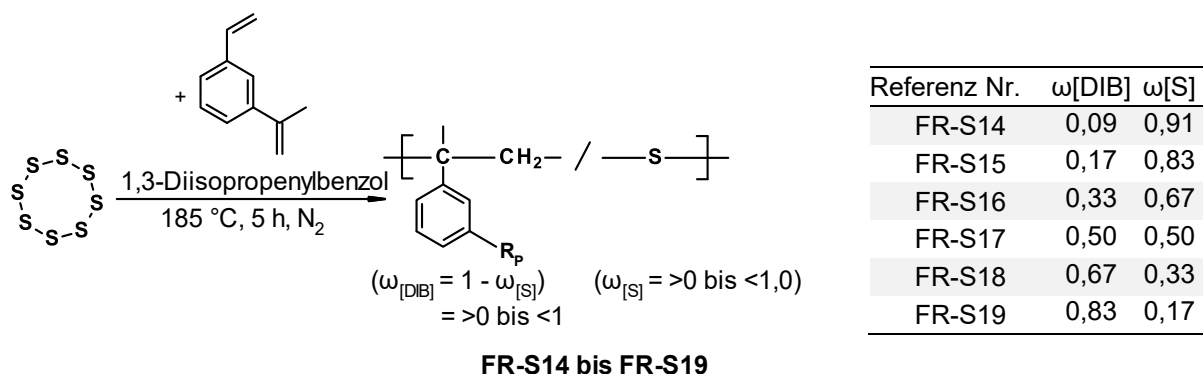


Abbildung 70: Reaktionsschema der Polymerisation von Poly(Schwefel-*ran*-1,3-Diisopropenylbenzol) FR-S14 bis FR-S19.
 w : Massenanteil.

Für die Herstellung der 1,3-Diisopropenylbenzol-Schwefel-Polymerisate (FR-S14 bis FR-S19) wurde die Copolymerisation von DIB in flüssigem Schwefel bei 185 °C durchgeführt. Bei dieser Temperatur wird eine effiziente ringöffnende Polymerisation (ROP) durch das homolytische Aufbrechen des Schwefelrings gefördert. Die dabei entstandenen Thiylradikale initiieren im Anschluss sowohl eine effiziente

Homopropagation mit dem vorhandenen Schwefel als auch eine Cross-Propagation mit DIB. [89] Die Copolymerisation wurde von einem schnellen Farbwechsel des Mediums von gelb nach rot begleitet. Dabei erfolgte mit steigender Menge DIB im Reaktionsgemisch der Farbwechsel zu dunkleren Rottönen (s. Abbildung 71). Aus diesen Copolymerisationsreaktionen wurden bei jedem der eingesetzten Massenverhältnisse die Polymere als Feststoffe erhalten. Selbst die Polymerisate, in denen Schwefel in 10-fachem bzw. 5-fachem Überschuss im Verhältnis zum DIB eingesetzt wurde, wiesen in der Beobachtung eine höhere Festigkeit auf als die zuvor beschriebenen Polymerisate derselben Massenverhältnisse (FR-S2, FR-S3, FR-S7 und FR-S8). Differenzkalorimetrische Untersuchungen zeigten zudem einen annähernd linearen Zusammenhang zwischen der für die Copolymerisation eingesetzten Menge an DIB und der Glasübergangstemperatur, die beispielsweise für FR-S19 bei 22 °C lag.

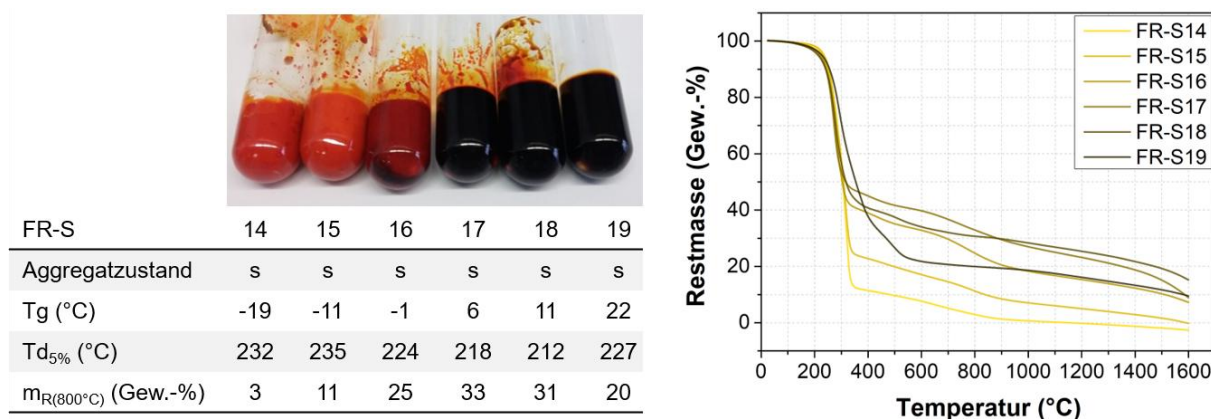


Abbildung 71: Thermogravimetrische Analyse und Charakterisierung der Polymerisate FR-S14 bis FR-S19.

Tg = Glasübergangstemperatur Td_{5%} = Zersetzungstemperatur bei 5 % Masseverlust, m_{R(800°C)} = Restmasse bei 800 °C, s = solid, l = liquid.

Bei der thermischen Zersetzung unter Stickstoffatmosphäre zeigen die Copolymere FR-S14 bis FR-S19 den Beginn des Hauptabbaus (Td_{5%}) ab 212 bis 235 °C. Nach der Hauptabbaustufe verläuft die thermische Zersetzung kontinuierlich über den getesteten Temperaturbereich weiter. Dabei fällt auf, dass die Polymere FR-S15 bis FR-S19 bis zum Ende der Messung bei 1.600 °C weiterhin Restmassen aufweisen. So konnte für FR-S17 bei 800 °C eine Restmasse von 33 Gew.-% gemessen werden, was in dieser Reihe die höchste Restmasse aller Polymere darstellt.

Analog wurde auch die Copolymerisation von Divinylbenzol mit Schwefel synthetisiert [89] (s. Abbildung 72).

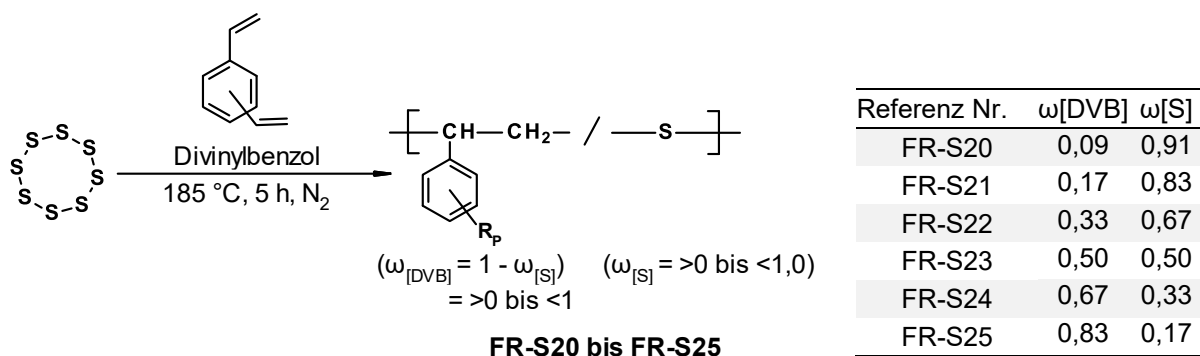


Abbildung 72: Reaktionsschema der Polymerisation von Poly(Schwefel-ran-Divinylbenzol) FR-S20 bis FR-S25.

ω : Massenanteil.

Auch für die Darstellung von Divinylbenzol-Schwefel-Polymerisaten wurde die ROP gewählt. Während der Polymerisation konnte ein Farbwechsel beobachtet werden, der von der Menge an eingesetztem DVB abhängig war. So war bei den Bipolymeren FR-S20 und FR-S21 ein Farbwechsel von gelborange zu gelbbraun zu erkennen. Dagegen zeigten die Polymerisate FR-S22 bis FR-S25 einen Farbwechsel von gelborange zu dunkelrotbraun. Eine Zunahme der Glasübergangstemperatur konnte mit steigender Menge an verwendetem DVB gemessen werden (s. Abbildung 73). So konnte bei dem Bipolymer FR-S25 eine Glasübergangstemperatur von 55 °C gemessen werden.

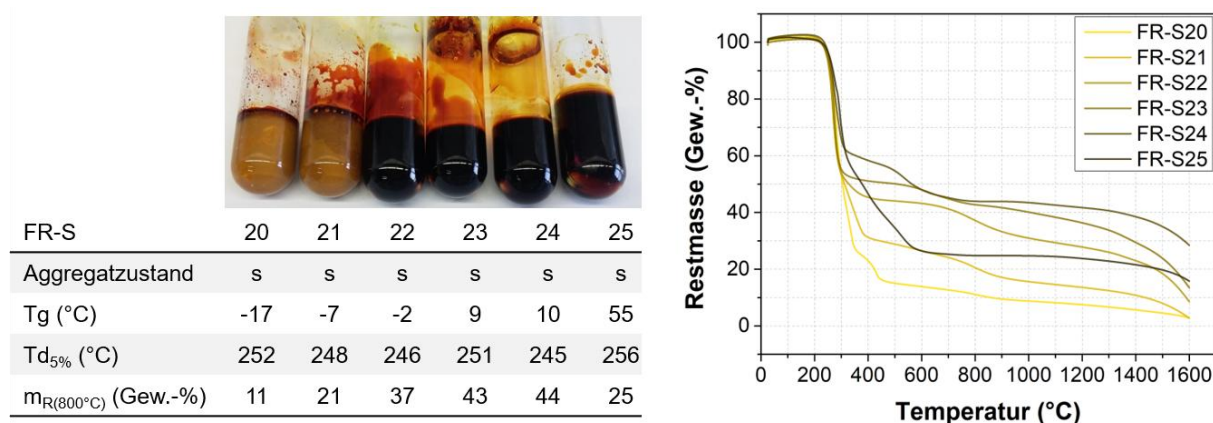


Abbildung 73: Thermische Charakterisierung der Polymerisate FR-S20 bis FR-S25.

T_g = Glasübergangstemperatur Td_{5%} = Zersetzungstemperatur bei 5 % Masseverlust, m_{R(800°C)} = Restmasse bei 800 °C, s = solid, l = liquid.

Thermogravimetrische Analysen unter Stickstoffatmosphäre zeigten bei den Polymerisaten FR-S20 bis FR-S25 einen dreistufigen Abbau. Der Beginn der ersten thermischen Abbaustufe erfolgt ab einer Zersetzungstemperatur von ca. 250 °C und ist unter den Bedingungen dieser Testreihe unabhängig vom Massenverhältnis der

eingesetzten Ausgangsstoffe Schwefel und DVB. Dagegen kann ein Einfluss des eingesetzten Massenverhältnisses auf die Restmasse bei 800 °C festgestellt werden. Dabei fällt auf, dass die höchste Restmasse bei einem Massenverhältnis Schwefel : DVB von 1 : 2 gemessen werden kann. Eine signifikante Reduzierung ist bei weiterer Erhöhung der eingesetzten Menge an DVB zu erkennen.

Für die Auswahl des organischen Comonomers werden im Folgenden die Restmassen und die Zersetzungstemperaturen aller zuvor beschriebenen Syntheseprodukte verglichen. Die Restmassen aller Polymerisate (Abbildung 74) zeigen für die monofunktionalen organischen Comonomere signifikant geringe Restmassen auf als solche, für die bifunktionale Comonomere verwendet wurden. Im Vergleich zu den DIB-Schwefel-Polymerisaten wurden bei den DVB-Schwefel-Polymerisaten bei 800 °C unter Stickstoffatmosphäre höhere Restmassen gemessen. Somit ist das mögliche Potenzial zur Bildung thermisch stabiler Abbauprodukte, die für die brandhemmende Wirkung nach Pyun *et al.* [102] von Vorteil sein können, bei Polymeren mit DVB als organischem Comonomer am höchsten.

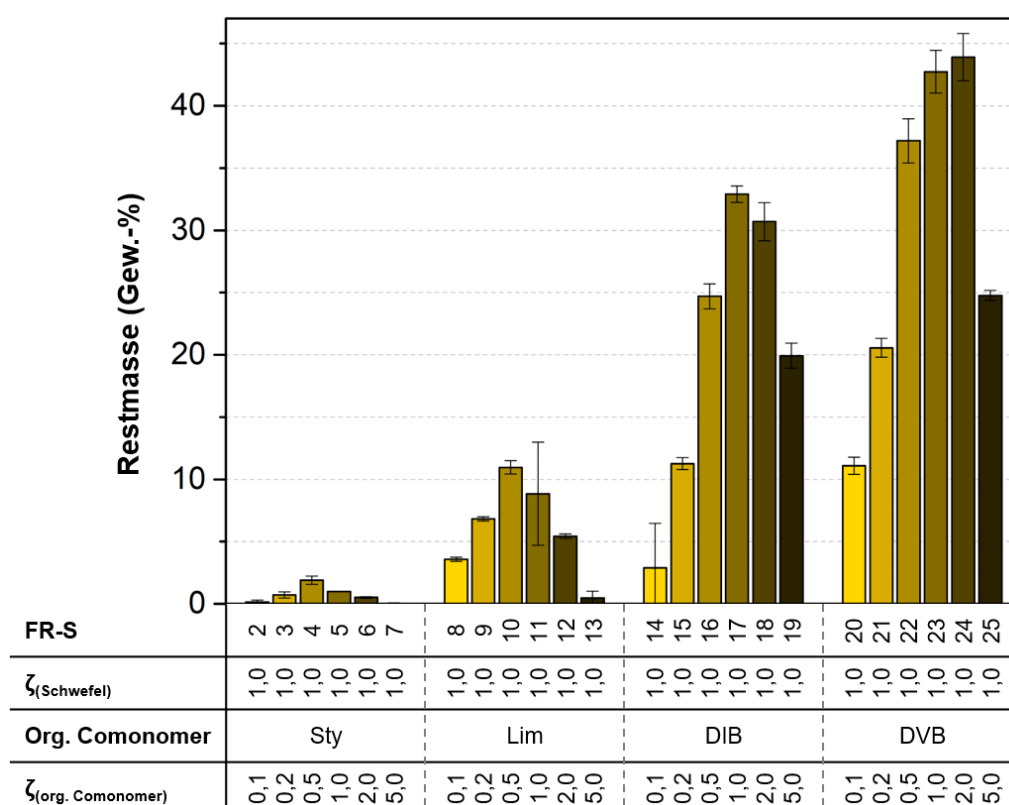


Abbildung 74: Restmassen der Bipolymere bei 800 °C unter Stickstoffatmosphäre.
 Sty: Styrol; Lim: Limonen; DIB: 1,3-Diisopropenylbenzol; DVB: Divinylbenzol.

Beim Vergleich der Zersetzungstemperaturen der Bipolymere fällt auf, dass lediglich die DVB-Schwefel-Polymerisate über den gesamten Bereich der eingesetzten

Massenverhältnisse eine ausreichend hohe thermische Beständigkeit für etwaige Prozessschritte wie die Extrusion aufweisen. Dagegen zeigen die Polymerisate, in denen Sty, Lim oder DIB eingesetzt wurden, tendenziell bei hohen Schwefelanteilen die höchste thermische Stabilität.

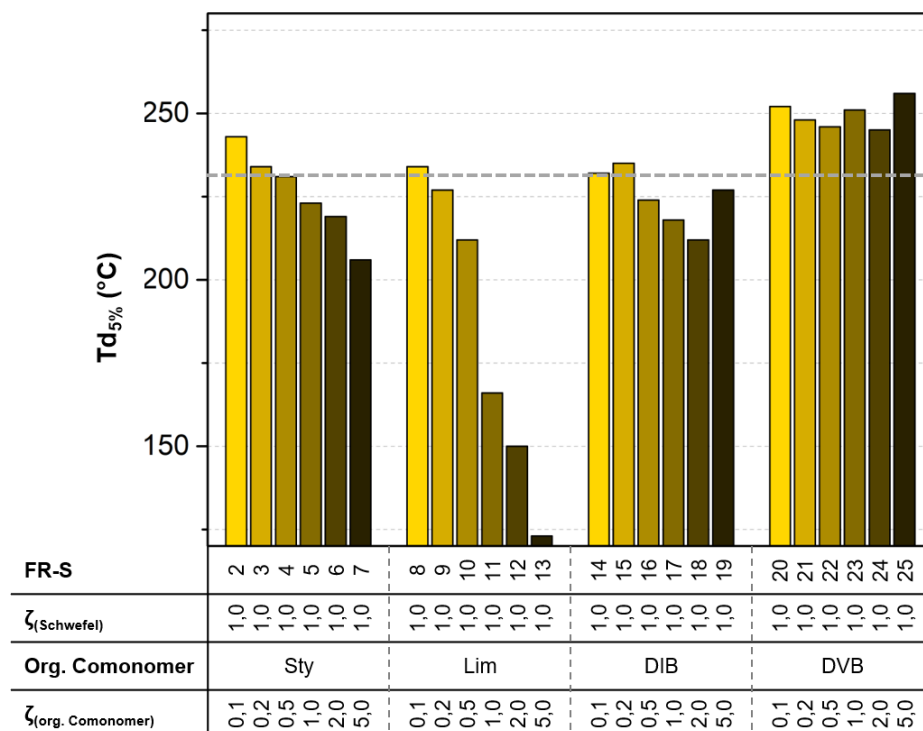


Abbildung 75: Zersetzungstemperaturen der Bipolymere bei 5 % Masseverlust ($T_{d5\%}$) unter Stickstoffatmosphäre.

Die grau gestrichelte Linie markiert die Zersetzungstemperatur, die die Polymerisate für den Einsatz im Extrusionsprozess von Polystyrolformulierungen mindestens aufweisen müssen. [12] Sty: Styrol; Lim: Limonen; DIB: 1,3-Diisopropenylbenzol; DVB: Divinylbenzol.

Auf der Grundlage der hier gewonnenen Erkenntnisse, sowohl hinsichtlich der Menge an Restmasse als auch der Höhe der Zersetzungstemperaturen, wurde DVB als organisches Comonomer für alle weiteren Copolymerisationen ausgewählt. Die Copolymerisation wird jedoch bei einer hohen Reaktionstemperatur von 185 °C durchgeführt, welche die Auswahl an phosphororganischen Comonomeren zur Polymerisation der Terpolymere einschränkt. Wu *et al.* [103] konnten zeigen, dass durch den Einsatz von u. a. Zinkdiethyldithiocarbamat als Katalysator die Reaktionstemperatur um 50 °C auf 135 °C reduziert werden konnte. Daher wurde im nächsten Schritt der Einsatz dieses Katalysators für die Synthese von DVB-Schwefel-Polymerisaten untersucht. Dafür wurden zum einen DVB-Schwefel-Polymerisate nach der Vorschrift von Chung *et al.* ohne Katalysator [89] als auch nach Wu *et al.* mit Zinkdiethyldithiocarbamat als Katalysator [103] hergestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde die Reaktionsdauer bei beiden Syntheserouten

auf 24 h festgelegt. Zusätzlich wurde die Copolymerisation nach Chung *et al.* [89] bei der gleichen reduzierten Temperatur der Synthese wie bei Wu *et al.* [103] durchgeführt. Die Massenverhältnisse der eingesetzten Copolymere wurden bei allen hier untersuchten Syntheserouten zusätzlich variiert.

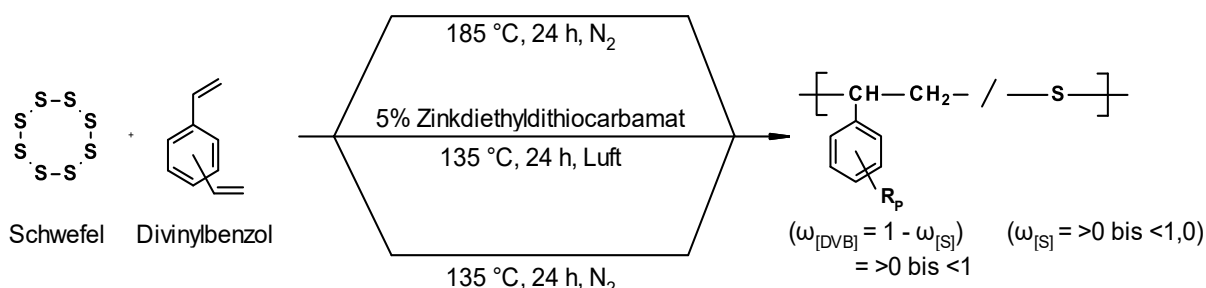


Abbildung 76: Reaktionsschema der Polymerisation von Poly(Schwefel-ran-Divinylbenzol) zur Untersuchung der Funktionalität von Zinkdiethyldithiocarbamat als Katalysator.

Die Polymerisationen nach Chung *et al.* [89] bei erhöhter Reaktionsdauer führten zu dunkelrotbraun gefärbten, duromeren Feststoffen (s. Abbildung 73). Auch beim Einsatz von Zinkdiethyldithiocarbamat als Katalysator führten die Polymerisationen bei einer Reaktionstemperatur von 135 °C zu dunkelrotbraunen Polymeren. Somit war es möglich, bei reduzierter Reaktionstemperatur ebenfalls DVB-Schwefel-Polymerisate herzustellen.

Tabelle 12: Thermische Charakterisierung des Poly(Schwefel-ran-Divinylbenzols) nach Copolymerisation mit und ohne Zinkdiethyldithiocarbamat als Katalysator (Kat).

Td_{5%}: Zersetzungstemperatur bei 5 % Masseverlust, *m_{R(800°C)}*: Restmasse bei 800 °C

Referenz Nr.	Massenverhältnis S : DVB	Td _{5%} (°C)	m _{R(800°C)} (Gew.-%)
FR-S26	1,0 : 0,5	237	35
FR-S27	1,0 : 1,0	246	40
FR-S28	1,0 : 5,0	262	27
FR-S29	1,0 : 10	283	16
FR-S30	1,0 : 0,5 + Kat	234	38
FR-S31	1,0 : 1,0 + Kat	229	44
FR-S32	1,0 : 5,0 + Kat	231	35
FR-S33	1,0 : 10 + Kat	236	31

Thermogravimetrische Analysen (s. Tabelle 12) der synthetisierten Polymere zeigen zwar, dass sich die Zersetzungstemperaturen durch die Verwendung des Katalysators reduziert haben. Jedoch liegen diese weiterhin in einem Bereich, der für den Einsatz in Extrusionsprozessen von Polystyrolformulierungen akzeptabel ist. Die Polymere,

bei denen der Katalysator in der Copolymerisation verwendet wurde, weisen dagegen bei der thermischen Zersetzung höhere Restmassen bei 800 °C auf als die Polymere, die ohne Katalysator hergestellt wurden. Aufgrund der erfolgreichen Synthese von Polymeren unter Verwendung des Katalysators und aufgrund ihrer weiterhin guten thermischen Eigenschaften wurden alle weiteren schwefelhaltigen Polymere nach der Vorschrift von Wu *et al.* [103] hergestellt.

Um das Potenzial von schwefelhaltigen Bipolymeren als Ersatz für FR-S1 im P-S-Flammschutzsystem zu untersuchen, wurde FR-S32 ausgewählt. Für Brandprüfungen nach DIN 4102 wurde FR-S32 bei unterschiedlichen Beladungsmengen allein und in Kombination mit 2,5 phr FR-P1 im Polystyrol getestet. Die dabei gemessenen Flammenhöhen sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Flammenhöhen von Formulierungen mit FR-S32 im Vergleich mit FR-S1 im P-S-Flammschutzsystem, ermittelt durch Brandprüfung angelehnt an DIN 4102.

