

**Fe-, Al- und P-haltige Flammhemmer in Alkanen und Polymeren: von der Diffusion über die Verdampfung zur Pyrolyse und Verbrennung**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik der

Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Sascha Lau

aus

Mülheim an der Ruhr

Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Burak Atakan  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Henning Bockhorn  
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Hartmut Wiggers

Tag der mündlichen Prüfung: 21.06.2021



# Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Beschäftigung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Thermodynamik der Universität Duisburg-Essen in der Zeit von August 2015 bis April 2021. Ich hatte das Vergnügen mit vielen großartigen Menschen zusammenzuarbeiten, bei denen ich mich für jegliche Unterstützung, sowohl fachlich als auch persönlich, an dieser Stelle bedanken möchte. Ich habe die Zeit am Lehrstuhl sehr genossen und ich bin mir sicher, dass ich in Zukunft oft nostalgisch auf diesen positiven Abschnitt meines Lebens zurückblicken werde.

Besonderer Dank gebührt Herrn Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Burak Atakan für sein mir erwiesenes Vertrauen und für die Möglichkeit der Promotion an seinem Lehrstuhl in dem Themengebiet des Flammenschutzes für Polymere. Auch für seine sehr engagierte Betreuung möchte ich mich bedanken. Herr Atakan hatte für mich immer ein offenes Ohr und stand mir immer mit seiner fachlichen Kompetenz und seinen guten Ratschlägen beiseite. Besonders wertgeschätzt habe ich die Möglichkeit zur Teilnahme an diversen nationalen und internationalen Konferenzen sowie einer dreiwöchigen Forschungsreise nach Russland an die Novosibirsk State University, wodurch ich meinen wissenschaftlichen Horizont erweitern konnte. Vielen Dank dafür, Herr Atakan!

Ein weiterer Dank geht an Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Henning Bockhorn für seine freundliche Übernahme des Korreferates zu meiner Dissertation. Ebenso möchte ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Hartmut Wiggers dafür bedanken, dass er als Drittgutachter meine Arbeit ebenfalls bewertet hat.

Als nächstes möchte ich mich bei Frau Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Tina Kasper bedanken. Sie unterstützte mich seit Beginn meiner Promotion mit Rat und Tat bei Problemen im Labor oder mit fachlichem Wissen. Neben dem Korrekturlesen dieser Dissertation hat mir Frau Kasper durch die Herstellung des Kontaktes mit den russischen Kollegen von der Novosibirsk State University enorm weitergeholfen. Sowohl meine wissenschaftliche Forschung im Ausland als auch die internationalen Kontakte, die ich im Zuge dieser Reise schließen konnte, haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Vielen Dank Tina!

Ein besonderer Dank geht an Ph.D. Munko Gonchikzhapov. Er hat mich während meiner Arbeit in Novosibirsk und darüber hinaus im Labor unterstützt. Sein Rat und seine Hilfe im Labor haben wesentlich zum Erfolg der vorliegenden Arbeit beigetragen. Im Zuge dessen möchte ich mich auch bei den russischen Kollegen bedanken, die mir den Aufenthalt in Novosibirsk letzten Endes ermöglicht haben. Большое спасибо!

Als nächstes möchte ich mich bei Herrn Dr. rer. nat. Ulf Bergmann bedanken. Er stand mir ebenfalls bei Fragen jederzeit zu Seite und seine Tipps zur Verbesserung bezüglich meiner Experimente waren für mich Gold wert. Danke Ulf, auch für dein Vertrauen in mich als Koordinator für die ISE-Studierenden.

Ich möchte mich ebenfalls bei meinen Bachelor- bzw. Masterstudierenden Sebastian Weiß, Lukas Nordwig, Yingxiang Xiong, Deebhan Muniandy, Yulia Khramova, Shuhao Kong, Maurits Anders und Yuchen Zhang für den aufopferungsvollen Einsatz im Labor bedanken. Euer Engagement lieferte einen großen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit.

Des Weiteren möchte ich all meinen Kollegen des Lehrstuhls für Thermodynamik für eine unvergessliche gemeinsame Zeit und einem sehr kollegialen Umgang danken. Unsere phänomenalen Weihnachtsfeiern, entspannten Mittagspausen im Kaffeeraum oder auch der wissenschaftliche Austausch untereinander sind Erinnerungen, die mir positiv im Gedächtnis bleiben werden. Explizit möchte ich an dieser Stelle besonders die Herren Dr.-Ing. Dennis Kaczmarek und M.Sc. Yasin Karakaya namentlich erwähnen und mich für viele legendäre gemeinsame Erinnerungen abseits der Wissenschaft bedanken. STABIL! Ein zusätzliches FETTES Danke geht an Yasin für das sehr detaillierte Korrekturlesen dieser Dissertation.

Für die organisatorische Unterstützung sowie den technischen Support im Sinne von Elektroarbeiten, Wartung von Laborgeräten oder Beschaffung von diversen Chemikalien möchte ich mich bei Frau Lisa

Meiers, Herrn Stephan Steinbrink und Herrn Dipl.-Ing. Andreas Görnt bedanken. Ihr habt mir das Leben oft leichter gemacht. Vielen Dank für eure Unterstützung!

Ein großes Dankeschön gebührt meiner Familie. Vielen Dank für euren mentalen Beistand und die warmen Worte, durch die ich meine Motivation stets hochhalten konnte. Abschließend möchte ich mich im Besonderen bei meinen Eltern dafür bedanken, dass sie mir die Unterstützung während meines Lebens haben zukommen lassen, die mich letztendlich auf den Weg zur Promotion geführt hat.

## Kurzfassung

Der Einsatz von aliphatischen Polymeren wie zum Beispiel Polyethylen oder -propylen erfreut sich trotz ihrer hohen Brennbarkeit in vielen Lebensbereichen einer hohen Beliebtheit. Diese Omnipräsenz ist trotz der hohen Brandgefahr dem Einsatz von Flammschutzmitteln zu verdanken, die in der Vergangenheit hauptsächlich auf Halogenverbindungen basierten. Halogenverbindungen können bei der Verbrennung jedoch giftige und umweltschädliche Substanzen auf Basis von Chlor oder Brom freisetzen. Gegenwärtig wird vermehrt auf umweltfreundlichere Alternativen bezüglich des Flammschutzmittels zurückgegriffen, die auf Metallen oder Elementen wie Phosphor basieren. Solche Additive zeigen ebenfalls vielversprechende flammhemmende Effekte, deren Wirkungsweisen allerdings in weiten Teilen noch nicht vollständig verstanden sind. Flammhemmer wirken meist, indem sie verhindern, dass die für Verbrennungsprozesse essenziellen, wärmefreisetzenden und selbsterhaltenden Kettenreaktionen ablaufen können. Es ist oft unklar, ob die Flammhemmung auf einem Gasphasenmechanismus beruht oder ob der Effekt sich bereits in der kondensierten Phase des Polymers ereignet. In dieser Arbeit wird ein Einblick in die Wirkungsweise dieser „grünen“ alternativen Flammschutzmittel auf Metall- oder Phosphorbasis gegeben und mögliche Methoden zur Analyse solcher vorgestellt.

Zunächst muss das im Polymer eingearbeitete Additiv an die brennende Oberfläche gelangen, um von dort entweder in die Gasphase überzugehen oder um den Kohlenwasserstoffverbund durch chemische Reaktionen in der kondensierten Phase zu schützen. Diese Transportprozesse stellen einen wichtigen Schritt zum allgemeinen Verständnis der Flammhemmung dar. In dieser Arbeit werden daher mittels der Methode der isothermen Thermogravimetrie (TGA) sowohl Aktivitäts- als auch Diffusionskoeffizienten in binären Gemischen bestimmt, bei denen der Dampfdruck hauptsächlich vom Additiv dominiert wird. Die Kombination der unterschiedlichen Prozesse aus Verdampfung und Stoffdiffusion in einem Gemisch führt zu einem instationären Massenverlust, der von den Aktivitätskoeffizienten und von den Diffusionskoeffizienten der Gas- bzw. der kondensierten Phase abhängt. Mit der hier vorgestellten neuen Methode lassen sich bei bekanntem Gasphasendiffusionskoeffizienten sowohl der Aktivitätskoeffizient als auch der binäre Diffusionskoeffizient in der kondensierten Phase simultan als Funktion der Temperatur bestimmen. In der Praxis existieren allerdings sehr viele verschiedene Polymer/Flammhemmer-Systeme. Daher wird in dieser Arbeit das Konzept zur Bestimmung der physikalischen Verdampfungs- und Transportparameter explizit für das Modellsystem Ferrocen/n-Tetracosan getestet. Das Metalloccen soll dabei ein Flammschutzmittel repräsentieren und das langkettige Alkan wird als simplifizierter Ersatz für ein Polymer herangezogen. Für den untersuchten Temperaturbereich zwischen 343 und 398 K ergibt sich für 343 K ein Aktivitätskoeffizient für Ferrocen von über 3, der mit zunehmender Temperatur auf einen Wert von nahe 1 abfällt. Der Diffusionskoeffizient zeigt eine schwache Temperaturabhängigkeit mit Werten im Bereich von ca.  $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Darüber hinaus wurden die bereits bekannten Dampfdrücke der beiden Reinsubstanzen für diesen Temperaturbereich erneut gemessen. Im Allgemeinen hat sich diese Methode zur Bestimmung von physikalischen Parametern wie Aktivitäts- und Diffusionskoeffizienten als vielversprechend für dieses System erwiesen und zeigt Potenzial auch künftig für die Bestimmung der Transporteigenschaften anderer unbekannter Polymer/Flammhemmer-Systeme gut geeignet zu sein.

Zum Einblick in die Wirkungsweise von Flammhemmern in Polymeren wurde das Pyrolyseverhalten in dieser Arbeit konkret für das System bestehend aus ultrahochmolekularem Polyethylen (UHMWPE) und Aluminiumdiethylphosphinat (ALPi) mittels Molekularstrahl-Massenspektrometrie (MBMS) unter isothermen Bedingungen untersucht. Der Wechsel des Modellsystems von n-Tetracosan auf ein „echtes“ Polymer war hier notwendig, um realitätsnahe Bedingungen für einen Flammhemmer im Einsatz zu realisieren. Die relativ komplizierten Polymer-Pyrolysemechanismen spielen für die Wirkungsweise von Flammhemmern eine tragende Rolle. Metallphosphinate wie ALPi stellen eine neue vielversprechende Art von Flammschutzmitteln dar, deren Wirkungsweisen sowohl in der Gas- als auch in der kondensierten Phase noch sehr schlecht untersucht sind.

Die Pyrolyseexperimente erfolgten hierbei systematisch, indem die jeweiligen Reinstoffe zunächst einzeln untersucht wurden, bevor anschließend Experimente der Gemische mit unterschiedlichen Additivmengen durchgeführt wurden. Das Ziel dieser Untersuchung war es, phosphorhaltige Spezies in der Gasphase nachzuweisen. Die Experimente zeigen, dass offensichtlich das Hauptzersetzungsprodukt von AlPi durch die Diethylphosphinsäure gegeben ist, welche anschließend zu leichteren Spezies abgebaut werden kann oder Dimere mit doppelter molarer Masse bildet. Im Gemisch wird der AlPi-Zerfall zwar durch das Polymer in der kondensierten Phase beeinflusst, aber die meisten für eine flammhemmende Wirkung verantwortlichen Spezies sind dennoch in der Gasphase vorhanden.

In einem weiteren Schritt wurde ergänzend die thermische Zersetzung des Flammhemmers als Funktion der Heizrate untersucht. Letzteres sollte einen näheren Bezug zu der üblicherweise jedem Polymerbrand vorhergehenden Pyrolyse des Polymers in realen Brandszenarien herstellen. Zu diesem Zweck wurde zum einen die Schnellpyrolyse von AlPi mittels der Methode der differentiellen massenspektrometrischen Thermoanalyse (DMSTA) untersucht und zum anderen wurden TGA-Experimente bei moderaten Heizraten durchgeführt. Die Gasphasenentwicklung von AlPi bei niedrigeren Heizraten (TGA) erfolgt durch eine Kombination von Prozessen wie Verdampfung und thermischer Zersetzung, während bei der Schnellpyrolyse das Flammenschutzmittel hauptsächlich aufgrund einer höheren Pyrolyse-Starttemperatur von  $T > 500$  °C zersetzt wird. Dabei werden gasförmige, phosphorhaltige Produkte wie zum Beispiel Diethylphosphinsäure freigesetzt.

Neben der reinen Pyrolyse wurde der Abbrand von Polyethylen in kerzenähnlichen Diffusionsflammen als Funktion des Additivgehaltes untersucht. Zunächst ergibt sich aus der Bestimmung des Sauerstoffindex (engl. LOI = Limiting Oxygen Index) die Tatsache, dass ab einer Additivmenge von  $\geq 10$  Gew.-% sich das Polymer unter Umgebungsbedingungen nicht mehr entzünden lässt. Geringere Mengen hingegen erlauben trotz der Flammhemmerbeteiligung das Ausbilden einer selbsterhaltenden Flamme. Mittels Thermometrie und der Aufnahme von orts aufgelösten 1D-Temperaturprofilen unter dem Einsatz eines Mikrothermoelements konnte festgestellt werden, dass ein AlPi-Anteil von lediglich 2,5 Gew.-% bereits einen signifikanten Einfluss auf die Flammentemperatur hat. Im Vergleich zu den flammhemmerfreien Experimenten reduziert sich hier die Temperatur der Flamme um bis zu 155 K. Aufgrund der massenspektrometrischen Untersuchungen und der Aufnahme von orts aufgelösten, eindimensionalen Speziesprofilen konnten entlang der Flammenachse diverse phosphorhaltige Spezies nachgewiesen werden, was eventuell die erwähnte Absenkung der Flammentemperatur erklären könnte. Dem AlPi kann somit in Verbindung mit Polyethylen eine mögliche Gasphasenaktivität zugeschrieben werden.

In dieser Arbeit werden verschiedene Aspekte der Flammhemmung beleuchtet. Zunächst wird eine Methode vorgestellt, die es erlaubt den Transport des Flammhemmers aus dem Polymer in die Gasphase zu untersuchen. Das ist wichtig, um nachvollziehen zu können, wie schnell ein Flammenschutzmittel im Brandfall das zu schützende Material verlässt. In der Praxis könnten aus diesen Erkenntnissen Zeitparameter abgeleitet werden, über die sich abschätzen ließen, wie lange das jeweilige Polymer in Gefahrensituationen einem Flammenschutz unterliegen würde. Auch Alterungsprozesse, die mit einer Verflüchtigung des Flammhemmers einhergehen (sog. Ausbluten), können mitberücksichtigt werden und es lässt sich abschätzen, über welchen Zeitraum ein Polymer effektiv flammgeschützt ist.

Die Methoden zur Gasphasenuntersuchung von Flammhemmern in dieser Arbeit sind wegweisend, um feststellen zu können, welche Substanzen in der Gasphase für den inhibierenden Effekt verantwortlich sind. Nur über ein solches Verständnis lassen sich gezielt Flammhemmer für individuelle Einsatzbereiche designen, was letztendlich den bestmöglichen Brandschutz und ein hohes Maß an Sicherheit bei der Verwendung von Polymeren garantiert.

## Abstract

The use of aliphatic polymers such as polyethylene or polypropylene is very popular, despite their high flammability in almost all areas. Their omnipresence, despite their fire hazard, is due to the use of flame-retardants, which in the past were mainly based on toxic and environmentally harmful halogen compounds based on chlorine or bromine. Nowadays, more environmentally friendly alternatives based on metals or elements like phosphorus are increasingly being used for flame retardancy. Such additives show promising flame-retardant effects, although their modes of action are not yet fully understood to a large extent.

Flame retardants usually act by preventing the self-sustaining and heat-releasing chain reactions, which are essential to combustion processes. It is often unclear if the flame inhibition is based on a gas-phase mechanism or whether the actual effect of suppressing occurs already in the condensed phase of the polymer. In this work, an insight into the mode of action of such metal- and phosphorus-based "green" flame retardant alternatives is provided.

First, the additive embedded in the polymer must reach the burning surface in order to either vaporize into the gaseous phase or to protect the material by chemical reactions in the condensed phase. These transport processes represent an important step in the overall understanding of flame retardancy. In this work, isothermal thermogravimetry (TGA) method is used to investigate both activity and diffusion coefficients in binary mixtures where the vapor pressure is mainly dominated by the additive. The combination of the different processes, evaporation and mass diffusion in a mixture leads to a transient mass loss, which depends on the activity coefficients and the diffusion coefficients in the gas and condensed phase, respectively. The novel method presented here allows to determine simultaneously both the activity coefficients and the binary diffusion coefficients of the condensed phase as a function of temperature if the gas phase diffusion coefficient is already known. In practice, however, many different polymer/flame retardant systems exist. Therefore, in this work, the concept for determining the physical evaporation and transport parameters is explicitly tested for the model system ferrocene/n-tetracosane. The metallocene is intended to represent a flame retardant and the long-chained alkane is used as a simplified substituent for a polymer. For the temperature range studied, between 343 and 398 K, the activity coefficient for ferrocene is above 3 for 343 K, decreasing to a value close to 1 with increasing temperature. The diffusion coefficient, instead, shows a weak temperature dependence, with values of approximately  $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ . In addition, the vapor or sublimation pressures of the two neat substances were re-evaluated for this temperature range. In general, this relatively simple method for determining physical parameters such as activity and diffusion coefficients has proven to be useful for this system and shows potential to be applied in the future for determining the transport properties of other polymer/flame retardant systems.

To gain insight into the mode of action of flame retardants in polymers, the pyrolysis behavior in this work was specifically investigated for the system consisting of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) and aluminum diethyl phosphinate (AlPi) using molecular beam mass spectrometry (MBMS) under isothermal conditions. Changing the model system from n-tetracosane to a "real" polymer was necessary here to realize realistic conditions for a flame retardant in use. The relatively complicated polymer pyrolysis-mechanisms play a key role in the mode of action of flame retardants. Metal phosphinates such as AlPi represent a promising new type of flame retardant whose mode of action in both the gas and condensed phase is still very poorly understood. The pyrolysis experiments were performed systematically by first investigating the respective neat substances separately before experiments of the mixtures with different amounts of additive were conducted. The main objective of this study was to detect phosphorus-containing species in the gas phase. These experiments show that apparently the main decomposition product of AlPi is given by diethylphosphinic acid, which can be subsequently degraded to lighter species or form dimers with twice the molar mass. In the mixture, the decomposition of AlPi is affected by the presence of the polymer in the condensed phase, but most of the species that have the potential to be responsible for flame retardant activities are still present in the gas phase. In an additional

step, besides the isothermally conducted experiments, the thermal decomposition of the flame retardant was investigated under an imposed heating rate. The latter was intended to provide a closer connection to the pyrolysis preceding each polymer combustion in real fire scenarios. For this purpose, the flash pyrolysis of AlPi was investigated by means of the differential mass spectrometric thermal analysis (DMSTA) method. In addition, TGA experiments were performed at moderate heating rates. Gas phase development of AlPi at lower heating rates (TGA) occurs through a combination of evaporation and thermal decomposition, whereas in flash pyrolysis the flame retardant is primarily decomposed as a result of a higher pyrolysis starting temperature of  $T > 500$  °C. Gaseous phosphorus-containing products are released during this process, such as diethylphosphinic acid.

In addition to pyrolysis, the combustion of polyethylene in candle-like diffusion flames as a function of additive content was also investigated. First, the determination of the limiting oxygen index (LOI) reveals that from an additive quantity of  $\geq 10$  wt.-%, the polymer can no longer be ignited under ambient conditions. Smaller amounts allow the formation of a self-sustaining flame despite the presence of a flame retardant. By means of thermometry and the recording of spatially resolved 1D temperature profiles using a micro thermocouple, it was found that an AlPi content of only 2.5 wt.-% already has a significant influence on the flame temperature. Compared to the flame retardant-free experiments, the temperature of the flame is reduced by up to 155 K. Based on the additional mass spectrometric investigation and the recording of one-dimensional species profiles with spatial resolution, various phosphorus-containing species were detected along the flame axis. These results could possibly explain the aforementioned reduction in the flame temperature and thus AlPi can be attributed a possible gas phase activity in conjunction with polyethylene.

In this work, various aspects of flame retardancy are highlighted. First, a method is presented that allows investigations with respect to the transport of the flame-retardant additive from the condensed phase of the polymer into the gas phase. It is important to understand how fast a retardant leaves the protected material during a fire. In practice, these findings could be helpful to derive time parameters to estimate the duration in that the polymer would be subjected to flame retardancy in hazardous situations. Aging processes associated with volatilization of the flame retardant (so-called bleeding) can also be taken into account, and it is possible to estimate the time period over which a polymer is effectively protected.

The presented methods for the gas-phase investigations of flame retardants in this work are groundbreaking in identifying which substances in the gas phase are responsible for the inhibiting effect. Only through such an understanding can flame retardants be specifically for individual applications, guaranteeing the best possible fire protection and a high level of safety in the use of polymers.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Historie und aktueller Stand der Flammhemmer-Forschung	2
1.2	Physikalische und chemische Prozesse bei der Flammhemmung	4
1.2.1	Physikalische Umsetzung	6
1.2.2	Chemische Umsetzung	8
1.3	Aufbau der Arbeit	10
<b>2</b>	<b>Chemisch-physikalische Grundlagen</b>	<b>11</b>
2.1	Flammen und Verbrennung	11
2.1.1	Polymerbrand	14
2.1.2	Thermische Zersetzung von Polymeren	15
2.2	Flammschutz für Polymere	16
2.2.1	Wirkungsweise von Flammhemmern	17
2.2.2	Chemische Flammhemmung in der Gasphase	18
2.3	Transporteigenschaften und Verdampfung	20
2.3.1	Dampf- bzw. Sublimationsdruck	20
2.3.2	Flüssig-Gas-Gleichgewicht in idealen Mischungen	21
2.3.3	Phasengleichgewicht realer Mischungen	22
2.3.4	Stoffdiffusion	24
<b>3</b>	<b>Experimentelle Grundlagen</b>	<b>27</b>
3.1	Thermische Analyse	27
3.1.1	Thermowaage	29
3.1.2	Magnetschwebewaage	32
3.1.2.1	Experimentelle Methoden zur Dampfdruckbestimmung	34
3.1.2.2	Gravimetrische Dampfdruckbestimmung: Knudsen-Effusionsmethode	34
3.2	Massenspektrometrie	36
3.2.1	Ionisation	37
3.2.2	Grundlagen der Flugzeit-Massenspektrometrie	38
3.2.3	Ionenextraktion und Reflektron	40
3.3	Differenzielle massenspektrometrische thermische Analyse (DMSTA)	42
3.4	Sauerstoffindex Test	43
3.5	Mikrothermoelement-Thermometrie	44
	Wärmeleitungsverluste	45
	Strahlungsverluste	45

---

<b>4 Experimentelle Methoden</b>	<b>49</b>
4.1 Untersuchung des Transportverhaltens von Ferrocen in n-Tetracosan: Diffusion in der kondensierten Phase und Verdampfung (PU)	49
4.1.1 Material und Probenherstellung	50
4.1.2 Bestimmung von Aktivitäts- und Diffusionskoeffizienten mittels TGA	50
4.1.2.1 Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten von Ferrocen in der Alkanlösung	52
4.1.2.2 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in der kondensierten Phase	54
4.1.3 Versuchsaufbau und Durchführung	55
4.1.3.1 Magnetschwebewaage/Knudsen-Zellen-Kopplung	55
4.1.3.2 Thermowaage	58
4.2 Pyrolyse und Brandverhalten von UHMWPE/AlPi-Systemen (CU)	59
4.2.1 Material und Probenherstellung	60
4.2.2 Experimente zur Untersuchung der isothermen Pyrolyse	62
4.2.3 Experimente zur Untersuchung der dynamischen Pyrolyse	65
4.2.3.1 Differenzielle massenspektrometrische thermische Analyse (Schnellpyrolyse)	65
Thermische Trägheit des Systems bei hoher Heizrate	66
4.2.3.2 Dynamische Thermogravimetrische Analyse	67
4.2.4 Abbrandverhalten von UHMWPE/AlPi	68
4.2.4.1 Versuchsaufbau und Durchführung	68
4.2.4.1.1 Strahlungskorrektur	70
4.2.4.1.2 Ansprechzeit des Thermoelements	70
4.2.4.2 Abbrandverhalten	70
4.2.4.3 Sauerstoffindex-Test	71
<b>5 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>73</b>
5.1 Studie PU: Transport- und Verdampfungseigenschaften	73
5.1.1 Dampfdrücke der reinen Komponenten	73
5.1.2 Experimentelle und modellierte Massenänderungsraten	74
5.1.3 Aktivitätskoeffizienten aus der Anfangssteigung	76
5.1.4 Bestimmung der Diffusionskoeffizienten $D_{AC}$ aus der Anpassung von numerischen Berechnungen an die experimentellen Ergebnisse	78
5.1.4.1 Fehleranalyse der Modellanpassung	80
5.1.4.2 Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit von $D_{AC}$	81
5.1.5 Zusammenfassung	83
5.2 Studie CU: Pyrolyse und Brandverhalten von UHMWPE/AlPi-Systemen	84
5.2.1 Isotherme Pyrolyse	84
5.2.1.1 UHMW-Polyethylen	84
5.2.1.2 AlPi	90

---

5.2.1.3	UHMWPE/AlPi-Gemische	97
5.2.1.4	Zusammenfassung isotherme Pyrolyse	101
5.2.2	Dynamische Pyrolyse	102
5.2.2.1	Schnellpyrolyse von AlPi (DMSTA)	102
5.2.2.2	Dynamische Pyrolyse unter moderaten Temperaturen (TGA)	105
5.2.2.3	Vergleich zwischen der Schnellpyrolyse und der thermischen Zersetzung von AlPi unter moderaten Heizraten von $10 \text{ Kmin}^{-1}$	112
5.2.3	Einfluss von AlPi auf kerzenähnliche UHMWPE-Diffusionsflammen	114
5.2.3.1	Abbrandverhalten von UHMWPE/AlPi-Proben	114
5.2.3.2	Temperaturmessung in UHMWPE/AlPi-Flammen	118
5.2.3.3	Sauerstoffindex	122
5.2.3.4	Chemische Flammenstruktur von UHMWPE/AlPi-Flammen	123
5.2.4	Zusammenfassung der dynamischen Pyrolyse und der Flammenuntersuchungen	127
<b>6</b>	<b>Fazit und Ausblick</b>	<b>129</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>135</b>
7.1	Einfluss des Gasflusses auf die Massenänderungsrate in TGA-Experimenten	135
7.2	DMSTA Probenmenge	136
7.3	Systemträgheit DMSTA	137
7.4	Korrektur Temperaturmessung	138
7.5	Kovarianz und Korrelation der veränderlichen Parameter zur Datenanpassung von TGA-Daten über drei aufsummierte Asym2sig-Kurven	139
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>141</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>155</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>163</b>
	<b>Publikationen und Konferenzen</b>	<b>165</b>



# Nomenklatur

## Lateinische Symbole

Symbol	Bezeichnung	SI-Einheit
$A$	Oberfläche	$\text{m}^3$
$a$	Aktivität / Temperaturleitfähigkeit	$- / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$C$	Kondensatorkapazität	F
$c_p$	spezifische isobare Wärmekapazität	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$c$	Stoffmengenkonzentration	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$D$	Diffusionskoeffizient in der Gasphase	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$\mathcal{D}$	Diffusionskoeffizient in der kondensierten Phase	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$d$	Durchmesser, Flugstrecke	m
$E_{kin}$	kinetische Energie	J
$E_{pot}$	Potenzielle Energie	J
$E_s$	elektrische Feldstärke	J
$e$	Elementarladung	C
$F_g$	Gewichtskraft	N
$f$	Fugazität	-
$G^E$	Gibbs'sche Exzessenergie	J
$g$	Erdbeschleunigung	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$H$	effektive Diffusionslänge	m
$\Delta H_{\text{Phasenwechsel}}$	Verdampfungs- bzw. Sublimationsenthalpie	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$h$	Füllhöhe	m
$I$	Stromstärke / Signalintensität	A / w. E.
$J$	Diffusionsstromdichte	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
$K$	Clausing-Faktor	-
$L$	Länge	m
$M$	molare Masse	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$M_w$	mittleren molaren Masse eines Polymers als Massenmittel	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$m$	Masse	kg
$N$	Gesamtstoffmengenstromdichte	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
$N_A$	Avogadro-Konstante	$\text{mol}^{-1}$
$p$	Druck	Pa
$p_i$	Partialdruck	Pa
$\dot{Q}$	Wärmestrom	W
$q$	elektrische Ladung	C
$R, r$	Radius	m

