

# **Bio-basierte Flammenschutzsysteme aus phosphatierten Polyaromaten und Aminosäuren für Epoxide**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften

der Universität Bayreuth

zur Erlangung der Würde

**Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)**

genehmigte Dissertation

von

*M.Sc. Florian Rothenhäusler*

aus

*Friedrichshafen*

Erstgutachter:

Professor Dr.-Ing. Holger Ruckdäschel

Zweitgutachter:

Professor Dr. Andreas Greiner

Tag der mündlichen Prüfung:

28. Januar 2026

Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe

Universität Bayreuth

2026

## Kurzfassung

Epoxide stellen aufgrund ihrer thermischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften essentielle Materialien für Faserverbundwerkstoffe und Beschichtungen in der Automobil-, Luftfahrt- und Elektronikindustrie dar. Um den spezifischen Anforderungen des Brandverhaltens gerecht zu werden, müssen Epoxide mit Flammenschutzmitteln (FSM) modifiziert werden. Da Epoxide und FSM bislang überwiegend aus fossilen Rohstoffen hergestellt werden, bieten bio-basierte Alternativen einen wichtigen Ansatz zur Steigerung der Nachhaltigkeit dieser Materialien.

In den vergangenen zwei Jahrzehnten wurden Aminosäuren (AS) intensiv als bio-basierter Ersatz für herkömmliche Aminhärter untersucht. Das Brandverhalten AS-gehärteter Duomere sowie die potentielle Flammenschutzwirkung von AS-Kristallen in der Epoxidmatrix blieben in der Literatur bislang jedoch weitgehend unberücksichtigt. Gleichzeitig rückte die phosphatierte Stärke (PS) als bio-basiertes FSM aufgrund ihrer kostengünstigen Rohstoffe, ihrer einfachen Synthese und ihrer Flammenschutzwirkung in Holz, Polystyrolschäumen, Baumwolle und Papier in den Fokus der Forschung. Die geringe thermische Stabilität der PS hat jedoch ihre Anwendung in polymeren Vollmaterialien bislang eingeschränkt, da die Verarbeitung von Thermoplasten oder Duomeren bei erhöhten Temperaturen stattfindet, die zur thermischen Zersetzung der PS führen. Durch eine thermische Modifizierung (TM) kann thermisch stabilisierte PS (TSPS) hergestellt werden, indem verschiedene chemische Reaktionen in der PS aktiviert werden. Das Verständnis der Molekülstrukturen und thermischen Zersetzungsmechanismen der PS ist daher zentral, um ihre Prozessierbarkeit als FSM in Polymeren zu gewährleisten. Im ersten Abschnitt dieser Arbeit wird die PS fünf verschiedenen TM unterzogen und deren Einfluss auf die Molekülstrukturen, chemischen Zusammensetzungen, thermischen Zersetzungsmechanismen und thermische Stabilität der FSM untersucht. Durch die Aktivierung der glykosidischen Bindungsspaltung (GBS) werden die Anhydroglukoseeinheiten der PS in phosphatierte Polyaromaten (PPA) transformiert. Isotherme Thermogravimetriemessungen belegen, dass durch die TM die maximale Verarbeitungstemperatur für typische Polymerverarbeitungszeiten von 120 °C auf mindestens 160 °C erhöht werden kann. Dabei bleiben die thermischen Zersetzungsmechanismen

oberhalb der Temperatur der TM unverändert, was zu einer vertikalen Verschiebung der TGA-Thermogramme führt. Daraus folgt, dass die Flammenschutzmechanismen von TSPS und PPA oberhalb der TM-Temperatur identisch sind. Die TM erhöht nicht nur die thermische Stabilität der FSM erheblich, sondern führt auch zu einer signifikanten Steigerung des Phosphoranteils von 13,7 Gew.-% in PS auf 18,3 Gew.-% in PPA.

Im zweiten Abschnitt erfolgt der Einsatz der TSPS als FSM in Diglycidylether des Bisphenol A (DGEBA) gehärtet mit Dicyandiamid, einem petroleumbasierten Epoxidsystem, das als Referenz dient. Hierbei werden die thermischen Zersetzungsmechanismen und die thermische Stabilität sowie das Brandverhalten der resultierenden Duromere analysiert. In der Festphase stabilisieren die Phosphate und Ammoniumphosphate der TSPS durch säurekatalysierte Dehydratisierung, Veresterung, Vernetzung und Aromatisierung den Char. Insbesondere die Bildung einer intumeszierenden Schutzschicht wird als zentraler Flammenschutzmechanismus identifiziert.

Im dritten Abschnitt wird die TSPS in DGEBA mit den bio-basierten AS L-Tryptophan beziehungsweise L-Tyrosin eingesetzt. Die Flammenschutzwirkung der TSPS hängt stark von der Molekülstruktur der AS ab. So bewirkt die Indolylseitenkette des L-Tryptophan in DGEBA/L-Tryptophan bei gleichem TSPS-Gewichtsanteil eine ausgeprägtere Reduktion der maximalen Wärmefreisetzungsrate, der Gesamtwärmefreisetzungs- und der Gesamtrauchfreisetzung im Vergleich zu DGEBA/Dicyandiamid oder DGEBA/L-Tyrosin.

Im vierten und letzten Abschnitt werden schließlich DGEBA/L-Tryptophan und DGEBA/L-Tyrosin mit PPA als FSM additiviert. Der Vergleich des Brandverhaltens von DGEBA/L-Tryptophan mit TSPS beziehungsweise PPA verdeutlicht, dass die durch die GBS der TSPS geförderte Expansion der intumeszierenden Schutzschicht zu einer stärkeren Flammenschutzwirkung führen kann. Hierbei beträgt der Flame Retardancy Index von DGEBA/L-Tryptophan mit 20 Gew.-% TSPS etwa 26, wohingegen dieser mit 20 Gew.-% PPA gerade einmal 9,2 beträgt. Die Gegenüberstellung der Vorzüge von TSPS und PPA zeigt, dass der jeweilige Vorteil des einen FSM zugleich den Nachteil des anderen darstellt. Zwar kann die GBS zu einem verbesserten Brandverhalten führen, allerdings limitiert sie gleichzeitig die maximale Verarbeitungstemperatur der Matrixmaterialien.

## Short summary

Epoxides are essential materials for fiber-reinforced composites and coatings in the automotive, aerospace, and electronics industries due to their thermal, chemical, and mechanical properties. In order to meet the specific requirements of fire behavior, epoxides must be modified with flame retardants (FRs). Since epoxides and FRs are mainly still produced from fossil resources, bio-based alternatives offer an important approach to enhancing the sustainability of these materials.

Over the past two decades, amino acids (AAs) have been intensively investigated as bio-based substitutes for conventional amine hardeners. Nevertheless, the fire behavior of the AA-cured thermosets and the flame-retardant effect of the AA crystals within the epoxy matrix have remained unexplored in the literature.

At the same time, phosphatized starch (PS) has come into focus as a bio-based FR due to its cost-effective raw materials, straightforward synthesis, and flame retardancy in wood fibers, polystyrene foams, cotton, and paper. However, its low thermal stability has restricted its application in polymeric bulk materials, as the processing of thermoplastics or thermosets occurs at elevated temperatures that lead to the thermal decomposition of PS. By means of thermal modification (TM), thermally stabilized PS (TSPS) can be produced by activating various chemical reactions within PS. Therefore, understanding the molecular structures and thermal decomposition mechanisms of PS is central to ensuring its processability as FR in polymers.

In the first section of this thesis, PS is subjected to five different TMs and their influence on the molecular structures, chemical compositions, thermal decomposition mechanisms, and thermal stability of the FRs is investigated. In this process, the anhydroglucose units of PS are transformed into phosphatized polyaromatics (PPA) by glycosidic bond cleavage (GBC). Isothermal thermo-gravimetric analyses confirm that TM increases the maximum processing temperature from 120 °C to at least 160 °C for typical polymer processing durations. The thermal degradation mechanisms above the TM temperature remain unchanged, leading to a vertical shift in the thermo-gravimetric analysis thermograms. As a result, the flame-retardant mechanisms of TSPS and PPA are identical above the TM temperature. TM not only significantly enhances the thermal



stability of the FRs but also increases the phosphorus content from 13.7 wt.-% in PS to 18.3 wt.-% in PPA.

In the second section, the TSPS is used as an FR in diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) cured with dicyandiamide, a petroleum-based epoxy system serving as a reference. The thermal decomposition mechanisms, thermal stability, and fire behavior of the resulting thermosets are analyzed. In the condensed phase, phosphates and ammonium phosphates from TSPS promote char stabilization through acid-catalyzed dehydration, esterification, crosslinking, and aromatization. Formation of an intumescent protective layer is identified as the dominant flame-retardant mechanism.

In the third section, the TSPS is applied in DGEBA cured with the bio-based AAs L-tryptophan and L-tyrosine. The flame-retardant effect of TSPS is shown to depend strongly on the molecular structure of the hardener. The indolyl side chain of L-tryptophan in DGEBA/L-tryptophan leads to a more pronounced reduction in peak heat release rate, total heat release, and total smoke release compared to DGEBA/dicyandiamide or DGEBA/L-tyrosine, at the same TSPS weight fraction.

In the fourth and final section, PPA as an FR is added to DGEBA/L-tryptophan and DGEBA/L-tyrosine. Comparison of the fire behavior of DGEBA/L-tryptophan containing either TSPS or PPA demonstrates that the expansion of the intumescent protective layer promoted by GBC in TSPS can lead to a stronger flame-retardant effect. The flame retardancy index of DGEBA/L-tryptophan with 20 wt.-% TSPS is approximately 26, whereas it is only 9,2 when using 20 wt.-% PPA. The comparison highlights that the respective advantages of TSPS and PPA simultaneously represent the limitations of the other: while GBC can improve flame retardancy, it also limits the maximum processing temperature of the matrix materials.

## Danksagung

One day, in retrospect, the years of struggle  
will strike you as the most beautiful.

---

*Sigmund Freud*

Mit der vorliegenden Arbeit geht eine intensive und prägende Phase meines Lebens zu Ende, die ich nur durch die Unterstützung zahlreicher Menschen erfolgreich abschließen konnte.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Holger Ruckdäschel, für die kompetente Betreuung, die wertvollen wissenschaftlichen Anregungen und die kontinuierliche Unterstützung während der gesamten Promotionszeit. Ihr Vertrauen in meine Fähigkeiten hat diese Arbeit maßgeblich ermöglicht. Zusätzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. Andreas Greiner als Zweitbetreuer der Arbeit.

Ein herzliches Dankeschön richte ich an meine Kolleginnen und Kollegen aus der Arbeitsgruppe Harze und Verbundwerkstoffe, insbesondere an Max Friedel und Sruthi Sunder, für die inspirierenden Diskussionen, die konstruktive Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Ein ganz besonderer Dank geht an Rodrigo Queiroz de Albuquerque für die wertvollen Instruktionen im maschinellen Lernen.

Meinen Studenten Ziyang Feng, Marcel Kettenbach, Sarah Taumann, Rashin Esfahini, Christoph Kilgus, Philipp Gröbel, Daniel Hüser, Marcel Sticher und Felix Ludik möchte ich für die Unterstützung im Labor danken.

Ohne die tatkräftige Unterstützung von Laborassistenten wäre diese Dissertation nicht möglich gewesen. Hierfür möchte ich Florian Puchtler, Ulrike Lacher, Simon Knorr, Beate Bojer, Lena Geiling und Daniel Hohenberger von ganzem Herzen danken.

Für die finanzielle Förderung und die Bereitstellung der notwendigen Ressourcen der Projekte „EcoPrepregs“ (20E1907A) und „NewPreg“ (20Q2227C) danke ich dem Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz.

Ebenso möchte ich meiner Familie und meinen Freunden meinen tiefsten Dank aussprechen. Eure Unterstützung, Zuspruch und Verständnis waren mir eine unverzichtbare Stütze in schwierigen Zeiten.

# Inhaltsverzeichnis

|                                                                                             |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Wiederkehrende Abkürzungen</b>                                                           | <b>x</b>  |
| <b>Formelzeichen</b>                                                                        | <b>xi</b> |
| <b>1 Einführung und Motivation</b>                                                          | <b>1</b>  |
| <b>2 Grundlagen und Stand der Technik</b>                                                   | <b>4</b>  |
| 2.1 Epoxide . . . . .                                                                       | 4         |
| 2.2 Aminosäuren . . . . .                                                                   | 5         |
| 2.2.1 Aminosäuren als Härter . . . . .                                                      | 8         |
| 2.2.2 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Aminosäure-gehärteten<br>Epoxidharzen . . . . . | 10        |
| 2.3 Brandverhalten von Polymeren . . . . .                                                  | 16        |
| 2.4 Bestimmung der Zersetzungsmechanismen und des Brandverhaltens . .                       | 19        |
| 2.4.1 Thermo-gravimetrische Methoden . . . . .                                              | 19        |
| 2.4.2 Cone-Kalorimetrie . . . . .                                                           | 21        |
| 2.5 Bio-basierte Flammschutzmittel und deren Flammschutzmechanismen .                       | 25        |
| 2.5.1 Phosphatierte Stärke . . . . .                                                        | 25        |
| 2.5.2 Aminosäuren als Flammschutzmittel . . . . .                                           | 37        |
| 2.5.3 Synergismus und Antagonismus . . . . .                                                | 40        |
| 2.6 Zusammenfassung . . . . .                                                               | 41        |
| <b>3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit</b>                                                | <b>43</b> |
| <b>4 Materialien und experimentelle Methoden</b>                                            | <b>47</b> |
| 4.1 Materialien . . . . .                                                                   | 47        |
| 4.1.1 Epoxidharz . . . . .                                                                  | 47        |
| 4.1.2 Härter . . . . .                                                                      | 47        |
| 4.1.3 Flammschutzmittel . . . . .                                                           | 48        |

|          |                                                                                                                               |           |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.1.4    | Beschleuniger . . . . .                                                                                                       | 48        |
| 4.2      | Experimentelle Methoden . . . . .                                                                                             | 49        |
| 4.2.1    | Synthese der phosphatierten Stärke . . . . .                                                                                  | 49        |
| 4.2.2    | Thermische Modifizierung der phosphatierten Stärke . . . . .                                                                  | 49        |
| 4.2.3    | Harzformulierungen und Härtungszyklen . . . . .                                                                               | 51        |
| 4.2.4    | Spektroskopie . . . . .                                                                                                       | 55        |
| 4.2.5    | Ermittlung der chemischen Zusammensetzungen . . . . .                                                                         | 56        |
| 4.2.6    | Thermo-gravimetrische Methoden . . . . .                                                                                      | 57        |
| 4.2.7    | Bewertung des Brandverhaltens . . . . .                                                                                       | 58        |
| <b>5</b> | <b>Ergebnisse und Diskussion</b>                                                                                              | <b>59</b> |
| 5.1      | Thermische Modifizierung phosphatierter Stärke . . . . .                                                                      | 59        |
| 5.1.1    | Einfluss der TM auf die Molekülstruktur . . . . .                                                                             | 59        |
| 5.1.2    | Einfluss der TM auf die chemische Zusammensetzung . . . . .                                                                   | 66        |
| 5.1.3    | Einfluss der TM auf die thermischen Zersetzungsmechanismen<br>und die thermische Stabilität . . . . .                         | 68        |
| 5.1.4    | Zusammenfassung . . . . .                                                                                                     | 78        |
| 5.2      | Flammschutz von thermisch stabilisierter phosphatierter Stärke in DGE-<br>BA/Dicyandiamid . . . . .                           | 80        |
| 5.2.1    | Einfluss thermisch stabilisierter phosphatierter Stärke auf das<br>thermische Zersetzungsverhalten von DGEBA/Dicyandiamid . . | 80        |
| 5.2.2    | Einfluss thermisch stabilisierter phosphatierter Stärke auf das<br>Brandverhalten von DGEBA/Dicyandiamid . . . . .            | 88        |
| 5.2.3    | Zusammenfassung . . . . .                                                                                                     | 92        |
| 5.3      | Flammschutz von thermisch stabilisierter phosphatierter Stärke in DGE-<br>BA/AS . . . . .                                     | 94        |
| 5.3.1    | Thermische Zersetzung von L-Tryptophan und L-Tyrosin . . . . .                                                                | 94        |
| 5.3.2    | Einfluss thermisch stabilisierter phosphatierter Stärke auf das<br>thermische Zersetzungsverhalten von DGEBA/AS . . . . .     | 104       |
| 5.3.3    | Einfluss thermisch stabilisierter phosphatierter Stärke auf das<br>Brandverhalten von DGEBA/AS . . . . .                      | 119       |

---

|          |                                                                                                                           |               |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 5.3.4    | Einfluss des Matrixmaterials auf die FlammSchutzwirkung thermisch stabilisierter phosphatierter Stärke . . . . .          | 124           |
| 5.3.5    | Zusammenfassung . . . . .                                                                                                 | 128           |
| 5.4      | FlammSchutz von phosphatierten Polyaromaten in DGEBA/AS . . . . .                                                         | 130           |
| 5.4.1    | Einfluss phosphatierter Polyaromaten auf das thermische Zersetzungsverhalten von DGEBA/AS . . . . .                       | 130           |
| 5.4.2    | Einfluss phosphatierter Polyaromaten auf das Brandverhalten von DGEBA/AS . . . . .                                        | 135           |
| 5.4.3    | Vergleich der FlammSchutzwirkung thermisch stabilisierter phosphatierter Stärke und phosphatierter Polyaromaten . . . . . | 139           |
| 5.4.4    | Zusammenfassung . . . . .                                                                                                 | 141           |
| <b>6</b> | <b>Zusammenfassung und Ausblick</b>                                                                                       | <b>144</b>    |
| 6.1      | Zusammenfassung . . . . .                                                                                                 | 144           |
| 6.2      | Ausblick . . . . .                                                                                                        | 148           |
| <b>A</b> | <b>Tabellen</b>                                                                                                           | <b>xiii</b>   |
|          | <b>Abbildungsverzeichnis</b>                                                                                              | <b>xxiv</b>   |
|          | <b>Tabellenverzeichnis</b>                                                                                                | <b>xxvii</b>  |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b>                                                                                               | <b>xxviii</b> |
|          | <b>Lebenslauf</b>                                                                                                         | <b>lxii</b>   |
|          | <b>Publikationen</b>                                                                                                      | <b>lxiii</b>  |
|          | <b>Präsentationen</b>                                                                                                     | <b>lxvi</b>   |

# Wiederkehrende Abkürzungen

| Abkürzung | Beschreibung                                                                                      |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| AGE       | Anhydroglukoseeinheit                                                                             |
| APP       | Ammoniumpolyphosphat                                                                              |
| AS        | Aminosäure                                                                                        |
| ASE       | Aminosäure-gehärtete Epoxide                                                                      |
| CK        | Cone-Kalorimetrie                                                                                 |
| DGEBA     | Diglycidylether von Bisphenol A                                                                   |
| Dicy      | Dicyandiamid                                                                                      |
| DOPO      | 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid                                                  |
| DSC       | Dynamische Differenzkalorimetrie (Englisch: <i>differential scanning calorimetry</i> )            |
| FIFD      | Flammenhemmung und Brennstoffverdünnung<br>(Englisch: <i>flame inhibition and fuel dilution</i> ) |
| FSM       | Flammschutzmittel                                                                                 |
| FTIR      | Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie                                                      |
| GABA      | $\gamma$ -Aminobuttersäure                                                                        |
| GBS       | Glykosidische Bindungsspaltung                                                                    |
| ICP-OES   | Inductively Coupled Plasma Optical Emission<br>Spectroscopy                                       |
| MS        | Massenspektrometrie                                                                               |
| NMR       | Nukleare Magnetresonanzspektroskopie                                                              |
| PPA       | Phosphatierte Polyaromaten                                                                        |
| PS        | Phosphatierte Stärke                                                                              |
| TGA       | Thermo-gravimetrische Analyse                                                                     |
| TM        | Thermische Modifizierung                                                                          |
| Tryp      | L-Tryptophan                                                                                      |
| TSPS      | Thermisch stabilisierte phosphatierte Stärke                                                      |
| Tyr       | L-Tyrosin                                                                                         |

# Formelzeichen

| Symbol        | Einheit                         | Beschreibung                                                                                            |
|---------------|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ARHE          | $\text{kW/m}^2$                 | Gemittelte Wärmefreisetzungsrate (Englisch: <i>average rate of heat emission</i> )                      |
| EHC           | $\text{MJ/kg}$                  | Effektive Verbrennungswärme (Englisch: <i>effective heat of combustion</i> )                            |
| FRI           | —                               | Flame Retardancy Index                                                                                  |
| $h_c^0$       | $\text{kW/m}^2$                 | Effektive Verbrennungswärme der entstehenden Gase                                                       |
| HRR           | $\text{kW/m}^2$                 | Wärmefreisetzungsrate (Englisch: <i>heat release rate</i> )                                             |
| $K_{IC}$      | $\text{MPa m}^{0,5}$            | Kritischer Spannungsintensitätsfaktor in Modus I                                                        |
| LOI           | %                               | Limiting Oxygen Index                                                                                   |
| $m_0$         | g                               | Masse der CK-Proben                                                                                     |
| $m_{600}$     | %                               | Masse, die bei 600 °C in der TGA verbleibt                                                              |
| $m_{1000}$    | %                               | Masse, die bei 1000 °C in der TGA verbleibt                                                             |
| $m/z$         | g/C                             | Masse-zu-elektrischer-Ladung-Verhältnis                                                                 |
| MARHE         | $\text{kW/m}^2$                 | Maximum der gemittelten Wärmefreisetzungsrate (Englisch: <i>maximum average rate of heat emission</i> ) |
| MV            | %                               | Massenverlust                                                                                           |
| $P_{\%}$      | %                               | Phosphoranteil                                                                                          |
| $P_{\%,PPA0}$ | %                               | Phosphoranteil in PPA0                                                                                  |
| $P_{\%,PPAx}$ | %                               | Phosphoranteil des jeweiligen FSM                                                                       |
| PHRR          | $\text{kW/m}^2$                 | Maximale Wärmefreisetzungsrate (Englisch: <i>peak heat release rate</i> )                               |
| $R$           | —                               | Stöchiometrisches Verhältnis                                                                            |
| SRR           | $\text{m}^2/\text{m}^2\text{s}$ | Rauchfreisetzungsrate (Englisch: <i>smoke release rate</i> )                                            |
| $T_{5\%}$     | °C                              | Temperatur, bei der 5 % Massenverlust in der TGA auftritt                                               |
| $T_{10\%}$    | °C                              | Temperatur, bei der 10 % Massenverlust in der TGA auftritt                                              |

| Symbol                  | Einheit                                  | Beschreibung                                                                         |
|-------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| $T_g$                   | °C                                       | Glasübergangstemperatur                                                              |
| $T_{GBS}$               | °C                                       | Temperaturbereich, in dem die GBS aktiviert wird                                     |
| $t_{Ofen}$              | min                                      | Dauer der Modifizierung im Ofen                                                      |
| $T_{Ofen}$              | °C                                       | Ofentemperatur                                                                       |
| $t_{Ölbad}$             | min                                      | Dauer der Modifizierung im Rotationsverdampfer                                       |
| $T_{Ölbad}$             | °C                                       | Ölbadtemperatur des Rotationsverdampfers                                             |
| $T_{Zersetzung}$        | °C                                       | Zersetzungstemperatur der AS                                                         |
| THE                     | MJ/m <sup>2</sup>                        | Gesamtwärmeentwicklung (Englisch: <i>total heat evolved</i> )                        |
| THR                     | MJ/m <sup>2</sup>                        | Gesamtwärmefreisetzung (Englisch: <i>total heat release</i> )                        |
| TPI                     | –                                        | Thermal Protection Index                                                             |
| TSR                     | m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup>           | Gesamtrauchfreisetzung (Englisch: <i>total smoke release</i> )                       |
| TTI                     | s                                        | Entzündungszeit (Englisch: <i>time to ignition</i> )                                 |
| $X_c$                   | Gew.-%                                   | Gewichtsanteil an AS-Kristallen im Epoxid                                            |
| $\Delta_{Charring}$     | %                                        | Prozentuale Änderung des MV durch die FSM                                            |
| $\Delta_{FIFD}$         | %                                        | Prozentuale Änderung der EHC durch die FSM                                           |
| $\Delta H_{Zersetzung}$ | J/g                                      | Zersetzungsenthalpie der AS                                                          |
| $\Delta m_{PPA0}$       | %                                        | Massenverlust von PPA0 in der TGA im<br>Temperaturbereich bis nach der GBS           |
| $\Delta m_{PPAx}$       | %                                        | Massenverlust des jeweiligen FSM in der TGA im<br>Temperaturbereich bis nach der GBS |
| $\theta(t)$             | –                                        | Empirischer Faktor der CK                                                            |
| $\mu$                   | %                                        | Charanteil der CK-Proben                                                             |
| $\nu_{Nut}$             | Hz                                       | Nutationsfrequenz                                                                    |
| $\chi$                  | %                                        | Verbrennungseffizienz der Flamme                                                     |
| Index                   | Beschreibung                             |                                                                                      |
| $()_x$                  | Eigenschaften der flammgeschützten Probe |                                                                                      |
| $()_{Ref}$              | Eigenschaften der Referenz               |                                                                                      |



# 1 Einführung und Motivation

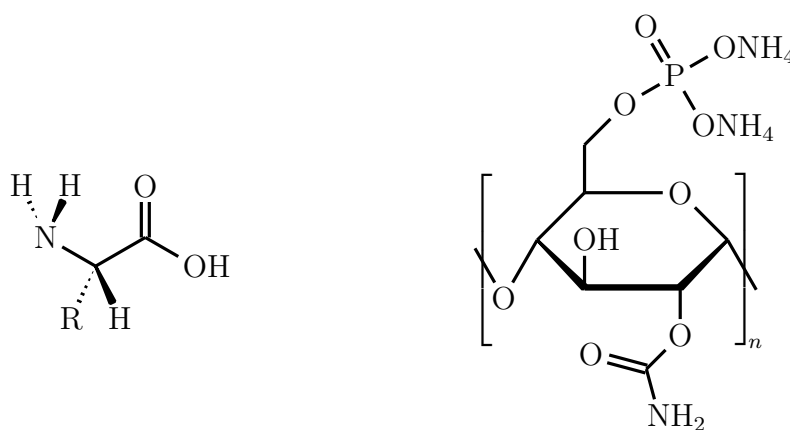
Epoxide spielen durch ihre hohe Festigkeit, chemische Beständigkeit und den breiten Temperaturbereich möglicher Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) eine zentrale Rolle als Matrix- oder Beschichtungsmaterialien in der Automobil-, Luftfahrt- und Elektronikindustrie [1, 2]. Bekannterweise stellen Brände in diesen Industriezweigen für Transportmittel, Güter und Passagiere eine erhebliche Gefahr dar [3–5]. Da Epoxide stark brennbar sind, erfordert die Erfüllung branchenspezifischer Sicherheitsstandards daher die Zugabe von Flammschutzmitteln (FSM) [6, 7]. FSM sind Additive, die das Brandverhalten von Materialien positiv beeinflussen und das Risiko von Bränden signifikant reduzieren [8, 9]. Sowohl Epoxide als auch viele konventionelle FSM basieren auf petrochemischen Rohstoffen, was mit dem Verbrauch fossiler Ressourcen einhergeht.

Bio-basierte Alternativen zu konventionellen Epoxidharzkomponenten und FSM können den Einsatz fossiler Rohstoffe verringern und nachhaltigere Duomere ermöglichen [10]. In den vergangenen zwei Jahrzehnten haben Aminosäuren (AS) als bio-basierte und biologisch abbaubare Alternativen zu herkömmlichen, petroleumbasierten Aminhärtern zunehmend in der Forschung an Bedeutung gewonnen (siehe Abbildung 1.1 links) [11]. Zwar existieren umfangreiche Untersuchungen zur Härtungskinetik, den Härtungsmechanismen sowie den thermischen und mechanischen Eigenschaften von AS-gehärteten Epoxiden (ASE), jedoch ist deren Brandverhalten und die Flammschutzwirkung der AS-Kristalle in der Epoxidmatrix bislang kaum erforscht.

Parallel dazu hat das Interesse an phosphatierter Stärke (PS) als bio-basiertem FSM stark zugenommen (siehe Abbildung 1.1 rechts) [12]. Die PS zeichnet sich durch kostengünstige Rohstoffe, eine einfache Synthese und eine vielversprechende Flammschutzwirkung in cellulosebasierten Materialien aus. Durch die Funktionalisierung des bio-basierten Stärkerückgrats mit Phosphat- und Ammoniumphosphatgruppen lassen sich Phosphoranteile von circa 12 Gew.-% bis 15 Gew.-% erreichen [13–15]. Zwar können herkömmliche, phosphorhaltige FSM höhere Phosphorgehalte aufweisen, jedoch bietet PS als bio-basierte Alternative Vorteile hinsichtlich ihrer Herkunft aus nachwachsenden Rohstoffen. Bio-basierte FSM wie PS ergänzen somit etablierte halogenfreie FSM-Systeme und tragen zur Diversifizierung nachhaltiger Flammschutzkonzepte bei.

Darüber hinaus gelten phosphorhaltige FSM im Vergleich zu halogenhaltigen Pendants als umweltfreundlicher, wodurch PS in Hinblick auf Nachhaltigkeit besonders attraktiv erscheint [16–18].

Obwohl PS bereits als FSM in Holzfasern, Polystyrolschäumen, Baumwolle und Papier Anwendung gefunden hat, existieren bislang keine Publikationen zur Verwendung von PS als FSM in polymeren Vollmaterialien [14, 15, 19–23]. Dies ist vor allem auf die eingeschränkte thermische Stabilität von PS zurückzuführen, da ab etwa 120 °C signifikante Mengen an Ammoniak und Wasser freigesetzt werden. Die defektfreie Verarbeitung von PS in Polymeren bei erhöhten Temperaturen, wie sie beispielsweise beim Spritzgießen von Thermoplasten oder beim Härten von Duromeren erforderlich sind, gestaltet sich dadurch als besonders herausfordernd. Zudem zersetzen sich die Anhydroglukoseeinheiten (AGE) der Stärke ab circa 210 °C infolge der glykosidischen Bindungsspaltung (GBS), was zur Bildung funktionalisierter Aromaten führt [24]. Die Molekülstruktur, chemische Zusammensetzung, thermische Stabilität sowie die Zersetzungsmechanismen dieser phosphatierten Polyaromaten (PPA) und deren Einfluss auf das Brandverhalten von Polymeren wurden bisher noch nicht systematisch untersucht.



**Abbildung 1.1:** Molekülstrukturen von  $\alpha$ -AS (links) und PS (rechts).

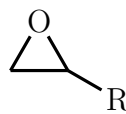
Die Motivation dieser Arbeit liegt in der Erforschung der bislang ungenutzten Potentiale von AS, PS und PPA als bio-basierte FSM für Epoxide. Diese umfassen insbesondere ihre Flammschutzmechanismen, ihre Eignung zur Verarbeitung in Epoxiden sowie ihr Potential zur teilweisen Substitution konventioneller, phosphorhaltiger FSM. Im Fokus stehen dabei Strategien zur Erhöhung der thermischen Stabilität von PS sowie die Herstellung thermisch stabilisierter PS (TSPS) und Synthese von PPA mittels

thermischer Modifizierungen (TM). Diese Maßnahmen sollen die Verarbeitung der FSM in polymeren Vollmaterialien bei den für das Härten der untersuchten Duromere erforderlichen Temperaturen ermöglichen. Die erstmalige Kombination von TSPS beziehungsweise PPA mit AS in Epoxiden stellt eine innovative Herangehensweise dar, deren synergistische Effekte im Hinblick auf die FlammSchutzwirkung umfassend beleuchtet werden sollen. Das gewonnene Verständnis für die FlammSchutzmechanismen und FlammSchutzwirkung der bio-basierten FSM soll die Entwicklung neuer bio-basierter FSM erleichtern und deren zukünftigen Einsatz in der Industrie als umweltbewusste Alternative vorantreiben.

## 2 Grundlagen und Stand der Technik

### 2.1 Epoxide

Die grundlegende Struktur von Epoxidharzen zeichnet sich durch das Vorhandensein einer oder mehrerer Epoxidgruppen aus, die an ein organisches Rückgrat gebunden sind (siehe Abbildung 2.1). Die am häufigsten eingesetzten Epoxidharze resultieren aus der Reaktion von Epichlorhydrin mit Bisphenol A, wodurch der Diglycidylether von Bisphenol A (DGEBA) entsteht (siehe Abbildung 2.2) [25]. Die Vernetzung erfolgt typischerweise durch die Zugabe von Härtern wie Aminen, Anhydriden oder Phenolen, die die Polymerisation initiieren [26, 27]. Dabei bestimmen sowohl die Vernetzungsdichte als auch die Molekülstruktur der Netzwerksegmente maßgeblich die thermischen, elektrischen und mechanischen Eigenschaften der Epoxide. Abhängig von der Wahl des Harzes und Härters können Epoxide  $T_g$  von 50 °C bis über 250 °C erreichen [28].



**Abbildung 2.1:** Epoxidgruppe.

Epoxide überzeugen durch ihre im Vergleich zu anderen Duromeren hohen Elastizitätsmodule, Festigkeiten und ausgezeichnete Adhäsion, was sie zu bevorzugten Materialien für strukturelle Anwendungen macht [29]. In der Luft- und Raumfahrt sowie im Automobilbau finden Epoxide aufgrund ihrer hohen Festigkeit und geringen Dichte breite Anwendung als Matrixmaterialien für Faserverbundwerkstoffe [1, 2]. Im Bauwesen werden sie als Bindemittel in hochfesten Klebstoffen, Dichtstoffen und Beschichtungen eingesetzt. In der Elektronikindustrie kommen Epoxide in Leiterplatten sowie als Verkapselungsmaterialien zum Einsatz, um empfindliche Bauteile vor Feuchtigkeit und mechanischen Einwirkungen zu schützen. Ihre hervorragende chemische Beständigkeit gegenüber zahlreichen Säuren, Basen und Lösungsmitteln erweitert zudem das Einsatzspektrum in der Beschichtungs- und Korrosionsschutzindustrie [30].

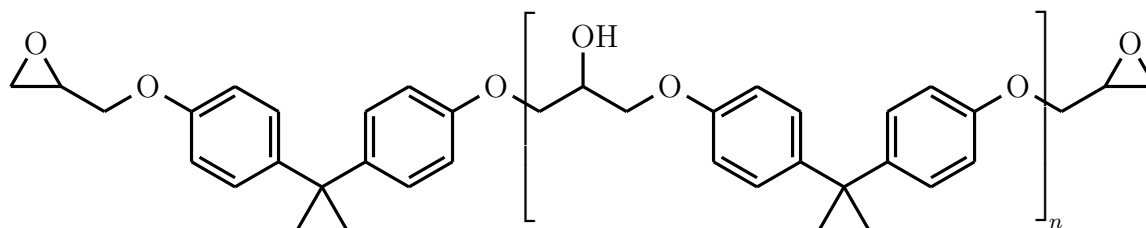


Abbildung 2.2: Molekülstruktur des DGEBA.

## 2.2 Aminosäuren

AS sind die Bausteine der Proteine und spielen eine zentrale Rolle in nahezu allen biologischen Prozessen. Als essentielle Moleküle in Biochemie und Medizin finden sie breite Anwendung in der Biotechnologie, Pharmazie und Ernährungswissenschaft [31]. Im industriellen Maßstab werden AS häufig durch die Hydrolyse von pflanzlichen Proteinen sowie mittels Fermentation von Kohlenhydraten hergestellt [31, 32].

$\alpha$ -AS besitzen einen zentralen  $\alpha$ -Kohlenstoff, der vier unterschiedliche Gruppen trägt: eine Aminogruppe ( $-\text{NH}_2$ ), eine Carboxylgruppe ( $-\text{COOH}$ ), ein Wasserstoffatom ( $-\text{H}$ ) und eine Seitenkette ( $-\text{R}$ ), die jeder AS ihre spezifischen Eigenschaften verleiht (siehe Abbildung 2.3). Die Seitenkette bestimmt maßgeblich die Polarität, die chemischen Eigenschaften und die biologischen Funktionen der AS [33].

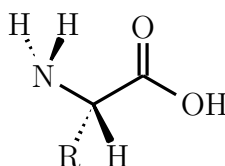
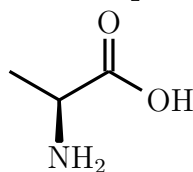


Abbildung 2.3: Allgemeine Molekülstruktur von  $\alpha$ -AS mit L-Konfiguration.

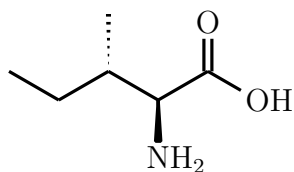
Die Klassifizierung der 20 Standard- $\alpha$ -AS erfolgt sowohl nach ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften als auch anhand der funktionellen Gruppen der Seitenkette. Dadurch wird deutlich, dass AS vielfältige funktionelle Gruppen enthalten können, beispielsweise Amino-, Amido-, Carboxyl-, Imido-, Thiol-, Imidazol- oder Indolylgruppen. Epoxidharze können durch die Reaktion ihrer Epoxidgruppen mit den funktionellen Gruppen der AS gehärtet werden, wodurch AS als bio-basierte Alternative zu konventionellen, petroleumbasierten Härtern fungieren. Dies bietet mehrere Vorteile: Zum einen gelten AS im Vergleich zu Aminen, Phenolen oder Anhydriden als weniger toxisch [34–37], und zum anderen sind sie bio-basiert und biologisch abbaubar [38].

## 1. Unpolare, hydrophobe AS

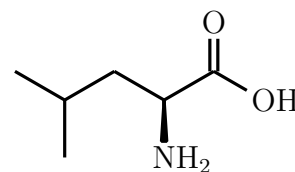
- Aliphatische Seitenketten:



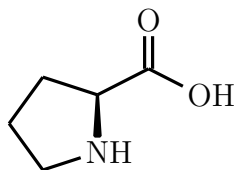
(a) L-Alanin



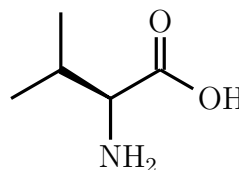
(b) L-Isoleucin



(c) L-Leucin

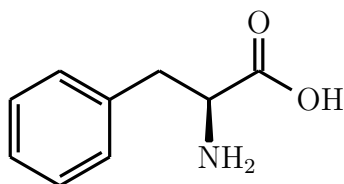


(d) L-Prolin

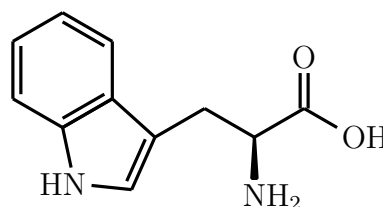


(e) L-Valin

- Aromatische Seitenketten:

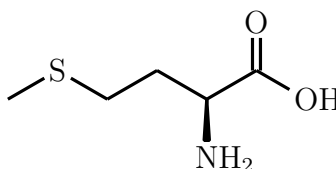


(a) L-Phenylalanin



(b) L-Tryptophan

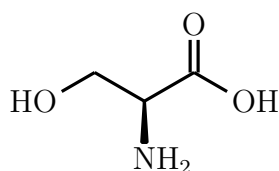
- Sulfane:



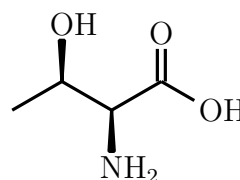
(a) L-Methionin

## 2. Polare, ungeladene AS

- Mit Hydroxylgruppen:

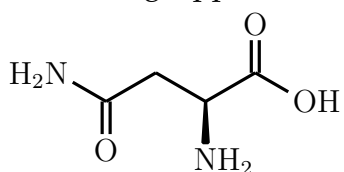


(a) L-Serin

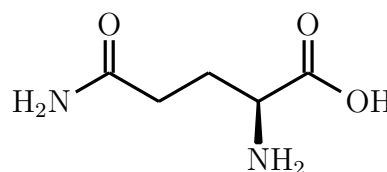


(b) L-Threonin

- Mit Amidogruppen:

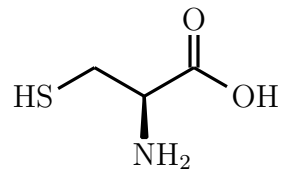


(a) L-Aspargin



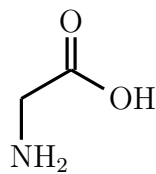
(b) L-Glutamin

- Mit Thiolgruppen:



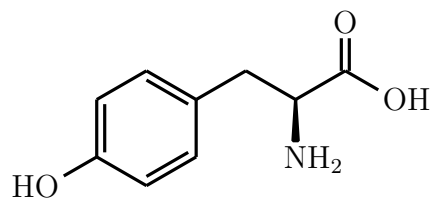
(a) L-Cystein

- Aliphatische Seitenketten:



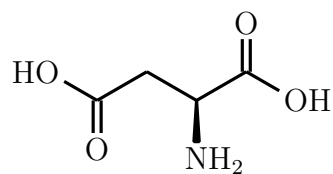
(a) Glycin

- Aromatische Seitenketten:

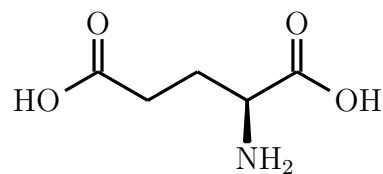


(a) L-Tyrosin

### 3. Saure AS

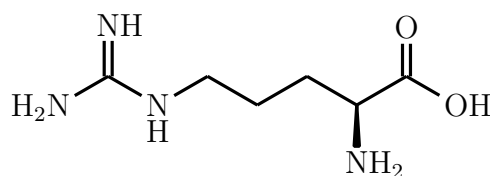


(a) L-Asparginsäure

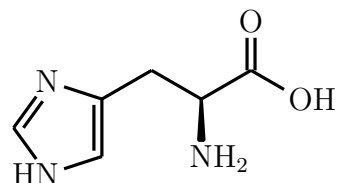


(b) L-Glutaminsäure

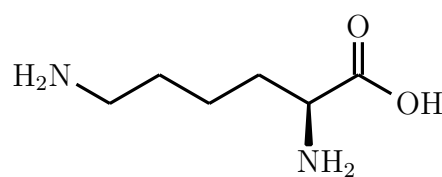
### 4. Basische AS



(a) L-Arginin



(b) L-Histidin



(c) L-Lysin

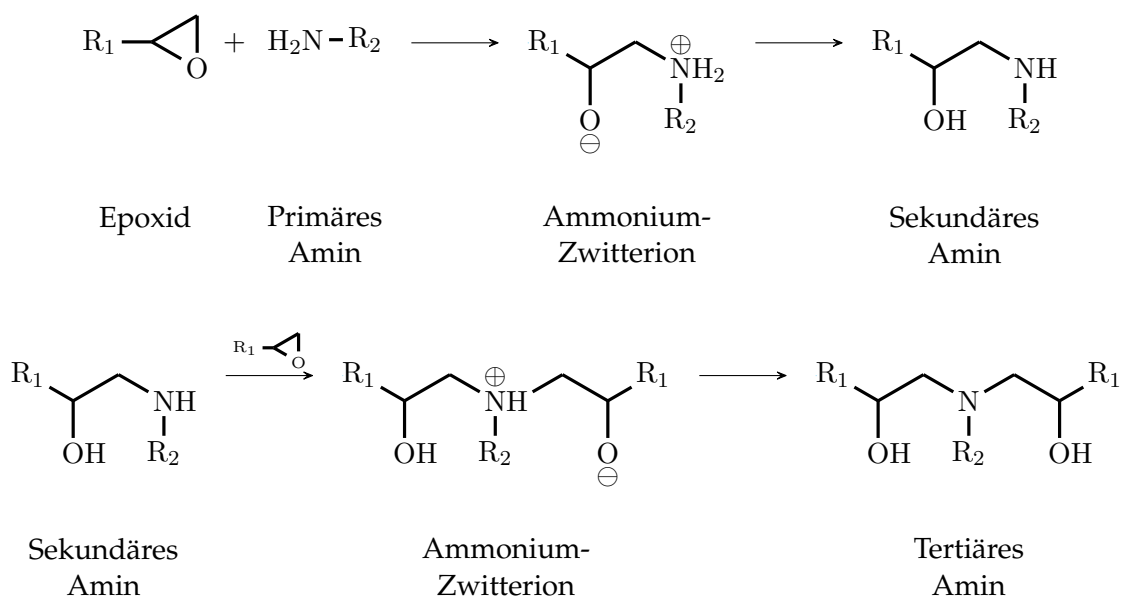
Im folgenden Abschnitt werden die wesentlichen Härtingsreaktionen zwischen Epoxidharzen und AS vorgestellt. Ein besonderer Fokus liegt dabei auf den Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der ASE in Abhängigkeit von der Art der AS, dem Typ und Anteil des Beschleunigers sowie dem stöchiometrischen Verhältnis ( $R$ ) zwischen den aktiven Wasserstoffatomen der AS und den Epoxidgruppen der Harze.

## 2.2.1 Aminosäuren als Härter

Da AS eine Vielzahl funktioneller Gruppen aufweisen, existieren theoretisch zahlreiche Härtingsmechanismen bei der Reaktion von Epoxidharzen mit AS. Im Folgenden wird daher ausschließlich auf die relevantesten Mechanismen eingegangen.

### 2.2.1.1 Amin-Epoxid-Reaktion

Die Aminogruppen der AS reagieren analog zu denen herkömmlicher Amine mit Epoxidgruppen. Bei primären Aminogruppen führt die Reaktion zunächst über die Bildung eines Ammonium-Zwitterions als Zwischenprodukt zur Entstehung sekundärer Amine. Diese wiederum reagieren über denselben Mechanismus mit weiteren Epoxidgruppen, sodass tertiäre Amine gebildet werden (siehe Abbildung 2.14).



**Abbildung 2.14:** Reaktionsmechanismus zwischen Epoxidgruppen und Aminen *nach* [39].

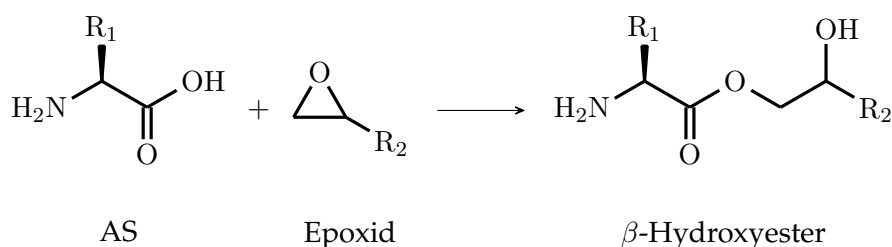
Alle  $\alpha$ -AS besitzen primäre Aminogruppen, wobei L-Lysin eine weitere Aminogruppe in



seiner Seitenkette aufweist. Darüber hinaus können auch andere funktionelle Gruppen wie die Indolylgruppe des L-Tryptophan oder das Imidazol des L-Histidin an der Reaktion mit Epoxidharzen beteiligt sein.

### 2.2.1.2 Esterbildung

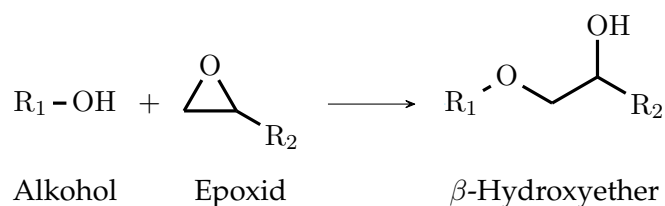
Eine weitere relevante Härtingsreaktion ist die Bildung eines  $\beta$ -Hydroxyesters durch die Reaktion der Carboxylgruppe einer AS mit einer Epoxidgruppe (siehe Abbildung 2.15). Carboxylgruppen sind integraler Bestandteil des Grundgerüsts von AS und treten bei L-Asparginsäure sowie L-Glutaminsäure in doppelter Ausführung auf.



**Abbildung 2.15:** Bildung eines  $\beta$ -Hydroxyesters durch die Reaktion zwischen einer Carboxyl- und Epoxidgruppe *nach* [40].

### 2.2.1.3 Etherbildung

Die letzte betrachtete Reaktion ist die Bildung von  $\beta$ -Hydroxyethern durch die Reaktion einer Hydroxylgruppe mit einer Epoxidgruppe (siehe Abbildung 2.16). L-Serin, L-Threonin und L-Tyrosin verfügen über Hydroxylgruppen in ihren Seitenketten. Insbesondere bei L-Tyrosin konnte nachgewiesen werden, dass die Hydroxylgruppe der Phenylseitenkette eine wesentliche Rolle im Härtingsprozess von Epoxidharzen spielt [41]. Darüber hinaus entstehen bei der Reaktion von Amino- oder Carboxylgruppen mit Epoxidgruppen zusätzliche Hydroxylgruppen (siehe Abbildung 2.14 und Abbildung 2.15) [42].



**Abbildung 2.16:** Bildung eines  $\beta$ -Hydroxyethers durch die Reaktion zwischen einer Hydroxyl- und Epoxidgruppe *nach* [40].

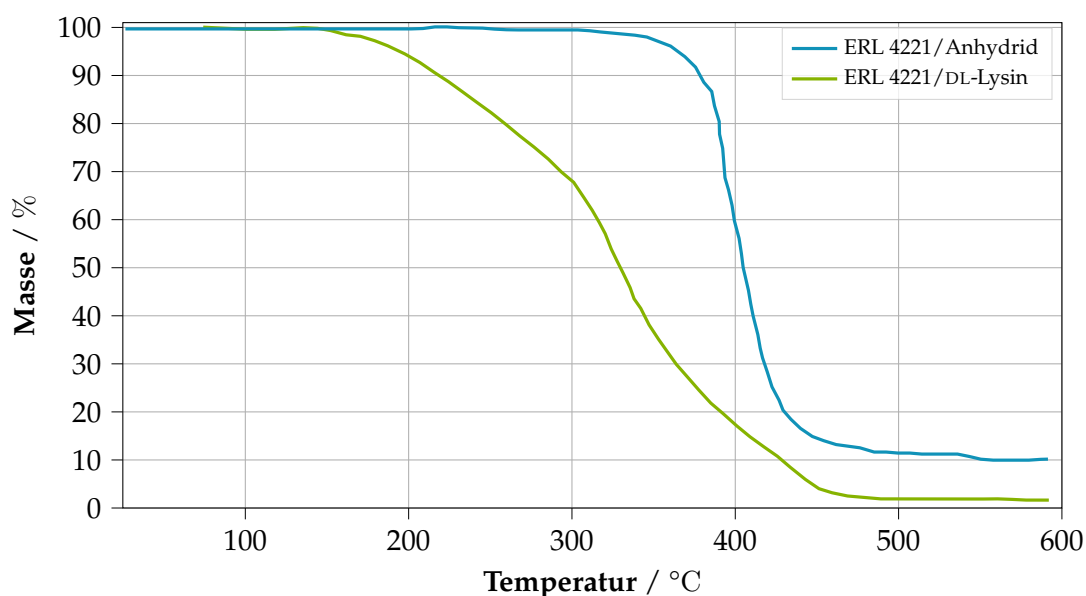
### 2.2.2 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Aminosäure-gehärteten Epoxidharzen

Aufgrund der Vielzahl möglicher Kombinationen aus Epoxidharzen, AS und Beschleunigern weisen ASE ein breites Spektrum an Eigenschaften auf. Daher werden im Folgenden nur die wichtigsten Studien zu ASE zusammengefasst.

Li et al. legten 2006 mit der Härtung eines zyklisch-aliphatischen Epoxidharzes (ERL 4221) mit DL-Lysin den Grundstein für die Entwicklung von ASE [40]. Mit Hilfe der Fourier-transformierten Infrarotspektroskopie (FTIR) zeigten sie, dass DL-Lysin zunächst ein Ammonium-Zwitterion bildet, das anschließend mit der Epoxidgruppe des Harzes reagiert. Ebenso konnte nachgewiesen werden, dass die Carboxylgruppe mit der Epoxidgruppe zu einem  $\beta$ -Hydroxyester reagiert. Die mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC – Englisch: *differential scanning calorimetry*) ermittelte  $T_g$  des Duromers lag bei etwa 91 °C. Diese vergleichsweise niedrige  $T_g$  ist auf die aliphatischen Molekülstrukturen sowohl der AS als auch des Epoxidharzes zurückzuführen.

Die thermo-gravimetrische Analyse (TGA) von ERL 4221/DL-Lysin ergab, dass der Zersetzungsbeginn des ASE bei einer niedrigeren Temperatur liegt als der des Referenzmaterials, bei dem das Epoxidharz mit einem Anhydrid gehärtet wurde (siehe Abbildung 2.17). Während das TGA-Thermogramm von ERL 4221/DL-Lysin unter Stickstoff mehrere Zersetzungsschritte in einem breiten Temperaturbereich bis 600 °C zeigte, erfolgte die Zersetzung von ERL 4221/Anhydrid in einem einzigen Schritt. Der breite Temperaturbereich der Zersetzung des ASE deutet auf vielfältige thermische Zersetzungsmechanismen hin.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen härteten Li et al. DGEBA mit L-Tryptophan in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen unter Zugabe von 1-Cyanoethyl-2-ethyl-4-methylimidazol als Beschleuniger [43]. In-situ FTIR-Analysen zeigten, dass L-Tryptophan ähnlich wie DL-Lysin während des Härtungsprozesses ein Ammonium-Zwitterion bildet, das mit der Epoxidgruppe reagiert. Die sekundäre Aminogruppe der Indolylgruppe erweist sich aufgrund der aromatischen Stabilisierung und der sterischen Hinderung der Seitenkette als weniger reaktiv als die primäre Aminogruppe am  $\alpha$ -Kohlenstoff [44, 45]. Das DGEBA/L-Tryptophan-System im Mischungsverhältnis 3:1 weist eine  $T_g$  von etwa 107 °C auf. Die Steigerung der  $T_g$  im Vergleich zum ASE mit



**Abbildung 2.17:** TGA-Thermogramme von ERL 4221/Anhydrid und ERL 4221/DL-Lysin unter Stickstoff *reproduziert von [40]*.

DL-Lysin resultiert aus der stärkeren sterischen Hinderung der aromatischen Netzwerksegmente.

Durch die Arbeiten von Li et al. verlagerte sich der Fokus in der Untersuchung von ASE zunehmend auf L-Tryptophan als Härter [46, 47]. Mazzocchetti et al. untersuchten mit Hilfe der DSC das Härungsverhalten und die  $T_g$  von DGEBA/L-Tryptophan im Mischungsverhältnis 3:1 unter Zugabe verschiedener Mengen an Beschleunigern. Im Allgemeinen führte die Zugabe von Beschleunigern zu einer Senkung der Starttemperatur der Vernetzungsreaktion sowie zu einer Erhöhung der Reaktionsenthalpie und der  $T_g$ . Eine vollständigere Reaktion der funktionellen Gruppen bewirkt eine höhere Vernetzungsdichte, was wiederum zu einem Anstieg der  $T_g$  führt. Die unterschiedlichen  $T_g$  der Systeme mit Beschleuniger resultieren aus variierenden Vernetzungsdichten und sterischen Hinderungen, die durch die in die Duomere eingebrachten Beschleuniger verursacht werden. So konnte beispielsweise die  $T_g$  von DGEBA/L-Tryptophan ohne Beschleuniger von 72 °C durch die Zugabe von 5 phr Melamin auf 117 °C erhöht werden [48, 49].

Eine erste Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von ASE wurde von Shibata et al. durchgeführt, bei der Sorbitol-Polyglycidylether in Kombination mit L-Lysin, L-Arginin oder L-Cystein unter Zugabe von 2-Ethyl-4-methylimidazol gehärtet wurde [50]. Die  $T_g$  der Duomere, ermittelt als die Temperatur des maximalen Verlustmoduls mittels

dynamisch-mechanischer Analyse, lagen im Bereich von 5 °C bis 39 °C. Zugprüfungen an Proben mit den Maßen  $45 \times 7 \times 0,3-0,5 \text{ mm}^3$  ergaben eine maximale Zugfestigkeit von 41,3 MPa für das Sorbitol-Polyglycidylether/L-Cystein-System. Die relativ niedrigen  $T_g$  und Zugfestigkeiten lassen sich auf die aliphatischen Strukturen des Epoxidharzes sowie der verwendeten AS zurückführen [51–53].

Yu et al. erweiterten die Diskussion der mechanischen Eigenschaften von ASE, indem sie synthetische AS als Härter einsetzten. Unter Verwendung von Proben mit ähnlichen Abmessungen wie in der Studie von Shibata et al. ( $40 \times 5 \times 0,5 \text{ mm}^3$ ) konnten sie Zugfestigkeiten von bis zu 98 MPa erreichen [54].

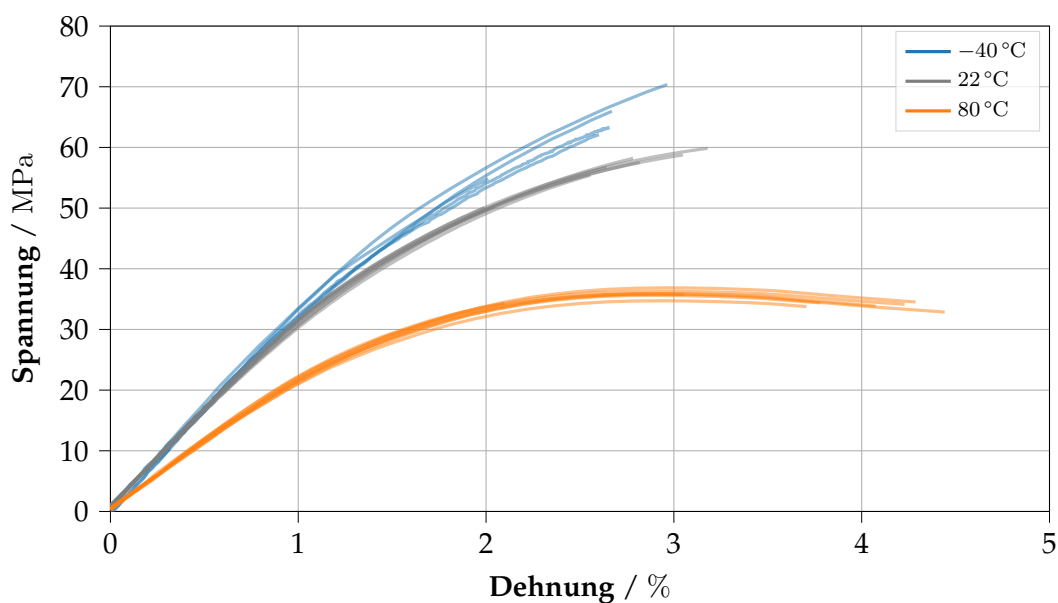
Obwohl zahlreiche Kombinationen aus Epoxidharzen, AS und Beschleunigern untersucht wurden, blieben wesentliche Aspekte für den Einsatz von ASE als Matrix- oder Beschichtungsmaterialien bis dato unberücksichtigt. Zum einen konzentrierten sich die Studien überwiegend auf analytische Verfahren wie DSC, FTIR oder TGA, die nur geringe Probenmengen erfordern. Zum anderen wurden Zugprüfungen an Probekörpern durchgeführt, deren Abmessungen deutlich kleiner sind als die standardmäßig verwendeten 1B-Schulterstäbe gemäß DIN EN ISO 527-2 [55]. Insbesondere bei spröden Materialien wie Duromeren hat die Probengröße einen erheblichen Einfluss auf die ermittelten Festigkeitswerte [56, 57]. Darüber hinaus fehlten systematische Untersuchungen zu den Druck-, Biege- und Bruchzähigkeitseigenschaften der ASE bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die bislang geringe Probenmenge sowie die damit eingeschränkte Möglichkeit, größer-skalige Experimente durchzuführen, waren im Wesentlichen auf zwei Faktoren zurückzuführen: Zum einen sind AS bei regulären Chemikalienfachhändlern relativ teuer – so kostet 1 kg L-Tryptophan etwa 1650 Euro [58]. Zum anderen lösen sich AS in Epoxidharzen generell nur schlecht, weshalb Lösungsmittel wie Wasser, Aceton, Ethanol oder Methanol eingesetzt werden mussten, um eine homogene Dispersion zu erreichen [40, 47, 50]. Diese Lösungsmittel müssen vor der Verarbeitung der Epoxidharzmischungen entfernt werden, um eine porenfreie Morphologie der Duromere sicherzustellen. Beide Aspekte erschwerten eine kostengünstige und zeiteffiziente Untersuchung der ASE im Kilogramm-Maßstab.

Rothenhäusler et al. überwandern diese Probleme, indem sie einen preisgünstigeren

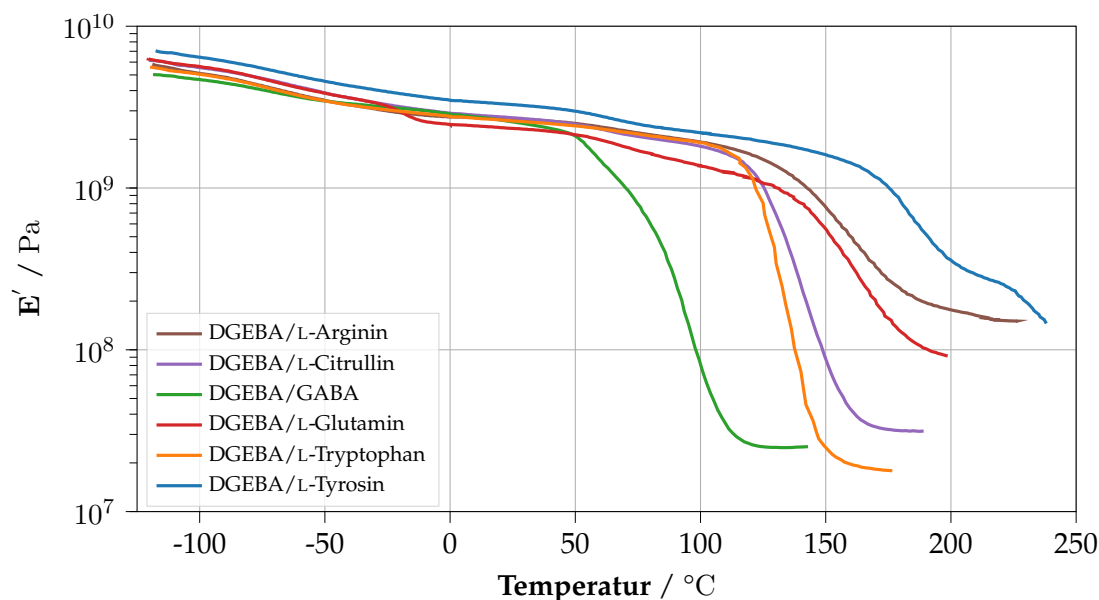
Materiallieferanten für AS fanden (49 Euro für 1 kg L-Tryptophan) und die AS mittels eines Dreiwalzwerks fein im Epoxidharz dispergierten [59, 60]. Durch den Verzicht auf Lösungsmittel und den Einsatz wesentlich günstigerer Rohstoffe konnten Experimente realisiert werden, die signifikant größere Probenkörper und Probenmengen erforderten. Die erste Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von ASE bei  $-40\text{ °C}$ ,  $22\text{ °C}$  und  $80\text{ °C}$  wurde daraufhin von Rothenhäusler et al. an DGEBA/L-Arginin unter Zugabe des harnstoffbasierten Beschleunigers DYHARD®UR500 durchgeführt [61]. Trotz der hohen Anzahl aktiver Wasserstoffatome führte die aliphatische Struktur der AS zu einer  $T_g$  von etwa  $119\text{ °C}$ , was deutlich unter der  $T_g$  von DGEBA/Dicyandiamid (bis zu  $160\text{ °C}$ ) liegt [62–64].

Während die Zug- und Biegemodule des ASE vergleichbar mit denen von DGEBA/-Dicyandiamid waren, lagen die Zug- und Biegefestigkeiten mit etwa 56 MPa beziehungsweise 85 MPa deutlich niedriger (siehe Abbildung 2.18) [65, 66]. Bemerkenswert ist jedoch, dass der kritische Spannungsintensitätsfaktor ( $K_{IC}$ ) mit etwa  $1,1\text{ MPa m}^{0,5}$  signifikant höher ausfiel als der von DGEBA/Dicyandiamid, der circa  $0,6\text{ MPa m}^{0,5}$  beträgt [66–68]. Nachträgliche Untersuchungen führten zu der Annahme, dass dieser Unterschied im  $K_{IC}$  auf das Vorhandensein von AS-Kristallen im ASE zurückzuführen ist.



**Abbildung 2.18:** Spannungs-Dehnungs-Diagramme von Zugversuchen an DGEBA/L-Arginin bei  $-40\text{ °C}$ ,  $22\text{ °C}$  und  $80\text{ °C}$  reproduziert von [61].

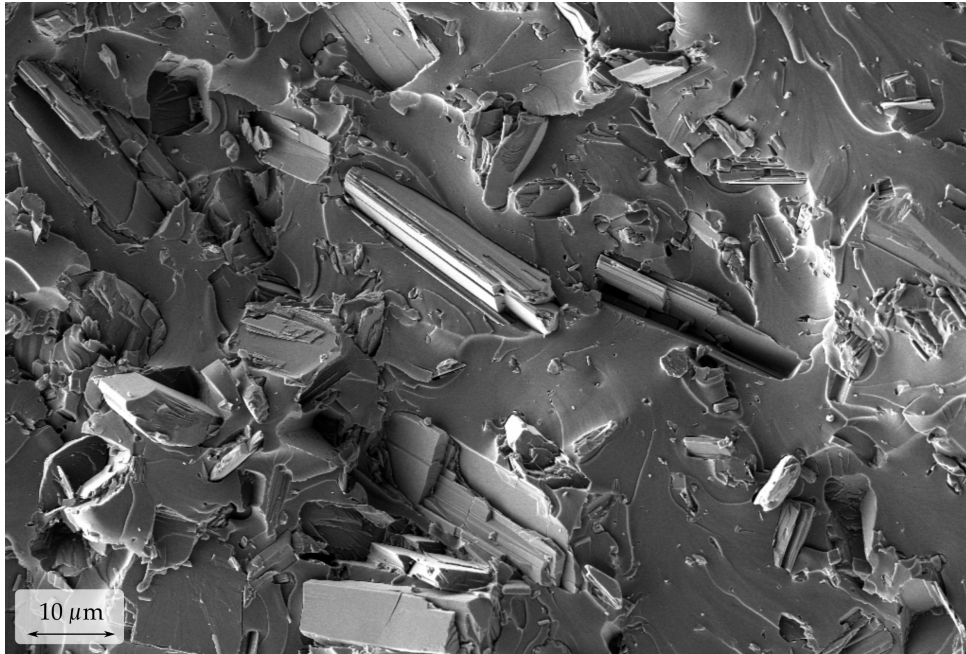
Nach dieser grundlegenden Studie rückte der Einfluss der AS-Seitenkette auf die mechanischen Eigenschaften von DGEBA/AS weiter in den Fokus der Untersuchung [69]. Dazu wurden als Härter verschiedene AS, namentlich L-Arginin, L-Citrullin,  $\gamma$ -Aminobuttersäure (GABA), L-Glutamin, L-Tryptophan und L-Tyrosin, in Kombination mit 2-Ethyl-4-methylimidazol als Beschleuniger eingesetzt. Es zeigte sich, dass die  $T_g$  der ASE mit abnehmender freier Kettenlänge der Seitenkette, zunehmender Anzahl aktiver Wasserstoffatome sowie verstärkter sterischer Hinderung durch aromatische Strukturen steigt. So wies DGEBA/GABA eine  $T_g$  von circa 98 °C auf, während DGEBA/L-Tyrosin eine  $T_g$  von etwa 188 °C erreichte (siehe Abbildung 2.19).



**Abbildung 2.19:** Speichermodul ( $E'$ ) von DGEBA/AS zwischen  $-120$  °C bis  $250$  °C reproduziert von [69].

Die Untersuchung des Einflusses des  $R$  auf die mechanischen Eigenschaften von ASE wurde an DGEBA/L-Tyrosin unter Zugabe von 2-Ethyl-4-methylimidazol als Beschleuniger durchgeführt, wobei  $R$  im Bereich von 0,9 bis 1,5 variiert wurde [70]. Dabei wurden erstmals AS-Kristalle als partikuläre Verstärkungen in den ASE entdeckt und systematisch untersucht. Die L-Tyrosin-Kristalle erscheinen als stäbchenförmige Partikel, die in der Epoxidmatrix eingebettet sind (siehe Abbildung 2.20). Im Gegensatz zu konventionellen Epoxiden, bei denen eine Erhöhung von  $R$  zu ausgeprägteren Veränderungen der Netzwerkstruktur führt, reduzieren sich die  $T_g$  der ASE nur geringfügig von circa 188 °C für  $R = 1,0$  auf etwa 171 °C für  $R = 1,5$ . Eine Erhöhung des AS-Anteils in

der Epoxidharzmischung führte zu einem Anstieg des Gewichtsanteils an AS-Kristallen ( $X_c$ ) im Epoxid, wobei  $X_c$  von etwa 14,9 Gew.-% für  $R = 0,9$  auf circa 20,6 Gew.-% für  $R = 1,5$  zunahm.



**Abbildung 2.20:** Bruchfläche einer Compact Tension-Probe aus DGEBA/L-Tyrosin mit  $R = 1,0$  [70].

Generell liegen die Elastizitätsmodule der AS-Kristalle deutlich über denen der Epoxidmatrix [71, 72]. Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie ermittelten Adhikari et al. und Ji et al. für L-Tyrosin Elastizitätsmodule von 42 GPa beziehungsweise 177 GPa [73, 74]. Entsprechend steigt der Speichermodul der ASE linear mit dem zunehmenden  $X_c$  und damit auch mit steigendem  $R$  an. Ebenso zeigten der  $K_{IC}$  und die kritische Bruchenergie einen linearen Zusammenhang mit  $X_c$ . Damit konnte eindrücklich bewiesen werden, dass die AS-Kristalle einen maßgeblichen Einfluss auf die Bruchzähigkeit der ASE haben.

Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen konzentrierten sich Rothenhäusler et al. auf die mechanischen Eigenschaften von DGEBA/L-Tryptophan und DGEBA/L-Tyrosin unter Zugabe des harnstoffbasierten Beschleunigers DYHARD®UR400 [75]. Die DSC der ausgehärteten ASE mit  $R = 1,0$  zeigte, dass DGEBA/L-Tyrosin mit etwa 11,2 Gew.-% einen signifikant größeren  $X_c$  aufwies als DGEBA/L-Tryptophan mit circa 3,3 Gew.-%. Der höhere  $X_c$  in DGEBA/L-Tyrosin führte zu gesteigerten Speichermodulen, Zugmo-

dulen und Bruchzähigkeiten im Vergleich zu DGEBA/L-Tryptophan. Beispielsweise lagen die  $K_{IC}$  der beiden Duomere bei circa  $1,3 \text{ MPa m}^{0,5}$  für DGEBA/L-Tryptophan und  $1,9 \text{ MPa m}^{0,5}$  für DGEBA/L-Tyrosin. Allerdings wirken die AS-Kristalle als Defekte in der Epoxidmatrix, was zu geringeren Zug- (circa 55 MPa) und Biegefestigkeiten (etwa 92 MPa) der ASE im Vergleich zu konventionellen Duomeren führte [65, 66].

Die Untersuchungen verdeutlichen, dass die thermischen und mechanischen Eigenschaften von ASE stark variieren können – bedingt durch die Vielzahl möglicher Komponenten wie etwa unterschiedlicher Epoxidharze, AS und Beschleuniger. Zudem gibt es diverse Dispergierungsmethoden, beispielsweise den Einsatz von Lösemitteln oder die Homogenisierung mittels Dreiwalzen, die eine gleichmäßige Verteilung der AS im Epoxidharz ermöglichen. Insbesondere führt die Verarbeitung der Harzmischung mittels Dreiwalzen zur Bildung einer zweiphasigen Mikrostruktur, in der AS-Kristalle als partikuläre Verstärkungen in der Epoxidmatrix eingebettet sind.

## 2.3 Brandverhalten von Polymeren

Um den Flammschutz von Epoxiden adäquat zu verstehen, ist es erforderlich, zunächst die grundlegenden Mechanismen des Brandverhaltens von Polymeren zu erläutern. Polymere können, abhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung und Molekülstruktur, ein stark variierendes Pyrolyse- und Brandverhalten aufweisen. So sind Polyimidharze und Cyanatesterharze, die durch ihre aromatischen Strukturen und den geringen Sauerstoffanteil in den Netzwerksegmenten charakterisiert sind, nur schwer entflammbar. Im Gegensatz dazu neigen aliphatische Polymere mit hohem Sauerstoffanteil dazu, leicht zu entflammen und stark zu brennen [76].

Der Brandvorgang beginnt mit der Pyrolyse der Polymere bei erhöhten Temperaturen. Dabei führen thermische Depolymerisation, Kettenbruch und die Abspaltung von Seitenfragmenten zur Bildung niedermolekularer Bestandteile, die in die Gasphase übergehen [77]. So kann die Zersetzung beispielsweise durch die Abspaltung eines Wasserstoffradikals oder eines  $\text{CH}_3$ -Radikals vom Polymer initiiert werden (siehe Abbildung 2.21) [78].

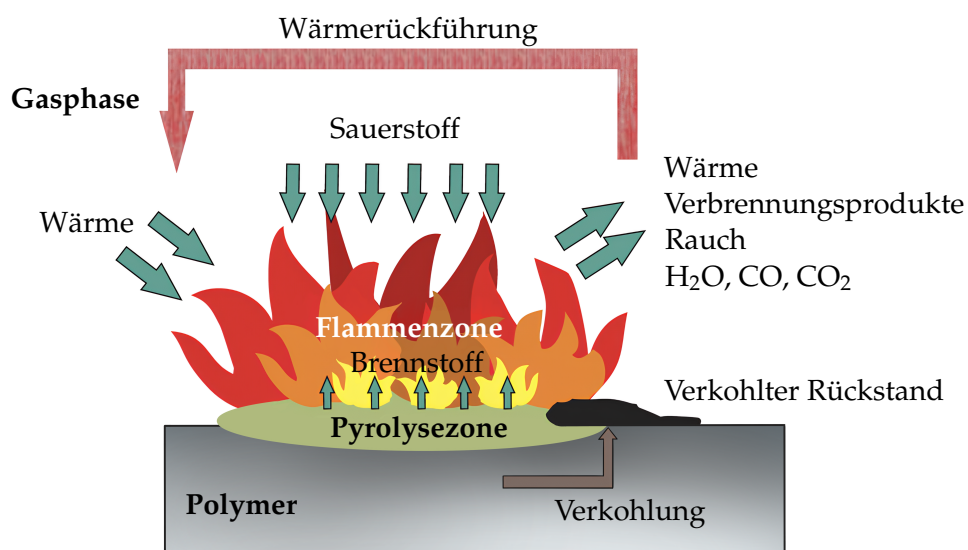
Im Schritt der Verzweigung werden durch die Reaktion von Wasserstoff- und Sauer-



|              |                                  |   |                |                                      |                  |                   |                  |
|--------------|----------------------------------|---|----------------|--------------------------------------|------------------|-------------------|------------------|
| Initiierung  | RH                               |   | →              | R•                                   | +                | H•                |                  |
|              | C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> |   | →              | C <sub>n-1</sub> H <sub>2n-1</sub> • | +                | CH <sub>3</sub> • |                  |
| Verzweigung  | H•                               | + | O <sub>2</sub> | →                                    | HO•              | +                 | O•               |
|              | O•                               | + | H <sub>2</sub> | →                                    | HO•              | +                 | H•               |
| Propagierung | HO•                              | + | CO             | →                                    | CO <sub>2</sub>  | +                 | H•               |
|              | HO•                              | + | H <sub>2</sub> | →                                    | H <sub>2</sub> O | +                 | H•               |
|              | RH                               | + | HO•            | →                                    | RH•              | +                 | H <sub>2</sub> O |
|              | RH <sub>2</sub>                  | + | H•             | →                                    | RH•              | +                 | H <sub>2</sub>   |
|              | RH•                              | + | O <sub>2</sub> | →                                    | RO               | +                 | HO•              |
|              | HCO•                             |   | →              | CO                                   | +                | H•                |                  |
| Terminierung | H•                               | + | HO•            | →                                    | H <sub>2</sub> O |                   |                  |
|              | H•                               | + | H•             | →                                    | H <sub>2</sub>   |                   |                  |

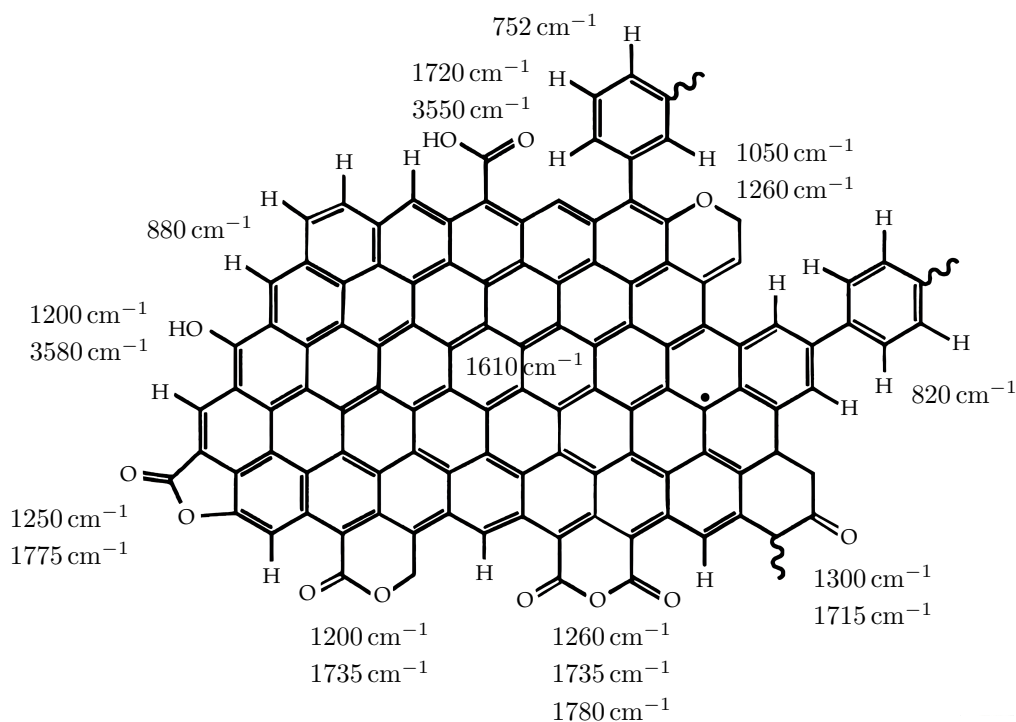
**Abbildung 2.21:** Radikalische Kettenreaktionen in der Flammenzone *nach* [78].

stoffradikalen hochreaktive Hydroxylradikale gebildet. Die Propagation erfolgt dann über eine Kette radikalischer, exothermer Reaktionen in der Flammenzone, in der die brennbaren Gase mit dem Luftsauerstoff oxidiert werden. Zu den dabei entstehenden Reaktionsprodukten zählen unter anderem Wasser, CO und CO<sub>2</sub>. Die freigesetzte Wärme wird teilweise vom Polymer absorbiert und erhält so den Pyrolyseprozess in der Pyrolysezone aufrecht (siehe Abbildung 2.22) [79]. Die Kettenreaktion wird schließlich durch die Reaktion von Wasserstoff- und Hydroxylradikalen zu Wasserstoffmolekülen beziehungsweise Wasser terminiert.



**Abbildung 2.22:** Stoff- und Wärmetransport während der Verbrennung eines rückstandsbildenden Polymers sowie die resultierenden Produkte [79].

Bei einer vollständigen Oxidation werden Kohlenwasserstoffe vollständig in Wasser und  $\text{CO}_2$  umgewandelt. Im Gegensatz dazu führt eine unvollständige Oxidation von Polymeren unter anderem zur Bildung von  $\text{CO}$ , Rauch und hochgradig aromatischen, kohlenstoffhaltigen Verbrennungsrückständen – dem sogenannten Char (siehe Abbildung 2.23). Aufgrund der graphitartigen Molekülstruktur besitzt der Char eine erhöhte thermische Stabilität gegenüber der Pyrolyse [80]. Dieser Effekt tritt besonders ausgeprägt bei aromatischen Polymeren auf wie beispielsweise DGEBA-basierten Epoxiden oder Cyanatestern, deren Zersetzungsprodukte durch Aromatisierung und Graphitisierung zur Charbildung beitragen [81].



**Abbildung 2.23:** Idealisierte Charstruktur mit Zuweisung charakteristischer IR-Banden [80].

**Pyrolyse von Epoxiden:** Die Pyrolyse von DGEBA-basierten Epoxiden setzt typischerweise bei Temperaturen von etwa 300 °C bis 400 °C ein. In diesem Temperaturbereich dominieren Dehydrierungs- und Dehydratisierungsreaktionen sowie die Abspaltung von Methylgruppen, wodurch Wasserstoff, Methan und Wasser freigesetzt werden [82, 83]. Durch die Spaltung der Ether- und Methylenbrücken des Epoxidnetzwerks in den aliphatischen Segmenten entstehen unter anderem  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , Formaldehyd und Aceton [84–86].

Erhöht sich die Temperatur oberhalb von 400 °C, so werden größere Fragmente wie Bisphenol A, 4-Isopropylphenol, o-Kresol und Phenol freigesetzt [87, 88]. Die Fragmentierung der Phenole führt zur Bildung von Benzolen und weiteren Kohlenwasserstoffen. Bei Temperaturen oberhalb von 600 °C entsteht Char durch Aromatisierungs- und Graphitisierungsprozesse in den aromatischen Zersetzungsprodukten [80].

Die thermische Instabilität der Etherbindungen sowie die Neigung der Hydroxyl- und Methylgruppen während der Pyrolyse Wasserstoff beziehungsweise Methan freizusetzen, bewirken, dass sich Epoxide bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen zersetzen und vergleichsweise stark brennen. Die im Allgemeinen hohe Brennbarkeit von Epoxiden erfordert daher einen entsprechenden Einsatz von FSM für deren Anwendung in Transport-, Bau- und Elektronikindustrien [6, 89, 90]. FSM sind Additive, die das Brandverhalten von Materialien verbessern, indem sie Reaktionen während der Pyrolyse und Oxidation hemmen und die Wärmefreisetzung reduzieren [8, 9].