Beladungsmenge (phr)			Flammenhöhe
FR-P1	FR-S1	FR-S32	(cm)
0	0	0	>20
2,5	0	0	>20
0	2,5	0	13,9 ± 5,6
2,5	2,5	0	7,0 ± 1,4
0	0	2,5	>20
0	0	5,0	>20
0	0	10,0	>20
2,5	0	2,5	>20
2,5	0	5,0	>20
2,5	0	10,0	>20

Die an DIN 4102 angelehnten Brandprüfungen zeigen, dass alle Formulierungen, in denen FR-S32 allein oder in Kombination mit FR-P1 eingesetzt wurde, komplett abbrannten. Da anhand der Flammenhöhe keine brandhemmende Wirkung durch FR-S32 festgestellt werden konnte, wurde der Zeitpunkt bestimmt, bei dem die Flamme während der Brandprüfung eine Flammenhöhe von 15 cm erreichte.

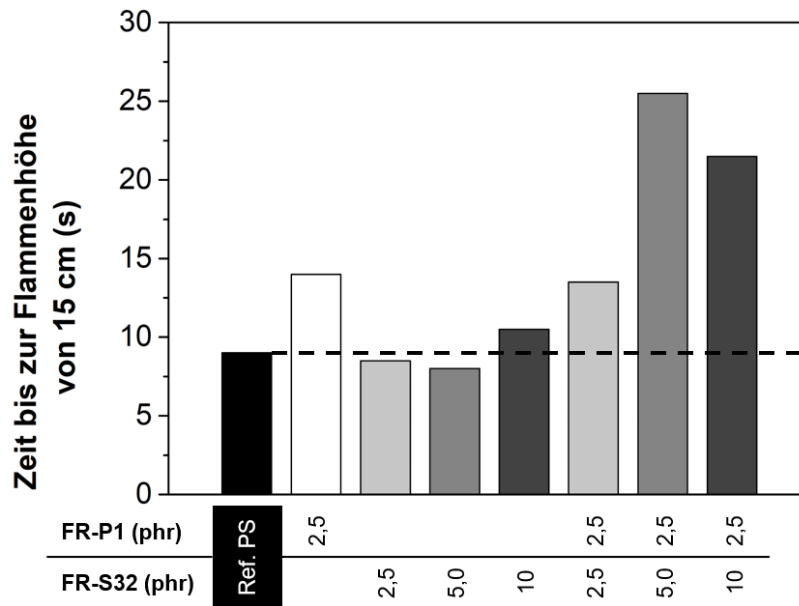


Abbildung 77: Dauer bis zur vertikalen Flammenausbreitung von 15 cm in einem Testaufbau nach DIN 4102 (B2) von Formulierungen mit FR-S32 bei unterschiedlichen Beladungsmengen, allein oder in Kombination mit FR-P1.

Das Referenz Polystyrol benötigte 9 s zum Erreichen einer Flammenhöhe von 15 cm. Durch den Einsatz von 2,5 phr FR-P1 konnte eine Verzögerung der vertikalen Flammenausbreitung gemessen werden. Formulierungen, in denen 2,5 phr FR-P1 verwendet wurden, benötigten 14 s. Wird FR-S32 allein verwendet, konnte auch hier kein signifikanter Einfluss gemessen werden, da das Brandverhalten dem des Referenz Polystyrols ähnelte. Eine signifikante Verzögerung der Flammenausbreitung in vertikaler Richtung konnte bei einer Kombination von FR-P1 mit FR-S32 festgestellt werden. So konnte bei einer Beladungsmenge von 5,0 phr FR-S32 in Kombination mit 2,5 phr FR-P1 eine Dauer von 26 s gemessen werden. Schwefelhaltige Bipolymere auf Basis von DVB zeigten nicht die erhoffte effektive Flammhemmung, weder allein noch in Kombination mit FR-P1 im Polystyrol, und sind somit nicht geeignet, um FR-S1 im P-S-Flammschutzsystem zu ersetzen. Als Ursache für die unwirksame Flammhemmung könnte der molekulare Aufbau dieser schwefelhaltigen duromerartigen Copolymere sein. Wagner *et al.* [72] identifizierten als besonders wirkungsvolle schwefelhaltige Co-Flammschutzmittel im P-S-Flammschutzsystem die Disulfide (R-S-S-R). Da bei den schwefelhaltigen Bipolymeren auf Basis von DVB sowohl von einer zufälligen Verteilung des Schwefels als auch von einer zufälligen Anzahl der kovalenten Anbringung des Schwefels (di-, tri-, etc.) ausgegangen werden kann, ist die flammenhemmende Effizienz nicht in dem erhofften Ausmaß gegeben. Zudem ist FR-S32 nicht in Dichlormethan löslich, wodurch es lediglich dispergiert im

Schaumkörper vorliegt. Dadurch ist möglicherweise die Verteilung des FR-S32 für einen effektiven Flammschutz nicht optimal.

3.5.2. Synthese von schwefelhaltigen Terpolymeren

Aufgrund der Erkenntnisse aus Kapitel 3.4.1 scheint die chemische Umgebung des Phosphors keine signifikante Rolle für die flammenhemmende Effektivität im P-S-Flammschutzsystem zu spielen. Für die Polymerisation der Terpolymere (P-S-Terpolymere) wurden phosphororganische Comonomere verwendet, die kostengünstig und kommerziell verfügbar sind. So wurden für die Synthese von P-S-Polymeren Vinylphosphonsäure, Dimethylphosphonat und Diethylvinylphosphonat verwendet. Weiterhin wurden zwei hexakisallylische phosphororganische Comonomere auf der Basis von Cyclotriphosphazenen, das Allyloxycyclotriphosphazen sowie das Allylaminocyclotriphosphazen, eingesetzt.

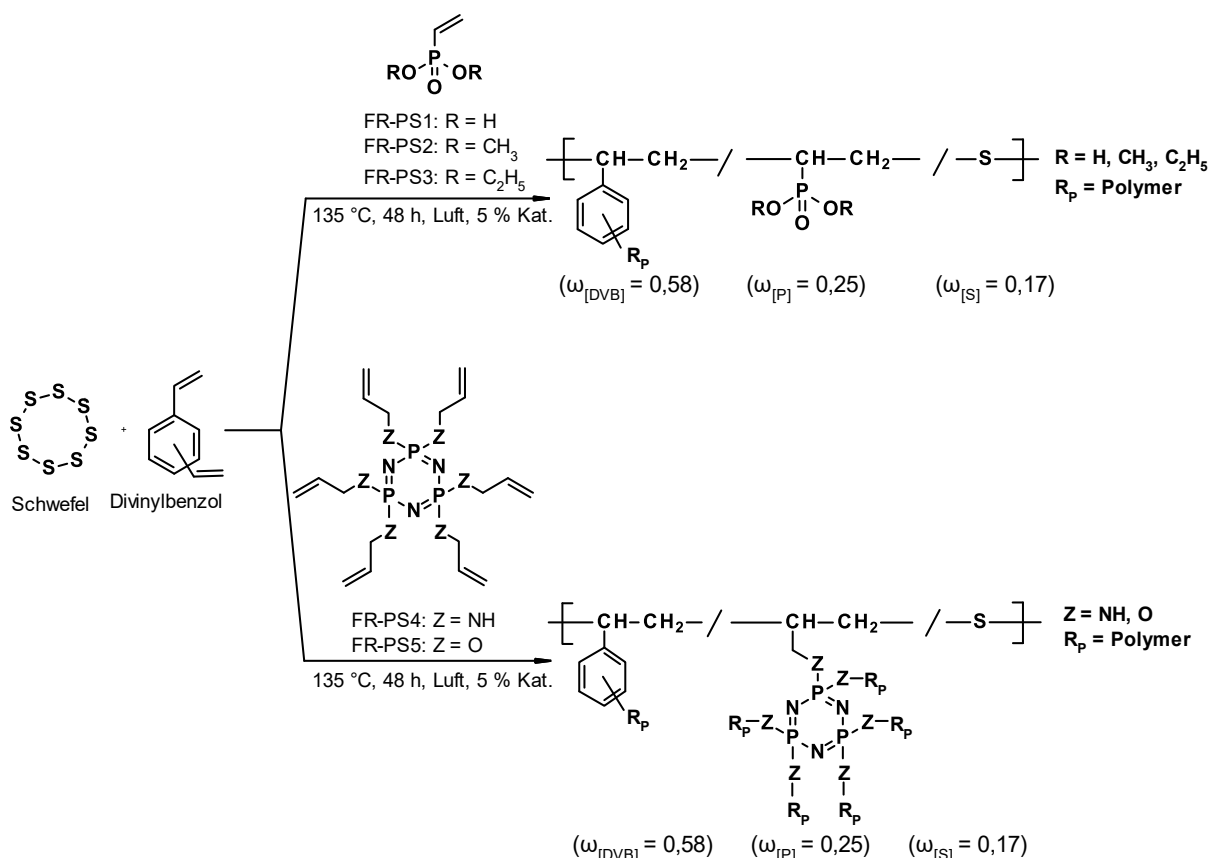


Abbildung 78: Reaktionsschema der Polymerisation der P-S-Terpolymerisate FR-PS1 bis FR-PS5.
Kat.: Zinkdiethyldithiocarbamat.

Die Polymerisation der P-S-Terpolymere wurde, wie auch die Synthese der Styrol-Schwefel-Copolymere, nach der Vorschrift von Wu *et al.* [103] durchgeführt und ist schematisch in Abbildung 78 dargestellt. Nachdem die Reaktionsprodukte in

Vorversuchen nach 24 h noch nicht ausgehärtet waren, wurde die Reaktionsdauer bei den folgenden Polymerisationen auf 48 h erhöht. Das Massenverhältnis Schwefel zu DVB zu phosphororganischem Comonomer wurde in der Synthese der Terpolymere auf 1 : 3,5 : 1,5 gewählt. Somit wurde der Schwefelgehalt in den Terpolymeren im Vergleich zu FR-S32 mit 16,67 % beibehalten. Die Synthesen führten zu dunkelbraunen, duomerartigen Feststoffen. Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analysen sind in Abbildung 79 dargestellt. Zusätzlich ist der Vergleich mit FR-S32 gezeigt.

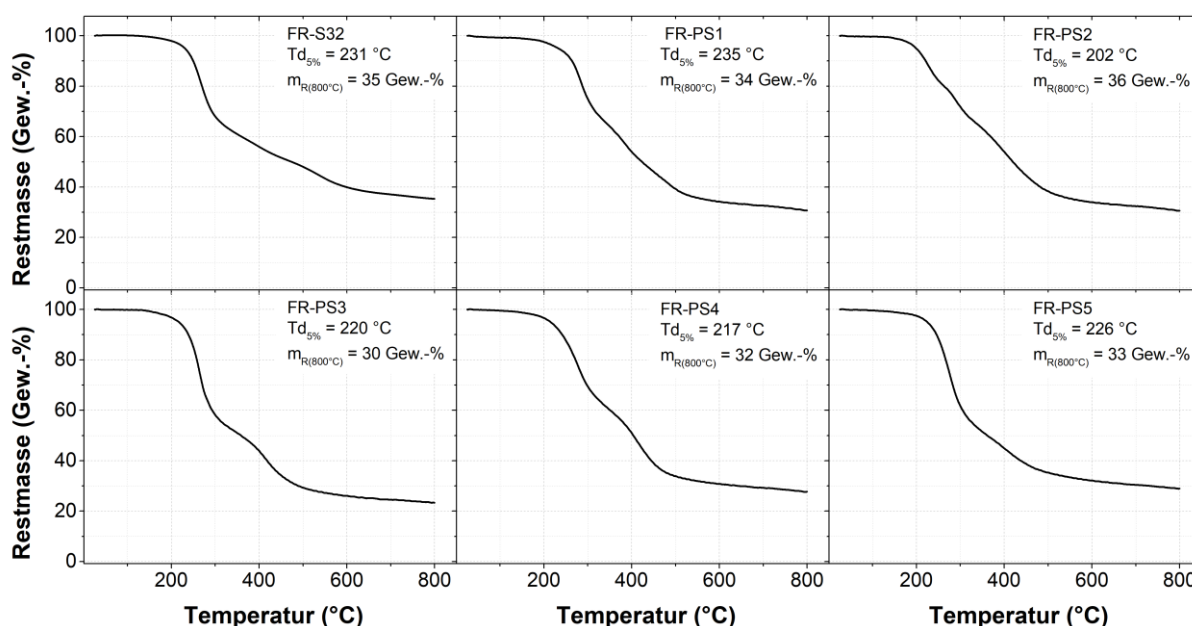


Abbildung 79: Thermogravimetrische Analysen der Terpolymere FR-SP1 bis FR-SP5 im Vergleich mit FR-S32. N_2 -Atmosphäre, Heizrate 10 K/min.

$T_{d_{5\%}}$: Zersetzungstemperatur bei 5 % Masseverlust, $m_{R(800^{\circ}\text{C})}$: Restmasse bei 800 °C.

Wie schon die Bipolymere bauen auch die P-S-Terpolymere mehrstufig ab und weisen bei 800 °C unter Stickstoffatmosphäre mit Ausnahme des FR-PS3 eine Restmasse von mindestens 30 Gew.-% auf (s. Abbildung 79). Somit liegt das Potenzial der P-S-Terpolymere zur Bildung von Restmassen im Bereich des Bipolymers FR-S32 ($m_{R(800^{\circ}\text{C})}$: 35 %). Zudem weisen alle P-S-Terpolymere eine Zersetzungstemperatur bei 5 % Masseverlust ($T_{d_{5\%}}$) von über 200 °C auf, die jedoch mit Ausnahme des FR-PS1 unterhalb der Zersetzungstemperatur des Bipolymers FR-S32 liegen. Bei FR-PS1 konnte mit 235 °C eine Zersetzungstemperatur erreicht werden, die für den Einsatz im Extrusionsprozess [12, 159] von Polystyrolformulierungen geeignet wäre.

In Kapitel 3.4.2 konnte gezeigt werden, dass schwefelhaltige Verbindungen wie FR-S1 einen signifikanten Einfluss auf die thermische Zersetzung des Polystyrols haben. Daher wurde der Einfluss der P-S-Terpolymere FR-PS1 bis FR-PS5 sowie des FR-S32

auf die Zersetzungstemperatur ($T_{d5\%}$) von Polystyrol untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 80 dargestellt.

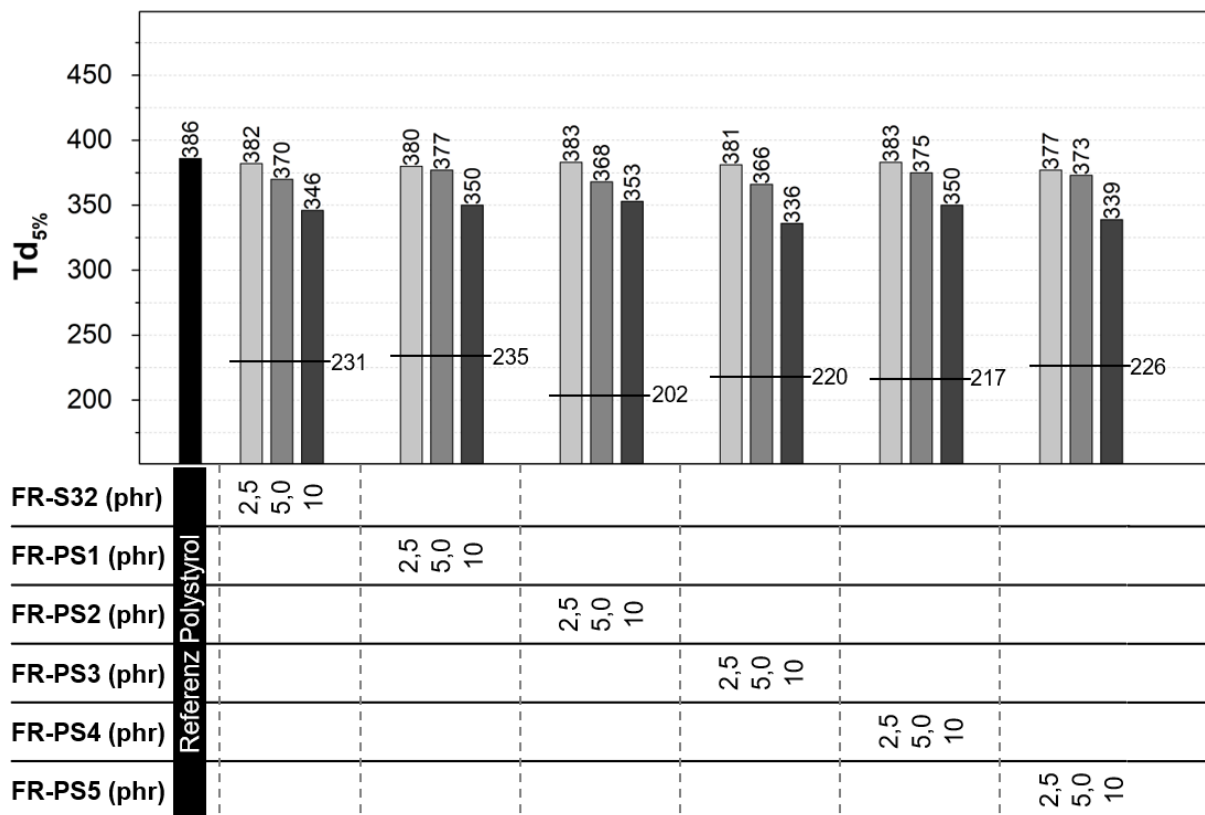


Abbildung 80: Zersetzungstemperaturen bei 5 % Masseverlust ($T_{d5\%}$) von Polystyrolformulierungen aus der thermogravimetrischen Analyse unter N_2 (Heizrate: 10 K/min).
Die schwarze Linie entspricht der $T_{d5\%}$ des jeweiligen Co- bzw. Terpolymers.

Bei allen Formulierungen konnte ein einstufiger Abbau beobachtet werden. Dabei konnte kein Unterschied zwischen Formulierungen, in denen Copolymere mit monovinylischen oder hexaallylischen Comonomeren eingesetzt wurden, festgestellt werden. Bei einer Beladungsmenge von 2,5 phr konnte kein signifikanter Einfluss der P-S-Terpolymere sowie des FR-S32 auf die thermisch induzierte Zersetzung des Polystyrols mittels thermogravimetrischer Analyse unter Stickstoff gemessen werden. Erst ab einer Beladungsmenge von jeweils 10 phr konnte eine Reduzierung der Zersetzungstemperatur um durchschnittlich 40 °C festgestellt werden. Bei FR-S1 hingegen konnte dieser signifikante Einfluss schon bei einer Beladungsmenge von 2,5 phr gemessen werden. Daraus lässt sich schließen, dass die hergestellten Polymerisate weniger effektiv in den thermischen Abbau des Polystyrols eingreifen. Da der Einfluss auf den thermischen Abbau ein wichtiger Faktor im Flammenschutzmechanismus des P-S-Flammenschutzsystems im Polystyrol ist, wird vermutet, dass die P-S-Terpolymere eine geringere flammenhemmende Wirkung

aufweisen als phosphororganische Flammenschutzmittel wie FR-P1 in Kombination mit FR-S1.

Bestätigt wird diese Vermutung durch Brandprüfungen angelehnt an die DIN 4102, in denen die P-S-Terpolymere FR-PS1 bis FR-PS5 sowie FR-S32 in verschiedenen Beladungsmengen im PS eingesetzt wurden (s. Abbildung 81).

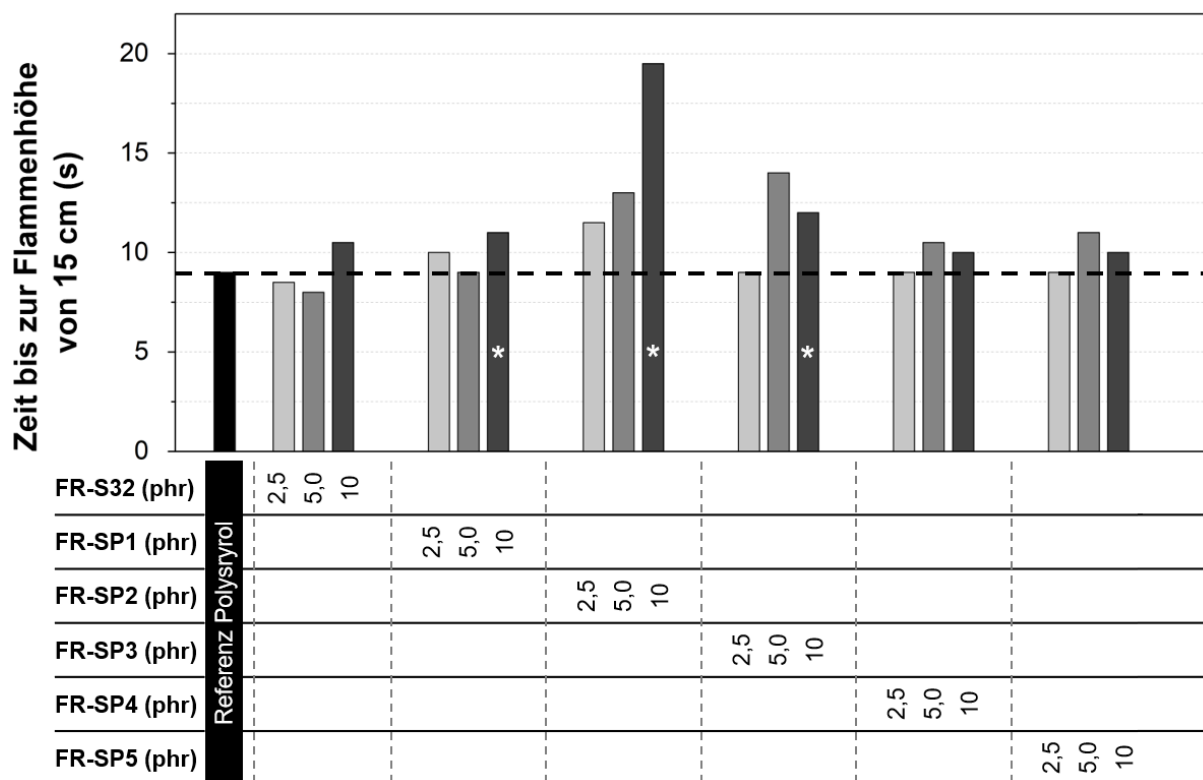


Abbildung 81: Dauer bis zur vertikalen Flammenausbreitung von 15 cm in einem Testaufbau analog zu DIN 4102 (B2), Formulierungen mit P-S-Terpolymerisaten bei unterschiedlichen Beladungsmengen im Vergleich zu FR-S32.

Die gestrichelte Linie markiert die Zeit, ab der das Referenz Polystyrol in der Brandprüfung eine Flammenhöhe von 15 cm erreicht; *: Proben zeigten Selbstverlöschung in der Brandprüfung.

Dabei konnte beobachtet werden, dass nahezu alle hier getesteten Formulierungen komplett abbrannten und keine Brandklassifizierung nach DIN 4102 erhielten. Lediglich die Formulierungen mit jeweils 10 phr FR-PS1, FR-PS2 sowie FR-PS3 (s. Abbildung 81) zeigten in der Brandprüfung ein selbstverlöschendes Verhalten. Jedoch konnte auch bei diesen Formulierungen eine Flammenhöhe von mehr als 15 cm gemessen werden. Zusammenfassend zeigten Terpolymere mit monovinylischen phosphororganischen Comonomeren als Blends mit Polystyrol in diesen Brandprüfungen eine relativ geringe flammenhemmende Wirkung. So konnte eine messbare Hemmung der Flammenausbreitung in vertikaler Richtung bei der Formulierung mit 10 phr FR-SP2 beobachtet werden. Dabei wurde im Vergleich zu den anderen hier getesteten Terpolymeren nahezu eine Verdopplung der Zeit gemessen,

bis die Flamme eine Höhe von 15 cm erreichte. Hexaallylische phosphororganische Comonomere zeigten hier dagegen keine messbare flammenhemmende Wirkung. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Synthesen von Bi- und Terpolymeren erfolgreich durchgeführt werden konnten und diese insbesondere beim Einsatz von divinylischen organischen Comonomeren zu duomerartigen Feststoffen führten. Die Polymerisate wiesen eine ausreichende thermische Stabilität für einen Einsatz im Extrusionsprozess auf. Aufgrund der hohen gemessenen Restmassen von ~ 30 % wurden Erwartungen an das Potenzial dieser Polymerisate zur Flammhemmung geweckt. Eine flammenhemmende Wirkung in geschäumten Proben war jedoch nicht nachweislich vorhanden. Somit konnte keine Eignung der Bipolymere als Ersatz für FR-S1 im P-S-Flammschutzsystem in Polystyrolschaumstoffen nicht festgestellt werden. Auch der Einsatz der P-S-Terpolymere als Flammschutzmittel in PS-Schäumen führte nicht zu den erhofften flammenhemmenden Effekten in Polystyrolschaumkörpern. Somit war der Einsatz der schwefelhaltigen Polymerisate als Flammschutzmittel für Polystyrolschäume in dem hier getesteten Rahmen nicht zielführend. Aus diesem Grund wurde ein alternativer Ansatz zur Flammhemmung von Styrolpolymeren gewählt, welcher im folgenden Kapitel beschrieben wird.