## Nomenklatur

---

$R^2$	Bestimmtheitsmaß	-
$R_{Mass}, R_{Zeit}$	Massenauflösung	-
$R_{el}, R_{th}$	Ohm'scher bzw. thermischer Widerstand	$\Omega$ bzw. $K \cdot W^{-1}$
$R_m$	allgemeine Gaskonstante	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$S$	Querschnittsfläche	$m^2$
$s$	Beschleunigungsstrecke	m
$T$	Temperatur	K
$t$	Zeit	S
$U$	innere Energie	J
$U_{el}, U_{th}$	elektrische bzw. Thermospannung	V
$u$	Standardunsicherheit	-
$u_r$	relative Standardunsicherheit	-
$u_{\infty}$	Strömungsgeschwindigkeit	$m \cdot s^{-1}$
$V$	Volumen	$m^3$
$\dot{V}$	Volumenstrom	$m^3 \cdot s^{-1}$
$v$	Fluggeschwindigkeit	$m \cdot s^{-1}$
$w$	Produktfreisetzungsrate	$s^{-1}$
$X$	Umsatz	-
$x$	Molenbruch kondensierte Phase	-
$y$	Gasphasenmolenbruch	-
$z$	Anzahl der Elementarladungen	-

## Griechische Symbole

Symbol	Bezeichnung	SI-Einheit
$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
$\beta$	Heizrate	$K \cdot s^{-1}$
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient	
$\varepsilon$	Emissivität	-
$\Theta^+$	dimensionslose Temperaturdifferenz	-
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
$\lambda_{mittel}$	mittlere freie Weglänge	m
$\mu$	chemisches Potential / dynamische Viskosität	$J \cdot mol^{-1} / Pa \cdot s$
$\rho$	Dichte	$kg \cdot m^{-3}$
$\sigma$	Stefan-Boltzmann Konstante	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$
$\tau$	Thermische Zeitkonstante	s
$\phi$	Äquivalenzverhältnis	-
$\varphi$	Fugazitätskoeffizient	-

**Indizes**

<b>Index</b>	<b>Bedeutung</b>
*	Reinstoff
°	Standarddruck
0	Anfangswert
<i>E</i>	Exzessanteil
<i>Ferr</i>	Ferrocen
<i>fl</i>	flüssig
<i>Ges</i>	Gesamt
<i>g</i>	gasförmig
<i>i</i>	Platzhalter für beliebige Komponente
<i>id</i>	Ideal
<i>kat</i>	katalytisch
<i>Konv</i>	Konvektion
<i>WL</i>	Wärmeleitung
<i>Max</i>	Maximum
<i>norm</i>	normiert
<i>sat</i>	Sättigungszustand
<i>Str</i>	Strahlung
<i>TE</i>	Thermoelement
<i>Umg</i>	Umgebung
<i>Zyl</i>	Zylinder

**Abkürzungen**

<b>Kürzel</b>	<b>Bedeutung</b>
<i>AlPi</i>	Aluminiumdiethylphosphinat
<i>Amp</i>	Amplitudenmaximum
<i>APP</i>	Ammoniumpolyphosphat
<i>ASTM</i>	American Society for Testing and Materials
<i>Asym2sig</i>	asymmetrische doppelsigmoide Kurve
<i>ATH</i>	Aluminiumtrihydroxid
<i>BFH</i>	bromierte Flammhemmer
<i>Bi</i>	Biot-Zahl
<i>DDK</i>	Dynamische Differenzkalorimetrie
<i>(engl. DSC)</i>	(üblicher, engl. differential scanning calorimetry)
<i>DEA</i>	Dielektrische Analyse
<i>DMA</i>	Dynamisch-Mechanische Analyse

<i>DMSTA</i>	Differentielle Massenspektrometrische Thermoanalyse
<i>MSTA</i>	
<i>DPMS</i>	Direkt-Pyrolyse-Massenspektrometrie
<i>DTA</i>	Differenz-Thermoanalyse
<i>EI</i>	Elektronenionisation
<i>EMK</i>	elektromagnetischen Kraftkompensation
<i>FCKW</i>	Fluorchlorkohlenwasserstoff
<i>FQS</i>	Fehlerquadratsumme
<i>FTIR</i>	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
<i>FWHM</i>	engl. Full Width at Half Maximum (Halbwertsbreite)
<i>GC</i>	Gaschromatographie
<i>GF</i>	Glasfaser
<i>ICTAC</i>	International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry
<i>IE</i>	Ionisationsenergie
<i>Kn</i>	Knudsen-Zahl
<i>LOI</i>	Limiting Oxygen Index
<i>MBMS</i>	Molecular Beam Mass Spectrometry
<i>Melaminpolyphosphat</i>	MPP
<i>MS</i>	Massenspektrometrie
<i>NMR</i>	Nuclear Magnetic Resonance-Spectroscopy
<i>Nu</i>	Nusselt-Zahl
<i>OECD</i>	Organization for Economic Co-operation and Development
<i>PA6</i>	Polyamid 6
<i>PA66</i>	Polyamid 6,6
<i>PBDE</i>	polybromierten Diphenylether
<i>PCB</i>	polychlorierte Biphenyle
<i>PDE</i>	partielle Differentialgleichung
<i>PE</i>	Polyethylen
<i>PI</i>	Photoionisation
<i>PLA</i>	Polylactid
<i>PMMA</i>	Poly(methylmethacrylat)
<i>PP</i>	Polypropylen
<i>PSMP</i>	Pentaerythritol-Spirobis (Methylphosphonat)
<i>Re</i>	Reynolds-Zahl
<i>Ref</i>	Reflektionsfeld
<i>SAPO</i>	Siliciumaluminiumphosphat

---

<i>STA</i>	simultaner thermischer Analyse
<i>TA</i>	Thermische Analyse
<i>TBBPA</i>	Tetrabrombisphenol A
<i>TE</i>	Thermoelement
<i>TGA</i>	thermogravimetrische Analyse
<i>TIC</i>	engl. Total Ion Current
<i>TMA, TD</i>	Thermomechanische Analyse bzw. Thermodilatometrie
<i>TOF-MS</i>	Engl. Time of Flight Mass Spectrometry
<i>TPP</i>	Triphenylphosphat
<i>UHMWPE</i>	Ultra-High Molecular Weight Polyethylene
<i>UP-Harz</i>	ungesättigtes Polyesterharz
<i>ZP</i>	Zero Point
<i>μ/n - TA</i>	Mikro/Nano-thermische Analyse



# 1 Einleitung

Polymere sind in einer modernen Gesellschaft aufgrund ihrer Kombination von Eigenschaften wie zum Beispiel einem geringen Gewicht oder einer einfachen Verarbeitbarkeit, unverzichtbar geworden [1]. Sowohl im alltäglichen Gebrauch als auch im industriellen Einsatz sind diese, meist synthetischen Werkstoffe, heutzutage allgegenwärtig. Allerdings sind die meisten Polymere, wie u. a. Polyolefine, Epoxidharze oder Polyamide aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung brennbar [1]. Ereignisse wie der Brand des Düsseldorfer Flughafens vom 11. April 1996 [2] oder der Brand des Grandfell Towers in London vom 17. Juni 2017 [3] haben mehrfach gezeigt, dass die Brandlast von polymeren Werkstoffen stets eine reelle Gefahr darstellt. Daher werden Polymere oft mit flammhemmenden Additiven ausgerüstet, um das Risiko der Entflammbarkeit zu minimieren [1,4]. In der Vergangenheit wurden Flammenschutzmittel auf Basis von Halogenverbindungen (Br, Cl) wie zum Beispiel Tetrabrombisphenol A (TBBPA) hauptsächlich eingesetzt in Epoxidharzen verwendet. Die polybromierten Diphenylether (PBDE) wurden bevorzugt in Styrol Polymeren, Polyolefinen, Polyestern und Nylons genutzt [1]. Solche bromhaltigen Substanzen sind zwar hocheffektive Flamminhibitoren, die in katalytischen Gasphasenreaktionen die Flamme „vergiften“ [4], sie besitzen aber meist starke persistente, toxische und bioakkumulative Eigenschaften, was sowohl dem Menschen als auch der Umwelt schadet [5, S. 10,6]. Ihr Einsatz ist daher mittlerweile über verschiedene Gesetzgebungen und Richtlinien innerhalb der europäischen Union stark eingeschränkt worden [7–9]. Es ist zwingend erforderlich weniger schädliche Alternativen mit den gleichen oder eventuell besseren flammhemmenden Eigenschaften zu finden [1]. Additive auf Basis der Elemente Fe, Al oder P haben großes Potential als effektiver Ersatz für die halogenierten Flammhemmer zu fungieren [10,11]. Die Wirkungsweise dieser neuartigen Alternativen ist allerdings noch nicht ausreichend gut untersucht und bedarf dringend zusätzlicher Forschung. Ein breites Verständnis der Funktionsweisen von Flammenschutzmitteln und deren Wechselwirkung mit dem jeweiligen Polymer, in dem es Anwendung findet, liefert die Basis zu einem effektiven Design einer flammensicheren Polymerformulierung. Um den bestmöglichen Flammenschutz zu gewährleisten oder um zumindest die gängigen Tests nach vorgeschriebenen Normen (z. B. LOI<sup>1</sup>, oder UL-94<sup>2</sup> [1]) für diverse Produkte gezielt erfüllen zu können, muss der Flammhemmer auf das jeweilige Polymer abgestimmt werden [12]. Hätte ein potentes Flammenschutzmittel einen wesentlich höheren Dampfdruck oder eine deutlich geringere Zersetzungstemperatur als das Polymer selbst, so würde sich der Flammhemmer bereits bei geringen Temperaturen verflüchtigen, obwohl für den Kunststoff eventuell noch kein Risiko für einen Brand bestünde. Im Ernstfall wäre dieses Polymer dann ungeschützt. Des Weiteren sollte der Flammhemmer die mechanischen Eigenschaften des Polymers wie zum Beispiel Festigkeit oder Steifigkeit nicht merklich beeinflussen, weswegen auch die Additivmenge eine wichtige Rolle spielt [4,12].

Im Gegensatz zu den halogenierten Flammenschutzmitteln, welche ausschließlich in der Gasphase aktiv sind, können Alternativen wie zum Beispiel Metallphosphinate sowohl in der kondensierten Phase durch Ausbildung einer Koksschicht an der Oberfläche des Polymers als auch in der Gasphase durch chemische Reaktionen mit den Pyrolyseprodukten des Polymers wirken [11]. Der bevorzugte Mechanismus hängt sowohl von dem Flammhemmer als auch von dem Polymer selbst ab [13]. Somit kann derselbe Flammhemmer bei verschiedenen Polymeren auf unterschiedliche Weisen wirken. Auch das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen des Materials kann einen Einfluss auf den flammhemmenden Mechanismus haben [14]: Wird das auszurüstende Polymer beispielsweise als Kompositwerkstoff mit Füllfasern verstärkt, so ist die Oberfläche im Verhältnis zum Volumen deutlich erhöht. Über die Fasern können dann über Kapillarkräfte die brennbaren Zersetzungsprodukte aus der Pyrolysezone direkt in die Flamme

---

<sup>1</sup> Limiting Oxygen Index (Sauerstoffindex Norm: ISO 4589)

<sup>2</sup> Vorschrift der Underwriters Laboratories (UL) nach Norm IEC 60695-11-10

transportiert werden und die Koksschicht auf der Polymeroberfläche überbrücken [15]. Ein Flammhemmer der hauptsächlich gasphasenaktiv ist, wäre hier die bessere Wahl.

All dies zeigt, dass eine Steigerung des Detailwissens im Bereich der nicht halogenierten Flammhemmer für ein erfolgreiches und zufriedenstellendes Ergebnis im Bereich des Flammsschutzes unumgänglich ist, sodass für jede Anwendung eine passende, auf sie maßgeschneiderte Flammsschutzlösung gefunden werden kann.

### 1.1 Historie und aktueller Stand der Flammhemmer-Forschung

Als Flammhemmer oder Flammsschutzmittel werden Substanzen bezeichnet, die aktiv dazu eingesetzt werden, um die Verbrennung eines Werkstoffes zu verhindern, die Ausbreitung eines Feuers zu verlangsamen, die Rauchentwicklung zu unterdrücken oder um die Entzündung zu verzögern [16,17]. Die Idee für flammgeschützte Materialien geht zurück bis in die Antike, in der bereits die Ägypter (ca. 450 v. d. Z.) mit Hilfe von Alaun (Kaliumaluminiumsulfat) der Entflammbarkeit von Holz entgegengewirkt haben. Später erweiterten die Römer (ca. 250 v. d. Z.) dieses Konzept, indem sie den Alaun mit Essig mischten. Außerdem geht aus frühen Aufzeichnungen aus dem 1. Jhd. v. d. Z. hervor, dass die Römer ebenfalls militärische Geräte wie frühe Belagerungstürme mit Alaun oder einer dicken Schicht aus Ton verstärkt mit Haaren beschichteten, um diese vor Brandanschlägen zu schützen [18, S. 87,19, S. 109].

Im 17. Jhd. wurden in Paris erstmalig feuerfeste Theatervorhänge verwendet, welche ihre Flammfestigkeit über eine Kombination aus Ton und Gips erhielten. Das allererste Patent bezüglich des Flammsschutzes für Holz und Textilien durch das Mischen von Alaun, Vitriol und Borax wurde allerdings erst im Jahre 1735 an Obadiah Wyld in Großbritannien vergeben [20]. Im 19. Jahrhundert entdeckte der französische Chemiker Joseph Louis Gay-Lussac, dass Substanzen wie die Ammoniumsalze der Schwefel, Salz- oder Phosphorsäure die Entflammbarkeit von Stoffen deutlich reduzieren können. Damit gelang ihm ein wissenschaftlicher Durchbruch und seine Arbeit liefert immer noch die Grundlagen für den heutigen Flammsschutz [21]. Der Gebrauch von moderneren Flammhemmern in polymeren Werkstoffen geschieht seit den 1960er Jahren [22]. Seitdem verschärften sich die Sicherheitsbestimmungen mehr und mehr, wodurch der Einsatz von Flammsschutzmitteln immer präsenter wurde. Mittlerweile sind über 175 verschiedene Chemikalien bekannt, die als flammhemmend klassifiziert sind [23]. Dabei handelt es sich um Substanzen verschiedenster chemischer Zusammensetzung. Die Liste umfasst dabei Flammhemmer auf Basis von Halogenen wie Brom und Chlor. Es sind aber auch nicht halogenierte Formulierungen basierend auf Phosphor, Stickstoff oder Metallen weit verbreitet. Des Weiteren werden Mineralien wie Aluminium und Magnesium oder Verbindungen auf der Basis von Boraten, Antimontrioxid oder Molybdän zum Flammsschutz in Polymeren eingesetzt. Ebenfalls gibt es einige Nanokomposite, die als Flammhemmer eingesetzt werden können. Zur Detailbeschreibung der verschiedenen Substanzen sei hier auf die Literatur [1,11,24,25] verwiesen.

Viele halogenierte Chemikalien, darunter einige bromierte Flammhemmer (BFH) wie zum Beispiel Tetrabrombiphenol A (TBBPA) oder die polychlorierten Biphenyle (PCBs) haben sich als persistent, bioakkumulierbar und/oder giftig, nicht nur für Lebewesen, sondern auch für die Umwelt erwiesen. Daher wurde die PCB-Produktion bereits im Jahre 1973 von der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (engl. Organization for Economic Co-operation and Development, OECD) verboten [26]. Auch der Einsatz von BFHs wurde durch diverse Richtlinien und Verordnungen durch die Europäische Union verstärkt reduziert [7–9], sodass heutzutage nicht halogenierte Flammsschutzmittel deutlich stärker im Vordergrund stehen. In Abbildung 1-1 sind die globalen, prozentualen Anteile der in Polymeren eingesetzten Flammsschutzmittel aus einer Marktstudie des Jahres 2012 [4] dargestellt. Das geschätzte Gesamtproduktionsvolumen pro Jahr beträgt ca. 2 Mio. Tonnen.

## Gesamtproduktionsvolumen:

2 Mio. Tonnen pro Jahr

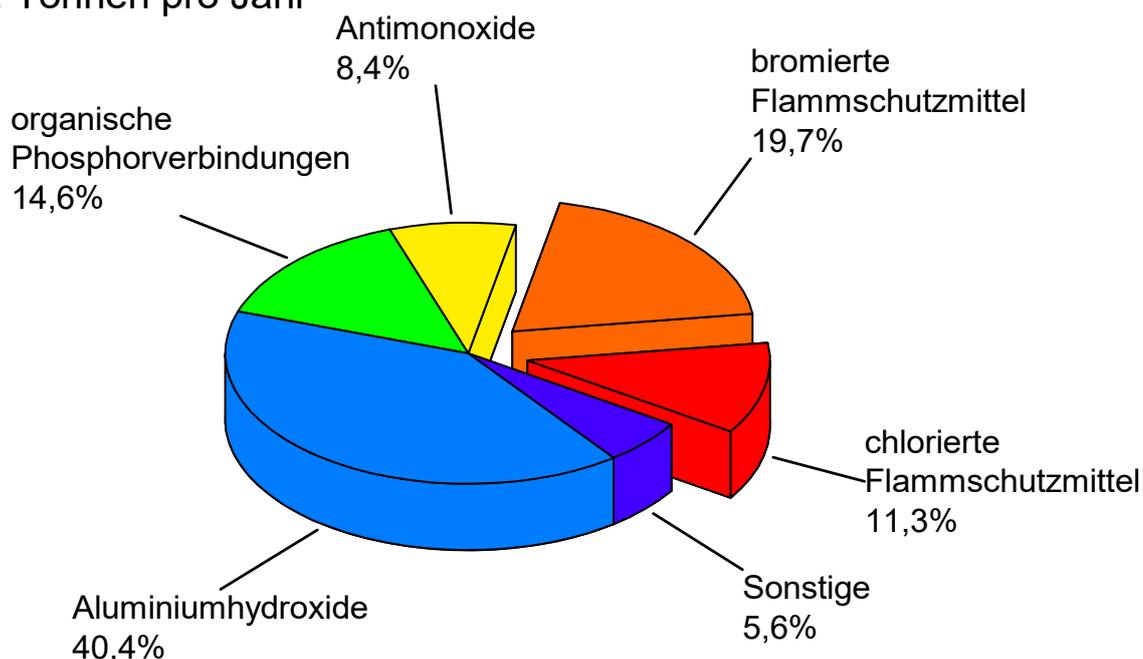


Abbildung 1-1: Produktionsanteile verschiedener Flammhemmertypen, global nach einer Marktstudie von „Townsend Solution Estimates“ aus dem Jahre 2012 (zitiert in [4]).

Hier ist unverkennbar die Bedeutung nicht halogenierter Alternativen festzustellen, obgleich immer noch fast 30 % der Flammhemmer weltweit auf Halogenen basieren. Besonders der Einsatz von Metallhydroxiden beherrscht den Markt, allerdings haben Flammenschutzmittel wie Aluminiumtrihydroxid (ATH) den Nachteil, dass für eine ausreichende Wirkung sehr große Mengen dieses Additivs benötigt werden, was sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften des Polymers auswirken kann [27]. Die organischen Phosphorverbindungen mit fast 15 % Produktionsanteil können dagegen in sehr geringen Mengen bereits den gewünschten Schutzeffekt im Polymer erzielen.

Generell wird zwischen reaktiven Flammhemmern, welche über kovalente Bindungen fest mit den Polymerketten verbunden sind, und den nicht-reaktiven Flammenschutzmitteln unterschieden [1]. Letztere werden während des Verarbeitungsprozesses dem Polymer als Additiv beigemischt. Dessen Produktion ist einfach und dementsprechend preiswert. Es besteht bei den Additiven zwar eine größere Einsatzmöglichkeit bezogen auf verschiedene Polymertypen als bei den reaktiven Flammenschutzmitteln, allerdings können sich durch das Mischen die mechanischen Eigenschaften des Polymers verschlechtern. Besonders bei dem Einsatz halogenfreier Flammhemmern wird häufig für einen ausreichenden Flammenschutz ein Massenanteil von  $\geq 30$  Gew.-% dem Polymer als Additiv beigemischt [28, S. 68]. Einige Additive neigen außerdem dazu, sich aufgrund von Diffusions- und Verdampfungsprozessen (sog. „Ausbluten“) über die Zeit zu verflüchtigen, wodurch kein langzeitiger Flammenschutz gewährleistet ist [29]. Die reaktiven Flammhemmer hingegen werden über Atombindungen während der Polymersynthese direkt in den Werkstoff integriert [1]. Sie sind daher bei hochbelasteten Konstruktionswerkstoffen zu bevorzugen. Allerdings resultiert die komplizierte Herstellung dieser Verbindungen oft in einem hohen Marktpreis, weswegen hauptsächlich nicht-reaktive Flammenschutzmittel verwendet werden [29]. Bei dem Einsatz der nicht-reaktiven Flammhemmer wird über synergistische Effekte zwischen verschiedenen Additiven versucht, die negativen Aspekte wie zum Beispiel die Beeinträchtigung der mechanischen Stabilität des Polymers auszugleichen. Synergie bedeutet, dass die Flammenschutzwirkung durch die Kombination

mehrerer Komponenten gesteigert werden kann. Bei einer Mischung aus verschiedenen Flammhemmern können synergistische Effekte ausgenutzt werden, die dazu führen, dass die Additivmenge weiter reduziert werden kann. Bereits Kleinstmengen können hier zu einem effizienten Flammenschutz führen [25, S. 3,30]. Synergie-Phänomene können entweder durch eine Kombination von verschiedenen Flammenschutzmechanismen (siehe Kapitel 2.2.1) erreicht werden wie zum Beispiel einer Verkohlung an der Polymeroberfläche durch einen phosphorhaltigen Flammhemmer und einer Gasphasenwirkung durch ein halogeniertes Flammenschutzmittel oder durch eine Kombination von Additiven die beide auf die selbige Art wirken und diese durch synergistische Effekte verstärken. Ein Beispiel hierfür ist durch den Einsatz von Nanosilikaten zusammen mit phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln gegeben, die beide in der kondensierten Phase wirken [1]. Auch das in Abbildung 1-1 erwähnte ATH, welches alleine nur mäßigen Flammenschutz bietet, kann durch eine Verknüpfung mit phosphorhaltigen Additiven den Wirkmechanismus über die Effektivität der Einzelsubstanzen hinaus verstärken [31,32]. Für ein bestimmtes Polymer lässt sich also durch die verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten von Flammhemmern eine gute Flammenschutzlösung finden, die auf den jeweiligen Einsatzzweck abgestimmt ist. In der Literatur ist ein Überblick über verschiedene synergistische Systeme gegeben [1,30–33]. Die exakte Wirkung von flammhemmenden Substanzen ist allerdings noch nicht hinreichend bekannt und es bestehen heutzutage immer noch viele Wissenslücken in Bezug auf die detaillierten, sehr komplexen Wirkmechanismen. Diese gilt es über wissenschaftliche Forschung schrittweise zu schließen, um letztendlich über das erlangte Detailwissen hocheffektive Flammschutzsysteme für Polymere zu entwickeln. Die Weiterentwicklung von Flammhemmer-Systemen geschieht hauptsächlich auf Basis von Ergebnissen empirischer Studien oder realitätsferner Standardtests. In dieser Arbeit werden alternative Methoden vorgestellt und getestet, die zukünftig zu einem tieferen Einblick in die Flammhemmer-Chemie unbekannter Systeme verhelfen können.

## 1.2 Physikalische und chemische Prozesse bei der Flammhemmung

### Fokus dieser Arbeit

Die vorliegende Arbeit soll zum Verständnis der Wirkungsweise von Flammenschutzmitteln in Polymeren beitragen. Ungeachtet dessen, ob ein Flammhemmer in der kondensierten Phase oder in der Gasphase aktiv ist, muss dieser zunächst an die Oberfläche des Polymers gelangen. Von dort kann das Additiv entweder durch Ausbildung einer festen, gasundurchlässigen Diffusionsbarriere das Material schützen oder in die Gasphase übergehen, um Rekombinationsreaktionen mit reaktiven Intermediaten einzugehen. Es wurden daher Experimente bezüglich des Transports und der Verdampfungseigenschaften von Flammhemmern aus der kondensierten Phase des zu schützenden Materials bis hin in die Gasphase durchgeführt. Außerdem wurden Untersuchungen hinsichtlich der thermischen Zersetzung und des Abbrand-Verhaltens eines flammgeschützten Polymersystems unternommen. Es wird also der gesamte mögliche Reaktionsraum eines gasphasenaktiven Flammhemmers betrachtet. In Abbildung 1-2 ist diese Reaktionsumgebung schematisch dargestellt.

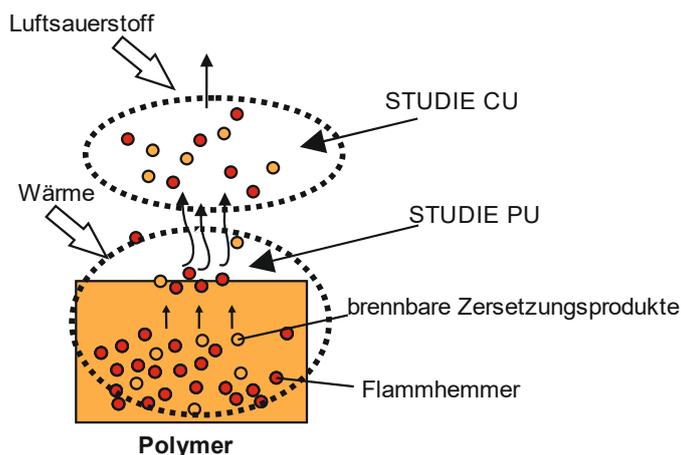


Abbildung 1-2: Reaktionsraum eines Flammhemmers im Polymer: Studie PU beschreibt das physikalische Diffusions- bzw. Verdampfungsverhalten. Studie CU fokussiert sich auf die Reaktivität des flammhemmenden Additivs in der Gasphase.

Es wurden zwei Hauptuntersuchungen angestellt, die jeweils nach Art der Umsetzung des flammhemmenden Additivs in „physikalisch“ und „chemisch“ kategorisiert wurden. Die Studie zur physikalischen Umsetzung des Flammhemmers (PU) beschäftigt sich mit dem diffusiven Transport des Additivs durch die kondensierte Phase des Polymers bis hin an dessen Oberfläche und dem anschließenden Übergang in die Gasphase durch Verdampfung. Die Untersuchungen wurden in dieser Studie anhand eines Modellsystems, bestehend aus einem langkettigen Alkan ( $C_{24}H_{50}$ ), welches als simplifizierter Polymerersatz dient, und Ferrocen, einem Metallocen mit bekannten flammhemmenden Eigenschaften in der Gasphase, durchgeführt. Die Wahl eines solchen Modellsystems erlaubt eine einfache experimentelle Zugänglichkeit aufgrund der sehr guten Löslichkeit des Flammhemmers in dem Paraffin. Somit können für die Experimente homogene Mischungen bezüglich der Additivverteilung realisiert werden. Außerdem kann bei der Analyse dieses Modells auf die Berücksichtigung der sehr komplexen Zersetzungschemie seitens des Polymers verzichtet werden.

In der Studie zur chemischen Umsetzung (CU) wurde die Reaktivität des Flammhemmers analysiert, indem das Pyrolyse- und Abbrandverhalten explizit für das System, bestehend aus ultrahochmolekularem Polyethylen (UHMWPE) und Aluminiumdiethylphosphinat (AlPi), untersucht wurde. Der Wechsel des Modellsystems in dieser Studie (CU) von dem Alkan (PU) zu einem „echten“ Polymer ist hier sinnvoll, um realitätsnahe Pyrolyse- und Umgebungsbedingungen für einen Flammhemmer im Einsatz zu realisieren. Die komplexe Zersetzungschemie von Polymeren kann die Wirkungsweise von Flammhemmern stark beeinflussen. Somit muss der Flammhemmer in Hinsicht auf dessen Wirkmechanismus immer in Kombination mit dem Polymer betrachtet werden. Anstatt des relativ gut untersuchten Ferrocens, wurde in dieser Studie (CU) das Aluminiumsalz (AlPi) dem Polymer als Additiv beigemischt, welches bezüglich seiner flammhemmenden Wirkungsweise bislang noch sehr wenig verstanden ist.

Die fokussierten Ziele der vorliegenden Arbeit werden zunächst kurz zusammengefasst. Anschließend folgt eine ausführliche Motivation zu den Themenfeldern, ein Überblick über die Literatur und eine Beschreibung der experimentellen Untersuchungen in dieser Arbeit.