## **2.4 Bestimmung der Zersetzungsmechanismen und des Brandverhaltens**

Vor der Diskussion der in dieser Arbeit betrachteten bio-basierten FSM und deren Flammenschutzmechanismen werden die verwendeten Analysemethoden vorgestellt. Der Fokus liegt dabei auf der TGA in Kopplung mit der FTIR oder der Massenspektrometrie (MS) zur Analyse der Zersetzungsmechanismen sowie der Cone-Kalorimetrie (CK) zur Bestimmung des Brandverhaltens der Epoxide.

### **2.4.1 Thermo-gravimetrische Methoden**

Die TGA ist eine Methode der thermischen Analytik zur Untersuchung von Massenänderungen eines Materials in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit. Dabei wird die Probe in eine spezielle Waage eingebracht, die sich in einem temperierbaren Ofen befindet und die Probenmasse kontinuierlich überwacht [91]. Der Ofen kann entweder mit einer konstanten Heizrate (dynamische Messung) oder auf einer definierten Temperatur über einen bestimmten Zeitraum (isotherme Messung) betrieben werden.

Die Kopplung der TGA mit FTIR (TG-FTIR) oder MS (TG-MS) erlaubt eine detailliertere

Untersuchung der thermischen Zersetzungsmechanismen [92]. Während die TGA die Massenverluste und deren Temperaturbereiche erfasst, liefern FTIR und MS zusätzliche Informationen über die freigesetzten Zersetzungsprodukte und die zugrunde liegenden chemischen Reaktionen. Durch die Kombination dieser Methoden (TG-FTIR-MS) können sowohl die Zersetzungstemperaturen und -prozesse als auch die entstehenden Moleküle und deren Struktur charakterisiert werden [93–95].

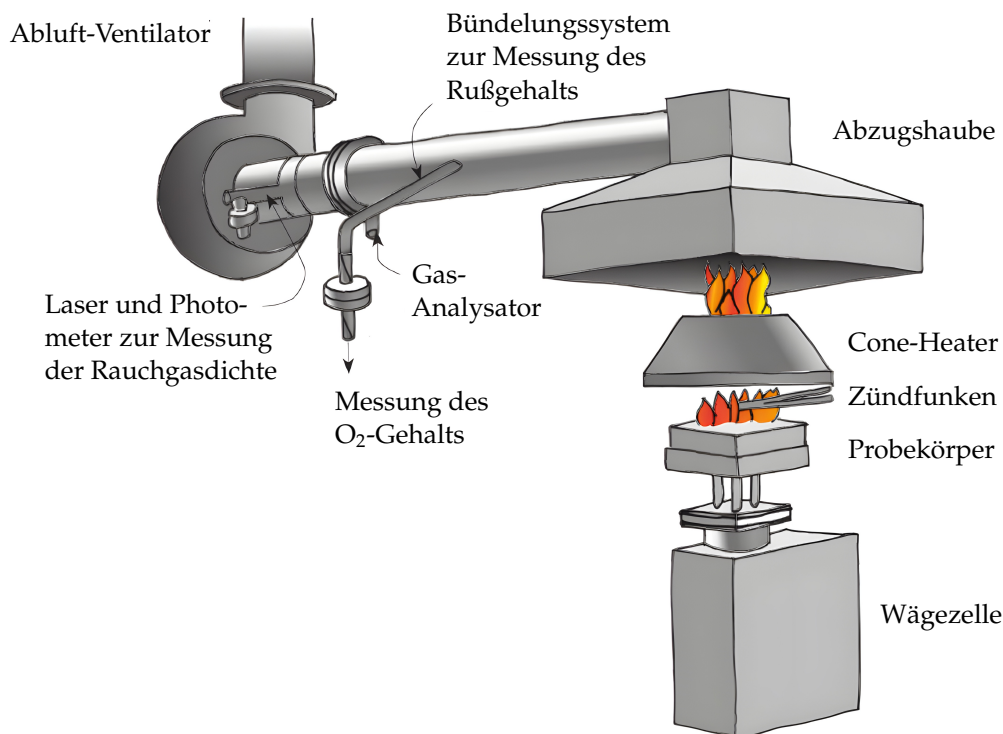
Je nach Fragestellung kann die TGA unter verschiedenen Gasatmosphären wie Stickstoff oder synthetischer Luft durchgeführt werden. Während die TGA unter Stickstoff wertvolle Einblicke in das Pyrolyseverhalten eines Materials liefert, kann die Analyse unter synthetischer Luft die Entzündungstemperatur des Materials indizieren. Ein zentrales Maß für die thermische Stabilität eines Materials ist die Zersetzungstemperatur, die häufig als die Temperatur angegeben wird, bei der ein bestimmter Massenverlust auftritt. Beispielsweise bezeichnet  $T_{5\%}$  die Temperatur, bei der 5 % Massenverlust beobachtet werden. Die nach der Messung verbleibende Restmasse gibt Hinweise auf den Anteil nicht flüchtiger Komponenten wie beispielsweise Char oder mineralische Füllstoffe [96].

Da die TGA unter Stickstoff jedoch ausschließlich das Verhalten unter pyrolytischen Bedingungen beschreibt, erlaubt sie keine Aussage darüber, wie sich der gebildete Char unter realen Brandbedingungen mit oxidativen, konvektiven und radiativen Einflüssen verhält. Zudem unterscheidet sich die in der TGA übliche Heizrate von 5 °C/min bis 20 °C/min erheblich von den drastisch schnelleren Temperaturanstiegen unter realen Brandbedingungen, wie sie beispielsweise in der CK auftreten. Sowohl die Zersetzungstemperatur als auch die Restmasse können sich daher unter Sauerstoffeinfluss oder bei höheren Heizraten deutlich verschieben [97].

Die TGA-Ergebnisse sind daher primär als qualitative Indikatoren für das thermische Verhalten eines Materials zu verstehen. Zur umfassenderen Bewertung der Flammwirkung und insbesondere zur Analyse der Schutzwirkung und Morphologie des Chars sind daher ergänzende Methoden wie die CK und Rasterelektronenmikroskopie notwendig.

### 2.4.2 Cone-Kalorimetrie

Die CK ist eine experimentelle Methode zur Bewertung des Brandverhaltens von Materialien und findet breite Anwendung in der Brandschutzforschung sowie bei der Entwicklung und Zulassung feuerhemmender Materialien im Bahnwesen und in der Luftfahrt [98, 99]. Bei der CK werden Proben auf einer Waage platziert, die sich unter einem Heizkegel befindet, und durch Infrarotstrahlung erhitzt (siehe Abbildung 2.24) [100]. Die Abmaße der Proben sind typischerweise  $100 \times 100 \text{ mm}^2$ , wohingegen die Probendicke variabel ist und je nach Material bis zu 50 mm betragen kann [101].



**Abbildung 2.24:** Schematische Darstellung der Kernelemente der CK [90, 102].

Abgestimmt auf das zu testende Brandstadium (Brandbeginn oder Vollbrand) werden Wärmeleistungen zwischen  $10 \text{ und } 100 \text{ kW/m}^2$  eingestellt [103, 104]. Nachdem durch die Pyrolyse des Probenmaterials eine ausreichende Konzentration brennbarer Verbindungen in die Gasphase übergegangen ist, wird der Brandprozess durch eine Zündquelle initiiert. Der entstehende Brand verändert den Sauerstoffgehalt der Luft, der in einem Abgassystem gemessen wird.

Die Wärmefreisetzungsrate (HRR – Englisch: *heat release rate*) wird anhand des während der Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs berechnet. Bei der Verbrennung von orga-

nischen Verbindungen werden pro verbrauchtem Kilogramm Sauerstoff etwa 13,1 MJ an Wärme freigesetzt [105]. Unter Verwendung des empirischen Faktors ( $\theta(t)$ ), der Verbrennungseffizienz der Flamme ( $\chi$ ), der effektiven Verbrennungswärme ( $h_c^0$ ) der entstehenden Gase sowie des Charanteils ( $\mu$ ) lässt sich die HRR wie folgt ausdrücken:

$$\text{HRR}(t) \sim \theta(t)\chi h_c^0(1 - \mu). \quad (2.1)$$

Entsprechend ergibt sich die Gesamtwärmeentwicklung (THE – Englisch: *total heat evolved*) unter Berücksichtigung der Probenmasse ( $m_0$ ) zu:

$$\text{THE} \sim \chi h_c^0(1 - \mu)m_0. \quad (2.2)$$

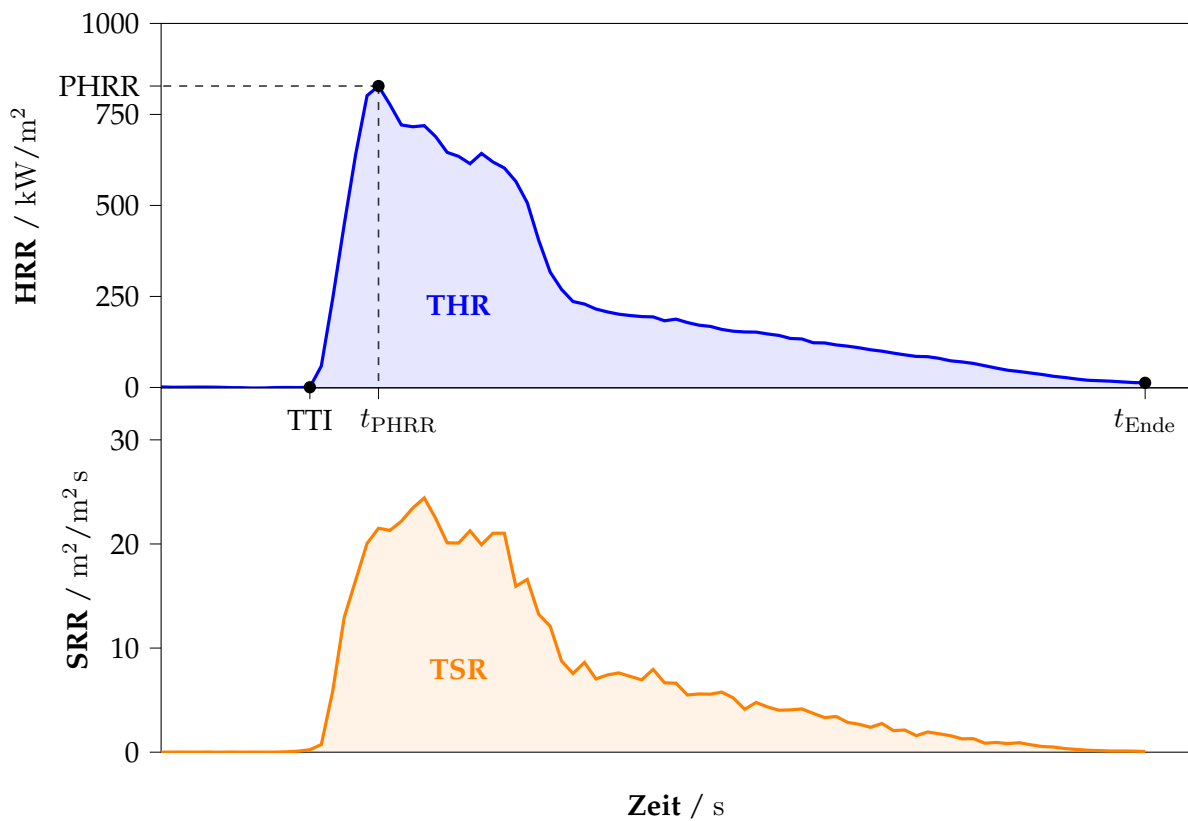
Neben der HRR können weitere Kenngrößen gemessen werden wie die Entzündungszeit (TTI – Englisch: *time to ignition*), die Rauchfreisetzungsrates (SRR – Englisch: *smoke release rate*), der Massenverlust sowie die CO- und CO<sub>2</sub>-Konzentrationen. Weitere wichtige Parameter sind die maximale Wärmefreisetzungsrate (PHRR – Englisch: *peak heat release rate*), die Gesamtwärmefreisetzung (THR – Englisch: *total heat release*) und die Gesamtrauchfreisetzung (TSR – Englisch: *total smoke release*) (siehe Abbildung 2.25). Während die PHRR Auskunft über die Intensität des Brandes gibt, indizieren THR und TSR jeweils die Brandlast und die Menge freiwerdender Rauchpartikel.

Daneben wird das Maximum der gemittelten Wärmefreisetzungsrate (MARHE – Englisch: *maximum average rate of heat emission*) zur Beurteilung des Brandverhaltens von Materialien, zum Beispiel für die Zulassung im Bahnwesen, herangezogen [98]. Die gemittelte Wärmefreisetzungsrate (ARHE – Englisch: *average rate of heat emission*) ergibt sich als gleitender Durchschnitt der Summe der HRR während der Messung:

$$\text{ARHE}(t_n) = \frac{1}{t_n - t_1} \sum_{i=1}^n \text{HRR}_i. \quad (2.3)$$

Nachdem der gleitende Durchschnitt für alle möglichen Intervalle berechnet wurde, wird der höchste Durchschnittswert als MAHRE definiert:

$$\text{MARHE} = \max_t \{ \text{ARHE}(t_n) \}. \quad (2.4)$$



**Abbildung 2.25:** HRR (oben) und SRR (unten) einer CK-Messung mit Darstellung wichtiger Messgrößen.

Darüber hinaus ermöglicht die CK die quantitative Bewertung spezifischer Flamm- schutzmechanismen [106, 107]. Dazu zählen gasphasenbasierte Mechanismen wie Flam- menhemmung und Brennstoffverdünnung (FIFD – Englisch: *flame inhibition and fuel dilution*) sowie festphasenbasierte Mechanismen wie Charring und der Schutzschichtef- fekt [108, 109]. Die FIFD beeinflussen die effektive Verbrennungswärme (EHC – Englisch: *effective heat of combustion*), sodass sich deren Einfluss über den Vergleich der EHC der flammgeschützten Probe ( $EHC_x$ ) mit der EHC der Referenz ( $EHC_{Ref}$ ) bestimmen lässt:

$$\Delta_{FIFD} = \left( 1 - \frac{EHC_x}{EHC_{Ref}} \right) \cdot 100\%. \quad (2.5)$$

Das Charring, das zu einer Verringerung des freiwerdenden Brennstoffs führt, kann über den Vergleich des Massenverlusts der flammgeschützten Probe ( $MV_x$ ) mit dem der Referenz ( $MV_{Ref}$ ) quantifiziert werden:

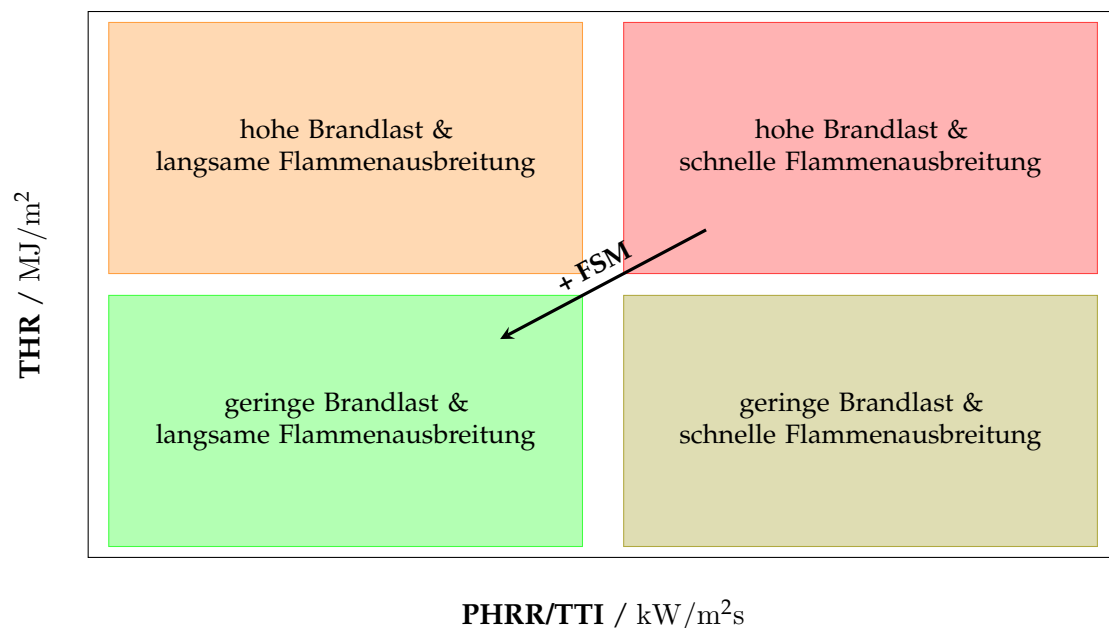
$$\Delta_{Charring} = \left( 1 - \frac{MV_x}{MV_{Ref}} \right) \cdot 100\%. \quad (2.6)$$

Der Thermal Protection Index (TPI) wird verwendet [110], um den Einfluss intumeszierender Schutzschichten auf PHRR und THR zu quantifizieren:

$$\text{TPI} = \frac{(\text{THR} \cdot \text{PHRR})_{\text{Ref}}}{(\text{THR} \cdot \text{PHRR})_{\text{x}}} \quad (2.7)$$

Ein TPI größer als eins indiziert einen effektiven Schutz durch intumeszierende Schichten. Je höher der TPI, desto größer ist der Einfluss der Intumeszenz auf die flammgeschützten Proben. Dabei ist zu beachten, dass der TPI nur dann aussagekräftig ist, wenn die Intumeszenz als primärer Flammenschutzmechanismus nachgewiesen wurde.

Mit Hilfe der CK lassen sich nicht nur Flammenschutzmechanismen quantifizieren, sondern auch die Flammenschutzwirkung von FSM in realitätsnahen Brandszenarien bewerten. Petrella-Diagramme bieten hierfür einen schnellen und intuitiven Überblick über die zahlreichen CK-Ergebnisse [111]. In diesen Diagrammen wird die THR gegen den Quotienten aus PHRR und TTI aufgetragen (siehe Abbildung 2.26) [112].



**Abbildung 2.26:** Petrella-Diagramm mit schematischer Einteilung des Brandverhaltens.

Materialien, die sich schnell entzünden und in kurzer Zeit große Wärmemengen freisetzen, liegen im oberen rechten Bereich, während Materialien, die länger zum Entzünden brauchen, langsam brennen und insgesamt weniger Wärme freisetzen, im unteren linken Bereich angesiedelt sind. Das Ziel bei der Entwicklung von FSM besteht darin, die CK-Kennwerte von Materialien durch Additivierung mit FSM in den Bereich



des Petrella-Diagramms zu verschieben, der eine geringere Brandlast und langsamere Flammenausbreitung anzeigt.

Die Flammschutzwirkung von FSM kann zudem über den Flame Retardancy Index (FRI) quantifiziert werden [113, 114]. Dieser setzt die Produkte der Achsengrößen des Petrella-Diagramms zweier Materialien ins Verhältnis:

$$\text{FRI} = \frac{\left(\text{THR} \cdot \frac{\text{PHRR}}{\text{TTI}}\right)_{\text{Ref}}}{\left(\text{THR} \cdot \frac{\text{PHRR}}{\text{TTI}}\right)_x}. \quad (2.8)$$

Durch die Normalisierung der CK-Kenngrößen der Referenz, beispielsweise eines Materials ohne FSM, auf die Kenngrößen eines Materials mit FSM, lässt sich die Flamm-schutzwirkung der FSM als Verschiebungsfaktor im Petrella-Diagramm quantifizieren. Ein FRI größer als eins signalisiert einen effektiven Flammschutz. Nach Vahabi et al. gelten Materialien mit einem FRI zwischen 1 und 10 als „gut“ und solche mit einem FRI über 10 als „exzellent“ [115].

## 2.5 Bio-basierte Flammschutzmittel und deren Flamm-schutzmechanismen

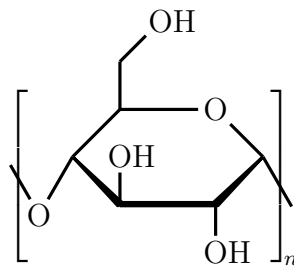
Im Folgenden werden die beiden für diese Arbeit relevanten Typen bio-basierter FSM vorgestellt: PS und AS. Ein fundiertes Verständnis der molekularen Strukturen, thermischen Zersetzungsmechanismen und Flammschutzmechanismen dieser FSM ist essenziell für die anschließende Interpretation der Ergebnisse und deren Diskussion in Kapitel 5.

### 2.5.1 Phosphatierte Stärke

Stärke ist ein natürliches Polymer und ein wichtiges Polysaccharid, das vielen Pflanzen als Energiereserve dient und zu den zentralen Kohlenhydraten in der menschlichen Ernährung zählt [116, 117]. Hauptsächlich wird Stärke aus Getreidekörnern (Weizen, Mais und Reis), Knollen (Kartoffeln) und Wurzeln (Yams) gewonnen.

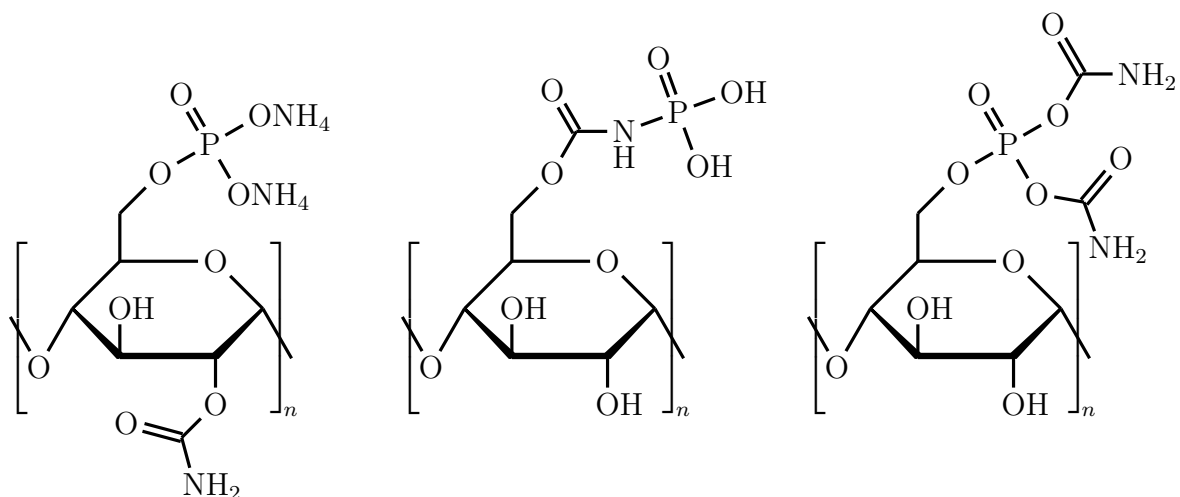
Stärke setzt sich überwiegend aus zwei Glukosepolymeren zusammen: Amylose und Amylopektin. Der Anteil der Amylose liegt typischerweise bei etwa 20 % bis 30 %,

während Amylopektin etwa 70 % bis 80 % der Stärke ausmacht [118]. Amylose ist ein weitgehend lineares Polymer, das aus AGE besteht, welche durch  $\alpha$ -1,4-glykosidische Bindungen verknüpft sind und eine helikale Konformation einnehmen (siehe Abbildung 2.27). Im Gegensatz dazu besitzt Amylopektin eine verzweigte Struktur, bei der die AGE in den linearen Abschnitten durch  $\alpha$ -1,4- und an den Verzweigungspunkten durch  $\alpha$ -1,6-glykosidische Bindungen verbunden sind [119].



**Abbildung 2.27:** Molekülstruktur der AGE.

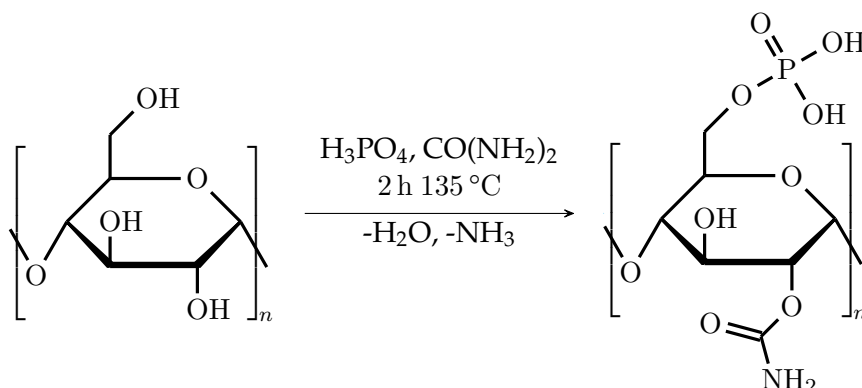
PS ist eine chemisch modifizierte Form natürlicher Stärke, bei der die Hydroxylgruppen der AGE zu Phosphaten, Ammoniumphosphaten, Carbamaten, Phosphoramiden oder Carbamoylphosphaten funktionalisiert werden (siehe Abbildung 2.28) [120–122].



**Abbildung 2.28:** AGE funktionalisiert mit Ammoniumphosphaten (links), Phosphoramiden (mittig) oder Carbamoylphosphaten (rechts) nach [122].

Die Phosphatierung erfolgt in der Regel durch die Reaktion von nativer Stärke mit Phosphorsäure oder deren Derivaten wie Ammoniummonophosphat in Kombination mit Harnstoff (siehe Abbildung 2.29) [123–125]. Je nach verwendetem Phosphatierungsmittel, Temperatur und Verarbeitungsmethode kann die Reaktionsdauer zwischen 2 min

und 3 h variieren. Die Prozessmöglichkeiten reichen dabei von der Phosphatierung im Vakuumofen oder beheizten Kneten bis hin zur reaktiven Extrusion [13, 14].



**Abbildung 2.29:** Phosphatierung mittels Phosphorsäure und Harnstoff *nach* [123].

Aufgrund der Vielzahl an Syntheserouten und Phosphatierungsmitteln findet sich in der Literatur ein breites Spektrum an erzielbaren Phosphorgehalten. So erreichten Heinze et al. unter Verwendung von Phosphorsäure und Harnstoff, abhängig vom Molverhältnis, der Temperatur und Reaktionsdauer, Phosphorgehalte zwischen etwa 2 Gew.-% und 11,7 Gew.-% im Vakuumofen [13]. Gebke et al. erzielten ähnliche Werte mit 12,7 Gew.-% beziehungsweise 15 Gew.-% Phosphor durch Phosphatierung in einem beheizten Kneten unter Einsatz von Ammoniummonophosphat und Harnstoff [14, 15].

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der PS zeigt mehrere Signale, die den Kohlenstoffatomen der AGE, den eingeführten funktionellen Gruppen sowie dem verbleibenden Harnstoff zugeordnet werden können (siehe Abbildung 2.30). Aufgrund der geringeren sterischen Hinderung an den C<sup>6</sup>-Atomen werden deren Hydroxylgruppen wesentlich häufiger phosphatiert als jene an den C<sup>2</sup>- oder C<sup>3</sup>-Atomen [126–128]. Dies wird durch ein zusätzliches Signal der phosphatierten C<sup>6</sup>-Atome belegt. Die Signale bei 159 ppm und 163 ppm korrespondieren jeweils zu Carbamaten und Restharnstoff, der nach der Synthese in der PS verbleibt.

Die Präsenz von Mono-, Di- und Polyphosphaten wird im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum durch drei Signalgruppen bei etwa 3,3 ppm, –8 ppm und –20 ppm indiziert (siehe Abbildung 2.31). Die Vielzahl intensiver Signale im Bereich von 0 ppm bis 4 ppm belegt, dass alle drei Hydroxylgruppen der AGE phosphatiert werden [13, 122].

Die Vielzahl der eingeführten funktionellen Gruppen und die Möglichkeit, alle drei

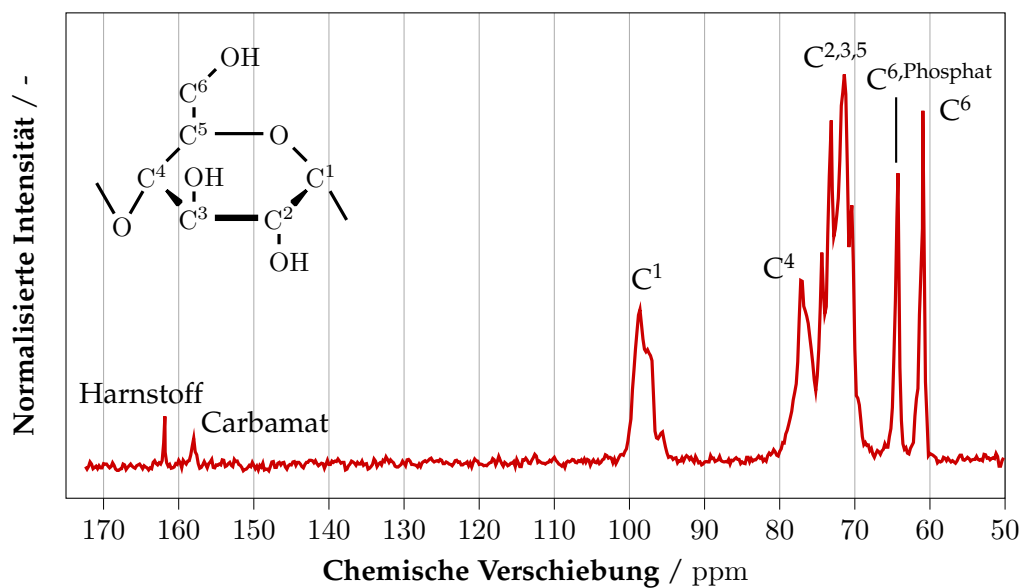


Abbildung 2.30:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von PS reproduziert von [13].

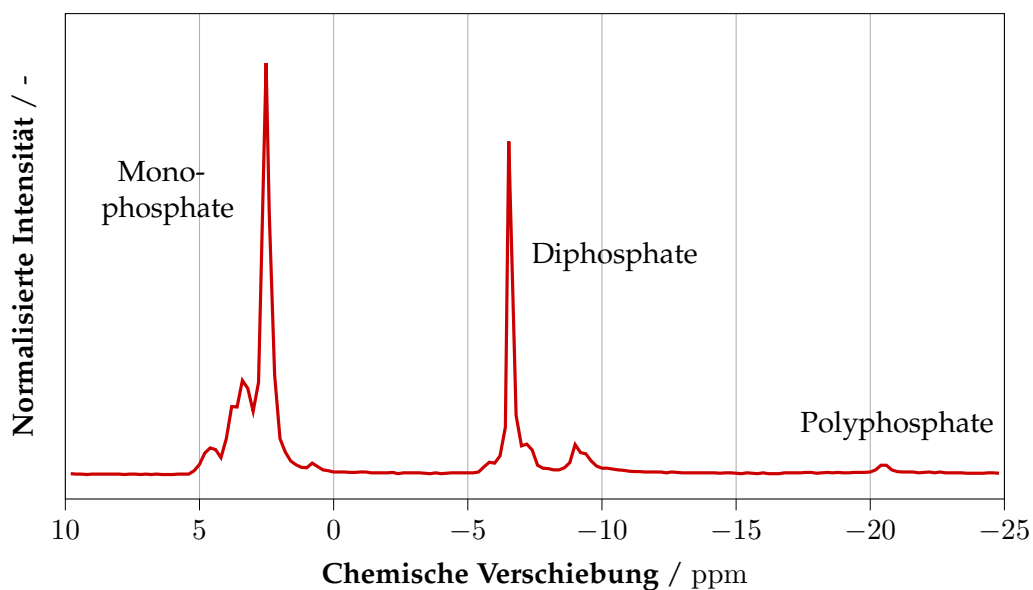


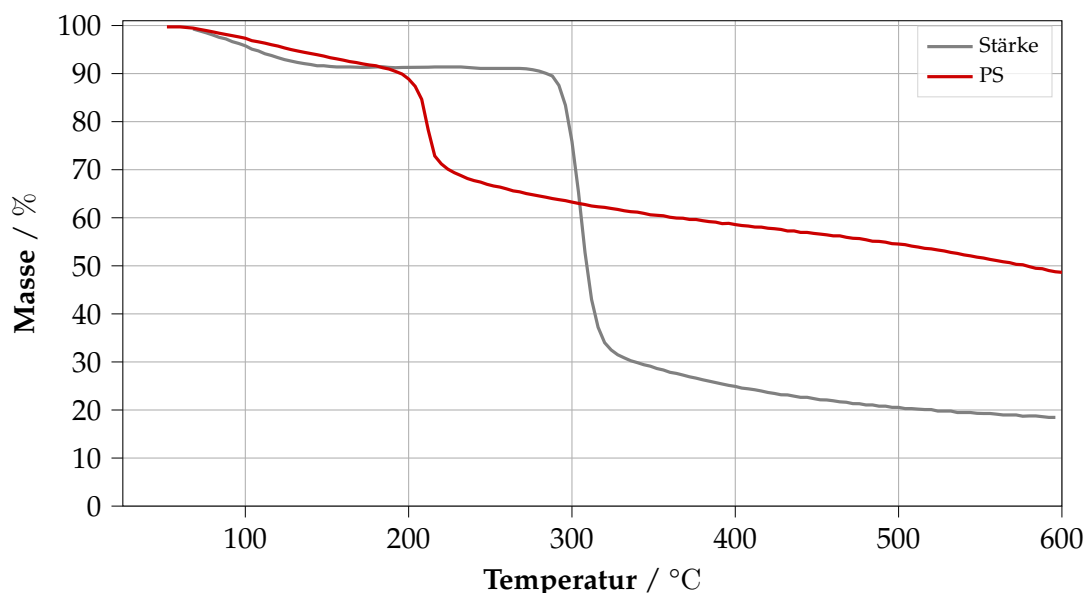
Abbildung 2.31:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von PS reproduziert von [13].

Hydroxylgruppen der AGE zu modifizieren, führen zu einer starken Heterogenität der modifizierten AGE. Zudem können durch Kondensationsreaktionen zwischen den funktionellen Gruppen benachbarter AGE individuelle Stärkemoleküle miteinander vernetzt werden [22, 129, 130]. Dadurch können verschiedene Strukturen entstehen wie Distärkeammoniumphosphatester, Distärkephosphatester, Ammoniumdiphosphate oder Ammoniumpolyphosphate [122]. Somit stellt PS ein komplexes, dreidimensional vernetztes Molekül dar, das einerseits aus AGE besteht, die über glykosidische Bindungen miteinander verknüpft sind, und andererseits durch kondensierte funktionelle

Gruppen zusätzlich vernetzt werden können – sowohl innerhalb eines Stärkemoleküls als auch zwischen benachbarten Molekülen.

### 2.5.1.1 Thermische Zersetzung phosphatierter Stärke

Das Wissen um das thermische Zersetzungsverhalten von FSM ist grundlegend für das Verständnis ihrer Flammschutzmechanismen sowie zur Bestimmung ihrer maximalen Verarbeitungstemperaturen. Passauer charakterisierte mittels TG-FTIR das thermische Verhalten nativer Stärke sowie PS mit etwa 10,9 Gew.-% Phosphor und zeigte dabei ein deutlich unterschiedliches Zersetzungsverhalten beider Polymere unter Stickstoff auf (siehe Abbildung 2.32) [24].

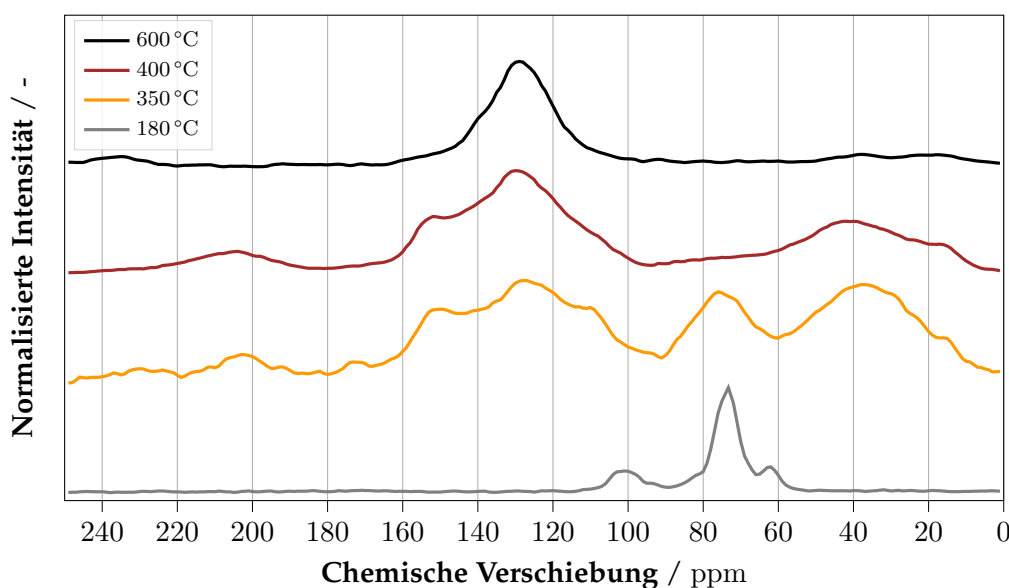


**Abbildung 2.32:** TGA-Thermogramme von nativer Stärke und PS unter Stickstoff *reproduziert von* [24].

Im Fall der nativen Stärke lässt sich folgender Zersetzungsverlauf beschreiben: Bereits während der physikalischen Trocknung tritt bis etwa 120 °C ein Massenverlust von circa 5 % bis 10 % ein, da Wasser an die Hydroxylgruppen der AGE gebunden ist. Ab circa 280 °C verliert native Stärke, abhängig von ihrer Quelle und dem Amylosegehalt, rund weitere 60 % ihrer Masse infolge der GBS [131–136]. Im Temperaturbereich der GBS ( $T_{\text{GBS}}$ ) werden dabei die Etherbindungen zwischen den AGE aufgebrochen, wobei furanoide und pyranoide Anhydrozucker wie Levoglucosan als Zwischenprodukte entstehen [137–140]. Eine Reihe von Zersetzungsreaktionen führt zur Bildung gasförmiger

Produkte, eines hochviskosen Sirups und letztlich zu Char. Der Anteil der Zersetzungsprodukte wird durch die Temperatur, die Konzentration anorganischer Verbindungen und die Atmosphärenbedingungen bestimmt [141].

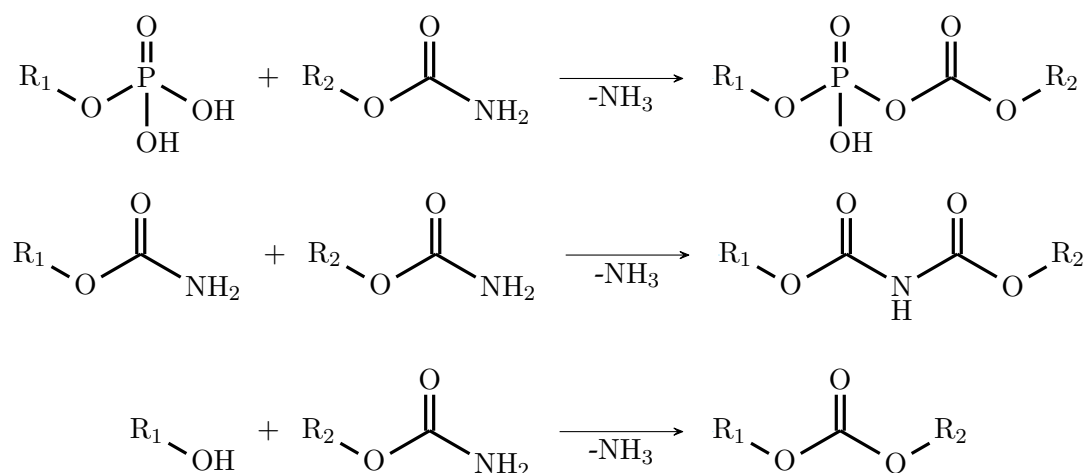
Bei der Pyrolyse der Stärke bei 300 °C entstehen neben Aldehyden (wie Ethanal, Propanal, Propenal und Butanal) auch Ketone (beispielsweise Aceton, Butanon und Pentanon). Gleichzeitig werden verschieden substituierte Furane sowie flüchtige, gasförmige Komponenten wie Methan, Wasser, CO und CO<sub>2</sub> freigesetzt [142–144]. Der entstehende Char, der aus substituierten Benzenen, Phenolen und Furanen besteht und durch funktionelle Gruppen sowie aliphatische Kohlenstoffatome vernetzt ist, weist aufgrund des hohen Kohlenstoff- und Aromatenanteils eine große Ähnlichkeit mit Graphit auf [145–150]. Abbildung 2.33 illustriert, wie die AGE der Stärke (60 ppm bis 110 ppm) während der Pyrolyse durch die GBS in Aromaten (um 130 ppm) und aliphatische Kohlenstoffatome (bei 40 ppm) transformiert werden [147, 151].



**Abbildung 2.33:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Stärke nach Pyrolyse bei Temperaturen zwischen 180 °C bis 600 °C reproduziert von [147].

Die Phosphatierung verändert jedoch nicht nur die funktionellen Gruppen der Stärke, sondern führt auch zu einem abweichenden thermischen Zersetzungsverhalten. Unterhalb der  $T_{\text{GBS}}$  indiziert die TG-FTIR-Analyse der PS die Freisetzung von Ammoniak, verursacht durch die Zersetzung des Restharnstoffs und der Carbamate (siehe Abbildung 2.32) [14, 20, 152–155]. Dabei zersetzt sich Harnstoff bereits oberhalb von 133 °C in dynamischen TGA-Messungen unter Stickstoff zu Ammoniak und Isocyansäure, wobei

Letztere weiter zu Ammoniak und  $\text{CO}_2$  hydrolysiert werden kann [14, 156–158]. Zusätzlich könnten mehrere Kondensationsreaktionen zwischen den funktionellen Gruppen der PS zur Freisetzung von Ammoniak führen (siehe Abbildung 2.34) [159–161].



**Abbildung 2.34:** Mögliche Kondensationsreaktionen zwischen Phosphaten, Carbamaten und Hydroxylgruppen *nach* [159–161].

Ab etwa  $165^\circ\text{C}$  zersetzen sich die Ammoniumphosphate. Dabei kondensieren benachbarte Ammoniummonophosphate zu Ammoniumdiphosphaten beziehungsweise Ammoniummono- und Ammoniumdiphosphate zu Ammoniumpolyphosphaten unter Abspaltung von Ammoniak und Wasser [20, 22]. Gleichzeitig wird durch die Zersetzung der Phosphate und Ammoniumphosphate Phosphorsäure freigesetzt [24]. Dieses Verhalten ist analog zur thermischen Zersetzung von Ammoniumpolyphosphat (APP), das sich unter Abgabe von Ammoniak, Wasser und Phosphorsäure zersetzt und neue P-O-P- sowie P-NH-P-Bindungen bildet [162–164].

Im Gegensatz zur nativen Stärke findet die GBS in PS, je nach Phosphatierungsgrad, zwischen  $212^\circ\text{C}$  und  $235^\circ\text{C}$  statt. Die in PS vorhandenen Phosphate und Ammoniumphosphate setzen Phosphorsäure frei und induzieren eine säurekatalysierte Zersetzung der AGE [165]. Außerdem fällt der Massenverlust in diesem Temperaturbereich mit 25 % bis 30 % wesentlich geringer aus als bei nativer Stärke. Die durch Phosphate, Ammoniumphosphate und Phosphorsäure induzierten Dehydratisierungs-, Veresterungs-, Vernetzungs- und Aromatisierungsreaktionen stabilisieren den Char, der infolge der GBS entsteht [166–168]. Durch die Zersetzung der Phosphate und Ammoniumphosphate könnten zudem anorganische, polyphosphatbasierte Gläser oder Flüssigkeiten

entstehen, die als thermische Isolatoren wirken und eine physikalische Barriere bilden, welche den Char schützt [24].

Ji et al. untersuchten den Char von PS mittels FTIR und zeigten, dass bei der Pyrolyse der PS bei 250 °C eine vernetzte, phosphathaltige und carbonisierte Struktur entsteht [19]. In Anbetracht der Pyrolyseprodukte nativer Stärke ist es naheliegend, dass die GBS der PS zur Bildung vernetzter Aromaten führt, die unter anderem mit Phosphaten und Ammoniumphosphaten funktionalisiert sind. Ausgehend von den bisherigen Erkenntnissen über die Molekülstruktur der PS lassen sich die Pyrolyseprodukte, die infolge der Temperaturerhöhung über  $T_{\text{GBS}}$  während des Einsatzes als FSM entstehen, als *phosphatierte Polyaromaten (PPA)* bezeichnen [169]. Das Potential der PPA als FSM wurde bislang jedoch noch nicht wissenschaftlich untersucht. Dabei spielen die Molekülstruktur, das thermische Zersetzungsverhalten und die chemische Zusammensetzung der PPA eine zentrale Rolle für das Verständnis des Flammschutzes von PS.

Zudem wurde das thermische Zersetzungsverhalten der PS bisher überwiegend mittels TGA oder durch eine unzureichende Analyse der flüchtigen Zersetzungsprodukte untersucht [22, 23]. Die TGA- beziehungsweise TG-FTIR-Studien konzentrierten sich dabei meist auf die Untersuchung der thermischen Zersetzungsmechanismen unter Stickstoff, ohne das Verhalten unter synthetischer Luft zu berücksichtigen [23, 24]. Ferner wurden die meisten TGA-Untersuchungen auf maximale Temperaturen zwischen 600 °C und 800 °C beschränkt [20, 21]. Es bleibt daher unklar, ob bei Temperaturen oberhalb 800 °C weitere für den Flammschutz der PS relevante Zersetzungsmechanismen wirksam werden. Insgesamt fehlt eine detaillierte Analyse der Molekülstruktur und chemischen Zusammensetzung von PS nach der Pyrolyse unter anwendungsrelevanten Bedingungen, was darauf hinweist, dass die thermo-oxidativen Zersetzungsmechanismen der PS in der Literatur bisher unzureichend untersucht wurden.

### 2.5.1.2 FlammSchutzwirkung phosphatierter Stärke

Bevor auf die zugrundeliegenden FlammSchutzmechanismen der PS eingegangen wird, folgt zunächst eine Übersicht der Studien, in denen PS als FSM eingesetzt wurde. PS wurde als bio-basiertes FSM in unterschiedlichen Matrixmaterialien wie Holzfasern, Papier, Baumwolle und Polystyrolschäumen verwendet [14, 15, 19–23]. Bemerkenswert

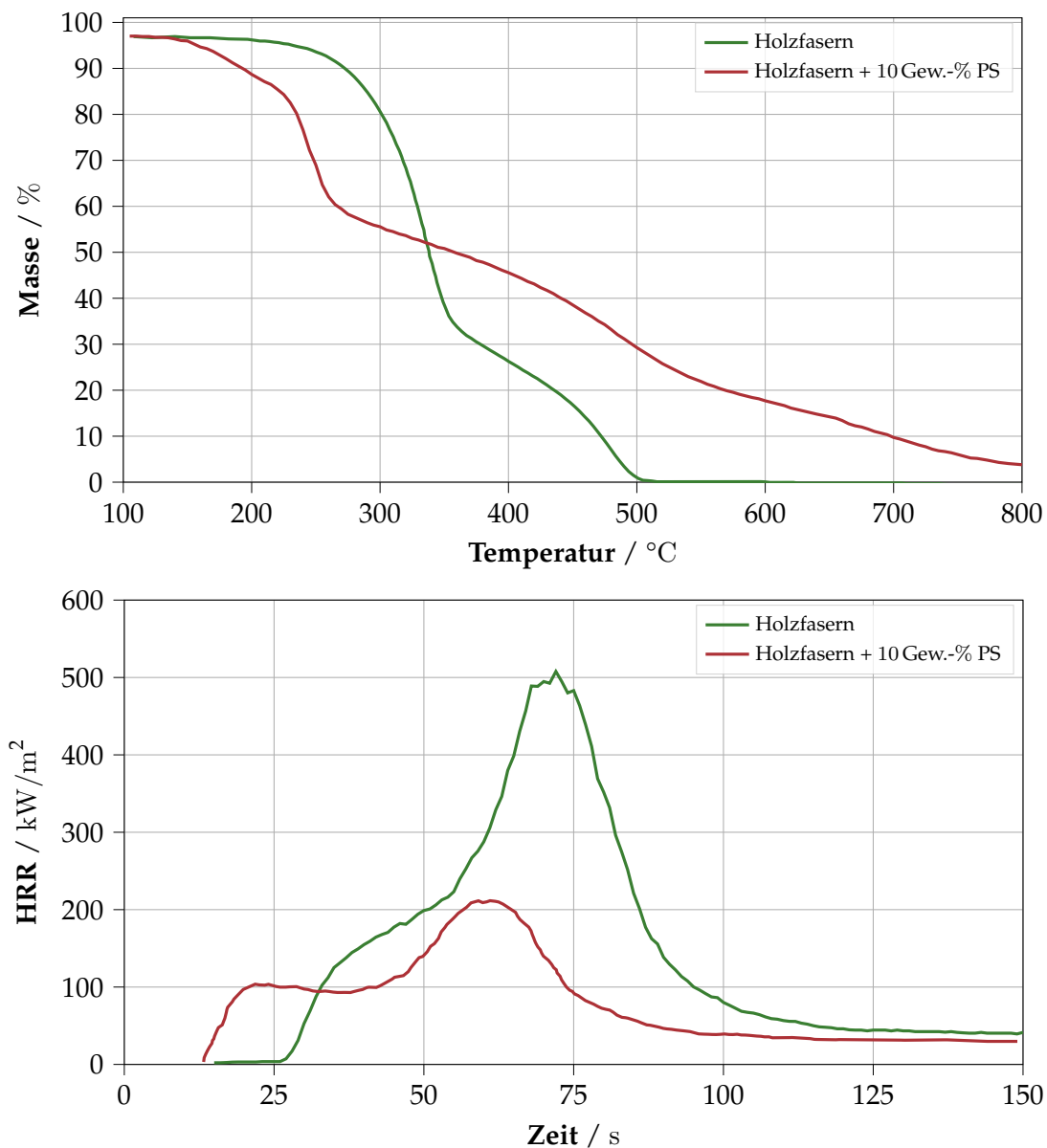


ist, dass die Verarbeitung von PS, mit Ausnahme der Polystyrolschäume, überwiegend bei Raumtemperatur durch Kalandrieren oder Imprägnierung erfolgte. Dies liegt vor allem an der geringen thermischen Stabilität der PS, die durch Restharnstoff, thermisch weniger stabile Carbamate und die GBS bedingt ist und somit eine Verarbeitung in polymeren Vollmaterialien bei erhöhten Temperaturen verhindert.

Gebke et al. untersuchten das thermische Zersetzungsverhalten sowie die Flammschutzwirkung von PS mit 12,7 Gew.-% Phosphor in Holzfasern unter Verwendung von TGA unter synthetischer Luft und CK [14]. Die Imprägnierung der Holzfasern mit 10 Gew.-% PS führte zu einer signifikanten Senkung der Zersetzungstemperatur, während die Masse bei 500 °C von nahezu 0 % auf 29 % anstieg (siehe Abbildung 2.35 oben). Zudem reduzierte sich die PHRR durch die Zugabe von 10 Gew.-% PS von 486 kW/m<sup>2</sup> auf 224 kW/m<sup>2</sup> im Vergleich zum unbehandelten Zustand (siehe Abbildung 2.35 unten). Ebenso nahmen THR und die totale Rauchproduktion von 15,9 kJ/g beziehungsweise 0,097 m<sup>2</sup>/g auf 10,6 kJ/g und 0,03 m<sup>2</sup>/g ab, während die TTI von 31 s auf 14 s sank. Diese Effekte wurden den Phosphatgruppen zugeschrieben, die in der kondensierten Phase als Säurekatalysatoren wirken, die Charbildung durch Dehydratisierungs- und Veresterungsreaktionen fördern sowie die thermo-oxidative Stabilität des entstehenden Chars bei erhöhten Temperaturen steigern [107, 170].

Ji et al. untersuchten die Flammbarkeit und das Brandverhalten von PS-additivierten Polystyrolschäumen mittels Limiting Oxygen Index (LOI) und CK [19]. Mit der Zugabe von 47 Gew.-% PS stieg der LOI signifikant von 17,6 % auf 35,2 %. Die PHRR reduzierte sich deutlich von 666 kW/m<sup>2</sup> auf 316 kW/m<sup>2</sup>, was auf die Bildung einer kohlenstoffhaltigen Schutzschicht zurückgeführt wurde. Während die THR nahezu konstant bei etwa 35 MJ/m<sup>2</sup> bis 39 MJ/m<sup>2</sup> blieb, sank die totale Rauchproduktion von 70 m auf 17 m. Die Bewertung der Flammschutzwirkung der PS wird jedoch durch die fehlende Angabe des tatsächlichen Phosphorgehalts erschwert. Da die PS jedoch analog zur Methode von Heinze et al. synthetisiert wurde, ist von einem Phosphorgehalt von etwa 11,7 Gew.-% auszugehen.

Schäfer charakterisierte das Brandverhalten von Papier, das mit APP, PS oder modifizierter Phytinsäure als FSM behandelt wurde, mittels CK [20]. Mit einer PS-Zugabe von 18,1 Gew.-% (mit 12,4 Gew.-% Phosphor in PS) konnte die PHRR des unbehandelten



**Abbildung 2.35:** TGA-Thermogramme unter synthetischer Luft (oben) und HRR (unten) von unbehandelten Holzfasern sowie Holzfasern mit 10 Gew.-% PS reproduziert von [14].

Papiers von circa  $70 \text{ kW/m}^2$  auf etwa  $8 \text{ kW/m}^2$  reduziert werden. Die Verringerung der PHRR wird den in der kondensierten Phase ablaufenden Reaktionen, namentlich der Dehydratisierung der Hydroxylgruppen und der Förderung der Charbildung, zugeschrieben.

Chen et al. evaluierten die Flammenschutzwirkung von PS in Papier und stellten eine Erhöhung des LOI von 18,7 % auf 48,4 % bei einem PS-Anteil von etwa 31,7 Gew.-% fest [23]. TGA-Messungen unter Stickstoff ergaben, dass die Masse bei 700 °C von 11,6 % (ohne PS) auf 36,6 % (mit 31,7 Gew.-% PS) anstieg. Die Autoren schlussfolgerten,

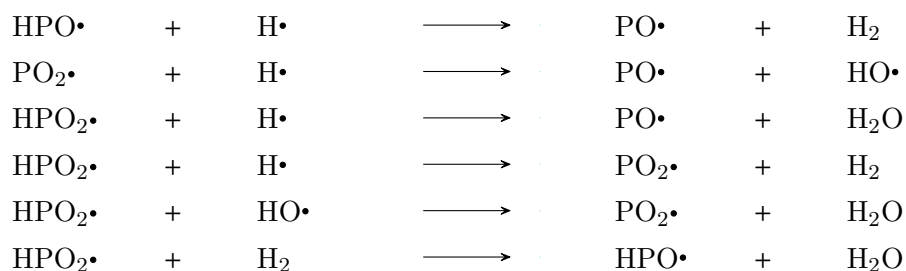
dass die Zersetzung der PS Phosphorsäure freisetze, welche die Dehydratisierung und Carbonisierung der Cellulose katalysiere und so zur Bildung einer schützenden Kohlenstoffschicht beitrage [171]. Die Beurteilung der Flammschutzwirkung der PS wird dadurch erschwert, dass der tatsächliche Phosphorgehalt des Endprodukts nicht explizit angegeben ist. Aus dem Phosphorgehalt von Aminotrimethylphosphonsäure (31,3 Gew.-%) sowie den eingesetzten Massenanteilen der Edukte lässt sich jedoch ein theoretisches oberes Limit des Phosphorgehalts in der PS von etwa 12 Gew.-% ableiten.

### 2.5.1.3 Flammschutzmechanismen phosphatierter Stärke

Nach der Beschreibung der thermischen Zersetzungsmechanismen und der Flamm-schutzwirkung von PS in diversen Matrixmaterialien werden im Folgenden die zugrun-de liegenden Flammschutzmechanismen der PS zusammengefasst und im Einzelnen erörtert. Die Mechanismen leiten sich aus dem thermischen Zersetzungsverhalten der PS und den Untersuchungen der Flammschutzwirkung der PS in der vorherigen Sek-tion ab. Dabei wirkt PS sowohl in der Gasphase als auch in der kondensierten Phase über mehrere chemische und physikalische Mechanismen [12].

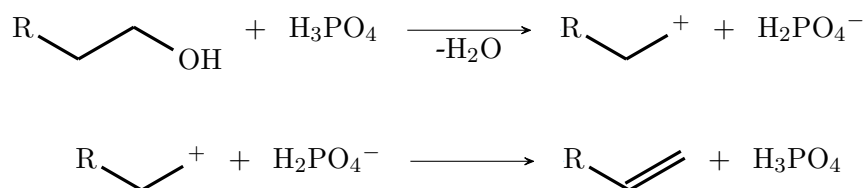
**Gasphase:** Im Zuge der thermischen Zersetzung von PS führen die Zersetzung von Restharnstoff, Carbamaten, Phosphaten und Ammoniumphosphaten zur Freisetzung nicht brennbarer Gase wie Ammoniak, Wasser und  $\text{CO}_2$ . Diese Gase verdünnen die Konzentration brennbarer Verbindungen in der Flammenzone und reduzieren dadurch die HRR während der Verbrennung [172, 173].

Ein weiterer potentieller Mechanismus in der Gasphase ist die Flammenvergiftung durch  $\text{HPO}_2$ -,  $\text{PO}_2$ - und  $\text{HPO}_2$ -Radikale (siehe Abbildung 2.36) [174]. Hierbei rekombi-nieren die Radikale mit H- oder OH-Radikalen und bilden unter anderem Wasser oder  $\text{H}_2$ . Diese Verringerung der freien Radikalkonzentration unterbricht den Kettenreak-tionsmechanismus, was zu einer geringeren Wärmefreisetzung und folglich zu einer reduzierten Pyrolyserate führt (siehe Abbildung 2.21) [175]. Allerdings wurde dieser Mechanismus bei PS bisher noch nicht experimentell nachgewiesen [12].



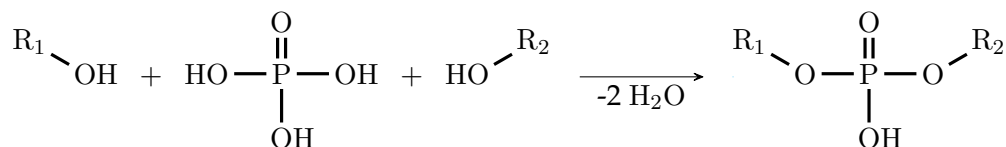
**Abbildung 2.36:** Gasphasenmechanismen phosphorbasierter FSM *nach* [176].

**Kondensierte Phase:** Durch die Zersetzung der Phosphate und Ammoniumphosphate wird Phosphorsäure freigesetzt, die in Kombination mit den Phosphaten der PS und der umgebenden Matrix verschiedene Reaktionen eingeht [177]. Phosphorsäure induziert eine endotherme Dehydratisierung der Hydroxylgruppen, wodurch Doppelbindungen entstehen und infolgedessen Vernetzungen gebildet werden (siehe Abbildung 2.37). Zusätzlich fördern Zyklisierungs- und Aromatisierungsreaktionen die Charbildung [167, 168].



**Abbildung 2.37:** Bildung einer Doppelbindung durch Dehydratisierung einer Hydroxylgruppe durch Phosphorsäure *nach* [178].

Die Veresterung von Hydroxylgruppen durch Phosphorsäure oder Phosphate bewirkt die Ausbildung von Phosphatbrücken zwischen den aromatischen Strukturen der PPA sowie zwischen den PPA und der umgebenden Matrix (siehe Abbildung 2.38) [166].



**Abbildung 2.38:** Veresterung von Hydroxylgruppen durch Phosphorsäure *nach* [179].

Im Temperaturbereich von 100 °C bis 400 °C könnte die Dehydratisierung der Phosphorsäure und Phosphate zur Bildung von Polyphosphorsäure führen [180]. Diese Polyphosphorsäure könnte im Bereich von 400 °C bis 700 °C weiter dehydratisieren und dabei anorganische, polyphosphatbasierte Verbindungen wie etwa  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  und  $\text{P}_4\text{O}_6$

bilden, die als Schutzschicht und thermische Isolatoren wirken [181–183].

**Intumeszenz:** Die beschriebenen Mechanismen bewirken, dass PS ein potentes Intumeszenzmittel darstellt [14, 19, 20]. Intumeszenz (abgeleitet vom Lateinischen *intumescentia* beziehungsweise *tumor* – die Anschwellung) beschreibt die Bildung eines stark expandierten Chars, der einerseits das nicht pyrolysierte Grundmaterial von der Wärmeeinwirkung der Flammenzone abschirmt und andererseits den Transport der Pyrolyseprodukte aus der Pyrolysezone in die Flammenzone verzögert [184, 185].

Für die Bildung einer intumeszierenden Schutzschicht sind drei Komponenten erforderlich:

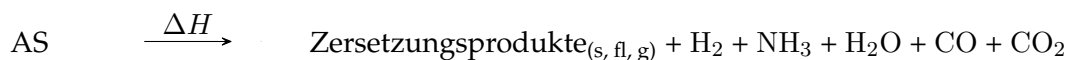
1. **Säurequelle:** Phosphate und Ammoniumphosphate der PS, die Phosphorsäure freisetzen und durch Dehydratisierungs-, Veresterungs-, Vernetzungs- und Aromatisierungsreaktionen den Char stabilisieren [186].
2. **Kohlenstoffquelle:** Beispielsweise die AGE der PS, die ausreichend Kohlenstoff zur Charbildung bereitstellen [187, 188].
3. **Treibmittel:** Die Zersetzung von Restharnstoff, Carbamaten und Ammoniumphosphaten sowie die GBS führen zur Freisetzung von Gasen, zum Beispiel Ammoniak, Wasser und CO<sub>2</sub>, die den Char expandieren lassen [189].

## 2.5.2 Aminosäuren als Flammschutzmittel

AS übernehmen in den entwickelten Materialsystemen eine Doppelfunktion, da sie sowohl als Härter als auch potentiell als FSM fungieren können. Zwar wurde die Flamm-schutzwirkung kristalliner AS in ASE bislang nicht eindeutig nachgewiesen, jedoch lassen sich mögliche Flammschutzmechanismen aus ihrem thermischen Zersetzungsverhalten ableiten.

In dynamischen DSC-Messungen unter Stickstoff zeigen AS, abhängig von der Struktur ihrer Seitenkette, endotherme Zersetzungsprozesse bei Temperaturen zwischen circa 185 °C (L-Glutamin) und 316 °C (L-Tyrosin) [190]. Während dieser Reaktionen wird Energie aufgenommen und es werden niedermolekulare Substanzen freigesetzt, wodurch das umgebende Material abgekühlt wird – ein Effekt, der die Pyrolyse verzögert (siehe

Abbildung 2.39). Die endotherme Enthalpie variiert dabei von 355 J/g für L-Phenylalanin bis zu 1405 J/g für L- $\alpha$ -Alanin. Damit agieren AS in gewisser Weise analog zu Metallhydroxiden, deren Zersetzung beispielsweise 1075 J/g für Aluminiumtrihydroxid beziehungsweise 1220 J/g für Magnesiumhydroxid erfordert [191].

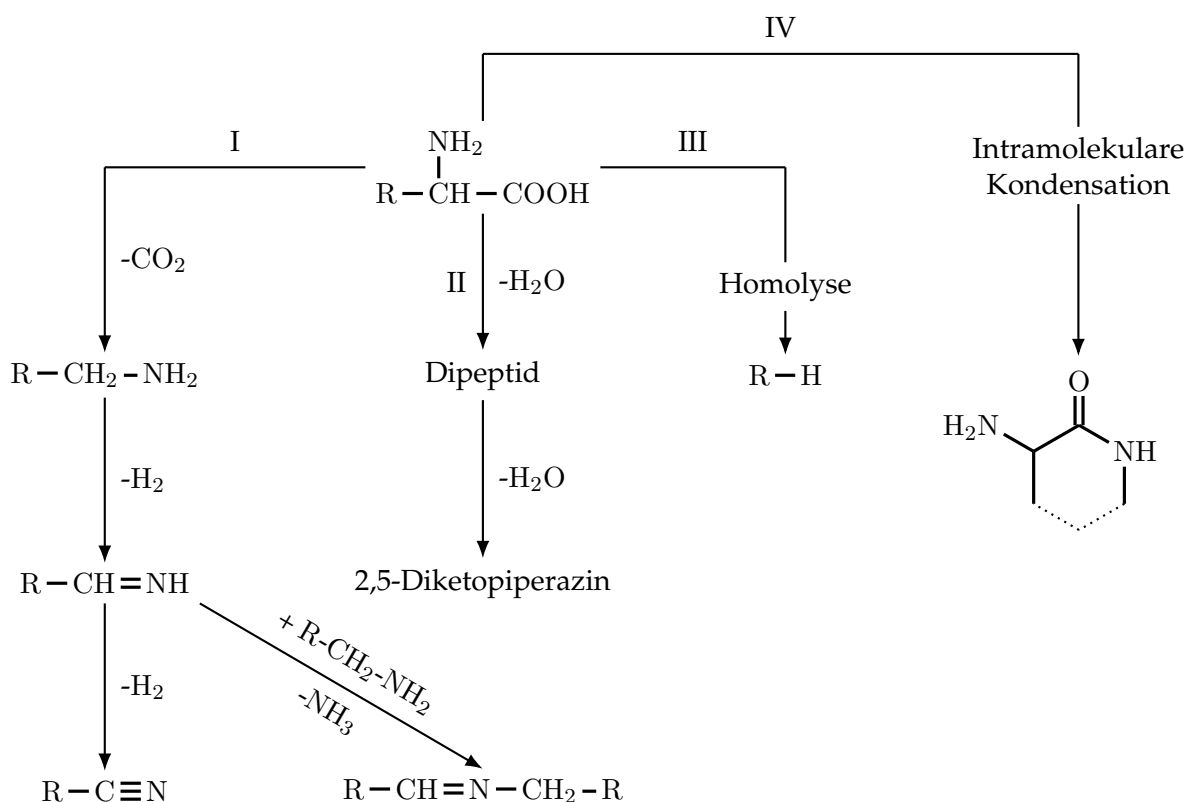


**Abbildung 2.39:** Allgemeine Zersetzungsreaktion von AS.

Allerdings verlaufen die Zersetzungsreaktionen von AS wesentlich komplexer als die reine Wasserabspaltung, wie sie bei Metallhydroxiden beobachtet wird. Chiavari et al. unterteilten die thermische Zersetzung der  $\alpha$ -AS unter anaeroben Bedingungen in vier primäre Modi (siehe Abbildung 2.40) [192]:

1. **Modus I:** Beginnend mit der Decarboxylierung der AS entsteht ein Amin, das durch Abspaltung von Wasserstoff zu einem primären Aldimin umgewandelt werden kann. Abhängig von der weiteren Reaktion kann dieses Aldimin entweder zu einem Nitril (unter Verlust von  $\text{H}_2$ ) oder, nach Reaktion mit einem zusätzlichen Amin und unter Abspaltung von Ammoniak, zu einem sekundären Aldimin transformiert werden. Dieser Modus ist der häufigste und tritt beispielsweise bei L-Leucin, L-Phenylalanin und L-Tyrosin auf.
2. **Modus II:** Hier erfolgt zunächst eine Dehydratisierung, die zur Bildung von Peptiden führt, welche sich in einem zweiten Dehydratisierungsschritt zu 2,5-Diketopiperazinen umwandeln. Dieser Modus ist relevant für L-Leucin, L-Isoleucin und L-Valin.
3. **Modus III:** Durch die homolytische Spaltung der AS wird die jeweilige Seitenkette vom Grundgerüst der AS getrennt, wodurch Kohlenwasserstoffe oder substituierte Kohlenwasserstoffe entstehen. Dieser Zersetzungsmodus spielt eine Rolle bei der Pyrolyse von L-Tryptophan und L-Tyrosin.
4. **Modus IV:** Über eine intramolekulare Kondensationsreaktion spalten AS Wasser oder Ammoniak ab, was zur Bildung zyklischer Molekülstrukturen führt. Dieser Mechanismus ist insbesondere für AS mit zusätzlichen Amino-, Carboxyl- oder Amidogruppen in der Seitenkette relevant – wie bei L-Lysin, L-Glutamin und L-Arginin.

Es sei angemerkt, dass für jede AS nicht zwangsläufig nur ein einzelner Zersetzungsmodus



**Abbildung 2.40:** Primäre Zersetzungsreaktionen von α-AS nach [192].

dus vorliegt, sondern oftmals mehrere Mechanismen in unterschiedlichen Anteilen zur thermischen Zersetzung beitragen [193, 194]. Zudem können durch die Bildung vielfältiger funktioneller Gruppen während der primären Zersetzung weitere Reaktionen zwischen den entstehenden Produkten initiiert werden.

Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die dominanten Zersetzungsmodi, Zersetzungstemperaturen ( $T_{\text{Zersetzung}}$ ) und endothermen Zersetzungsenthalpien ( $\Delta H_{\text{Zersetzung}}$ ) ausgewählter α-AS unter anaeroben Bedingungen [192, 195, 196].

**Tabelle 2.1:** Zersetzungsmodi,  $T_{\text{Zersetzung}}$  und  $\Delta H_{\text{Zersetzung}}$  verschiedener α-AS.

| AS           | Modi   | $T_{\text{Zersetzung}} / ^\circ\text{C}$ | $\Delta H_{\text{Zersetzung}} / \text{J/g}$ |
|--------------|--------|------------------------------------------|---------------------------------------------|
| L-Arginin    | IV     | 246                                      | 379                                         |
| L-Leucin     | I, II  | 306                                      | 924                                         |
| L-Tryptophan | III    | 293                                      | 500                                         |
| L-Tyrosin    | I, III | 316                                      | 619                                         |
| D-Valin      | I, II  | 296                                      | 567                                         |

Anhand der Literaturrecherche lassen sich die potentiellen Flammschutzmechanismen

der AS in der Gas- und Festphase folgendermaßen beschreiben: Durch spezifische Zersetzungsreaktionen werden nicht brennbare, gasförmige Verbindungen wie Ammoniak, Wasser und  $\text{CO}_2$  freigesetzt, die die Konzentration brennbarer Moleküle in der Flammenzone reduzieren und somit die Wärmefreisetzung und Brennstoffeffizienz verringern [172, 173]. Gleichzeitig können die durch Zyklisierungsreaktionen entstehenden thermisch stabilen Produkte als Vorstufe zur Bildung eines schützenden Chars dienen – ein Effekt, der vergleichbar mit der Rolle von Kohlenhydraten als Kohlenstoffspender in intumeszierenden Systemen ist. Besonders vorteilhaft für die Charbildung könnten dabei die aromatischen Seitenketten von L-Tryptophan, L-Tyrosin, L-Phenylalanin und L-Histidin sein. Darüber hinaus können die während der Zersetzung freigesetzten Gase als Treibmittel fungieren, die die Expansion einer intumeszierenden Schutzschicht unterstützen.

### 2.5.3 Synergismus und Antagonismus

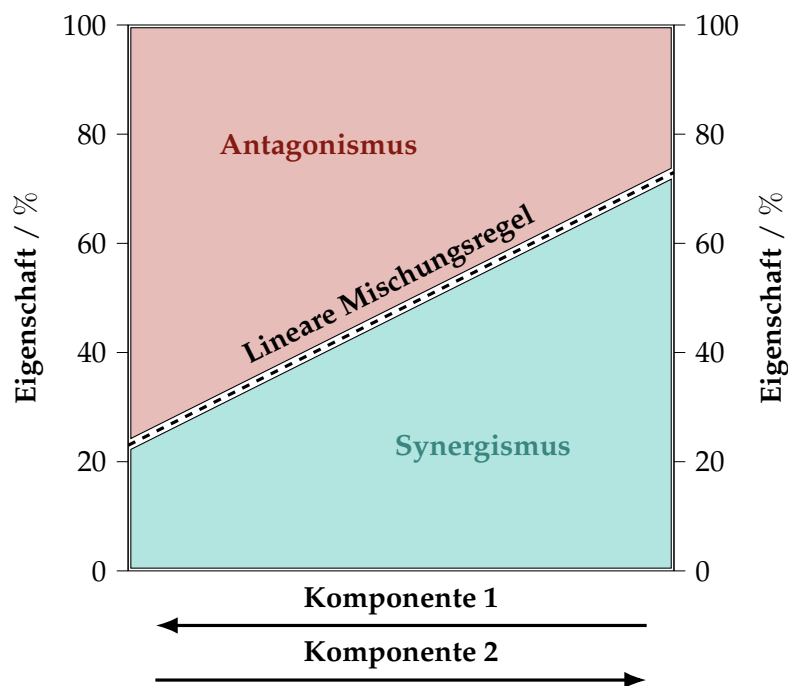
Synergistische Effekte, die durch die Kombination verschiedener FSM entstehen, spielen eine zentrale Rolle bei der Entwicklung effektiver FSM-Systeme [197, 198]. Ein Synergismus liegt vor, wenn der Wirkmechanismus eines FSM den eines anderen ergänzt und verstärkt – also, wenn die Verbesserung der FlammSchutzwirkung größer ist als die bloße additive Summe der Einzelwirkungen [199]. Im Gegensatz dazu spricht man von Antagonismus, wenn die kombinierte Wirkung der FSM geringer ist als nach der linearen Mischungsregel zu erwarten wäre. In Abbildung 2.41 wird der Synergismus unterhalb der linearen Mischungsregel dargestellt. Dies reflektiert das Ziel von FSM-Systemen, bestimmte CK-Messgrößen wie die PHRR, THR und TSR zu reduzieren [200–202].

Synergismen wurden bereits in verschiedenen FSM-Systemen beobachtet, etwa zwischen Phosphor- und Stickstoffverbindungen [203–205], zwischen Phosphorverbindungen und Metallhydroxiden [206], zwischen Phosphorverbindungen und Zinkboraten [207] sowie in FSM-Systemen, die sowohl Stickstoff- als auch Siliziumverbindungen enthalten [208].

Die zuvor diskutierten FlammSchutzmechanismen der PS und der AS sowie das Poten-



tial eines P-N-Synergismus legen nahe, beide bio-basierte FSM zu kombinieren [209]. Während AS als Kohlenstoffspender wirken, die durch endotherme Zersetzungsreaktionen die Matrix kühlen und die Konzentration brennbarer Gase in der Flammenzone verdünnen [172, 173, 195], tragen die Phosphate und Ammoniumphosphate der PS zusätzlich zur Verdünnung der brennbaren Gase bei und stabilisieren den Char durch Dehydratisierung, Veresterung, Vernetzung und Aromatisierung [165–168].



**Abbildung 2.41:** Schematische Darstellung der synergistischen und antagonistischen Effekte, sowie der linearen Mischungsregel, die bei der Kombination zweier Komponenten auftreten können.

## 2.6 Zusammenfassung

Der folgende Abschnitt fasst den aktuellen Stand der Technik sowie die zentralen Erkenntnisse der Literatur bezüglich AS, ASE und PS zusammen und hebt gleichzeitig noch offene Fragestellungen hervor.

Epoxidharze, AS und Beschleuniger wurden bereits in vielfältigen Kombinationen hinsichtlich ihrer thermischen und mechanischen Eigenschaften untersucht. Im Gegensatz dazu existieren jedoch kaum Erkenntnisse über den Einfluss der AS-Kristalle auf die thermische Zersetzung der Duromere und das Brandverhalten der ASE. Dabei

zersetzen sich AS bei Temperaturerhöhung durch eine Vielzahl chemischer Reaktionen endotherm, wobei niedermolekulare Verbindungen abgespalten werden. Obwohl diese Reaktionen potentiell zur Flammgeschutzwirkung beitragen, fehlen bislang Studien zur Wirksamkeit von AS als FSM in ASE sowie Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen AS und anderen FSM bei der Charakterisierung des Brandverhaltens der Epoxide. Insbesondere wurde die Kombination von AS und PS beziehungsweise von AS und PPA in einem FSM-System bisher nicht wissenschaftlich untersucht.

PS wurde aufgrund ihrer geringen thermischen Stabilität bisher noch nicht als FSM in polymeren Vollmaterialien eingesetzt. Eine Verbesserung der thermischen Stabilität der PS setzt ein umfassendes Verständnis der thermischen Zersetzungsmechanismen und der resultierenden Molekülstruktur voraus. Insbesondere fehlen konkrete Untersuchungen zur Molekülstruktur der PS nach der GBS und zu deren Zersetzung im Temperaturbereich zwischen 800 °C und 1000 °C unter Stickstoff und synthetischer Luft. Die Flammgeschutzwirkung der PS wird vor allem auf die Förderung der Charbildung und die Bildung einer intumeszierenden Schutzschicht zurückgeführt. Dabei führt die Freisetzung von Ammoniak, Wasser und CO<sub>2</sub> während der Zersetzung zu einer Verdünnung der brennbaren Verbindungen in der Flammenzone. Allerdings konnte der Mechanismus der Flammenvergiftung durch HPO-, PO<sub>2</sub>- und HPO<sub>2</sub>-Radikale bislang noch nicht experimentell nachgewiesen werden.

### 3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit

PS wurde bereits erfolgreich als FSM für Holzfasern, Baumwolle, Papier und Polystyrolschäume eingesetzt und gilt als vielversprechende Alternative zu konventionellen, phosphorhaltigen Systemen. Bisher kam PS jedoch nicht als FSM in polymeren Vollmaterialien zum Einsatz – vermutlich aufgrund ihrer relativ geringen thermischen Stabilität. Für die Verarbeitung bei erhöhten Temperaturen wie beispielsweise beim Spritzgießen von Thermoplasten oder dem Härten von Duromeren ist eine verbesserte thermische Stabilität der PS unabdingbar.

Trotz erster Ansätze zur Anwendung von PS als FSM sowie zur Charakterisierung ihrer funktionellen Gruppen und thermischen Zersetzungsmechanismen bestehen weiterhin Lücken in der Literatur, insbesondere hinsichtlich:

- der thermischen Zersetzungsmechanismen und FlammSchutzwirkung von PS,
- der Möglichkeit, die phosphatierten Polyaromaten (PPA) als FSM einzusetzen,
- des Potentials der AS als FSM in ASE zu agieren,
- synergistischer Wechselwirkungen zwischen PS beziehungsweise PPA und AS.

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit ist es daher, die PS durch geeignete thermische Modifizierungen (TM) in Epoxiden prozessierbar zu machen und thermisch stabilisierte PS (TSPS) und PPA herzustellen sowie TSPS und PPA als FSM in konventionellen Epoxiden und ASE anzuwenden. Durch die detaillierte Charakterisierung der Molekülstrukturen, chemischen Zusammensetzungen und thermischen Zersetzungsmechanismen der PS und PPA soll ein holistisches Verständnis für diese neuartigen, bio-basierten FSM geschaffen werden. Ebenso soll durch die Analyse der thermischen Zersetzungsmechanismen der AS deren Potential als FSM in Duromeren abgeleitet werden. Der Vergleich der FlammSchutzwirkungen der TSPS in Epoxiden gehärtet mit Dicyandiamid oder AS erlaubt die Analyse des Einflusses der Molekülstruktur des FSM und der Netzwerkstruktur des Duromers auf das Brandverhalten der Epoxide. Die wissenschaftlichen Erkenntnisse sollen dabei helfen, bio-basierte FlammSchutzsysteme mit hoher FlammSchutzwirkung unter Zuhilfenahme synergistischer Effekte zwischen TSPS und AS

beziehungsweise PPA und AS zu entwickeln. Daraus resultierende Flammenschutzsysteme erhöhen den Bioanteil der Duromere bei gleichzeitig reduzierter Verwendung phosphorhaltiger FSM ohne das Brandverhalten zu verschlechtern.

Neben diesem übergeordneten Ziel werden folgende Unterziele anvisiert:

### 1. Einfluss der TM auf PS und PPA

Im ersten Schritt wird der Einfluss verschiedener TM auf die Molekülstrukturen, chemischen Zusammensetzungen, thermischen Zersetzungsmechanismen und die thermischen Stabilitäten der PS und PPA untersucht (siehe Abschnitt 5.1).

**Hypothese 1:** *Die thermische Modifizierung der phosphatierten Stärke steigert deren thermische Stabilität.*

Dazu wird PS mittels fünf unterschiedlicher TM im Rotationsverdampfer und Umluftofen bei Temperaturen bis 225 °C behandelt. Die Charakterisierung der Molekülstrukturen erfolgt mittels Festkörper-NMR- und FTIR-Spektroskopie, während Elementaranalyse und Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) die chemischen Zusammensetzungen ermitteln. TGA sowie TG-FTIR-MS liefern Einblicke in die thermischen Zersetzungsmechanismen und thermischen Stabilitäten. Ziel ist die Schaffung eines ganzheitlichen Verständnisses für die Wechselwirkungen der Molekülstrukturen, chemischen Zusammensetzungen und der thermischen Zersetzungsmechanismen der PS und PPA.

### 2. Anwendbarkeit der TSPS als FSM in Epoxiden

Im zweiten Schritt wird die grundlegende Anwendbarkeit der TSPS in DGEBA/Dicyandiamid untersucht (siehe Abschnitt 5.1.4).

**Hypothese 2:** *Thermisch stabilisierte phosphatierte Stärke agiert in DGEBA/Dicyandiamid durch wirksame Flammenschutzmechanismen.*

Hierzu werden Duromere mit TSPS-Anteilen von 0 Gew.-% bis 25 Gew.-% in 5 Gew.-%-Schritten hergestellt. Die dazu verwendete TSPS stammt aus einer vorangegangenen Untersuchung zum Einfluss der TM unterhalb der  $T_{\text{GBS}}$  der PS [169]. TGA und TG-FTIR-MS unter Stickstoff und synthetischer Luft dienen der Analyse des Einflusses der TSPS auf die thermischen Zersetzungsmechanismen von DGEBA/Dicyandiamid, während

die CK das Brandverhalten der Duromere charakterisiert. Ziel ist es, ein grundlegendes Verständnis der Flammschutzmechanismen von TSPS in Epoxiden zu erlangen.

### 3. Substitution des petroleumbasierten Dicyandiamids durch AS

Im dritten Schritt wird Dicyandiamid als Härter durch die bio-basierten AS L-Tryptophan und L-Tyrosin ersetzt (siehe Abschnitt 5.2.3).