3.6. Synthese und Charakterisierung von intrinsisch flammhemmenden, thermoplastischen Styrol-Copolymeren

Die flammenhemmende Ausrüstung von Kunststoffen durch Zugabe von niedermolekularen Flammenschutzmitteln weist u. a. den Nachteil auf, dass die Zuschlagsstoffe im Laufe der Zeit und abhängig von den Einsatzbedingungen aus dem Material migrieren können. Dadurch sinkt die Effektivität der flammenhemmenden Ausrüstung der Produkte im Laufe ihrer Einsatzzeit. [113–115] Eine Möglichkeit, die Wirkung des Flammschutzes für längere Zeit aufrechtzuerhalten, ist die flammenhemmende Ausrüstung von Kunststoffen durch Zugabe von wenig migrierenden, makromolekularen Flammenschutzmitteln. [2] Neben der Ausrüstung mit Flammenschutzmitteln können Kunststoffe auch über kovalent gebundene flammenhemmende Monomere geschützt werden. So zeigten Čolović *et al.*, dass Polyamid-6-Fasern durch die Copolymerisation von ϵ -Caprolactam mit DOPO-Caprolactam intrinsisch flammgehemmt werden können. [166] Die flammenhemmenden Eigenschaften von Styrol-Polymerisaten konnten durch Copolymerisation mit phosphorhaltigen Comonomeren verbessert werden. [104–109, 111] Die höchsten LOI-Werte und die größten positiven Effekte in kalorimetrischen Messungen konnten in den jeweiligen Testreihen bei einem Einsatz von 20 Gew.-% der phosphororganischen Comonomere gemessen werden. [104–109, 111] Der in dieser Arbeit verfolgte Ansatz war die Synthese von intrinsisch flammgehemmten thermoplastischen Styrol-Copolymeren unter Verwendung von sowohl elementarem Schwefel als auch phosphorhaltigen vinylischen Kohlenwasserstoffen als Comonomere. Alle nachfolgend gezeigten Styrol-Copolymere wurden von Petra Frank, Arbeitsgruppe Prof. Dr. U. Jonas, Makromolekulare Chemie, Universität Siegen, zur Verfügung gestellt.

Im Gegensatz zur Synthese von halogenfreien Flammenschutzmitteln auf Basis von hochschwefelhaltigen Polymeren (s. Kapitel 3.5) wurden von Frau Frank Styrol-Polymerisate hergestellt, deren Schwefelgehalt deutlich geringer war. Die Darstellung von Poly(Styrol-*ran*-Schwefel)-1 (CP1, $\omega_{(S)} = 1$ Gew.-%) und Poly(Styrol-*ran*-Schwefel)-2 (CP2, $\omega_{(S)} = 0,5$ Gew.-%) wurde über die Polymerisation in Masse von Styrol mit Schwefel durchgeführt (s. Abbildung 82).

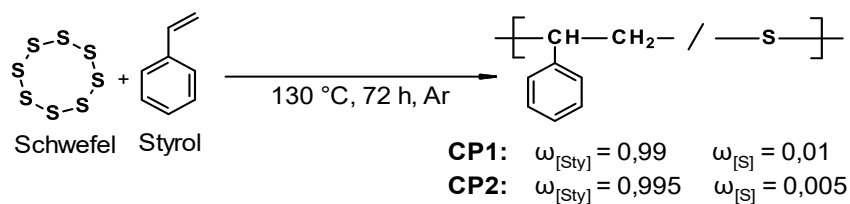


Abbildung 82: Reaktionsschema der Polymerisation der Styrol-Schwefel-Copolymere CP1 und CP2.

Aus der Polymerisation wurden, trotz der Verwendung von elementarem Schwefel, jeweils weiße Feststoffe erhalten. Im Vergleich weisen die hochschwefelhaltigen Polymerisate von Zhang *et al.* gelbe bis gelborange Farben auf. [157] Thermische Analysen an den von Frank hergestellten Polymeren zeigten, dass CP1 mit $T_{d5\%} = 367\text{ °C}$ als auch CP2 mit $T_{d5\%} = 375\text{ °C}$ im Vergleich zum Referenz Polystyrol leicht geringere thermische Stabilitäten aufweisen (s. Tabelle 14). Der Effekt ist bei CP1, welches eine höhere eingesetzte Menge an Schwefel im Polymerisat aufweist, stärker ausgeprägt. Dies deckt sich mit den in Kapitel 3.4.2 gezeigten Daten, die ebenfalls zeigten, dass durch einen höheren Einsatz an FR-S1 im Polystyrol die thermische Stabilität abnahm. Die gemessenen Molekulargewichte der Polymerisate CP1 und CP2 waren geringer als die des Referenz Polystyrols. Dabei fällt auf, dass das Molekulargewicht mit zunehmender Menge an Schwefel im Copolymer abnimmt. Dazu passt, dass Zhang *et al.* bei einem Masseeinsatz von 30 Gew.-% Styrol nur noch ein massengemittelt Molekulargewicht von 4,6 kDa erhielten. [157] Auch Aziz *et al.* [167] beschrieben, dass bei der Copolymerisation von Styrol mit Schwefel Polymerisate mit geringem Molekulargewicht entstehen. Durch das im Vergleich mit dem Referenz Polystyrol reduzierte Molekulargewicht des Copolymers CP1 weist dieses auch eine reduzierte Glasübergangstemperatur von 95 °C auf (s. Tabelle 14). Dagegen konnte bei CP2 eine Glasübergangstemperatur gemessen werden, die im Bereich des Referenz Polystyrols liegt. Elementaranalysen (s. Tabelle 14) zeigten, dass in CP1 trotz des Einsatzes von 1 % Schwefel lediglich 0,86 % Schwefel enthalten war. In CP2 konnte mit 0,47 % annähernd der Schwefelgehalt wiedergefunden werden, der eingesetzt wurde. Bei der Umsetzung von Schwefel mit Styrol entstehen bekanntermaßen auch niedermolekulare Nebenprodukte. [168] Der geringfügig verringerte gemessene Schwefelanteil in den Polymerisaten kann durch die Entfernung dieser niedermolekularen Schwefel-Styrol-Spezies im Zuge der Aufreinigungsprozedur erklärt werden. Die gemessenen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte entsprechen dagegen den erwarteten Werten.

Tabelle 14: Analytische Daten von Poly(Styrol-*ran*-Schwefel) CP1 und CP2.

T_{d5%}: Zersetzungstemperatur bei 5 % Masseverlust, *T_g*: Glasübergangstemperatur, *M_n*: zahlengemitteltes Molekulargewicht, *M_w*: massegemitteltes Molekulargewicht, *Đ*: Dispersitätsindex, *C*: Gehalt Kohlenstoff, *H*: Gehalt Wasserstoff, *S*: Gehalt Schwefel.

(Co)Polymer	<i>T_{d5%}</i> ^a (°C)	<i>T_g</i> ^b (°C)	<i>M_n</i> ^c (kDa)	<i>M_w</i> ^c (kDa)	<i>Đ</i> ^c	<i>C</i> ^d (%)	<i>H</i> ^d (%)	<i>S</i> ^d (%)
Ref.-PS	389	102	100	213	2,13	92,3 ^e	7,74 ^e	0,00 ^e
CP1	367	95	20	46	2,36	91,6	7,69	0,86
CP2	375	101	66	128	1,93	92,0	7,67	0,47

^a Thermogravimetrische Analysen unter N₂-Atmosphäre (Heizrate: 10 K/min);

^b differenzkalorimetrische Analysen (Heizrate: 10 K/min); ^c ermittelte Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen aus der Gelpermeationschromatographie; ^d mittels Elementaranalyse gemessene elementare Zusammensetzung; ^e theoretisch berechnet.

Die Polymerisate CP1 und CP2 wurden zudem allein und mit phosphororganischen Flammschutzmitteln versetzt aufgeschäumt. Weiterhin wurden die Brandeigenschaften der Schaumkörper untersucht (s. Tabelle 15). Das Polymerisat CP1 wies eine intrinsische Flammenwidrigkeit auf: Im Screening-Test konnte eine Selbstverlöschung des CP1-Schaumkörpers im DIN 4102 mit einer Flammenhöhe von 12 cm gemessen werden. Zudem konnten die flammenhemmenden Eigenschaften des Polymerisats CP1 durch Zugabe von phosphororganischen Flammschutzmitteln (s. Tabelle 15) weiter verbessert werden und es wurden Flammenhöhen von nur noch 9 cm erreicht. Das Copolymer CP2 wies dagegen keine ausreichende intrinsische Flammenwidrigkeit auf. Erst durch die Additivierung mit phosphororganischen Flammschutzmitteln konnte eine Selbstverlöschung beobachtet werden.

Tabelle 15: Brandeigenschaften von Poly(Styrol-*ran*-Schwefel) CP1 und CP2, allein oder in Kombination mit phosphororganischen Flammschutzmitteln.

Zusammensetzung	Selbstverlöschung ^a (ja / nein)	Flammenhöhe ^b (cm)
Referenz Polystyrol	nein	> 20
PS + 2,5 phr FR-P1	nein	> 20
PS + 4,75 phr FR-P4	nein	> 20
CP1	ja	12
CP1 + 2,5 phr FR-P1	ja	- ^c
CP1 + 4,75 phr FR-P4	ja	9
CP2	nein	> 20
CP2 + 4,75 phr FR-P4	ja	- ^c

Brandeigenschaften ermittelt nach ^a Screening-Test und ^b Brandprüfung in Anlehnung an DIN 4102; ^c keine Daten vorhanden.

Weiterhin konnten Terpolymere durch Copolymerisation von Styrol mit elementarem Schwefel und phosphorhaltigen Monomeren hergestellt und auf ihre intrinsische

flammenhemmende Wirkung getestet werden. Zwar weisen phosphororganische Styrolerivate möglicherweise eine höhere Kompatibilität in der Copolymerisation mit Styrol auf [104, 106, 111] und auch die daraus entstandenen Terpolymere könnten ähnliche Eigenschaften wie Styrolhomopolymere aufweisen. Wegen der Kosten der Edukte für die Monomersynthese wurden jedoch in dieser Arbeit ausschließlich phosphororganische Acrylatmonomere verwendet. In Anbetracht der Copolymerisationsparameter von Styrol (M_1) mit entweder Methylmethacrylat (M_2) mit $r_1 = 0,60$ und $r_2 = 0,55$ bei 132 °C, Ethylmethacrylat (M_2): $r_1: 0,65$ $r_2: 0,29$ bei 70 °C oder n-Butylmethacrylat (M_2) $r_1: 0,97$ $r_2: 0,67$ bei 30 °C bei einer radikalischen Polymerisation [169] wird eine zufällige bis alternierende Verteilung von Styrol- und Acrylatanteilen im Copolymer erwartet. Jedoch wurde dies für die hier vorliegenden Copolymere nicht nach Fineman-Ross [170], Kelen-Tüdös [171] oder Mayo-Lewis [172] ermittelt. Zur Ermittlung des optimalen phosphororganischen Acrylatmonomers für die Synthese von intrinsisch flammgeschützten Styrolterpolymeren wurde die chemische Zusammensetzung der Monomere variiert. So wurde der Einfluss von Diethyl- (CP3) und von Diphenyl-Substituenten (CP4-CP7) des Phosphats auf die Durchführbarkeit der Terpolymerisation und auf die brandhemmenden Eigenschaften der Terpolymerisate untersucht. Aufgrund der zuvor beschriebenen Erkenntnisse, dass die Anzahl an OR-Substituenten des Phosphors, die chemische Umgebung des Phosphors und die Oxidationsstufe des Phosphors in Polystyrolschaumstoffen keinen signifikanten Einfluss auf die Effektivität des Flammschutzes haben (s. Kapitel 3.4.1), wurde für die Variation der Acrylatfunktion aus Kostengründen Diphenylchlorphosphat f ausgewählt. Dabei wurden Methacrylat (CP3, CP4, CP6), Acrylat (CP5, CP7), beide mit Ethyl- (CP3-CP5) oder Butyl-Spacer (CP6, CP7), zwischen der Acrylatfunktion und dem Phosphat untersucht. Bei der Polymerisation wurden Massenverhältnisse von Styrol zu phosphororganischem Acrylat zu Schwefel von 98 : 1 : 1 verwendet. Die Reaktionsschemata zur Synthese der Terpolymere CP3 bis CP7 sind in Abbildung 83 dargestellt.

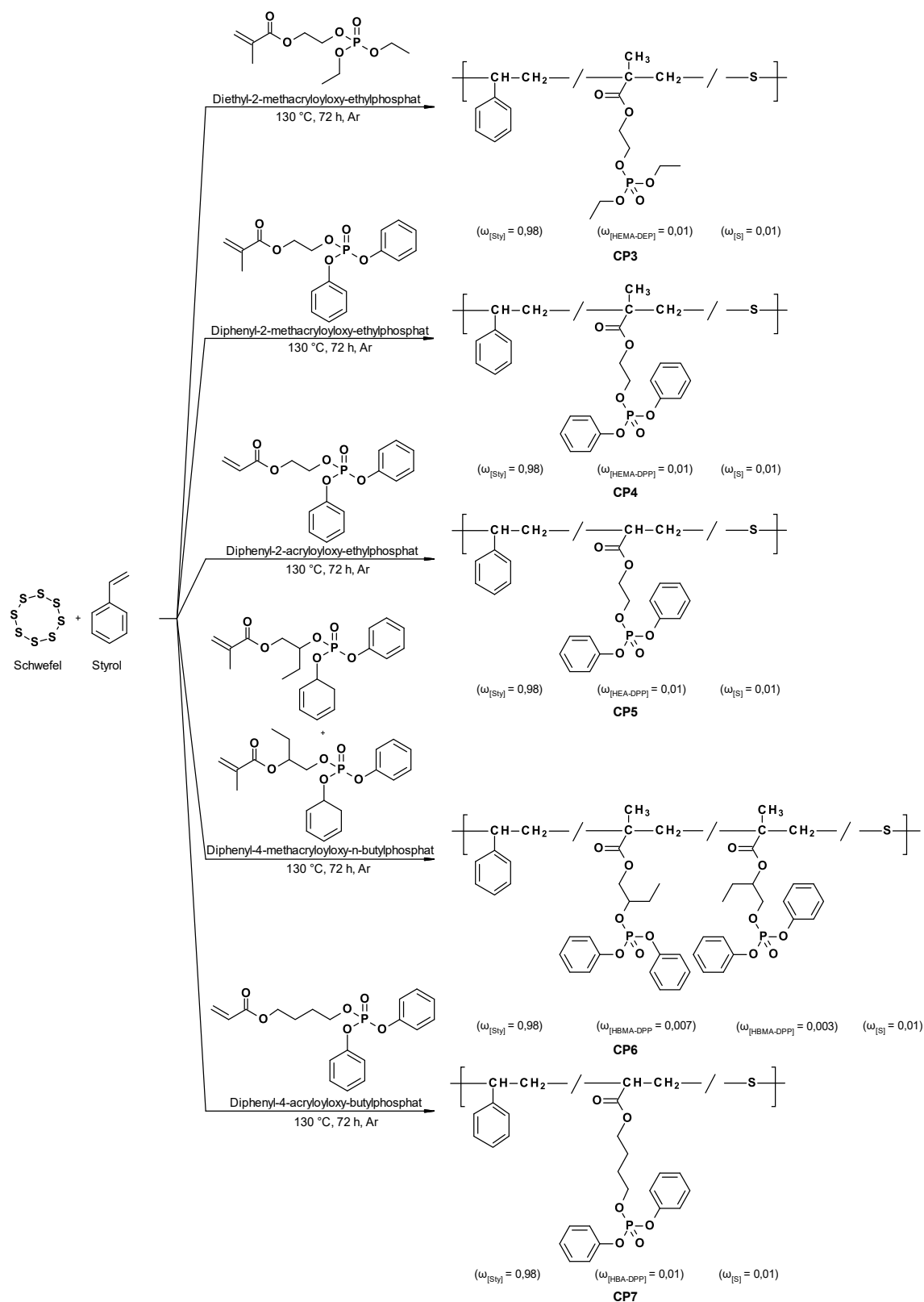


Abbildung 83: Reaktionsschema der Polymerisation der Terpolymerisate CP3 bis CP7.
ω: Massenanteil.

Aus diesen Polymerisationen wurden erneut jeweils weiße Feststoffe erhalten. Zudem konnte bei allen Terpolymeren bis auf CP6 nach der Aufreinigung mittels ³¹P-NMR kovalent an die Copolymere gebundener Phosphor gemessen werden. Somit wird

davon ausgegangen, dass mit Ausnahme von CP6 in allen Terpolymeren Phosphatgruppen kovalent gebunden sind. Bei CP6 konnte entweder das phosphororganische Acrylatmonomer in der Copolymerisation nicht mit einpolymerisiert werden oder die Phosphatgruppe wurde im Laufe der Copolymerisation abgespalten.

Die Zersetzungstemperaturen bei 5 % Masseverlust ($T_{d5\%}$) der Terpolymere mit Diphenylphosphatacrylat liegen im Bereich zwischen 290 °C und 325 °C und sind somit geringer als die Zersetzungstemperaturen der Styrol-Schwefel-Copolymere CP1 und CP2 (s. Tabelle 16). Das Terpolymer CP3, in das Diethylphosphatacrylat als Comonomer eingesetzt wurde (s. Abbildung 83), besitzt dagegen mit 405 °C eine deutlich höhere $T_{d5\%}$ als das Referenz Polystyrol. Die Glasübergangstemperaturen der Terpolymere CP3 bis CP7 liegen im Bereich zwischen 83 °C und 96 °C und somit geringfügig unterhalb der Glasübergangstemperatur des Referenz Polystyrols. Sowohl die Höhe der $T_{d5\%}$ als auch die der Glasübergangstemperaturen würden einen Einsatz als Isoliermaterial zulassen.

Tabelle 16: Daten zu thermische Analysen, Molekulargewichten und -verteilungen und elementaren Zusammensetzungen der Terpolymere CP3 bis CP7.

$T_{d5\%}$: Zersetzungstemperatur bei 5 % Masseverlust, T_g : Glasübergangstemperatur, M_n : zahlengemitteltes Molekulargewicht, M_w : massengemitteltes Molekulargewicht, $\bar{D}$: Dispersitätsindex, C: Gehalt Kohlenstoff, H: Gehalt Wasserstoff, S: Gehalt Schwefel.

Copolymer	$T_{d5\%}^a$ (°C)	T_g^b (°C)	M_n^c (kDa)	M_w^c (kDa)	$\bar{D}^c$	C ^d (%)	H ^d (%)	S ^d (%)
Ref. PS	389	102	100	213	2,13	92,3 ^e	7,74 ^e	0,00 ^e
CP3	405	90,3	32	62	1,94	90,9	7,6	0,63
CP4	325	96,7	10	46	4,60	91,4	7,6	0,67
CP5	325	94,2	12	46	3,83	91,3	7,6	0,64
CP6	290	83,4	13	40	3,08	91,2	7,7	0,61
CP7	325	93,5	12	51	4,25	91,3	7,6	0,63

^a Thermogravimetrische Analysen unter N₂-Atmosphäre bei einer Heizrate von 10 K/min;

^b differenzkalorimetrische Analysen bei einer Heizrate von 10 K/min; ^c ermittelte Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen aus der Gelpermeationschromatographie; ^d mittels Elementaranalyse gemessene elementare Zusammensetzung; ^e theoretisch berechnet.

Im Gegensatz zu den ermittelten thermischen Daten der Terpolymere weisen diese Molekulargewichte auf, die um ein Vielfaches geringer sind als das Molekulargewicht des Referenz Polystyrols. In der Literatur wurde gezeigt, dass Copolymere aus phosphororganischen Monomeren und Styrol Molekulargewichte mit bis zu $M_w = 220$ kDa erzielen können [108, 109], die im Bereich derjenigen kommerziell

erhältlichen Homopolystyrole liegen. An den niedrigen Molekulargewichten der synthetisierten Terpolymere (CP3 bis CP7) als auch der Styrol-Schwefel-Copolymere (CP1 und CP2) zeigt sich, dass durch den Einsatz von elementarem Schwefel der Aufbau von höheren Molekulargewichten behindert wird. Elementaranalysen der Terpolymere zeigen, dass die gemessenen Werte zur elementaren Zusammensetzung den erwarteten Werten bei einer vollständigen Copolymerisation aller Komponenten entsprechen. Der etwas geringere Schwefelgehalt beruht vermutlich darauf, dass bei der Umsetzung von Schwefel mit Styrol und phosphororganischen Acrylaten insbesondere mit dem Styrol auch niedermolekulare schwefelhaltige Nebenprodukte entstehen können [168], die durch die Aufreinigung der Polymere aus der Produktmischung entfernt werden.

In ^{31}P -NMR-spektroskopischen Analysen konnten ein Signal bei $\delta = 1,41$ ppm für das Terpolymer CP3 und ein Signal bei ca. $\delta = -12$ ppm für die Terpolymere CP4 und CP7 gemessen werden. Lediglich bei CP5 und CP6 konnte kein Signal im ^{31}P -NMR festgestellt werden. Daraus lässt sich schließen, dass das phosphororganische Acrylat bei der Polymerisation entweder nicht mit in das Copolymer eingebaut wurde oder die Phosphatfunktion sich vom Monomer gespalten hat. Anhand der ^{31}P -NMR-Analysen kann keine Aussage über die prozentuale Menge an Phosphor im Terpolymer getroffen werden.

Tabelle 17: Brandeigenschaften der Terpolymere CP3 bis CP7 im DIN-4102-Test.

Copolymer	Selbstverlöschung ^a (ja / nein)	Flammenhöhe ^b (cm)
CP3	ja	11
CP4	ja	- ^c
CP5	ja	- ^c
CP6	ja	- ^c
CP7	ja	6

Brandeigenschaften ermittelt nach ^a Screening-Test und
^b Brandprüfung in Anlehnung an DIN 4102; ^c keine Daten
vorhanden.