### Physikalische Umsetzung (PU)

Damit der Flammhemmer an der Oberfläche des Polymers oder in der Gasphase wirken kann, ist es unerlässlich, dass dieser in ausreichendem Maße an der Oberfläche vorliegt und gegebenenfalls verdampft (siehe Kapitel 2.2.1). Oft ist dieses Transportverhalten des Flammhemmers aus der kondensierten Phase des Polymers bis hin in die Gasphase nicht klar. Daher sollten im Zuge dieser Arbeit Untersuchungen vorgenommen werden, um einen ersten Einblick in Diffusions- und Verdampfungsprozesse eines Flammhemmers auf seinem Weg bis in die Gasphase zu erhalten. Mit einem neuen thermogravimetrischen

Ansatz [34], der auf den Arbeiten von Siddiqi et al. [35] basiert, können sowohl Transportparameter wie Diffusionskoeffizienten in der kondensierten Phase des Polymers als auch die Verdampfungseigenschaften von Gemischen simultan bestimmt werden. Diese Methode wird für ein Modellsystem, Ferrocen/n-Tetracosan, getestet, wobei Ferrocen ein Flammhemmer auf Fe-Basis repräsentiert und n-Tetracosan als Modell für ein beliebiges Polymer verwendet wurde.

### **Chemische Umsetzung (CU)**

Die minimale Voraussetzung für eine Wirksamkeit in der Gasphase ist die simultane Anwesenheit von reaktionshemmenden Flammhemmer-Bestandteilen und brennbaren Polymerfragmenten (siehe Kapitel 2.1.1). Die Wirkungsweise in der Gasphase ist noch relativ schlecht untersucht. Insbesondere ist bisher ungeklärt welche Bestandteile von Flammhemmern in der Gasphase auftreten und welche dieser Bestandteile die inhibierende Wirkung verursachen. Als ein Ziel dieser Arbeit soll daher in dieser Studie experimentell die thermische Zersetzung des Systems PE/AlPi (PE = Polyethylen, AlPi = Aluminiumdiethylphosphinat) dahingehend untersucht werden, wie sich der Flammhemmer sowohl in der Pyrolyse als auch in der Verbrennung in Verbindung mit einem Polyolefin wie PE hinsichtlich seiner thermischen Zerfallsprodukte verhält. Ebenfalls sollte untersucht werden inwieweit das Abbrandverhalten des Polymers durch den Flammhemmer beeinflusst wird. Hierbei spielt neben der Gasphase auch die Wirkungsweise des Flammhemmers in der kondensierten Phase (siehe Kapitel 2.2.1) eine gewisse Rolle. Zwar steht diese nicht im Mittelpunkt dieser Arbeit, darf aber bei Abbranduntersuchungen von Polymer/Flammhemmer-Systemen mit Phosphorbeteiligung nicht gänzlich vernachlässigt werden.

### **1.2.1 Physikalische Umsetzung**

Ein Gemisch aus Additiv und Polymer stellt in der Regel keine ideale Mischung im thermodynamischen Sinne dar, sodass für eine Analyse des Verdampfungsverhaltens die Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt werden müssen, die für Polymer/Flammhemmer-Systeme weitestgehend unbekannt sind. Ebenso sind auch die Transportparameter, die binären Diffusionskoeffizienten von Flammhemmern in Polymeren unbekannt und müssen für eine Beschreibung des Transportverhaltens ermittelt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine von Siddiqi et al. [35–37] genutzte Methode zur Bestimmung von Gasphasendiffusionskoeffizienten erweitert, um auch die Aktivitäts- bzw. Diffusionskoeffizienten in der kondensierten Phase mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) simultan bestimmen zu können. Die meisten Polymere neigen dazu sich unter Wärmeeintrag zu zersetzen, wodurch neben der Verdampfung des Flammhemmers auch die flüchtigen Polymerfragmente thermogravimetrisch erfasst werden würden. Es wurden daher Untersuchungen an einem Modellsystem durchgeführt, um eventuelle Komplikationen aufgrund der komplexen Pyrolysekinetik von Polymeren ausschließen zu können. Um für den Flammhemmer eine polymerähnliche chemische Umgebung zu realisieren, wurde das langkettige Alkan n-Tetracosan als Modell für Polymere wie Polyethylen- oder -propylen verwendet. Der Dampfdruck dieses Paraffins ist sehr niedrig und die gemessenen Massenverluste sind hauptsächlich auf die Verdampfung bzw. Sublimation des Additivs zurückzuführen. Als Flammhemmer wurde Ferrocen verwendet, ein Metallocen, das für seinen flammunterdrückenden Effekt in der Gasphase bekannt ist. Wagner, Linteris und Babushok [38–41] haben in der Vergangenheit bereits gezeigt, dass eisenhaltige Additive wie Eisenpentacarbonyl ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) oder Ferrocen selbst bei sehr geringen Anteilen die Zündverzugszeiten von Wasserstoff bzw. Kohlenwasserstoffflammen signifikant herabsetzen und deren laminare Flammgeschwindigkeiten stark reduzieren können. Es existieren bislang keine Hinweise dahingehend, dass Ferrocen einen Einfluss auf die kondensierte Phase in Form von Rückstandsbildung etc. aufweist, was dieses Metallocen als ein gutes Modellsystem auszeichnet.

Ursprünglich war nur beabsichtigt, die Aktivitätskoeffizienten aus den anfänglichen Massenverlusten der Thermogravimetrie-Experimente zu bestimmen. Eine theoretische Analyse ergab jedoch, dass aus den zeitabhängigen Massenverlustkurven auch einige zusätzliche Informationen über die Diffusionskoeffizienten in der kondensierten Phase abgeleitet werden können.

Es gibt unterschiedliche Verfahren zur Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten für Gemische mit Lösungsmitteln höherer Dampfdrücke und einem gelösten Stoff mit niedrigerem Dampfdruck [42]. Es wurden bereits für mehrere organische Lösungsmittel die Aktivitätskoeffizienten von Ferrocen bei ihren Siedepunkten unter Umgebungsdruck bestimmt [42]. Unter der Voraussetzung, dass die Fugazität von Ferrocen in der Festphase hier den Referenzzustand bildet, wurden Aktivitätskoeffizienten zwischen 40 und 1,8 ermittelt. Für andere metallorganische Verbindungen wie zum Beispiel Platin(II) Acetylacetonat ( $\text{Pt}(\text{acac})_2$ ) konnten in organischen Lösungsmitteln via TGA in Kombination mit Plasma-Massenspektrometrie neben der Löslichkeit und der Dichte auch die Aktivitätskoeffizienten von verschiedenen Gemischen bestimmt werden [43]. Ebenfalls wurden bereits für auf Phosphor basierende Flammhemmer durch die Arbeitsgruppe von Gue-Min Yu [44] neben anderen Eigenschaften auch die Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe des Scatchard-Hildebrand Modells bestimmt.

Gravimetrische Methoden wurden in der Vergangenheit oft eingesetzt, um Verdampfungsraten von Flüssigkeiten zu bestimmen. Beverley et al. beschreiben in ihrer Arbeit [45] einen Versuchsaufbau, mit dem es neben der Ermittlung von Verdampfungsraten ebenfalls möglich ist, Diffusionskoeffizienten in der Gasphase zu bestimmen, indem über einen teilweise befüllten, zylindrischen Behälter ein Gasfluss geführt wird. Weitere Gruppen, wie Parker und Babas [46], Szczotok et al. [47] oder Siddiqi und Atakan [35], haben sich mit der Untersuchung von Diffusionsprozessen in TGA-Experimenten beschäftigt, um Dampfdrücke zu bestimmen. Auch Hasse und Vrabec nutzten in einer langjährigen Kooperation Methoden der Molekulardynamik zur Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten und Transporteigenschaften [48,49]. Die Beschreibung der Diffusion in Mehrkomponentensystemen erfolgte hier mithilfe des Maxwell-Stefan-Ansatzes, über welchen neben der Beschreibung der Diffusion auch die thermodynamischen Faktoren bestimmt werden konnten. Die in dieser Dissertation gezeigten experimentellen Untersuchungen hingegen orientieren sich ausschließlich am Fick'schen-Ansatz zur Beschreibung von Diffusionsprozessen. Der thermodynamische Faktor kann auch mittels TGA bestimmt werden, wie von Mauvy et al. [50] für einen gemischten elektronischen und ionischen Leiter gezeigt wurde. Hierbei wurden die Diffusionskoeffizienten unabhängig voneinander gemessen. Diffusionskoeffizienten für Metallocene wie Ferrocen wurden hauptsächlich in elektrochemischen Systemen bestimmt und es gibt nur wenige Arbeiten über Diffusion von metallorganischen Stoffen in Nichtleitern. Diffusionskoeffizienten für Ferrocen in der Gasphase (Stickstoff und Helium) als Funktion der Temperatur wurden von Siddiqi et al. mittels Thermogravimetrie bestimmt [35]. In der kondensierten Phase verwendeten González und Valencia [51] eine elektrochemische Methode, um die Diffusionskoeffizienten mehrerer Verbindungen, darunter Ferrocen in Acetonitril, zu ermitteln. Für Systeme in leitenden Materialien oder Polymermembranen, die von elektrochemischem Interesse sind, wurden die Diffusionskoeffizienten meist mit der Methode der Cyclovoltammetrie gemessen; im Allgemeinen werden solche Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt [52–54]. Toriumi et al. [55] haben die Diffusion von Ferrocen in verschiedenen Lösungsmitteln wie Acetonitril, Hexan oder Ethanol unter Verwendung der Taylor-Dispersionsmethode untersucht. Für Ferrocen in Hexan – ebenfalls ein Alkan, wie das hier untersuchte n-Tetracosan – ergeben sich bei einer Temperatur von 313,15 K und hohen Drücken bis 19 MPa Diffusionskoeffizienten von etwa  $3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [55].

Es ist offensichtlich, dass die Bestimmung von Aktivitäts- und Diffusionskoeffizienten in Systemen, in denen das Lösungsmittel weniger flüchtig ist als der gelöste Stoff, in der Literatur relativ selten vorkommt. Ferrocen wurde hier als ein mögliches flammhemmendes Additiv untersucht, während das höhere Alkan n-Tetracosan ( $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ ) als Polymerersatz verwendet wurde. Chemische Effekte wie komplexe Pyrolysemechanismen können durch die Verwendung eines simplifizierten Modellsystems vermieden werden und die Probenherstellung vereinfacht sich ebenfalls. Es wurden im Zuge dieser Arbeit sowohl die binären Diffusionskoeffizienten als auch die Aktivitätskoeffizienten des Ferrocen/Alkan-Gemisches als Funktion des Additiv-Anteils und der Temperatur durch die thermogravimetrische Analyse mit einem neuen Ansatz bestimmt.

### 1.2.2 Chemische Umsetzung

Eines der am weitest verbreiteten synthetischen Polymere ist Polyethylen (PE). Es kann in Abhängigkeit von seiner Verwendung in unterschiedlicher Weise vorliegen. Ein spezieller PE-Typ ist jener mit ultrahohem Molekulargewicht (engl. Ultra-High Molecular Weight Polyethylene = UHMWPE). Diese Art von PE bringt einzigartige physikalische und mechanische Eigenschaften mit sich, wobei hier besonders die chemische Beständigkeit, Gleitfähigkeit, Schlagfestigkeit und Abriebfestigkeit hervorzuheben sind [56, S. 1]. Die hohe Molmasse zeichnet diesen Thermoplasten als wertvollen Werkstoff aus.

Der Brennbarkeit solcher Polyolefine kann entgegengewirkt werden, indem flammhemmende Substanzen in die Polymermatrix eingemischt werden. Frühere Arbeiten zeigen, dass auf Phosphor basierende Flammhemmer vielversprechende Additive darstellen, die in den Gasphasenmechanismus der Verbrennung eingreifen können und/oder die kondensierte Phase eines Polymers beeinflussen können, um die gewünschte flammhemmende Wirkung zu erzielen [25,57–59].

Die Arbeitsgruppe um Korobeinichev et al. [60] hat die flammhemmende Wirkung von Triphenylphosphat (TPP) in UHMWPE untersucht und entdeckte eine hemmende Wirkung in der Gasphase. Die Wirkungsweise eines Flammhemmers hängt nicht nur von diesem selbst, sondern auch von dem Polymer ab, in dem es verwendet wird. Auch die bei der Zersetzung entstehenden Intermediate des flammhemmenden Additivs und des Polymers spielen eine entscheidende Rolle [60]. Phosphorhaltige Additive können Radikale wie  $\text{PO}\cdot$  freisetzen, die katalytisch die Rekombination der hochreaktiven Radikale ( $\cdot\text{O}\cdot$ ,  $\text{H}\cdot$  und  $\cdot\text{OH}$ ), die typischerweise während eines Verbrennungsprozesses gebildet werden, zu nicht reaktiven Verbindungen wie Wasser induzieren [12]. Mehr Details zu der Flammhemmung in der Gasphase sind in Kapitel 2.2.2 zusammengefasst. Grundsätzlich lässt sich sagen, dass die Verringerung der Radikalkonzentration die Flammenausbreitungsrate auf der Polymeroberfläche und somit auch die Umsatzgeschwindigkeit des Polymers reduziert, wodurch schließlich die gewünschte flammhemmende Wirkung erzielt wird. In der kondensierten Phase können Flammenschutzmittel die Bildung einer Schutzschicht fördern. Diese Schicht isoliert einerseits das Polymer vor Wärmeeintrag, andererseits verhindert sie die Bildung eines brennbaren Gemisches aus den flüchtigen Zersetzungsprodukten des Polymers mit Luftsauerstoff [13].

In einer im Jahr 2020 publizierten Studie haben Geschwindner et al. [61] die thermische Zersetzung von reinem Polypropylen (PP) im Vergleich zu einer PP-Formulierung, dotiert mit 10 Gew.-% Pentaerythritol-Spirobis (Methylphosphonat) (PSMP), einem Flammenschutzmittel auf Phosphorbasis, das für seine Gasphasenaktivität bekannt ist, untersucht. Mittels simultaner thermischer Analyse (STA), gekoppelt mit Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) und Massenspektrometrie (MS), konnten die Zersetzungsprodukte des Flammenschutzmittels bestimmt werden. Darüber hinaus konnte hier über die OH-LIF Methode ein Gasphaseneffekt des PSMP nachgewiesen werden.

Phosphate sowie die kürzlich entwickelten und kommerzialisierten Metallphosphinate gehören zu einer neuen Klasse von Phosphor-Flammhemmern [62]. Die Herausforderung besteht darin, die komplizierten Mechanismen dieser bislang unzureichend untersuchten Systeme zu verstehen. Die Wirkung von Phosphor ist stark mit der chemischen Struktur des Polymers verbunden. Darüber hinaus muss die Wechselwirkung mit anderen Additiven wie zum Beispiel Weichmachern die üblicherweise bei der Polymerverarbeitung ebenfalls Anwendung finden, berücksichtigt werden [62].

Ein kommerziell weit verbreitetes Flammenschutzmittel ist das Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure (Aluminiumdiethylphosphinat = AlPi). Frühere Arbeiten zeigen, dass AlPi ein effektiver Flammhemmer ist, insbesondere für Polyamide [63,64] und Polyester [65]. Die Gruppe von Laachachi et al. [66] beobachtete mittels „Cone Calorimetrie“ beim Einsatz von AlPi in sauerstoffhaltigen Polymeren eine starke Aktivität in der kondensierten Phase. Sie zeigten, dass der flammunterdrückende Mechanismus des AlPi-Additivs in Poly(methylmethacrylat) (PMMA) in der kondensierten Phase aufgrund der Verkohlung, die durch Zugabe von Metalloxiden wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verstärkt werden kann, vorherrschend ist.

Duquesne et al. [33] beschreiben den Zerfall von AlPi vom Ausgangsmolekül bis hin zu kristallinem  $\text{AlPO}_4$ . Letzteres zeigt sehr gute synergistische Eigenschaften in Verbindung mit Ammoniumpolyphosphat

(APP), wodurch der Flammschutz zum Beispiel in Polypropylen-Verbundwerkstoffen [67], verbessert und die mechanische Festigkeit der gebildeten Schutzschicht erhöht werden kann [68]. Braun et al. [62] untersuchten u. a. die Wirkungsweise von AlPi in Glasfaser verstärktem Polyamid 6,6 (PA66/GF). Hier wirkt AlPi vor allem in der Gasphase als Flamminhibitor, allerdings kann über eine Kombination von AlPi mit anderen Additiven wie Melaminpolyphosphat (MPP) der Flammschutzmechanismus dahingehend verändert werden, um in der kondensierten Phase verstärkt zu wirken [62]. Mittels TGA-Experimenten zeigten Braun et al., dass AlPi die Fähigkeit besitzt, entweder teilweise zu verdampfen oder sich zu zersetzen [69,70]. Infolgedessen hat AlPi im Allgemeinen das Potential, gleichzeitig in der kondensierten und in der Gasphase als Flammschutzmittel zu wirken. Die Arbeitsgruppe um Kaya [65] fand mittels der Direkt-Pyrolyse-Massenspektrometrie (DPMS) heraus, dass AlPi dazu neigt, während der Pyrolyse Dimere aus Al-O-P-Bindungen mit einem relativ hohen Molekulargewicht (Masse-Ladungs-Verhältnis  $m/z$  von 780) zu bilden und bestätigen damit die Aussage von verdampfendem AlPi. Außerdem wird durch Kaya et al. gezeigt, dass AlPi die thermische Stabilität von Polymeren wie Polylactid (PLA) verringern kann [65]. In einer kürzlich von Ma et al. veröffentlichten Arbeit aus dem Jahr 2019 [71] wurde die Pyrolyse von AlPi mittels Vakuum-Ultraviolett-Photoionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie untersucht, was einen neuen Einblick in die Zersetzungsmechanik von AlPi erlaubt, da mit dieser „weichen“ Ionisationsmethode eine starke Fragmentierung (wie sie bei konventioneller Ionisation auftritt) ausgeschlossen werden kann. Des Weiteren wurde in dieser Studie herausgefunden, dass AlPi eine starke Gasphasenaktivität aufweist, wenn es in Poly(1,4-butylenterephthalat) verwendet wird.

Es ist offensichtlich, dass weitere wissenschaftliche Untersuchungen zu AlPi notwendig sind, um ein besseres Verständnis der sehr komplexen Wirkungsweise zu erhalten. Es ist beispielsweise nicht klar, welche Gasphasenprodukte letztendlich die inhibierende Wirkung erzielen. In dieser Dissertation wurden Untersuchungen angestellt, die einen tieferen Einblick in die Wirkungsweise von AlPi beim Flammschutz von Polyethylen liefern sollen. Über die Verwendung von AlPi als Flammschutzmittel, eingesetzt in diesem aliphatischen Thermoplast, wurde bisher noch nicht in der Literatur berichtet. Hier wird der Frage nachgegangen, ob bei der Polymerzersetzung gebildete phosphorhaltige Verbindungen und Kohlenwasserstoffe gleichzeitig freigesetzt werden. Nur wenn beide simultan in der Gasphase vorhanden sind, ist eine gasphasenbedingte Flammhemmung zu erwarten. Mit Hilfe der Molekularstrahl-Massenspektrometrie (engl. Molecular Beam Mass Spectrometry = MBMS) wurden die Pyrolyseprodukte sowohl von UHMWPE als auch von AlPi als Funktion der Temperatur in einem Temperaturbereich von 410 bis 500 °C getrennt voneinander untersucht. Die Analyse der Daten der reinen Polymerzersetzung wurde durch die umfassende Arbeit von Bockhorn et al. [72,73] erleichtert. Die Arbeit von Ma et al. [71] hat dazu beigetragen, zusammen mit den Daten, die im Zuge dieser Studie generiert worden sind, Fortschritte beim Verständnis des Pyrolyseprozesses von AlPi zu erzielen. Anschließend wurden Mischungen aus beiden Komponenten untersucht, um mehr über ihre gegenseitige Wechselwirkung zu erfahren. Es wurden bei der Pyrolyse gezielt nach Phosphorverbindungen in der Gasphase gesucht, um der Frage bezüglich einer möglichen Gasphasenaktivität des AlPis nachzugehen. Phosphorhaltige Spezies in der Gasphase können potenziell als Vorläufer für Radikale fungieren, die mit den hochreaktiven Flammenradikalen rekombinieren könnten. Dies würde schließlich darauf hindeuten, dass AlPi bei der Verwendung in UHMWPE eine in der Gasphase flammhemmende Wirkung haben könnte.

Neben den unter isothermen Bedingungen durchgeführten Experimenten, in denen sich zwar die Zersetzungsprodukte gut analysieren lassen, jedoch aber die Versuchsbedingungen weit weg von realitätsnahen Brandszenarien sind, wurde in nicht-isothermen Experimenten zusätzlich die Gasphase während der zeitabhängigen Pyrolyse des Flammhemmers mit der Methode der differentiellen massenspektrometrischen Thermoanalyse (DMSTA) untersucht. Mit dieser Technik werden hohe Aufheizraten erreicht, vergleichbar mit den Raten, die in der Realität zu Bränden führen. Zum Vergleich wurden auch TGA-Experimente mit moderaten Heizraten durchgeführt. Anschließend wurde anhand von Brandexperimenten der Einfluss von AlPi auf den Polymerabbrand in Flammen erforscht. Es wurden von Polymerproben mit unterschiedlichen Additivmengen sowohl der limitierende Sauerstoffindex (LOI =

engl.: Limiting Oxygen Index), die Flammenausbreitungsrate und die Flammenhöhe bestimmt als auch eindimensionale, orts aufgelöste Temperatur- und Speziesprofile in kerzenartigen Diffusionsflammen aufgenommen.

### 1.3 Aufbau der Arbeit

Jedes der folgenden Kapitel beginnt mit einer kurzen Einleitung, um dem Leser eine erste Übersicht über den jeweiligen Abschnitt zu geben. In Kapitel 2 und 3 werden zunächst die chemisch-physikalischen bzw. die experimentellen Grundlagen erläutert, die für das Verständnis der vorliegenden Arbeit unerlässlich sind. Dabei wird auf die Grundlagen von Verbrennungsprozessen, insbesondere im Hinblick auf die laminaren nicht-vorgemischten Kohlenwasserstoffflammen eingegangen. Anschließend werden das Verbrennungsverhalten und die Mechanismen der thermischen Zersetzung von Polymeren ausführlich behandelt, bevor dann die verschiedenen Wirkungsweisen von Flammenschutzmitteln erläutert und beschrieben werden. Die Mobilität des Flammenschutzmittels im Polymer ist ebenfalls von Bedeutung, weshalb als letzter Punkt in diesem Kapitel die Grundlagen bezüglich des Stofftransportes und der Verdampfung erörtert werden. In Kapitel 4 werden die Methoden und Experimente vorgestellt und beschrieben, die zur Erlangung der Ergebnisse, welche in Kapitel 5 präsentiert werden, geführt haben. Es wird hier neben der Darstellung vom experimentellen Aufbau, der Durchführung und der Datenauswertung auch ein Überblick über die verwendeten Materialien und untersuchten Systeme gegeben. Begonnen wird hier mit der Methode zur Bestimmung von Diffusions- und Aktivitätskoeffizienten von Ferrocen in n-Tetracosan im Hinblick auf die Untersuchung des Stofftransportes eines Flammhemmers durch die kondensierte Phase bis hin in die Gasphase. Anschließend erfolgt die Einführung in die Methoden zur Untersuchung des Polymer/Flammhemmer-Systems UHMWPE/AlPi hinsichtlich dessen Pyrolyseeigenschaften und Brandverhaltens. Auf Basis von Kapitel 4 werden dann in Kapitel 5 die Ergebnisse in selbiger Reihenfolge diskutiert. In Kapitel 6 werden abschließend in einer kurzen Zusammenfassung die Kernpunkte dieser Arbeit hervorgehoben und einen Ausblick auf mögliche anknüpfende Forschungsthemen gegeben. Kapitel 7 umfasst den Anhang dieser Arbeit, der zusätzliche Abbildungen, Tabellen und Berechnungen beinhaltet. Während des Haupttextes wird auf diese zusätzlichen Informationen verwiesen.

## 2 Chemisch-physikalische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die erforderlichen Grundlagen diskutiert werden, die zum Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendig sind. Dies umfasst das Themengebiet der Verbrennung, des Polymerbrandes, die verschiedenen Mechanismen des Flammenschutzes und die physikalischen Transporteffekte wie Diffusion und Verdampfung.

### 2.1 Flammen und Verbrennung

Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen (KW), zu denen auch die in dieser Arbeit untersuchten Polymere gehören, wird mittels eines Oxidationsmittels (z. B.  $O_2$ ) der Brennstoff (KW) in exothermen Reaktionen im Idealfall zu  $CO_2$  und  $H_2O$  umgesetzt [74, S. 489]. Der meist sichtbare Bereich bei einer Verbrennung, in dem die hauptsächliche chemische Umsetzung des Brennstoffs stattfindet, wird als Flamme bezeichnet [75, S. 9]. Dabei sind kontrollierte Verbrennungsreaktionen von großem Nutzen (z. B. Verbrennungsmotor), wohingegen unkontrollierte Brände als Risiko gelten und im Allgemeinen eine Gefahr darstellen [76].

Flammen werden grob in zwei Kategorien eingeteilt, je nachdem wie Brennstoff und Oxidator miteinander gemischt werden. So gibt es einerseits die Vormischflammen, bei denen die Eduktgase vor der Zündung in einem definierten Verhältnis (sog. Äquivalenzverhältnis,  $\phi$ ) miteinander gemischt werden [75, S. 277] und andererseits die Diffusionsflammen, bei denen die Entstehung eines zündfähigen Gasgemisches aus Brennstoff und Sauerstoff durch das separate Zusammenführen beider Reaktionspartner an der Zündquelle geschieht. Dort vermischen sich der Oxidator und die Brennstoffgase über Diffusion miteinander [75, S. 313, 77, S. 301]. Jede dieser beiden Flammentypen kann weiter in laminare oder turbulente Flammen unterteilt werden, ganz in Abhängigkeit der Reynolds-Zahl des Gasflusses im Strömungsfeld [75, S. 329]. Bei dem Abbrand von Polymeren mischt sich der Oxidator erst über der Polymeroberfläche mit den zündfähigen Gasen [1, 78], weswegen im Folgenden lediglich das Prinzip der Diffusionsflamme näher erläutert werden soll. Zur Einführung in die Grundlagen der vorgemischten Flammen sei an dieser Stelle auf die Literatur [75, 79, 80] verwiesen. Ein klassisches Beispiel einer laminaren Diffusionsflamme ist durch eine handelsübliche Kerze gegeben. Durch Wärmeeintrag beginnt das Kerzenwachs zu verdampfen und bildet zusammen mit dem Sauerstoff aus der Umgebungsluft ein zündfähiges Gasgemisch. Dieses Prinzip ist auch bei den Polymerbränden vorzufinden, die später diskutiert werden. Die eigentliche Reaktion findet in der Flammenfront statt. In Abbildung 2-1 ist eine Kerzenflamme und deren Flammenstruktur, schematisch über einen Detailausschnitt der Flammenfront, dargestellt [79, S. 351].

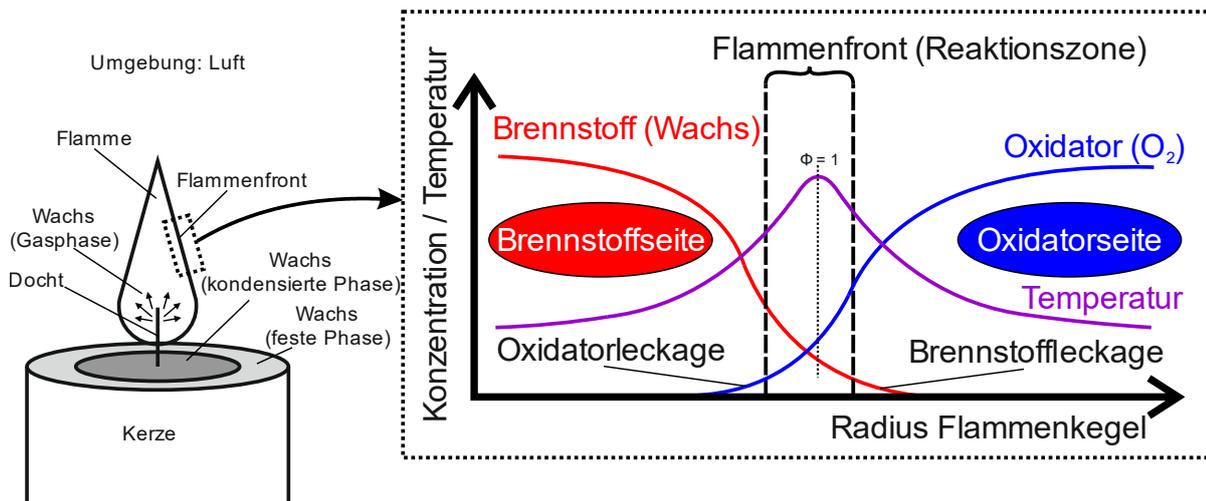


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung einer Kerzenflamme mit Detailausschnitt der Flammenfront nach Referenz [79, S. 351] (modifiziert).

