

Faserkunststoffverbunde im Schienenverkehr – Flammschutzstrategien für niedrigviskose Epoxidharze

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von

M. Sc. Markus Häublein

aus

Kronach

Erstgutachter: Professor Dr.-Ing. Volker Altstädt
Zweitgutachter: Professor Dr. Martin Möller
Tag der mündlichen Prüfung: 05. Oktober 2022

Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe
Universität Bayreuth
2022

Kurzfassung

Faserkunststoffverbunde (FKV) haben aufgrund des hohen Leichtbaupotentials in den vergangenen Jahren im Schienenverkehr zunehmend an Bedeutung gewonnen. Um deren Einsatz zu gewährleisten, sind jedoch nicht nur mechanische Kenngrößen entscheidend, vor allem die flammhemmenden Eigenschaften spielen in diesem Transportsektor eine wichtige Rolle. Gegenwärtige Flammschutzkonzepte nutzen intrinsisch flammhemmend ausgerüstet Phenolharze oder Polyesterharze mit einem hohen Gehalt an Flammschutzmitteln (FSM) als Matrices für FKV. Epoxidharze zeichnen sich durch eine hohe Flexibilität, einfache Verarbeitung und gute mechanische Eigenschaften aus, allerdings sind geeignete Additive nötig, um den Flammchutzanforderungen gerecht zu werden.

Um die Harzformulierung in Einklang mit den etablierten Flüssigimprägnier-Verfahren für FKV im Schienenverkehr zu bringen, sind neue innovative Flammschutzstrategien nötig. Durch die Verarbeitungsmethode der Flüssigimprägnierung für Decken- oder Bodenstrukturen im Zugabteil ist die Auswahl an Flammschutzmitteln auf flüssige, im Harz- bzw. Härtergemisch lösliche oder nanoskalige Additive ohne Agglomerationsneigung begrenzt. Als Additive kommen in dieser Arbeit ein 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) Novolac, ein Hexaphenoxy-Cyclotriphosphazen (kurz: Cyclophosphazene, CP) und nano-SiO₂-Partikel zum Einsatz. Ziel der Arbeit ist es, eine wissenschaftliche Grundlage für die Wechselwirkung der beiden Flammschutzmittel DOPO und CP bzw. DOPO und nano-SiO₂ hinsichtlich Flammschutzwirkung und mechanischer Performance zu schaffen.

Der wissenschaftliche Fokus der Arbeit liegt auf der Aufklärung von Flammschutzmechanismen und dem Wechselspiel von gas- und festphasenaktiven Additiven während der Verbrennung. DOPO, als alleiniges Additiv eingesetzt, besitzt einen starken gasphasenaktiven Charakter. Es zeigt sich, dass Verkohlungsrückstände von CP durch die partielle Festphasenaktivität von DOPO unterstützt wird. Die Bildung von Verbrennungsrückständen, die die Wärmeabfuhr reduzieren, sind die Folge. Nano-SiO₂ in Kombination mit DOPO resultiert in einer Festphasenaktivität des phosphorbasierten DOPO, was zur Bildung von Phosphoroxid-Gläsern führt. Neben dem Flammschutzverhalten im Reinharz werden die Transfermechanismen der Brandschutzeigenschaften in den Faserkunststoffverbund evaluiert. Es zeigen sich vor allem gasphasenaktive Flammschutzmittel als wirkungsvoll.

Die matrixdominanten mechanischen Eigenschaften der Faserverbundlamine wurden in Druckversuchen ermittelt. Es zeigt sich, dass die Interaktion der Flammschutzmittel untereinander entscheidend ist. Die Einarbeitung von Cyclophosphazene erhöht den Reinharz-Modul und folglich die Druckfestigkeit der Lamine. Die sphärischen nano-SiO₂-Partikel führen ebenfalls zu einer Verbesserung der Festigkeit, erst in Kombination mit DOPO ist bei CP und SiO₂ ein Festigkeitsabfall bei hohen Gehalten messbar. Dies liegt begründet in einer erhöhten Neigung des Cyclophosphazenes zur Phasenseparation bzw. der Agglomerationsbildung der nano-Partikel. Die „Post-Fire“ mechanischen Eigenschaften werden an verbrannten Cone-Kalorimeter-Proben ermittelt. Durch glasbildende Rückstände der nano-SiO₂-Systeme bzw. deren Kombination mit DOPO verbessern sich die Festigkeitskennwerte der verbrannten Faserverbundlamine. Ein „Verkleben“ der Einzellagen ist hier als Grund anzuführen.

Short Summary

Fibre-reinforced plastic composites (FRP) have become increasingly important in rail transport in recent years due to their high lightweight construction potential. In order to ensure their use, however, not only mechanical parameters are decisive; above all, flame-retardant properties play an important role in the transport sector. In order to bring these into line with the liquid impregnation manufacturing processes for FRP in rail transport, new innovative flame retardant strategies are necessary. Due to the processing method of liquid impregnation for ceiling or floor structures in train compartments, the choice of flame retardants is limited to liquid additives that are soluble in the resin or hardener mixture or nanoscale additives. The additives used in this work are a 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) novolac, a hexaphenoxy-cyclotriphosphazene (short: cyclophosphazene, CP) and nano-SiO₂-particles.

The discussion part of the paper is divided into three subchapters. First, the suitability of the flame retardant additives for liquid impregnation processes and their synergistic flame retardant effect is examined. Then the systems are transferred into fibre-reinforced plastic composite, whereby different fabric types with carbon fibre reinforcement and with glass fibre reinforcement are investigated. In the last part, the mechanical properties are evaluated in the compression test of the FRP laminates. The residual stability of the burnt fibre-laminates is determined by means of compression- and three-point bending tests on cone calorimeter specimens ("post-fire" mechanics).

The scientific focus of the work is on the evaluation of flame retardant mechanisms and the interaction of gas-phase and condensed-phase active additives during combustion. DOPO used as single additive has a strong gas-phase active character. It is shown that char residues of CP are supported by the partial condensed-phase activity of DOPO. The formation of combustion residues that reduce heat release are the result. Nano-SiO₂ in combination with DOPO results in solid-phase activity of phosphorus-based DOPO, leading to the formation of phosphorus-silicon oxide glasses. In addition to the flame retardant behavior in the neat resin, the transfer mechanisms of the fire-retardant properties into fiber reinforced composite are evaluated. The combination effects of the flame retardants have to be matched to the fabric type, especially the mode of action of the condensed-phase active flame retardants is strongly limited by the fiber fabric.

The matrix-dominant mechanical properties of the fibre laminates were determined in compression tests. It is shown that the interaction of the flame retardants with each other is decisive. The incorporation of cyclophosphazene increases neat resin modulus and consequently the compressive strength of the laminates. The spherical nano-SiO₂ particles also show an improvement in strength; only in combination with DOPO is a drop-in strength measurable for CP and SiO₂ at high contents. This is due to an increased tendency of the cyclophosphazene to phase separation and the agglomeration formation of the nano-particles. The post-fire mechanical properties are mainly improved by glass-forming residues of the nano-SiO₂ systems or their combination with DOPO. The reason for this is that the individual layers "stick together".

Danksagung

Mein Dank geht an Prof. Dr.-Ing. Volker Altstädt, der diese Dissertation fachlich betreute, begutachtete und an seinem Lehrstuhl alle nötigen Ressourcen und Mittel zum Anfertigen der Arbeit zur Verfügung stellte. Weiterhin möchte ich mich bei meiner Familie, meinen Eltern Sonja und Wolfgang Häublein, meinen Großeltern Edith und Walter Heller und meiner Schwester Bianca Fuhrmann bedanken, ohne deren Unterstützung während meines Studiums und der Promotion eine derartige Ausbildung und der entsprechende Abschluss nicht möglich gewesen wären. Ich bedanke mich bei den Kollegen am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe, die mich bei den praktischen Arbeiten unterstützt haben und durch hilfreiche Diskussionen einen Beitrag zu den Schlussfolgerungen in dieser Arbeit leisteten. Mein besonderer Dank gilt dabei Christian Bauer, der bei einem Großteil der praktischen Tätigkeiten mit mir zusammengearbeitet hat. Dabei war er nicht nur mit der nötigen Sorgfalt, sondern auch stets mit guter Laune und Geduld tätig. Bei meinen Studenten bedanke ich mich ebenfalls für die Zusammenarbeit, besonders Steffen Wuttke und Peter Reinhold haben mit ihren Abschlussarbeiten einen großen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet. Mein Dank gilt ebenso Prof. Dr. Josef Breu und Florian Puchtler vom Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität Bayreuth, die die nötigen Ressourcen für die Umsetzung der Cone-Kalorimeter-Messungen zur Verfügung stellten. Weiterhin möchte ich mich bei den Korrekturlesern dieser Arbeit, Prof. Dr. Bernhard Schartel, Dr.-Ing. Hauke Lengsfeld und Dr.-Ing. Gökhan Bakis für die technischen, wissenschaftlichen und strukturellen Rückmeldungen sowie bei M. Sc. Nico Geis und Ursula Eberle-Berlips, M. A. für die sprachliche Korrektur bedanken. Dem Team um Dr. Karin Peter von der RWTH Aachen danke ich für die gemeinsame Forschung und die Diskussionen im Rahmen des Projektes, in dem Teile dieser Dissertation entstanden sind. Beim Fördergeber der AIF-IGF bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung des Projektes „Flammschutz-CFK“, in dessen Zusammenhang diese Dissertation angefertigt werden konnte. Zuletzt danke ich meiner Frau und Kollegin M. Sc. Laura Häublein, die mir in den letzten Zügen dieser Arbeit die nötige Unterstützung und Motivation gegeben hat.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Short Summary	II
Danksagung	III
Inhaltsverzeichnis	IV
Wiederkehrende Abkürzungen	VI
Formelzeichen	VIII
1 Einleitung	1
2 Stand der Technik	4
2.1 Faserkunststoffverbunde (FKV) im Schienenverkehr.....	4
2.1.1 Anwendungsgebiete für faserverstärkte Kunststoffe	4
2.1.2 Normative Vorgaben an den Flammschutz.....	5
2.1.3 Allgemeine Prüfmethodiken für Flammschutzparameter	6
2.1.4 Am Markt etablierte Flammschutzsysteme und Herstellmethoden	8
2.2 Brandverhalten und Flammschutzkonzepte für Epoxidharze	11
2.2.1 Grundlagen des Brandverhaltens von duroplastischen Werkstoffen	11
2.2.2 Übersicht über Flammschutzmittel (FSM) für Epoxidharze	12
2.2.3 Einfluss der Verstärkungsfasern auf den Verbrennungsprozess.....	16
2.3 Flammschutzkonzepte für Liquid Composite Molding (LCM) Epoxy-Systeme	19
2.3.1 Verarbeitbarkeit partikulärer FSM-Systeme im LCM Verfahren.....	19
2.3.2 DOPO-modifizierte Epoxidharze: Flammschutz, Verarbeitbarkeit, Mechanik....	23
2.3.3 Synergistische Komponenten für DOPO ohne Partikelfiltrationseffekte	26
2.4 Post-Fire-Eigenschaften: Mechanisches Verhalten nach einem Brandereignis.....	31
2.5 Zusammenfassung: Stand der Technik.....	33
3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit	35
4 Materialien und Methoden	38
4.1 Materialien	38
4.1.1 Epoxidharzsystem und Härter-Komponenten	38
4.1.2 Eingesetzte Additive: Flammschutzmittel und Fasergewebe.....	39
4.2 Herstellungsmethoden.....	41
4.3 Charakterisierende Methoden	41

5	Wirkungsweise der Additive im Reinharz-System	45
5.1	Evaluierung des Harzsystems für Flüssigimprägnierverfahren (LCM)	45
5.1.1	Auswahl eines geeigneten Harzsystems für den LCM Prozess	45
5.1.2	Einfluss der eingesetzten FSM auf die rheologischen Eigenschaften	47
5.2	Glasübergangstemperaturen der eingesetzten Materialien.....	48
5.3	Flammschutzwirkung und -mechanismen von DOPO	50
5.4	Flammschutzwirkung und -mechanismen von CP mit/ohne DOPO	54
5.5	Flammschutzwirkung und -mechanismen von SiO ₂ mit/ohne DOPO.....	62
5.6	Einfluss der Additive auf das mechanische Verhalten.....	69
5.7	Zusammenfassung: DOPO und festphasenaktive Synergisten im Reinharz	72
6	Wirkungsweise der Additive im FKV-Laminat: Flammschutzmechanismen	75
6.1	Einfluss des Fasertyps auf die Flammschutzparameter.....	75
6.2	Flammschutzwirkung und –mechanismen von DOPO	77
6.3	Flammschutzwirkung der Additive im CFK-Laminat.....	81
6.3.1	Cyclophosphazen mit und ohne DOPO	81
6.3.2	Nano-SiO ₂ mit und ohne DOPO.....	83
6.4	Flammschutzwirkung der Additive im GFK-Laminat.....	84
6.4.1	Cyclophosphazen mit und ohne DOPO	84
6.4.2	Nano-SiO ₂ mit und ohne DOPO.....	85
6.5	Zusammenfassung: flammhemmende Wirkung im FKV-Laminat	87
7	Wirkungsweise der Additive im FKV-Laminat: Mechanische Eigenschaften	90
7.1	Einfluss der Additive auf die Druckeigenschaften	90
7.2	Druckeigenschaften der GFK-Lamine	90
7.3	Druckeigenschaften der CFK-Lamine	92
7.4	Post-Fire-Performance der Faserverbundlamine	94
7.5	Zusammenfassung: Einfluss der Additive auf das mechanische Verhalten	98
8	Zusammenfassung und Ausblick	101
8.1	Zusammenfassung und allgemeine Schlussfolgerungen	101
8.2	Ausblick: Faserkunststoffverbunde im Schienenverkehr.....	105
9	Literaturverzeichnis	106
	Anhang	115
	Lebenslauf	117
	Publikationen	118

Wiederkehrende Abkürzungen

AEW	Amino Equivalent Weight
APP	Ammoniumpolyphosphat
ATH	Aluminium Tetra Hydroxid
CFE	Critical Heat Flux at Extinguishment
CFK	Kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff
CIT	Conventional Index of Toxicity
CP	Cyclophosphazene
CRRC	China Railway Rolling Stock Corporation
DDM	4,4'-Diaminodiphenylmethan
DDS	4,4'-Diaminodiphenylsulfon
DGEBA	Bisphenol-A-diglycidylether
DICY	Dicyandiamid
DIN	Deutsche Industrie Norm
DOPO	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid
EEW	Epoxy Equivalent Weight
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
EHC	Effective Heat of Combustion
EN	Europäische Norm
FAA	Federal Aircraft Administration
FIGRA	Fire Growth Rate
FKV	Faserkunststoffverbund
FSM	Flammschutzmittel
FVG	Faservolumengehalt
Gew.-%	Gewichtsprozent
GFK	Glasfaserverstärkter Kunststoff
HL	Hazard Level
HRR	Heat Release Rate (Wärmefreisetzung)
HT	High Tenacity
ICE	Inter City Express
IPDA	Isophorondiamin
ISO	Internationale Organisation für Normung
LCM	Liquid Composite Molding (Flüssigimprägnierverfahren)
MARHE	Maximum Averaged Rate of Heat Emission
MCC	Micro-Combustion Kalorimeter
MH	Metallhydroxide
m-PDA	m-Phenylendiamin
MW	Mittelwert
OC	Operation Category (Betriebskategorie)
PET	Polyethylenterephthalat
pHRR	Peak Heat Release Rate (maximale Wärmefreisetzung)
POSS	Polyocta-Silasesquioxane
PSU	Polyethersulfon
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskop

RT	Raumtemperatur
RTM	Resin Transfer Molding (Harzinjektionsverfahren)
RV	Reaktivverdünner
SPR	Smoke Production Rate (Rauchfreisetzungsrage)
TGMDA	Tetra Glycidyl Methylene Dianiline
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THR	Total Heat Release
TSP	Total Smoke Production (Totale Rauchentstehung)
UD	Unidirektional
VI	Vakuuminfusion
Vol.-%	Volumenprozent
ZB	Zinkborate

Formelzeichen

χ	Combustion Efficiency
E	Elastizitätsmodul (E-Modul)
γ	Deformation (Rheologie)
h_c^0	Heat of Complete Combustion
T_d	Zersetzungstemperatur
T_{d700}	Masseverlust bei 700 °C
$T_{d5\%}$	Temperatur bei 5 % Masseverlust
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelzpunkt
μ	Restmasse
t_{ti}	Time to Ignition (Entzündungszeit)
λ	Wärmeleitfähigkeit
ω	Winkelgeschwindigkeit

1 Einleitung

Der Siegeszug des Schienenverkehrs begann im Jahre 1879, als der deutsche Ingenieur Werner Siemens die erste Elektrolok entwickelte [1]. In den vergangenen Jahren, gerade vor der Corona Pandemie, erfreute sich die Bahn in Deutschland zunehmender Beliebtheit, wie eine Studie des Bundesministeriums für Verkehr und digitale Infrastruktur zeigt (siehe Abbildung 1.1). Der Schienenverkehr konnte einen Zuwachs der Personenkilometer von 75.754 Mio. km in 2001 auf 98.069 Mio. km in 2018 verzeichnen. Dies entspricht einem Zuwachs von 29 %. Vor allem der Nahverkehr im deutschen Schienennetz hat mit 37 % Zuwachs zwischen 2001 und 2018 deutlich an Bedeutung zugenommen [2].

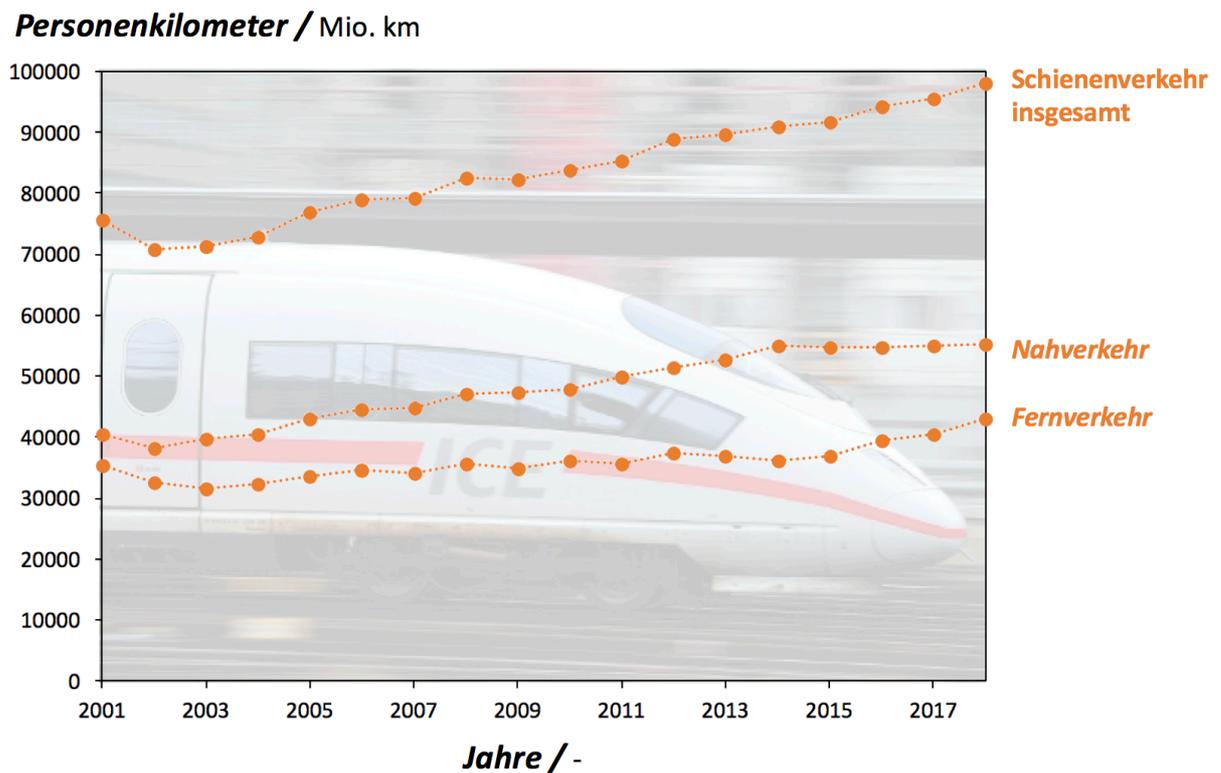


Abbildung 1.1: Entwicklung des Schienenverkehrs in Deutschland zwischen 2001 und 2018 [2]

Speziell für Züge, die im Nahverkehr eingesetzt werden, lassen sich große Mengen an Energie durch eine Verringerung der Fahrzeugmasse einsparen. Die kurzen Fahrzeiten zwischen

den Haltestellen und die damit verbundenen häufigen Anfahrts- und Abbremsvorgänge machen den Leichtbau attraktiv [3]. Eine Reduktion der Fahrzeugmasse bewirkt jedoch noch weitere entscheidende Vorteile. Durch die geringeren zu übertragenden Kräfte und Momente aufgrund geringerer Antriebsleistungen wird der Verschleiß aller Elemente im Antriebsstrang, vorwiegend an den Rädern, reduziert. Die Folge sind Strukturen, die langlebiger und nachhaltiger sind. Weiterhin ist anzumerken, dass durch eine geringere Masse auch die kinetische Energie des Gesamtfahrzeugs reduziert wird. Bei kritischen Unfallszenarien müssen folglich geringere Energien vom Material aufgenommen werden, das Fahrzeug wird sicherer und die Akzeptanz der Passagiere und Fahrgäste steigt [3,4].

Als Leichtbaumaterialien kommen u.a. polymere Werkstoffe und Faserverbundmaterialien mit polymerer Matrix zum Einsatz, da sie eine geringe Dichte bei gleichzeitig herausragenden mechanischen Eigenschaften vorweisen. Durch den vermehrten Einbau von Kunststoffen wird allerdings auch die Brandlast des gesamten Zuges erhöht. Brandszenarien wie im Oktober 2018, bei dem ein ICE-Abteil ausbrannte (siehe Abbildung 1.2), können somit in Zukunft



Abbildung 1.2: Ausgebranntes Zugabteil auf der ICE Strecke zwischen München und Köln nach einem Brand im Oktober 2018 [5]

folgeschwer enden [5]. Um im Falle eines Brandausbruchs Zeit zur Evakuierung der Passagiere sicherzustellen zu können, trat im Jahr 2013 eine europaweit geltende Schienenverkehrsnorm, die DIN EN 45545, in Kraft [6]. Diese stellt hohe Anforderungen an das Brandverhalten der eingesetzten Materialien.

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, müssen viele Matrixmaterialien für Faserverbundbauteile modifiziert werden. Epoxidharze werden häufig als Matrizes eingesetzt, da sie gute mechanischen Eigenschaften aufweisen. Weiterhin sind Epoxidharz-Systeme im RTM-Verfahren (Resin Transfer Molding) und der Vakuuminfusion kostengünstig und effizient zu Faserverbundbauteilen verarbeitbar [7]. Beide Herstellverfahren spielen eine wichtige Rolle bei der Herstellung von flächigen Paneelen als Boden- oder Deckenstrukturen in Zugabteilen [8,9]. Der große Nachteil der Epoxidharze ist allerdings deren Brennbarkeit, eine Modifizierung der Epoxidharzmatrix mit entsprechenden Flammschutzmitteln ist deshalb notwendig.

Das Herstellungsverfahren des RTM-Prozesses, bei dem ein trockenes Faserhalbzeug mit einem flüssigen Harzsystem infiltriert wird, stellt allerdings gewisse Anforderungen an die Auswahl geeigneter Flammschutzmittel (FSM). Das FSM darf z.B. keinen hohen Einfluss auf die Viskosität des Harzes ausüben und es sollte im Harzsystem löslich sein oder chemisch gebunden vorliegen. Für partikuläre Additive ist ein Partikeldurchmesser im Nanometer Bereich und eine geringe Agglomerationsneigung essentiell, um Partikelfiltrationseffekte am Faserhalbzeug zu vermeiden [10,11]. Mithilfe der vorhandenen Literatur werden geeignete Flammschutzmittel identifiziert. Es handelt sich dabei um das phosphorbasierte FSM 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO), welches mit dem phosphorbasierten Cyclophosphazen (CP) kombiniert wird. Als weiteres Additiv wird sphärisches nano-SiO₂ in Kombination mit DOPO eingesetzt.

In dieser Arbeit werden die beiden Kombinationssysteme auf Synergie-Effekte im Reinharz und Faserverbundlaminat hinsichtlich Flammschutz untersucht. Weiterhin wird der Einfluss der Additive auf die mechanischen Eigenschaften diskutiert. Zuletzt wird die mechanische Restfestigkeit nach einem Brandereignis im Cone-Kalorimeter im Druck- und Drei-Punkt-Biegeversuch evaluiert und im Sinne von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen mit den resultierenden Verbrennungsrückständen korreliert.

2 Stand der Technik

2.1 Faserkunststoffverbunde (FKV) im Schienenverkehr

2.1.1 Anwendungsgebiete für faserverstärkte Kunststoffe

Der materielle Leichtbau im Transportsektor fokussiert sich auf den Austausch verschiedener Bauteile durch leichtere oder mechanisch belastbarere Komponenten. Die tragenden Strukturen aktueller Schienenverkehrsmittel bestehen beispielsweise überwiegend aus herkömmlichen, metallischen Werkstoffen wie Aluminiumlegierungen oder Stählen. Im Bereich des Waggons werden üblicherweise Baustähle und rostfreie Stähle verwendet; hybride Materialkombinationen aus glasfaserverstärkten Sandwichstrukturen finden vor allem im Führungsabteil an der Zugspitze Anwendung. Im britischen Schienenverkehr sind polymere Verbundstrukturen bereits seit den 1950er Jahren im Einsatz: Als einer der ersten Einsatzgebiete ist hier der Austausch einer traditionellen Metallverkleidung einer Holztür zu nennen [12]. In den folgenden Jahren wurden im Zuge des materiellen Leichtbaus mehr und mehr Bauteile aus Faserkunststoffverbunden gefertigt. Eine Übersicht über diverse Anwendungen gibt Abbildung 2.1.

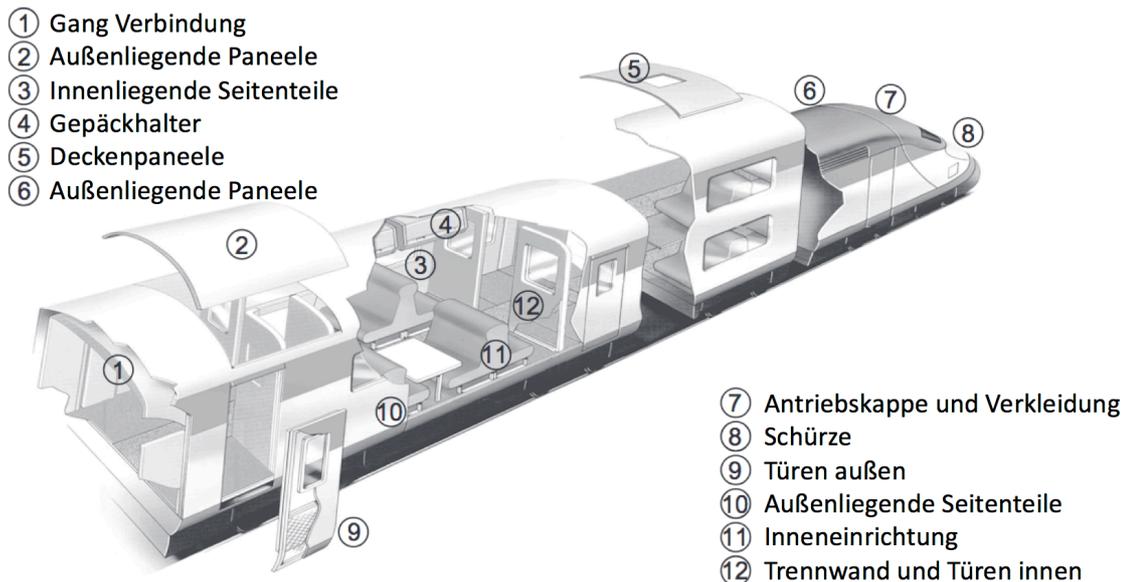


Abbildung 2.1: Einsatzgebiete von polymeren Leichtbaustrukturen in aktuellen Schienenverkehrsmitteln (Stand: 2008, immer noch verwendet) [13]

Die Endanwendung kann in vier große Bauteil-Gruppen im Zug unterteilt werden: der Führerstand, die Innenausstattung (wie Sitze, Wandverkleidungen, Fensterrahmen, Türen oder Innenverkleidungen), Außenstrukturen (z.B. die Rohkarosserie) und die Drehgestelle. Je nach Einsatzgebiet werden verschiedene Anforderungen an den Werkstoff gestellt. So wird beispielsweise für das Führungsabteil eine hohe Schlagzähigkeit gefordert. Die flammhemmenden Anforderungen sind für alle Bauteile relevant, besonderes für die Innenanwendung liegen jedoch grundsätzlich höhere Anforderungen an den Flammenschutz und das Brandverhalten vor. Die Evakuierung der Fahrgäste ins Freie im Falle eines Brandes ist hierbei das entscheidende Kriterium für die Auslegung der Brandschutznorm und folglich der Grenzwerte für die Bauteile.

2.1.2 Normative Vorgaben an den Flammenschutz

Die Flammchutzanforderungen für europäische Bahnanwendungen werden in der DIN EN 45545 geregelt. Je nach Betriebskategorie (Operation Category, OC) der Züge sind unterschiedliche Hazard Levels (HL, HL 1 bis HL 3) definiert. Je höher das Hazard Level, umso höher sind die Anforderungen an den Flammenschutz. Die Einteilung in die verschiedenen Betriebskategorien basiert hauptsächlich auf der Zeit, die für die Evakuierung aufgrund des Betriebs auf offener Straße oder unterirdisch, abhängig von der Tunnellänge und seitlichen Evakuierungsmöglichkeiten, benötigt wird. Weitere Kriterien für die Auslegungskategorie eines Zuges sind die Anwesenheit von geschultem Personal für Notfallsituationen, ob es sich um ein Doppelstockfahrzeug handelt oder ob Schlafmöglichkeiten vorhanden sind. Das resultierende HL-Niveau entsprechend der Betriebsklasse des Zuges sind in Tabelle 2.1 angegeben. Die meisten Züge im Einsatz verlangen für ihre Komponenten nur HL 2 oder sogar HL 1, HL 3 wird nur in einigen Ausnahmefällen wie beispielsweise U-Bahnen benötigt [6].

Tabelle 2.1: Einteilung eines Zuges in verschiedene Betriebsklassen und entsprechendes Hazard Level (HL) für die BauteilAuslegung (Stand: 2016) [6]

Betriebsklasse (OC)	Schlafmöglichkeiten an Bord	Doppel-Deck	Geschultes Personal an Bord	Andere
Über-Land Betrieb	HL 2	HL 1	HL 1	HL 1
Tunnelstrecken (< 5 km)	HL 2	HL 2	HL 2	HL 2
Tunnelstrecken (> 5 km)	HL 3	HL 2	HL 2	HL 2
Keine seitliche Evakuierung	HL 3	HL 3	HL 3	HL 3

Die Klassifizierung in die unterschiedlichen Betriebsklassen wird normalerweise vom Endbenutzer der Komponente vorgenommen. Je nach Betriebsklasse und Hazard Level dürfen die eingesetzten Bauteile verschiedene Grenzwert der genutzten Messmethoden nicht über- bzw. unterschreiten, um eine Zulassung im Rahmen der DIN EN 45545 zu erzielen.

2.1.3 Allgemeine Prüfmethodiken für Flammenschutzparameter

Für die materielle Flammenschutzcharakterisierung existieren verschiedenste Prüfmethoden und resultierende Messwerte. In der Schienenverkehrsnorm DIN EN 45545 werden u.a. die seitliche Flammausbreitung (ISO 5658-2), die Rauchdichte und -toxizität (DIN EN ISO 5659-2 und ISO 19702) sowie die Wärmefreisetzung des Werkstoffes (ISO 5660-1) mittels Cone Kalorimetrie (Stand: 2016) berücksichtigt.

Seitliche Flammausbreitung (DIN EN ISO 5658-2, Stand 2016): Die Bestimmung der seitlichen Flammausbreitung erfolgt an der vertikal ausgerichteten Probenoberfläche des Materials. Die Belastung der Probe wird mittels Wärmestrahler und einer Zündflamme generiert. Als materielle Kenngröße wird der Critical Flux at Extinguishment (CFE in kW/m^2) festgelegt. Die Ermittlung erfolgt anhand eines Strahlungsprofils über der Probenoberfläche, wobei die Belastungsstärke aufgrund der Strahler-Ausrichtung in horizontaler Richtung abnimmt (siehe Abbildung 2.2). Der CFE-Wert stellt die Bestrahlungsstärke, gemessen über Probenlänge, dar, bei der keine seitliche Flammausbreitung mehr erfolgte [14,15].

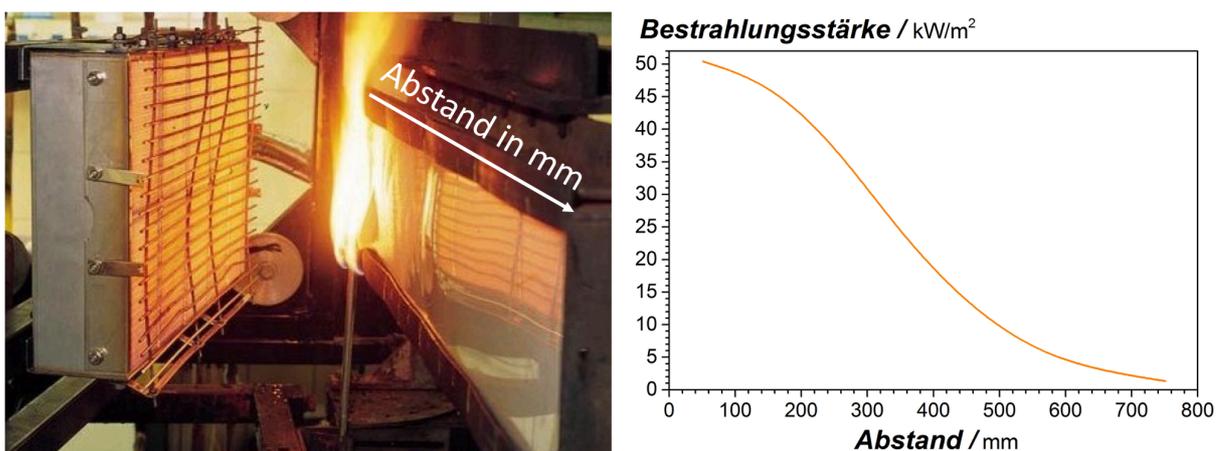


Abbildung 2.2: Bestimmung der seitlichen Flammausbreitung nach DIN EN ISO 5658-2 (links) und idealisierter Verlauf der Belastungsstärke über die Probenabmessung während der Prüfung (rechts)

Rauchdichte und -toxizität (DIN EN ISO 5659-2, Stand 2016): Die Ermittlung der Rauchdichte und -toxizität findet in einer Rauchkammer statt. Die quadratischen Proben werden entweder mit 25 kW/m^2 und einer Zündflamme oder mit 50 kW/m^2 ohne Zündflamme belastet. Die emittierten Rauchgase werden kontinuierlich gemessen. Die Toxizität der Gase wird nach Erreichen der maximalen Rauchgasdichte ($D_{s,max}$) oder in der 4. bzw. 8. Minute der Messung qualitativ und quantitativ mittels FTIR-Spektrometer analysiert. Bei der Toxizität gehen CO, CO₂, Halogenwasserstoffe, Schwefeldioxid, Cyanwasserstoff und Stickoxide ein. Der resultierende Messwert wird als Toxizitätsindex oder Conventional Index of Toxicity (CIT) bezeichnet [16].

Cone Kalorimetrie (DIN EN ISO 5660-1, Stand 2016): In der Cone Kalorimetrie wird eine quadratische Probe durch eine Heizwendel (IR-Strahler) kontinuierlich belastet. Die Strahlerleistung kann dabei eingestellt werden und beträgt typischerweise Werte zwischen 20 kW/m^2 und 100 kW/m^2 . Durch die Strahlung kommt es zum Aufheizen der Probe und zur Entstehung brennbarer Gase. Diese werden durch einen elektrischen Zündfunken entzündet, was den Brandbeginn der Probe zur Folge hat [17–20]. Das Grundprinzip der Cone Kalorimetrie ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

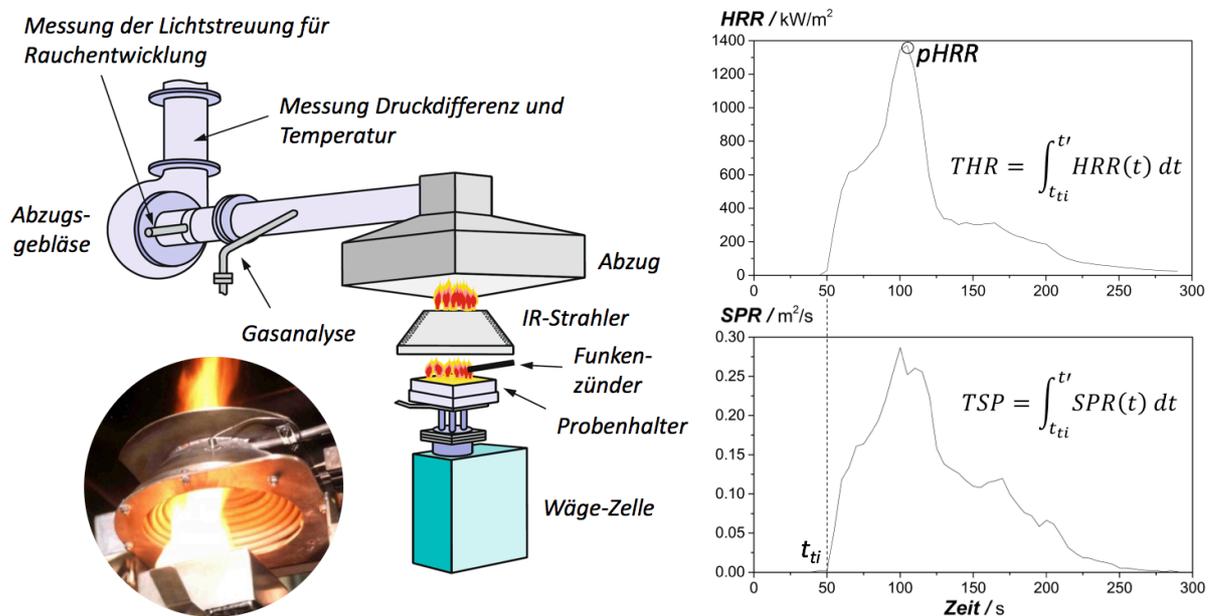


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Cone Kalorimetrie und resultierende Messkurven für heat release rate (HRR) und smoke production rate (SPR) [21]

Die heat release rate (HRR) ist dabei, wie in nachfolgender Gleichung mathematisch ausgedrückt, u.a. abhängig von der Restmasse μ und der effektiven Verbrennungswärme (effective heat of combustion, EHC) χh_c^0 [22,23].

$$HRR \sim (1 - \mu) \chi h_c^0$$

Die Einstufung der DIN EN 45545 erfolgt bei 50 kW/m² Strahlerleistung. Als Messwert wird der MARHE-Werte (Maximum Averaged Heat Rate Emission) der Messung herangezogen [24]. Dieser stellt den maximalen Wert der über die Zeit gemittelte kumulative Wärmefreisetzung dar [25]. Ebenso wichtige Kenngrößen (siehe Abbildung 2.3) sind u.a. die maximale Wärmefreisetzungsrates (pHRR, peak heat release rate), die totale Wärmefreisetzung (THR, total heat release rate) und die Rauproduktion (TSP, total smoke production).

2.1.4 Am Markt etablierte Flammenschutzsysteme und Herstellmethoden

Der Eisenbahnmarkt ist aufgrund der geringen Stückzahlen stark kostengetrieben, weshalb für Bauteile aktuell hauptsächlich glasfaserverstärkte Systeme zum Einsatz kommen. Für den Verbundwerkstoff werden u.a. kostengünstige Matrices wie ungesättigte Polyester oder Phenolharze verwendet. Das Sandwich-Kernmaterial besteht aus polymeren Schäumen wie Polyurethan, Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylenterephthalat (PET) oder Polyethersulfon (PES) [8,26]. Weiterhin kommen Aluminium- oder NOMEX-Waben (DuPont), aber auch Holzkerne zur Anwendung [26]. Sandwichelemente werden vor allem für strukturelle Bauteile beispielsweise im Führungsabteil oder für Paneele im Bereich der Karosserie und flächiger Innenteile eingesetzt.

Seit den 1970er Jahren werden faserverstärkte Polymere als Material für die Fahrerkabine von Zügen verbaut [8]. Typischerweise wird für die Sandwich-Struktur ein Phenol-Glasfaser-Prepreg-System verwendet. Phenolharze sind bereits intrinsisch flammhemmend ausgerüstet, weshalb keine Additive zum Erreichen der Grenzwerte benötigt werden [8]. Das Phenolharz-Prepreg (PH840-300-42) von Gurit befindet sich beispielsweise im spanischen Hochgeschwindigkeitszug AVE S103 von Siemens in der Fahrerkabine. Im Le Shuttle und GEC Alstom sind die Frontschürzen ebenfalls auf Phenolharz-Glasfaser Basis [8].

Verarbeitungsmethoden für Sandwichpaneele beispielsweise in Boden- oder Deckenstrukturen in der Eisenbahnanwendung sind überwiegend Vakuuminfusion und das RTM-Verfahren.

Einfache und flächige Geometrien können kostengünstig und schnell produziert werden. Beispielfähig seien hier die Bodenstrukturen von 66 ICE 3-Modellen zu erwähnen (Abbildung 2.4). Diese wurden mit einem Urethan-Acrylat-Harz (LEO Crestapol 1261) im Vakuuminfusionsverfahren (VI) verarbeitet, wodurch Sandwichelemente mit einer Gesamtgröße von 27.000 m² hergestellt wurden. Die Brandschutzanforderungen konnten mit einem Gelcoat (Fireguard GC 78PA von Crestapol) erzielt werden (Abbildung 2.4). Die Leichtbauelemente erfüllen die Brandschutznorm DIN EN 45545-2 und zeigen somit neben mechanischer Performance auch eine hohe flammhemmende Wirkung [9].

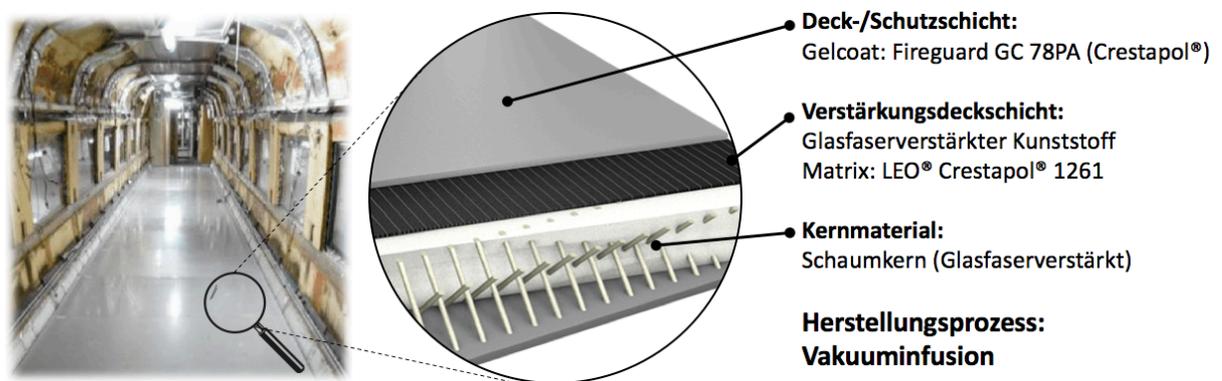


Abbildung 2.4: Innenansicht des ICE 3 (links) und Sandwichaufbau für im ICE 3 verbaute Bodenstrukturen (rechts)

Teilweise werden auch FKV mit Epoxidharzmatrix in Außenstrukturen, wie z.B. in der Frontschürze der italienischen Schnellzüge ETR500, verwendet. Die Faserimprägnierung erfolgt hier über den RTM-Prozess [8]. Die einfache Verarbeitung der Epoxidharze, deren mechanische Eigenschaften sowie ihre hohe chemische und thermische Beständigkeit machen sie für eine Anwendung im Schienenverkehr besonders interessant [27]. Das breite Eigenschaftsspektrum der Epoxidharze wird noch durch die Auswahl verschiedener Flammenschutzmittel abgerundet. Allerdings haben nur wenige Systeme eine Zulassung für den Einsatz im Transportsektor. Besonders Infusions- und Injektionssysteme sind kaum am Markt vorhanden. Das nach bestem Wissen des Autors einzige nachweislich verwendete halogenfrei-flammgeschützte und infusionsfähige Epoxidharz wird von Hexion (EPON FlameX Resin 9600) bereitgestellt (Stand: 2020). Das Epoxidharz hat eine Zulassung gemäß Brandschutznormen für die Luftfahrtindustrie, jedoch keine Zulassung für den Schienenverkehr. Die Eva-

luierung erfolgte mittels Ohio State University Kalorimetrie (35 kW/m^2 Leistung) an einem Sandwichaufbau (2-lagiges 8H Satin Glasfasergewebe mit 40 - 50 % Harzanteil zwischen einem Schaumkern). Die erzielte pHRR liegt bei 77 kW/m^2 und erfüllt somit die hohen Anforderungen der Luftfahrtindustrie.

Hochleistungsteile wie kohlefaserverstärkte Werkstoffe werden nur in sehr wenigen Fällen eingesetzt, wenn hohe mechanische Festigkeit und Steifigkeit oder geringes Gewicht gefordert sind. Eine der jüngsten Prototyp-Entwicklung der CG Rail GmbH in einem gemeinsamen Projekt mit der China Railway Rolling Stock Corporation (CRRC) evaluiert die Umsetzbarkeit eines fast vollständig aus CFK-Material bestehenden Zuges (Stand 2020). Abbildung 2.5 zeigt die einzelnen CFK-Bauteile der Entwicklung: (I) die Triebwagenkarosserie, (II) Unterbodenverkleidung, (III) vordere Karosse und (IV) den Drehgestellrahmen. Bei der Produktion der Verbundbauteile wurde auf Putrusions- und RTM-Verfahren (Drehgestellrahmen) zurückgegriffen. Der Einsatz der Leichtbaumaterialien resultiert laut Herstellerangaben in einer Gewichtseinsparung von 30-40 %, verglichen mit den kommerziellen Alternativen aus Stahl und Aluminium [28].

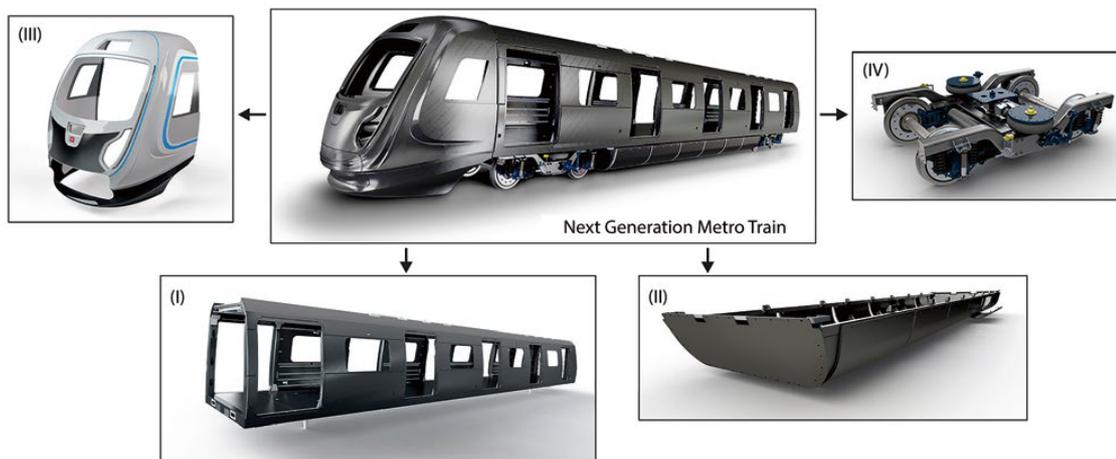


Abbildung 2.5: Gemeinschaftliche Entwicklung eines CFK-Zugs (2020) zwischen CG Rail und CRRC; für die Herstellung der Bauteile wurden überwiegend LCM Prozesse (Pultrusion und RTM) verwendet [28]

2.2 Brandverhalten und Flammschutzkonzepte für Epoxidharze

2.2.1 Grundlagen des Brandverhaltens von duroplastischen Werkstoffen

Kunststoffe bestehen aus kohlenwasserstoffhaltigen Monomeren, die über chemische und physikalische Wechselwirkung ein weitverzweigtes polymeres Netzwerk bilden. Der Nachteil der Kohlenwasserstoffstruktur stellt die Oxidationsneigung und damit einhergehend die Brennbarkeit der Polymere dar. Der oxidative Abbau findet bei polymeren Werkstoffen bereits unter Umgebungsbedingungen statt. Bei Raumtemperatur (25 °C) kommt es schon zur Bildung einer hydroperoxidischen Grenzschicht an der Oberfläche. Dabei werden radikalische Ketten im Polymer gebildet, die Abbaugeschwindigkeiten sind jedoch thermodynamisch gehemmt bzw. eine geringe Menge an Stabilisatoren ist bereits ausreichend, um den Abbau über die Einsatzzeit stark zu verlangsamen. Bei erhöhten Temperaturen können selbst Stabilisatoren diesen Abbau nicht mehr unterbinden, die Entstehung brennbarer, monomerer Gase und letztlich der Brandbeginn sind die Folge [29].

Für Epoxidharze beginnt der thermische Abbau in der Regel in einem Temperaturbereich zwischen 380-450 °C (Thermogravimetrische Messung, TGA-Messung) [30,31]. Amin-gehärtete Systeme sind, verglichen mit Anhydrid-gehärteten Epoxiden, dabei im unteren Temperaturbereich zu finden, da C-N-Bindungen eine niedrigere thermische Stabilität als Ether-Bindungen aufweisen. Das Epoxidharz zerfällt bei weiterer thermischer Belastung in verschiedenste flüchtige Bestandteile, darunter Allylalkohole, Aceton und verschiedene Kohlenwasserstoffe. Circa 10-20 % des anfänglichen Epoxidharzes werden in einen kohlenstoffhaltigen Rückstand umgewandelt [31], welcher ab ca. 550 °C unter Sauerstoffeinwirkung oxidiert und ebenfalls in die Gasphase übergeht [30–32].