**Hypothese 3:** *Die Substitution von Dicyandiamid durch Aminosäuren verbessert das Brandverhalten der Epoxide mit thermisch stabilisierter phosphatierter Stärke.*

Zunächst erfolgt die Charakterisierung der thermischen Zersetzungsmechanismen der AS mittels TGA und TG-FTIR-MS unter Stickstoff und synthetischer Luft. Diese Ergebnisse sollen das Verständnis für die thermischen Zersetzungsmechanismen der ASE und die Flammschutzmechanismen der TSPS in ASE vereinfachen. Anschließend werden Epoxide aus DGEBA/L-Tryptophan und DGEBA/L-Tyrosin mit TSPS-Anteilen von 0 Gew.-% bis 20 Gew.-% in 5 Gew.-%-Schritten hergestellt. Wie beim vorherigen Schritt stammt die verwendete TSPS aus einer vorangegangenen Untersuchung zum Einfluss der TM unterhalb der  $T_{\text{GBS}}$  der PS [169]. Analog zum zweiten Schritt wird das thermische Zersetzungsverhalten der Duromere mittels TGA und TG-FTIR-MS unter Stickstoff und synthetischer Luft sowie das Brandverhalten durch CK untersucht. Der Vergleich der CK-Daten mit denjenigen von DGEBA/Dicyandiamid ermöglicht eine Analyse des Einflusses des Härters auf das Brandverhalten der Epoxide und die Flammschutzwirkung von TSPS. Ziel ist die Darstellung der potentiellen synergistischen Effekte, die bei der Kombination der TSPS und AS als FSM entstehen.

### 4. Substitution von TSPS durch PPA als FSM

Im vierten Schritt wird TSPS durch PPA, ein FSM mit höherer thermischer Stabilität und erhöhtem Phosphorgehalt, ersetzt (siehe Abschnitt 5.3.5).

**Hypothese 4:** *Die Substitution von thermisch stabilisierter phosphatierter Stärke durch phosphatierte Polyaromaten verbessert das Brandverhalten von DGEBA/AS.*

Analog zum dritten Schritt werden Epoxide aus DGEBA/L-Tryptophan und DGEBA/L-Tyrosin mit PPA-Anteilen von 0 Gew.-% bis 20 Gew.-% in 5 Gew.-%-Schritten hergestellt und mittels TGA sowie CK untersucht. Der Fokus liegt hierbei auf der Ermittlung der

Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zwischen den Molekülstrukturen des FSM und deren FlammSchutzwirkung in Wechselwirkung mit den AS.

Abbildung 3.1 gibt eine graphische Übersicht über den Aufbau der Arbeit.

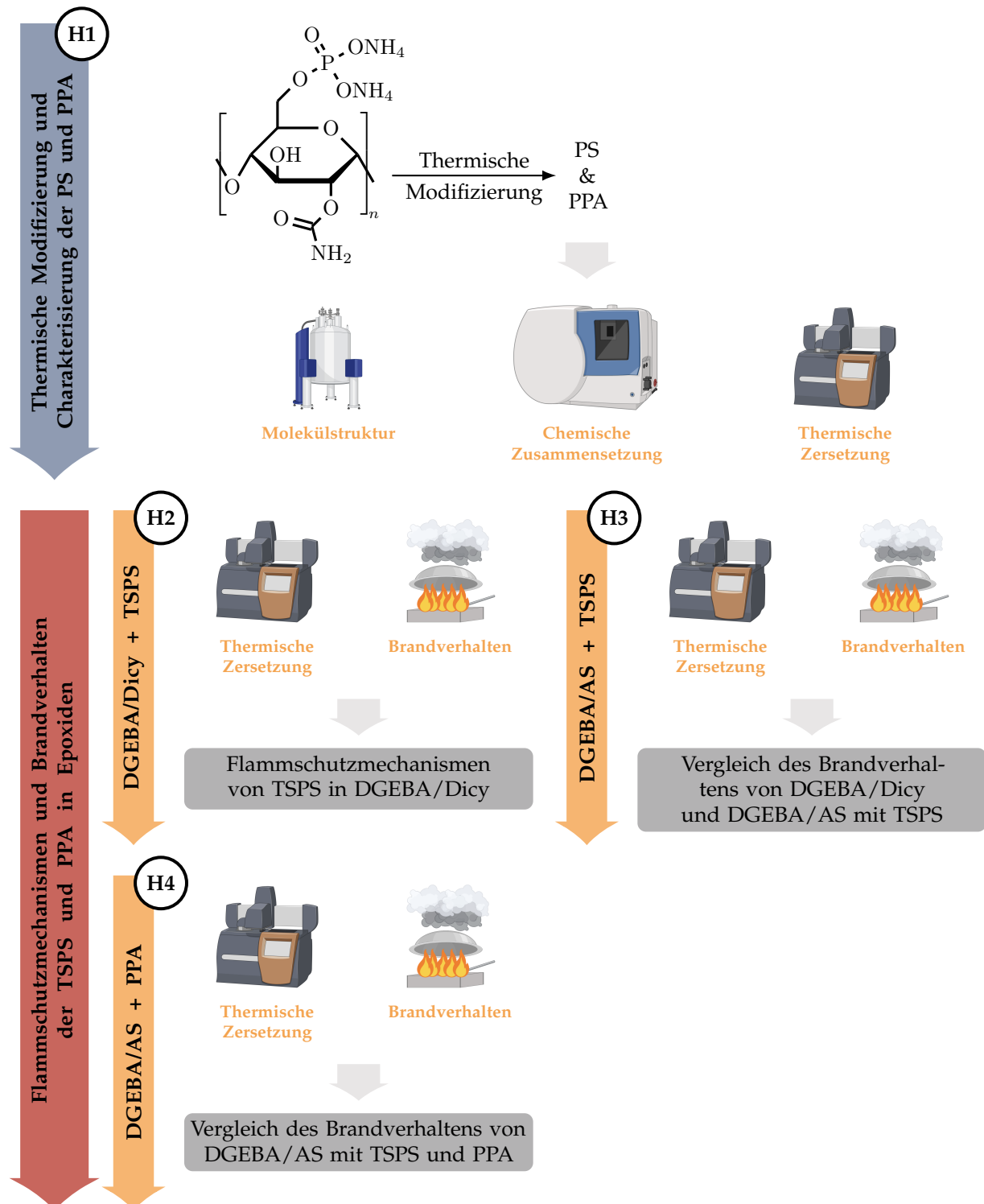


Abbildung 3.1: Graphische Darstellung der Unterziele und Hypothesen H1 bis H4.

# 4 Materialien und experimentelle Methoden

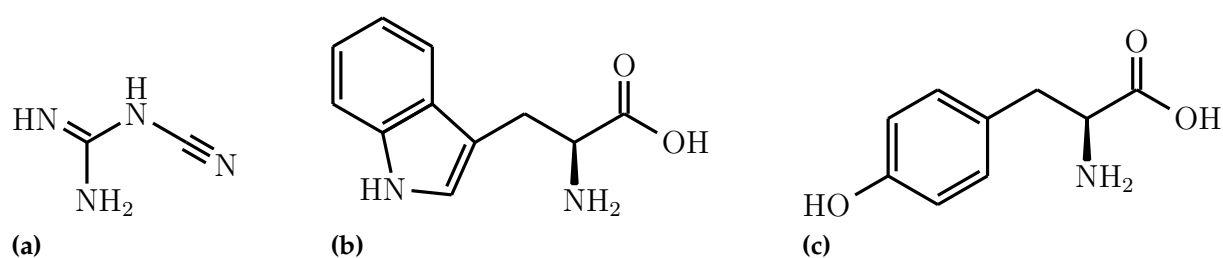
## 4.1 Materialien

### 4.1.1 Epoxidharz

Als Epoxidharz wurde DGEBA in Form von D.E.R.®331 der Olin Blue Cube Germany Assets GmbH & Co. KG (Stade, Deutschland) mit einem Epoxidäquivalentgewicht von circa 187 g/mol verwendet (siehe Abbildung 2.2).

### 4.1.2 Härter

Zur Härtung des Epoxidharzes kamen Dicyandiamid, L-Tryptophan und L-Tyrosin zum Einsatz (siehe Abbildung 4.1). Dicyandiamid wurde in Form von DYHARD®100S mit einem Wasserstoffäquivalentgewicht von 12 g/mol und einer Reinheit von 98,5 % von der Alzchem Group AG (Trostberg, Deutschland) erworben. L-Tryptophan und L-Tyrosin wurden mit einer Reinheit von 100 % von der Buxtrade GmbH (Buxtehude, Deutschland) bezogen. In Übereinstimmung mit früheren Studien wurde angenommen, dass L-Tryptophan vier und L-Tyrosin drei aktive Wasserstoffatome besitzt [41, 75]. Daraus ergeben sich Wasserstoffäquivalentgewichte von 51,05 g/mol für L-Tryptophan und 60,40 g/mol für L-Tyrosin.



**Abbildung 4.1:** Molekülstrukturen von Dicyandiamid (links), L-Tryptophan (mittig) und L-Tyrosin (rechts).

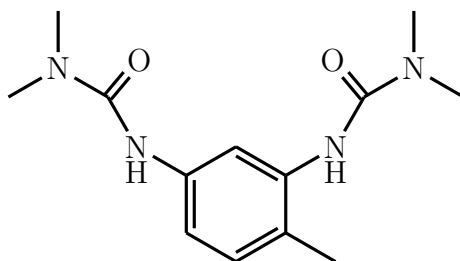
### 4.1.3 Flammschutzmittel

Die in dieser Arbeit verwendeten FSM basieren auf PS beziehungsweise der daraus abgeleiteten TSPS und den PPA. Die PS und PPA, die im ersten und vierten Abschnitt zum Einsatz kamen, wurden am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe der Universität Bayreuth synthetisiert und thermisch modifiziert. Die TSPS, die im zweiten und dritten Abschnitt der Ergebnisse Verwendung fand, wurde am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie II synthetisiert und am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe der Universität Bayreuth thermisch stabilisiert [169].

Für die Synthese der PS wurde technische Weizenstärke von VWR Chemicals (Radnor, PA, USA) eingesetzt. Harnstoff (Reinheit > 99,5 %) wurde von der Carl Roth GmbH (Karlsruhe, Deutschland) und Phosphorsäure (85 %) von Fisher Scientific GmbH (Schwerte, Deutschland) bezogen. Die TSPS und PPA (PPA5), die im zweiten, dritten und vierten Abschnitt als FSM zum Einsatz kamen, besitzen einen Phosphorgehalt von jeweils 15,9 Gew.-% beziehungsweise 18,3 Gew.-%.

### 4.1.4 Beschleuniger

Die Härtingsreaktionen zwischen DGEBA und den Härtern (Dicyandiamid, L-Tryptophan beziehungsweise L-Tyrosin) wurden durch den kommerziell erhältlichen, harnstoffbasierten Beschleuniger DYHARD®UR500 (Reinheit 99,2 %) der Alzchem Group AG (Trostberg, Deutschland) beschleunigt (siehe Abbildung 4.2).



**Abbildung 4.2:** Molekülstruktur von DYHARD®UR500.



## 4.2 Experimentelle Methoden

### 4.2.1 Synthese der phosphatierten Stärke

Die Syntheseroute der PS folgt dem von Heinze et al. beschriebenen Verfahren [13]. Zur Synthese wurden 100 g Weizenstärke (616,8 mmol; 1 eq) mit 222,3 g fein gemörsertem Harnstoff (3,7 mol; 6 eq) gründlich vermischt. Anschließend wurde 83,2 mL Phosphorsäure (1,23 mol; 2 eq) zugegeben und die feste Mischung innig verrührt, sodass eine pastenartige Masse entstand. Diese wurde in einer Kristallisierschale in einem Memmert VO 400 Vakuumofen der Memmert GmbH + Co. KG (Schwabach, Deutschland) bei 135 °C und 60 mbar für 2 h erhitzt.

Nach Reaktionsende wurde das Produkt auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch Zugabe von destilliertem Wasser quoll die Masse auf, wonach Methanol zugegeben wurde, bis der Feststoff vollständig ausgefällt war. Die Ausfällung erfolgte durch Dekantieren der Lösung, gefolgt von zwei Waschvorgängen mit 80 %-wässrigem Methanol. Abschließend wurde der Feststoff in reinem Methanol für 30 min gerührt, abfiltriert und über Nacht bei 50 °C im Vakuumofen getrocknet. Die erhaltene PS lag als fast weißer, poröser Feststoff vor.

### 4.2.2 Thermische Modifizierung der phosphatierten Stärke

Die ersten Schritte der TM der PS aus Abschnitt 5.1 erfolgten in einem IKA RV 10 Rotationsverdampfer der IKA Werke GmbH & Co. KG (Staufen im Breisgau, Deutschland). Dafür wurde die PS in einen 2 L-Rundkolben gegeben und in einem Ölbad bei 175 °C (Temperaturüberwachung mit einem analogen Thermometer, Genauigkeit  $\pm 0,1$  °C) für 3 h bei einer Rotationsgeschwindigkeit von  $20 \text{ min}^{-1}$  und einem Vakuumdruck von 150 mbar erhitzt. Während der TM blieb das Material pulverförmig, jedoch konnte ein Verkleben der Partikel im Rotationsverdampfer beobachtet werden. Zudem nahm das Probenvolumen deutlich zu, was auf die Freisetzung gasförmiger Zersetzungsprodukte zurückzuführen ist. Die Farbe der FSM veränderte sich dabei von weiß über braun zu schwarz.

Während der TM wurden stündlich Proben entnommen, die entsprechend der TM-Dauer als PPA0 bis PPA3 bezeichnet wurden. Nach der dritten Stunde im Rotationsverdampfer wurde die Probe (PPA3) einer zusätzlichen TM in einem Memmert ULE 400 Umluftofen (Schwabach, Deutschland) für 30 min bei 200 °C (PPA4) oder 225 °C (PPA5) unterzogen, um die GBS der PS abzuschließen. Abbildung 4.3 veranschaulicht den Gesamtprozess von der Synthese und Aufreinigung der PS über die TM zur Herstellung der FSM aus Abschnitt 5.1.

Wie bereits erwähnt, stammt die TSPS aus einer früheren Studie zum Einfluss der TM bei Temperaturen unterhalb der  $T_{\text{GBS}}$  [169]. Diese TSPS wurde analog zur Probenreihe aus Abschnitt 5.1 in einem IKA RV 10 Rotationsverdampfer der IKA Werke GmbH & Co. KG (Staufen im Breisgau, Deutschland) für 3 h thermisch modifiziert. Allerdings betrug die  $T_{\text{Ölbad}}$  lediglich 160 °C, was die GBS der PS verhindern sollte.

Tabelle 4.1 fasst die wesentlichen Parameter der verschiedenen TM aus Abschnitt 5.1 sowie die TM der TSPS zusammen.

**Tabelle 4.1:** Die wichtigsten Merkmale der TM der PS sind die Temperatur des Ölbad des Rotationsverdampfers ( $T_{\text{Ölbad}}$ ) und die Dauer der Modifizierung im Rotationsverdampfer ( $t_{\text{Ölbad}}$ ) sowie die Temperatur ( $T_{\text{Ofen}}$ ) und Dauer ( $t_{\text{Ofen}}$ ) der Modifizierung im Ofen.

|      | $T_{\text{Ölbad}} / ^\circ\text{C}$ | $t_{\text{Ölbad}} / \text{min}$ | $T_{\text{Ofen}} / ^\circ\text{C}$ | $t_{\text{Ofen}} / \text{min}$ |
|------|-------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| PPA0 | –                                   | –                               | –                                  | –                              |
| PPA1 | 175                                 | 60                              | –                                  | –                              |
| PPA2 | 175                                 | 120                             | –                                  | –                              |
| PPA3 | 175                                 | 180                             | –                                  | –                              |
| PPA4 | 175                                 | 180                             | 200                                | 30                             |
| PPA5 | 175                                 | 180                             | 225                                | 30                             |
| TSPS | 160                                 | 180                             | –                                  | –                              |

Vor der Charakterisierung und Verwendung der FSM wurden die Proben mit einer Retsch CryoMill der RETSCH GmbH (Haan, Deutschland) unter Verwendung von Mahlkugeln (2 mm und 10 mm Durchmesser) ohne Kühlung durch flüssigen Stickstoff bei  $20 \text{ s}^{-1}$  für 5 min zu feinen Pulvern zerkleinert.

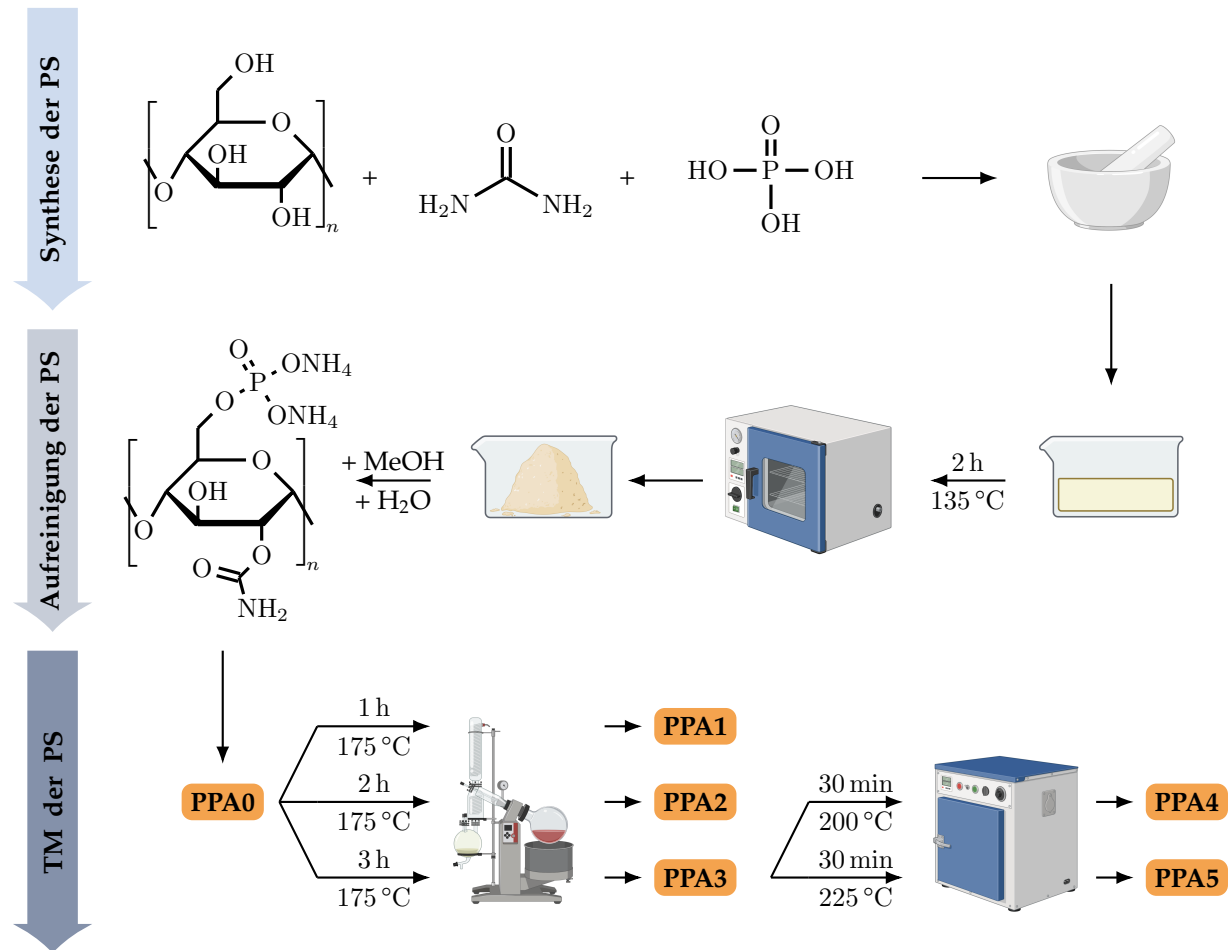


Abbildung 4.3: Graphische Darstellung der Synthese und TM der PS.

### 4.2.3 Harzformulierungen und Härtingszyklen

#### 4.2.3.1 Herstellung der Epoxidharzmischungen

Die Harzmischungen wurden so zusammengestellt, dass die Anzahl der aktiven Wasserstoffatome der Härter der der Epoxidgruppen des DGEBA entspricht ( $R = 1$ ). DYHARD®100S, das bereits mikronisiert vorliegt, wurde direkt in das Harz gegeben.

Die AS (L-Tryptophan und L-Tyrosin) wurden hingegen mittels Dreiwälzen an einer EXAKT 80E der EXAKT Advanced Technologies GmbH (Norderstedt, Deutschland) in DGEBA dispergiert. Dabei betrugen die Rollentemperatur  $25^\circ\text{C}$ , der Rollenabstand  $5\ \mu\text{m}$  und die Umdrehungszahl der Auslaufrolle  $200\ \text{min}^{-1}$ , wobei die übrigen Rollen im Verhältnis 1:3:9 drehen. Dieses Vorgehen zur Herstellung der Harzsysteme aus DGEBA/AS ist analog zu dem früherer Untersuchungen [41, 75].

Anschließend wurden TSPS oder PPA5 in 5 Gew.-%-Schritten von 0 Gew.-% bis zu

Gewichtsanteilen von 20 Gew.-% beziehungsweise 25 Gew.-% in die Harzmischungen eingebracht (siehe Abschnitt 4.2.3.2). Dabei wurden die maximalen Gewichtsanteile der TSPS und PPA5 in DGEBA/AS mit 20 Gew.-% bewusst geringer gewählt als die maximalen 25 Gew.-% der TSPS in DGEBA/Dicyandiamid. Es wurde dabei davon ausgegangen, dass das Brandverhalten der Epoxide durch die Kombination der TSPS mit AS sowie durch den höheren Phosphoranteil von PPA5 im Vergleich zu TSPS gegenüber dem von DGEBA/Dicyandiamid mit TSPS stark verbessert wird. Dabei ist zu beachten, dass die verwendete TSPS sich hinsichtlich des Phosphoranteils deutlich von PPA5 unterscheidet (siehe Abschnitt 4.1.3).

Nach Zugabe des Beschleunigers DYHARD®UR500 wurden die Mischungen in einem Zentrifugalmischer von Hauschild Engineering (Hamm, Deutschland) bei  $3000 \text{ min}^{-1}$  für 120 s homogenisiert. Um eingeschlossene Luft zu entfernen, erfolgte ein Entgasungsschritt von 30 min bei 10 mbar und  $40^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.3.2 Zusammensetzungen der Epoxidharzmischungen

Die Bezeichnungen der Duromere leiten sich von den verwendeten Härtern, FSM und deren Gewichtsanteilen ab (siehe Tabelle 4.2 bis Tabelle 4.6). So bezeichnet beispielsweise „Dicy-TSPS-5“ ein Duromer aus DGEBA/Dicyandiamid mit 5 Gew.-% TSPS, während „Tryp-PPA5-10“ ein Epoxid aus DGEBA/L-Tryptophan mit 10 Gew.-% PPA5 darstellt. Die Epoxide ohne Zugabe von TSPS oder PPA5 heißen lediglich „Dicy-0“, „Tryp-0“ und „Tyr-0“.

**Tabelle 4.2:** Zusammensetzungen von DGEBA/Dicyandiamid mit TSPS als FSM aus Abschnitt 5.1.4 in Gew.-%.

|              | DGEBA / % | Dicyandiamid / % | TSPS / % | UR500 / % |
|--------------|-----------|------------------|----------|-----------|
| Dicy-0       | 93,00     | 6,0              | 0        | 1,00      |
| Dicy-TSPS-5  | 88,35     | 5,7              | 5        | 0,95      |
| Dicy-TSPS-10 | 83,70     | 5,4              | 10       | 0,90      |
| Dicy-TSPS-15 | 79,05     | 5,1              | 15       | 0,85      |
| Dicy-TSPS-20 | 74,40     | 4,8              | 20       | 0,80      |
| Dicy-TSPS-25 | 69,75     | 4,5              | 25       | 0,75      |

**Tabelle 4.3:** Zusammensetzungen von DGEBA/L-Tryptophan mit TSPS als FSM aus Abschnitt 5.2.3 in Gew.-%.

|              | DGEBA / % | L-Tryptophan / % | TSPS / % | UR500 / % |
|--------------|-----------|------------------|----------|-----------|
| Tryp-0       | 77,8      | 21,20            | 0        | 1,00      |
| Tryp-TSPS-5  | 73,9      | 20,15            | 5        | 0,95      |
| Tryp-TSPS-10 | 70,0      | 19,10            | 10       | 0,90      |
| Tryp-TSPS-15 | 66,1      | 18,05            | 15       | 0,85      |
| Tryp-TSPS-20 | 62,2      | 17,00            | 20       | 0,80      |

**Tabelle 4.4:** Zusammensetzungen von DGEBA/L-Tyrosin mit TSPS als FSM aus Abschnitt 5.2.3 in Gew.-%.

|             | DGEBA / % | L-Tyrosin / % | TSPS / % | UR500 / % |
|-------------|-----------|---------------|----------|-----------|
| Tyr-0       | 74,8      | 24,20         | 0        | 1,00      |
| Tyr-TSPS-5  | 71,1      | 23,05         | 5        | 0,95      |
| Tyr-TSPS-10 | 67,4      | 21,70         | 10       | 0,90      |
| Tyr-TSPS-15 | 63,6      | 20,55         | 15       | 0,85      |
| Tyr-TSPS-20 | 59,9      | 19,30         | 20       | 0,80      |

**Tabelle 4.5:** Zusammensetzungen von DGEBA/L-Tryptophan mit PPA5 als FSM aus Abschnitt 5.3.5 in Gew.-%.

|              | DGEBA / % | L-Tryptophan / % | PPA5 / % | UR500 / % |
|--------------|-----------|------------------|----------|-----------|
| Tryp-0       | 77,80     | 21,2             | 0        | 1,00      |
| Tryp-PPA5-5  | 73,60     | 20,0             | 5        | 1,40      |
| Tryp-PPA5-10 | 69,65     | 19,0             | 10       | 1,35      |
| Tryp-PPA5-15 | 65,70     | 18,0             | 15       | 1,30      |
| Tryp-PPA5-20 | 61,90     | 16,9             | 20       | 1,20      |

#### 4.2.3.3 Phosphorgehalte der Duomere

Aus den Phosphoranteilen der TSPS (15,9 Gew.-%) beziehungsweise PPA5 (18,3 Gew.-%) und den Gewichtsanteilen der FSM in den Harzmischungen ergeben sich Duomere mit Phosphorgehalten von 0 Gew.-% bis 4 Gew.-% (siehe Tabelle 4.7).

**Tabelle 4.6:** Zusammensetzungen von DGEBA/L-Tyrosin mit PPA5 als FSM aus Abschnitt 5.3.5 in Gew.-%.

|             | DGEBA / % | L-Tyrosin / % | PPA5 / % | UR500 / % |
|-------------|-----------|---------------|----------|-----------|
| Tyr-0       | 74,80     | 24,2          | 0        | 1,00      |
| Tyr-PPA5-5  | 70,70     | 22,9          | 5        | 1,40      |
| Tyr-PPA5-10 | 67,05     | 21,6          | 10       | 1,35      |
| Tyr-PPA5-15 | 63,30     | 20,4          | 15       | 1,30      |
| Tyr-PPA5-20 | 59,60     | 19,2          | 20       | 1,20      |

**Tabelle 4.7:** Phosphorgehalte der Duomere mit TSPS oder PPA5 als FSM in Gew.-%.

| TSPS / % | Phosphorgehalt / % | PPA5 / % | Phosphorgehalt / % |
|----------|--------------------|----------|--------------------|
| 0        | 0                  | 0        | 0                  |
| 5        | 0,8                | 5        | 0,9                |
| 10       | 1,6                | 10       | 1,8                |
| 15       | 2,4                | 15       | 2,8                |
| 20       | 3,2                | 20       | 3,7                |
| 25       | 4,0                | –        | –                  |

#### 4.2.3.4 Härtungszyklen und Probenherstellung

Für DGEBA/Dicyandiamid wurden vertikale Aluminiumformen (320 x 180 x 3 mm<sup>3</sup>), die auf 60 °C vorgewärmt wurden, im Memmert UF55plus der Memmert GmbH + Co. KG (Schwabach, Deutschland) für 2 h bei 135 °C ausgehärtet. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur über 4 h wurden Prüfkörper mit Abmaßen 100 x 100 mm<sup>2</sup> für die CK mittels einer Mutronic DIADISC5200 Diamantplattensäge der MUTRONIC Präzisionsgerätebau GmbH & Co. KG (Rieden am Forggensee, Deutschland) hergestellt. Aufgrund starker Adhäsion mussten Harzmischungen aus DGEBA/L-Tryptophan und DGEBA/L-Tyrosin in horizontalen Polytetrafluorethylen-Formen (100 x 100 x 3 mm<sup>3</sup>), die ebenfalls auf 60 °C vorgewärmt wurden, ausgehärtet werden. Die maximale Aushärtungstemperatur lag bei Duomeren mit TSPS als FSM bei 140 °C und bei Duomeren mit PPA5 bei 145 °C. Nach der Aushärtung, die 2 h dauerte, wurden die Formen über 4 h kontinuierlich auf Raumtemperatur abgekühlt.

## 4.2.4 Spektroskopie

### 4.2.4.1 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die Molekülstrukturen der PS und PPA wurden mittels Festkörper-Magic Angle Spinning NMR-Spektroskopie untersucht. Für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren kam ein Avance II Spektrometer (300 MHz) von Bruker BioSpin (Rheinstetten, Deutschland) bei einer Feldstärke von 7,1 T zum Einsatz. Es wurden eine Spinnrate von 12,5 kHz und eine Dreifachresonanzsonde mit einem Durchmesser von 4 mm verwendet. Die Aufzeichnung erfolgte mittels rampenförmiger Kreuzpolarisationsexperimente mit einer Wiederholzeit von 2 s. Die Nutationsfrequenz ( $\nu_{\text{nut}}$ ) auf dem Protonenkanal wurde linear um 50 % variiert, während für den  $^{13}\text{C}$ -Kanal etwa 50 kHz und eine Kontaktzeit von 1 ms eingestellt wurden. Während der Messung wurde eine Protonen-Breitbandentkopplung (Spinal-64 Sequenz,  $\nu_{\text{nut}} = 60$  kHz) angewendet. Es wurden für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren pro Probe 38912 Scans akkumuliert, wobei das Signal-Rausch-Verhältnis der resultierenden Spektren je nach Probe und Peakintensität zwischen etwa 36 und 298 lag.

Für die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurde ein Avance III HD Spektrometer (600 MHz) von Bruker BioSpin (Rheinstetten, Deutschland) bei einer Feldstärke von 14,1 T verwendet. Es kamen eine Spinnrate von 62,5 kHz und eine Dreifachresonanzsonde mit einem Durchmesser von 1,3 mm zum Einsatz. Für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden Einzelpuls-experimente mit einer  $90^\circ$ -Pulslänge von 1,5  $\mu\text{s}$  und einer Wiederholungszeit von 5 s durchgeführt. Je nach Probe wurden 16 bis 128 Scans für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren aufgenommen, wobei sich Signal-Rausch-Verhältnisse im Bereich von 623 bis 3550 ergaben. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden mit einer  $90^\circ$ -Pulslänge von 1,2  $\mu\text{s}$  und einer Wiederholungszeit von 600 s aufgenommen. Je nach Probe wurden für die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren 16 bis 104 Scans akkumuliert, wobei die Signal-Rausch-Verhältnisse zwischen 106 und 399 lagen.

Die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden relativ zum Sekundärstandard Adamantan mit Tetramethylsilan als Referenz und die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren auf Phosphorsäure referenziert. Zur Verbesserung der Vergleichbarkeit wurden die NMR-Spektren jeweils auf das intensivste Signal im jeweiligen NMR-Spektrum normiert.

#### 4.2.4.2 Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie

Die funktionellen Gruppen der PS und PPA wurden mit einem Nicolet iS50 FTIR-Spektrometer der Thermo Fisher Scientific Inc. (Waltham, MA, USA) im attenuierten Totalreflexionsmodus untersucht. Es wurden 128 Scans im Wellenzahlbereich von  $600\text{ cm}^{-1}$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  bei einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  gemittelt. Zur besseren Vergleichbarkeit der FTIR-Spektren erfolgte eine Normierung auf das jeweils intensivste Signal im jeweiligen Spektrum.

#### 4.2.5 Ermittlung der chemischen Zusammensetzungen

##### 4.2.5.1 Elementaranalyse

Die Anteile von Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel in der PS und den PPA wurden mittels Verbrennungsanalytik (CHNS-Analytik) mit einem UNICUBE-Gerät der Elementar Analysensysteme GmbH (Langenselbold, Deutschland) bestimmt. Hierfür wurden circa 2 mg Probe bei  $1150\text{ °C}$  pyrolysiert, die Pyrolyseprodukte bei  $850\text{ °C}$  reduziert und jeweils dreifach gemessen.

##### 4.2.5.2 Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy

Der Phosphoranteil der PS und PPA wurde mittels ICP-OES mit einem Perkin Elmer Avio® 200 Spektrometer von PerkinElmer, Inc. (Waltham, MA, USA) in Anlehnung an [210] bestimmt. Hierfür wurden circa 10 mg Probe mit 5 mL konzentrierter Salpetersäure und 2 mL Wasserstoffperoxid gemischt und in einem Mikrowellenofen bei  $185\text{ °C}$  für 15 min aufgeschlossen. Anschließend erfolgte eine Verdünnung mit deionisiertem Wasser auf 100 mL und die Analyse bei 213,617 nm. Zur Kalibrierung diente ein kommerziell erhältlicher Phosphorstandard der Carl Roth GmbH (Karlsruhe, Deutschland). Jede Probe wurde doppelt gemessen, um die Korrektheit der Ergebnisse sicherzustellen.

Aus der Kombination von ICP-OES- und CHNS-Daten wurde der Sauerstoffanteil als Differenz zu 100 % bestimmt, da die Edukte der PS ausschließlich Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Phosphor enthalten. Schwefel blieb unberücksichtigt, da sein Anteil ( $<0,1\text{ Gew.-%}$ ) in den FSM während der TM klein und unverändert bleibt.



## 4.2.6 Thermo-gravimetrische Methoden

### 4.2.6.1 Thermo-gravimetrische Analyse

Die TGA wurden mit einem Netzsch 209 F1 Libra® Instrument der Erich Netzsch GmbH & Co. Holding KG (Selb, Deutschland) durchgeführt. Für dynamische Messungen wurden Proben von circa 15 mg von 30 °C bis 1000 °C bei einer Heizrate von 10 °C/min unter Stickstoff beziehungsweise synthetischer Luft erhitzt (Gasfluss: 30 mL/min). Für isotherme Messungen wurden die Proben unter Stickstoff von 30 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min auf Temperaturen zwischen 100 °C und 200 °C erhitzt und für 30 min gehalten. Dabei berücksichtigen die in Abbildung 5.11 dargestellten Massenverluste nicht das initiale Trocknen bis 100 °C. Alle Messungen wurden in dreifacher Ausführung durchgeführt.

### 4.2.6.2 Pyrolyserückstände von PPA0

Um die thermischen Zersetzungsmechanismen der PS und PPA besser zu verstehen, wurden die Pyrolyserückstände von PPA0 nach dynamischen TGA-Messungen unter Stickstoff mittels CHNS und ICP-OES analysiert. Dafür wurde PPA0 von 30 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min auf Temperaturen zwischen 200 °C und 1000 °C erhitzt. Die Pyrolyserückstände wurden nach der maximalen Pyrolysetemperatur in der TGA benannt (siehe Abbildung 5.10).

### 4.2.6.3 Thermo-gravimetrische Analyse gekoppelt mit Fourier-transformierter Infrarotspektroskopie und Massenspektrometrie

Zur Charakterisierung der thermischen Zersetzungsmechanismen, der flüchtigen Zersetzungsprodukte und der Flammenschutzmechanismen von PPA, AS und den Duromeren wurde die TG-FTIR-MS eingesetzt. Hierbei wurde eine STA 449 C Jupiter® der Erich Netzsch GmbH & Co. Holding KG (Selb, Deutschland) mit einem VERTEX 70v FTIR-Spektrometer von Bruker (Billerica, MA, USA) und einem QMS 403 Äölos®Quadro der Erich Netzsch GmbH & Co. Holding KG (Selb, Deutschland) kombiniert. Proben mit einem Gewicht zwischen etwa 5 mg bis 15 mg wurden unter Stickstoff oder synthetischer Luft von 30 °C bis 1000 °C mit 10 °C/min erhitzt (Gasfluss: 45 mL/min).

Die Transportleitungen zur FTIR und MS wurden auf 230 °C beheizt, um die Kondensation der Zersetzungsprodukte in den Leitungen zu verhindern. Die FTIR-Daten der flüchtigen Zersetzungsprodukte wurden alle 17 s durch 32 Scans über einen Wellenzahlbereich von  $600\text{ cm}^{-1}$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  im Transmissionsmodus aufgenommen. Zur Verbesserung der Vergleichbarkeit wurden alle FTIR-Spektren auf das jeweils intensivste Signal normiert. Die MS-Ionenströme im  $m/z$ -Bereich von 10 g/C bis 300 g/C wurden alle 32 s gemessen. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu verbessern, wurden die MS-Ionenströme auf eine Probemasse von 15 mg normiert. Aufgrund von Transportverzögerungen weisen die FTIR- und MS-Daten eine zeitliche Verzögerung von einigen Sekunden gegenüber den TGA-Daten auf. Jede Messung wurde einmal durchgeführt.

#### 4.2.7 Bewertung des Brandverhaltens

Das Brandverhalten der Duomere sowie die FlammSchutzwirkung der AS, TSPS und PPA5 wurden mittels CK an einem Fire Testing Technology „iCone“-Gerät (East Grinstead, UK) in Anlehnung an ISO 5660-1 charakterisiert [105]. Die CK-Proben wurden vor der Testung für mindestens 24 h bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte konditioniert. Je Zusammensetzung wurden drei Proben mit einem Gewicht von etwa 40 g und den Abmessungen  $100 \times 100 \times 3\text{ mm}^3$  im Abstand von 25 mm mit einem Wärmestrom von  $35\text{ kW/m}^2$  bestrahlt. Gemäß der Methodik von Perret und Neumeyer wurden die Tests im Allgemeinen solange fortgesetzt, bis die SRR für 15 s einen konstanten und vernachlässigbaren Wert erreichte [211, 212].

# 5 Ergebnisse und Diskussion

## 5.1 Thermische Modifizierung phosphatierter Stärke

Im ersten Abschnitt der Ergebnisse wird der Einfluss der TM auf die Molekülstrukturen, chemischen Zusammensetzungen, thermischen Zersetzungsmechanismen und thermischen Stabilitäten der PS und der daraus resultierenden PPA diskutiert. Die Analyse erfolgt in zunehmendem Modifizierungsgrad, beginnend bei PPA0 (PS ohne zusätzliche TM) bis hin zu PPA5, welches die am stärksten modifizierten Proben repräsentiert.

### 5.1.1 Einfluss der TM auf die Molekülstruktur

**NMR-Spektroskopie:** Die Charakterisierung der Molekülstrukturen von PS und PPA beginnt mit den Änderungen der chemischen Umgebungen der Kohlenstoffatome, die durch die TM hervorgerufen werden (siehe Abbildung 5.1). In der thermisch unmodifizierten PS (PPA0) lassen sich zwei Signalgruppen unterscheiden: zum einen die Signale der AGE und zum anderen die Signale der funktionellen Gruppen der PS.

Die C<sup>2</sup>-, C<sup>3</sup>- und C<sup>5</sup>-Atome der AGE erzeugen ein Signal bei circa 72,1 ppm. Dieses Signal weist zwei Schultern auf, die den C<sup>4</sup>- und C<sup>6</sup>-Atomen bei jeweils etwa 81,3 ppm und 63,8 ppm zugeordnet werden [213]. Das C<sup>1</sup>-Atom weist einen Doppelpeak bei 97,7 ppm und 102,2 ppm auf, was auf die Konformation der glykosidischen Bindungen und den Polymorphismus der Stärke zurückgeführt wird [214–216]. Zusätzlich korrespondieren Signale bei circa 159,2 ppm und 163,1 ppm zu Carbamaten beziehungsweise zu Resten des während der Synthese eingesetzten Harnstoffs [13, 217, 218].

Bereits bei PPA1 führt die TM (1 h bei 175 °C im Rotationsverdampfer) zu einer signifikanten Reduktion des Harnstoffsignals von 0,044 auf 0,014, während das Carbamatsignal nur leicht von 0,037 auf 0,031 abnimmt. Dies zeigt, dass Harnstoff und Carbamate durch die kurze TM zersetzt werden. Die unveränderten AGE-Signale in PPA1 und PPA2 deuten darauf hin, dass das Stärkerückgrat zunächst von der TM unbeeinflusst bleibt.

Mit fortschreitender TM treten bei PPA3 zwischen etwa 10 ppm und 50 ppm sowie

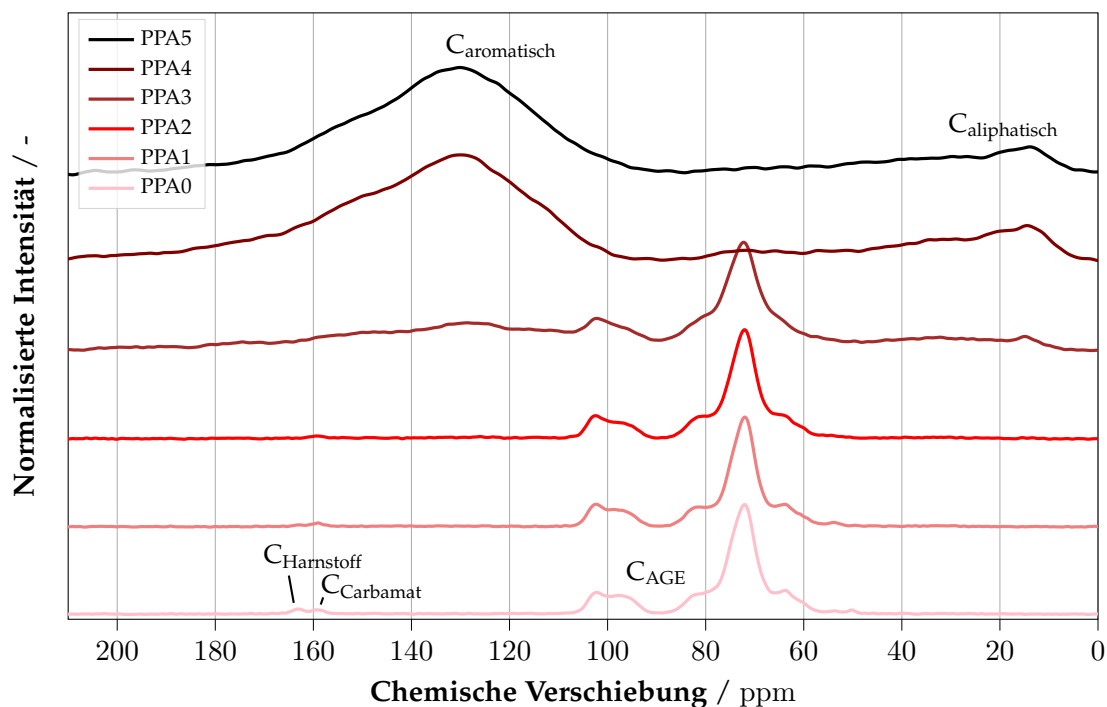


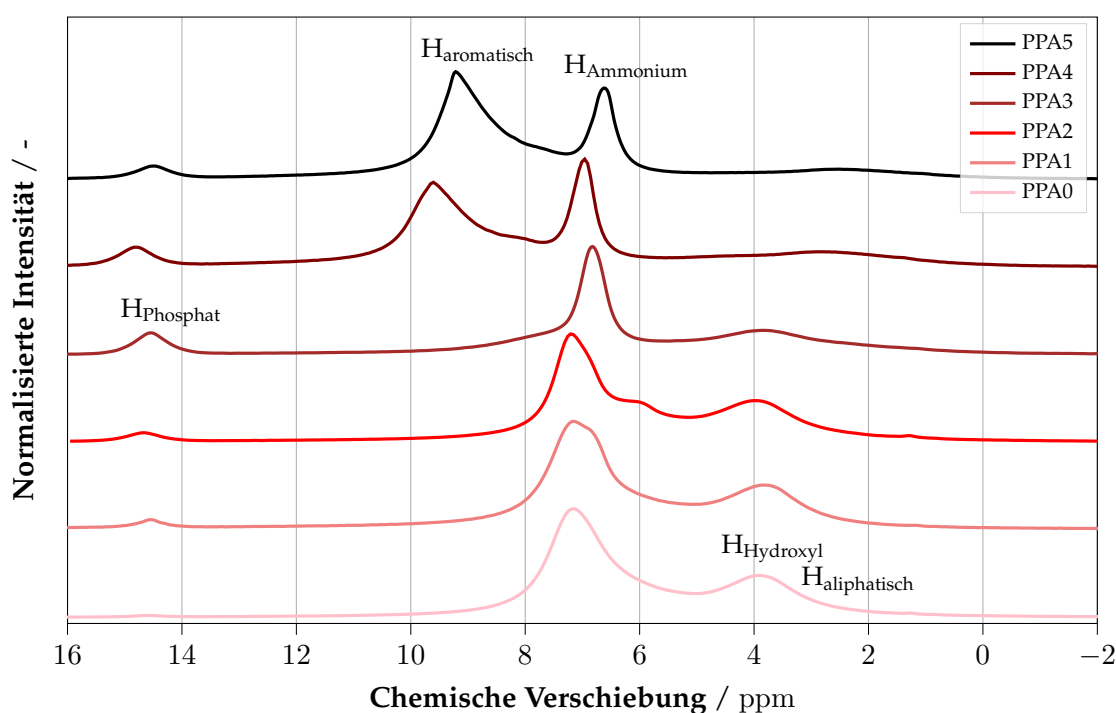
Abbildung 5.1:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der PS und PPA.

zwischen circa 100 ppm und 200 ppm zusätzliche Signale auf, die auf die teilweise ablaufende GBS der PS zurückzuführen sind. Das Fehlen der AGE-Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von PPA4, das durch eine zusätzliche TM im Ofen bei 200 °C hergestellt wurde, weist darauf hin, dass die GBS der AGE abgeschlossen ist. Das breite Signal in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von PPA4 und PPA5 bei etwa 130,2 ppm ist dabei ein Indiz für die Überführung der AGE in aromatische Strukturen [148–150], wobei substituierte Benzole, Phenole und Furane entstehen können [147, 219–221].

Die Signale im Bereich von 10 ppm bis 40 ppm deuten auf aliphatische Kohlenstoffatome hin, beispielsweise aus  $-\text{CH}<$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $=\text{CH}-$ ,  $=\text{CH}_2$  oder  $-\text{CH}_3$ -Gruppen, die die Aromaten miteinander vernetzen oder als Endgruppen vorliegen [222–224]. Die Verbreiterung des Signals bei 130,2 ppm könnte somit sowohl auf eine verstärkte Vernetzung der Aromaten als auch auf Beiträge von  $\text{C}^3$ - und  $\text{C}^4$ -Atomen beziehungsweise  $\text{C}^2$ - und  $\text{C}^5$ -Atomen der entstehenden Furane zurückzuführen sein, die typischerweise bei circa 115 ppm und 155 ppm auftreten [225, 226]. Die beobachtete Unlöslichkeit von PPA4 und PPA5 in Wasser, deuteriertem Wasser, Methanol, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Acetonitril, Aceton, Tetrahydrofuran, Dichloromethan, Trichloromethan, Toluol und Hexan bei Raumtemperatur unterstützt die Annahme, dass durch die TM eine stark

vernetzte, aromatische Struktur entsteht – ähnlich dem Char nativer Stärke [227].

Nach der Analyse der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren folgt die Diskussion der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der PS und PPA, die vier relevante Signale aufweisen (siehe Abbildung 5.2). In PPA0 zeigen sich zwei dominante Signale: ein Signal bei circa 3,91 ppm, das den aliphatischen Protonen sowie den Protonen der Hydroxylgruppen der AGE zugeordnet wird, und ein Signal bei circa 7,16 ppm, welches den Protonen der Ammoniumionen entspricht [228–231]. Mit fortschreitender TM nimmt die relative Intensität des Signals bei etwa 14,57 ppm, das den Protonen der Phosphate zugeschrieben wird, deutlich zu und erreicht mit etwa 0,21 bei PPA3 sein Maximum [232–234]. Diese Zunahme spricht dafür, dass durch die TM die Ammoniumionen der Ammoniumphosphate teilweise freigesetzt werden.



**Abbildung 5.2:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der PS und PPA.

Mit fortschreitender TM, insbesondere in PPA3, werden die Signale der Protonen der AGE durch die partiell ablaufende GBS deutlich reduziert, was sich auch im veränderten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum widerspiegelt. In PPA4 und PPA5, in denen die GBS nahezu vollständig abgeschlossen ist, sind die ursprünglichen AGE-Signale nicht mehr detektierbar. Stattdessen weist PPA4 ein schwaches Signal bei circa 2,67 ppm auf, welches auf die Bildung von aliphatischen Gruppen wie  $-\text{CH}<$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $=\text{CH}-$ ,  $=\text{CH}_2$  oder  $-\text{CH}_3$ -Gruppen

hindeutet. Zusätzlich bildet sich in PPA4 ein neues Signal bei etwa 9,6 ppm, das als Indikator für Protonen von Benzolen, Phenolen und Furanen interpretiert wird [235, 236]. Währenddessen nimmt die relative Intensität des Signals der Ammoniumionen bei 6,64 ppm in PPA5 geringfügig ab.

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren liefern weitere Einblicke in die Veränderungen der Phosphorspezies während der TM (siehe Abbildung 5.3). Die erste Signalgruppe besteht aus einem scharfen Signal, das sich von 1,10 ppm in PPA0 zu 1,07 ppm in PPA5 verschiebt, und einem breiten Signal, das von 0,97 ppm in PPA0 nach 0 ppm in PPA4 verschoben wird. Diese Signale werden den unterschiedlichen Spezies von Monophosphaten und Ammoniummonophosphaten zugeschrieben [237]. Das breite Signal rührt wahrscheinlich von vernetzten Phosphaten und Ammoniumphosphaten her, die aufgrund ihrer geringeren molekularen Mobilität breiter erscheinen, während das scharfe Signal unvernetzte Monophosphate in niedermolekularen Fragmenten repräsentiert [238].

Eine zweite Signalgruppe in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren, welche die Diphosphate und Ammoniumdiphosphate repräsentiert, verschiebt sich im Verlauf der TM von circa  $-8,59$  ppm in PPA0 zu etwa  $-10,92$  ppm in PPA5 [22, 239, 240].

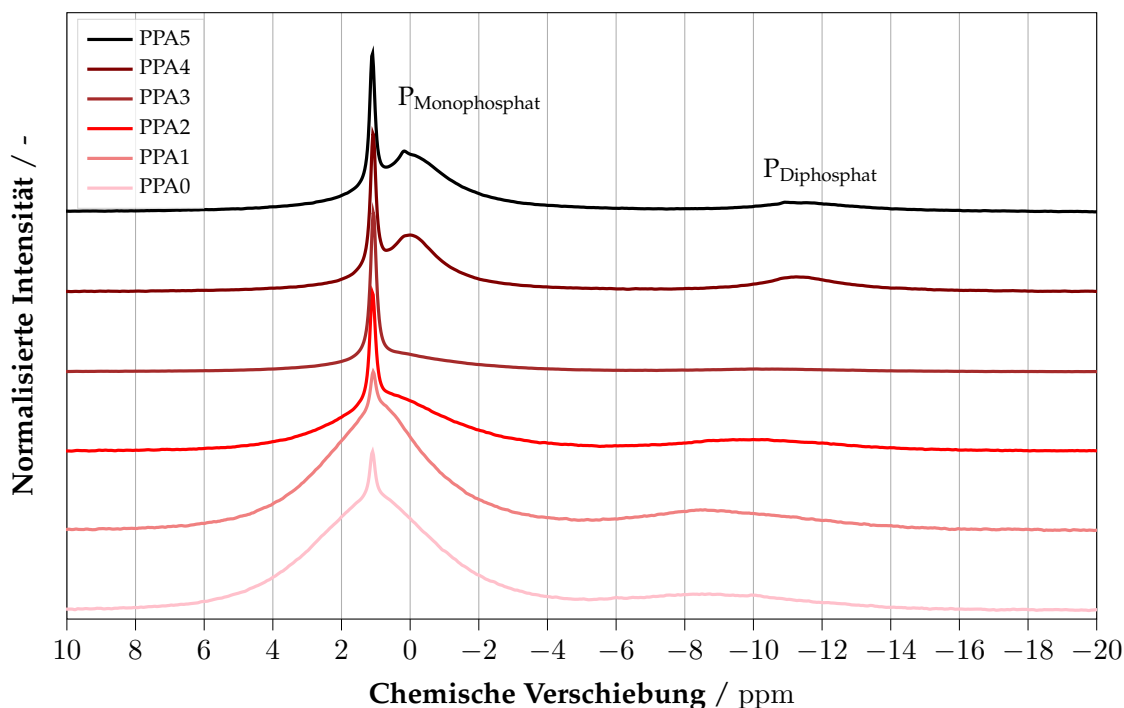


Abbildung 5.3:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der PS und PPA.

**FTIR-Spektroskopie:** Nach der Untersuchung der Molekülstruktur der PS und PPA mittels NMR-Spektroskopie erfolgt nun die Analyse der funktionellen Gruppen mithilfe der FTIR-Spektroskopie (siehe Abbildung 5.4). Im Allgemeinen lassen sich drei Arten von Signalen in den FTIR-Spektren unterscheiden:

**1. Funktionelle Gruppen der AGE:** Diese Signale sind charakteristisch für die ursprünglichen AGE der PS [241–246]:

- OH-Streckungen ( $3300\text{ cm}^{-1}$ ),
- CH- und  $\text{CH}_2$ -Streckungen ( $2930\text{ cm}^{-1}$ ,  $2900\text{ cm}^{-1}$ ,  $1415\text{ cm}^{-1}$ ,  $1335\text{ cm}^{-1}$ ,  $1245\text{ cm}^{-1}$ ,  $1210\text{ cm}^{-1}$ ,  $760\text{ cm}^{-1}$ ),
- COC-Streckungen ( $1150\text{ cm}^{-1}$ ,  $995\text{ cm}^{-1}$ ,  $930\text{ cm}^{-1}$ ,  $860\text{ cm}^{-1}$ ) und
- COH-Streckungen ( $1080\text{ cm}^{-1}$ ).

**2. Funktionelle Gruppen durch Phosphatierung:** Diese Signale wurden in früheren Arbeiten zu PS nachgewiesen [13, 23, 247–250]:

- NH-Streckungen ( $3190\text{ cm}^{-1}$ ),
- C=O-Streckungen ( $1715\text{ cm}^{-1}$ ),
- P=O-Streckungen ( $1150\text{ cm}^{-1}$ ),
- POC-Streckungen ( $1010\text{ cm}^{-1}$ ) und
- POH-Streckungen ( $915\text{ cm}^{-1}$ ).

**3. Funktionelle Gruppen durch TM:** Hierbei werden die ursprünglichen AGE-Signale durch die TM reduziert, während Signale aromatischer Verbindungen verstärkt auftreten:

- Aromatische CC-Streckungen ( $1585\text{ cm}^{-1}$ ) mit Beiträgen von Benzolen und Phenolen, ( $1510\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) sowie Furanen ( $1560\text{ cm}^{-1}$ ) [80, 251, 252],
- COC-Streckungen der Furane ( $1070\text{ cm}^{-1}$ ) [253] und
- Cyanat-, Isocyanat- oder Nitrilstreckungen ( $2280\text{ cm}^{-1}$ ) [254–257]. Cyanate und Isocyanate bilden sich bei der Zersetzung von Harnstoff zu Isocyansäure und Ammoniak [258]. Nitrile könnten durch Ammoxidation entstehen, was

bei Berücksichtigung der signifikanten Freisetzung an Ammoniak während der thermischen Zersetzung der PS ein plausibler Prozess ist [24, 259].

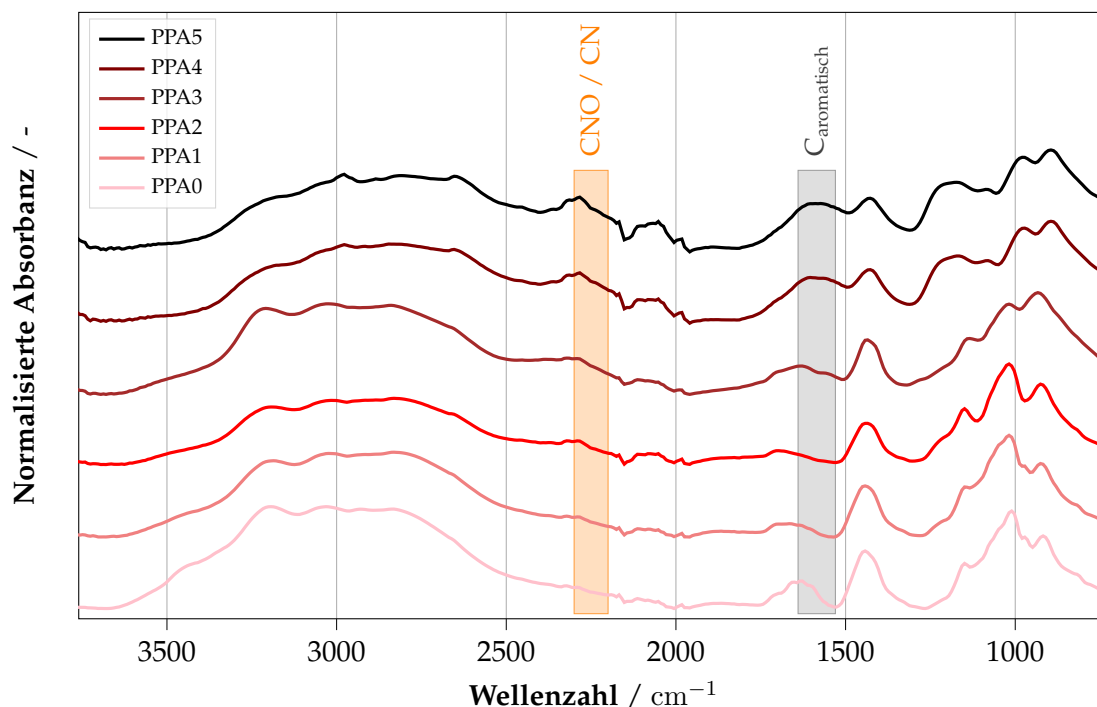


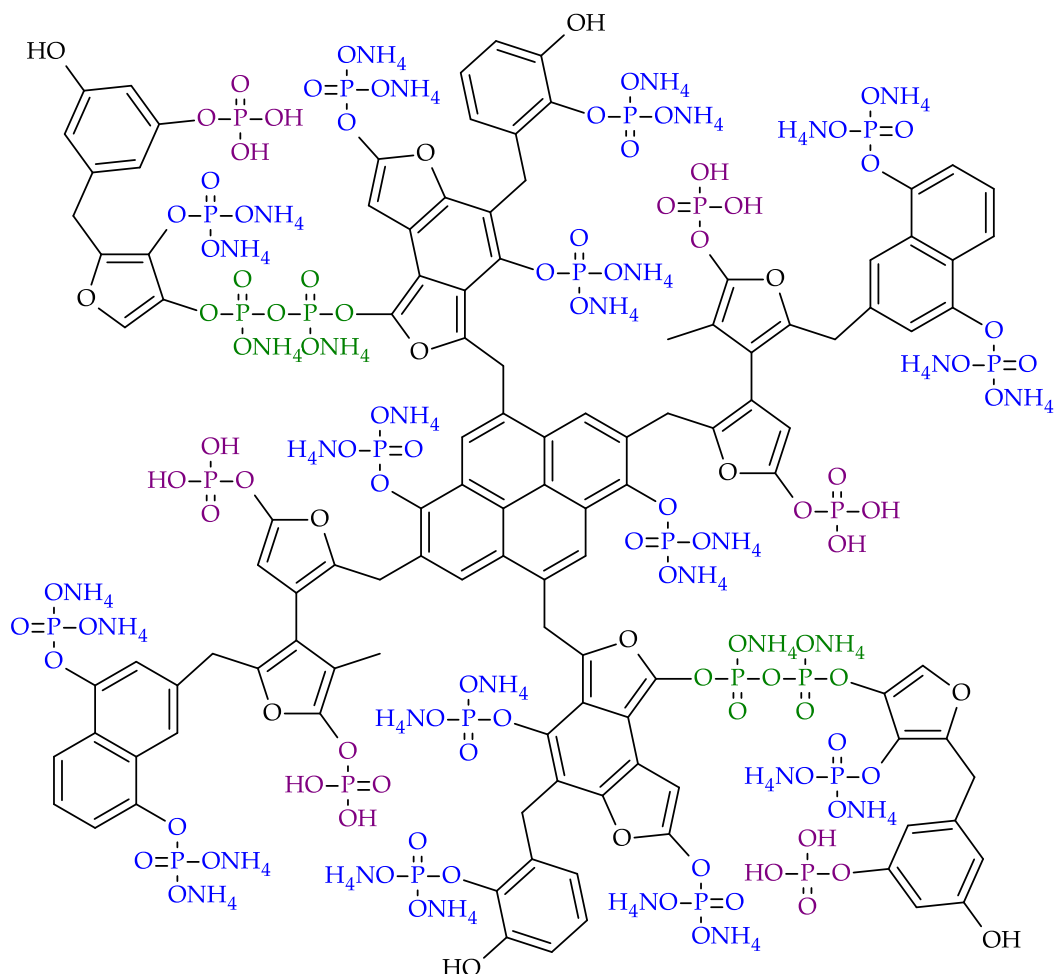
Abbildung 5.4: FTIR-Spektren der PS und PPA.

**Molekülstruktur der PPA:** Zusammenfassend lassen sich die Erkenntnisse aus der NMR und FTIR-Analyse wie folgt darstellen: Die TM der PS oberhalb ihrer  $T_{\text{GBS}}$  führt zur Umwandlung der AGE in substituierte Benzole, Phenole und Furane, welche durch aliphatische Kohlenstoffatome, beispielsweise  $-\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $=\text{CH}-$ Gruppen, miteinander vernetzt werden. Zudem können  $\text{CH}_3-$  und  $=\text{CH}_2-$ Gruppen in Folge der GBS entstehen. Weiterhin können die Aromaten durch kondensierte funktionelle Gruppen wie Phosphate und Ammoniumphosphate miteinander verbunden sein.

Es sei darauf hingewiesen, dass die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren keine exakte Quantifizierung der Molekülstrukturen oder der Anteile der Benzole, Phenole und Furane in den PPA zulassen. Abbildung 5.5 zeigt daher nur jene Strukturmerkmale, welche für die Analyse der thermischen Zersetzungsmechanismen, der thermischen Stabilität, der chemischen Zusammensetzung sowie der FlammSchutzwirkung in Epoxiden von Relevanz sind.

Die generellen Strukturmerkmale der PPA ähneln denen herkömmlicher, petroleumbasierter FSM wie Triphenylphosphat, wobei hier die aromatischen Komponenten durch





**Abbildung 5.5:** Schematische Molekülstruktur der PPA mit deren wichtigsten Merkmalen: vernetzte Aromaten, die mit verschiedenen Phosphaten und Ammoniumphosphaten funktionalisiert sind.

die GBS der AGE entstehen. Dies verdeutlicht, dass aromatische Verbindungen durch natürlich ablaufende Reaktionen in bio-basierten Rohstoffen synthetisiert werden können. Aufgrund ihrer hohen thermischen Stabilität eignen sich Aromaten als organisches Rückgrat für FSM [260–262].

Nach der Analyse der Molekülstrukturen und der funktionellen Gruppen der PS und PPA lassen sich diese wie folgt kategorisieren:

- **PPA0:** Thermisch unmodifizierte PS.
- **PPA1 & PPA2:** TSPS, bei der thermisch weniger stabile Carbamate sowie Harnstoff zersetzt sind, jedoch noch keine GBS aktiviert wurde.
- **PPA3:** Mischung aus TSPS und PPA, sodass die GBS partiell vollzogen wurde.
- **PPA4 & PPA5:** PPA resultierend aus der vollständigen GBS der AGE.

### 5.1.2 Einfluss der TM auf die chemische Zusammensetzung

Nach der Diskussion der Auswirkungen der TM auf die Molekülstrukturen der PS und PPA, werden im Folgenden deren chemische Zusammensetzungen näher untersucht. Durch die Analyse der Änderungen in der chemischen Zusammensetzung, die infolge der TM auftreten, lassen sich die Zersetzungsreaktionen im Temperaturbereich bis 225 °C besser nachvollziehen (siehe Abschnitt 5.1.3).

Die thermisch unmodifizierte PS (PPA0) enthält nach der Synthese etwa 9,5 Gew.-% Stickstoff und circa 13,7 Gew.-% Phosphor (siehe Abbildung 5.6). Durch die Phosphatierung werden die Anteile des Stickstoffs, Sauerstoffs und Phosphors in PPA0 im Vergleich zur nativen Stärke signifikant erhöht, wodurch deren Kohlenstoffanteil verhältnismäßig gering ist. Bereits nach der TM im Rotationsverdampfer zeigen sich in PPA1 gegenüber PPA0 geringfügige Erhöhungen der Anteile von Sauerstoff und Phosphor, welche bei jeweils etwa 52 Gew.-% beziehungsweise 14 Gew.-% liegen. Im Gegensatz dazu sinkt der Stickstoffanteil auf etwa 8,1 Gew.-%, was auf die Zersetzung thermisch weniger stabiler Carbamate und des Harnstoffs zurückzuführen ist (siehe Abbildung 5.1). Dieser Trend setzt sich in PPA2 fort, wobei der Phosphoranteil auf 14,8 Gew.-% ansteigt und der Stickstoffanteil auf ungefähr 6,9 Gew.-% sinkt.

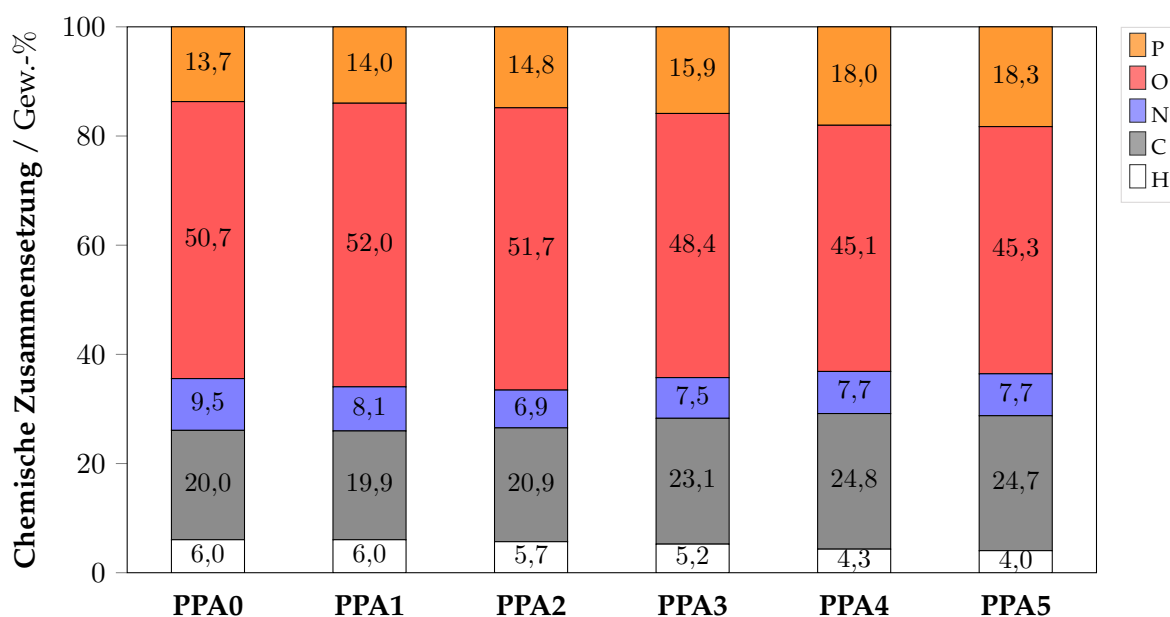


Abbildung 5.6: Chemische Zusammensetzungen der PS und PPA.

Durch die partielle GBS steigen in PPA3 der Kohlenstoffanteil und der Phosphoranteil

auf etwa 23,1 Gew.-% beziehungsweise 15,9 Gew.-% an. Gleichzeitig reduziert sich der Sauerstoffanteil auf ungefähr 48,4 Gew.-%, was auf die Abspaltung von Wasser und  $\text{CO}_2$  hinweist. Dieser Prozess geht einher mit einer Reduktion des Wasserstoffanteils von etwa 6 Gew.-% in PPA0 auf ungefähr 5,2 Gew.-% in PPA3. Die weitere TM führt in PPA4 zu einer Abnahme des Wasserstoffanteils auf 4,3 Gew.-%, was für die Freisetzung niedermolekularer organischer Verbindungen, Ammoniak und Wasser spricht. Obwohl während der GBS auch kohlenstoffhaltige Verbindungen abgespalten werden, steigt der Kohlenstoffanteil nach Abschluss der GBS auf etwa 24,8 Gew.-% durch die ausgeprägtere Abspaltung von Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff in diesen Verbindungen.

Durch die Vervollständigung der GBS in PPA4 erhöht sich der Phosphoranteil deutlich auf etwa 18 Gew.-%, während der Sauerstoffanteil weiter auf circa 45,1 Gew.-% sinkt. Da die Freisetzung phosphorhaltiger Verbindungen oberhalb des TM-Temperaturbereichs stattfindet, resultiert der höhere Phosphoranteil in PPA4 und PPA5 in erster Linie aus dem Massenverlust an nicht phosphorhaltigen Verbindungen. Der Phosphoranteil der FSM kann mithilfe der folgenden Gleichung durch den Massenverlust der Proben in der TGA nach der GBS (circa 210 °C) und dem Phosphoranteil in PPA0 abgeschätzt werden:

$$P_{\%,\text{PPAx}} = \frac{P_{\%,\text{PPA0}}}{(1 - (\Delta m_{\text{PPA0}} - \Delta m_{\text{PPAx}}))} \quad , \quad (5.1)$$

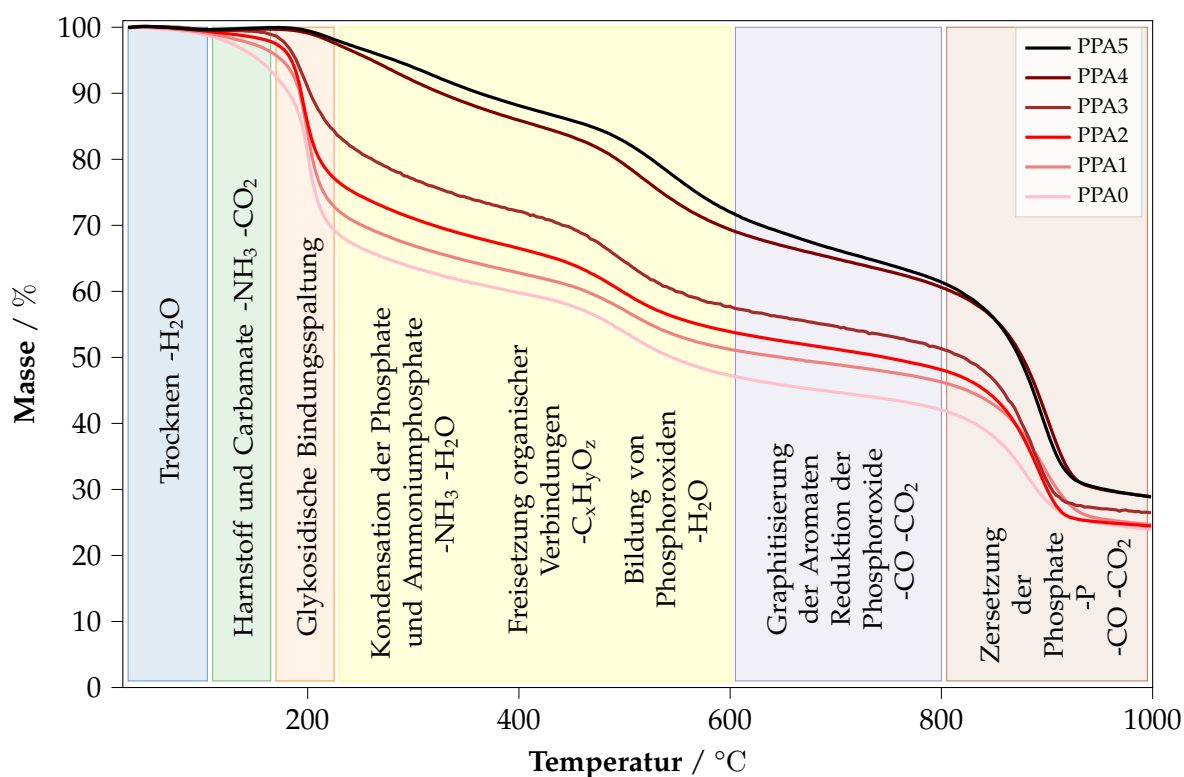
wobei  $P_{\%,\text{PPAx}}$  der Phosphoranteil des jeweiligen FSM,  $P_{\%,\text{PPA0}}$  der Phosphoranteil in PPA0,  $\Delta m_{\text{PPA0}}$  der Massenverlust von PPA0 bis nach der GBS und  $\Delta m_{\text{PPAx}}$  der Massenverlust des jeweiligen FSM im gleichen Temperaturbereich ist. Aus Gleichung 5.1 ergeben sich beispielsweise vorhergesagte Phosphoranteile von etwa 16 Gew.-% in PPA3 und circa 18,4 Gew.-% in PPA5, was mit den gemessenen Werten übereinstimmt und die Annahme stützt, dass durch die TM keine phosphorhaltigen Verbindungen freigesetzt werden.

Die eingesetzten TM führen zu Zersetzungsreaktionen, die allgemein die Kohlenstoff- und Phosphoranteile der FSM erhöhen und gleichzeitig die Anteile an Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff reduzieren. Diese Änderungen in den chemischen Zusammensetzungen reflektieren die verschiedenen thermischen Zersetzungsreaktionen, die im nächsten Abschnitt detailliert untersucht werden.

### 5.1.3 Einfluss der TM auf die thermischen Zersetzungsmechanismen und die thermische Stabilität

Nach der Diskussion der Auswirkungen der TM auf die Molekülstrukturen und chemischen Zusammensetzungen der PS und PPA werden im Folgenden deren thermische Zersetzungsmechanismen und thermische Stabilitäten anhand von TGA und TG-FTIR-MS-Analysen unter Stickstoff und synthetischer Luft untersucht. Zur holistischen Betrachtung der Zersetzungsreaktionen werden die chemischen Zusammensetzungen von PPA0 nach der Pyrolyse in der TGA zwischen 200 °C bis 1000 °C unter Stickstoff in die Diskussion integriert.

**Pyrolyse von PPA0:** Das TGA-Thermogramm von PPA0 dient als Grundlage für das Verständnis der thermischen Zersetzungsmechanismen der PPA unter Stickstoff (siehe Abbildung 5.7). Der initiale, geringe Massenverlust bis circa 120 °C wird dem physikalischen Trocknen zugeschrieben, was durch erhöhte Ionenströme von Wasser ( $m/z = 18$ ) in den TG-MS-Daten bestätigt wird (siehe Abbildung 5.9) [141].



**Abbildung 5.7:** TGA-Thermogramme der PS und PPA unter Stickstoff mit zusätzlicher Darstellung der dominanten Zersetzungsmechanismen und -produkte.

Mit zunehmender Temperatur zersetzen sich Harnstoff und thermisch weniger sta-

bile Carbamate bis 180 °C, wobei unter anderem Ammoniak, Wasser und CO<sub>2</sub> freigesetzt werden [152–154]. Ein Zwischenprodukt der Harnstoffzersetzung ist Isocyanensäure ( $m/z = 43$ ), die weiter zu Ammoniak und CO<sub>2</sub> hydrolysiert wird [156, 158]. Die Freisetzung von Ammoniak wird in den TG-FTIR-Daten durch scharfe Signale bei circa 930 cm<sup>-1</sup>, 965 cm<sup>-1</sup> und 3330 cm<sup>-1</sup> indiziert (siehe Abbildung 5.8) [24]. Gleichzeitig beginnen Kondensationsreaktionen zwischen Phosphaten beziehungsweise Ammoniumphosphaten, die zur Bildung von Di- und Polyphosphaten führen – ein Mechanismus, der bei Temperaturen oberhalb von  $T_{\text{GBS}}$  dominanter wird.

Die Temperaturerhöhung über 180 °C führt zur säurekatalysierten GBS der AGE, was in einem Massenverlust von circa 25 % resultiert [182]. Während der GBS von PPA0 zeigt die TG-FTIR-Analyse, dass neben Ammoniak auch Wasser und CO<sub>2</sub> freigesetzt werden. Zudem weist die TG-MS auf die Bildung von Cyanwasserstoff ( $m/z = 27$ ), Ethan oder Formaldehyd ( $m/z = 30$ ) und CH<sub>3</sub>-Radikalen ( $m/z = 15$ ) hin, was auf die Zersetzung organischer Verbindungen schließen lässt.

In PPA0 fällt der Massenverlust aufgrund der GBS circa 50 % geringer aus als bei nativer Stärke und verschiebt sich um etwa 120 °C zu niedrigeren Temperaturen, was auf die katalytische Wirkung der Phosphate und Ammoniumphosphate zurückzuführen ist [24, 263, 264]. Die Dehydratisierungs-, Veresterungs-, Vernetzungs- und Aromatisierungsreaktionen induziert durch Phosphate und Ammoniumphosphate stabilisieren die PPA nach der GBS [165–168]. Gleichzeitig ist der Massenverlust der Ammoniumphosphate in diesem Temperaturbereich geringer als jener der AGE.

Bei der Erhitzung von etwa 225 °C bis 600 °C kommt es bei PPA0 zur Freisetzung flüchtiger organischer Verbindungen, zur Kondensation der Phosphate und Ammoniumphosphate sowie zur Bildung von Phosphoroxiden [20, 147, 265]. Dies führt zu einem zusätzlichen Massenverlust von circa 22 % (siehe Abbildung 5.7). Die TG-MS-Daten belegen einen Anstieg der Ionenströme der CH<sub>3</sub>-Radikale, was die Zersetzung organischer Verbindungen nach der GBS bestätigt. Die Kondensationsreaktionen zwischen Phosphaten beziehungsweise Ammoniumphosphaten führen zur Freisetzung von Ammoniak und Wasser, sowie der Bildung neuer P-O-P- beziehungsweise P-NH-P-Bindungen [162–164]. Oberhalb von 400 °C fördern Dehydratisierungsreaktionen die Bildung anorganischer, polyphosphatbasierter Verbindungen wie P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> und P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> [180].

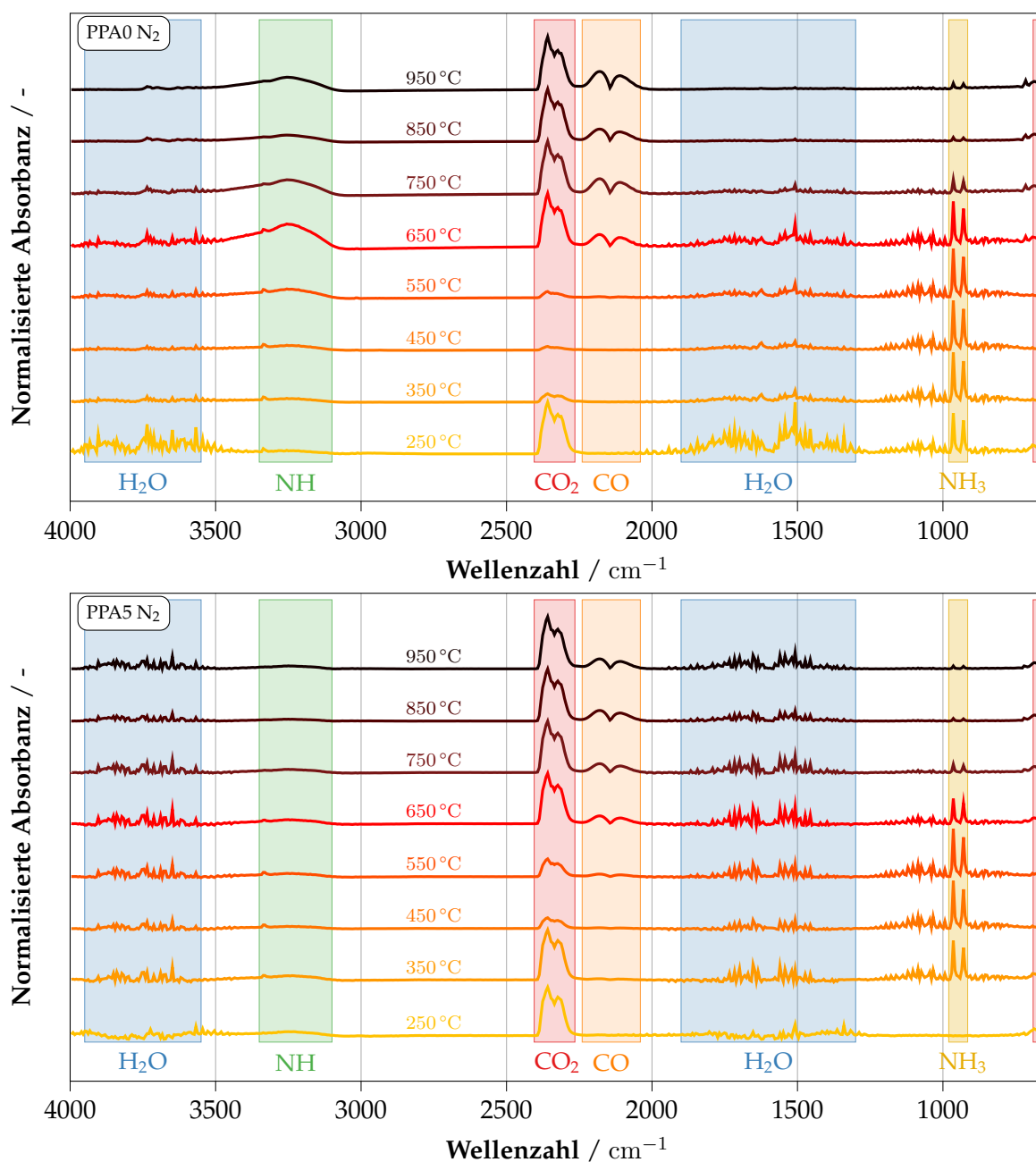


Abbildung 5.8: TG-FTIR-Analysen von PPA0 (oben) und PPA5 (unten) unter Stickstoff.