Das Paraffin der Kerze schmilzt durch die von der Flamme abgegebene Wärme und wird über Kapillarkräfte durch den Docht transportiert. Das Wachs verdampft und bildet an dem Punkt der Mischung mit der Umgebungsluft ein zündfähiges Gasgemisch. Die Konzentration des Wachsdampfes ist im Zentrum der Flamme am Docht am höchsten und verringert sich über den Radius des Flammenkegels bis zu einer Konzentration, die für eine chemische Reaktion mit Sauerstoff am besten geeignet ist [79, S. 350]. Die Flammenfront trennt somit die brennstoffreiche und die oxidationsmittelreiche Zone der Flamme, wie im Detailausschnitt in Abbildung 2-1 dargestellt ist. In dieser Hauptreaktionszone ist in der Regel die Temperatur der Flamme am höchsten [77, S. 307]. Der Paraffindampf und die Umgebungsluft bzw. der Sauerstoff als Oxidator diffundieren aus entgegengesetzten Richtungen in die Flammenfront, sodass sie dort ein stöchiometrisches Gemisch ( $\phi = 1$ ) bilden. Am Rande der Flammenfront tritt allerdings auch immer etwas unverbrauchter Sauerstoff bzw. Brennstoff aus. Die Reaktionszone emittiert unter anderem blaues Licht, was auf angeregte CH-Radikale zurückzuführen ist. Das rötliche Schimmern entsteht durch die Strahlung von  $\text{CO}_2$  und Wasserdampf, wohingegen das typische gelbe Flammenleuchten, das auch bei vielen großflächigen Bränden beobachtet werden kann, auf das Vorhandensein von Kohlenstoffpartikeln oder Ruß hinweist [79, S. 352]. Letzteres wird gerade in der brennstoffreichen Zone der Flamme gebildet.

Der Ablauf einer jeden Verbrennung erfolgt über Radikalkettenreaktionen, einer Folge von sich wiederholender Einzelreaktionen [74, S. 489]. Besteht keine weitere Möglichkeit, diese Reihe an Reaktionen fortzuführen, kommt es zum Kettenabbruch und die Verbrennung kommt zum Erliegen.

### Kettenstart: Zündung

Ist die Zündtemperatur des jeweiligen Brennstoffes erreicht oder wird durch eine externe, intensive Energiequelle, zum Beispiel durch einen Funken, dem Brennstoff Energie zugeführt, so dissoziiert dieser durch den Prozess der thermischen Homolyse und es werden Radikale freigesetzt [74, S. 490]. Durch die Zündung wird exotherm Wärme als Aktivierungsenergie für weitere Startreaktionen für die thermische Zersetzung umliegender Brennstoffmoleküle bereitgestellt, sodass weitere Radikale über Kettenverzweigungsreaktionen (siehe Tabelle 2-1) gebildet werden.

### Kettenfortpflanzung

Die durch den Kettenstart bereitgestellten hochreaktiven Radikale, die sogenannten Kettenträger, sind für die anschließende Flammenausbreitung verantwortlich. Durch deren Reaktion mit stabilen Molekülen entstehen weitere Radikale, wodurch eine Reaktionskette gebildet wird [74, S. 491]. Im Nachstehenden soll ein solcher Reaktionsablauf der Einfachheit halber anhand der Verbrennung von Wasserstoff exemplarisch erklärt werden. Einige der wichtigsten Reaktionen, die dabei eine Rolle spielen, sind in Tabelle 2-1 aufgelistet. Die dazugehörigen Reaktionspfade sind in Abbildung 2-2 ergänzend gezeigt. Es sei an dieser

Stelle erwähnt, dass hier längst nicht alle möglichen Elementarreaktionen bezüglich des Radikalkettenmechanismus von Wasserstoff dargestellt sind. Dennoch wird das Prinzip im ausreichenden Maße veranschaulicht.

Tabelle 2-1: Reaktionsmechanismus Wasserstoff-Verbrennung [74, S. 493].

Kettenstart	$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}\cdot + \text{H}\cdot$	2 Radikale	(2-1)
	$\text{H}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}\cdot$	Verzweigung (2 Radikale)	(2-2)
Kettenfortpflanzung	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}\cdot$	Fortpflanzung (1 Radikal)	(2-3)
	$\cdot\text{O}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}\cdot$	Verzweigung (2 Radikale)	(2-4)
Bruttoreaktion:	$2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	-	(2-5)

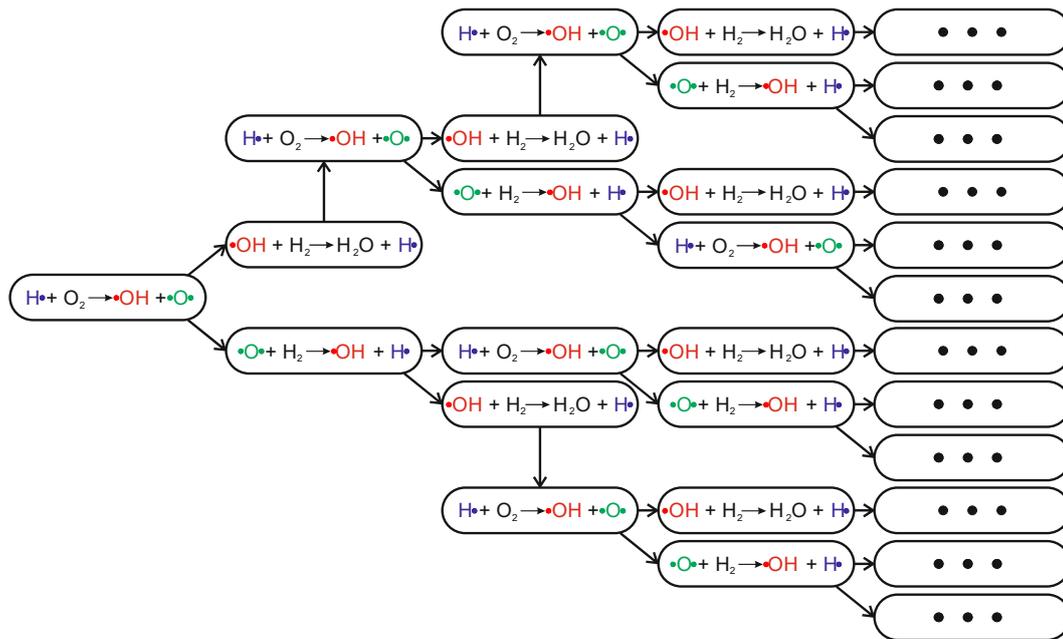


Abbildung 2-2: Radikalmechanismus nach den Beschreibungen von Silaev [81] und Schmiermund [74, S. 493].

Die Wasserstoffradikale aus dem Kettenstart bilden jeweils einen separaten Reaktionspfad. Ein Wasserstoff Radikal ( $\text{H}\cdot$ ) reagiert mit einem Sauerstoff Molekül ( $\text{O}_2$ ) zu jeweils einem Hydroxyl-Radikal ( $\cdot\text{OH}$ ) und zu einem Sauerstoff-Radikal ( $\cdot\text{O}\cdot$ ). Das Hydroxyl-Radikal ( $\cdot\text{OH}$ ) reagiert mit molekularem Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) zu dem Endprodukt Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und zu einem weiteren Wasserstoff-Radikal ( $\text{H}\cdot$ ), was zur Fortpflanzung der Kettenreaktion führt. Das Sauerstoff Radikal ( $\cdot\text{O}\cdot$ ) bildet unter Reaktion mit molekularem Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) zwei weitere Radikale, die wiederum zur Fortpflanzung und Verzweigung führen. Die Reaktionen (2-2) bzw. (2-4) sind typische Kettenverzweigungsreaktionen wohingegen Reaktion (2-3) eine Fortpflanzungsreaktion ist [74, S. 493].

### Auslöschung

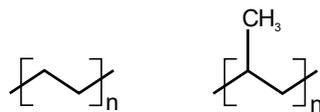
Werden die Reaktionen (2-2) und (2-4) unterdrückt, so werden keine Kettenträger mehr für die weitere Ausbreitung bereitgestellt, was zum Kettenabbruch und somit zum Erlöschen der Flamme führt. Dies kann zum Beispiel durch eine Reaktion zweier Radikale miteinander geschehen. Es können beispielsweise bewusst der Verbrennung „Fremdatome“ über Additive bereitgestellt werden, die mit den Kettenträgern rekombinieren. Diesem Prinzip bedienen sich unter anderem auch die in dieser Arbeit behandelten gasphasenaktiven Flammenschutzmittel, deren Wirkungsweisen in Kapitel 2.2.2 näher diskutiert werden.

Für Kohlenwasserstoffe ist das beschriebene Prinzip analog aber aufgrund der Anwesenheit des Kohlenstoffs in seiner Komplexität erweitert. So sind bei der Verbrennung von Wasserstoff in etwa 20

wichtige Reaktionen beteiligt, wohingegen bei der Verbrennung des einfachsten Kohlenwasserstoffes Methan bereits 150 Elementarreaktionen von Bedeutung sind [74, S. 493].

### 2.1.1 Polymerbrand

Polymere sind Makromoleküle, die aus vielen kleineren, sich wiederholenden Struktureinheiten (Monomere) bestehen. Sie können auf verschiedenste Arten kovalent miteinander verbunden sein. Es besteht die Möglichkeit einer komplizierten Vernetzung von Monomeren oder einer einfachen Verbindung der sich wiederholenden Einheiten zu langen Ketten [79, S. 167]. Die meisten Polymere, so auch die kommerziell gerne und häufig eingesetzten Polyolefine wie Polyethylen bzw. -propylen [82] (siehe Abbildung 2-3), bestehen aus Kohlenwasserstoffverbindungen, wodurch sie aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung brennbar sind [1].



Polyethylen (PE) Polypropylen (PP)

Abbildung 2-3: Struktur der Polyolefine Polyethylen und -propylen.

Die Verbrennung von Polymeren basiert auf den Prinzipien der Diffusionsflamme [78], die bereits in Kapitel 2.1 erläutert wurden. Der Polymerverbrennung geht allerdings immer die Pyrolyse des Materials voraus [79, S. 172]. Die großen Polymermoleküle werden zunächst thermisch gespalten, sodass kleinere Moleküle verdampfen und als Brennstoff in der Gasphase über der Polymeroberfläche vorliegen können. Diese Polymerfragmente, welche bei den Polyolefinen aus Kohlenwasserstoffen bestehen nehmen nach der Zündung an den typischen in Kapitel 2.1 beschriebenen Kettenfortpflanzungsreaktionen teil. Der Polymerbrand ist dann solange selbsterhaltend bis zum Beispiel durch flammhemmende Substanzen in der Gasphase die Reaktionsketten durch Radikalrekombinationen unterbrochen werden, dem Brand der Sauerstoff entzogen wird oder das gesamte Polymer verbraucht ist.

In Abbildung 2-4 ist der gesamte Ablauf der Polymerverbrennung nach dem Schema von Elomaa et al. [78] dargestellt. Aufgrund der großen Moleküloberfläche der zum Teil langen Polymerketten sind deren Bindungskräfte untereinander dementsprechend stark und die Makromoleküle müssen zunächst in leichter flüchtige Fragmente zerfallen, um in die Gasphase übergehen zu können [79, S. 172]. Daher startet der Prozess der Polymerverbrennung für gewöhnlich durch eine Wärmezufuhr an das Material und dem damit einhergehenden Temperaturanstieg (1). Ist die Zersetzungstemperatur des Polymers erreicht, so tritt die Spaltung der Polymerverbindungen ein (3). Liegt diese Temperatur über dem Schmelzpunkt des Materials, so durchläuft es zunächst einen Phasenwechsel (2), bevor es sich thermisch zersetzt. Die flüchtigen Polymerfragmente diffundieren anschließend in die Umgebung (4) und bilden mit dem Luftsauerstoff ein zündfähiges Gasmisch (5). Bei einer ausreichend hohen Zündtemperatur kommt es letztlich in der Gasphase zur Verbrennung (6) [1]. Die von der Flamme emittierte Strahlung unterstützt den Ablauf des Gesamtprozesses insoweit, als dass durch Rückstrahlung auf die Polymeroberfläche dem Material zusätzlich Wärme bereitgestellt wird [1,83]. Die ebenfalls aus Pyrolysereaktionen stammenden nicht-verdampfenden Zersetzungsprodukte können als fester Rückstand in der kondensierten Phase des Polymers anfallen, in der sie als Quelle für sog. Schwel- und Glimmbrände vorliegen. Hierbei handelt es sich um Reaktionen an bzw. unter der Oberfläche des Polymers [78]. Das Schwelen ist definiert als ein langsam ablaufender Verbrennungsprozess bei relativ geringen Temperaturen (ca. 200 bis 600 °C), bei denen Emissionsgase wie CO entstehen und eine verstärkte Rauchentwicklung zu beobachten ist. Häufig folgt dem Schwelen noch ein Glimmen, bei dem der feste Stoff, begleitet von sichtbarer Lichtemission aus der Reaktionszone, verbrannt wird. Weder beim Schwelen noch beim Glimmen ist eine lodernde Flamme zu beobachten. Ist die Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche ausreichend hoch, so kann sich aus der Schwel- bzw. Glimmquelle ein erneuter Brand ausbilden [74, S. 499,79, S. 486].

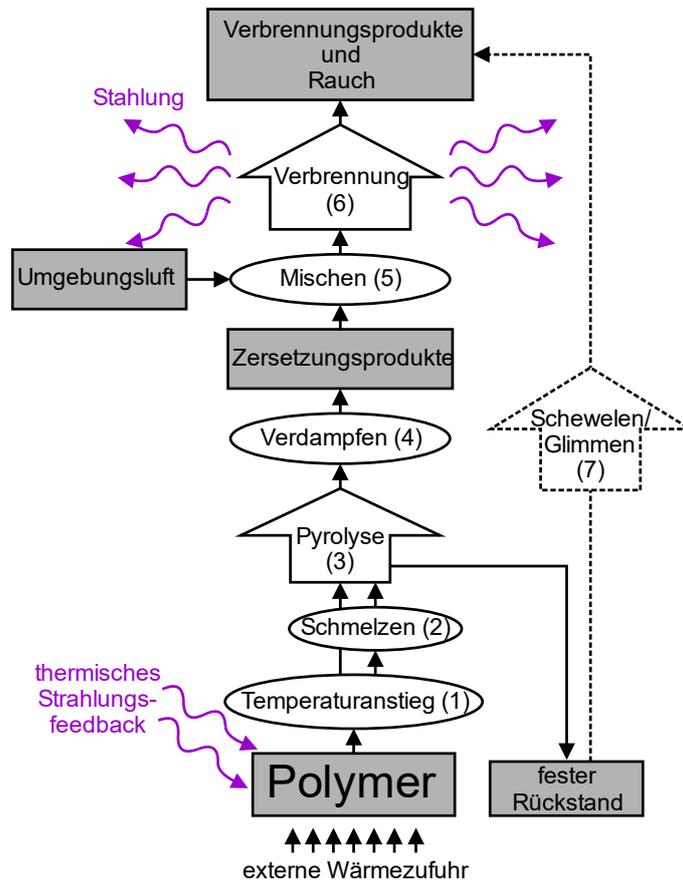


Abbildung 2-4: Schema der Polymerverbrennung in Anlehnung an [78]. Die grauen Boxen kennzeichnen die Edukte bzw. Produkte des Gesamtprozesses, während chemische Reaktionen über pfeilförmige Boxen dargestellt sind. Die Temperaturänderungen oder physikalische Prozesse wie Schmelzen oder Verdampfen sind durch Ellipsen indiziert.

### 2.1.2 Thermische Zersetzung von Polymeren

Wie aus dem vorherigen Kapitel bekannt ist (siehe Kapitel 2.1.1), müssen für einen Brand zunächst die großen Polymermoleküle in kleinere, leichter flüchtige Moleküle gespalten werden, um ein brennbares Gas unmittelbar über der Polymeroberfläche zu bilden. Daher geht der Verbrennung in der Regel der Prozess der thermischen Zersetzung durch Pyrolyse voraus [79, S. 172]. Die Spaltung kovalenter Bindungen ist ein endothermer Prozess. Um also die Atombindungen zu brechen, muss dem Polymer Energie zum Beispiel in Form von Wärme bereitgestellt werden. Übersteigt diese Energie die Bindungsenergie zwischen den gebundenen Atomen, so kommt es zu einem Bindungsbruch. Somit ist ersichtlich, dass ein Polymermolekül bevorzugt an der Stelle bricht, an dem die Bindungsstärke zwischen zwei benachbarten Atomen am geringsten ist [1,78]. Dies kann zum Beispiel am jeweiligen Ende von Polymerketten durch so genannte Endkettenaufspaltungen (engl. end-chain scission) geschehen. Die Molekülketten können aber auch an zufälligen Punkten entlang ihrer Länge brechen, was als zufällige Kettenspaltung (engl. random-chain scission) bezeichnet wird. Reißt bei einer Polymergruppe eine Seitenkette als stabiles Molekül ab, wird dies als Kettenabspaltung (engl. chain stripping) bezeichnet. Je nach Art der Spaltung und Größe des abgetrennten Moleküls, kommt es entweder zu Verdampfung oder zu Karbonisierung an der Oberfläche des Polymers [79, S. 172]. Die Art des Kettenspaltungsmechanismus hängt vorwiegend vom Polymertypen ab. Im Folgenden sind anhand von Abbildung 2-5 exemplarisch die möglichen Depolymerisationsschritte für Polyolefine [84] erklärt.

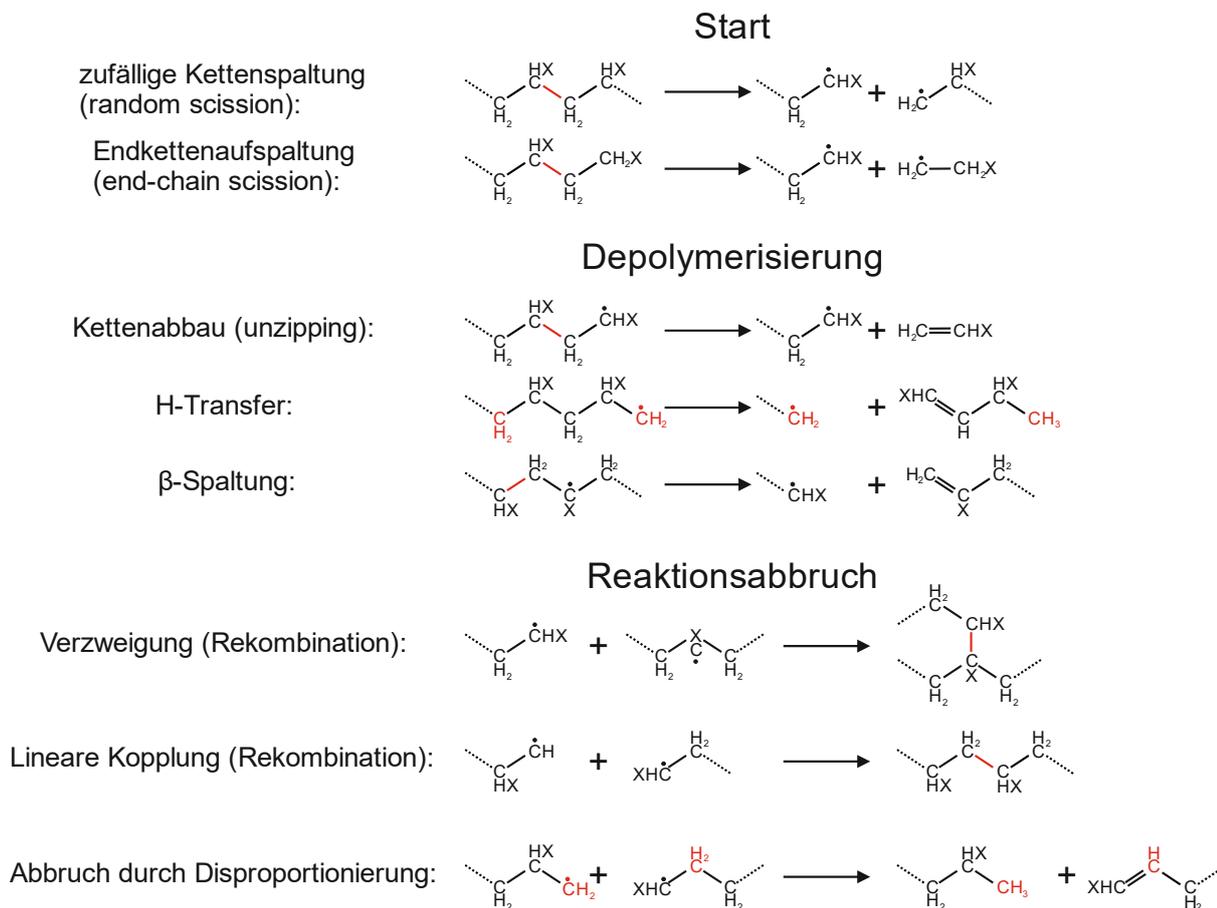


Abbildung 2-5: Depolymerisation von Polyolefinen nach Baytekin et al. [84]. Start durch Kettenspaltung. Polymerabbau unter Bildung von kurzkettingen Polymerfragmenten über H-Transfer bzw.  $\beta$ -Spaltung. Reaktionsabbruch durch Radikalrekombination oder Disproportionierung.

Der thermische Abbau beginnt mit einer homolytischen Spaltung an einem zufälligen Punkt der Polymerkette. Hierbei sind die in den Polymerketten integrierten Substituenten entscheidend, mit deren Anzahl sich die Endkettenaufspaltungen häufen. Anschließend depropagieren (engl. unzipping) die polymeren Radikale in umgekehrter Ausbreitungsrichtung zur Radikalpolymerisation [84]. Während der Depolymerisation zerfallen die Polymere und bilden kleinere Fragmente über verschiedene Mechanismen wie zum Beispiel H-Transfer oder  $\beta$ -Spaltung. Durch Radikalrekombination oder durch Disproportionierung können sich schließlich verschiedene stabile, kurze Polymerketten oder auch verzweigte Strukturen bilden. In beiden Fällen führt dies zum Ende des Polymerabbaus [84].

## 2.2 Flammschutz für Polymere

In den vorherigen Abschnitten wurde deutlich, dass aufgrund der hohen Brennbarkeit vieler polymerer Werkstoffe, deren Einsatz aus Sicht des Brandschutzes einige Herausforderungen darstellt. Wie einleitend erwähnt, werden die Materialien daher mit flammhemmenden Additiven ausgerüstet. Für eine Verbrennung bzw. zur Entwicklung eines großflächigen Brandes, sind zunächst die drei Komponenten Wärme, Oxidator und Brennstoff notwendig. Zusätzlich darf es nicht zum Kettenabbruch der Verbrennungsreaktionen kommen, damit die Flamme selbsterhaltend brennen kann. Über den sog. „Feuertetraeder“, dargestellt in Abbildung 2-6, wird dieses Prinzip veranschaulicht [16].

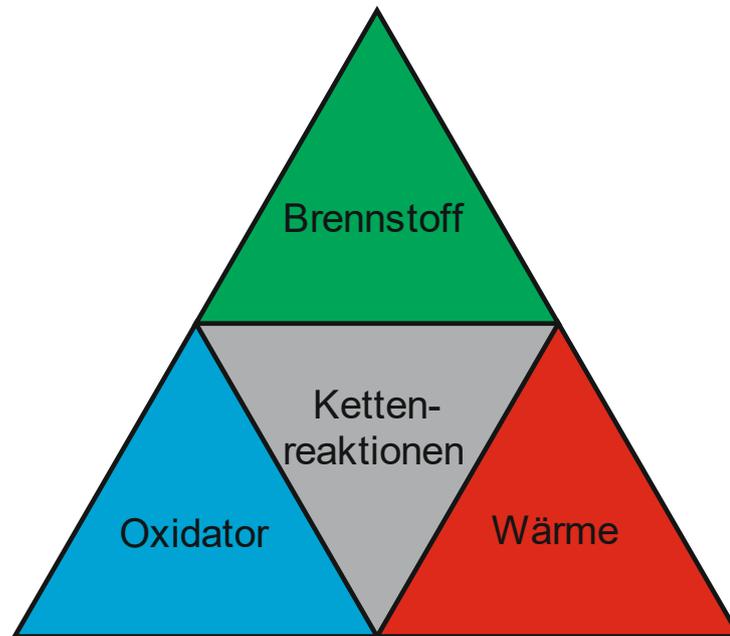


Abbildung 2-6: Feuertetraeder nach [16]: Voraussetzungen für eine Verbrennung. Es sind sowohl Oxidator, Brennstoff als auch Wärme für eine erfolgreiche Aufrechterhaltung des Kettenreaktionsmechanismus einer Verbrennung notwendig.

Flammenschutzmittel verhindern die Beteiligung einer oder mehrerer Komponenten des Feuertetraeder an der Verbrennungsreaktion. Der Verbrennung von Polymeren müssen zunächst immer Zersetzungsreaktionen in der kondensierten Phase des Materials vorausgehen, um den notwendigen Brennstoff bereitzustellen. Der Ablauf der Pyrolyse kann somit ebenfalls neben der Bereitstellung von  $O_2$  und Wärme ein limitierender Schritt des Gesamtprozesses sein. Allerdings kann eine thermische Zersetzung des Materials nicht immer vollständig vermieden werden und es kann trotz des Einsatzes eines Flammhemmers zur Entzündung kommen. Die primären Ziele von Flammenschutzmitteln bestehen darin, die Pyrolyse zu verlangsamen und die Zeit bis zur Zündung zu verlängern, sodass die Ausbreitung der Flamme und die Erzeugung von toxischen Gasen temporär unterdrückt werden. Eventuell gefährdeten Personen ist somit mehr Zeit gegeben, um sich der Gefahrenquelle zu entziehen. Die Verwendung von Flammenschutzmitteln kann demnach verhindern, dass ein kleiner Brand sich zu einer schlimmen Katastrophe entwickelt [16,17].

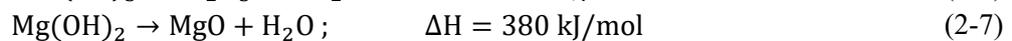
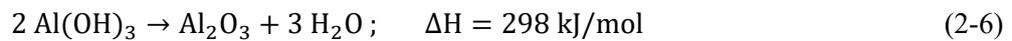
### 2.2.1 Wirkungsweise von Flammhemmern

Flammenschutzsysteme können abhängig von ihrer Beschaffenheit sowohl durch physikalische Prozesse als auch über chemische Reaktion in der kondensierten Phase des Polymers oder in der Gasphase wirken [24, S. 133]. In Tabelle 2-2 sind mögliche Mechanismen aufgelistet.

Tabelle 2-2: Prozesse und Mechanismen für die Flammhemmung bei Polymeren.

Unterteilung	chemisch	physikalisch
<b>Kondensierte Phase</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Endotherme Zersetzung</li> <li>○ beschleunigte Wirkung auf Polymerzerfall</li> <li>○ Ausbildung einer Schutzschicht</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Kühlung des Polymers: Wärmeübertragung/ Flammhemmer als Wärmesenke</li> <li>○ Flüssiges Polymer kann aus Einflussbereich der Flamme fließen</li> <li>○ Physische Barriere für Wärme- und Stofftransport</li> </ul>
<b>Gasphase</b>	Interaktion mit Verbrennungschemie (Radikalrekombinationen)	Verdünnung des Brennstoffs durch Inertgase ( $N_2$ , $CO_2$ , $H_2O$ , etc.)