Prinzipiell läuft der Verbrennungsprozess (Abbildung 2.6) für Polymere grundsätzlich gleich ab. Für einen Brand sind drei Komponenten erforderlich: Energiequelle, brennbares Material und Sauerstoff. Die externe Energiequelle ist für den Brandbeginn notwendig. Die Energiemenge muss ausreichend sein, um die molekulare Zersetzung des Polymers in Gang zu setzen und flüchtige Abbauprodukte zu erzeugen. Der Zersetzungszeitpunkt bzw. die benötigte Energie ist dabei maßgeblich von der molekularen Struktur des Kunststoffes abhängig. Je nach eingesetztem Polymer können sich folglich sowohl der Beginn der Zersetzung als auch die entstehenden Radikale unterscheiden. Die durch die Abspaltung entstehenden Radikale können, in Abhängigkeit von der Lage des Kettenbruchs, in die Gasphase übergehen. Beim

Endkettenspaltungsmechanismus entsteht dabei ein Radikal, welches eine kritische Länge unterschreitet und in die Gasphase diffundiert [33].

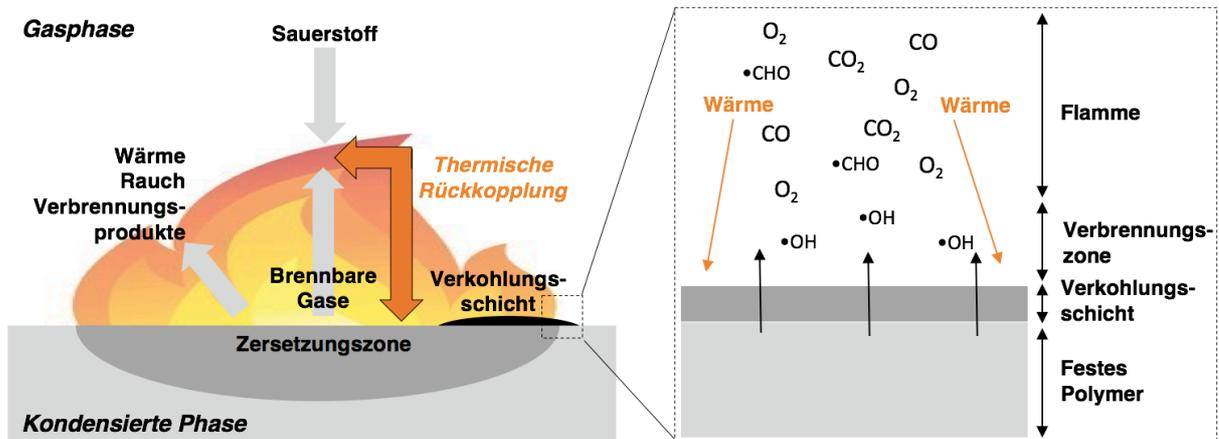


Abbildung 2.6: Schematischer Verbrennungsprozess [33,34]

In der Gasphase reagieren die frei werdenden Radikale mit dem in der Luft enthaltenen Sauerstoff. Diese Reaktion ist exotherm und generiert Energie, die wiederum für den weiteren Abbau des Polymers verwendet wird. Die exothermen Reaktionen während des Verbrennungsvorganges überlagern sich mit den endothermen Reaktionen, welche von der Spaltung der kovalenten Polymerbindung herrühren. Während des Brandprozesses können durch die frei werdende Energie weitere Bindungen gespalten und dadurch brennbare Monomere erzeugt werden. Man spricht von dem sogenannten thermischen Feedback oder der thermischen Rückkopplung. Ist genügend brennbares polymeres Material vorhanden, ist schließlich die Ausbildung eines vollständigen und unkontrollierbaren Brandes die Folge [29,33].

Ziel von Flammschutzmitteln ist es neben der Unterbindung dieser thermischen Rückkopplung auch, den Brandbeginn zu verzögern, also den Zeitpunkt, bis ein zündfähiges Gasgemisch entstanden ist, stark zu verzögern. Dabei greifen die Flammschutzadditive je nach chemischer Struktur und physikalischer Beschaffenheit an verschiedenen Stellen in der Fest- und/oder Gasphase bzw. zu verschiedenen Zeitpunkten in den Brandprozess ein [32].

2.2.2 Übersicht über Flammschutzmittel (FSM) für Epoxidharze

Um den Verbrennungsprozess von polymeren Matrixwerkstoffen zu verlangsamen bzw. zu hemmen, werden bereits kommerziell die verschiedensten Flammschutzmittel eingesetzt. Die-

se unterscheiden sich in ihrer chemischen Struktur und folglich in der flammhemmenden Wirkungsweise und Effizienz. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen fest- und gasphasenaktiven Stoffen und weiterhin chemisch oder physikalisch wirkenden Systemen [35].

Festphasenaktive Flammschutzmittel [35]:

- Physikalische Wirkungsweise: Verringerung der brennbaren Masse durch Zugabe von nichtbrennbaren Materialien in die polymere Matrix; durch hohe Wärmeleitfähigkeiten kann zudem der Brandbeginn verzögert werden.
- Chemische Wirkungsweise: Bei der Verbrennung entstehen oxidative und stabile Produkte, die eine Barrierewirkung für Sauerstoff bzw. Verbrennungsprodukte aus dem Polymer aufweisen und/oder durch endotherme Reaktionen dem Verbrennungsprozess Energie entziehen.

Gasphasenaktiv Flammschutzmittel [35]:

- Physikalische Wirkungsweise: Verdünnung der Verbrennungsprodukte durch nicht brennbare Abbauprodukte wie Wasser, CO₂ oder Stickoxide.
- Chemische Wirkungsweise: Die entstehenden Verbrennungsprodukte dienen als trägere Radikale in der Gasphase und verlangsamen so den Radikalkettenmechanismus der Verbrennung.

Für die meisten Flammschutzmittel ist eine strikte Einteilung in lediglich eine spezifische Wirkungsweise allerdings schwierig, da komplexe Zerfallsmechanismen zugrunde liegen und folglich flammhemmenden Wirkungsweisen vielseitig sind. Die nachfolgende Einteilung der Flammschutzmittel erfolgt deshalb aufgrund der chemischen Natur der aktiven Komponente des Flammschutzmittels.

Halogenhaltige FSM: Die sehr weit verbreitete Klasse der halogenierten Flammschutzadditive zeichnet sich durch einen gasphasenaktiven Mechanismus aus. Während des Verbrennungsprozesses entstehen Halogenwasserstoffe, welche in die Gasphase übergehen und dort als Radikalfänger wirken. Der Radikalkettenmechanismus der Verbrennungsprodukte wird dadurch verlangsamt und die Energie der thermischen Rückkopplung reduziert [36,37]. Diese Flammschutzmittel zeichnen sich durch eine hohe Effizienz aus. Aufgrund der toxischen Wirkung der Halogenwasserstoffe auf den menschlichen Organismus und die Umwelt wurden diese Additive durch die Verordnungen sowie niedrige Grenzwerte für Halogenwasserstoffe in Brandschutznormen zunehmend aus kommerziellen Produkten verbannt [37–39].

Die Verbannung der halogenierten FSM resultierte in einen enormen Forschungsaufwand an verschiedenen Flammschutzadditiven und entsprechenden Synergisten für nicht intrinsisch-

flammhemmende Duroplaste. Die Literaturübersicht in Abbildung 2.7 zeigt den Einfluss verschiedener halogenfreier Flammschutzmittel und deren Kombination auf die maximale Wärmedefreisetzungsrate (peak heat release rate) der Cone-Kalorimeter-Messung von Epoxidharz-Systemen im Reinharz und Faserverbund [40,41,50–59,42–49], [60,61,70–79,62,80,63–69]. Der schwarze Balken bei jeweils 0 Gew.-% Additiv zeigt dabei das Spektrum der reinen Epoxidharze. Durch die chemische Vielseitigkeit der Monomere lassen sich die Brandeigenschaften bereits in einem großen Spektrum anpassen.

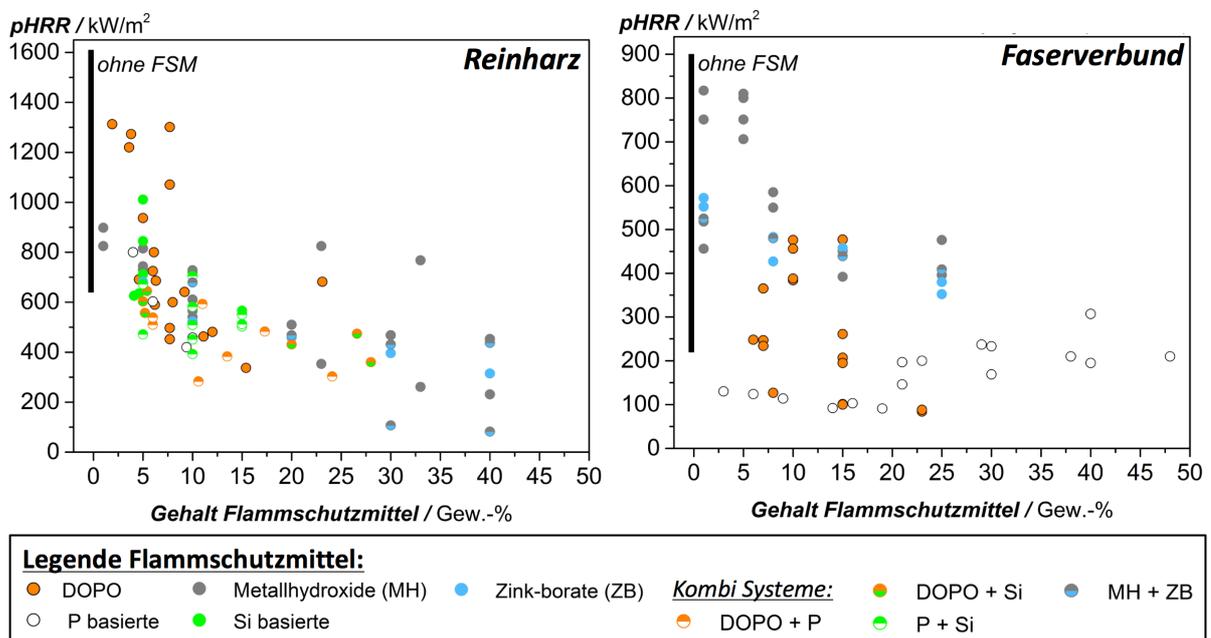


Abbildung 2.7: Einfluss verschiedener Flammschutzmittel aus aktuellen Studien (Stand 2020) auf die peak heat release rate der Cone-Kalorimeter-Messung für Epoxidharze im Reinharzbereich und im Faserverbund [40,41,50–59,42–49], [60,61,70–79,62,80,63–69]

Metallhydroxide und Zinkkomplexe (Zink-Borate): Die Gruppe der Metallhydroxide (MH) zeichnet sich durch einen sehr geringen Preis und vielseitige Wirkmechanismen aus. Der Hauptanteil des Flammschutzprozesses findet dabei in der Festphase statt. Während der Verbrennung zersetzen sich die Metall-Komplexe zu keramischen Metalloxiden, die eine Schutzbarriere zwischen Umgebung und dem Kunststoff bilden. Weiterhin wird Wasser frei, was die Gasphase verdünnt und eine kühlende Wirkung auf der Oberfläche des Materials zeigt. Der Zersetzungsprozess des organischen Füllstoffes ist zudem endotherm und entzieht der Verbrennung Energie. Die beiden bekanntesten Vertreter dieser Gruppe sind Aluminiumtetrahyd-

roxid (ATH) und Magnesiumhydroxid. Die zinkhaltigen Flammschutzmittel (z.B. Zinkborate, ZB) bilden während ihrer thermischen Zersetzung eine glasartige Barriere-Schicht zwischen Verbrennungszone und Polymer aus. Bei der Zersetzung können zudem Wassermoleküle in die Gasphase übergehen und die Oberfläche kühlen [35,37]. Beide Additive (MH und ZB) sowie deren Kombination sind vor allem bei hohen Gehalten (40 Gew.-%) wirkungsvoll und erzielen die niedrigsten pHRR-Werte im Reinharz (siehe Abbildung 2.7). Für hohe Gehalte (> 30 Gew.-%) ist allerdings die Verarbeitung der Mischung zu Faserverbundbauteilen problematisch (siehe Kapitel 2.3.1), Studien fehlen hier vollständig (siehe Abbildung 2.7).

Si-basierte FSM: Mineralische Si-basierte FSM wie z.B. Schichtsilikate zeichnen sich durch eine festphasenaktive Wirkung aus. Durch die hohe thermische Stabilität der Siliziumdioxide (Schmelzpunkt zwischen 1600-1700 °C) reichern sie sich während des polymeren Abbaus an der Grenzfläche zwischen Polymer und Brandzone an. Schichtsilikate besitzen aufgrund des hohen Aspekt-Verhältnisses zudem eine stabilisierende Wirkung auf die Verkohlungs-schicht. Eine weitere Gruppe sind Polyocta-Silasesquioxane (POSS). Diese bilden während der Verbrennung glasartige Barrierschichten, die die Flammzone und den Kunststoff trennen [35,81]. Si-basierte FSM wurden in den vergangenen Jahren vermehrt untersucht, im Reinharz zeigen sich bei geringen Additivmengen (10 Gew.-%, Abbildung 2.7) niedrige pHRR-Werte. Als Synergist für Silizium stellte sich Phosphor als vielversprechend heraus.

P-basierte FSM und 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO): Phosphorhaltige FSM zeigen sich bereits bei niedrigen Flammschutzmittelanteilen effektiv. Bereits durch eine Additivmenge von 3 - 15 Gew.-% lässt sich die Wärmefreisetzung im Reinharz verringern (siehe Abbildung 2.7). Auch im Faserverbund sind durch P-basierte Systeme bereits bei geringen Zusatzmengen von maximal 10 Gew.-% deutliche geringere pHRR-Werte erzielbar. In der Literaturübersicht in Abbildung 2.7 sind für phosphorhaltige Systeme und DOPO die niedrigsten Werte im Faserverbund dargestellt [35,37,81].

Diese Additive können dabei auf zwei verschiedene Arten flammhemmend wirken. Bei einer festphasenaktiven Wirkung kommt es während der Verbrennung zur Bildung von Phosphorsäuren im Kunststoff, die ihrerseits wiederum die Karbonisierung des Polymers katalysieren. Weiterhin ist eine gasphasenaktive Wirkung für phosphorbasierte FSM möglich. Hierzu zählt beispielsweise das DOPO Molekül. Beim Verbrennungsprozess bilden sich Phosphoroxid-

Radikale, die nun als Radikalfänger in der Gasphase dienen und die thermische Rückkopplung reduzieren [35,37,81].

Die Einteilung in Fest- und Gasphasenaktivität des Phosphors hängt dabei von der Oxidationsstufe des Phosphoratoms im Molekül ab. So neigen Phosphoratom mit einem hohen Oxidationszustand weniger zur Gasphasenaktivität und eher zur Bildung eines stabilen Verkohlungsrückstandes [82] (siehe Abbildung 2.8). Eine strikte Einteilung in rein festphasenaktiven oder gasphasenaktiven Phosphor ist jedoch nicht möglich, da der Phosphor oftmals beide Flammschutzmechanismen in verschiedener Stärke aufweist [22].

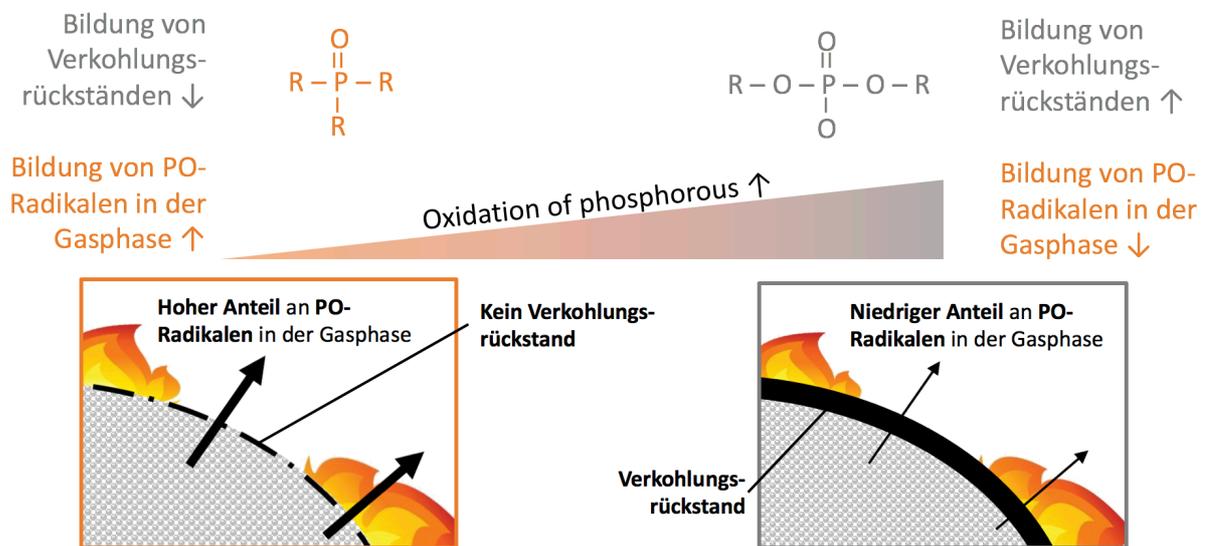


Abbildung 2.8: Flammschutzmechanismus in Abhängigkeit der Oxidationsstufe des Phosphors [82]

Speziell die Kombination von Phosphor und Silizium gilt als vielversprechend für neue Flammschutzkonzepte. Obwohl bereits Studien zu deren Wirkungsweise im Reinharz vorhanden sind (siehe Abbildung 2.7), fehlen Untersuchungen zu Faserverbundlaminate völlig (siehe Abbildung 2.7).

2.2.3 Einfluss der Verstärkungsfasern auf den Verbrennungsprozess

Neben der Matrix und den Flammschutzmitteln zeigen ebenfalls die eingesetzten Verstärkungsfasern einen entscheidenden Einfluss auf das Brandverhalten des polymeren Verbundwerkstoffes. Als wichtigste Vertreter der Verstärkungsfasern sind hierbei die Glasfasern so-

wie die C-Fasern zu nennen. Für den Verbrennungsprozess sind die thermische Leitfähigkeit der Fasern wie auch die Zersetzungs- bzw. Schmelztemperatur entscheidend. Diese Eigenschaften sind in Tabelle 2.2 für E-Glas- und C-Fasern auf PAN-basis (Polyacrylnitril) sowie Epoxidharze gegeben. Das Faser-Sizing wird aufgrund seiner geringen Einsatzmenge (< 2 Gew.-% der gesamten Fasermasse) als vernachlässigbar für den Verbrennungsprozess angesehen [31]. Neben den beiden genannten Fasereigenschaften (thermische Leitfähigkeit sowie Abbautemperatur) sind auch anisotrope Eigenschaften im Laminat aufgrund des Laminataufbaus und der Faserorientierung entscheidend für den Ablauf des Verbrennungsprozesses. Im Nachfolgenden wird auf die einzelnen Punkte detaillierter eingegangen.

Tabelle 2.2: Wärmeleitfähigkeit für Epoxidharze und typische Verstärkungsfasern sowie Zersetzungstemperaturen (Luftatmosphäre) von Epoxidharzen und C-Fasern (PAN) bzw. Schmelzpunkt von E-Glasfasern [31]

	Epoxidharz	E-Glasfaser	C-Faser (PAN)
T_{\max} in °C	$T_d = 380-450$	$T_m = 1050-1500^*$	$T_d \approx 600$ [63,83]
λ in $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	0,23	1,13	In Faserrichtung: 20 Parallel zur Faser: 0,35-0,5

* Erweichungspunkt bei ca. 850 °C

Glasfasern besitzen eine höhere **thermische Stabilität** verglichen mit dem Matrixmaterial (hier: Epoxidharz, siehe Tabelle 2.2). Die typischerweise eingesetzten E-Glasfasern erweichen bei etwa 850 °C und schmelzen bei 1050-1500 °C, Temperaturen, die bei herkömmlichen Brandereignissen nicht erreicht werden. Die Zersetzung der C-Fasern setzt, verglichen mit den Epoxidharzen, bei höheren Temperaturen ein. Bei herkömmlichen Brandprüfungen zeigen die Verstärkungsfasern folglich eine Verbesserung verschiedener Kennwerte. Die maximale Wärmefreisetzung und die Rauchentwicklung eines Verbundwerkstoffes können somit durch Glas- bzw. C-Fasern verringert werden. Die Menge an brennbarer polymere Masse wird reduziert [31].

Studien von Eibl und Hetzberg [63,84] zeigen allerdings auch die Gefahren der C-Faserverbundlamine. Bei hohen Temperaturen kann es selbst bei den thermisch stabileren C-Fasern zu deren Abbau kommen. Neben Temperaturen oberhalb von 600 °C sind zudem eine ausreichende Sauerstoffversorgung und eine entsprechend hohe Ventilation über die

brennende Oberfläche notwendig [63,84]. Für Eibl gelten vor allem lang anhaltende Brände mit einer hohen Brennstoffbelastung als kritisch [63].

Als weitere wichtige materielle Kenngröße in Zusammenhang mit dem Brandverhalten von Faserverbundlaminaten ist die **Wärmeleitfähigkeit** der Fasern zu nennen. Die höhere Wärmeleitfähigkeit der Fasern, verglichen mit der Matrix, führt zu einer homogeneren Wärmeverteilung im Laminat, wodurch Hot-Spots vermieden werden. Faserhalbzeuge wie Gewebe können zudem durch abwechselnd harz- und faserreiche Zonen zu Mehrfach-Peaks während der Verbrennung führen [31].

Die **anisotropen Eigenschaften** der C-Fasern spiegeln sich dabei auch im Faserverbundwerkstoff wieder [31], was z.B. Eibl [85] untersuchte (siehe Abbildung 2.9). In der Studie wurden unidirektionale (UD) und quasiisotrope CFK-Lamine in der Cone Kalorimetrie verglichen. Quasiisotrope Proben entzündeten sich ab einer Laminatdicke von >2 mm schneller als das Pendant mit unidirektionaler Orientierung, obwohl die Wärmeleitfähigkeit in Dickenrichtung unbeeinflusst ist. Das schnellere Entzünden wurde auf interlaminaire Delaminationen im quasiisotropen Verbund zurückgeführt, die dadurch entstehenden Hohlräume verschlechterten die tatsächlich vorherrschende Leitfähigkeit in Dickenrichtung [85].

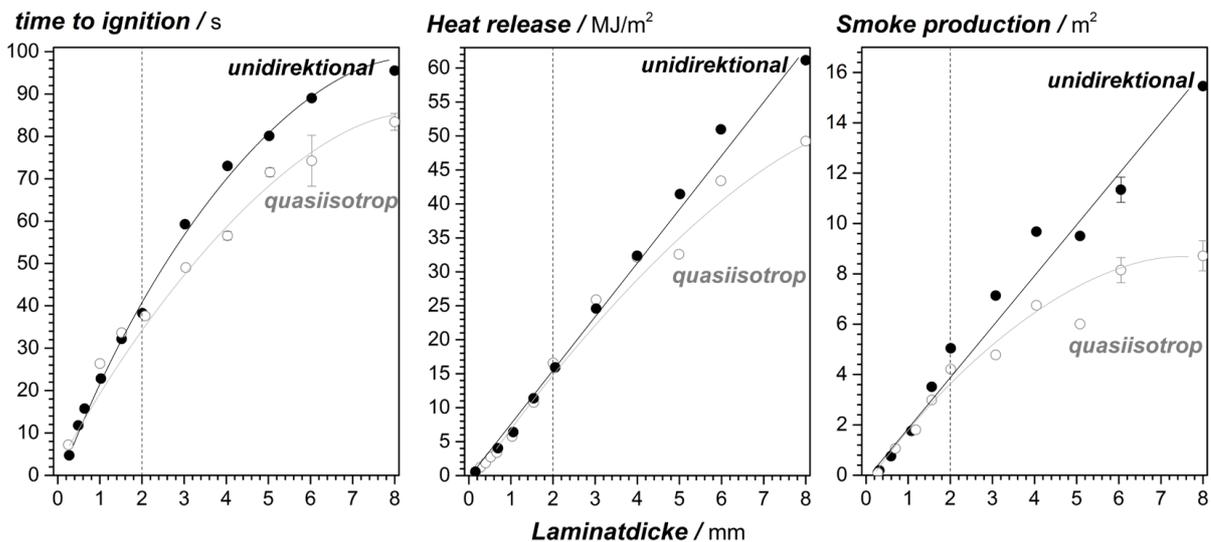


Abbildung 2.9: Einfluss der Faserorientierung und Laminatdicke (unidirektional und quasiisotrop) auf die Entzündungszeit (time to ignition, links), die Wärmefreisetzung (heat release, Mitte) und die Rauchproduktion (smoke production, rechts) für C-Faserlamine [85]

Dieser Effekt macht sich auch in der Wärmefreisetzung und der Rauchproduktion bemerkbar. Durch die Hohlrumbildung wird die Migration der Pyrolysezone in die Probe verlangsamt, die maximale Wärmefreisetzung sinkt für quasiisotrope Lamine und die Verbrennung wird unvollständiger. Dies spiegelt sich auch in einer verringerten Rauchproduktion wider [85].

2.3 Flammschutzkonzepte für Liquid Composite Molding (LCM) Epoxy-Systeme

In den vorangegangenen Kapiteln wurde bereits gezeigt, dass LCM-Verfahren - wie Infusions- und Injektionsprozesse zur Herstellung von Faserverbundbauteilen - eine wichtige Rolle im Schienenverkehr spielen. Durch den Herstellungsprozess werden besondere Anforderungen an die eingesetzten Flammenschutzmittel gestellt. Neben löslichen und/oder flüssigen Additiven lassen sich auch partikuläre Systeme verarbeiten. Auf die besonderen Voraussetzungen der Flammenschutzmittel wird in den nachfolgenden Kapiteln eingegangen. Zunächst werden die partikulären Systeme genauer beleuchtet.

2.3.1 Verarbeitbarkeit partikulärer FSM-Systeme im LCM Verfahren

Der Brennbarkeit der polymeren Matrix lässt sich durch Flammschutzadditive relativ gut entgegenwirken. Phosphorhaltige FSM sowie Metallhydroxide und Zinkborate haben sich als besonders vielversprechend im Reinharz und im Verbundwerkstoff gezeigt. Problematisch für die modifizierten Harzformulierungen wird es allerdings bei der Herstellbarkeit zu Faserverbundbauteilen. Speziell für Flüssigimprägnierverfahren - wie beispielsweise Injektions- und Infusionsprozesse (RTM- oder Vakuuminfusion VI) - sind viele Flammenschutzmittel ungeeignet.

Die Additive haben einen extrem hohen Einfluss auf die Viskosität des Harzsystems. Die Viskositätsobergrenzen für Flüssigimprägniermethoden werden in der Regel bei hohen **Additivgehalten** überschritten und die Mischung ist nicht mehr verarbeitbar. Im RTM-Verfahren lassen sich Formulierungen bis ca. 1.000 mPas, bei der Vakuuminfusion Formulierungen bis ca. 500 mPas verarbeiten [86,87]. In Abbildung 2.10 ist beispielhaft der Einfluss von ATH auf die rheologischen Eigenschaften eines Vinylester- bzw. Epoxidharz-Systems dargestellt. Die Grafik zeigt, dass für hohe Gehalte (> 30 Gew.-% ATH) die Viskosität des Vinylester-Harzes bereits um das 10-fache erhöht ist. Eine Verarbeitung im RTM-Verfahren ist nicht mehr gewährleistet.

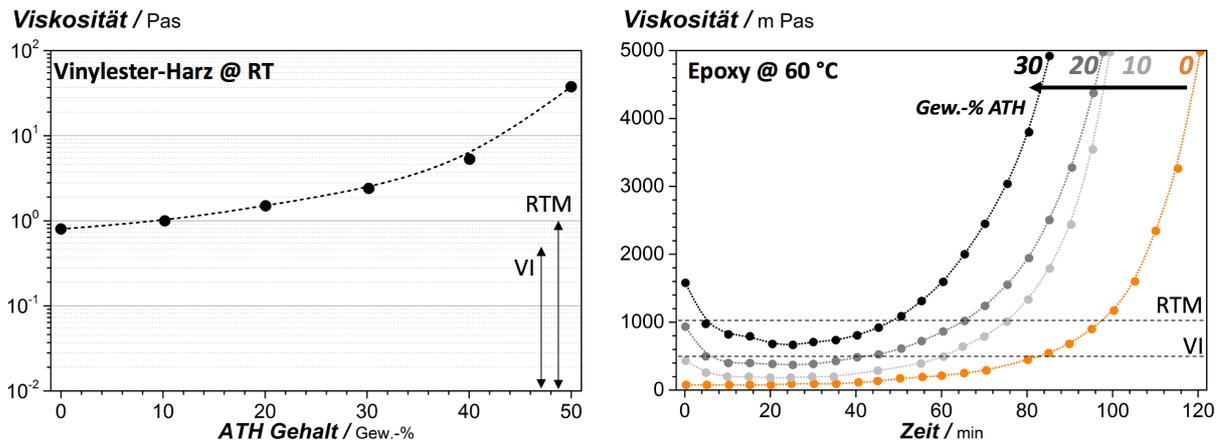


Abbildung 2.10: Einfluss partikulärer Flamschutzmittel auf das rheologische Verhalten von Duroplast Systemen. Links: Einfluss des ATH-Anteils auf die Viskosität eines Vinylester-Harzes. Rechts: Zeitabhängiger Viskositätsanstieg eines Epoxy-Systems bei 60 °C mit verschiedenen ATH-Anteilen [88] [89]

Das Epoxy-System lässt ebenfalls auf eine starke Viskositätsveränderung durch ATH zurückzuführen. Während das Reinharz ohne ATH noch über die Vakuuminfusion (VI) verarbeitbar ist, müssen Mischungen mit hohen ATH-Anteilen (30 Gew.-%) im RTM-Prozess verarbeitet werden. Weiterhin ist ersichtlich, dass bei 60 °C die Verarbeitungszeit im Vergleich zum Epoxidharz ohne FSM abnimmt. Das Fließverhalten der Harzsysteme zeigt, dass eine Verarbeitung in LCM-Prozessen erschwert ist. Die Systeme sind für diese Verfahren aufgrund des starken Viskositätsanstieges nicht mehr bzw. nur bedingt verarbeitbar [88,89].

Ein weiteres Problem beim Einsatz partikulärer Flamschutz-Systeme ist der Filtrationseffekt durch das zu infiltrierende Gewebe bzw. Gelege während der Herstellung der Faserkunststoffverbunde. Dies soll anhand der Ergebnisse von Lefevre et. al. diskutiert werden. Für die Untersuchungen wurde ein niedrigviskoses ungesättigtes Polyesterharz verwendet (Viskosität bei Raumtemperatur: 200 mPa s). Als Additive kamen Glas-Mikrosphären zum Einsatz. Während die Glas-Mikrokugeln (Partikelgehalt: 21,5 Vol.-%) mit einem Partikeldurchmesser von 12 µm ungehindert durch die Polyethylenterephthalat (PET) Fasermatte gelangen, werden die Mikrosphären mit einem Durchmesser von 48 µm durch die Fasermatte gefiltert. Es stellt sich über die Infusionslänge ein Partikelgradient ein, bis schließlich am Ende des Infusionsweges keine Partikel vorhanden sind [90]. Ebenso wie die Glas-Kugeln können auch FSM Filtrationseffekte je nach Gehalt, Größe und Faservolumenanteil zeigen.

Weiterhin kann dieser Effekt durch Variation von der **Partikelgröße** verringert bzw. unterbunden werden. In einer Veröffentlichung von Yum et. al. wurde die Titandioxid-Partikelverteilung (TiO_2 -Partikel, Partikeldurchmesser: $1\ \mu\text{m}$, Partikelgehalt: 10 Gew.-%) mittels REM-EDX-Analysen untersucht (Abbildung 2.11). Die Partikel wurden mittels Ultraschalldispersator in einer Epoxid-Matrix (Mischviskosität bei Raumtemperatur: 300 mPas) dispergiert. Das flüssige System konnte mittels RTM-Prozess in das C-Faser-Gewebe imprägniert werden. Die Partikelverteilung wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie entlang der Laminatprobe gemessen. In Abbildung 2.11 ist beispielhaft ein REM-EDX-Mapping und die Partikelverteilung in den Intertow-Bereichen und in den Intratow-Bereichen dargestellt. Der Partikelgehalt zwischen den beiden Bereichen variiert aufgrund der höheren Packungsdichte der C-Faserbündel. Ein Filtrationseffekt über die Laminatlänge ist allerdings nicht ersichtlich [11].

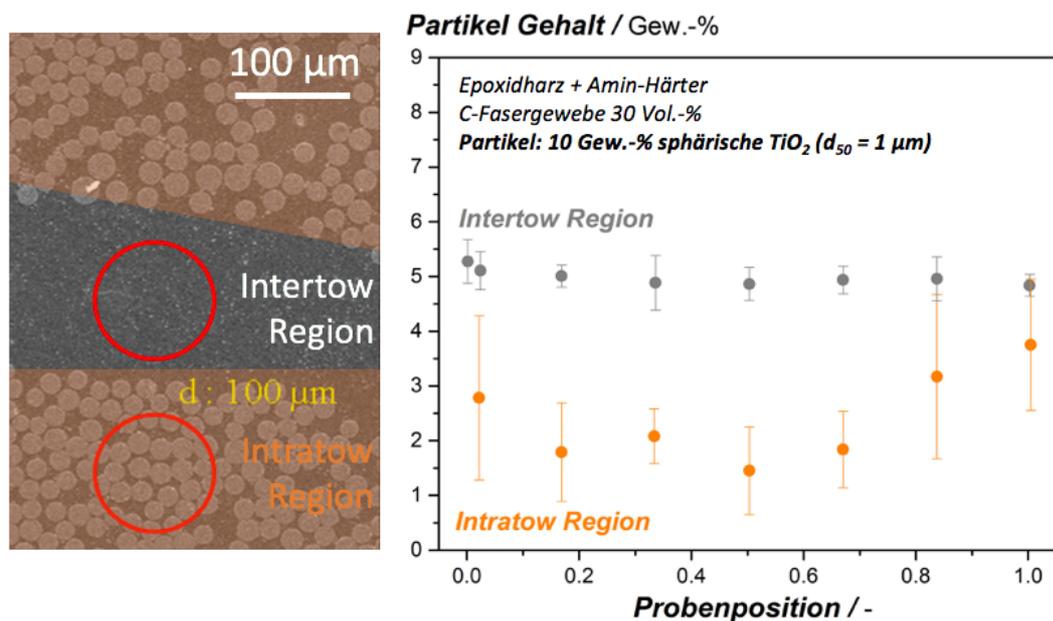


Abbildung 2.11: EDX-Mapping der Titandioxidpartikelverteilung und Auswertung der Verteilung über die Laminatlänge [11]

Nicht nur Partikelgrößenverteilung und Faserhalbzeug, sondern auch die **chemische Natur des partikulären Systems** sind für Filtrationseffekte entscheidend. Dies zeigten Louis et. al. bei Infiltrationsversuchen (50 Vol.-% Aramid-Fasern und Epoxid-Harz) im RTM-Verfahren mit nano- Al_2O_3 und nano- SiO_2 auf. Das nanoskalige Al_2O_3 hat eine hohe Agglomerationsnei-

gung und zeigt folglich Partikelfiltrationseffekte. Während Al_2O_3 bereits bei 5 Gew.-% Füllstoff zur Agglomerat-Bildung neigte, zeigten sich bei nano- SiO_2 erst bei 25 Gew.-% kleinere Agglomerationen (siehe Abbildung 2.12). Die Studie erläutert, dass sich speziell nano-Silicat zur Imprägnierung mittels RTM-Prozess eignet; die Partikel zeigen keine Filtration [10].

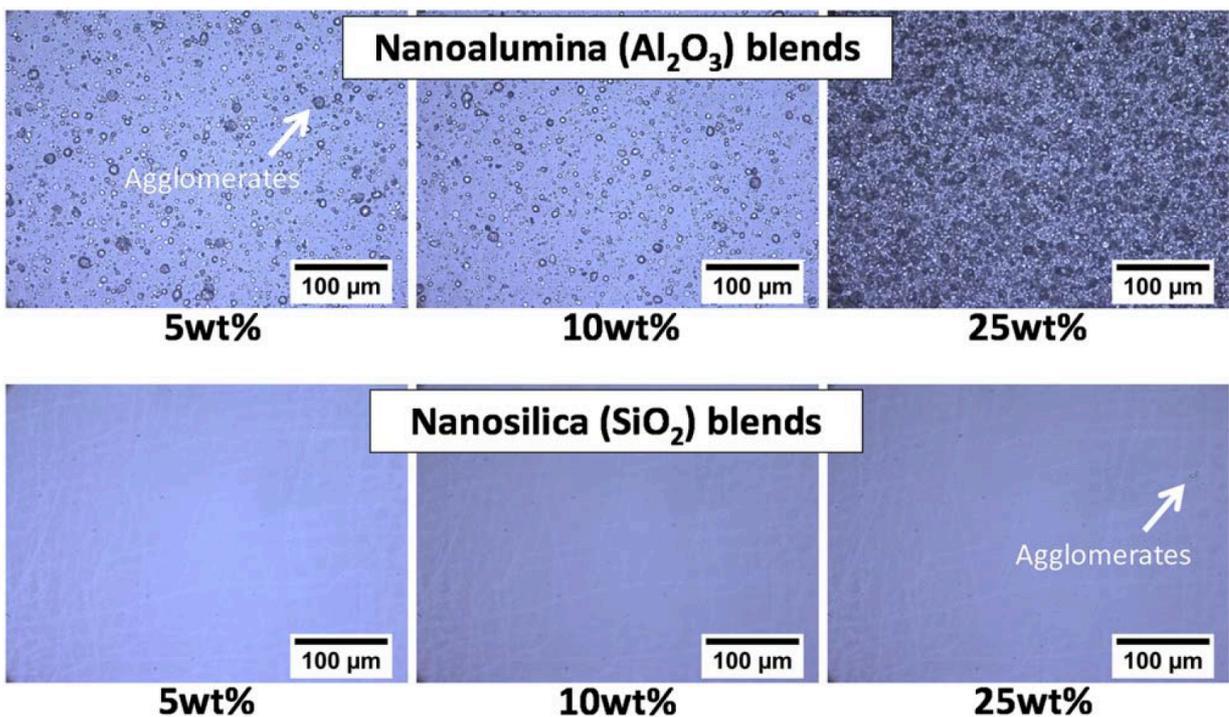


Abbildung 2.12: Lichtmikroskop Aufnahmen von nanskaligen Al_2O_3 und SiO_2 [10]

Obwohl für polymere Verbundwerkstoffe verschiedene Flammschutzmittel zur Verfügung stehen, ist die Auswahl für Flüssigimprägnierverfahren deutlich eingeschränkt. Aufgrund der Verarbeitungstechnik lassen sich partikuläre Systeme in Abhängigkeit von Faservolumenanteil, Partikeldurchmesser und Chemie des Partikels nur in geringen Mengen zugeben. Für Metallhydroxide sind allerdings deutlich höhere Gehalte notwendig, um einen ausreichenden Flammschutz zu gewährleisten, was speziell bei hohen Faservolumenanteilen zu Problemen hinsichtlich Verarbeitbarkeit der Systeme im RTM-Verfahren führt.

Um Filtrationseffekte am Fasergewebe zu vermeiden, sind Partikeldurchmesser im Nanometer-Maßstab zu bevorzugen. Siliziumhaltige Nanopartikel zeigen kaum Agglomerationsneigung und infolgedessen auch keine Filtrationseffekte während der Imprägnierung. Als Alter-

native lassen sich Partikel einsetzen, die sich im Epoxidharz oder Härter-Gemisch chemisch binden oder physikalisch lösen lassen. Ein Beispiel stellt das Flammenschutzmittel DOPO dar, welches chemisch an die Epoxidgruppe bzw. das Härter-Molekül gebunden werden kann.

2.3.2 DOPO-modifizierte Epoxidharze: Flammenschutz, Verarbeitbarkeit, Mechanik

Für Flüssigimprägnierverfahren haben sich vor allem phosphorbasierte, speziell DOPO-modifizierte Systeme als vielversprechend herausgestellt. Die Herstellungsmethode für das DOPO-Molekül wurde 1972 durch die Sanko Chemical Co., Ltd. patentiert. Zur Produktion der zyklischen Organophosphorverbindung wurden ein Orthophenylphenol-Derivate, PCl_3 sowie ein Katalysator eingesetzt [91]. Bei DOPO-Verbindungen wird zwischen reaktiven Systemen, bei denen das DOPO-Molekül im Epoxy-Netzwerk chemisch gebunden vorliegt (durch chemische Reaktion mit der Harz- oder Härter-Komponente, siehe Abbildung 2.13), und unreaktiven Systemen unterschieden.

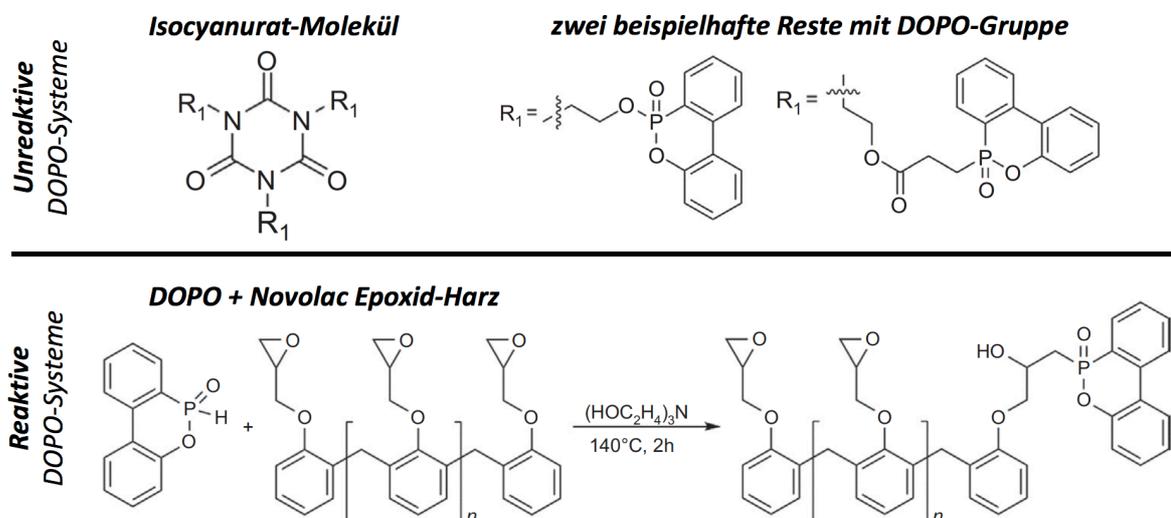


Abbildung 2.13: Vergleich der chemischen Struktur zwischen unreaktiven (oben) und reaktiven (unten) DOPO-Derivaten; die reaktiven Systeme können über Amin- oder Epoxid-Funktionalitäten mit dem Netzwerk reagieren [37,62,92]

Bei den reaktiven Systemen wird das DOPO-Molekül in einer Präformulierungsreaktion kovalent gebunden. Durch die direkte Einbringung ins Netzwerk ist eine Diffusion des FSM, im Gegensatz zu den unreaktiven Systemen nicht möglich. Die Phosphorverbindung reagiert

mit der Epoxidgruppe (siehe Abbildung 2.13), durch die Monofunktionalität der DOPO-Verbindung wird allerdings ein Kettenende erzeugt; die weiteren Epoxid-Gruppen stehen zur Netzwerkbildung zur Verfügung. Bei den unreaktiven DOPO-Systemen liegen keine Epoxy- und/oder Amin-Funktionalitäten mehr vor. So wird beispielsweise das Isocyanurat-Molekül mit einer unreaktiven DOPO-Gruppe modifiziert (siehe Abbildung 2.13). Reaktive und unreaktive DOPO-Systeme zeigen verschiedene Einflüsse auf die Eigenschaften des Harzsystems oder Faserverbundlaminates. Im Nachfolgenden wird auf die wichtigsten Studien für die Systeme separat eingegangen.

Unreaktive DOPO-Derivate wurden bereits im (Epoxid-) Reinharz [55,93] und beispielsweise von Perret et. al. auch im RTM-C-Faserverbundlaminat untersucht [62]. Als Grundharz wurde ein kommerzielles Epoxidharz (RTM6 von Hexcel) eingesetzt und entsprechend Flammschutzmittel zugegeben. Die Flammschutzwirkung konnte durch Zugabe von 7 Gew.-% eines Isocyanurat-DOPO-Additivs im RTM-C-Faserverbundlaminat signifikant verbessert werden. Der Flammschutzmechanismus beruht auf einem kombinatorischen Effekt aus Gas- und Festphasenaktivität des Phosphors.

Die mechanischen Eigenschaften des RTM6-C-Faserlaminates wurden durch das Additiv (**unreaktives DOPO**) nicht verschlechtert [61,62]. Eine Studie von Perrez et. al. zu unreaktiven DOPO-Systeme zeigte sogar eine leichte Verbesserung der Bruchzähigkeit, verglichen mit dem Referenz-System ohne FSM [75]. Ebenso konnte Krämer [94] eine Verbesserung der interlaminaeren Bruchzähigkeit der RTM-C-Faserverbundlaminat im Mode I (rissöffnend) nachweisen, während sich die Bruchzähigkeit im Mode II (Schubbelastung) verringerte [94]. Hohe Additivgehalte führten allerdings zu einer Verringerung im Tg und einer erhöhten Wasseraufnahme. Die Effekte wurden durch eine geringere Vernetzungsdichte des Harzes erklärt [95].

Verschiedene Studien [96–100] untersuchten den Einfluss von **reaktiven DOPO-Systemen** auf die Reinharzeigenschaften. Eine flammhemmende Wirkung (UL94-V0) konnte je nach eingesetzten Härter (4,4'-Diaminodiphenylsulfon DDS und Dicyandiamid DICY) bereits bei einem Phosphorgehalt zwischen 1,5 und 1,9 Gew.-% P durch ein DOPO-modifiziertes Novolac-Harz erreicht werden. Der Flammschutzmechanismus wurde durch Phosphoroxidradikale

und Stickstoffverbindungen in der Gasphase und der Ausbildung einer stabilen Verkohlungs-schicht durch die Phosphor-Komponente in der Festphase begründet [98].

Schlagzähigkeit, Zugfestigkeit sowie die Glasübergangstemperatur wurden allerdings durch das **reaktive DOPO**-Additiv verringert [96,97].

Eine detaillierte Studie zu der Effektivität reaktiver und unreaktiver DOPO-Derivate wurde von Lengsfeld im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt. Tetra Glycidyl Methylene Dianiline (TGMDA) wurde dabei mit DDS gehärtet, der Phosphorgehalt der Mischungen lag zwischen 3 Gew.-% und 5 Gew.-%. Die reaktiven DOPO-Systeme konnten die maximale Wärmefreisetzung verglichen mit dem RTM-C-Faserlaminat ohne FSM etwa halbieren. Der Mechanismus wurde über eine Diffusion des Additivs an die Polymeroberfläche während der Verbrennung erklärt, er ist somit festphasenaktiv. Den besseren Flammenschutz-Effekt zeigte das RTM-Laminat mit dem unreaktiven DOPO-System. Die Probe entzündete sich während der gesamten Messzeit von 500 Sekunden nicht, was in der Arbeit auf Gasphasenaktivität des Phosphors zurückgeführt wurde. Als entscheidender Faktor wurde die chemische Umgebung des Phosphors in der Molekülstruktur ermittelt [101]. Gasphasenaktive DOPO-Systeme zeigen in dieser Studie bessere Ergebnisse.

Die Studie von Artner et. al. [102] zeigte allerdings, dass (reaktive) DOPO-modifizierte Härter für Epoxidharze bei hohen Gehalten ungeeignet für den RTM-Prozess sind. Für die Untersuchung wurde ein Bisphenol-A-diglycidylether (DGEBA) Epoxidharz mit DDS gehärtet. Als Flammenschutzmittel wurde ein DOPO-modifiziertes Amin-System eingesetzt; der Phosphorgehalt der Gesamtmischung lag bei 2,5 Gew.-%. Die Flammschutzwirkung der Lamine konnte durch das DOPO-Amin verbessert werden, wobei das rheologische Verhalten der Systeme allerdings einen deutlichen Anstieg der Viskosität zeigte (siehe Abbildung 2.14 links) [102].

Durch den hohen Einfluss des Additivs auf das rheologische Verhalten ließen sich die C-Faserlamine mit einem Faservolumengehalt von 60 Vol.-% nicht mehr mit der RTM-Technik herstellen. Der C-Scan in Abbildung 2.14 zeigt deutliche Fehlstellen wie Delaminationen und einen nicht-imprägnierten Teil im Zentrum des RTM-Laminates mit DOPO-Amin als Additiv [102].

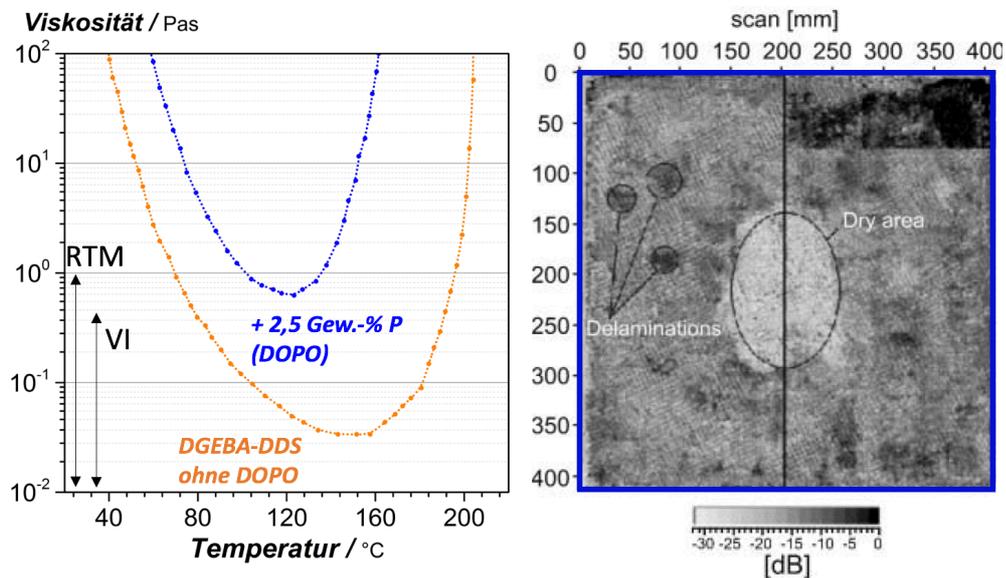


Abbildung 2.14: Viskositätskurve eines RTM-Harzsystems mit und ohne DOPO (links) sowie der C-Scan des RTM-Laminats mit 2,5 Gew.-% P DOPO (rechts) [102]

Die bisherigen Ergebnisse haben gezeigt, dass sich DOPO-Derivate bedingt für das RTM-Verfahren eignen. Um einen ausreichenden Flammschutz zu gewährleisten, sind die Systeme jedoch nicht ausreichend, da speziell bei hohen Phosphor-Gehalten die Verarbeitbarkeit eingeschränkt ist. Um Verarbeitbarkeit, Mechanik und Flammschutz in einem RTM-Epoxy System zu vereinen, sind weitere Additive mit einer synergistischen Wirkungsweise in Kombination mit DOPO erforderlich. Im Nachfolgenden sollen vorangegangene Studien zu DOPO-Systemen mit einem weiteren Additiv aufgezeigt werden.