Zwischen 200 °C und 600 °C verändert sich die chemische Zusammensetzung von PPA0 signifikant: Der Phosphoranteil steigt zunächst bis 300 °C auf circa 18,8 Gew.-% an und sinkt danach bis 600 °C leicht auf circa 17,7 Gew.-%, was auf ein teilweises Freiwerden phosphorhaltiger Verbindungen, darunter elementarer Phosphor und Phosphoroxide, hindeuten könnte (siehe Abbildung 5.10) [265–267]. Zum anderen werden die Wasserstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffanteile verringert, was auf die Freisetzung von Ammoniak und Wasser während der Zersetzung der Phosphate und Ammoni-

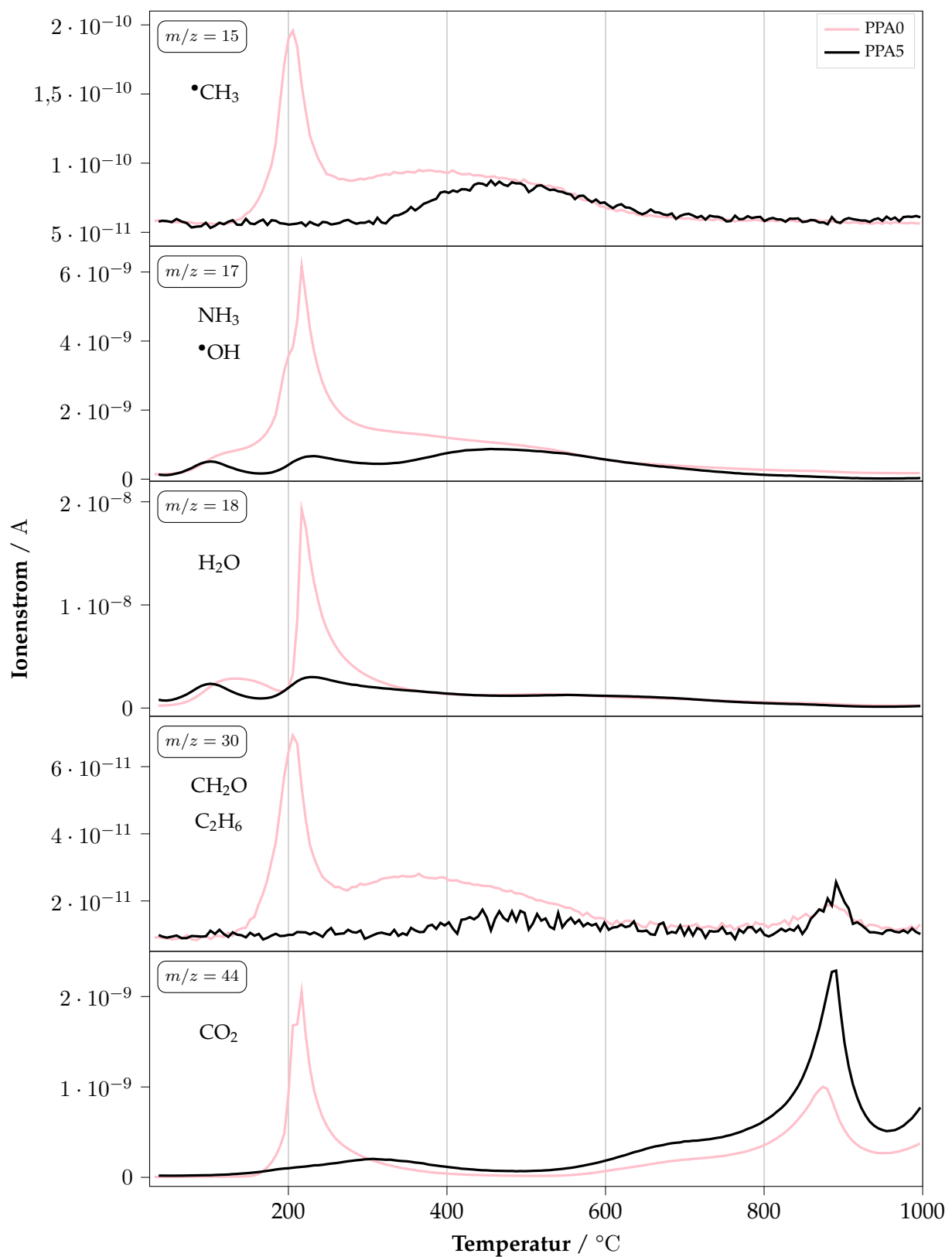
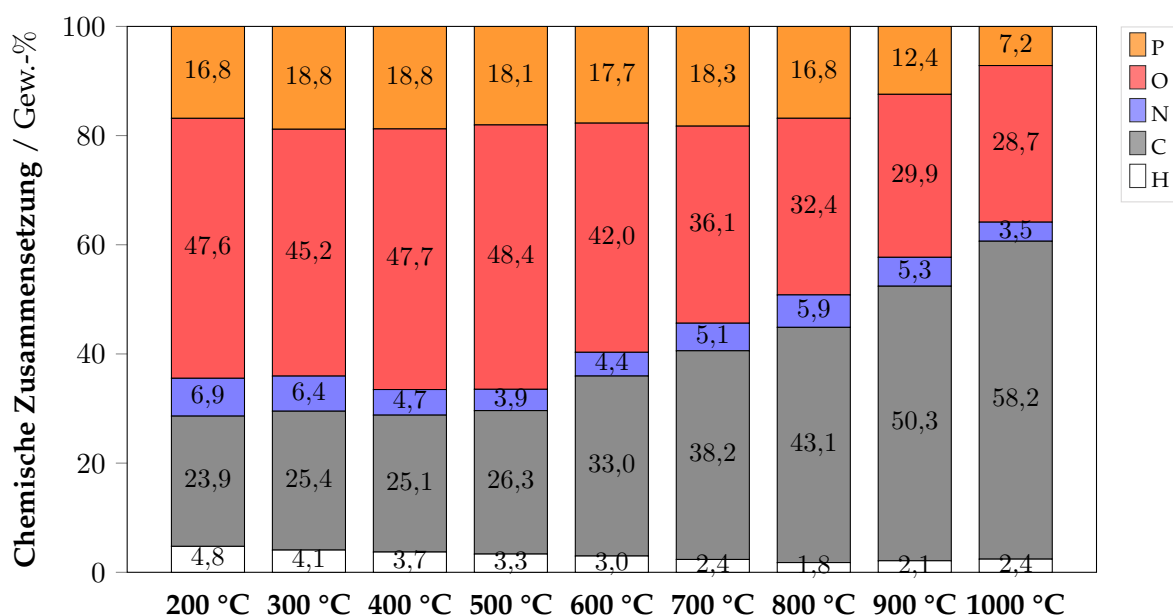


Abbildung 5.9: TG-MS-Analysen von PPA0 und PPA5 unter Stickstoff.

umphosphate zurückzuführen ist. Gleichzeitig steigt der Kohlenstoffanteil von etwa 23,9 Gew.-% bei 200 °C auf circa 33 Gew.-% bei 600 °C.



**Abbildung 5.10:** Chemische Zusammensetzungen von PPA0 nach der Pyrolyse in der TGA zwischen 200 °C bis 1000 °C unter Stickstoff.

Ab 600 °C bewirken weitere Reaktionen, insbesondere die Graphitisierung der Aromaten und die Reduktion der Phosphoroxide unter Freisetzung von CO und CO<sub>2</sub>, dass sich der Kohlenstoffanteil in PPA0 von 33 Gew.-% bei 600 °C auf 43,1 Gew.-% bei 800 °C weiter erhöht [80]. Gleichzeitig sinkt der Sauerstoffanteil von 42 Gew.-% auf 32,4 Gew.-%, während der Wasserstoffanteil von 3 Gew.-% auf 1,8 Gew.-% reduziert wird. Ebenso fällt der Phosphoranteil von circa 18,3 Gew.-% bei 700 °C auf etwa 16,8 Gew.-% bei 800 °C, was auf die Freisetzung von elementarem Phosphor oder Phosphoroxiden hindeutet [265]. Zusätzlich könnten P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> und P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> in der Reaktion mit Kohlenstoff PH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> beziehungsweise CO bilden [180].

Bei Temperaturen über 800 °C führt die teilweise Zersetzung der phosphathaltigen Verbindungen zu einem Massenverlust von etwa 15 % in PPA0, wodurch der Phosphoranteil von circa 16,8 Gew.-% bei 800 °C auf etwa 7,2 Gew.-% bei 1000 °C sinkt und der Kohlenstoffanteil bis auf circa 58,2 Gew.-% ansteigt. Gleichzeitig indiziert die TG-FTIR die Bildung von CO und CO<sub>2</sub>, was durch die Reduzierung der Phosphoroxide in der Reaktion mit den Aromaten erklärt werden könnte [268–270]. Die Restmasse von PPA0 bei 1000 °C liegt bei circa 24,7 % und besteht vermutlich aus einem stark vernetzten Char sowie anorganischen, polyphosphatbasierten Gläsern [182, 183, 265].

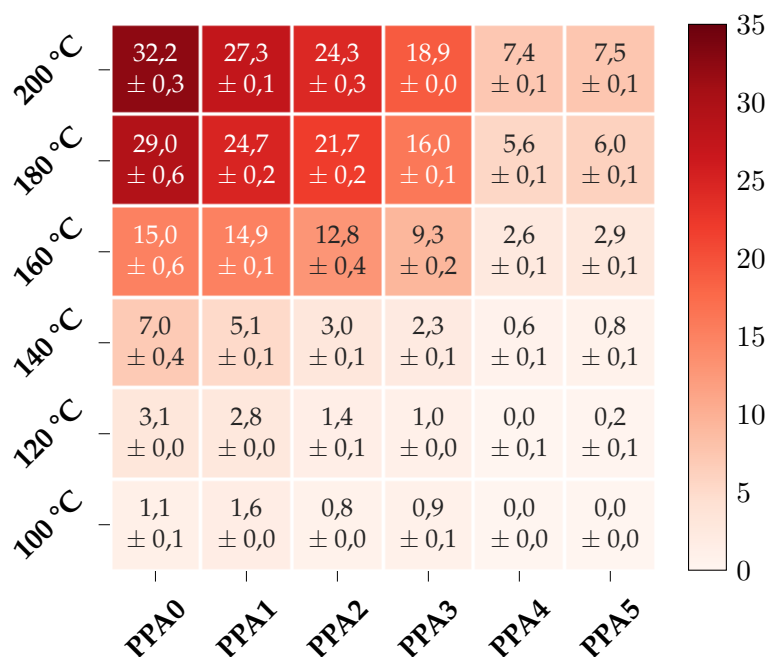


**Einfluss der TM auf das Pyrolyseverhalten:** Die TM wirkt sich signifikant auf die TGA-Thermogramme der PS und PPA aus. So reduziert sich der Massenverlust im Temperaturbereich unterhalb von  $T_{\text{GBS}}$  in PPA1 im Vergleich zu PPA0, was auf die Zersetzung von Harnstoff und Carbamaten während der TM zurückzuführen ist. Die TGA-Thermogramme von PPA1 und PPA2 liegen dadurch oberhalb jener von PPA0 und sind oberhalb von  $T_{\text{GBS}}$  weitestgehend parallel nach oben verschoben. PPA3 zeigt aufgrund der partiellen GBS einen deutlich reduzierten Massenverlust während und oberhalb von  $T_{\text{GBS}}$ . In PPA4 und PPA5, bei denen die GBS während der TM vollständig aktiviert wurde, ist der Massenverlust bis circa 200 °C nahezu vernachlässigbar. Die weitere Verschiebung des TGA-Thermogramms von PPA5 gegenüber PPA4 erklärt sich durch die höhere Ofentemperatur während der TM, was die Freisetzung organischer Verbindungen nach der GBS sowie die Kondensationsreaktionen der Phosphate und Ammoniumphosphate verstärkt.

Die TG-FTIR-MS-Daten belegen, dass bei Temperaturen oberhalb von  $T_{\text{Ofen}}$  die gleichen thermischen Zersetzungsmechanismen in PPA5 wie in PPA0 aktiviert werden, jedoch sind die Ammoniaksignale in PPA5 deutlich abgeschwächt. Zudem zeigt PPA5 bei circa 850 °C einen größeren Massenverlust als PPA0, was auf den erhöhten Phosphoranteil in PPA5 und die vermehrte Freisetzung phosphorhaltiger Verbindungen und  $\text{CO}_2$  zurückzuführen ist (siehe Abbildung 5.9). Die höhere Restmasse bei 1000 °C in intensiver thermisch modifizierten Proben unterstreicht die stabilisierende Wirkung der Phosphate zwischen den Aromaten oder dem vermehrten Vorhandensein von Phosphaten und Phosphoroxiden [182, 183, 265].

**Isotherme TGA-Messungen unter Stickstoff:** Zur Quantifizierung der durch die TM erzielten Erhöhungen der thermischen Stabilitäten der PS und PPA werden die Massenverluste bei Temperaturen zwischen 100 °C bis 200 °C für 30 min bei isothermen Bedingungen unter Stickstoff analysiert (siehe Abbildung 5.11). Dabei zeichnen sich zwei Trends ab: Erstens nehmen die Massenverluste der FSM mit steigender Temperatur zu. Beispielsweise verliert PPA0 bei 100 °C nur circa 1,1 % an Masse, während bei 160 °C bereits ein Massenverlust von etwa 15,0 % auftritt und bei 200 °C circa 32,2 % erreicht wird. Zweitens sinkt der Massenverlust der FSM bei einer gegebenen Temperatur durch

intensivere TM. Bei 200 °C beträgt der Massenverlust circa 32,2 % in PPA0, etwa 18,9 % in PPA3 und circa 7,5 % in PPA5.

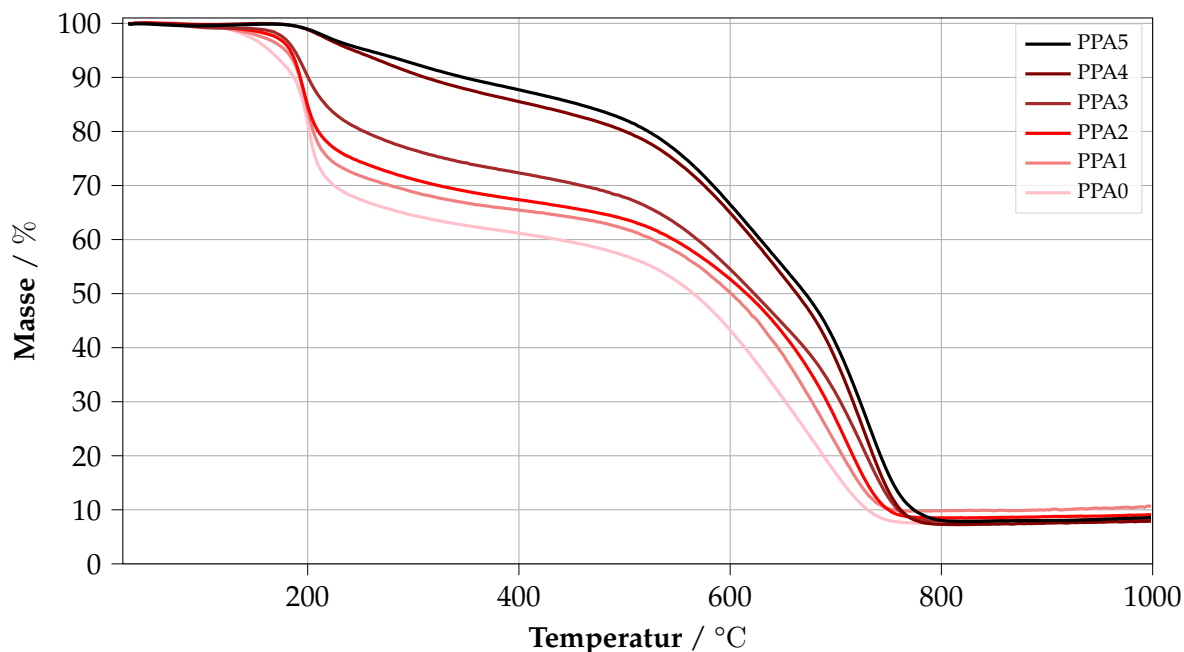


**Abbildung 5.11:** Massenverluste der PS und PPA während isothermer TGA-Messungen zwischen 100 °C und 200 °C für 30 min unter Stickstoff.

Die Aktivierung der thermischen Zersetzungsmechanismen durch die TM führt somit zu einer signifikanten Erhöhung der thermischen Stabilität der PS und PPA, sowohl in der Charakterisierung als auch während der Verarbeitung in Polymeren. Ein reduzierter Massenverlust verringert das Risiko der Porenbildung in polymeren Matrixmaterialien und ermöglicht höhere Verarbeitungstemperaturen, was wiederum mit verbesserten mechanischen Eigenschaften der gehärteten Epoxide, beispielsweise höhere  $T_g$ , Elastizitätsmodule und Festigkeiten, korreliert [271, 272]. Darüber hinaus könnte die gesteigerte thermische Stabilität der PPA deren Compoundierung in Thermoplasten wie Polyethylen oder Polystyrol erlauben [273].

Allerdings ist die thermische Stabilität der PPA immer noch geringer als die von APP. Der Grund liegt darin, dass kurzkettige Ammoniumphosphate aufgrund der gegenüber Polyphosphaten geringeren Kettenlänge reaktionsfreudiger sind und bereits bei niedrigeren Temperaturen durch Ammoniakfreisetzung reagieren. Im Gegensatz dazu weisen langkettige APP-Typen eine deutlich höhere thermische Stabilität auf und zersetzen sich erst bei Temperaturen ab etwa 240 °C bis 300 °C [274, 275].

**TGA unter synthetischer Luft:** Die TGA-Thermogramme der PS und PPA unter synthetischer Luft ähneln bis etwa 500 °C weitestgehend denen unter Stickstoff (siehe Abbildung 5.12). Um Redundanz zu vermeiden, werden im Folgenden nur die wichtigsten Aspekte der TG-FTIR-MS-Daten der PS und PPA unter synthetischer Luft hervorgehoben (siehe Abbildung 5.13 und Abbildung 5.14).



**Abbildung 5.12:** TGA-Thermogramme der PS und PPA unter synthetischer Luft.

Oberhalb von 500 °C beginnt jedoch die oxidative Zersetzung, wobei FSM mit höheren Phosphoranteilen geringere Massenverluste aufweisen. Die thermo-oxidative Stabilisierung des Chars durch die Phosphate und Phosphoroxide resultiert in einer Verschiebung der TGA-Thermogramme nach oben [276]. Im Gegensatz zu den TGA-Thermogrammen unter Stickstoff erreichen die FSM unter synthetischer Luft die jeweiligen Restmassen von etwa 9 % bis 13 % schon bei etwa 750 °C. Dies deutet daraufhin, dass die Zersetzung der Aromaten und Phosphate durch Oxidation bei niedrigeren Temperaturen erfolgt. Die TG-MS-Daten belegen außerdem, dass der CO<sub>2</sub>-Ionenstrom in PPA5 oberhalb von 400 °C deutlich höher ist als in PPA0, was auf den höheren Kohlenstoffanteil in PPA5 und dessen geringeren Massenverlust unterhalb von 400 °C zurückzuführen ist. Die Restmasse bei 1000 °C besteht wahrscheinlich aus anorganischen, polyphosphatbasierten Gläsern [182, 183, 265].

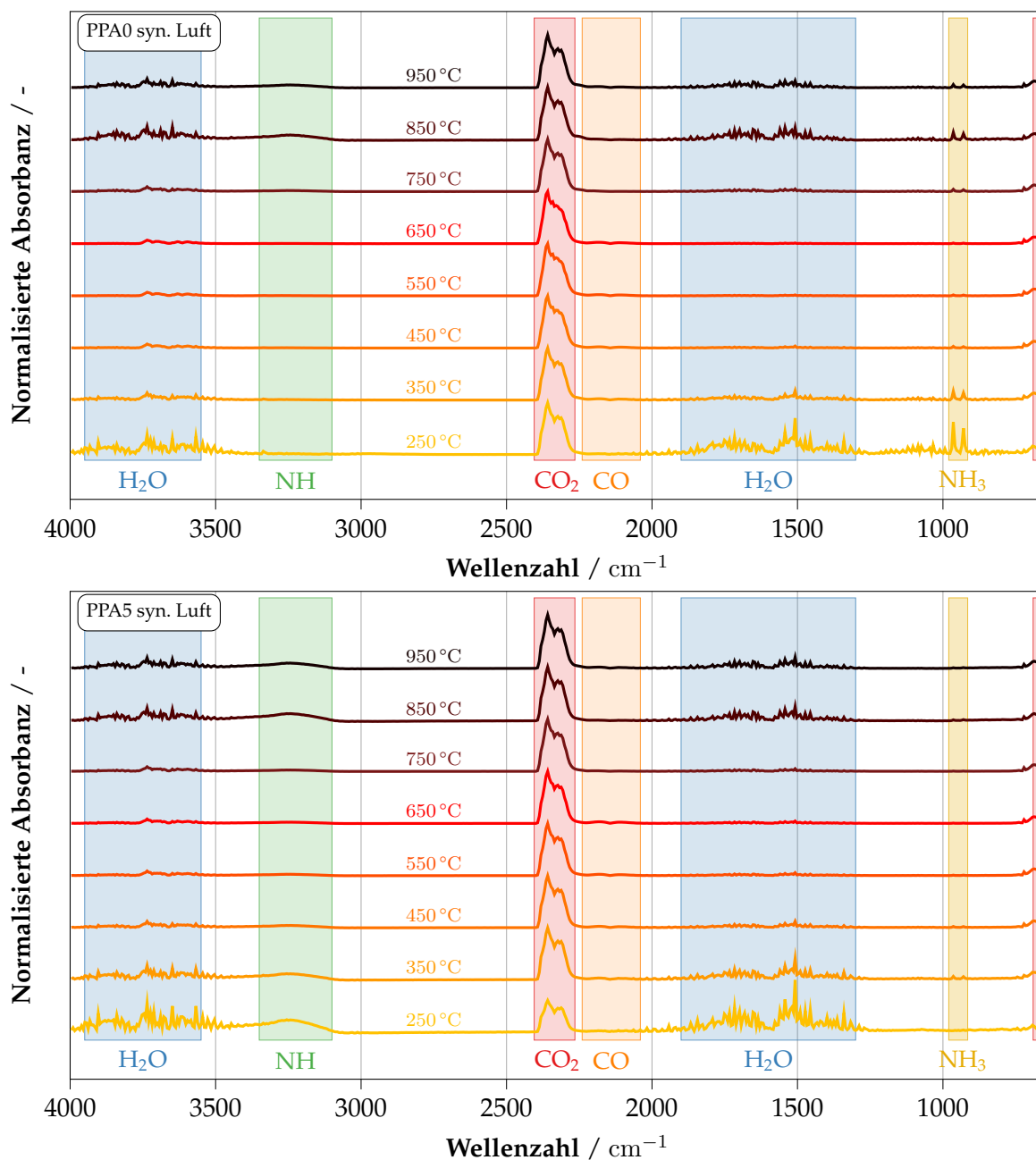
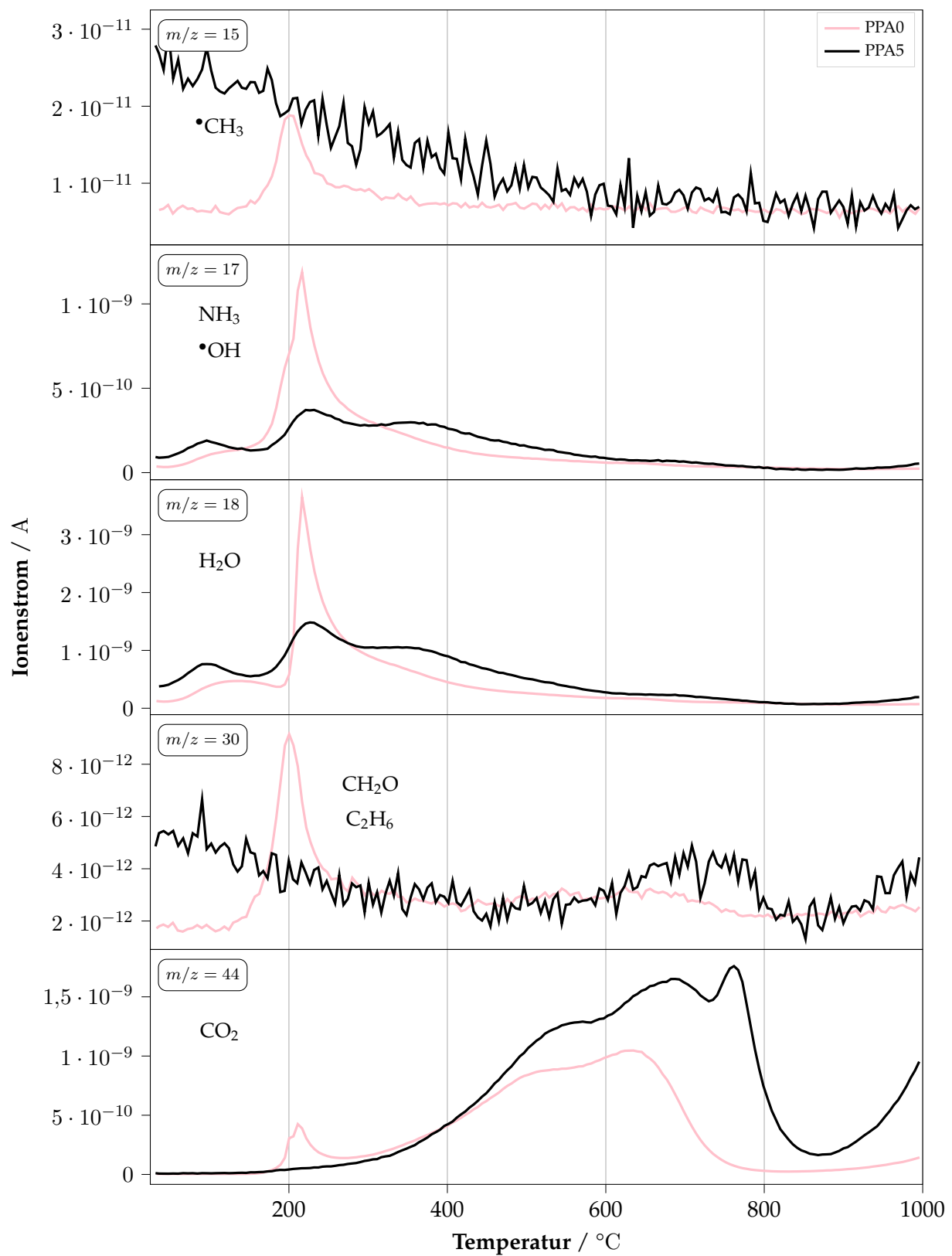


Abbildung 5.13: TG-FTIR-Analysen von PPA0 und PPA5 unter synthetischer Luft.

**Übersicht der thermischen Zersetzungsmechanismen:** Abschließend lassen sich die thermischen Zersetzungsmechanismen der PS unter anaeroben Bedingungen wie folgt zusammenfassen:

- Zersetzung von Carbamaten, was zur Freisetzung von Ammoniak führt.
- Zersetzung von Restharnstoff in Ammoniak und Isocyansäure, die weiter zu Ammoniak und CO<sub>2</sub> hydrolysiert wird.
- Säurekatalysierte GBS der AGE mit Freisetzung von organischen Verbindungen,



**Abbildung 5.14:** TG-MS-Analysen von PPA0 und PPA5 unter synthetischer Luft.

Wasser und  $\text{CO}_2$ .

- Kondensationsreaktionen zwischen Ammoniumphosphaten, die Ammoniak und Wasser freisetzen.
- Freisetzung flüchtiger organischer Verbindungen.
- Dehydratisierung der Phosphate und Bildung von Phosphoroxiden.
- Graphitisierung der Aromaten.
- Reduktion der Phosphoroxide, was zur Freisetzung von CO und CO<sub>2</sub> führt.
- Zersetzung der Phosphate unter Freisetzung phosphorhaltiger Verbindungen, CO und CO<sub>2</sub>.

#### 5.1.4 Zusammenfassung

Die TM der PS führt zu einer signifikanten thermischen Stabilisierung durch die gezielte Aktivierung von thermischen Zersetzungsmechanismen wie dem Abbau von Restharnstoff und thermisch weniger stabilen Carbamaten, der Kondensation von Ammoniumphosphaten sowie der Dehydratisierung von Phosphaten. Zudem werden die AGE der PS durch die GBS in vernetzte Aromaten überführt, wodurch PPA durch die Aktivierung natürlicher Zersetzungsprozesse aus PS synthetisiert werden können. Die GBS führt zu einer signifikanten Steigerung des Phosphoranteils von 13,7 Gew.-% in PPA0 auf 18,3 Gew.-% in PPA5. Gleichzeitig erhöht diese Umwandlung die thermische Stabilität der FSM erheblich. Die isothermen TGA-Messungen belegen, dass die maximale Verarbeitungstemperatur über 30 min hinweg durch die TM von etwa 120 °C für PPA0 auf mindestens 160 °C für PPA5 gesteigert wird. Dabei sind die thermischen Zersetzungsmechanismen von TSPS und PPA außerhalb der  $T_{\text{GBS}}$  identisch und durch die TM unverändert, was sich in einer vertikalen Verschiebung der TGA-Thermogramme äußert. Daraus folgt, dass die Flammenschutzmechanismen von TSPS und PPA oberhalb der  $T_{\text{GBS}}$  identisch sein sollten.

Nachdem die thermische Stabilisierung durch die Anwendung der TM im ersten Abschnitt demonstriert wurde (Hypothese 1), fokussieren sich die folgenden Abschnitte der Ergebnisse auf die Anwendung der TSPS aus [169] und PPA5 als FSM in verschiedenen Epoxiden. Dabei werden die Flammschutzmechanismen und die Flammschutz-

wirkung der TSPS in DGEBA/Dicyandiadmid (Hypothese 2), der TSPS in DGEBA/AS (Hypothese 3) sowie von PPA5 in DGEBA/AS (Hypothese 4) charakterisiert.

## 5.2 Flamschutz von thermisch stabilisierter phosphatierter Stärke in DGEBA/Dicyandiamid

Nach der Diskussion der Auswirkungen der TM auf die Molekülstrukturen, chemischen Zusammensetzungen, thermischen Zersetzungsmechanismen und thermischen Stabilitäten der PS und PPA wird TSPS als FSM in Epoxiden angewandt. Der zweite Abschnitt der Ergebnisse beschäftigt sich mit den thermischen Zersetzungsmechanismen, der thermischen Stabilität und dem Brandverhalten von DGEBA/Dicyandiamid, bei dem TSPS als FSM eingesetzt wird. Der folgende Abschnitt basiert in wesentlichen Teilen auf Ergebnissen, die bereits in „*Flame Retardant Performance of Phosphatized Starch in Epoxy Resins: A Sustainable Approach to Enhancing Fire Safety*“ im *Journal of Applied Polymer Science* veröffentlicht wurden [110].

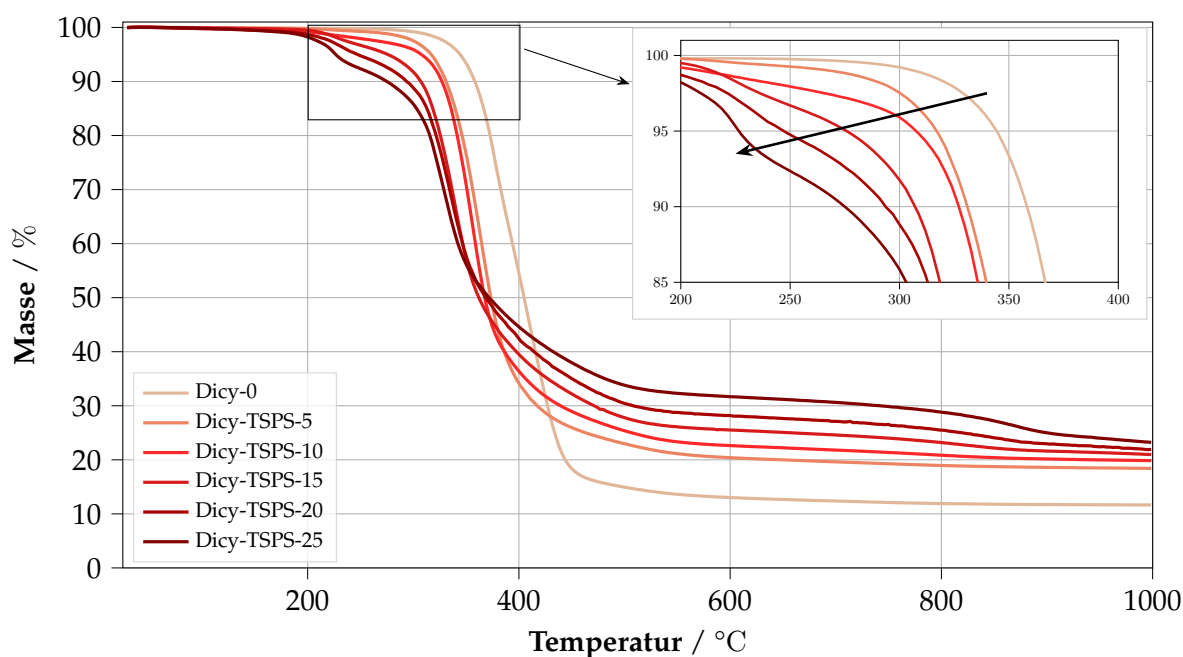
### 5.2.1 Einfluss thermisch stabilisierter phosphatierter Stärke auf das thermische Zersetzungsverhalten von DGEBA/Dicyandiamid

Das thermische Zersetzungsverhalten und die potentiellen Flamschutzmechanismen werden mittels TGA und TG-FTIR-MS unter Stickstoff und synthetischer Luft untersucht. Dabei konzentriert sich die Analyse insbesondere auf Dicy-0 und Dicy-TSPS-25, welche den geringsten beziehungsweise höchsten Phosphorgehalt im Materialsystem DGEBA/Dicyandiamid aufweisen.

**Pyrolyse von Dicy-0:** Der Hauptzersetzungsschritt von Dicy-0 setzt bei circa 300 °C ein und führt zu einem Massenverlust von etwa 85 %, sodass bei 1000 °C eine Restmasse von circa 10,9 % verbleibt (siehe Abbildung 5.15). Bereits zu Beginn der Zersetzung detektiert die TG-FTIR-Analyse die Freisetzung von Wasser ( $3400\text{ cm}^{-1}$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  und  $1300\text{ cm}^{-1}$  bis  $1800\text{ cm}^{-1}$ ) sowie von Aminen ( $3250\text{ cm}^{-1}$ ) (siehe Abbildung 5.16) [277, 278]. Die TG-MS-Daten bestätigen einen leichten Anstieg der Ionenströme von Ammoniak beziehungsweise Hydroxylradikalen ( $m/z = 17$ ) und Wasser ( $m/z = 18$ ) (siehe Abbildung 5.17). Die Amine könnten aus der Zersetzung des Duromernetzwerks oder aus Dicyandiamidresten im Epoxid stammen [279–281].

Durch die Zersetzung des DGEBA-basierten Duromers detektiert die TG-FTIR bei 575 °C Signale von Phenolen ( $750\text{ cm}^{-1}$  &  $3650\text{ cm}^{-1}$ ), Carbonylen ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ), sowie der

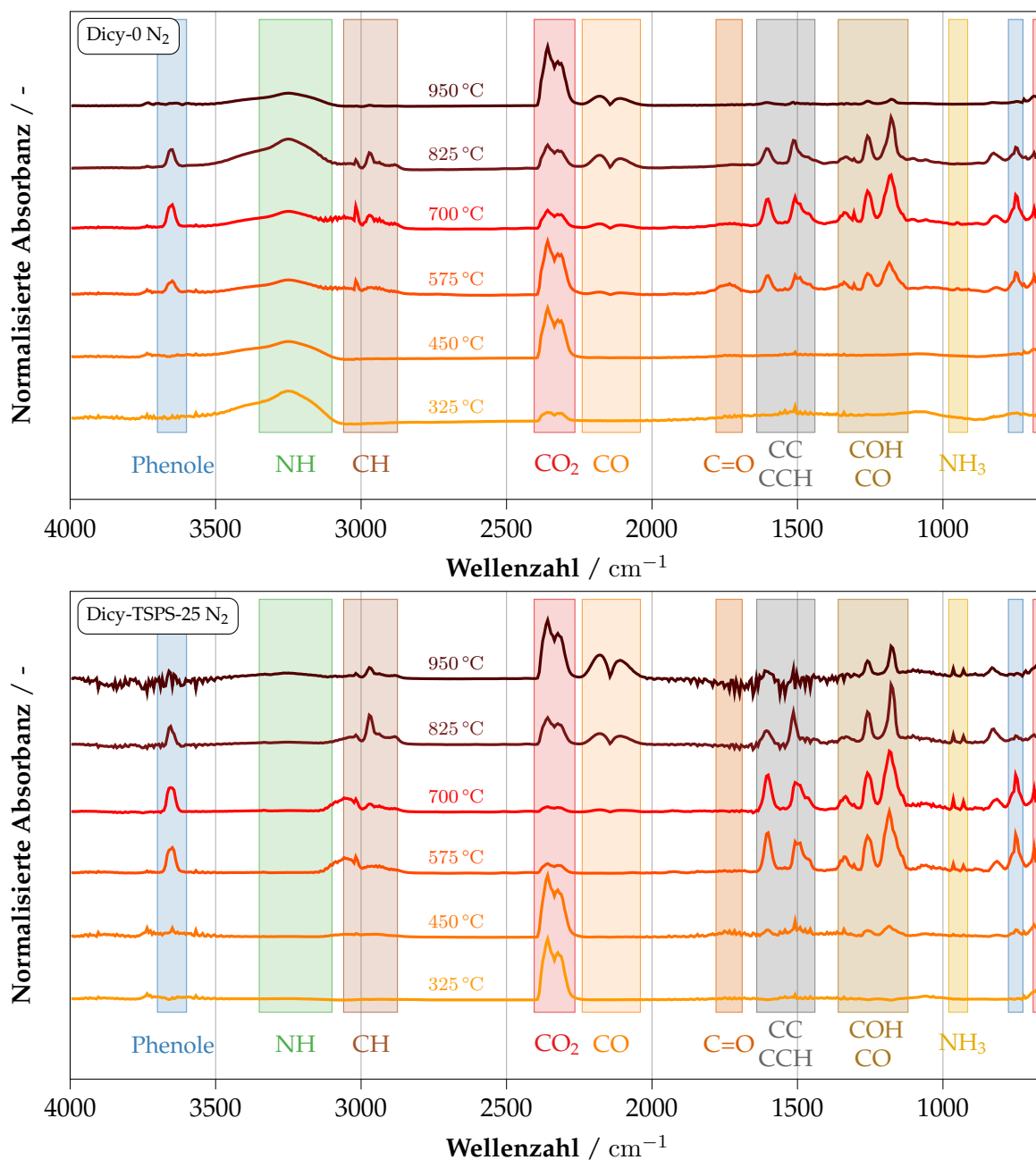




**Abbildung 5.15:** TGA-Thermogramme von DGEBA/Dicyandiamid mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen unter Stickstoff [110].

CC- und CCH-Bindungen ( $1600\text{ cm}^{-1}$  &  $1510\text{ cm}^{-1}$ ) und der CO- und COH-Bindungen ( $1260\text{ cm}^{-1}$  &  $1180\text{ cm}^{-1}$ ) der Aromaten [249, 251, 282, 283]. Die TG-MS verzeichnet einen deutlichen Anstieg der Ionenströme von Benzol ( $m/z = 78$ ), Toluol ( $m/z = 92$ ), Phenol ( $m/z = 94$ ) und Methylphenol ( $m/z = 108$ ) (siehe Abbildung 5.17) [284, 285]. Die entstehenden Aromaten zerfallen unter anderem weiter zu  $\text{CH}_3$ -Radikalen ( $m/z = 15$ ), Wasser sowie  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ) [286]. Die CH-,  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Zersetzungsprodukte generieren mehrere Signale zwischen  $2900\text{ cm}^{-1}$  und  $3100\text{ cm}^{-1}$  [287]. Hierbei wird Methan durch ein ausgeprägtes Signal bei  $3015\text{ cm}^{-1}$  indiziert [249]. Mit weiter steigender Temperatur nehmen die Signale von CO ( $2110\text{ cm}^{-1}$  &  $2180\text{ cm}^{-1}$ ) sowie von  $\text{CO}_2$  ab circa  $700\text{ °C}$  zu, was auf die fortschreitende Graphitisierung des Chars hindeutet.

**Einfluss der TSPS unter Stickstoff:** Die TGA unter Stickstoff zeigt, dass mit zunehmendem TSPS-Gewichtsanteil der Beginn der Zersetzung zu niedrigeren Temperaturen verlagert wird. Dies äußert sich darin, dass die Temperaturen, bei denen ein Massenverlust von 5 % ( $T_{5\%}$ ) beziehungsweise 10 % ( $T_{10\%}$ ) erreicht wird, sinken (siehe Abbildung 5.18). Zum Beispiel wird  $T_{5\%}$  von Dicy-0 durch die Zugabe von 5 Gew.-% TSPS von etwa  $348\text{ °C}$  auf circa  $316\text{ °C}$  reduziert. Zwei Haupteffekte führen zu diesem Verhalten: Zum einen besitzt die TSPS eine geringere thermische Stabilität als die



**Abbildung 5.16:** TG-FTIR-Analysen von Dicy-0 (oben) und Dicy-TSPS-25 (unten) unter Stickstoff [110].

Epoxidmatrix, was ab etwa 180 °C zur Initiierung der GBS in TSPS führt und einen signifikanten Massenverlust sowie die Freisetzung von Ammoniak, Wasser und CO<sub>2</sub> bewirkt [20, 24]. Zum anderen induzieren die Phosphate und Ammoniumphosphate eine säurekatalysierte Zersetzung des Epoxids [288, 289].

Insbesondere bei Dicy-TSPS-25 tritt ein zusätzlicher Zersetzungsschritt auf, der ab circa 185 °C beginnt und mit der  $T_{\text{GBS}}$  der TSPS übereinstimmt. Die TG-FTIR-MS-Daten von Dicy-TSPS-25 zeigen, dass zu Beginn der Zersetzung Wasser und CO<sub>2</sub> freigesetzt werden

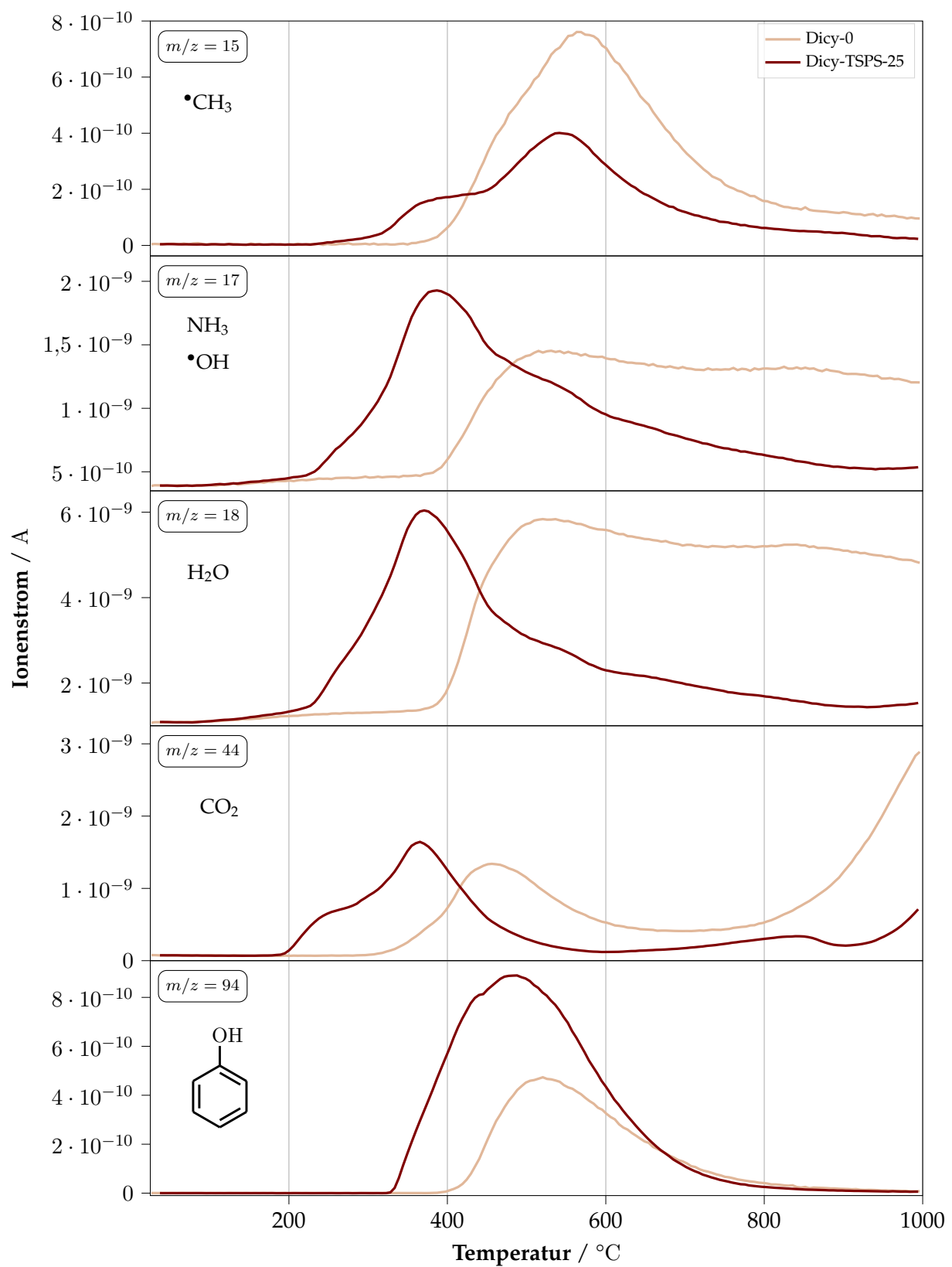
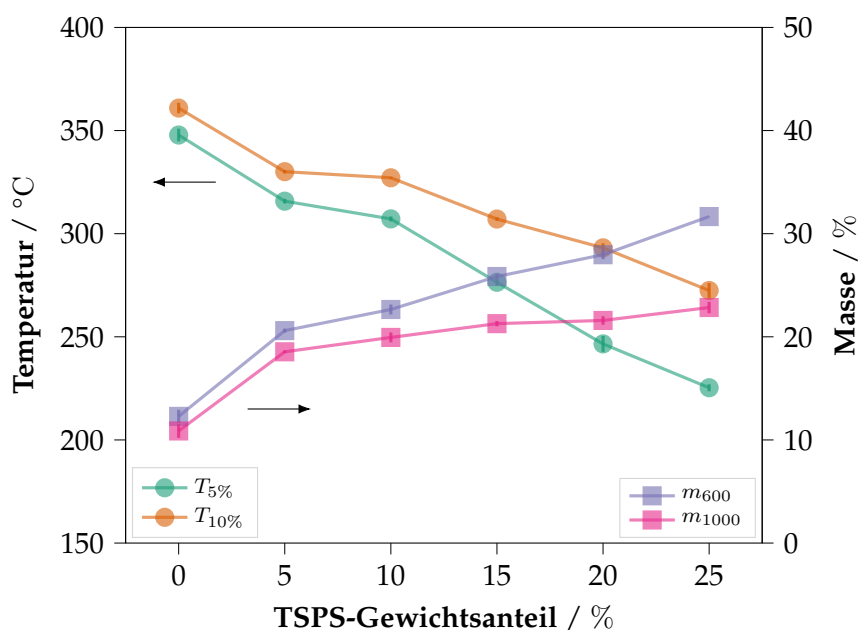


Abbildung 5.17: TG-MS-Analysen von Dicy-0 und Dicy-TSPS-25 unter Stickstoff [110].



**Abbildung 5.18:**  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $m_{600}$  und  $m_{1000}$  von DGEBA/Dicyandiamid mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen unter Stickstoff [110].

(siehe Abbildung 5.16). Im Vergleich zu Dicy-0 detektiert die TG-FTIR in Dicy-TSPS-25 Ammoniak, das unter anderem aus der Kondensation von Ammoniumphosphaten resultiert [290–292]. Aufgrund der säurekatalysierten Zersetzung des Epoxids verschieben sich die Maxima der Signale für Aromaten sowie für Wasser und  $\text{CO}_2$  zu niedrigeren Temperaturen.

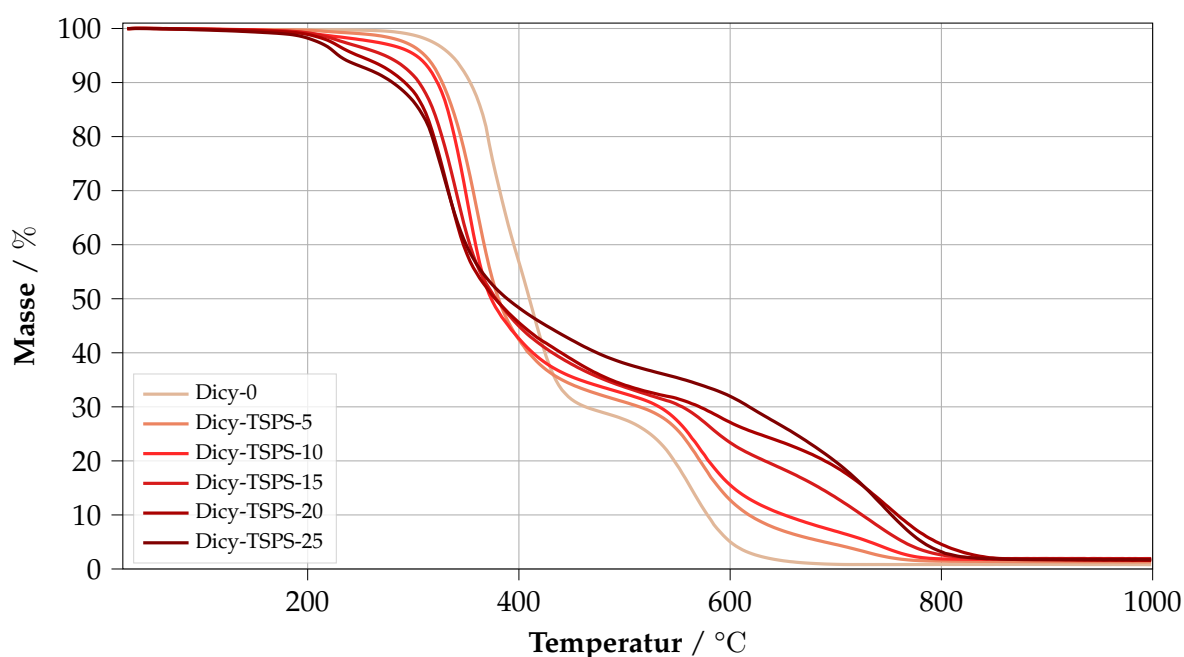
Darüber hinaus reduziert sich der Massenverlust während des Hauptzersetzungsschritts mit steigendem TSPS-Gewichtsanteil. So steigt beispielsweise die Masse bei 600 °C ( $m_{600}$ ) von 12,3 % für Dicy-0 auf 31,7 % für Dicy-TSPS-25 (siehe Abbildung 5.18). Bemerkenswert ist, dass dieser Wert deutlich über den 21,5 % liegt, die nach der linearen Mischungsregel für Dicy-0 und TSPS (49,1 %) erwartet worden wären. Folglich führt die Zugabe der TSPS in DGEBA/Dicyandiamid zu synergistischen Effekten hinsichtlich der Restmassen bei erhöhten Temperaturen unter anaeroben Bedingungen.

Die reduzierte Pyrolyse des Chars resultiert aus der säurekatalysierten Dehydratisierung, Veresterung, Vernetzung und Aromatisierung durch die TSPS [165–168]. Zudem wird die Volatilisierung von DGEBA-Fragmenten durch die TSPS verzögert und unterdrückt, wodurch erhöhte Ionenströme der Aromaten und der vergleichsweise geringe Anstieg des Ionenstroms der  $\text{CH}_3$ -Radikale resultiert [293].

Mit zunehmendem TSPS-Gewichtsanteil entsteht ein kleiner zusätzlicher Massenver-

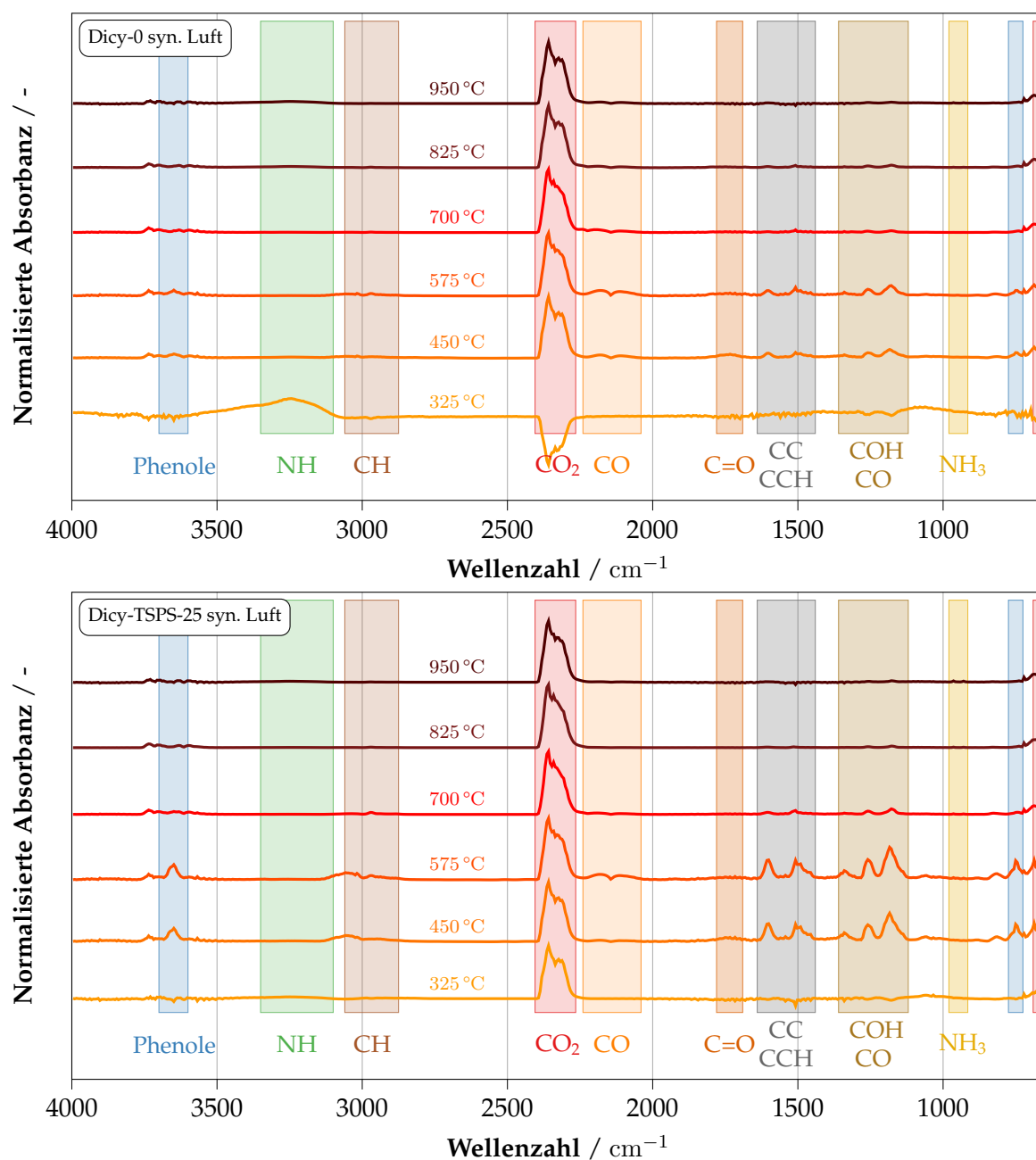
lust bei etwa 900 °C, der der Zersetzung der Phosphate zugerechnet wird (vergleiche Abbildung 5.7).

**TGA von Dicy-0 unter synthetischer Luft:** Nach der detaillierten Betrachtung der TG-FTIR-MS-Daten unter Stickstoff wird im Folgenden der Einfluss von TSPS auf das thermische Zersetzungsverhalten unter synthetischer Luft analysiert. Hier zeigt das TGA-Thermogramm von Dicy-0, dass das Epoxid in einem zweistufigen Prozess zersetzt wird. Der erste Massenverlust beginnt bei etwa 295 °C und ist dabei mit circa 70 % unter synthetischer Luft geringer als unter Stickstoff mit etwa 85 % (siehe Abbildung 5.19). Die Reaktion mit Sauerstoff aktiviert alternative Zersetzungsmechanismen, wodurch andere Produkte als durch die Pyrolyse unter Stickstoff entstehen [97, 294]. Der zweite Zersetzungsschritt, der bei circa 450 °C einsetzt, reduziert die Masse bis etwa 680 °C auf 1 %.



**Abbildung 5.19:** TGA-Thermogramme von DGEBA/Dicyandiamid mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen unter synthetischer Luft [110].

Die TG-FTIR-MS-Daten von Dicy-0 unter synthetischer Luft unterscheiden sich deutlich von denen unter Stickstoff. Die organischen Zersetzungsprodukte werden durch Oxidation überwiegend in CO<sub>2</sub> umgewandelt. So werden im ersten Zersetzungsschritt nur schwache Signale für Methylgruppen und Methan nachgewiesen (vergleiche Abbildung 5.16 und Abbildung 5.20). Ebenso sind die Signale der aromatischen Zerset-



**Abbildung 5.20:** TG-FTIR-Analysen von Dicy-0 (oben) und Dicy-TSPS-25 (unten) unter synthetischer Luft [110].

zungsprodukte stark vermindert, aber im TG-FTIR-Spektrum weiterhin vorhanden. Die TG-MS-Daten bestätigen, dass der Ionenstrom der  $\text{CH}_3$ -Radikale unter synthetischer Luft im Vergleich zu dem unter Stickstoff nur moderat ansteigt.

**Einfluss der TSPS unter synthetischer Luft:** Mit zunehmendem TSPS-Gewichtsanteil bildet sich ebenso wie unter Stickstoff ein zusätzlicher Zersetzungsschritt bei etwa  $185^\circ\text{C}$ , der erhöhte Ionenströme von Wasser und  $\text{CO}_2$  zur Folge hat. Nach dem ersten

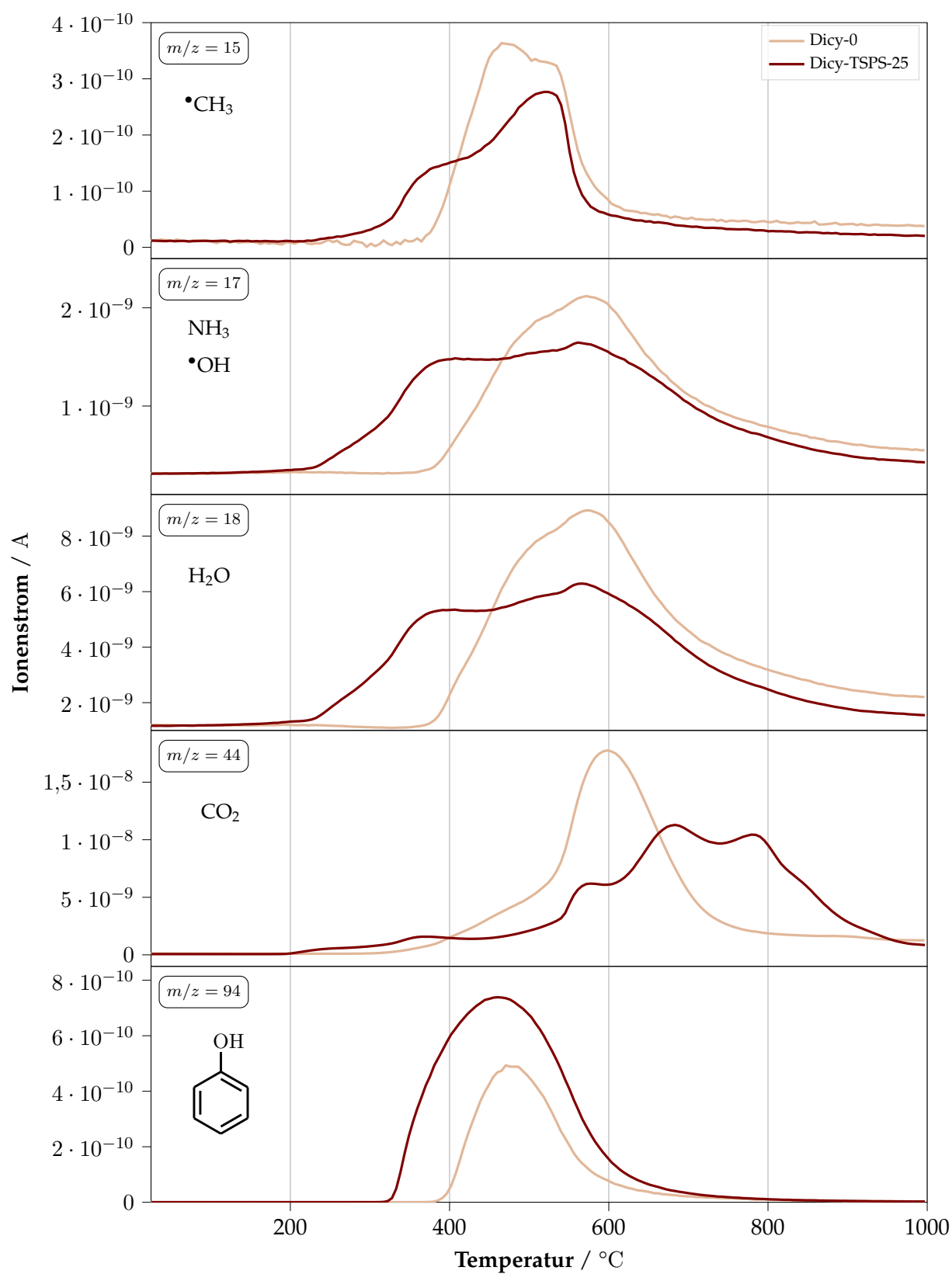


Abbildung 5.21: TG-MS-Analysen von Dicy-0 und Dicy-TSPS-25 unter synthetischer Luft [110].

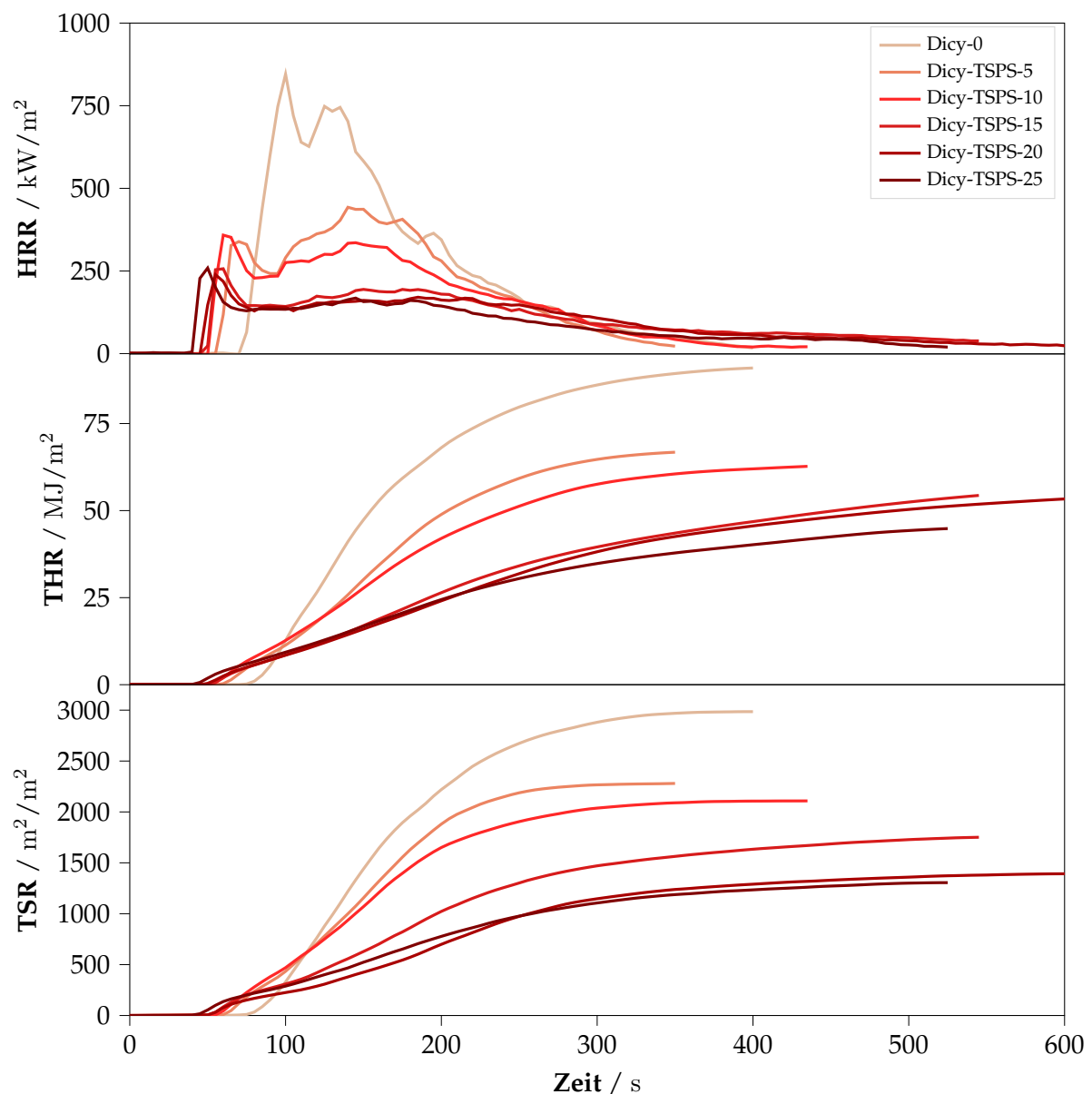
Zersetzungsschritt führt die thermische Stabilisierung des Chars durch die TSPS zu einem verringerten Massenverlust. Dieser Effekt ist besonders in den letzten Phasen der Zersetzung bemerkbar, wobei die Temperatur, bei der die Masse nahezu ihren Endwert erreicht, durch die Zugabe der TSPS deutlich ansteigt. Beispielsweise besitzt Dicy-0 bei 580 °C eine Masse von 10 %, während Dicy-TSPS-25 bei derselben Temperatur 33,2 % Masse aufweist. Umgekehrt erreicht Dicy-TSPS-25 eine Masse von 10 % erst bei etwa 750 °C, was auf eine deutliche Zunahme der thermischen Stabilität des Chars unter synthetischer Luft hinweist. Bei 1000 °C verbleiben in Dicy-TSPS-25 etwa 1,8 % Restmasse, die vermutlich auf anorganische, polyphosphatbasierte Gläser zurückzuführen ist [182, 183, 265].

Zusätzlich führt die thermische Stabilisierung der kondensierten Phase dazu, dass die TG-FTIR-Signale von Phenolen, Aromaten und Kohlenwasserstoffen bei Dicy-TSPS-25 signifikant intensiver sind als bei Dicy-0 (siehe Abbildung 5.20). Im Gegensatz zu den unter Stickstoff beobachteten Spektren werden unter synthetischer Luft für Dicy-TSPS-25 nur minimale Ammoniaksignale detektiert. Auch der Ionenstrom der  $\text{CH}_3$ -Radikale erreicht bei Dicy-TSPS-25 bei niedrigeren Temperaturen ein niedrigeres Maximum als bei Dicy-0. Die  $\text{CO}_2$ -Signale unter synthetischer Luft zeigen aufgrund der Oxidation der Kohlenwasserstoffe ein deutlich stärkeres Signal (vergleiche Abbildung 5.17 und Abbildung 5.21). Während Dicy-0 ein einzelnes Maximum im  $\text{CO}_2$ -Ionenstrom aufweist, zeigt Dicy-TSPS-25 mehrere Maxima, die auf die Zersetzung der TSPS, den ersten und zweiten Zersetzungsschritt der Matrix sowie auf die Oxidation der Zersetzungsprodukte hindeuten. Die letzten beiden Maxima im  $\text{CO}_2$ -Ionenstrom treten bei deutlich höheren Temperaturen auf, was die thermische Stabilisierung des Chars durch die TSPS unterstreicht [293].

### **5.2.2 Einfluss thermisch stabilisierter phosphatierter Stärke auf das Brandverhalten von DGEBA/Dicyandiamid**

Nach der Analyse der thermischen Zersetzungsmechanismen wird nun das Brandverhalten der Epoxide sowie die FlammSchutzwirkung der TSPS mittels CK analysiert (siehe Abbildung 5.22). Dicy-0 entzündet sich nach circa 77 s und erreicht eine PHRR von etwa 819 kW/m<sup>2</sup>. Dadurch steigt die MARHE auf circa 345 kW/m<sup>2</sup>. Die fast vollständige





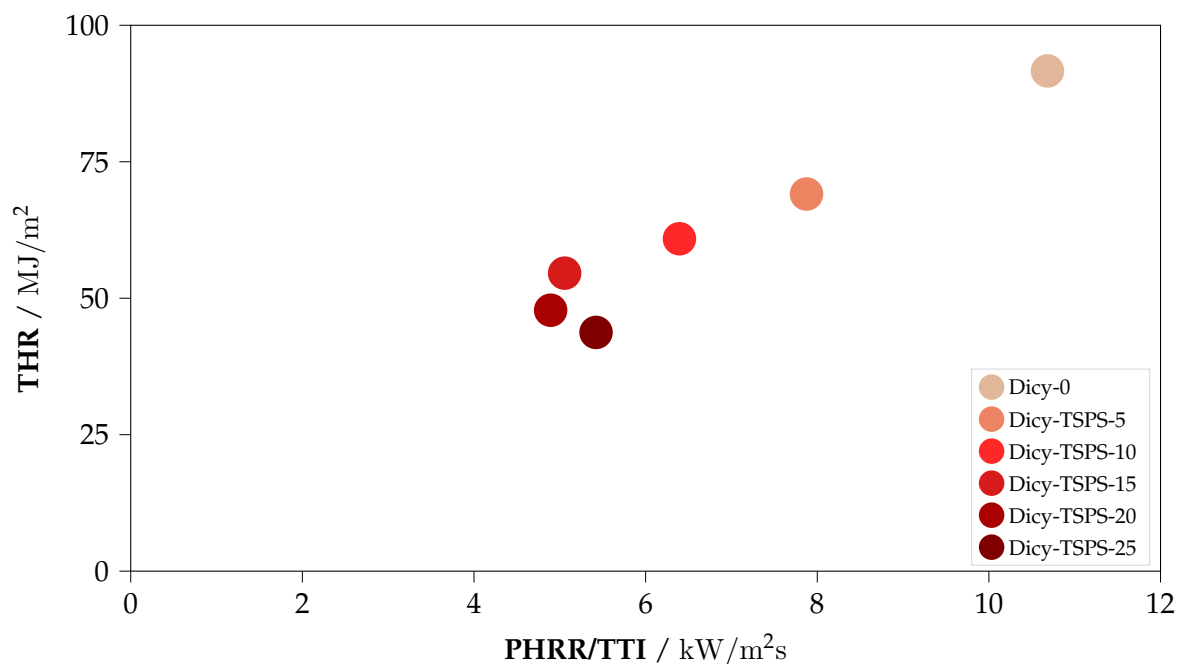
**Abbildung 5.22:** HRR, THR und TSR von DGEBA/Dicyandiamid mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen [110].

Verbrennung der Proben führt zu einem Massenverlust von etwa 90,6 % und resultiert in einer THR und TSR von jeweils circa 91,6 MJ/m<sup>2</sup> beziehungsweise 2866 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>.

Mit der Zugabe von TSPS sinken die PHRR, MARHE, THR und TSR bei Dicy-TSPS-5 auf etwa 483 kW/m<sup>2</sup>, 260 kW/m<sup>2</sup>, 69,1 MJ/m<sup>2</sup> beziehungsweise 2190 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>. Zudem verkürzt sich die TTI auf 61 s. Diese Reduktionen werden den Reaktionen der TSPS in der kondensierten Phase zugeschrieben, die die Zersetzung des Epoxids katalysieren, die Charbildung fördern und den Char stabilisieren [165–168]. Mit steigendem TSPS-Gewichtsanteil nehmen TTI, PHRR, MARHE, THR und TSR weiter ab, wobei die

zusätzlichen Veränderungen mit zunehmender TSPS-Zugabe jedoch graduell abfallen. Bei Dicy-TSPS-25 aktiviert der Brand die Flammenschutzmechanismen bereits nach circa 45 s, wodurch die HRR nach einem raschen Anstieg auf  $244 \text{ kW/m}^2$  durch die Bildung einer intumeszierenden Schutzschicht und die Expansion der Proben für circa 150 s auf ungefähr  $150 \text{ kW/m}^2$  sinkt [112, 295]. Durch die wesentlich geringere PHRR beträgt die MARHE lediglich  $115 \text{ kW/m}^2$ . In diesem Prozess fungieren die AGE als Kohlenstoffquelle, während die während der GBS freigesetzten Gase als Treibmittel für die intumeszierende Schicht dienen [296, 297]. Die Intumeszenz verlangsamt den Brand deutlich, sodass die Flamme nach circa 8 min allmählich erlischt. Dabei weist Dicy-TSPS-25 mit etwa 58,5 % einen deutlich geringeren Massenverlust auf als Dicy-0 mit 90,6 %. Dies reduziert die THR und TSR auf circa  $43,7 \text{ MJ/m}^2$  beziehungsweise  $1330 \text{ m}^2/\text{m}^2$ .

Das Petrella-Diagramm verdeutlicht, dass durch die Zugabe von TSPS sowohl die THR als auch die PHRR verringert werden (siehe Abbildung 5.23). Allerdings führt die Reduktion der TTI bei einem TSPS-Anteil von über 20 Gew.-% dazu, dass die Senkung der TTI nicht vollständig durch die Verringerung der PHRR kompensiert wird. So positioniert sich Dicy-TSPS-25 im Petrella-Diagramm rechts von Dicy-TSPS-20, obwohl es im Vergleich zu Dicy-TSPS-20 niedrigere THR und PHRR aufweist.



**Abbildung 5.23:** Petrella-Diagramm von DGEBA/Dicyandiamid mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen [110].

Die FRI und TPI werden auf die CK-Ergebnisse von Dicy-0 normiert, wodurch der FRI von Dicy-0 gleich eins ist. Mit der Zugabe von TSPS steigt der FRI, sodass Dicy-TSPS-5 einen Wert von etwa 1,8 erreicht (siehe Tabelle 5.1). Zwar zeigt Dicy-TSPS-20 mit einem FRI von circa 4,2 einen etwas höheren Wert als Dicy-TSPS-25 mit 4,1, was auf eine stärkere Reduktion der TTI im Verhältnis zur PHRR zurückzuführen ist, jedoch werden beide Systeme gemäß den von Vahabi et al. definierten Kategorien als „gut“ ( $1 < \text{FRI} < 10$ ) eingestuft [113].

**Tabelle 5.1:** FRI, TPI,  $\Delta_{\text{FIFD}}$  und  $\Delta_{\text{Charring}}$  von DGEBA/Dicyandiamid mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen [110].

|              | FRI / - | TPI / - | $\Delta_{\text{FIFD}}$ / % | $\Delta_{\text{Charring}}$ / % |
|--------------|---------|---------|----------------------------|--------------------------------|
| Dicy-TSPS-5  | 1,8     | 2,2     | 9,7                        | 19,8                           |
| Dicy-TSPS-10 | 2,5     | 3,5     | 12,9                       | 20,1                           |
| Dicy-TSPS-15 | 3,6     | 5,1     | 12,2                       | 31,3                           |
| Dicy-TSPS-20 | 4,2     | 6,2     | 14,4                       | 31,5                           |
| Dicy-TSPS-25 | 4,1     | 7,0     | 17,9                       | 35,4                           |

Der steigende TPI mit zunehmendem TSPS-Gewichtsanteil reflektiert die verstärkte Intumeszenz des Epoxids durch die TSPS. So erhöht sich der TPI von 2,2 für Dicy-TSPS-5 auf 7,0 für Dicy-TSPS-25, was den Nutzen des TPI bei der Bewertung der Reduktion von PHRR und THR unterstreicht. Ferner nimmt  $\Delta_{\text{FIFD}}$  mit steigendem TSPS-Gewichtsanteil zu, was auf die vermehrte Bildung nicht brennbarer Verbindungen wie Ammoniak, Wasser und  $\text{CO}_2$  hindeutet. Auch steigt  $\Delta_{\text{Charring}}$  signifikant, was die Reaktionen der TSPS in der kondensierten Phase widerspiegelt und gut mit den beobachteten Signalen der TG-FTIR-MS sowie den Restmassen der TGA-Thermogramme unter Stickstoff korreliert.

**Übersicht der Flammschutzmechanismen:** Nach der Diskussion der thermischen Zersetzungsmechanismen und des Brandverhaltens von DGEBA/Dicyandiamid mit TSPS als FSM lassen sich die zugrundeliegenden Flammschutzmechanismen wie folgt zusammenfassen:

- **Verdünnung der Flammenzone:** Die während der Zersetzung der TSPS freigesetzten nicht brennbaren Gase wie Ammoniak, Wasser und  $\text{CO}_2$  tragen zur Ver-

dünnung der brennbaren Gase bei und reduzieren somit die Brennstoffeffizienz der Flamme [172, 173].

- **Thermische Stabilisierung des Chars:** Durch Dehydratisierungs-, Veresterungs-, Vernetzungs- und Aromatisierungsreaktionen wird der Char thermisch stabilisiert, was zu einem verringerten Massenverlust und einer verlangsamten Pyrolyse führt [165–168].
- **Bildung anorganischer Schutzschichten:** Die Entstehung anorganischer, polyphosphatbasierter Gläser schützt den Char zusätzlich [182, 183, 265].
- **Expansion der intumeszierenden Schicht:** Die durch die Freisetzung nicht brennbarer Gase geförderte Expansion der intumeszierenden Schicht wirkt als effektive Schutzbarriere gegen Hitzeeinwirkung [189].

### 5.2.3 Zusammenfassung

Die Untersuchung der thermischen Zersetzungsmechanismen, Flammenschutzmechanismen und des Brandverhaltens von DGEBA/Dicyandiamid mit TSPS stellt die erstmalige Anwendung von TSPS als FSM in einem polymeren Vollmaterial dar. Die säurekatalysierte Zersetzung des Epoxids durch die TSPS führt zu einer signifikanten Abnahme der  $T_{5\%}$  und TTI, während gleichzeitig die Reaktionen in der kondensierten Phase zu geringeren Massenverlusten sowie einer verzögerten und unterdrückten Zersetzung von DGEBA-Fragmenten führen. Die TG-FTIR-MS-Daten belegen dies durch die Verschiebung des Maximums des  $\text{CO}_2$ -Ionenstroms unter synthetischer Luft hin zu höheren Temperaturen. Die Bildung anorganischer, polyphosphatbasierter Gläser unter synthetischer Luft wird durch die höheren Restmassen mit zunehmendem TSPS-Gewichtsanteil in DGEBA/Dicyandiamid indiziert.

Durch die TSPS werden die PHRR, MARHE, THR und TSR von Dicy-TSPS-25 jeweils etwa um 70 %, 67 %, 52 % und 53 % gegenüber Dicy-0 reduziert. Dabei agiert die TSPS aufgrund des vollständig oxidierten Phosphors hauptsächlich in der kondensierten Phase über die Charbildung sowie der Expansion der intumeszierenden Schutzschicht [249, 298]. Allerdings kann bei TSPS-Anteilen von über 20 Gew.-% die Reduktion der TTI die Verringerung der PHRR nicht vollständig kompensieren, was zu einem geringfügig

schlechteren Brandverhalten führt, sofern dieses anhand des FRI bewertet wird.

Die Analyse der Flammschutzmechanismen der TSPS in DGEBA/Dicyandiamid bestätigt, dass diese durch physikalische und chemische Mechanismen in konventionellen Epoxiden agiert (Hypothese 2). Der folgende Abschnitt der Ergebnisse fokussiert sich auf die Flammschutzwirkung der TSPS in DGEBA/AS und zielt auf eine Verbesserung des Brandverhaltens durch die Kombination von TSPS und AS ab (Hypothese 3).

## 5.3 Flamschutz von thermisch stabilisierter phosphatierter Stärke in DGEBA/AS

Nach der Diskussion der thermischen Zersetzungsmechanismen, Flamschutzmechanismen und des Brandverhaltens von DGEBA/Dicyandiamid mit TSPS folgt nun die Analyse von DGEBA/AS, bei denen TSPS als FSM eingesetzt wird. Da das Zersetzungsverhalten der AS und deren thermische Zersetzungsprodukte eine entscheidende Rolle für das Brandverhalten der damit gehärteten ASE spielen, wird zunächst das thermische Zersetzungsverhalten von L-Tryptophan und L-Tyrosin untersucht. Anschließend erfolgt die Analyse des thermischen Zersetzungs- und Brandverhaltens von DGEBA/L-Tryptophan und DGEBA/L-Tyrosin in Abhängigkeit von unterschiedlichen TSPS-Gewichtsanteilen. Abschließend wird das Brandverhalten von DGEBA/AS mit dem von DGEBA/Dicyandiamid verglichen. Der folgende Abschnitt basiert in wesentlichen Teilen auf Ergebnissen, die bereits in „*Synergistic Effects in Novel, Bio-Based Flame Retardant Systems Combining Phosphatized Starch and Amino Acids*“ in *Applied Research* veröffentlicht wurden [299].