Wie zuvor beschrieben, konnte in den Terpolymeren CP5 und CP6 kein Phosphor gefunden werden. Dennoch konnte in der Screening-Brandprüfung bei allen getesteten Terpolymeren ein selbstverlöschendes Verhalten (wie bei CP1 ohne Phosphorkomponente) beobachtet werden. Die aus den Terpolymeren hergestellten Schaumkörper waren zum Teil sehr spröde, sodass nur einzelne stabile Probenkörper hergestellt werden konnten, die die benötigten Dimensionen für die Brandprüfung nach

DIN 4102 aufwiesen. Die generierten Flammenhöhen der Terpolymere CP3 und CP7 konnten nur an einer einzelnen geschäumten Probe ermittelt werden. Die Terpolymere enthielten einen geringeren prozentualen Anteil an Phosphor (~0,1 Gew.-%) im Vergleich zu den Formulierungen, in denen zusätzlich noch phosphororganische Flammschutzmittel verwendet wurden (0,59 Gew.-%). Es sieht so aus, dass die Effektivität des Phosphors durch eine intermolekulare Anbindung im Polymer erhöht ist. Jedoch kann durch das geringere Molekulargewicht der Styrol-Copolymere eine erhöhte Fließfähigkeit schon bei geringeren Temperaturen, in denen die Schwefelspezies noch nicht oder nur geringfügig aktiv ist, vorliegen. Dadurch kann die Effektivität des Flammschutzes auch bei geringeren prozentualen Mengen an Phosphor gegeben sein.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass im Rahmen dieser Dissertation sowohl schwefelhaltige Styrol-Bipolymere als auch P-S-Styrol-Terpolymere hergestellt werden konnten. Diese zeigten sowohl in Screening-Brandprüfungen als auch in der Brandprüfung in Anlehnung an die DIN 4102 intrinsisch flammenhemmende Eigenschaften. Aufgrund der kovalenten Anbringung der flammschutzrelevanten Funktionen an das Rückgrat der Styrolpolymere könnte das Potenzial für eine Langzeitwirkung des Flammschutzes in diesen Substanzen gegeben sein. Zudem konnte ein für das Bestehen der Brandprüfung nach DIN 4102 ausreichender Flammschutz generiert werden, obwohl der prozentuale Anteil an Phosphor in den Terpolymeren um ein Vielfaches geringer war als jener in vergleichbaren Polystyrolschaumkörpern mit dem P-S-Flammschutzsystem.

4. Zusammenfassung und Ausblick

P-S-Flammschutzsystem im Polystyrolschaumkörper: Flammhemmung und Wirkmechanismus

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Möglichkeit einer halogenfreien Flammschutzlösung für Polystyrolschaumstoffe unter Verwendung von Flammschutzmitteln auf Basis von organischen Phosphor- und Schwefelverbindungen untersucht.

Zunächst wurden die Grundlagen für die Herstellung von Polystyrolschaumkörpern und für die Brandprüfungen zur Ermittlung von Brandeigenschaften entwickelt. Dabei wurde die flammenhemmende Wirkung des phosphor- und schwefelbasierten Flammschutzsystems am Beispiel der Flammschutzmittel FR-P1 und FR-S1 im Polystyrol in Versuchsreihen untersucht. Diese ergaben, dass das flammenhemmende Potenzial des P-S-Flammschutzsystems mit dem des halogenhaltigen Flammschutzsystems auf Basis von FR-X1 in Kombination mit SY-1 vergleichbar ist, jedoch höhere Einsatzmengen an Flammschutzmitteln erfordert.

Für die praktische Anwendung des untersuchten Flammschutzsystems ist es entscheidend, in zukünftigen Arbeiten die minimal erforderliche Beladungsmenge der Flammschutzmittel zu ermitteln, um eine kosteneffiziente Lösung mit ausreichender flammenhemmender Wirkung zu gewährleisten. Darüber hinaus sollten die Komponenten des halogenfreien Flammschutzsystems auf mögliche Interaktionen mit den übrigen Bestandteilen gängiger Polystyrolrezepturen untersucht werden. Ein weiterer wichtiger Schritt wäre die Überprüfung der Prozessierbarkeit dieses Flammschutzsystems unter laborskaligen Bedingungen, die reale großtechnische Verarbeitungsprozesse simulieren.

Untersuchungen zur Effektivität der Flammhemmung des P-S-Flammschutzsystems ergaben, dass die Oxidationsstufe des Phosphors in den eingesetzten phosphororganischen Flammschutzmitteln, die Anzahl an OR-Substituenten am Phosphoratom und die chemische Umgebung des Phosphors keinen signifikanten Einfluss auf den Flammschutz in Polystyrolschaumstoffen haben, wenn Poly(*tert*-butylphenol)disulfid als Co-Flammschutzmittel verwendet wird. Unterschiede ergeben sich allein aus dem Gesamt-P-Gehalt der Flammschutzmittel. Daher kann für dieses Flammschutzsystem im Polystyrol das kostengünstigste phosphororganische

Flammschutzmittel gewählt werden, mit dem ein Gesamt-Phosphorgehalt von ~0,6 Gew.-% bei der Beladung erreicht wird – was von hoher praktischer Relevanz ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Schwefel-Copolymere synthetisiert, die jedoch allein oder in Kombination mit phosphororganischen Flammschutzmitteln keinen ausreichenden Flammenschutz in Polystyrolschaumstoffen erzielen konnten. Im Gegensatz dazu zeigte das disulfidische FR-S1 bereits bei einer Beladung von 2,5 phr eine gute flammhemmende Wirkung. Dies verdeutlicht, dass die chemische Struktur schwefelorganischer Flammschutzmittel einen signifikanten Einfluss auf die Effektivität des P-S-Flammschutzsystems ausübt.

Zur weiteren Quantifizierung der Effektivität der flammhemmenden Wirkung dieses Systems wäre es sinnvoll, in zukünftigen Arbeiten eine systematische Variation dieser Komponente vorzunehmen.

Des Weiteren konnten mittels TGA-MS-, TGA-GPC- und REM-EDX-Analysen Erkenntnisse über die Wirkungsweise des P-S-Flammschutzsystems in der Festphase und in der Gasphase gewonnen werden. Dies ist von hohem wissenschaftlichen und ökonomischen Interesse. Mechanistische Untersuchungen sind immer dann sinnvoll, wenn man Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufklären will. Präzisere Kenntnisse über Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ermöglichen nicht nur die gezielte Auswahl und das synthetische Design neuer Flammschutzmittel, sondern es können auch Entwicklungszeiten verkürzt und damit langfristig Kosten reduziert werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte so der signifikante Einfluss des disulfidischen Flammschutzmittels FR-S1 auf das thermische Zersetzungsverhalten des Polystyrols gezeigt und charakterisiert werden. Im Brandfall sorgt das organische oligomere Disulfid FR-S1 für einen frühzeitigeren Kettenabbau der PS-Matrix, was neben einem geänderten Abtropfverhalten auch eine erhöhte Mobilität der flammschutzaktiven Spezies in der Festphase zur Folge hat. Indizien für die Erhöhung der Mobilität von flammschutzaktiven Spezies konnten bei den Untersuchungen der Festphase mittels Rasterelektronenmikroskopie in Kombination mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX) gefunden werden. Auf der den Flammen ausgesetzten Oberfläche konnten im Vergleich zur Oberfläche vor dem Brandereignis vermehrt Phosphor und Sauerstoff und weniger Kohlenstoff detektiert werden. Die Ausbildung einer literaturbekannten flammschützenden phosphorhaltigen Schutzschicht [31] auf der Oberfläche der Probenkörper konnte mit den hier

vorliegenden Daten jedoch nicht nachgewiesen werden. Im Gegenteil zeigten die thermogravimetrischen Analysen von Formulierungen mit phosphororganischem Flammschutzmittel im PS unter Stickstoffatmosphäre keine Restmassen bei Temperaturen von $> 450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dagegen zeigten TGA-MS-Messungen Schwefelspezies wie Hydrogensulfid und Dihydrogensulfid in der Gasphase nach thermischer Zersetzung unter N_2 . Es kann daher geschlossen werden, dass auch beim eingesetzten P-S-Flammschutzsystem in PS-Schäumen gasphasenaktive Thiylradikale am Wirkmechanismus beteiligt sind, wie dies bereits für unterschiedliche Thiocyanat-Derivate im Polypropylen gezeigt werden konnte. [150]

Im Rahmen dieser Arbeit konnten grundlegende Erkenntnisse über die Struktureigenschaftsbeziehungen von phosphororganischen Flammschutzmitteln sowie über den Wirkmechanismus des P-S-Flammschutzsystems in Polystyrolschaumstoffanwendungen gewonnen werden. Um die zugrunde liegenden Wirkungsweisen weiter zu beleuchten, wäre es deshalb sinnvoll, die Wechselwirkungen zwischen der schwefelhaltigen Komponente und der Migration der phosphorhaltigen Komponente im Brandfall gezielt zu untersuchen. REM-EDX-Analysen könnten hierfür eine geeignete Methode darstellen, um die Migration der phosphororganischen Flammschutzmittel sowie deren Abhängigkeit von der Variation der schwefelorganischen Flammschutzmittel zu zeigen.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer kleinskaligen Brandprüfung zur Einschätzung des Brandverhaltens in der SBI-Brandprüfung. In dieser Arbeit wurde eine Mini-SBI-Konstruktion entwickelt, mit der es möglich war, Messdaten wie Temperaturentwicklung und Masseverlust von nicht flammgeschützten und flammgeschützten Polystyrolschaumstoffen zu untersuchen. Mit der entwickelten Mini-SBI-Konstruktion war es möglich, bei Polymerproben aus Polystyrolschaumstoffen und Polycarbonatplatten die Brandklassen F und E im SBI-Test [44] zu unterscheiden. Die bisher erhobenen Daten lassen jedoch noch keine Vorhersage der Brandklassifizierung im konventionellen SBI-Test zu. Die durchgeführten Untersuchungen zeigten auch, dass bei der im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten Mini-SBI-Konstruktion eine Limitierung in Bezug auf die eingesetzte Polymermasse vorliegt. An der Mini-SBI-Konstruktion wird die im Brand freigesetzte Wärme mittels Kontakttemperatursensoren an der Rückseite der Konstruktion erhoben. Dies gelingt über die wärmeleitenden Eigenschaften des verwendeten

Materials der Konstruktion. Die Konstruktion entzieht dabei Bereichen, in denen eine hohe Wärmeenergie vorliegt, Energie und kann diese in Bereichen mit geringerer Wärmeenergie an die zu prüfenden Proben abgeben. Dadurch ist es möglich, dass bei thermoplastischen Materialien das Material aufgrund dieser Energieabgabe erweicht und aufschmilzt. Damit kann es ungewollt wieder am Brandgeschehen in der Prüfung teilnehmen, was zu einer verfälschten Brandvorhersage des konventionellen SBI-Tests führen kann.

In zukünftigen Arbeiten könnte es daher sinnvoll sein, die Mini-SBI-Konstruktion aus nicht wärmeleitenden, keramischen Materialien nachzubilden. Allerdings würde dies die Messung der Temperaturentwicklung während der Brandprüfung an der Rückseite der Konstruktion unmöglich machen, sodass alternative Anbringungsmethoden für die Temperaturmessung entwickelt werden müssten. Eine mögliche Lösung könnte die kontaktlose Temperaturmessung mittels Infrarotkamera [125] sein. Dies böte zudem den Vorteil, im Unterschied zur aktuellen Messung die Temperaturentwicklung über die gesamte Probenfläche zu erfassen. Zusätzlich wurde im Rahmen dieser Arbeit weiteres Optimierungspotenzial der Mini-SBI-Konstruktion identifiziert. Für eine präzisere Einschätzung von Brandszenarien im konventionellen SBI-Aufbau sollten zukünftig zusätzliche Sensoren in die Mini-SBI-Konstruktion integriert werden. Durch die Messung des Sauerstoffverbrauchs sowie der Konzentrationen von Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid könnten so verlässlichere Aussagen im Hinblick auf den im konventionellen SBI-Test erhobenen FIGRA-Wert getätigt werden. Eine Analyse der Rauchgasdichte mittels Licht-Transmissionsmessungen könnte zusätzlich noch eine Abschätzung des SMOGRA-Werts erlauben.

Synthese von P-S-haltigen Flammschutzmitteln

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden auch Synthesen zur Herstellung polymerer halogenfreier Flammschutzmittel für Polystyrolanwendungen durchgeführt. Diese basieren auf der Copolymerisation von elementarem Schwefel mit organischen, z. T. auch phosphororganischen vernetzenden Comonomeren. Die daraus entstandenen duromeren Schwefelcopolymere zeigten in thermogravimetrischen Analysen insbesondere bei Verwendung von Divinylbenzol (DVB) als organischem Comonomer eine ausreichende thermische Stabilität zur Verarbeitung im Compoundierprozess. Zudem wiesen die Copolymere hohe Restmassen bei 500 °C

unter Stickstoffatmosphäre auf, was einen positiven Einfluss auf die flammenhemmende Wirkung des P-S-Flammschutzsystems im Polystyrol erwarten ließ. Sowohl das hochschwefelhaltige Bipolymer (FR-S32) als potenzieller Ersatz für FR-S1 als auch die Terpolymere (FR-PS1 bis FR-PS5) zeigten als alleinige Flammschutzmittel nicht die erwartete flammhemmende Wirkung. Ein bekannter Mechanismus schwefelorganischer Flammschutzmittel besteht darin, dass während der Brandprüfung durch das brennende Abtropfen Energie von der Flammenfront entzogen wird, was zu einer Reduzierung der Brandintensität führen kann. Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten hochschwefelhaltigen Copolymere wiesen aufgrund ihrer duroplastischen Eigenschaften eine partikuläre Verteilung in den Polystyrolschäumen auf, da sie kryogen vermahlen wurden und in der Polymermatrix nicht löslich waren. Die Präsenz unlöslicher Partikel beeinflusst die Fließfähigkeit der Polymerschmelze, indem sie mit zunehmendem Gehalt die Viskosität der Schmelze erhöhen. Dieser Effekt könnte sich auf das Verhalten beim brennenden Abtropfen während der Brandprüfung auswirken. Darüber hinaus könnte die partikuläre Form der hochschwefelhaltigen Copolymere zu einer inhomogenen Verteilung innerhalb der Polystyrolschäume führen, was ebenfalls eine Erklärung für die unzureichende flammhemmende Wirkung darstellen könnte.

Um das flammhemmende Potenzial zukünftiger hochschwefelhaltiger Copolymere abschließend bewerten zu können, ist zunächst eine detaillierte strukturelle Charakterisierung dieser Verbindungen erforderlich. Die Aufklärung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen schwefelhaltiger Flammschutzmittel würde gezielte Synthesen ermöglichen, die zu hochwirksamen flammhemmenden Materialien führen. Zusätzliche Erkenntnisse zur Effektivität könnten durch eine Analyse der Verteilung der Flammschutzpolymere innerhalb der erzeugten Polystyrolschaumkörper gewonnen werden. Darüber hinaus könnte die Messung der Temperaturentwicklung während der Brandprüfung, beispielsweise mittels Wärmebildkamera, wertvolle Rückschlüsse darauf liefern, inwiefern die hochschwefelhaltigen Copolymere das Verhalten des brennenden Abtropfens beeinflussen.

Synthese von intrinsisch flammgehemmten Styrol-Copolymeren

Neben dem klassischen Ansatz zur flammenhemmenden Ausrüstung von Polymeren über die Zugabe von Flammschutzmitteln als Additive wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit die flammenhemmende Effizienz von synthetisch erzeugten,

neuartigen Copolymeren aus Styrol, elementarem Schwefel und phosphorhaltigen Comonomeren überprüft. Hierbei konnte die intrinsisch flammenhemmende Wirkung der aufgeschäumten Terpolymerisate in Brandprüfungen für PS-Schaumkörper nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu Literaturdaten zu intrinsisch flammgeschützten Styrol-Copolymeren [104–109, 111], die meist auf kalorimetrischen Methoden wie der Cone-Calorimetrie oder MCC basieren, wurden hier Erkenntnisse über deren Brandeigenschaften durch anwendungsrelevante Flammstests, wie den DIN 4102 (B2), gewonnen. Aufgrund der kovalenten Anbindung der flammenschutzaktiven Gruppen am Polymer weisen die erzeugten Terpolymere zudem ein Potenzial zur Langzeitwirkung der Flammhemmung auf. Dieses muss jedoch in zukünftigen Studien noch untersucht und quantifiziert werden. Weiterhin konnten sowohl die Zersetzungstemperaturen der Styrolterpolymerisate mittels thermogravimetrischer Analysen als auch deren Glasübergangstemperaturen mittels Differenzkalorimetrie bestimmt werden. Es zeigte sich, dass die Styrolterpolymerisate im Vergleich zum Referenz Polystyrol zumeist geringfügig erniedrigte Glasübergangs- und Zersetzungstemperaturen aufwiesen. Die mittels GPC ermittelten Molekulargewichte der Terpolymere beliefen sich auf ca. 40–60 kDa und unterschieden sich damit deutlich vom Referenz Polystyrol (PS158K, BASF) mit durchschnittlichen Molmassen von 213 kDa. Aufgrund der relativ niedrigen erreichten Molekulargewichte konnten aus den Styrolterpolymeren nur brüchige Schaumprüfkörper hergestellt werden. Dies führte dazu, dass es nicht möglich war, eine vollständige Charakterisierung der Brandeigenschaften mittels der an DIN 4102 (B2) angelehnten Brandprüfung durchzuführen.

Aus diesem Grund gilt es für die Weiterentwicklung von intrinsisch flammgehemmten Styrolterpolymeren in zukünftigen Arbeiten, zunächst eine Molmassenerhöhung zu erreichen, die die Herstellung von stabileren Schaumkörpern erlaubt. Zudem müssen für einen Einsatz in Bauanwendungen neben den thermischen und brandhemmenden Eigenschaften zukünftig auch die mechanischen Eigenschaften der Terpolymerschaumkörper untersucht und ggf. optimiert werden, da eine Verminderung gegenüber jenen von einem PS für Standardanwendungen (GPPS) im Markt nicht akzeptabel ist. Aufgrund der ermittelten positiven flammenhemmenden Eigenschaften der Styrolbipolymere wurden Terpolymere mit einem Masseeinsatz von 1 Gew.-% Schwefel hergestellt. Es konnte hierbei gezeigt werden, dass die Menge an eingesetztem Schwefel einen signifikanten Einfluss auf das Molekulargewicht hat. So

konnte mit der Reduzierung des Schwefelanteils von 1 % bei CP1 auf 0,5 % bei CP2 das Molekulargewicht von 46 kDa (CP1) auf 126 kDa (CP2) erhöht werden. In einem nächsten Schritt könnten somit optimale Mengenverhältnisse aus phosphororganischem Comonomer und Schwefel zum Erreichen von gleichbleibender intrinsischer Flammhemmung ermittelt werden. Möglicherweise könnte der Schwefelgehalt so weit reduziert werden, dass praxisnähere Molekulargewichte erreicht werden könnten. Die Polymerisationen wurden in Masse durchgeführt. Mit zunehmendem Polymerisationsgrad steigt die Viskosität erheblich an (Gel-Effekt bzw. Trommsdorff-Effekt), wodurch die Diffusion der Radikale eingeschränkt wird. Dies kann verstärkt zu Kettenabbruchreaktionen führen. Zur Prozessoptimierung könnte die Polymerisation künftig in einem Lösungsmittel oder in Suspension erfolgen, um diese Effekte zu reduzieren. Darüber hinaus könnte es vorteilhaft sein, zunächst ein Präpolymer durch Copolymerisation von Styrol mit einem phosphororganischen Comonomer zu erzeugen, um dann in einem zweiten Schritt kontrolliert Molekulargewicht aufzubauen. In einem folgenden polymeranalogen Schritt könnten so ggf. sulfidische Funktionen mittels reaktiver Extrusion aufgepropft werden. Reaktive Extrusionen, bei denen Schwefel unter hohen Verweilzeiten erfolgreich an das Polystyrol gebunden wurde, erwiesen sich in vergleichbaren Ansätzen als vielversprechend. [173] Neben der Molekulargewichtserhöhung der Styrolterpolymere zur Optimierung der mechanischen Eigenschaften wäre zukünftig auch eine Untersuchung der chemischen Struktur der Terpolymere interessant, um die flammenhemmenden Eigenschaften weiter zu verbessern. Hier wäre es denkbar, zukünftig gezielt sulfidische Strukturen zu realisieren, die das Potenzial des halogenfreien Flammschutzsystems weiter verbessern könnten. Für einen zeitnahen Einsatz in praktischen Anwendungen und Produkten könnte es schließlich zielführend sein, die Flammseigenschaften der Terpolymere auch im Blend mit Polystyrol zu untersuchen.

5. Experimenteller Teil

5.1. Chemikalien und Materialien

Wenn nicht anders angegeben, wurden sämtliche Chemikalien, Lösungsmittel und trockene Lösungsmittel aus kommerziellen Quellen bezogen (Sigma Aldrich, Merck, ABCR, VWR, TCI, Arkema) und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten kommerziell erhältlichen Polystyrol PS158K, das von der BASF SE zur Verfügung gestellt wurde, handelt es sich um ein basisstabilisiertes Polystyrol. Somit sind im Ausgangsprodukt der in dieser Arbeit getätigten Untersuchungen geringfügige Mengen an Stabilisatoren enthalten, wodurch es sich hierbei nicht um reines Polystyrol handelt. Deshalb wird in diesem Fall die Bezeichnung Referenz Polystyrol verwendet.

Die Flammenschutzmittel, die nicht selbst synthetisiert wurden, wurden aus folgenden kommerziellen Quellen bezogen:

Referenz Nr.	Chemische Bezeichnung	Anbieter
	Handelsname	
FR-X1	Polybromiertes Styrol-Butadien Blockcopolymer Emerald® 3000	Lanxess, Leverkusen, Deutschland
FR-X2	Polybromiertes Polystyrol Saytex® HP-3010PST	Albemarle, Frankfurt, Deutschland
FR-X3	Melaminhydrobromid MB® 92G	Domus Chemicals, Pedrengo, Italien
SY-1	2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan Perkadox® 30	Nuryon, Deventer, Niederlande
SY-2	1,1,2-Trimethoxy-2,2-diphenyl-ethyl)benzol	zur Verfügung gestellt von BASF Schweiz AG Basel, Schweiz
FR-P1	3,9-Dimethyl-2,4,8,10-tetraoxa-3,9- diphosphaspiro[5.5]undecan 3,9-dioxid Aflammit® PCO 900	Thor GmbH, Speyer, Deutschland
FR-P2	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phospha- phenanthren-10-oxid	Abcr GmbH, Karlsruhe, Deutschland
FR-P3	3-[3-Hydroxypropyl(2-methylpropyl) phosphoryl]propan-1-ol Amgard® 1243	Solvay Business Services Latvia, Riga, Lettland
FR-P4	2,2,4,4,6,6-Hexaphenoxy-1,3,5-triaza- 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -triphosphacyclohexa-1,3,5-trien	Abcr GmbH, Karlsruhe, Deutschland
FR-P7	D-Glucitol-1,4:3,6-dianhydro-2,5-bis(diphenyl phosphat)	zur Verfügung gestellt von BASF SE, Ludwigshafen, Deutschland
FR-P8	Roter Phosphor	Merk, Darmstadt, Deutschland
FR-S1	Poly(<i>tert</i> -butylphenol) disulfid Vultac® TB7	Arkema, Lacq/Mourenx, Frankreich

Freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurden die Verbindungen CP1 bis CP7 sowie die dazugehörigen phosphororganischen Acrylatmonomere durch Petra Frank, Arbeitskreis Makromolekulare Chemie Prof. Dr. Jonas, Universität Siegen (Siegen, Deutschland), als auch das Hexakisallyloxycyclotriphosphazen und Hexakisallylaminocyclotriphosphazen durch Thomas Mayer-Gall, Deutsches Textilforschungszentrum Nordwest (Krefeld, Deutschland).

Konstruktion der Mini-SBI-Prüfvorrichtung

Die Konstruktion wurde nach selbst entworfenen Plänen durch die Fa. Metallbau Thöne (Lippstadt, Deutschland) angefertigt. Alle Teile der Prüfvorrichtung (s. Abbildung 26) und des Brenners wurden aus Edelstahl hergestellt. Die Bodenwanne und die Seitenwände wurden aus 3 mm dickem Blech hergestellt, das in die in Kapitel 3.2.3 beschriebene Form geschnitten, gebogen und geschweißt wurde. An die Bodenwanne wurden parallel zu den Seitenwänden zwei 3 mm dicke Einschubführungsbleche für die Prüfplatten angeschweißt. Für die Befestigung der Temperatursensoren wurden an den Rückseiten der Seitenwände Gewindestangen aus rostfreiem Stahl (Größe M6) angeschweißt. Sechs Temperatursensoren vom Typ J (otom Group GmbH, Bräunlingen, Deutschland) wurden an die Seitenwände geschraubt und dienten der Überwachung der Temperaturveränderungen während der Versuche. Diese wurden mit einer Wärmeleitpaste (otom® Group GmbH, Bräunlingen, Deutschland) an einen TC-08-Datenlogger (Omega, Deckenpfronn, Deutschland) angeschlossen, der mit der OmegaLoggingSoftware Version 5.22.6 betrieben wurde.