Dabei ist zu erwähnen, dass die Wirkungsweise eines Flammenschutzmittels für Polymere sich häufig aus einer Kombination mehrerer Mechanismen zusammensetzt [24, S. 133]. Für einen flammhemmenden Effekt in der kondensierten Phase geht dem eigentlichen Schutzmechanismus oft zunächst eine chemische Reaktion wie zum Beispiel eine Pyrolysereaktion oder die Ausbildung einer Koksschicht voraus. Die eigentliche Flammhemmung beruht dann auf einem rein physikalischen Prozess [1]. Ist die Reaktionsenthalpie des Zersetzungsprozesses eines flammhemmenden Zusatzes entsprechend hoch oder ist in dem Additiv Kristallwasser gebunden, so induziert eine endotherme Zersetzungs- bzw. Dehydratationsreaktion eine Temperaturabsenkung des umgebenden Polymers bis unterhalb der Temperatur, die für die Aufrechterhaltung des Verbrennungsprozesses erforderlich ist [24, S. 133]. Der Flammhemmer dient in diesem Falle als Wärmesenke [1]. Bekannte Vertreter dieser Art von Flammenschutzmitteln sind zum Beispiel Aluminium- oder Magnesiumhydroxid, welche bereits bei Temperaturen von etwa 200 bzw. 300 °C [25, S. 168] Wasserdampf über folgende Reaktionen [24, S. 146] freisetzen:



Neben dem endothermen Verhalten können inerte Gase wie Wasserdampf zusätzlich die brennbaren Polymerdämpfe verdünnen und somit die Konzentration des Brennstoffs reduzieren sowie die Wärmekapazität der unverbrannten Gasmischung erhöhen, wodurch die eigentliche Wirkung in der kondensierten Phase auf die Gasphase ausgeweitet wird [24, S. 134].

Phosphorhaltige Flammhemmer wie zum Beispiel das Ammoniumpolyphosphat (APP) oder das in dieser Arbeit unter Kapitel 5.2 behandelte Aluminiumdiethylphosphinat (AlPi) können die Ausbildung einer Koksschicht zwischen der Gasphase und der kondensierten Phase bewirken [66,85]. Eine solche Schutzschicht dient zum einen als Isolation vor der rückgestrahlten Verbrennungswärme (siehe Kapitel 2.1.1) und zum anderen als physische Barriere zwischen Brennstoff und Oxidator. Infolgedessen wird die Flamme an Brennstoff unterversorgt und erlischt im Idealfall [24, S. 133]. Die Wirksamkeit der gebildeten Diffusionsbarriere hängt stark von der Oxidationsstufe des Phosphors ab [12], sodass gerade bei Phosphaten (+V) eine deutlich stärkere Ausbildung einer solchen Schutzschicht zu erwarten ist als bei Phosphinaten (+I) wie zum Beispiel dem AlPi. Für letztere ist allerdings eine verstärkte Möglichkeit gegeben, um chemisch in der Gasphase die Verbrennungsreaktionen stören zu können [12]. Die Ausbildung von Koksschichten kann unter gewissen Umständen durch die sog. Intumeszenz verstärkt werden. Hierbei wird die Schutzschicht über ein Treibmittel wie zum Beispiel Melamin aufgebläht wodurch das Schichtvolumen bzw. die Schichtdicke enorm zunehmen. Eine detaillierte Erläuterung des Mechanismus bezüglich Schichtwachstum, des Einflusses der Oxidationsstufe auf die Verkohlungs- als auch Details zu den intumeszierenden Systemen ist in diversen Literaturquellen zu finden [12,24,25,57,86].

Ein weiterer wichtiger Mechanismus ist durch die mögliche Wechselwirkung zwischen dem Polymer und dem Flammhemmer in der kondensierten Phase gegeben. Der Polymerabbau kann durch das Additiv beschleunigt werden, was zu einem ausgeprägten Fließen des Polymers und damit zum Rückzug des Materials aus dem Einflussbereich des Brandes führt. Somit wird abermals die Flamme an Brennstoff unterversorgt [24, S. 134].

### 2.2.2 Chemische Flammhemmung in der Gasphase

Die Flammhemmung kann auch über rein chemische Prozesse in der Gasphase erfolgen, indem das Flammenschutzmittel bzw. dessen gasförmige Zersetzungsprodukte mit den hochreaktiven Flammenradikalen wie zum Beispiel  $\cdot\text{OH}$  oder  $\text{H}\cdot$  in der Gasphase interagieren [24, S. 134]. Die ältesten Vertreter der gasphasenaktiven Substanzen finden sich in den unlängst als umweltgefährdend klassifizierten halogenierten Flammhemmern [5, S. 10,6] wie zum Beispiel Tetrabromobisphenol A (TBBPA) oder den polybromierten Diphenylethern (PBDE). Durch Radikaltransferreaktionen mit den

energiereichen Flammenradikalen wird der Kettenmechanismus der Polymerverbrennung (siehe Kapitel 2.1.1) gestört, was die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamt und die Flamme im Optimalfall zum Erlöschen bringt:



Hier stehen P und R jeweils für das Polymer bzw. den Flammhemmer und X kann entweder Cl oder Br sein. Unter Freisetzung von Halogenwasserstoffen (Reaktion (2-8)) können diese gemäß den Reaktionen (2-9) und (2-10) die Kettenreaktionen des Verbrennungsprozesses stören. Die Halogenide reagieren mit  $\cdot\text{OH}$  und  $\text{H}\cdot$ , wodurch diese Kettenträger in der Gasphase durch die energieärmeren Brom oder Chlor-Radikale ( $\text{X}\cdot$ ) substituiert werden, was die Verbrennungsrate stark reduziert [24, S. 135]. Alternative umweltfreundliche Substanzen wie metallorganische Verbindungen [38–40] oder Flammenschutzmittel auf Phosphorbasis [24, S. 148] können auf vergleichbare Weise in den Verbrennungsprozess eingreifen und über Radikalrekombinationsprozesse die Verbrennungsreaktionen verlangsamen. Hier sind besonders die Moleküle FeO und FeOH bzw. PO und HPO<sub>2</sub> für den flammhemmenden Effekt verantwortlich. Sowohl für eisenhaltige als auch für phosphorhaltige Flammenschutzmittel sind im Folgenden die wichtigsten chemischen Reaktionen zur Hemmung in der Gasphase beschrieben.

### Eisen

In Abbildung 2-7 ist der katalytische Rekombinationszyklus für die Hemmung von Kohlenwasserstoffflammen durch eisenhaltige Substanzen nach Rumminger et al. [10] grafisch am Beispiel von Ferrocen als Ausgangsmolekül dargestellt. Das intakte eisenhaltige Molekül zerfällt zunächst und setzt dabei Fe-Atome frei, die mit Sauerstoff FeO<sub>2</sub> bilden. Die Spezies FeO<sub>2</sub> reagiert anschließend mit atomarem Sauerstoff (O) zu FeO. Letzteres dient in diesem Gasphasenmechanismus als Katalysator für die Rekombination von Wasserstoffradikalen:

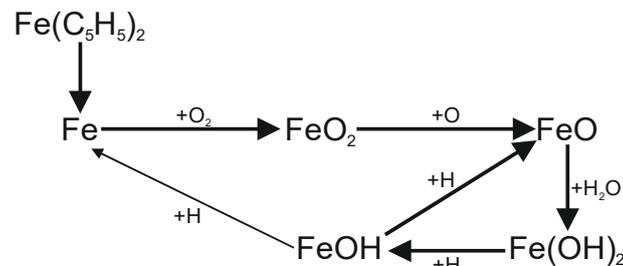


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung der Reaktionswege für den auf Basis von Rumminger et al. [10] beschriebenen Gasphasenmechanismus zur Eisen-katalysierten Radikalrekombination der Kettenträger  $\text{H}\cdot$  und  $\cdot\text{OH}$  in Kohlenwasserstoffflammen am Beispiel von Ferrocen. Die jeweiligen Reaktionspartner der einzelnen Reaktionen sind neben jedem Pfeil aufgeführt. Dickere Pfeile entsprechen einem höheren Reaktionsfluss.

FeO reagiert mit H<sub>2</sub>O zu Fe(OH)<sub>2</sub>, wodurch der Rekombinationszyklus gestartet wird (Reaktion (2-11)). Anschließend reagiert das Hydroxid mit einem H-Atom zu einem weniger reaktiven FeOH-Radikal und H<sub>2</sub>O (Reaktion (2-12)). In einem zusätzlichen Schritt kann das zuvor gebildete FeOH-Molekül mit einem weiteren H-Radikal zu stabilem molekularem Wasserstoff (H<sub>2</sub>) und FeO umgesetzt werden (Reaktion (2-13)). Die erneute Bildung von FeO schließt den katalytischen Zyklus, sodass dieser über Reaktion (2-11) erneut ablaufen kann. In Summe ergeben diese Reaktionsgleichungen die Rekombinationsreaktion zweier Wasserstoffatome zu molekularem, relativ unreaktiven Wasserstoff, was letztendlich die Verlangsamung in der Verbrennungsreaktion bewirkt [39]:



### Phosphor

Zunächst müssen der phosphorhaltige Flammhemmer bzw. seine phosphorhaltigen Zersetzungsprodukte in die Gasphase übergehen, um dort als Radikalfänger vorzuliegen. Bei Additiven auf Phosphorbasis wird angenommen, dass für deren Gasphasenaktivität hauptsächlich das PO-Radikal verantwortlich ist [58,87]. Ähnlich wie bei Eisen oder den Halogenen, werden H- und OH-Radikale durch niederenergetische Teilchen in der Gasphase ersetzt oder sie rekombinieren zu stabilen Molekülen. In [88] und [58] werden einige der wichtigsten Reaktionen für die Inhibierung von Kohlenwasserstoffflammen durch phosphororganische Verbindungen gegeben. Auch hier werden die Ketten- bzw. Verzweigungsreaktionen des Verbrennungsmechanismus in der Gasphase verlangsamt. Phosphorhaltige Moleküle wie PO•, POH oder HPO<sub>2</sub> katalysieren die Rekombinationsreaktionen der Kettenträger H• und •OH zu molekularem H<sub>2</sub> (Reaktion (2-19)) bzw. H<sub>2</sub>O (Reaktion (2-20)). Nach der klassischen Definition handelt es sich bei einem Katalysators um eine Spezies, welche die Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion erniedrigt ohne dabei selbst merklich verbraucht zu werden [75, S. 129]. Bei einem Flammhemmer trifft dies nur indirekt zu: Flammhemmende Additive verändern die Reaktionswege in der Gasphase erst über dessen Abbauprodukte aus denen sich dann geschlossene Reaktionsfolgen formulieren lassen, wie anhand der Reaktionen (2-11) bis (2-13) und (2-15) bis (2-18) zu sehen ist. Die Definition eines Katalysators trifft demnach nur für die Zerfallsprodukte der flammhemmenden Substanzen zu (z. B. FeO bzw. PO•). Diese Produktspezies leiten schließlich die Rekombinationszyklen ein, aus denen sie jeweils wieder unverändert hervorgehen. Im Idealfall kommt es so zum Kettenabbruch und die Flamme erlischt [13].



## 2.3 Transporteigenschaften und Verdampfung

Damit ein Flammhemmer sowohl in der kondensierten Phase als auch in der Gasphase wirken kann, ist es notwendig, dass das Additiv an der Oberfläche des Polymers vorliegt. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, verhindert eine Koksschicht das Ausgasen der brennbaren Zersetzungsprodukte des Polymers und schützt die Oberfläche außerdem vor Wärmeeintrag. Für eine Wirkung in der Gasphase müssen das Flammschutzmittel oder zumindest dessen Zersetzungsprodukte an die Materialoberfläche gelangen, um von dort in die Gasphase überzugehen. Für den Stofftransport sind in der Regel physikalische Effekte wie die Verdampfung (bzw. Sublimation) und die Diffusion des Flammhemmers in der kondensierten Phase verantwortlich. In diesem Abschnitt sollen hierzu die Grundlagen näher erläutert werden.

### 2.3.1 Dampf- bzw. Sublimationsdruck

Der Sättigungsdampf- bzw. Sublimationsdruck  $p^{sat}$  beschreibt in einem geschlossenen System den Druck, der sich zwischen der Gasphase einer Komponente und dessen kondensierter Phase im Gleichgewicht bei

einer bestimmten Temperatur einstellt [89, S. 79]. Die Wechselwirkung der Moleküle untereinander steht im Zusammenhang mit der Fähigkeit eines Stoffes zu verdampfen und kann durch den Dampf- bzw. Sublimationsdruck quantifiziert werden kann [90, S. 207]. Eine hohe intermolekulare Wechselwirkung korreliert mit einem niedrigen Dampfdruck während eine geringe Wechselwirkung mit einem hohen Dampfdruck einhergeht. Je höher der Sättigungsdruck einer Flüssigkeit oder eines Feststoffes ist, desto flüchtiger ist diese Komponente. Der Zusammenhang zwischen Temperatur und Dampfdruck wird mathematisch über die Clausius-Clapeyron Gleichung beschrieben:

$$\frac{d\ln(p^{sat})}{dT} = \frac{\Delta H_{Phasenwechsel}}{R_m \cdot T^2}. \quad (2-21)$$

Hierbei stellen  $\Delta H_{Phasenwechsel}$  die Verdampfungs- bzw. Sublimationsenthalpie,  $R_m$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die Temperatur dar. Da das Brechen von intermolekularen Bindungen Energie erfordert, erhöht sich der Dampfdruck mit steigender Temperatur. Bei Feststoffen ist die molekulare Wechselwirkung jedoch höher als für Flüssigkeiten, weswegen für die Sublimation, also bei dem Phasenwechsel von fest zu gasförmig, mehr Energie benötigt wird als für die Verdampfung [90, S. 207]. Aus Gleichung (2-21) geht somit hervor, dass bei gleicher Temperatur, die temperaturabhängige Änderung des Sublimationsdruckes größer sein muss als die des Dampfdruckes.

Der Zusammenhang zwischen Temperatur und Dampf- bzw. Sublimationsdruck einer Reinsubstanz lässt sich auch empirisch durch die Antoine-Gleichung beschreiben [91, S. 11]:

$$\log(p/kPa) = A - \frac{B}{\frac{T}{K} + C}. \quad (2-22)$$

Die Antoine-Parameter A, B und C sind stoffspezifisch und abhängig von dem jeweiligen Temperaturbereich. Liegen vereinzelte Dampfdrücke mit ihren entsprechenden Temperaturen vor, so kann die Antoine-Gleichung an diese Datenreihe angepasst werden, was letztlich die Antoine-Parameter liefert. Dadurch ist eine relativ einfache Möglichkeit gegeben, die Dampfdrücke von Substanzen ohne Kenntnis der Verdampfungs- bzw. Sublimationsenthalpie zu bestimmen [35].

### 2.3.2 Flüssig-Gas-Gleichgewicht in idealen Mischungen

Polymer/Flammhemmer-Systeme liegen als Gemische aus mindestens zwei Substanzen vor. In einem Mehrkomponentensystem weist jede Komponente seinen eigenen am Gesamtdruck beteiligten Partialdruck auf. Im Falle einer idealen Mischung<sup>3</sup> ergibt sich über das Raoult'sche Gesetz (Gleichung (2-23)) aus dem Produkt des jeweiligen molaren Anteils des Mischungspartners  $x_i$  und dessen Sättigungsdampfdruck  $p_i^{sat}$  der entsprechende Partialdruck einer jeden Komponente [93, S. 217]:

$$p_i = x_i \cdot p_i^{sat}. \quad (2-23)$$

Nach dem Dalton'schen Gesetz (Gleichung (2-24)) ergibt sich für ideale Gase aus der Summe aller Partialdrücke  $p_i$  der Gesamtdampfdruck  $p_{ges}$  der Lösung [93, S. 22]:

$$p_{ges} = \sum_i p_i. \quad (2-24)$$

---

<sup>3</sup>In einer idealen Mischung wird angenommen, dass keine enthalpischen Mischungseffekte aufgrund von intermolekularen Wechselwirkungen vorliegen [92, S. 191].

Die Partialdrücke der Mischungspartner A und B in einem idealen binären System zeigen jeweils eine lineare Abhängigkeit als Funktion des Molenbruchs  $x_A$ , wie schematisch in Abbildung 2-8 anhand der gestrichelten Linien dargestellt ist. Ist der Molenbruch einer Komponente null, so liegt die jeweils andere Komponente als Reinstoff vor. Die Steigung eines jeden Druckverlaufs hängt vom Sättigungsdampfdruck der entsprechenden reinen Komponente ab. Nach Gleichung (2-24) ergibt sich aus der Summe beider Druckverläufe der Gesamtdampfdruck des Systems, welcher ebenfalls eine lineare Abhängigkeit zeigt. Verhält sich eine Lösung dagegen real, dann sind Druckverläufe entsprechend der durchgezogenen Linien aufgrund von nicht-idealen Mischungseffekten zu beobachten und es treten Abweichungen vom idealen Mischungsverhalten auf. Dabei können die Drücke sowohl höher (Abbildung 2-8 (a)) als auch niedriger (Abbildung 2-8 (b)) im Vergleich zum idealen Fall sein.

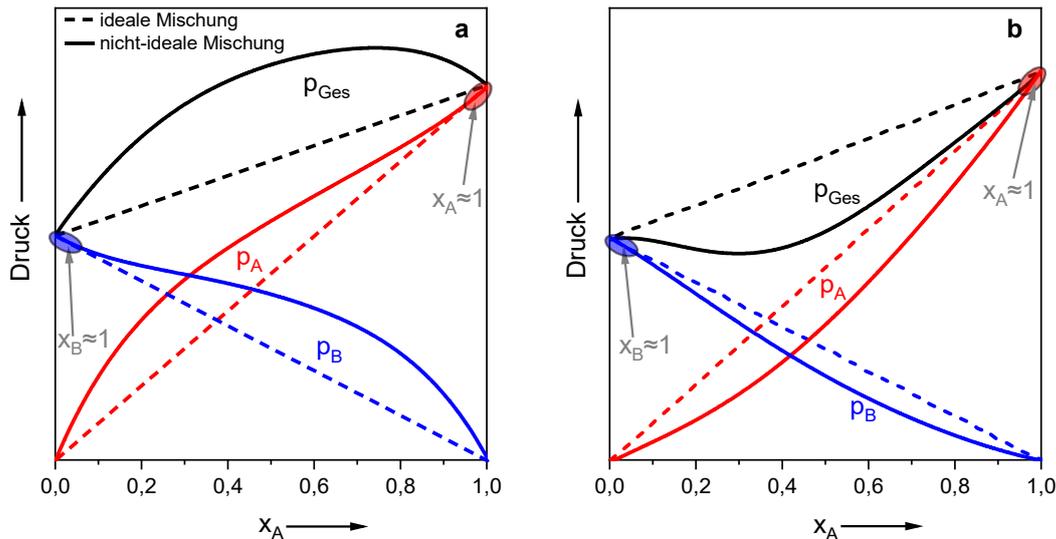


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung des Dampfdruckes einer binären Mischung als Funktion des Molenbruchs einer Komponente A, einschließlich der Partialdrücke der Mischungspartner. Die gestrichelten Linien zeigen dabei das ideale Verhalten, wohingegen mittels der durchgezogenen Linien sowohl eine positive (a) als auch eine negative (b) Abweichung vom Raoult'schen Gesetz dargestellt wird.

### 2.3.3 Phasengleichgewicht realer Mischungen

Die in Abbildung 2-8 dargestellten Abweichungen vom idealen Verhalten können durch die thermodynamischen Exzessfunktionen beschrieben werden, wobei die der Gibbs'schen Exzessenergie  $G^E$  den größten Einfluss hat [94, S. 103]. Ist sie positiv, so ist der Dampfdruck einer Mischung aufgrund bevorzugter anziehender Wechselwirkungen zwischen gleichen Molekülen höher und die Teilchen der unterschiedlichen Mischungspartner ziehen sich weniger stark an (siehe Abbildung 2-8 (a)). Bei einer negativen Exzessenergie wird die anziehende Wechselwirkung zwischen ungleichen Molekülen bevorzugt, was in einem geringeren Dampfdruck resultiert (siehe Abbildung 2-8 (b)) [94, S. 103 sowie S. 119]. Für eine detaillierte Beschreibung der thermodynamischen Exzessfunktionen von Gemischen sei auf die Literatur [92,94,95] verwiesen.

Im Phasengleichgewicht gilt für das chemische Potential jeder Komponente der Mischung  $\mu_i$  folgender Zusammenhang [94, S. 113]:

$$\mu_i^{fl}(p, T) = \mu_i^g(p, T). \quad (2-25)$$

Wobei hier die hochgestellten Indizes die entsprechenden Phasen (*fl*: flüssig, oder *g*: gasförmig) angeben. Das chemische Potential der Gasphase unter Voraussetzung eines idealen Mischungsverhaltens lässt sich über Gleichung (2-26) direkt aus dem Partialdruck  $p_i$  bezogen auf den Standarddruck ( $p^\circ = 1$  bar) der jeweiligen Komponente bestimmen [94, S. 113]:

$$\mu_i^{g,id}(p, T) = \mu_i^{o,g}(T) + RT \cdot \ln\left(\frac{p_i}{p^\circ}\right). \quad (2-26)$$

Das Standardpotential  $\mu_i^o$  ist durch den entsprechenden Reinstoff bei  $p^\circ = 1$  bar gegeben. Eventuelle Abweichungen des Partialdruckes eines Mischungspartners vom idealen Verhalten in der Gasphase kann durch die von Lewis eingeführte Fugazität  $f_i$  [96] berücksichtigt werden. Sie stellt dabei eine Korrekturgröße dar, bei der mittels des sog. Fugazitätskoeffizienten  $\varphi_i$  der Partialdruck der jeweiligen Komponente entsprechend für reale Mischungen angepasst werden kann [97, S. 111]

$$f_i^g = \varphi_i^g \cdot p_i = y_i \cdot \varphi_i \cdot p_i. \quad (2-27)$$

Das chemische Potenzial für reale Gasmischungen ergibt sich demnach zu:

$$\mu_i^{g,real}(p, T) = \mu_i^{o,g}(T) + RT \cdot \ln\left(\frac{f_i^g}{f^\circ}\right). \quad (2-28)$$

Bei Flüssig-Gas-Gleichgewichten wird üblicherweise als Referenzzustand die Standardfugazität  $f^\circ$  der reinen Flüssigkeit bei Systemtemperatur und Systemdruck verwendet [98, S. 188]. Das chemische Potential einer realen Lösung, also jenes der flüssigen Phase, wird folgendermaßen ausgedrückt [94, S. 114]:

$$\mu_i^{fl,real}(p, T) = \mu_i^{fl,id}(p, T) + \mu_i^E(p, T), \quad (2-29)$$

$$\mu_i^{fl,id}(p, T) = \mu_i^{o,fl}(T) + RT \cdot \ln(x_i), \quad (2-30)$$

$$\mu_i^E(p, T) = RT \cdot \ln(\gamma_i). \quad (2-31)$$

Hier ist über  $\mu_i^{fl,id}$  das chemische Potential einer idealen Lösung dargestellt. Der Exzessanteil  $\mu_i^E$  berücksichtigt die Mischungseffekte einer realen Lösung. Der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_i$  ist ein Korrekturfaktor, der die Abweichung bezüglich der Konzentration bzw. des Molenbruches  $x_i$  ( $p_i/p^\circ$ ) zu einer idealen Lösung angibt. Analog zur Fugazität (siehe Gleichung (2-27)) lässt sich mit diesem Korrekturfaktor die Aktivität der jeweiligen Komponente einer Lösung definieren [97, S. 158–159]:

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i. \quad (2-32)$$

Somit ergibt sich für das Phasengleichgewicht durch einsetzen von Gleichung (2-26) und (2-29) in (2-25) folgende Beziehung [94, S. 114]:

$$\mu_i^{o,g}(T) + RT \cdot \ln\left(\frac{f_i^g}{f^\circ}\right) = \mu_i^{o,fl}(T) + RT \cdot \ln(a_i). \quad (2-33)$$

Für den Reinstoff  $i$  gilt sowohl  $a_i = 1$  als auch  $f_i^g = f_i^*$ , sodass sich für das Flüssig-Gas-Gleichgewicht folgender Ausdruck ergibt [94, S. 114]:

$$\mu_i^{o,g}(T) + RT \cdot \ln\left(\frac{f_i^*}{f^\circ}\right) = \mu_i^{o,fl}(p, T). \quad (2-34)$$

Wobei  $f_i^*$  die jeweilige Fugazität des Reinstoffs angibt. Wird nun Gleichung (2-34) von Gleichung (2-33) subtrahiert, ergibt sich nach Umformung eine Beziehung zwischen der Fugazität in der Gasphase  $f_i^g$  und der Aktivität der Komponente  $i$ :

$$f_i^g = \underbrace{\gamma_i \cdot x_i}_{a_i} \cdot f_i^* \quad (2-35)$$

Für den Fall, dass die Gasphase als ideal betrachtet werden kann, ergibt sich für den Fugazitätskoeffizienten ein Wert von eins, sodass Fugazität und Druck nach Gleichung (2-27) gleichgesetzt werden können ( $f_i^g = p_i$  bzw.  $f_i^* = p_i^{sat}$ ). Somit folgt der finale Ausdruck zur mathematischen Beschreibung der Partialdrücke realer Systeme [94, S. 114]:

$$p_i = \gamma_i \cdot x_i \cdot p_i^{sat} \quad (2-36)$$

### 2.3.4 Stoffdiffusion

Ein flammhemmendes Additiv muss zunächst an die Oberfläche des Polymers gelangen, um dort über die in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Mechanismen wirken zu können. Dabei spielt die Diffusion eine maßgebende Rolle. Der Transport eines Stoffes ohne äußere Einwirkungen geschieht in der Regel aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung [99, S. 1]. Für die Diffusion in einer Lösung sind aus thermodynamischer Sicht Unterschiede im chemischen Potential als Triebkraft für den Stofftransport verantwortlich. Für stark verdünnte oder ideale Lösungen ist das chemische Potential allerdings direkt proportional zur Konzentration [99, S. 161]. Für eine Mischung ergibt sich für den eindimensionalen Fall über das erste Fick'sche Gesetz ein Ausdruck für die Diffusionsstromdichte  $J_i$  in Richtung eines Konzentrationsgradienten [99, S. 28]:

$$J_{i,z} = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad (2-37)$$

Hier ist  $c_i$  die Stoffmengenkonzentration der betrachteten Komponente (Index  $i$ ) und  $z$  die Ortskoordinate. Das negative Vorzeichen indiziert einen Diffusionsstrom in entgegengesetzter Richtung des Konzentrationsgradienten. Der Proportionalitätsfaktor  $D_i$  wird als Diffusionskoeffizient bezeichnet und quantifiziert die Beweglichkeit der Teilchen. Er hat die Dimension Strecke<sup>2</sup> pro Zeit und hängt sowohl von der Zusammensetzung der Mischung als auch von der Temperatur und dem Druck eines Systems, aber nicht vom Konzentrationsgradienten ab [100, S. 446].

Der Stofftransport in einem System ist allerdings häufig instationär und die Änderung der Konzentration als Funktion der Zeit ist proportional zu der Änderung des Konzentrationsgradienten mit dem Ort. Mathematisch kann dies über das erste Fick'sche Gesetz (Gleichung (2-37)) und unter Berücksichtigung der Massenerhaltung durch eine partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung ausgedrückt werden. Das sog. zweite Fick'sche Gesetz (oder auch transiente Diffusionsgleichung) liefert für den eindimensionalen Fall und einen ortsabhängigen Diffusionskoeffizienten folgenden Ausdruck [100, S. 448–449]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D_i \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \quad (2-38)$$

Ist der Diffusionskoeffizient positionsunabhängig und somit über die gesamte Diffusionslänge konstant, vereinfacht sich die Diffusionsgleichung zu

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \quad (2-39)$$

Das zweite Fick'sche Gesetz, liefert sowohl orts- als auch zeitaufgelöste Konzentrationsprofile. Die Lösung der Differentialgleichung kann auf verschiedene Weisen erfolgen, nachdem für das Diffusionsproblem sinnvolle Grenz- und Anfangsbedingungen festgelegt worden sind. Neben numerischen Methoden können in bestimmten Fällen auch explizite analytische Lösungen gefunden werden. In der Literatur sind einige Ansätze zur Lösung dieser partiellen Differentialgleichung zu finden [99, S. 37–53].



### 3 Experimentelle Grundlagen

In folgendem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen zu den im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Experimente näher erläutert. Um sowohl die experimentellen Methoden (siehe Kapitel 4) als auch die in Kapitel 5 diskutierten Ergebnisse nachvollziehen zu können, ist vorerst eine ausführliche Einführung in die Theorie der unterschiedlichen Experimente notwendig. Dazu werden auf die Funktionsweise und Techniken der thermischen Analyse, der Massenspektrometrie, der differentiellen massenspektrometrischen Analyse, des LOI-Tests und der Thermometrie mittels Mikrothermoelementen eingegangen.

#### 3.1 Thermische Analyse

Laut ICTAC (engl. International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) beschreibt die thermische Analyse (TA) die Untersuchung von Änderungen einer gewissen Eigenschaft einer Probe, die mit einer Temperaturänderung zusammenhängt [101, S. 2]. Die TA umfasst verschiedene Techniken. Die bekanntesten Vertreter diverser TA-Methoden zur Messung unterschiedlicher Größen sind in Tabelle 3-1 nach [102, S. 2] zusammengefasst, wobei die Methode der Thermogravimetrie bzw. der thermogravimetrischen Analyse (TG bzw. TGA) hervorgehoben wird. Diese Technik findet Verwendung in der vorliegenden Arbeit und wird später in diesem Kapitel im Detail erläutert.