2.3.3 Synergistische Komponenten für DOPO ohne Partikelfiltrationseffekte

Die nachfolgenden Veröffentlichungen befassen sich mit der Auswahl geeigneter Synergisten für das DOPO-Flammschutzmittel. Es wurde darauf geachtet, dass die Additive für das RTM-Verfahren geeignet sind und somit weder Partikelfiltrationseffekte aufzeigen noch einen starken Einfluss auf die Viskosität des Grundharzes ausüben. Im Vordergrund stehen Phosphor- und Siliziumverbindungen (siehe Abbildung 2.15) [77]. U.a. wurde die Synergie zwischen Hexaphenoxy-Cyclotriphosphazenen (kurz: Cyclophosphazene, CP, siehe Abbildung 2.15, links) und DOPO untersucht. In Abbildung 2.15 ist das Cyclophosphazene chemisch mit ins-

gesamt sechs DOPO-Molekülen gebunden. Weiterhin zeigen Siliziumverbindungen eine synergistische Wirkung mit DOPO. In Abbildung 2.15 ist neben der Polyocta-Silasesquioxane (POSS) Struktur auch ein Siloxan gezeigt. Beide Verbindungen lassen sich chemisch entsprechend mit einem oder mehreren DOPO-Molekülen ausstatten. Die wichtigsten Untersuchungen zu Synergie-Effekten zwischen DOPO und Cyclophosphazene bzw. DOPO und diversen Siliziumverbindungen werden im Nachfolgenden zusammengefasst.

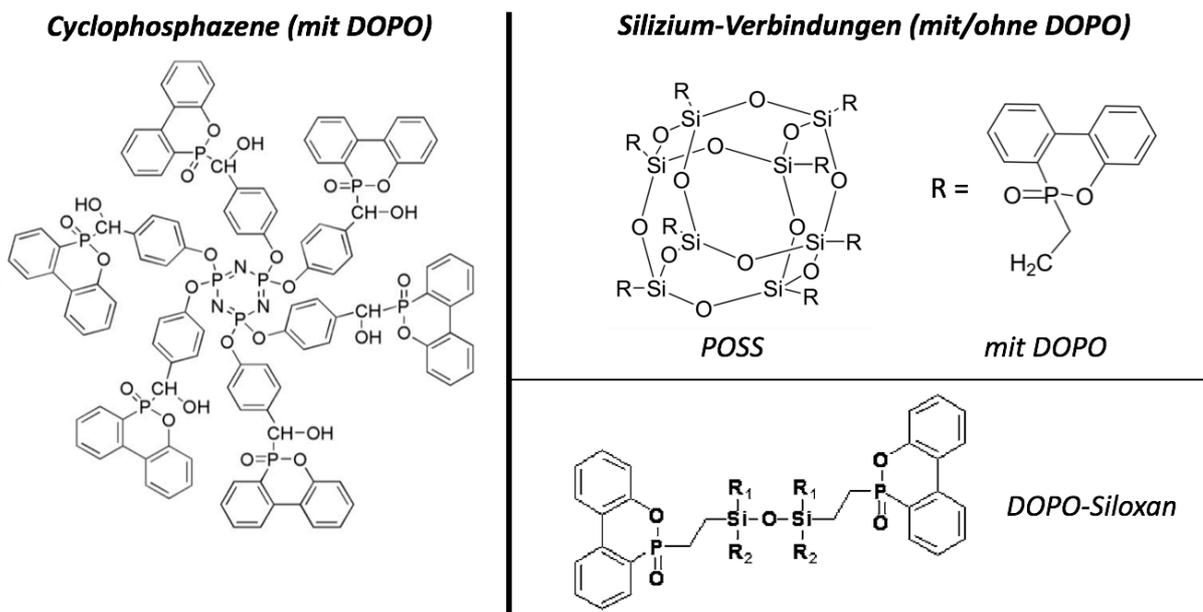


Abbildung 2.15: In bisherigen Studien untersuchte synergistische Komponenten für DOPO-Systeme [43,48,59]

DOPO & Cyclophosphazen: Phosphor-Phosphor-Synergie

Die Kombination des phosphorbasierten Flammenschutzmittels Cyclophosphazene und DOPO untersuchten unter anderem von Qian et. al. [41,48]. In den Veröffentlichungen wurde DOPO an das CP chemisch gekoppelt (DOPO-CP) und somit ein Molekül mit beiden Flammschutzkomponenten synthetisiert. Die Effektivität des kombinierten Systems wurde in der Studie mit den einzelnen Rein-Komponenten verglichen. Der Phosphorgehalt wurde für alle Systeme konstant auf 1,2 Gew.-% Phosphor gehalten. Als Grundharz wurde DGEBA mit DDS gehärtet. Durch die Kombination von DOPO und CP in einem Harzsystem konnte die pHRR von 893 kW/m² (DGEBA-DDS) auf 549 kW/m² verringert werden. Wurden beide Additive molekular miteinander gebunden (DOPO-CP) und dem System zugegeben, konnte die Wärmefrei-

setzung weiterhin auf 383 kW/m^2 reduziert werden (siehe Abbildung 2.16). Die TGA-Kurven in Abbildung 2.16 zeigen weiterhin, dass die Systeme mit Cyclophosphazen einen erhöhten Verbrennungsrückstand bei hohen Temperaturen ($> 500 \text{ °C}$) bilden, was auf einen starken festphasenaktiven Mechanismus hinweist.

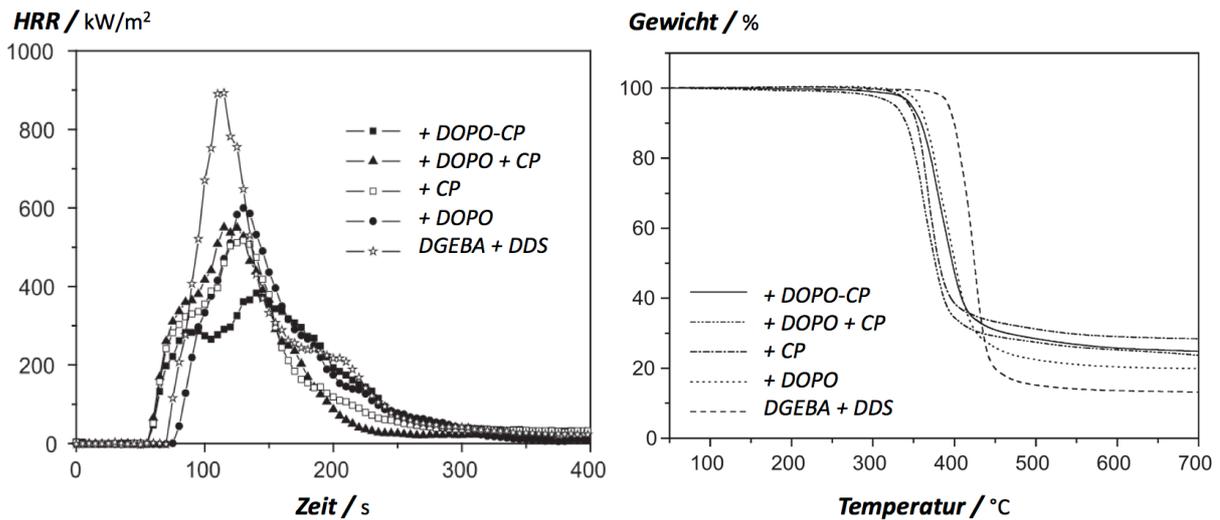


Abbildung 2.16: Flamm- und Abbaueigenschaften für DOPO-Cyclophosphazen-Verbindungen (DOPO-CP: chemisch gebunden) im Vergleich, Phosphorgehalt für alle Systeme bei 1,2 Gew.-% [41]

In der Studie von Qian et. al. [41,48] wurde der Phosphorgehalt weiterhin auf 2,0 Gew.-% erhöht, wodurch die pHRR auf 303 kW/m^2 weiter verringert werden konnte [41,48]. Ähnliche Ergebnisse zeigen auch die Untersuchungen von Xu et. al., die mit 1,1 Gew.-% P und einem vergleichbaren CP-DOPO-Molekül ebenfalls eine Reduktion der pHRR in DGEBA-DDS auf 280 kW/m^2 erzielen konnten. Damit einhergehend ist auch eine Verringerung der Glasübergangstemperatur zu detektieren [42]. Die synergistische Flamm- und Abbaueigenschaften wurden in dieser Veröffentlichung auf Schichtbildung durch das festphasenaktive Cyclophosphazen in Kombination mit dem Radikalfängermechanismus von DOPO in der Gasphase zurückgeführt.

Die mechanischen Eigenschaften vergleichbarer Systeme wurden bislang nur für Cyclophosphazen ohne DOPO untersucht. Das Cyclophosphazen wurde mittels Epoxy-Gruppen ins Netzwerk eingebaut und hatte dadurch keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften.

In der Studie wurde jedoch nur das Cyclophosphazene untersucht, mechanische Kennwert zu DOPO und CP-Systemen fehlen hier vollständig [103].

DOPO & siliziumhaltige Additive: Phosphor-Silizium-Synergie

Die Flammenschutzwirkung von DOPO und Silizium wurde u.a. mittels flüssiger Siloxanen untersucht. Die Gruppe um Zhang evaluierte den Einfluss synthetisierter Siloxan-Amin-Verbindungen mit DOPO im Micro-Combustion Kalorimeter (MCC). Das Siloxan-Amin wurde als Härter für DGEBA eingesetzt. Durch den Siloxan-Härter konnte die Wärmefreisetzung im Harzsystem von 468 W/g auf 326 W/g (mit 7 Gew.-% DOPO) und 283 W/g (7 Gew.-% DOPO + 3 Gew.-% Siloxan-Amin) reduziert und der LOI von 21 % auf 32 % verbessert werden [104].

Die mechanischen Eigenschaften (Zug- und Biegeeigenschaften) eines nicht-reaktiven Siloxan-DOPO-Systems wurden in einer weiteren Studie von Ding untersucht. Durch die Siloxan-DOPO-Verbindung konnten die mechanischen Eigenschaften durch Zunahme der Plastizität des ausgehärteten Epoxid-Netzwerkes verbessert werden [43].

Zhang et. al. untersuchten DOPO-Silizium Synergien anhand von POSS. Die Kombination von 2,5 Gew.-% DOPO und 2,5 Gew.-% POSS konnte die maximale Wärmefreisetzung von 855 kW/m² (Referenzharz: DGEBA + m-Phenyldiamin, m-PDA) auf 603 kW/m² verringern. Die Flammenschutzwirkung der kombinierten Systeme wurde auf eine starke Festphaseninteraktion zwischen DOPO und dem POSS begründet. Durch chemische Interaktion zwischen den beiden Additiven konnte die Stabilität und Festigkeit des Verkohlungsrückstandes verbessert werden [40,59,105,106].

Die mechanische Charakterisierung eines vergleichbaren Systems erfolgte von Liu et. al. in einem DGEBA + 4,4'-Diaminodiphenylmethan (DDM) Epoxidharz. Das DOPO-POSS-Flammenschutzmittel wurde in verschiedenen Konzentrationen bis 20 Gew.-% DOPO-POSS zugegeben, Die Glasübergangstemperatur wurde durch die Zugabe kontinuierlich von 161 °C auf 152 °C (20 Gew.-% DOPO-POSS) verringert, während die Zugfestigkeit von 135 MPa auf 151 MPa anstieg. Die Verbesserung in der Mechanik wurde auf die Ausbildung von Nanostrukturen im ausgehärteten Harzsystem zurückgeführt, welche die Festigkeit des Systems erhöhten [107].

Als Nanokomponente eignen sich siliziumhaltige Additive ebenfalls für LCM-Verfahren, da sie zu keiner Partikelfiltration am Gewebe führen. Bisherige Untersuchungen haben sich dabei lediglich auf Schichtsilikate in Epoxidharzen (DGEBA-DDM) fokussiert. In der Studie wurden verschiedene Anteile an Nano-Füllstoff bis 5 Gew.-% zugegeben (siehe Abbildung 2.17). Bei einer Menge von 3 Gew.-% Schichtsilikat zusammen mit DOPO (1 Gew.-% P) konnten die besten Flammenschutzwerte gemessen (LOI = 32,1 % siehe Abbildung 2.17; UL-94 V0) werden [108].

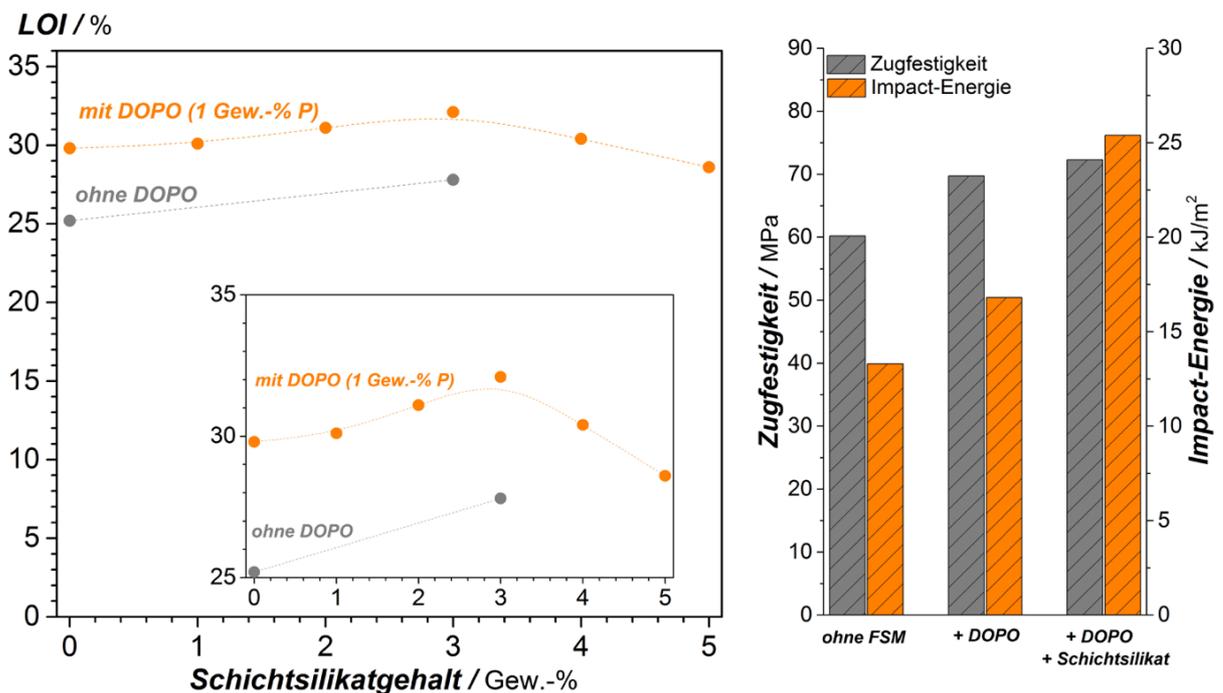


Abbildung 2.17: Limited Oxygen Index (LOI) und mechanische Kennwerte der Schichtsilikat- und DOPO-modifizierten Harzsysteme (Phosphorgehalt aus DOPO jeweils 1 Gew.-%) [108]

Die mechanische Charakterisierung erfolgte an Zugproben und Impact-Versuchen. Die Festigkeit konnte dabei von 60 MPa auf 72 MPa und die Impact-Energie von 13 kJ/m² auf 25 kJ/m² fast verdoppelt werden (siehe Abbildung 2.17) [108]. Die Nanoteilchen haben neben einer flammhemmenden Wirkung zusätzlich den Vorteil, dass sie die mechanischen Eigenschaften positiv beeinflussen.

2.4 Post-Fire-Eigenschaften: Mechanisches Verhalten nach einem Brandereignis

Unter den Post-Fire-Eigenschaften werden die mechanischen Kennwerte eines Faserverbundwerkstoffes nach einem Brandereignis zusammengefasst. Historisch betrachtet, geht die Evaluierung der Post-Fire-Eigenschaften auf Versuche der FAA (Federal Aircraft Administration) zurück. Herkömmliche Strukturwerkstoffe der Luftfahrtindustrie, also Metalle wie beispielsweise Stahl oder Aluminium, beginnen im Falle eines Brandes zu schmelzen, was zur Lochbildung führt [109]. Diese sogenannte Durchbrandproblematik wird für Metalle als besonders kritisch eingeschätzt.

Mit dem zunehmenden Austausch der Metalle durch polymere Faserverbundwerkstoffe änderte sich auch das Verhalten im Brandfall. Im Allgemeinen zeigen die Faserverbundsysteme keine Durchbrennproblematik, da die thermisch stabilen Verstärkungsfasern zurückbleiben (siehe Kapitel 2.2.3). Der Verlust der mechanischen Stabilität und der strukturellen Integrität durch den Abbau der polymeren Matrix wird für Faserverbundwerkstoffe als kritischer eingestuft [28,110,111]. Damit einhergehend entwickelte sich auch das Forschungsgebiet der Post-Fire-Eigenschaften. Ziel ist es, die mechanische Performance eines Faserverbundlaminates nach einem Brandfall zu optimieren und somit für Passagiere und Rettungskräfte ausreichend Sicherheit zu gewährleisten.

In der Literatur werden die Post-Fire-Eigenschaften an Cone-Kalorimeter Proben untersucht, da sich in der Cone Kalorimetrie reproduzierbare Brandszenarien einstellen lassen. Zur Verbesserung der Post-Fire-Eigenschaften werden verschiedene Strategien vorgeschlagen. Neben dem Einsatz flammenschutzoptimierter Matrices lässt sich auch das Faserhalbzeug durch flammgeschützte Fasern oder Flammenschutzmittel optimieren. Im Nachfolgenden soll auf die wichtigsten Studien der vergangenen Jahre eingegangen werden.

Durchgeführte Studien von Mouritz et. al. zeigen, dass sich die Post-Fire-Eigenschaften durch das **Matrix-Polymer** beeinflussen lassen [112–114]. Gegenübergestellt wurden Epoxid- und Phenolharze (siehe Abbildung 2.18), als Faserhalbzeug diente eine 450 g/m^2 Kurzglasfasermatte. Die Verringerung der mechanischen Eigenschaften mit zunehmender Belastungszeit im Cone-Kalorimeter wird durch die Schädigung des Polymers begründet. Im Laminataufbau unterscheidet man zwischen unbeschädigter Zone, Zersetzungszone und Verkohlungszone

(siehe Abbildung 2.18). Letztere ist entscheidend für den Verlust der mechanischen Eigenschaften, da der Verkohlungsbereich in der Regel aus einer porösen Kohlenstoffstruktur besteht. Ein hoher aromatischer Anteil des Kunststoffes beispielsweise bei Phenolharzen erzeugt dabei bei langen Belastungszeiten höhere Verkohlungsrückstände und folglich verbesserte Post-Fire-Eigenschaften (hier Biegefestigkeit, siehe Abbildung 2.18) [112–114].

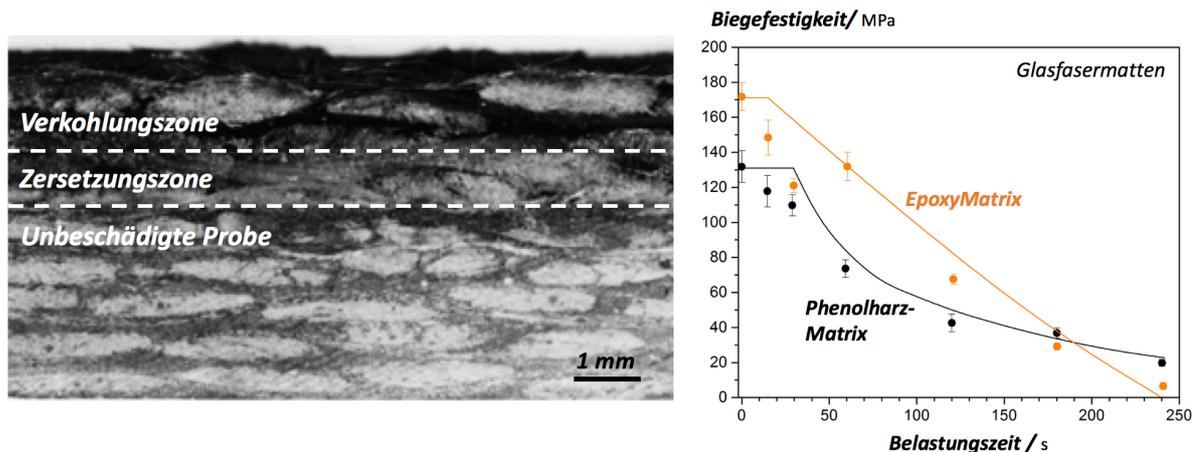


Abbildung 2.18: Querschnitt eines im Cone-Kalorimeter getesteten Laminates mit definierter Dicke der Verkohlungszone (links) und Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften im Drei-Punkt-Biegeversuch (rechts) [114]

Die Effektivität **flammschutzmodifizierter Faserlagen** wurde in einer Studie von Kandola et. al. untersucht [115,116]. Es wurden E-Glasfasergewebe und ein Epoxidharz eingesetzt. Als flammschutzmodifizierte Faserlagen dienten Cellulosefasern mit Polykieselsäure sowie das intumeszierende Flammschutzmittel Melaminphosphat. Die Proben wurden einer Cone Kalorimetrie (50 kW/m^2) unterzogen. Die Post-Fire-Eigenschaften wurden durch mechanische Charakterisierung von thermisch belasteten Proben (5 Minuten bei 400 °C) im Zug- und Biegeversuch evaluiert. Obwohl die Kennwerte der Cone Kalorimetrie (gemittelte und maximale Wärmefreisetzung) durch die flammgeschützten Faserlagen verbessert werden konnten, zeigte sich keine Steigerung der mechanischen Post-Fire-Performance [116].

Den Einfluss von **Flammschutzmitteln als Matrixadditiv** auf die Post-Fire-Eigenschaften untersuchten Katsoulis et. al. [117]. Die Einarbeitung der flammgeschützten Matrix (u.a. Ammoniumpolyphosphat APP und double wall carbon nanotubes) in das Glasfasergewebe

erfolgte durch Imprägnierung trockener Faserhalbzeuge per Hand und anschließender Laminierung der Einzellagen. Die Proben wurden mittels Cone Kalorimetrie bei verschiedenen Belastungszeiten und Strahlerleistungen belastet und anschließend im Biegeversuch getestet. Die eingesetzten Additive zeigten keinen signifikanten Einfluss auf das mechanische Post-Fire Verhalten der Lamine [117].

Die bisherigen Untersuchungen konnten keine Verbesserung der Post-Fire-Eigenschaften durch die genutzten Flammschutzmittel zeigen. Als Gründe wurden die Brandeigenschaften der Flammschutzmittel herangezogen. Argumentiert wurde, dass die Additive flüchtige Bestandteile während der Verbrennung erzeugen und dadurch die Bildung von Delaminationen und Hohlräumen unterstützen, was sich negativ auf die Post-Fire-Eigenschaften auswirkt [117]. In dieser Arbeit sollen weitere Additive untersucht werden, um mögliche positive Effekte auf die Post-Fire-Eigenschaften zu zeigen.

2.5 Zusammenfassung: Stand der Technik

Faserverbundbauteile finden bereits im Schienenverkehr eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten, beispielsweise im Führerstand, bei der Innenausstattung, Außenstrukturen oder den Drehgestellen. Dabei werden je nach Anwendung verschiedene Anforderungen vor allem hinsichtlich des Flammenschutzes an das Bauteil gestellt. Um den Passagieren im Falle eines Brandes genügend Zeit zur Evakuierung zu geben, wurde eine europaweit geltende Norm (DIN EN 45545) verfasst. Neben den Brandeigenschaften der Materialien ist die strukturelle Integrität der Werkstoffe nach einem Brandereignis (Post-Fire) ebenso wichtig, um besonders Rettungskräfte zu schützen. Vor allem innenliegende Strukturen wie Boden- oder Deckenpaneele müssen hohe Flammchutzanforderungen erfüllen und eine ausreichende strukturelle Stabilität gewährleisten. Diese Faserverbundbauteile werden im Schienenverkehr oftmals über kostengünstige LCM-Verfahren wie dem RTM-Prozess und der Vakuuminfusion hergestellt.

Als Matrixmaterial werden u.a. Epoxidharze eingesetzt, die sich durch eine einfache Verarbeitung und gute mechanische Eigenschaften auszeichnen. Aufgrund ihrer chemischen Struktur weisen die Epoxidharze, verglichen mit Phenolharzen, allerdings eine geringe Flamm- schutzwirkung auf, weshalb deren Modifizierung mit verschiedenen Flammschutzmitteln nötig ist. Phosphorbasierte Flammschutzmittel zeigen bereits bei geringen Gehalten eine gute

flammschützende Wirkung und zeichnen sich, je nach chemischer Natur des FSM, durch unterschiedliche Wirkungsweisen in der Fest- und/oder Gasphase aus. Das phosphorbasierte und vorwiegend gasphasenaktive Flammschutzmittel DOPO zeigt als reaktives (chemisch im Epoxid-Netzwerk gebundenes) Additiv ein vielversprechendes Eigenschaftsspektrum. Bei hohen Additiv-Gehalten kann es allerdings im RTM-Verfahren zu einer ungenügenden Faserimprägnierung kommen. Ein geeigneter Synergist ist für die Optimierung der Flamm- schutzeigenschaften notwendig.

Um die Verarbeitbarkeit im RTM-Verfahren zu gewährleisten, werden weiterhin verschiedene Anforderungen an das zweite FSM gestellt:

- Niedrige FSM-Gehalte, um den Einfluss auf die Viskosität zu reduzieren, speziell viskositätssteigernde Effekte sollen dadurch unterdrückt werden.
- Das Flammschutzmittel sollte bereits im flüssigen Zustand vorliegen oder im Harz- bzw. Härter-System physikalisch löslich oder chemisch gebunden sein.
- Die Partikelgröße der Flammschutzmittel sollte im Nanometer-Bereich liegen, um Partikelfiltrationseffekte am zu infiltrierenden Faserhalbzeug zu vermeiden. Silikatische Nanopartikel sind zu bevorzugen, da sie eine geringere Agglomerationsneigung als andere Nanopartikel zeigen.

Aus diesen Anforderungen lassen sich geeignete Synergisten identifizieren. Neben löslichen phosphorbasierten Flammschutzmitteln wie beispielsweise dem Cyclophosphazenen (CP) eignen sich auch nano-silikatische Additive. Sowohl CP als auch nano-silikatische Additive wurden in der Literatur bereits auf Synergie-Effekte mit DOPO untersucht. Die flammhemmenden Effekte beruhen auf einem Festphasen- und einem Gasphasenmechanismus. Der Übertragung der kombinierten FSM-Systeme in den Faserverbund wurde bislang keine Aufmerksamkeit geschenkt, ebenso sind kaum Daten zu den mechanischen Eigenschaften der Reinharze und der Faserverbundbauteile sowie deren Post-Fire-Eigenschaften vorhanden.

3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, eine wissenschaftliche Grundlage für die Wirkungsweise zweier Flammschutzmittel aus der Kombination von gas- und festphasenaktiven Additiven für niedrigviskose Epoxidharze zu schaffen. Die Wirkungsmechanismen im Reinharz sollen systematisch in Glas- bzw. C-Faserverbundlaminaten übertragen werden, um einen verbesserten Flammschutz im Verbundwerkstoff zu erzielen. Für die Arbeit werden halogenfreie Flammschutzmittel ausgewählt, wobei darauf geachtet wird, dass im Harzinjektionsprozess Partikelfiltrationseffekte vermieden werden. Im Mittelpunkt der Untersuchung steht das vorwiegend gasphasenaktive Flammschutzmittel (reaktives DOPO), das mit dem vorwiegend festphasenaktiven Additiv Cyclophosphazenen im Vergleich zum festphasenaktiven nano-SiO₂ kombiniert wird. Neben der Wirkung der Additive auf den Flammschutz wird auch die Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften mit dem Ziel untersucht, eine Formulierung zu finden, die bei einem geringen Verlust in den mechanischen Eigenschaften einen optimalen Flammschutz bietet. Ein besonderer Fokus liegt dabei auf der Restfestigkeit der Faserverbundlaminaten nach einem Brandereignis, das im Cone-Kalorimeter simuliert wird. In diesem Zusammenhang werden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zwischen Flammschutzmittel, Verbrennungsrückstand und Art der Verstärkungsfasern aufgestellt. Es leiten sich daraus die nachfolgenden Teilziele für diese Arbeit ab:

- Die Interaktion der Flammschutzmechanismen auf Reinharzebene soll aufgezeigt werden und eine möglichst optimale Harzformulierung aus den einzelnen Additiven identifiziert werden. Synergistische Effekte sollen erkannt und berücksichtigt werden.
- Die Erkenntnisse aus Untersuchungen an den Reinharzformulierungen sollen systematisch auf die Glasfaser- und C-Faserverbundlaminaten übertragen werden. Der Einfluss der materiellen Besonderheiten (Oberflächenstruktur, intrinsische thermische Leitfähigkeit, u.a.) der Glas- bzw. C-Fasern auf die Verbundeigenschaften des Laminates werden vergleichend gegenübergestellt.
- Weiterhin soll sichergestellt werden, dass die mechanischen Eigenschaften der flammhemmend ausgerüsteten Faserverbundlaminaten verglichen mit dem Laminat ohne Flammschutzmittel keine signifikante Verschlechterung erfahren. Die Versagensmechanismen der Laminaten werden aufgezeigt.
- Die Restfestigkeit der Faserverbundlaminaten nach einem simulierten Brandereignis im Cone-Kalorimeter (Post-Fire-Eigenschaften) soll durch Zugabe der Flammschutzadditive optimiert werden. Zugrundeliegende Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zwischen den Flammschutzmitteln, den Verkohlungsrückständen und dem resultierenden mechanischen Materialverhalten sollen erarbeitet werden.

Um diese Ziele zu erreichen, wird die in Abbildung 3.1 dargestellte Vorgehensweise verfolgt. Zunächst wird die Verarbeitbarkeit des Epoxid-Novolac-Harzes (aminbasierter Härterblend) in Kombination mit den einzelnen Additiven für das Injektionsverfahren (Resin Transfer Molding, RTM) untersucht und gewährleistet. Die Evaluierung erfolgt mittels rheologischer Charakterisierung der ungehärteten Harzsysteme. Eine Glasübergangstemperatur > 60 °C (ausgehärtet) sollte erreicht werden. Im nächsten Schritt erfolgt die Analyse des Pyrolyse- und Brandverhaltens der Mischungen mit DOPO und dem festphasenaktiven Cyclophosphazen. Im weiteren Verlauf wird als festphasenaktive Flammenschutzkomponente nano-SiO₂ mit DOPO kombiniert. Der Einfluss der Additive auf das Brandverhalten im Cone-Kalorimeter und die Verbrennungsrückstände nach der Verbrennung werden untersucht. Die mechanischen Eigenschaften der Reinharze werden separat für DOPO und Cyclophosphazen sowie DOPO und nano-SiO₂ System mittels Druckversuchen bestimmt. Die mechanische Charakterisierung beschränkt sich auf flammschutzoptimierte Reinharzsysteme.

Die weiteren Untersuchungen befassen sich mit dem Effekt der Additive in Anwesenheit der Verstärkungsfasern im Faserkunststoffverbund. Die Evaluierung erfolgt anhand ausgewählter Systeme, wobei als Grundlage die vorausgegangenen Reinharz-Untersuchungen dienen. Die Charakterisierung der Flammenschutzmechanismen der RTM-Lamine erfolgt analog zum Reinharz zunächst an dem DOPO und Cyclophosphazen modifizierten Glas- bzw. C-Faserverbundlaminaten. Im Anschluss werden Lamine mit DOPO und nano-SiO₂ als Additiv untersucht. Die Flammschutzeigenschaften werden mittels Cone-Kalorimeter analysiert und die Mechanismen mittels Rückstandsuntersuchungen im Rasterelektronenmikroskop identifiziert. Es werden Transfereigenschaften zwischen Reinharz und Laminat aufgestellt.

Kapitel 7 legt die mechanischen Eigenschaften der flammhemmend ausgerüsteten Faserverbundlamine dar und zeigt den Einfluss der eingesetzten Additive auf. Als Grundlage dienen Celanese Druckversuche, um das matrixdominante Versagensverhalten zu diskutieren. Die Post-Fire-Eigenschaften der Lamine werden anhand im Cone-Kalorimeter belasteter Proben evaluiert, da sich hierbei reproduzierbare Verbrennungsszenarien simulieren lassen. Die Untersuchung der Post-Fire-Restfestigkeit erfolgt im Drei-Punkt-Biegeversuch und Druckversuch. Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zwischen den Additiven, deren Verbrennungsrückständen und der Post-Fire-Festigkeit werden erarbeitet.

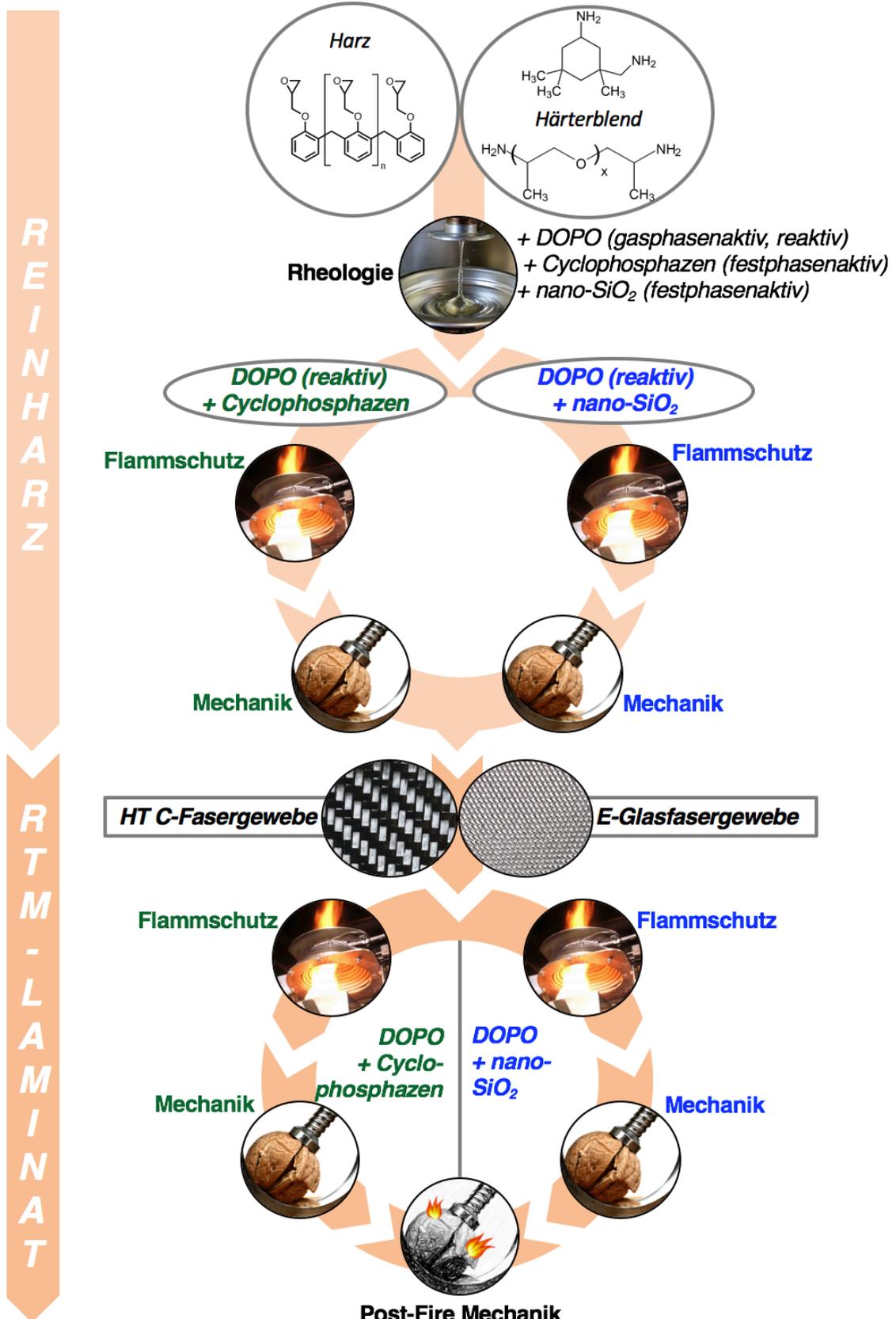


Abbildung 3.1: Graphische Darstellung der Vorgehensweise

4 Materialien und Methoden

4.1 Materialien

4.1.1 Epoxidharzsystem und Härter-Komponenten

Für die Studie wird ein Epoxy-Novolac Harz eingesetzt. Zur Umgehung von typischerweise hohen Viskositäten von Novolacen wird das Harzsystem D.E.N. 431 (1,4 Pa s bei 52 °C) von Olin mit einer vergleichsweise niedrigen Funktionalität von 2,7 (Epoxy Equivalent Weight EEW = 176 g/equ, Olin, Deutschland) eingesetzt. Um die Viskosität dem RTM-Prozess anzupassen, wird der Reaktivverdünner Heloxy Modifier BD (Funktionalität 2, EEW = 131 g/equ, Hexion, USA) bis max. 10 Gew.-% zugegeben. Als Härtenskomponenten werden die niedrigviskosen Amine Isophorondiamin (IPDA, Funktionalität 4, Amino Equivalent Weight AEW = 42 g/equ, Aradur 42, Huntsman, USA) und das Polyetheramin, Jeffamin D230 (Funktionalität 4, AEW = 60 g/equ, Huntsman, USA) kombiniert. Unterschiedliche Mischungsverhältnisse der Härter wurden für die Verarbeitbarkeit im RTM-Prozess untersucht (Kapitel 5.1.1). Die chemischen Strukturen der Harz- und Härter-Systeme sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

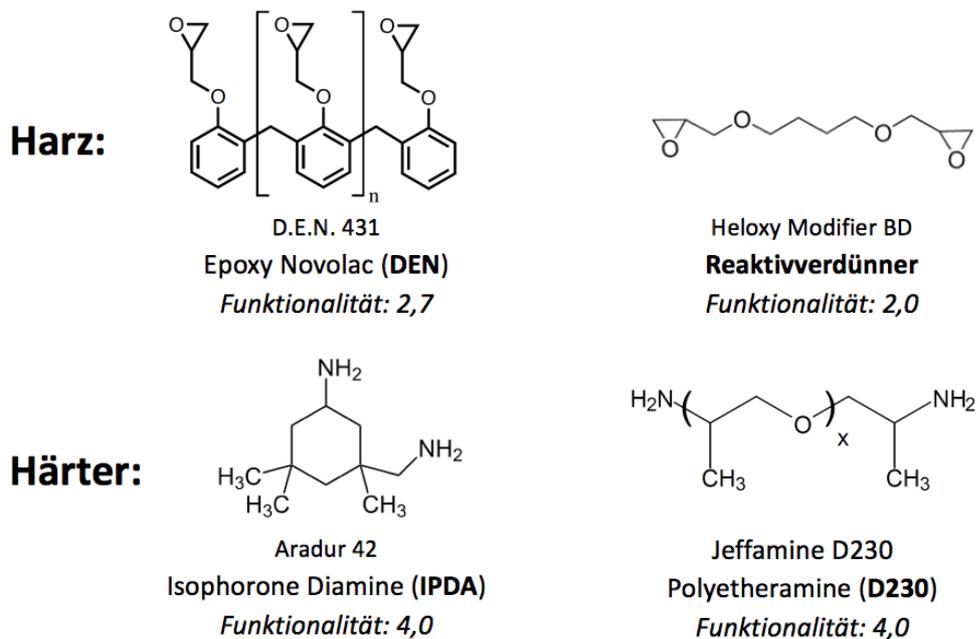


Abbildung 4.1: Chemische Struktur des eingesetzten Harz- und Härter-Systems

4.1.2 Eingesetzte Additive: Flammschutzmittel und Fasergewebe

Als Flammschutzmittel werden für diese Studie ein DOPO-modifiziertes Novolac-Epoxidharz (siehe Abbildung 4.2), Cyclophosphazene (chemische Struktur siehe Abbildung 4.2) und die NANOPOX F700 nano-SiO₂-Partikel eingesetzt.

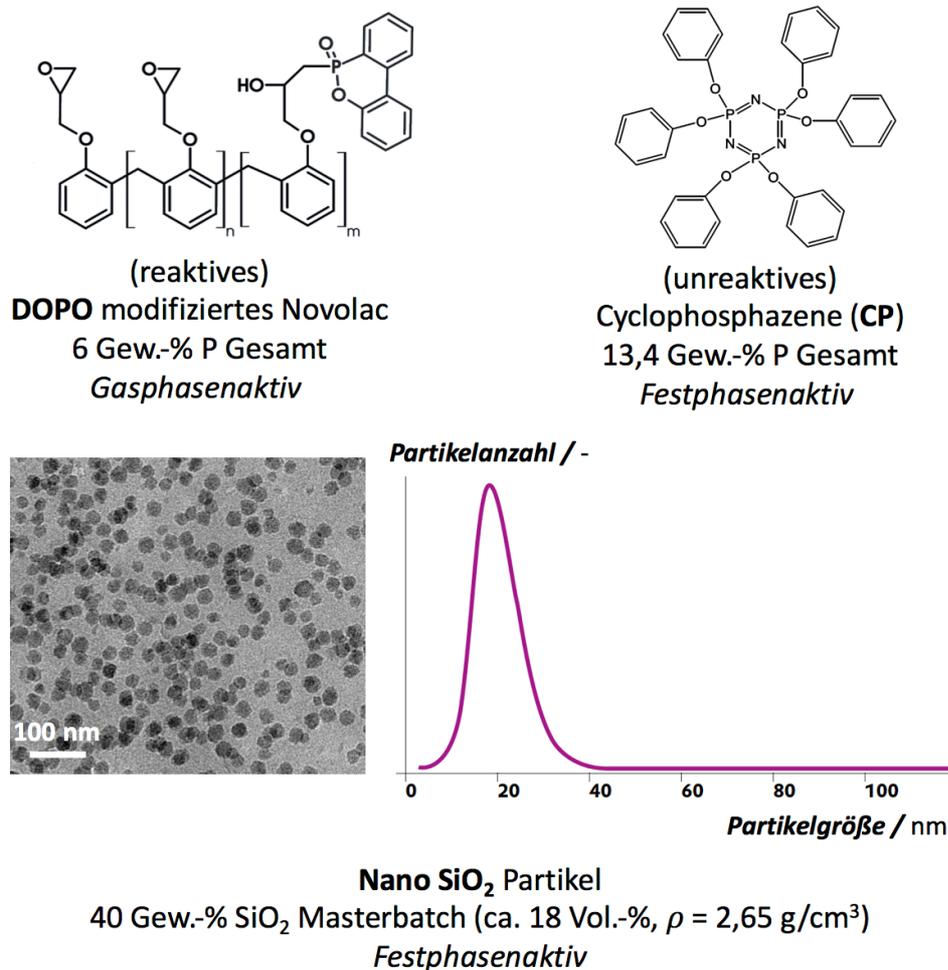


Abbildung 4.2: Chemische Struktur der eingesetzten Flammschutzadditive (oben) und TEM – Aufnahme der nano-SiO₂-Partikelverteilung sowie der –größenverteilung (unten)

Bei dem DOPO-modifizierten Epoxidharz (Struktol VP 3760, EEW = 340 g/equ, Schill & Seilacher, Deutschland) handelt es sich um eine Variante mit einer sehr geringen Viskosität (30 Pa s bei RT), weshalb sie sich für Flüssigimprägnierverfahren eignet. Das eingesetzte organische DOPO-FSM ist reaktiv. Insgesamt enthält das DOPO-modifizierte Harz einen Phosphoranteil von 6 Gew.-%. Untersucht wurden verschiedene Phosphorgehalte von 1 Gew.-%, 2 Gew.-%, 3 Gew.-% bis max. 6 Gew.-% bezogen auf den Harzgehalt (Harz und

DOPO-FSM). Durch die Zugabe der Härtermenge ergibt sich entsprechend ein etwas geringerer P-Gehalt von 0,8 Gew.-%, 1,6 Gew.-%, 2,5 Gew.-% bis max. 5,3 Gew.-% bezogen auf die gesamte reaktive Masse (Harz, DOPO-FSM und Härter).

Das zweite phosphorbasierte, organische Flammschutzadditive stellt ein kommerzielles Cyclophosphazen (Rabitle FP-110, Fukushima Pharmaceutical, Japan, deutscher Vertrieb durch Nordmann, Deutschland) dar. Im Gegensatz zu DOPO ist dieses FSM nicht reaktiv. Insgesamt enthält das Molekül einen Phosphorgehalt von 13,4 Gew.-%. Zugegeben wird das FSM in dieser Arbeit mit verschiedenen Phosphorgehalten. Ein maximaler Gehalt von 2,8 Gew.-% wird allerdings nicht überschritten, da höhere P-Gehalte aus CP zu keiner weiteren Verbesserung der Flammschutzwirkung führten. Das Additiv ist bei Raumtemperatur ein Feststoff, lässt sich allerdings im Harzsystem bei moderaten Temperaturen (70 °C) lösen.

Die anorganischen nano-Siliziumdioxid Partikel werden von Evonik kommerziell hergestellt. Bei dem eingesetzten System handelt sich um ein Novolac-Masterbatch (EEW = 310 g/equ, NANOPOX F700, Evonik, Deutschland) mit 40 Gew.-% SiO₂-Partikel. Der Gehalt an nano-SiO₂-Partikeln wird entsprechend durch Verdünnung des Masterbatches mit dem Grundharz (Novolac + Reaktivverdünner) eingestellt. Die maximal im RTM-Prozess verarbeitbare Menge an nano-Partikeln wurde mittels Rheologie charakterisiert (siehe Kapitel 5.1.2).

Das FSM DOPO wird separat untersucht und in der Kombination mit CP. Weiterhin wird die Kombination aus DOPO und nano-SiO₂ charakterisiert. Eine Kombination der beiden festphasenaktiven FSM (CP und nano-SiO₂) zeigte sich in den Flammschutzeigenschaften wenig vielversprechend. Diese Kombination wurde deshalb in dieser Arbeit vernachlässigt.

Für die Herstellung der C-Faserverbundlamine wurde ein Kohlenstofffasergewebe aus 12k-Faservovings verwendet, wobei das Flächengewicht des Gewebes 400 g/m² bei einer Dicke von 0,76 mm beträgt und die Webtechnik 2/2-Körper ist. Das Gewebe wurde von ECC Engineered Cramer Composites (ECC style 426) zur Verfügung gestellt. Für die Glasfaserlamine wurde das Luftfahrt-System 7781 Glasfasergewebe von Porcher Industries verwendet. Die Dicke des Gewebes beträgt 0,22 mm bei einem Flächengewicht von ca. 290 g/m² und einer 8H-Satin Webung. Die Kett- und Schussfäden des Glasfasergewebes bestehen aus einem E-Glasfaser-Roving EC6 66.

4.2 Herstellungsmethoden

Zur Herstellung der Reinharzplatten werden zunächst die einzelnen Additive in den entsprechenden Anteilen abgewogen. Die Homogenisierung der Mischung erfolgt im Speedmixer DAC 150.1 FVZ bei 2000 U/min und Raumtemperatur für 2-3 Minuten. Um die entsprechenden Additive-Gehalte zu erzielen, wurde das D.E.N. 431 partiell durch das DOPO- bzw. nano-SiO₂-Masterbatch oder das Cyclophophazen ersetzt. Letzteres wird bei 70 °C im Speedmixer bei 2000 U/min und 3-4 Minuten im Harzsystem gelöst. Vor der Zugabe des Härterblends werden die Mischungen entgast. Der Härter wurde ebenfalls im Speedmixer bei 2000 U/min im Epoxidharz verteilt. Nach erneutem Entgasen der flüssigen Mischungen werden diese in die auf 80 °C vorgeheizten Metallformen gegossen. Um ein Entformen der gehärteten Platten zu gewährleisten, wird die Metallform mit dem Trennmittel Loctite Frekote 770NC vorbehandelt. Das Aushärten der Proben erfolgte bei 80 °C für 60 Minuten und 140 °C für 90 Minuten im Konvektionsofen. Die Aufheizrate zwischen den isothermen Stufen beträgt 5 K/min.

Zur Produktion der Lamine werden die Fasern mittels RTM-Verfahren infiltriert. Zum Erreichen eines Faservolumengehaltes von 55 - 60 Vol.-% werden acht Lagen des trockenen C-Faser Gewebes in die Form eingelegt. Für die Glasfasersysteme wurden je zehn Lagen des trockenen Halbzeugs in die Form eingebracht. Zur Beschleunigung des Infiltrationsprozesses wird das Werkzeug in einer Langzauner Typ LZT 110 L Heißpresse auf 40 °C aufgeheizt. Das flüssige Harzsystem wird analog zur Reinharzplatten-Herstellung verarbeitet. Die Imprägnierung erfolgt mittels ISOJET 2K-Injektionsmaschine bei Raumtemperatur, der Druck wurde während des Prozesses kontinuierlich mit etwa 1 bar/min auf 6 bar erhöht, die Infiltration erfolgte vakuumunterstützt. Nach vollständiger Infiltration wird das Harz analog zum Härungszyklus der Reinharzplatten ausgehärtet.

4.3 Charakterisierende Methoden

Rheologie: Die rheologischen Eigenschaften der ungehärteten Duroplast-Systeme wurden mittels Anton Paar Physica MCR 301 Rheometer bestimmt. Für die oszillatorische Messung wurden eine Winkelgeschwindigkeit von 1 rad/s und eine Deformationsamplitude von 15 % eingestellt. Die Messung erfolgte im Platte-Platte Rheometer mit einem Abstand zwischen den beiden Platten von 1 mm. Die Proben wurden mit einer konstanten Heizrate von 5 K/min bis zur vollständigen Aushärtung aufgeheizt.