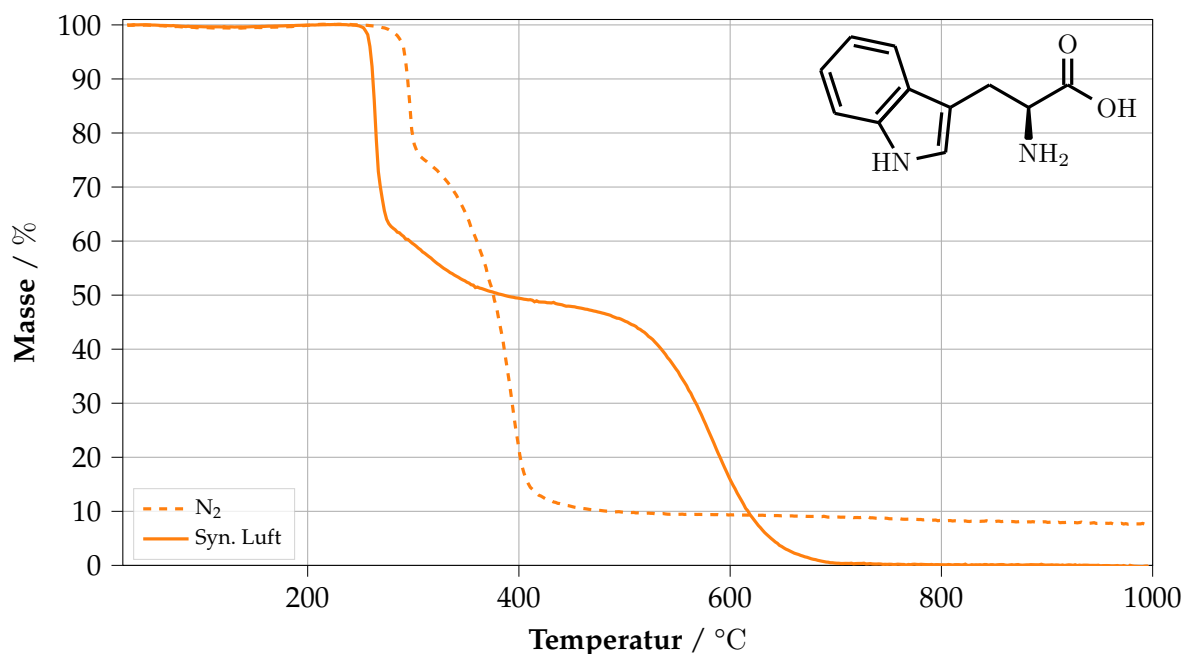
### 5.3.1 Thermische Zersetzung von L-Tryptophan und L-Tyrosin

Da die AS-Netzwerksegmente vermutlich ähnliche Zersetzungsprodukte wie die reinen AS-Kristalle erzeugen, ist die Analyse der thermischen Zersetzungsmechanismen der AS-Kristalle entscheidend, um das Zersetzungsverhalten der ASE zu verstehen. Im Folgenden werden zudem die potentiellen Flamschutzmechanismen von L-Tryptophan und L-Tyrosin näher beleuchtet.

#### 5.3.1.1 L-Tryptophan

**Pyrolyse unter Stickstoff:** Die Zersetzung von L-Tryptophan unter Stickstoff beginnt bei circa 275 °C mit einem initialen Massenverlust von etwa 25 % (siehe Abbildung 5.24) [300]. Dabei gehen die Zersetzungsprozesse mit einem signifikanten Anstieg der Ionenströme von Wasser ( $m/z = 18$ ) und CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ) einher (siehe Abbildung 5.26 und Abbildung 5.27). Gleichzeitig detektiert die TG-FTIR-Analyse die Freisetzung von Aminen (3250 cm<sup>-1</sup>) (siehe Abbildung 5.25 oben) [277]. Dieser initia-

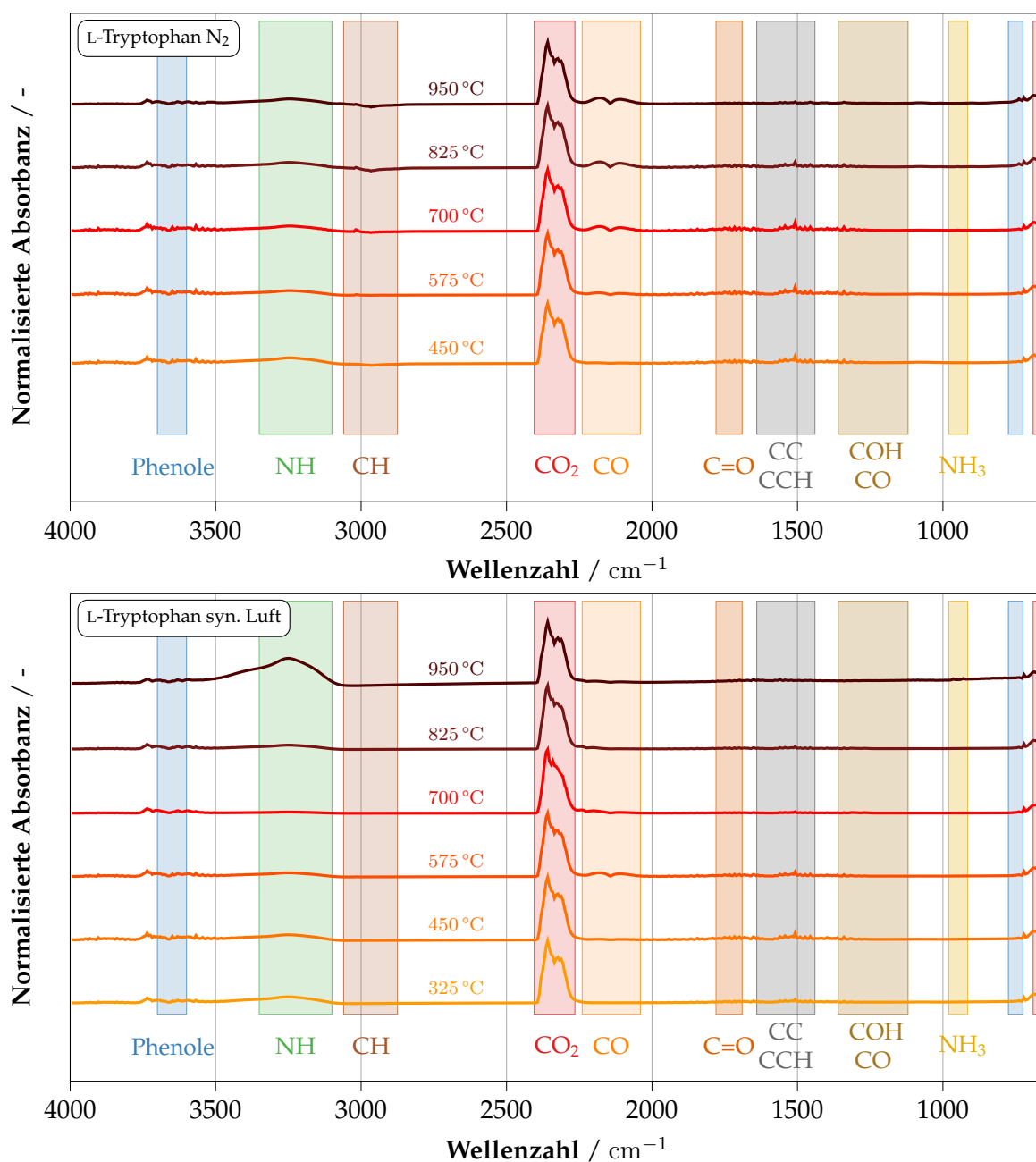
le Zersetzungsschritt verläuft endotherm und benötigt etwa 376 J/g in einer inerten Atmosphäre [75, 190, 301].



**Abbildung 5.24:** TGA-Thermogramme von L-Tryptophan unter Stickstoff (gestrichelte Linie) und synthetischer Luft (durchgezogene Linie) [299].

Im Hauptzersetzungsschritt, der sich zwischen circa 300 °C und 400 °C erstreckt, geht ein weiterer Massenverlust von etwa 60 % einher. Hierbei steigen die TG-FTIR-Signale von Wasser und CO<sub>2</sub> deutlich an. Die TG-MS-Analyse zeigt zusätzlich die Freisetzung von CH<sub>3</sub>-Radikalen ( $m/z = 15$ ), Hydroxylradikalen ( $m/z = 17$ ), Cyanwasserstoff ( $m/z = 27$ ) sowie von Indol ( $m/z = 117$ ), 3-Methylindol ( $m/z = 131$ ) und 2,3-Dimethylindol beziehungsweise 3-Ethylindol ( $m/z = 145$ ) [192, 302, 303].

Nach diesem Hauptzersetzungsschritt folgt ein allmählicher Massenverlust zwischen circa 400 °C und 1000 °C, sodass bei 1000 °C eine Restmasse von etwa 8 % verbleibt. In diesem Temperaturbereich indiziert die TG-FTIR-Analyse die Freisetzung von Methan (3015 cm<sup>-1</sup>), CO (2110 cm<sup>-1</sup> & 2180 cm<sup>-1</sup>) sowie von Aromaten, deren Signale jedoch teilweise mit jenen von Wasser im Bereich von 1300 cm<sup>-1</sup> bis 2000 cm<sup>-1</sup> überlagert sind [249, 251]. Zudem entsteht durch die Zersetzung der freigesetzten Indolverbindungen auch Benzol ( $m/z = 78$ ).



**Abbildung 5.25:** TG-FTIR-Analysen von L-Tryptophan unter Stickstoff (oben) und synthetischer Luft (unten) [299].

**TGA unter synthetischer Luft:** Im Anschluss wird das thermische Zersetzungsverhalten von L-Tryptophan unter synthetischer Luft untersucht. Hier beginnt die Zersetzung bereits bei circa 250 °C, was zu einem initialen Massenverlust von etwa 37 % führt. Parallel dazu steigen die Ionenströme von Wasser und CO<sub>2</sub> signifikant an (siehe Abbildung 5.30 und Abbildung 5.31). Zusätzlich indiziert die TG-FTIR-Analyse die Freisetzung von Aminen (siehe Abbildung 5.25) [278]. Die verringerte Zersetzungstemperatur und der erhöhte Massenverlust deuten darauf hin, dass die Wechselwirkung mit



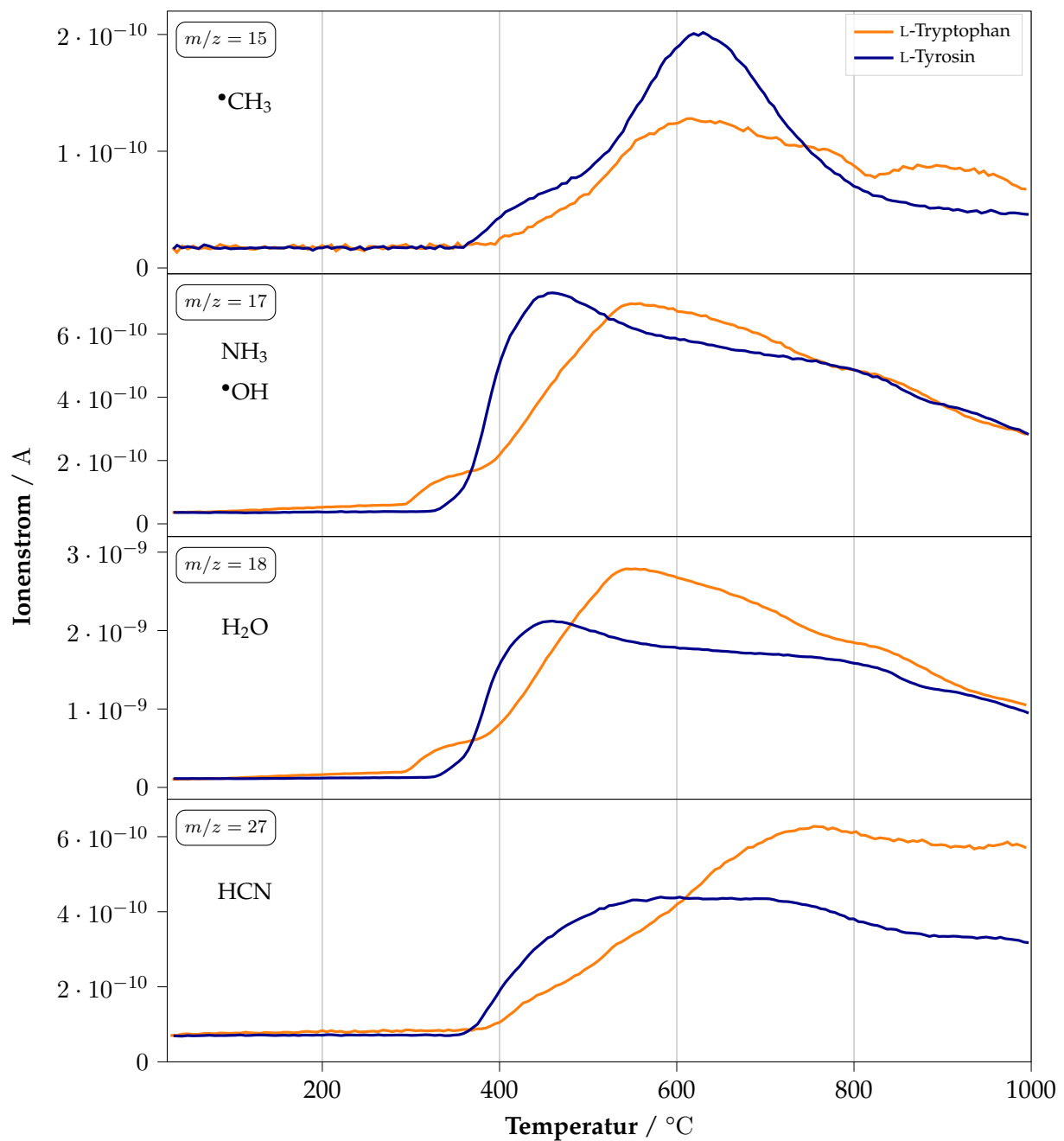
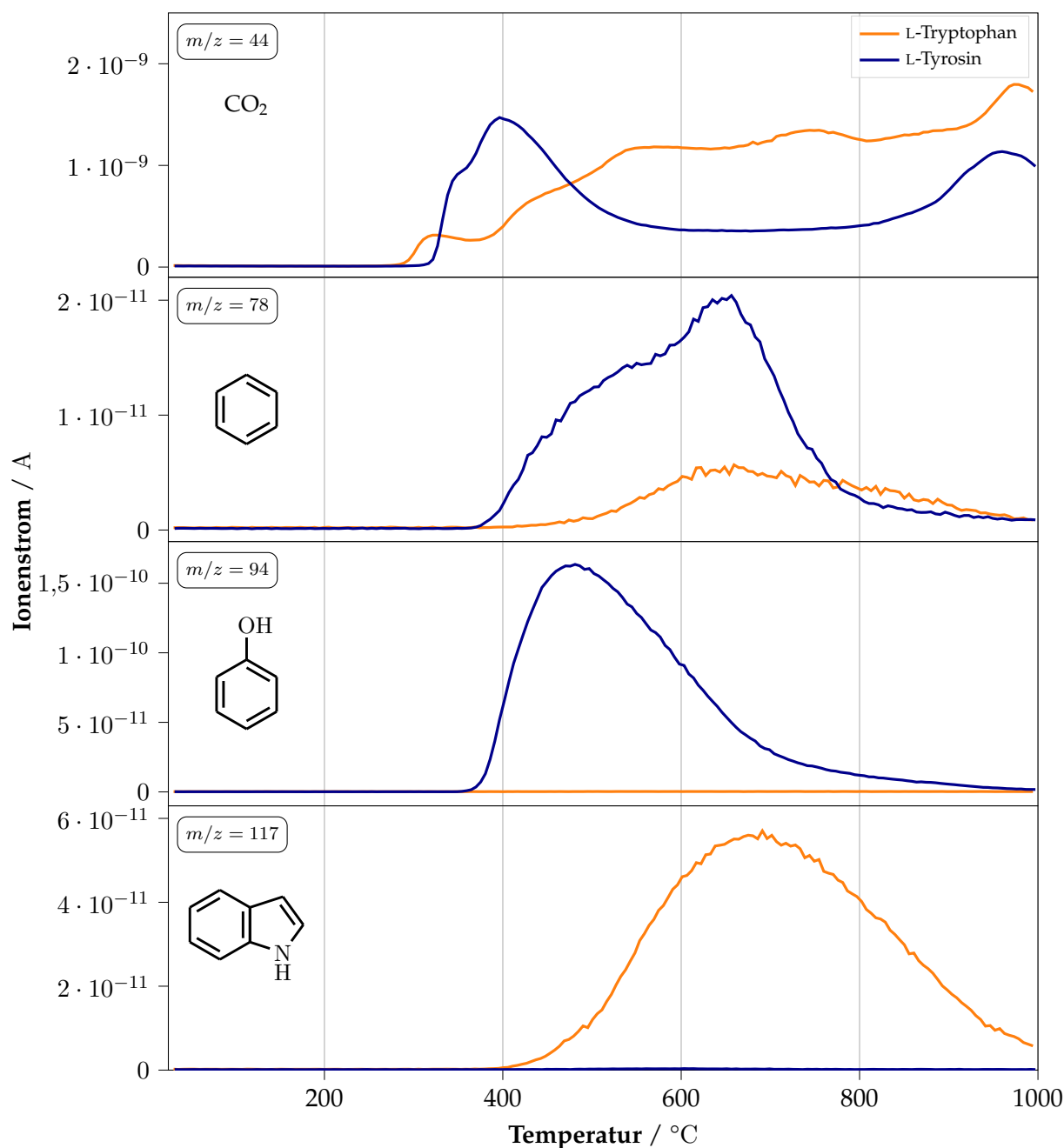


Abbildung 5.26: TG-MS-Analysen von L-Tryptophan und L-Tyrosin unter Stickstoff [299].

Sauerstoff die Zersetzungsmechanismen von L-Tryptophan erheblich beeinflusst [304]. Unter synthetischer Luft wird zusätzlich ein weiterer Massenverlust von 18 % zwischen 280 °C und 500 °C beobachtet. Die TG-MS-Analyse belegt die Freisetzung von  $\text{CH}_3$ -Radikalen, Cyanwasserstoff,  $\text{C}_2\text{H}_5$  und Indol. Interessanterweise schneiden sich die TGA-Thermogramme unter Stickstoff und synthetischer Luft bei circa 375 °C und 51 % Masse sowie erneut bei circa 620 °C und 9 % Masse. Dies verdeutlicht den Einfluss von Sauerstoff auf die Zersetzungsmechanismen: Zwischen 375 °C und 620 °C besitzt



**Abbildung 5.27:** Weitere TG-MS-Analysen von L-Tryptophan sowie L-Tyrosin unter Stickstoff [299].

L-Tryptophan unter synthetischer Luft eine höhere Masse als unter Stickstoff.

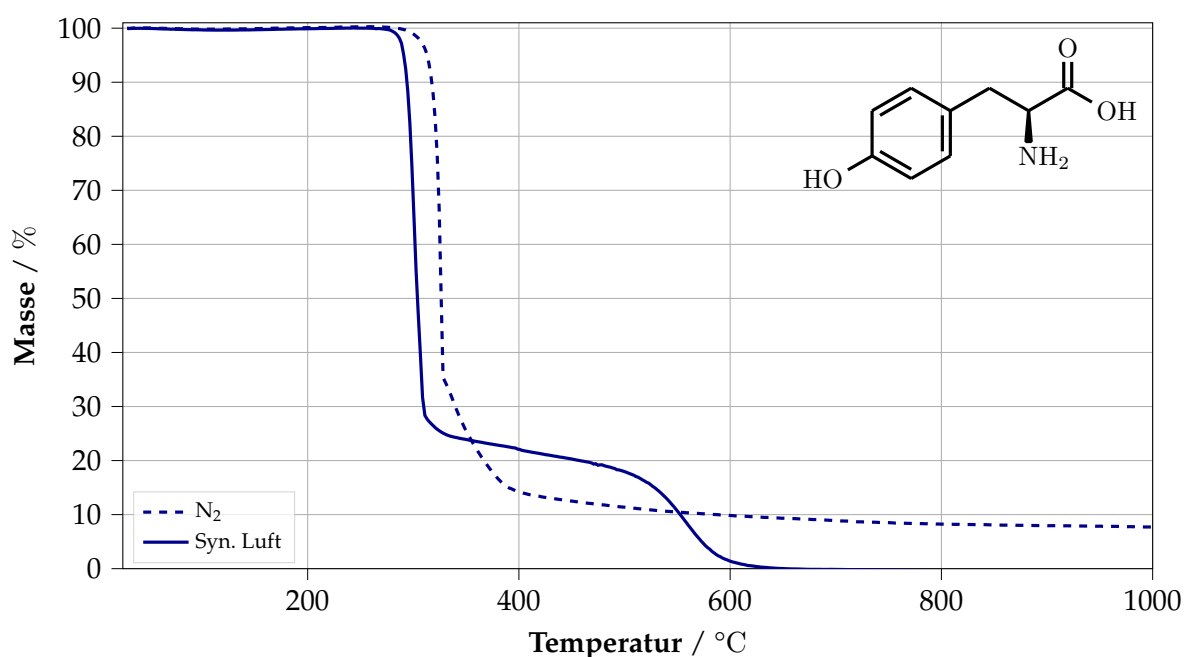
Die veränderten Zersetzungsmechanismen führen zu unterschiedlichen Zersetzungsprodukten, deren thermische Stabilitäten variieren. Frühere Studien postulierten, dass durch Zyklisierungsreaktionen zwischen den Zersetzungsprodukten heterozyklische Aromaten entstehen können, die über eine erhöhte thermische Stabilität verfügen und somit für den Einsatz von L-Tryptophan als Härter für ASE oder als FSM vorteilhaft

sind [305–308].

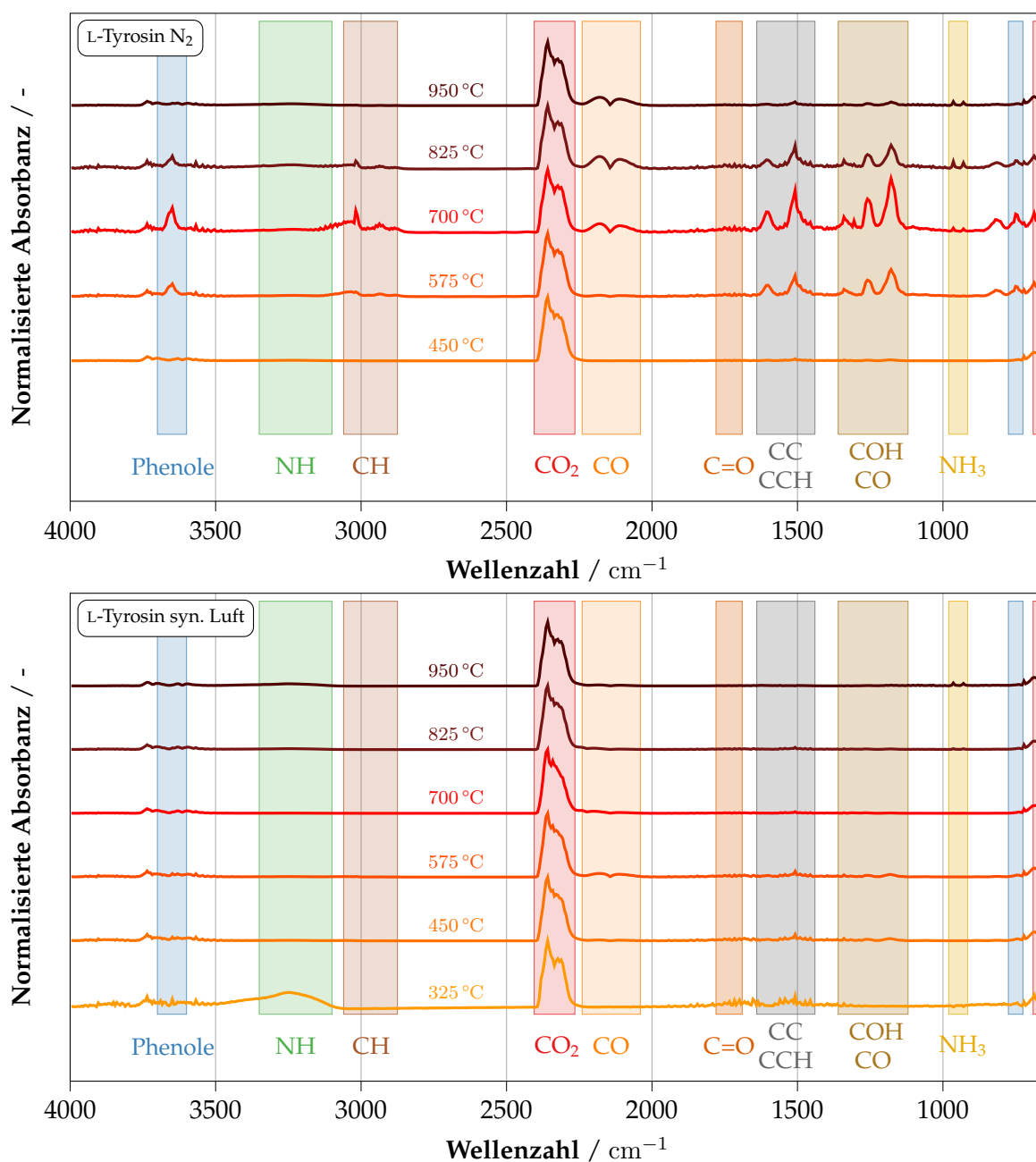
Im letzten Zersetzungsschritt unter synthetischer Luft sinkt die Masse von L-Tryptophan bis circa 700 °C auf 0 %. Hierbei indiziert die TG-FTIR-Analyse die Freisetzung von Wasser, CO, CO<sub>2</sub> und Aminen sowie die Bildung von Isocyanaten oder Nitrilen (2240 cm<sup>-1</sup>) [254, 256]. Auch wenn diese Signale weniger ausgeprägt sind, lassen sich Spuren von Cyanwasserstoff, Carboxylgruppen, Indol, 3-Methylindol sowie von 2,3-Dimethylindol und 3-Ethylindol erkennen.

### 5.3.1.2 L-Tyrosin

**Pyrolyse unter Stickstoff:** Die Zersetzung von L-Tyrosin unter Stickstoff beginnt bei circa 300 °C mit einem Massenverlust von etwa 65 % (siehe Abbildung 5.28) [309]. Die TG-FTIR-Analyse weist in diesem Temperaturbereich vor allem auf die Freisetzung von Wasser und CO<sub>2</sub> hin (siehe Abbildung 5.28). Währenddessen steigen die Ionenströme von CH<sub>3</sub>-Radikalen, Wasser und CO<sub>2</sub> deutlich an. Die höhere Zersetzungstemperatur von L-Tyrosin im Vergleich zu L-Tryptophan wird hauptsächlich den Wasserstoffbrückenbindungen zwischen L-Tyrosin-Dimeren zugeschrieben [310], was zu einer höheren endothermen Zersetzungsenthalpie von circa 620 J/g führt [301].



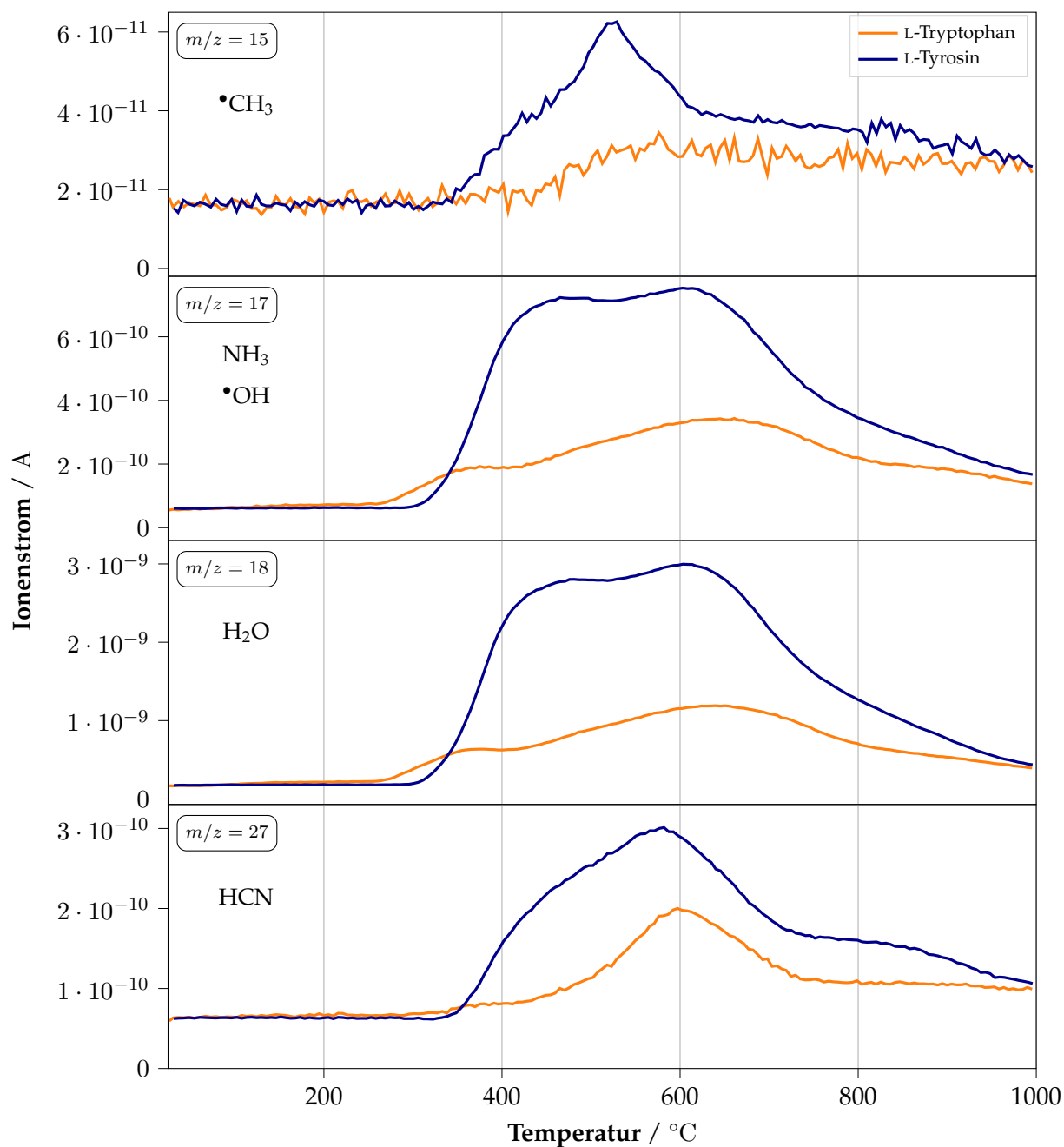
**Abbildung 5.28:** TGA-Thermogramme von L-Tyrosin unter Stickstoff (gestrichelte Linie) und synthetischer Luft (durchgezogene Linie) [299].



**Abbildung 5.29:** TG-FTIR-Analysen von L-Tyrosin unter Stickstoff (oben) und synthetischer Luft (unten) [299].

Im zweiten Zersetzungsschritt, der sich zwischen circa 330 °C und 380 °C abspielt, tritt unter Stickstoff ein weiterer Massenverlust von etwa 20 % auf. Die TG-FTIR-Analyse detektiert dabei Aromaten (1180 cm<sup>-1</sup>, 1255 cm<sup>-1</sup>, 1340 cm<sup>-1</sup>, 1510 cm<sup>-1</sup> & 1600 cm<sup>-1</sup>) sowie Phenole (bei 750 cm<sup>-1</sup> & 3650 cm<sup>-1</sup>), die auf die Zersetzung der Phenylseitenkette von L-Tyrosin zurückzuführen sind (siehe Abbildung 5.29) [311]. Parallel zeigt die TG-MS die Freisetzung von CH<sub>3</sub>-Radikalen ( $m/z = 15$ ), Hydroxylradikalen ( $m/z = 17$ ), Wasser ( $m/z = 18$ ), Cyanwasserstoff ( $m/z = 27$ ), Acetonitril ( $m/z = 41$ ), Benzol ( $m/z = 78$ ), Phe-

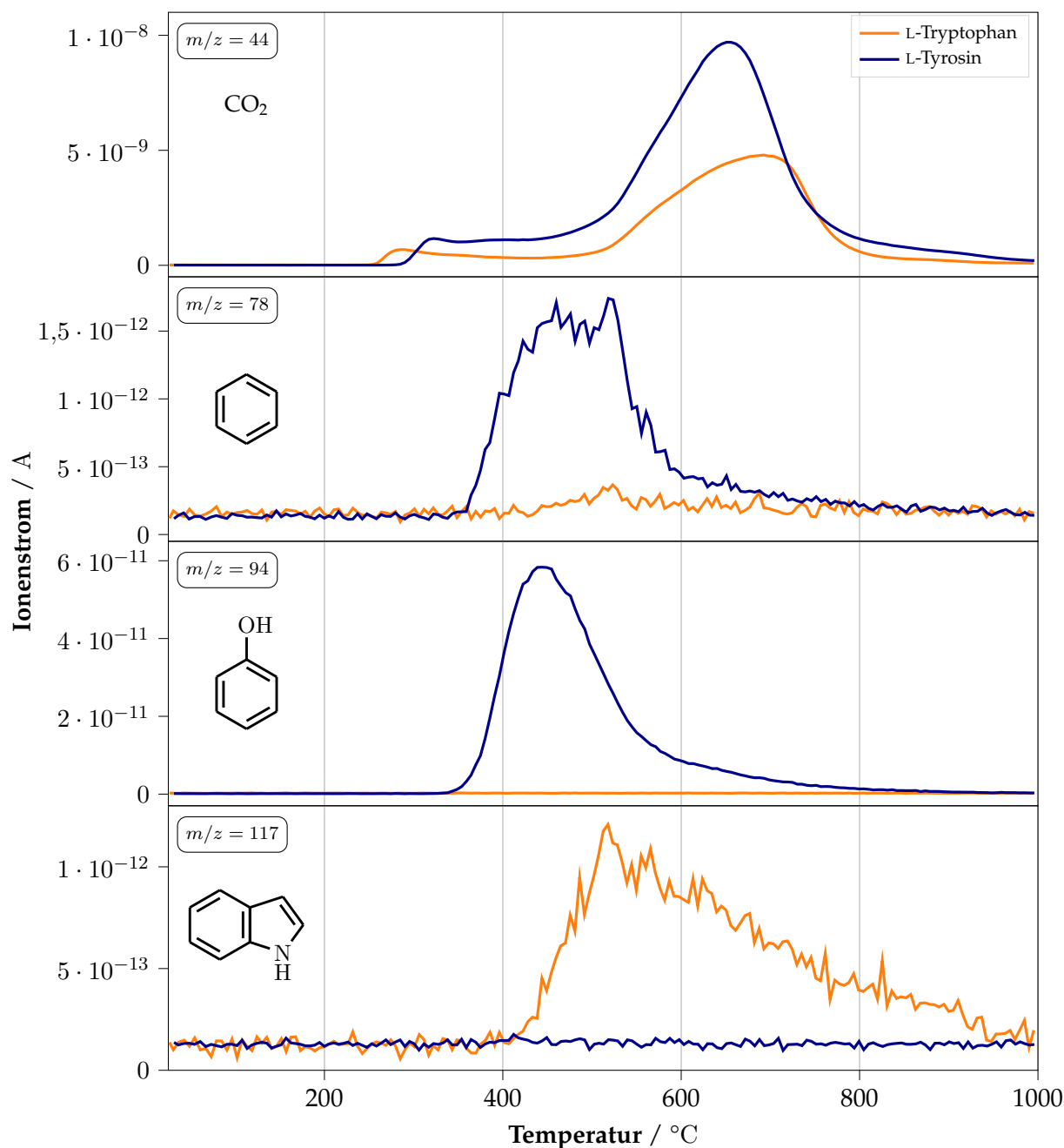
nol ( $m/z = 94$ ), 4-Methylphenol ( $m/z = 108$ ) sowie 4-Ethylphenol ( $m/z = 122$ ) deutlich an (siehe Abbildung 5.26 und Abbildung 5.27) [312, 313].



**Abbildung 5.30:** TG-MS-Analysen von L-Tryptophan und L-Tyrosin unter synthetischer Luft [299].

Im letzten Zersetzungsschritt oberhalb von circa 380 °C kommt es zu einem allmählichen Massenverlust, sodass bei 1000 °C etwa 6 % Restmasse verbleibt. In diesem Temperaturbereich erreichen die Ionenströme von  $\text{CH}_3$ -Radikalen, Wasser, Cyanwasserstoff,  $\text{CO}_2$ , Benzol und Phenol ihre Maxima. Entsprechend intensiv sind auch die TG-FTIR-

Signale der Aromaten, Phenole, CO, Methan sowie Kohlenwasserstoffe ( $2890\text{ cm}^{-1}$  &  $2930\text{ cm}^{-1}$ ). Zudem indiziert die TG-FTIR oberhalb von circa  $700\text{ °C}$  die Bildung von Ammoniak [314].



**Abbildung 5.31:** Weitere TG-MS-Analysen von L-Tryptophan und L-Tyrosin unter synthetischer Luft [299].

**TGA unter synthetischer Luft:** Unter synthetischer Luft setzt die Zersetzung von L-Tyrosin bereits ab circa  $280\text{ °C}$  ein, wobei der Massenverlust mit etwa 75 % größer

ist als unter Stickstoff mit circa 65 %. Hierbei detektiert die TG-FTIR Wasser, CO<sub>2</sub> und Amine als Zersetzungsprodukte. Im zweiten Zersetzungsschritt zwischen circa 310 °C und 500 °C erfolgt ein allmählicher weiterer Massenverlust von etwa 10 %. Während dieses Zersetzungsschritts indiziert die TG-FTIR die Freisetzung von Wasser, CO, CO<sub>2</sub>, Aromaten und Phenolen, während die TG-MS neben CH<sub>3</sub>- und Hydroxylradikalen auch Cyanwasserstoff, Acetonitril, Benzol, Phenol und 4-Methylphenol nachweist.

Bemerkenswert ist, dass sich die TGA-Thermogramme von L-Tyrosin unter Stickstoff und synthetischer Luft zunächst bei circa 355 °C und 23 % Masse sowie erneut bei etwa 550 °C und 10 % Masse kreuzen. Die maximale Differenz der Massenverluste zwischen beiden Atmosphären ist bei L-Tryptophan mehr als viermal größer als bei L-Tyrosin. Zudem ist der Temperaturbereich, in dem dieses Phänomen auftritt, bei L-Tryptophan mit etwa 245 °C wesentlich breiter als bei L-Tyrosin mit circa 195 °C.

Im letzten Zersetzungsschritt unter synthetischer Luft sinkt die Masse von L-Tyrosin bis circa 620 °C auf 0 %, wobei unter anderem Wasser, CO, CO<sub>2</sub>, Aromaten, Phenole und Ammoniak sowie Isocyanate oder Nitrile freigesetzt werden [254, 256].

### 5.3.1.3 Schlussfolgerungen

Nach der Untersuchung der thermischen Zersetzungsmechanismen von L-Tryptophan und L-Tyrosin unter Stickstoff und synthetischer Luft ergeben sich mehrere wichtige Erkenntnisse, die das Potential der AS als FSM unterstreichen:

- **Endotherme Zersetzung:** Beide AS zersetzen sich endotherm, wobei während der Zersetzung Energie aufgenommen und die Matrix um die AS-Kristalle gekühlt wird [315, 316].
- **Freisetzung nicht brennbarer Gase:** Die Zersetzung führt zur Freisetzung von nicht brennbaren Gasen wie Ammoniak, Wasser und CO<sub>2</sub>, die in der Flammenzone die brennbaren Gase verdünnen, die HRR senken und die Brennstoffeffizienz der Flamme reduzieren [172, 173]. Zudem können diese Gase als Treibmittel für die Expansion der intumeszierenden Schutzschicht wirken [189].
- **Indol versus Phenol:** L-Tryptophan bildet überwiegend Indolverbindungen, während L-Tyrosin vor allem Phenole und Benzol freisetzt [312]. Die höhere thermische Stabilität der Indole und die mögliche Bildung heterozyklischer Aromaten bei L-

Tryptophan können die Freisetzung brennbarer Gase reduzieren [317–324]. Unter synthetischer Luft wird dies durch einen im Vergleich zu L-Tyrosin geringeren Ionenstrom von  $\text{CH}_3$ -Radikalen und einen niedrigeren  $\text{CO}_2$ -Ionenstrom von L-Tryptophan unterstützt.

- **Wechselwirkung mit Sauerstoff:** L-Tryptophan zeigt über einen breiteren Temperaturbereich signifikante Unterschiede im Massenverlust zwischen einer inerten Atmosphäre und synthetischer Luft, was auf die Bildung thermisch stabilerer Verbindungen hindeutet – ein potentieller Vorteil für die Charbildung und Intumeszenz [184, 185].

### 5.3.2 Einfluss thermisch stabilisierter phosphatierter Stärke auf das thermische Zersetzungsverhalten von DGEBA/AS

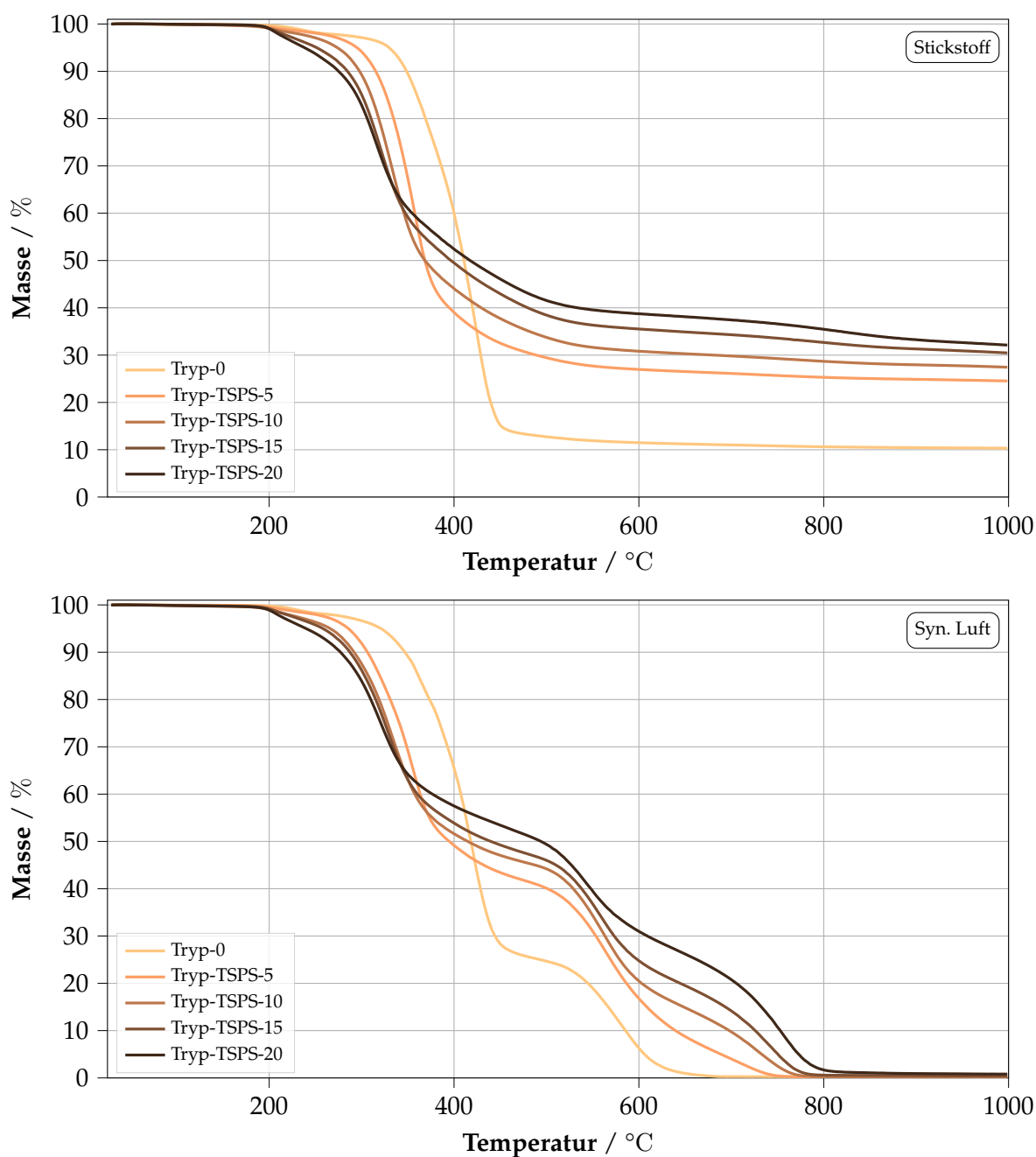
Nach der Diskussion der thermischen Zersetzungsmechanismen und potentiellen Flammenschutzmechanismen von L-Tryptophan und L-Tyrosin wird im Folgenden das thermische Zersetzungsverhalten von DGEBA/L-Tryptophan und DGEBA/L-Tyrosin mit TSPS als FSM mittels TGA und TG-FTIR-MS unter Stickstoff und synthetischer Luft analysiert. Ein besonderer Fokus liegt auf den TG-FTIR-MS-Daten von Tryp-0, Tryp-TSPS-20, Tyr-0 und Tyr-TSPS-20, da diese Epoxide jeweils die geringsten beziehungsweise größten Phosphorgehalte aufweisen.

#### 5.3.2.1 DGEBA/L-Tryptophan

**Pyrolyse von Tryp-0:** Unter Stickstoff beginnt die Zersetzung von Tryp-0 bereits ab circa 225 °C mit einem Massenverlust von etwa 5 % (siehe Abbildung 5.32 oben). Dieser erste Zersetzungsschritt wird vermutlich durch die Zersetzung der L-Tryptophan-Kristalle im Epoxid verursacht. Die TG-FTIR-Analyse (siehe Abbildung 5.33) indiziert dabei die Freisetzung von Wasser und Aminen [277, 278], während die TG-MS einen leichten Anstieg des  $\text{CO}_2$ -Ionenstroms zeigt (siehe Abbildung 5.34).

Während des Hauptzersetzungsschritts zwischen circa 330 °C und 450 °C weist Tryp-0 unter Stickstoff einen Massenverlust von etwa 80 % auf. Hierbei detektiert die TG-FTIR bei 575 °C Signale von Phenolen, Carbonylen, Aromaten und Aminen, die aus der Zersetzung des DGEBA-basierten Epoxids resultieren [249, 251, 282, 283]. Die Zersetzung

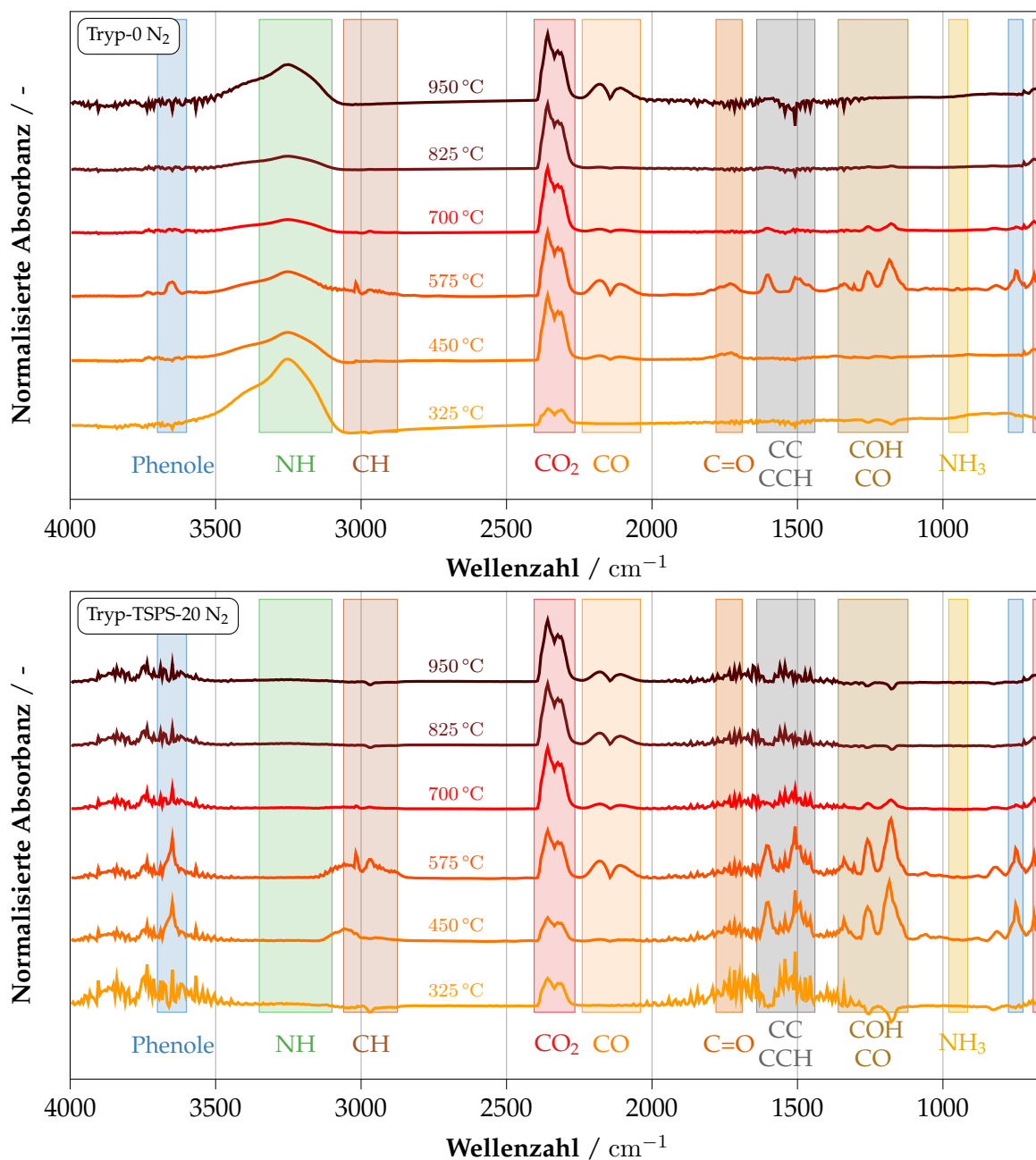




**Abbildung 5.32:** TGA-Thermogramme von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen unter Stickstoff (oben) und synthetischer Luft (unten) [299].

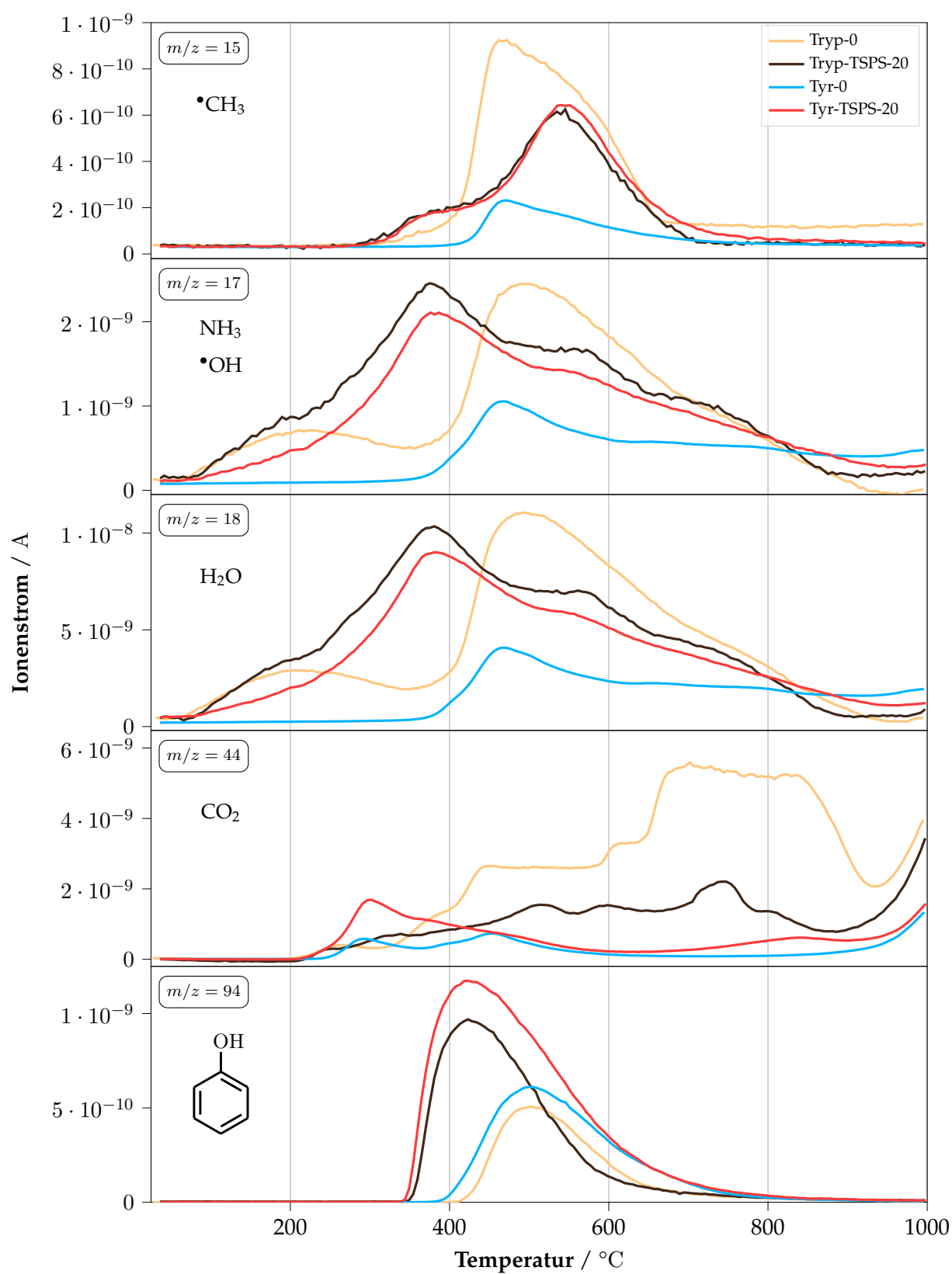
der aromatischen Fragmente führt zur verstärkten Bildung von  $\text{CH}_3$ -Radikalen, Methan, Wasser, CO und  $\text{CO}_2$  [249, 286, 287]. Diese Reaktionen spiegeln sich in einem signifikanten Anstieg der Ionenströme von  $\text{CH}_3$ -Radikalen, Ammoniak beziehungsweise Hydroxylradikalen, Wasser,  $\text{CO}_2$ , Benzol und Phenol in der TG-MS wider (siehe Abbildung 5.34) [284, 285].

Der Temperaturbereich nach dem Hauptzersetzungsschritt von circa 450 °C bis 1000 °C,

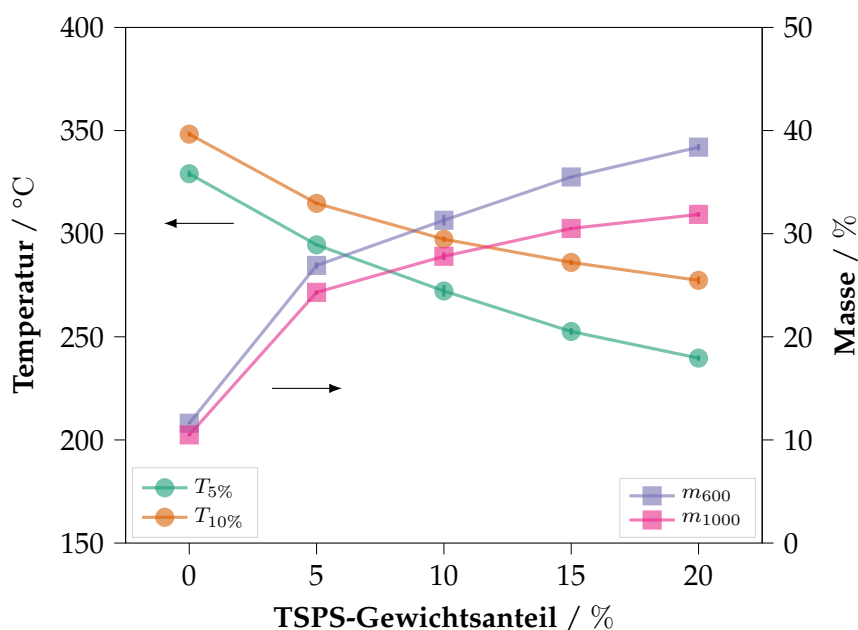


**Abbildung 5.33:** TG-FTIR-Analysen von Tryp-0 (oben) und Tryp-TSPS-20 (unten) unter Stickstoff [299].

ist durch einen allmählichen weiteren Massenverlust gekennzeichnet. Bei Tryp-0 verbleibt bei 1000 °C eine Restmasse von etwa 10,3 %. In diesem Bereich steigen die relativen Intensitäten der Signale für Wasser, CO und Amine deutlich an. Während der Zersetzung von Tryp-0 steigt der CO<sub>2</sub>-Ionenstrom mehrmals an, was wahrscheinlich auf das Zersetzungsverhalten von L-Tryptophan zurückzuführen ist, dessen TG-MS-Signal selbst mehrere Maxima aufweist. Daneben wird CO<sub>2</sub> während der Zersetzung des Duromernetzwerks, der anschließenden Zersetzung der freigesetzten Aromaten und



**Abbildung 5.34:** TG-MS-Analysen von Tryp-0, Tryp-TSPS-20, Tyr-0 und Tyr-TSPS-20 unter Stickstoff [299].



**Abbildung 5.35:**  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $m_{600}$  und  $m_{1000}$  von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen unter Stickstoff [299].

der Graphitisierung des Chars gebildet [286].

**Einfluss der TSPS unter Stickstoff:** Der Einfluss der TSPS auf das Zersetzungsverhalten von DGEBA/L-Tryptophan wird durch den Vergleich der TG-FTIR-MS-Daten von Tryp-0 und Tryp-TSPS-20 deutlich. Analog zu den Beobachtungen bei DGEBA/Dicyandiamid führt die Erhöhung des TSPS-Gewichtsanteils, aufgrund der geringeren thermischen Stabilität der TSPS und ihrer säurekatalytischen Wirkung, zum Beginn der Zersetzung bei niedrigeren Temperaturen (siehe Abschnitt 5.2.1). Dies resultiert in stärkeren Signalen für Wasser und  $\text{CO}_2$  in diesem Temperaturbereich (siehe Abbildung 5.33). Die  $T_{5\%}$  von Tryp-0 wird durch die Zugabe von 5 Gew.-% TSPS von etwa 329 °C auf circa 295 °C reduziert.

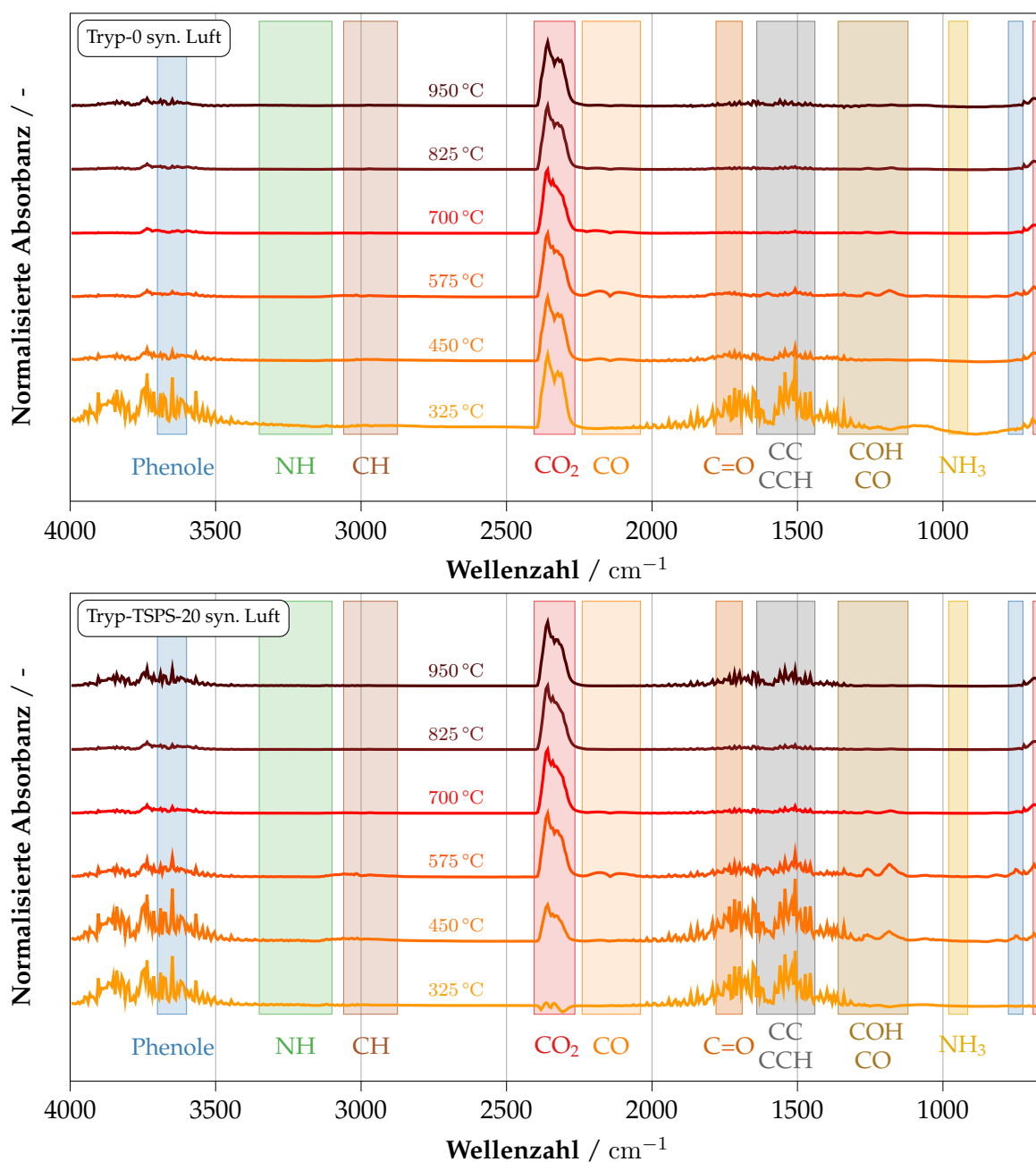
Während des Hauptzersetzungsschritts verliert Tryp-TSPS-20 bis circa 530 °C etwa 55 % Masse, wodurch Tryp-TSPS-20 mit 38,4 % eine deutlich höhere  $m_{600}$  als Tryp-0 mit 11,6 % besitzt (siehe Abbildung 5.35). Dieser Wert liegt deutlich über dem nach der linearen Mischungsregel für Tryp-0 und TSPS (49,1 %) erwarteten Wert von 19,1 %. Der reduzierte Massenverlust während der Hauptzersetzung ist auf die Dehydratisierungs-, Veresterungs-, Vernetzungs- und Aromatisierungsreaktionen der TSPS in der kondensierten Phase zurückzuführen [165–168]. Zwar steigt der Ionenstrom der  $\text{CH}_3$ -Radikale

bei Tryp-TSPS-20 aufgrund der Säurekatalyse früher als bei Tryp-0 an, erreicht jedoch ein niedrigeres Maximum, was auf eine unterdrückte Volatilisierung der DGEBA-Fragmente hindeutet [293]. Infolgedessen steigen auch die Ionenströme und TG-FTIR-Signale von Benzol und Phenol bei niedrigeren Temperaturen an und erreichen größere Maxima.

Im letzten Zersetzungsschritt tritt ein allmählicher Massenverlust ein, sodass Tryp-TSPS-20 bei 1000 °C etwa 32 % Restmasse aufweist. Ein geringer Massenverlust um 900 °C, der mit erhöhtem TSPS-Gewichtsanteil ausgeprägter wird, deutet auf die Zersetzung der Phosphate der TSPS hin (vergleiche Abbildung 5.7).

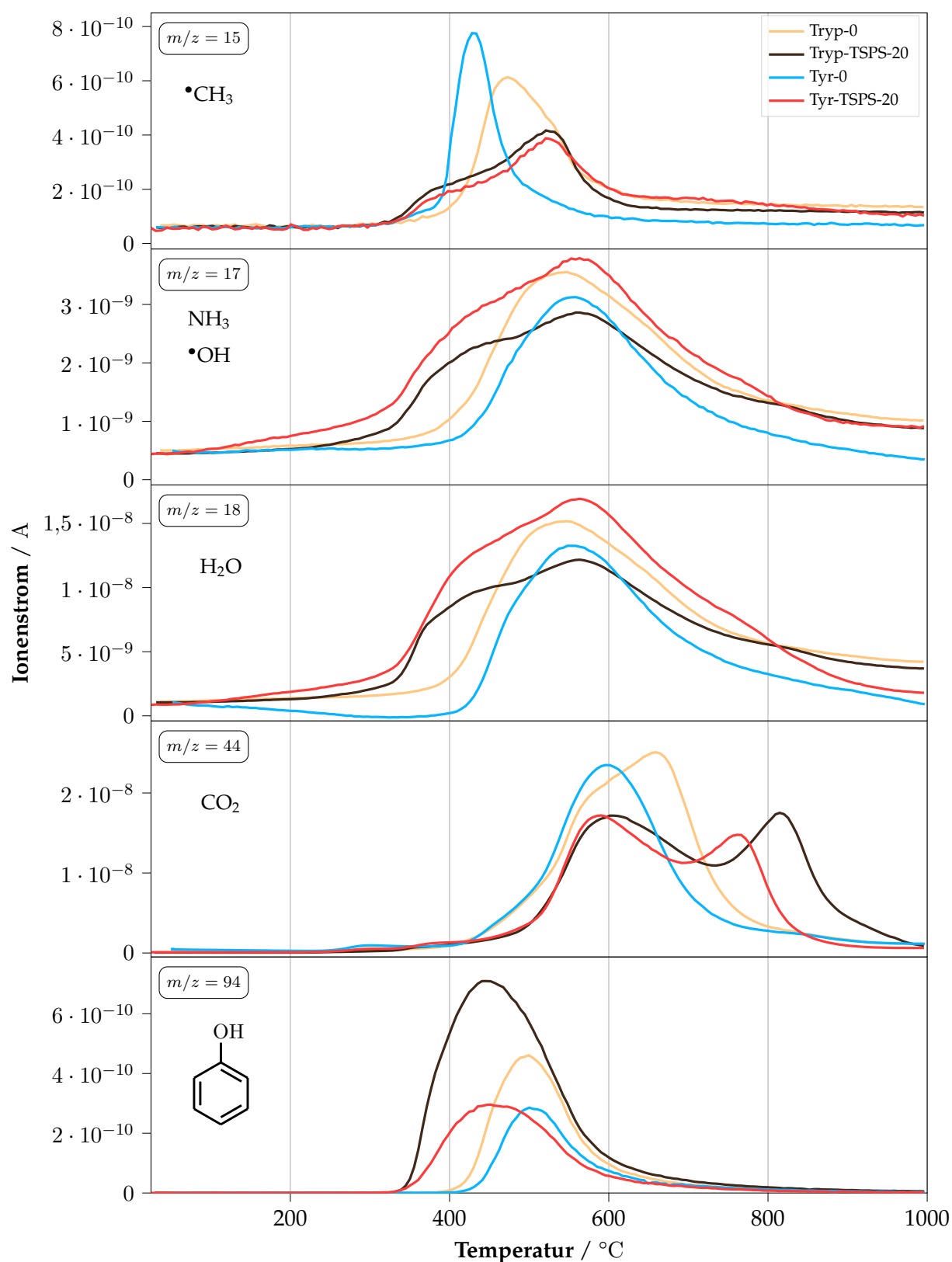
**TGA von Tryp-0 unter synthetischer Luft:** Unter synthetischer Luft verläuft der Zersetzungsprozess von Tryp-0 dreistufig (siehe Abbildung 5.32). Der initiale Schritt, der auf die Zersetzung der L-Tryptophan-Kristalle zurückzuführen ist, zeigt vergleichbare Merkmale wie unter Stickstoff, wobei die TG-FTIR höhere Signale für Wasser und CO<sub>2</sub> detektiert (siehe Abbildung 5.36).

Der Massenverlust während des Hauptzersetzungsschritts ist mit etwa 68 % deutlich geringer als die circa 80 % unter Stickstoff. Der Rückgang des Massenverlusts ist auf unterschiedliche Zersetzungsmechanismen und -produkte durch die Wechselwirkung mit Sauerstoff zurückzuführen. Der letzte Zersetzungsschritt beginnt bei etwa 570 °C und reduziert die Masse bis circa 750 °C auf etwa 0,5 %. Die TG-FTIR-Analyse von Tryp-0 zeigt in diesem Temperaturbereich durch die Oxidation im Vergleich zu den Messungen unter Stickstoff stark reduzierte Signale von Phenolen, Methan, Kohlenwasserstoffen, CO, Carbonylen und Aromaten (siehe Abbildung 5.36). Entsprechend nehmen die relativen Intensitäten und Ionenströme von CO<sub>2</sub> im Vergleich zur Analyse unter Stickstoff signifikant zu. Die TG-MS indiziert dabei einen geringen Anstieg des CO<sub>2</sub>-Ionenstroms während des initialen Zersetzungsschritts, gefolgt von einem breiten Maximum bei höheren Temperaturen, das sowohl die Haupt- als auch die Endzersetzungsschritte widerspiegelt. Dieses breite Maximum resultiert aus der Zersetzung des Duromernetzwerks sowie der Oxidation der organischen Zersetzungsprodukte.



**Abbildung 5.36:** TG-FTIR-Analysen von Tryp-0 (oben) und Tryp-TSPS-20 (unten) unter synthetischer Luft [299].

**Einfluss der TSPS unter synthetischer Luft:** Bei Tryp-TSPS-20 führt die TSPS durch Säurekatalyse zu einem früheren Beginn der Zersetzung, wodurch stärkere Wassersignale und ein höherer initialer Massenverlust beobachtet werden. Die Reaktionen der TSPS in der kondensierten Phase verringern den Massenverlust während der Zersetzung des Duromernetzwerks und stabilisieren den Char, wobei Tryp-TSPS-20 oberhalb von circa 420 °C eine signifikant höhere Masse aufweist als Tryp-0. So erreicht Tryp-0 bei circa 585 °C eine Masse von 10 %, während Tryp-TSPS-20 bei derselben Temperatur



**Abbildung 5.37:** TG-MS-Analysen von Tryp-0, Tryp-TSPS-20, Tyr-0 und Tyr-TSPS-20 unter synthetischer Luft [299].

etwa 32 % aufweist. Zudem hält Tryp-TSPS-20 eine Masse von 10 % bei circa 750 °C aufrecht, was eine wesentliche Verbesserung der thermischen Stabilität des Chars unter synthetischer Luft durch die Zugabe der TSPS belegt. Die TG-MS-Daten zeigen, dass der CO<sub>2</sub>-Ionenstrom bei Tryp-TSPS-20 ein zweigeteiltes Maximum aufweist, wobei das zweite Maximum bei deutlich höheren Temperaturen liegt als bei Tryp-0. Außerdem reduziert die Zugabe der TSPS den Ionenstrom der CH<sub>3</sub>-Radikale, während der von Phenol ansteigt.

Letztlich verbleiben bei 1000 °C etwa 0,8 % Restmasse in Tryp-TSPS-20, vermutlich bestehend aus anorganischen, polyphosphatbasierten Gläsern [182, 183, 265].

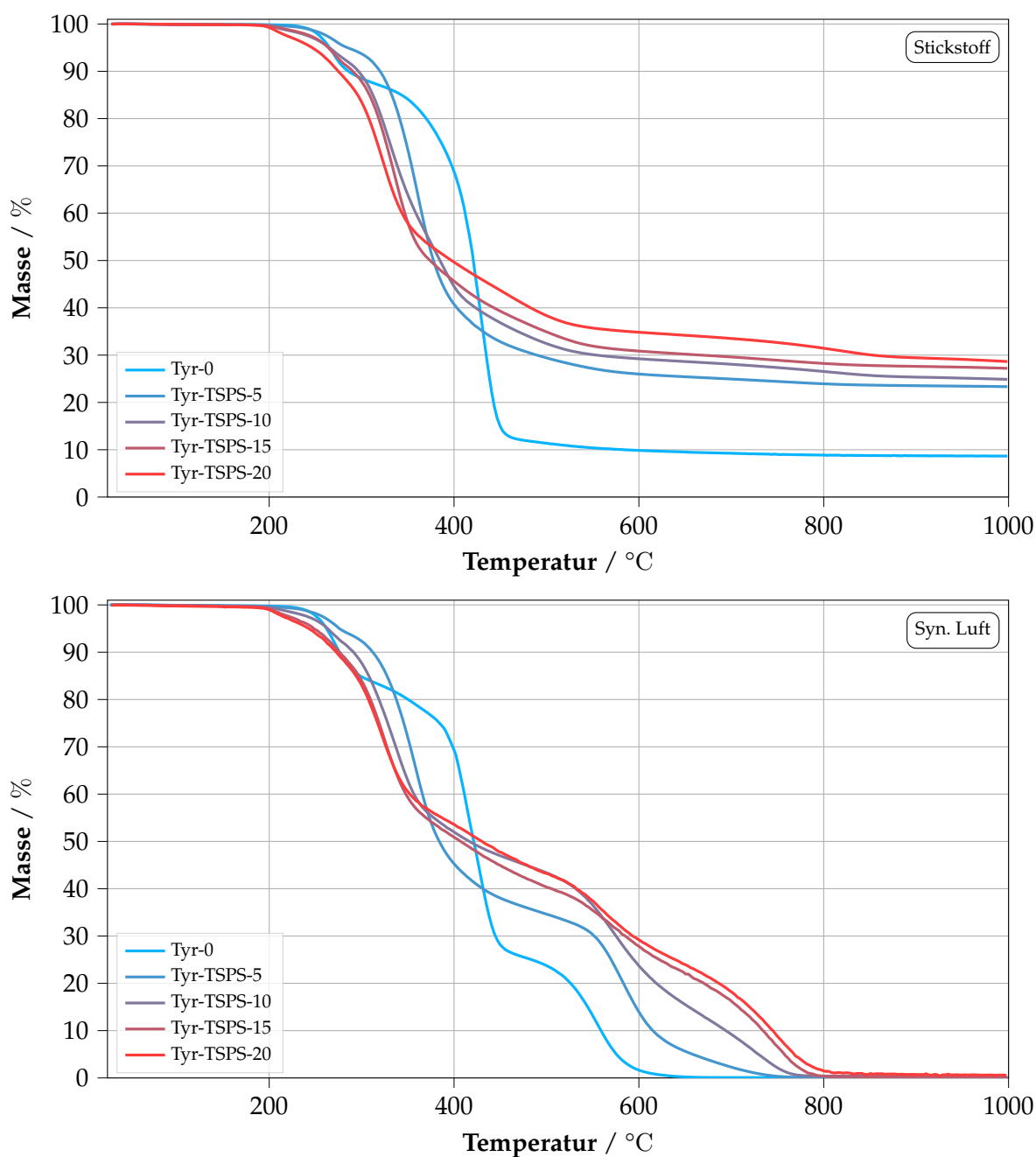
### 5.3.2.2 DGEBA/L-Tyrosin

**Pyrolyse von Tyr-0:** Unter Stickstoff beginnt die Zersetzung von Tyr-0 bereits ab circa 240 °C mit einem Massenverlust von etwa 13 %, der wahrscheinlich auf die Zersetzung der L-Tyrosin-Kristalle zurückzuführen ist (siehe Abbildung 5.38). Die TG-FTIR-Analyse indiziert dabei hauptsächlich die Freisetzung von Wasser und CO<sub>2</sub> (siehe Abbildung 5.39).

Während des Hauptzersetzungsschritts zwischen circa 340 °C und 450 °C verliert Tyr-0 unter Stickstoff etwa 74 % Masse. Die TG-FTIR detektiert bei 575 °C durch die Zersetzung des DGEBA-basierten Epoxids Signale von Phenolen, Methan, CO, Carbonylen und Aromaten [249, 251, 282]. Im Vergleich zu Tryp-0 weist Tyr-0 geringere Ionenströme von CH<sub>3</sub>-Radikalen, Wasser und CO<sub>2</sub> auf, während die Ionenströme von Benzol und Phenol deutlich höher sind – was der Tatsache entspricht, dass Phenol ein dominantes Zersetzungsprodukt von L-Tyrosin darstellt (siehe Abbildung 5.34). Zudem wird bei der Zersetzung von Tyr-0 keine direkte Freisetzung von Aminen beobachtet, da die Aminogruppe von L-Tyrosin über Desaminierung in Ammoniak übergeht (siehe Abschnitt 5.3.1). Oberhalb von 450 °C führt ein allmählicher Massenverlust dazu, dass bei 1000 °C eine Restmasse von circa 8,9 % verbleibt.

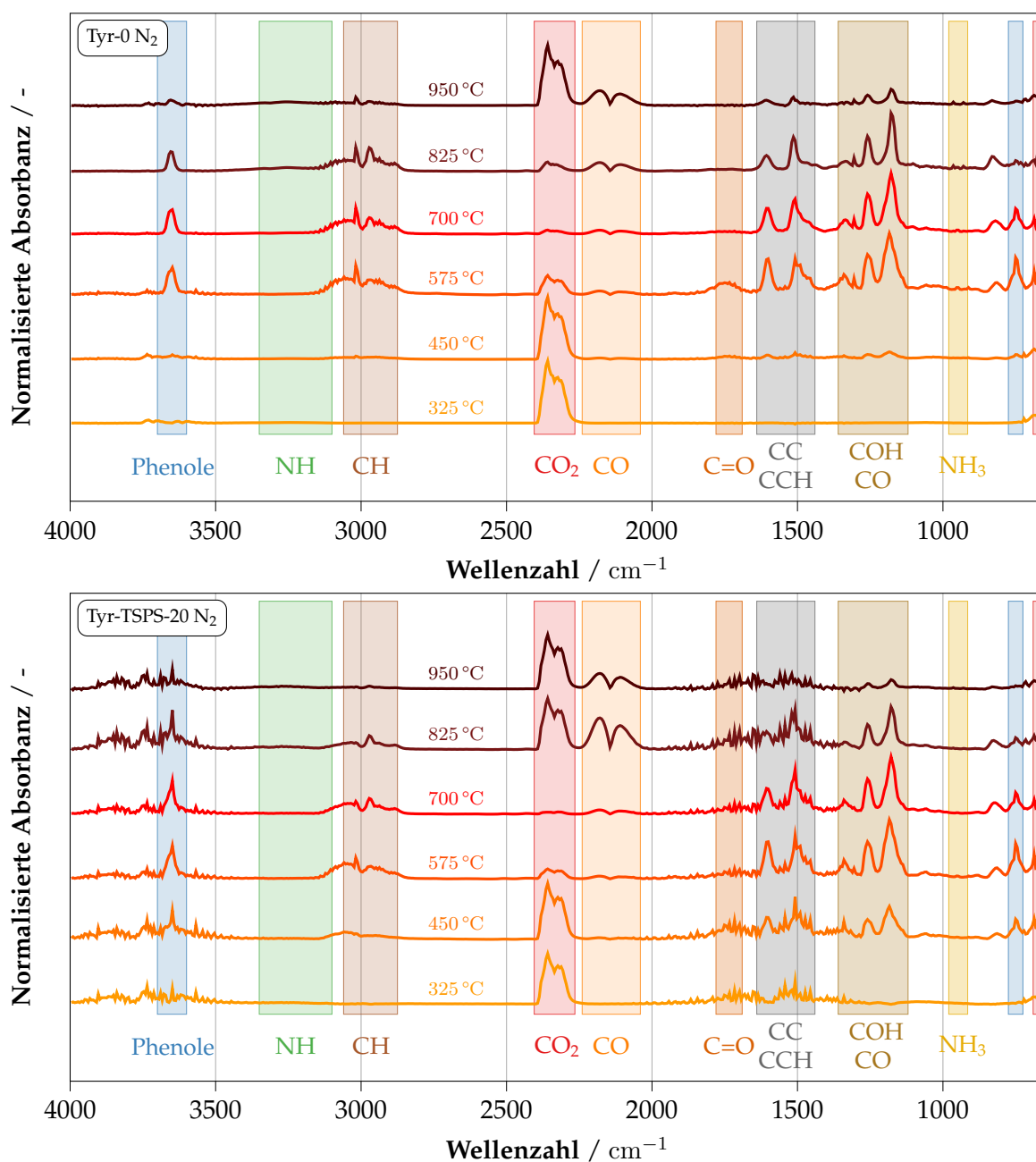
**Einfluss der TSPS unter Stickstoff:** Der Einfluss der TSPS auf das Zersetzungsverhalten von DGEBA/L-Tyrosin wird durch den Vergleich der TG-FTIR-MS-Daten von Tyr-0 und Tyr-TSPS-20 deutlich. Mit der Erhöhung des TSPS-Anteils auf 5 Gew.-% steigt die





**Abbildung 5.38:** TGA-Thermogramme von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen unter Stickstoff (oben) und synthetischer Luft (unten) [299].

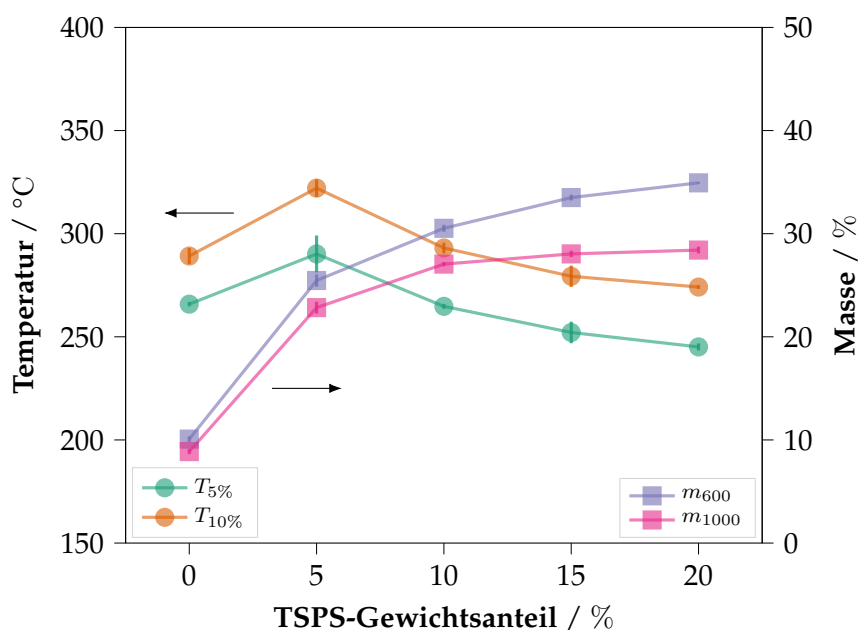
$T_{5\%}$  von Tyr-0 von etwa 266 °C zunächst auf circa 290 °C, wobei bei weiterer Zugabe der TSPS die Zersetzung wieder bei geringeren Temperaturen beginnt. Dieses Phänomen könnte auf die Reduktion des  $X_c$  in Tyr-TSPS-5 resultierend aus der Wechselwirkung zwischen L-Tyrosin und TSPS während der Härtung des Epoxids zurückzuführen sein. Bei weiterem Anstieg des TSPS-Gewichtsanteils dominiert jedoch der Effekt der Säurekatalyse, was zu einer Zersetzung bei niedrigeren Temperaturen führt – erkennbar an



**Abbildung 5.39:** TG-FTIR-Analysen von Tyr-0 (oben) und Tyr-TSPS-20 (unten) unter Stickstoff [299].

erhöhten Wasser- und CO<sub>2</sub>-Signalen (siehe Abbildung 5.39).