Tabelle 3-1: *Verschiedene Techniken zur thermischen Analyse, ihre Akronyme und die aus der jeweiligen Methode gewonnene Messgröße. (Die TGA ist aufgrund der Relevanz für diese Arbeit hervorgehoben).*

Methoden	Akronym	Messgröße
Dynamische Differenzkalorimetrie	DDK (üblicher DSC, engl. Differential Scanning Calorimetry)	$\Delta T$ , differenzielle Leistungsaufnahme
Differenz-Thermoanalyse	DTA	$\Delta T$
Thermogravimetrie bzw. thermogravimetrische Analyse	TG bzw. TGA	$\Delta m$
Thermomechanische Analyse bzw. Thermodilatometrie	TMA, TD	Länge oder Volumen
dynamisch-mechanische Analyse	DMA	Viskoelastische Eigenschaften
Dielektrische Analyse	DEA	Dielektrische Eigenschaften
Mikro/Nano-thermische Analyse	$\mu/n$ - TA	Eindringtiefe, $\Delta T$

Die TA funktioniert ungeachtet der Messmethode oder aufgenommenen Messgröße in der Regel immer nach einem ähnlichen Prinzip, das anhand von Abbildung 3-1 verdeutlicht werden soll. Bei allen TA-Methoden wird die Probe üblicherweise in einem Behälter (sog. Tiegel) in einem Ofen platziert und dann unter einem vorgegebenen Temperaturprofil beheizt. Der Tiegel wird zumeist simultan mit einem Trägergas umspült, um eventuell anfallende Produkt- bzw. Emissionsgase aufgrund von Verdampfung oder Zersetzungsprozessen aus der Anlage zu transportieren. Währenddessen werden eine oder mehrere Eigenschaften der zu untersuchenden Substanz im Tiegel erfasst (z. B. die Masse über eine Balkenwaage, TGA) und über einen geeigneten Wandler in elektrische Größen wie zum Beispiel Spannungen oder Ströme

(y) konvertiert. Über einen Verstärker werden die Signale intensiviert und an einen Computer übermittelt, um dort die gemessenen Eigenschaften als Funktion der Zeit oder der Temperatur (x) abzubilden. Die große Anzahl der Techniken aus Tabelle 3-1 ergibt sich aus der Vielfalt der messbaren physikalischen Eigenschaften und aus der Fülle an Wandlern, die zur Messung verwendet werden können [101, S. 4].

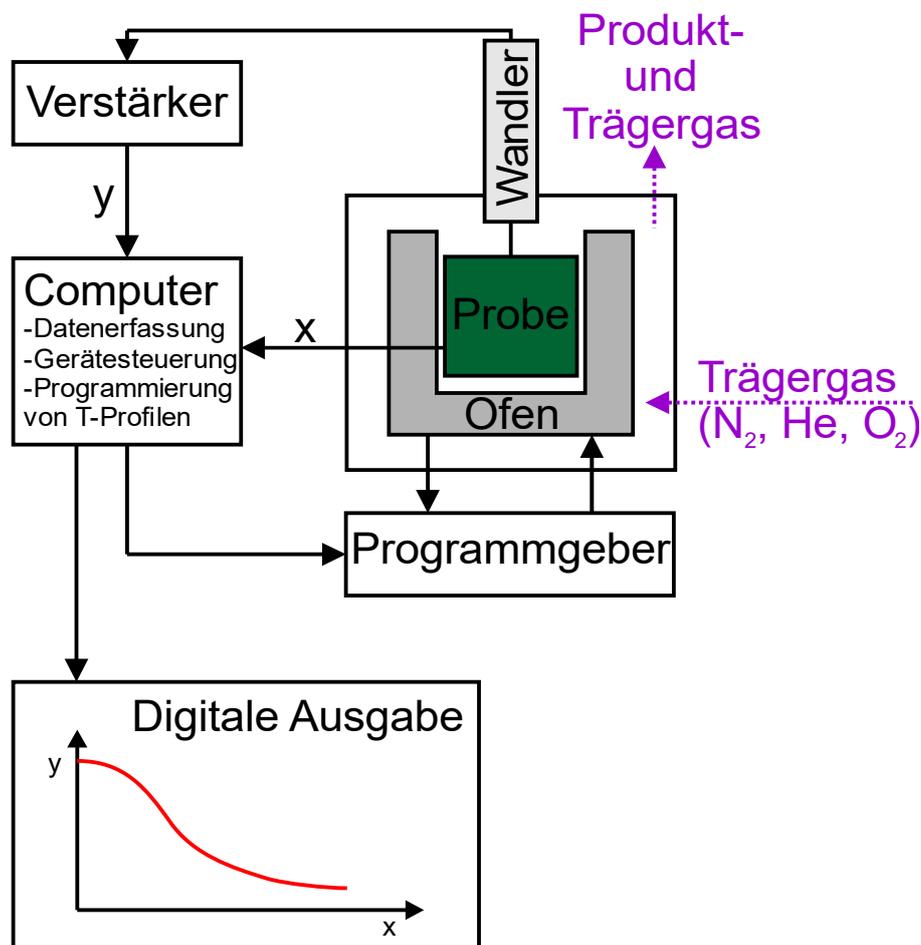


Abbildung 3-1: Generelles Prinzip der thermischen Analyse nach [101, S. 5]. Die gemessenen Eigenschaften wie zum Beispiel der Massenverlust (y) werden üblicherweise als Funktion der Temperatur oder der Zeit (x) dargestellt.

Im Bereich der Polymerchemie erfreut sich die TA großer Beliebtheit, da sich mit den Methoden der DSC, TGA oder DTA sowohl die thermische Stabilität von Polymeren gut untersuchen lässt als auch über verschiedene Ansätze kinetische Analysen der thermischen Zersetzung wie zum Beispiel die Bestimmung der Aktivierungsenergien von Zersetzungsprozessen möglich sind [103,104]. Häufig besteht für die einfache TA noch die Möglichkeit einer Kopplung mit der Gasphasenanalytik. Methoden wie zum Beispiel die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) oder der Kombination aus Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) können der TGA nachgeschaltet werden, um die austretenden Gase (Abbildung 3-1) hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zu analysieren [101, S. 139–155].

In der vorliegenden Arbeit findet lediglich die Methode der TGA Anwendung und soll daher im Folgenden näher erläutert werden. Auf die übrigen in Tabelle 3-1 erwähnten Methoden wird nicht weiter eingegangen. Hier sei auf die Literatur [101,102] verwiesen.

### Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie (TG) oder thermogravimetrische Analyse (TGA) ist nach der Definition von Charles M. Earnest (engl. American Society for Testing and Materials, ASTM) [105, S. viii]) eine Technik, bei der die Masse einer Substanz kontinuierlich als Funktion der Temperatur (oder der Zeit) überwacht wird, während die Substanz einem kontrollierten Temperaturprogramm unterzogen wird. Mittels TGA können unter anderem Informationen über die thermische Zersetzung oder das Verdampfungs- bzw.

Sublimationsverhalten von festen oder flüssigen Substanzen gewonnen werden [106]. Prinzipiell lässt sich die Thermogravimetrie, wie auch die anderen TA-Methoden, in zwei grundlegende Kategorien unterteilen [107, S. 1004]:

1. Isotherm: Hierbei wird der Analyt über einen vordefinierten Zeitraum einer konstanten Temperatur ausgesetzt.
2. Dynamisch: Eine Probe wird über ein vordefiniertes Temperaturprogramm, meist linear, mit einer bestimmten Rate erhitzt bzw. abgekühlt.

Die TGA von festen und flüssigen Substanzen erfolgen in der Regel über einen thermogravimetrischen Analysator, oft auch als Thermowaage bezeichnet. Auch wenn der Begriff der TG meistens mit der Verwendung kommerziell erhältlicher Thermowaagen assoziiert wird, können auch mit anderen gravimetrischen Apparaturen Messungen durchgeführt werden, die laut Definition (s. o.) in den Bereich der TG fallen. Zum Beispiel kann unter Einsatz einer Magnetschwebewaage und einer entsprechenden Vorrichtung zur Probenbeheizung ebenfalls eine Massenänderung der Probe als Funktion der Temperatur erfasst werden. Über diese kontaktlose Wägemethode kann das Wägesystem vollständig von dem Probenkörper abgeschnitten werden. So können Messungen in aggressiver Atmosphäre [108] oder unter Vakuumbedingungen realisiert werden. Beide Techniken, Thermo- und Magnetschwebewaage, wurden im Zuge der vorliegenden Arbeit verwendet und sollen im Folgenden bezüglich ihrer Funktionsweisen näher beschrieben werden.

### 3.1.1 Thermowaage

Eine Thermowaage besteht üblicherweise aus der Anordnung einer Mikrowaage und einem Ofen, dessen Temperatur über einen Computer und ein vordefiniertes, zeitlich aufgelöstes Temperaturprogramm geregelt wird. In dem Ofen wird über eine Halterung ein Probentiegel so positioniert, dass während des Experiments die Änderung der Probenmasse und die Temperatur kontinuierlich erfasst werden können. Wichtig hierbei ist, dass das Wägesystem von dem Ofen thermisch isoliert ist [107, S. 1007], was über zwei verschiedene Anordnungsmöglichkeiten zwischen der Waage und dem Ofen realisiert werden kann [101, S. 19, 107, S. 1007]. In Abbildung 3-2 sind diese Konfigurationsoptionen sowohl bezüglich der Ofenausrichtung als auch hinsichtlich der Positionierung der Probe innerhalb des Ofens schematisch nach Brown [101, S. 22] dargestellt.

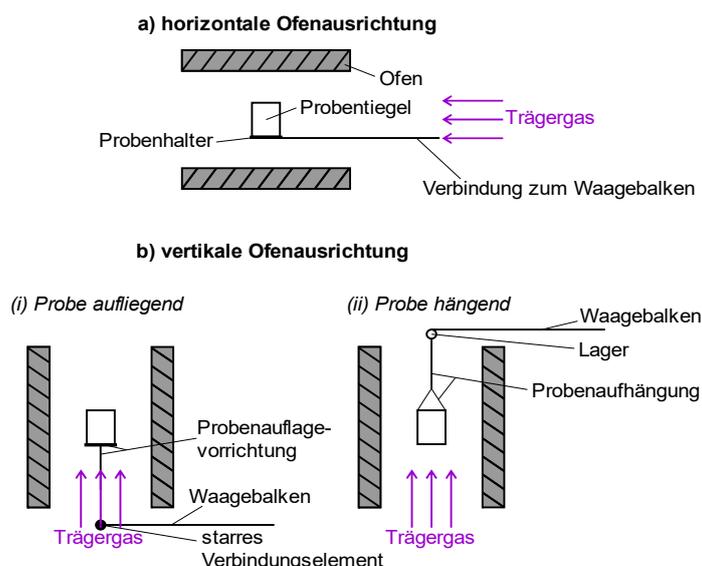


Abbildung 3-2: a) Horizontale und b) vertikale Ofenanordnung und Probenpositionierung bei Thermowaagen nach Brown [101, S. 22].

Eine Möglichkeit stellt die Probenaufgabe auf einer horizontalen Verlängerung des Waagebalkens dar, wobei der Ofen ebenfalls horizontal angeordnet ist. Alternativ kann der Ofen vertikal ausgerichtet werden. Beide Konfigurationsarten leiden unter dem Einfluss steigender Temperaturen in Form von Strömungseffekten aufgrund des vorbeiströmenden Gases an der Probe oder an dem Waagebalken [107, S. 1007]. Vertikale Konfigurationen werden verstärkt von Auftriebseffekten aufgrund der sich mit der Temperatur ändernden Gasdichte beeinflusst. Die Probe kann hierbei entweder auf einem starren vertikalen Träger über dem Waagebalken platziert werden (Abbildung 3-2 (b), (i)) oder am Waagebalken direkt aufgehängt werden, sodass die Probe von oben in den Ofen geführt wird (Abbildung 3-2 (b), (ii)). Bei Letzterem muss durch Umlenkbleche oder Kühlung etc. verhindert werden, dass durch konvektiv aufsteigende heiße Gase der Waagebalken von thermischen Längenänderungen beeinträchtigt wird. Für die Option (i) ist Konvektion weniger problematisch, allerdings stellt hierbei die Masse der starr am Waagebalken verbundenen Probenaufgaben Vorrichtung einen Nachteil dar [101, S. 21]. Mittels einer horizontalen Konfiguration kann der Einfluss des Auftriebs zwar verringert werden [107, S. 1007], allerdings muss bei dieser Anordnung die thermisch bedingte Längenänderung des Verbindungsarms zwischen Probe und Waagebalken berücksichtigt werden. Sowohl Auftriebseffekte als auch die erwähnten Längenänderungen im Verbindungsarm bzw. Waagebalkens führen zu Fehlern bei der Massenbestimmung der Probe [107, S. 1007].

Der Ofen funktioniert üblicherweise über das Prinzip der elektrischen Widerstandsheizung und sollte für ein erfolgreiches TG-Experiment bestimmte Bedingungen erfüllen [101, S. 22–23]:

1. Möglichst keine induktiven Wicklungen.
2. Die maximale Ofenleistung sollte eine Temperatur von 100 bis 200 °C über der gewünschten Arbeitstemperatur ermöglichen.
3. Ein homogenes Temperaturprofil von angemessener Länge ist wünschenswert.
4. Die erforderliche Starttemperatur sollte so schnell wie möglich erreicht werden können (geringe Wärmekapazität des Materials).
5. Der Wägemechanismus darf nicht durch Strahlung oder Konvektion beeinflusst werden. Dies kann zum Beispiel durch den Einbau von Strahlungsabschirmungen bzw. Konvektionsleitblechen realisiert werden.

Die maximal mögliche Betriebstemperatur eines Thermowaagen-Ofens hängt sowohl von den Materialien des Ofens bzw. von den verwendeten Widerstandselementen als auch von der Art der gasförmigen Umgebung im Ofen ab. So können über Elemente aus Rhodium (ca. 1800 °C), Molybdän (ca. 2200 °C) oder Wolfram (ca. 2800 °C) sehr hohe Temperaturen erreicht werden. Jedoch sollten unter derart extremen Bedingungen nur Experimente in nicht oxidierender Atmosphäre durchgeführt werden [101, S. 23].

Bei der TGA ist es wichtig, dass die Probe gleichzeitig gewogen und in einer kontrollierten Art und Weise beheizt bzw. gekühlt werden kann. Sowohl die Probenmasse als auch die -temperatur müssen zu jedem Zeitpunkt erfasst werden. In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich eine Thermowaage (siehe Kapitel 4.1.3.2) mit horizontal ausgerichtetem Ofen verwendet. Die anschließende Beschreibung erfolgt anhand dieser Konfiguration. Für die Konzepte der vertikalen Anordnungen sei auf diverse Literaturquellen [101,107] verwiesen. Bei dieser Anordnung wird, wie in Abbildung 3-2 (a) gezeigt, über einen Verbindungsarm die Massenänderung der Probe mechanisch an das Wägesystem übertragen. An der Unterseite des Probenhalters befinden sich zwei Temperatursensoren, wodurch Differenzmessungen zwischen der Temperatur der Probe (Annahme:  $T_{\text{Probe}} = T_{\text{Tiegel}}$ ) und einer frei wählbaren Referenz durchgeführt werden können (DTA). Die Proben-temperatur wird während des Experimentes kontinuierlich erfasst und aufgezeichnet. Als Tiegelmaterial können Edelmetalle, Oxidkeramiken, Quarz, Graphit und Aluminium verwendet werden [109, S. 95]. Besonders bei dynamischen Experimenten mit höheren Heizraten spielt die Wärmeleitung des Tiegelmaterials eine wichtige Rolle, da die Temperaturmessung lediglich auf der Unterseite des Tiegels erfolgt. Eine hohe Wärmeleitfähigkeit sorgt für ein schnelleres

Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen Tiegel und Sensor, wodurch die vom Sensor gemessene Temperatur quasi derer der Probe im Tiegel entspricht. Demnach ist gerade bei höheren Heizraten neben dem Tiegelmaterial auch die Probenmenge von Bedeutung. Eine zu große Masse würde den Wärmeleitwiderstand der Probensubstanz ebenfalls erhöhen und somit zu einem inhomogenen Temperaturprofil in der Probe beitragen [101, S. 26, 109, S. 95]. Bei der Wahl des Tiegelmaterials sollte darauf geachtet werden, dass die zu analysierende Probe nicht mit dem Tiegel reagiert. Daher werden vermehrt inerte Werkstoffe wie zum Beispiel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Tiegelmaterial verwendet, um katalytische Effekte des Tiegels auf das Probenmaterial zu verhindern [109, S. 95].

Während der Experimente wird der Tiegel kontinuierlich von einem Trägergas umströmt, um die eventuell während eines Versuchs anfallenden Produktgase aus Verdampfungs- oder Zersetzungsprozessen aus dem Ofen abzutransportieren. Als Trägergasstrom wird in der Regel ein Inertgas wie zum Beispiel He oder  $\text{N}_2$  benutzt. Die Verwendung von reaktiven Gasen wie  $\text{O}_2$  ist ebenfalls möglich. Am Austritt des Ofens wird der Trägergasstrom zusammen mit den anfallenden Produktgasen der Probe als Abgas behandelt oder alternativ in ein nachgeschaltetes externes Instrument (FTIR, MS, GC) zur Gasphasenanalyse geleitet [101, S. 139–155].

### Elektromagnetische Kraftkompensation

Als Wägetechnik wird bei der TA häufig die Nullpunkt-Wägung genutzt, bei der die Position der Wägevorrichtung während des Experiments trotz Massenänderung der Probe auf seiner Ausgangsposition (Nullpunkt) gehalten wird [101, S. 19]. Eine solche Nullpunkt-Wägung kann über das Prinzip der elektromagnetischen Kraftkompensation (EMK) realisiert werden. Diese Wägetechnik wird aufgrund ihrer hohen Präzision in vielen kommerziell verfügbaren Wägesystemen genutzt [110, 111], so auch bei der in dieser Arbeit verwendeten Thermowaage (siehe Kapitel 4.1.3.2). Im Folgenden soll anhand Abbildung 3-3 das Prinzip der EMK mittels einer einfachen Balkenwaage [112, S. 50] veranschaulicht werden.

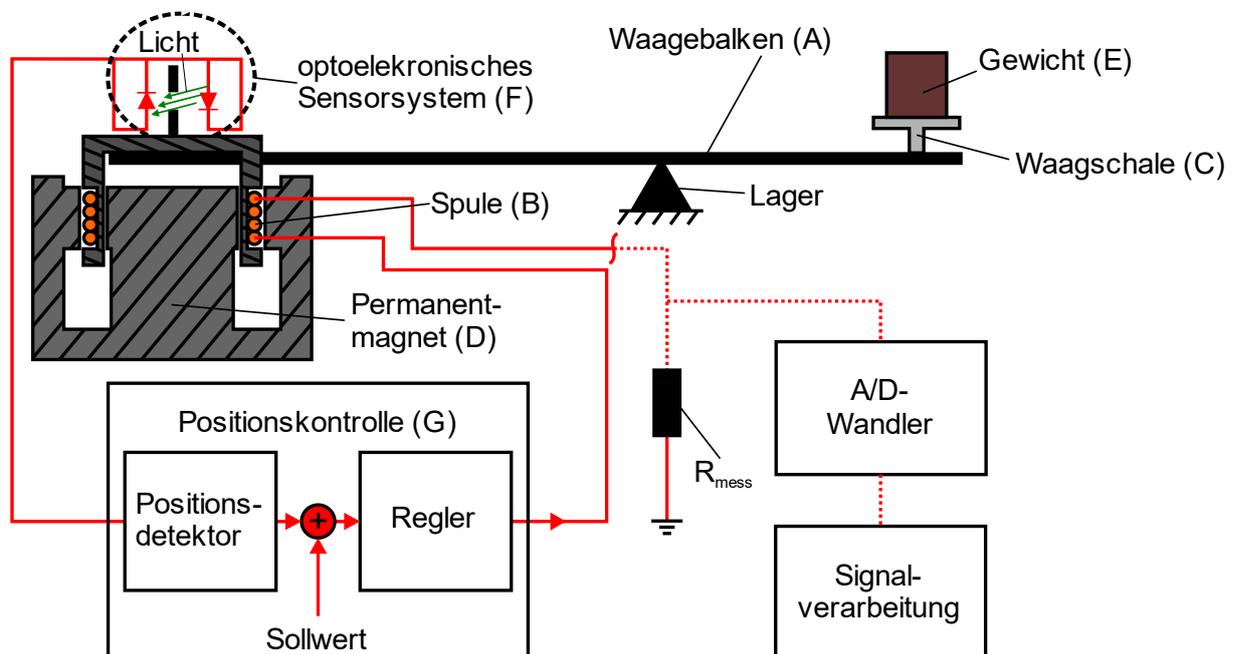


Abbildung 3-3: Prinzip der elektromagnetischen Kraftkompensation bei einer einfachen Balkenwaage nach [112, S. 50].

Bei einer unbelasteten Waage mit asymmetrischer Lagerung ist der Waagebalken zunächst aufgrund des Hebelgesetzes zur Waagschale hin ausgelenkt. Wird ein Gewicht in der Waagschale positioniert, so senkt sich diese theoretisch zur Belastungsseite hin ab. Durch das Prinzip der EMK wird der Waagebalken (A) allerdings durchweg in einer horizontalen Position (Null-Position) gehalten (Abbildung 3-3). Die Ausrichtung der Waage geschieht bei diesem Prinzip über zwei magnetische Felder. Eine

elektromagnetische Kompensationsspule (B) ist am gegenüberliegenden Ende der Waagschale (C) mechanisch an dem Waagebalken befestigt und befindet sich gleichzeitig im Einfluss des Magnetfeldes eines Permanentmagneten (D). Ein Strom  $I_{Spule}$  fließt durchgehend durch eine Spule, wodurch ein elektromagnetisches Feld erzeugt wird. Wird der Spulenstrom variiert, so ändert sich auch das Magnetfeld der Spule. Ohne Beladung der Waage ist der Spulenstrom  $I_{Spule}$  so definiert, dass er dem Minimalstrom  $I_0$  entspricht, bei dem das Magnetfeld der Spule den Balken gerade in seiner Null-Position halten kann. Wird die Waage nun durch ein Gewicht (E) belastet, ist die Waagschale im Begriff sich abzusenken, wodurch sich die Kompensationsspule vertikal aus dem Magnetfeld des Permanentmagneten heraus bewegt. Über einen optischen Sensor (F) werden kleinste Verschiebungen zur Null-Position erfasst und als Regelabweichung an ein hochsensibles Regelungssystem (G) übermittelt. Der Minimalstrom  $I_0$  wird daraufhin durch einen Anteil  $I_{Komp}$  ergänzt, sodass sich das Magnetfeld der Spule verstärkt und der Waagebalken so in seiner horizontalen Position gehalten wird. Dieser Spulenstrom, der zum Erreichen eines mechanischen Gleichgewichtes in der Null-Position benötigt wird, ist proportional zur Gewichtskraft  $F_g$  unter der Erdbeschleunigung  $g$  ( $9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ ) bzw. zur belastenden Masse  $m$ :

$$I_{Spule} = I_0 + I_{Komp}, \quad (3-1)$$

$$F_g = m \cdot g \propto I_{Spule} = \frac{U_{el,Spule}}{R_{Mess}}. \quad (3-2)$$

Neben der Spule durchfließt der Spulenstrom außerdem einen Messwiderstand  $R_{Mess}$  an dem eine Spannung  $U_{el,Spule}$  abfällt. Über einen A/D-Wandler wird letztere weitergeleitet, digitalisiert und über einen Computer als Massensignal ausgegeben [112, S. 51].

#### 3.1.2 Magnetschwebewaage

Die Magnetschwebetechnik in Kombination mit einem Wägesystem kann ebenfalls in die Kategorie der Thermogravimetrie eingeordnet werden. Wenn die Masse der untersuchten Probe gemäß der Definition der TGA [105, S. viii] am Anfang von Kapitel 3.1 als Funktion der Temperatur oder der Zeit bestimmt werden kann, so kann auch hier von einer TGA gesprochen werden. Die Vorteile dieser Technik liegen in einem von der Probe abgeschirmten Wägesystem, wodurch eine Untersuchung von Proben in hochaggressiven Umgebungen oder eine Analyse von Proben mit aggressiver Gasphasenfreisetzung möglich ist [108]. Auch Wägungen unter Vakuumbedingungen sind mittels Magnetschwebewaage leichter realisierbar als mit einer Thermowaage. Solch ein Instrument wird seit 1999 von Rubotherm (seit 2016 Teil von TA Instruments, USA) kommerziell zur Verfügung gestellt [113]. Zwar gibt es auch andere universell einsetzbare Systeme (Gast [114,115] oder Wagner [116]), allerdings hatten sich in der Vergangenheit bei diesen Apparaturen Probleme bei der Regelung des Schwebesystems ergeben, sodass ein kommerzieller Vertrieb ausblieb [117, S. 5]. Daher wird im Folgenden die Funktionsweise der Magnetschwebetechnik anhand der heute von TA Instruments vertriebenen Magnetschwebewaagen nach dem Prinzip von Lösch et. al [118] beschrieben. Die schematische Abbildung 3-4 soll zu Erklärung dieses Prinzips beitragen.

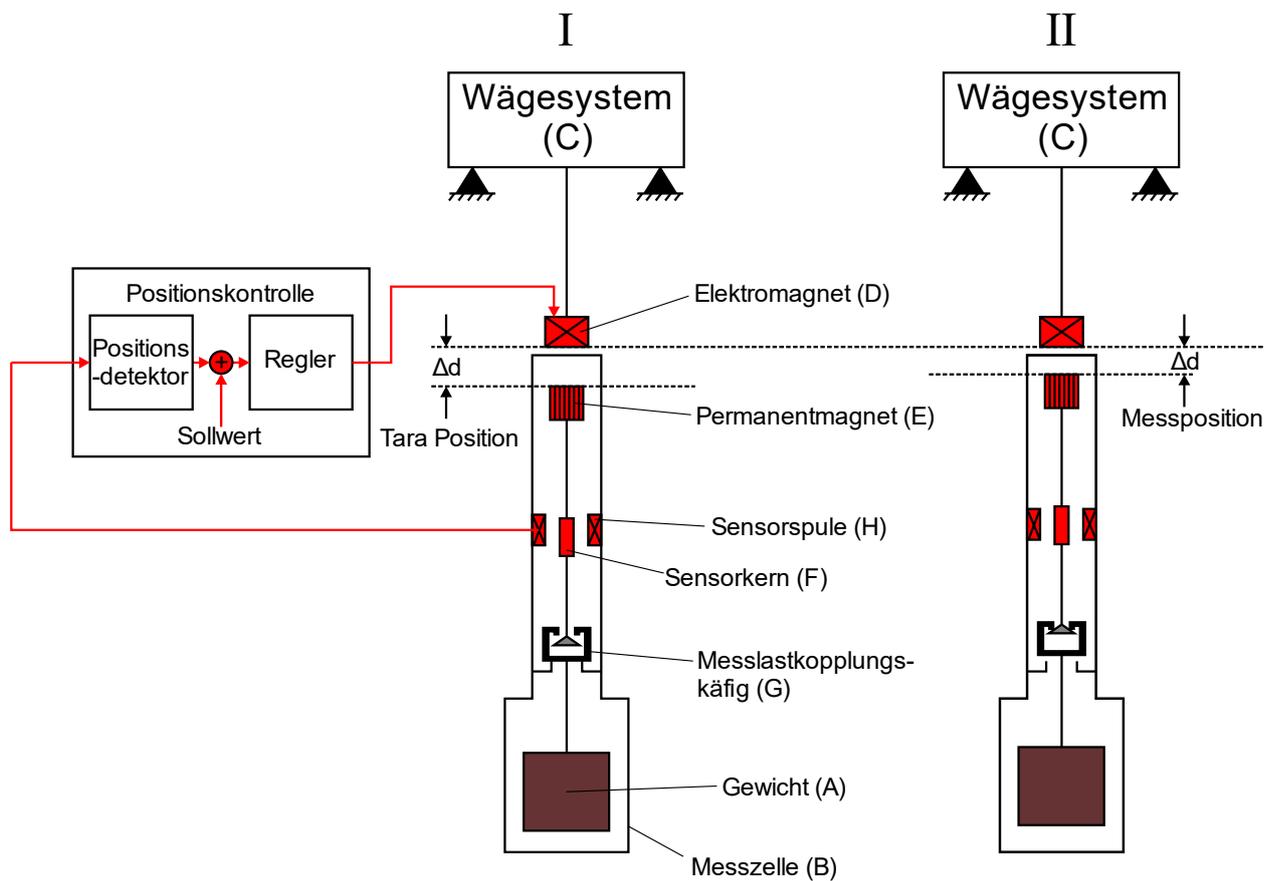


Abbildung 3-4: Prinzip Magnetschwebewaage in Anlehnung an [118] mit Regelungssystem. Links (I): Waage in Tara-Position; Rechts (II): Waage in Messposition.