Cone Kalorimetrie: Cone-Kalorimeter-Versuche wurden an einem iCone der Firma FTT (Fire Testing Technology, East Grinstead, UK) durchgeführt. Getestet wird mit einer Cone-Heater Leistung von 50 kW/m^2 und einem Abstand zwischen Probe und Heizstrahler von 60 mm. Pro Material werden 3 Proben mit $100 \times 100 \text{ mm}^2$ Oberfläche untersucht. Die Probendicke variierte zwischen Reinharz (3 mm) und Faserverbund (2 mm). Als wichtige Kenngrößen werden die time to ignition (tti, Entzündungszeit), die peak heat release rate (pHRR), die Restmasse am Ende der Cone-Kalorimeter-Messung und der EHC-Wert als Maß für die Gasphasenaktivität von Phosphor (siehe Kapitel 2.1.3) herangezogen.

Thermisch Gravimetrische Analyse (TGA): Für den oxidativen und thermischen Abbau der Materialsysteme wurden thermogravimetrische Analysen (TGA) an einer Netzsch 209 F1 Libra (Netzsch, Selb/ Deutschland) durchgeführt. Die Proben mit einer Masse von 10-25 mg wurden unter synthetischer Luft (oxidativer Abbau) bzw. Stickstoff (thermischer Abbau) von Raumtemperatur auf $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Heizrate von 10 K/min erhitzt.

DMA (Dynamisch mechanische Analyse): Die DMA wird nach DIN EN ISO 6721-2 mit einem Rheometric Scientific RDA III durchgeführt, die Frequenz wird auf 1 Hz und die Verformung auf 0,1 % eingestellt. Die Proben wurden auf eine Geometrie von $50 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ zugeschnitten. Das Aufheizen der Proben erfolgte mit 3 K/min bis $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Glasübergangstemperatur wird durch den Beginn des Speichermoduls (G') bestimmt, wobei zwei Proben für jedes Material getestet werden.

Druckversuch Reinharz: Die quasi-statischen Druckeigenschaften der Harze wurden in Anlehnung an die DIN EN ISO 604 an einer Universalprüfmaschine der Firma Zwick bei RT evaluiert. Es wurden Probekörper mit der Geometrie $10 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ präpariert und die Prüfgeschwindigkeit wurde auf 1 mm/min festgelegt. Die Belastung der Proben erfolgte mittels End Loading über planparallele Stahlplatten.

Druckversuch Faserverbund (Celanese Methode): Die quasi-statischen Druckeigenschaften der Lamine wurde in Anlehnung an die DIN EN ISO 14126 anhand der Celanese Methode mit $110 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ Proben untersucht. Die Krafteinleitung erfolgte mittels Shear Loading. Für die Prüfung wurde eine Universalprüfmaschine der Firma Zwick genutzt, deren Prüfgeschwindigkeit auf 1 mm/min festgelegt wurde. Die Messung erfolgte bei RT.

Post-Fire-Mechanik (Drei-Punkt-Biegung): Zur Ermittlung der Post-Fire-Eigenschaften wurden Proben im Drei-Punkt-Biegeversuch getestet. Es wurden im Cone-Kalorimeter getestete Proben herangezogen, um konstante und reproduzierbare Ausgangsbedingungen für die mechanische Prüfung zu schaffen. Für die Drei-Punkt-Biegeprüfung wurden die verbrannten Proben auf eine Breite von 15 mm geschnitten (siehe Abbildung 4.3). Die Probengeometrie beläuft sich somit auf $100 \times 15 \text{ mm}^2$ mit variierender Dicke. Die Aufzeichnung der mechanischen Eigenschaften erfolgte zunächst in einem Kraft-Weg-Diagramm. Die Spannung im Prüfkörper wurde im Weiteren auf die Ausgangsdicke des unverbrannten Laminates (2 mm) bezogen. Die Prüfung der Biegeeigenschaften erfolgte in Anlehnung an die DIN EN ISO 14125 an einer Zwick Universalprüfmaschine. Es wurden eine Stützweite von 80 mm eingestellt. Die Auflagerradien belaufen sich auf 2 mm. Für die Druckfinne wurde ein Radius von 5 mm gewählt. Die Prüfgeschwindigkeit wurde auf 2 mm/min festgelegt. Die Messung erfolgte bei RT.

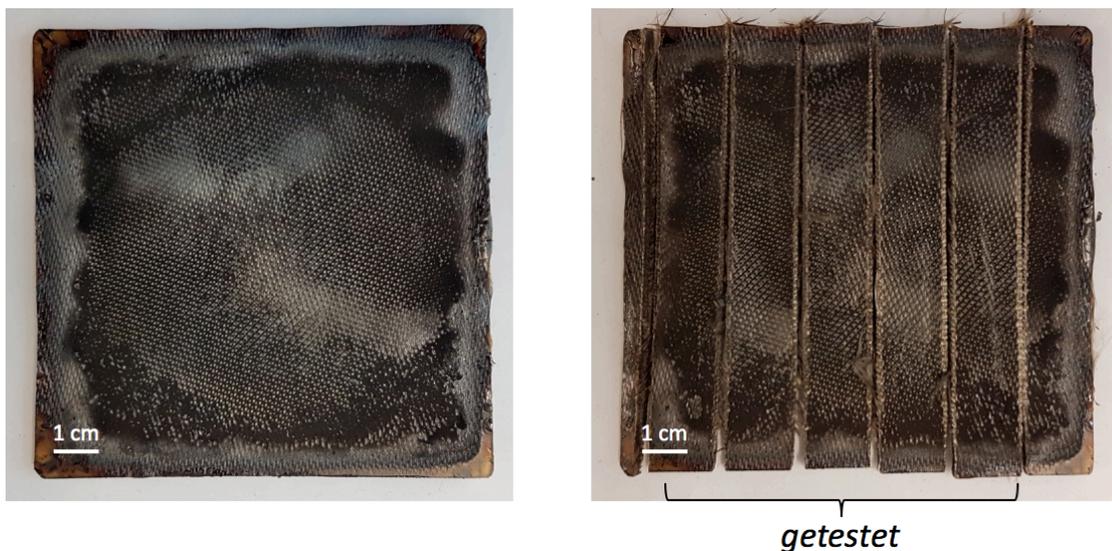


Abbildung 4.3: Probenpräparation für die Post-Fire Drei-Punkt-Biegeprüfung

Post-Fire-Mechanik (Druckprüfung): Zur Ermittlung der Post-Fire-Eigenschaften wurden Proben im Druckversuch getestet. Es wurden im Cone-Kalorimeter getestete Proben herangezogen, um konstante und reproduzierbare Ausgangsbedingungen für die mechanische Prüfung zu schaffen. In Anlehnung an die CAI (Compression After Impact) Prüfung wurde die Einspannvorrichtung der Druckproben gewählt (siehe Abbildung 4.4). Die Ermittlung der

Druckeigenschaften erfolgte mittels Cone-Kalorimeter-Probe anhand eines Kraft-Weg-Diagramms. Die Belastung der Proben erfolgte mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min. Die Messung erfolgte bei RT.

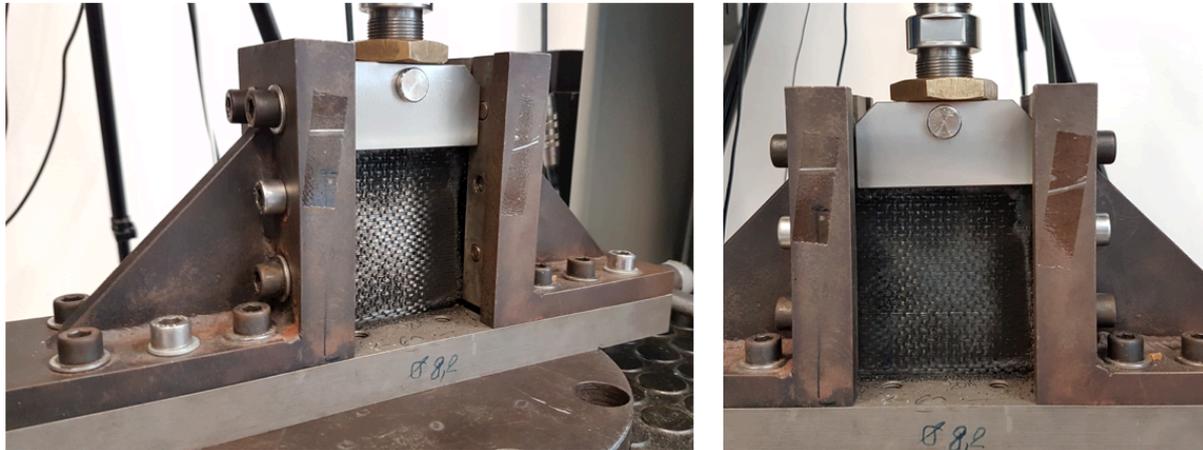


Abbildung 4.4: Prüfvorrichtung zur Ermittlung der Post-Fire Druckeigenschaften

Rasterelektronenmikroskopie (REM): Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen wurden mit einem Zeiss Leo 1530 Instrument (Carl Zeiss, Oberkochen, Deutschland) bei einer Beschleunigung von 3 kV durchgeführt. Für die REM-Studien wurde die Probe wird mit einem Cresington Sputter Coater beschichtet, um eine 1,3 nm dicke leitfähige Platinschicht zu erzeugen; Bilder wurden mit der In-Linse (Rückstreuelektronen) und dem Sekundärelektronendetektor aufgenommen.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM): TEM Aufnahmen wurden mit einem Zeiss EM 922 Omega (Carl Zeiss, Oberkochen, Deutschland) bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV aufgenommen. Die Dünnschnitte für das TEM wurden mit einem Ultramikrotom (Leica EM UC 7, Leica Camera, Wetzlar, Deutschland) bei Raumtemperatur durchgeführt. Die resultierenden 50 nm dicken Proben wurden auf ein kohlenstoffbeschichtetes Kupfergitter gelegt.

5 Wirkungsweise der Additive im Reinharz-System

5.1 Evaluierung des Harzsystems für Flüssigimprägnierverfahren (LCM)

5.1.1 Auswahl eines geeigneten Harzsystems für den LCM Prozess

Die Eignung eines Duroplast Systems hinsichtlich verschiedener Flüssigimprägnierverfahren (LCM) wie Resin Transfer Molding (RTM), Vakuuminfusion (VI), Pultrusion oder dem Wickelverfahren ist grundsätzlich von der Viskosität abhängig [86,87]. Der Duroplast bewegt sich im Rahmen dieser Arbeit somit in einem Spannungsfeld aus Viskosität, Glasübergangstemperatur und Flammenschutzwirkung. Für einen hohen flammhemmenden Effekt wird ein Novolac-Harz (D.E.N. 431) verwendet. Um einen für den Injektionsprozess geeigneten Viskositäts-Bereich zu erreichen, wird das Novolac mit einem Reaktivverdünner vermischt.

Die Abhängigkeit der Viskosität vom Reaktivverdünner-Gehalt (Heloxy Modifer BD) ist in Abbildung 5.1 über einen Temperaturbereich von 25 °C bis 120 °C dargestellt. Die Grafik zeigt weiterhin die Grenzbereiche für die LCM-Verarbeitungsmethoden, Vakuuminfusion (VI) und das RTM-Verfahren.

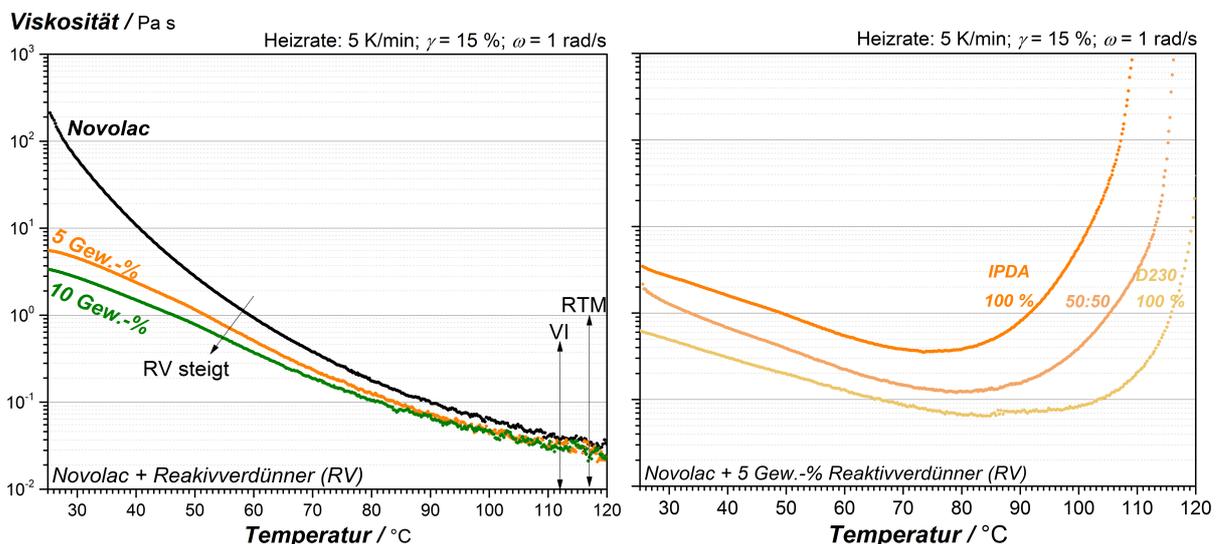


Abbildung 5.1: Einfluss des Reaktivverdünner-Gehaltes auf den Viskositätsverlauf von Novolac D.E.N. 431 (links) und Viskositätsverlauf für verschiedene Härterblend-Systeme (reines IPDA bzw. D230 und eine 50:50 Mischung) (rechts) mit Grenzwerten für die Vakuuminfusion (VI) und RTM

Durch die lineare Molekülstruktur des Reaktivverdünners sinkt bei einem Anteil von 5 Gew.-% die Viskosität des Systems bei Raumtemperatur auf unter 6.000 mPa s. Eine weitere Erhöhung des Anteils an Reaktivverdünner auf 10 Gew.-% resultiert lediglich in einer marginalen Viskositätsverringern. Ab einer Temperatur von etwa 85 °C sind die Viskositätskurven von den Systemen mit 5 Gew.-% und 10 Gew.-% Verdünner vergleichbar. Bei steigender Temperatur wird der Einfluss des Reaktivverdünners durch die geringere Viskosität des Grundharzes geringer. Weiterhin nachteilig ist die Aufweitung des ausgehärteten Epoxy-Netzwerkes durch die lineare Molekülstruktur des Verdünners. Um den Gehalt an Reaktivverdünner so gering wie möglich zu halten, wird für die weiteren Untersuchungen ein Reaktivverdünner Anteil von 5 Gew.-% bezogen auf die Novolac-Masse verwendet. **In der weiteren Arbeit wird das System mit Novolac + 5 Gew.-% Reaktivverdünner als Novolac bezeichnet.**

Zur Härtung des Systems soll ein niedrigviskoser Härterblend eingesetzt werden. Zur Charakterisierung des Einflusses auf die rheologischen Eigenschaften der unvernetzten Systeme werden verschiedene Härterblends evaluiert. Die Zugabe des Härterblends erfolgt stöchiometrisch. Abbildung 5.1 zeigt den Viskositätsverlauf während der Aushärtung mit reinem IPDA bzw. D230 und einer 50:50 Mischung (bezogen auf die Härter Masse).

Durch den höheren Anteil des linearen D230-Moleküls lässt sich die Viskosität über den gesamten Temperaturbereich verringern. Der starke Viskositätsanstieg bei hohen Temperaturen lässt auf die zunehmende Quervernetzung, Gelierung und schließlich Aushärtung der Systeme zurückschließen. Dieser Anstieg findet bei reinem IPDA bei ca. 80 °C statt. Durch Erhöhung des D230-Anteils verschiebt sich der Beginn der Aushärtung auf ca. 85 °C (50:50 Mischung) bzw. 100 °C (reines D230). Die Härtingsreaktion wird folglich durch das D230 verlangsamt, was ein längeres Imprägnierfenster („Topfzeit“) zur Folge hat. Beide Härterkomponenten sind für den RTM-Prozess geeignet, die Aushärtung mit reinem IPDA erreicht weiterhin die Grenze für die Vakuuminfusion bei 80 °C. In Anbetracht des rheologischen Verhaltens der Systeme ist ein hoher D230-Anteil förderlich; die Gesamtviskosität wird verringert und die Topfzeit steigt an.

Nachteilig ist die Verringerung der Glasübergangstemperatur. Durch das D230 fällt der T_g von 136 °C (reines IPDA) auf 80 °C (reines D230) ab. Um das rheologische Verhalten und folglich die Eignung für den RTM-Prozess und einen relativ hohen T_g aufeinander abzustim-

men, wird für die weiteren Untersuchungen ein **Härterblend von IPDA/D230 mit 50:50** ausgewählt. Der T_g liegt für diese Mischung bei 110 °C.

5.1.2 Einfluss der eingesetzten FSM auf die rheologischen Eigenschaften

Die Auswahl der Flammschutzadditive erfolgte nach verschiedenen Kriterien, welche bereits im Stand der Technik diskutiert wurden. Neben einem geringen Einfluss auf die Viskosität sollten vor allem phosphor- und siliziumbasierte Additive genutzt werden, da sie bereits bei geringen Anteilen eine hohe Wirksamkeit zeigen. Für partikuläre FSM-Systeme ist eine Löslichkeit im Harz- oder Härter bzw. eine Partikelgröße im Nanometer-Bereich die Voraussetzung, um Filtrationseffekte am Gewebe zu vermeiden. Letztlich muss überprüft werden, wie stark der Einfluss der Additive auf das Fließverhalten der Systeme ist bzw. ab welchem Gehalt eine Verarbeitung im RTM-Prozess aufgrund des Viskositätsanstiegs nicht mehr gewährleistet werden kann. Den Einfluss der Additive auf die rheologischen Eigenschaften zeigt Abbildung 5.2.

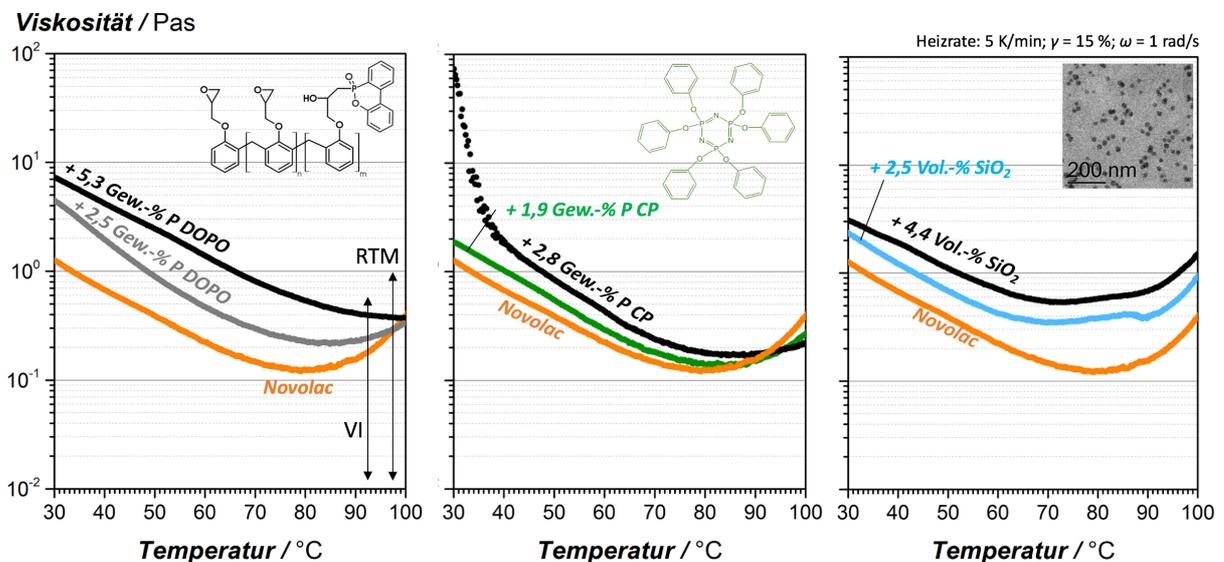


Abbildung 5.2: Einfluss der eingesetzten Additive DOPO (links), Cyclophosphazen (CP) (Mitte) und der nano-SiO₂-Partikel (rechts) auf das rheologische Verhalten

Das reaktive DOPO hat aufgrund des sperrigen DOPO-Moleküls eine viskositäts erhöhende Wirkung auf das Grundharz. Beim höchsten P-Gehalt von 5,3 Gew.-% P durch DOPO wird das Verarbeitungsfenster für den RTM-Prozess bei einer Temperatur von etwa 70 °C erreicht.

Durch die stöchiometrische Zugabe des Härterblends ist die maximale Obergrenze für Phosphor aus DOPO auf 5,3 Gew.-% P (bezogen auf die gesamt Harz- und Härtermasse) begrenzt.

Das Cyclophosphazene zeigt durch die Löslichkeit im Epoxidharz kaum einen Einfluss auf die Viskosität. Bei hohen CP-Anteilen (hier: 2,8 Gew.-% P) verschiebt sich das Viskositätsminimum von 80 °C (Novolac) auf etwa 90 °C zu höheren Temperaturen, während die temperaturabhängige Viskositätskurve, verglichen mit den beiden anderen FSM, kaum beeinflusst wird.

Durch die unlöslichen SiO₂-Partikel zeigt das nano-SiO₂-Additiv einen starken Einfluss auf die Verarbeitbarkeit. Die Viskositätskurven für nano-SiO₂-Gehalte von 2,5 Vol.-% und 4,4 Vol.-% sind parallel zur Novolac-Kurve zu einer höheren Viskosität verschoben. Bei der Viskositätskurve der Mischung mit 2,5 Vol.-% SiO₂ ist zwischen 80 °C und 90 °C ein unsteuiger Verlauf zu erkennen, die Kurve steigt zunächst an und fällt wieder ab. Dies ist auf Partikelinteraktion zurückzuführen, die durch die Kettenverlängerung des Duroplasts begünstigt wird. Durch den hohen Einfluss auf die Viskosität sind SiO₂-Gehalt > 4,5 Vol.-% zu vermeiden.

5.2 Glasübergangstemperaturen der eingesetzten Materialien

Für die in dieser Arbeit eingesetzten Additive zeigt sich ein starker Einfluss auf die Glasübergangstemperatur der ausgehärteten Materialien. Um die Systeme für eine Anwendung im Schienenverkehr zu etablieren, sollte die Glasübergangstemperatur nicht unterhalb von 60 °C liegen. Die T_g's für die untersuchten Mischungen sind in Abbildung 5.3 aufgetragen. Die Materialkombinationen enthalten Mischungen aus DOPO und Cyclophosphazene (links) sowie DOPO und nano-SiO₂ (rechts) und jeweils den Einzelkomponenten. Abbildung 5.3 zeigt die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur über den Phosphorgehalt aus DOPO.

Ein quasi-linearer Abfall der Glasübergangstemperatur mit dem P-Gehalt durch DOPO ist zu erkennen. Grund für die Abnahme des T_g's ist die chemische Struktur des DOPO-Harzes. Durch die chemische Bindung an die Epoxidgruppe ist zwar die Migration des DOPO-Moleküls begrenzt, allerdings sinkt auch die Glasübergangstemperatur mit steigendem DOPO-Anteil. Die Epoxidgruppe ist mit dem DOPO Molekül bereits chemisch reagiert und kann nicht an der Netzwerkbildung partizipieren [97,118].

Für die Systeme mit CP als einziges Additiv (0,0 Gew.-% P durch DOPO, siehe Abbildung 5.3 links) ist ebenfalls eine Verringerung des T_g 's mit steigendem Phosphoranteil aus Cyclophosphazen zu erkennen. Die Glasübergangstemperatur sinkt von $110 \pm 0 \text{ °C}$ für das System ohne Flammenschutzmittel auf $87 \pm 0 \text{ °C}$ für 2,8 Gew.-% P durch Cyclophosphazen. Das Cyclophosphazen besitzt keine reaktiven Gruppen und kann folglich nicht auf chemischer Ebene mit dem Epoxid-Novolac-Netzwerk interagieren. Die Verringerung der Glasübergangstemperatur liegt in einer physikalischen Wechselwirkung zwischen dem Epoxid-Netzwerk und dem CP begründet. Das Cyclophosphazen trägt durch die sechs Phenylgruppen zu einer Aufweitung des Netzwerkes bei, was in einer Reduktion des T_g 's resultieren kann. Werden DOPO und Cyclophosphazen kombiniert, sinkt der T_g entsprechend linear über den P-Gehalt aus DOPO weiter.

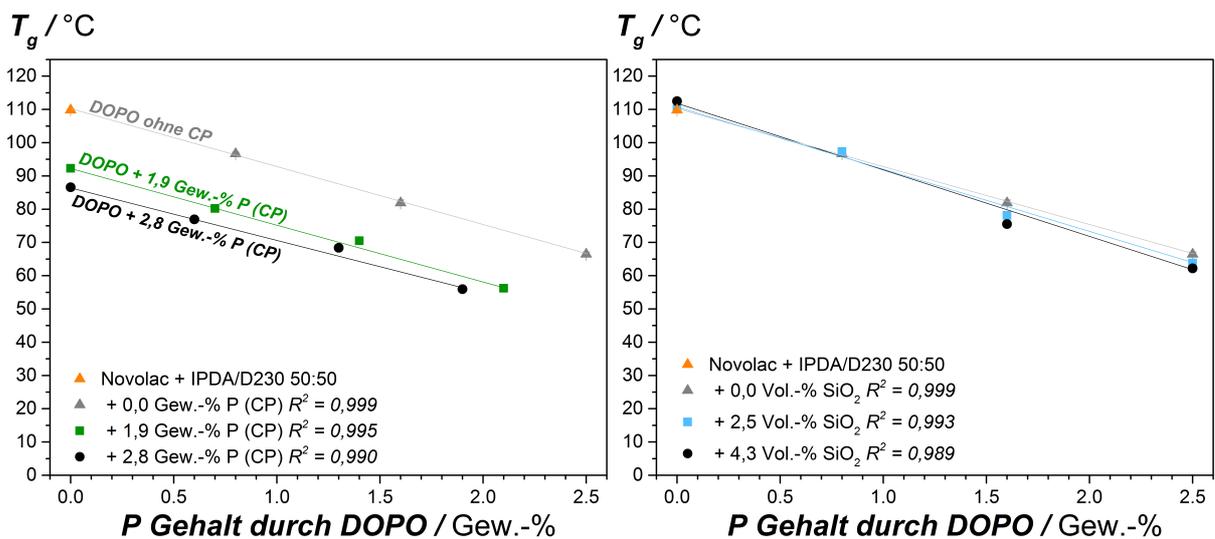


Abbildung 5.3: Zusammenhang zwischen DOPO-Gehalt und der Glasübergangstemperatur (links: CP und DOPO, rechts: nano-SiO₂ und DOPO)

Die Glasübergangstemperatur der ausgehärteten Systeme mit nano-SiO₂ und DOPO als Additive bzw. deren Kombination ist auf der rechten Seite in Abbildung 5.3 über den Phosphorgehalt aus DOPO abgebildet. Die Graphik zeigt, dass der Glasübergang maßgeblich vom Phosphorgehalt aus DOPO beeinflusst wird. Die nano-SiO₂-Teilchen zeigen für geringe Beladungen (< 5 Vol.-%) kaum einen Einfluss auf den T_g . Dies wurde bereits in anderen Studien gezeigt [119–124]. Die kommerziellen nano-SiO₂ Partikel besitzen eine maßgeschneiderte Oberflächenmodifizierung, die zum einen die Agglomeration der Partikel im flüssigen Zu-

stand des Harzsystems unterbindet. Zum anderen wird durch die Oberflächenmodifizierung die Anbindung an das Harzsystem verbessert. Die optimierte Polymer-Partikel-Anbindung äußert sich hier unter anderem in der Entwicklung der Glasübergangstemperatur. Auch beim höchsten Partikel-Gehalten von 4,3 Vol.-% ist keine Veränderung im Glasübergangspunkt, verglichen mit dem reinen Novolac + IPDA/D230 Materialsystem, zu erkennen. Dies lässt darauf zurückschließen, dass die Partikel in das Epoxid-Netzwerk eingebunden sind. Bei der Kombination aus DOPO und nano-SiO₂ zeigt sich weiterhin keine Veränderung im Glasübergang, verglichen mit dem jeweiligen DOPO-System ohne nano-SiO₂. Auch durch das DOPO-Additiv wird die Polymer-Partikel-Anbindung also nicht gestört.

5.3 Flammenschutzwirkung und -mechanismen von DOPO

In diesem Kapitel werden das thermische und thermo-oxidative Abbauverhalten in der TGA für verschiedene Harzsysteme mit unterschiedlichen P-Gehalt aus DOPO untersucht. Anschließend wird das Brandverhalten der untersuchten Mischungen im Cone-Kalorimeter diskutiert. Die TGA-Kurven in Abbildung 5.4 zeigen den thermischen Abbau unter Stickstoffatmosphäre (links) sowie den thermo-oxidativen Abbau unter Luftatmosphäre (rechts). Gezeigt sind Mischungen mit 0,8 Gew.-%, 1,6 Gew.-%, 2,5 Gew.-% P DOPO sowie das Harzsystem ohne FSM (Novolac + IPDA/D230).

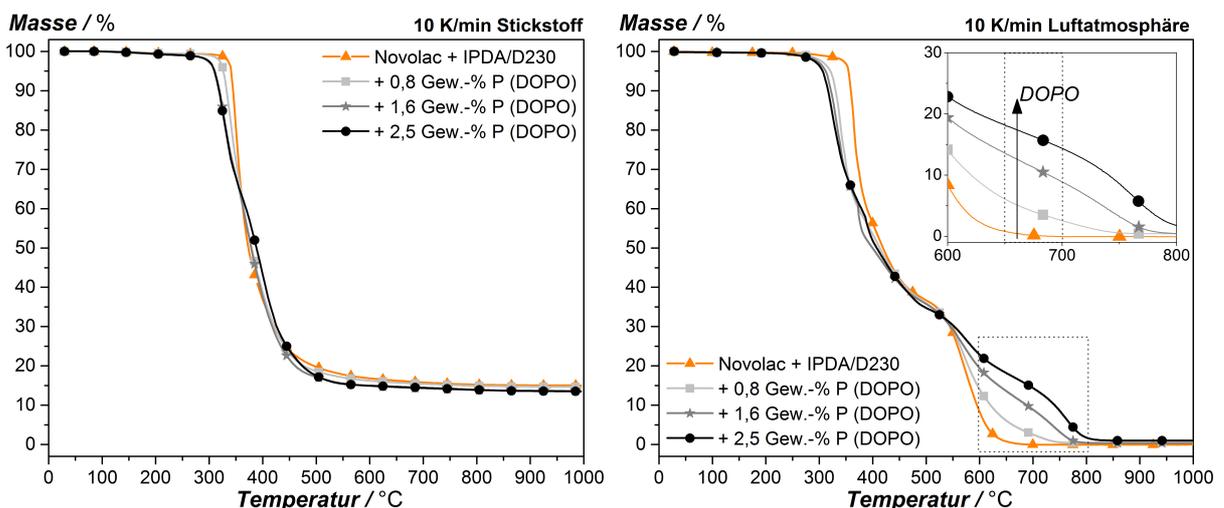


Abbildung 5.4: Thermischer Abbau der Reinharze mit verschiedenen DOPO-Gehalten unter Stickstoffatmosphäre (links) und thermo-oxidativer Abbau unter Luftatmosphäre (rechts) gemessen mithilfe der TGA

Das Abbauverhalten unter thermischer und thermo-oxidativer Belastung ähnelt sich zunächst. Durch die kontinuierliche Temperaturerhöhung wird die Abbautemperatur des jeweiligen Materials erreicht und der Masseverlust beginnt. Im ersten Abbauschritt zeigt sich innerhalb eines Temperaturfensters von 300 °C bis 550 °C bereits ein großer Masseverlust. Niedermolekulare Kohlenwasserstoffe sowie CO bzw. CO₂ gehen aus dem Polymer in die Gasphase über, weshalb die Polymermasse stark reduziert wird [32,33]. Unter Stickstoffatmosphäre ist ein thermisch stabiler Rückstand entstanden, die Restmasse beläuft sich für alle untersuchten Systeme auf etwa 15 Gew.-%. Der Masseverlust bei weiterer Temperaturerhöhung ($T > 550$ °C) unter Luftatmosphäre (Abbildung 5.4 rechts) ist auf charakteristische Verbrennungsrückstände (englisch: char) des jeweiligen Polymers bzw. flammgeschützten Polymers zurückzuführen [30].

Die Zugabe des DOPO-Harzes zeigt einen deutlichen Einfluss auf die Kurvenverläufe der TGA-Messungen. In den TGA-Kurven unter Stickstoff- und Luftatmosphäre ist ein vorzeitiger Abbau der DOPO-Systeme zu sehen. Dies ist auf die geringere Temperaturstabilität der P-O-C-Bindung zurückzuführen, was letztlich zu einem vorzeitigen Abbaubeginn des Gesamtsystems führt [118,125]. Bei hohen Temperaturen ($T > 500$ °C) stellt sich unter Stickstoffatmosphäre eine konstante Restmasse für die verschiedenen DOPO-Systeme ein. Das DOPO-Additiv beeinflusst den Massenrückstand unter Stickstoffatmosphäre nicht und geht vollständig in die Gasphase über. Die unter Luftatmosphäre entstehenden Verbrennungsrückstände durch das DOPO-Additiv zeigen hingegen eine deutlich höhere Temperaturstabilität, verglichen mit dem Harz ohne FSM. Dies äußert sich in einer erhöhten Restmasse durch höhere Phosphoranteile beispielsweise bei 650 °C (siehe vergrößerte Abbildung). Der Phosphor aus DOPO bildet somit kohlenstoffhaltige Verbrennungsrückstände, welche die Brandlast des Gesamtsystems verringern können [61,82,96].

Die Wärmefreisetzung und der Flammenschutzmechanismus wird anhand der Cone-Kalorimeter-Kurven bzw. -Messwerte diskutiert und erläutert. Zunächst sind in Abbildung 5.5 (links) die Kurven für das Epoxid-Novolac-Harz mit DOPO als Additiv aufgezeigt. Charakteristisch für die erzwungene Verbrennung in der Cone-Kalorimetrie ist der Peak der Wärmefreisetzungsrates (heat release rate, HRR bzw. peak heat release rate, pHRR). Nach Erreichen des Peak-Wertes wird weiterhin Material verbrannt, die während der Versuchsdauer freiwerdende Wärme nimmt jedoch zunehmend ab, bis die Probe schließlich erlischt.

Weiterhin zeigt Abbildung 5.5 (rechts) die gemittelten EHC-Werte (effective heat of combustion, effektive Verbrennungswärme) über die Messdauer der Cone-Kalorimeter Messung für die Harzsysteme mit DOPO. Rabe et. al. [22] zeigten in einer Untersuchung, dass der EHC-Wert bzw. dessen Reduktion als Maß für eine erhöhte Gasphasenaktivität eines Flamm- schutzmittels herangezogen werden kann [22]. Die Wärmefreisetzung kann demnach unter anderem durch einen erhöhten Verbrennungsrückstand oder auch durch eine Reduktion der effektiven Verbrennungswärme (EHC-Wert) verringert werden. Der Verbrennungsrückstand ist folglich charakteristisch für die Festphasenaktivität, während der EHC-Wert für die Gasphasenaktivität eines FSM entscheidend ist.

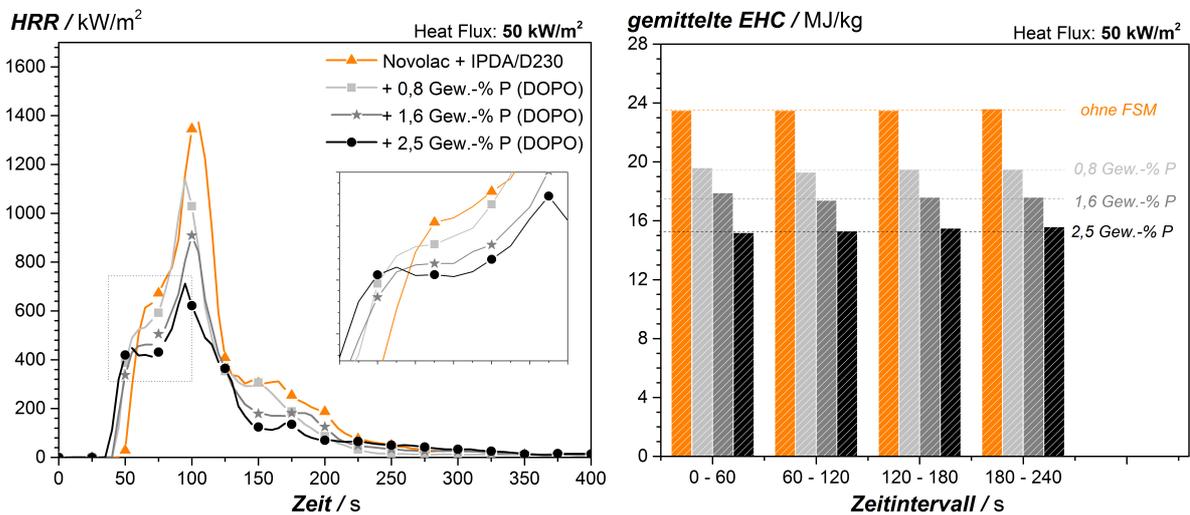


Abbildung 5.5: Einfluss des DOPO Additivs auf die Cone-Kalorimeter Messkurven (links) und die gemittelten EHC-Werte (rechts); Novolac + IPDA/D230 enthält kein FSM

Die Cone-Kalorimeter-Messkurven in Abbildung 5.5 (links) zeigen ein frühzeitigeres Entzünden der DOPO-Proben (Messwerte siehe Tabelle 5.1) mit zunehmendem P-Gehalt, was in Einklang mit dem vorzeitigen Abbaubeginn in der TGA steht. Die Flamm- schutzwirkung nach Entzündung der Proben mit verschiedenen P-Gehalten aus DOPO lässt sich anhand der pHRR-Werte erkennen. Durch das Additiv verringert sich die pHRR von 1400 kW/m² auf etwa 700 kW/m² (2,5 Gew.-% P DOPO, siehe Tabelle 5.1). Die Abnahme der peak Wärmefreisetzung erfolgt kontinuierlich für steigende P-Gehalte aus DOPO.

Der Flammenschutzmechanismus des eingesetzten DOPO-Additivs lässt sich anhand der Restmassen als Maß für die Festphasenaktivität und den EHC-Werten als Maß für die Gasphasenaktivität erläutern [22]. In Abbildung 5.5 (rechts) ist der EHC-Wert über die Versuchsdauer der Cone-Kalorimeter Messung aufgetragen. Zunächst ist zu erkennen, dass der EHC-Wert für steigende P-Gehalte aus DOPO kontinuierlich abfällt. Die Gasphasenaktivität des DOPO-Additivs steigt also mit zunehmenden Gehalt an [47]. Weiterhin ist zu erkennen, dass der EHC-Wert über den kompletten Brand konstant bleibt, die Abgabe der PO-Radikale in die Gasphase erfolgt somit kontinuierlich von Brandbeginn bis Brandende.

Die Restmassen der Harzsysteme mit verschiedenen DOPO-Gehalt bleiben annähernd konstant (siehe Tabelle 5.1). Im Vergleich zum Harzsystem ohne FSM ist keine signifikante Änderung der Restmasse messbar. Die Brandlast wird durch das FSM also nicht verringert. Ein ähnliches Bild liefern die REM-Aufnahmen der Cone-Kalorimeter Proben nach dem Brand (Abbildung 5.6). Die Abbildung stellt das Harzsystem ohne FSM (Novolac, links) sowie die Cone-Kalorimeter Probe mit 2,5 Gew.-% P DOPO (rechts) gegenüber. Die Verbrennungsrückstände zeigen keine strukturellen Unterschiede. Beide Proben sind von rußartigen Strukturen geprägt, die sich während der Verbrennung ausbilden. Anhand gleichbleibender Restmassen und Verkohlungsrückstandsstrukturen der Proben ohne FSM bzw. mit DOPO lässt sich somit kein dominanter festphasenaktiver Charakter des DOPO-FSMs feststellen.

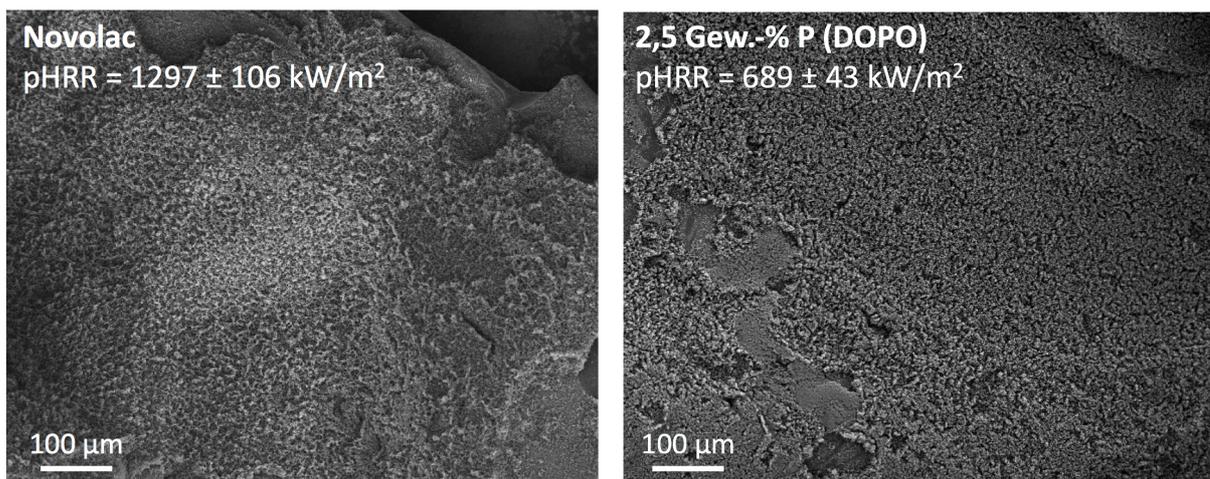


Abbildung 5.6: REM-Aufnahmen der Cone-Kalorimeter Rückstände der Proben ohne FSM (Novolac, links) und mit 2,5 Gew.-% P DOPO (rechts)

Zusammenfassend sind die Ergebnisse für die Harzsysteme mit DOPO in Tabelle 5.1 dargestellt. Die Tabelle zeigt die tti (time to ignition), die pHRR (peak heat release rate), die Restmasse der Proben nach der Cone-Kalorimeter-Messung sowie die über den kompletten Brandverlauf gemittelten EHC-Werte (Effective heat of combustion).

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Cone-Kalorimeter-Messungen für DOPO-modifizierte Harze

Harzsystem	tti / s	pHRR / kW/m ²	Restmasse / %	EHC / MJ/kg
Ohne FSM	52 ± 0	1296 ± 106	10,3 ± 0,4	24,0 ± 0,3
+ 0,8 Gew.-% P (DOPO)	47 ± 2	1131 ± 60	9,2 ± 0,7	19,8 ± 0,8
+ 1,6 Gew.-% P (DOPO)	43 ± 1	918 ± 43	10,5 ± 0,1	17,6 ± 0,3
+ 2,5 Gew.-% P (DOPO)	40 ± 2	689 ± 43	11,2 ± 0,4	15,0 ± 0,3

Die Zugabe des DOPO-FSM resultiert in einer früheren Entzündung der Proben mit steigenden P-Gehalten aus DOPO. Grund ist eine geringere thermische Stabilität der P-O-C-Bindung. Gleichzeitig wird die maximale Wärmefreisetzung signifikant verringert. Das Flammschutzmittel wirkt hauptsächlich in der Gasphase, was mithilfe sinkender EHC-Werte für höhere P-Gehalte erklärt werden kann. Anhand der Restmasse und den REM-Aufnahmen der verbrannten Proben sind keine festphasenaktiven Flammschutzmechanismen nachweisbar. Der Hauptmechanismus ist somit die Flammvergiftung durch die PO-Radikale in der Gasphase.

5.4 Flammschutzwirkung und -mechanismen von CP mit/ohne DOPO

Cyclophosphazen als alleiniges Additiv

Bislang wurde lediglich DOPO, ein reaktives, organisches und phosphorbasiertes FSM, betrachtet. Im nachfolgenden Kapitel wird das nicht-reaktive, organische und phosphorbasierte Additiv Cyclophosphazen (CP) untersucht, wobei zunächst der Einfluss des Additivs auf die TGA- und die Cone-Kalorimeter-Messung mithilfe zwei verschiedener Gehalte (1,9 Gew.-% P CP und 2,8 Gew.-% P CP) evaluiert wird. Im Anschluss wird das DOPO-FSM als zweite Komponente zugegeben. Die P-Gehalte durch CP wurden auf 1,9 Gew.-% P und 2,8 Gew.-% P festgelegt. Die entsprechenden Diagramme sind in Abbildung 5.7 dargestellt.

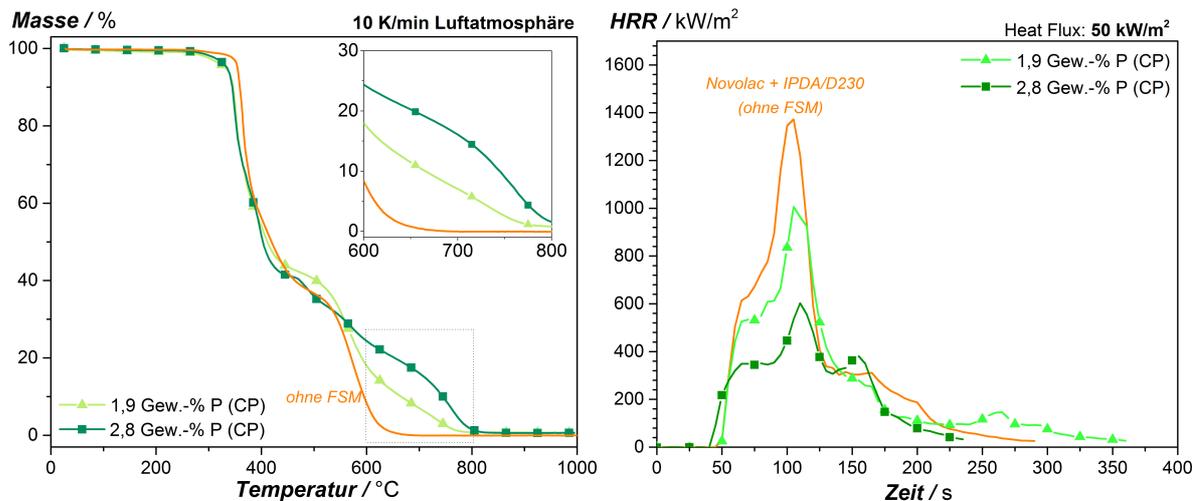


Abbildung 5.7: Einfluss von CP auf den thermo-oxidativen Abbau in der TGA (links) und die Cone-Kalorimeter Messung (rechts)

Die TGA-Messungen an Luftatmosphäre zeigen einen vergleichbaren Abbaubeginn der CP-Systeme, verglichen mit dem Harzsystem ohne Flammschutzmittel. Die thermische Stabilität des Additivs lässt sich über van der Waals Wechselwirkung zwischen Phenylgruppen und den Novolac-Aromaten erklären. Dies könnte zu einer Interaktion zwischen Additiv und Duroplast-Netzwerk und folglich zum gleichzeitigen Abbaubeginn von Matrix und Additiv führen. Für höhere Temperaturen (550 °C bis 800 °C) ist eine messbare Restmasse für die Systeme mit CP ersichtlich. Die Restmasse steigt mit dem CP-Gehalt an, was ein Anzeichen für den festphasenaktiven Flammschutzmechanismus des Cyclophosphazens ist [41].

Das Entzündungsverhalten (t_{ti} , time to ignition) ist mit dem Reinharz ohne FSM vergleichbar. Wie bereits in der TGA gezeigt, verändert sich der Abbaubeginn mit dem CP-Additiv nur marginal. Der Brandbeginn im Cone-Kalorimeter wird folglich nicht durch das CP beeinflusst, anders die maximale Wärmefreisetzung, welche deutlich reduziert werden kann. Der peak-Wert der Wärmefreisetzungsrates sinkt durch 1,9 Gew.-% P CP von 1400 kW/m² (Novolac + IPDA/D230) auf 1010 kW/m². Durch eine weitere Erhöhung des P-Gehaltes aus CP lässt sich die Wärmefreisetzung weiter reduzieren (590 kW/m²).

Die Restmasse und der EHC-Wert als Maß für die Gasphasenaktivität lassen Rückschlüsse auf den Flammschutzmechanismus des CP-Additivs zu. Mit höheren Anteilen Phosphor aus CP nimmt die Restmasse von 10,3 Gew.-% (ohne FSM) auf 13,7 Gew.-% (1,9 Gew.-% P CP)

bzw. 16,7 Gew.-% (2,8 Gew.-% P CP) kontinuierlich zu. Diese Zunahme ist als Zeichen für die Festphasenaktivität zu bewerten. Da mehr Material nach der Verbrennung in der Festphase zurückbleibt, wurde weniger Material vollständig umgesetzt und somit weniger Wärme während der Verbrennung frei. Komplementär dazu ist eine Abnahme des EHC-Wertes von 24,0 MJ/kg (ohne FSM) auf 21,4 MJ/kg (1,9 Gew.-% P CP) bzw. 18,6 MJ/kg (2,8 Gew.-% P CP) messbar. Das FSM besitzt somit auch (partiell) gasphasenaktiven Charakter.

Cyclophosphazen und DOPO

Im nächsten Schritt wird der Einfluss des DOPO-FSMs auf die Harzsysteme mit CP untersucht. Hierfür werden TGA-Messungen an Luft und Cone-Kalorimeter-Kurven herangezogen. Abbildung 5.8 zeigt zunächst das thermo-oxidative Abbauverhalten der Harzsysteme mit CP und DOPO anhand von TGA-Kurven.