Durch die Reaktionen der TSPS in der kondensierten Phase wird der Massenverlust während der Hauptzersetzung des Epoxids reduziert, sodass Tyr-TSPS-20 oberhalb von 420 °C eine höhere Masse aufweist als Tyr-0. So erreicht Tyr-TSPS-20 bei 600 °C eine  $m_{600}$  von 34,9 %, was signifikant über den 17,9 % liegt, die sich aus einer linearen Mischungsregel für Tyr-0 (10,1 %) und TSPS (49,1 %) ergeben würden (siehe Abbildung 5.40). Die Ionenströme der Aromaten steigen bei Tyr-TSPS-20 bereits bei niedrige-



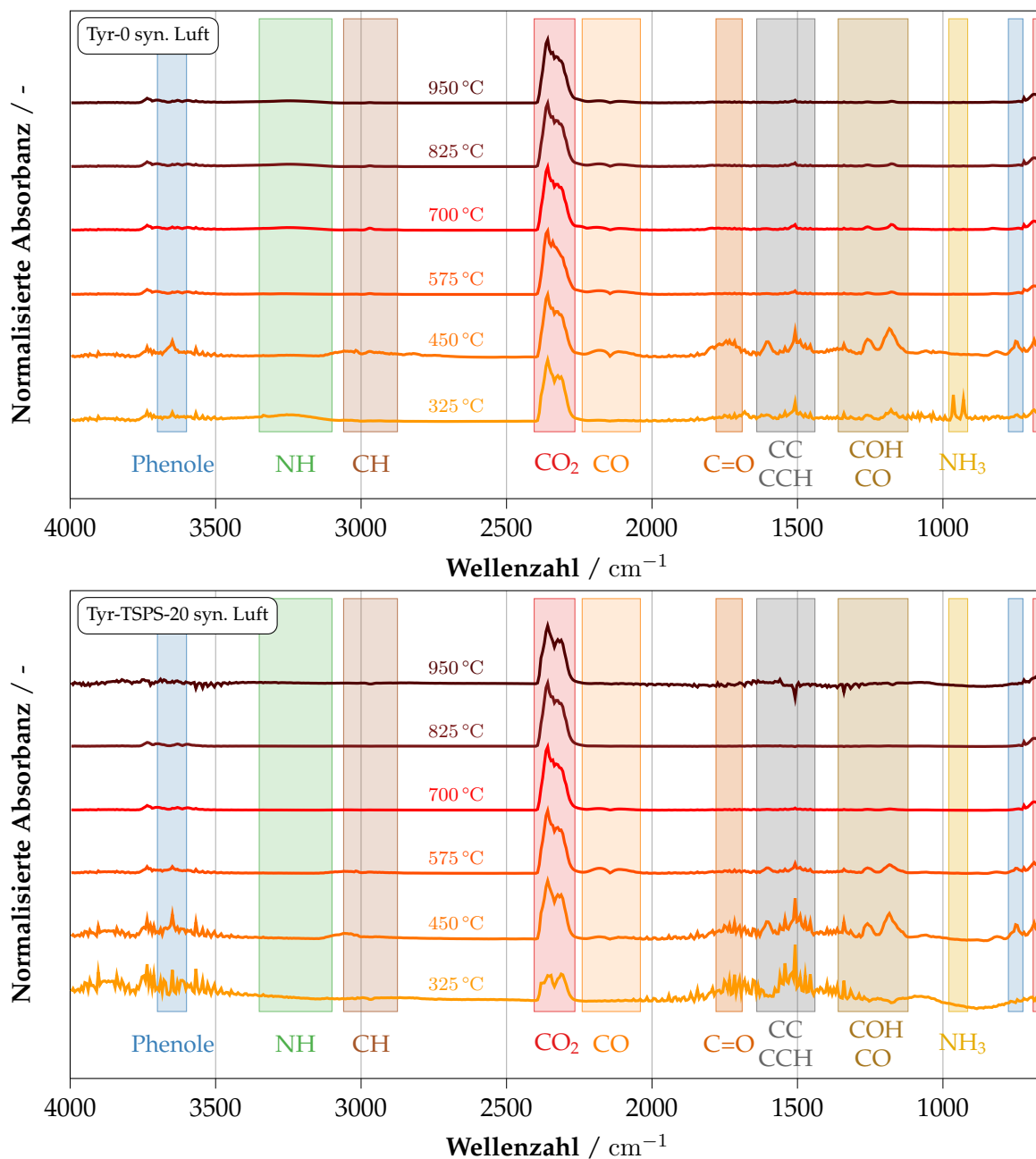
**Abbildung 5.40:**  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $m_{600}$  und  $m_{1000}$  von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen unter Stickstoff [299].

ren Temperaturen stark an und erreichen höhere Maximalwerte als bei Tyr-0, wobei sich die Volatilisierung der DGEBA-Fragmente im erhöhten Ionenstrom der  $\text{CH}_3$ -Radikale widerspiegelt (siehe Abbildung 5.34). Nach dem Hauptzersetzungsschritt führt ein allmählicher Massenverlust dazu, dass bei 1000 °C eine Restmasse von etwa 28,4 % verbleibt. Der vergleichsweise geringe Massenverlust um 900 °C ist auf die Zersetzung der Phosphate der TSPS zurückzuführen (vergleiche Abbildung 5.7).

**TGA von Tyr-0 unter synthetischer Luft:** Unter synthetischer Luft zeigt das TGA-Thermogramm von Tyr-0 drei Zersetzungsschritte (siehe Abbildung 5.38). Die Zersetzung beginnt bereits bei circa 240 °C mit einem Massenverlust von rund 15 % und wird von der TG-FTIR durch die Freisetzung von Ammoniak, Wasser und  $\text{CO}_2$  begleitet (siehe Abbildung 5.41).

Während des Hauptzersetzungsschritts zwischen circa 300 °C und 475 °C verliert Tyr-0 etwa 60 % Masse. Dabei sind die Signale der organischen Zersetzungsprodukte wie Carbonyle, Aromaten und Phenole durch deren Oxidation im Vergleich zu denen unter Stickstoff deutlich reduziert. Der Ionenstrom von Phenol ist bei Tyr-0 geringer als bei Tryp-0, während der von  $\text{CH}_3$ -Radikalen im Fall von Tyr-0 bei niedrigeren Temperaturen ein stärkeres Maximum erreicht (siehe Abbildung 5.37). Der letzte Zersetzungsschritt

setzt bei circa 475 °C ein und reduziert die Masse bis etwa 630 °C auf nahezu 0,5 %.



**Abbildung 5.41:** TG-FTIR-Analysen von Tyr-0 (oben) und Tyr-TSPS-20 (unten) unter synthetischer Luft [299].

**Einfluss der TSPS unter synthetischer Luft:** Mit der Erhöhung des TSPS-Gewichtsanteils in DGEBA/L-Tyrosin beginnt die Zersetzung von Tyr-TSPS-20 aufgrund der Säurekatalyse bereits bei circa 200 °C. Während der Zersetzung des Duromernetzwerks werden Wasser, CO<sub>2</sub>, Aromaten und Phenole freigesetzt, wobei deren Ionenströme bei Tyr-TSPS-20 bei niedrigeren Temperaturen ansteigen als bei Tyr-0. Die TG-MS

indiziert, dass die Ionenströme der  $\text{CH}_3$ -Radikale bei Tryp-TSPS-20 und Tyr-TSPS-20 ähnlich große Maxima besitzen. Im Gegensatz dazu ist der Ionenstrom von Phenol bei Tryp-TSPS-20 signifikant größer als bei Tyr-TSPS-20. Zwar sind die Maxima der Ionenströme von Phenol bei Tyr-0 und Tyr-TSPS-20 etwa gleich hoch, allerdings ist das Kurvenintegral bei Tyr-TSPS-20 wesentlich größer. Dies resultiert aus den Reaktionen der TSPS in der kondensierten Phase, die den Char stabilisieren und die Volatilisierung der DGEBA-Fragmente unterdrücken.

Nach dem Hauptzersetzungsschritt oberhalb von circa  $350^\circ\text{C}$  werden die Einflüsse der TSPS auf die thermische Stabilität des Chars noch deutlicher. Durch die Zugabe der TSPS verschiebt sich die Temperatur, bei der die Masse nahezu ihren Endwert erreicht, signifikant nach oben. So erreicht Tyr-0 beispielsweise bereits bei circa  $560^\circ\text{C}$  eine Masse von 10 %, während Tyr-TSPS-20 bei derselben Temperatur etwa 35 % aufweist. Darüber hinaus behält Tyr-TSPS-20 eine Masse von circa 10 % bis etwa  $740^\circ\text{C}$  bei, was eine signifikante Verbesserung der thermo-oxidativen Stabilität des Chars unter synthetischer Luft durch die Zugabe von TSPS belegt. Die Verläufe der  $\text{CO}_2$ -Ionenströme zeigen, dass das zweite Maximum bei Tryp-TSPS-20 bei circa  $815^\circ\text{C}$  liegt, während es bei Tyr-TSPS-20 bereits bei etwa  $765^\circ\text{C}$  erreicht wird. Dieses Phänomen könnte darauf zurückzuführen sein, dass die bei der thermischen Zersetzung von L-Tryptophan gebildeten Zersetzungsprodukte eine höhere thermische Stabilität aufweisen als die bei der Zersetzung von L-Tyrosin freigesetzten Produkte. Bei  $1000^\circ\text{C}$  verbleiben in Tyr-TSPS-20 schließlich etwa 0,4 % Restmasse, die vermutlich aus anorganischen, polyphosphatbasierten Gläsern besteht [182, 183, 265].

### 5.3.2.3 Schlussfolgerungen

Nach der Analyse der TG-FTIR-MS-Daten von DGEBA/L-Tryptophan und DGEBA/L-Tyrosin mit unterschiedlichen TSPS-Gewichtsanteilen unter Stickstoff und synthetischer Luft lassen sich folgende Kernergebnisse zusammenfassen:

- **Massenverluste:** Beide Materialsysteme zeigen qualitativ ähnliche TGA-Thermogramme, wobei DGEBA/L-Tryptophan im Vergleich zu DGEBA/L-Tyrosin bei gleichen Temperaturen tendenziell höhere Massen aufweist.
- **Zersetzungsmechanismen der ASE unter Stickstoff:** Die Zersetzungsprozesse

von Tryp-0 und Tyr-0 unterscheiden sich signifikant, was auf die Strukturen der AS-Seitenketten und deren Zersetzungsprodukte zurückzuführen ist. So detektiert die TG-FTIR bei Tryp-0 ausgeprägte Aminosignale, während bei Tyr-0 primär Ammoniak freigesetzt wird. Diese Verbindungen stimmen mit den Zersetzungsprodukten der als Härter verwendeten AS überein. Zudem werden bei Tryp-0 unter Stickstoff signifikant mehr  $\text{CH}_3$ -Radikale, Wasser und  $\text{CO}_2$  gebildet, wohingegen Tyr-0 höhere Ionenströme von Phenol aufweist.

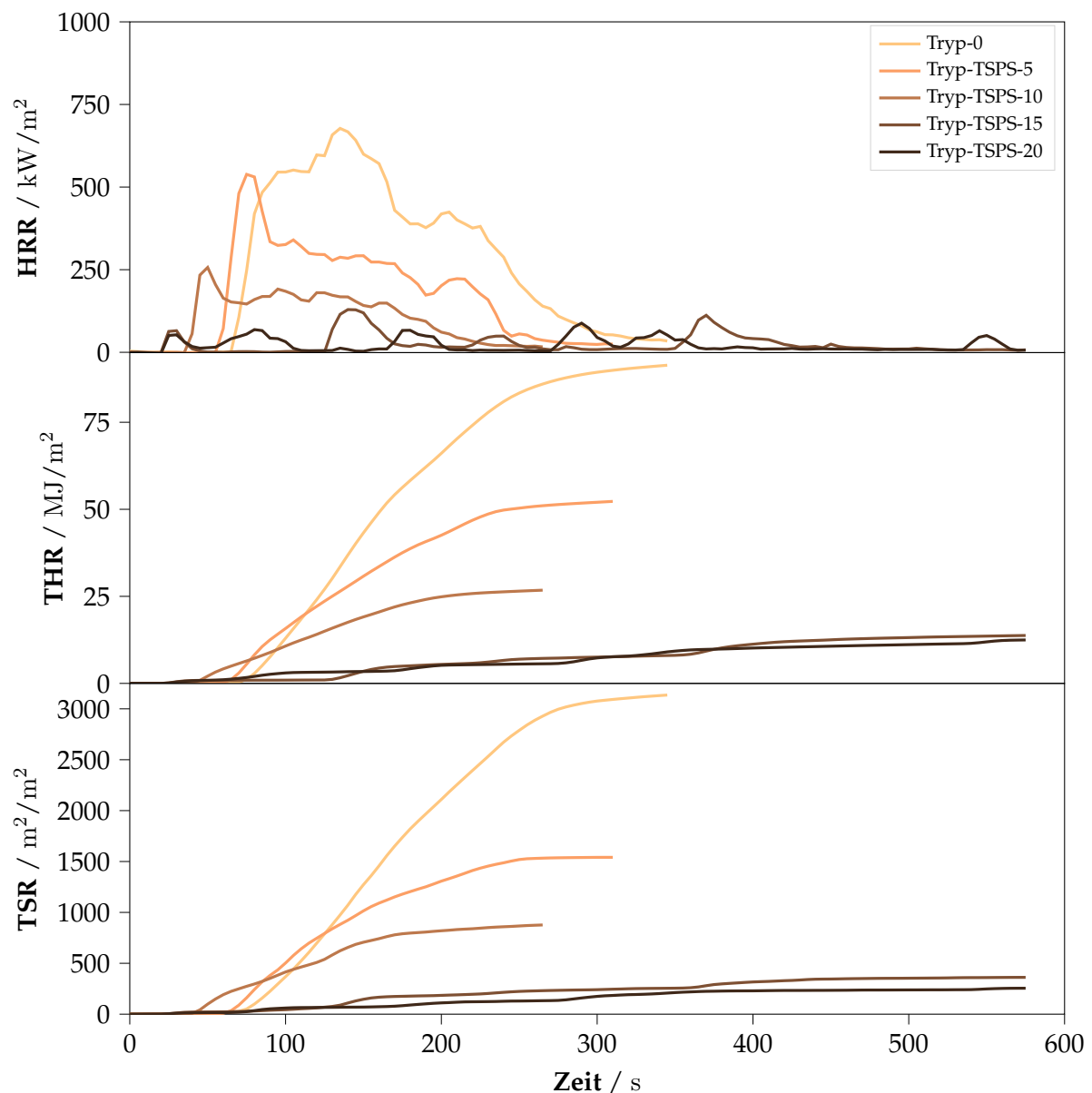
- **Zersetzungsmechanismen der ASE unter synthetischer Luft:** Tyr-0 setzt bei niedrigeren Temperaturen mehr  $\text{CH}_3$ -Radikale frei als Tryp-0. Der  $\text{CO}_2$ -Ionenstrom erreicht sein Maximum bei Tryp-0 bei höheren Temperaturen als bei Tyr-0, was auf die höhere thermo-oxidative Stabilität des Chars von Tryp-0 hinweist. Dabei zeigt der Verlauf des  $\text{CO}_2$ -Signals von Tryp-0 eine qualitative Ähnlichkeit mit dem von L-Tryptophan, was den signifikanten Einfluss der AS auf das Zersetzungsverhalten der ASE unterstreicht.
- **Einfluss der TSPS unter Stickstoff:** Die Zugabe von TSPS führt in beiden Materialsystemen aufgrund der Säurekatalyse zu einem zusätzlichen Zersetzungsschritt bei niedrigeren Temperaturen. Gleichzeitig reduzieren die Dehydratisierungs-, Veresterungs-, Vernetzungs- und Aromatisierungsreaktionen der TSPS den Massenverlust während des Hauptzersetzungsschritts, was sich in einer überproportionalen Steigerung der  $m_{600}$  zeigt.
- **Einfluss der TSPS unter synthetischer Luft:** Mit der Zugabe von TSPS verschiebt sich die Temperatur, bei der die Masse der Epoxide nahezu null wird, signifikant nach oben. Während die Ionenströme der  $\text{CH}_3$ -Radikale in Tryp-TSPS-20 und Tyr-TSPS-20 ähnlich sind, ist der Ionenstrom von Phenol bei Tryp-TSPS-20 wesentlich höher. Zudem erreicht der  $\text{CO}_2$ -Ionenstrom sein zweites Maximum bei Tryp-TSPS-20 bei circa  $815^\circ\text{C}$ , wohingegen dieses bei Tyr-TSPS-20 schon bei  $765^\circ\text{C}$  auftritt. Die Verzögerung der Oxidation zeugt von der höheren thermo-oxidativen Stabilität des Chars von Tryp-TSPS-20 im Vergleich zu dem von Tyr-TSPS-20.

Wie sich die unterschiedlichen Zersetzungsmechanismen und -produkte von DGEBA/L-Tryptophan und DGEBA/L-Tyrosin mit unterschiedlichen TSPS-Gewichtsanteilen auf deren Brandverhalten ausüben, wird im folgenden Abschnitt erörtert.

### 5.3.3 Einfluss thermisch stabilisierter phosphatierter Stärke auf das Brandverhalten von DGEBA/AS

#### 5.3.3.1 DGEBA/L-Tryptophan

Nach circa 69 s entzündet sich Tryp-0, wobei kurz darauf eine PHRR von etwa  $697 \text{ kW/m}^2$  erreicht wird. Dies resultiert in einer MARHE von circa  $337 \text{ kW/m}^2$ . Der Brand dauert rund 300 s und führt zu einer THR von  $91,3 \text{ MJ/m}^2$  sowie zu einer TSR von  $3060 \text{ m}^2/\text{m}^2$  (siehe Abbildung 5.42).



**Abbildung 5.42:** HRR, THR und TSR von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen [299].

Durch die Zugabe von TSPS reduziert sich die TTI von Tryp-TSPS-5 auf 63 s, was mit den niedrigeren  $T_{5\%}$  übereinstimmt. Die HRR steigt kurzzeitig auf circa  $605 \text{ kW/m}^2$ , wodurch die MARHE etwa  $220 \text{ kW/m}^2$  erreicht. Während des Brandes expandieren sich die Proben geringfügig, was zu einem schnelleren Erlöschen der Flamme nach circa 240 s führt. Dies geht einher mit einer deutlichen Reduktion der THR und TSR auf  $51,8 \text{ MJ/m}^2$  beziehungsweise  $1500 \text{ m}^2/\text{m}^2$ . Wie bereits bei DGEBA/Dicyandiamid werden diese Effekte den Reaktionen der TSPS in der kondensierten Phase zugeschrieben, die die Zersetzung katalysieren, die Charbildung fördern und den Char stabilisieren [165–168]. Bei Tryp-TSPS-10 sinken die PHRR und MARHE auf circa  $245 \text{ kW/m}^2$  und  $130 \text{ kW/m}^2$ , während die TTI, THR und TSR auf etwa 43 s,  $32 \text{ MJ/m}^2$  und  $870 \text{ m}^2/\text{m}^2$  reduziert werden. Zudem weisen die Proben mit steigendem TSPS-Gewichtsanteil eine ausgeprägtere Expansion während des Brandes auf, sodass die Flamme bereits nach circa 230 s erlischt. Mit weiter zunehmendem TSPS-Gewichtsanteil treten bei Tryp-TSPS-15 noch markantere Phänomene auf: Die Proben entzünden sich bereits nach circa 29 s und erreichen kurzzeitig eine HRR von lediglich  $60 \text{ kW/m}^2$ . Die durch den Brand aktivierten Flammenschutzmechanismen der TSPS bewirken die Bildung einer intumeszierenden Schutzschicht, wobei die Proben signifikant expandieren [112, 295]. Hierbei wirken die AGE der TSPS und die bei deren GBS freigesetzten Gase als Kohlenstoffquelle beziehungsweise als Treibmittel für die Expansion [296, 297]. Dadurch erlischt die Flamme zeitweise, noch bevor die Proben vollständig verbrannt sind.

Der Wärmestrom des Heizkegels pyrolysiert den Duromer unter der Schutzschicht, was zu einer weiteren Expansion der Proben führt. Letztlich übersteigt der im Innern der Proben entstehende Gasdruck die Festigkeit des Chars, sodass Gasstrahlen entweichen und in der Hitze des Heizkegels erneut entzünden – ein Prozess, der zu einem Wiederanstieg der HRR und SRR führt. Der Brand ist jedoch nur von kurzer Dauer, da die Charbildung und Expansion der Proben erneut die Flamme löschen. Dieser Prozess wiederholt sich mehrmals, wobei die Intervalle zwischen den Entflammungen unterschiedlich lang sind und im Laufe des Tests tendenziell zunehmen.

Dabei expandieren die Proben so stark, dass sie den gesamten Raum zwischen Probenhalter und Heizkegel ausfüllen und den ursprünglichen Abstand zwischen beiden sogar überschreiten. Dadurch war eine zerstörungsfreie Entnahme der Proben aus dem



CK nicht möglich, sodass keine morphologischen Untersuchungen des Chars mittels Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt werden konnten.

Der zyklische Brandverlauf wurde mindestens für 15 min aufgezeichnet. Zur besseren Übersicht werden die Daten bis circa 10 min dargestellt, wobei zu diesem Zeitpunkt die PHRR, MARHE, THR und TSR für Tryp-TSPS-15 etwa  $129 \text{ kW/m}^2$ ,  $30 \text{ kW/m}^2$ ,  $13,4 \text{ MJ/m}^2$  beziehungsweise  $360 \text{ m}^2/\text{m}^2$  betragen.

Bei Tryp-TSPS-20 sind die beschriebenen Effekte noch stärker ausgeprägt, sodass die PHRR, MARHE, THR und TSR auf etwa  $93 \text{ kW/m}^2$ ,  $27 \text{ kW/m}^2$ ,  $11,4 \text{ MJ/m}^2$  und  $250 \text{ m}^2/\text{m}^2$  sinken. Dies entspricht einer Reduktion der PHRR, MARHE, THR und TSR von circa 87 %, 92 %, 88 % und 92 % im Vergleich zu Tryp-0.

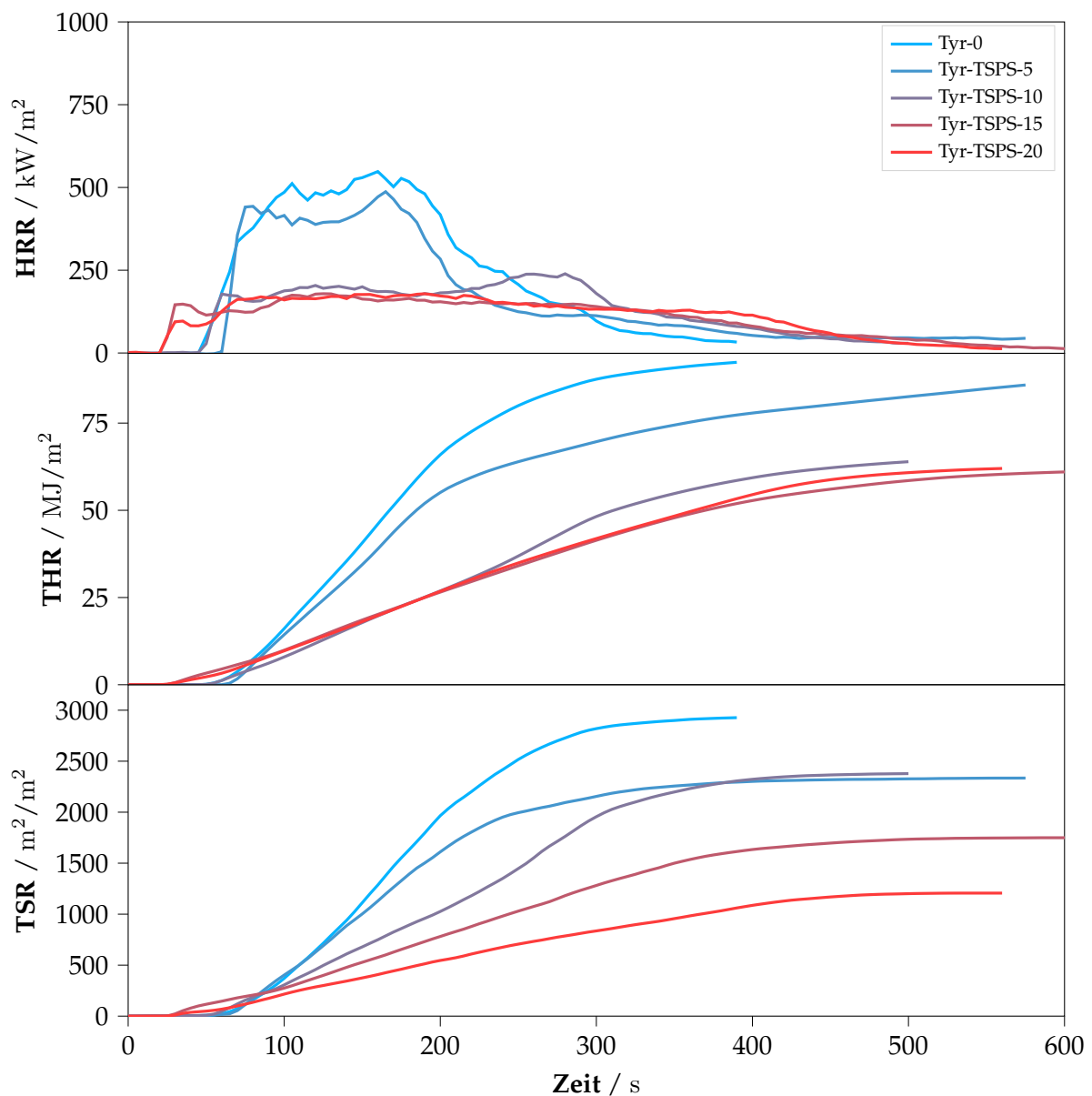
### 5.3.3.2 DGEBA/L-Tyrosin

Nach circa 57 s entzündet sich Tyr-0, wobei die HRR zunächst für etwa 100 s auf circa  $577 \text{ kW/m}^2$  ansteigt und anschließend allmählich abnimmt (siehe Abbildung 5.43). Dabei erreicht die MARHE circa  $344 \text{ kW/m}^2$ . Die Flamme erlischt nach etwa 340 s, was zu einer THR von  $90,6 \text{ MJ/m}^2$  und einer TSR von  $2940 \text{ m}^2/\text{m}^2$  führt.

Die Zugabe von TSPS bewirkt eine Reduktion der TTI, PHRR, MARHE, THR und TSR von Tyr-TSPS-5 auf circa 50 s,  $503 \text{ kW/m}^2$ ,  $283 \text{ kW/m}^2$ ,  $83,8 \text{ MJ/m}^2$  und  $2320 \text{ m}^2/\text{m}^2$ . Diese moderaten Änderungen lassen sich auf die nach der Verbrennung beobachtete Morphologie der CK-Proben zurückführen, welche dünnwandige Schalen mit Rissen bilden und so das Eindringen der Flamme begünstigen. Im Gegensatz zu DGEBA/L-Tryptophan verlängert sich jedoch die Branddauer in DGEBA/L-Tyrosin durch die TSPS-Zugabe.

Bei Tyr-TSPS-10 bildet sich hingegen eine intumeszierende Schutzschicht und die Proben expandieren leicht. Dies reduziert die PHRR und MARHE auf etwa  $228 \text{ kW/m}^2$  beziehungsweise  $158 \text{ kW/m}^2$ . Aufgrund der nahezu 9 min andauernden Verbrennung ergeben sich THR und TSR von circa  $64,9 \text{ MJ/m}^2$  beziehungsweise  $2220 \text{ m}^2/\text{m}^2$ . Diese Änderungen lassen sich wiederum den Reaktionen der TSPS in der kondensierten Phase zuordnen, welche die Zersetzung katalysieren, die Charbildung fördern und eine Expansion bewirken [165–168].

Eine weitere Erhöhung des TSPS-Gewichtsanteils in DGEBA/L-Tyrosin führt nicht zu signifikanten Änderungen der PHRR und THR, jedoch sinken die TTI und TSR bei Tyr-TSPS-20 auf circa 28 s und 1310 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>. Somit weisen die PHRR, MARHE, THR und TSR von Tyr-TSPS-20 Reduktionen von etwa 65 %, 57 %, 31 % beziehungsweise 56 % im Vergleich zu Tyr-0 auf.



**Abbildung 5.43:** HRR, THR und TSR von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen [299].

### 5.3.3.3 Schlussfolgerungen

Die Analyse des Brandverhaltens der Epoxide ermöglicht es, die Ergebnisse der TG-FTIR-MS-Analysen und CK-Messungen für DGEBA/L-Tryptophan und DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen in Beziehung zu setzen:

- **T<sub>5%</sub> und TTI:** Die Abnahme der TTI mit steigendem TSPS-Gewichtsanteil korreliert mit der generellen Reduktion von  $T_{5\%}$ . Beide Trends lassen sich durch die erhöhte Konzentration von Phosphaten und Ammoniumphosphaten erklären, die die Zersetzung der Epoxide und AS-Kristalle katalysieren.
- **Initialer Massenverlust und Probenexpansion:** Die schnelle und signifikante Probenexpansion während des Brandes steht in engem Zusammenhang mit dem initialen Massenverlust, der vor der Hauptzersetzung des Duromernetzwerks eintritt und mit zunehmendem TSPS-Gewichtsanteil steigt und früher eintritt. Dabei setzt die GBS der TSPS Ammoniak, Wasser und CO<sub>2</sub> frei, die als Treibmittel für die Expansion der intumeszierenden Schutzschicht wirken.
- **Gasfreisetzung und PHRR:** Die durch die GBS der TSPS freigesetzten nicht brennbaren Gase wie Ammoniak, Wasser und CO<sub>2</sub> verdünnen die Konzentration brennbarer Gase in der Flammenzone, was zu einer Reduktion der HRR führt. Die TG-MS-Daten belegen zudem, dass bei höherem TSPS-Gewichtsanteil unter synthetischer Luft der Ionenstrom der CH<sub>3</sub>-Radikale, die die Flamme nähren, sinkt.
- **Restmasse und THR:** Mit steigendem TSPS-Gewichtsanteil erhöhen sich sowohl die Restmasse unter Stickstoff als auch die Temperatur, bei der unter synthetischer Luft nahezu keine Masse mehr vorhanden ist – ein Effekt, der auf die Reaktionen der TSPS in der kondensierten Phase zurückzuführen ist. Diese erhöhte thermische Stabilität des Chars spiegelt sich in der reduzierten THR wider.
- **Intumeszenz und PHRR:** Die Wechselwirkung der Festphasenmechanismen der TSPS mit den Zersetzungsprodukten von L-Tryptophan führt zu einer ausgeprägten Expansion der intumeszierenden Schutzschicht und dem zeitweisen Erlöschen der Flamme. Die Zersetzung von L-Tryptophan im Duromernetzwerk und in den AS-Kristallen bewirkt zudem die Bildung von indolartigen Zersetzungsprodukten, die die thermische Stabilität der Chars steigern könnten. Die Entstehung von Indolverbindungen wird durch den charakteristischen Geruch von 3-Methylindol

während der CK von DGEBA/L-Tryptophan belegt.

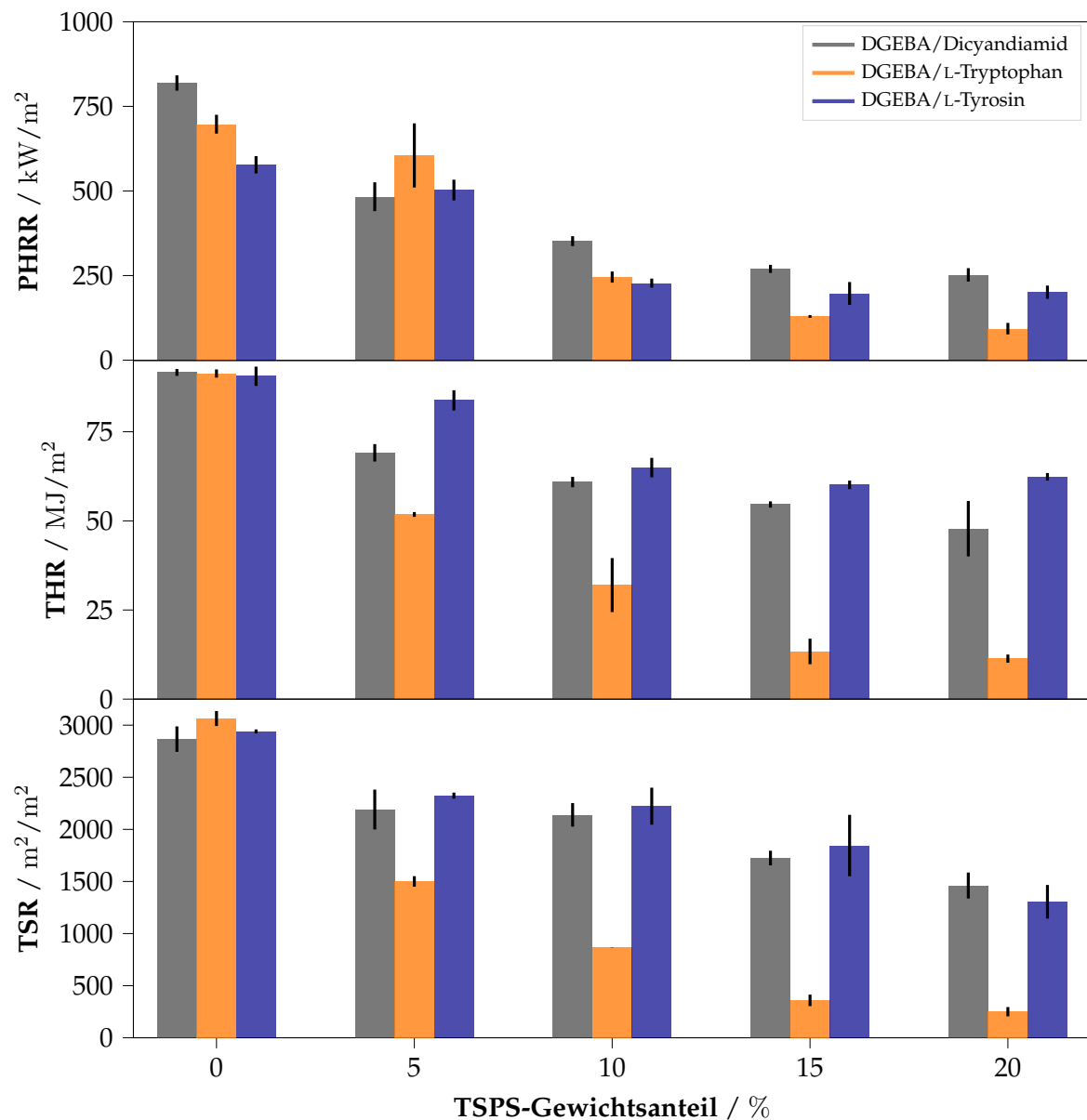
**Übersicht der Flammenschutzmechanismen:** Auf Basis der Analyse der TG-FTIR-MS- und CK-Daten lassen sich die Flammenschutzmechanismen der TSPS in DGEBA/L-Tryptophan und DGEBA/L-Tyrosin zusammenfassen. Die Flammenschutzmechanismen beinhalten dabei die bereits in Abschnitt 5.1.4 ermittelten, welche daher nicht noch einmal einzeln erläutert werden:

- **Kühlung der kondensierten Phase:** Die endotherme Zersetzung der in der Epoxidmatrix eingebetteten AS-Kristalle absorbiert Wärme, wodurch das umgebende Material gekühlt wird [301].
- **Verdünnung der Flammenzone**
- **Thermische Stabilisierung des Chars**
- **Bildung anorganischer Schutzschichten**
- **Intumeszenzschichtbildung**

### 5.3.4 Einfluss des Matrixmaterials auf die Flammwirkung thermisch stabilisierter phosphatierter Stärke

Nach der Diskussion des Brandverhaltens von DGEBA/L-Tryptophan und DGEBA/L-Tyrosin werden nun die CK-Ergebnisse von DGEBA/Dicyandiamid aus Abschnitt 5.2.2 herangezogen, um den Einfluss des Härters auf die PHRR, THR und TSR der Materialsysteme zu vergleichen (siehe Abbildung 5.44).

Die PHRR der Epoxide ohne TSPS liegen bei Tryp-0 und Tyr-0 mit  $697 \text{ kW/m}^2$  beziehungsweise  $577 \text{ kW/m}^2$  deutlich unter denen von Dicy-0 mit  $819 \text{ kW/m}^2$ . Dieser Unterschied ist unter anderem auf die endotherme Zersetzung der AS-Kristalle in den ASE zurückzuführen. Die niedrigere PHRR von Tyr-0 könnte zudem aus dem mit 11,2 Gew.-% signifikant höheren AS-Kristallanteil im Vergleich zu den 3,3 Gew.-% bei Tryp-0 resultieren [75]. Auch die aromatischen Zersetzungsprodukte der Seitenketten von L-Tryptophan und L-Tyrosin tragen aufgrund ihrer hohen thermischen Stabilität positiv zum Brandverhalten der Duromere bei [260–262]. Bemerkenswert ist, dass die THR und TSR der unterschiedlichen Epoxide ohne TSPS als FSM nahezu identisch



**Abbildung 5.44:** PHRR, THR und TSR von DGEBA/Dicyandiamid, DGEBA/L-Tryptophan und DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen [299].

sind. Somit verbrennen die ASE zwar langsamer als Dicy-0 aufgrund der besseren thermischen Stabilität des Chars und der Kühlung der AS-Kristalle, allerdings ist die Brandlast und Rauchentwicklung ohne die Flammschutzmechanismen der TSPS in allen Systemen ähnlich.

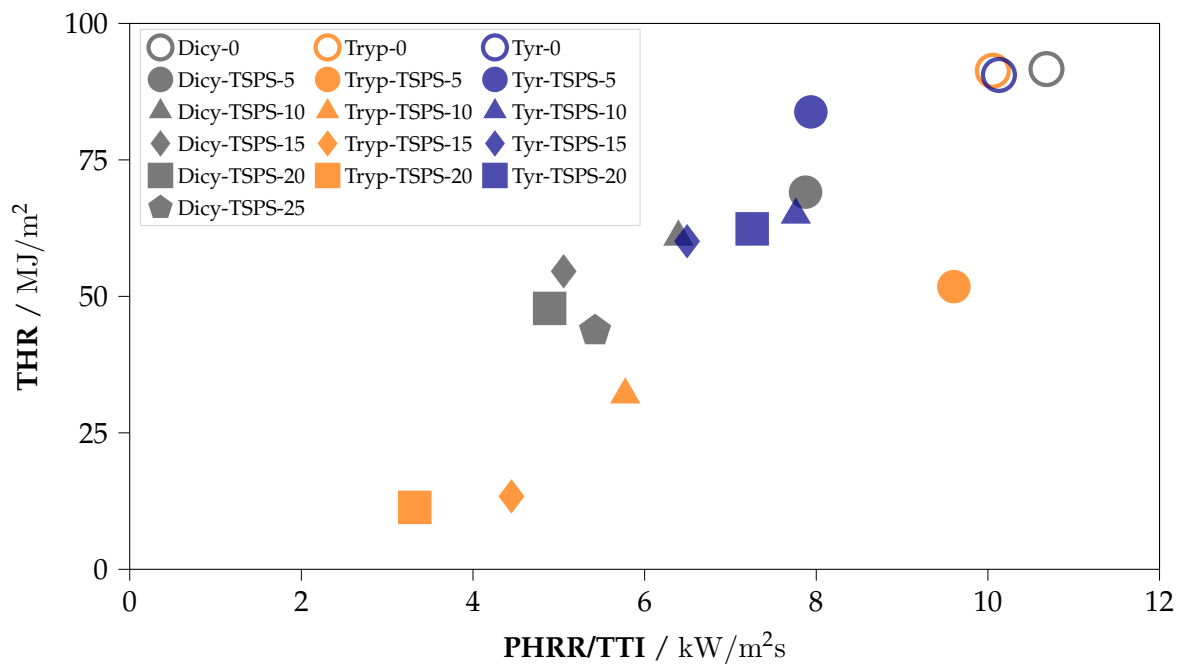
Mit zunehmendem TSPS-Gewichtsanteil ergeben sich signifikante Unterschiede in den CK-Daten der Materialsysteme. Insbesondere führt die Wechselwirkung zwischen L-Tryptophan und TSPS aufgrund der stark ausgeprägten Intumeszenz des Epoxids

zu erheblichen Reduktionen der PHRR, THR und TSR im Vergleich zu den anderen Materialsystemen. So liegt beispielsweise die PHRR von Tryp-TSPS-20 bei etwa der Hälfte der PHRR von Tyr-TSPS-20, während die THR und TSR bei Tryp-TSPS-20 um mehr als 80 % niedriger ausfallen. Bemerkenswert ist ferner, dass das Brandverhalten von Tryp-TSPS-20 durch das Erlöschen der Flamme deutlich bessere Ergebnisse zeigt als Epoxide, die herkömmliche FSM wie 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) oder APP enthalten und deren Brand nicht vorzeitig durch das zeitweise Erlöschen der Flamme unterbrochen wird [90, 325–327].

Ähnliche Beobachtungen wurden auch in anderen Studien zu L-Tryptophan-basierten FSM gemacht, die signifikante Verbesserungen des Brandverhaltens zeigten. Diese Effekte werden auf die ausgeprägte Verkohlungsneigung von L-Tryptophan unter der Wechselwirkung mit phosphorhaltigen FSM zurückgeführt, welche zur Ausbildung stabiler, schützender Rückstandsschichten führt [209, 328].

Diese Unterschiede im Brandverhalten der Epoxide spiegeln sich auch im Petrella-Diagramm wider (siehe Abbildung 5.45). Die Duromere ohne TSPS liegen in der oberen rechten Ecke, wobei Tryp-0 und Tyr-0 aufgrund der FlammSchutzwirkung der AS-Kristalle links von Dicy-0 positioniert sind. Mit steigendem TSPS-Gewichtsanteil verschieben sich die Datenpunkte in Richtung der unteren linken Ecke. Dabei liegen die Werte von DGEBA/L-Tryptophan mit mehr als 5 Gew.-% TSPS deutlich weiter links und unterhalb derjenigen der anderen Materialsysteme bei gleichem TSPS-Gewichtsanteil. Die FRI von Tryp-0 und Tyr-0 sind aufgrund der niedrigeren PHRR größer eins (siehe Tabelle 5.2 und Tabelle 5.3). Mit zunehmendem TSPS-Gewichtsanteil steigen im Allgemeinen die FRI der Epoxide, wobei Tryp-TSPS-20 mit einem FRI von etwa 26 den größten Wert unter den untersuchten Materialsystemen aufweist. Diese Ergebnisse belegen, dass die Zugabe von TSPS in DGEBA/L-Tryptophan einen besonders positiven Einfluss auf das Brandverhalten hat – die FlammSchutzwirkungen von Tryp-TSPS-15 und Tryp-TSPS-20 sind basierend auf dem FRI als „exzellent“ ( $\text{FRI} > 10$ ) einzuordnen [113]. Im Vergleich dazu erreicht DGEBA/L-Tyrosin mit TSPS als FSM lediglich einen „guten“ FRI ( $1 < \text{FRI} < 10$ ), der bei Tyr-TSPS-15 maximal 2,5 beträgt.

Diese Ergebnisse unterstreichen die Bedeutung einer ganzheitlichen Betrachtung aller Komponenten bei der Gestaltung von FSM-Systemen. Die Auswahl des Harzes und des



**Abbildung 5.45:** Petrella-Diagramm von DGEBA/Dicyandiamid, DGEBA/L-Tryptophan und DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen [299].

Härter ist entscheidend für das Brandverhalten des Materialsystems. Um eine optimale Flammschutzwirkung zu erzielen, muss das FSM auf das jeweilige Matrixmaterial abgestimmt werden [329].

**Tabelle 5.2:** FRI, TPI,  $\Delta_{\text{FIFD}}$  und  $\Delta_{\text{Charring}}$  von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen [299].

|              | FRI / - | TPI / - | $\Delta_{\text{FIFD}}$ / % | $\Delta_{\text{Charring}}$ / % |
|--------------|---------|---------|----------------------------|--------------------------------|
| Tryp-0       | 1,1     | 1,2     | -0,3                       | 1,4                            |
| Tryp-TSPS-5  | 2,0     | 2,4     | 13,0                       | 37,5                           |
| Tryp-TSPS-10 | 5,3     | 9,6     | 29,7                       | 50,6                           |
| Tryp-TSPS-15 | 16,5    | 43,5    | 55,1                       | 69,9                           |
| Tryp-TSPS-20 | 26,0    | 71,1    | 59,2                       | 69,6                           |

Aus der quantitativen Analyse der Flammschutzmechanismen geht hervor, dass DGEBA/L-Tryptophan in Kombination mit TSPS eine überlegene Flammschutzwirkung gegenüber DGEBA/Dicyandiamid und DGEBA/L-Tyrosin aufweist. So erreicht beispielsweise der TPI von Tryp-TSPS-20 über 70, während der TPI von Tyr-TSPS-15 lediglich etwa 6 beträgt. Diese Resultate korrelieren mit den stark erhöhten  $\Delta_{\text{Charring}}$  und den deutlich größeren  $\Delta_{\text{FIFD}}$  bei DGEBA/L-Tryptophan im Vergleich zu den ande-

**Tabelle 5.3:** FRI, TPI,  $\Delta_{\text{FIFD}}$  und  $\Delta_{\text{Charring}}$  von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen [299].

|             | FRI / - | TPI / - | $\Delta_{\text{FIFD}}$ / % | $\Delta_{\text{Charring}}$ / % |
|-------------|---------|---------|----------------------------|--------------------------------|
| Tyr-0       | 1,1     | 1,4     | 2,9                        | −0,6                           |
| Tyr-TSPS-5  | 1,5     | 1,8     | 4,9                        | 6,0                            |
| Tyr-TSPS-10 | 1,9     | 5,1     | 15,6                       | 17,1                           |
| Tyr-TSPS-15 | 2,5     | 6,3     | 15,9                       | 22,7                           |
| Tyr-TSPS-20 | 2,2     | 6,0     | 11,2                       | 24,7                           |

ren Materialsystemen. Mit zunehmendem TSPS-Gewichtsanteil wird die Charbildung gefördert und die Expansion der Proben signifikant erhöht.

### 5.3.5 Zusammenfassung

Die Analyse des thermischen Zersetzungsverhaltens der AS zeigt, dass die Struktur der AS-Seitenkette maßgeblichen Einfluss auf die Zersetzungsmechanismen sowie die gebildeten Zersetzungsprodukte hat. So führt die thermische Zersetzung von L-Tryptophan zur Freisetzung von Indolen, die eine höhere thermische Stabilität aufweisen als die während der Zersetzung von L-Tyrosin entstehenden Phenole. Gleichzeitig werden bei L-Tyrosin unter Stickstoff und synthetischer Luft mehr  $\text{CH}_3$ -Radikale freigesetzt als bei L-Tryptophan.

Die Untersuchung der thermischen Zersetzungsmechanismen, Flammenschutzmechanismen und des Brandverhaltens von DGEBA/AS in Kombination mit TSPS markiert die erstmalige Anwendung von AS und TSPS als FSM in Epoxiden. Dabei spiegelt sich das thermische Zersetzungsverhalten der AS in den Zersetzungsmechanismen und -produkten von Tryp-0 und Tyr-0 wider. Die Zugabe von TSPS führt zu einer säurekatalysierten Zersetzung der Epoxide, wobei ein zusätzlicher Zersetzungsschritt auftritt, der zu einer Abnahme der  $T_{5\%}$  sowie zu einem reduzierten Massenverlust während der Zersetzung des Duromernetzwerks infolge der Reaktionen der TSPS in der kondensierten Phase führt. Hierbei werden höhere Restmassen unter Stickstoff und eine verbesserte thermische Stabilität des Chars unter synthetischer Luft von DGEBA/L-Tryptophan im Vergleich zu DGEBA/L-Tyrosin beobachtet.



Die synergistischen Effekte bei der Charbildung und die stark ausgeprägte intumescierende Schutzschicht, die durch die Wechselwirkung von L-Tryptophan und TSPS hervorgerufen werden, führen bei Tryp-TSPS-15 und Tryp-TSPS-20 zum frühzeitigen Erlöschen der Flamme. Während die bei der GBS der TSPS freigesetzten Gase als Treibmittel für die Charexpansion wirken, trägt die Zersetzung von L-Tryptophan zur Freisetzung thermisch stabiler, indolartiger Zersetzungsprodukte für die Charbildung bei. Infolgedessen werden die PHRR, MARHE, THR und TSR von Tryp-TSPS-20 um etwa 87 %, 92 %, 88 % beziehungsweise 92 % gegenüber Tryp-0 reduziert. Im Gegensatz dazu ergeben sich für Tyr-TSPS-20 lediglich Reduktionen für die PHRR, MARHE, THR und TSR von circa 65 %, 57 %, 31 % und 56 % im Vergleich zu Tyr-0. Ebenso ist der FRI von Tryp-TSPS-20 mit etwa 26 wesentlich größer als der von Tyr-TSPS-15 oder Dicy-TSPS-20 mit jeweils circa 2,2 beziehungsweise 4,2. Somit ist die Flammschutzwirkung der TSPS in DGEBA/L-Tryptophan im Vergleich zu der in DGEBA/Dicyandiamid oder DGEBA/L-Tyrosin deutlich überlegen.

Der Vergleich des Brandverhaltens des konventionellen DGEBA/Dicyandiamid und der teilweise bio-basierten DGEBA/AS mit TSPS als FSM bestätigt, dass die Substitution des Dicyandiamids durch L-Tryptophan im Allgemeinen einen positiven Einfluss auf das Brandverhalten hat (Hypothese 3). Im Gegensatz dazu führt die Substitution des Dicyandiamids durch L-Tyrosin zu einem verschlechterten Brandverhalten und somit geringeren Flammschutzwirkung der TSPS (Hypothese 3). Der folgende Abschnitt der Ergebnisse fokussiert sich auf die Flammschutzwirkung von PPA5 in DGEBA/AS und zielt auf eine Verbesserung des Brandverhaltens durch einen höheren Phosphoranteil in PPA5 gegenüber dem der TSPS ab (Hypothese 4).

## 5.4 Flamschutz von phosphatierten Polyaromaten in DGEBA/AS

Nach der Diskussion der thermischen Zersetzungsmechanismen, Flamschutzmechanismen und des Brandverhaltens von DGEBA/AS mit TSPS folgt nun die Analyse von DGEBA/AS mit PPA5 als FSM. Abschließend wird das Brandverhalten von DGEBA/AS mit TSPS mit dem von DGEBA/AS mit PPA5 verglichen, um den Einfluss der Molekülstrukturen, Phosphorgehalte und thermischen Zersetzungsmechanismen der FSM auf das Brandverhalten der Epoxide zu ermitteln.

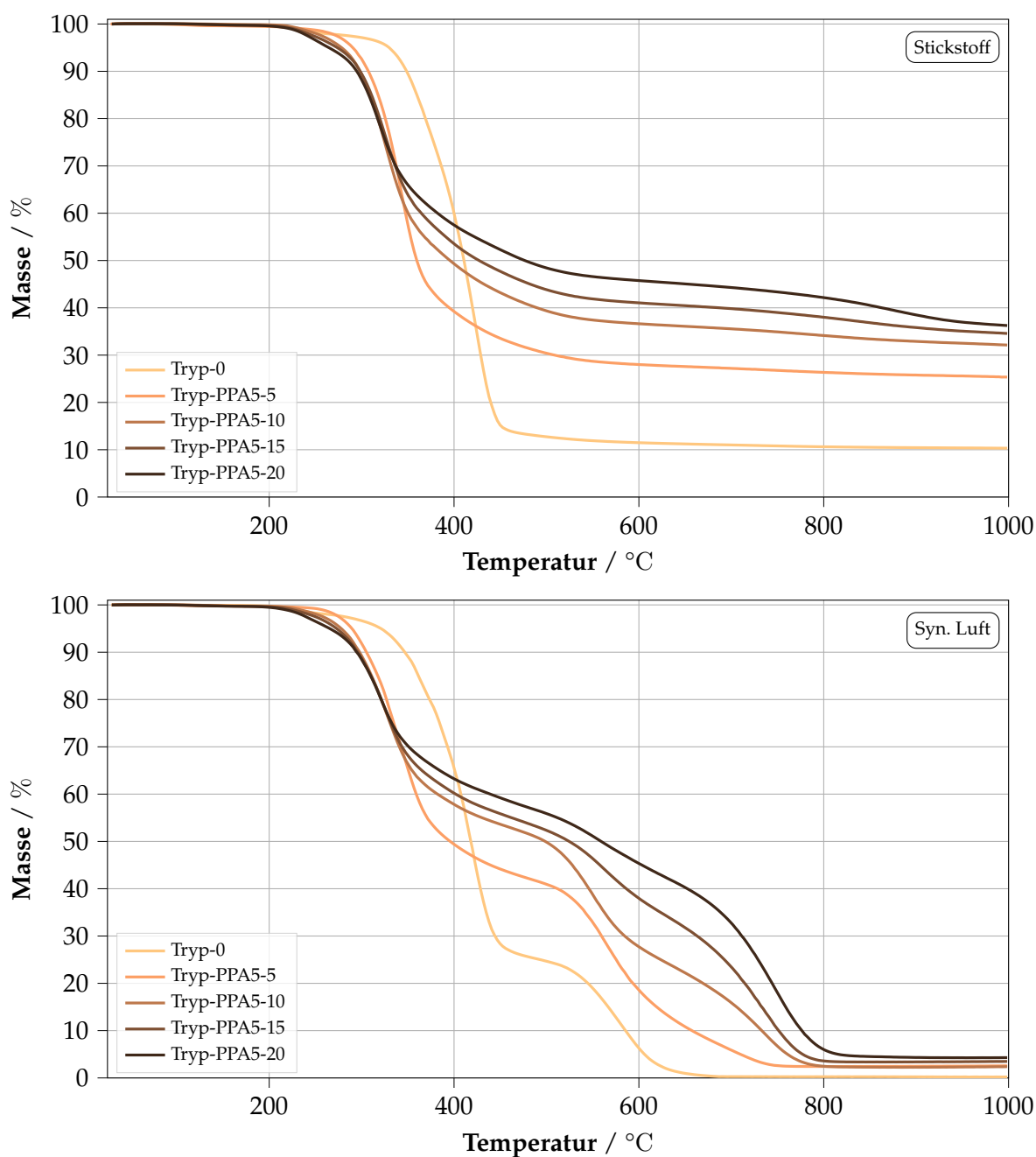
### 5.4.1 Einfluss phosphatierter Polyaromaten auf das thermische Zersetzungsverhalten von DGEBA/AS

Die Diskussion konzentriert sich hierbei auf die TGA-Daten, da die Analyse der TG-FTIR-MS-Daten aufgrund identischer Zersetzungs- und Flamschutzmechanismen von TSPS und PPA5 unterhalb und oberhalb der  $T_{\text{GBS}}$ , wie in Abschnitt 5.1 erläutert, redundant wäre. Aufgrund der bereits vervollständigten GBS von PPA5 zeigen sich quantitative Unterschiede im Massenverlust, die im Folgenden detailliert dargestellt werden.

#### 5.4.1.1 DGEBA/L-Tryptophan

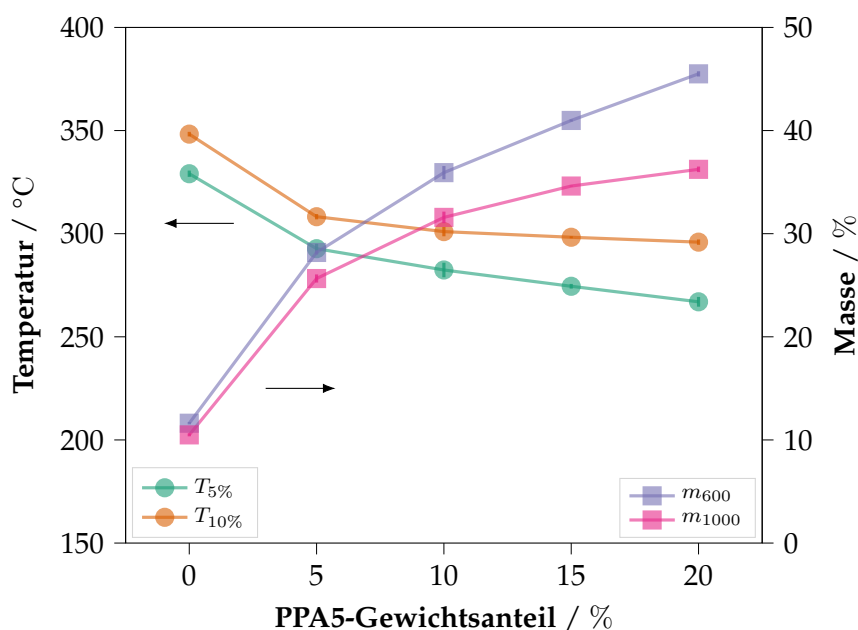
**Pyrolyse unter Stickstoff:** Die TGA-Thermogramme von DGEBA/L-Tryptophan mit TSPS und PPA5 sind qualitativ sehr ähnlich (vergleiche Abbildung 5.32 und Abbildung 5.46). Dies ist auf die analogen Zersetzungsmechanismen der beiden FSM unterhalb und oberhalb der  $T_{\text{GBS}}$  zurückzuführen. Allerdings führt die bereits aktivierte GBS von PPA5 zu einem verringerten Massenverlust im Temperaturbereich um die  $T_{\text{GBS}}$ , sodass die verbleibende Masse oberhalb dieser Temperatur generell höher ist als bei den Epoxiden mit TSPS. Ebenso liegen die  $T_{5\%}$  und  $T_{10\%}$  von DGEBA/L-Tryptophan mit PPA5 über denen der Proben mit TSPS. So beträgt beispielsweise die  $T_{5\%}$  von Tryp-TSPS-20 circa 240 °C, wohingegen Tryp-PPA5-20 etwa 267 °C erreicht.

Weiterhin führt der höhere Phosphoranteil von PPA5 (18,3 Gew.-%) im Vergleich zu dem der TSPS (15,9 Gew.-%) zu einem geringeren Massenverlust während der Zer-



**Abbildung 5.46:** TGA-Thermogramme von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen unter Stickstoff (oben) und synthetischer Luft (unten).

setzung des Duromernetzwerks durch vermehrte Dehydratisierungs-, Veresterungs-, Vernetzungs- und Aromatisierungsreaktionen [165–168]. Dies äußert sich etwa darin, dass Tryp-PPA5-20 eine  $m_{600}$  von etwa 45,5 % aufweist, wohingegen die  $m_{600}$  von Tryp-TSPS-20 circa 38,4 % beträgt (siehe Abbildung 5.47). Auch über höhere Temperaturen hinweg zeigt sich dieser Trend, sodass die  $m_{1000}$  von Tryp-PPA5-20 und Tryp-TSPS-20 jeweils etwa 36,2 % und 32 % betragen. Wie bereits bei DGEBA/L-Trypto-



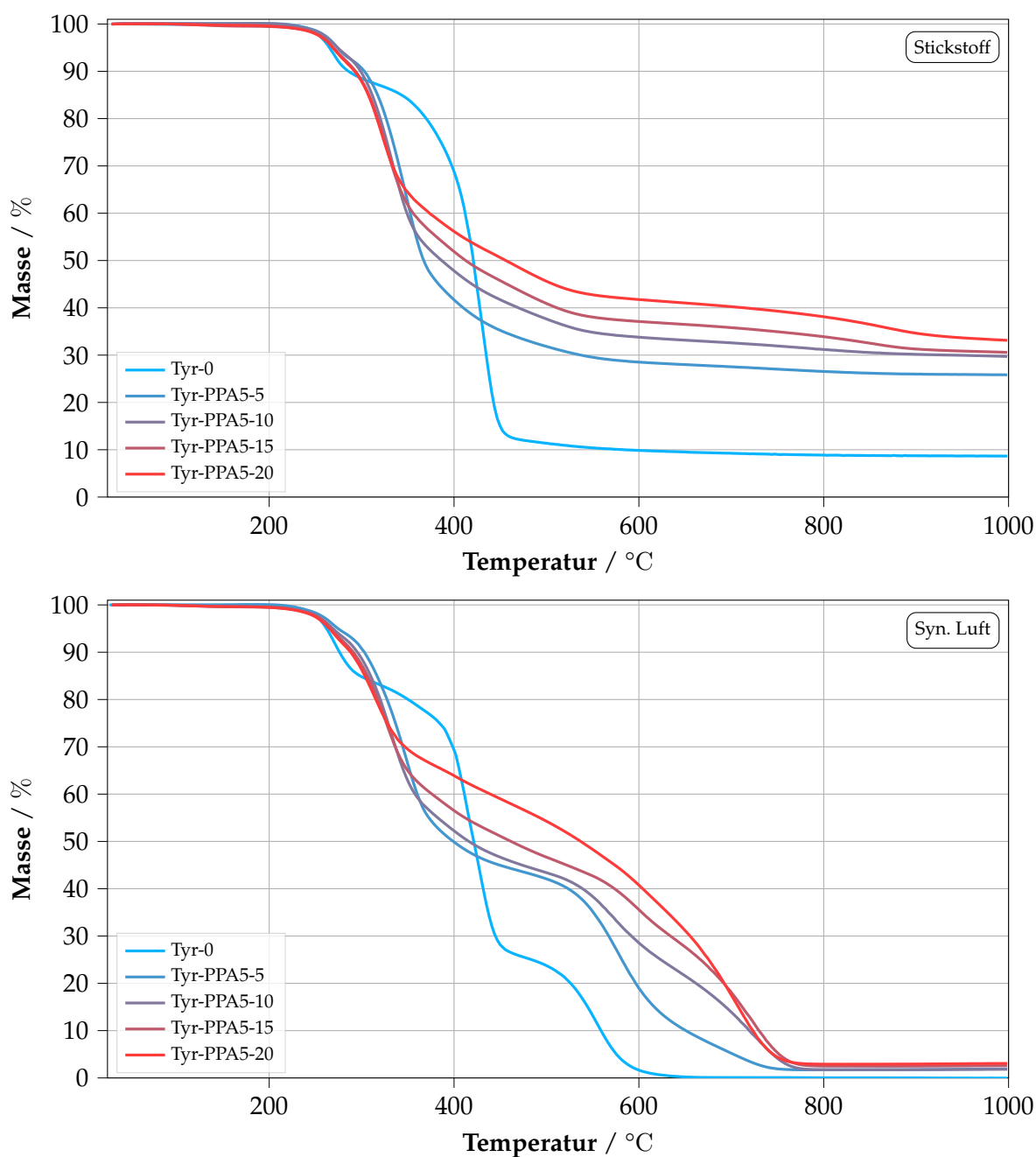
**Abbildung 5.47:**  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $m_{600}$  und  $m_{1000}$  von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen unter Stickstoff.

phan mit TSPS als FSM, ergibt sich durch die Reaktionen von PPA5 in der kondensierten Phase für Tryp-PPA5-20 eine höhere  $m_{600}$  als die circa 23,7 %, die für eine lineare Mischungsregel für Tryp-0 (11,6 %) und PPA5 (71,9 %) zu erwarten wären.

**TGA unter synthetischer Luft:** Unter synthetischer Luft wird der verringerte Massenverlust durch die bereits aktivierte GBS und die vermehrten Reaktionen von PPA5 in der kondensierten Phase ebenfalls deutlich (siehe Abbildung 5.46 unten). Dabei steigt die Temperatur, bei der die Masse der Epoxide nahezu null wird, mit PPA5 als FSM stärker an als durch die TSPS. So erreicht beispielsweise Tryp-PPA5-20 eine Masse von 10 % erst bei circa 768 °C im Vergleich zu 750 °C bei Tryp-TSPS-20. Zudem ist die  $m_{1000}$  von Tryp-PPA5-20 mit etwa 3 % deutlich größer als die circa 0,6 % Restmasse von Tryp-TSPS-20. Dabei könnte der größere Phosphoranteil in PPA5 zu einer vermehrten Bildung anorganischer, polyphosphatbasierter Gläser führen [182, 183, 265].

#### 5.4.1.2 DGEBA/L-Tyrosin

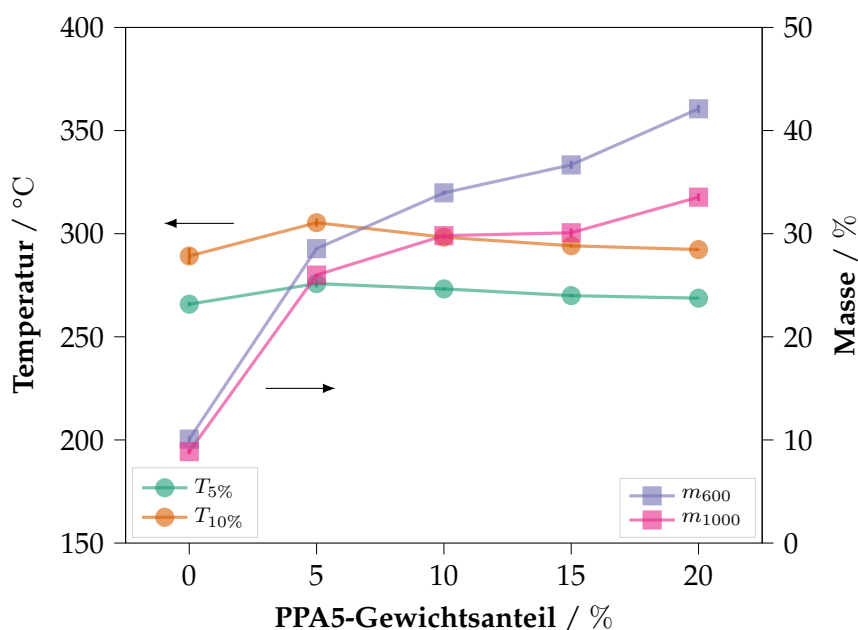
**Pyrolyse unter Stickstoff:** Die TGA-Thermogramme von DGEBA/L-Tyrosin mit PPA5 unter Stickstoff sind qualitativ ähnlich zu denen von DGEBA/L-Tyrosin mit TSPS (siehe Abbildung 5.48). Durch die Zugabe von PPA5 steigen zunächst  $T_{5\%}$  und  $T_{10\%}$  (siehe



**Abbildung 5.48:** TGA-Thermogramme von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen unter Stickstoff (oben) und synthetischer Luft (unten).

Abbildung 5.49). Dies ist wie durch die Zugabe der TSPS in DGEBA/L-Tyrosin ebenso wahrscheinlich auf den verringerten  $X_c$  in Tyr-PPA5-5 zurückzuführen. Bei weiterem Anstieg des PPA5-Gewichtanteils sinkt allerdings die  $T_{5\%}$  aufgrund der durch die höhere Konzentration an Phosphaten und Ammoniumphosphaten geförderte säurekatalysierte Zersetzung des Duromernetzwerks [24].

Die bereits aktivierte GBS von PPA5 führt auch bei DGEBA/L-Tyrosin zu einem ver-



**Abbildung 5.49:**  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $m_{600}$  und  $m_{1000}$  von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen unter Stickstoff.

ringerten Massenverlust im Temperaturbereich um die  $T_{\text{GBS}}$ . Folglich ist die Masse von DGEBA/L-Tyrosin mit PPA5 oberhalb von  $T_{\text{GBS}}$  im Allgemeinen größer als die der Epoxide mit TSPS als FSM. Dadurch ergeben sich durch die Zugabe von PPA5 größere  $T_{5\%}$  und  $T_{10\%}$ , wobei die  $T_{5\%}$  von Tyr-PPA5-20 und Tyr-TSPS-20 jeweils etwa 269 °C beziehungsweise 245 °C betragen.

Die vermehrten Reaktionen von PPA5 in der kondensierten Phase gegenüber denen der TSPS bewirken zudem einen verringerten Massenverlust während der Zersetzung des Duromernetzwerks [165–168]. So liegt die  $m_{600}$  von Tyr-PPA5-20 mit circa 42,1 % wesentlich über der von Tyr-TSPS-20 mit etwa 34,9 %. Ebenso wie in den anderen Materialsystemen ist die  $m_{1000}$  von Tyr-PPA5-20 mit etwa 33,5 % wesentlich größer als die 13,6 %, die die lineare Mischungsregel zwischen Tyr-0 (8,9 %) und PPA5 (32,3 %) vorhersagt.

**TGA unter synthetischer Luft:** Unter synthetischer Luft steigt mit zunehmendem PPA5-Gewichtsanteil die thermische Stabilität des Chars, wobei die TGA-Thermogramme von Tyr-PPA5-15 und Tyr-PPA5-20 oberhalb von 600 °C relativ ähnlich sind (siehe Abbildung 5.46 unten). Hierbei wird durch die Zugabe von PPA5 die thermische Stabilität des Chars weniger stark erhöht als durch die TSPS. Beispielsweise erreicht

Tyr-PPA5-20 eine Masse von 10 % bereits bei circa 722 °C, wohingegen Tyr-TSPS-20 diesen Wert bei etwa 740 °C erreicht. Die  $m_{1000}$  von Tyr-PPA5-20 ist mit etwa 3 % durch die verstärkte Bildung von anorganischen, polyphosphatbasierten Gläsern deutlich größer als die circa 0,4 % Restmasse von Tyr-TSPS-20 [182, 183, 265].

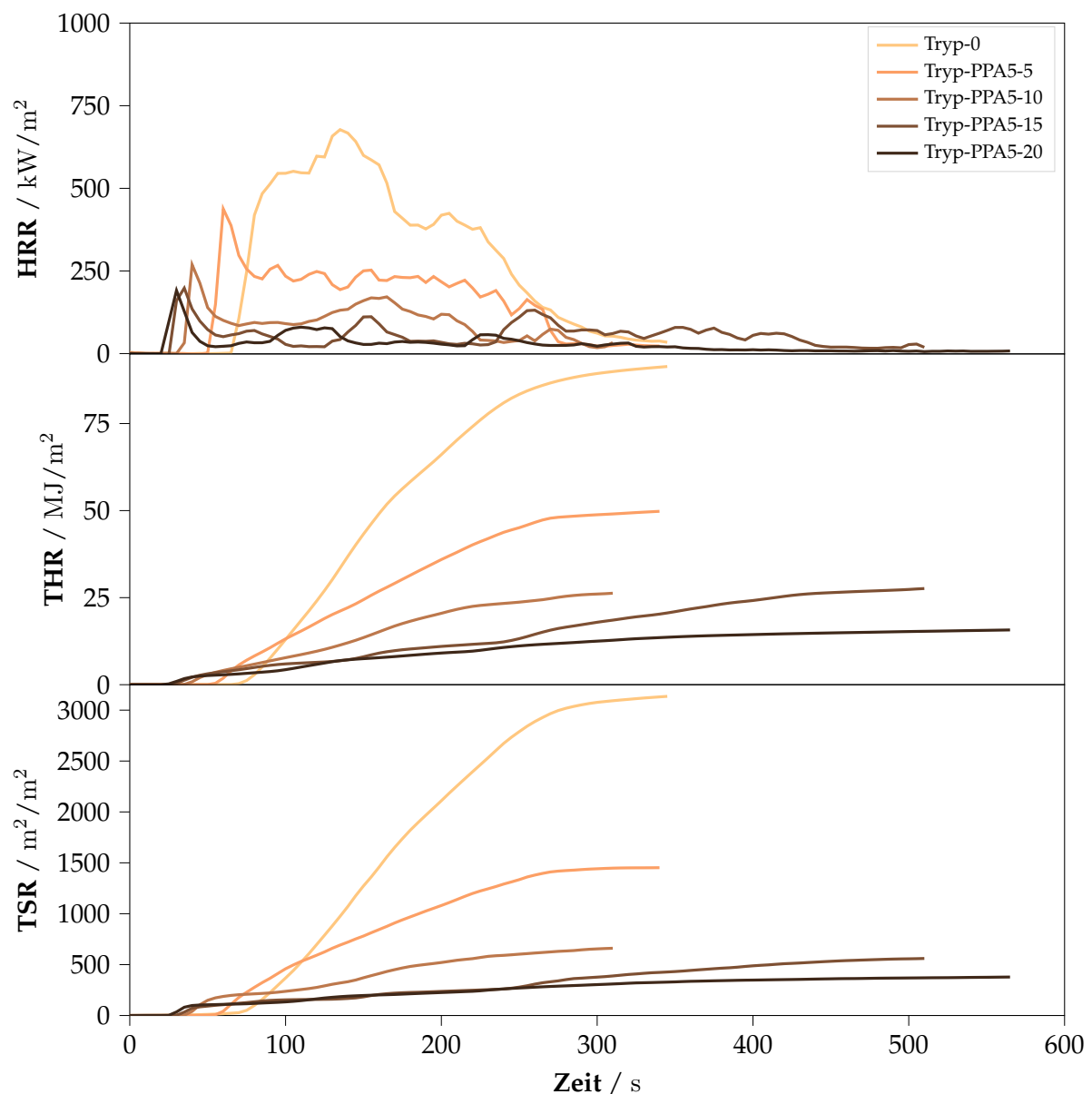
Bemerkenswerterweise liegen die Temperaturen, bei denen die Masse unter synthetischer Luft auf 10 % sinkt, bei DGEBA/L-Tryptophan mit PPA5 deutlich über denen von DGEBA/L-Tyrosin mit PPA5 als FSM. Beispielsweise besitzt Tyr-PPA5-20 circa 10 % Masse bei etwa 722 °C, wohingegen Tryp-PPA5-20 die gleiche Masse erst bei circa 768 °C erreicht. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der höheren thermo-oxidativen Stabilität des Chars von DGEBA/L-Tryptophan mit TSPS gegenüber der von DGEBA/L-Tyrosin mit TSPS. Die Auswirkungen des unterschiedlichen thermischen Zersetzungsverhaltens auf das Brandverhalten der Epoxide werden im folgenden Abschnitt erörtert.

## 5.4.2 Einfluss phosphatierter Polyaromaten auf das Brandverhalten von DGEBA/AS

### 5.4.2.1 DGEBA/L-Tryptophan

Wie bereits in Abschnitt 5.2.3 besprochen, betragen die TTI, PHRR, MARHE, THR und TSR von Tryp-0 jeweils circa 69 s, 697 kW/m<sup>2</sup>, 337 kW/m<sup>2</sup>, 91,3 MJ/m<sup>2</sup> und 3060 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> (siehe Abbildung 5.50). Mit zunehmendem PPA5-Gewichtsanteil zeigen sich ähnliche Trends wie bei der Zugabe von TSPS: So sinken beispielsweise die TTI, PHRR, MARHE, THR und TSR von Tryp-PPA5-5 signifikant auf jeweils etwa 58 s, 444 kW/m<sup>2</sup>, 180 kW/m<sup>2</sup>, 50,4 MJ/m<sup>2</sup> und 1460 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>. Während die Verringerung der TTI auf die säurekatalysierte Zersetzung der Epoxidmatrix zurückzuführen ist, bewirken die Dehydratisierungs-, Veresterungs-, Vernetzungs- und Aromatisierungsreaktionen von PPA5 in der kondensierten Phase die Reduktion der PHRR, MARHE, THR und TSR [165–168].

Mit weiter steigendem PPA5-Gewichtsanteil setzen sich diese Trends fort. Wie auch bei den Proben mit TSPS führt die intumeszierende Schutzschichtbildung zur Reduktion der PHRR, MARHE, THR und TSR – jedoch ist die Expansion der Proben mit PPA5 als FSM wesentlich geringer ausgeprägt. Dies liegt daran, dass durch die bereits aktivierte GBS von PPA5 weniger Treibmittel wie Ammoniak, Wasser und CO<sub>2</sub> freigesetzt werden,



**Abbildung 5.50:** HRR, THR und TSR von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen.

was die Expansion der Schutzschicht und damit deren Barrierewirkung reduziert.

Im Gegensatz zu Tryp-TSPS-20 erlischt die Flamme bei Tryp-PPA5-20 nicht unmittelbar nach der anfänglichen Entzündung. Stattdessen erreicht die HRR kurzzeitig einen Maximalwert von circa  $173 \text{ kW/m}^2$ , fällt danach auf etwa  $30 \text{ kW/m}^2$  ab und erlischt allmählich, wobei die HRR bei ungefähr 500 s nahezu null wird. Infolgedessen erreicht die MARHE circa  $55 \text{ kW/m}^2$ . Während dieses Vorgangs expandieren die Proben kontinuierlich, sodass die THR und TSR durch die Intumeszenz auf etwa  $17,7 \text{ MJ/m}^2$  beziehungsweise  $350 \text{ m}^2/\text{m}^2$  reduziert werden. Insgesamt werden die PHRR, MARHE,



THR und TSR von Tryp-PPA5-20 im Vergleich zu Tryp-0 jeweils um circa 75 %, 84 %, 81 % und 89 % verringert.

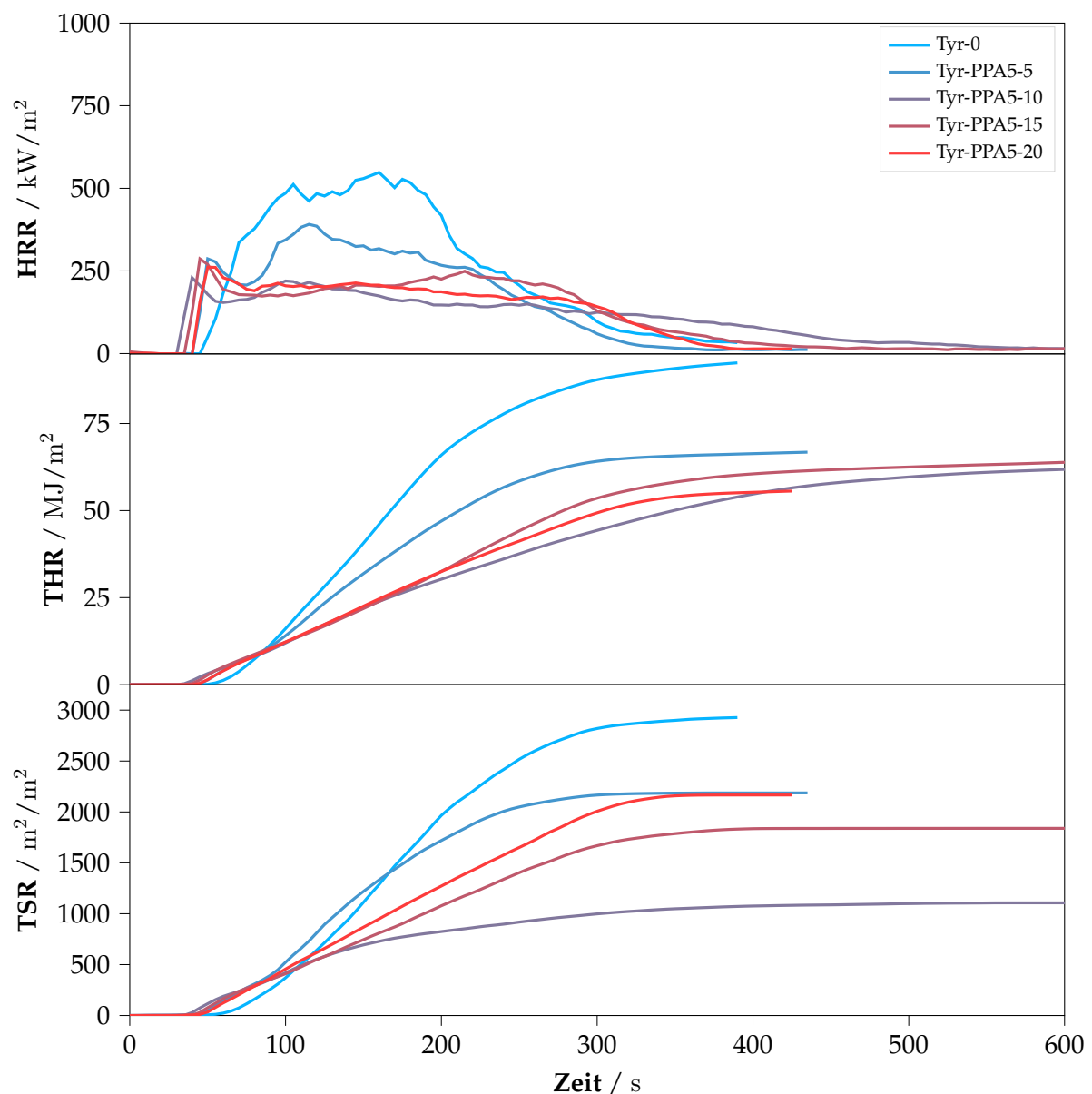
#### 5.4.2.2 DGEBA/L-Tyrosin

Wie in Abschnitt 5.2.3 besprochen, betragen die TTI, PHRR, MARHE, THR und TSR von Tyr-0 jeweils circa 57 s, 577 kW/m<sup>2</sup>, 344 kW/m<sup>2</sup>, 90,6 MJ/m<sup>2</sup> und 2940 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> (siehe Abbildung 5.51). Mit der Zugabe von PPA5 in DGEBA/L-Tyrosin sinken bereits bei Tyr-PPA5-5 die PHRR, MARHE, THR und TSR auf etwa 363 kW/m<sup>2</sup>, 227 kW/m<sup>2</sup>, 67,6 MJ/m<sup>2</sup> und 2115 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>. Dies ist überwiegend den Reaktionen von PPA5 in der kondensierten Phase zuzuschreiben [165–168].