Der Dreiecksbrenner wurde aus Stücken von 3 mm dickem Edelstahl-Vierkantrohr und 3 mm Edelstahlblech gebaut. Die Gaszuführungsstange kann an einen Gasschlauch angeschlossen werden, der mit einer Verschlusslasche versehen ist.

5.2. Synthesen

5.2.1. Phosphororganische Flammschutzmittel

Melaminphenylphosphinat FR-P5

Die Darstellung vom Melaminphenylphosphinat erfolgte über eine Säure-Base-Reaktion zwischen Phenylphosphinsäure mit Melamin im Verhältnis 1 : 1 nach der WO 2010/057851 A1. [174] 34,1 g (240 mmol) Phenylphosphinsäure wurde in einem 500-ml-Becherglas in 150 ml VE-Wasser bei 95 °C gelöst. 30,3 g (0,24 mol) Melamin wurden in einem 1-l-Becherglas in 750 ml bei 95 °C gelöst. Sobald beide Lösungen klar waren, wurde die Phenylphosphinsäure-Lösung unter ständigem Rühren langsam zur Melamin-Lösung zugegeben und weiter gerührt, bis die Reaktionslösung auf RT abgekühlt war. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung im Eisbad weiter auf ca. 4 °C abgekühlt. Nach einer Nutschenfiltration wurde das Produkt bei 150 °C auf Massenkonzanz getrocknet und es wurde ein weißes Salz (56,3 g, 0,21 mol, 88 %) erhalten.

TGA: $T_{d5\%} = 245\text{ °C}$

Melaminphenylphosphonate FR-P6

Die Darstellung vom Melaminphenylphosphonat erfolgte über eine Säure-Base-Reaktion zwischen Phenylphosphonsäure mit Melamin im Verhältnis 1 : 1 nach der WO 2010/063623 A1. [175] 37,9 g (240 mmol) Phenylphosphonsäure wurden in einem 500-ml-Becherglas in 150 ml VE-Wasser bei 95 °C gelöst. 30,3 g (0,24 mol) Melamin wurden in einem 1-l-Becherglas in 750 ml bei 95 °C gelöst. Sobald beide Lösungen klar waren, wurde die Phenylphosphinsäure-Lösung unter ständigem Rühren langsam zur Melamin-Lösung zugeführt und weiter gerührt, bis die Reaktionslösung auf RT abgekühlt war. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung im Eisbad weiter auf ca. 4 °C abgekühlt. Nach einer Nutschenfiltration wurde das Produkt bei 150 °C auf Massenkonzanz getrocknet und es wurde ein weißes Salz (61,4 g, 220 mmol, 90 %) erhalten.

TGA: $T_{d5\%} = 296\text{ °C}$

5.2.2. Schwefel-Copolymere

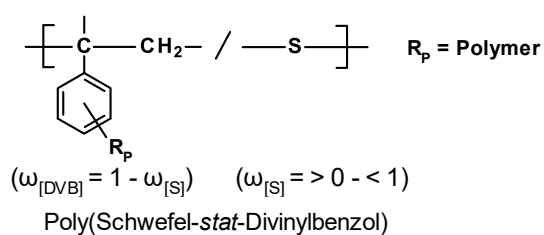
Syntheseprozedur Schwefel-Copolymere FR-S2–FR-S24

Elementarer Schwefel wurde in einem Reagenzglas vorgelegt. Das Reaktionsgefäß wurde im Anschluss für 20 min mit Stickstoff gespült. Der Schwefel wurde unter ständigem Rühren in einem Öl-Bad auf verwendete Synthesetemperatur T (s. Tabelle 18) für ca. 60 min erhitzt, bis dieser geschmolzen war. Anschließend wurde das organische Comonomer (s. Tabelle 18) der Schmelze zugegeben und die Reaktionsmischung bei der Synthesetemperatur T (s. Tabelle 18) für die weitere Reaktionsdauer t (s. Tabelle 18) unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach Ablauf der Zeit wurde das Reagenzglas aus dem Öl-Bad genommen und auf RT abgekühlt.

Tabelle 18: Verwendete Syntheseparameter und Zusammensetzungen in der Synthese der Schwefel-Copolymere FR-S2–FR-S25.

Schwefel-Copolymer	m _(Schwefel) (g)	Org. Comonomer	m _(org. Comonomer) (g)	T (°C)	t (h)
FR-S2	3,6	Styrol	0,4	130	24
FR-S3	3,3	Styrol	0,7	130	24
FR-S4	2,7	Styrol	1,3	130	24
FR-S5	2	Styrol	2	130	24
FR-S6	1,3	Styrol	2,7	130	24
FR-S7	0,7	Styrol	3,3	130	24
FR-S8	3,6	(R)-(+)-Limonen	0,4	170	5
FR-S9	3,3	(R)-(+)-Limonen	0,7	170	5
FR-S10	2,7	(R)-(+)-Limonen	1,3	170	5
FR-S11	2	(R)-(+)-Limonen	2	170	5
FR-S12	1,3	(R)-(+)-Limonen	2,7	170	5
FR-S13	0,7	(R)-(+)-Limonen	3,3	170	5
FR-S14	3,6	1,3-Diisopropenylbenzol	0,4	185	5
FR-S15	3,3	1,3-Diisopropenylbenzol	0,7	185	5
FR-S16	2,7	1,3-Diisopropenylbenzol	1,3	185	5
FR-S17	2	1,3-Diisopropenylbenzol	2	185	5
FR-S18	1,3	1,3-Diisopropenylbenzol	2,7	185	5
FR-S19	0,7	1,3-Diisopropenylbenzol	3,3	185	5
FR-S20	3,6	Divinylbenzol	0,4	185	5
FR-S21	3,3	Divinylbenzol	0,7	185	5
FR-S22	2,7	Divinylbenzol	1,3	185	5
FR-S23	2	Divinylbenzol	2	185	5
FR-S24	1,3	Divinylbenzol	2,7	185	5
FR-S25	0,7	Divinylbenzol	3,3	185	5

Poly(Schwefel-*stat*-Divinylbenzol) FR-S26–FR-S33



(FR-S26–FR-S33)

Elementarer Schwefel (FR-S26–FR-S33) und 0,6 g Zinkdiethyldithiocarbamat (FR-S30–FR-S33) wurden in einem 50-ml-Rundkolben vorgelegt und unter ständigem Rühren in einem Öl-Bad auf Synthesetemperatur T (s. Tabelle 19) für ca. 60 min erhitzt, bis der Schwefel geschmolzen war. Anschließend wurde Divinylbenzol der Schmelze zugegeben und die Reaktionsmischung bei Synthesetemperatur T (s. Tabelle 19) für weitere 24 h gerührt. Nach Ablauf der Zeit wurde der Rundkolben aus dem Öl-Bad genommen und auf RT abgekühlt. Aufgrund der duromeren Form dieser Syntheseprodukte wurde von einer reaktiven Einbindung aller eingesetzter Edukte ausgegangen, dies resultiert in Ausbeute von 100 %. Die hierbei eingesetzten Massen an Schwefel und Divinylbenzol im Bezug zum Schwefel-Copolymer sind in nachfolgender Tabelle 19 aufgeführt.

Tabelle 19: Verwendete Syntheseparameter und Zusammensetzungen in der Synthese der Schwefel-Copolymere FR-S26–FR-S33.

Kat: Zinkdiethyldithiocarbamat

Schwefel-Copolymer	m(Schwefel) (g)	m(Divinylbenzol) (g)	m(Kat.) (g)	T (°C)
FR-S26	8	4	-	185
FR-S27	6	6	-	185
FR-S28	2	10	-	185
FR-S29	1,1	10,9	-	185
FR-S30	8	4	0,6	135
FR-S31	6	6	0,6	135
FR-S32	2	10	0,6	135
FR-S33	1,1	10,9	0,6	135

5.2.3. Syntheseprozedur P-S-Terpolymere FR-PS1–FR-PS5

4,0 g elementarer Schwefel und 1,2 g Zinkdiethyldithiocarbamat wurden in einem 50-ml-Einhalsrundkolben vorgelegt und unter ständigem Rühren auf 135 °C für 60 min erhitzt, bis der Schwefel geschmolzen ist. Im Anschluss daran wurde eine Emulsion aus 14,0 g DVB und 6,0 g phosphororganischem Comonomer (s. Tabelle 20) zur Schmelze hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde bei 135 °C für weitere 48 h gerührt. Nach Ablauf der Zeit wurde der Rundkolben aus dem Öl-Bad genommen und auf RT abgekühlt. Aufgrund der duromeren Form dieser Syntheseprodukte wurde von einer reaktiven Einbindung aller eingesetzter Edukte ausgegangen, dies resultiert in Ausbeute von 100 %.

Tabelle 20: *Verwendete phosphororganische Comonomere in der Synthese der P-S-Terpolymere FR-PS1–FR-PS5.*

P-S-Terpolymer	Phosphororganisches Comonomer
FR-PS1	Vinylphosphonsäure
FR-PS2	Dimethylvinylphosphonat
FR-PS3	Diethylvinylphosphonat
FR-PS4	Hexakisallylaminocyclotriphosphazen
FR-PS5	Hexakisallyloxycyclotriphosphazen

5.2.4. Darstellung von Styrol-Copolymeren

Die Synthesen der Styrol-Copolymere wurden dankenswerterweise in Kooperation mit dem makromolekularen Arbeitskreis von Prof. Dr. Ulrich Jonas der Universität Siegen durchgeführt und dort von Petra Frank durchgeführt. Die Synthesevorschriften der Styrol-Copolymere und der dazugehörigen phosphororganischen Acrylatmonomere sind im Anhang und in den Patentanmeldungen WO 2021/121485 [176] und WO 2022/128001 [177] aufgeführt.

5.3. Prüfkörperherstellung und Probenvorbereitung

Allgemeine Prozedur zur Herstellung von geschäumten Polystyrol-Formulierungen

40 g Polystyrol und jeweils eine definierte Menge an Flammschutzmitteln wurden in 200 ml Dichlormethan (DCM) gelöst (s. Abbildung 84-1). Die Lösung bzw. Suspension wurde dann in eine 200 x 300 mm² große Aluminiumform gefüllt (s. Abbildung 84-2) und 24 h bei Raumtemperatur und 1 atm getrocknet. Das getrocknete Material wurde aus der Form gelöst (s. Abbildung 84-3) und anschließend in einer perforierten Edelstahlform 20 min mit Wasserdampf bei 100 °C und Umgebungsdruck geschäumt (s. Abbildung 84-4). Die geschäumten Probenkörper (Abmessungen: 200 x 210 x 10 mm³) wurden 24 h lang bei 50 °C und 1 atm im Trockenschrank (UF110plus, Memmert, Büchenbach, Deutschland) getrocknet, bis Massenkonzanz erreicht war. Die Nenndichten wurden aus der Masse der getrockneten Schaumkörper und dem Volumen der Edelstahlform berechnet. Die Nenndichten der resultierenden Probenkörper betrugen $\sim 64 \pm 2,1 \text{ kg/m}^3$. Die getrockneten Schaumkörper wurden mit einem Heißdrahtschneidegerät (Thermocut 230/E, Proxxon, Föhren, Deutschland) auf die benötigte Form zugeschnitten (s. Abbildung 84-5).

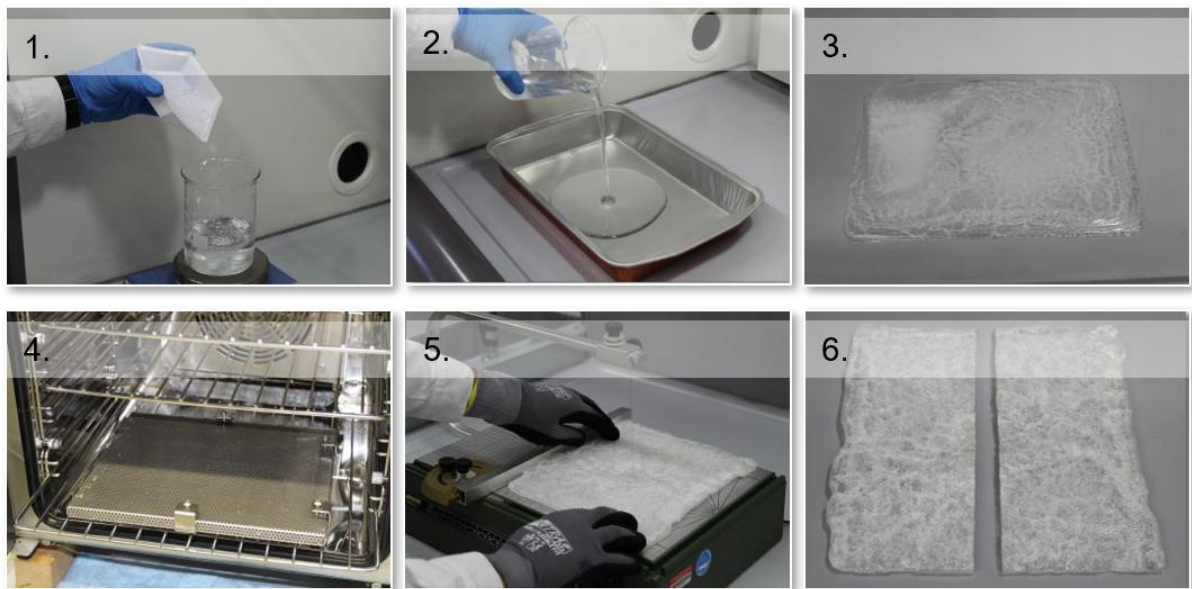


Abbildung 84: Allgemeine Vorgehensweise zur Herstellung von geschäumten Polystyrolformulierungen.

Schaumherstellung aus den Styrol-Copolymeren

Allgemeine Vorgehensweise:

20 g der Copolymere CP1 bis CP7 und jeweils, falls verwendet, eine definierte Menge an Flammschutzmitteln wurden in 100 ml Dichlormethan aufgelöst. Die Lösung bzw. Suspension wurde dann in eine 200 x 100 mm² große Aluminiumform gefüllt und 24 h bei Raumtemperatur und 1 atm getrocknet. Das getrocknete Material wurde aus der Form gelöst und anschließend 20 min mit Wasserdampf bei 100 °C und Umgebungsdruck geschäumt. Die geschäumten Probenkörper wurden 24 h lang bei 50 °C und 1 atm im Trockenschrank (UF110plus, Memmert, Büchenbach, Deutschland) getrocknet, bis Massenkonstanz erreicht war.

Herstellung von pulverförmigen Polystyrolformulierungen für die Verwendung in analytischen Methoden

Für die Probenherstellung von pulverförmigen Polystyrolformulierungen wurden die jeweiligen Schaumkörper kryogen vermahlen (Retsch, Haan, Deutschland). Dafür wurden Bruchstücke der Schaumkörper in die Mahlkammer gefüllt und zunächst für 4 min bei 5 Hz mit flüssigem Stickstoff vorgekühlt. Im Anschluss erfolgte der Mahlvorgang für 7 min bei 30 Hz unter ständiger Kühlung mit flüssigem Stickstoff. Die Pulver wurden im Anschluss daran im Vakuumtrockenschrank (VO500, Memmert, Büchenbach, Deutschland) bis zur Massenkonstanz bei 40 °C und 50 mbar getrocknet.

Herstellung von spritzgegossenen LOI-Prüfkörpern

LOI-Proben (Abmessungen: 120 x 11,5 x 4 mm³) wurden mit einem HAAKE™-MiniJet-Pro-Spritzgießgerät (Thermo Fisher Scientific, Karlsruhe, Deutschland) hergestellt. Dazu wurden die geschäumten Polystyrolformulierungen mit einer Kryomühle (Retsch, Haan, Deutschland) gemahlen und in der Spritzeinheit für 1,5 min auf 220 °C erhitzt. Die entstandenen Schmelzen wurden dann mit einem Druck von 700 bar innerhalb von 3 s in das vorgeheizte Werkzeug (80 °C) eingespritzt, gefolgt von einem Nachdruck von 400 bar für 5 s. Die spritzgegossenen LOI-Stäbe wurden vor der Prüfung 48 h bei RT (20 °C, Standard-Laborklima) gelagert.

Simulation des Wärmeeintrags durch einen Extrusionsprozess mittels isothermer TGA- bzw. DSC-Analysen

Zur Untersuchung des Einflusses des Wärmeeintrages aus dem Extrusionsprozess auf Polystyrolformulierungen wurde ein Temperaturprogramm entweder mittels DSC (DSC 1 STAR, Mettler Toledo, Gießen, Deutschland) oder mittels TGA (TGA/DSC 1 STAR, Mettler Toledo, Gießen, Deutschland) angewendet (s. Abbildung 85). Dabei wurden die Formulierungen mit einer Heizrate von 30 K/min von 25 °C auf 210 °C erwärmt, diese Temperatur wurde für 20 min gehalten. Nach Ablauf der Zeit wurden die Formulierungen mit einer Kühlrate von –30 K/min auf 25 °C abgekühlt. Die Formulierungen, die den Wärmeeintrag mittels DSC erfahren hatten, wurden im Anschluss auch mit der in Kapitel 3.3.3 beschriebenen DSC-Methode auf den Einfluss des Wärmeeintrags auf die Glasübergangstemperatur analysiert. Hingegen wurden die Formulierungen, die den Wärmeeintrag mittels TGA/DSC erfahren hatten, im Anschluss mittels TGA-Methode oder GPC-Methode (s. Kapitel 3.3.3) auf den Einfluss des Wärmeeintrages entweder auf die Zersetzungstemperatur oder auf das Molekulargewicht analysiert.

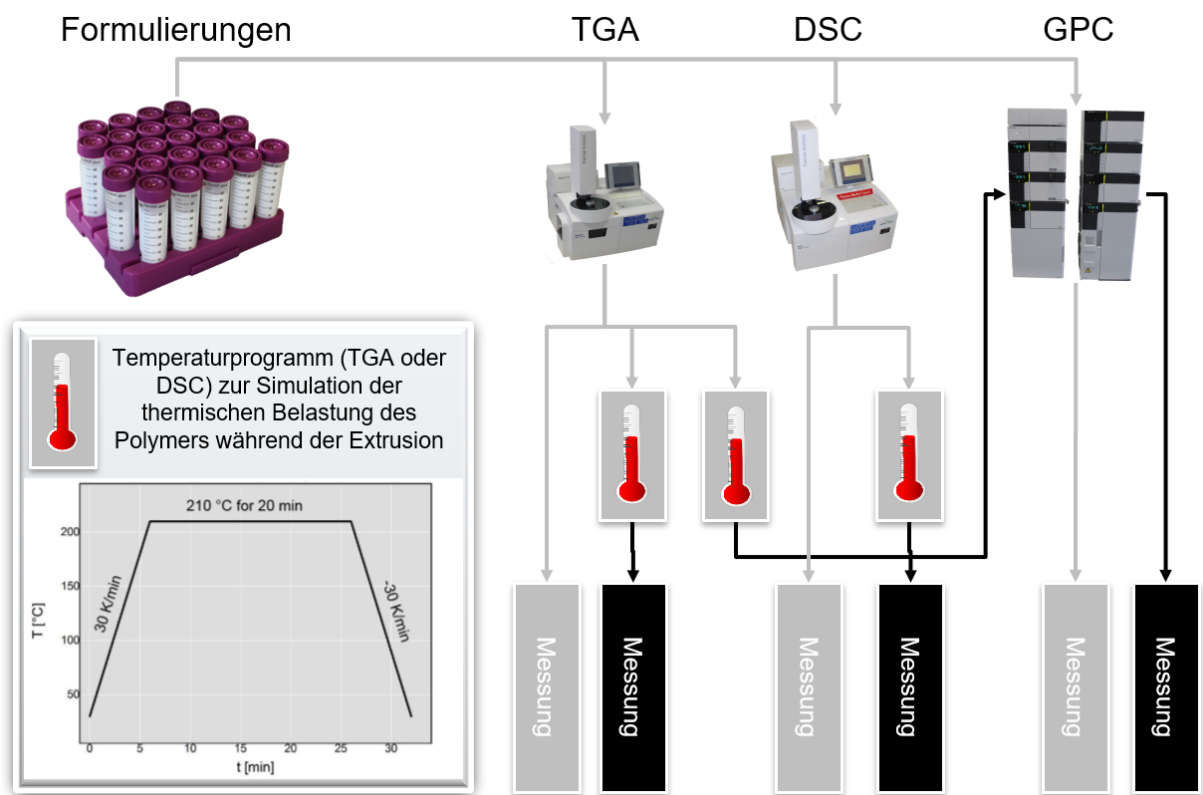


Abbildung 85: Schema zur Vorgehensweise Simulation des Wärmeeintrags durch einen Extrusionsprozess mittels isothermer TGA- bzw. DSC-Analysen.

5.4. Analysemethoden

Brandprüfungen

Screeningtest

Zur Beurteilung der Entflammbarkeit und Selbstverlöschung von Schaumkörpern wurden ca. 100 x 50 x 10 mm große Prüfkörper für 3 s in einer 2 cm hohen Bunsenbrennerflamme beflammt. In Anlehnung an die DIN EN ISO 11925-2 [119] wurde die Entzündbarkeit bestimmt, indem die Ausbreitung einer kleinen Flamme an der Oberfläche des Probenkörpers ermittelt wurde. Erlosch der Brand an der Probe nach Beendigung der Beflammungszeit von allein, so wurde dies als „Selbstverlöschung“ erfasst. Die Entzündbarkeit und die Selbstverlöschung wurden dabei mit „+“ (zeigt entsprechende Charakteristik) oder „-“ (zeigt nicht entsprechende Charakteristik) notiert.

Brandprüfungen angelehnt an DIN 4102 (B2)

Brandprüfungen angelehnt an DIN 4102-1 (B2) [3] wurden in einer geschlossenen Kammer unter Verwendung eines Bunsenbrenners mit einer 50-W-Propanflamme (20 mm) durchgeführt. Abweichend von der Norm (DIN 4102 (B2) [3]) wurde die Prüfung ohne Belüftung durchgeführt. Zudem wurde eine leuchtende Bunsenbrennerflamme statt einer rauschenden Nadelflamme verwendet. Die Beflammung erfolgte für 15 s an der Unterkante jedes Probenkörpers. Nach Entfernen des Brenners wurden die maximalen Flammenhöhen für jeden Probenkörper dokumentiert. Die maximal erfassbare Flammenhöhe für diesen Versuchsaufbau betrug aufgrund der vorbereiteten Größen der geschäumten Proben 20 cm. Für jede Polystyrolformulierung, falls nicht explizit anders erwähnt, wurden fünf Proben geprüft.

Brandprüfung mittels mini-SBI

Für die mini-SBI-Brandversuche wurde die gebaute mini-SBI-Konstruktion in eine UL94-V-Brennkammer (HVUL2 Horizontal Vertical Flame Chamber, Atlas Material Testing Technology GmbH, Linsengericht, Deutschland) eingebaut. Für die Beflammung wurde Propangas mit einem Gasfluss von $\sim 633,92 \text{ cm}^3/\text{min}$ [123] verwendet, damit die Flamme eine Höhe von in etwa 2/3 der Prüfkörperhöhe aufweist. Die Proben wurden in die Probenführung der mini-SBI-Konstruktion platziert und entweder für 5 min, 20 min oder 60 min beflammt. Zur Dokumentation der Temperaturveränderungen während der Brandprüfungen wurden mit einem Datenlogger (TC-08, Omega, Deckenpfronn, Deutschland) und der OmegaLogging-175

Software Version 5.22.6 die Temperaturen aufgezeichnet. Bei einer Beflammungszeit von 20 min oder 60 min wurde entsprechend der Beflammungsdauer aufgezeichnet. Dagegen wurden bei einer Beflammungszeit von 5 min die Daten 20 min erfasst.