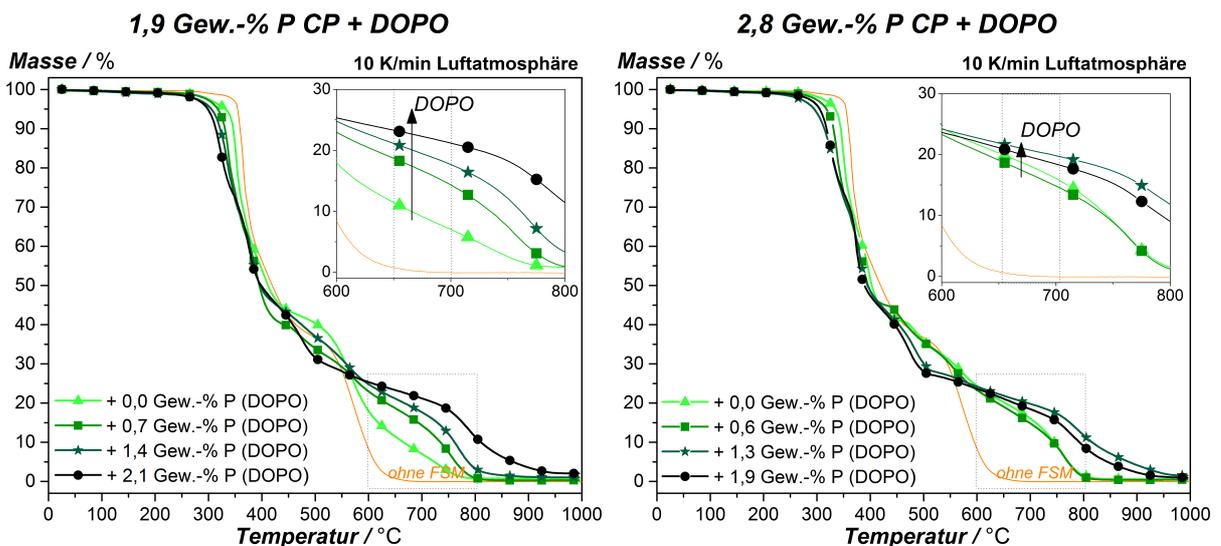


Abbildung 5.8: Einfluss des DOPO Additivs auf den thermo-oxidativen Abbau in der TGA für 1,9 Gew.-% P CP (links) und 2,8 Gew.-% P CP (rechts)

Wie bereits für das Harzsystem mit DOPO als alleiniges Additiv diskutiert wurde, ist auch hier ein vorzeitiger Abbau mit steigendem DOPO-Gehalt für beide CP-Systeme zu erkennen. Bei hohen Temperaturen (600-800 °C) wird durch die Erhöhung des P-Anteils aus DOPO die Restmasse für 1,9 Gew.-% P CP gesteigert (siehe Abbildung 5.8 links). Das DOPO-FSM zeigt hier einen starken Einfluss auf die thermo-oxidative Restmasse des Gesamtsystems. Für

die weitere Zugabe von DOPO bei 2,8 Gew.-% P CP ist dieser Effekt weniger stark ausgeprägt.

Die Cone-Kalorimeter-Kurven der Systeme mit 1,9 Gew.-% P CP bzw. 2,8 Gew.-% P CP und verschiedenen P-Anteilen aus DOPO sind in Abbildung 5.9 (links) dargestellt.

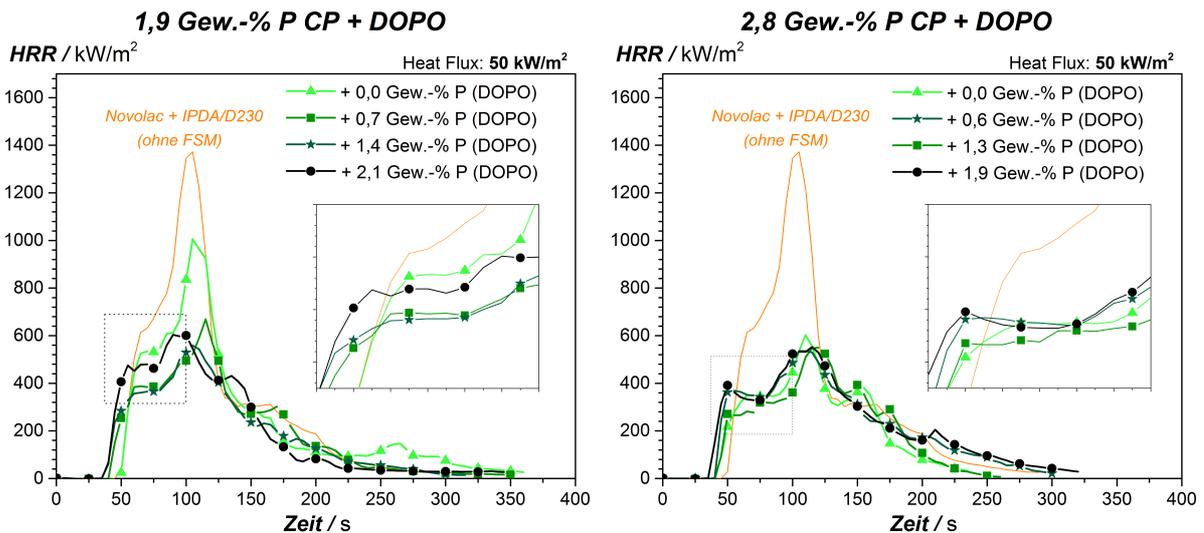


Abbildung 5.9: Einfluss des DOPO Additivs auf die Cone-Kalorimeter Messkurven für 1,9 Gew.-% P CP (links) und 2,8 Gew.-% P CP (rechts)

Die Entzündungszeit (t_{ti}) zeigt erneut eine Verkürzung durch Erhöhung des P-Gehaltes aus DOPO für die Systeme mit niedrigen und hohen CP-Gehalt (siehe ebenfalls Tabelle 5.2). Für die Probe mit 1,9 Gew.-% P CP lässt sich aber die Flammenschutzwirkung durch die Zugabe von DOPO grundsätzlich verbessern. Die maximale Wärmefreisetzungsrate sinkt auf 560-680 kW/m², wenn dem System Phosphor aus DOPO zugegeben wird. Dahingegen zeigt die Probe mit 2,8 Gew.-% P CP in Kombination mit DOPO keine weitere Verbesserung der pHRR. Für alle Kurven stellt sich eine maximale Wärmefreisetzungsrate von etwa 540-590 kW/m² ein (Werte siehe Tabelle 5.2).

Zur Evaluierung der Flammenschutzmechanismen soll zunächst der EHC-Wert betrachtet werden. Dieser ist für die verschiedenen CP-DOPO-Systeme in Abbildung 5.10 den pHRR-Werten gegenübergestellt. Die x-Achse stellt den gesamten Phosphorgehalt, (P-Gehalt CP und

P-Gehalt DOPO) dar. Die Abbildung zeigt das Harzsystem mit lediglich DOPO (graue Kurve), mit 1,9 Gew.-% P CP (grüne Kurve) und mit 2,8 Gew.-% P CP (schwarze Kurve).

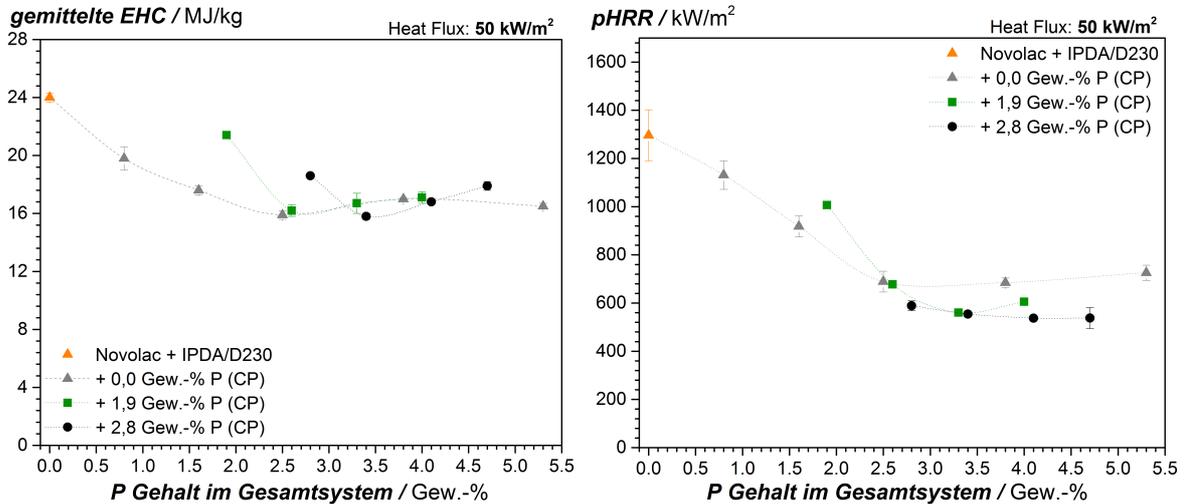


Abbildung 5.10: Gemittelte EHC-Werte (rechts) und pHRR-Werte der Cone-Kalorimeter-Messungen für die CP-DOPO-Harze, (links); P-Gehalt CP festgelegt, der Rest ergibt sich aus dem P-Gehalt aus DOPO

Anhand der gemittelten EHC-Werte (Abbildung 5.10, Tabelle 5.2) lässt sich sagen, dass erst durch DOPO als zweites Additiv für CP eine signifikante Gasphasenaktivität erzielt wird. Durch die Zugabe von DOPO zu je einem der beiden CP-Systeme (grüne oder schwarze Kurve) sinkt der EHC-Wert ab und ein gemittelter EHC-Wert $< 16,0$ MJ/kg wird erreicht. Hohe Gehalte an DOPO resultieren allerdings nicht zwangsläufig in niedrigen EHC-Werten, es bildet sich ein Plateau-Wert aus. Sättigungseffekte in der Gasphase könnten die Ursache sein. Durch das gasphasenaktive DOPO kann bei dem Harzsystem mit 1,9 Gew.-% P CP (grüne Kurve) eine weitere Reduktion der maximalen Wärmefreisetzung erzielt werden. Bei 2,8 Gew.-% P CP bringt die weitere Zugabe des DOPO-FSM keine weitere Verbesserung des pHRR-Wertes mit sich. Bei hohen Phosphorgehalten im Gesamtsystem stellt sich ein Plateau-Wert der pHRR ein. Die niedrigsten pHRR-Werte liegen bei P-Gesamt von 3,3 Gew.-% für die Kombination aus DOPO und CP.

Der festphasenaktive Charakter der Flammenschutzmittelkombinationen wird anhand der Restmasse und REM-Aufnahmen der Cone-Kalorimeter Verkohlungsrückstände untersucht. In Tabelle 5.2 sind die Restmassen der einzelnen Systeme tabellarisch angegeben. Es zeigt sich,

dass die Restmasse der CP-Systeme mit steigendem DOPO-Anteil erhöht wird. Bei 1,9 Gew.-% P CP lässt sich die Restmasse durch 1,4 Gew.-% P DOPO noch von 13,7 Gew.-% auf 17,3 Gew.-% erhöhen. Das Flammschutzmittel DOPO zeigt in Kombination mit CP folglich eine geringe festphasenaktive Wirkungsweise, da es am Aufbau der Restmasse beteiligt ist. Für 2,8 Gew.-% P CP ist keine weitere Steigerung der Restmasse durch DOPO gegeben. Die Restmasse schwankt um einen Wert von etwa 17,5 %. Bei hohen CP-Anteilen stellen sich folglich Sättigungseffekte in der Festphase ein.

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der Cone-Kalorimeter-Messungen für CP und DOPO

Harzsystem	tti / s	pHRR / kW/m ²	Restmasse / %	EHC / MJ/kg
+ 1,9 Gew.-% P (CP)	50 ± 0	1011 ± 6	13,7 ± 1,8	21,4 ± 0,1
+ 0,7 Gew.-% P (DOPO)	46 ± 2	677 ± 13	14,4 ± 3,0	16,2 ± 0,4
+ 1,4 Gew.-% P (DOPO)	43 ± 2	560 ± 8	17,3 ± 0,8	16,7 ± 0,7
+ 2,1 Gew.-% P (DOPO)	41 ± 2	606 ± 3	15,6 ± 0,3	17,1 ± 0,4
+ 2,8 Gew.-% P (CP)	45 ± 1	589 ± 20	17,9 ± 0,1	18,6 ± 0,1
+ 0,6 Gew.-% P (DOPO)	46 ± 1	554 ± 9	17,0 ± 0,1	15,8 ± 0,2
+ 1,3 Gew.-% P (DOPO)	44 ± 1	537 ± 5	17,7 ± 0,9	16,8 ± 0,1
+ 1,9 Gew.-% P (DOPO)	41 ± 3	538 ± 44	17,0 ± 0,3	17,9 ± 0,3

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 5.11 bzw. die Vergrößerung in Abbildung 5.12 zeigen die Cone-Kalorimeter-Verkohlungsrückstände für die Harzsysteme mit 1,9 Gew.-% P CP, 1,9 Gew.-% P CP + 1,4 Gew.-% P DOPO sowie 2,8 Gew.-% P CP. Bereits in Abbildung 5.11 (Rückstand der Probe ohne FSM und mit DOPO) wurde gezeigt, dass sich bei der Verbrennung typische Ruß-Strukturen ausbilden. Diese sind für die festphasenaktiven FSM-Systeme in Abbildung 5.11 und Abbildung 5.12 nicht mehr erkennbar. Für das festphasenaktive CP bilden sich stattdessen eher flächige, aufgeschmolzene und wieder erkaltete/erstarrte Verbrennungsstrukturen aus. Für das System mit 1,9 Gew.-% P CP sind noch Bereiche mit löchrigen und porösen Strukturen zu erkennen. Die Porosität des Verbrennungsrückstandes verringert sich zum einen durch die weitere Erhöhung des Phosphorgehaltes aus CP auf 2,8 Gew.-% P, sowie zum anderen durch die Zugabe von Phosphor aus DOPO (1,9 Gew.-% P CP + 1,4 Gew.-% P DOPO). Der Verbrennungsrückstand wird durch eine teilweise festphasenaktive Wirkung von DOPO weiter stabilisiert [42,48].

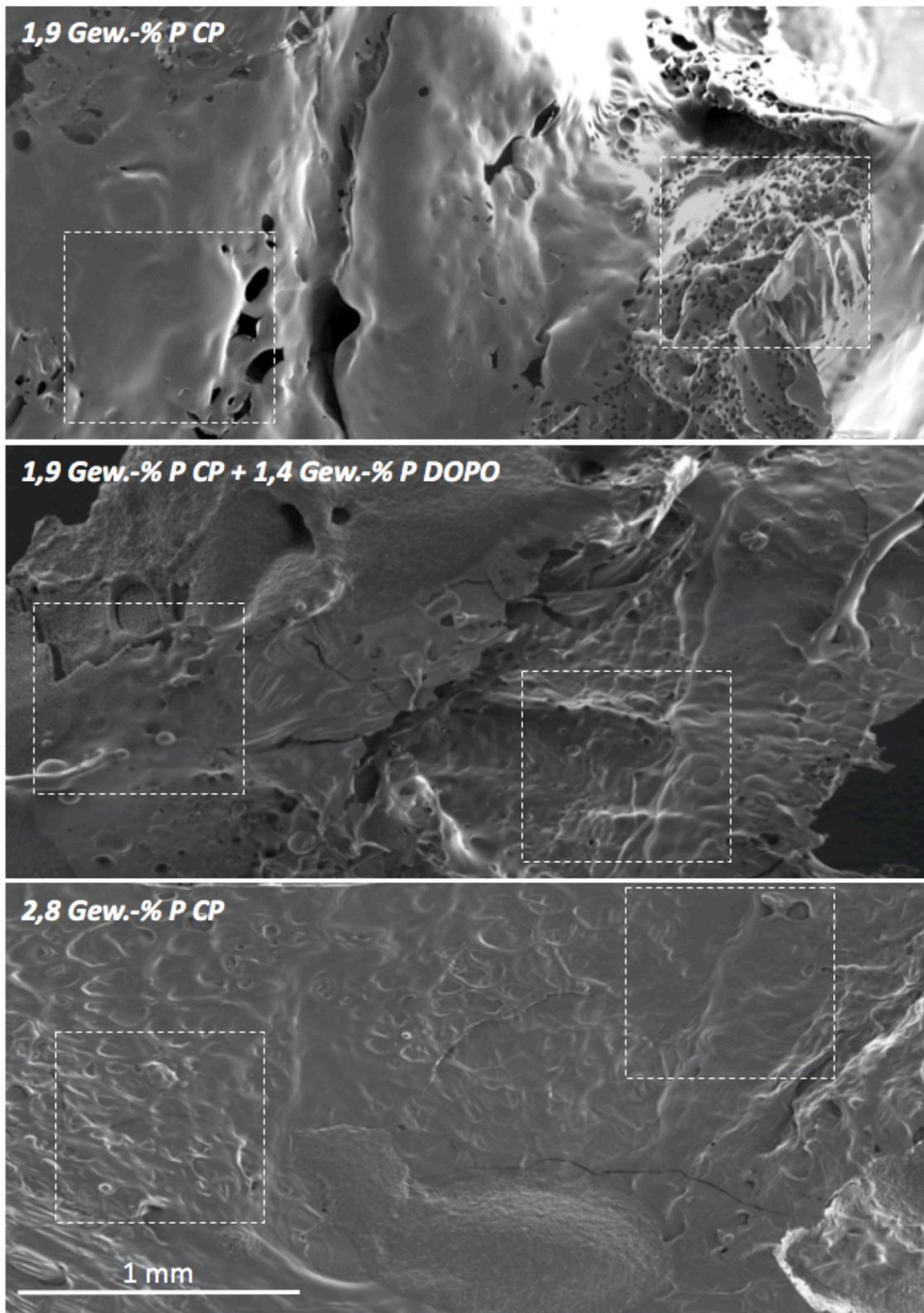


Abbildung 5.11: REM Aufnahmen der Cone-Kalorimeter-Verbrennungsrückstände

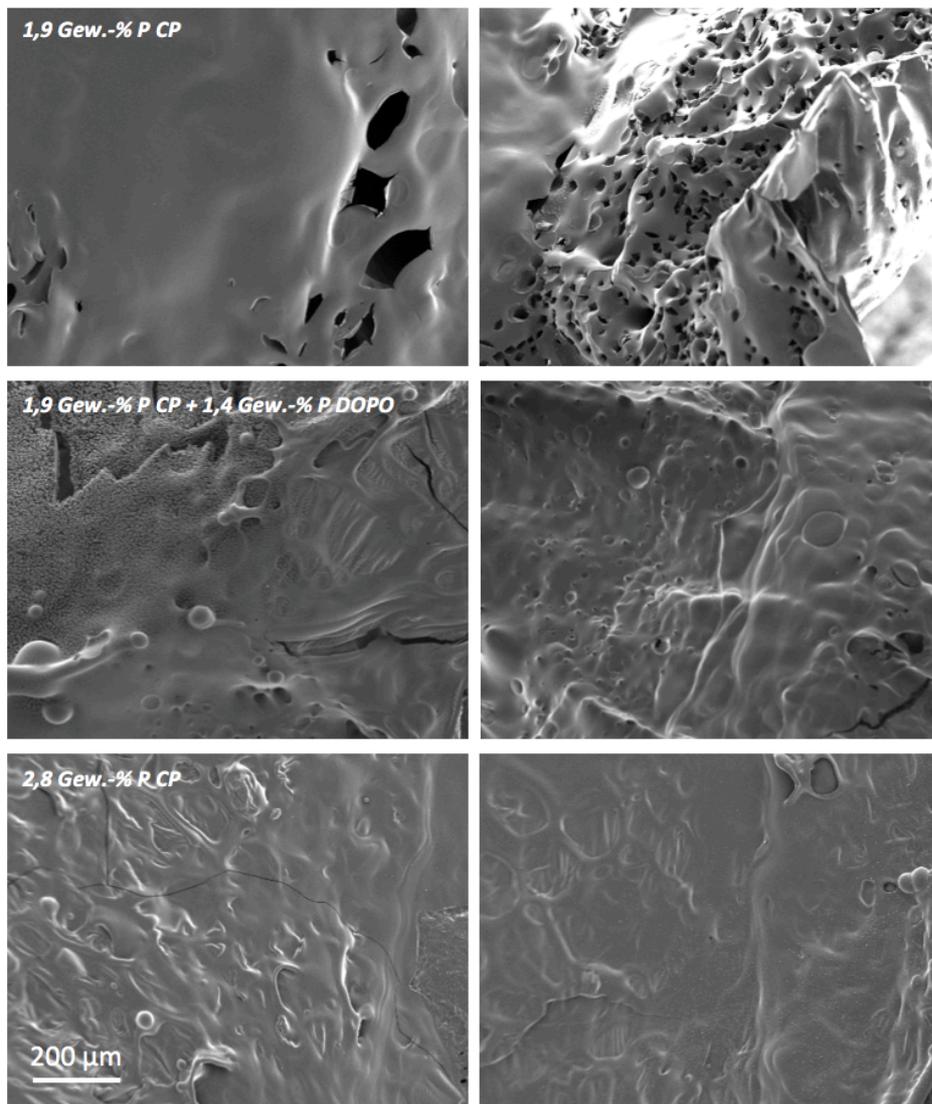


Abbildung 5.12: Vergrößerte REM-Aufnahmen der Abbildung 5.11

Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich der Flammschutzmechanismus der Harzsysteme aus CP und DOPO aus einer kombinatorischen Wirkung in der Festphase und Gasphase zusammensetzt. CP wirkt stark festphasenaktiv, während DOPO in der Gasphase aktiv ist. Kombiniert man beide Systeme miteinander, kann lediglich bei 1,9 Gew.-% P CP eine synergistische Wirkung mit DOPO erzielt werden. Bei höheren Gehalten aus CP überwiegt der stark festphasenaktive Charakter des FSM. Bei einem gesamten P-Gehalt $> 3,3$ Gew.-% (P DOPO + P CP) im System stellen sich Sättigungseffekte in Fest- und Gasphase ein. Weiterhin

resultieren hohe Anteile an festphasenaktiven und gasphasenaktiven FSM nicht zwangsläufig in besonders niedrigen pHRR-Werten (siehe 2,8 Gew.-% P CP + DOPO). Beide Effekte stehen somit in Konkurrenz zueinander. Synergieeffekte lassen sich nur für ausgewogene Mischungen (1,9 Gew.-% P CP + 1,4 Gew.-% P DOPO) erzielen. Die Restmasse liegt für das synergistische System mit 17,3 % relativ hoch, während der EHC-Wert mit 16,7 MJ/kg relativ niedrig ist.

5.5 Flammenschutzwirkung und -mechanismen von SiO₂ mit/ohne DOPO

Nano-SiO₂ als alleiniges Additiv

Die nachfolgenden Ergebnisse werden in gleicher Form strukturiert, wie die bisherigen Ergebnisse. Anstelle von Cyclophosphazen (CP) wird allerdings nano-SiO₂ als anorganisch und unreaktive FSM-Komponente untersucht. Zunächst wird der Einfluss von SiO₂ auf die TGA- und die Cone-Kalorimeter-Messung mithilfe zwei verschiedener Gehalte (2,5 und 4,3 Gew.-% SiO₂) evaluiert und im Anschluss wird DOPO als zweite Komponente zugegeben.

Die TGA-Messkurven unter Luftatmosphäre für die Systeme mit nano-SiO₂ sind in Abbildung 5.13 (links) für 2,5 Vol.-% SiO₂ und 4,3 Vol.-% SiO₂ abgebildet. Das Brandverhalten der Systeme ist ebenfalls in Abbildung 5.13 (rechts) mittels Cone-Kalorimeter Messungen grafisch dargestellt.

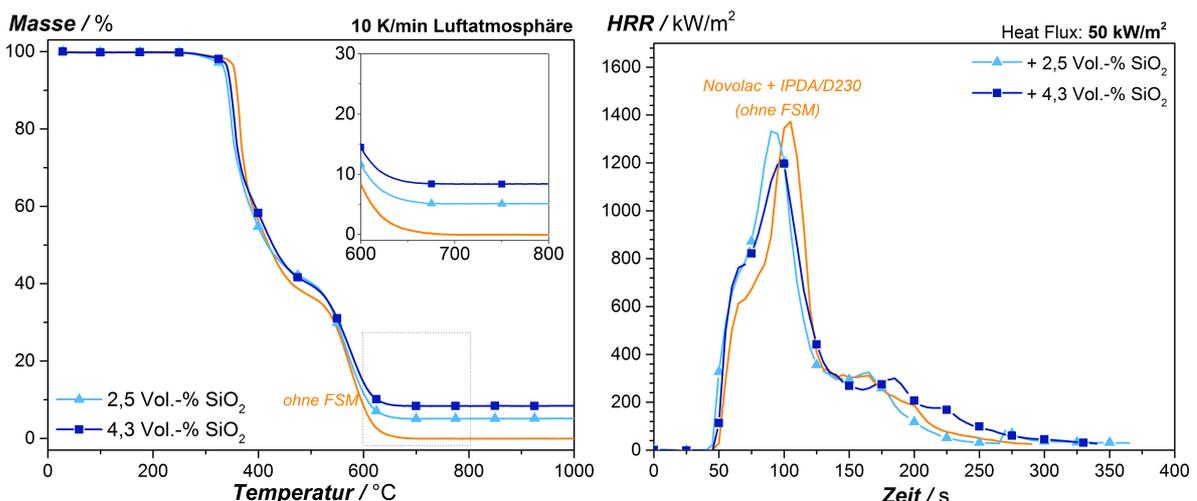


Abbildung 5.13: Einfluss von nano-SiO₂ auf den thermo-oxidativen Abbau in der TGA (links) und die Cone-Kalorimeter Messung (rechts)

Die TGA-Kurven der Harzsysteme mit nano-SiO₂ sind im Temperaturbereich < 600 °C mit dem Reinharzsystem ohne FSM vergleichbar. Der Beginn des Abbaus an Luft wird durch die nano-Teilchen nicht beeinflusst. Durch die hohe thermische Stabilität der Silikate ist kein vorzeitiger Abbaubeginn, verglichen mit dem Harz ohne FSM, erkennbar. Die thermische Stabilität der Teilchen äußert sich wiederum bei hohen Temperaturen (> 600 °C) in der TGA-Kurve. Die Restmasse fällt nicht wie beim Harz ohne FSM auf 0,0 Gew.-% ab, stattdessen bleibt die silikatische Masse bei Temperaturen bis mind. 1000 °C erhalten.

Das Entzündungsverhalten der Harze im Cone-Kalorimeter wird durch die nano-silikatischen Teilchen nicht beeinflusst. Abbildung 5.13 (rechts) zeigt, dass der Brandbeginn unabhängig vom SiO₂-Gehalt mit dem Reinharz ohne FSM identisch ist. Begründen lässt sich dieser Zusammenhang durch die thermische Stabilität von SiO₂. Die pHRR fällt durch das nano-SiO₂ allerdings lediglich geringfügig ab. Bei 4,3 Vol.-% SiO₂ ist noch eine peak Wärmefreisetzung von 1150 kW/m² messbar. Die Flammenschutzwirkung der nano-Teilchen als alleiniges Additiv ist folglich als gering einzustufen [126,127].

Die geringe Flammenschutzwirkung spiegelt sich ebenfalls in den Werten für Restmasse und EHC (Maß für die Gasphasenaktivität eines FSM) wider. Der EHC-Wert bleibt mit 24,6 MJ/kg (2,5 Vol.-% SiO₂) bzw. 26,4 MJ/kg (4,3 Vol.-% SiO₂) durch die SiO₂-Teilchen unverändert. Da kein Phosphor in der Verbindung vorliegt, können auch keine PO-Radikale in die Gasphase übertreten. Die Restmasse hingegen wird durch die nano-SiO₂-Teilchen von 10,3 Gew.-% (ohne FSM) auf 14,7 Gew.-% (2,5 Vol.-% SiO₂) bzw. 19,1 Gew.-% (4,3 Vol.-% SiO₂) leicht erhöht. Die nicht-brennbaren Teilchen reduzieren die Menge an brennbarer polymerer Masse, was sich in einer steigenden Restmasse bemerkbar macht. Bei den hier untersuchten niedrigen Gehalten SiO₂ ist dieser Effekt jedoch nicht besonders stark ausgeprägt, weshalb die Flammenschutzwirkung gering ausfällt.

Nano-SiO₂ und DOPO

Im Weiteren wird den nano-SiO₂-Systemen kontinuierlich DOPO-Additiv zugegeben. Durch die stetige Steigerung des Phosphoranteiles aus DOPO verändert sich das Abbau- und Brandverhalten. Zunächst werden die TGA-Messungen an Luftatmosphäre für 2,5 Vol.-% SiO₂ und 4,3 Vol.-% SiO₂ (siehe Abbildung 5.14) mit steigenden DOPO-Gehalt diskutiert.

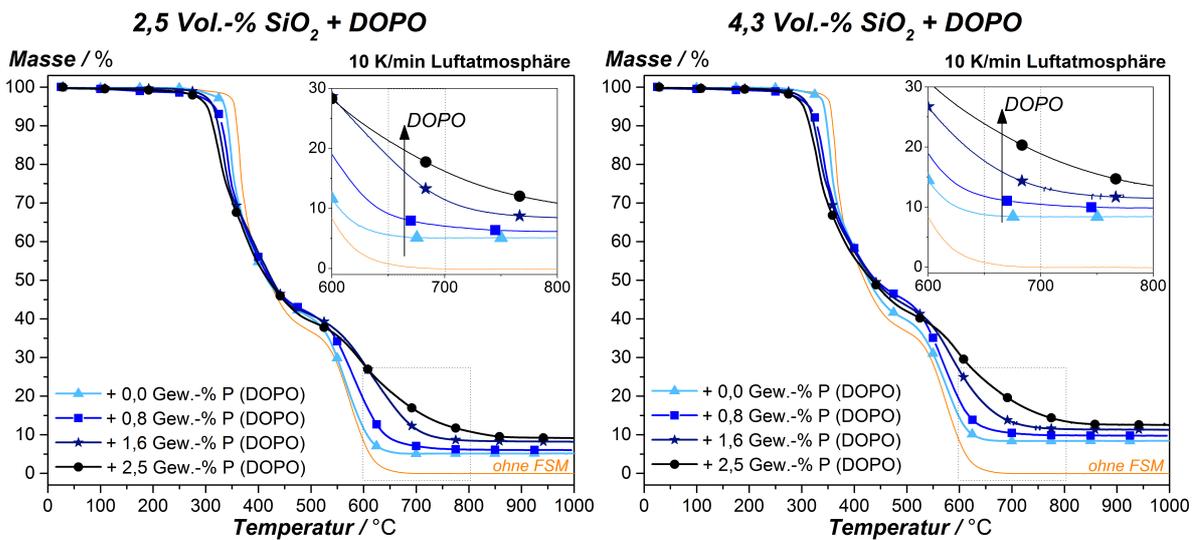


Abbildung 5.14: Einfluss des DOPO Additivs auf den thermo-oxidativen Abbau in der TGA für 2,5 Vol.-% SiO₂ (links) und 4,3 Vol.-% SiO₂ (rechts)

Der Beginn des Abbauverhaltens der Mischungen mit nano-SiO₂ und DOPO wird (wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln) durch die geringe thermische Stabilität von DOPO bzw. der P-O-C-Bindung determiniert. Die Restmasse in einem Temperaturbereich oberhalb von 700 °C wird ebenfalls durch das DOPO-Additiv beeinflusst. Diese nimmt sowohl für das System mit 2,5 Vol.-% nano-SiO₂ als auch für das System mit 4,3 Vol.-% nano-SiO₂ mit steigendem DOPO-Anteil kontinuierlich zu. Die Restmasse bei hohen Temperaturen entspricht nicht dem eingestellten nano-SiO₂-Anteil, sondern hat einen deutlich höheren Wert. Die „zusätzliche“ Restmasse ist allein auf das DOPO-Flammschutzmittel zurückzuführen und weist eine sehr hohe Temperaturstabilität auf (hier bis 1000 °C), die vor allem bei Keramiken und Gläsern auftritt. Es wird gefolgert, dass es sich bei der entstehenden Restmasse um ein Phosphoroxidglas handelt [59].

Das Brandverhalten der Harzsysteme mit nano-SiO₂ und DOPO wird mittels Cone-Kalorimeter diskutiert. Die Messkurven für 2,5 Vol.-% SiO₂ und 4,3 Vol.-% SiO₂ mit verschiedenen DOPO-Anteilen sind in Abbildung 5.15 abgebildet.

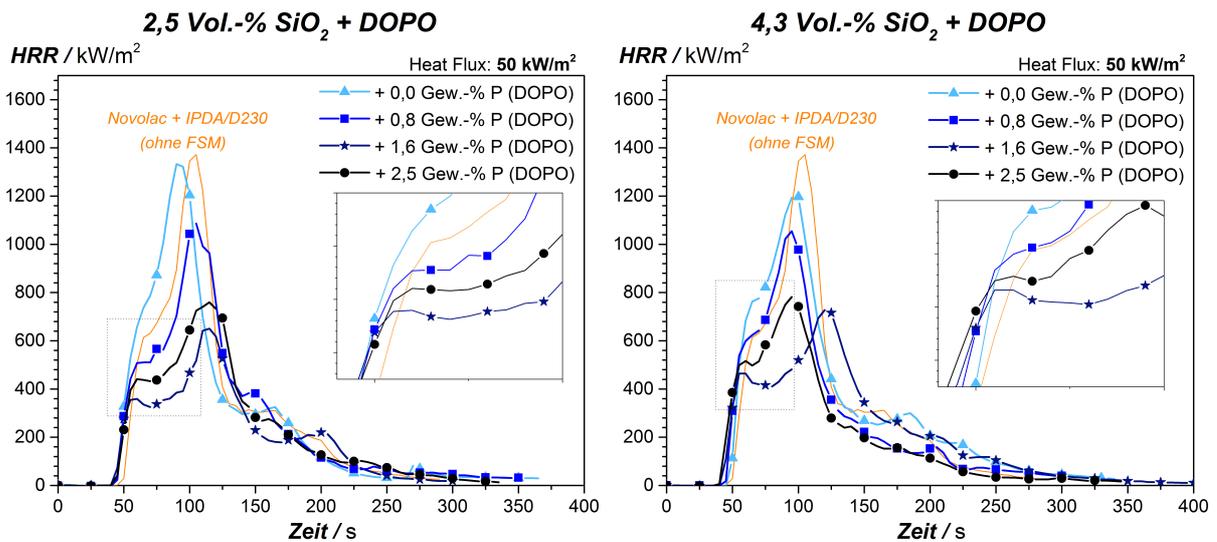


Abbildung 5.15: Einfluss des DOPO Additivs auf die Cone-Kalorimeter Messkurven für 2,5 Vol.-% SiO_2 (links) und 4,3 Vol.-% SiO_2 (rechts)

Die Entzündungszeit wird durch die kontinuierliche Zugabe von DOPO stetig reduziert (Werte siehe Tabelle 5.3). Wie in den anderen DOPO-Systemen zeigt sich hier ebenfalls die geringere thermische Stabilität des DOPO-FSMs. Einen besonders starken Einfluss zeigt DOPO auf die pHRR sowohl für 2,5 Vol.-% SiO_2 als auch 4,3 Vol.-% SiO_2 . Beim niedrigeren SiO_2 -Anteil wird eine minimale pHRR von 647 kW/m^2 , beim höheren SiO_2 -Gehalt eine minimale pHRR von 781 kW/m^2 erreicht. Beide Harzsysteme erzielen bei 1,6 Gew.-% P DOPO die niedrigsten pHRR-Werte.

Abbildung 5.16 zeigt die pHRR- und EHC-Werte der untersuchten Mischungen mit nano- SiO_2 . Beide Werte sind über den P-Gehalt aus DOPO aufgetragen. Betrachtet man den EHC-Wert (Maß für Gasphasenaktivität) der Mischungen mit nano- SiO_2 und DOPO in Abbildung 5.16, so ist ersichtlich, dass dieser kontinuierlich bei zunehmenden Anteilen an DOPO abfällt. Die Gasphasenaktivität nimmt somit für das System mit niedrigen und hohen SiO_2 Gehalt mit Zugabe von DOPO zu. Die nano-Teilchen behindern den Übergang der PO-Radikale in die Gasphase folglich nicht. Obwohl der EHC-Wert kontinuierlich abfällt, durchläuft der pHRR-Wert jeweils ein Minimum bei 1,6 Gew.-% P DOPO. Es müssen also weitere Flammschutzmechanismen wirken.

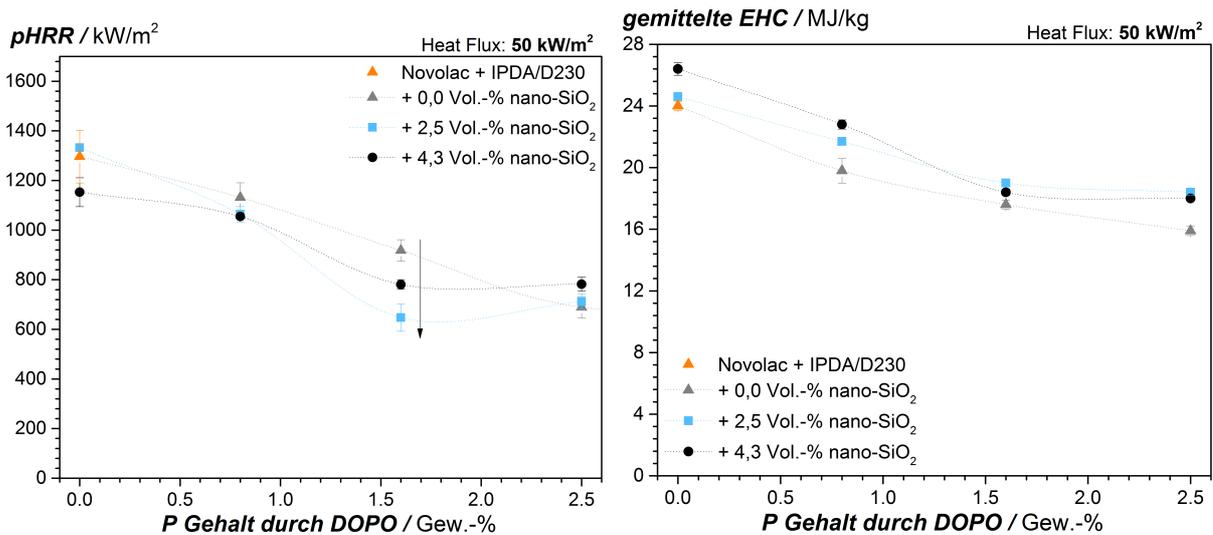


Abbildung 5.16: *pHRR*-Werte der Cone-Kalorimeter-Messungen (links) sowie des Phosphoroxidglas-Anteils aus der TGA-Messung (rechts) für die DOPO- und nano-SiO₂-Harze sowie die beiden Additive in Kombination

Anhand der Restmasse (Tabelle 5.3) für die Systeme mit SiO₂ und DOPO lässt sich die festphasenaktive Wirkung der FSM-Kombination abschätzen. Tabelle 5.3 zeigt für 2,5 Vol.-% nano-SiO₂ eine starke Zunahme der Restmasse mit steigendem DOPO-Gehalt. Eine Steigerung von 14,7 % (2,5 Vol.-% nano-SiO₂) auf 19,2 % (+ 1,6 Gew.-% P DOPO) ist messbar. D.h. durch das DOPO-FSM kommt es hier zu einer Zunahme der Festphasenaktivität. Dies ist in Einklang mit den bisherigen TGA-Ergebnissen, die ebenfalls eine Zunahme der Masse bei hohen Temperaturen zeigen. 4,3 Vol.-% nano-SiO₂ zeigt bereits ohne DOPO eine hohe Restmasse. Durch die Zugabe von DOPO schwankt die Restmasse zwischen 18,7 % und 21,5 % für verschiedenen DOPO-Anteile, was ein Anzeichen für eine Sättigung der Festphase ist.

Der Verlauf der max. Wärmefreisetzung der nano-SiO₂-Harze mit DOPO lässt sich lediglich mit fest- und gasphasenaktiven Effekten erklären. Der EHC-Wert fällt über den P-Gehalt aus DOPO ab, was mit einer Zunahme der Gasphasenaktivität verbunden ist. Für 2,5 Vol.-% SiO₂ zeigt die Restmasse einen maximalen Wert bei 1,6 Gew.-% P DOPO. Das FSM DOPO interagiert somit auch in der Festphase. Diese Ergebnisse sind in Einklang mit den TGA-Versuchen, bei denen die Ausbildung von Phosphoroxidgläsern beschrieben wurde. Die optische Charakterisierung der verbrannten Probekörper aus der Cone-Kalorimetrie gibt Auf-

schluss über die Verkohlungsrückstandsbildung. Im Fokus steht der Vergleich zwischen der Schicht aus nano-SiO₂ und der Schicht aus SiO₂ und Phosphoroxidglas.

Tabelle 5.3: Zusammenfassung der Cone-Kalorimeter-Messungen für nano-SiO₂ und DOPO

Harzsystem	tti / s	pHRR / kW/m ²	Restmasse / %	EHC / MJ/kg
+ 2,5 nano-SiO ₂	53 ± 1	1332 ± 10	14,7 ± 0,2	24,6 ± 0,1
+ 0,8 Gew.-% P (DOPO)	48 ± 2	1064 ± 31	15,4 ± 0,3	21,7 ± 0,0
+ 1,6 Gew.-% P (DOPO)	46 ± 1	647 ± 55	19,2 ± 1,8	19,0 ± 0,1
+ 2,5 Gew.-% P (DOPO)	45 ± 1	711 ± 31	16,3 ± 0,4	18,4 ± 0,2
+ 4,3 nano-SiO ₂	52 ± 1	1153 ± 58	19,1 ± 0,3	26,4 ± 0,4
+ 0,8 Gew.-% P (DOPO)	48 ± 1	1055 ± 10	20,7 ± 0,1	22,8 ± 0,3
+ 1,6 Gew.-% P (DOPO)	47 ± 1	781 ± 19	20,1 ± 1,2	18,4 ± 0,2
+ 2,5 Gew.-% P (DOPO)	43 ± 1	782 ± 28	18,7 ± 0,7	18,0 ± 0,1

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 5.17 der Cone-Kalorimeter-Proben zeigen die Harzsysteme mit 2,5 Vol.-% SiO₂, also auch 2,5 Vol.-% SiO₂ + 1,6 Gew.-% P DOPO. Die Verkohlungsrückstandsuntersuchung zeigt eine glatte Oberfläche für die Systeme mit nano-SiO₂. Beide Harzsysteme bilden eine glasartige Schicht aus. Durch die Zugabe von DOPO entstehen erneut rußartige Strukturen auf der Oberfläche der Probe. In der vergrößerten Ansicht auf der rechten Seite der Abbildung 5.17 sind die nano-SiO₂-Teilchen erkennbar, aus denen sich die Schicht zum größten Teil zusammensetzt. Durch die nanoskalige Größenordnung der Teilchen und deren hohe Oberfläche ist während der Verbrennung eine versinterte Schicht gebildet worden.

Zusammenfassung

Der Flammschutzmechanismus von nano-SiO₂ und DOPO lässt sich durch die bisherigen Ergebnisse wie folgt zusammenfassen: Das Minimum der maximalen Wärmefreisetzung (pHRR) für nano-SiO₂ bei 1,6 Gew.-% P DOPO lässt sich nur über Effekte in der Fest- und Gasphase erklären. Der EHC-Wert fällt über den DOPO-Gehalt ab (Gasphasenaktivität steigt), während die Restmasse (Festphasenaktivität) bei etwa 1,6 Gew.-% P DOPO ein Maximum durchläuft. Beide Mechanismen zusammen resultieren letztlich in der niedrigsten

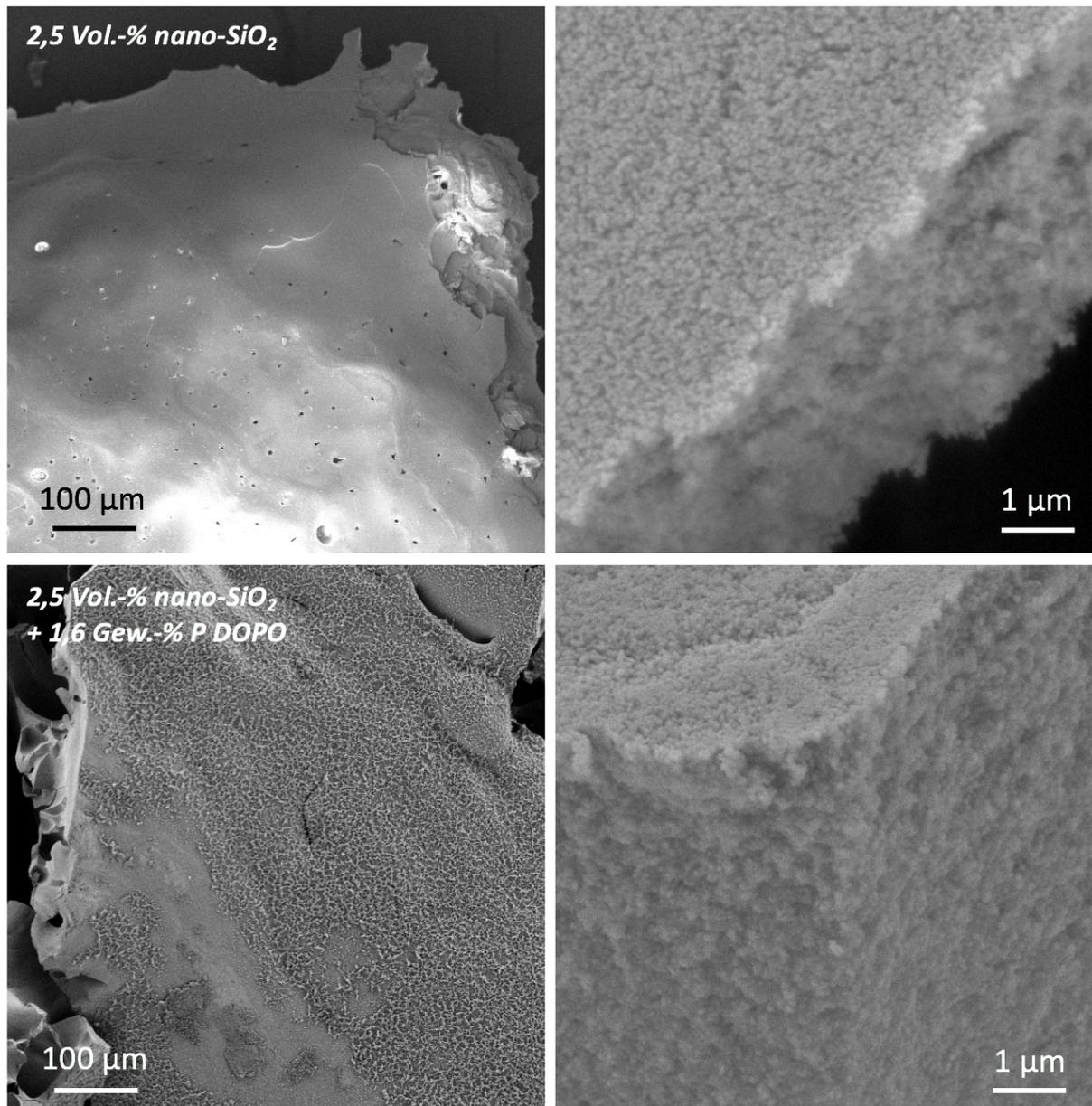


Abbildung 5.17: REM Aufnahmen der Verkohlungsrückstände aus der Cone-Kalorimeter-Messung für das Harzsystem mit 2,5 Vol.-% nano-SiO₂; oben: ohne Phosphoroxidglasbildung; unten: mit Phosphoroxidglasbildung

Wärmefreisetzung bei 1,6 Gew.-% P DOPO mit anschließendem Plateau-Wert. Wie bereits bei den CP-DOPO-Systemen, stehen auch hier Festphasen- und Gasphaseneffekte in Konkurrenz zueinander. Eine ausgewogene Mischung mit Synergieeffekt liegt bei 2,5 Vol.-% SiO₂ + 1,6 Gew.-% P DOPO.

5.6 Einfluss der Additive auf das mechanische Verhalten

Im Nachfolgenden wird der Einfluss der Additive auf die mechanischen Druckeigenschaften untersucht. Evaluiert werden der Druckmodul und die Dehngrenze. Das Balkendiagramm in Abbildung 5.18 zeigt die Werte für die Harzsysteme jeweils mit und ohne DOPO. Der DOPO Gehalt wurde auf 1,6 Gew.-% P bzw. 1,4 Gew.-% P und 1,3 Gew.-% P DOPO festgelegt, da hier die besten Flammenschutzparameter generiert werden konnten.

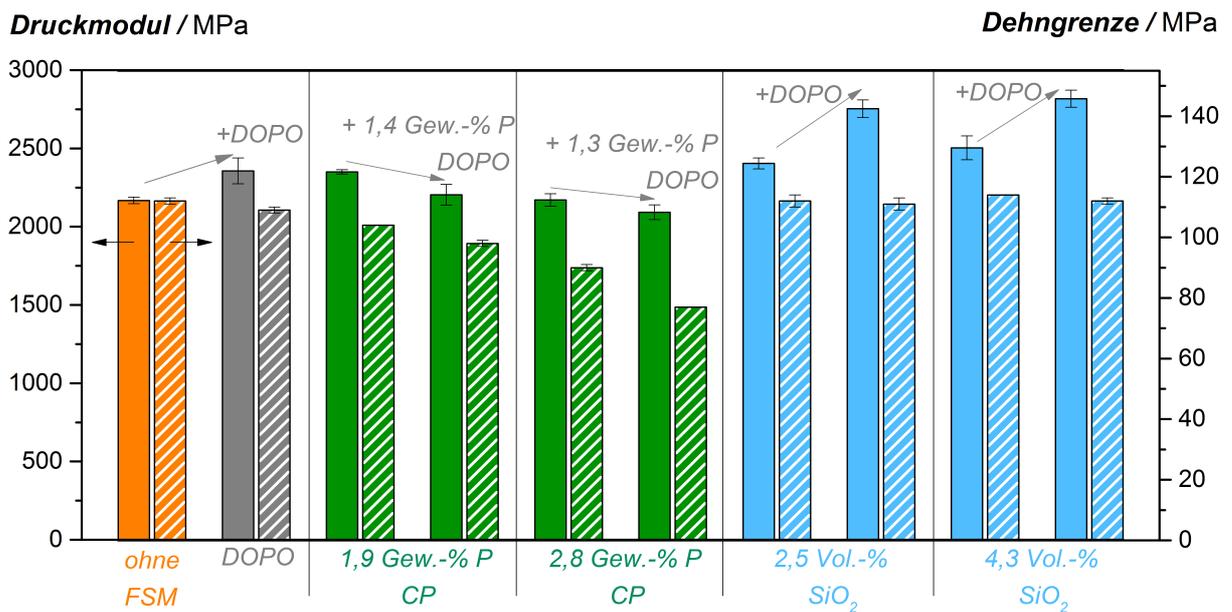


Abbildung 5.18: Druckmodul und Dehngrenze für ausgewählte Harzsysteme. Der P-Anteil aus DOPO ist jeweils 1,6 Gew.-% (wenn nicht anders angegeben)

Das Reinharz ohne Flammenschutzmittel zeigt hier einen Druckmodul von circa 2170 MPa und eine Dehngrenze von etwa 112 MPa., weshalb von einem spröden Materialverhalten gesprochen werden kann. Die REM-Aufnahme der Bruchfläche in Abbildung 5.19 zeigt optisch das glatte und spröde Bruchbild.