Ein Gewicht (A) befindet sich in der Messzelle (B) und kann mit einer berührungslosen Magnetschwebekopplung an das von der Messzelle isolierte Wägesystem (C) gekoppelt werden. An der Unterseite der Waage ist ein Elektromagnet (D) angebracht. Durch sein Magnetfeld wird im Inneren der Messzelle ein Permanentmagnet (E) in seiner Position beeinflusst. Letzterer ist mechanisch über eine Metallverbindung an einen Sensorkern (F) und einen Messlastkopplungskäfig (G) befestigt. Nach ähnlichem Prinzip wie bei der EMK (siehe Kapitel 3.1.1) wird über Positionsabweichungen von einer vordefinierten Position des Sensorkerns in Bezug auf eine Sensorspule (H) die Magnetfeldstärke vom Elektromagneten geregelt. Generell muss zwischen zwei verschiedenen vertikalen Positionen des Sensorkerns unterschieden werden (I und II). Zunächst wird über den Elektromagneten eine Nullpunktposition (ZP, engl. Zero Point) bzw. Tara-Position eingestellt (I), in der sich lediglich der Aufhängungsteil (ohne Messlastkopplungskäfig) berührungslos in einem in der Schwebeliegenden mechanischen Gleichgewicht befindet. Dieser Schritt dient der Kalibration und dem Trieren der Waage. Anschließend wird das Aufhängungsteil in eine höhere vertikale Position gehoben und nimmt die Messpunktposition ein (II). Dadurch werden zusätzlich der Messlastkopplungskäfig und die Last angehoben und deren Masse an die Waage übertragen, sodass Massenänderungen des Gewichtes als Funktion der Zeit aufgezeichnet werden können.

Im Gegensatz zu der in Kapitel 4.1.3.2 beschriebenen Thermowaage können mit einer Magnetschwebewaage einfacher Wägungen unter Vakuumbedingungen durchgeführt werden. Dadurch bietet sich die Magnetschwebetechnik zum Beispiel für Experimente zur gravimetrischen Dampfdruckbestimmung über die Knudsen-Effusionsmethode an [35], die ebenfalls im Rahmen dieser Dissertation verwendet wurde. Auf die Techniken zur Dampfdruckbestimmung wird in den folgenden Abschnitten im Detail eingegangen.

### 3.1.2.1 Experimentelle Methoden zur Dampfdruckbestimmung

Die Bestimmung des Dampfdruckes von Reinstoffen kann generell über verschiedene Methoden erfolgen, wobei zunächst die klassischen sog. statischen und dynamischen Verfahren [91, S. 19,119, S. 609] zu erwähnen sind. Bei diesen Techniken werden die Dampfdrücke direkt als Messgrößen manometrisch ermittelt. Das wesentliche Prinzip bei einem statischen Verfahren besteht darin, dass der Dampfdruck im thermischen Gleichgewicht mit der kondensierten Phase innerhalb eines geschlossenen Systems bei konstanter Temperatur gemessen wird, während bei einem dynamischen Verfahren die Siedetemperatur einer Substanz bei konstantem Druck erfasst wird. Hierbei wird der Dampfdruck im thermodynamischen Gleichgewicht mittels eines Inertgases auf ein Manometer übertragen, welches die Temperatur der Umgebung aufweist [91, S. 20–23]. Sowohl die dynamischen Verfahren als auch die statischen Verfahren, eignen sich nur zur Bestimmung der Dampfdrücke von relativ flüchtigen Stoffen ( $p^{\text{sat}} > 10 \text{ Pa}$  bzw.  $> 10^3 \text{ Pa}$ ) [120]. Bei weniger volatilen Substanzen, sind andere Methoden, wie die Effusionsmethoden, die Gassättigungsmethode oder die Rotormethode besser geeignet [91, S. 19]. In folgender Tabelle sind die wichtigsten Methoden zur Dampfdruckbestimmung, mit den empfohlenen Druckbereichen zusammenfassend aufgelistet.

Tabelle 3-2: Methoden zur Dampfdruckbestimmung und ihre empfohlenen Druckbereiche nach OECD (2006) [120] (Die Effusionsmethoden (speziell die Knudsen-Zelle) sind aufgrund der Relevanz für diese Arbeit hervorgehoben).

Methode zur Bestimmung des Dampfdruckes		Druckbereich / Pa
	Dynamische Methoden	$10^3 - 10^5$
	Statische Methoden	$10 - 10^5$
	Isoteniskopie	$10^2 - 10^5$
Effusionsmethoden	Dampfdruckwaage	$10^{-3} - 1$
	Knudsen-Zelle	$10^{-3} - 1$
	Isotherme TGA	$10^{-10} - 1$
	Gassättigungsmethode	$10^{-5} - 10^3$
	Rotormethode	$10^{-4} - 0,5$

Die Substanzen, die in dieser Arbeit bezüglich ihres Dampfdruckes untersucht wurden, liegen unter Umgebungsbedingungen als Feststoffe vor. Die zu erwartenden Dampfdrücke aus den Messungen sind demnach relativ gering. Daher stellt die Knudsen-Effusionsmethode an dieser Stelle ein geeignetes Verfahren zur Untersuchung des Verdampfungsverhaltens von Ferrocen und n-Tetracosan dar. Im Folgenden soll diese spezielle Methode zur Dampfdruckbestimmung näher erklärt werden. Für eine detaillierte Beschreibung der restlichen tabellierten, nicht hervorgehobenen Techniken sei an dieser Stelle auf die Literatur [91, S. 18–27,119, S. 607–652,120] verwiesen.

### 3.1.2.2 Gravimetrische Dampfdruckbestimmung: Knudsen-Effusionsmethode

Bei der Knudsen-Effusion [121–123] handelt es sich um eine Molekularstrahlentspannung durch eine kleine Öffnung in ein Vakuum, wobei über die Effusionsrate auf den Dampfdruck geschlossen werden kann [124]. Die zu untersuchende flüssige oder feste Probe befindet sich dabei in einer Knudsen-Zelle, welche äußerlich einem Vakuum ( $p < 10^{-4} \text{ Pa}$ ) ausgesetzt ist. Dabei unterliegen Probe und Zelle isothermen Bedingungen und befinden sich miteinander im thermischen Gleichgewicht [125]. Im Inneren der Zelle herrscht der Dampf- bzw. Sublimationsdruck der jeweiligen Probensubstanz bei entsprechender Temperatur. Aufgrund des Druckunterschiedes können die Moleküle der Probe aus deren Gasphase durch eine kleine zylindrische Öffnung der Zelle in das Vakuum effundieren.

Zur Ausbildung eines effusiven Molekularstrahls müssen die Wechselwirkungen der Teilchen untereinander minimal sein. Dies kann entweder durch eine große mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle zueinander oder durch einen sehr kleinen Öffnungsdurchmesser erreicht werden. Das Verhältnis aus der mittleren freien Weglänge  $\lambda_{\text{mittel}}$  und der charakteristischen Länge  $L_C$  in einem Strömungsfeld wird durch die dimensionslose Knudsen-Zahl  $Kn$  beschrieben [126, S. 9]:

$$Kn = \frac{\lambda_{mittel}}{L_C} \quad (3-3)$$

Für  $L_C$  kann hier der Lochdurchmesser der Knudsen-Zelle verwendet werden. Die mittlere freie Weglänge  $\lambda_{mittel}$  für ein ideales Gas ist folgendermaßen definiert [127, S. 198]:

$$\lambda_{mittel} = \frac{R_m \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot N_A \cdot p} \quad (3-4)$$

Wobei  $R_m$  die allgemeine Gaskonstante,  $T$  die Gastemperatur,  $p$  den Druck,  $d$  den Teilchendurchmesser und  $N_A$  die Avogadro-Konstante darstellen. Aus der Knudsen-Zahl ergeben sich somit aus der charakteristischen Länge  $L_C$  (Öffnungsdurchmesser) und der mittleren freien Weglänge folgende unterschiedliche Strömungsarten [126, S. 11] (siehe Tabelle 3-3):

Tabelle 3-3: Strömungsarten für verschiedene Knudsen-Zahlen.

$0 < Kn < 10^{-2}$	Kontinuumsströmung
$10^{-2} < Kn < 10^{-1}$	Gleichströmung
$10^{-1} < Kn < 10$	Knudsenströmung
$10 < Kn < \infty$	freie Molekularströmung

Die Wechselwirkungen in Form von Stößen zwischen den Teilchen fallen demnach klein aus, wenn sich durch die Wahl eines geringen Effusionsdurchmessers eine hohe Knudsen-Zahl ergibt.

Ist die Knudsen-Zahl ausreichend groß, kann die Bestimmung des Dampfdruckes auf gravimetrischem Wege erfolgen [35]. Im Rahmen dieser Studie wurde eine Magnetschwebewaage verwendet, um die Massenänderungsrate aufgrund der Effusion zu messen. Die Grundlagen der Magnetschwebetechnik wurden zuvor in Kapitel 3.1.2 im Detail beschrieben. Über Gleichung (3-5), basierend auf der kinetischen Gastheorie [128], kann über die Querschnittsfläche der Effusionsöffnung  $S$  und der Massenänderungsrate  $\frac{\Delta m}{\Delta t}$  der Dampfdruck  $p_i^{sat}$  der jeweiligen Substanz  $i$  als Funktion der Temperatur  $T$  berechnet werden. In den Originalschriften von M. Knudsen und H. Hertz [121–123,129] kann die vollständige Theorie, die dieser Gleichung zugrunde liegt, entnommen werden.

$$p_i^{sat} = \frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot S \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \pi \cdot R_m \cdot T}{M_i}} \cdot K \quad (3-5)$$

Hierbei stellen  $M_i$  die molare Masse der zu untersuchenden Substanz  $i$  und  $R_m$  die allgemeine Gaskonstante dar. Der Clausing-Faktor  $K$  berücksichtigt, dass die Effusion durch die kreisförmige Öffnung auch immer einer dreidimensionalen Bewegung durch einen zylindrischen Tunnel mit einer endlichen Strecke entspricht [130]. Die Teilchen unterliegen somit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, mit der sie aufgrund von Kollisionen an der Tunnelwand zurück in die Zelle gestreut werden können. Dadurch verringert sich die effektive Massenänderungsrate als Funktion der Tunnellänge. Befindet sich die Effusionsöffnung auf einer theoretisch unendlich dünnen Ebene, so würde der Clausing-Faktor eins betragen. Die Berechnung des Clausing-Faktors ist sehr umfangreich und kompliziert [130] und soll hier nicht näher erläutert werden. Alternativ kann auf verschiedene empirische Gleichungen aus der Literatur zurückgegriffen werden [125,131], die den Korrekturfaktor in ausreichender Genauigkeit als Funktion des Verhältnisses aus Effusionslänge zu -radius beschreiben können. In dieser Arbeit wurde folgende Gleichung zur Bestimmung des Clausing-Faktors verwendet [131]:

$$K = \left(1 + \frac{l}{d}\right)^{-1} \quad (3-6)$$

Hierbei ist  $l$  die Länge des Effusionstunnels und  $d$  charakterisiert den Durchmesser der Öffnung.

### 3.2 Massenspektrometrie

Eine gängige Methode der Gasphasenanalyse stellt die Massenspektrometrie (MS) dar. Atome bzw. Moleküle werden zunächst ionisiert. Diese Ionen werden in Abhängigkeit ihrer Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse ( $m/z$ ) durch elektrische oder magnetische Felder getrennt und von einem Detektor erfasst [132, S. 7]. Das sich daraus ableitende Massenspektrum ist charakteristisch für jede untersuchte Gasmischung. Ein Massenspektrometer-System kann in drei Kernkomponenten untergliedert werden: Die Ionenquelle, den Massenanalysator und den Detektor. Alle diese Komponenten müssen unter Hochvakuumbedingungen betrieben werden [132, S. 7]. Unter Vakuum wird die Kollision der Ionen mit möglichen Restgasen im Massenspektrometer-System minimiert, was sich einerseits positiv auf die Transmission des Massenanalysators auswirkt und sich andererseits Ionenstrahlen mit einer definierten Geometrie erzeugen lassen. Letzteres hat einen großen Einfluss auf die Massenauflösung [133, S. 46]. In Abbildung 3-5 ist ein solches System schematisch dargestellt.

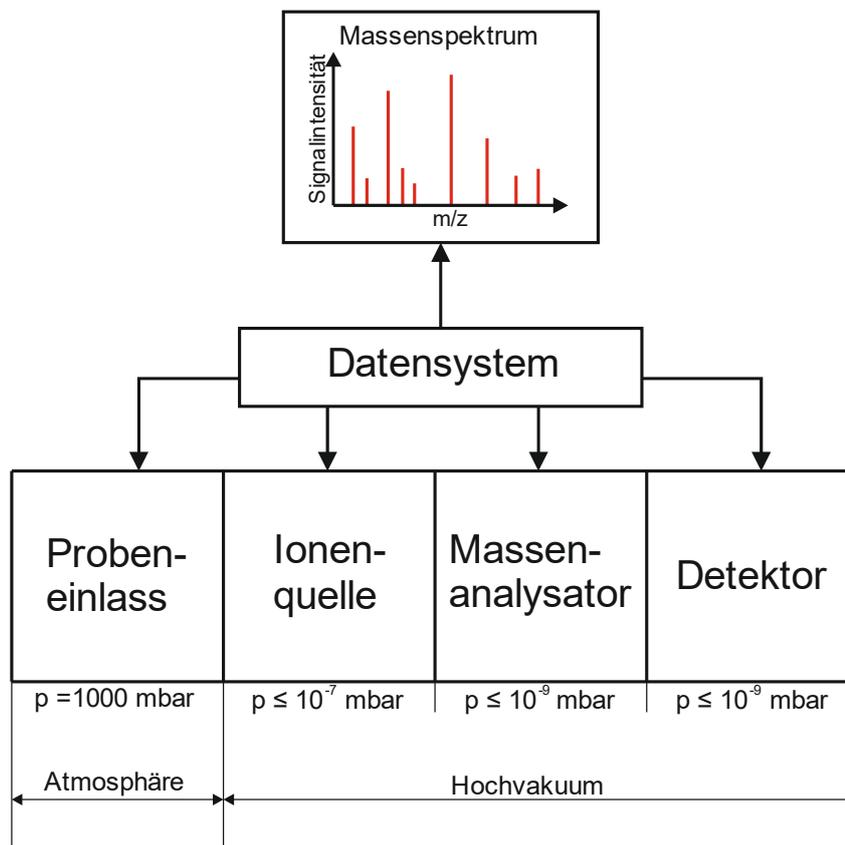


Abbildung 3-5: Grundlegendes Schema eines Massenspektrometers in Anlehnung an [132, S. 8].

Nachdem die Probe zum Beispiel unter Atmosphärendruck entnommen wurde, wird sie unter Hochvakuum ( $p \leq 10^{-7} \text{ mbar}$ ) ionisiert. Anschließend finden im Massenanalysator die Trennung und die Sortierung der unterschiedlichen Ionen statt, welche über einen Detektor nachgewiesen werden können. Die gemessenen Daten werden daraufhin in einem Datensystem erfasst und visuell in Form eines Massenspektrums (Signalintensität der nachgewiesenen Ionen aufgetragen über das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis) dargestellt [132, S. 7–8].

Die Ionisation (siehe Kapitel 3.2.1) kann zum Beispiel durch den Beschuss mit Elektronen, Ionen oder Photonen hoher kinetischer Energie erfolgen [132, S. 7]. Für die Trennung bzw. Sortierung der Ionen unterschiedlicher  $m/z$ , werden in der Praxis Massenanalytoren basierend auf verschiedenen physikalischen Prinzipien verwendet. Die gebräuchlichsten Formen sind unter anderem eine Ionentrennung über Quadrupole, bei der die Separation aufgrund instabiler Ionentrajektorien in oszillierenden elektrischen Feldern erfolgt; über ein Sektorfeld, in dem ein kontinuierlicher Ionenstrahl abgelenkt wird und die Trennung nach Impuls im Magnetfeld infolge der Lorentz-Kraft geschieht; Separation über sog. Ionenfallen oder über die Variation der Flugzeit unterschiedlicher Ionen in einer feldfreien Umgebung. In dieser Arbeit wurden alle massenspektrometrischen Experimente mittels der Flugzeit-Massenspektrometrie (TOF-MS, engl. Time-of-Flight Mass Spectrometry) durchgeführt. Daher soll auf das TOF-Funktionsprinzip in Kapitel 3.2.2 im Detail eingegangen werden. Für die nähere Beschreibung der weiteren erwähnten Massenanalytoren sei auf die Literatur [132–136] verwiesen.

### 3.2.1 Ionisation

Damit die neutralen Spezies hinsichtlich ihrer Masse im Spektrometer getrennt werden können, werden diese über unterschiedliche Verfahren ionisiert, wobei die tatsächliche Ladung eines Ions in Abhängigkeit der Ionisationsmethode sowohl positiv als auch negativ sein kann. Findet die Ionisation zwischen zwei Kondensatorplatten statt, so wird ein solches Ion in Richtung der Platte mit entgegengesetzter Ladung beschleunigt. Die in Beschleunigungsrichtung positionierte Platte weist ein Loch bzw. Spalt auf, sodass ein Ionenstrahl erzeugt wird. Unter der Annahme, dass der Unterschied in der kinetischen Energie zwischen den einzelnen Ionen viel geringer ist als die gesamte kinetische Energie der Ionen, also  $\Delta E_{Kin} \ll E_{Kin}$ , kann der Ionenstrahl in erster Näherung als monoenergetisch angesehen werden [132, S. 132–133]. Die Ionisation kann über verschiedene Methoden stattfinden. In dieser Arbeit wurde ausschließlich das Konzept der Elektronenionisation (EI) verwendet. Alternative Möglichkeiten der Ionisation stellen Techniken wie Photo- bzw. Laserionisation, Elektrospray oder chemische Ionisation dar. Hierzu sei auf die Literatur [132,135,137,138] verwiesen.

Bei der EI geschieht die Ionisation über Kollision von äußerlich emittierten Elektronen mit dem Atom bzw.-Molekül der neutralen Spezies. Als Ionenquelle wird zum Beispiel ein mit elektrischem Strom durchflossener Draht aus Wolfram oder Rhenium verwendet (Filament) [132, S. 247]. Besitzt das Kollisionselektron die Mindestmenge an kinetischer Energie, die für eine erfolgreiche Ionisation notwendig ist, die sog. Ionisationsenergie (IE), so werden ein (oder mehrere) Elektronen ( $e^-$ ) aus dem zu ionisierenden Teilchen entfernt und es wird ein Radikal-Ion mit positiver Ladung gebildet. Dieser Vorgang wird über die folgende Reaktionsgleichung beschrieben [132, S. 24].



Trifft ein Elektron  $e^-$  auf ein Neutralteilchen  $M$ , so wird es um ein Elektron reduziert. Als Produkte liegen das gewünschte positive Ion und zwei Elektronen vor. Dabei sei erwähnt, dass die benötigte Ionisationsenergie von dem beschossenen Teilchen abhängt. Für die meisten Moleküle genügt für eine erfolgreiche Ionisation eine IE zwischen 7 und 15 eV [132, S. 28]. Besitzt das Kollisionselektron bei dem Ionisationsprozess eine sehr hohe kinetische Energie, so werden neben der Abspaltung des Elektrons aus dem beschossenen Molekül auch Bindungen des Moleküls selbst gebrochen. Dieses Phänomen wird als Fragmentierung bezeichnet. Ein hoher Fragmentierungsgrad kann bei der Massenanalyse zu Überlagerung dieser Fragmente mit tatsächlich in der Gasprobe vorkommenden Spezies führen und die Datenauswertung verkomplizieren. In einigen Situationen kann eine hohe Ionisationsenergie allerdings auch von Vorteil sein. Zwar erhöht sich mit der IE der Fragmentierungsgrad, allerdings nimmt aufgrund der erhöhten Ionisationswahrscheinlichkeit der Teilchen auch die gemessene Signalintensität der nachgewiesenen Spezies zu.

### 3.2.2 Grundlagen der Flugzeit-Massenspektrometrie

Flugzeit-Massenspektrometer-Systeme funktionieren über folgendes Prinzip: Ionen mit unterschiedlichem  $m/z$  werden mit annähernd der gleichen Energie beschleunigt und deren Flugzeit vom Eindringen in eine feldfreie Driftstrecke von bekannter Länge bis hin zum Auftreffen auf einen Detektor gemessen. Die Voraussetzung ist, dass die Ionen zeitgleich in die Driftstrecke eintreten. So erreichen die leichteren Ionen eher den Detektor als die schwereren [132, S. 132].

Die wesentlichen Vorteile die ein Flugzeit-Massenspektrometer mitbringt sind im Folgenden zusammengefasst [132, S. 133–134, 139–141, 142, S. 10]:

1. Der Messbereich bezüglich der Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse ist im Prinzip unbegrenzt.
2. Innerhalb von wenigen zehn Mikrosekunden kann für jedes Ionisationsereignis ein vollständiges Massenspektrum aufgenommen werden.
3. TOF-Analysatoren können eine hohe Ionen-Transmission von ca. 90 % bei einer hohen Empfindlichkeit aufweisen.
4. Die Bauweise ist im Vergleich zu anderen MS-Typen einfacher und kostengünstiger.
5. Tandem-MS-Experimente sind möglich.

Anhand von Abbildung 3-6 soll die Funktionsweise eines linearen TOF-MS näher erklärt werden.

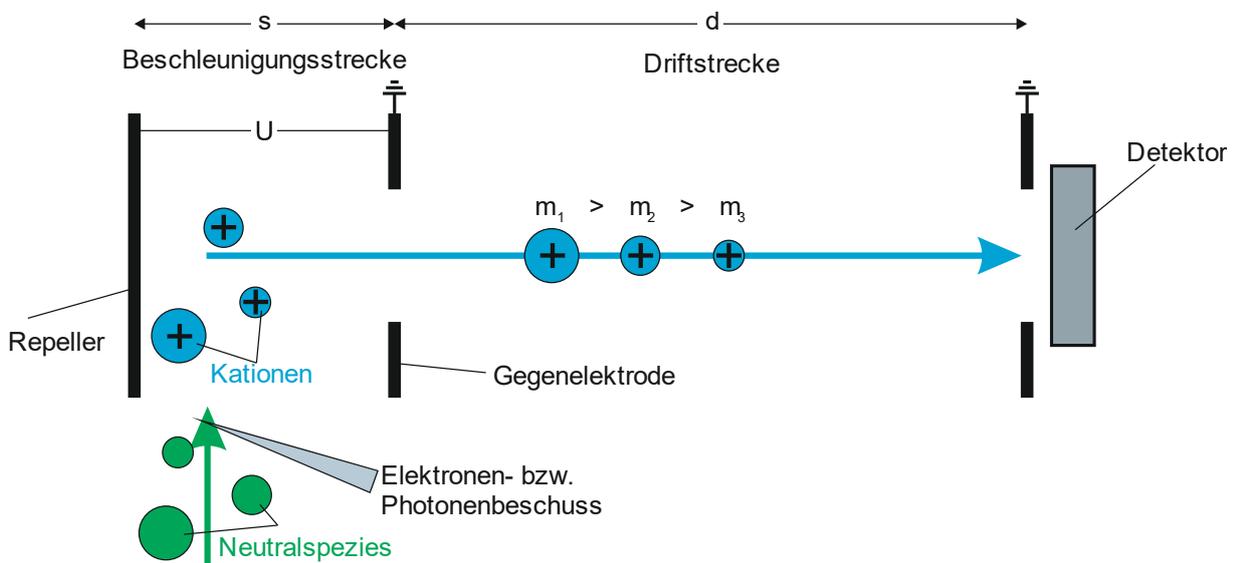


Abbildung 3-6: Schema eines linearen Flugzeit-Massenspektrometers in Anlehnung an Gross [132, S. 137].

Eine Gasprobe wird zunächst über ein geeignetes Entnahmesystem (z. B. Kapillare oder Quarzdüse) in das Massenspektrometer geleitet. In der Ionisationskammer (Ionenquelle) werden die Neutralspezies durch Beschuss von Elektronen oder Photonen (siehe Kapitel 3.2.1) unter Niederdruckbedingungen ( $p = 10^{-6}$  mbar bis  $10^{-8}$  mbar) ionisiert und entlang einer Strecke  $s$  über ein elektrisches Feld zwischen einer Abstoßelektrode (Repeller) und einer geerdeten Gegenelektrode auf ihre Fluggeschwindigkeit beschleunigt. In einem Potentialfeld hängt die aufgenommene Energie lediglich von der Ladung des Ions und nicht von dessen Masse ab, sodass die elektrische Ladung  $q$  eines Ions der Masse  $m_i$  gleich einer ganzzahligen Anzahl  $z$  von Elementarladungen  $e$  ist ( $q = ez$ ) [132, S. 134, 143, S. 46]. In erster Näherung kann davon ausgegangen werden, dass die Ionen aus der Ruhe heraus beschleunigt werden. Beim Eintritt in die Flug- bzw. Driftstrecke wird die gesamte potenzielle Energie  $E_{pot}$  in kinetische Energie  $E_{kin}$  umgewandelt [132, S. 134]:

$$E_{pot} = q \cdot s \cdot E_s = q \cdot U_{el} = \frac{1}{2} \cdot m_i \cdot v^2 = E_{kin}. \quad (3-8)$$

Hierbei stellt  $s$  die Länge der Beschleunigungsstrecke innerhalb des elektrischen Feldes mit der Feldstärke  $E_s$  und einer Spannung  $U_{el}$  dar. Durch Umformen von Gleichung (3-8) ergibt sich ein Ausdruck für die Fluggeschwindigkeiten  $v$  der Ionen, die umgekehrt proportional zur Quadratwurzel ihrer Masse sind [132, S. 134]:

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot e \cdot z \cdot U_{el}}{m_i}} \quad (3-9)$$

Daraus ist ersichtlich, dass leichtere Ionen bei gleicher Ladung eine höhere Fluggeschwindigkeit aufweisen als schwerere und folglich früher den Detektor erreichen. Wird über Gleichung (3-10) die Länge des Flugrohres (Flugstrecke)  $d$  ins Verhältnis mit der Fluggeschwindigkeit  $v$  gesetzt, so kann die tatsächliche Flugdauer  $t$  eines jeden Ions bestimmt werden und die Ionen unterschiedlicher Masse zeitlich selektiert werden [132, S. 135].

$$t = \frac{d}{v} = \frac{d}{\sqrt{\frac{2 \cdot e \cdot z \cdot U_{el}}{m_i}}} \quad (3-10)$$

Durch weiteres Umformen von Gleichung (3-10) ergibt sich eine Beziehung zwischen der Ionenmasse  $m_i$ , der Ladungszahl  $z$  und der Flugzeit  $t$  [132, S. 135]:

$$\frac{m_i}{z} = \frac{2 \cdot e \cdot U_{el} \cdot t^2}{d^2} \quad (3-11)$$

Je größer die Differenz in der Flugzeit von Ionen unterschiedlicher  $m/z$ -Verhältnisse ist, desto besser kann zwischen Ionen mit ähnlichen Massen unterschieden werden. Die Qualität des Trennungsprozesses wird in der Massenspektrometrie durch die sog. Massenauflösung  $R$  beschrieben. Sie ist definiert als die kleinstmögliche Differenz zweier  $m/z$ -Verhältnisse  $\Delta(m/z)$ , bei der ein Signal bei einem bestimmten  $m/z$  noch aufgetrennt werden kann [132, S. 98]:

$$R_{Mass} = \frac{m/z}{\Delta\left(\frac{m}{z}\right)} = \frac{m}{\Delta m} \quad (3-12)$$

Wenn angenommen wird, dass jedes Ion lediglich einfach ionisiert wird, besitzt  $z$  den Zahlenwert eins und die Auflösung lässt sich allein durch die Massen  $m$  bzw. die Massendifferenzen  $\Delta m$  ausdrücken. Die Massendifferenz ist hier über die Halbwertsbreite des jeweiligen Signal-Peaks definiert. Zudem besteht bei der Flugzeit-Massenspektrometrie ein quadratischer Zusammenhang zwischen Flugzeit und Masse:  $m = a \cdot t^2$ . Die zeitliche Änderung der Masse lässt sich somit ebenfalls als Funktion der Flugzeit ausdrücken ( $\Delta m = 2 \cdot a \cdot t \cdot \Delta t$ ) [143, S. 47]. Die Massenauflösung hängt somit nach Gleichung (3-13) [144, S. 23] nur noch von  $t$  ab.

$$R_{Zeit} = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \quad (3-13)$$

Je größer der dimensionslose Zahlenwert von  $R$  ist, desto eindeutiger lassen sich Ionen mit ähnlicher Masse bzw. Flugzeit voneinander trennen. Nach der 10 %-Tal Definition gelten sich überlagernde Peaks mit gleicher Signalintensität als getrennt, wenn das Tal zwischen den zwei Maxima, bei 10 % ihrer maximalen

Intensität liegt [132, S. 98–99]. Dennoch ist es für eine genaue Datenauswertung von Vorteil, wenn diese Signal-Peaks vollständig voneinander getrennt auftreten [143, S. 32].