Limiting Oxygen Index (LOI)

Die Sauerstoffindizes der spritzgegossenen Polystyrolformulierungen wurden gemäß DIN EN ISO 4589-1 [47] mit einem Sauerstoffindexgerät (OI Unit, Fire Testing Technology, East Grinstead, UK) gemessen.

Mikroskalige Verbrennungskalorimetrie (MCC)

Die mikroskalige Verbrennungskalorimetrie wurde mit einem FAA-Mikrokalorimeter (Fire Testing Technology, East Grinstead, UK) nach der ASTM D 7309 Methode A [55] mit einer Doppelbestimmung durchgeführt. Es wurden Probengewichte von 15 bis 30 mg gewählt, um einen O₂-Konzentrationsabfall von 10 % zu erreichen. Die Proben wurden unter Stickstoff mit einer Heizrate von 1 K/s bis zu 750 °C erhitzt und in der Brennkammer des Gerätes bei einer Temperatur von 900 °C pyrolysiert. Die Daten wurden mit einem Peak-Fitting-Ansatz unter Verwendung von Origin 2018b Professional (OriginLab Corp., Northampton, USA) analysiert.

Die expliziten Werte der MCC wurden aus den erhaltenen Verläufen der Wärmefreisetzungsrate über die Temperatur bestimmt.

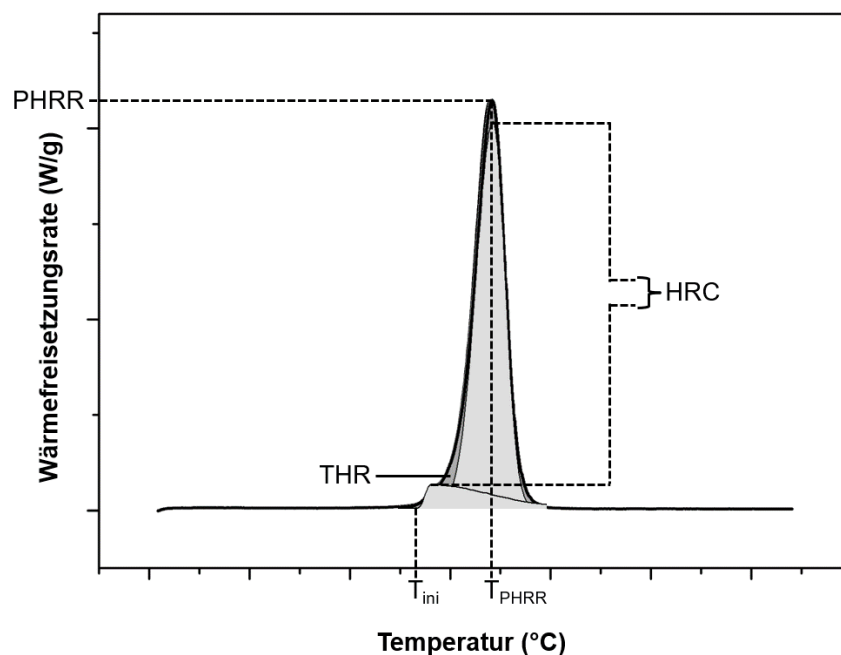


Abbildung 86: Bestimmung der explizierten Werte aus einer MCC-Messung.

So werden aus den gemessenen Daten die gesamte Wärmefreisetzung (**total heat release**, THR), die Wärmefreisetzungskapazität (**heat release capacity**, HRC), das Maximum der Wärmefreisetzungsrates (**peak of heat release rate**, PHRR), die Anfangstemperatur (initial temperature, T_{ini}) und die Temperatur zum Maximum der Wärmefreisetzungsrates (temperature of peak of heat release rate, T_{PHRR}) ausgewertet. Zusätzlich wird die Restmasse aus der Messung erhalten. In Abbildung 86 ist exemplarisch ein Diagramm des Verlaufes der Wärmefreisetzungsrates des Referenz Polystyrols gezeigt. Aus dem Kurvenverlauf wurden die zuvor aufgeführten MCC-spezifischen Werte ermittelt. Das Integral des Peaks der Wärmefreisetzungsrates entspricht der THR des PS. Die HRC wurde über eine Addition der Maxima von Kurvenfits bestimmt. Das Peakmaximum der Wärmefreisetzungsrates entspricht dabei der PHRR. Die Temperatur am Beginn des Anstiegs des Peaks entspricht T_{ini} und die Temperatur am Peakmaximum der T_{PHRR} .

Differenzkalorimetrische Analysen (DSC)

Differenzkalorimetrische Analysen von Flammenschutzformulierungen oder Syntheseprodukten wurden mit einem DSC-1-STAR-Gerät (Mettler Toledo, Gießen, Deutschland) durchgeführt. Dabei wurden 10 mg von jeder einzelnen kryogenvermahlenden Probe in einem Aluminiumtiegel eingewogen. Als Temperaturprogramm wurden 3 Heizzyklen und 3 Kühlzyklen angewendet, bei denen jeweils unter Stickstoffatmosphäre (Durchflussrate 20 ml/min) mit einer Heizrate von 10 K/min von –50 °C auf 150 °C erwärmt, oder mit einer Kühlrate von –10 K/min von 150 °C auf –50 °C gekühlt wurde. Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur wurden die Daten aus dem dritten Heizzyklus der differenzkalorimetrischen Analysen verwendet.

NMR-Spektroskopie

¹H-NMR-Spektren wurden bei RT mit einem 500-MHz-NMR-Spektrometer (ECZ 500, Joel Solutions, Freising, Deutschland) gemessen. ³¹P-NMR-Spektren wurden an einem 43-MHz-Benchtop-NMR-Spektrometer (Spinsolve Phosphorus, Magritek, Aachen, Deutschland) bei 28 °C gemessen. Die chemischen Verschiebungen (δ) beziehen sich auf das nicht deuterierte Signal des verwendeten Lösungsmittels.

Elementaranalyse (EA)

Elementaranalysen wurden auf einem C-, H-, N-, S- Analysegerät (vario MICRO cube, Elementar, Linsengericht, Deutschland) durchgeführt. Dafür wurden jeweils 2 mg der kryogenvermahlenden Proben zur Analyse verwendet. Jede Probe wurde dreimal gemessen. Die Elementaranalyse wurde mit dem Standard-Sulfanilamid (C 41,9 %, H 4,7 %, N 16,27 %, S 18,62 %) kalibriert.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Zur Bestimmung der Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen wurden die kryogengemahlenen PS-Formulierungen in THF (HPLC-Qualität) gelöst, um eine nominale Konzentration von 2,5 mg/ml zu erreichen. Die gelösten Rezepturen wurden dann mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) mit einem GPC-Aufbau analysiert, das aus einem DGU-20A3R-Entgaser, einer LC-20AD-Pumpe, einem SIL-20A-HT-Autosampler, einem CTO-20AC-Säulenofen, einem RID-20A-Detektor (alle Teile von Shimadzu, Duisburg, Deutschland) und einem Säulensatz bestehend aus einer SDV-Vorsäule (5 µm, 8 x 50 mm; PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Deutschland) und zwei SDV-Trennsäulen (1000 Å, 5 µm, 8 mm x 300 mm und 100.000 Å, 5 µm, 8 x 300 mm; beide PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Deutschland) besteht. GPC-Messungen wurden bei 30 °C mit THF als Eluent bei einer Flussrate von 1 ml/min durchgeführt. Zur Kalibrierung wurden Polystyrolstandards (PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Deutschland) verwendet.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die TGA der einzelnen Flammenschutzmittel und der Flammenschutzmittelmischungen im Polystyrol wurden mit einem TGA/DSC-1-Gerät (Mettler Toledo, Gießen, Deutschland) durchgeführt. 10 mg jeder einzelnen kryogenvermahlenen Probe wurden in einen Aluminiumoxid-Tiegel gegeben und mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre (Durchflussrate: 20 ml/min) analysiert.

Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (TGA-FTIR)

TGA-FTIR-Analysen wurden mit einem TGA/DSC-1-Gerät (Mettler Toledo, Gießen, Deutschland) durchgeführt, das mit einem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (Nicolet™ iS50 FTIR, Thermo Fisher Scientific, Dreieich, Deutschland) über eine beheizte Transferleitung (Thermo Fisher Scientific, Dreieich, Deutschland) verbunden war. Alle Analysen wurden mit 3 mg der Probe durchgeführt und unter Stickstoffatmosphäre bei einer Durchflussrate von 20 ml/min und einer Heizrate von 10 K/min gemessen. Die Temperaturen der Transferleitung (250 °C) und der Gaszelle (260 °C) wurden während der Messungen konstant gehalten. Die freigesetzten Zersetzungsprodukte wurden anhand der Peakhöhe ihrer charakteristischen Schwingungswellenzahl im IR-Spektrum identifiziert. Für jedes Material wurden zwei TGA-FTIR-Analysen durchgeführt.

Thermogravimetrische Analyse in Kombination mit Größenausschlusschromatographie (TGA-GPC)

Es wurden PS-Formulierungen, die FR-P1 mit oder ohne FR-S1 enthielten, in einem TGA/DSC-1-Gerät (Mettler Toledo, Gießen, Deutschland) mit einer Heizrate von 0,5 K/min unter Stickstoffatmosphäre erhitzt, bis bestimmte, vorher festgesetzte Restmassen (in den Tiegel) erreicht wurden. Wenn die jeweilige Restmasse für jede Formulierung erreicht war, wurde die Probe mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 20 K/min auf RT (25 °C) abgekühlt. Die Rückstände wurden in THF (HPLC-Qualität) aufgelöst, um eine nominale Konzentration von 2,5 mg/ml zu erreichen. Die gelösten Materialien wurden dann mittels Größenausschlusschromatographie (GPC) mit dem zuvor beschriebenen GPC-Aufbau analysiert.

Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektrometrie (TGA-MS)

TGA-MS-Experimente wurden am Fraunhofer ICT, Pfinztal (Dr. Carl-Christoph Höhne), mit 10 mg jeder Probe auf einem TG-209-F1-Gerät (Netzsch, Selb, Deutschland) durchgeführt, das mit einem QMS 403 C Aëolos® (Netzsch, Selb, Deutschland) unter Stickstoffatmosphäre bei einer Heizrate von 10 K/min gekoppelt war. Für jedes Material wurden zwei Messungen in einem Massenbereich von 30 bis 120 m/z durchgeführt.

Rasterelektronenmikroskopie gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX)

Die rasterelektronenmikroskopischen Messungen wurden in Kombination mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie an allen Polystyrolschäumen mit unterschiedlichen Rezepturen vor und nach der Flammenprüfung durchgeführt. Aus den hergestellten Schaumstoffen wurden Prüfkörper mit den Abmessungen 8 x 8 mm hergestellt. Zusätzliche Stücke von 50 x 100 mm wurden vorbereitet und jeweils 5 s lang mit einer 50-W-Propan-Bunsenbrennerflamme beflammt. Proben, die nicht innerhalb von 5 s nach der Beflammung von selbst erloschen, wurden durch manuelles Schütteln gelöscht. Nach dem Abkühlen auf RT (20 °C) wurden aus den verbrannten Bereichen Prüfkörper mit den Abmessungen 8 x 8 mm hergestellt. Alle Proben wurden mit leitfähigem Silberlack auf Standard-Aluminium-REM-Halterungen befestigt und mit 5 nm Platin in einem Quorum Q150T ES Sputter Coater (Quantum Design, Darmstadt, Deutschland) rotierend beschichtet. REM-Bilder wurden mit einem ZEISS Sigma FE-REM (Carl Zeiss Microscopy Deutschland GmbH, Oberkochen, Deutschland) bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV mit einer Aperturgröße von 60 µm und Arbeitsabständen von 8 bis 9 mm aufgenommen. EDX-Spektren und 512 x 512 Pixel große Elementkarten der Probenoberflächen wurden mit einem Oxford-X-Max-150-EDX-Detektor (Oxford Instruments plc, Abingdon, UK) aufgenommen. Zur Bestimmung des relativen Anteils der Elemente auf der Oberfläche wurden von jeder Probe drei Bereiche mit einer Fläche von 1,15 x 0,83 µm² kartiert und analysiert.

Lichtmikroskopische Aufnahmen

Lichtmikroskopische Aufnahmen wurden mit dem Stereomikroskop Axio Zoom.V16 (Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) bei einer 16,8-fachen Vergrößerung aufgenommen und mit der Software ZEN (Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) bearbeitet.

X. Literaturverzeichnis

- [1] D.E. Ballast, J.D. Griffin, United States Patent Office, US3188295A, 1965. <https://doi.org/10.1145/178951.178972>.
- [2] K. Hahn, O. Kriha, I. Bellin, F. Braun, P. Spies, J.K.W. Sandler, G. Janssens, J. Fischer, C. Fleckenstein, H. Denecke, S. Fuchs, P. Merkel, M. Pawlowski, H. Ruckdäschel, K. Massonne, Flame-protected polymer foams, WO 2011/073141 A1
- [3] DIN 4102-1:1998-05; Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen, 1998. https://doi.org/10.1007/978-3-322-91201-5_20.
- [4] P. Conversio, Kunststoffproduktion Weltweit und in Europa bis 2021, 2022.
- [5] <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167099/umfrage/weltproduktion-von-kunststoff-seit-1950/>, 21.01.2025
- [6] H. Dominghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, 6. Auflage, Springer Berlin Heidelberg, 2005. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-06663-8>.
- [7] A. Kumar, R.K. Gupta, Fundamentals of Polymers Engineering, 2nd Editio, Marcel Dekker, Inc., New York, 2003.
- [8] W. Keim, Kunststoffe, 1. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006. <https://www.ptonline.com/articles/how-to-get-better-mfi-results>.
- [9] E. Simon, Über den flüssigen Storax (Styrax liquidus), Liebigs Ann. Der Chemie. 31 (1839) 265.
- [10] C. Lynwood, Polystyrene: Synthesis, Characteristics and Applications, Nova Science Publishers, New York, 2014.
- [11] Consultic, Produktion, Verarbeitung und Verwertung von Kunststoffen in Deutschland 2015 -Kurzfassung-, 2016.
- [12] W. Kaiser, Kunststoffchemie für Ingenieure, Carl Hanser Verlag, München, 2006.
- [13] J. Maul, B.G. Frushhour, J.R. Kontoff, H. Eichenauer, K.-H. Ott, C. Schade, Polystyrene and Styrene Copolymers, Ullmann's Encycl. Ind. Chem. 29 (2007) 475–522. <https://doi.org/10.1002/14356007.a21>.
- [14] A.W. Hui, A.E. Hamielec, Thermal polymerization of styrene at high conversions and temperatures. An experimental study, J. Appl. Polym. Sci. 16 (1972) 749–769. <https://doi.org/10.1002/app.1972.070160319>.
- [15] <https://www.flameretardants-online.com/flame-retardants/mode-of-action>, 10.04.2024
- [16] N. Nießner, E. Jahnke, D. Wagner, F. Beckert, Styrol-Copolymerisate - Marktorientierte Spezialentwicklungen und globale Megatrends prägen Styrolpolymere, Kunststoffe. (2016) 91–95.
- [17] N. Nießner, E. Jahnke, D. Wagner, M. Blinzler, C. Ruthard, Styrol-Copolymere - Spezialkunststoffe mit steigender Nachfrage, Kunststoffe. (2014) 50–56.

- [18] C.G. Munters, J.G. Tandberg, Heat insulation, US2023204A, 1932.
- [19] C. Hoffmann, J. Rudloff, C. Eck, E. Kraus, E. Hochrein, H. Achenbach, M. Lang, M. Bastian, Extrudieren und Schäumen in einem Schritt, *Kunststoffe*. (2020) 30–33.
- [20] M. Witt, D. Scherzer, K. Hahn, D. Naegele, Method of Producing Expandable Styrene-Polymer Spheres, WO 94/21719, 1994.
- [21] K.A. Howard, Method for manufacturing expanded polystyrene foam components from used polystyrene materials, US5217660A
- [22] K. Hahn, J. Lamprecht, K.-H. Wassmer, D. Scherzer, F. Braun, D. Naegele, G. Ehrmann, F.-J. Dietzen, R. Henn, F. Hohwiller, J. Fischer, Expandable Styrene Polymers Containing Carbon Black, WO 97/45477, 1997.
- [23] W. Zhai, D. Li, P. Huang, Influences of high-impact polystyrene loading on the foaming behavior and flame-retardant properties of polyphenylene oxide composites blown with CO₂, *J. Appl. Polym. Sci.* 138 (2021) 5–13. <https://doi.org/10.1002/app.50122>.
- [24] R. Horrocks, D. Price, Fire retardant materials, Woodhead Publishing Limited, Camebridge, 2001. [https://doi.org/10.1016/s0379-7112\(01\)00027-3](https://doi.org/10.1016/s0379-7112(01)00027-3).
- [25] R. Horrocks, D. Price, Advances in fire retardant materials, Woodhead Publishing Limited, Camebridge, 2008.
- [26] T. Kashiwagi, Polymer combustion and flammability - role of the condense phase, *Symp. Combust.* 25 (1994) 1423–1437. [https://doi.org/doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80786-1](https://doi.org/doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80786-1).
- [27] I.S. Zope, Fire Retardancy Behavior of Polymer/Clay Nanocomposites, Springer Nautre, Singapoore, 2018. http://link.springer.com/10.1007/978-981-10-8327-3%0Ahttp://link.springer.com/10.1007/978-981-10-8327-3_2.
- [28] A.P. Mouritz, A.G. Gibson, Fire Properties of Polymer Composite Materials, Springer, Dordrecht, 2019.
- [29] E.D. Weil, S. Levchik, A Review of Current Flame Retardant Systems for Epoxy Resins, *J. Fire Sci.* 22 (2004) 25–40. <https://doi.org/10.1177/0734904104038107>.
- [30] IHS Consulting, The Flame Retardant Market 2019., (2020). <https://www.flameretardants-online.com/flame-retardants/market>.
- [31] J. Troitzsch, *Plastics Flammability Handbook*, Third Edit, Carl Hanser Verlag, München, 2004. <https://doi.org/10.3139/9783446436695>.
- [32] A. Witkowski, A.A. Stec, R. Hull, Thermal Decomposition of Polymeric Materials, 5. Edition, New York, 2016. <https://www.ptonline.com/articles/how-to-get-better-mfi-results>.
- [33] G. Camino, L. Costa, Performance and mechanisms of fire retardants in polymers-A review, *Polym. Degrad. Stab.* 20 (1988) 271–294. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(88\)90073-0](https://doi.org/10.1016/0141-3910(88)90073-0).
- [34] K.A. Salmeia, J. Fage, S. Liang, S. Gaan, An overview of mode of action and analytical methods for evaluation of gas phase activities of flame retardants,

Polymers (Basel). 7 (2015) 504–526. <https://doi.org/10.3390/polym7030504>.

- [35] M.W. Beach, N.G. Rondan, R.D. Froese, B.B. Gerhart, J.G. Green, B.G. Stobby, A.G. Shmakov, V.M. Shvartsberg, O.P. Korobeinichev, Studies of degradation enhancement of polystyrene by flame retardant additives, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 1664–1673. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.010>.
- [36] A.G. Shmakov, V.M. Shvartsberg, O.P. Korobeinichev, M.W. Beach, T.I. Hu, T.A. Morgan, On the mechanism of action of phosphorus-containing retardants, *Mendeleev Commun.* 17 (2007) 186–187. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2007.05.019>.
- [37] P.M. Hergenrother, C.M. Thompson, J.G. Smith, J.W. Connell, J.A. Hinkley, R.E. Lyon, R. Moulton, Flame retardant aircraft epoxy resins containing phosphorus, *Polymer (Guildf)*. 46 (2005) 5012–5024. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.04.025>.
- [38] U. Braun, A.I. Balabanovich, B. Scharfel, U. Knoll, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, R. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altstädt, T. Hoffmann, D. Pospiech, Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites, *Polymer (Guildf)*. 47 (2006) 8495–8508. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.10.022>.
- [39] E.D. Weil, V. Choudhary, Flame-Retarding Plastics and Elastomers with Melamine, *J. Fire Sci.* 13 (1995) 104–126. <https://doi.org/10.1177/073490419501300202>.
- [40] W. Liu, D.Q. Chen, Y.Z. Wang, D.Y. Wang, M.H. Qu, Char-forming mechanism of a novel polymeric flame retardant with char agent, *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 1046–1052. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.02.009>.
- [41] M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel, Fire retardancy of polymers; The Use of Intumescence, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 1998. [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(09\)70137-3](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(09)70137-3).
- [42] <https://lanxess.com/de-DE/Presse/Presseinformationen/2019/07/Intelligenter-und-nachhaltiger-Flammschutz-f%C3%BCr-Schaumstoffe-in-Bauanwendungen>, 10.04.2024.
<https://lanxess.com/de-DE/Presse/Presseinformationen/2019/07/Intelligenter-und-nachhaltiger-Flammschutz-f%C3%BCr-Schaumstoffe-in-Bauanwendungen>.
- [43] DIN EN 13501-1:2007+A1:2009 Klassifizierung von Bauprodukten und Bauarten zu ihrem Brandverhalten – Teil 1: Klassifizierung mit den Ergebnissen aus den Prüfungen zum Brandverhalten von Bauprodukten, 2010.
- [44] DIN EN 13823:2015-02 Prüfungen zum Brandverhalten von Bauprodukten – Thermische Beanspruchung durch einen einzelnen brennenden Gegenstand für Bauprodukte mit Ausnahme von Bodenbelägen, 2015.
- [45] <http://www.fireonline.it/wp-content/uploads/2016/04/The-capabilities-and-limitations-of-the-Single-Burning-Item-SBI-test.pdf>, 10.04.2024.
<https://doi.org/10.1515/9781503623057-016>.
- [46] Q. Xu, A. Majlingova, M. Zachar, C. Jin, Y. Jiang, Correlation analysis of cone calorimetry test data assessment of the procedure with tests of different polymers, *J. Therm. Anal. Calorim.* 110 (2012) 65–70.

<https://doi.org/10.1007/s10973-011-2059-7>.

- [47] DIN EN ISO 4589-1:2017-08; Kunststoffe - Bestimmung des Brandverhaltens durch den Sauerstoff-Index, 2017.
- [48] ASTM D2863:2019-10; Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index), 2019.
- [49] V. Babrauskas, D.R. Peacock, Heat release rate: the single most important parameter in fire hazard, *Fire Saf. J.* 18 (1992) 255–272.
- [50] E.D. Weil, N.G. Patel, M.M. Said, M.M. Hirschler, S. Shakir, Oxygen index: Correlations to other fire tests, *Fire Mater.* 16 (1992) 159–167. <https://doi.org/10.1002/fam.810160402>.
- [51] R.E. Lyon, R. Walters, DOT/FAA/AR-01/117: A Microscale Combustion Calorimeter, Washington, D.C., 2002.
- [52] R.E. Lyon, R. Walters, S. Stoliarov, Screening Flame Retardants for Plastics Using Microscale Combustion Calorimetry, *Polym. Eng. Sci.* (2007) 1501–1510. <https://doi.org/10.1002/pen>.
- [53] R.A. Mensah, Q. Xu, S. Asante-Okere, C. Jin, G. Bentum-Micah, Correlation analysis of cone calorimetry and microscale combustion calorimetry experiments, *J. Therm. Anal. Calorim.* 136 (2019) 589–599. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7661-5>.
- [54] R.E. Lyon, R.N. Walters, Pyrolysis combustion flow calorimetry, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 71 (2004) 27–46. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(03\)00096-2](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00096-2).
- [55] ASTM D7309:2013-07; Standard Test Method for Determining Flammability Characteristics of Plastics and Other Solid Materials Using Microscale Combustion Calorimetry, 2013. https://doi.org/10.1007/978-1-4842-5763-0_25.
- [56] S. Hostikka, A. Matala, Pyrolysis model for predicting the heat release rate of birch wood, *Combust. Sci. Technol.* 189 (2017) 1373–1393. <https://doi.org/10.1080/00102202.2017.1295959>.
- [57] B. Scharrel, K.H. Pawlowski, R.E. Lyon, Pyrolysis combustion flow calorimeter: A tool to assess flame retarded PC/ABS materials?, *Thermochim. Acta.* 462 (2007) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.05.021>.
- [58] C.Q. Yang, Q. He, R.E. Lyon, Y. Hu, Investigation of the flammability of different textile fabrics using micro-scale combustion calorimetry, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.047>.
- [59] I.C. McNeill, M. Zulfiqar, T. Kousar, A detailed investigation of the products of the thermal degradation of polystyrene, *Polym. Degrad. Stab.* 28 (1990) 131–151. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(90\)90002-O](https://doi.org/10.1016/0141-3910(90)90002-O).
- [60] A. Covaci, A.C. Gerecke, R.J. Law, S. Voorspoels, M. Kohler, N. V. Heeb, H. Leslie, C.R. Allchin, J. De Boer, Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: A review, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 3679–3688. <https://doi.org/10.1021/es0602492>.
- [61] M. Kohler, M. Zennegg, C. Bogdal, A.C. Gerecke, P. Schmid, N. V. Heeb, M.