Durch das Flammenschutzmittel DOPO steigt der Druckmodul für 1,6 Gew.-% P DOPO auf 2360 MPa an. Die Dehngrenze verringert sich dabei marginal auf 109 MPa. Die Zugabe von DOPO resultiert somit in einer Versteifung des Harzsystems. Diese könnte sich durch die chemische Einbindung des sperrigen DOPO-Moleküls in das Novolac-Netzwerk erklären lassen. Das Bruchbild von 1,6 Gew.-% P DOPO in Abbildung 5.19 lässt auf ein sprödes Ma-

terialverhalten zurückschließen. Weiterhin zeigt die REM-Aufnahme, dass die Bruchlinien (verglichen mit Novolac + IPDA/D230) weniger ausgeprägt sind.

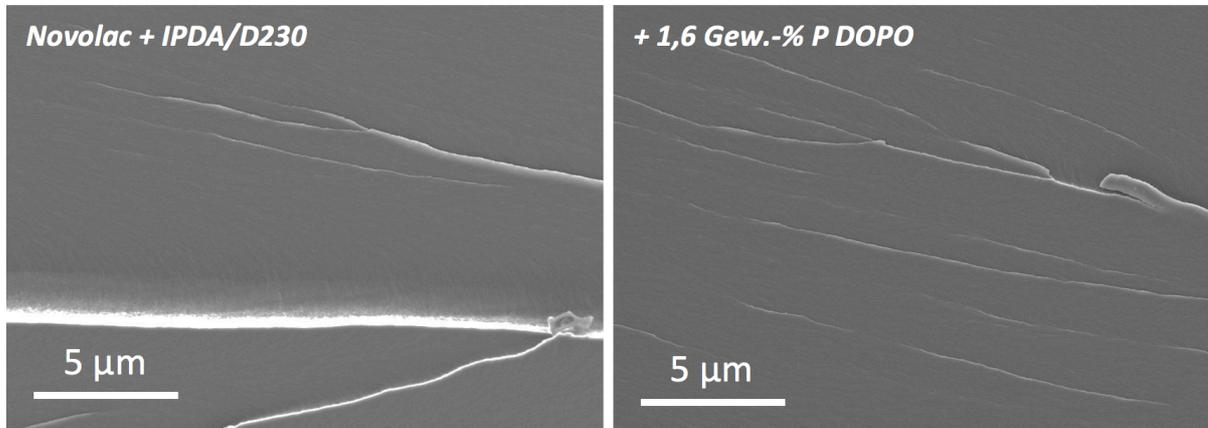


Abbildung 5.19: Bruchfläche der Harzsysteme ohne FSM (Novolac + IPDA/D230, links) und mit 1,6 Gew.-% P DOPO (rechts)

Das Cyclophosphazene zeigt zunächst eine Erhöhung des Moduls, die für 2,8 Gew.-% P CP wieder abfällt. Die Dehngrenze wird durch das Cyclophosphazene kontinuierlich auf 90 MPa (2,8 Gew.-% P CP) verringert. Das unreaktive Flammenschutzmittel zeigt keine Phasenseparation während der Aushärtung für die hier untersuchten Gehalte, liegt also im ausgehärteten Epoxidnetzwerk „gelöst“ vor. Das im Netzwerk gelöste Flammenschutzmittel fördert plastische Verformbarkeit. Die höhere Plastizität und plastische Verformung ist in der Bruchfläche in Abbildung 5.20 deutlich zu erkennen. V.a. bei 2,8 Gew.-% P CP sind stark verformte Bereiche zu sehen.

In der Kombination aus DOPO und CP ist eine Verringerung der mechanischen Eigenschaften festzustellen. Verglichen mit 1,9 Gew.-% P aus Cyclophosphazene als alleiniges Additiv verringert sich der Modul durch DOPO auf 2200 MPa, die Dehngrenze auf 98 MPa. Die Verringerung der mechanischen Eigenschaften ist auf die Inkompatibilität der beiden Additive zurückzuführen. Während das Cyclophosphazene durch die Phenylgruppen einen hydrophoben Charakter besitzt, zeigt das DOPO-FSM hydrophilere Eigenschaften. Die Kombination des hydrophoben CP und des hydrophileren DOPO resultiert in einer Verringerung der mechanischen Performance. Bei hohen Gehalten der beiden Additive kommt es letztlich zu einer Phasenseparation. Durch die Zweitphase aus CP werden Fehlstellen in das Netzwerk eingebracht,

was in der Verringerung der mechanischen Eigenschaften resultiert. Die Phasenseparation ist als kantige Struktur in der REM-Aufnahmen der Bruchfläche für 2,8 Gew.-% P CP + 1,3 Gew.-% P DOPO (siehe Abbildung 5.20) deutlich zu erkennen. Die rundlichen Löcher entstehen durch herausgetrennte CP-Phasen, während der mechanischen Belastung.

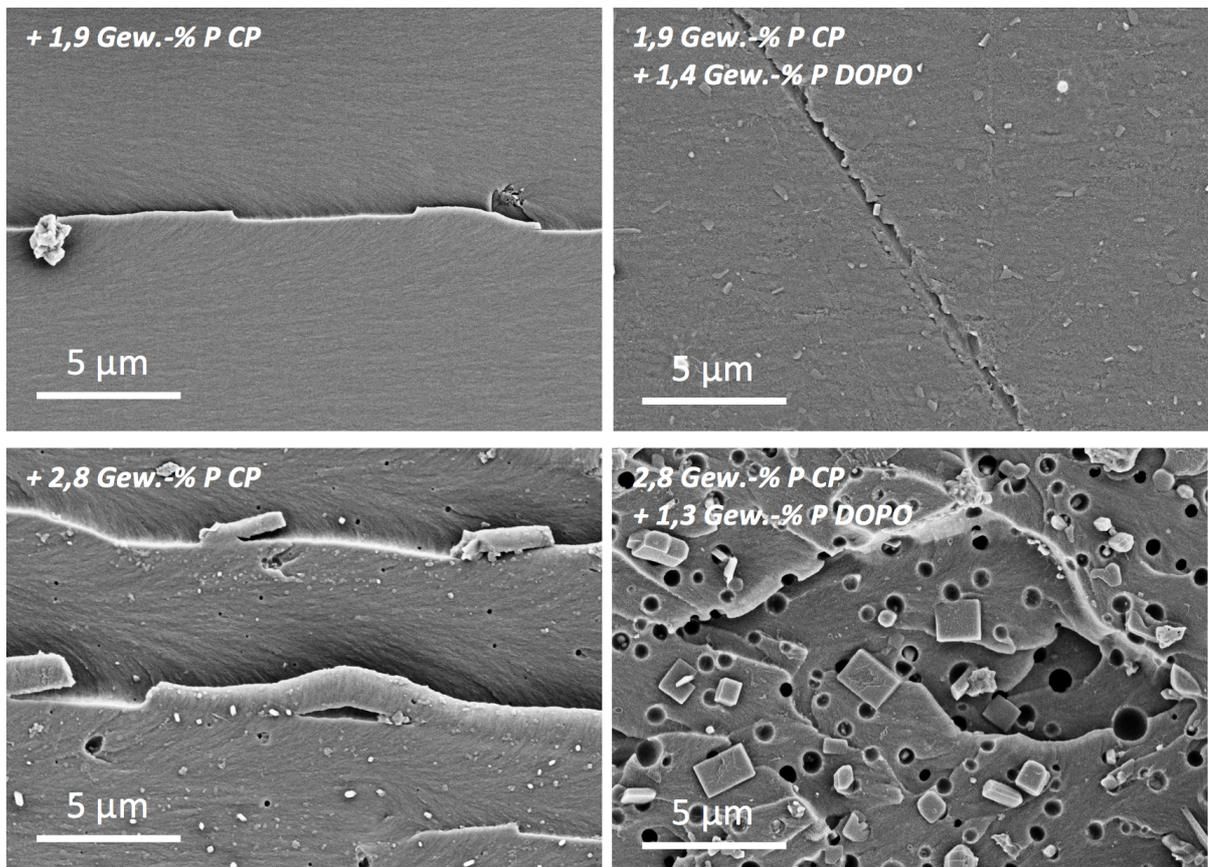


Abbildung 5.20: Bruchflächen der Reinharze mit 1,9 Gew.-% P CP (oben) und 2,8 Gew.-% P CP (unten) jeweils mit und ohne Zugabe des DOPO-FSM

Die nano-SiO₂ Partikel zeigen für alle hier untersuchten Systeme eine Verbesserung der Druckeigenschaften. Neben einem Modulanstieg auf 2500 MPa (4,4 Vol.-% nano-SiO₂) ist auch eine erhöhte Dehngrenze (114 ± 0 MPa bei 4,4 Vol.-% nano-SiO₂) feststellbar. Die Partikel besitzen einen deutlich höheren intrinsischen Modul, verglichen mit dem Grundharz, wodurch sich auch der Modul des Gesamtsystems erhöht [124,128]. Die Dehngrenze ist laut Literatur in erster Linie von der Partikel-Matrix-Grenzfläche (Interphase) abhängig [120,123]. Die erhöhte Dehngrenze lässt auf eine bessere Anbindung zwischen Partikel und Polymer

zurückschließen. Die Partikelverteilung hat ebenfalls keinen negativen Einfluss auf die mechanischen Kennwerte. Die nanoskaligen Teilchen sind selbst bei hohen Gehalten homogen im Harzsystem verteilt (siehe Abbildung 5.21), lediglich kleine Agglomerate sind aufzufinden.

Die Kombination aus DOPO und nano-SiO₂ resultiert in einer Steigerung des Moduls auf 2750 MPa bzw. 2810 MPa. Die Dehngrenze fällt für beide nano-SiO₂-Gehalte mit steigendem DOPO-Gehalt leicht ab. Die Zunahme des Moduls könnte sich durch die Versteifung des Netzwerkes aufgrund des sperrigen DOPO-Moleküls sowie dem Modulanstieg durch die SiO₂-Partikel erklären lassen. Die Abnahme der Dehngrenze resultiert aus einer zunehmenden Agglomeration der nano-Partikel durch DOPO. Die Partikelagglomerate sind in der TEM-Aufnahme in Abbildung 5.21 zu sehen. Durch die Zugabe des Flammenschutzadditivs DOPO verändert sich das chemische Potential des noch ungehärteten Duroplasts. Die Partikel-Partikel Wechselwirkung nimmt zu, wodurch vermehrt Agglomerate in der ausgehärteten Formulierung zu finden sind.

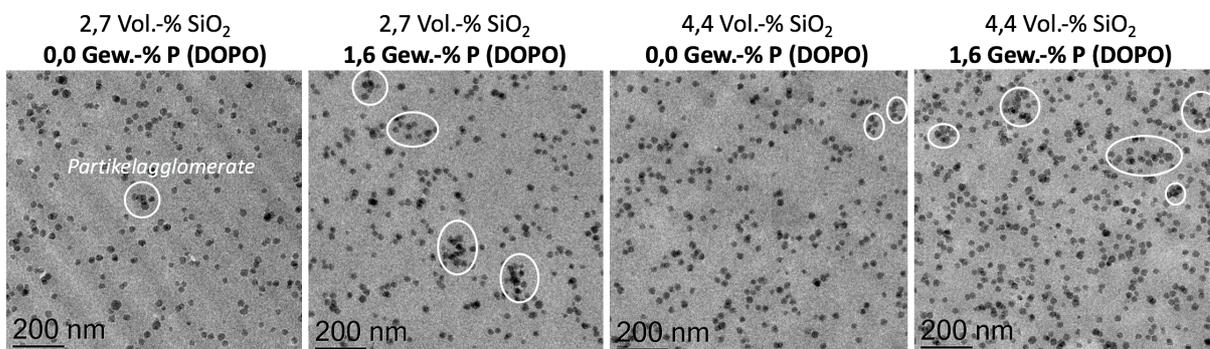


Abbildung 5.21: TEM Aufnahme der Harzsysteme mit nano-SiO₂ mit 2,7 Vol.-% SiO₂ und 4,4 Vol.-% SiO₂ jeweils mit bzw. ohne DOPO-Additiv

5.7 Zusammenfassung: DOPO und festphasenaktive Synergisten im Reinharz

Im Kapitel wurden die Effekte der Flammenschutzadditive auf ein niedrigviskoses Epoxidharz untersucht. Es wurde speziell das Spannungsfeld aus Verarbeitbarkeit, Flammschutzeffekt und der mechanischen Performance der flammgeschützten Formulierungen detaillierter beleuchtet. Als Additive wurden eine reaktive und organische (DOPO), eine unreaktive und

organische (CP) und eine unreaktive und anorganische (nano-SiO₂) Verbindung eingesetzt. Die drei eingesetzten Komponenten zeigen dabei verschiedene Einflüsse auf die jeweiligen Eigenschaften, welche hier zusammengefasst werden sollen.

Verarbeitbarkeit (Rheologie): Die Viskosität steigt bei zunehmenden Phosphorgehalten durch DOPO an, die Mischungen sind bis 5,3 Gew.-% P DOPO (max. möglicher Gehalt) im RTM-Prozess verarbeitbar. Die Viskosität zeigt durch die Zugabe des löslichen Flammenschutzadditivs Cyclophosphazen kaum eine Veränderung. Selbst hohe Gehalte von 2,8 Gew.-% Phosphor sind im RTM-Verfahren nutzbar. Die sphärischen nano-SiO₂-Partikel zeigen den stärksten Einfluss auf die Viskosität. Bei sehr hohen Anteilen können die Mischungen nicht mehr verarbeitbar sein. In der Arbeit wurden SiO₂-Gehalte bis zu 4,5 Vol.-% prozessiert.

Flammschutzwirkung: DOPO zeigt ein früheres Entzünden aller Proben (ebenfalls mit CP/SiO₂) aufgrund der geringeren thermischen Stabilität der P-O-C-Bindung. Die Wärmefreisetzung kann durch das Additiv für steigende P-Gehalte reduziert werden. Als Hauptflammschutzmechanismus wurden gasphasenaktive Mechanismen charakterisiert. Die Abgabe von PO-Radikalen in die Gasphase verläuft kontinuierlich über die komplette Branddauer ab.

Das Cyclophosphazen zeigt keinen signifikanten Einfluss auf die Entzündungszeit, die pHRR kann jedoch verringert werden. Die Flammschutzmechanismen wirken überwiegend in der Festphase, in der sich bei höheren Anteilen zunehmend Verkohlungs-schichten ausbilden und die Restmasse ansteigt. Durch die Zugabe von DOPO kann die pHRR weiter reduziert werden. Der Schichtbildungsmechanismus von CP wird hier durch DOPO verstärkt, was anhand der zunehmenden Restmasse mit steigenden DOPO-Gehalt messbar ist. Weiterhin werden PO-Radikale aus DOPO in die Gasphase abgegeben. Beide Flammschutzmechanismen stehen in Konkurrenz zueinander. Synergistische Effekte zwischen DOPO und CP lassen sich somit nur bei mittleren Additivgehalten (hier: 1,9 Gew.-% P CP + 1,4 Gew.-% P DOPO) nachweisen.

Die thermisch stabilen nano-SiO₂-Teilchen zeigen keinen Einfluss auf die Entzündungszeit, während die pHRR lediglich geringfügig verringert wird. Effekte in der Festphase zeigen sich als Ursache für die Wärmereduktion; die brennbare polymere Masse wird durch SiO₂ verringert. Durch Zugabe von DOPO stellt sich ein Plateau-Wert der pHRR bei P > 1,6 Gew.-% ein. Die Gasphasenaktivität von DOPO steigt für höhere Gehalte zunehmend an, während die

Restmasse bei etwa 1,6 Gew.-% P DOPO ein Maximum durchläuft. Beide Mechanismen zusammen resultieren letztlich im Plateau-Verlauf der pHRR. Es stehen erneut Festphasen- und Gasphaseneffekte in Konkurrenz zueinander. Eine ausgewogene Mischung mit Synergieeffekt liegt bei 2,5 Vol.-% SiO₂ + 1,6 Gew.-% P DOPO vor.

Mechanische Eigenschaften: Verglichen mit dem Harzsystem ohne FSM lässt DOPO den Druckmodul für hohe Gehalte leicht ansteigen, während sich die Dehngrenze verringert. Diese versteifende Wirkung könnte sich durch das sperrige DOPO-Molekül erklären lassen, welches chemisch in die Netzwerkstruktur eingebunden ist.

CP als alleiniges Additiv zeigt für hohe Gehalte eine Reduktion des Moduls und der Dehngrenze. Das Additiv liegt im Netzwerk „gelöst“ vor, was in einer weichmachenden Wirkung resultiert. Durch die Zugabe von DOPO fallen die Druckeigenschaften weiter ab. Die Inkompatibilität zwischen hydrophilen DOPO und hydrophoben CP könnte eine Ursache für die Verschlechterung der Mechanik sein. Die Inkompatibilität führt bei 2,8 Gew.-% P DOPO + 1,3 Gew.-% P CP letztlich zu einer Phasenseparation des CPs. Die Zweitphase fungiert als Fehlstelle, weshalb die Mechanik weiter verschlechtert wird.

Nano-SiO₂ lässt den Druckmodul aufgrund des höheren intrinsischen Moduls von SiO₂ ansteigen und die Dehngrenze wird wegen der starken Anbindung zwischen dem Netzwerk und den Partikeln ebenfalls verbessert. Durch die Kombination mit DOPO erhöht sich der Modul weiterhin aufgrund der Versteifung des Netzwerkes durch das sperrige DOPO-Molekül. Die Dehngrenze von nano-SiO₂ und DOPO wird leicht reduziert, wofür nano-SiO₂-Agglomerate, die durch die DOPO-Zugabe entstehen, verantwortlich sind.

6 Wirkungsweise der Additive im FKV-Laminat: Flamm- schutzmechanismen

Im nachfolgenden Kapitel werden die bereits untersuchten Additive und deren Kombination in den Faserverbund übertragen. Neben der flammhemmenden Wirkung wird auch der Einfluss des Fasertyps (E-Glas bzw. HT-C-Fasern) während der Verbrennung diskutiert.

6.1 Einfluss des Fasertyps auf die Flammenschutzparameter

Zunächst soll allgemein der Einfluss der Fasern auf die Cone-Kalorimeter Messwerte (t_{ti} , $pHRR$, Restmasse, EHC) beschrieben werden. Der Fasereinfluss wird hier anhand der Systeme ohne Flammenschutzmittel erörtert. Die Messwerte t_{ti} , $pHRR$, Restmasse und EHC für die CFK- und GFK-Laminat ohne FSM sind in Abbildung 6.1 dargestellt.

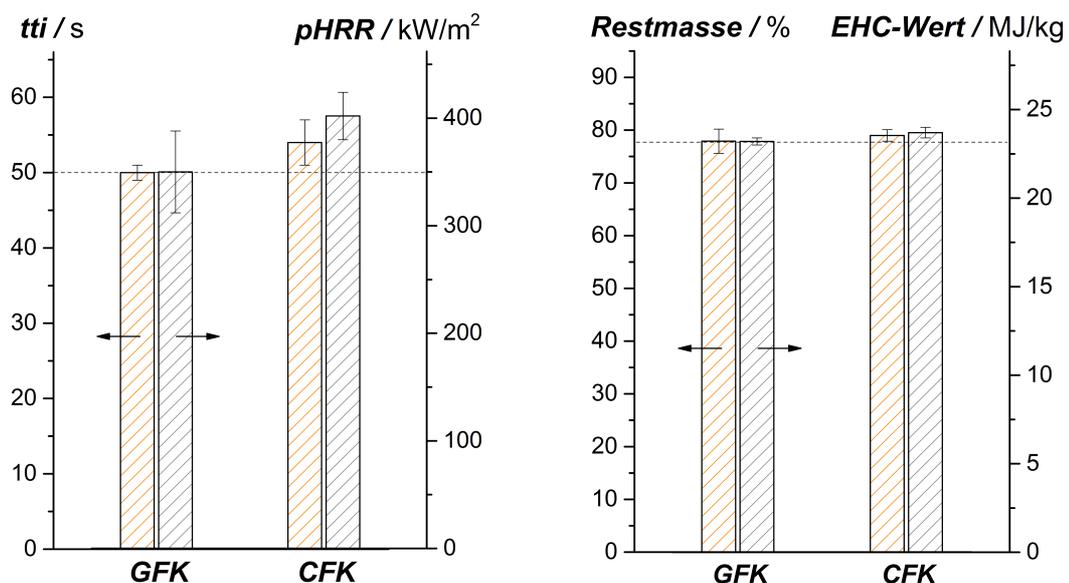


Abbildung 6.1: t_{ti} (time to ignition), $pHRR$ (peak heat release rate), Restmasse und EHC (Effective heat of combustion) der GFK- und CFK-Laminat ohne FSM

Zunächst ist zu erkennen, dass die C-Faserlaminat eine höhere Entzündungszeit (t_{ti}) sowie eine höhere maximale Wärmefreisetzung ($pHRR$) besitzen. Beide Effekte lassen sich auf die höhere intrinsische Wärmeleitfähigkeit der C-Fasern, verglichen mit den Glasfasern, zurückführen. Diese resultiert wiederum in einer höheren Wärmeleitfähigkeit (in Dickenrichtung)

der C-Faserlaminat (0,45 W/mK), verglichen mit den Glasfaserlaminaten (0,33 W/mK). Dadurch wird die Wärme auf der Oberfläche der C-Faserlaminat schneller ins Innere der Probe transportiert und die Zersetzungstemperatur des Matrixmaterials auf der Probenoberfläche (zeitlich) später erreicht. Die Probe entzündet sich folglich auch später, die t_{ti} steigt. Da der Energieeintrag in die Probe durch den Cone-Kalorimeter-Heizstrahler vorgegeben und zeitlich konstant ist, hat das C-Faserlaminat bis zum Brandbeginn folglich eine höhere Energiemenge, verglichen mit dem Äquivalent (gleiches Matrixmaterial) aus Glasfasern aufgenommen. Infolgedessen wird eine größere Menge an polymerer Masse im C-Faserlaminat stärker erhitzt. Beim Voranschreiten der Verbrennungsfront wird dadurch rapider Energie in Form von Verbrennungswärme freigesetzt und die peak Wärmefreisetzung steigt, verglichen mit dem Glasfaserlaminat, an.

Der EHC-Wert lässt sich, wie schon im Reinharzkapitel, erneut als Maß für die Gasphasenaktivität der eingesetzten Flammenschutzmittel heranziehen. Nimmt man die Laminat ohne FSM als Referenz an, dann wird der EHC-Wert lediglich verringert, wenn gasphasenaktive FSM an der Verbrennung partizipieren und PO-Radikale in die Gasphase übertreten. Die Laminat mit C-Fasern und Glasfasern jeweils ohne FSM besitzen somit unabhängig von anderen materiellen Einflussparametern den gleichen EHC-Wert von etwa 23,2 MJ/kg bzw. 23,7 MJ/kg. Wird nun das Gasphasenaktive DOPO-FSM zugegeben, dann liegen die EHC-Werte der CFK-Systeme tendenziell niedriger als die entsprechenden Äquivalente mit Glasfasern. Der Austritt von PO-Radikale in die Gasphase ist folglich bei den GFK-Laminaten gehemmt. Grund könnte die Beschaffenheit des Glasfasergewebes sein. Durch die feineren Rovings ist eine engere Webung gegeben, das Gewebe ist somit „dichter“. Dadurch kann auch der Austritt von PO-Radikale während der Verbrennung verlangsamt werden.

Die resultierende Restmasse der verbrannten Laminatproben wird vor allem durch die Fasermenge bestimmt. Bei gleichem FVG besitzen die Glasfaserlaminat aufgrund der höheren Dichte eine höhere Restmasse nach dem Cone-Kalorimeter Test. Der mittlere FVG der GFK-Laminat liegt mit 55 Vol.-% allerdings etwas unterhalb dem der CFK-Laminat (59 Vol.-%). Beide Effekte resultieren letztlich in einem ähnlichen Fasergewichtsanteil und somit in einer ähnlichen Restmasse.

Durch den hohen Einfluss der Fasern auf die Restmasse ist der Einfluss der Matrix vernachlässigbar. Selbst bei hohen Verbrennungsrückständen des Reinharzes von 15 Gew.-% würde die Restmasse des Laminates nur um 4-5 Gew.-% beeinflusst werden. Unter Berücksichtigung von Messfehlern (Cone-Kalorimeter, Bestimmung FVG, Probenmasse, u.a.) oder der Probenpräparation lassen sich Effekte der eingesetzten Flammenschutzmittel auf die Restmasse der Faserverbundlaminat nicht mehr sinnvoll diskutieren. Abweichungen in den Restmassen der Proben ergeben sich aus leicht unterschiedlichen Faservolumengehalten und werden in dieser Arbeit nicht über Mechanismen der FSM erklärt.

Somit gilt allgemein für die hier untersuchten Systeme:

- CFK-Laminat haben eine höhere Entzündungszeit, verglichen mit dem GFK-System.
- CFK-Laminat haben eine höhere pHRR, verglichen mit dem GFK-System.
- Beide Effekte sind auf die höhere Wärmeleitfähigkeit der CFK-Laminat (Dickenrichtung) zurückzuführen. Eine spätere Entzündung resultiert auch in einer höheren Energieaufnahme vor Brandbeginn und somit höheren pHRR.
- Die gasphasenaktive Wirkung von DOPO wird bei den GFK-Laminaten, verglichen mit dem CFK-System, gehemmt.
- Die Restmasse wird hauptsächlich von den Fasern bestimmt, die Verkohlungsreste der Matrixmaterialien spielen aufgrund des geringen Anteils lediglich eine untergeordnete Rolle für den Flammenschutz.

6.2 Flammenschutzwirkung und –mechanismen von DOPO

Im ersten Schritt wird der Einfluss des DOPO-FSM als alleiniges Additiv auf die Cone-Kalorimeter Messwerte pHRR (linke Achse) und EHC (rechte Achse) dargestellt. Im Balkendiagramm in Abbildung 6.2 sind die Messwerte für die E-Glasfaserverbundlaminat (links) und die HT-C-Faserverbundlaminat aufgetragen. Verglichen werden in Abbildung 6.2 jeweils die Laminat ohne Flammenschutzmittel (Novolac + IPDA/D230) mit den Laminaten mit steigenden Phosphorgehalt aus DOPO (0,8 Gew.-%, 1,6 Gew.-% und 2,5 Gew.-% P DOPO).

Betrachtet wird der Einfluss des DOPO-FSMs. Für die Laminat zeigt DOPO erneut eine Verschlechterung der time to ignition (siehe Tabelle 6.1). Wie schon im Reinharz ist auch bei den Faserverbundlaminaten eine Verringerung der tti bei steigenden DOPO-Gehalt messbar. Diese resultiert aus der geringeren thermischen Stabilität der P-O-C-Bindung. Weiterhin ist

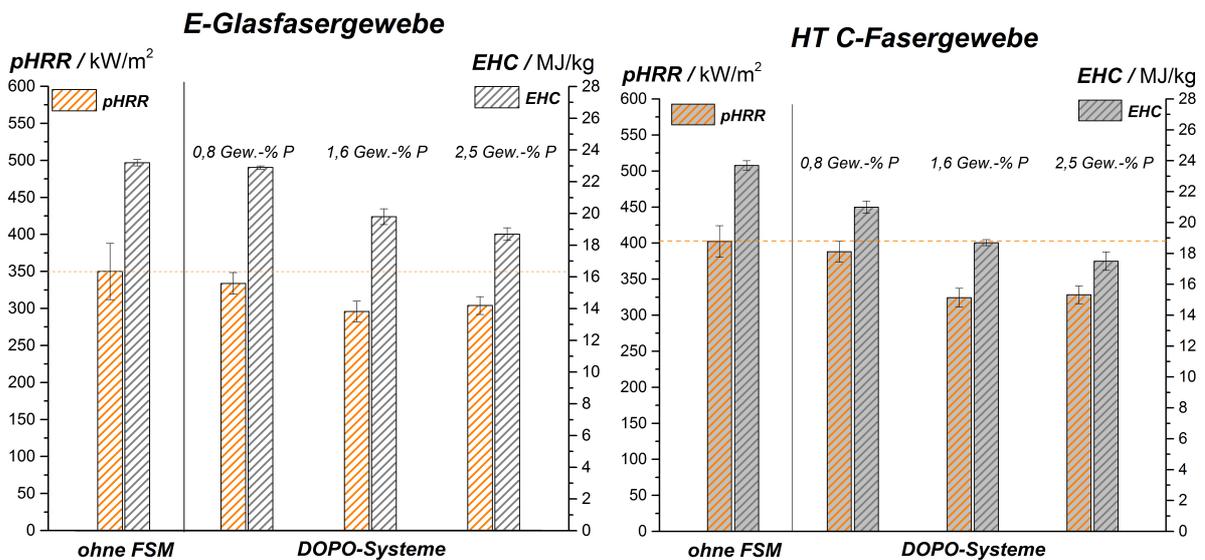


Abbildung 6.2: pHRR und EHC der untersuchten Faserverbundlaminat mit DOPO als Flammenschutzmittel, im Vergleich zum Laminat ohne FSM (Novolac + IPDA/D230)

bei den Laminaten eine Verbesserung der maximalen Wärmefreisetzungsrate messbar. Durch 0,8 Gew.-% P aus DOPO ist zunächst lediglich eine geringe Verbesserung der pHRR-Werte erkennbar. Erst ab einem Phosphorgehalt von 1,6 Gew.-% P sinkt die pHRR von 350 kW/m² (ohne FSM) auf 296 kW/m² für die Glasfaser-Laminat bzw. von 402 kW/m² (ohne FSM) auf 324 kW/m² für die C-Faserlaminat. Die weitere Erhöhung des Phosphorgehaltes aus DOPO bringt keine signifikante Verbesserung der maximalen Wärmefreisetzungsrate mehr mit sich. Der optimale Phosphorgehalt aus DOPO hinsichtlich pHRR liegt für die Faserverbundlaminat somit bei 1,6 Gew.-% P.

Der Flammenschutzmechanismus der DOPO-Komponente für die Laminat mit Glasfasern und C-Fasern lässt sich anhand der EHC-Werte in Abbildung 6.2 erörtern. Dieser Wert ist ein Maß für die Gasphasenaktivität phosphorbasierter FSM. Niedrige EHC-Werte lassen sich auf höhere Anteile an Phosphor in der Gasphase zurückführen. Durch die kontinuierliche Zugabe des DOPO-FSM in die Glas- und C-Faserverbundlaminat verringert sich der EHC-Wert kontinuierlich. Wird DOPO als alleiniges Additiv eingesetzt, so ist der hauptsächliche Flammenschutz durch die Flammvergiftung (Radikalfängermechanismus) in der Gasphase zu erklären.

Die Restmasse der Cone-Kalorimeter-Proben (siehe Tabelle 6.1) zeigt keinen Trend für das eingesetzte DOPO-Additiv. Die Restmasse liegt bei den Faserverbunden mit einem Mittelwert von 77,0 % (GFK) bzw. 74,5 % (CFK) deutlich oberhalb der Reinharzsysteme und wird hauptsächlich durch die Faserrückstände bestimmt.

Tabelle 6.1: Zusammenfassung der Cone-Kalorimeter-Messungen für die Lamine mit und ohne DOPO

Laminat	t_{ti} / s	pHRR / kW/m²	Restmasse / %	EHC / MJ/kg
GFK - ohne FSM	50 ± 1	350 ± 38	77,9 ± 2,3	23,2 ± 0,2
+ 0,8 Gew.-% P (DOPO)	49 ± 2	334 ± 15	79,8 ± 1,3	22,9 ± 0,1
+ 1,6 Gew.-% P (DOPO)	47 ± 2	296 ± 14	76,4 ± 0,5	19,8 ± 0,5
+ 2,5 Gew.-% P (DOPO)	47 ± 2	304 ± 12	72,8 ± 1,8	18,7 ± 0,4
CFK - ohne FSM	54 ± 3	402 ± 22	79,0 ± 1,1	23,7 ± 0,3
+ 0,8 Gew.-% P (DOPO)	54 ± 1	388 ± 15	74,8 ± 0,9	21,0 ± 0,4
+ 1,6 Gew.-% P (DOPO)	54 ± 2	324 ± 13	77,5 ± 0,5	18,7 ± 0,2
+ 2,5 Gew.-% P (DOPO)	49 ± 4	328 ± 12	69,6 ± 3,0	17,5 ± 0,6

Die Verbrennungsrückstände aus der Cone-Kalorimetrie der Lamine ohne FSM und 1,6 Gew.-% P DOPO in Abbildung 6.3 geben Aufschluss über die Festphase. Teilweise sind in Abbildung 6.3 einzelne Fasern bzw. Faserbündel zu sehen. Die Verbrennungsrückstände der Lamine ohne und mit Flammenschutzmittel besitzen optisch (Abbildung 6.3 links) keine signifikanten Unterschiede. In den vergrößerten Aufnahmen auf der rechten Seite von Abbildung 6.3 sind die Faseroberflächen zu sehen. Auf den Fasern sind teilweise Rußaggregate aus der Verbrennung zu erkennen. Obwohl die maximale Wärmefreisetzung durch höhere Anteile aus DOPO reduziert wird, konnten keine stabilen Verbrennungsrückstände in den REM-Aufnahmen nachgewiesen werden. Es handelt sich folglich um einen Flammenschutzmechanismus, der größtenteils in der Gasphase aktiv ist.

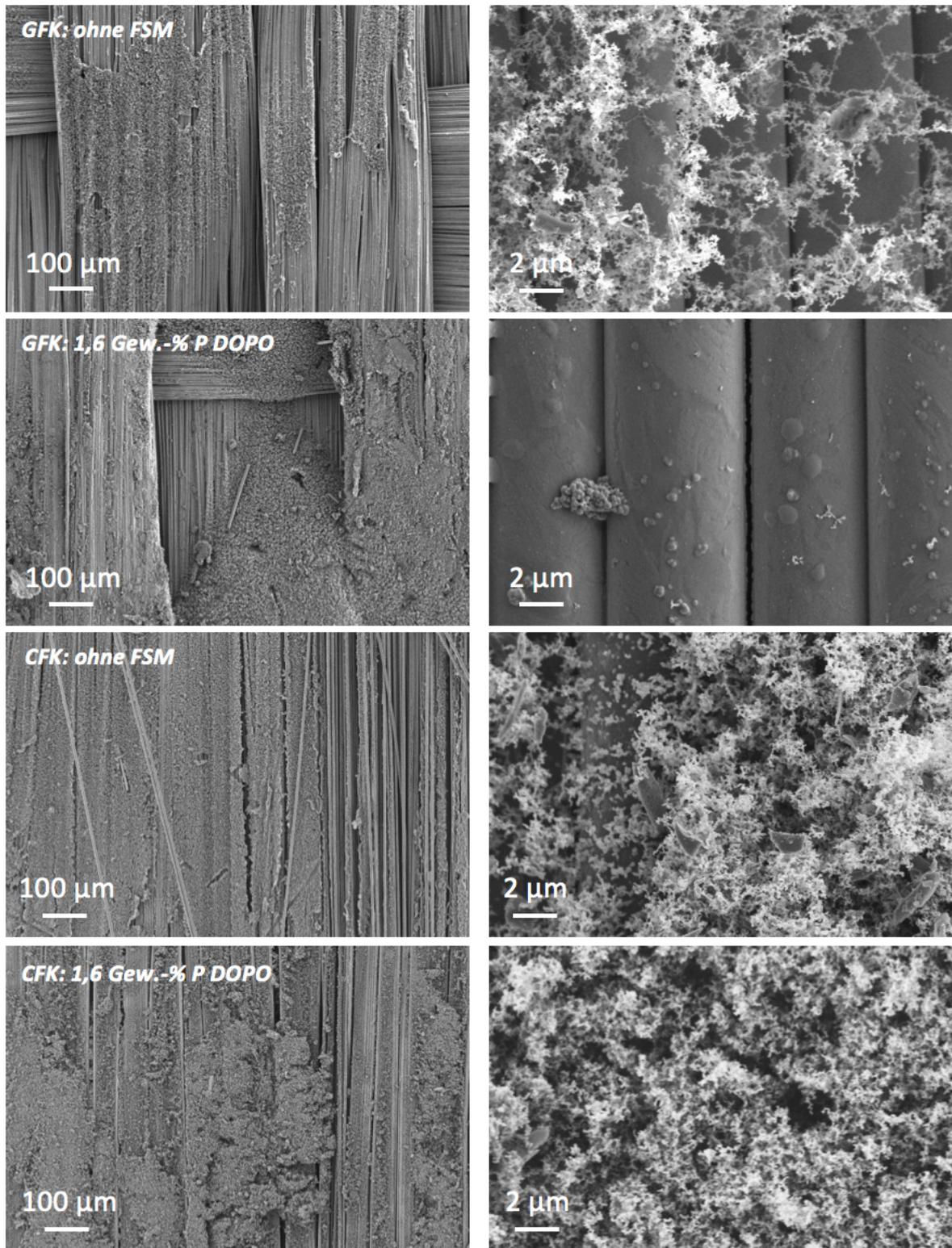


Abbildung 6.3: REM Aufnahmen der Cone-Kalorimeter-Verbrennungsrückstände ohne Flammenschutzmittel und mit 1,6 Gew.-% P DOPO (oben: GFK; unten: CFK)

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Flammenschutzmechanismus der DOPO-Lamine auf einen starken gasphasenaktiven Charakter zurückzuführen ist. Die Verringerung der EHC-Werte und somit der Übergang von Phosphor in die Gasphase sind als Mechanismen zur Reduktion der pHRR für die Glas- und C-Faserverbundlamine charakterisiert worden. Weiterhin lassen sich für die weiteren Diskussionen die nachfolgenden Aussagen treffen:

- Das DOPO-FSM bestimmt, wie schon im Reinharz diskutiert, das Entzündungsverhalten der Lamine. Für einen steigenden Anteil von DOPO wird die time to ignition folglich immer (im Rahmen der Messgenauigkeit) abfallen. Die t_{ti} wird deshalb im Nachfolgenden nicht mehr für die einzelnen Systeme diskutiert.
- Die pHRR- und EHC-Werte zeigen: Niedrige EHC-Wert (hohe Gasphasenaktivität) führen nicht zwangsläufig zu einer weiteren Reduktion der pHRR (siehe 2,5 Gew.-% P DOPO im CFK- und GFK-Laminat). Es könnte schlussgefolgert werden, dass Sättigungseffekte der Gasphase hier eine Rolle spielen.
- Das Laminat mit 1,6 Gew.-% P DOPO zeigt sowohl mit C-Fasern als auch mit Glasfasern den jeweils niedrigsten pHRR-Wert. Dieses Laminat wird deshalb im Nachfolgenden als Vergleichssystem herangezogen.

6.3 Flammwirkung der Additive im CFK-Laminat

6.3.1 Cyclophosphazene mit und ohne DOPO

Wie bereits im Reinharz werden die Systeme mit 1,9 Gew.-% P CP bzw. 2,8 Gew.-% P CP herangezogen und mit verschiedenen DOPO-Gehalten kombiniert (Abbildung 6.4). Als Referenz-Laminat wird für die weiteren Graphiken das Laminat mit 1,6 Gew.-% P DOPO genutzt, da es die niedrigste pHRR der untersuchten DOPO-Lamine besitzt. Die Ergebnisse der Cone-Kalorimeter-Messung für die CP und DOPO-Systeme sind in Abbildung 6.4 gezeigt.

Die pHRR der CFK-Lamine wird für zunehmenden Cyclophosphazene-Gehalt reduziert. Der Wert für 2,8 Gew.-% P CP liegt mit 364 kW/m^2 allerdings noch deutlich oberhalb des Vergleichslamines mit 1,6 Gew.-% P DOPO (324 kW/m^2). Die Wärmefreisetzung der CFK-Lamine mit CP als Additiv wird durch die weitere Kombination mit dem DOPO-FSM kontinuierlich verringert. Werden beide Additive in einem Laminat eingesetzt, so zeigt sich bei hohen Phosphoranteilen aus DOPO eine Verbesserung zum Vergleichssystem (1,6 Gew.-% P DOPO). Eine minimale pHRR von 307 kW/m^2 stellt sich für den höchsten Phosphorgehalt aus DOPO von 1,4 Gew.-% P bzw. 1,3 Gew.-% P ein.

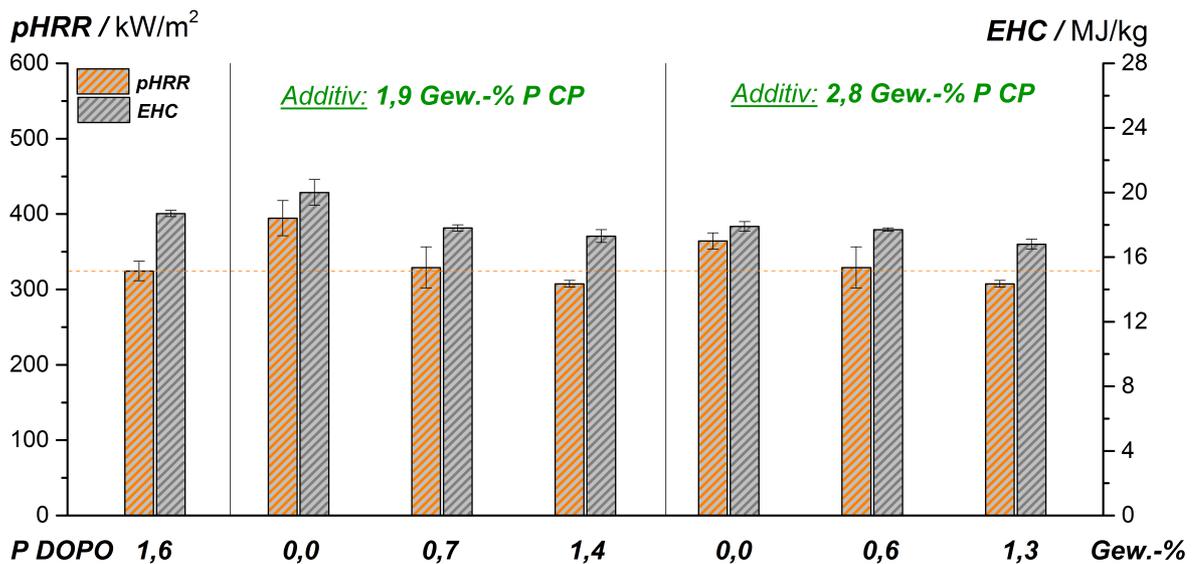


Abbildung 6.4: pHRR und EHC der untersuchten CFK-Laminat mit Cyclophosphazen und DOPO als Flammenschutzmittel

Betrachtet man den EHC-Wert (Maß für Gasphasenaktivität) für die CFK-Laminat mit CP, so ist erkennbar, dass dieser für 1,9 Gew.-% P CP von 20,0 MJ/kg auf 17,9 MJ/kg (2,8 Gew.-% P CP) abnimmt. Es lässt sich somit eine partielle Gasphasenaktivität des Cyclophosphazens schlussfolgern. Wird den Matrixsystemen mit CP nun weiterhin DOPO zugegeben, so fällt auch der EHC-Wert weiter ab. Bei 1,9 Gew.-% P CP ist die Abnahme prozentual stärker ausgeprägt (min. Wert: 17,3 MJ/kg bei höchsten DOPO-Gehalt). Für 2,8 Gew.-% P ist lediglich eine geringe Reduktion des EHC-Wertes zu detektieren (16,8 MJ/kg). Beide Werte liegen somit unterhalb des EHC-Wertes für das Vergleichslaminat mit 1,6 Gew.-% P DOPO (18,7 MJ/kg). Die niedrigeren pHRR-Werte von DOPO+CP könnten sich somit durch Effekte in der Gasphase erklären lassen.

Für die Systeme mit CP+DOPO als Matrixadditiv für die CFK-Laminat konnte folgendes gezeigt werden: Die kontinuierliche Abnahme des EHC-Wertes für steigende DOPO-Gehalte lässt auf eine Zunahme der Gasphasenaktivität zurückschließen. Folglich nimmt auch die pHRR für höhere DOPO-Gehalte kontinuierlich ab. Der Flammenschutzmechanismus könnte somit hauptsächlich von Effekten in der Gasphase geprägt sein. Hohe Anteile an CP und DOPO resultieren nicht in einer verbesserten Flammwirkung. Bei hohen P-Gehalten im Gesamtsystem könnten sich Sättigungseffekte in der Gasphase einstellen.

6.3.2 Nano-SiO₂ mit und ohne DOPO

Die pHRR-Werte und EHC-Werte (Maß für Gasphasenaktivität) aus der Cone-Kalorimetrie für die CFK-Laminat mit nano-SiO₂ und DOPO sind in Abbildung 6.5 abgebildet.

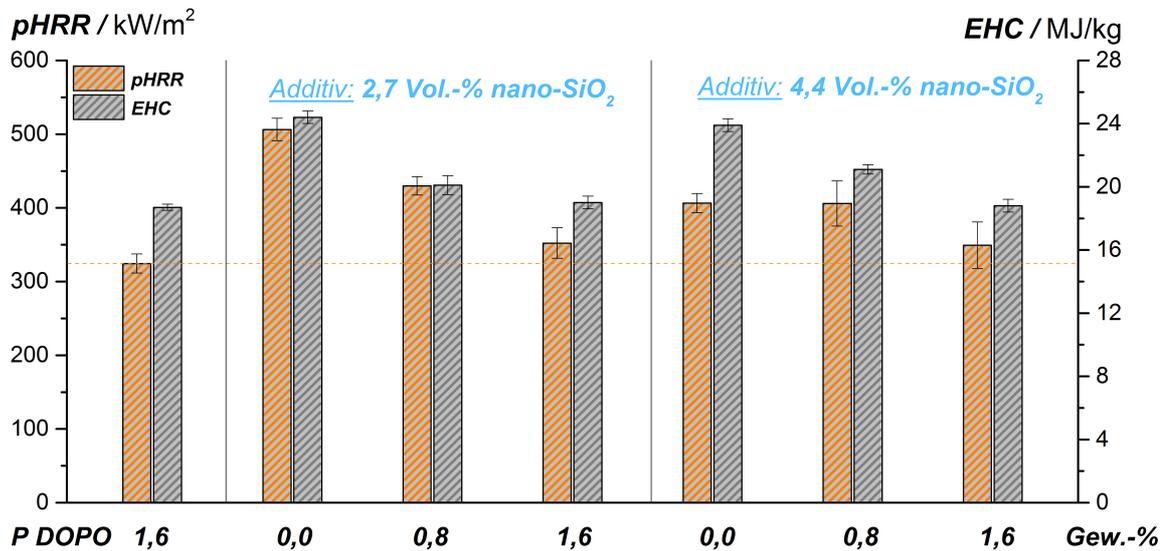


Abbildung 6.5: pHRR und EHC der untersuchten CFK-Laminat mit nano-SiO₂ und DOPO als Flammenschutzmittel

Die Abbildung 6.5 verdeutlicht, dass 2,7 Vol.-% SiO₂ mit 506 kW/m² pHRR-Wert eine sehr hohe Wärmefreisetzung zeigt. Bei niedrigen SiO₂-Anteilen zeigen die Teilchen keine signifikante Flammenschutzwirkung. Erst durch die Erhöhung des Anteils auf 4,4 Vol.-% SiO₂ ist eine Verbesserung der pHRR auf 406 kW/m² zu erkennen. Wird den beiden CFK-Laminaten mit nano-SiO₂ nun kontinuierlich DOPO zugegeben, so fällt der pHRR-Wert stetig ab. Bei einem P-Anteil aus DOPO von 1,6 Gew.-% wird somit der niedrigste Wert von etwa 350 kW/m² (beide Systeme mit SiO₂) erreicht. Die Werte liegen im Rahmen der Standardabweichung in einem ähnlichen Bereich zu den pHRR-Werten des CFK-Vergleichslaminats mit 1,6 Gew.-% P DOPO. Ein kombinatorischer Effekt konnte hier nicht nachgewiesen werden.

Der EHC-Wert bleibt für die CFK-Laminat mit nano-SiO₂ als alleiniges Additiv zunächst unverändert (24,4 MJ/kg bzw. 23,9 MJ/kg). Da die Teilchen keinen Phosphor besitzen, liegt auch keine Gasphasenaktivität vor. Durch die Zugabe des DOPO-FSM ist für beide nano-SiO₂-Systeme eine Reduktion des EHC-Wertes erkennbar. Mit steigenden DOPO-Gehalt nimmt der Wert auf 19 MJ/kg (2,7 Vol.-% SiO₂) bzw. 18,8 MJ/kg (4,4 Vol.-% SiO₂) ab. Mit

steigendem DOPO-Gehalt gehen folglich mehr PO-Radikale in die Gasphase über. Die EHC-Werte liegen somit auf einem vergleichbaren Niveau zu dem CFK-Laminat mit 1,6 Gew.-% P DOPO.

Für die Systeme mit SiO₂+DOPO als Matrixadditiv für die CFK-Laminatate konnte Folgendes gezeigt werden: Die kontinuierliche Abnahme des EHC-Wertes für steigende DOPO-Gehalte lässt auf eine Zunahme der Gasphasenaktivität zurückschließen. Die Teilchen behindern den Übergang der Radikale von der Fest- in die Gasphase nicht. Dadurch nimmt auch die pHRR für höhere DOPO-Gehalte kontinuierlich ab. Der Flammenschutzmechanismus könnte somit hauptsächlich von Effekten in der Gasphase geprägt sein. Ein kombinatorischer Effekt zwischen SiO₂ und DOPO kann nicht nachgewiesen werden.

6.4 Flammwirkung der Additive im GFK-Laminat

6.4.1 Cyclophosphazen mit und ohne DOPO

In Abbildung 6.6 sind die pHRR- und EHC-Werte (Maß für Gasphasenaktivität) der GFK-Laminatate mit Cyclophosphazen (1,9 Gew.-% und 2,8 Gew.-% P CP) in Kombination mit DOPO aufgetragen. Als Referenz-System wird das Laminat mit 1,6 Gew.-% P DOPO angegeben, da es den niedrigsten pHRR-Wert aller DOPO-Systeme gezeigt hat.