In Übereinstimmung mit den CK-Ergebnissen von DGEBA/L-Tyrosin mit TSPS als FSM resultieren aus der weiteren Erhöhung des PPA5-Gewichtsanteils nur geringe Reduktionen der PHRR, MARHE und THR. So sinken beispielsweise die PHRR, MARHE und THR von Tyr-PPA5-10 auf circa 249 kW/m<sup>2</sup>, 165 kW/m<sup>2</sup> und 65,1 MJ/m<sup>2</sup>. Im Gegensatz dazu nimmt die TSR weiter signifikant auf etwa 1225 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> ab. Gleichzeitig ist zu beobachten, dass die Expansion der Proben mit PPA5 als FSM bei DGEBA/L-Tyrosin weniger ausgeprägt ist als bei den entsprechenden Proben mit TSPS.

Interessanterweise zeigen die PHRR, MARHE, THR und TSR bei höheren PPA5-Gewichtsanteilen keine einheitlichen Trends: Während die PHRR von Tyr-PPA5-15 leicht auf circa 298 kW/m<sup>2</sup> steigt und bei Tyr-PPA5-20 wieder auf etwa 257 kW/m<sup>2</sup> fällt, sinkt die THR kontinuierlich auf circa 60,7 MJ/m<sup>2</sup> für Tyr-PPA5-15 beziehungsweise 56,4 MJ/m<sup>2</sup> für Tyr-PPA5-20. Gleichzeitig steigt die TSR von Tyr-PPA5-20 signifikant auf etwa 1960 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>. Ein möglicher Grund für dieses Verhalten könnte in einer reduzierten Expansion der Proben sowie in einer veränderten Morphologie der intumeszierenden Schutzschicht liegen [330]. Zudem ist zu berücksichtigen, dass die Rauchfreisetzung von zahlreichen Parametern abhängt – darunter das Sauerstoff-Brennstoff-Verhältnis, das sich mit der Brennstofffreisetzungsrate verändert [331].

Zusammengefasst zeigt sich, dass PPA5 einen positiven Einfluss auf das Brandverhalten von DGEBA/L-Tyrosin hat, wobei die geringsten PHRR, MARHE, THR und TSR jeweils bei unterschiedlichen PPA5-Gewichtsanteilen erzielt werden. Beispielsweise werden bei Tyr-PPA5-20 die PHRR, MARHE, THR und TSR im Vergleich zu Tyr-0 jeweils um



**Abbildung 5.51:** HRR, THR und TSR von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen.

circa 55 %, 52 %, 38 % und 33 % reduziert.

#### 5.4.2.3 Schlussfolgerungen

Die Flammenschutzmechanismen von PPA5 in DGEBA/AS entsprechen weitestgehend denen der TSPS (siehe Abschnitt 5.3.3.3). Allerdings ist die Barrierewirkung der intumeszierenden Schutzschicht bei PPA5 aufgrund der geringeren Freisetzung von Gasen im Temperaturbereich der GBS deutlich reduziert. Die unterschiedlichen Molekülstrukturen und Phosphoranteile der TSPS und PPA5 sowie der Einfluss der GBS auf

das Brandverhalten von DGEBA/AS werden im folgenden Abschnitt weitergehend analysiert.

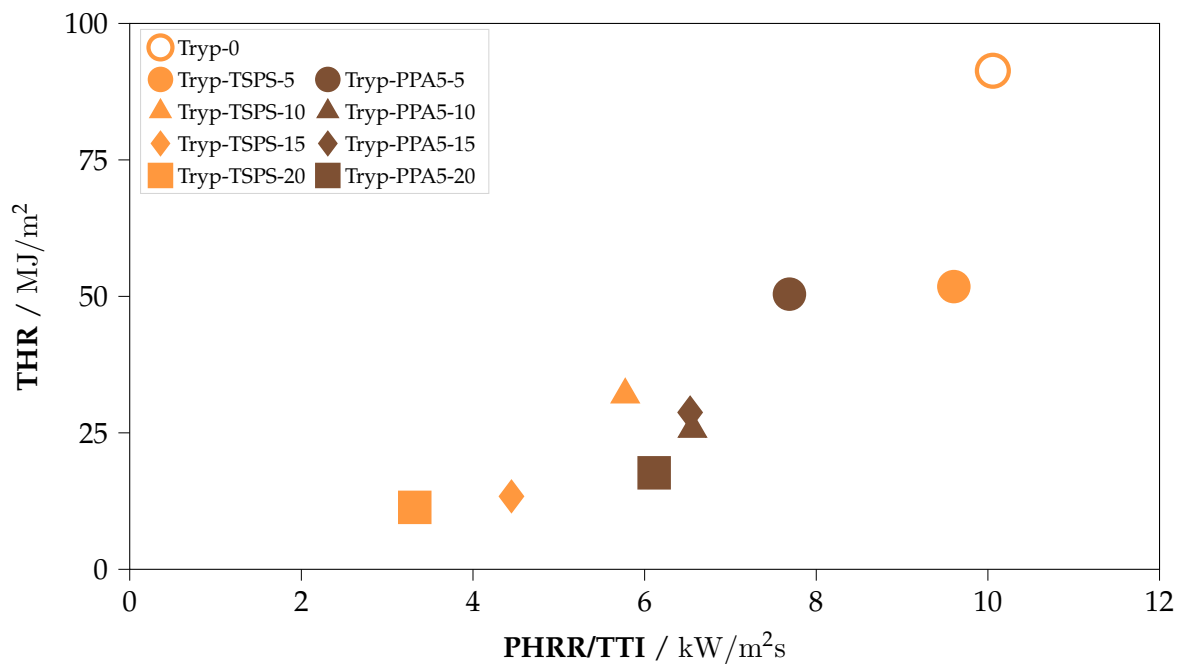
### 5.4.3 Vergleich der Flammschutzwirkung thermisch stabilisierter phosphatierter Stärke und phosphatierter Polyaromaten

Nach der Diskussion des Brandverhaltens von DGEBA/L-Tryptophan und DGEBA/L-Tyrosin mit PPA5 als FSM werden nun die CK-Ergebnisse dieser Materialsysteme mit denen von DGEBA/AS mit TSPS verglichen. Dadurch werden die Einflüsse des Matrixmaterials sowie des eingesetzten FSM auf das Brandverhalten der Epoxide ersichtlich.

#### 5.4.3.1 DGEBA/L-Tryptophan

Der Einfluss der unterschiedlichen Molekülstrukturen und Phosphoranteile von TSPS und PPA5 sowie die Auswirkung der GBS auf das Brandverhalten von DGEBA/L-Tryptophan wird in Abbildung 5.52 dargestellt. Obwohl PPA5 mit 18,3 Gew.-% einen höheren Phosphorgehalt aufweist als die TSPS mit 15,9 Gew.-%, bewirkt die GBS der TSPS bereits im Temperaturbereich unterhalb der Zersetzung des Epoxidnetzwerks die Freisetzung nicht brennbarer Gase. Diese verdünnen die Konzentration brennbarer Verbindungen in der Flammenzone und treiben die Expansion der Proben voran. Durch die stärker expandierte intumeszierende Schutzschicht sind die PHRR von DGEBA/L-Tryptophan mit TSPS-Anteilen größer 5 Gew.-% wesentlich geringer als die von DGEBA/L-Tryptophan mit gleichem PPA5-Gewichtsanteil. Zudem führt der höhere Phosphorgehalt in den Epoxiden mit PPA5 zu kürzeren TTI im Vergleich zu den Duromeren mit TSPS. Insgesamt liegen die Datenpunkte von DGEBA/L-Tryptophan mit PPA5 im Petrella-Diagramm tendenziell rechts von den Proben mit TSPS. Da das Erlöschen der Flamme bei Tryp-TSPS-15 und Tryp-TSPS-20 zu stark verringerten THR führt, liegen diese Datenpunkte unterhalb der Duromere mit PPA5.

Diese Ergebnisse spiegeln sich auch in den FRI der beiden Materialsysteme wider, wobei Tryp-TSPS-20 mit etwa 26 einen wesentlich größeren FRI besitzt als Tryp-PPA5-20 mit circa 9,2 (vergleiche Tabelle 5.2 und Tabelle 5.4). Ebenso liegt der TPI von Tryp-TSPS-20 bei etwa 71, wohingegen Tryp-PPA5-20 lediglich circa 25 erreicht. Die geringeren PHRR



**Abbildung 5.52:** Petrella-Diagramm von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen TSPS- und PPA5-Gewichtsanteilen.

und THR von Tryp-TSPS-20 verglichen mit denen von Tryp-PPA5-20 resultieren in verringerten  $\Delta_{\text{FIFD}}$  und  $\Delta_{\text{Charring}}$  bei Tryp-PPA5-20.

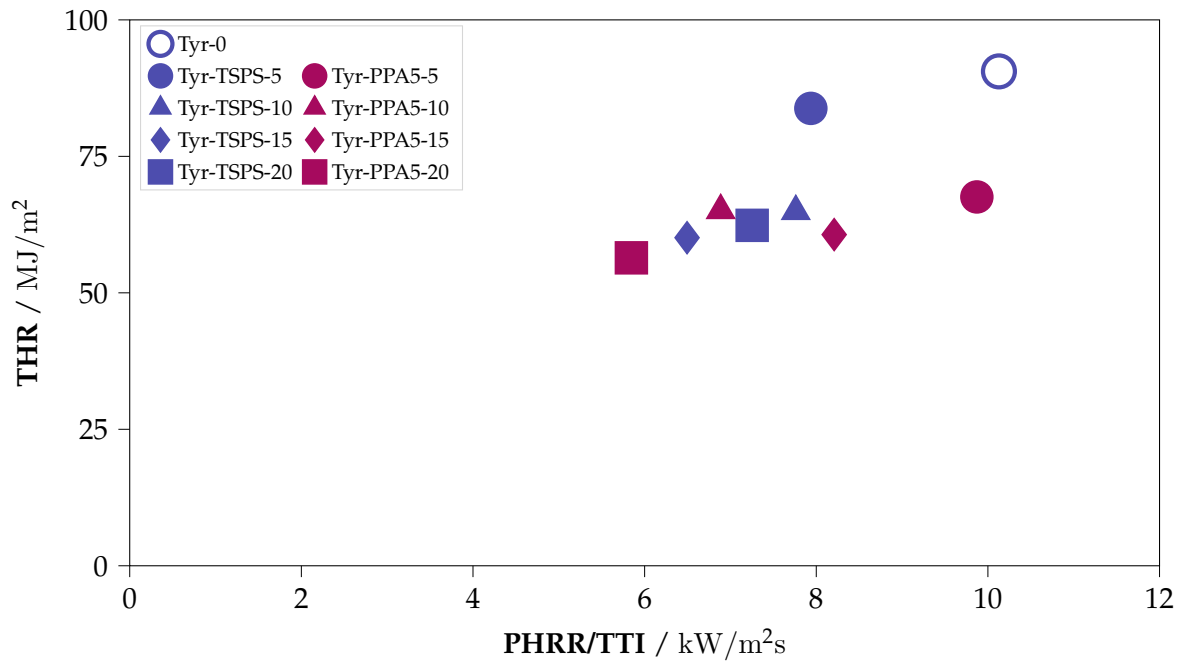
**Tabelle 5.4:** FRI, TPI,  $\Delta_{\text{FIFD}}$  und  $\Delta_{\text{Charring}}$  von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen.

|              | FRI / - | TPI / - | $\Delta_{\text{FIFD}}$ / % | $\Delta_{\text{Charring}}$ / % |
|--------------|---------|---------|----------------------------|--------------------------------|
| Tryp-0       | 1,1     | 1,2     | -0,3                       | 1,4                            |
| Tryp-PPA5-5  | 2,5     | 3,4     | 16,4                       | 35,8                           |
| Tryp-PPA5-10 | 5,9     | 11,0    | 29,7                       | 60,6                           |
| Tryp-PPA5-15 | 5,2     | 12,9    | 28,4                       | 55,4                           |
| Tryp-PPA5-20 | 9,2     | 24,5    | 42,8                       | 64,2                           |

#### 5.4.3.2 DGEBA/L-Tyrosin

Der Petrella-Plot von DGEBA/L-Tyrosin mit TSPS beziehungsweise PPA5 als FSM zeigt aufgrund gegenläufiger Trends in den CK-Ergebnissen kein einheitliches Bild (siehe Abbildung 5.53). Ebenso ist der FRI je nach betrachtetem FSM-Gewichtsanteil für TSPS oder PPA5 größer, wobei der FRI mit circa 3 sein Maximum bei Tyr-PPA5-20 erreicht (vergleiche Tabelle 5.3 und Tabelle 5.5). Die stärker ausgeprägte Expansion der Proben

durch die GBS der TSPS führt im Allgemeinen zu höheren TPI in DGEBA/L-Tyrosin mit TSPS.



**Abbildung 5.53:** Petrella-Diagramm von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen TSPS- und PPA5-Gewichtsanteilen.

**Tabelle 5.5:** FRI, TPI,  $\Delta_{\text{FIFD}}$  und  $\Delta_{\text{Charring}}$  von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen.

|             | FRI / - | TPI / - | $\Delta_{\text{FIFD}}$ / % | $\Delta_{\text{Charring}}$ / % |
|-------------|---------|---------|----------------------------|--------------------------------|
| Tyr-0       | 1,1     | 1,4     | 2,9                        | -0,6                           |
| Tyr-PPA5-5  | 1,5     | 3,1     | 9,8                        | 15,2                           |
| Tyr-PPA5-10 | 2,2     | 4,6     | 6,4                        | 22,0                           |
| Tyr-PPA5-15 | 2,0     | 4,1     | 13,6                       | 23,0                           |
| Tyr-PPA5-20 | 3,0     | 5,2     | 15,9                       | 28,4                           |

#### 5.4.4 Zusammenfassung

Die Untersuchung der thermischen Zersetzungsmechanismen, Flamschutzmechanismen und des Brandverhaltens von DGEBA/AS mit PPA5 stellt die erstmalige Anwendung von PPA als FSM in ASE dar. Durch die TM der PS unterhalb der  $T_{\text{GBS}}$  und der TM der PPA oberhalb der  $T_{\text{GBS}}$  sind die Zersetzungsmechanismen der TSPS und PPA5 im

Temperaturbereich unterhalb und oberhalb der  $T_{\text{GBS}}$  identisch. Neben den unterschiedlichen Molekülstrukturen und Phosphoranteilen der FSM, hat die GBS als zusätzlicher Zersetzungsmechanismus in TSPS einen zentralen Einfluss auf das Brandverhalten der Epoxide mit TSPS.

Der Massenverlust der Epoxide mit PPA5 wird durch das Ausbleiben der GBS bei Erreichen der  $T_{\text{GBS}}$  gegenüber den Duromeren mit TSPS reduziert. Allerdings spielen die dabei freigesetzten Gase eine wichtige Rolle als Treibmittel für die Expansion der intumeszierenden Schutzschicht, deren Barrierewirkung in der CK aufgrund der verminderten Expansion abgeschwächt wird. Dank des höheren Phosphoranteils von PPA5 finden zudem vermehrt Reaktionen in der kondensierten Phase statt, die zur Steigerung der thermo-oxidativen Stabilität des Chars von DGEBA/L-Tryptophan beitragen und die Bildung anorganischer, polyphosphatbasierter Gläser begünstigen. Insgesamt bewirkt der Einsatz von TSPS gegenüber PPA5 einen im Allgemeinen positiven Einfluss auf das Brandverhalten von DGEBA/L-Tryptophan. Bei DGEBA/L-Tyrosin können, abhängig vom FSM-Gewichtsanteil, sowohl TSPS als auch PPA5 zu einer größeren Erhöhung des FRI führen. Der Vergleich der FRI von DGEBA/AS mit TSPS und PPA5 als FSM belegt, dass die Substitution von TSPS durch PPA5 das Brandverhalten der Duromere im Allgemeinen nicht verbessert (Hypothese 4).

Die Analyse der Ergebnisse legt nahe, dass sowohl TSPS als auch PPA spezifische Vor- und Nachteile mit sich bringen, die im Folgenden näher erläutert werden:

#### **Vorteile der TSPS:**

- Die Synthese und TM der TSPS erfolgen ohne Aktivierung der GBS, während für die Gewinnung von PPA eine vollständige GBS notwendig ist. Da der Massenverlust durch die GBS etwa 25 % beträgt, ist der Ertrag an TSPS bei gleichem Materialeinsatz an Stärke, Phosphorsäure und Harnstoff wesentlich größer als der an PPA. Durch den höheren Ertrag der TSPS im Vergleich zu PPA ergibt sich ein besseres Preis-Leistungs-Verhältnis.
- Die TM der TSPS wird bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt als die Synthese der PPA, was ebenfalls zu einem vorteilhaften Kosten-Nutzen-Verhältnis beiträgt.
- Die vermehrte Freisetzung nicht brennbarer Gase während der Aktivierung der GBS in TSPS reduziert nicht nur die Konzentration brennbarer Verbindungen in

der Flammenzone, sondern unterstützt auch die Expansion der intumeszierenden Schutzschicht der Duromere während des Brandes.

#### **Vorteile der PPA:**

- Durch die erforderliche Aktivierung der GBS während der TM wird der Phosphoranteil der PPA im Vergleich zur TSPS erhöht. Da die Potenz eines FSM in der Regel mit dem Phosphoranteil korreliert, kann so ein bio-basiertes FSM mit aromatischer Molekülstruktur und potentiell verbesserter Flammschutzwirkung synthetisiert werden.
- Der erhöhte Phosphoranteil der PPA resultiert durch ausgeprägtere Dehydratisierungs-, Veresterungs-, Vernetzungs- und Aromatisierungsreaktionen, sowie der Bildung von anorganischen, polyphosphatbasierten Gläsern in erhöhten Restmassen unter Stickstoff und synthetischer Luft. Dies hat im Allgemeinen einen positiven Einfluss auf das Brandverhalten von Polymeren.
- Die Aktivierung der GBS im Rahmen der Synthese beziehungsweise der TM der PPA führt zu einem geringeren Massenverlust in den für die Polymerprozessierung relevanten Temperatur- und Zeitbereichen. Dadurch wird die thermische Stabilität der PPA erhöht, was ihren Einsatz in Thermoplasten oder Duromeren, die höhere Verarbeitungstemperaturen erfordern, ermöglicht.

Die Gegenüberstellung der Vorzüge von TSPS und PPA zeigt, dass der jeweilige Vorteil des einen FSM zugleich den Nachteil des anderen darstellt. Dies wirft die zentrale Frage auf, ob der Kompromiss zwischen möglicherweise geringerer Flammschutzwirkung und erhöhter thermischer Stabilität der PPA notwendig ist, um den Einsatz dieser bio-basierten FSM in Polymeren zu ermöglichen. Letztlich muss die Entscheidung, welches der beiden FSM einen positiveren Einfluss auf das Verarbeitungs- und Brandverhalten der Matrixmaterialien ausübt, polymerindividuell abgewogen werden.

# 6 Zusammenfassung und Ausblick

## 6.1 Zusammenfassung

Die Arbeit schließt mit der Zusammenfassung der wesentlichen Erkenntnisse der durchgeführten Untersuchungen sowie der Bewertung der den einzelnen Ergebnisteilen zugrunde liegenden Hypothesen.

### 1. Einfluss der TM auf PS und PPA

Im ersten Abschnitt der Ergebnisse und Diskussion wurde untersucht, wie die TM die Molekülstrukturen, die chemischen Zusammensetzungen, die thermischen Zersetzungsmechanismen und die thermischen Stabilitäten der PS und PPA beeinflussen. Abhängig von der gewählten Methode, Temperatur und Dauer der TM werden spezifische thermische Zersetzungsmechanismen aktiviert, die unter anderem den Abbau von Restharnstoff und Carbamaten, die teilweise Zersetzung von Phosphaten und Ammoniumphosphaten sowie die Aktivierung der GBS und die Transformation der PS in PPA bewirken. Die PPA sind durch aliphatische Kohlenstoffatome vernetzte Aromaten, die mittels Phosphaten und Ammoniumphosphaten funktionalisiert und teilweise miteinander vernetzt sind.

Zudem führt die Freisetzung nicht phosphorhaltiger Verbindungen während der TM zu einer Erhöhung des Phosphoranteils von 13,7 Gew.-% in PPA0 auf 18,3 Gew.-% in PPA5, entsprechend des bis oberhalb der GBS auftretenden Massenverlusts und des ursprünglichen Phosphoranteils in PPA0.

Die TM der PS führt zu einem verringerten Massenverlust der PS und PPA bei erneuter Temperaturerhöhung. Dabei sind die thermischen Zersetzungsmechanismen von TSPS und PPA außerhalb der  $T_{\text{GBS}}$  identisch und durch die TM unverändert, was sich in einer vertikalen Verschiebung der TGA-Thermogramme äußert. Daraus folgt, dass die Flammenschutzmechanismen von TSPS und PPA oberhalb der  $T_{\text{GBS}}$  identisch sein sollten. Isotherme TGA-Messungen belegen eine Steigerung der maximalen Verarbeitungstemperatur über 30 min hinweg durch die TM von etwa 120 °C für PPA0 auf mindestens 160 °C für PPA5.



**Hypothese 1:** *Die thermische Modifizierung der phosphatierten Stärke steigert deren thermische Stabilität.*

In Anbetracht der beobachteten Verringerung des Massenverlusts von PS und PPA in dynamischen und isothermen TGA-Messungen durch deren TM lässt sich Hypothese 1 im Rahmen der vorliegenden Daten stützen.

## 2. Anwendbarkeit der TSPS als FSM in Epoxiden

Der zweite Abschnitt widmete sich der Analyse der thermischen Zersetzungsmechanismen, thermischen Stabilität, Flammschutzmechanismen und Flammschutzwirkung von DGEBA/Dicyandiamid mit TSPS als FSM. Die Erhöhung der Temperatur auf  $T_{\text{GBS}}$  führt zur Aktivierung der GBS der TSPS, was bei hohen TSPS-Gewichtsanteilen einen signifikanten Massenverlust im Temperaturbereich unterhalb des primären Zersetzungsschritts des Duromernetzwerks zur Folge hat. Gleichzeitig bewirkt die TSPS eine säurekatalysierte Zersetzung der Epoxide, wodurch diese beginnen, sich bereits bei niedrigeren Temperaturen zu zersetzen. Die durch die Phosphate und Ammoniumphosphate induzierten Dehydratisierungs-, Veresterungs-, Vernetzungs- und Aromatisierungsreaktionen tragen zur Reduktion des Massenverlusts während des Hauptzersetzungsschritts bei und stabilisieren den Char unter Stickstoff beziehungsweise synthetischer Luft. Die TG-FTIR-MS-Daten belegen dies durch die Verschiebung des Maximums des  $\text{CO}_2$ -Ionenstroms unter synthetischer Luft hin zu höheren Temperaturen durch die Zugabe von 25 Gew.-% TSPS.

Während der GBS setzt TSPS unter anderem Ammoniak, Wasser und  $\text{CO}_2$  frei, was die Konzentration brennbarer Gase in der Flammenzone reduziert und gleichzeitig als Treibmittel für die Expansion der intumeszierenden Schutzschicht dient. Diese Intumeszenz führt zu einer Reduktion der PHRR, MARHE, THR und TSR, wenngleich die säurekatalysierte Zersetzung der Epoxide zu einer Verringerung der TTI beiträgt. Die Flammschutzwirkung von TSPS in DGEBA/Dicyandiamid ist anhand des maximalen FRI von etwa 4,2 für Dicy-TSPS-20 als „gut“ einzustufen.

**Hypothese 2:** *Thermisch stabilisierte phosphatierte Stärke agiert in DGEBA/Dicyandiamid durch wirksame Flammschutzmechanismen.*

Die beobachtete Ausbildung effektiver Flammschutzmechanismen, insbesondere die Reduktion der PHRR, MARHE, THR und TSR sowie die Steigerung des FRI, stützt

Hypothese 2 im Rahmen der gesammelten Daten.

### 3. Substitution des petroleumbasierten Dicyandiamids durch AS

Im dritten Abschnitt wurden die thermischen Zersetzungsmechanismen, Flammschutzmechanismen und Flammschutzwirkung von DGEBA/L-Tryptophan und DGEBA/L-Tyrosin mit TSPS als FSM untersucht. Zunächst wurden die Zersetzungsmechanismen und -produkte der AS analysiert. Dabei bildet L-Tryptophan unter anderem Indole, die eine deutlich höhere thermische Stabilität besitzen als die während der Zersetzung freigesetzten Phenole von L-Tyrosin.

Das thermische Zersetzungsverhalten der AS spiegelt sich in den Zersetzungsmechanismen und -produkten der ASE ohne TSPS wider. Die Zugabe von TSPS führt in beiden Materialsystemen zu einer säurekatalysierten Zersetzung der Duomere sowie zu einer Verringerung des Massenverlusts während des Hauptzersetzungsschritts durch die Reaktionen der TSPS in der kondensierten Phase. Dabei besitzt der Char von DGEBA/L-Tryptophan durch die TSPS gegenüber DGEBA/L-Tyrosin unter Stickstoff höhere Restmassen und höhere thermo-oxidative Stabilitäten unter synthetischer Luft.

Die Flammschutzmechanismen der TSPS in DGEBA/AS sind ähnlich zu denen in DGEBA/Dicyandiamid, wobei durch die endotherme Zersetzung der AS-Kristalle in den ASE ein weiterer Flammschutzmechanismus aktiv ist. Auffallend ist das wiederholte Erlöschen und Wiederentzünden der Flamme während der CK-Messungen von Tryp-TSPS-15 und Tryp-TSPS-20. Während die durch die GBS freigesetzten Gase die Expansion fördern, tragen die Zersetzungsprodukte von L-Tryptophan zur Charbildung bei. Der Vergleich der FRI zeigt, dass DGEBA/L-Tyrosin maximal einen FRI von etwa 2,2 erreicht, wohingegen DGEBA/L-Tryptophan mit einem maximalen FRI von circa 26 als „exzellent“ einzustufen ist. Somit hat die verwendete AS beziehungsweise das Matrixmaterial einen signifikanten Einfluss auf die Flammschutzwirkung der TSPS.

**Hypothese 3:** *Die Substitution von Dicyandiamid durch Aminosäuren verbessert das Brandverhalten der Epoxide mit thermisch stabilisierter phosphatierter Stärke.*

In Anbetracht des maximalen FRI von DGEBA/Dicyandiamid, der mit etwa 4,2 zwischen den Werten von DGEBA/L-Tyrosin und DGEBA/L-Tryptophan liegt, kann Hypothese 3 – abhängig von der betrachteten AS – im Fall von L-Tryptophan gestützt,

im Fall von L-Tyrosin jedoch nicht bestätigt werden. Die erheblichen Unterschiede im Brandverhalten der einzelnen Matrixsysteme unterstreichen die Notwendigkeit, Hypothesen differenziert für jede AS zu formulieren.

#### 4. Substitution von TSPS durch PPA als FSM

Im vierten Abschnitt wurden anstelle der TSPS die selbstentwickelten PPA (PPA5) als FSM in DGEBA/AS eingesetzt. Hier zeigte sich, dass der höhere Phosphorgehalt von PPA5 vermehrt Reaktionen in der kondensierten Phase aktiviert, was zusammen mit dem geringeren Massenverlust von PPA5 zu einer höheren Restmasse von DGEBA/AS mit PPA5 gegenüber TSPS führt. Analog zu TSPS verzögert PPA5 die thermo-oxidative Zersetzung des Chars unter synthetischer Luft.

Allerdings wirkt sich das Ausbleiben der GBS von PPA5 während der CK in DGEBA/L-Tryptophan weniger positiv auf das Brandverhalten aus als bei der Verwendung von TSPS. Die reduzierte Gasfreisetzung im Temperaturbereich unterhalb des Hauptzersetzungsschritts des Duromernetzwerks verringert die Expansion der intumeszierenden Schutzschicht, was sich in geringeren Reduktionen der PHRR, MARHE, THR und TSR niederschlägt und zu einem geringeren FRI führt. Bei DGEBA/L-Tyrosin zeigen sich hingegen inkonsistente Trends, sodass abhängig vom FSM-Gewichtsanteil die FRI teils zugunsten von TSPS, teils zugunsten von PPA5 ausfallen.

**Hypothese 4:** *Die Substitution von thermisch stabilisierter phosphatierter Stärke durch phosphatierte Polyaromaten verbessert das Brandverhalten von DGEBA/AS.*

Insgesamt deuten die Ergebnisse, insbesondere die tendenziell niedrigeren FRI von DGEBA/AS mit PPA5, darauf hin, dass Hypothese 4 als falsifiziert anzusehen ist.

## 6.2 Ausblick

Auf Grundlage der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse lassen sich Perspektiven für zukünftige Untersuchungen und Einsatzmöglichkeiten ableiten. Die durch die TM erreichte Erhöhung der maximalen Verarbeitungstemperatur eröffnet die Möglichkeit, die entwickelten PPA auch in Thermoplasten mit relativ niedrigen  $T_g$  oder Schmelzpunkten als FSM einzusetzen (Hypothese 1). Dabei erscheint es sinnvoll, neben dem Einfluss der PPA auf das thermische Zersetzungs- und Brandverhalten auch die maximale Temperaturobergrenze für deren Compoundierung in Thermoplasten zu ermitteln.

Wie gezeigt, lässt sich die FlammSchutzwirkung der FSM durch die Kombination mit geeigneten Synergisten signifikant steigern (Hypothese 3). Die Entwicklung weiterer bio-basierter FSM, die synergistisch mit PPA wirken, stellt somit einen wichtigen Schritt zur Gestaltung nachhaltiger FSM-Systeme dar (Hypothese 4). Zudem könnte die beobachtete synergistische Wechselwirkung zwischen TSPS und L-Tryptophan auch durch die Zugabe konventioneller, phosphorhaltiger FSM in DGEBA/L-Tryptophan reproduziert werden. Eine Untersuchung des Brandverhaltens von ASE, die mit L-Tryptophan gehärtet und zusätzlich mit APP additiviert werden, könnte deren FlammSchutzwirkung und Nachhaltigkeit weiter verbessern.

Obwohl der Fokus dieser Arbeit auf den thermischen Zersetzungsmechanismen und dem Brandverhalten der entwickelten Epoxide lag, sind für deren Anwendung als Beschichtungs- oder Matrixmaterialien in Faserverbundkunststoffen auch die mechanischen Eigenschaften von großer Bedeutung. Die detaillierte Charakterisierung der Mechanik der entwickelten Materialsysteme stellt daher einen wesentlichen nächsten Schritt zu deren Anwendung dar. Darauf aufbauend könnten die Epoxide als Matrix in Faserverbundkunststoffen eingesetzt und sowohl ihre mechanischen als auch ihre brandtechnischen Eigenschaften umfassend untersucht werden.

# Anhang A.

## Tabellen

**Tabelle A.1:**  $T_{2\%}$ ,  $T_{5\%}$ ,  $m_{600}$  und  $m_{1000}$  der PS und PPA unter Stickstoff.

|      | $T_{2\%} / ^\circ\text{C}$ | $T_{5\%} / ^\circ\text{C}$ | $m_{600} / \%$ | $m_{1000} / \%$ |
|------|----------------------------|----------------------------|----------------|-----------------|
| PPA0 | 119,0                      | 153,6                      | 47,8           | 24,7            |
| PPA1 | 126,1                      | 172,8                      | 51,0           | 24,5            |
| PPA2 | 166,4                      | 185,1                      | 55,0           | 26,5            |
| PPA3 | 176,1                      | 188,9                      | 58,3           | 27,0            |
| PPA4 | 215,4                      | 252,0                      | 69,1           | 30,9            |
| PPA5 | 217,0                      | 262,4                      | 71,9           | 32,3            |

**Tabelle A.2:**  $T_{2\%}$ ,  $T_{5\%}$ ,  $m_{600}$  und  $m_{1000}$  der PS und PPA unter synthetischer Luft.

|      | $T_{2\%} / ^\circ\text{C}$ | $T_{5\%} / ^\circ\text{C}$ | $m_{600} / \%$ | $m_{1000} / \%$ |
|------|----------------------------|----------------------------|----------------|-----------------|
| PPA0 | 140,8                      | 164,7                      | 43,8           | 9,3             |
| PPA1 | 150,4                      | 178,9                      | 51,1           | 13,0            |
| PPA2 | 166,5                      | 184,9                      | 53,4           | 8,7             |
| PPA3 | 171,3                      | 186,7                      | 54,5           | 10,3            |
| PPA4 | 208,8                      | 242,3                      | 64,6           | 8,3             |
| PPA5 | 213,7                      | 258,7                      | 66,0           | 9,0             |

**Tabelle A.3:**  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $m_{600}$  und  $m_{1000}$  von DGEBA/Dicyandiamid mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen unter Stickstoff [110].

|              | $T_{5\%} / ^\circ\text{C}$ | $T_{10\%} / ^\circ\text{C}$ | $m_{600} / \%$ | $m_{1000} / \%$ |
|--------------|----------------------------|-----------------------------|----------------|-----------------|
| Dicy-0       | 347,8                      | 360,9                       | 12,3           | 10,9            |
| Dicy-TSPS-5  | 315,8                      | 330,1                       | 20,6           | 18,6            |
| Dicy-TSPS-10 | 307,2                      | 327,1                       | 22,7           | 19,9            |
| Dicy-TSPS-15 | 276,4                      | 307,1                       | 25,9           | 21,3            |
| Dicy-TSPS-20 | 246,6                      | 293,1                       | 28,0           | 21,6            |
| Dicy-TSPS-25 | 225,3                      | 272,5                       | 31,7           | 22,8            |

**Tabelle A.4:**  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $m_{600}$  und  $m_{1000}$  von DGEBA/Dicyandiamid mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen unter synthetischer Luft [110].

|              | $T_{5\%} / ^\circ\text{C}$ | $T_{10\%} / ^\circ\text{C}$ | $m_{600} / \%$ | $m_{1000} / \%$ |
|--------------|----------------------------|-----------------------------|----------------|-----------------|
| Dicy-0       | 339,1                      | 356,6                       | 5,0            | 0,7             |
| Dicy-TSPS-5  | 312,6                      | 328,3                       | 12,3           | 1,3             |
| Dicy-TSPS-10 | 303,8                      | 324,6                       | 15,6           | 1,8             |
| Dicy-TSPS-15 | 272,9                      | 305,2                       | 23,1           | 2,0             |
| Dicy-TSPS-20 | 249,5                      | 293,4                       | 26,8           | 1,2             |
| Dicy-TSPS-25 | 228,6                      | 280,0                       | 31,9           | 1,8             |

**Tabelle A.5:** TTI, PHRR, MARHE, THR und TSR von DGEBA/Dicyandiamid mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen [110].

|              | TTI /<br>s | PHRR /<br>$\text{kW}/\text{m}^2$ | MARHE /<br>$\text{kW}/\text{m}^2$ | THR /<br>$\text{MJ}/\text{m}^2$ | TSR /<br>$\text{m}^2/\text{m}^2$ |
|--------------|------------|----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| Dicy-0       | 77         | 819                              | 345                               | 91,6                            | 2866                             |
| Dicy-TSPS-5  | 61         | 483                              | 260                               | 69,1                            | 2190                             |
| Dicy-TSPS-10 | 55         | 352                              | 206                               | 60,9                            | 2139                             |
| Dicy-TSPS-15 | 53         | 270                              | 144                               | 54,6                            | 1725                             |
| Dicy-TSPS-20 | 52         | 252                              | 123                               | 47,8                            | 1461                             |
| Dicy-TSPS-25 | 45         | 244                              | 115                               | 43,7                            | 1330                             |

**Tabelle A.6:**  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $m_{600}$  und  $m_{1000}$  von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen unter Stickstoff [299].

|              | $T_{5\%} / ^\circ\text{C}$ | $T_{10\%} / ^\circ\text{C}$ | $m_{600} / \%$ | $m_{1000} / \%$ |
|--------------|----------------------------|-----------------------------|----------------|-----------------|
| Tryp-0       | 329,1                      | 348,3                       | 11,6           | 10,5            |
| Tryp-TSPS-5  | 294,6                      | 314,7                       | 26,9           | 24,3            |
| Tryp-TSPS-10 | 272,2                      | 297,3                       | 31,3           | 27,8            |
| Tryp-TSPS-15 | 252,6                      | 286,1                       | 35,5           | 30,5            |
| Tryp-TSPS-20 | 239,7                      | 277,4                       | 38,4           | 31,9            |

**Tabelle A.7:**  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $m_{600}$  und  $m_{1000}$  von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen unter synthetischer Luft [299].

|              | $T_{5\%} / ^\circ\text{C}$ | $T_{10\%} / ^\circ\text{C}$ | $m_{600} / \%$ | $m_{1000} / \%$ |
|--------------|----------------------------|-----------------------------|----------------|-----------------|
| Tryp-0       | 316,1                      | 343,8                       | 6,5            | 0,3             |
| Tryp-TSPS-5  | 289,0                      | 309,9                       | 17,1           | 0,1             |
| Tryp-TSPS-10 | 270,2                      | 294,5                       | 21,4           | 0,5             |
| Tryp-TSPS-15 | 257,9                      | 287,2                       | 25,3           | 0,4             |
| Tryp-TSPS-20 | 239,9                      | 276,5                       | 31,3           | 0,6             |

**Tabelle A.8:** TTI, PHRR, MARHE, THR und TSR von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen [299].

|              | TTI /<br>s | PHRR /<br>$\text{kW/m}^2$ | MARHE /<br>$\text{kW/m}^2$ | THR /<br>$\text{MJ/m}^2$ | TSR /<br>$\text{m}^2/\text{m}^2$ |
|--------------|------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| Tryp-0       | 69         | 697                       | 337                        | 91,3                     | 3064                             |
| Tryp-TSPS-5  | 63         | 605                       | 220                        | 51,8                     | 1501                             |
| Tryp-TSPS-10 | 43         | 245                       | 130                        | 32,0                     | 867                              |
| Tryp-TSPS-15 | 29         | 129                       | 30                         | 13,4                     | 359                              |
| Tryp-TSPS-20 | 28         | 93                        | 27                         | 11,4                     | 250                              |

**Tabelle A.9:**  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $m_{600}$  und  $m_{1000}$  von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen unter Stickstoff [299].

|             | $T_{5\%} / ^\circ\text{C}$ | $T_{10\%} / ^\circ\text{C}$ | $m_{600} / \%$ | $m_{1000} / \%$ |
|-------------|----------------------------|-----------------------------|----------------|-----------------|
| Tyr-0       | 265,8                      | 289,2                       | 10,1           | 8,9             |
| Tyr-TSPS-5  | 290,2                      | 322,1                       | 25,5           | 22,8            |
| Tyr-TSPS-10 | 264,8                      | 293,1                       | 30,5           | 27,0            |
| Tyr-TSPS-15 | 252,1                      | 279,4                       | 33,5           | 28,0            |
| Tyr-TSPS-20 | 245,1                      | 274,1                       | 34,9           | 28,4            |

**Tabelle A.10:**  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $m_{600}$  und  $m_{1000}$  von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen unter synthetischer Luft [299].

|             | $T_{5\%} / ^\circ\text{C}$ | $T_{10\%} / ^\circ\text{C}$ | $m_{600} / \%$ | $m_{1000} / \%$ |
|-------------|----------------------------|-----------------------------|----------------|-----------------|
| Tyr-0       | 264,9                      | 290,5                       | 1,6            | -0,2            |
| Tyr-TSPS-5  | 278,4                      | 314,1                       | 13,3           | 0,1             |
| Tyr-TSPS-10 | 264,2                      | 292,3                       | 24,6           | 0,2             |
| Tyr-TSPS-15 | 251,0                      | 278,2                       | 28,0           | 0,3             |
| Tyr-TSPS-20 | 243,5                      | 273,2                       | 28,8           | 0,4             |

**Tabelle A.11:** TTI, PHRR, MARHE, THR und TSR von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen [299].

|             | TTI /<br>s | PHRR /<br>$\text{kW}/\text{m}^2$ | MARHE /<br>$\text{kW}/\text{m}^2$ | THR /<br>$\text{MJ}/\text{m}^2$ | TSR /<br>$\text{m}^2/\text{m}^2$ |
|-------------|------------|----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| Tyr-0       | 57         | 577                              | 344                               | 90,6                            | 2940                             |
| Tyr-TSPS-5  | 63         | 503                              | 283                               | 83,8                            | 2324                             |
| Tyr-TSPS-10 | 29         | 228                              | 158                               | 64,9                            | 2222                             |
| Tyr-TSPS-15 | 30         | 197                              | 143                               | 60,1                            | 1845                             |
| Tyr-TSPS-20 | 28         | 201                              | 149                               | 62,4                            | 1305                             |



**Tabelle A.12:**  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $m_{600}$  und  $m_{1000}$  von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen unter Stickstoff.

|              | $T_{5\%} / ^\circ\text{C}$ | $T_{10\%} / ^\circ\text{C}$ | $m_{600} / \%$ | $m_{1000} / \%$ |
|--------------|----------------------------|-----------------------------|----------------|-----------------|
| Tryp-0       | 329,1                      | 348,3                       | 11,6           | 10,5            |
| Tryp-PPA5-5  | 292,7                      | 308,2                       | 28,2           | 25,7            |
| Tryp-PPA5-10 | 282,4                      | 301,0                       | 35,9           | 31,6            |
| Tryp-PPA5-15 | 274,5                      | 298,3                       | 41,0           | 34,6            |
| Tryp-PPA5-20 | 267,0                      | 295,9                       | 45,5           | 36,2            |

**Tabelle A.13:**  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $m_{600}$  und  $m_{1000}$  von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen unter synthetischer Luft.

|              | $T_{5\%} / ^\circ\text{C}$ | $T_{10\%} / ^\circ\text{C}$ | $m_{600} / \%$ | $m_{1000} / \%$ |
|--------------|----------------------------|-----------------------------|----------------|-----------------|
| Tryp-0       | 316,1                      | 343,8                       | 6,5            | 0,3             |
| Tryp-PPA5-5  | 290,2                      | 305,8                       | 20,3           | 2,3             |
| Tryp-PPA5-10 | 280,2                      | 299,3                       | 27,0           | 3,3             |
| Tryp-PPA5-15 | 273,8                      | 297,1                       | 37,2           | 3,4             |
| Tryp-PPA5-20 | 265,9                      | 294,7                       | 44,8           | 3,9             |

**Tabelle A.14:** TTI, PHRR, MARHE, THR und TSR von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen.

|              | TTI /<br>s | PHRR /<br>$\text{kW/m}^2$ | MARHE /<br>$\text{kW/m}^2$ | THR /<br>$\text{MJ/m}^2$ | TSR /<br>$\text{m}^2/\text{m}^2$ |
|--------------|------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| Tryp-0       | 69         | 697                       | 337                        | 91,3                     | 3064                             |
| Tryp-PPA5-5  | 58         | 444                       | 180                        | 50,4                     | 1464                             |
| Tryp-PPA5-10 | 41         | 267                       | 109                        | 25,7                     | 654                              |
| Tryp-PPA5-15 | 31         | 202                       | 66                         | 28,7                     | 622                              |
| Tryp-PPA5-20 | 29         | 173                       | 55                         | 17,7                     | 352                              |

**Tabelle A.15:**  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $m_{600}$  und  $m_{1000}$  von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen unter Stickstoff.

|             | $T_{5\%} / ^\circ\text{C}$ | $T_{10\%} / ^\circ\text{C}$ | $m_{600} / \%$ | $m_{1000} / \%$ |
|-------------|----------------------------|-----------------------------|----------------|-----------------|
| Tyr-0       | 265,8                      | 289,2                       | 10,1           | 8,9             |
| Tyr-PPA5-5  | 275,8                      | 305,3                       | 28,5           | 26,0            |
| Tyr-PPA5-10 | 273,2                      | 298,3                       | 34,0           | 29,8            |
| Tyr-PPA5-15 | 270,0                      | 294,1                       | 36,7           | 30,1            |
| Tyr-PPA5-20 | 268,7                      | 292,3                       | 42,1           | 33,5            |

**Tabelle A.16:**  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $m_{600}$  und  $m_{1000}$  von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen unter synthetischer Luft.

|             | $T_{5\%} / ^\circ\text{C}$ | $T_{10\%} / ^\circ\text{C}$ | $m_{600} / \%$ | $m_{1000} / \%$ |
|-------------|----------------------------|-----------------------------|----------------|-----------------|
| Tyr-0       | 264,9                      | 290,5                       | 1,6            | -0,2            |
| Tyr-PPA5-5  | 272,8                      | 301,2                       | 18,4           | 2,0             |
| Tyr-PPA5-10 | 268,2                      | 294,3                       | 28,4           | 1,9             |
| Tyr-PPA5-15 | 266,8                      | 290,7                       | 35,3           | 2,2             |
| Tyr-PPA5-20 | 264,3                      | 287,1                       | 40,4           | 3,1             |

**Tabelle A.17:** TTI, PHRR, MARHE, THR und TSR von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen.

|             | TTI /<br>s | PHRR /<br>$\text{kW/m}^2$ | MARHE /<br>$\text{kW/m}^2$ | THR /<br>$\text{MJ/m}^2$ | TSR /<br>$\text{m}^2/\text{m}^2$ |
|-------------|------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| Tyr-0       | 57         | 577                       | 344                        | 90,6                     | 2940                             |
| Tyr-PPA5-5  | 37         | 363                       | 227                        | 67,6                     | 2113                             |
| Tyr-PPA5-10 | 36         | 249                       | 165                        | 65,1                     | 1225                             |
| Tyr-PPA5-15 | 37         | 298                       | 183                        | 60,1                     | 1871                             |
| Tyr-PPA5-20 | 44         | 257                       | 164                        | 56,4                     | 1959                             |

# Abbildungsverzeichnis

|      |                                                                                                                                                                                                          |    |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1  | Molekülstrukturen von $\alpha$ -AS (links) und PS (rechts). . . . .                                                                                                                                      | 2  |
| 2.1  | Epoxidgruppe. . . . .                                                                                                                                                                                    | 4  |
| 2.2  | Molekülstruktur des DGEBA. . . . .                                                                                                                                                                       | 5  |
| 2.3  | Allgemeine Molekülstruktur von $\alpha$ -AS mit L-Konfiguration. . . . .                                                                                                                                 | 5  |
| 2.14 | Reaktionmechanismus zwischen Epoxidgruppen und Aminen <i>nach</i> [39].                                                                                                                                  | 8  |
| 2.15 | Bildung eines $\beta$ -Hydroxyesters durch die Reaktion zwischen einer Carboxyl- und Epoxidgruppe <i>nach</i> [40]. . . . .                                                                              | 9  |
| 2.16 | Bildung eines $\beta$ -Hydroxyethers durch die Reaktion zwischen einer Hydroxyl- und Epoxidgruppe <i>nach</i> [40]. . . . .                                                                              | 9  |
| 2.17 | TGA-Thermogramme von ERL 4221/Anhydrid und ERL 4221/DL-Lysin unter Stickstoff <i>reproduziert von</i> [40]. . . . .                                                                                      | 11 |
| 2.18 | Spannungs-Dehnungs-Diagramme von Zugversuchen an DGEBA/L-Arginin bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ <i>reproduziert von</i> [61]. . . . . | 13 |
| 2.19 | Speichermodul ( $E'$ ) von DGEBA/AS zwischen $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ <i>reproduziert von</i> [69]. . . . .                                                      | 14 |
| 2.20 | Bruchfläche einer Compact Tension-Probe aus DGEBA/L-Tyrosin mit $R = 1,0$ [70]. . . . .                                                                                                                  | 15 |
| 2.21 | Radikalische Kettenreaktionen in der Flammenzone <i>nach</i> [78]. . . . .                                                                                                                               | 17 |
| 2.22 | Stoff- und Wärmetransport während der Verbrennung eines rückstandsbildenden Polymers sowie die resultierenden Produkte [79]. . . . .                                                                     | 17 |
| 2.23 | Idealisierte Charstruktur mit Zuweisung charakteristischer IR-Banden [80].                                                                                                                               | 18 |
| 2.24 | Schematische Darstellung der Kernelemente der CK [90, 102]. . . . .                                                                                                                                      | 21 |
| 2.25 | HRR (oben) und SRR (unten) einer CK-Messung mit Darstellung wichtiger Messgrößen. . . . .                                                                                                                | 23 |

---

|      |                                                                                                                                                                                            |    |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.26 | Petrella-Diagramm mit schematischer Einteilung des Brandverhaltens. . .                                                                                                                    | 24 |
| 2.27 | Molekülstruktur der AGE. . . . .                                                                                                                                                           | 26 |
| 2.28 | AGE funktionalisiert mit Ammoniumphosphaten und Carbamaten (links),<br>Phosphoramiden (mittig) oder Carbamoylphosphaten (rechts) <i>nach</i> [122].                                        | 26 |
| 2.29 | Phosphatierung mittels Phosphorsäure und Harnstoff <i>nach</i> [123]. . . . .                                                                                                              | 27 |
| 2.30 | $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von PS <i>reproduziert von</i> [13]. . . . .                                                                                                                 | 28 |
| 2.31 | $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von PS <i>reproduziert von</i> [13]. . . . .                                                                                                                 | 28 |
| 2.32 | TGA-Thermogramme von nativer Stärke und PS unter Stickstoff <i>reproduziert von</i> [24]. . . . .                                                                                          | 29 |
| 2.33 | $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Stärke nach Pyrolyse bei Temperaturen zwischen<br>180 °C bis 600 °C <i>reproduziert von</i> [147]. . . . .                                               | 30 |
| 2.34 | Mögliche Kondensationsreaktionen zwischen Phosphaten, Carbamaten<br>und Hydroxylgruppen <i>nach</i> [159–161]. . . . .                                                                     | 31 |
| 2.35 | TGA-Thermogramme unter synthetischer Luft (oben) und HRR (unten)<br>von unbehandelten Holzfasern sowie Holzfasern mit 10 Gew.-% PS <i>reproduziert von</i> [14]. . . . .                   | 34 |
| 2.36 | Gasphasenmechanismen phosphorbasierter FSM <i>nach</i> [176]. . . . .                                                                                                                      | 36 |
| 2.37 | Bildung einer Doppelbindung durch Dehydratisierung einer Hydroxyl-<br>gruppe durch Phosphorsäure <i>nach</i> [178]. . . . .                                                                | 36 |
| 2.38 | Veresterung von Hydroxylgruppen durch Phosphorsäure <i>nach</i> [179]. . .                                                                                                                 | 36 |
| 2.39 | Allgemeine Zersetzungsreaktion von AS. . . . .                                                                                                                                             | 38 |
| 2.40 | Primäre Zersetzungsreaktionen von $\alpha$ -AS <i>nach</i> [192]. . . . .                                                                                                                  | 39 |
| 2.41 | Schematische Darstellung der synergistischen und antagonistischen Ef-<br>fekte, sowie der linearen Mischungsregel, die bei der Kombination zweier<br>Komponenten auftreten können. . . . . | 41 |
| 3.1  | Graphische Darstellung der Unterziele und Hypothesen H1 bis H4. . . .                                                                                                                      | 46 |

---

|      |                                                                                                                                                                                  |    |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1  | Molekülstrukturen von Dicyandiamid (links), L-Tryptophan (mittig) und L-Tyrosin (rechts). . . . .                                                                                | 47 |
| 4.2  | Molekülstruktur von DYHARD®UR500. . . . .                                                                                                                                        | 48 |
| 4.3  | Graphische Darstellung der Synthese und TM der PS. . . . .                                                                                                                       | 51 |
| 5.1  | <sup>13</sup> C-NMR-Spektren der PS und PPA. . . . .                                                                                                                             | 60 |
| 5.2  | <sup>1</sup> H-NMR-Spektren der PS und PPA. . . . .                                                                                                                              | 61 |
| 5.3  | <sup>31</sup> P-NMR-Spektren der PS und PPA. . . . .                                                                                                                             | 62 |
| 5.4  | FTIR-Spektren der PS und PPA. . . . .                                                                                                                                            | 64 |
| 5.5  | Schematische Molekülstruktur der PPA mit deren wichtigsten Merkmalen: vernetzte Aromaten, die mit verschiedenen Phosphaten und Ammoniumphosphaten funktionalisiert sind. . . . . | 65 |
| 5.6  | Chemische Zusammensetzungen der PS und PPA. . . . .                                                                                                                              | 66 |
| 5.7  | TGA-Thermogramme der PS und PPA unter Stickstoff mit zusätzlicher Darstellung der dominanten Zersetzungsmechanismen und -produkte. .                                             | 68 |
| 5.8  | TG-FTIR-Analysen von PPA0 (oben) und PPA5 (unten) unter Stickstoff. .                                                                                                            | 70 |
| 5.9  | TG-MS-Analysen von PPA0 und PPA5 unter Stickstoff. . . . .                                                                                                                       | 71 |
| 5.10 | Chemische Zusammensetzungen von PPA0 nach der Pyrolyse in der TGA zwischen 200 °C bis 1000 °C unter Stickstoff. . . . .                                                          | 72 |
| 5.11 | Massenverluste der PS und PPA während isothermer TGA-Messungen zwischen 100 °C und 200 °C für 30 min unter Stickstoff. . . . .                                                   | 74 |
| 5.12 | TGA-Thermogramme der PS und PPA unter synthetischer Luft. . . . .                                                                                                                | 75 |
| 5.13 | TG-FTIR-Analysen von PPA0 und PPA5 unter synthetischer Luft. . . . .                                                                                                             | 76 |
| 5.14 | TG-MS-Analysen von PPA0 und PPA5 unter synthetischer Luft. . . . .                                                                                                               | 77 |
| 5.15 | TGA-Thermogramme von DGEBA/Dicyandiamid mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen unter Stickstoff [110]. . . . .                                                                  | 81 |
| 5.16 | TG-FTIR-Analysen von Dicy-0 (oben) und Dicy-TSPS-25 (unten) unter Stickstoff [110]. . . . .                                                                                      | 82 |

---

|      |                                                                                                                                                  |     |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.17 | TG-MS-Analysen von Dicy-0 und Dicy-TSPS-25 unter Stickstoff [110]. . .                                                                           | 83  |
| 5.18 | $T_{5\%}$ , $T_{10\%}$ , $m_{600}$ und $m_{1000}$ von DGEBA/Dicyandiamid mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen unter Stickstoff [110]. . . . . | 84  |
| 5.19 | TGA-Thermogramme von DGEBA/Dicyandiamid mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen unter synthetischer Luft [110]. . . . .                          | 85  |
| 5.20 | TG-FTIR-Analysen von Dicy-0 (oben) und Dicy-TSPS-25 (unten) unter synthetischer Luft [110]. . . . .                                              | 86  |
| 5.21 | TG-MS-Analysen von Dicy-0 und Dicy-TSPS-25 unter synthetischer Luft [110]. . . . .                                                               | 87  |
| 5.22 | HRR, THR und TSR von DGEBA/Dicyandiamid mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen [110]. . . . .                                                   | 89  |
| 5.23 | Petrella-Diagramm von DGEBA/Dicyandiamid mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen [110]. . . . .                                                  | 90  |
| 5.24 | TGA-Thermogramme von L-Tryptophan unter Stickstoff (gestrichelte Linie) und synthetischer Luft (durchgezogene Linie) [299]. . . . .              | 95  |
| 5.25 | TG-FTIR-Analysen von L-Tryptophan unter Stickstoff (oben) und synthetischer Luft (unten) [299]. . . . .                                          | 96  |
| 5.26 | TG-MS-Analysen von L-Tryptophan und L-Tyrosin unter Stickstoff [299].                                                                            | 97  |
| 5.27 | Weitere TG-MS-Analysen von L-Tryptophan sowie L-Tyrosin unter Stickstoff [299]. . . . .                                                          | 98  |
| 5.28 | TGA-Thermogramme von L-Tyrosin unter Stickstoff (gestrichelte Linie) und synthetischer Luft (durchgezogene Linie) [299]. . . . .                 | 99  |
| 5.29 | TG-FTIR-Analysen von L-Tyrosin unter Stickstoff (oben) und synthetischer Luft (unten) [299]. . . . .                                             | 100 |
| 5.30 | TG-MS-Analysen von L-Tryptophan und L-Tyrosin unter synthetischer Luft [299]. . . . .                                                            | 101 |
| 5.31 | Weitere TG-MS-Analysen von L-Tryptophan und L-Tyrosin unter synthetischer Luft [299]. . . . .                                                    | 102 |

---

|      |                                                                                                                                                       |     |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.32 | TGA-Thermogramme von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen unter Stickstoff (oben) und synthetischer Luft (unten) [299]. . . . . | 105 |
| 5.33 | TG-FTIR-Analysen von Tryp-0 (oben) und Tryp-TSPS-20 (unten) unter Stickstoff [299]. . . . .                                                           | 106 |
| 5.34 | TG-MS-Analysen von Tryp-0, Tryp-TSPS-20, Tyr-0 und Tyr-TSPS-20 unter Stickstoff [299]. . . . .                                                        | 107 |
| 5.35 | $T_{5\%}$ , $T_{10\%}$ , $m_{600}$ und $m_{1000}$ von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen unter Stickstoff [299]. . . . .      | 108 |
| 5.36 | TG-FTIR-Analysen von Tryp-0 (oben) und Tryp-TSPS-20 (unten) unter synthetischer Luft [299]. . . . .                                                   | 110 |
| 5.37 | TG-MS-Analysen von Tryp-0, Tryp-TSPS-20, Tyr-0 und Tyr-TSPS-20 unter synthetischer Luft [299]. . . . .                                                | 111 |
| 5.38 | TGA-Thermogramme von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen unter Stickstoff (oben) und synthetischer Luft (unten) [299]. . . . .    | 113 |
| 5.39 | TG-FTIR-Analysen von Tyr-0 (oben) und Tyr-TSPS-20 (unten) unter Stickstoff [299]. . . . .                                                             | 114 |
| 5.40 | $T_{5\%}$ , $T_{10\%}$ , $m_{600}$ und $m_{1000}$ von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen unter Stickstoff [299]. . . . .         | 115 |
| 5.41 | TG-FTIR-Analysen von Tyr-0 (oben) und Tyr-TSPS-20 (unten) unter synthetischer Luft [299]. . . . .                                                     | 116 |
| 5.42 | HRR, THR und TSR von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen [299]. . . . .                                                        | 119 |
| 5.43 | HRR, THR und TSR von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen [299]. . . . .                                                           | 122 |
| 5.44 | PHRR, THR und TSR von DGEBA/Dicyandiamid, DGEBA/L-Tryptophan und DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen [299]. . . . .               | 125 |
| 5.45 | Petrella-Diagramm von DGEBA/Dicyandiamid, DGEBA/L-Tryptophan und DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen [299].                       | 127 |

|      |                                                                                                                                                 |     |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.46 | TGA-Thermogramme von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen unter Stickstoff (oben) und synthetischer Luft (unten). . . . . | 131 |
| 5.47 | $T_{5\%}$ , $T_{10\%}$ , $m_{600}$ und $m_{1000}$ von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen unter Stickstoff. . . . .      | 132 |
| 5.48 | TGA-Thermogramme von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen unter Stickstoff (oben) und synthetischer Luft (unten). . . . .    | 133 |
| 5.49 | $T_{5\%}$ , $T_{10\%}$ , $m_{600}$ und $m_{1000}$ von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen unter Stickstoff. . . . .         | 134 |
| 5.50 | HRR, THR und TSR von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen. . . . .                                                        | 136 |
| 5.51 | HRR, THR und TSR von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen. . . . .                                                           | 138 |
| 5.52 | Petrella-Diagramm von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen TSPS- und PPA5-Gewichtsanteilen. . . . .                                             | 140 |
| 5.53 | Petrella-Diagramm von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen TSPS- und PPA5-Gewichtsanteilen. . . . .                                                | 141 |



# Tabellenverzeichnis

|     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |     |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.1 | Zersetzungsmodi, $T_{\text{Zersetzung}}$ und $\Delta H_{\text{Zersetzung}}$ verschiedener $\alpha$ -AS. . . . .                                                                                                                                                                                                  | 39  |
| 4.1 | Die wichtigsten Merkmale der TM der PS sind die Temperatur des Ölbad des Rotationsverdampfers ( $T_{\text{Ölbad}}$ ) und die Dauer der Modifizierung im Rotationsverdampfer ( $t_{\text{Ölbad}}$ ) sowie die Temperatur ( $T_{\text{Ofen}}$ ) und Dauer ( $t_{\text{Ofen}}$ ) der Modifizierung im Ofen. . . . . | 50  |
| 4.2 | Zusammensetzungen von DGEBA/Dicyandiamid mit TSPS als FSM aus Abschnitt 5.1.4 in Gew.-%. . . . .                                                                                                                                                                                                                 | 52  |
| 4.3 | Zusammensetzungen von DGEBA/L-Tryptophan mit TSPS als FSM aus Abschnitt 5.2.3 in Gew.-%. . . . .                                                                                                                                                                                                                 | 53  |
| 4.4 | Zusammensetzungen von DGEBA/L-Tyrosin mit TSPS als FSM aus Abschnitt 5.2.3 in Gew.-%. . . . .                                                                                                                                                                                                                    | 53  |
| 4.5 | Zusammensetzungen von DGEBA/L-Tryptophan mit PPA5 als FSM aus Abschnitt 5.3.5 in Gew.-%. . . . .                                                                                                                                                                                                                 | 53  |
| 4.6 | Zusammensetzungen von DGEBA/L-Tyrosin mit PPA5 als FSM aus Abschnitt 5.3.5 in Gew.-%. . . . .                                                                                                                                                                                                                    | 54  |
| 4.7 | Phosphorgehalte der Duomere mit TSPS oder PPA5 als FSM in Gew.-%.                                                                                                                                                                                                                                                | 54  |
| 5.1 | FRI, TPI, $\Delta_{\text{FIFD}}$ und $\Delta_{\text{Charring}}$ von DGEBA/Dicyandiamid mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen [110]. . . . .                                                                                                                                                                    | 91  |
| 5.2 | FRI, TPI, $\Delta_{\text{FIFD}}$ und $\Delta_{\text{Charring}}$ von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen [299]. . . . .                                                                                                                                                                    | 127 |
| 5.3 | FRI, TPI, $\Delta_{\text{FIFD}}$ und $\Delta_{\text{Charring}}$ von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen [299]. . . . .                                                                                                                                                                       | 128 |
| 5.4 | FRI, TPI, $\Delta_{\text{FIFD}}$ und $\Delta_{\text{Charring}}$ von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen. . . . .                                                                                                                                                                          | 140 |
| 5.5 | FRI, TPI, $\Delta_{\text{FIFD}}$ und $\Delta_{\text{Charring}}$ von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen. . . . .                                                                                                                                                                             | 141 |

|      |                                                                                                                                                          |       |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| A.1  | $T_{2\%}$ , $T_{5\%}$ , $m_{600}$ und $m_{1000}$ der PS und PPA unter Stickstoff. . . . .                                                                | xiii  |
| A.2  | $T_{2\%}$ , $T_{5\%}$ , $m_{600}$ und $m_{1000}$ der PS und PPA unter synthetischer Luft. . . . .                                                        | xiii  |
| A.3  | $T_{5\%}$ , $T_{10\%}$ , $m_{600}$ und $m_{1000}$ von DGEBA/Dicyandiamid mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen unter Stickstoff [110]. . . . .         | xiv   |
| A.4  | $T_{5\%}$ , $T_{10\%}$ , $m_{600}$ und $m_{1000}$ von DGEBA/Dicyandiamid mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen unter synthetischer Luft [110]. . . . . | xiv   |
| A.5  | TTI, PHRR, MARHE, THR und TSR von DGEBA/Dicyandiamid mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen [110]. . . . .                                              | xiv   |
| A.6  | $T_{5\%}$ , $T_{10\%}$ , $m_{600}$ und $m_{1000}$ von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen unter Stickstoff [299]. . . . .         | xv    |
| A.7  | $T_{5\%}$ , $T_{10\%}$ , $m_{600}$ und $m_{1000}$ von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen unter synthetischer Luft [299]. . . . . | xv    |
| A.8  | TTI, PHRR, MARHE, THR und TSR von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen [299]. . . . .                                              | xv    |
| A.9  | $T_{5\%}$ , $T_{10\%}$ , $m_{600}$ und $m_{1000}$ von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen unter Stickstoff [299]. . . . .            | xvi   |
| A.10 | $T_{5\%}$ , $T_{10\%}$ , $m_{600}$ und $m_{1000}$ von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen unter synthetischer Luft [299]. . . . .    | xvi   |
| A.11 | TTI, PHRR, MARHE, THR und TSR von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen TSPS-Gewichtsanteilen [299]. . . . .                                                 | xvi   |
| A.12 | $T_{5\%}$ , $T_{10\%}$ , $m_{600}$ und $m_{1000}$ von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen unter Stickstoff. . . . .               | xvii  |
| A.13 | $T_{5\%}$ , $T_{10\%}$ , $m_{600}$ und $m_{1000}$ von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen unter synthetischer Luft. . . . .       | xvii  |
| A.14 | TTI, PHRR, MARHE, THR und TSR von DGEBA/L-Tryptophan mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen. . . . .                                                    | xvii  |
| A.15 | $T_{5\%}$ , $T_{10\%}$ , $m_{600}$ und $m_{1000}$ von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen unter Stickstoff. . . . .                  | xviii |
| A.16 | $T_{5\%}$ , $T_{10\%}$ , $m_{600}$ und $m_{1000}$ von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen unter synthetischer Luft. . . . .          | xviii |

|                                                                                                         |       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| A.17 TTI, PHRR, MARHE, THR und TSR von DGEBA/L-Tyrosin mit verschiedenen PPA5-Gewichtsanteilen. . . . . | xviii |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|

# Literaturverzeichnis

- [1] H. Schürmann. *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*. Berlin: Springer, 2007. ISBN: 978-3-540-72189-5.
- [2] H. Lengsfeld, F. Wolff-Fabris, J. Krämer, J. Lacalle und V. Altstädt. *Faserverbundwerkstoffe - Prepregs und ihre Verarbeitung*. München: Hanser Fachverlag, 2014. ISBN: 978-3-446-44080-7.
- [3] A. K. Chaturvedi und D. C. Sanders. "Aircraft fires, smoke toxicity, and survival". In: *Aviation, Space, and Environmental Medicine* 67.3 (1996), S. 275–278.
- [4] R. D. Peacock, R. W. Bukowski, W. J. Jones, P. A. Reneke, V. Babrauskas und J. E. Brown. *Fire safety of passenger trains*. Techn. Ber. U.S. Department of Transportation / Federal Railroad Administration, 1993.
- [5] European Maritime Safety Agency. *Annual overview of marine casualties and incidents 2022*. Techn. Ber. European Maritime Safety Agency, 2022.
- [6] S. V. Levchik und E. D. Weil. "Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins — a review of the recent literature". In: *Polymer International* 53.12 (2004), S. 1901–1929. DOI: 10.1002/pi.1473.
- [7] C. Sarkos. *Improvements in aircraft fire safety derived from FAA research over the last decade*. Techn. Ber. Federal Aviation Administration, William J. Hughes Technical Center, NJ (United States), 2011.
- [8] E. M. Pearce und R. Liepins. "Flame retardants". In: *Environmental Health Perspectives* (1975), S. 59–69. DOI: 10.2307/3428325.
- [9] G. Camino, L. Costa und M. P. L. Di Cortemiglia. "Overview of fire retardant mechanisms". In: *Polymer Degradation and Stability* 33.2 (1991), S. 131–154. DOI: 10.1016/0141-3910(91)90014-I.
- [10] S. Ghasemi, M. P. Sibi, C. A. Ulven, D. C. Webster und G. Pourhashem. "A Preliminary Environmental Assessment of Epoxidized Sucrose Soyate (ESS)-Based Biocomposite". In: *Molecules* 25.12 (2020). DOI: 10.3390/molecules25122797.

- 
- [11] C. Ding und A. S. Matharu. "Recent developments on biobased curing agents: a review of their preparation and use". In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2.10 (2014), S. 2217–2236. DOI: 10.1021/sc500478f.
- [12] L. Passauer. "Studies on the pyrolysis and potential flame retardancy of low-substituted starch phosphates". In: *Carbohydrate Polymers* 348 (2025), S. 122863. DOI: 10.1016/j.carbpol.2024.122863.
- [13] U. Heinze, D. Klemm, E. Unger und F. Pieschel. "New Starch Phosphate Carbamides of High Swelling Ability: Synthesis and Characterization". In: *Starch - Stärke* 55.2 (2003), S. 55–60. DOI: 10.1002/star.200390017.
- [14] S. Gebke, K. Thümmeler, R. Sonnier, S. Tech, A. Wagenführ und S. Fischer. "Flame retardancy of wood fiber materials using phosphorus-modified wheat starch". In: *Molecules* 25.2 (2020), S. 335. DOI: 10.3390/molecules25020335.
- [15] S. Gebke, K. Thümmeler, R. Sonnier, S. Tech, A. Wagenführ und S. Fischer. "Suitability and modification of different renewable materials as feedstock for sustainable flame retardants". In: *Molecules* 25.21 (2020), S. 5122. DOI: 10.3390/molecules25215122.
- [16] A. D. Blum, L. Birnbaum, R. Weber, K. Kannan, D. Rich, D. Lucas, C. P. Koshland, D. Dobrace und S. Hanson. "Halogenated Flame Retardants in Consumer Products: Do the Fire Safety Benefits Justify the Health and Environmental Risks?" In: *Reviews on Environmental Health* 25 (2010), S. 261–305. DOI: 10.1515/REVEH.2010.25.4.261.
- [17] S. Kemmlein, D. Herzke und R. J. Law. "Brominated flame retardants in the European chemicals policy of REACH—Regulation and determination in materials". In: *Journal of Chromatography A* 1216.3 (2009), S. 320–333. DOI: 10.1016/j.chroma.2008.05.085.
- [18] National Research Council (US) Subcommittee on Flame-Retardant Chemicals. *Toxicological Risks of Selected Flame-Retardant Chemicals*. Washington (DC): National Academies Press (US), 2000. ISBN: 0-309-07047-3.
- [19] W. Ji, D. Wang, J. Guo, B. Fei, X. Gu, H. Li, J. Sun und S. Zhang. "The preparation of starch derivatives reacted with urea-phosphoric acid and effects on fire performance of expandable polystyrene foams". In: *Carbohydrate Polymers* 233 (2020), S. 115841. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.115841.

- 
- [20] F. Schäfer. "Investigations on the influences of paper intrinsic properties and flame retardants on paper materials fire properties". Diss. Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, 2023.
- [21] Y. Lu, P. Zhao, Y. Chen, T. Huang, Y. Liu, D. Ding und G. Zhang. "A bio-based macromolecular phosphorus-containing active cotton flame retardant synthesized from starch". In: *Carbohydrate Polymers* 298 (2022), S. 120076. DOI: 10.1016/j.carbpol.2022.120076.
- [22] S. Azeroual, A. Belfkira, H. Wattati, M. Taourirte und R. Jalal. "Obtaining and microstructural study of a multifunctional highly phosphorylated starch". In: *Starch-Stärke* 75.11-12 (2023), S. 2300071. DOI: 10.1002/star.202300071.
- [23] G. Chen, Z. Liu, S. Deng, W. Zhao und Q.-J. Chen. "Application of aminotrimethylphosphonic acid modified starch-based flame retardant in cellulosic paper". In: *Journal of Applied Polymer Science* (2024), e56044. DOI: 10.1002/app.56044.
- [24] L. Passauer. "Thermal characterization of ammonium starch phosphate carbamates for potential applications as bio-based flame-retardants". In: *Carbohydrate Polymers* 211 (2019), S. 69–74. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.01.100.
- [25] B. Ellis. "Introduction to the chemistry, synthesis, manufacture and characterization of epoxy resins". In: *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. Hrsg. von B. Ellis. Dordrecht: Springer, 1993, S. 1–36. ISBN: 978-94-010-5302-0.
- [26] W. R. Ashcroft. "Curing agents for epoxy resins". In: *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. Hrsg. von B. Ellis. Dordrecht: Springer, 1993, S. 37–71. ISBN: 978-94-010-5302-0.
- [27] H. Q. Pham und M. J. Marks. "Epoxy Resins". In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Hrsg. von H. F. Mark. Hoboken: John Wiley & Sons, 2002, S. 678–804. ISBN: 978-1-118-63389-2.
- [28] J.-P. Pascault und R. J. J. Williams. "Thermosetting Polymers". In: *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. Hrsg. von E. Saldívar-Guerra und E. Vivaldo-Lima. Hoboken: John Wiley & Sons, 2013, S. 519–533. ISBN: 978-0-470-63032-7.
- [29] M. Flemming, G. Ziegmann und S. Roth. *Faserverbundbauweisen - Fasern und Matrices*. Berlin: Springer, 1995. ISBN: 978-3-540-58645-6.
- [30] D. Ratna. "Epoxy Resins". In: *Handbook of Thermoset Resins*. Hrsg. von D. Ratna. Shawbury: iSmithers, 2009, S. 155–174. ISBN: 978-1-847-35411-2.

- 
- [31] D. L. Nelson und M. M. Cox. *Lehninger Principles of Biochemistry*. New York City: MacMillan Learning, 2021. ISBN: 978-1-319-23090-6.
- [32] W. Leuchtenberger, K. Huthmacher und K. Drauz. "Biotechnological production of amino acids and derivatives: current status and prospects". In: *Applied Microbiology and Biotechnology* 69 (2005), S. 1–8. DOI: 10.1007/s00253-005-0155-y.
- [33] P. O. Larsen. "6 - Physical and Chemical Properties of Amino Acids". In: *Amino Acids and Derivatives*. Hrsg. von B. J. Mifflin. Cambridge: Academic Press, 1980, S. 225–269. ISBN: 978-0-126-75405-6.
- [34] L. B. Bourne, F. J. M. Milner und K. B. Alberman. "Health problems of epoxy resins and amine-curing agents". In: *American Journal of Industrial Medicine* 16.2 (1959), S. 81–97. DOI: 10.1136/oem.16.2.81.
- [35] H. Greim, D. Bury, H.-J. Klimisch, M. Oeben-Negele und K. Ziegler-Skylakakis. "Toxicity of aliphatic amines: Structure-activity relationship". In: *Chemosphere* 36.2 (1998), S. 271–295. DOI: 10.1016/S0045-6535(97)00365-2.
- [36] W. W. Anku, M. A. Mamo und P. P. Govender. "Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods". In: *Phenolic Compounds - Natural Sources, Importance and Applications*. Hrsg. von M. Soto-Hernandez, M. Palma-Tenango und M. del Rosario Garcia-Mateos. London: IntechOpen, 2017, S. 678–804. ISBN: 978-9-535-15089-3.
- [37] K. M. Venables. "Low molecular weight chemicals, hypersensitivity, and direct toxicity: the acid anhydrides". In: *British Journal of Industrial Medicine* 46 (1989), S. 222–232. DOI: 10.1136/bj.46.4.222.
- [38] D. L. Jones. "Amino acid biodegradation and its potential effects on organic nitrogen capture by plants". In: *Soil Biology and Biochemistry* 31.4 (1999), S. 613–622. DOI: 10.1016/S0038-0717(98)00167-9.
- [39] Y. Tanaka and R. S. Bauer. "Curing Reactions". In: *Epoxy Resins - Chemistry and Technology*. Hrsg. von C. A. May. New York City: Marcel Dekker, Inc., 1988, S. 285–464. ISBN: 978-0-12-824045-8.
- [40] Y. Li, F. Xiao, K.-S. Moon und C. P. Wong. "Novel curing agent for lead-free electronics: Amino acid". In: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 44.2 (2006), S. 1020–1027. DOI: 10.1002/pola.21239.

- 
- [41] F. Rothenhäusler, D. Hüser und H. Ruckdaeschel. "Curing reactions, reaction kinetics, and latency of epoxy resin cured with L-tryptophan and L-tyrosine". In: *Journal of Applied Polymer Science* (2024), e56410. DOI: 10.1002/app.56410.
- [42] M.-P. Pham. "Theoretical studies of mechanisms of epoxy curing systems". Diss. Salt Lake City: University of Utah, 2011.
- [43] Y. Li, F. Xiao und C. P. Wong. "Novel, environmentally friendly crosslinking system of an epoxy using an amino acid: Tryptophan-cured diglycidyl ether of bisphenol A epoxy". In: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 45.2 (2007), S. 181–190. DOI: 10.1002/pola.21742.
- [44] M. Pramanik, E. W. Fowler und J. W. Rawlins. "Cure kinetics of several epoxy-amine systems at ambient and high temperatures". In: *Journal of Coatings Technology and Research* 11 (2014), S. 143–157. DOI: 10.1007/s11998-013-9565-4.
- [45] A.-S. Mora, R. Tayouo, B. Boutevin, G. David und S. Caillol. "A perspective approach on the amine reactivity and the hydrogen bonds effect on epoxy-amine systems". In: *European Polymer Journal* 123 (2020), S. 109460. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2019.109460.
- [46] A. Motahari, A. Omrani und A. A. Rostami. "Theoretical study on the mechanism of epoxy cured with tryptophan in the presence of 2, 4, 5-triphenylimidazole as a catalyst". In: *Computational and Theoretical Chemistry* 977.1-3 (2011), S. 168–180. DOI: 10.1016/j.comptc.2011.09.022.
- [47] A. Motahari, A. A. Rostami, A. Omrani und M. Ehsani. "On the thermal degradation of a novel epoxy-based nanocomposite cured with tryptophan as an environment-friendly curing agent". In: *Journal of Macromolecular Science, Part B* 54.5 (2015), S. 517–532. DOI: 10.1080/00222348.2015.1019331.
- [48] L. Mazzocchetti, S. Merighi, T. Benelli und L. Giorgini. "Evaluation of Tryptophan-Late curing agent systems as hardener for epoxy resin". In: *AIP Conference Proceedings*. Bd. 1981. 1. AIP Publishing, 2018. DOI: 10.1063/1.5046032.
- [49] S. Merighi, L. Mazzocchetti, T. Benelli und L. Giorgini. "Evaluation of novel bio-based amino curing agent systems for epoxy resins: effect of tryptophan and guanine". In: *Processes* 9.1 (2020), S. 42. DOI: 10.3390/pr9010042.
- [50] M. Shibata, J. Fujigasaki, M. Enjoji, A. Shibita, N. Teramoto und S. Ifuku. "Amino acid-cured bio-based epoxy resins and their biocomposites with chitin- and chitosan-nanofibers". In: *European Polymer Journal* 98 (2018), S. 216–225. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.11.024.



- 
- [51] E. Espuche, J. Galy, J.-F. Gérard, J.-P. Pascault und H. Sautereau. "Influence of crosslink density and chain flexibility on mechanical properties of model epoxy networks". In: *Macromolecular Symposia* 93.1 (1995), S. 107–115. DOI: 10.1002/masy.19950930115.
- [52] F. G. Garcia, B. G. Soares, V. J. R. R. Pita, R. Sánchez und J. Rieumont. "Mechanical properties of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines". In: *Journal of Applied Polymer Science* 106.3 (2007), S. 2047–2055. DOI: 10.1002/app.24895.
- [53] A. Shundo, M. Aoki, S. Yamamoto und K. Tanaka. "Effect of Cross-Linking Density on Horizontal and Vertical Shift Factors in Linear Viscoelastic Functions of Epoxy Resins". In: *Macromolecules* 54.20 (2021), S. 9618–9624. DOI: 10.1021/acs.macromol.1c01293.
- [54] Z. Yu, S. Ma, Z. Tang, Y. Liu, X. Xu, Q. Li, K. Zhang, B. Wang, S. Wang und J. Zhu. "Amino acids as latent curing agents and their application in fully bio-based epoxy resins". In: *Green Chemistry* 23.17 (2021), S. 6566–6575. DOI: 10.1039/D1GC02126E.
- [55] Deutsches Institut für Normung e. V. *Kunststoffe–Bestimmung der Zugeigenschaften–Teil 2*. DIN EN ISO 527-2:2012-06. Berlin: DIN, 2012. DOI: 10.31030/1860304.
- [56] A. A. Griffith. "VI. The Phenomena of Rupture and Flow in Solids". In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, containing Papers of a Mathematical or Physical Character* 221.582-593 (1921), S. 163–198. DOI: 10.1098/rsta.1921.0006.
- [57] E. M. Odom und D. F. Adams. "Specimen size effect during tensile testing of an unreinforced polymer". In: *Journal of Materials Science* 27 (1992), S. 1767–1771. DOI: 10.1007/BF01107202.
- [58] Merck KGaA. *L-Tryptophan*. Aufgerufen am: 13.10.2024. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/sial/t0254>.
- [59] Buxtrade GmbH. *L-Tryptophan 100% reines Pulver 1 kg*. Aufgerufen am: 13.10.2024. URL: <https://buxtrade.de/de/nahrungsergaenzung/l-tryptophan-100-reines-pulver-1-kg>.
- [60] F. Rothenhäusler und H. Ruckdaeschel. "L-arginine as a bio-based curing agent for epoxy resins: glass transition temperature, rheology and latency". In: *Polymers* 14.20 (2022), S. 4331. DOI: 10.3390/polym14204331.