Sturm, H. Vonmont, H.P.E. Kohler, W. Giger, Temporal trends, congener patterns, and sources of octa-, nona-, and decabromodiphenyl ethers (PBDE) and hexabromocyclododecanes (HBCD) in Swiss Lake sediments, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 6378–6384. <https://doi.org/10.1021/es702586r>.

- [62] M. Du, D. Zhang, C. Yan, X. Zhang, Developmental toxicity evaluation of three hexabromocyclododecane diastereoisomers on zebrafish embryos, *Aquat. Toxicol.* 112–113 (2012) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2012.01.013>.
- [63] Directive 2002/95/EC: RoHS, *Offic. J. Eur. Union* 37, 2003.
- [64] Directive 2002/96/EC: WEEE, *Offic. J. Eur. Union* 37, 2003.
- [65] Directive 2006/1907/EC: REACH, *Offic. J. Eur. Union* 396, 2006.
- [66] E Commission, Chemicals/REACH: six dangerous substances to be phased out by the EU, 2011.
- [67] J. Eichhorn, Synergism of free radical initiators with self-extinguishing additives in vinyl aromatic polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 8 (1964) 2497–2524. <https://doi.org/10.1002/app.1964.070080604>.
- [68] M.W. Beach, S.E. Vozar, S.Z. Filipi, A.G. Shmakov, V.M. Shvartsberg, O.P. Korobeinichev, T.A. Morgan, T.I. Hu, V. Sick, Screening approaches for gas-phase activity of flame retardants, *Proc. Combust. Inst.* 32 II (2009) 2625–2632. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2008.07.039>.
- [69] M.W. Beach, J.W. Hull, B.A. King, I.I. Beulich, B.G. Stobby, S.L. Kram, D.B. Gorman, Development of a new class of brominated polymeric flame retardants based on copolymers of styrene and polybutadiene, *Polym. Degrad. Stab.* 135 (2017) 99–110. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.11.008>.
- [70] K. Hahn, G. Ehrmann, J. Ruch, M. Allmendinger, B. Schmied, J. Holoch, K. Mühlbach, Flame-Protected Expandablestyrenepolymer (EPS) Granules with a Flame-Protection Synergist in the Coating, WO2006082233A1.
- [71] EPA - United States Environmental Protection Agency, Flame Retardant Alternatives for Hexabromocyclododecane (HBCD), 2014. https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-06/documents/hbcd_report.pdf.
- [72] J. Wagner, P. Deglmann, S. Fuchs, M. Ciesielski, C.A. Fleckenstein, M. Döring, A flame retardant synergism of organic disulfides and phosphorous compounds, *Polym. Degrad. Stab.* 129 (2016) 63–76. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.023>.
- [73] C.E. Wilén, M. Aubert, T. Tirri, W. Pawelec, Sulfenamides as flame retardants, WO 2015/067736 A1, 2015.
- [74] A. Mountassir, T. Tirri, P. Sund, C.E. Wilén, Sulfenamides as Standalone Flame Retardants for Polystyrene, *Polym. Degrad. Stab.* 188 (2021) 109588. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109588>.
- [75] C. Fleckenstein, H. Denecke, I. Bellin, O. Kriha, P. Spies, S. Fuchs, K. Massonne, K. Hahn, P. Degelmann, M. Hofmann, A. Kindler, Flame retardant, WO 2011/083009 A1, 2011.
- [76] K. Hahn, O. Kriha, I. Bellin, P. Spies, S. Fuchs, P. Deglmann, K. Massonne, H.

- Denecke, C. Fleckenstein, G. Janssens, M. Hofmann, Flame Retardant, WO 2011/095552, 2011.
- [77] K. Hahn, S. Fuchs, I. Bellin, P. Spies, M. Hofmann, P. Deglmann, K. Massonne, H. Denecke, C. Fleckenstein, G. Janssens, A. Müller-Cristandoro, B. Bruchmann, Polymer Flame Retardant, WO 2013/017417, 2013.
 - [78] E.D. Weil, S. V. Levchik, Flame retardants for polystyrenes in commercial use or development, *J. Fire Sci.* 25 (2007) 241–265. <https://doi.org/10.1177/0734904107071607>.
 - [79] G. Wang, X. Chen, P. Liu, S. Bai, Flame-retardant mechanism of expandable polystyrene foam with a macromolecular nitrogen–phosphorus intumescent flame retardant, *J. Appl. Polym. Sci.* 134 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1002/app.44356>.
 - [80] G. Wang, S. Bai, Synergistic effect of expandable graphite and melamine phosphate on flame-retardant polystyrene, *J. Appl. Polym. Sci.* 134 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1002/app.45474>.
 - [81] Y. Sun, Y. Wang, Y. Qing, X. Wu, Z. Shi, A DOPO-base Schiff derivative used as a flame retardant for polystyrene, *J. Appl. Polym. Sci.* 137 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1002/app.49224>.
 - [82] K. Hahn, O. Kriha, I. Bellin, P. Spies, S. Fuchs, P. Degelmann, K. Massonne, H. Denecke, C. Fleckenstein, G. Janssens, M. Hofmann, M. Döring, M. Ciesielski, J. Wagner, Halogen-free, phosphorous-containing, flame-protected polymer foams, WO 2011/095540 A2, 2011.
 - [83] K. Hahn, S. Fuchs, I. Bellin, P. Spies, M. Hofmann, P. Degelmann, K. Massonne, H. Denecke, C. Fleckenstein, G. Janssens, Flame retardant, WO 2011/121001 A1, 2011.
 - [84] I. Bellin, P. Spies, S. Fuchs, C. Fleckenstein, P. Degelmann, M. Hofmann, R. Ostermann, K. Hahn, H. Denecke, K. Massonne, G. Janssens, M. Döring, M. Ciesielski, J. Wagner, Flame-retardant system, WO 2012/089667 A1, 2012.
 - [85] W. Hu, J. Zhan, N. Hong, T.R. Hull, A.A. Stec, L. Song, J. Wang, Y. Hu, Flame retardant polystyrene copolymers: Preparation, thermal properties, and fire toxicities, *Polym. Adv. Technol.* 25 (2014) 631–637. <https://doi.org/10.1002/pat.3261>.
 - [86] B. Yuan, G. Wang, S. Bai, P. Liu, Preparation of halogen-free flame-retardant expandable polystyrene foam by suspension polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.* 136 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1002/app.47779>.
 - [87] R. Eberstaller, G. Hintermeier, Flame-retardant expandable polymers, WO 2011/035357 A1, 2011.
 - [88] U. Braun, P. Eisentraut, S. Fuchs, P. Deglmann, Sulphurous additives for polystyrene: Influencing decomposition behavior in the condensed phase, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) 1–13. <https://doi.org/10.1002/app.41665>.
 - [89] W.J. Chung, J.J. Griebel, E.T. Kim, H. Yoon, A.G. Simmonds, H.J. Ji, P.T. Dirlam, R.S. Glass, J.J. Wie, N.A. Nguyen, B.W. Guralnick, J. Park, Á. Somogyi, P. Theato, M.E. Mackay, Y.E. Sung, K. Char, J. Pyun, The use of elemental

sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials, *Nat. Chem.* 5 (2013) 518–524. <https://doi.org/10.1038/nchem.1624>.

- [90] B. Oschmann, J. Park, C. Kim, K. Char, Y.E. Sung, R. Zentel, Copolymerization of Polythiophene and Sulfur to Improve the Electrochemical Performance in Lithium-Sulfur Batteries, *Chem. Mater.* 27 (2015) 7011–7017. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02317>.
- [91] M. Arslan, B. Kiskan, E.C. Cengiz, R. Demir-Cakan, Y. Yagci, Inverse vulcanization of bismaleimide and divinylbenzene by elemental sulfur for lithium sulfur batteries, *Eur. Polym. J.* 80 (2016) 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.05.007>.
- [92] S.H. Je, T.H. Hwang, S.N. Talapaneni, O. Buyukcakil, Supporting information Rational Sulfur Cathode Design for Lithium - Sulfur Batteries : Sulfur-Embedded Benzoxazine Polymers.
- [93] I. Gomez, D. Mecerreyes, J.A. Blazquez, O. Leonet, H. Ben Youcef, C. Li, J.L. Gómez-Cámer, O. Bundarchuk, L. Rodriguez-Martinez, Inverse vulcanization of sulfur with divinylbenzene: Stable and easy processable cathode material for lithium-sulfur batteries, *J. Power Sources.* 329 (2016) 72–78. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.046>.
- [94] C. Fu, J. Guo, Challenges and current development of sulfur cathode in lithium–sulfur battery, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 13 (2016) 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2016.08.004>.
- [95] P.T. Dirlam, A.G. Simmonds, T.S. Kleine, N.A. Nguyen, L.E. Anderson, A.O. Klever, A. Florian, P.J. Costanzo, P. Theato, M.E. Mackay, R.S. Glass, K. Char, J. Pyun, Inverse vulcanization of elemental sulfur with 1,4-diphenylbutadiyne for cathode materials in Li-S batteries, *RSC Adv.* 5 (2015) 24718–24722. <https://doi.org/10.1039/c5ra01188d>.
- [96] J.J. Griebel, G. Li, R.S. Glass, K. Char, J. Pyun, Kilogram scale inverse vulcanization of elemental sulfur to prepare high capacity polymer electrodes for Li-S batteries, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 53 (2015) 173–177. <https://doi.org/10.1002/pola.27314>.
- [97] J.J. Griebel, S. Namnabat, E.T. Kim, R. Himmelhuber, D.H. Moronta, W.J. Chung, A.G. Simmonds, K.J. Kim, J. Van Der Laan, N.A. Nguyen, E.L. Dereniak, M.E. MacKay, K. Char, R.S. Glass, R.A. Norwood, J. Pyun, New infrared transmitting material via inverse vulcanization of elemental sulfur to prepare high refractive index polymers, *Adv. Mater.* 26 (2014) 3014–3018. <https://doi.org/10.1002/adma.201305607>.
- [98] J.J. Griebel, N.A. Nguyen, S. Namnabat, L.E. Anderson, R.S. Glass, R.A. Norwood, M.E. Mackay, K. Char, J. Pyun, Dynamic Covalent Polymers via Inverse Vulcanization of Elemental Sulfur for Healable Infrared Optical Materials, *ACS Macro Lett.* 4 (2015) 862–866. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00502>.
- [99] H.K. Lin, Y.S. Lai, Y.L. Liu, Cross-Linkable and Self-Foaming Polysulfide Materials for Repairable and Mercury Capture Applications, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2019) 4515–4522. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06815>.

- [100] M.P. Crockett, A.M. Evans, M.J.H. Worthington, I.S. Albuquerque, A.D. Slattery, C.T. Gibson, J.A. Campbell, D.A. Lewis, G.J.L. Bernardes, J.M. Chalker, Sulfur-Limonene Polysulfide: A Material Synthesized Entirely from Industrial By-Products and Its Use in Removing Toxic Metals from Water and Soil, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 1714–1718. <https://doi.org/10.1002/anie.201508708>.
- [101] Z. Deng, A. Hoefling, P. Théato, K. Lienkamp, Surface Properties and Antimicrobial Activity of Poly(sulfur-co-1,3-diisopropenylbenzene) Copolymers, *Macromol. Chem. Phys.* 219 (2018) 1–6. <https://doi.org/10.1002/macp.201700497>.
- [102] D.-C. PYUN, Methods of Utilizing Elemental Sulfur for Flame Retardant Polymers and Additives, WO 2017/004186 A1.
- [103] X. Wu, J.A. Smith, S. Petcher, B. Zhang, D.J. Parker, J.M. Griffin, T. Hasell, Catalytic inverse vulcanization, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08430-8>.
- [104] J. Furukawa, E. Kobayashi, T. Wakui, Phosphorus-Containing Polystyrene Derivatives, *Polym. J.* 12 (1980) 277–285.
- [105] J.R. Ebdon, D. Price, B.J. Hunt, P. Joseph, F. Gao, G.J. Milnes, L.K. Cunliffe, Flame retardance in some polystyrenes and poly(methyl methacrylate)s with covalently bound phosphorus-containing groups: Initial screening experiments and some laser pyrolysis mechanistic studies, *Polym. Degrad. Stab.* 69 (2000) 267–277. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00066-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00066-5).
- [106] A. Dumitrascu, B.A. Howell, Flame-retarding vinyl polymers using phosphorus-functionalized styrene monomers, *Polym. Degrad. Stab.* 96 (2011) 342–349. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.023>.
- [107] J. Cui, C. Zhu, M. He, Z. Ke, Y. Liu, Q. Tai, X. Xiao, Y. Hu, Preparation and thermal properties of a novel core-shell structure flame-retardant copolymer, *Polym. Adv. Technol.* 29 (2018) 541–550. <https://doi.org/10.1002/pat.4161>.
- [108] J. Cui, C. Zhu, M. He, Z. Ke, Y. Liu, Q. Tai, X. Xiao, Y. Hu, Preparation of a novel styrene copolymer: Simultaneously improving the thermal stability and toughness, *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018) 13–15. <https://doi.org/10.1002/app.46120>.
- [109] Y. Sun, Y. Wang, L. Liu, T. Xiao, The preparation, thermal properties, and fire property of a phosphorus-containing flame-retardant styrene copolymer, *Materials (Basel)*. 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13010127>.
- [110] B.A. Howell, Y.G. Daniel, Incorporation of comonomer *exo*-5-(diphenylphosphato)isobornide-2-endo-acrylate to generate flame retardant poly(styrene), *Polymers (Basel)*. 11 (2019). <https://doi.org/10.3390/polym11122038>.
- [111] B. Boutevin, B. Hamoui, J.-M.M. Bessière, Synthèse d'un monomère styrénique à substituant phosphonique. Instabilité de la forme diacide et polymérisation, *Macromol. Chem. Phys.* 196 (1995) 1865–1873.
- [112] S. Jang, S. Lee, H. Kim, J. Ham, J.H. Seo, Y. Mok, M. Noh, Y. Lee, Preparation of pH-sensitive CaP nanoparticles coated with a phosphate-based block copolymer for efficient gene delivery, *Polymer (Guildf)*. 53 (2012) 4678–4685.

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.08.043>.

- [113] B. Martínez-López, N. Gontard, S. Peyron, Worst case prediction of additives migration from polystyrene for food safety purposes: a model update, *Food Addit. Contam. - Part A Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.* 35 (2018) 563–576. <https://doi.org/10.1080/19440049.2017.1402129>.
- [114] D. Till, A.D. Schwoppe, D.J. Ehntholt, K.R. Sidman, R.H. Whelan, P.S. Schwartz, R.C. Reid, M.L. Rainey, Indirect food additive migration from polymeric food packaging materials, *Crit. Rev. Toxicol.* 18 (1987) 215–243. <https://doi.org/10.3109/10408448709089862>.
- [115] C. Simoneau, L. Van den Eede, S. Valzacchi, Identification and quantification of the migration of chemicals from plastic baby bottles used as substitutes for polycarbonate, *Food Addit. Contam. - Part A Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.* 29 (2012) 469–480. <https://doi.org/10.1080/19440049.2011.644588>.
- [116] K. Hahn, S. Fuchs, I. Bellin, P. Spies, M. Hofmann, P. Degelmann, K. Massonne, H. Denecke, C. Fleckenstein, G. Janssens, Flame Retardant, WO 2011/121001, 2011.
- [117] I. Bellin, P. Spies, S. Fuchs, C. Fleckenstein, P. Deglmann, M. Hofmann, R. Ostermann, K. Hahn, H. Denecke, K. Massonne, G. Janssens, M. Döring, Flame-retardant System, WO 2012/089667, 2012.
- [118] <https://giasxps.ro/de/vergleich-xps-eps/>, 10.04.2024.
- [119] DIN EN ISO 11925-2:2011-02; Prüfungen zum Brandverhalten - Entzündbarkeit von Produkten bei direkter Flammeneinwirkung, 2011.
- [120] T. Tirri, M. Aubert, W. Pawelec, A. Holappa, C.E. Wilén, Structure-property studies on a new family of halogen free flame retardants based on sulfenamide and related structures, *Polymers (Basel)*. 8 (2016). <https://doi.org/10.3390/polym8100360>.
- [121] Technisches Merkblatt - Neopor, 2007.
- [122] DIN 4102-16:2015-09; Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen - Teil 16: Durchführung von Brandschachtprüfungen, 2015.
- [123] Matheson tri gas - PROPANE 602(E300) SS 20 PSIG.
- [124] N. Brovko, Parameteroptimierung für die Brandmessung unterschiedlicher Materialien in einem neuentwickelten, miniaturisierten Single Burning Item (SBI) Testaufbau, 2020.
- [125] C. Hu, G. Fontaine, P. Tranchard, T. Delaunay, M. Collinet, S. Marcille, S. Bourbigot, In-situ investigation of temperature evolution of drippings via an optimized UL-94 instrumentation: Application to flame retarded polybutylene succinate, *Polym. Degrad. Stab.* 155 (2018) 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.07.015>.
- [126] Institut Bauen und Umwelt e.V. (IBU), Umwelt-Produktdeklaration nach /ISO 14025 und /EN 15804/; Dämmplatte mit Neopor Plus, BASF SE & Karl Bacht Kunststoffverarbeitung GmbH & Co.KG, 2019.
- [127] K. Matsue, N. Nishioka, Y. Shirakawa, L. Hood, S. Kram, S. Costeux, M. Barger,

Foamed Styrenic Polymers Containing a Brominated Styrene-Butadiene Copolymer and Having Enhanced Cell Size Homogeneity, WO 2015/065393, 2015.

- [128] NIST Chemistry WebBook database SRD 69, (2021).
- [129] DIN EN 60695-11-10:2015-10; Prüfung zur Beurteilung der Brandgefahr - Teil 11-10: Prüfflammen - Prüfverfahren mit einer 50-W-Prüfflamme horizontal und vertikal, 2015.
- [130] M. Elkovitch, S.-P. Ting, R. Gallucci, Flame Retardant Polyamide Composition, Method and Article, WO 2011/087587 A2.
- [131] G. Bertelli, G. Camino, L. Costa, R. Locatelli, Fire retardant systems based on melamine hydrobromide: Part I-Fire retardant behaviour, *Polym. Degrad. Stab.* 18 (1987) 225–236. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(87\)90003-6](https://doi.org/10.1016/0141-3910(87)90003-6).
- [132] U. Zucchelli, F. Trupiano, Flame Retarded Extruded Polystyrene Foams, WO 2012/168746 A1.
- [133] M. Roth, S. Fuchs, P. Nesvadba, U. Keppeler, Flammschutzmittel auf Basis von Substituierten Di-, Tri-, Tetra-Arylethanverbindungen, EP 2 927 302 A1.
- [134] T. Tirri, M. Aubert, H. Aziz, Y. Brusentsev, W. Pawelec, C.E. Wilén, Sulfenamides in synergistic combination with halogen free flame retardants in polypropylene, *Polym. Degrad. Stab.* 164 (2019) 75–89. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.03.021>.
- [135] F. Zhou, C. Ma, K. Zhang, Y. Yam Chan, Y. Xiao, B. Scharfel, M. Doring, B. Wang, W. Hu, Y. Hu, Synthesis of Ethyl (Diethoxymethyl)phosphinate Derivatives and Their Flame Retardancy in Flexible Polyurethane Foam: Structure-flame Retardancy Relationships, *Polym. Degrad. Stab.* 188 (2021) 109557. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109557>.
- [136] State of California Department of Consumer Affairs, Technical Bulletin 117-2013, (2013).
- [137] K. Hahn, O. Kriha, I. Bellin, P. Spies, S. Fuchs, P. Degelmann, K. Massonne, H. Denecke, C. Fleckenstein, G. Janssens, M. Hofmann, M. Döring, M. Ciesielski, J. Wagner, Halogen-free, phosphorous-containing, Flame-protected Polymer Foams, WO 2011/095540 A2, 2011.
- [138] K. Hahn, S. Fuchs, I. Bellin, P. Spies, M. Hofmann, P. Degelmann, K. Massonne, H. Denecke, C. Fleckenstein, G. Janssens, Flame Retardant, WO 2011/121001 A1, 2011.
- [139] C. Fleckenstein, H. Denecke, I. Bellin, O. Kriha, P. Spies, S. Fuchs, K. Massonne, K. Hahn, P. Degelmann, M. Hofmann, A. Kindler, Flame Retardant, WO 2011/083009 A1, 2011.
- [140] I. Bellin, P. Spies, S. Fuchs, C. Fleckenstein, P. Degelmann, M. Hofmann, R. Ostermann, K. Hahn, H. Denecke, K. Massonne, G. Janssens, M. Döring, Flame-Retardant System, WO 2012/089667 A1, 2012.
- [141] https://www.kern.de/de/technisches-datenblatt/polystyrol-ps?n=2101_1, 10.04.2024, (n.d.). https://www.kern.de/de/technisches-datenblatt/polystyrol-ps?n=2101_1.

- [142] <https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/fire-resistance-loi>, 10.04.2024, (n.d.). <https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/fire-resistance-loi>.
- [143] G.F. Levchik, S.A. Vorobyova, V. V. Gorbarenko, S. V. Levchik, E.D. Weil, Some mechanistic aspects of the fire retardant action of red phosphorus in aliphatic nylons, *J. Fire Sci.* 18 (2000) 172–182. <https://doi.org/10.1106/3066-1L81-J80G-W6QX>.
- [144] H. Lu, C.A. Wilkie, Study on intumescent flame retarded polystyrene composites with improved flame retardancy, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 2388–2395. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.08.022>.
- [145] D.Q. Hoang, J. Kim, B.N. Jang, Synthesis and performance of cyclic phosphorus-containing flame retardants, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 2042–2047. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.02.017>.
- [146] A. Turski Silva Diniz, J.M. Marti, B. Scharrel, High Heat Resistance Can Be Deceiving: Dripping Behavior of Polyamide 4.6 in Fire, *Macromol. Mater. Eng.* 308 (2023) 1–11. <https://doi.org/10.1002/mame.202300091>.
- [147] I.N. Einhorn, *Fire Retardance of Polymeric Materials*, 1971. <https://doi.org/10.1080/03602557108544707>.
- [148] B. Scharrel, Phosphorus-based flame retardancy mechanisms-old hat or a starting point for future development?, *Materials (Basel)*. 3 (2010) 4710–4745. <https://doi.org/10.3390/ma3104710>.
- [149] C. Geschwindner, D. Goedderz, T. Li, J. Köser, C. Fasel, R. Riedel, V. Altstädt, C. Bethke, F. Puchler, J. Breu, M. Döring, A. Dreizler, B. Böhm, Investigation of flame retarded polypropylene by high-speed planar laser-induced fluorescence of OH radicals combined with a thermal decomposition analysis, *Exp. Fluids*. 61 (2020) 1–16. <https://doi.org/10.1007/s00348-019-2864-5>.
- [150] C.C. Höhne, C. Posern, U. Böhme, F. Eichler, E. Kroke, Dithiocyanurates and thiocyanamelurates: Thermal thiyl radical generators as flame retardants in polypropylene, *Polym. Degrad. Stab.* 166 (2019) 17–30. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.004>.
- [151] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8th ed., Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, 2012.
- [152] P.H. Kasai, L. Skattebol, E.B. Whipple, The Butatrienyl Radical, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 4509–4510. <https://doi.org/10.1021/ja01018a089>.
- [153] E. Duemichen, P. Eisentraut, M. Celina, U. Braun, Automated thermal extraction-desorption gas chromatography mass spectrometry: A multifunctional tool for comprehensive characterization of polymers and their degradation products, *J. Chromatogr. A*. 1592 (2019) 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.01.033>.
- [154] H. Saeidian, M. Babri, Z. Mirjafary, M.T. Naseri, M. Sarabadani, D. Ashrafi, S.S.M. Faraz, Fragmentation mechanisms in mass spectrometry of Chemical Weapons Convention related spiro alkylphosphonates and alkylidioxaphosphinane oxides, *Int. J. Mass Spectrom.* 369 (2014) 59–70. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2014.06.003>.