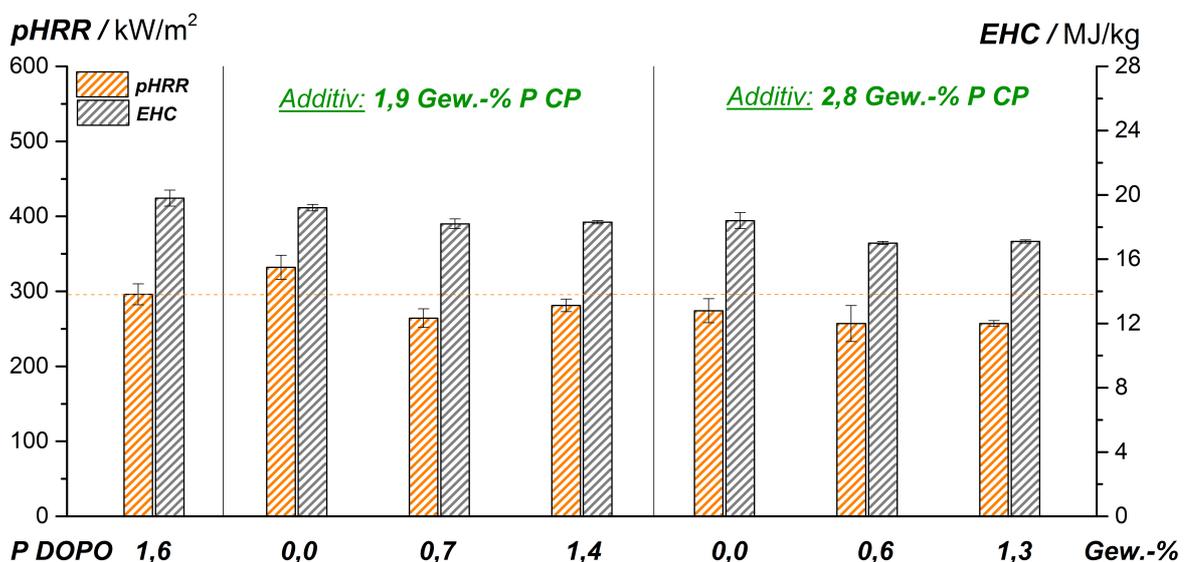


Abbildung 6.6: pHRR und EHC der untersuchten GFK-Laminatate mit Cyclophosphazen und DOPO als Flammenschutzmittel

Für die Lamine mit Glasfasern zeigt sich eine Reduktion der maximalen Wärmefreisetzung für 1,9 Gew.-% P CP von 332 kW/m^2 auf 274 kW/m^2 bei 2,8 Gew.-% P CP. Die Erhöhung des Phosphoranteils aus Cyclophosphazen bringt folglich eine Verbesserung der Wärmefreisetzung mit sich. Wird CP mit DOPO kombiniert, ist ein minimaler pHRR-Wert von jeweils etwa 260 kW/m^2 für 0,7 Gew.-% P DOPO (1,9 Gew.-% P CP) bzw. 0,6 Gew.-% P DOPO (2,8 Gew.-% P CP) messbar. Eine weitere Erhöhung des Phosphorgehaltes aus DOPO liefert keine weitere Reduzierung der pHRR für beide CP-Anteile.

Die EHC-Werte der GFK-Lamine mit CP zeigen eine partielle gasphasenaktive Wirkung des Flammenschutzmittels Cyclophosphazen (siehe ebenso CP+DOPO im CFK-Laminat). Die EHC-Werte liegen bei $19,2 \text{ MJ/kg}$ (1,9 Gew.-% P CP) und $18,4 \text{ MJ/kg}$ (2,8 Gew.-% P CP). Eine Abnahme des EHC-Wertes, was einer Zunahme der Gasphasenaktivität entspricht, ist also messbar. Sobald DOPO zugegeben wird, durchläuft der EHC-Wert (wie die pHRR) ein Minimum bei 0,7 Gew.-% P bzw. 0,6 Gew.-% P DOPO. Bei 1,9 Gew.-% P CP + DOPO liegt das Minimum bei $18,2 \text{ MJ/kg}$, bei 2,8 Gew.-% P CP + DOPO bei $17,0 \text{ MJ/kg}$. Der Übertritt von PO-Radikalen in die Gasphase wird anscheinend gehemmt: Hohe DOPO-Anteile resultieren nicht zwangsläufig in einer hohen Gasphasenaktivität.

Für die Systeme mit CP+DOPO als Matrixadditiv für die GFK-Lamine konnte Folgendes gezeigt werden: Für die pHRR-Werte wird durch Zugabe von DOPO ein Minimum erreicht, bis bei hohen Gehalten an DOPO die pHRR wieder ansteigt. Der EHC-Wert erreicht bei ca. 0,7 Gew.-% P DOPO einen Plateau-Wert. Der Übergang der PO-Radikale vom Festkörper in die Gasphase wird bei hohen Mengen an DOPO gehemmt. Zum einen wird der Eintritt der PO-Radikale in die Gasphase durch das Glasfasergewebe gehemmt bzw. verlangsamt (siehe Kapitel 6.2), zum anderen baut das partiell festphasenaktive FSM Cyclophosphazen Verkohlungs-schichten auf. Die Gasphasenaktivität könnte durch die Barriere aus Glasfasergewebe und Verkohlungs-schicht abnehmen, weshalb sich bei hohen Additivgehalten bei den Glasfasersystemen mit CP und DOPO der pHRR-Wert nicht weiter reduzieren lässt.

6.4.2 Nano-SiO₂ mit und ohne DOPO

Die pHRR-Werte und EHC-Werte (Maß für Gasphasenaktivität) aus der Cone-Kalorimetrie für die GFK-Lamine mit nano-SiO₂ und DOPO sind in Abbildung 6.7 abgebildet.

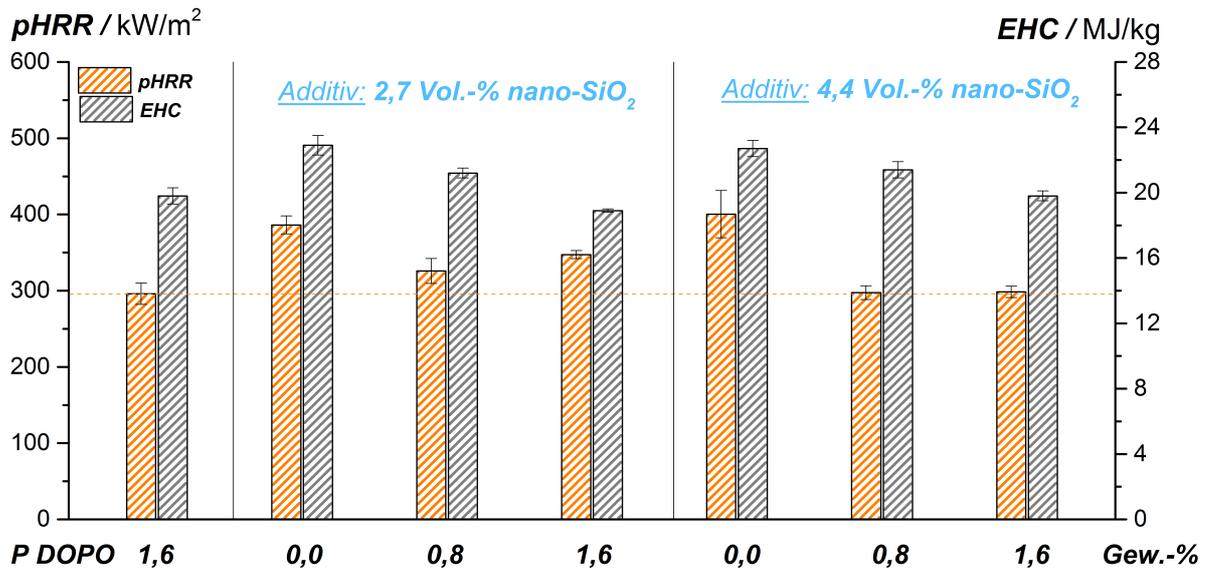


Abbildung 6.7: pHRR und EHC der untersuchten GFK-Laminat mit nano-SiO₂ und DOPO als Flammenschutzmittel

Die pHRR-Werte der GFK-Laminat mit nano-SiO₂ (ohne DOPO) zeigen keinen flammhemmenden Effekt der Teilchen. Bei 2,7 Vol.-% SiO₂ liegt eine pHRR von 386 kW/m² vor, bei 4,4 Vol.-% SiO₂ liegt die pHRR bei 400 kW/m². Das Additiv nano-SiO₂ zeigt für die GFK-Laminat somit keine Verbesserung der Flammenschutzwirkung. Werden die nanoskalierten Teilchen mit dem DOPO-FSM kombiniert, zeigt sich eine minimale pHRR bei 0,8 Gew.-% P DOPO. Das Minimum der max. Wärmefreisetzung liegt für 2,7 Vol.-% SiO₂ bei 326 kW/m², für 4,4 Vol.-% SiO₂ bei 297 kW/m². Der pHRR-Wert liegt damit auf einem Niveau mit dem GFK-Vergleichslaminat mit 1,6 Gew.-% P DOPO. Durch nano-SiO₂ kann der P-Gehalt aus DOPO bei gleichem pHRR-Wert folglich halbiert werden. Eine weitere Steigerung der DOPO-Komponente für die nano-SiO₂-Systeme bringt bei den GFK-Laminaten keine weitere Verbesserung der pHRR-Werte mit sich.

Betrachtet werden nun die EHC-Werte der GFK-Laminat mit nano-SiO₂. Es ist zu erkennen, dass der EHC-Wert mit 22,9 MJ/kg und 22,7 MJ/kg für die Laminat mit SiO₂ als Additiv unverändert bleibt. Die Teilchen haben keine gasphasenaktive Komponente, der EHC sinkt nicht. Erst durch die weitere Zugabe des FSMs DOPO werden die EHC-Werte reduziert. Es zeigt sich, dass der EHC-Wert für die GFK-Laminat mit 2,7 Vol.-% SiO₂ und 4,4 Vol.-%

SiO₂ kontinuierlich abfällt. Bei 1,6 Gew.-% P DOPO wird das Minimum der EHC-Werte (18,9 MJ/kg bzw. 19,8 MJ/kg) erreicht.

Für die Systeme mit SiO₂+DOPO als Matrixadditiv für die GFK-Laminatete konnte Folgendes gezeigt werden: Der EHC-Wert (Maß für die Gasphasenaktivität) fällt für die GFK-Laminatete mit SiO₂ bei steigendem DOPO-Gehalt kontinuierlich ab. Der Übergang der PO-Radikale vom Festkörper in die Gasphase ist somit auch für hohe Mengen an PO möglich. Dennoch fallen die pHRR-Werte bei größeren Mengen DOPO (P > 0,8 Gew.-%) nicht weiter ab. Es könnte sich eine Sättigung an PO-Radikalen in der Gasphase einstellen (wie bereits bei den DOPO-Laminateten, siehe Kapitel 6.2).

6.5 Zusammenfassung: flammhemmende Wirkung im FKV-Laminat

In der Arbeit wurde die Flammenschutzwirkung der Additive DOPO, CP, nano-SiO₂ sowie die Wirkung der kombinatorischen Systeme aus CP und DOPO als auch nano-SiO₂ und DOPO in CFK- und GFK-Laminateten untersucht. Im Nachfolgenden sollen die wichtigsten Erkenntnisse kurz dargelegt werden:

- Die Fasern haben zwar einen Einfluss auf den Zeitpunkt der Entzündung, ausschlaggebend für den Abbaubeginn ist aber die Matrix.
- Aufgrund der hohen Restmasse, bedingt durch die Verstärkungsfasern, sind Effekte des Matrixmaterials in der Festphase vernachlässigbar.
- Anhand des EHC-Wertes lassen sich Rückschlüsse auf den Flammenschutzmechanismus in der Gasphase ziehen.
- Das Additiv DOPO ist vorwiegend in der Gasphase aktiv. Die niedrigste pHRR wurde bei 1,6 Gew.-% P DOPO erreicht. Eine weitere Erhöhung des P-Gehaltes aus DOPO auf 2,5 Gew.-% P bringt keine Verringerung der pHRR. Es könnten sich Sättigungseffekte in der Gasphase einstellen.
- Cyclophosphazene zeigt festphasenaktiven und partiell gasphasenaktiven Charakter. Die Zugabe des Additivs resultiert in einer Verringerung der max. Wärmefreisetzung.
- CP und DOPO erreichen eine Reduktion der pHRR-Werte durch gasphasenaktive Mechanismen. Bei den CFK-Laminateten könnten sich für hohe P-Gehalte im Gesamtsystem (DOPO+CP) Sättigungseffekte in der Gasphase ergeben. Bei den GFK-Laminateten wird der Übertritt der PO-Radikale in die Gasphase durch das Gewebe und Verkohlungsrückstandsschichten gehemmt.
- Nano-SiO₂ als alleiniges Additiv zeigt im Faserverbund nur eine geringfügige Verbesserung der max. Wärmefreisetzung. Die brennbare Masse wird bei den Laminateten bereits durch die Fasern stark verringert, der Effekt der nicht-brennbaren SiO₂-Teilchen ist deshalb marginal.

- Nano-SiO₂ und DOPO: Das Brandverhalten wird hauptsächlich von DOPO bestimmt. Die Reduktion der pHRR-Werte könnte als Folge der Gasphasenaktivität von DOPO auftreten. Bei den GFK-Laminaten könnten sich zudem Sättigungseffekte in der Gasphase einstellen. Verglichen mit dem Laminat mit 1,6 Gew.-% P DOPO ergibt sich durch die Kombination SiO₂-DOPO kein Vorteil hinsichtlich pHRR.

Die Kombinationssysteme mit den niedrigsten pHRR-Werten für die verschiedenen Laminat sind in Tabelle 6.2 tabellarisch dargestellt. Die Tabelle gibt an, welcher P-Gehalt aus DOPO erforderlich ist, um in Kombination mit dem zweiten Additiv (CP oder SiO₂) eine minimale pHRR zu erzielen. Für die GFK-Laminat wird der minimale pHRR-Wert bereits bei 0,8 Gew.-% bzw. 0,7 Gew.-% und 0,6 Gew.-% P DOPO erreicht. Bei den CFK-Laminat ist ein höherer P-Gehalt aus DOPO erforderlich.

Weiterhin wird in Tabelle 6.2 der minimale pHRR-Wert der jeweiligen Additivkombination in Relation zum pHRR-Wert des Vergleichslaminat mit 1,6 Gew.-% P DOPO als einziges Additiv gesetzt. Dadurch lässt sich nachweisen, ob eine Verbesserung oder Verschlechterung durch die Additivkombination eingetreten ist.

Tabelle 6.2: Zusammenfassung der Flammchutzergebnisse der Laminat

Faser- typ	Additivkombination	P-Gehalt DOPO für min. pHRR	Verbesserung der pHRR zu 1,6 Gew.-% P DOPO
CFK	DOPO	1,6	-
CFK	1,9 Gew.-% P CP + DOPO	1,4	Ja
CFK	2,8 Gew.-% P CP + DOPO	1,3	Ja
CFK	2,7 Vol.-% SiO ₂ + DOPO	1,6	Nein
CFK	4,4 Vol.-% SiO ₂ + DOPO	1,6	Nein
GFK	DOPO	1,6	-
GFK	1,9 Gew.-% P CP + DOPO	0,7	Ja
GFK	2,8 Gew.-% P CP + DOPO	0,6	Ja
GFK	2,7 Vol.-% SiO ₂ + DOPO	0,8	Nein
GFK	4,4 Vol.-% SiO ₂ + DOPO	0,8	Nein

Es zeigt sich, dass lediglich die Systeme mit CP eine Reduktion der Wärmefreisetzung in Kombination mit DOPO nach sich ziehen. Für nano-SiO₂ sind keine Kombinationseffekte mit DOPO erkennbar, jedoch lässt sich bei den GFK-Laminaten der P-Gehalt aus DOPO bei gleicher pHRR von 1,6 Gew.-% auf 0,8 Gew.-% halbieren.

Die Tabelle spiegelt letztlich wider, welche Additive als vielversprechend gelten. Die mechanische Charakterisierung erfolgt lediglich an den Proben, die eine minimale pHRR in der jeweiligen Konzentrationsreihe aufweisen. Für die GFK-Lamine werden somit die Proben mit dem mittleren P-Gehalt aus DOPO, für die CFK-Lamine die Proben mit dem hohen P-Gehalt aus DOPO diskutiert.

7 Wirkungsweise der Additive im FKV-Laminat: Mechanische Eigenschaften

Die vielversprechendsten Faserverbundlaminat hinsichtlich minimaler pHRR-Werte (siehe Tabelle 6.2) werden im nachfolgenden Kapitel auf ihre Druckeigenschaften untersucht. Im Fokus steht der Einfluss der FSM-Additive auf die mechanischen Eigenschaften der Laminat. Im Anschluss wird die Post-Fire-Performance der Laminat untersucht. Hierbei werden die während der Verbrennung entstehenden Rückstände mit der Restfestigkeit nach einem Brandereignis im Cone-Kalorimeter korreliert. Belastet werden die verbrannten Glasfaser- und C-Faserverbundlaminat auf Druck und im Drei-Punkt-Biegeversuch.

7.1 Einfluss der Additive auf die Druckeigenschaften

7.2 Druckeigenschaften der GFK-Laminat

Die nachfolgenden mechanischen Untersuchungen der unbeschädigten GFK-Laminat beschäftigen sich mit den flammschutzoptimierten Systemen. Untersucht werden folglich die GFK-Laminat mit „mittlerem“ DOPO-Gehalt (jeweils 0,8 Gew.-%, 0,7 Gew.-% P bzw. 0,6 Gew.-% P DOPO). Als Referenzen werden zudem die Ergebnisse der Laminat ohne Flammschutzmittel und mit 1,6 Gew.-% P DOPO gezeigt. Der Druckmodul sowie die Druckfestigkeit der GFK-Laminat sind in Abbildung 7.1 dargestellt. **Die Messwerte wurden auf den mittleren Faservolumengehalt normiert.**

Im linken Balkendiagramm der Abbildung 7.1 ist der Druckmodul für die einzelnen GFK-Laminat mit verschiedenen Additiven aufgetragen. Die Graphik zeigt weiterhin den Mittelwert (MW) des Druckmoduls aller untersuchten Proben mit der Standardabweichung (Bereich zwischen 26 GPa und 30 GPa). Es ist zu erkennen, dass die einzelnen Additive im Rahmen der Standardabweichung geringfügig um den Mittelwertbereich schwanken. Lediglich das Glas-Faserverbundlaminat ohne Flammschutzmittel zeigt einen etwas geringeren Druckmodul.

Eine Verschlechterung des Druckmoduls durch die Additive konnte nicht nachgewiesen werden. Der Modul der Faserverbundproben ist hauptsächlich von den Fasern abhängig. Effekte wie beispielsweise Faserfehlorientierungen, Fasern, die prozessbedingt nicht mehr in die Vor-

zugsrichtung orientiert sind, spielen eine größere Rolle. Die Matrixadditive zeigen nur einen geringen Einfluss auf den Modul der Laminare. Effekte der Matrixadditive auf den Modul zeigen sich z.B. durch eine Störung der Interphase. Die Kraffteinleitung in die Fasern kann durch die Matrixadditive gestört werden, wodurch der Modul abfällt. Derartige Effekte können für die hier untersuchten Additive nicht nachgewiesen werden.

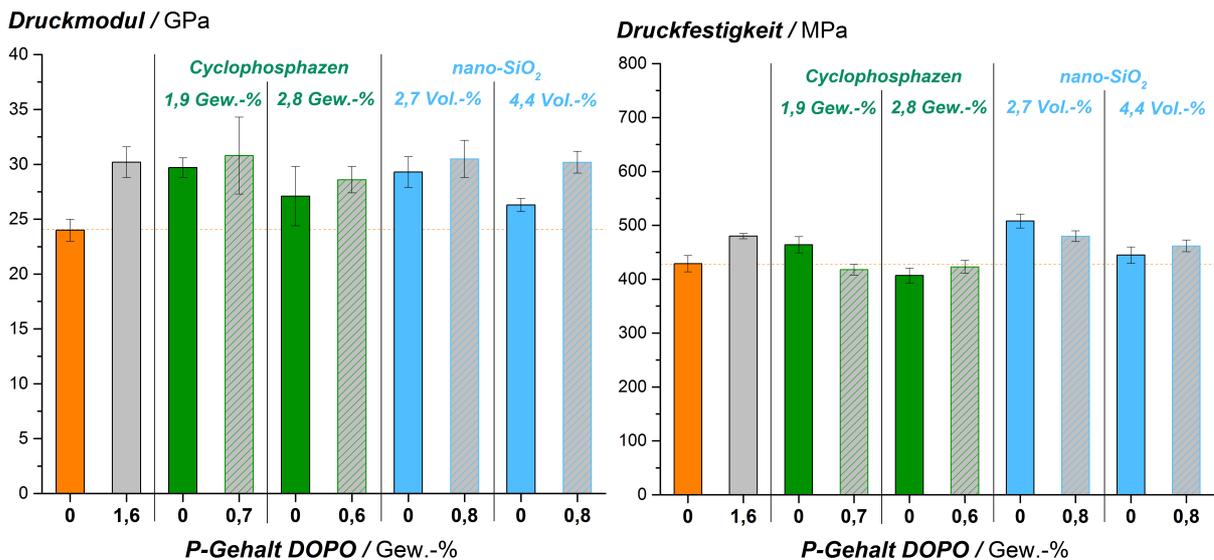


Abbildung 7.1: Druckmodul (links) und Druckfestigkeit (rechts) der untersuchten (flammschutzoptimierten) GFK-Laminare; Additivgehalte: Phosphorgehalt für DOPO bzw. CP und Volumenanteil für nano-SiO₂

Der Einfluss der Additive auf die Druckfestigkeit ist ebenfalls gering. Die Laminare liegen in einem vergleichbaren Bereich um den Mittelwertbereich (MW) der Druckfestigkeit aller Laminare. Tendenziell zeigen die GFK-Laminare mit nano-SiO₂-Teilchen eine etwas höhere Druckfestigkeit, während die Laminare mit Cyclophosphazen eine tendenziell geringere Druckfestigkeit besitzen. Hohe Additivgehalte sollten, um die mechanische Performance der Glasfaserverbundlaminare nicht zu stark zu verringern, allerdings vermieden werden.

An dieser Stelle sei auf die mechanische Performance der Reinharze (Kapitel 5.6) verwiesen. In den Reinharzuntersuchungen wurde gezeigt, dass die nano-Teilchen eine Vergrößerung des Reinharz-Moduls mit sich bringen. Das Additiv Cyclophosphazen hingegen zeigt tendenziell eine Verschlechterung des Reinharzmoduls. Analog dazu lässt sich für die Druckfestigkeit der GFK-Laminare die gleiche Tendenz erkennen. Ein hoher Reinharzmodul ist relevant für die

Druckfestigkeit der Lamine, da durch eine Versteifung der Matrix ein Ausknicken der Fasern behindert wird; die Druckfestigkeit steigt an. Analog dazu führt eine Verringerung des Matrixmoduls zu einem früheren Ausknicken der Fasern. Die Entwicklung des Reinharzmoduls spiegelt sich folglich in den Druckfestigkeiten der Lamine wider. Nano-SiO₂ führt tendenziell zu einer Verbesserung, CP tendenziell zu einer Verschlechterung der Druckfestigkeit.

7.3 Druckeigenschaften der CFK-Lamine

Die Evaluierung der mechanischen Eigenschaften der CFK-Lamine erfolgt ebenfalls an den Matrixsystemen mit optimierten Flammseigenschaften (siehe Tabelle 6.2). Für die CFK-Lamine ist ein „höherer“ Phosphorgehalt aus DOPO (1,6 Gew.-%, 1,4 Gew.-% bzw. 1,3 Gew.-% P DOPO) notwendig, um die Wärmefreisetzung zu verringern. In Abbildung 7.2 sind der Druckmodul und die Druckfestigkeit der CFK-Lamine mit den verschiedenen Matrixsystemen dargestellt. Vergleichend sind ebenfalls die C-Faserverbundlamine ohne Flammenschutzmittel und mit 1,6 Gew.-% P DOPO aufgetragen. In der Graphik ist zudem der Mittelwertbereich (MW) des Druckmoduls der untersuchten Proben dargestellt. **Die Messwerte wurden auf den mittleren Faservolumengehalt normiert.**

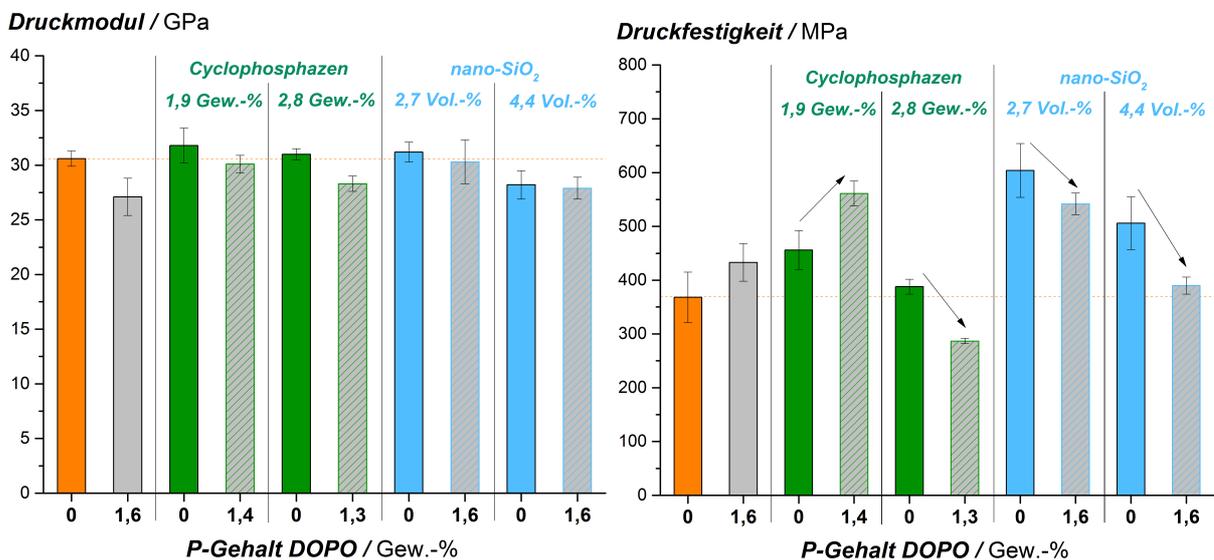


Abbildung 7.2: Druckmodul (links) und Druckfestigkeit (rechts) der untersuchten (flammenschutzoptimierten) C-Faserverbundlamine: Additivgehalte: Phosphorgehalt für DOPO bzw. CP und Volumenanteil für nano-SiO₂

Es ist ersichtlich, dass die Druckmodule aller Laminat im Rahmen der Standardabweichung auf einem Niveau liegen. Faserverbundproben, die einen deutlich höheren bzw. niedrigeren Modul haben, sind folglich nicht erkennbar. Der Druckmodul wird (wie bereits bei den GFK-Laminaten erläutert) hauptsächlich von den Fasern bestimmt. Ein negativer Einfluss der Additive auf die Faser-Matrix-Anbindung (Interphase), was eine Verringerung des Moduls zur Folge hätte, ist für die untersuchten Additive nicht zu erkennen.

Die Druckfestigkeit (Abbildung 7.2) zeigt eine Abhängigkeit von den untersuchten Additiven. Wird dem CFK-Laminat ohne Flammschutzmittel (368 MPa, oranger Balken) DOPO zugegeben, steigt die Druckfestigkeit (433 MPa, grauer Balken) leicht an. Durch die Interaktion des sperrigen DOPO-Moleküls in das Netzwerk kommt es zu einer Versteifung der Matrix. Wie bereits in den Reinharzuntersuchungen gezeigt, wird der Modul des Harzsystems durch DOPO erhöht. Durch die steifere Matrix wird das Ausknicken der Verstärkungsfasern behindert. Die Druckfestigkeit des Laminates steigt an.

Das Additiv Cyclophosphazen (grüne Balken) führt zunächst zu einer Erhöhung der Druckfestigkeit (1,9 Gew.-% P CP) auf 456 MPa. Bei höheren CP-Anteilen (2,8 Gew.-% P CP) fällt die Festigkeit wieder auf 388 MPa ab. Auch hier spiegelt sich der Verlauf des Reinharzmoduls aus Kapitel 5.6 in der Druckfestigkeit der CFK-Laminat wider.

Die Kombination von CP und DOPO (graugrüne Balken) lässt zwei unterschiedliche Tendenzen erkennen. Bei einem niedrigeren Gehalt an CP (1,9 Gew.-% P CP) ist eine Erhöhung der Druckfestigkeit des CFK-Laminats durch Zugabe von DOPO (1,4 Gew.-% P DOPO) messbar. Die Druckfestigkeitssteigerung aus DOPO und CP könnte sich mittels chemischer Interaktion der Additive erklären lassen. Cyclophosphazen könnte mit DOPO und dem Epoxidnetzwerk durch die aromatischen Strukturen in Wechselwirkung treten und somit festigkeitssteigernde Effekte zur Folge haben. Bei einem CP Gehalt von 2,8 Gew.-% P fällt die Druckfestigkeit durch DOPO-Zugabe hingegen auf 287 MPa ab. Für hohe CP und DOPO Gehalt kommt es zur Bildung einer Zweitphase aus Cyclophosphazen (siehe Abbildung 5.20). Die Zweitphase fungiert im Faserverbundwerkstoff als Fehlstelle, was eine drastische Reduktion der Druckfestigkeit bei 2,8 Gew.-% P CP + 1,3 Gew.-% P DOPO nach sich zieht.

Die nano-SiO₂-Teilchen (blaue Balken) zeigen zunächst eine Verbesserung der Festigkeit auf 604 MPa (2,7 Vol.-% nano-SiO₂), erst bei höheren Gehalten verringert sich der Wert auf

506 MPa (4,4 Vol.-% nano-SiO₂). Für einen steigenden Anteil an nano-Teilchen durchläuft die Festigkeit einen Maximalwert. Hier wurde ein lokales Maximum der Druckfestigkeit bei 2,7 Vol.-% nano-SiO₂ ermittelt. Für höhere Gehalte fällt die Festigkeit wieder ab. Dieser Effekt lässt sich auf eine kontinuierliche Zunahme des Reinharzmoduls durch die nano-Teilchen erklären. Dahingegen wirken sich die Teilchen allerdings negativ auf die interlaminaire Schubfestigkeit im Laminat aus [121]. Die beiden gegenläufigen Effekte bewirken einen maximalen Wert über den SiO₂-Gehalt.

Die Zugabe von DOPO bei den Laminaten mit nano-SiO₂ verschlechtert die Festigkeit (542 MPa bzw. 390 MPa) für beide SiO₂-Gehalte. Die Abnahme der Festigkeit durch DOPO-Zugabe könnte sich durch die SiO₂-Agglomeratbildung erklären lassen. Abbildung 5.21 zeigt, dass sich durch die Kombination aus DOPO und SiO₂ zunehmend Agglomerate bilden. Diese fungieren in den engen Zwischenräumen der Fasern bzw. Faserbündel im Faserverbundwerkstoff als Fehlstellen. Die Festigkeit des CFK-Laminats wird dadurch verschlechtert.

7.4 Post-Fire-Performance der Faserverbundlaminat

Die Post-Fire-Performance der Laminat wird anhand verbrannter Proben evaluiert. Zur Untersuchung werden im Cone-Kalorimeter getestete Proben genutzt, da reproduzierbare Brandszenarien eingestellt werden können. Die verbrannten Proben werden im Druckversuch und im Drei-Punkt-Biegeversuch hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften untersucht. Zur Analyse der Ergebnisse werden Kraft-Weg-Kurven herangezogen, woraus die maximale Kraft abgelesen wird.

Zur Berechnung der vorherrschenden Spannung beim Versagen der Probe wird die maximale Kraft mit der Ausgangsgeometrie des unverbrannten Laminates verrechnet. Die dadurch ermittelte Festigkeit wird als technische Festigkeit bezeichnet. Dieses Vorgehen hat zwei entscheidende Vorteile. Zum einen wird die Geometrie der Proben nach dem Brandereignis vernachlässigt, was die Messung der unterschiedlichen Probengeometrien erleichtert. Zum anderen wird die so ermittelte Spannung einem realen Versagensfall nachempfunden. Nach einem realen Brandereignis ist ebenso unbekannt, wie sich die Probengeometrie verändert hat, allerdings ist bekannt, welches Material verbaut wurde und in welcher Ausgangsgeometrie das Bauteil vorgelegen hat. Somit lässt sich mit den hier generierten Daten im „Worst Case“ Sze-

nario eines Brandes die minimal ertragbare Spannung des Laminates bei vollständigem Abbau der Matrix vorhersagen.

Die ermittelten technischen Festigkeiten aus den Druckversuchen sind in Abbildung 7.3 gezeigt. Die Auftragung erfolgt über die Verkohlungsrückstandsmasse des Reinharzes (T_{d700}). Durch die Verbrennung der Matrix entstehen verschiedene Mengen an Verbrennungsrückständen. Die Einteilung der Proben erfolgt in kohlenstoffreiche Verbrennungsrückstände durch DOPO und/oder CP und glasartige Verbrennungsrückstände durch nano-SiO₂ und nano-SiO₂ mit DOPO. Für DOPO und/oder CP liegt der höchste Verbrennungsrückstand bei 20 %, für nano-SiO₂ bzw. nano-SiO₂ + DOPO liegt er bei 13 %. In den Grafiken sind die GFK- (links) und die CFK-Laminare (rechts) dargestellt.

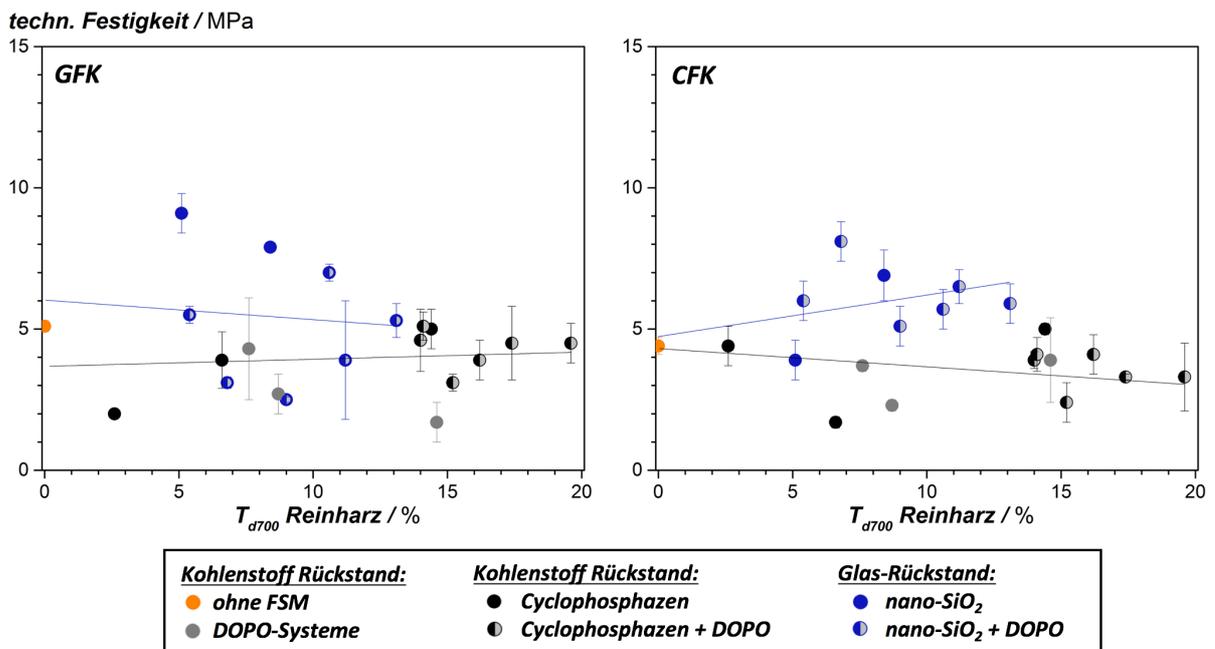


Abbildung 7.3: Technische Festigkeit der untersuchten Faserverbundlaminare im Druckversuch (links: GFK, rechts: CFK)

Im Druckversuch zeigt sich sowohl für die GFK-Laminare als auch die CFK-Laminare eine geringe technische Festigkeit. Diese befindet sich für die verschiedenen Matrixsysteme bzw. Verbrennungsrückstände in einem Bereich zwischen 1 MPa und 10 MPa. Damit kommt es durch den Brandprozess und dem Abbau der Matrix zu einer Reduktion der Festigkeit von mehreren 100 MPa. Wird berücksichtigt, dass ein Großteil der Harzmatrix durch den Ver-

brennungsprozess beschädigt wurde, lassen sich die geringen Werte erklären. Die Verbrennungsrückstände belaufen sich auf maximal 20 Gew.-% (T_{d700} , TGA) bezogen auf die Harzmatrix. Somit sind bis zu 80 Gew.-% der Matrix verbrannt, wodurch ein hochporöser Rückstand entsteht. Dieser ist besonders kritisch für das Versagensverhalten, da er kaum Stabilität bei Druckbelastung liefert [34].

Weiterhin zeigt Abbildung 7.3, dass sich für das GFK- und CFK-Laminat ohne FSM ($T_{d700} = 0,0\%$) eine techn. Festigkeit von etwa 5 MPa nach der Cone-Kalorimeter Messung einstellt. Die höheren intrinsischen Fasereigenschaften (Modul, Festigkeit) der C-Fasern können durch den porösen Rückstand nicht mehr genutzt werden. Eine Krafteinleitung in die Faser ist durch den starken Abbau der Matrix kaum möglich. Dahingegen sind Abbaueffekte der C-Fasern durch Oxidation für die Festigkeit nach dem Brandereignis nicht relevant. Die C-Fasern liegen nach dem Cone-Kalorimeter-Test mit einem Durchmesser von $6,5\ \mu\text{m}$ (unabhängig vom FSM, vorher $7\ \mu\text{m}$) vor, was einer prozentualen Abnahme von lediglich 8 % entspricht.

Zuletzt lassen sich Unterschiede im Druckversuch der GFK- und besonders der CFK-Lamine für die verschiedenen Matrixsysteme aufzeigen. Betrachtet man jeweils gleiche Rückstandsmengen (gleicher T_{d700}), ist zu erkennen, dass der glasartige Rückstand (nano-SiO₂ und DOPO) tendenziell eine höhere technische Festigkeit zeigt als kohlenstoffbasierte Verbrennungsrückstände von DOPO und/oder CP. Besonders deutlich ist dieser Effekt bei den CFK-Laminaten zu sehen. Die Art des Verbrennungsrückstandes spielt somit für die Post-Fire-Festigkeit eine entscheidende Rolle. Bei den glasartigen Systemen könnten durch die hohen Temperaturen während der Verbrennung bereits Sintereffekte der nano-SiO₂-Teilchen eine Rolle spielen. Es kommt durch die Glasschicht zu einer Art „Verkleben“ der Fasern miteinander, was in einer höheren technischen Festigkeit resultiert.

Die grundsätzlich geringen Festigkeitswerte lassen sich letztlich auch durch die Belastung erklären. Im Druckversuch zeigen sich besonders Matrixeffekte als entscheidend für das Versagen der Probe, das Versagensverhalten ist stark matrixdominant.

Im Weiteren werden deshalb Drei-Punkt-Biegeversuche diskutiert. Im Biegeversuch sind ebenso Matrixeffekte nachweisbar. Das Versagen der Post-Fire-Proben im Drei-Punkt-Biegeversuch ist durch ein sukzessives Versagen der einzelnen Faserlagen gekennzeichnet.

Nach einem linearen Anstieg der technischen Spannung kommt es zum Versagen der ersten Lage. Dabei ist von einem Abscheren der Faserlage von der darunterliegenden Lage auszugehen. Im weiteren Verlauf steigt die technische Spannung wieder an, bis zum Versagen der nächsten Faserlage. Es wird vermutet, dass durch den Verkohlungsrückstand eine gewisse Anhaftung zwischen den Einzellagen vorhanden ist. Durch die zunehmende Verformung der verbrannten Probe lässt sich somit auf die Stabilisierende Wirkung des Verkohlungsrückstands zurückschließen.

Die Ergebnisse der Drei-Punkt-Biegeprüfung (technische Festigkeit) sind in Abbildung 7.4 dargestellt. Die Einteilung erfolgt analog zum Druckversuch in glasartige und kohlenstofffreie Rückstände. Links sind die technischen Festigkeiten der GFK-, rechts die der CFK-Lamine abgebildet.

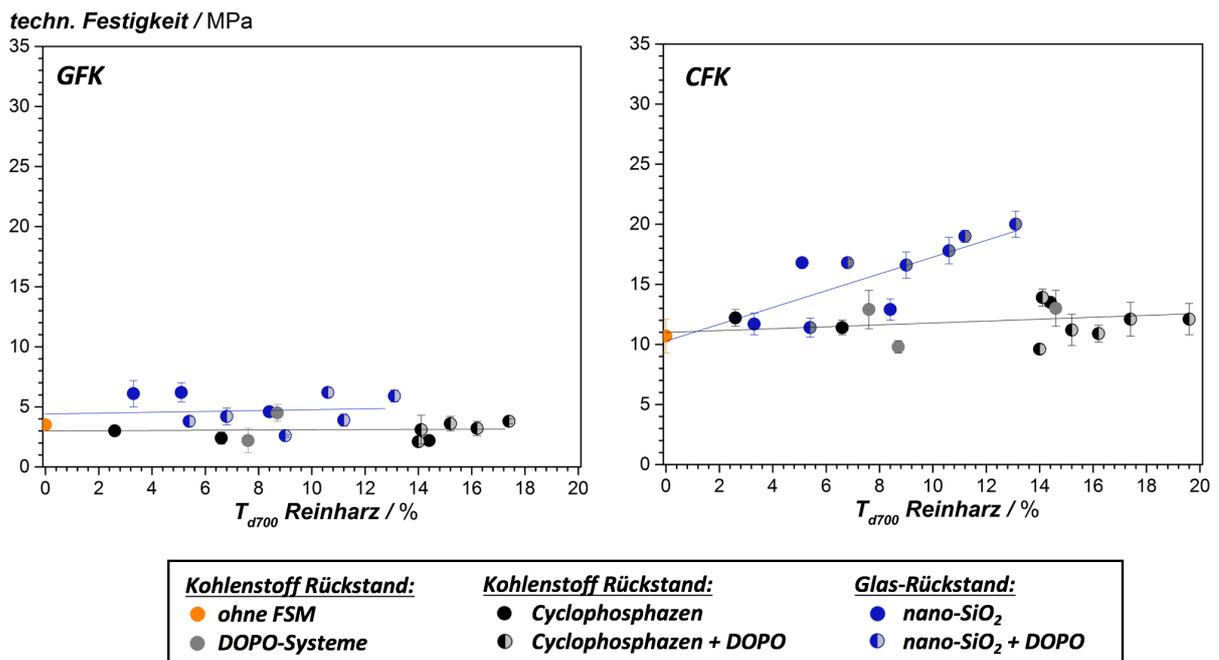


Abbildung 7.4: Technische Festigkeit der untersuchten Faserverbundlamine im Drei-Punkt-Biegeversuch (links: GFK, rechts: CFK)

Zunächst ist zu sehen, dass die GFK-Lamine eine deutlich geringere Biegefestigkeit als die CFK-Lamine zeigen. Bei den jeweiligen Laminen ohne FSM z.B. ist ein Unterschied von 3,5 MPa (GFK) zu 10,5 MPa (CFK) allein durch den Faser-Typ zu erkennen. Die Unterschie-

de zwischen GFK- und CFK-Laminat lassen sich im Drei-Punkt-Biegeversuch durch die Belastung erklären. Durch die Biegung nehmen die Fasern selbst bei geringer Faser-Matrix-Anbindung eine gewisse Spannung auf. Die höheren intrinsischen Fasereigenschaften der C-Fasern sind somit dominanter als beispielsweise beim Druckversuch. Dies resultiert letztlich in einer höheren Belastbarkeit der CFK-Lamine im Drei-Punkt-Biegeversuch.

Betrachtet man nun den Einfluss des Verbrennungsrückstandes, so ist zu erkennen, dass die glasartigen Rückstände aus nano-SiO₂ bzw. nano-SiO₂ und DOPO, verglichen mit den kohlenstoffhaltigen Rückständen, eine tendenziell höhere Festigkeit liefern. Die glasartigen Schichten wirken bei gleicher Menge an Verbrennungsrückstand stabilisierender auf das Laminat. Wie bereits beschrieben, kann es bei den nano-SiO₂-Teilchen durch die hohen Temperaturen während der Verbrennung bereits zu einer partiellen Versinterung kommen. Der Verbrennungsrückstand wirkt dadurch stabilisierend, es kommt zu einer Art „Verklebung“ der Fasern bzw. Faserbündel durch die Glasschicht. Die technische Festigkeit der Lamine mit glasartigem Rückstand steigt an.

Während bei den GFK-Laminaten mit zunehmendem Anteil an glasartigem Rückstand die technische Festigkeit annähernd konstant bleibt, kommt es bei den CFK-Laminaten mit glasartigem Rückstand zu einer Zunahme der Festigkeit mit steigendem T_{d700}-Wert. Der höchste Wert ist bei T_{d700} = 13 % mit einer Festigkeit von 20 MPa zu finden. Die Festigkeit des CFK-Laminates ohne FSM wurde somit verdoppelt. Die glasartigen Rückstände zeigen bei den C-Faser-Laminaten eine bessere Anbindung als bei den Glasfaserlaminaten. Es könnte somit eine höhere Affinität zwischen dem SiO₂ Verbrennungsrückstand und den C-Fasern vorliegen.

Entgegen dem Stand der Technik konnte für die hier untersuchten Flammenschutzmittel eine Verbesserung der Post-Fire-Eigenschaften mit einem Flammenschutzmittel (nano-SiO₂ in Kombination mit DOPO) erzielt werden.

7.5 Zusammenfassung: Einfluss der Additive auf das mechanische Verhalten

Die mechanischen Eigenschaften der unverbrannten Faserverbundlamine wurden im Druckversuch ermittelt. Es wurden GFK- und CFK-Lamine untersucht. In der nachfolgenden Zusammenfassung soll allgemein auf die Ergebnisse eingegangen werden. Es wird nicht zwi-

schen GFK- und CFK-Laminat unterschieden, sondern es sollen allgemeine Aussagen über den Additiveinfluss getroffen werden. Die tendenziellen Einflüsse der Additive auf die Lamineigenschaften ändern sich durch den Faser-Typ nicht.

Für den Druckmodul der einzelnen Faserverbundlamine zeigten sich keine signifikanten Veränderungen durch das Matrixadditiv. Der Druckmodul wird vorwiegend durch die Verstärkungsfasern (Faserfehlorientierungen oder ähnliches) bestimmt. Eine geringe Faser-Matrix-Anbindung durch die Additive, die ebenfalls eine Reduktion des Moduls zur Folge hätte, konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Druckfestigkeit der Lamine wird hingegen deutlich stärker von den Additiven der Matrix beeinflusst. Besonders die Veränderung des Reinharzmoduls durch die Additive ist entscheidend. Höhere Reinharzmoduli führen zu einer Druckfestigkeitserhöhung im Laminat, da das kritische Ausknicken der Verstärkungsfasern im Druckversuch behindert wird.

DOPO als alleiniges Additiv zeigt eine Verbesserung der Druckfestigkeit der Lamine, verglichen mit dem Laminat ohne FSM, das sperrige DOPO-Molekül führt zu einer Versteifung der Matrix und somit zu einer Erhöhung der Druckfestigkeit.

Cyclophosphazen erhöht zunächst die Druckfestigkeit und verringert sie bei höheren CP-Anteilen wieder. Analog dazu verläuft ebenfalls der Reinharzmodul. Durch DOPO und CP kommt es grundsätzlich zu einer Reduktion der Druckfestigkeit. Die chemische Inkompatibilität zwischen dem hydrophilen DOPO und dem hydrophoben CP resultiert in einer Festigkeitsabnahme. Vor allem bei hohen Additivgehalten kommt es zu einer Phasenseparation des CP, wodurch Fehlstellen im Laminat entstehen, die die Festigkeit herabsetzen.

Die Druckfestigkeit der nano-SiO₂ System durchläuft ebenfalls ein Maximum. Beim Versagen der Proben kommt es zum Ausknicken von Faserbündeln, was zum katastrophalen Versagen der kompletten Probe führt. Ein hoher Gehalt SiO₂ erhöht den Modul des Reinharzes, was eine Druckfestigkeitssteigerung mit sich bringt. Allerdings verringern die Teilchen auch zunehmend die interlaminare Schubfestigkeit, weshalb die Festigkeit abfällt. Für die Kombination aus DOPO und nano-SiO₂ zeigt sich erneut die Agglomeratbildung der nano-Teilchen als kritisch. Durch die chemische Modifizierung des Grundharzes mit DOPO kommt es zur

Bildung von SiO₂-Agglomeraten. Diese könnten in den Faserzwischenräumen als Fehlstellen fungieren und die Druckfestigkeit der Lamine reduzieren.

Die Post-Fire-Performance der verbrannten Laminatproben konnte anhand von Druckversuchen und Drei-Punkt-Biegeversuchen evaluiert werden. Die Festigkeit der verbrannten Lamine wird durch den Verbrennungsrückstand, dessen Anteil und chemische Natur bestimmt. Die Verbrennungsrückstände werden in kohlenstoffhaltigen Rückstand aus DOPO und/oder CP und glasartige Rückstände aus nano-SiO₂ bzw. nano-SiO₂ und DOPO eingeteilt. Bei den Versuchen zeigten sich glasartige Verbrennungsrückstände als deutlich effektiver, um eine Erhöhung der Post-Fire-Festigkeit zu erzielen. Durch die hohen Temperaturen könnte eine partielle Versinterung der nano-Teilchen stattfinden, wodurch die Fasern bzw. Faserbündel miteinander „verklebt“ werden. Bei den CFK-Laminaten konnte durch den glasartigen Verbrennungsrückstand eine Verdopplung der Festigkeit erreicht werden. Entgegen dem Stand der Technik konnte somit eine Steigerung der Post-Fire-Eigenschaften durch die eingesetzten Additive generiert werden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Zusammenfassung und allgemeine Schlussfolgerungen

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine wissenschaftliche Grundlage für die Wirkungsweise und Effektivität verschiedener Flammenschutzmittelsysteme im Reinharz und Faserverbundwerkstoff zu schaffen. Kernaufgabe ist dabei, die Wärmefreisetzung des Faserverbundwerkstoffes zu reduzieren. Gleichzeitig sollen die mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes sowie dessen Post-Fire-Performance durch die eingesetzten Additiv-Kombinationen nicht verschlechtert werden. Die Arbeit konzentriert sich auf die flammhemmenden Eigenschaften der Additive sowie deren Einfluss auf die Mechanik.

Die Faserverbundwerkstoffe werden im RTM-Verfahren hergestellt. Zunächst mussten deshalb geeignete Additive und ein geeignetes Grundharz ausgewählt werden. Als Harzsystem wurde ein niedrigviskoses Epoxid-Novolac-Harz und zwei flüssige Aminhärter (IPDA/D230 im Verhältnis 50:50) festgelegt. Die Auswahl der FSM konzentrierte sich auf lösliche bzw. im Harz oder Härter gebundene Additive sowie nanoskalige Teilchen. Eine Filtration der Additive am zu infiltrierenden Fasergewebe soll dadurch vermieden werden. Aus dem aktuellen Stand der Technik wurden DOPO (reaktiv, organisch, phosphorbasiert), Cyclophosphazen (unreaktiv, organisch, phosphorbasiert) und nano-SiO₂ (unreaktiv, anorganisch, siliziumbasiert) als geeignet festgestellt. Zur Evaluierung von Synergieeffekten hinsichtlich Flammenschutz wurde DOPO mit CP bzw. DOPO mit nano-SiO₂ kombiniert.