- 
- [61] F. Rothenhäusler und H. Ruckdaeschel. "L-arginine as bio-based curing agent for epoxy resins: temperature-dependence of mechanical properties". In: *Polymers* 14.21 (2022), S. 4696. DOI: 10.3390/polym14214696.
- [62] M. Hayaty, H. Honarkar und M. H. Beheshty. "Curing behavior of dicyandiamide/epoxy resin system using different accelerators". In: *Iranian Polymer Journal* 22.8 (2013), S. 591–598. DOI: 10.1007/s13726-013-0158-y.
- [63] H. Kishi, T. Naitou, S. Matsuda, A. Murakami, Y. Muraji und Y. Nakagawa. "Mechanical properties and inhomogeneous nanostructures of dicyandiamide-cured epoxy resins". In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 45.12 (2007), S. 1425–1434. DOI: 10.1002/polb.21170.
- [64] J.-P. Schneider und H. Lengsfeld. "Toughening of a dicyandiamide-cured epoxy resin: Influence of cure conditions on different rubber modifications". In: *Polymer Engineering & Science* 61.10 (2021), S. 2445–2452. DOI: 10.1002/pen.25770.
- [65] H. Jamshidi, R. Akbari und M. H. Beheshty. "Toughening of dicyandiamide-cured DGEBA-based epoxy resins using flexible diamine". In: *Iranian Polymer Journal* 24.5 (2015), S. 399–410. DOI: 10.1007/s13726-015-0332-5.
- [66] F. Hübner, M. Hoffmann, N. Sommer, V. Altstädt, A. Scherer, T. Dickhut und H. Ruckdäschel. "Temperature-dependent fracture behavior of towpreg epoxy resins for cryogenic liquid hydrogen composite vessels: The influence of polysiloxane tougheners on the resin yield behavior". In: *Polymer Testing* 113 (2022), S. 107678. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2022.107678.
- [67] R. J. Varley. "Toughening of epoxy resin systems using low-viscosity additives". In: *Polymer International* 53.1 (2004), S. 78–84. DOI: 10.1002/pi.1321.
- [68] B. C. Kim, S. W. Park und D. G. Lee. "Fracture toughness of the nano-particle reinforced epoxy composite". In: *Composite Structures* 86.1 (2008). Fourteenth International Conference on Composite Structures, S. 69–77. DOI: 10.1016/j.compstruct.2008.03.005.
- [69] F. Rothenhäusler und H. Ruckdaeschel. "Amino Acids as Bio-based Curing Agents for Epoxy Resin: Correlation of Network Structure and Mechanical Properties". In: *Polymers* 15.2 (2023). DOI: 10.3390/polym15020385.
- [70] F. Rothenhäusler und H. Ruckdaeschel. "Influence of the stoichiometric ratio on the in-situ formation of crystals and the mechanical properties of epoxy resin cured with L-tyrosine". In: *Polymer Engineering & Science* 63.12 (2023), S. 4007–4018. DOI: 10.1002/pen.26501.

- 
- [71] I. Azuri, E. Meirzadeh, D. Ehre, S. R. Cohen, A. M. Rappe, M. Lahav, I. Lubomirsky und L. Kronik. "Unusually large Young's moduli of amino acid molecular crystals". In: *Angewandte Chemie International Edition* 54.46 (2015), S. 13566–13570. DOI: 10.1002/anie.201505813.
- [72] D. P. Karothu, G. Dushaq, E. Ahmed, L. Catalano, S. Polavaram, R. Ferreira, L. Li, S. Mohamed, M. Rasras und P. Naumov. "Mechanically robust amino acid crystals as fiber-optic transducers and wide bandpass filters for optical communication in the near-infrared". In: *Nature Communications* 12.1 (2021), S. 1326. DOI: 10.1038/s41467-021-21324-y.
- [73] R. Y. Adhikari und J. J. Pujols. "Highly rigid & transparent supramolecular fibrils of tyrosine". In: *Nano Select* 3.9 (2022), S. 1314–1320. DOI: 10.1002/nano.202200063.
- [74] W. Ji, B. Xue, Z. A. Arnon, H. Yuan, S. Bera, Q. Li, D. Zaguri, N. P. Reynolds, H. Li, Y. Chen, S. Gilead, S. Rencus-Lazar, J. Li, R. Yang, Y. Cao und E. Gazit. "Rigid tightly packed amino acid crystals as functional supramolecular materials". In: *ACS Nano* 13.12 (2019), S. 14477–14485. DOI: 10.1021/acsnano.9b08217.
- [75] F. Rothenhäusler und H. Ruckdäschel. "Aromatic amino acids as latent, bio-based curing agents and toughening agents for epoxy resins". In: *Journal of Applied Polymer Science* 141.16 (2024), e55250. DOI: 10.1002/app.55250.
- [76] A. R. Horrocks. "Fundamentals: Flammability, ignition, and fire spread in polymers". In: *Analysis of Flame Retardancy in Polymer Science*. Hrsg. von M. R. Saeb H. Vahabi und G. Malucelli. Amsterdam: Elsevier, 2022, S. 1–72. ISBN: 978-0-128-24045-8.
- [77] W. Schnabel. *Polymer degradation: principles and practical applications*. München: Hanser Fachverlag, 1981. ISBN: 3-446-13264-3.
- [78] B. Schartel. "The Burning of Plastics". In: *Plastics Flammability Handbook: Principles, Regulations, Testing, and Approval*. Hrsg. von J. Troitzsch und E. Antonatus. München: Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2021, S. 23–52. ISBN: 978-1-56990-762-7.
- [79] B. Perret. "Neuartige halogenfreie Flammenschutzmittel für schnell härtende Epoxidharzsysteme und deren kohlefaserverstärkte Komposite in Automobilbau und Luftfahrt". Diss. Berlin: Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, 2012.

- [80] A. Factor. "Char Formation in Aromatic Engineering Polymers". In: *Fire and Polymers*. Bd. 425. American Chemical Society, 1990, S. 274–287. ISBN: 978-0-841-21779-9. DOI: 10.1021/bk-1990-0425.ch019.
- [81] I. Mita. "Effect of structure on degradation and stability of polymers". In: *Aspect of Degradation and Stabilization of Polymers* (1978), S. 247–294. DOI: 10.1016/B978-0-12-816806-6.00007-8.
- [82] D. P. Bishop und D. A. Smith. "Combined pyrolysis and radiochemical gas chromatography for studying the thermal degradation of epoxy resins and polyimides. I. The degradation of epoxy resins in nitrogen between 400 °C and 700 °C". In: *Journal of Applied Polymer Science* 14.1 (1970), S. 205–223. DOI: 10.1002/app.1970.070140120.
- [83] J. C. Paterson-Jones. "The mechanism of the thermal degradation of aromatic amine-cured glycidyl ether-type epoxide resins". In: *Journal of Applied Polymer Science* 19.6 (1975), S. 1539–1547. DOI: 10.1002/app.1975.070190605.
- [84] M. B. Neĭman, B. M. Kovarskaya, L. I. Golubenkova, A. S. Strizhkova, I. I. Levantovskaya und M. S. Akutin. "The thermal degradation of some epoxy resins". In: *Journal of Polymer Science* 56.164 (1962), S. 383–389. DOI: 10.1002/pol.1962.1205616408.
- [85] L.-H. Lee. "Mechanisms of thermal degradation of phenolic condensation polymers. II. Thermal stability and degradation schemes of epoxy resins". In: *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* 3.3 (1965), S. 859–882. DOI: 10.1002/pol.1965.100030303.
- [86] H. Nakagawa, S. Tsuge und T. Koyama. "Studies on thermal degradation of epoxy resins by high-resolution pyrolysis-gas chromatography". In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 12.2 (1987), S. 97–113. DOI: 10.1016/0165-2370(87)85060-X.
- [87] N. Grassie, M. I. Guy und N. H. Tennent. "Degradation of epoxy polymers: Part 1—Products of thermal degradation of bisphenol-A diglycidyl ether". In: *Polymer Degradation and Stability* 12.1 (1985), S. 65–91. DOI: 10.1016/0141-3910(85)90057-6.
- [88] K. L. Erickson. *Thermal Decomposition Mechanisms Associated with Functional Groups in Selected Polymers*. Techn. Ber. Sandia National Lab. (SNL-NM), Albuquerque, NM (United States), 2006.

- 
- [89] R. E. Lyon. "Flammability Requirements for Aircraft Cabin Materials". In: *Materials With Reduced Flammability in Aerospace and Aviation*. Hrsg. von A. R. Horrocks and D. Price. Boca Raton: CRC Press, 2008, S. 1–24.
- [90] T. Neumeyer. "Struktur und Eigenschaften neuer, flammgeschützter Prepreg-Matrixsysteme für Anwendungen in der Kabine von Verkehrsflugzeugen". Diss. Bayreuth: Universität Bayreuth, 2015.
- [91] R. B. Prime, H. E. Bair, S. Vyazovkin, P. K. Gallagher und A. Riga. "Thermogravimetric analysis (TGA)". In: *Thermal Analysis of Polymers*. Hrsg. von J. D. Menczel und R. B. Prime. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009, S. 241–317. ISBN: 978-0-470-42383-7.
- [92] S. Gaan. "Evaluation of gas phase: Mechanisms and analyses". In: *Analysis of Flame Retardancy in Polymer Science*. Hrsg. von H. Vahabi, M. R. Saeb and G. Malucelli. Amsterdam: Elsevier, 2022, S. 117–160. ISBN: 978-0-12-824045-8.
- [93] P. J. O'Connor, L. F. Whiting und C. B. Murchison. "A study of the reduction of molybdenum trioxide on a carbon support using thermogravimetry/mass spectrometry". In: *Thermochimica Acta* 127 (1988), S. 1–13. DOI: 10.1016/0040-6031(88)87479-3.
- [94] D. J. Johnson, D. A. C. Compton und P. L. Canale. "Applications of simultaneous DSC/FTIR analysis". In: *Thermochimica Acta* 195 (1992), S. 5–20. DOI: 10.1016/0040-6031(92)80042-U.
- [95] R. Kinoshita, Y. Teramoto und H. Yoshida. "TG-DTA/FT-IR method for analyzing thermal decomposition mechanism of polyesters". In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 40.2 (1993), S. 605–611. DOI: 10.1007/BF02546630.
- [96] G. W. Ehrenstein. "Thermogravimetrie". In: *Massenanalyse*. Hrsg. von G. W. Ehrenstein. München: Carl Hanser Verlag, 2020, S. 131–150. ISBN: 978-3-446-46492-6.
- [97] T. J. Aspinall, E. L. Erskine, D. C. Taylor und R. M. Hadden. "Influence of heating rate and atmospheric conditions on the thermal response of CFRP and its constituents". In: *Results in Materials* 19 (2023), S. 100406.
- [98] Deutsches Institut für Normung e. V. *Bahnanwendungen-Brandschutz in Schienenfahrzeugen-Teil 2: Anforderungen an das Brandverhalten von Materialien und Komponenten*. DIN EN 45545-2:2023-12. Berlin: DIN, 2023. DOI: 10.31030/3490950.

- [99] Federal Aviation Administration. *Fire Tests for Aircraft Materials*. FAR 25.853. Aufgerufen am: 17.03.2025. U.S. Government Publishing Office, 2012. URL: <https://www.ecfr.gov/current/title-14/chapter-I/subchapter-C/part-25/subpart-D/section-25.853>.
- [100] J. Lindholm, A. Brink und M. Hupa. "Cone calorimeter—a tool for measuring heat release rate". In: *Abo Akademi Process Chemistry Centre: Turku, Finland* (2009), S. 9.
- [101] V. Babrauskas. "Forced combustion: Cone calorimetry". In: *Analysis of Flame Retardancy in Polymer Science*. Hrsg. von H. Vahabi, M. R. Saeb and G. Malucelli. Amsterdam: Elsevier, 2022, S. 73–90. ISBN: 978-0-12-824045-8.
- [102] P. Collier. *Wall and ceiling linings reaction to fire*. Build 102. Porirua, New Zealand: Building Research Association of New Zealand, 2007.
- [103] B. ScharTEL, M. Bartholmai und U. Knoll. "Some comments on the use of cone calorimeter data". In: *Polymer Degradation and Stability* 88.3 (2005), S. 540–547. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.12.016.
- [104] V. Babrauskas. *Ignition handbook: principles and applications to fire safety engineering, fire investigation, risk management and forensic science*. Issaquah: Fire Science Publishers, 2003. ISBN: 978-0-972-81113-2.
- [105] International Organization for Standardization. *Reaction-to-fire tests — Heat release, smoke production and mass loss rate — Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement)*. ISO 5660-1:2015-03. Genf: ISO, 2015.
- [106] S. Brehme, B. ScharTEL, J. Goebbels, O. Fischer, D. Pospiech, Y. Bykov und M. Döring. "Phosphorus polyester versus aluminium phosphinate in poly (butylene terephthalate) (PBT): flame retardancy performance and mechanisms". In: *Polymer Degradation and Stability* 96.5 (2011), S. 875–884. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.01.035.
- [107] S. Rabe, Y. Chuenban und B. ScharTEL. "Exploring the modes of action of phosphorus-based flame retardants in polymeric systems". In: *Materials* 10.5 (2017), S. 455. DOI: 10.3390/ma10050455.
- [108] B. ScharTEL und K. Kebelmann. "Fire testing for the development of flame retardant polymeric materials". In: *Flame Retardant Polymeric Materials: A Handbook*. Hrsg. von Y. Hu and X. Wang. Boca Raton: CRC Press, 2021, S. 35–55. ISBN: 978-0-367-77926-9.

- 
- [109] M. Jauregui Rozo, S. Sunder, H. Ruckdäschel und B. Schartel. "Char, gas, and action: Transfer of the flame-retardant modes of action in epoxy resins and their fiber-reinforced composites". In: *Polymer Testing* 140 (2024), S. 108610. DOI: 10.1016/j.polymeresting.2024.108610.
- [110] F. Rothenhäusler, F. Ludik, L. Geiling und H. Ruckdaeschel. "Flame Retardant Performance of Phosphatized Starch in Epoxy Resins: A Sustainable Approach to Enhancing Fire Safety". In: *Journal of Applied Polymer Science* 142.32 (2025), e57273. DOI: 10.1002/app.57273.
- [111] R. V. Petrella. "The assessment of full-scale fire hazards from cone calorimeter data". In: *Journal of Fire Sciences* 12.1 (1994), S. 14–43. DOI: 10.1177/073490419401200102.
- [112] B. Schartel und T. R. Hull. "Development of fire-retarded materials—interpretation of cone calorimeter data". In: *Fire and Materials: An International Journal* 31.5 (2007), S. 327–354. DOI: 10.1002/fam.949.
- [113] H. Vahabi, B. K. Kandola und M. R. Saeb. "Flame retardancy index for thermoplastic composites". In: *Polymers* 11.3 (2019), S. 407. DOI: 10.3390/polym11030407.
- [114] H. Vahabi, E. Movahedifar, B. K. Kandola und M. R. Saeb. "Flame retardancy index (FRI) for polymer materials ranking". In: *Polymers* 15.11 (2023), S. 2422. DOI: 10.3390/polym15112422.
- [115] E. Movahedifar, H. Vahabi, M. R. Saeb und S. Thomas. "Flame retardant epoxy composites on the road of innovation: An analysis with flame retardancy index for future development". In: *Molecules* 24.21 (2019), S. 3964. DOI: 10.3390/molecules24213964.
- [116] J. F. Robyt. "Starch: Structure, Properties, Chemistry, and Enzymology". In: *Glycoscience: Chemistry and Chemical Biology*. Hrsg. von B. O. Fraser-Reid, K. Tatsuta und J. Thiem. Berlin: Springer, 2008, S. 1437–1472. DOI: 10.1007/978-3-540-30429-6\_35.
- [117] D. J. Thomas und W. A. Atwell. *Starches*. Eagan: Cereals & Grains Association, 1999. ISBN: 978-1-891-12701-4.
- [118] J. W. Kadereit, C. Körner, B. Kost und U. Sonnewald. *Strasburger - Lehrbuch der Pflanzenwissenschaften*. Berlin: Springer, 2014. ISBN: 978-3-642-54435-4.
- [119] G. Tegge. *Stärke und Stärkederivate*. Hamburg: Behr's Verlag DE, 2004. ISBN: 3-89947-075-3.

- 
- [120] E. T. Hjermstad. "Modification of starch with phosphates and amides". US30694-11A. Penick und Ford Ltd Inc. 1962. URL: <https://patents.google.com/patent/US3069411A/en>.
- [121] H. Kessel. "Bestimmung der funktionellen Carbamoylgruppe in Carbamatstärken und Carbamatphosphatstärken". In: *Starch-Stärke* 39.2 (1987), S. 57–60. DOI: 10.1002/STAR.19870390208.
- [122] L. Passauer und H. Bender. "Functional group analysis of starches reacted with urea-phosphoric acid—Correlation of wet chemical measures with FT Raman spectroscopy". In: *Carbohydrate Polymers* 168 (2017), S. 356–364. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.03.094.
- [123] F. Pieschel, E. Lange und J. Camacho. "Starch phosphates, method for the production thereof and their use". US6703496B1. Helmut Korber. 2004. URL: <https://patents.google.com/patent/US6703496B1/en>.
- [124] L. Passauer, S. Fischer, H. Bender, S. Tech und A. Wagenführ. "Use of water-soluble nitrogen- and phosphorus-containing polysaccharide derivatives as flame retardants, wood composite material with improved flame retardance properties and process for its preparation". DE102012204238B4. Technische Universität Dresden. 2012. URL: <https://patents.google.com/patent/DE102012204238B4/en>.
- [125] L. Passauer, S. Fischer, H. Bender, S. Tech und A. Wagenführ. "Flame retardants comprising polysaccharide derivatives containing nitrogen and phosphorus and use thereof to improve the flame-retardant properties of wood and wood composite materials". EP2825615A1. Technische Universität Dresden. 2013. URL: <https://patents.google.com/patent/EP2825615A1/en>.
- [126] A. Blennow, T. H. Nielsen, L. Baunsgaard, R. Mikkelsen und S. B. Engelsen. "Starch phosphorylation: a new front line in starch research". In: *Trends in Plant Science* 7.10 (2002), S. 445–450. DOI: 10.1016/S1360-1385(02)02332-4.
- [127] Y. Sang, O. Prakash und P. A. Seib. "Characterization of phosphorylated cross-linked resistant starch by  $^{31}\text{P}$  nuclear magnetic resonance ( $^{31}\text{P}$  NMR) spectroscopy". In: *Carbohydrate Polymers* 67.2 (2007), S. 201–212. DOI: 10.1016/j.carbpol.2006.05.009.
- [128] F. Rol, C. Sillard, M. Bardet, J. R. Yarava, L. Emsley, C. Gablin, D. Léonard, N. Belgacem und J. Bras. "Cellulose phosphorylation comparison and analysis of phosphate position on cellulose fibers". In: *Carbohydrate Polymers* 229 (2020), S. 115294. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115294.



- 
- [129] L. Passauer, F. Liebner und K. Fischer. "Synthesis and properties of novel hydrogels from cross-linked starch phosphates". In: *Macromolecular Symposia*. Bd. 244. 1. Wiley Online Library. 2006, S. 180–193. DOI: 10.1002/masy.200651217.
- [130] F. J. Polnaya, D. W. Marseno und M. N. Cahyanto. "Effects of phosphorylation and cross-linking on the pasting properties and molecular structure of sago starch". In: *International Food Research Journal* 20.4 (2013).
- [131] D. J. Bryce und C. T. Greenwood. "Aspects of the thermal degradation of starch". In: *Starch-Stärke* 15.5 (1963), S. 166–170. DOI: 10.1002/star.19630150503.
- [132] S. C. Moldoveanu. "Analytical pyrolysis of polymeric carbohydrates". In: *Analytical Pyrolysis of Natural Organic Polymers*. Hrsg. von S. C. Moldoveanu. Amsterdam: Elsevier, 1998, S. 217–316. ISBN: 978-0-444-82203-1.
- [133] X. Liu, L. Yu, F. Xie, M. Li, L. Chen und X. Li. "Kinetics and mechanism of thermal decomposition of cornstarches with different amylose/amylopectin ratios". In: *Starch-Stärke* 62.3-4 (2010), S. 139–146. DOI: 10.1002/star.200900202.
- [134] P. Tomasik, S. Wiejak und M. Pałasiński. "The thermal decomposition of carbohydrates. Part II. The decomposition of starch". In: *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*. Bd. 47. Elsevier, 1989, S. 279–343. DOI: 10.1016/S0065-2318(08)60416-3.
- [135] X. Zhu, Q. He, Y. Hu, R. Huang, N. Shao und Y. Gao. "A comparative study of structure, thermal degradation, and combustion behavior of starch from different plant sources". In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 132 (2018), S. 927–935. DOI: 10.1007/s10973-018-7030-4.
- [136] M. Pięłowska, B. Kurc, Ł. Rymaniak, P. Lijewski und P. Fuć. "Kinetics and Thermodynamics of Thermal Degradation of Different Starches and Estimation the OH Group and H<sub>2</sub>O Content on the Surface by TG/DTG-DTA". In: *Polymers* 12.2 (2020). DOI: 10.3390/polym12020357.
- [137] D. J. Bryce und C. T. Greenwood. "The Thermal Degradation of Starch. Part IV. The Production of 1: 6-Anhydroglucose from Starch and Related Materials". In: *Starch-Stärke* 17.9 (1965), S. 275–278. DOI: 10.1002/star.19650170902.
- [138] I. Simkovic, B. A. Francis und J. B. Reeves. "Pyrolysis-gas chromatography mass spectrometry analysis of starch-based ion-exchangers". In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 43.2 (1997), S. 145–155. DOI: 10.1016/S0165-2370(97)00063-6.

- 
- [139] X. Liu, Y. Wang, L. Yu, Z. Tong, L. Chen, H. Liu und X. Li. "Thermal degradation and stability of starch under different processing conditions". In: *Starch-Stärke* 65.1-2 (2013), S. 48–60. DOI: 10.1002/star.201200198.
- [140] Q.-Q. Ouyang, Z. Hu, S.-D. Li, W.-Y. Quan, L.-L. Wen, Z.-M. Yang und P.-W. Li. "Thermal degradation of agar: Mechanism and toxicity of products". In: *Food Chemistry* 264 (2018), S. 277–283. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.04.098.
- [141] C. T. Greenwood. "The Thermal Degradation of Starch". In: *Advances in Carbohydrate Chemistry*. Hrsg. von M. L. Wolfrom und R. S. Tipson. London: Academic Press, 1967, S. 678–804. DOI: 10.1016/S0096-5332(08)60157-5.
- [142] D. J. Bryce und C. T. Greenwood. "The thermal degradation of starch. Part II. The identification by gas chromatography of the minor volatile products produced at 300 °C". In: *Starch-Stärke* 15.8 (1963), S. 285–290. DOI: 10.1002/star.19630150804.
- [143] K. Kato. "Pyrolysis of cellulose. Part III. Comparative studies of the volatile compounds from pyrolysates of cellulose and its related compounds". In: *Agricultural and Biological Chemistry* 31.6 (1967), S. 657–663. DOI: 10.1080/00021369.1967.10858865.
- [144] Y. Liu, L. Yang, C. Ma und Y. Zhang. "Thermal Behavior of Sweet Potato Starch by Non-Isothermal Thermogravimetric Analysis". In: *Materials* 12.5 (2019). DOI: 10.3390/ma12050699.
- [145] D. J. Bryce und C. T. Greenwood. "The thermal degradation of starch. Part III. The formation of decomposition products from starch and related materials at temperatures between 175 °C and 400 °C". In: *Starch-Stärke* 15.10 (1963), S. 359–363. DOI: 10.1002/star.19630151004.
- [146] J. Zhang, M. W. Nolte und B. H. Shanks. "Investigation of primary reactions and secondary effects from the pyrolysis of different celluloses". In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2.12 (2014), S. 2820–2830. DOI: 10.1021/sc500592v.
- [147] X. Zhang, J. Golding und I. Burgar. "Thermal decomposition chemistry of starch studied by <sup>13</sup>C high-resolution solid-state NMR spectroscopy". In: *Polymer* 43.22 (2002), S. 5791–5796. DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00546-3.
- [148] J. B. Wooten, J. I. Seeman und M. R. Hajaligol. "Observation and characterization of cellulose pyrolysis intermediates by <sup>13</sup>C CPMAS NMR. A new mechanistic model". In: *Energy & Fuels* 18.1 (2004), S. 1–15. DOI: 10.1021/ef0300601.

- 
- [149] C. Falco, N. Baccile und M.-M. Titirici. "Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons". In: *Green Chemistry* 13.11 (2011), S. 3273–3281. DOI: 10.1039/C1GC15742F.
- [150] C. Falco, F. Perez Caballero, F. Babonneau, C. Gervais, G. Laurent, M.-M. Titirici und N. Baccile. "Hydrothermal carbon from biomass: structural differences between hydrothermal and pyrolyzed carbons via  $^{13}\text{C}$  solid state NMR". In: *Langmuir* 27.23 (2011), S. 14460–14471. DOI: 10.1021/la202361p.
- [151] Y. Sekiguchi, J. S. Frye und F. Shafizadeh. "Structure and formation of cellulosic chars". In: *Journal of Applied Polymer Science* 28.11 (1983), S. 3513–3525. DOI: 10.1002/app.1983.070281116.
- [152] A.-A. Nada, S. Mohamed und M. El-Sakhawy. "Thermal behaviour and infrared spectroscopy of cellulose carbamates". In: *Polymer Degradation and Stability* 70 (2000), S. 347–355. DOI: 10.1016/S0141-3910(00)00119-1.
- [153] R. J. Zaldivar, G. L. Ferrelli und H. I. Kim. "Hydrolysis susceptibility and carbamate formation for a low moisture-absorbing, siloxane-modified cyanate ester resin matrix (TC410) material used for composite space applications". In: *Journal of Composite Materials* 56.9 (2022), S. 1349–1362. DOI: 10.1177/00219983221074513.
- [154] G. Camino, L. Costa und L. Trossarelli. "Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part III—Effect of urea on the ammonium polyphosphate-pentaerythritol system". In: *Polymer Degradation and Stability* 7.4 (1984), S. 221–229. DOI: 10.1016/0141-3910(84)90098-3.
- [155] B. Łaszkiewicz und B. Domasik. "Thermal properties of cellulose carbamate". In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 35.7 (1989), S. 2235–2242. DOI: 10.1007/BF01911887.
- [156] D. R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Bd. 85. Boca Raton: CRC press, 2004. ISBN: 978-0-849-30485-9.
- [157] G. O. Guerrant und D. E. Brown. "Thermal stability, thermal decomposition of high-analysis fertilizers based on ammonium phosphate". In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 13.6 (1965), S. 493–497. DOI: 10.1021/jf60142a002.
- [158] A. R. Amell. "Kinetics of the hydrolysis of cyanic acid". In: *Journal of the American Chemical Society* 78.24 (1956), S. 6234–6238. DOI: 10.1021/ja01605a006.

- [159] I. Nehls und F. Loth. "<sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Phosphatierung von Celluloseprodukten im System H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Harnstoff". In: *Acta Polymerica* 42.5 (1991), S. 233–235. DOI: 10.1002/actp.1991.010420512.
- [160] M. I. Khalil, S. Farag, K. M. Mostafa und A. Hebeish. "Some studies on starch carbamate". In: *Starch-Stärke* 46.8 (1994), S. 312–316. DOI: 10.1002/star.19940460807.
- [161] M. I. Khalil, S. Farag, A. A. Aly und A. Hebeish. "Some studies on starch-urea-acid reaction mechanism". In: *Carbohydrate Polymers* 48.3 (2002), S. 255–261. DOI: 10.1016/S0144-8617(01)00256-9.
- [162] G. Camino, L. Costa und L. Trossarelli. "Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part I—Thermal degradation of ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures". In: *Polymer Degradation and Stability* 6.4 (1984), S. 243–252. DOI: 10.1016/0141-3910(84)90004-1.
- [163] M. A. Sherief, A. A. Hanna und A. S. Abdelmoaty. "Synthesis and characterization of nanosized ammonium polyphosphate". In: *Canadian Journal of Applied Sciences* 3 (2014), S. 94–99.
- [164] G. Camino, L. Costa und L. Trossarelli. "Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part V—Mechanism of formation of gaseous products in the thermal degradation of ammonium polyphosphate". In: *Polymer Degradation and Stability* 12.3 (1985), S. 203–211. DOI: 10.1016/0141-3910(85)90089-8.
- [165] J. E. Hendrix, J. E. Bostic Jr., E. S. Olson und R. H. Barker. "Pyrolysis and combustion of cellulose. I. Effects of triphenyl phosphate in the presence of nitrogenous bases". In: *Journal of Applied Polymer Science* 14.7 (1970), S. 1701–1723. DOI: 10.1002/app.1970.070140705.
- [166] J. E. Hendrix, G. L. Drake Jr. und R. H. Barker. "Pyrolysis and combustion of cellulose. III. Mechanistic basis for the synergism involving organic phosphates and nitrogenous bases". In: *Journal of Applied Polymer Science* 16.2 (1972), S. 257–274. DOI: 10.1002/app.1972.070160201.
- [167] R. K. Jain, K. Lal und H. L. Bhatnagar. "Thermal studies on C-6 substituted cellulose and its subsequent phosphorylated products in air". In: *Thermochimica Acta* 97 (1986), S. 99–114. DOI: 10.1016/0040-6031(86)87012-5.
- [168] B. Schartel, B. Perret, B. Dittrich, M. Ciesielski, J. Krämer, P. Müller, V. Altstädt, L. Zang und M. Döring. "Flame retardancy of polymers: the role of specific

- reactions in the condensed phase". In: *Macromolecular Materials and Engineering* 301.1 (2016), S. 9–35. DOI: 10.1002/mame.201500250.
- [169] F. Rothenhäusler, F. Ludik, R. Schneider, F. Bretschneider, B. Bojer, H. Grüninger, A. Greiner und H. Ruckdaeschel. "Influence of Post-Synthesis Heat Treatments on the Molecular Structure and Thermal Stability of Phosphatized Starch". In: *Macromolecular Chemistry and Physics* 226.9 (2025), S. 2400252. DOI: 10.1002/macp.202400252.
- [170] Y. Lin, B. Yu, X. Jin, L. Song und Y. Hu. "Study on thermal degradation and combustion behavior of flame retardant unsaturated polyester resin modified with a reactive phosphorus containing monomer". In: *RSC Advances* 6.55 (2016), S. 49633–49642. DOI: 10.1039/C6RA06544A.
- [171] S. Yu, Z. Xia, W. Kiratitanavit, S. Kulkarni, J. Kumar, R. Mosurkal und R. Nagarajan. "Facile microwave assisted flame retardant treatment for cotton fabric using a biobased industrial byproduct: phytic acid". In: *Cellulose* 28 (2021), S. 10655–10674. DOI: 10.1007/s10570-021-04191-0.
- [172] K. Salmeia, J. Fage, S. Liang und S. Gaan. "An Overview of Mode of Action and Analytical Methods for Evaluation of Gas Phase Activities of Flame Retardants". In: *Polymers* 7 (2015), S. 504–526. DOI: 10.3390/polym7030504.
- [173] S. Duquesne, M. Le Bras, S. Bourbigot, R. Delobel, F. Poutch, G. Camino, B. Eling, C. Lindsay und T. Roels. "Analysis of fire gases released from polyurethane and fire-retarded polyurethane coatings". In: *Journal of Fire Sciences* 18.6 (2000), S. 456–482. DOI: 10.1106/6CRG-Q8VD-PV3G-ELDD.
- [174] J. W. Hastie. "Molecular basis of flame inhibition". In: *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry* 77.6 (1973), S. 733.
- [175] M. Lewin und E. D. Weil. "Mechanisms and modes of action in flame retardancy of polymers". In: *Fire Retardant Materials*. Hrsg. von A. R. Horrocks und D. Price. Cambridge: Woodhead Publishing, 2001, S. 31–68. ISBN: 978-1-855-73419-7.
- [176] J. W. Hastie und D. W. Bonnell. *Molecular chemistry of inhibited combustion systems*. 1980. DOI: 10.6028/NBS.IR.80-2169.
- [177] L. Passauer. "P-N-modified starch: A polymeric flame retardant for wood-based materials". In: *Bio-Based Flame-retardant Technology for Polymeric Materials*. Hrsg. von Y. Hu, H. Nabipour und X. Wang. Amsterdam: Elsevier, 2022, S. 339–368. ISBN: 978-0-323-90771-2.

- 
- [178] S. T. Lazar, T. J. Kolibaba und J. C. Grunlan. "Flame-retardant surface treatments". In: *Nature Reviews Materials* 5.4 (2020), S. 259–275. DOI: 10.1038/s41578-019-0164-6.
- [179] T. Grover, A. Khandual, K. N. Chatterjee und R. Jamdagni. "Flame retardants: An overview". In: *Colourage* 61 (2014), S. 28–36.
- [180] Y. Li, X. Zhang, R. Yang, G. Li und C. Hu. "The role of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in the preparation of activated carbon from NaOH-treated rice husk residue". In: *RSC Advances* 5.41 (2015), S. 32626–32636. DOI: 10.1039/C5RA04634C.
- [181] B. Schartel. "Phosphorus-based flame retardancy mechanisms—old hat or a starting point for future development?" In: *Materials* 3.10 (2010), S. 4710–4745. DOI: 10.3390/ma3104710.
- [182] B. Kaur, I. S. Gur und H. L. Bhatnagar. "Thermal degradation studies of cellulose phosphates and cellulose thiophosphates". In: *Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics* 147.1 (1987), S. 157–183. DOI: 10.1002/apmc.1987.051470115.
- [183] J. C. Markwart, A. Battig, L. Zimmermann, M. Wagner, J. Fischer, B. Schartel und F. R. Wurm. "Systematically controlled decomposition mechanism in phosphorus flame retardants by precise molecular architecture: P–O vs P–N". In: *ACS Applied Polymer Materials* 1.5 (2019), S. 1118–1128. DOI: 10.1021/acsapm.9b00129.
- [184] S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, R. Decressain und J.-P. Amoureux. "Synergistic effect of zeolite in an intumescence process: study of the carbonaceous structures using solid-state NMR". In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 92.1 (1996), S. 149–158. DOI: 10.1039/FT9969200149.
- [185] M. Le Bras, S. Bourbigot, G. Camino und R. Delobel. *Fire retardancy of polymers: the use of intumescence*. Sawston: Woodhead Publishing, 1998. ISBN: 978-1-85573-804-1.
- [186] S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, P. Bréant und J.-M. Trémillon. "Carbonization mechanisms resulting from intumescence-part II. Association with an ethylene terpolymer and the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system". In: *Carbon* 33.3 (1995), S. 283–294. DOI: 10.1016/0008-6223(94)90013-1.
- [187] C. Reti, M. Casetta, S. Duquesne, S. Bourbigot und R. Delobel. "Flammability properties of intumescent PLA including starch and lignin". In: *Polymers for Advanced Technologies* 19.6 (2008), S. 628–635. DOI: 10.1002/pat.1130.

- [188] J. Wang, Q. Ren, W. Zheng und W. Zhai. "Improved flame-retardant properties of poly (lactic acid) foams using starch as a natural charring agent". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53.4 (2014), S. 1422–1430. DOI: 10.1021/ie403041h.
- [189] G. Camino, L. Costa und G. Martinasso. "Intumescent fire-retardant systems". In: *Polymer Degradation and Stability* 23.4 (1989), S. 359–376. DOI: 10.1016/0141-3910(89)90058-X.
- [190] P. G. Olafsson und A. M. Bryan. "Evaluation of thermal decomposition temperatures of amino acids by differential enthalpic analysis". In: *Microchimica Acta* 58 (1970), S. 871–878. DOI: 10.1007/BF01225712.
- [191] R. Sauerwein. "Mineral Filler Flame Retardants". In: *Non-Halogenated Flame Retardant Handbook*. Hrsg. von A. B. Morgan. Wiley Online Library, 2021, S. 101–168. DOI: 10.1002/9781119752240.ch3.
- [192] G. Chiavari und G. C. Galletti. "Pyrolysis—gas chromatography/mass spectrometry of amino acids". In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 24.2 (1992), S. 123–137. DOI: 10.1016/0165-2370(92)85024-F.
- [193] A. M. Bryan und P. G. Olafsson. "Analysis of thermal decomposition patterns of aromatic and heteroaromatic amino acids". In: *Analytical Letters* 2.10 (1969), S. 505–513. DOI: 10.1080/00032716908051323.
- [194] P. G. Olafsson und A. M. Bryan. "Thermal stability of crystalline amino acids and its possible influences on thermal condensation". In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* 9.7 (1971), S. 521–528. DOI: 10.1002/pol.1971.110090708.
- [195] F. Rodante, G. Marrosu und G. Catalani. "Thermal analysis of some  $\alpha$ -amino acids with similar structures". In: *Thermochimica Acta* 194 (1992), S. 197–213. DOI: 10.1016/0040-6031(92)80018-R.
- [196] I. M. Weiss, C. Muth, R. Drumm und H. O. K. Kirchner. "Thermal decomposition of the amino acids glycine, cysteine, aspartic acid, asparagine, glutamic acid, glutamine, arginine and histidine". In: *BMC Biophysics* 11 (2018), S. 1–15. DOI: 10.1186/s13628-018-0042-4.
- [197] M. Lewin. "Synergism and catalysis in flame retardancy of polymers". In: *Polymers for Advanced Technologies* 12.3-4 (2001), S. 215–222. DOI: 10.1002/pat.132.

- [198] F. Seidi, E. Movahedifar, G. Naderi, V. Akbari, F. Ducos, R. Shamsi, H. Vahabi und M. R. Saeb. "Flame retardant polypropylenes: A review". In: *Polymers* 12.8 (2020), S. 1701. DOI: 10.3390/polym12081701.
- [199] E. D. Weil. "Synergists, adjuvants and antagonists in flame-retardant systems". In: *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Hrsg. von A. F. Grand und C. A. Wilkie. New York City: Marcel Dekker, 2000, S. 115–145. ISBN: 0-8247-8879-6.
- [200] M. Lewin und S. B. Sello. "Technology and test methods of flameproofing of cellulose". In: *Flame-Retardant Polymeric Materials*. Hrsg. von M. Lewin, S. M. Atlas und E. M. Pearce. New York: Springer, 1975, S. 19–136. ISBN: 978-1-4684-2150-7.
- [201] M. Lewin. "Synergistic and catalytic effects in flame retardancy of polymeric materials—an overview". In: *Journal of Fire Sciences* 17.1 (1999), S. 3–19. DOI: 10.1177/073490419901700101.
- [202] A. F. Holdsworth, A. R. Horrocks und B. K. Kandola. "Potential synergism between novel metal complexes and polymeric brominated flame retardants in polyamide 6.6". In: *Polymers* 12.7 (2020), S. 1543. DOI: 10.3390/polym12071543.
- [203] W. K. Patrick Lim, M. Mariatti, W. S. Chow und K. T. Mar. "Effect of intumescent ammonium polyphosphate (APP) and melamine cyanurate (MC) on the properties of epoxy/glass fiber composites". In: *Composites Part B: Engineering* 43.2 (2012), S. 124–128. DOI: 10.1016/j.compositesb.2011.11.013.
- [204] N. S. Zubkova, T. A. Kachalina und M. A. Tyuganova. "Phosphorus-nitrogen synergism for polycapromide materials". In: *Fibre Chemistry* 24.6 (1993), S. 450–452. DOI: 10.1007/BF00551599.
- [205] S. M. Seraji, H. Gan, S. R. Swan und R. J. Varley. "Phosphazene as an effective flame retardant for rapid curing epoxy resins". In: *Reactive and Functional Polymers* 164 (2021), S. 104910. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104910.
- [206] H. Liao, Y. Liu, J. Jiang, J. Li und Y. Liu. "Synergism and antagonism of phosphorus-containing epoxy resin combined with different metal hydroxides". In: *Journal of Fire Sciences* 34.1 (2016), S. 3–12. DOI: 10.1177/0734904115611435.
- [207] G. Fontaine, S. Bourbigot und S. Duquesne. "Neutralized flame retardant phosphorus agent: Facile synthesis, reaction to fire in PP and synergy with zinc borate". In: *Polymer Degradation and Stability* 93.1 (2008), S. 68–76. DOI: 10.1016/j.polymerdegradstab.2007.10.019.



- 
- [208] Q. Li, P. Jiang, Z. Su, P. Wei, G. Wang und X. Tang. "Synergistic effect of phosphorus, nitrogen, and silicon on flame-retardant properties and char yield in polypropylene". In: *Journal of Applied Polymer Science* 96.3 (2005), S. 854–860. DOI: 10.1002/app.21522.
- [209] S. Agrawal und A. K. Narula. "Synthesis, characterization of phosphorus containing diamide-diimide-tetraamines based on L-tryptophan amino acid and their effect on flame retardancy of epoxy resins". In: *Chinese Journal of Polymer Science* 32.2 (2014), S. 197–208. DOI: 10.1007/s10118-014-1392-2.
- [210] Deutsches Institut für Normung e. V. *Lebensmittel - Bestimmung von Elementspuren - Druckaufschluss*. DIN EN 13805:2014-12. Berlin: DIN, 2014. DOI: 10.31030/2141105.
- [211] B. Perret, B. Schartel, K. Stöß, M. Ciesielski, J. Diederichs, M. Döring, J. Krämer und V. Altstädt. "Novel DOPO-based flame retardants in high-performance carbon fibre epoxy composites for aviation". In: *European Polymer Journal* 47.5 (2011), S. 1081–1089. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2011.02.008.
- [212] T. Neumeyer, G. Bonotto, J. Kraemer, V. Altstaedt und M. Doering. "Fire behaviour and mechanical properties of an epoxy hot-melt resin for aircraft interiors". In: *Composite Interfaces* 20.6 (2013), S. 443–455. DOI: 10.1080/15685543.2013.807153.
- [213] M. J. Gidley und S. M. Bociek. "Molecular organization in starches: A carbon 13 CP/MAS NMR study". In: *Journal of the American Chemical Society* 107.24 (1985), S. 7040–7044. DOI: 10.1021/ja00310a047.
- [214] J. C. Gast, R. H. Atalla und R. D. McKelvey. "The  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of the xylo- and cello-oligosaccharides". In: *Carbohydrate Research* 84.1 (1980), S. 137–146. DOI: 10.1016/S0008-6215(00)85437-3.
- [215] A. Idström, S. Schantz, J. Sundberg, B. F. Chmelka, P. Gatenholm und L. Nordstierna. " $^{13}\text{C}$  NMR assignments of regenerated cellulose from solid-state 2D NMR spectroscopy". In: *Carbohydrate Polymers* 151 (2016), S. 480–487. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.05.107.
- [216] M. Paris, H. Bizot, J. Emery, J. Y. Buzaré und A. Buléon. "Crystallinity and structuring role of water in native and recrystallized starches by  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR spectroscopy: 1: Spectral decomposition". In: *Carbohydrate Polymers* 39.4 (1999), S. 327–339. DOI: 10.1016/S0144-8617(99)00022-3.

- [217] G. A. Olah, T. Heiner, G. Rasul und G. K. S. Prakash. " $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  NMR and Theoretical Study of Protonated Carbamic Acids and Related Compounds". In: *The Journal of Organic Chemistry* 63.22 (1998), S. 7993–7998. DOI: 10.1021/jo9814804.
- [218] Y. Guo, J. Zhou, Y. Song und L. Zhang. "An efficient and environmentally friendly method for the synthesis of cellulose carbamate by microwave heating". In: *Macromolecular Rapid Communications* 30.17 (2009), S. 1504–1508. DOI: 10.1002/marc.200900238.
- [219] Y. Tsuchiya und K. Sumi. "Thermal decomposition products of cellulose". In: *Journal of Applied Polymer Science* 14.8 (1970), S. 2003–2013. DOI: 10.1002/app.1970.070140808.
- [220] P. Kim, S. M. Hong und C. H. Kim. "Studies on thermal degradation and analysis of starches by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry". In: *Analytical Science and Technology* 2.1 (1989), S. 115–123. ISSN: 2288-8985.
- [221] N. Baccile, G. Laurent, F. Babonneau, F. Fayon, M.-M. Titirici und M. Antonietti. "Structural characterization of hydrothermal carbon spheres by advanced solid-state MAS  $^{13}\text{C}$  NMR investigations". In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113.22 (2009), S. 9644–9654. DOI: 10.1021/jp901582x.
- [222] C. A. Wilkie und D. T. Haworth. "The  $^{13}\text{C}$ -NMR solid state spectroscopy of various classes of coals". In: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 40.12 (1978), S. 1989–1991. DOI: 10.1016/0022-1902(78)80187-0.
- [223] C. E. Snape. "Assignment of aliphatic carbon peaks in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of coal liquefaction products". In: *Fuel* 61.8 (1982), S. 775–777. DOI: 10.1016/0016-2361(82)90256-3.
- [224] R. L. Johnson und K. Schmidt-Rohr. "Quantitative solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR with signal enhancement by multiple cross polarization". In: *Journal of Magnetic Resonance* 239 (2014), S. 44–49. DOI: 10.1016/j.jmr.2013.11.009.
- [225] T. F. Page Jr., T. Alger und D. M. Grant. "The Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Furan, Pyrrole, Thiophene, and Some of Their Methyl Derivatives". In: *Journal of the American Chemical Society* 87.23 (1965), S. 5333–5339. DOI: 10.1021/ja00951a013.
- [226] M. Zhang, H. Yang, Y. Liu, X. Sun, D. Zhang und D. Xue. "First identification of primary nanoparticles in the aggregation of HMF". In: *Nanoscale Research Letters* 7 (2012), S. 1–5. DOI: 10.1186/1556-276X-7-38.

- 
- [227] V. Budarin, J. H. Clark, J. J. E. Hardy, R. Luque, K. Milkowski, S. J. Tavener und A. J. Wilson. "Starbons: New starch-derived mesoporous carbonaceous materials with tunable properties". In: *Angewandte Chemie* 118.23 (2006), S. 3866–3870. DOI: 10.1002/anie.200600460.
- [228] M. J. Tizzotti, M. C. Sweedman, D. Tang, C. Schaefer und R. G. Gilbert. "New  $^1\text{H}$  NMR procedure for the characterization of native and modified food-grade starches". In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59.13 (2011), S. 6913–6919. DOI: 10.1021/jf201209z.
- [229] M. Kolen, W. A. Smith und F. M. Mulder. "Accelerating  $^1\text{H}$  NMR detection of aqueous ammonia". In: *ACS Omega* 6.8 (2021), S. 5698–5704. DOI: 10.1021/acsomega.0c06130.
- [230] M. Bhogadia, M. Edgar, K. Hunwin, G. Page und M. Grootveld. "Detection and Quantification of Ammonia as the Ammonium Cation in Human Saliva by  $^1\text{H}$  NMR: A Promising Probe for Health Status Monitoring, with Special Reference to Cancer". In: *Metabolites* 13.7 (2023), S. 792. DOI: 10.3390/metabo13070792.
- [231] C. Noè, C. Tonda-Turo, A. Chiappone, M. Sangermano und M. Hakkarainen. "Light processable starch hydrogels". In: *Polymers* 12.6 (2020), S. 1359. DOI: 10.3390/polym12061359.
- [232] S. Bourbigot, M. Le Bras und R. Delobel. "Carbonization mechanisms resulting from intumescence association with the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system". In: *Carbon* 31.8 (1993), S. 1219–1230. DOI: 10.1016/0008-6223(93)90079-P.
- [233] V. Brodski, R. Peschar, H. Schenk, A. Brinkmann, T. G. Bloembergen, E. R. H. van Eck und A. P. M. Kentgens. "Structural analysis of a melaminium polyphosphate from X-ray powder diffraction and solid-state NMR data". In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109.28 (2005), S. 13529–13537. DOI: 10.1021/jp0512715.
- [234] S. Hayashi und K. Jimura. "Detailed mechanisms of  $^1\text{H}$  spin-lattice relaxation in ammonium dihydrogen phosphate confirmed by magic angle spinning". In: *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 87 (2017), S. 24–28. DOI: 10.1016/j.ssnmr.2017.07.002.
- [235] R. H. Furneaux, J. M. Mason und I. J. Miller. "3-Oxidopyrylium adducts from the pyrolysis of cellulose". In: *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* (1984), S. 1923–1928. DOI: 10.1039/P19840001923.

- 
- [236] Y. Le Brech, L. Delmotte, J. Raya, N. Brosse, R. Gadiou und A. Dufour. "High resolution solid state 2D NMR analysis of biomass and biochar". In: *Analytical Chemistry* 87.2 (2015), S. 843–847. DOI: 10.1021/ac504237c.
- [237] A. L. Doolette und R. J. Smernik. "Quantitative analysis of  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of soil extracts—dealing with overlap of broad and sharp signals". In: *Magnetic Resonance in Chemistry* 53.9 (2015), S. 679–685. DOI: 10.1002/mrc.4212.
- [238] A. E. McPherson und J. Jane. "Comparison of waxy potato with other root and tuber starches". In: *Carbohydrate Polymers* 40.1 (1999), S. 57–70. DOI: 10.1016/S0144-8617(99)00039-9.
- [239] B. G. Fiss, L. Hatherly, R. S. Stein, T. Friščić und A. Moores. "Mechanochemical Phosphorylation of Polymers and Synthesis of Flame-Retardant Cellulose Nanocrystals". In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 7.8 (2019), S. 7951–7959. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b00764.
- [240] M. Kroger, O. Badara, T. Paakkonen, I. Schlapp-Hackl, S. Hietala und E. Kontturi. "Efficient Isolation Method for Highly Charged Phosphorylated Cellulose Nanocrystals". In: *Biomacromolecules* 24.3 (2023), S. 1318–1328. DOI: 10.1021/acs.biomac.2c01363.
- [241] R. Kizil, J. Irudayaraj und K. Seetharaman. "Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy". In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50.14 (2002), S. 3912–3918. DOI: 10.1021/jf011652p.
- [242] S. J. Cael, J. L. Koenig und J. Blackwell. "Infrared and Raman spectroscopy of carbohydrates: Part III: Raman spectra of the polymorphic forms of amylose". In: *Carbohydrate Research* 29.1 (1973), S. 123–134. DOI: 10.1016/s0008-6215(00)82075-3.
- [243] E. Pigorsch. "Spectroscopic characterisation of cationic quaternary ammonium starches". In: *Starch-Stärke* 61.3-4 (2009), S. 129–138. DOI: 10.1002/star.200800090.
- [244] M. Sekkal, V. Dincq, P. Legrand und J. P. Huvenne. "Investigation of the glycosidic linkages in several oligosaccharides using FT-IR and FT Raman spectroscopies". In: *Journal of Molecular Structure* 349 (1995), S. 349–352. DOI: 10.1016/0022-2860(95)08781-P.
- [245] P. D. Vasko, J. Blackwell und J. L. Koenig. "Infrared and Paman spectroscopy of carbohydrates: Part II: Normal coordinate analysis of  $\alpha$ -D-glucose." In: *Carbohy-*

- drate Research* 23.3 (1972), S. 407–416. DOI: 10.1016/S0008-6215(00)82690-7.
- [246] E. Wiercigroch, E. Szafraniec, K. Czamara, M. Z. Pacia, K. Majzner, K. Kochan, A. Kaczor, M. Baranska und K. Malek. “Raman and infrared spectroscopy of carbohydrates: A review”. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 185 (2017), S. 317–335. DOI: 10.1016/j.saa.2017.05.045.
- [247] M. Bugajny, S. Bourbigot, M. Le Bras und R. Delobel. “The origin and nature of flame retardance in ethylene-vinyl acetate copolymers containing hostaflam AP 750”. In: *Polymer International* 48.4 (1999), S. 264–270. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0126(199904)48:4<3C264::AID-PI118%3E3.0.CO;2-M.
- [248] J. Ni, L. Chen, K. Zhao, Y. Hu und L. Song. “Preparation of gel-silica/ammonium polyphosphate core-shell flame retardant and properties of polyurethane composites”. In: *Polymers for Advanced Technologies* 22.12 (2011), S. 1824–1831. DOI: 10.1002/pat.1679.
- [249] U. Braun, A. I. Balabanovich, B. Schartel, U. Knoll, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, R. Perez, J. K. W. Sandler, V. Altstädt, T. Hoffmann und D. Pospiech. “Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites”. In: *Polymer* 47.26 (2006), S. 8495–8508. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.10.022.
- [250] A. Battig, J. C. Markwart, F. R. Wurm und B. Schartel. “Hyperbranched phosphorus flame retardants: Multifunctional additives for epoxy resins”. In: *Polymer Chemistry* 10.31 (2019), S. 4346–4358. DOI: 10.1039/C9PY00737G.
- [251] R. Ullah, I. Ahmad und Y. Zheng. “Fourier transform infrared spectroscopy of “bisphenol A””. In: *Journal of Spectroscopy* 2016.1 (2016), S. 2073613. DOI: 10.1155/2016/2073613.
- [252] R. Marefat Seyedlar, M. Imani und S. M. Mirabedini. “Bio-based furan coatings: adhesion, mechanical and thermal properties”. In: *Polymer Bulletin* 78 (2021), S. 577–599. DOI: 10.1007/s00289-020-03124-4.
- [253] S. Barsberg und L. G. Thygesen. “Poly (furfuryl alcohol) formation in neat furfuryl alcohol and in cymene studied by ATR-IR spectroscopy and density functional theory (B3LYP) prediction of vibrational bands”. In: *Vibrational Spectroscopy* 49.1 (2009), S. 52–63. DOI: 10.1016/j.vibspec.2008.04.013.
- [254] M. Lowenthal, R. Khanna und M. Moore. “Infrared spectrum of solid isocyanic acid (HNCO): Vibrational assignments and integrated band intensities”. In:

- Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 58 (2002), S. 73–8. DOI: 10.1016/S1386-1425(01)00524-8.
- [255] M. Gibier, P. Girods und Y. Rogaume. “Development of an original and easy method for Isocyanic acid (HNCO) calibration on FTIR Spectrometer”. In: *Vibrational Spectroscopy* 116 (2021), S. 103290. DOI: 10.1016/j.vibspec.2021.103290.
- [256] B. Smith. “Organic nitrogen compounds IV: nitriles”. In: *Spectroscopy* 34.7 (2019), S. 18–21.
- [257] P. Zheng, R. Wang, D. Wang, X. Peng, Y. Zhao und Q. Liu. “A phosphorus-containing hyperbranched phthalocyanine flame retardant for epoxy resins”. In: *Scientific Reports* 11.1 (2021), S. 17731. DOI: 10.1038/s41598-021-96927-y.
- [258] K. Huthmacher und D. Most. “Cyanuric acid and cyanuric chloride”. In: *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Hrsg. von M. Bohnet, C. J. Brinker und B. Cornils. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000, S. 1–21. DOI: 10.1002/14356007.a08\_191.
- [259] P. Pollak, G. Romeder, F. Hagedorn und H.-P. Gelbke. “Nitriles”. In: *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Hrsg. von M. Bohnet, C. J. Brinker und B. Cornils. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000, S. 251–265. DOI: 10.1002/14356007.a17\_363.
- [260] I. B. Johns, E. A. McElhill und J. O. Smith. “Thermal stability of organic compounds”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 1.1 (1962), S. 2–6. DOI: 10.1021/i360001a001.
- [261] V. V. Korshak, V. A. Khomutov und Y. Y. Doroshenko. “A study of thermal stability in a number of aromatic and nitrogen containing polycyclic compounds”. In: *Polymer Science USSR* 18.3 (1976), S. 597–603. DOI: 10.1016/0032-3950(76)90253-7.
- [262] J. C. Markwart, A. Battig, M. M. Velencoso, D. Pollok, B. Schartel und F. R. Wurm. “Aromatic vs. aliphatic hyperbranched polyphosphoesters as flame retardants in epoxy resins”. In: *Molecules* 24.21 (2019), S. 3901. DOI: 10.3390/molecules24213901.
- [263] B. Kaur, I. S. Gur und H. L. Bhatnagar. “Studies on thermal degradation of cellulose and cellulose phosphoramides”. In: *Journal of Applied Polymer Science* 31.2 (1986), S. 667–683. DOI: 10.1002/app.1986.070320739.

- 
- [264] A. Thomas. "Thermal and calorimetric evaluations of some bio-inspired fire-resistant coatings for ligno-cellulosic materials". Diss. Melbourne: Victoria University, 2020.
- [265] A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, R. P. Socha, J. Gurgul und M. Wisniewski. "XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons". In: *Carbon* 46.15 (2008), S. 2113–2123. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.09.010.
- [266] G. Camino, N. Grassie und I. C. McNeill. "Influence of the fire retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal degradation of poly (methyl methacrylate)". In: *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 16.1 (1978), S. 95–106. DOI: 10.1002/pol.1978.170160110.
- [267] G. Camino, L. Costa und M. P. Luda. "Mechanistic aspects of intumescent fire retardant systems". In: *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*. Bd. 74. 1. Wiley Online Library. 1993, S. 71–83. DOI: 10.1002/masy.19930740109.
- [268] M. Myglovets, O. I. Poddubnaya, O. Sevastyanova, M. E. Lindström, B. Gawdzik, M. Sobiesiak, M. M. Tsyba, V. I. Sapsay, D. O. Klymchuk und A. M. Puziy. "Preparation of carbon adsorbents from liginosulfonate by phosphoric acid activation for the adsorption of metal ions". In: *Carbon* 80 (2014), S. 771–783. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.09.032.
- [269] S. G. Oh und N. M. Rodriguez. "In situ electron microscopy studies of the inhibition of graphite oxidation by phosphorus". In: *Journal of Materials Research* 8.11 (1993), S. 2879–2888. DOI: 10.1557/JMR.1993.2879.
- [270] D. W. McKee. "Oxidation protection of carbon materials". In: *Chemistry & Physics of Carbon*. Hrsg. von P. A. Thrower. Boca Raton: CRC Press, 1991, S. 173–232. ISBN: 978-1-003-21018-4.
- [271] S.-S. Chang. "Effect of curing history on ultimate glass transition temperature and network structure of crosslinking polymers". In: *Polymer* 33.22 (1992), S. 4768–4778. DOI: 10.1016/0032-3861(92)90691-0.
- [272] M. Michel und E. Ferrier. "Effect of curing temperature conditions on glass transition temperature values of epoxy polymer used for wet lay-up applications". In: *Construction and Building Materials* 231 (2020), S. 117206. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117206.
- [273] E. Baur, S. Brinkmann, T. A. Osswald, N. Rudolph und E. Schmachtenberg. *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2013. ISBN: 978-3-446-43442-4.

- [274] G. F. Levchik, A. F. Selevich, S. V. Levchik und A. I. Lesnikovich. "Thermal behaviour of ammonium polyphosphate—inorganic compound mixtures. Part 1. Talc". In: *Thermochimica Acta* 239 (1994), S. 41–49. DOI: 10.1016/0040-6031(94)87054-3.
- [275] I. Hansen–Bruhn, J. L. Craig, M. Hinge und T. R. Hull. "Ammonium polyphosphates: Correlating structure to application". In: *European Polymer Journal* (2024), S. 113644. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113644.
- [276] J. M. Rosas, R. Ruiz-Rosas, J. Rodríguez-Mirasol und T. Cordero. "Kinetic study of the oxidation resistance of phosphorus-containing activated carbons". In: *Carbon* 50.4 (2012), S. 1523–1537. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.11.030.
- [277] Z. Zhu, P. Lin, H. Wang, L. Wang, B. Yu und F. Yang. "A facile one-step synthesis of highly efficient melamine salt reactive flame retardant for epoxy resin". In: *Journal of Materials Science* 55 (2020), S. 12836–12847. DOI: 10.1007/s10853-020-04935-6.
- [278] H. Yu, X. Xu, Y. Xia, M. Pan, N. Zarshad, B. Pang, A. U. Rahman, M. Wu und H. Ni. "Synthesis of a novel modified chitosan as an intumescent flame retardant for epoxy resin". In: *e-Polymers* 20.1 (2020), S. 303–316. DOI: 10.1515/epoly-2020-0036.
- [279] M. A. Shah, F. R. Jones und M. G. Bader. "Residual dicyandiamide (DICY) in glass fibre composites". In: *Journal of Materials Science Letters* 4 (1985), S. 1181–1185. DOI: 10.1007/BF00723454.
- [280] J.-B. Zhang, Z.-C. Tan, S.-H. Meng, S.-H. Li und L.-M. Zhang. "Heat capacity and thermal decomposition of dicyandiamide". In: *Thermochimica Acta* 307.1 (1997), S. 11–15. DOI: 10.1016/S0040-6031(97)00323-7.
- [281] W.-T. Wang, S.-H. Liu, Y.-F. Cheng, Y. Wang und C.-F. Yu. "Evaluation of thermal decomposition characteristics and potential hazards of 1-n-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide by STA, ARC, and TG-FTIR". In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 147.20 (2022), S. 11127–11137. DOI: 10.1007/s10973-022-11333-4.
- [282] H. Cheng, H. Huang, Z. Liu und J. Zhang. "Reaction kinetics of CFRP degradation in supercritical fluids". In: *Journal of Polymers and the Environment* 26 (2018), S. 2153–2165. DOI: 10.1007/s10924-017-1114-2.
- [283] N. Shao, Y. Qu, L. Hou, Y. Hu, Z. Tian, Y. Gao und X. Zhu. "Effect of starch-based flame retardant on the thermal degradation and combustion properties of



- reconstituted tobacco sheet". In: *Cellulose* 28 (2021), S. 741–755. DOI: 10.1007/s10570-020-03587-8.
- [284] Q. Hongqiang, W. Weihong, H. Jianwei, S. Jianhong und X. Jianzhong. "Intumescent flame retardancy and thermal degradation of epoxy resin filled with ammonium polyphosphate using thermogravimetric analysis–Fourier transform infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis–mass spectrometry". In: *Journal of Macromolecular Science, Part B* 53.2 (2014), S. 278–295. DOI: 10.1080/00222348.2013.810101.
- [285] C. G. Campbell, D. J. Astorga, E. Duemichen und M. Celina. "Thermoset materials characterization by thermal desorption or pyrolysis based gas chromatography-mass spectrometry methods". In: *Polymer Degradation and Stability* 174 (2020), S. 109032. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.109032.
- [286] X. Wang, Y. Hu, L. Song, W. Xing und H. Lu. "Thermal degradation mechanism of flame retarded epoxy resins with a DOPO-substituted organophosphorus oligomer by TG-FTIR and DP-MS". In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 92.1 (2011), S. 164–170. DOI: 10.1016/j.jaap.2011.05.006.
- [287] S. A. Hedrick und S. S. C. Chuang. "Temperature programmed decomposition of polypropylene: in situ FTIR coupled with mass spectroscopy study". In: *Thermochimica Acta* 315.2 (1998), S. 159–168. DOI: 10.1016/S0040-6031(98)00283-4.
- [288] X. Wang, Y. Hu, L. Song, S. Xuan, W. Xing, Z. Bai und H. Lu. "Flame Retardancy and Thermal Degradation of Intumescent Flame Retardant Poly(lactic acid)/Starch Biocomposites". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50.2 (2011), S. 713–720. DOI: 10.1021/ie1017157.
- [289] K. Wu, Y. Hu, L. Song, H. Lu und Z. Wang. "Flame Retardancy and Thermal Degradation of Intumescent Flame Retardant Starch-Based Biodegradable Composites". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48.6 (2009), S. 3150–3157. DOI: 10.1021/ie801230h.
- [290] Y. Pan, Z. Luo und B. Wang. "Cross-linking modification of ammonium polyphosphate via ionic exchange and self-assembly for enhancing the fire safety properties of polypropylene". In: *Polymers* 12.11 (2020), S. 2761. DOI: 10.3390/polym12112761.
- [291] H.-J. de Jager und L. C. Prinsloo. "The dehydration of phosphates monitored by DSC/TGA and in situ Raman spectroscopy". In: *Thermochimica Acta* 376.2 (2001), S. 187–196. DOI: 10.1016/S0040-6031(01)00582-2.

- [292] B. Dittrich, K.-A. Wartig, R. Mülhaupt und B. Schartel. "Flame-retardancy properties of intumescent ammonium poly (phosphate) and mineral filler magnesium hydroxide in combination with graphene". In: *Polymers* 6.11 (2014), S. 2875–2895. DOI: 10.3390/polym6112875.
- [293] S. V. Levchik, G. Camino, M. P. Luda, L. Costa, G. Muller und B. Costes. "Epoxy resins cured with aminophenylmethylphosphine oxide—II. Mechanism of thermal decomposition". In: *Polymer Degradation and Stability* 60.1 (1998), S. 169–183. DOI: 10.1016/S0141-3910(97)00064-5.
- [294] K. L. Erickson. *Thermal Decomposition of Polymers in Nitrogen and in Air*. Techn. Ber. Sandia National Lab. (SNL-NM), Albuquerque, NM (United States), 2007.
- [295] S. Bourbigot, M. Le Bras, S. Duquesne und M. Rochery. "Recent advances for intumescent polymers". In: *Macromolecular Materials and Engineering* 289.6 (2004), S. 499–511. DOI: 10.1002/mame.200400007.
- [296] M. Maqsood und G. Seide. "Investigation of the flammability and thermal stability of halogen-free intumescent system in biopolymer composites containing biobased carbonization agent and mechanism of their char formation". In: *Polymers* 11.1 (2018), S. 48. DOI: 10.3390/polym11010048.
- [297] Q. Zhang, H. Liu, J. Guan, X. Yang und B. Luo. "Synergistic flame retardancy of phosphatized sesbania gum/ammonium polyphosphate on polylactic acid". In: *Molecules* 27.15 (2022), S. 4748. DOI: 10.3390/molecules27154748.
- [298] M. M. Velencoso, A. Battig, J. C. Markwart, B. Schartel und Frederik R. Wurm. "Molecular Firefighting—How Modern Phosphorus Chemistry Can Help Solve the Challenge of Flame Retardancy". In: *Angewandte Chemie International Edition* 57.33 (2018), S. 10450–10467. DOI: 10.1002/anie.201711735.
- [299] F. Rothenhäusler, F. Ludik und H. Ruckdaeschel. "Synergistic Effects in Novel, Bio-Based Flame Retardant Systems Combining Phosphatized Starch and Amino Acids". In: *Applied Research* 4.6 (2025), e70056. DOI: 10.1002/appl.70056.
- [300] V. Pokorný, V. Štejf, J. Havlín, K. Ružička und M. Fulem. "Heat Capacities of L-Histidine, L-Phenylalanine, L-Proline, L-Tryptophan and L-Tyrosine". In: *Molecules* 26.14 (2021), S. 4298. DOI: 10.3390/molecules26144298.
- [301] F. Rodante, G. Marrosu und G. Catalani. "Thermal analysis of some  $\alpha$ -amino acids with similar structures". In: *Thermochimica Acta* 194 (1992), S. 197–213. DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(92\)80018-R](https://doi.org/10.1016/0040-6031(92)80018-R).

- 
- [302] J. C. Powers. "Mass spectrometry of simple indoles". In: *The Journal of Organic Chemistry* 33.5 (1968), S. 2044–2050. DOI: 10.1021/jo01269a072.
- [303] W. R. Johnson und J. C. Kang. "Mechanisms of hydrogen cyanide formation from the pyrolysis of amino acids and related compounds". In: *The Journal of Organic Chemistry* 36.1 (1971), S. 189–192. DOI: 10.1021/jo00800a038.
- [304] G. da S. Mello, A. de P. Cardoso, E. W. R. S. Oliveira und A. B. Siqueira. "Tryptophan: A proposal of the mechanism of thermal decomposition". In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 122 (2015), S. 1395–1401. DOI: 10.1007/s10973-015-4916-2.
- [305] J. C. Cuq und J. C. Cheftel. "Tryptophan degradation during heat treatments: Part 1—The degradation of free tryptophan". In: *Food Chemistry* 12.1 (1983), S. 1–14. DOI: 10.1016/0308-8146(83)90045-6.
- [306] J. D. Sheehan und P. E. Savage. "Reaction pathways and kinetics of tryptophan in hot, compressed water". In: *Chemical Engineering Journal* 390 (2020), S. 124600. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124600.
- [307] X.-Y. Zhao, W. Jiang, Y.-F. Shan und J.-P. Cao. "Mechanism study on nitrogen migration and catalytic denitrification during the pyrolysis of lysine and tryptophan". In: *Energy & Fuels* 36.1 (2021), S. 502–513. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c03818.
- [308] C. Luo, Q. Yin, L. Zeng, Q. Zhang, B. Wang, G. Yu, S. Shen und W. Xie. "Investigation on the Pyrolysis Products of Both Tryptophan and Tyrosine and Their Potential Pyrolysis Mechanism". In: *Available at SSRN 4909180* (2024). preprint. URL: <https://ssrn.com/abstract=4909180>.
- [309] Zhenrong Zheng, Junjie Dong, Jian Wang und Hongyang Wang. "Amino acid flame-retardant finishing of poly-(ethylene terephthalate)(PET) fabrics based on supercritical CO<sub>2</sub>". In: *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 86 (2024), S. 102918. DOI: 10.1016/j.jcou.2024.102918.
- [310] W. Ji, B. Xue, Z. A. Arnon, H. Yuan, S. Bera, Q. Li, D. Zaguri, N. P. Reynolds, H. Li, Y. Chen, S. Gilead, S. Rencus-Lazar, J. Li, R. Yang, Y. Cao und E. Gazit. "Rigid Tightly Packed Amino Acid Crystals as Functional Supramolecular Materials". In: *ACS Nano* 13.12 (2019), S. 14477–14485. DOI: 10.1021/acsnano.9b08217.
- [311] G. P. Shulman und P. G. Simmonds. "Thermal decomposition of aromatic and heteroaromatic amino-acids". In: *Chemical Communications (London)* 17 (1968), S. 1040–1042. DOI: 10.1039/C19680001040.

- [312] S. Kato, T. Kurata und M. Fujimaki. "Thermal degradation of aromatic amino acids". In: *Agricultural and Biological Chemistry* 35.13 (1971), S. 2106–2112. DOI: 10.1080/00021369.1971.10860191.
- [313] J. K. Kibet, L. Khachatryan und B. Dellinger. "Molecular products from the pyrolysis and oxidative pyrolysis of tyrosine". In: *Chemosphere* 91.7 (2013), S. 1026–1034. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.01.071.
- [314] L. Jie, L. Yuwen, S. Jingyan, W. Zhiyong, H. Ling, Y. Xi und W. Cunxin. "The investigation of thermal decomposition pathways of phenylalanine and tyrosine by TG–FTIR". In: *Thermochimica Acta* 467.1-2 (2008), S. 20–29. DOI: 10.1016/j.tca.2007.10.014.
- [315] S. Contarini und W. W. Wendlandt. "Thermovoltaiic detection. III. Thermal decomposition of some amino acids". In: *Thermochimica Acta* 70.1-3 (1983), S. 283–290. DOI: 10.1016/0040-6031(83)80202-0.
- [316] A. Schaberg, R. Wroblowski und R. Goertz. "Comparative study of the thermal decomposition behaviour of different amino acids and peptides". In: *Journal of Physics: Conference Series*. Bd. 1107. IOP Publishing. 2018, S. 032013. DOI: 10.1088/1742-6596/1107/3/032013.
- [317] K. C. Hou und H. B. Palmer. "The kinetics of thermal decomposition of benzene in a flow system". In: *The Journal of Physical Chemistry* 69.3 (1965), S. 863–868. DOI: 10.1021/j100887a027.
- [318] T. Sugimura, T. Kawachi, M. Nagao, T. Yahagi, Y. Seino, T. Okamoto, K. Shudo, T. Kosuge, K. Tsuji, K. Wakabayashi, Y. Iitaka und A. Itai. "Mutagenic principle(s) in tryptophan and phenylalanine pyrolysis products". In: *Proceedings of the Japan Academy* 53.1 (1977), S. 58–61. DOI: 10.2183/pjab1945.53.58.
- [319] C. T. Brooks, S. J. Peacock und B. G. Reuben. "Pyrolysis of benzene". In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 75 (1979), S. 652–662. DOI: 10.1039/F19797500652.
- [320] A. Laskin und A. Lifshitz. "Thermal decomposition of benene. Single-pulse shock-tube investigation". In: *Symposium (International) on combustion*. Bd. 26. 1. Elsevier. 1996, S. 669–675. DOI: 10.1016/S0082-0784(96)80274-8.
- [321] A. Laskin und A. Lifshitz. "Isomerization and decomposition of indole. Experimental results and kinetic modeling". In: *The Journal of Physical Chemistry A* 101.42 (1997), S. 7787–7801. DOI: 10.1021/jp971769+.

- 
- [322] X. Zhou und R. Liu. "A density functional theory study of the pyrolysis mechanisms of indole". In: *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 461 (1999), S. 569–579. DOI: 10.1016/S0166-1280(98)00472-2.
- [323] J. Liu, X. Zhang, B. Hu, Q. Lu, D.-J. Liu, C.-Q. Dong und Y.-P. Yang. "Formation mechanism of HCN and NH<sub>3</sub> during indole pyrolysis: A theoretical DFT study". In: *Journal of the Energy Institute* 93.2 (2020), S. 649–657. DOI: 10.1016/j.joei.2019.05.015.
- [324] Z. Wang, J. Shen, X. Liu, S. Wang, S. Deng, H. Zhang und Y. Guo. "Theoretical study on the effect of H<sub>2</sub>O on the formation mechanism of NO<sub>x</sub> precursors during indole pyrolysis". In: *Frontiers of Chemical Science and Engineering* 18.6 (2024), S. 67. DOI: 10.1007/s11705-024-2425-1.
- [325] C. Cheng, Y. Wang, Y. Lu, S. Li, H. Li, J. Yan und S. Du. "Bio-based arginine surface-modified ammonium polyphosphate: an efficient intumescent flame retardant for epoxy resin". In: *RSC Advances* 12.15 (2022), S. 9223–9237. DOI: 10.1039/D1RA09459A.
- [326] C. Cheng, Y. Lu, J. Cai, J. Yan, S. Li und S. Du. "Ammonium polyphosphate surface-modified with L-lysine as an intumescent flame retardant for epoxy resin". In: *Polymers for Advanced Technologies* 33.2 (2022), S. 534–545. DOI: 10.1002/pat.5535.
- [327] P. Zheng, H. Zhao, J. Li, Q. Liu, H. Ai, R. Yang und W. Xing. "Recent advances in constructing new type of epoxy resin flame retardant system using ammonium polyphosphate". In: *Journal of Safety Science and Resilience* (2024). DOI: 10.1016/j.jnlssr.2024.03.002.
- [328] L. Li, F. Hua, H. Xi, J. Yang, T. Xiao, R. Zuo, X. Xu, Z. Yang und Z. Lei. "Synthesis of phosphorous phenanthrene/L-tryptophan flame retardant for enhanced flame retardancy of epoxy resins". In: *Macromolecular Research* 30.12 (2022), S. 937–946. DOI: 10.1007/s13233-022-0102-0.
- [329] S. K. Brauman. "Phosphorus Fire Retardance in Polymers. 2. Retardant-Polymer Substrate Interactions". In: *Journal of Fire Retardant Chemicals* 4 (1977), S. 38–58.
- [330] C. M. Schmidt. "Modifier und neue Flamschutzmittel für Epoxidharzformulierungen". Diss. Darmstadt: Universität Darmstadt, 2019.
- [331] R. Sonnier, H. Vahabi und C. Chivas-Joly. "New insights into the investigation of smoke production using a cone calorimeter". In: *Fire Technology* 55.3 (2019), S. 853–873. DOI: 10.1007/s10694-018-0806-z.

## Lebenslauf

|                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Persönliche Daten</b> | Florian Rothenhäusler<br>geboren am 04. Juni 1993 in Friedrichshafen                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| <b>Nationalität</b>      | Deutsch                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| <b>Schulbildung</b>      | 2009 – 2012 Claude-Dornier-Schule Friedrichshafen<br>Abschluss: Abitur                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <b>Studium</b>           | 2012 – 2015 Karlsruher Institut für Technologie<br>Maschinenbau (B.Sc.)<br><i>Werkstoffkunde</i><br><br>2015 – 2018 Karlsruher Institut für Technologie<br>Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (B.Sc.)<br><i>Polymerrheologie</i><br><br>2018 – 2021 Karlsruher Institut für Technologie<br>Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (M.Sc.)<br><i>Materialwissenschaft und Materialprozesstechnik von Polymeren und ihren Verbundwerkstoffen</i> |
| <b>Berufserfahrung</b>   | 2021 – 2024 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe der Universität Bayreuth<br><i>Bio-basierte Epoxide, Flammenschutzmittel und Naturfasern sowie die Anwendung maschinellen Lernens in der Polymerforschung</i>                                                                                                                                                                                                            |

## Publikationen

1. F. Rothenhäusler, N. Meyer, S. Wehler, M. Hohberg, M. Gude, F. Henning und L. Kärger. "Experimental and Numerical Analysis of SMC Compression Molding in Confined Regions—A Comparison of Simulation Approaches". In: *Journal of Composites Science* 6.3 (2022), S. 68. DOI: 10.3390/jcs6030068.
2. F. Rothenhäusler und H. Ruckdaeschel. "L-Arginine as a Bio-Based Curing Agent for Epoxy Resins: Glass Transition Temperature, Rheology and Latency". In: *Polymers* 14.20 (2022), S. 4331. DOI: 10.3390/polym14204331.
3. F. Rothenhäusler und H. Ruckdaeschel. "L-Arginine as Bio-Based Curing Agent for Epoxy Resins: Temperature-Dependence of Mechanical Properties". In: *Polymers* 14.21 (2022), S. 4696. DOI: 10.3390/polym14214696.
4. F. Rothenhäusler und H. Ruckdaeschel. "Amino Acids as Bio-Based Curing Agents for Epoxy Resin: Correlation of Network Structure and Mechanical Properties". In: *Polymers* 15.2 (2023), S. 385. DOI: 10.3390/polym15020385.
5. R. Q. Albuquerque, F. Rothenhäusler und H. Ruckdaeschel. "Designing formulations of bio-based, multicomponent epoxy resin systems via machine learning". In: *MRS Bulletin* 49.1 (2023), S. 59–70. DOI: 10.1557/s43577-023-00504-9.
6. F. Rothenhäusler, M. Kettenbach und H. Ruckdaeschel. "Influence of the Stoichiometric Ratio on the Curing Kinetics and Mechanical Properties of Epoxy Resin Cured with a Rosin-Based Anhydride". In: *Macromolecular Materials and Engineering* 308.11 (2023), S. 2300122. DOI: 10.1002/mame.202300122.
7. F. Rothenhäusler und H. Ruckdaeschel. "Interplay of curing and thermal degradation in epoxy resins cured with amino acids: Influence of the maximum curing temperature on the network structure, crystal morphology and mechanical properties". In: *Journal of Applied Polymer Science* 140.45 (2023), S. e54655. DOI: 10.1002/app.54655.
8. F. Rothenhäusler und H. Ruckdaeschel. "Influence of the stoichiometric ratio on the in-situ formation of crystals and the mechanical properties of epoxy resin cured with L-tyrosine". In: *Polymer Engineering & Science* 63.12 (2023), S. 4007–4018. DOI: 10.1002/pen.26501.

9. R. Q. Albuquerque, F. Rothenhäusler, P. Gröbel und H. Ruckdäschel. "Multi-Objective Optimization of Sustainable Epoxy Resin Systems through Bayesian Optimization and Machine Learning". In: *ACS Applied Engineering Materials* 1.12 (2023), S. 3298–3308. DOI: 10.1021/acsaenm.3c00590.
10. F. Rothenhäusler und H. Ruckdäschel. "Aromatic amino acids as latent, bio-based curing agents and toughening agents for epoxy resins". In: *Journal of Applied Polymer Science* 141.16 (2024), S. e55250. DOI: 10.1002/app.55250.
11. F. Rothenhäusler und H. Ruckdäschel. "Strategies for the fast optimization of the glass transition temperature of sustainable epoxy resin systems via machine learning". In: *Journal of Applied Polymer Science* 141.21 (2024), S. e55422. DOI: 10.1002/app.55422.
12. F. Rothenhäusler, A.-A. Ouali, R. Rinberg, M. Demleitner, L. Kroll und H. Ruckdaeschel. "Influence of sodium hydroxide, silane, and siloxane treatments on the moisture sensitivity and mechanical properties of flax fiber composites". In: *Polymer Composites* 45.10 (2024), S. 8937–8948. DOI: 10.1002/pc.28386.
13. F. Rothenhäusler, D. Hüser und H. Ruckdaeschel. "Curing reactions, reaction kinetics, and latency of epoxy resin cured with L-tryptophan and L-tyrosine". In: *Journal of Applied Polymer Science* 142.4 (2024), S. e56410. DOI: 10.1002/app.56410.
14. F. Rothenhäusler, R. Q. Albuquerque, M. Sticher, C. Kuenneth und H. Ruckdaeschel. "Application of convolutional neural networks and ensemble methods in the fiber volume content analysis of natural fiber composites". In: *Machine Learning with Applications* 19 (2024), S. 100609. DOI: 10.1016/j.mlwa.2024.100609.
15. F. Rothenhäusler, F. Ludik, R. Schneider, F. Bretschneider, B. Bojer, H. Grüninger, A. Greiner und H. Ruckdaeschel. "Influence of Post-Synthesis Heat Treatments on the Molecular Structure and Thermal Stability of Phosphatized Starch". In: *Macromolecular Chemistry and Physics* 226.9 (2025), S. 2400252. DOI: 10.1002/macp.202400252.
16. F. Rothenhäusler, F. Ludik, L. Geiling und H. Ruckdaeschel. "Flame Retardant Performance of Phosphatized Starch in Epoxy Resins: A Sustainable Approach to Enhancing Fire Safety". In: *Journal of Applied Polymer Science* 142.32 (2025), S. e57273. DOI: 10.1002/app.57273.



17. F. Rothenhäusler, F. Ludik und H. Ruckdaeschel. "Synergistic Effects in Novel, Bio-Based Flame Retardant Systems Combining Phosphatized Starch and Amino Acids". In: *Applied Research* 4.6 (2025), S. e70056. DOI: 10.1002/appl.70056.
18. F. Rothenhäusler, S. Knorr, S. Agarwal und H. Ruckdaeschel. "Starch Phosphate Carbamate Synthesis in the Age of Machine Learning: Maximization of the Phosphorus Content and the Educt Efficiency via Bayesian Optimization". (*Zur Veröffentlichung vorgesehen*).
19. F. Rothenhäusler, F. Ludik und H. Ruckdaeschel. "Introducing Phosphatized Polyaromatics as Novel, Bio-Based Flame Retardants with Enhanced Thermal Stability and Increased Phosphorus Content". (*Zur Veröffentlichung vorgesehen*).
20. F. Rothenhäusler und H. Ruckdaeschel. "Flame Retardancy of Phosphatized Polyaromatics in Polylactic Acid". (*Zur Veröffentlichung vorgesehen*).
21. F. Rothenhäusler, F. Ludik und H. Ruckdaeschel. "Flame Retardancy of Phosphatized Polyaromatics in Amino Acid-cured Epoxy Resins". (*Zur Veröffentlichung vorgesehen*).
22. F. Rothenhäusler und H. Ruckdaeschel. "Machine Learning for Reactive Structural Adhesive Design: A Framework for Chemistry, Formulation, and Optimization". (*Zur Veröffentlichung vorgesehen*).

## Präsentationen

1. “Biobasierte NF-Prepregs für den Einsatz in der Luftfahrt” – C.A.R.M.E.N.–Webkonferenz “NF-Composites – Leicht, robust und nachwachsend” (25.11.2021).
2. “Effizientes Design von biobasierten, mehrkomponentigen Epoxidharzsystemen durch Maschinelles Lernen” – Technomer 2023 (09.11.2023).

### Eidesstattliche Versicherung:

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Bayreuth, den 28. Januar 2026

---

(*Florian Rothenhäusler*)