- [155] B.K. Kandola, M. Ndiaye, D. Price, Quantification of polymer degradation during melt dripping of thermoplastic polymers, *Polym. Degrad. Stab.* 106 (2014) 16–25. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.020>.
- [156] P. Joseph, S. Tretsiakova-McNally, Melt-flow behaviours of thermoplastic materials under fire conditions: Recent experimental studies and some theoretical approaches, *Materials* (Basel). 8 (2015) 8793–8803. <https://doi.org/10.3390/ma8125492>.
- [157] Y. Zhang, J.J. Griebel, P.T. Dirlam, N.A. Nguyen, R.S. Glass, M.E. Mackay, K. Char, J. Pyun, Inverse vulcanization of elemental sulfur and styrene for polymeric cathodes in Li-S batteries, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 55 (2017) 107–116. <https://doi.org/10.1002/pola.28266>.
- [158] R.G. Jones, J. Kahovec, R. Stepto, E.S. Wilks, M. Hess, T. Kitayama, W. Val Metanomski, *Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008.
- [159] Technical Datasheet Syrolution PS 158 N/L, Revision Date 08.01.2022.
- [160] T. Gethmann, *Synthese und Charakterisierung von neuartigen, hochschwefelhaltigen Polymeren zur Anwendung als neuartige Flammschutzsynergisten*, (2017).
- [161] B.R. Currell, A.J. Williams, Thermal analysis of elemental sulphur, *Thermochim. Acta.* 9 (1974) 255–259. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(74\)80005-5](https://doi.org/10.1016/0040-6031(74)80005-5).
- [162] A. Ribes, G. Carrera, E. Gallego, X. Roca, M.J. Berenguer, X. Guardino, Development and validation of a method for air-quality and nuisance odors monitoring of volatile organic compounds using multi-sorbent adsorption and gas chromatography/mass spectrometry thermal desorption system, *J. Chromatogr. A.* 1140 (2007) 44–55. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.11.062>.
- [163] F.R. Mayo, Chain Transfer in the Polymerization of Styrene: The Reaction of Solvents with Free Radicals, *J. Am. Chem. Soc.* 65 (1943) 2324–2329. <https://doi.org/10.1021/ja01252a021>.
- [164] C. Mortimer, U. Müller, *Das Basiswissen der Chemie*, 11th Editi, Thieme Verlag, Stuttgart, 2014.
- [165] A.J. Parker, N. Kharasch, The Scission of Sulfur-Sulfur Bond, *Chem. Rev.* 59 (1959) 583–628.
- [166] M. Čolović, J. Vasiljević, Ž. Štirn, N. Čelan Korošin, M. Šobak, B. Simončič, A. Demšar, G. Malucelli, I. Jerman, New sustainable flame retardant DOPO-NH-functionalized polyamide 6 and filament yarn, *Chem. Eng. J.* 426 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130760>.
- [167] A. Ahmed, L. -P Blanchard, Copolymerization of elemental sulfur with styrene, *J. Appl. Polym. Sci.* 29 (1984) 1225–1239. <https://doi.org/10.1002/app.1984.070290418>.
- [168] A. V Gonyuk, R.L. Korshunov, THE INTERACTION OF STYRENE WITH ELEMENTARY Jtl, 33 (1992) 226–229.
- [169] L.J. Young, Copolymerization parameters, *J. Polym. Sci.* 62 (1962) S15–S15. <https://doi.org/10.1002/pol.1962.1206217329>.

- [170] M. Fineman, S.D. Ross, Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization, *J. Polym. Sci.* 5 (1950) 259–262. <https://doi.org/10.1097/00001199-200002000-00003>.
- [171] T. Kelen, F. Tüdös, Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method, *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* 9 (1975) 1–27. <https://doi.org/10.1080/00222337508068644>.
- [172] F.R. Mayo, F.M. Lewis, M. Lewis, Copolymerization. I. A basis for comparing the behavior of monomers in copolymerization; the copolymerization of styrene and methyl methacrylate, 66 (1944) 1594–1601.
- [173] V.S. Wadi, K.K. Jena, K. Halique, Brigita Rožič, L. Cmok, V. Tzitzios, S.M. Alhassan, Scalable High Refractive Index polystyrene-sulfur nanocomposites via in situ inverse vulcanization, *Sci. Rep.* 10 (2020) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-71227-z>.
- [174] S. Fuchs, T. Weiß, Melamine Phenylphosphinate Flame Retardant Compositions, WO 2010/057851 A1, 2010.
- [175] S. Fuchs, T. Weiß, R. Xalter, Melamine Phenylphosphonate Flame Retardant Compositions, WO 2010/063623 A1.
- [176] M. Luksin, S. Fuchs, P. Frank, U. Jonas, Flame-Retardant Copolymers and Molding Compounds, WO 2021/121485 A1, 2021.
- [177] M. Luksin, S. Fuchs, P. Frank, U. Jonas, M.P. Andruschko, Flame-Retarded Copolymers and Molding Compounds, WO 2022/128001 A1, 2022.

XI. Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, dass alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht sind und dass die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegt wurde.

Michael Luksin
Lippstadt, 22. Juni 2026

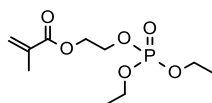
XII. Anhang:

Tabelle 21: Restgehalte Dichlormethan in Polystyrolproben vor dem Schäumen.

Versuch	m ₁ (g)	m ₂ (g)	Δm (g)	Restgehalt DCM (Gew.-%)
1	35,5	29,7	5,8	16,3
2	38,3	31,6	6,7	17,5
3	32,8	27,7	5,1	15,5
4	34,6	28,9	5,7	16,5
5	34,3	29,0	5,3	15,5
6	40,5	33,8	6,7	16,5
7	38,9	32,0	6,9	17,7
8	34,2	28,3	5,9	17,3
9	31,9	27,3	4,6	14,4
10	31,1	26,7	4,4	14,1
				16,1 ± 1,2 Gew.-%
m ₁ : Masse der Polystyrolplatte vor dem Schäumen, m ₂ : Masse des Polystyrolschaumkörpers nach der Ofentrocknung (24 h, 60 °C), $\Delta m = m_1 - m_2$				

Phosphororganische Acrylatmonomere zur Terpolymerisation

Diethyl-2-Methacryloyloxy-Ethylphosphat (M1)

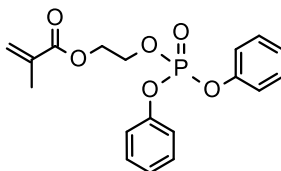


(M1)

2-Hydroxyethyl-Methacrylat (5.005 g, 40 mmol), destilliertes Triethylamin (5,8 ml, 40 mmol) und Kupfer(I)chlorid (Spatelspitze) wurden in ca. 30 ml peroxidfreiem Diethylether gemischt, sauerstofffrei gemacht und in einem Eisbad abgekühlt. Diethylchlorphosphat (7,252 g, 42 mmol) gelöst in 10 ml Diethylether wurde tropfenweise hinzugegeben. Die Mischung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde anschließend filtriert und das Lösungsmittel evaporiert. Es wurden 10,379 g (39,0 mmol, 97 %) an Produkt erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 1,32 (t, 6H, CH₃-Phosphat); 1,94 (s, 3H, CH₃ Acrylat); 4,11 (q, 4H, -O-CH₂-); 4,26 und 4,35 (t, 4H, -O-CH₂-); 5,59 (s, 1H, CH vinyl trans zu Carbonyl); 6,15 (s, 1H, CH vinyl cis zu Carbonyl)

Diphenyl-2-Methacryloyloxy-Ethylphosphat (M2)

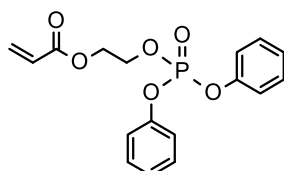


(M2)

2-Hydroxyethyl-Methacrylat (3,301 g, 25 mmol), destilliertes Triethylamin (3,5 ml, 25 mmol) und Kupfer(I)chlorid (40 mg, 0,4 mmol) wurden in ca. 30 ml peroxidfreiem Diethylether gemischt, sauerstofffrei gemacht und in einem Eisbad abgekühlt. Diphenylchlorphosphat (6,796 mg, 26 mmol) gelöst in 10 ml Diethylether wurde tropfenweise hinzugegeben. Die Mischung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde anschließend filtriert und das Lösungsmittel evaporiert. Es wurden 8,872 g (24,5 mmol, 98 %) an Produkt erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 1,91 ppm (3 Protonen, -CH₃ Acrylat), 4,38 und 4,48 (je 2 Protonen (-O-CH₂-CH₂-O-), 5,56 und 6,11 (je 1 Proton, CH₂=C-), 7,22 und 7,33 (10 Protonen, Aromaten)

Diphenyl-2-Acryloyloxy-Ethylphosphat (M3)

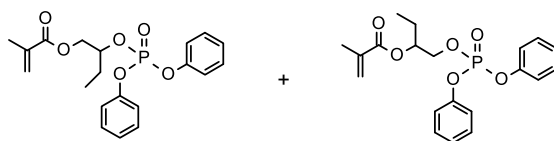


(M3)

2-Hydroxyethyl-Acrylat (4,949 g, 43 mmol), destilliertes Triethylamin (6,0 ml, 7,32 mmol) und Kupfer(I)chlorid (62 mg, 0,63 mmol) wurden in ca. 30 ml peroxidfreiem Diethylether gemischt, sauerstofffrei gemacht und in einem Eisbad abgekühlt. Diphenylchlorphosphat (11,93 g, 44 mmol) gelöst in 10 ml Diethylether wurde tropfenweise hinzugegeben. Die Mischung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde anschließend filtriert und das Lösungsmittel evaporiert. Es wurden 12,455 g (35,8 mmol, 83 %) an Produkt erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 4,39 und 4,48 (m, 4H, -O-CH₂-); 5,85 und 6,08 und 6,41 (3H, -CH=CH₂); 7,23 und 7,34 (Aromaten-H)

Diphenyl-4-Methacryloyloxy-butylphosphat (M4)

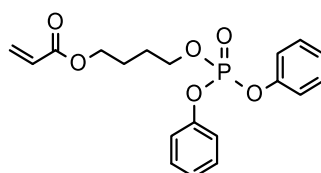


(M4)

2-Hydroxybutyl-Methacrylat (2:1-Isomerengemisch) (4,673 g, 30 mmol), destilliertes Triethylamin (4,1 ml, 30 mmol) und Kupfer(I)chlorid (60 mg, 0,61 mmol) wurden in ca. 30 ml peroxidfreiem Diethylether gemischt, sauerstofffrei gemacht und in einem Eisbad abgekühlt. Diphenylchlorphosphat (8,300 g, 31 mmol) gelöst in 10 ml Diethylether wurde tropfenweise hinzugegeben. Die Mischung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde anschließend filtriert und das Lösungsmittel evaporiert. Es wurden 10,012 g (25,6 mmol, 85 %) an Produkt erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 0,92 und 0,96 (t, 6H, CH₃); 1,69 und 1,77 (q, 4H, CH₂); 1,90 (s, 6H, CH₃); 4,24 und 4,34 (m, 2H, -O-CH₂-); 4,80 (d, 2H, CH₂); 5,06 (q, 2H, CH); 5,52 (s, 1H, CH vinyl trans zu Carbonyl); 6,10 (s, 1H, CH vinyl cis zu Carbonyl); 7,20 und 7,32 (Aromaten-H)

Diphenyl-4-Acryloyloxy-Butylphosphat (M5)



(M5)

2-Hydroxybutyl-Acrylat (4,544 g, 29 mmol), destilliertes Triethylamin (4,0 ml, 29 mmol) und Kupfer(I)chlorid (58 mg, 0,59 mmol) wurden in ca. 30 ml peroxidfreiem Diethylether gemischt, sauerstofffrei gemacht und in einem Eisbad abgekühlt. Diphenylchlorphosphat (5,122 g, 30 mmol) gelöst in 10 ml Diethylether wurde tropfenweise hinzugegeben. Die Mischung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde anschließend filtriert und das Lösungsmittel evaporiert. Es wurden 5,313 g (14,1 mmol, 49 %) an Produkt erhalten.

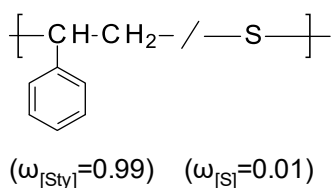
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 1,65 und 1,76 (q, 4H, CH₂); 4,16 und 4,30 (t, 4H, -O-CH₂-); 5,83 und 6,11 und 6,37 (3H, CH₂=CH-); 7,21 und 7,34 (Aromaten-H)

Styrol-Copolymere

Verwendete Materialien:

Für die durchgeführten Synthesen der Copolymere wurden Styrol (99 %, Acros Organics / Stabilisator entfernt), Schwefel (>99 %, Alfa Aesar) und die synthetisierten Monomere der Formel (M1) bis (M5) verwendet.

Poly(Styrol-*stat*-Schwefel)-1 (CP1) (s. Abbildung 85)



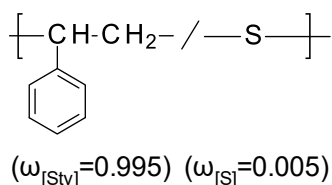
(CP1)

Schwefel (50 mg, 1 Gew.-%) und Styrol (4.950 mg, 99 Gew.-%) wurden miteinander gemischt und durch drei Gefrierentgasungszyklen sauerstofffrei gemacht. Die Mischung wurde für 72 h auf 130 °C erhitzt. Nach Lösen in THF wurde das Produkt durch Fällung in Methanol isoliert.

EA: berechnet C 91,3 %, H 7,7 %, S 1,00 %; gefunden C 91,6 %, H 7,69 %, S = 0,86 %;

TGA: T_{d5%} = 367 °C; **DSC:** T_g = 95 °C; **GPC:** M_w = 48 kDa, M_n = 20 kDa

Poly(Styrol-*stat*-Schwefel)-2 (CP2) (s. Abbildung 85)



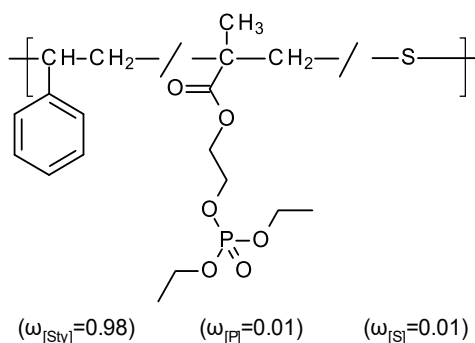
(CP2)

Schwefel (25 mg, 0,5 Gew.-%) und Styrol (4.975 mg, 99,5 Gew.-%) wurden miteinander gemischt und durch drei Gefrierentgasungszyklen sauerstofffrei gemacht. Die Mischung wurde für 72 h auf 130 °C erhitzt. Nach Lösen in THF wurde das Produkt durch Fällung in Methanol isoliert.

EA: berechnet C 91,8 %, H 7,7 %, S 0,5 %; gefunden C = 92,0 %, H = 7,67 %, S = 0,47 %; **TGA:** Td_{5%} = 375 °C; **DSC:** T_g = 101 °C; **GPC:** M_w = 128 kDa, M_n = 66 kDa

Poly(Styrol-*stat*-Diethyl-2-methacryloyloxy-ethylphosphat-*stat*-Schwefel) (CP3)

(s. Abbildung 86)

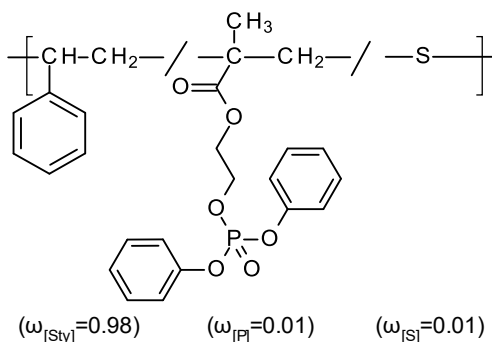


Schwefel (310 mg, 1 Gew.-%), Styrol (30,98 g, 98 Gew.-%) und Monomer (M1) (320 mg, 1 Gew.-%) wurden miteinander gemischt und durch drei Gefrierentgasungszyklen sauerstofffrei gemacht. Die Mischung wurde für 72 h auf 130 °C erhitzt. Nach Lösen in THF wurde das Produkt durch Fällung in Methanol isoliert (123 g, 82 %).

³¹P-NMR (43 MHz, CDCl₃): δ 1,41 ppm; **EA:** berechnet C 90,9 %, H 7,7 %, S 1,00 % O 0,32 % P 0,10 %; gefunden C 90,9 %, H 7,6 %, S 0,63 %; **TGA:** Td_{5%} = 405 °C; **DSC:** T_g = 90,3 °C; **GPC:** M_w = 62 kDa, M_n = 32 kDa

Poly(Styrol-*stat*-Diphenyl-2-methacryloyloxy-ethylphosphat-*stat*-Schwefel) (CP4)

(s. Abbildung 86)

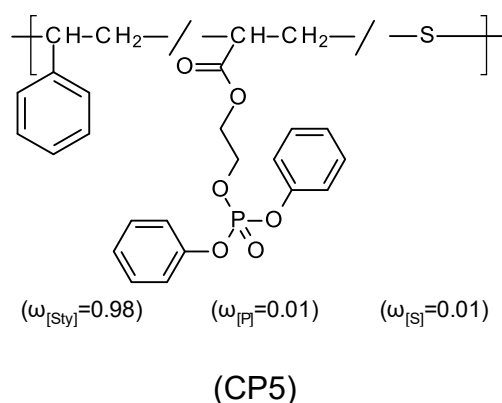


Schwefel (1,5 g, 1 Gew.-%), Styrol (147 g, 98 Gew.-%) und Monomer (M2) (1,5 g, 1 Gew.-%) wurden miteinander gemischt und durch drei Gefrierentgasungszyklen sauerstofffrei gemacht. Die Mischungen wurden für 72 h auf 130 °C erhitzt. Nach Lösen in THF wurde das Produkt durch Fällern in Methanol isoliert (126 g, 84 %).

³¹P-NMR (43 MHz, CDCl₃): δ –12,02 ppm; **EA**: berechnet C 91,0 %, H 7,7 %, S 1,00 % O 0,24 % P 0,08 %; gefunden C 91,4 %, H 7,6 %, S 0,67 %; **TGA**: Td_{5%} = 325 °C; **DSC**: T_g = 96,7 °C; **GPC**: M_w = 46 kDa, M_n = 10 kDa

Poly(Schwefel-*stat*-Diphenyl-2-acryloyloxy-ethylphosphat-*stat*-Schwefel) (CP5)

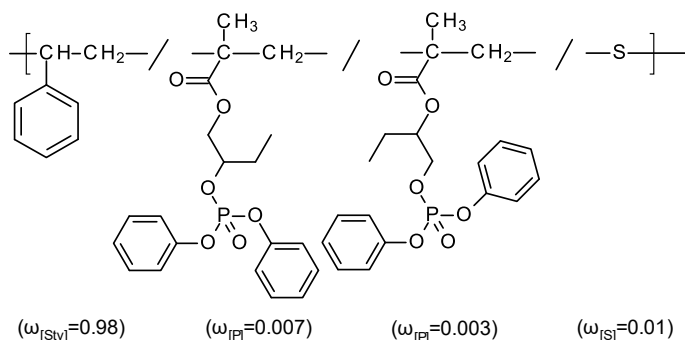
(s. Abbildung 86)



Schwefel (1,5 g, 1 Gew.-%), Styrol (147 g, 98 Gew.-%) und Monomer (M3) (1,5 g, 1 Gew.-%) wurden miteinander gemischt und durch drei Gefrierentgasungszyklen sauerstofffrei gemacht. Die Mischungen wurden für 72 h auf 130 °C erhitzt. Nach Lösen in THF wurde das Produkt durch Fällern in Methanol isoliert (126 g, 84 %).

EA: berechnet C 91,0 %, H 7,7 %, S 1,00 % O 0,25 % P 0,08 %; gefunden C 91,3 %, H 7,6 %, S 0,64 %; **TGA**: Td_{5%} = 325 °C; **DSC**: T_g = 94,2 °C; **GPC**: M_w = 46 kDa, M_n = 11,8 kDa

Poly(Styrol-*stat*-Diphenyl-4-methacryloyloxy-n-butylphosphat-*stat*-Schwefel)
(CP6) (s. Abbildung 86)

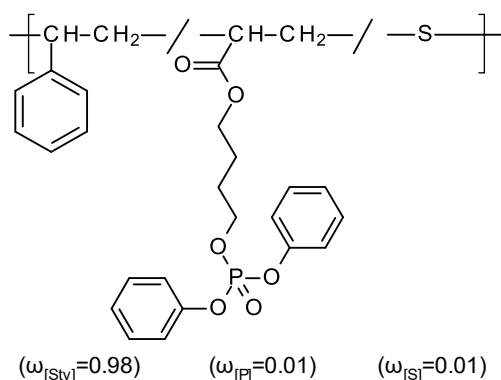


(CP6)

Schwefel (1,5 g, 1 Gew.-%), Styrol (147 g, 98 Gew.-%) und Monomer (M4) (1,5 g, 1 Gew.-%) wurden miteinander gemischt und durch drei Gefrierentgasungszyklen sauerstofffrei gemacht. Die Mischungen wurden für 72 h auf 130 °C erhitzt. Nach Lösen in THF wurde das Produkt durch Fällern in Methanol isoliert.

EA: berechnet C 91,0 %, H 7,7 %, S 1,00 % O 0,23 % P 0,07 %; gefunden C 91,2 %, H 7,7 %, S 0,61 %; **TGA:** Td_{5%} = 290 °C; **DSC:** T_g = 83,4 °C; **GPC:** M_w = 40 kDa, M_n = 13,3 kDa

Poly(Schwefel-*stat*-Diphenyl-4-acryloyloxy-butylphosphat-*stat*-Schwefel) (CP7)
(s. Abbildung 86)



(CP7)

Schwefel (1,5 g, 1 Gew.-%), Styrol (147 g, 98 Gew.-%) und Monomer (M5) (1,5 g, 1 Gew.-%) wurden miteinander gemischt und durch drei Gefrierentgasungszyklen

sauerstofffrei gemacht. Die Mischungen wurden für 72 h auf 130 °C erhitzt. Nach Lösen in THF wurde das Produkt durch Fällern in Methanol isoliert (130,5 g, 87 %).

³¹P-NMR (43 MHz, CDCl₃): δ –11,86 ppm; **EA**: berechnet C 91,0 %, H 7,7 %, S 1,00 % O 0,24 % P 0,08 %; gefunden C 91,3 %, H 7,6 %, S 0,63 %; **TGA**: Td_{5%} = 325 °C; **DSC**: T_g = 93,5 °C; GPC: M_w = 51 kDa, M_n = 12,1 kDa