Die Verarbeitbarkeit der Additive wurde mittels Rheologie untersucht. Dabei zeigen die Systeme unterschiedliche Veränderungen auf die temperaturabhängigen Viskositätskurven. Die chemisch gebundene DOPO-Komponente lässt die Viskosität mit zunehmendem Gehalt ansteigen, während das lösliche CP keinen Einfluss auf die Viskosität zeigt. Den größten Einfluss auf die Viskosität haben die sphärischen SiO₂-Partikel. Bei hohen Gehalten (> 4,5 Vol.-%) ist die Mischung im RTM-Verfahren nicht mehr produzierbar.

Die Flammschutzeigenschaften wurden mittels TGA-Messungen und Cone-Kalorimeter untersucht. Das FSM **DOPO** zeigt eine geringere thermische Stabilität aufgrund der P-O-C-Bindung. Es kommt somit zum frühzeitigeren Abbau (verglichen mit dem Reinharz ohne

FSM). Mit steigendem DOPO-Gehalt sinkt die t_{ti} . Dieser Effekt ist für alle Systeme (ebenfalls bei CP+DOPO bzw. nano-SiO₂+DOPO) nachweisbar. Die maximale Wärmefreisetzung (pHRR) wird durch DOPO reduziert. Das Flammschutzmittel wirkt in der Gasphase, was anhand der EHC-Werte (Maß für Gasphasenaktivität) gezeigt wurde. Das FSM gibt kontinuierlich über die Branddauer PO-Radikale ab. Es zeigt sich, dass bei zunehmendem DOPO-Gehalt eine minimale pHRR erzielt werden kann. Dieser Verlauf lässt auf eine Sättigung der Gasphase zurückschließen. Die niedrigste pHRR im Reinharz mit DOPO wurde bei 2,5 Gew.-% P DOPO erreicht. Bei den Faserverbundlaminaten ist die niedrigste pHRR bei 1,6 Gew.-% P DOPO messbar. Die benötigte P-Menge aus DOPO ist im Laminat aufgrund der nicht brennbaren Fasern geringer.

Die mechanischen Eigenschaften wurden im Druckversuch ermittelt. Die Dehngrenze des Harzsystems mit **DOPO** wird, verglichen mit dem Harzsystem ohne FSM, nicht verändert, während der Reinharzmodul durch DOPO ansteigt. Das sperrige DOPO-Molekül führt zu einer Versteifung des Netzwerkes. Diese äußert sich letztlich auch in einer höheren Druckfestigkeit der Faserverbundlaminaten. Das Ausknicken der Fasern wird durch den höheren Reinharzmodul behindert. Die Post-Fire-Eigenschaften wurden an Cone-Kalorimeter-Proben untersucht. Die Proben wurden im Druck- und Drei-Punkt-Biegeversuch getestet. Als entscheidende Einflussfaktoren zur Steigerung der Post-Fire-Festigkeit wurde die chemische Natur des Rückstandes sowie dessen Menge detektiert. Für kohlenstoffreiche Verbrennungsrückstände durch DOPO werden die Post-Fire-Eigenschaften auch bei hohen Restmasseanteilen der Verbrennungsrückstände kaum verbessert.

Die relative Verbesserung der Kennwerte der untersuchten Systeme mit DOPO + 1,9 Gew.-% P CP bzw. DOPO + 2,7 Vol.-% SiO₂ mit der jeweils niedrigsten pHRR sind in Abbildung 8.1 abgebildet. Für das Reinharz und die CFK-Laminaten wurden die niedrigsten pHRR-Werte bei 1,6 Gew.-% P DOPO in Kombination mit CP bzw. nano-SiO₂ gemessen. Bei den GFK-Laminaten sind bereits 0,8 Gew.-% P DOPO ausreichend, um eine minimale pHRR in Kombination mit CP bzw. nano-SiO₂ zu erzielen. In der grafischen Zusammenfassung ist die relative Verbesserung der pHRR-Werte, der Dehngrenze (Reinharz) bzw. Druckfestigkeit (Laminat) und der Post-Fire-Drei-Punkt-Biegefestigkeit aufgetragen. Dargestellt sind die Systeme mit dem niedrigsten pHRR-Wert in der jeweiligen DOPO-Reihe. Als Referenz-Wert dient jeweils das System mit DOPO als alleinigem Additiv.

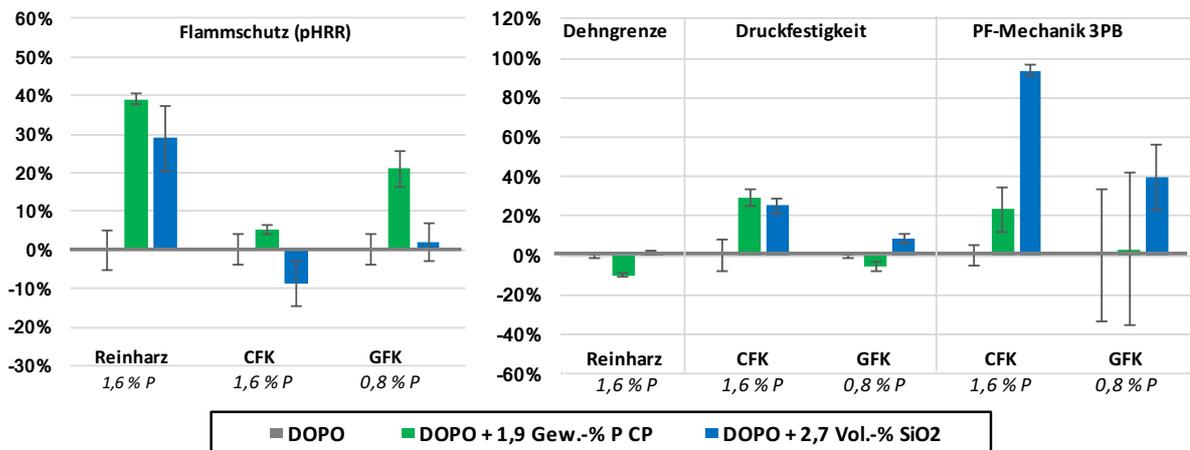


Abbildung 8.1: Zusammenfassung der Ergebnisse für Flammenschutz und Mechanik (relative Verbesserung zum System mit DOPO): pHRR, Dehngrenze (Reinharz) bzw. Druckfestigkeit (Laminat) sowie Drei-Punkt-Biegung (3PB) Post-Fire-Festigkeit

Bei der Kombination von **CP+DOPO** konnten synergistische Wirkmechanismen detektiert werden. Die Kombination aus CP+DOPO zeigt eine synergistische Wirkungsweise hinsichtlich pHRR bei 1,9 Gew.-% P CP. Die Kombination resultiert in einer hohen Restmasse und einem niedrigen EHC-Wert (= hohe Gasphasenaktivität). Bei den CFK- und GFK-Laminaten resultiert CP und DOPO ebenfalls in einer Reduktion der pHRR. Vor allem Effekte in der Gasphase wurden in den Laminaten als entscheidend identifiziert. Höhere Additivmengen (2,8 Gew.-% P CP) führen allerdings zu Sättigungseffekten in der Fest- und Gasphase, die pHRR konnte deshalb nicht weiter reduziert werden.

Die mechanischen Eigenschaften der Systeme aus **CP+DOPO** zeigen teilweise eine Verbesserung. Im CFK-Laminat konnte die Druckfestigkeit durch 1,9 Gew.-% P CP + DOPO verbessert werden. Die positive Steigerung könnte auf der Wechselwirkung zwischen den aromatischen Gruppen von DOPO und CP beruhen. Im Reinharz und GFK-Laminat ist eine geringfügige Verschlechterung der Mechanik messbar. Bei hohen Gehalten ergeben sich Inkompatibilitäten zwischen DOPO und CP. Das hydrophobe CP zeigt bei hohen Gehalten (2,8 Gew.-% P CP) und hohen Mengen an DOPO (ab 1,3 Gew.-% P DOPO) eine Phasenseparation, welche im hydrophileren Charakter des DOPO-FSMs begründet liegt. Die Post-Fire-Festigkeit wird durch DOPO in Kombination mit CP ebenfalls nicht verbessert. Der kohlenstoffhaltige Verbrennungsrückstand resultiert nicht in einer höheren Post-Fire-Festigkeit.

Durch die Kombination von **nano-SiO₂+DOPO** wird die pHRR im Reinharz reduziert. Es kommt zu einer Interaktion zwischen DOPO und SiO₂ in der Festphase, wodurch sich hochtemperaturstabile (bis mind. 1000 °C) Phosphoroxidgläser ausbilden. Der Flammenschutzmechanismus beruht weiterhin auf der Gasphasenaktivität von DOPO. Beide Effekte sind stark ausgeprägt bei einer Mischung von 2,7 Vol.-% SiO₂ und 1,6 Gew.-% P DOPO. Höhere Mengen führen erneut zu Sättigungseffekten. Die stark festphasenaktive Wirkung der FSM-Kombination (DOPO und SiO₂) ist im Faserverbund nicht entscheidend. Synergieeffekte wie im Reinharz konnten in den Faserverbundlaminaten deshalb nicht nachgewiesen werden. Der pHRR-Wert der GFK- bzw. CFK-Laminat mit nano-SiO₂ und DOPO bleibt, verglichen mit DOPO als alleinigem Additiv, unverändert.

Nano-SiO₂+DOPO zeigt eine positive Wirkung auf die Druckeigenschaften. Bei 2,7 Vol.-% SiO₂ und DOPO ist eine Verbesserung der Festigkeit im GFK- und CFK-Laminat sowie eine leichte Verbesserung der Dehngrenze im Reinharz messbar. Die Teilchen führen zu einer Versteifung der Matrix, wodurch die Druckfestigkeit ansteigt. Bei hohen Gehalten aus nano-SiO₂ (4,4 Vol.-% SiO₂) und DOPO beginnen die nano-Teilchen Agglomerate zu bilden. Die Partikel-Partikel-Wechselwirkung nimmt zu. Die Agglomeratbildung führt letztlich zu einer Verschlechterung der Druckfestigkeit. Um die Post-Fire-Festigkeit zu steigern, zeigen sich glasartige Rückstände durch SiO₂ bzw. die Kombination von DOPO und SiO₂ als besonders geeignet. Die Fasern bzw. Faserbündel werden durch die glasartigen Rückstände miteinander „verklebt“, wodurch die Festigkeit v.a. der CFK-Laminat ansteigt. Je höher der Anteil am Verbrennungsrückstand (T_{d700} des Reinharzes), desto höher ist die Festigkeit. Entgegen dem Stand der Technik konnte somit eine Steigerung der Post-Fire-Eigenschaften durch die eingesetzten Additive generiert werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Kombination aus DOPO+CP vor allem die Flammenschutzparameter der Faserverbundbauteile positiv beeinflusst. Die Kombination bringt im Laminat noch eine Reduktion der pHRR mit sich. Für die Anwendung im Schienenverkehr eignet sich dieses Matrixsystem beispielsweise für Gepäckablagen oder Türen im Innenraum. DOPO+nano-SiO₂ ist vor allem bei mechanisch stark belasteten Bauteilen interessant. Die Flammenschutzparameter werden durch die nano-Teilchen nicht negativ beeinflusst, gleichzeitig lässt sich allerdings die Festigkeit der Laminat erhöhen. Besonders die Post-Fire-Eigenschaften können durch DOPO+SiO₂ deutlich verbessert werden. Dieses Matrixsystem

eignet sich z.B. bei flächigen Paneelen in Boden- oder Deckenstrukturen. Somit können für die verschiedenen Anwendungen im Schienenverkehr maßgeschneiderte Lösungen konzipiert werden.

8.2 Ausblick: Faserkunststoffverbunde im Schienenverkehr

Im Schienenverkehr werden Faserverbundbauteile auch in Zukunft eine wichtige Rolle spielen. Besonders Faserverbundlamine mit Epoxidharzmatrix gelten aufgrund des breiten Eigenschaftsspektrums und der herausragenden mechanischen Eigenschaften als vielversprechend. Die komplexen Anforderungen an das Flammenschutzmittel des Harzsystems hinsichtlich Verarbeitung, Mechanik und Flammenschutz lassen sich nur durch Synergismen erfüllen.

Zwei Systeme (DOPO+CP bzw. DOPO+nano-SiO₂) wurden in dieser Arbeit untersucht. Während DOPO+CP vor allem den Flammenschutz stark verbessert, kann die Kombination von nano-SiO₂+DOPO die mechanischen Eigenschaften optimieren. Besonders die Post-Fire-Eigenschaften werden durch SiO₂+DOPO stark positiv beeinflusst. Für zukünftige Entwicklungen ist deshalb eine Mischung aus allen drei hier untersuchten Additiven interessant. In einem Faserverbundbauteil mit DOPO, CP und nano-SiO₂ könnten sich die positiven Eigenschaften der Einzelkomponenten vereinen lassen. Damit können auch in Zukunft den hohen materiellen Anforderungen im Schienenverkehr Rechnung getragen werden.

9 Literaturverzeichnis

- [1] B. Gundler, M. Hascher, *Unterwegs und mobil - Verkehrswelten im Museum*, Campus-Verlag, 2005.
- [2] Bundesministerium, *Verkehr in Zahlen 2019/2020*, Verkehrsdynamik. (2019) 78–79.
- [3] M. Schön, J. Renkl, R. Bernd, C. Brodhun, J. Kuppinger, U. Fehrenbacher, G. Kopp, M. Grzeschik, A. Ochs, *Abschlussbericht des Forschungsvorhabens Leichtbau durch funktionsintegrierende Strukturen in Multi Material Design – Hybride Sandwichbauweisen für Schienenfahrzeuge - PURtrain - Projektpartner*, (2011).
- [4] J. Ihme, *Schienenfahrzeugtechnik*, n.d.
- [5] M. Giebel, A. Knobloch, <https://www.merkur.de/welt/ice-brand-bei-montabaur-teile-von-ice-wrack-abtransportiert-strecke-weiter-gesperrt-zr-10321277.html>, (2019) merkur.de. <https://www.merkur.de/welt/ice-brand-bei-montabaur-teile-von-ice-wrack-abtransportiert-strecke-weiter-gesperrt-zr-10321277.html>.
- [6] G. Friederici, C.M.C. Klebetechnik, *Bahn EN 45545 – Leitfaden zur Anwendung für Elektroisierstoffe*, (n.d.).
- [7] E. Gutierrez, F. Bono, *Review of industrial manufacturing capacity for fibre-reinforced polymers as prospective structural components in Shipping Containers*, JRC Sci. Policy Reports. (2013) 1–22. <https://doi.org/10.2788/77853>.
- [8] M. Robinson, E. Matsika, Q. Peng, *Application of composites in rail vehicles*, ICCM Int. Conf. Compos. Mater. 2017-Augus (2017) 20–25. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.03965-5>.
- [9] AVK Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e. V, *AVK Innovation Award*, (2018). <http://www.gatesfoundation.org/What-We-Do/Global-Development/Vaccine-Delivery/Vaccine-Innovation-Award>.
- [10] B.M. Louis, J. Maldonado, F. Klunker, P. Ermanni, *Particle distribution from in-plane resin flow in a resin transfer molding process*, Polym. Eng. Sci. 59 (2019) 22–34. <https://doi.org/10.1002/pen.24860>.
- [11] S.H. Yum, J.U. Roh, J.M. Park, J.K. Park, S.M. Kim, W. Il Lee, *Assessment of particle distribution in particle-containing composite materials using an electron probe microanalyzer*, Compos. Sci. Technol. 82 (2013) 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.04.008>.
- [12] J. Batchelor, *Use of fibre reinforced composites in modern railway vehicles*, Mater. Des. 2 (1981) 172–182. [https://doi.org/10.1016/0261-3069\(81\)90017-0](https://doi.org/10.1016/0261-3069(81)90017-0).
- [13] K.B. Shin, *Ageing of composites in the rail industry*, Ageing Compos. (2008) 285–310. <https://doi.org/10.1533/9781845694937.2.285>.
- [14] CURRENTA GmbH & Co. OHG, *Prüfung der seitlichen Flammenausbreitung nach ISO 5658-2*, (2013).
- [15] DMT GmbH & Co. KG, *Prüfungen von (Verbund-) Werkstoffen auf seitliche Flammenausbreitung nach EN 45545-2*, (2016).
- [16] DMT GmbH & Co. KG, *Prüfungen von Werkstoffen auf Rauchdichte und Toxizität nach EN 45545-2 und DIN 5510-2*, (2016).

- [17] B. Schartel, M. Bartholmai, U. Knoll, Some comments on the use of cone calorimeter data, *Polym. Degrad. Stab.* 88 (2005) 540–547. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.12.016>.
- [18] J. Lindholm, A. Brink, M. Hupa, Dynamic compressive behavior of basalt fiber reinforced concrete after exposure to elevated temperatures, *Fire Mater.* 40 (2016) 738–755. <https://doi.org/10.1002/fam>.
- [19] J. Lindholm, A. Brink, M. Hupa, Cone calorimeter – a tool for measuring heat release rate, (2009). <https://doi.org/10.1002/fam>.
- [20] R. Filipczak, S. Crowley, R.E. Lyon, Heat release rate measurements of thin samples in the OSU apparatus and the cone calorimeter, *Fire Saf. J.* 40 (2005) 628–645. <https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2005.05.009>.
- [21] W. Grellmann, *Kunststoffprüfung*, n.d.
- [22] S. Rabe, Y. Chuenban, B. Schartel, Exploring the modes of action of phosphorus-based flame retardants in polymeric systems, *Materials* (Basel). 10 (2017). <https://doi.org/10.3390/ma10050455>.
- [23] B. Schartel, H. T.R., Development of fire-retarded materials - Interpretation of cone calorimeter data, *Fire Mater.* 31 (2007) 327–354. <https://doi.org/10.1002/fam>.
- [24] J.H. Troitzsc, Fires, fire safety and trends. Regulations, standards and the role of flame retardancy, *Int. Polym. Sci. Technol.* 40 (2013) 1–6. <https://doi.org/10.1177/0307174x1304001001>.
- [25] National Association of State Fire Marshals, Recommended Fire Safety Practices for Rail Transit Materials Selection, Proj. No. DC-26-5243-00. (2008) 233.
- [26] V.P. McConnell, Rail - an evolving market for FRP components, *Reinf. Plast.* 52 (2008) 24–29. [https://doi.org/10.1016/S0034-3617\(08\)70404-1](https://doi.org/10.1016/S0034-3617(08)70404-1).
- [27] S. Gomez-Fernandez, E. Jubete, B. Lopez, A. Navarro, I. Roig, K. Ritter, C. Storz, N. Gogibus, A. Rekondo, Paving the way for a wider use of composites in railway industry, 6 (2019) 1811–1822. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08286-6>.
- [28] A. Ulbricht, Rail Vehicle in CFRP-intensive Design, *Light. Des. Worldw.* 12 (2019) 36–41. <https://doi.org/10.1007/s41777-019-0009-4>.
- [29] M. Lewin, *Flame retardant polymeric materials*, (1975).
- [30] J. Vogt, Thermal analysis of epoxy-resins: Identification of decomposition products, *Thermochim. Acta.* 85 (1985) 411–414. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)85611-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)85611-2).
- [31] A.P. Mouritz, A.G. Gibson, *Fire Properties of Polymer Composite Materials*, 2006. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [32] S. V. Levchik, E.D. Weil, Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins - A review of the recent literature, *Polym. Int.* 53 (2004) 1901–1929. <https://doi.org/10.1002/pi.1473>.
- [33] M.S.M. Alger, High-temperature and fire resistant polymers, *Spec. Polym.* (1998) 37–66. https://doi.org/10.1007/978-94-009-0025-7_4.
- [34] A.P. Mouritz, G. A.G., *Fire Properties of Polymeric Materials*, 2006.
- [35] A.B. Morgan, C.A. Wilkie, *Non-Halogenated Flame Retardant Handbook*, 2014. <https://doi.org/10.1002/9781118939239>.
- [36] A. Dasari, Z.Z. Yu, G.P. Cai, Y.W. Mai, Recent developments in the fire retardancy of

- polymeric materials, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1357–1387. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.06.006>.
- [37] M. Rakotomalala, S. Wagner, M. Döring, Recent developments in halogen free flame retardants for epoxy resins for electrical and electronic applications, *Materials (Basel)*. 3 (2010) 4300–4327. <https://doi.org/10.3390/ma3084300>.
- [38] E.D. Weil, S. Levchik, A Review of Current Flame Retardant Systems for Epoxy Resins, *J. Fire Sci.* 22 (2004) 25–40. <https://doi.org/10.1177/0734904104038107>.
- [39] E.D. Weil, S. V. Levchik, E.D. Weil, S. V. Levchik, Current Flame Retardant Systems for Epoxy Resins, *Flame Retard. Plast. Text.* (2009) 179–196. <https://doi.org/10.3139/9783446430655.010>.
- [40] W. Zhang, X. Li, L. Li, R. Yang, Study of the synergistic effect of silicon and phosphorus on the blowing-out effect of epoxy resin composites, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 1041–1048. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.008>.
- [41] L. Qian, L. Ye, Y. Qiu, S. Qu, Thermal degradation behavior of the compound containing phosphaphenanthrene and phosphazene groups and its flame retardant mechanism on epoxy resin, *Polymer (Guildf)*. 52 (2011) 5486–5493. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.09.053>.
- [42] M.J. Xu, G.R. Xu, Y. Leng, B. Li, Synthesis of a novel flame retardant based on cyclotriphosphazene and DOPO groups and its application in epoxy resins, *Polym. Degrad. Stab.* 123 (2016) 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.11.018>.
- [43] J. Ding, Z. Tao, X. Zuo, L. Fan, S. Yang, Preparation and properties of halogen-free flame retardant epoxy resins with phosphorus-containing siloxanes, *Polym. Bull.* 62 (2009) 829–841. <https://doi.org/10.1007/s00289-009-0052-0>.
- [44] G.M. Wu, B. Schartel, D. Yu, M. Kleemeier, A. Hartwig, Synergistic fire retardancy in layered-silicate nanocomposite combined with low-melting phenylsiloxane glass, *J. Fire Sci.* 30 (2012) 69–87. <https://doi.org/10.1177/0734904111422417>.
- [45] B. Szolnoki, A. Toldy, P. Konrád, G. Szebényi, G. Marosi, Comparison of additive and reactive phosphorus-based flame retardants in carbon fibre reinforced epoxy resin composites, *ECCM 2012 - Compos. Venice, Proc. 15th Eur. Conf. Compos. Mater.* (2012) 24–28.
- [46] R. Suihkonen, K. Nevalainen, O. Orell, M. Honkanen, L. Tang, H. Zhang, Z. Zhang, J. Vuorinen, Performance of epoxy filled with nano- and micro-sized Magnesium hydroxide, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 1480–1488. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5933-6>.
- [47] S. Tang, L. Qian, X. Liu, Y. Dong, Gas-phase flame-retardant effects of a bi-group compound based on phosphaphenanthrene and triazine-trione groups in epoxy resin, *Polym. Degrad. Stab.* 133 (2016) 350–357. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.09.014>.
- [48] L.J. Qian, L.J. Ye, G.Z. Xu, J. Liu, J.Q. Guo, The non-halogen flame retardant epoxy resin based on a novel compound with phosphaphenanthrene and cyclotriphosphazene double functional groups, *Polym. Degrad. Stab.* 96 (2011) 1118–1124. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.03.001>.
- [49] C. Formicola, A. de Fenzo, M. Zarrelli, A. Frach, M. Giordano, G. Camino, Synergistic effects of zinc borate and aluminium trihydroxide on flammability behaviour of

- aerospace epoxy system, *Express Polym. Lett.* 3 (2009) 376–384. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.47>.
- [50] S.M. Unlu, S.D. Dogan, M. Dogan, Comparative study of boron compounds and aluminum trihydroxide as flame retardant additives in epoxy resin, *Polym. Adv. Technol.* 25 (2014) 769–776. <https://doi.org/10.1002/pat.3274>.
- [51] S. Huo, J. Wang, S. Yang, X. Chen, B. Zhang, Q. Wu, B. Zhang, Flame-retardant performance and mechanism of epoxy thermosets modified with a novel reactive flame retardant containing phosphorus, nitrogen, and sulfur, *Polym. Adv. Technol.* 29 (2018) 497–506. <https://doi.org/10.1002/pat.4145>.
- [52] C. Dong, A. Wirasaputra, Q. Luo, S. Liu, Y. Yuan, J. Zhao, Y. Fu, Intrinsic flame-retardant and thermally stable epoxy endowed by a highly efficient, multifunctional curing agent, *Materials (Basel)*. 9 (2016). <https://doi.org/10.3390/ma9121008>.
- [53] T. Neumeier, A. Bauernfeind, V. Eigner, C. Mueller, K. Pramberger, V. Altstaedt, Novel epoxy prepreg resins for aircraft interiors based on combinations of halogen-free flame retardants, *CEAS Aeronaut. J.* 9 (2018) 235–248. <https://doi.org/10.1007/s13272-017-0279-7>.
- [54] S. Liu, Z. Fang, H. Yan, H. Wang, Superior flame retardancy of epoxy resin by the combined addition of graphene nanosheets and DOPO, *RSC Adv.* 6 (2016) 5288–5295. <https://doi.org/10.1039/c5ra25988f>.
- [55] L. Qian, Y. Qiu, N. Sun, M. Xu, G. Xu, F. Xin, Y. Chen, Pyrolysis route of a novel flame retardant constructed by phosphaphenanthrene and triazine-trione groups and its flame-retardant effect on epoxy resin, *Polym. Degrad. Stab.* 107 (2014) 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.05.007>.
- [56] J. Wang, L. Qian, Z. Huang, Y. Fang, Y. Qiu, Synergistic flame-retardant behavior and mechanisms of aluminum poly-hexamethylenephosphinate and phosphaphenanthrene in epoxy resin, *Polym. Degrad. Stab.* 130 (2016) 173–181. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.06.010>.
- [57] D. Yu, M. Kleemeier, G.M. Wu, B. Schartel, W.Q. Liu, A. Hartwig, Phosphorus and silicon containing low-melting organic-inorganic glasses improve flame retardancy of epoxy/clay composites, *Macromol. Mater. Eng.* 296 (2011) 952–964. <https://doi.org/10.1002/mame.201100014>.
- [58] X. He, W. Zhang, D. Yi, R. Yang, Flame retardancy of ammonium polyphosphate-montmorillonite nanocompounds on epoxy resin, *J. Fire Sci.* 34 (2016) 212–225. <https://doi.org/10.1177/0734904116637213>.
- [59] W. Zhang, X. Li, R. Yang, Pyrolysis and fire behaviour of epoxy resin composites based on a phosphorus-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (DOPO-POSS), *Polym. Degrad. Stab.* 96 (2011) 1821–1832. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.07.014>.
- [60] H.G. Zhu, M.Y. Liu, R.K. Yuen, C.K. Leung, J.K. Kim, Thermal performance and flame retardancy studies of vinyl ester and glass fiber reinforced plastic composites containing nanoclay, *J. Compos. Mater.* 48 (2014) 165–177. <https://doi.org/10.1177/0021998312469990>.
- [61] B. Perret, B. Schartel, K. Stöß, M. Ciesielski, J. Diederichs, M. Döring, J. Krämer, V. Altstädt, Novel DOPO-based flame retardants in high-performance carbon fibre epoxy composites for aviation, *Eur. Polym. J.* 47 (2011) 1081–1089.

- <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.02.008>.
- [62] B. Perret, B. Schartel, K. Stöß, M. Ciesielski, J. Diederichs, M. Döring, J. Krämer, V. Altstädt, A new halogen-free flame retardant based on 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide for epoxy resins and their carbon fiber composites for the automotive and aviation industries, *Macromol. Mater. Eng.* 296 (2011) 14–30. <https://doi.org/10.1002/mame.201000242>.
- [63] S. Eibl, Potential for the formation of respirable fibers in carbon fiber reinforced plastic materials after combustion, *Fire Mater.* 41 (2017) 808–816. <https://doi.org/10.1002/fam.2423>.
- [64] T.J. Schuster, S. Eibl, H.J. Gudladt, Influence of carbon nanotubes on thermal response and reaction to fire properties of carbon fibre-reinforced plastic material, *J. Compos. Mater.* 52 (2018) 567–579. <https://doi.org/10.1177/0021998317710709>.
- [65] P.M. Hergenrother, C.M. Thompson, J.G. Smith, J.W. Connell, J.A. Hinkley, R.E. Lyon, R. Moulton, Flame retardant aircraft epoxy resins containing phosphorus, *Polymer (Guildf)*. 46 (2005) 5012–5024. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.04.025>.
- [66] L. Greiner, P. Kukla, S. Eibl, M. Döring, Phosphorus containing polyacrylamides as flame retardants for epoxy-based composites in aviation, *Polymers (Basel)*. 11 (2019). <https://doi.org/10.3390/polym11020284>.
- [67] D. Zhuo, R. Wang, L. Wu, Y. Guo, L. Ma, Z. Weng, J. Qi, Flame retardancy effects of graphene nanoplatelet/carbon nanotube hybrid membranes on carbon fiber reinforced epoxy composites, *J. Nanomater.* 2013 (2013). <https://doi.org/10.1155/2013/820901>.
- [68] 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, D. Pospiech, Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites, *Polymer (Guildf)*. 47 (2006) 8495–8508. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.10.022>.
- [69] M. Rallini, M. Natali, J.M. Kenny, L. Torre, Effect of boron carbide nanoparticles on the fire reaction and fire resistance of carbon fiber/epoxy composites, *Polymer (Guildf)*. 54 (2013) 5154–5165. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.07.038>.
- [70] Z. Geng, S. Yang, L. Zhang, Z. Huang, Q. Pan, J. Li, J. Weng, J. Bao, Z. You, Y. He, B. Zhu, Self-extinguishing resin transfer molding composites using non-fire-retardant epoxy resin, *Materials (Basel)*. 11 (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11122554>.
- [71] B.K. Kandola, A.R. Horrocks, P. Myler, D. Blair, New developments in flame retardancy of glass-reinforced epoxy composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 88 (2003) 2511–2521. <https://doi.org/10.1002/app.11909>.
- [72] A. Toldy, P. Niedermann, Á. Pomázi, G. Marosi, B. Szolnoki, Flame retardancy of carbon fibre reinforced sorbitol based bioepoxy composites with phosphorus-containing additives, *Materials (Basel)*. 10 (2017). <https://doi.org/10.3390/ma10050467>.
- [73] D. Könnicke, A. Kühn, T. Mahrholz, M. Sinapius, Polymer nanocomposites based on epoxy resin and ATH as a new flame retardant for CFRP: Preparation and thermal characterisation, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 7046–7055. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5673-7>.
- [74] M. Rajaei, D.Y. Wang, D. Bhattacharyya, Combined effects of ammonium

- polyphosphate and talc on the fire and mechanical properties of epoxy/glass fabric composites, *Compos. Part B Eng.* 113 (2017) 381–390. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.01.039>.
- [75] R.M. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altstädt, T. Hoffmann, D. Pospiech, M. Ciesielski, M. Döring, U. Braun, U. Knoll, B. Schartel, Effective halogen-free flame retardants for carbon fibre-reinforced epoxy composites, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 4981–4984. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0134-4>.
- [76] A. Toldy, B. Szolnoki, G. Marosi, Flame retardancy of fibre-reinforced epoxy resin composites for aerospace applications, *Polym. Degrad. Stab.* 96 (2011) 371–376. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.021>.
- [77] A. Toldy, P. Niedermann, G. Szebényi, B. Szolnoki, Mechanical properties of reactively flame retarded cyanate ester/epoxy resin blends and their carbon fibre reinforced composites, *Express Polym. Lett.* 10 (2016) 1016–1025. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2016.94>.
- [78] B. Biswas, B.K. Kandola, The effect of chemically reactive type flame retardant additives on flammability of PES toughened epoxy resin and carbon fiber-reinforced composites, *Polym. Adv. Technol.* 22 (2011) 1192–1204. <https://doi.org/10.1002/pat.1960>.
- [79] A. Toldy, Szlancsik, B. Szolnoki, Reactive flame retardancy of cyanate ester/epoxy resin blends and their carbon fibre reinforced composites, *Polym. Degrad. Stab.* 128 (2016) 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.015>.
- [80] J. Lindholm, A. Brink, M. Hupa, Dynamic compressive behavior of basalt fiber reinforced concrete after exposure to elevated temperatures, *Fire Mater.* 40 (2016) 738–755. <https://doi.org/10.1002/fam>.
- [81] M. Ciesielski, B. Burk, C. Heinzmann, M. Döring, Fire-retardant high-performance epoxy-based materials, Elsevier Ltd, 2017. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100136-3.00002-9>.
- [82] M.M. Velencoso, A. Battig, J.C. Markwart, B. Schartel, F.R. Wurm, Molecular Firefighting—How Modern Phosphorus Chemistry Can Help Solve the Challenge of Flame Retardancy, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 57 (2018) 10450–10467. <https://doi.org/10.1002/anie.201711735>.
- [83] L.O. Meyer, K. Schulte, E. Grove-Nielsen, CFRP-recycling following a pyrolysis route: Process optimization and potentials, *J. Compos. Mater.* 43 (2009) 1121–1132. <https://doi.org/10.1177/0021998308097737>.
- [84] T. Hertzberg, Dangers relating to fires in carbon-fibre based composite material, *Fire Mater.* 29 (2005) 231–248. <https://doi.org/10.1002/fam.882>.
- [85] S. Eibl, Influence of carbon fibre orientation on reaction-to-fire properties of polymer matrix composites, *Fire Mater.* 36 (2012) 309–324. <https://doi.org/10.1002/fam>.
- [86] T. Kruckenberg, Resin Transfer Molding for Aerospace Structures, 1389.
- [87] W.D. Brouwer, E.C.F.C. Van Herpt, M. Labordus, Vacuum injection moulding for large structural applications, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 34 (2003) 551–558. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(03\)00060-5](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(03)00060-5).
- [88] R. Ouadday, A. Kaabi, R. Boukhili, A. Vadean, M. Engineering, E.P. De Montréal, Effect of ATH Concentration on physical and mechanical Properties of Vinylester/Alumin Trihydrate Composite, (2016) 2–3.

- [89] R. Chen, J. Gong, Y. Jiang, Q. Wang, Z. Xi, H. Xie, Halogen-free flame retarded cold-mix epoxy asphalt binders: Rheological, thermal and mechanical characterization, *Constr. Build. Mater.* 186 (2018) 863–870. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.018>.
- [90] D. Lefevre, S. Comas-Cardona, C. Binétruy, P. Krawczak, Modelling the flow of particle-filled resin through a fibrous preform in liquid composite molding technologies, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 38 (2007) 2154–2163. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.06.008>.
- [91] K.A. Salmeia, S. Gaan, An overview of some recent advances in DOPO-derivatives: Chemistry and flame retardant applications, *Polym. Degrad. Stab.* 113 (2015) 119–134. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.014>.
- [92] M. Mattenklott, Carbonfasern und carbonfaserverstärkte Kunststoffe (CFK), 79 (2019) 317–322.
- [93] S. Tang, L. Qian, X. Liu, Y. Dong, Gas-phase flame-retardant effects of a bi-group compound based on phosphaphenanthrene and triazine-trione groups in epoxy resin, *Polym. Degrad. Stab.* 133 (2016) 350–357. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.09.014>.
- [94] Krämer Johannes, Struktur und Eigenschaften eines modular aufgebauten Epoxidharzsystems für Injektionsanwendungen, 2016.
- [95] R.M. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altstädt, T. Hoffmann, D. Pospiech, M. Ciesielski, M. Döring, Effect of DOP-based compounds on fire retardancy, thermal stability, and mechanical properties of DGEBA cured with 4,4'-DDS, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 341–353. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-2720-2>.
- [96] J. Hu, J. Shan, D. Wen, X. Liu, J. Zhao, Z. Tong, Flame retardant, mechanical properties and curing kinetics of DOPO-based epoxy resins, *Polym. Degrad. Stab.* 109 (2014) 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.07.026>.
- [97] C.H. Lin, C.S. Wang, Novel phosphorus-containing epoxy resins Part I. Synthesis and properties, *Polymer (Guildf.)* 42 (2001) 1869–1878. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00447-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00447-X).
- [98] M. Wang, S. Fang, H. Zhang, Study on flame retardancy of TGDDM epoxy resin blended with inherent flame-retardant epoxy ether, *High Perform. Polym.* 30 (2018) 318–327. <https://doi.org/10.1177/0954008317694077>.
- [99] P. Wang, Z. Cai, Highly efficient flame-retardant epoxy resin with a novel DOPO-based triazole compound: Thermal stability, flame retardancy and mechanism, *Polym. Degrad. Stab.* 137 (2017) 138–150. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.01.014>.
- [100] P. Wang, F. Yang, L. Li, Z. Cai, Flame-retardant properties and mechanisms of epoxy thermosets modified with two phosphorus-containing phenolic amines, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016) 1–14. <https://doi.org/10.1002/app.43953>.
- [101] H. Lengsfeld, Entwicklung flammhemmend ausgerüsteter Epoxidharzsysteme auf Basis neuer latenter Kombinationsverbindungen, 2004.
- [102] J. Artner, M. Ciesielski, O. Walter, M. Döring, R.M. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altstädt, B. Schartel, A novel DOPO-based diamine as hardener and flame retardant for epoxy resin systems, *Macromol. Mater. Eng.* 293 (2008) 503–514. <https://doi.org/10.1002/mame.200700287>.

- [103] Y. Bai, X. Wang, D. Wu, Novel cycloliner cyclotriphosphazene-linked epoxy resin for halogen-free fire resistance: Synthesis, characterization, and flammability characteristics, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 15064–15074. <https://doi.org/10.1021/ie300962a>.
- [104] L. Zhang, Y. Wang, Q. Liu, X. Cai, Synergistic effects between silicon-containing flame retardant and DOPO on flame retardancy of epoxy resins, *J. Therm. Anal. Calorim.* 123 (2016) 1343–1350. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-5046-6>.
- [105] W. Zhang, X. Li, H. Fan, R. Yang, Study on mechanism of phosphorus-silicon synergistic flame retardancy on epoxy resins, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 2241–2248. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.08.002>.
- [106] W. Zhang, X. Li, R. Yang, Study on the change of silicon and phosphorus content in the condensed phase during the combustion of epoxy resin with OPS/DOPO, *Polym. Degrad. Stab.* 99 (2014) 298–303. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.10.016>.
- [107] C. Liu, T. Chen, C.H. Yuan, C.F. Song, Y. Chang, G.R. Chen, Y.T. Xu, L.Z. Dai, Modification of epoxy resin through the self-assembly of a surfactant-like multi-element flame retardant, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 3462–3470. <https://doi.org/10.1039/c5ta07115a>.
- [108] J. Hao, Y.X. Wu, Phosphorus-Based Epoxy Resin – Nanoclay Composites, (2009) 160–167.
- [109] T.R. Marker, C.P. Sarkos, Full-scale test evaluation of aircraft fuel fire burn-through resistance improvements, *SAMPE J.* 33 (1997) 32–39.
- [110] G. La Delfa, J. Luinge, A.G. Gibson, Next generation composite aircraft fuselage materials under post-crash fire conditions, *Eng. Against Fract. - Proc. 1st Conf.* (2009) 169–181. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9402-6_14.
- [111] D.E. Sikoutris, D.E. Vlachos, V. Kostopoulos, S. Jagger, S. Ledin, Fire burnthrough response of CFRP aerostructures. Numerical investigation and experimental verification, *Appl. Compos. Mater.* 19 (2012) 141–159. <https://doi.org/10.1007/s10443-011-9187-x>.
- [112] A.P. Mouritz, C.P. Gardiner, Z. Mathys, C.R. Townsend, Post-Fire Properties of Composites Burnt by Cone Calorimeter and Large-Scale Fire Testing, (2008) 1–10.
- [113] C.P. Gardiner, Z. Mathys, A.P. Mouritz, Post-fire structural properties of burnt GRP plates, *Mar. Struct.* 17 (2004) 53–73. <https://doi.org/10.1016/j.marstruc.2004.03.003>.
- [114] A.P. Mouritz, Post-fire flexural properties of fibre-reinforced polyester, epoxy and phenolic composites, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 1377–1386. <https://doi.org/10.1023/A:1014520628915>.
- [115] B.K. Kandola, P. Myler, A.R. Horrocks, M. El-Hadidi, D. Blair, Empirical and numerical approach for optimisation of fire and mechanical performance in fire-retardant glass-reinforced epoxy composites, *Fire Saf. J.* 43 (2008) 11–23. <https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2007.04.001>.
- [116] B.K. Kandola, A.R. Horrocks, P. Myler, D. Blair, Mechanical performance of heat/fire damaged novel flame retardant glass-reinforced epoxy composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 34 (2003) 863–873. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(03\)00156-8](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(03)00156-8).
- [117] C. Katsoulis, B.K. Kandola, P. Myler, E. Kandare, Post-fire flexural performance of

- epoxy-nanocomposite matrix glass fibre composites containing conventional flame retardants, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 43 (2012) 1389–1399. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.03.009>.
- [118] M. Hussain, R.J. Varley, M. Mathus, P. Burchill, G.P. Simon, Development and characterization of a fire retardant epoxy resin using an organo-phosphorus compound, *J. Mater. Sci. Lett.* 22 (2003) 455–458. <https://doi.org/10.1023/A:1022967813681>.
- [119] M.H. Kothmann, R. Zeiler, A. Rios De Anda, A. Brückner, V. Altstädt, Fatigue crack propagation behaviour of epoxy resins modified with silica-nanoparticles, *Polymer (Guildf)*. 60 (2015) 157–163. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.01.036>.
- [120] P. Dittanet, R.A. Pearson, Effect of silica nanoparticle size on toughening mechanisms of filled epoxy, *Polymer (Guildf)*. 53 (2012) 1890–1905. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.02.052>.
- [121] Y. Tang, L. Ye, D. Zhang, S. Deng, Characterization of transverse tensile, interlaminar shear and interlaminar fracture in CF/EP laminates with 10 wt% and 20 wt% silica nanoparticles in matrix resins, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 42 (2011) 1943–1950. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.08.019>.
- [122] T.H. Hsieh, A.J. Kinloch, K. Masania, J. Sohn Lee, A.C. Taylor, S. Sprenger, The toughness of epoxy polymers and fibre composites modified with rubber microparticles and silica nanoparticles, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 1193–1210. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-4064-9>.
- [123] D.J. Bray, P. Dittanet, F.J. Guild, A.J. Kinloch, K. Masania, R.A. Pearson, A.C. Taylor, The modelling of the toughening of epoxy polymers via silica nanoparticles: The effects of volume fraction and particle size, *Polymer (Guildf)*. 54 (2013) 7022–7032. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.10.034>.
- [124] B.B. Johnsen, A.J. Kinloch, R.D. Mohammed, A.C. Taylor, S. Sprenger, Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers, *Polymer (Guildf)*. 48 (2007) 530–541. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.11.038>.
- [125] T. Neumeyer, *Struktur und Eigenschaften neuer, flammgeschützter Prepreg-Matrixsysteme für Anwendungen in der Kabine von Verkehrsflugzeugen*, 2015.
- [126] H. Gu, J. Guo, Q. He, S. Tadakamalla, X. Zhang, X. Yan, Y. Huang, H.A. Colorado, S. Wei, Z. Guo, Flame-retardant epoxy resin nanocomposites reinforced with polyaniline-stabilized silica nanoparticles, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 7718–7728. <https://doi.org/10.1021/ie400275n>.
- [127] Z. Yan, Y. Deng, D. Zhang, C.Q. Yang, Flame-retardant epoxy resins: An approach from organic-inorganic hybrid nanocomposites, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 39 (2001) 986–996. [https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20010401\)39](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20010401)39).
- [128] T.B. Lewis, L.E. Nielsen, Dynamic mechanical properties of particulate-filled composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 14 (1970) 1449–1471. <https://doi.org/10.1002/app.1970.070140604>.

Anhang

Tabelle A1: Zusammenfassung der Cone-Kalorimeter-Messungen für CP und DOPO (GFK)

Harzsystem	tti / s	pHRR / kW/m ²	Restmasse / %	EHC / MJ/kg
GFK + 1,9 Gew.-% P (CP)	50 ± 1	332 ± 16	77,9 ± 2,5	19,2 ± 0,2
+ 0,7 Gew.-% P (DOPO)	49 ± 1	264 ± 12	75,5 ± 0,5	18,1 ± 0,4
+ 1,4 Gew.-% P (DOPO)	47 ± 2	281 ± 8	75,5 ± 0,5	18,3 ± 0,1
GFK + 2,8 Gew.-% P (CP)	52 ± 1	274 ± 16	73,8 ± 1,1	18,4 ± 0,5
+ 0,6 Gew.-% P (DOPO)	47 ± 2	257 ± 24	76,4 ± 0,3	17,0 ± 0,1
+ 1,3 Gew.-% P (DOPO)	47 ± 1	257 ± 4	76,3 ± 0,7	17,3 ± 0,4

Tabelle A2: Zusammenfassung der Cone-Kalorimeter-Messungen für SiO₂ & DOPO (GFK)

Harzsystem	tti / s	pHRR / kW/m ²	Restmasse / %	EHC / MJ/kg
GFK + 2,7 nano-SiO₂	54 ± 2	386 ± 12	75,6 ± 0,2	22,9 ± 0,6
+ 0,8 Gew.-% P (DOPO)	51 ± 1	326 ± 16	80,2 ± 2,6	21,2 ± 0,3
+ 1,6 Gew.-% P (DOPO)	49 ± 1	347 ± 5	75,0 ± 1,3	18,9 ± 0,1
GFK + 4,4 nano-SiO₂	51 ± 1	400 ± 31	78,6 ± 0,2	22,7 ± 0,5
+ 0,8 Gew.-% P (DOPO)	50 ± 3	297 ± 9	81,4 ± 2,3	21,4 ± 0,5
+ 1,6 Gew.-% P (DOPO)	46 ± 4	298 ± 7	79,3 ± 1,5	19,8 ± 0,3

Tabelle A3: Zusammenfassung der Cone-Kalorimeter-Messungen für CP und DOPO (CFK)

Harzsystem	tti / s	pHRR / kW/m ²	Restmasse / %	EHC / MJ/kg
CFK + 1,9 Gew.-% P (CP)	56 ± 2	394 ± 23	75,9 ± 1,0	20,0 ± 0,8
+ 0,7 Gew.-% P (DOPO)	53 ± 1	329 ± 27	71,4 ± 1,9	17,8 ± 0,2
+ 1,4 Gew.-% P (DOPO)	51 ± 2	307 ± 4	70,3 ± 0,4	17,3 ± 0,4
CFK + 2,8 Gew.-% P (CP)	57 ± 3	364 ± 10	73,8 ± 0,4	17,7 ± 0,3
+ 0,6 Gew.-% P (DOPO)	51 ± 1	329 ± 27	75,7 ± 0,4	17,7 ± 0,1
+ 1,3 Gew.-% P (DOPO)	52 ± 2	307 ± 4	73,2 ± 1,4	16,8 ± 0,3

Tabelle A4: Zusammenfassung der Cone-Kalorimeter-Messungen für SiO₂ & DOPO (CFK)

Harzsystem	t_{ti} / s	pHRR / kW/m²	Restmasse / %	EHC / MJ/kg
CFK + 2,7 nano-SiO₂	55 ± 1	506 ± 15	73,7 ± 0,5	24,4 ± 0,4
+ 0,8 Gew.-% P (DOPO)	54 ± 4	430 ± 12	74,4 ± 2,1	20,1 ± 0,6
+ 1,6 Gew.-% P (DOPO)	51 ± 3	352 ± 21	72,8 ± 1,4	19,0 ± 0,4
CFK + 4,4 nano-SiO₂	55 ± 1	406 ± 13	80,3 ± 1,2	23,9 ± 0,4
+ 0,8 Gew.-% P (DOPO)	54 ± 2	406 ± 31	74,5 ± 2,6	21,1 ± 0,3
+ 1,6 Gew.-% P (DOPO)	53 ± 3	349 ± 31	75,0 ± 2,8	18,8 ± 0,4

Lebenslauf

persönliche Daten	Markus Häublein geboren am 31. August 1992 in Kronach
Familienstand	verheiratet
Nationalität	Deutsch
Schulbildung	2003 bis 2011 Kasper-Zeuß-Gymnasium Kronach, Abschluss: Abitur 1999 bis 2003 Grundschule Weißenbrunn
Studium	2015 bis 2017 Master of Science, Materialwissenschaften und Werkstofftechnik, Universität Bayreuth 2011 bis 2015 Bachelor of Science, Materialwissenschaften und Werkstofftechnik, Universität Bayreuth
Beruf	Seit 2021 Leiter Qualitätssicherung technische Keramik der Rauschert Steinbach GmbH 2017 bis 2021 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe der Universität Bayreuth

Publikationen

Begutachtete Publikationen:

M. Häublein, M. Demleitner, V. Altstädt,

Fire behaviour and flame-retardant properties of application-oriented fibre-reinforced polymers (FRPs),

Composite Materials Manufacturing, Properties and Applications (2021).

G. Bakis, J.-F. Wendel, R. Zeiler, A. Aksit, M. Häublein, M. Demleitner, J. Benra, S. Forero, W. Schütz, V. Altstädt,

Mechanical properties of the carbon nanotube modified epoxy-carbon fiber unidirectional prepreg laminates,

Polymers 13 (2021).

M. Häublein, K. Peter, G. Bakis, R. Mäkimieni, V. Altstädt, M. Möller,

Investigation on the Flame Retardant Properties and Fracture Toughness of DOPO and Nano-SiO₂ Modified Epoxy Novolac Resin and Evaluation of its Combinational Effects,

Materials 12 (2019).

Konferenzbeiträge:

M. Häublein, K. Peter, A. Brückner, V. Altstädt,

DOPO and nano-SiO₂ as flame retardant additives - Impact on mechanics of carbon fiber laminates,

Key Engineering Materials 809 (2019) 3-8.

S. Bard, M. Demleitner, M. Häublein, V. Altstädt,

Fracture behaviour of prepreg laminates studied by in-situ SEM mechanical tests,

Procedia Structural Integrity. 13 (2018) 1442-1446.

G. Bakis, M. Häublein, S. Bard, C. Fischer, A. Aksit, V. Altstädt,

Carbon black modified epoxy - carbon fiber prepreg laminates. Effect of additives on the z-direction electrical conductivity,

ICCM Conference Paper (2017).