Es gibt verschiedene Einflussfaktoren, die sich auf das Auflösungsvermögen eines Flugzeit-Massenspektrometers auswirken können. Aus Gleichung (3-13) ist zu entnehmen, dass unter anderem durch eine verlängerte Flugzeit zum Beispiel über eine längere Driftstrecke die Massenauflösung theoretisch verbessert werden kann. Allerdings geschieht dies in der Regel auf Kosten der Signalintensität. Mit zunehmender Flugstrecke nimmt die Transmission des Ionenstrahls aufgrund von stoßbedingten Streueffekten infolge von Restgasen oder einer begrenzten räumlichen Fokussierung der Ionenquelle [132, S. 137] ab und es treffen immer weniger Ionen auf den Detektor auf. Das Auflösungsvermögen eines einfachen linearen Flugzeit-Massenspektrometers, wie es in Abbildung 3-6 dargestellt ist, liegt üblicherweise bei  $R \approx 500$  [132, S. 138]. Für viele Anwendungen ist diese niedrige Auflösung unzureichend. Durch verschiedene Maßnahmen wie zum Beispiel einer zweistufigen Ionenextraktion oder durch den Einsatz eines sog. Reflektrons kann das Auflösungsvermögen gesteigert werden [145]. Auf diese Punkte wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

#### 3.2.3 Ionenextraktion und Reflektron

Die neutralen Moleküle werden in der Regel nicht alle exakt an der gleichen Position in der Ionenquelle ionisiert, was zu einem leichten örtlichen Versatz für den Start der Beschleunigung der Ionen führt. Werden Ionen näher am Repeller gebildet, durchlaufen diese eine längere effektive Beschleunigungsstrecke. Beim Eindringen in die Driftstrecke weisen sie somit eine höhere kinetische Energie auf als jene Ionen, die näher an der Gegenelektrode entstehen. Diese inhomogene Verteilung in der kinetischen Energie wird zusätzlich dadurch erhöht, dass die Ionen nicht, wie oft näherungsweise angenommen wird, aus einer Ruheposition heraus beschleunigt werden. Durch eine Verteilung in der kinetischen Energie liegt ein Unterschied in der Flugzeit vor. Die Ionen mit gleichem  $m/z$  treffen dadurch versetzt in Abhängigkeit ihrer spezifischen kinetischen Energie auf dem Detektor auf. Dies wirkt sich negativ auf die Massenauflösung aus [144, S. 23–27]. In Abbildung 3-7 (A) ist schematisch gezeigt, wie Ionen mit unterschiedlicher kinetischer Energie zeitversetzt auf dem Detektor auftreffen. Der Punkt, an dem alle Ionen die gleiche Position in der Driftstrecke annehmen, nennt sich Ortsfokus. Für eine optimale Auflösung sollte der Ortsfokus auf der Detektorebene liegen [144, S. 28–30]. Eine Möglichkeit, um den zeitlichen Versatz in der Flugzeit zu kompensieren, wäre hier die Driftstrecke soweit zu verringern, dass der Detektor und der Ortsfokus aufeinanderfallen. Eine zu kurze Driftstrecke verringert allerdings nach Gleichung (3-13) ebenfalls die Massenauflösung. Daher wird üblicherweise der Ortsfokus durch eine gepulste zweistufige Ionenextraktion bei gleichbleibender Driftstrecke auf den Detektor verschoben [144, S. 30]. Dieses Prinzip ist in Abbildung 3-7 (B) veranschaulicht dargestellt. Der Einsatz einer Zusatzelektrode (Extraktor) zwischen Repeller und der auf Masse liegenden Gegenelektrode (2. Blende) ergänzt die Beschleunigungsstrecke um eine zweite Stufe. Durch separates Anpassen der Spannungen beider Beschleunigungsstrecken  $s_1$  und  $s_2$  kann die Position des Ortsfokus optimiert werden und somit die Massenauflösung verbessert werden.

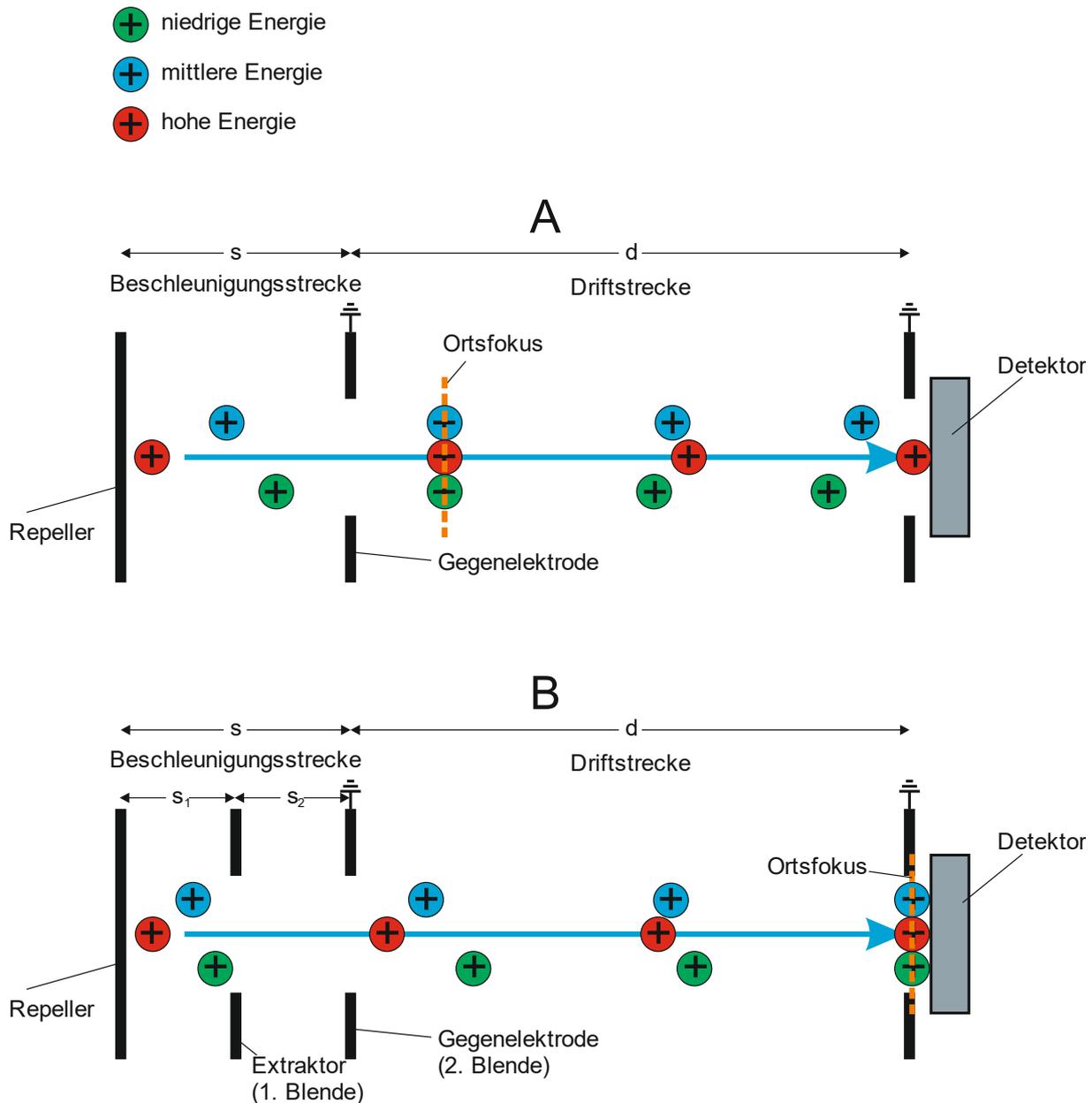


Abbildung 3-7: Schematische Darstellung des Prinzips einer zweistufigen Ionenextraktion nach Cotter [144, S. 28].

Zusätzlich besteht die Möglichkeit das Auflösungsvermögen eines Flugzeit-Massenspektrometers durch die Verwendung eines Reflektors (Ref-TOF) zu erhöhen. Über ein Reflektion bzw. einen Ionenspiegel können Ionen mit unterschiedlichen kinetischen Energien zeitlich fokussiert werden [132, S. 139]. Als Ionenreflektor können sowohl ringförmige Elektroden mit zunehmendem Elektrodenpotential oder eine zweistufige Elektrodenanordnung mit separaten elektrischen Feldern, dem Eintritts-, Mittel- und Endnetz verwendet werden. Anhand von Abbildung 3-8 soll das Funktionsprinzip eines Ref-TOFs näher erklärt werden. Es wird eine zweistufige Ionenextraktion verwendet, um die Ionen zunächst örtlich nahe an der Ionenquelle zu fokussieren und so einen Ausgangspunkt für das Reflektionssystem zu definieren [144, S. 48]. Am Ende von Driftstrecke  $d_1$  dringen die Ionen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie unterschiedlich tief in das Reflektionfeld (Ref) ein. Letzteres setzt sich aus mehreren separaten elektrischen Feldern (Eintritts-, Mittel- und Endnetz) zusammen. Die Ionen werden dort stufenweise abgebremst und in die entgegengesetzte Richtung aus dem Reflektion erneut beschleunigt. Über eine zweite Driftstrecke  $d_2$  treffen die Ionen anschließend in einem bestimmten Winkel (Mamyrin-Design [132, S. 139]) möglichst zeitgleich auf dem Detektor auf. Beim Eintritt in  $d_2$  weisen die Ionen dieselbe kinetische Energie wie beim Eintritt ins Reflektion auf. Dadurch, dass Ionen höherer

kinetischer Energie tiefer ins Reflektoren eindringen, ist deren Verweilzeit im Reflektionsfeld umso größer, während die niederenergetischen Ionen sich nur kurz in diesem aufhalten.

- + niedrige Energie
- + mittlere Energie
- + hohe Energie

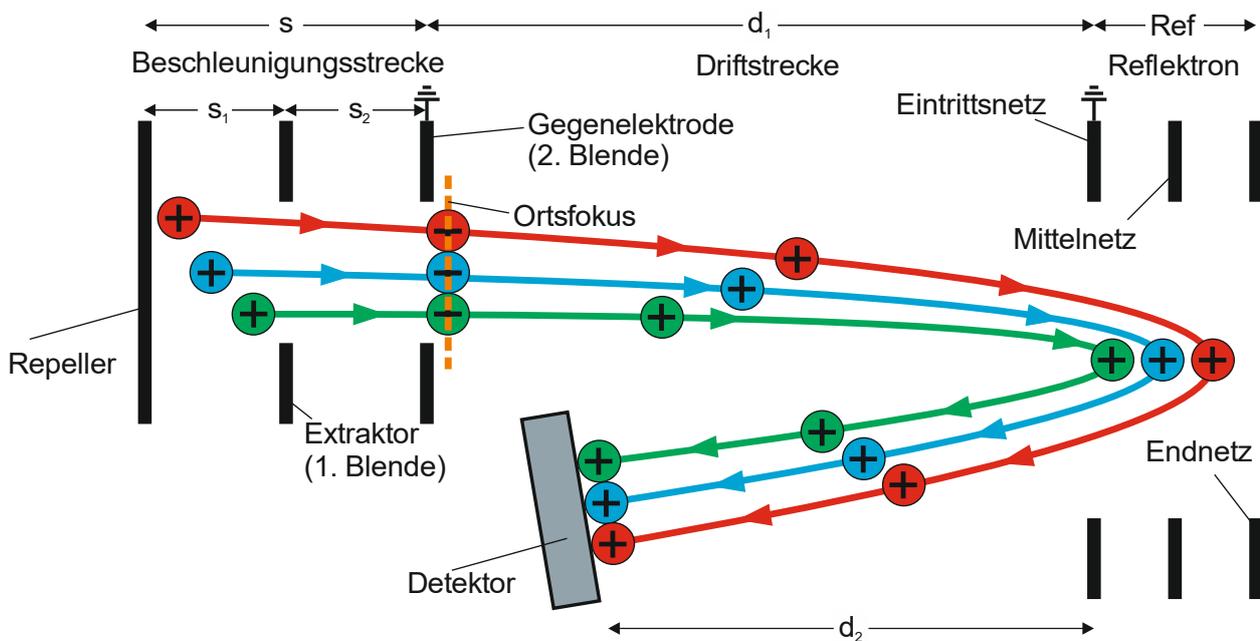


Abbildung 3-8: Prinzip der Massentrennung mittels Reflektoren in Anlehnung an [132, S. 140].

Durch sorgfältige Einstellung der separaten elektrischen Felder (Eintritts-, Mittel- und Endnetz) kann eine Korrektur in der Energieverteilung erreicht werden. Somit treffen Ionen gleicher Spezies simultan auf dem Detektor auf, was mit einer Steigerung im Auflösungsvermögen des Massenspektrometers bzw. des Massenanalysators verbunden ist [145–148].

### 3.3 Differenzielle massenspektrometrische thermische Analyse (DMSTA)

Die differenzielle massenspektrometrische thermische Analyse (DMSTA) kombiniert die Techniken der TA (siehe Kapitel 3.1) und der MS (siehe Kapitel 3.2). Mit dieser Methode kann eine Untersuchung der thermischen Zersetzung von kondensierten Stoffen (fest oder flüssig) unter sehr hohen Heizraten (im Bereich von  $50\text{--}150\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ ) realisiert werden. Während des schnellen Aufheizens lassen sich die freigesetzten Produktgase mittels MS identifizieren, während simultan die Temperatur der zu untersuchenden Probe gemessen wird [149,150]. Somit lassen sich die während der thermischen Zersetzung gebildeten Gasphasenproduktspezies sowohl zeitlich als auch über die Temperatur auflösen. Die erwähnte Gasphasenanalyse geschieht mittels der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Flugzeit-Massenspektrometrie. Dazu wird ein durchströmtes Rohr als Strömungsreaktor mit einem beheizbarem Probenhalter am Auslass berührungslos mit dem TOF gekoppelt. Der Probenhalter wird mit Strom durchflossen, woraufhin sich die Probe aufgrund des elektrischen Widerstands des Probenhalters innerhalb kürzester Zeit in Abhängigkeit der Stromstärke aufheizt und sich mit steigender Temperatur thermisch zersetzt. Die gasförmigen

Reaktionsprodukte werden währenddessen über einen inerten Trägergasstrom in das Massenspektrometer-System transportiert. Simultan wird über ein am Probenhalter befestigtes Thermoelement die Temperatur kontinuierlich erfasst. Wichtig bei der DMSTA ist eine schnelle Datenerfassungsrate des Massenspektrometers, da bei den hohen Heizraten und der für gewöhnlich sehr gering gehaltenen Probenmengen von wenigen Milligramm, das Experiment nur ca. 5 bis 20 s andauert. Die Probenmenge sollte möglichst klein gehalten werden, um den Wärmeleitwiderstand gering zu halten und somit eine homogene Temperaturverteilung in der Probe zu gewährleisten. Bei der DMSTA-Methode sind die gemessenen Signalintensitäten der unterschiedlichen Produktspezies  $I_i$  direkt proportional zu den Freisetzungsraten  $w_i$  der jeweiligen am Ausgang des DMSTA-Reaktors entnommenen Zersetzungsprodukte [149,151]:

$$w_i = \dot{V}_{Ref} \cdot \frac{I_i}{I_{Ref}} \cdot \frac{1}{K_i} \propto I_i, \quad (3-14)$$

$$w_i = \frac{dX_i}{dt}. \quad (3-15)$$

Hierbei ist  $K_i$  eine Proportionalitätskonstante mit der Einheit  $\text{m}^3$  über die Eigenschaften wie zum Beispiel der Lochdurchmesser der Entnahmedüse oder die Entfernung zwischen Entnahmestelle und Probenhalter berücksichtigt werden.  $I_{Ref}$  und  $\dot{V}_{Ref}$  geben die Signalintensität bzw. die volumetrische Flussrate des Trägergases an. Die Freisetzungsrates  $w$  ist definiert als die Änderung des Umsatzes  $X$  eines Ausgangsstoffes  $i$  mit der Zeit  $t$ .

### 3.4 Sauerstoffindex Test

Neben dem UL 94 Test und der Cone Kalorimetrie stellt der Sauerstoffindex Test (engl. Limiting Oxygen Index, LOI) eine der gängigsten Labortestmethoden zur Untersuchung des Brandverhaltens von Polymeren dar [79, S. 234]. Diese Methode basiert auf dem internationalen Standard ISO 4589 und dient zur Quantifizierung der relativen Entflammbarkeit von Materialien [152]. Der LOI beschreibt die minimale Sauerstoffkonzentration in einem vertikal entlang einer brennenden Probe strömenden Sauerstoff/Stickstoff-Gasgemisch, um entweder den Verbrennungsprozess des Probenmaterials für 3 Minuten aufrecht zu erhalten oder die Ausbreitung der Flamme über eine Strecke von 5 cm entlang der Probe zu erlauben [1]. Im Allgemeinen ist der LOI folgendermaßen definiert:

$$LOI = 100 \cdot \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]}. \quad (3-16)$$

Wobei  $[O_2]$  und  $[N_2]$  jeweils die Sauerstoff- bzw. Stickstoffkonzentration im Gasstrom angeben. Nach der erwähnten ISO - Norm wird der Test an geometrisch vordefinierten Proben ( $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ ) durchgeführt, die vertikal und mittig in einem Glasrohr positioniert werden. Die Probe wird von oben durch einen externen Brenner entzündet, während das Gasgemisch aus  $O_2$  und  $N_2$  von unten unter Standardbedingungen bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  durch das Rohr strömt [1,153, S. 853]. Brennt die Flamme für 3 Minuten oder breitet sich 5 cm über die Länge der Probe aus, wird der Test bei niedrigeren Sauerstoffkonzentrationen wiederholt. Erlischt sie von selbst, wird die  $O_2$ -Konzentration erhöht. Auf diese Weise wird die Sauerstoffkonzentration solange variiert, bis ein kritischer Wert gefunden wurde, unter dem eine Selbsterhaltung der Flamme nicht mehr möglich ist [79, S. 237]. Über diese kritische Sauerstoffkonzentration kann dann der LOI-Wert für den jeweiligen Werkstoff über Gleichung (3-16) bestimmt werden. Luft hat ein Sauerstoffgehalt von ca. 21 %. Daher werden alle Materialien mit einem  $LOI < 21$  generell als leicht brennbar eingestuft. Materialien mit einem höheren LOI gelten zwar als „selbstverlöschend“ [1], dennoch wird für einige Fasern und Textilien

ein Wert von mindestens 26 verlangt, damit diese als „flammfest“ bezeichnet werden können [1,24, S. 174]. Der LOI-Test kann dabei helfen, die Wirksamkeit von Flammhemmern in Polymeren zu untersuchen. Je höher der LOI-Wert ist, desto besser sind die flammhemmenden Eigenschaften des jeweiligen Polymersystems.

#### Kritische Betrachtung des LOI Tests

Wie bei allen Standardtests zur Brennbarkeit handelt es sich bei der Methode des LOI um ein Experiment, das unter kontrollierten Laborbedingungen durchgeführt wird. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus solchen Versuchen auf reale, praxisnahe Brandszenarien muss stets hinterfragt werden. Zwar kann mittels des LOI-Tests zum Beispiel die Wirksamkeit von Flammenschutzmitteln für Polymere als Funktion des Additivgehaltes ermittelt werden, allerdings sind einige Punkte bei dieser Methode zu berücksichtigen. Zum einen erfolgt der Abbrand vertikal von Oben. Diese Situation ist in der Praxis nicht immer gegeben [154]. Der LOI-Wert ist stark von der Proben temperatur abhängig [155]. Bei einem Szenario, bei dem der Werkstoff von unten entzündet wird, erwärmt sich zwangsläufig der obere, noch nicht von der Flamme beeinflusste Bereich sowohl durch Wärmeleitung als auch durch Wärmeübertragung von den heißen aufsteigenden Produktgasen. Die Umgebungstemperatur kann in der Praxis vom Experiment abweichen, sodass die aus dem Standardtest bei 25 °C ermittelten LOI-Werte nicht mehr ohne Weiteres auf die jeweilige Einsatzsituation übertragbar sind. Ein zusätzlicher Faktor ist das Schmelzen und anschließende Abtropfen von brennendem Material. Der LOI-Test kann leicht einen zu hohen, fehlerhaften Wert für die kritische Sauerstoffkonzentration liefern, bei denen die getestete Probe eigentlich noch brennen sollte. Hier ist nicht der Mangel an O<sub>2</sub>, wie es das Prinzip des LOI-Tests beschreibt, für das Erlöschen der Flamme verantwortlich, sondern ein Rückzug des Materials aus dem Einflussbereich des Brandes durch Abtropfen des flüssigen Polymers [1]. Somit wird die Flamme an Brennstoff unterversorgt. Ausgehend von diesen Punkten, ist eine kritische Bewertung dieser Methode unumgänglich und bei der Interpretation von Ergebnissen aus LOI-Tests sind die hier genannten Aspekte stets zu berücksichtigen.

### 3.5 Mikrothermoelement-Thermometrie

Die Bestimmung von Temperaturen in strömenden Medien oder Flammen kann unter anderem über Thermolemente erfolgen, welche sich besonders durch ihren geringen Preis und ihre einfache Handhabung auszeichnen. Aufgrund des invasiven Charakters dieses Messverfahrens sollte die Größenordnung der Thermolementmessstelle möglichst gering gehalten werden, um das Strömungsfeld und somit die zu untersuchende Umgebung nicht zu beeinflussen [156]. In Abbildung 3-9 ist das Funktionsprinzip eines Thermolements vereinfacht dargestellt.

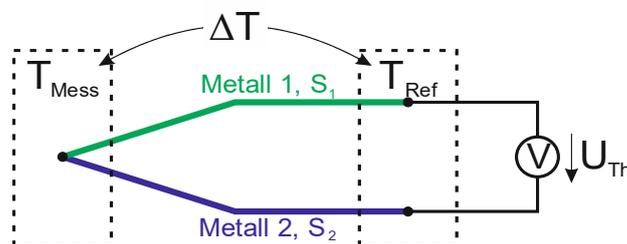


Abbildung 3-9: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Thermolements nach [157, S. 892].

Generell besteht ein Thermolement aus zwei unterschiedlichen Metallen bzw. Metalllegierungen, die in Form von Drähten in einem Punkt als Messstelle miteinander verbunden sind, wobei die verwendete Metallpaarung den Einsatzbereich definiert [156]. An der Messstelle liegt eine unbekannte Temperatur  $T_{Mess}$  vor, wohingegen die Drähte auf der jeweils anderen Seite über eine Vergleichsstelle mit bekannter Temperatur  $T_{Ref}$  an ein Spannungsmessgerät angeschlossen sind. Unterscheiden sich die Temperaturen zwischen Mess- und Vergleichsstelle, so fällt zwischen diesen Verbindungen eine elektrische Spannung

(Thermospannung,  $U_{th}$ ) an. Dieses Phänomen ist als Seebeck-Effekt bekannt und kann wie folgt mathematisch beschrieben werden [157, S. 834]:

$$U_{th} = \int_{T_{Ref}}^{T_{Mess}} (S_1 - S_2) dT. \quad (3-17)$$

$S_1$  und  $S_2$  sind hierbei die material- und temperaturabhängigen Seebeck-Koeffizienten der beiden unterschiedlichen Metalle. Aus Gleichung (3-17) wird deutlich, dass nur bei einer vorliegenden Temperaturdifferenz zwischen der Messstelle und der bekannten Referenztemperatur eine Spannungsdifferenz zwischen den beiden Metallen auftreten kann. Mit zunehmender Abweichung zur Referenz steigt die Spannung als Funktion der Temperatur an. Für die im Zuge dieser Arbeit verwendeten Thermoelementtypen (Typ K (Ni-Cr/Ni), Typ L (Fe-Cr/Ni) und Typ S (Pt-Pt/Rh)) sind Parameter zur Beschreibung der Temperatur als Funktion der Thermospannung über Polynomgleichungen in der Literatur [158] tabelliert.

### Wärmeleitungsverluste

Wenn Thermoelementdrähte mit guter Wärmeleitfähigkeit verwendet werden, sind erhebliche Wärmeverluste zwischen dem Thermoelementdraht und der Verbindung zu den kühleren Anschlussdrähten oder der Halterung zu erwarten [156]. Die Größenordnung dieser Leitungsverluste steht im direkten Zusammenhang mit der Geometrie der beiden Thermoelementdrähte. Bei der Temperaturmessung in Medien mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten werden bevorzugt kürzere Thermoelementdrähte verwendet, um so eine robustere Messstelle zu realisieren [159]. Wenn die feinen Drähte jedoch zu kurz sind, kann es nach dem Fourier'schen Gesetz der Wärmeleitung zu einer starken Abkühlung der Verbindungsstelle kommen [159,160, S. 6]. In der Literatur [159,161] sind verschiedene Vorschläge für das minimale Verhältnis aus Länge zu Durchmesser gegeben, ab dem Wärmeleitungsverluste vernachlässigt werden dürfen. Die Größenordnung von  $L_{Draht}/d_{Draht}$  liegt hierbei zwischen 200 und 250, wobei  $L_{Draht}$  und  $d_{Draht}$  die Länge bzw. den Durchmesser des Drahtes angeben.

### Strahlungsverluste

Aufgrund von Wärmeverlusten durch Strahlung liefern Messungen über Thermoelemente gerade bei höheren Temperaturen, welche in Flammen zu erwarten sind, verfälschte, zu geringeren Werten hin verschobene Ergebnisse. Daher bedarf es einer Strahlungskorrektur [156,162]. In Abbildung 3-10 sind die Thermoelementdrähte in Verbindung mit allen möglichen, an ihnen auftretenden Wärmeströmen dargestellt.

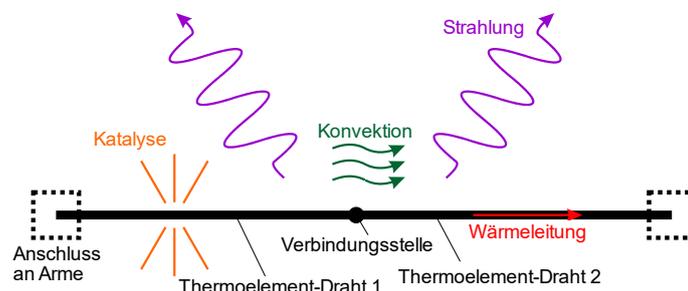


Abbildung 3-10: Wärmeübertragungsmechanismen an den Drähten eines Thermoelements nach [156].

Prinzipiell kann Wärme auf vier unterschiedlichen Wegen dem Thermoelement zu- oder abgeführt werden. Zunächst müssen die klassischen Wärmetransportformen wie Wärmeleitung, Konvektion und Strahlung berücksichtigt werden. Zusätzlich kommt hier aufgrund möglicher katalytischer Eigenschaften von Platin bzw. Rhodium (z. B. beim Einsatz des Thermoelements in Flammen) noch die Möglichkeit der Wärmeübertragung aufgrund von exothermen Oberflächenreaktionen hinzu. Die Energiebilanz umfasst

also die Wärmeübertragung im Zusammenhang mit den katalytischen Reaktionen auf der Oberfläche des Thermoelements  $\dot{Q}_{Kat}$ , der Konvektion zwischen den Gasen und der Verbindungsstelle (Messstelle)  $\dot{Q}_{Konv}$ , der Wärmeleitung entlang der Thermoelementdrähte  $\dot{Q}_{WL}$  und der Wärmeübertragung durch Strahlung von Verbindungsstelle an die Umgebung  $\dot{Q}_{Str}$ . Im Falle einer stationären Temperaturmessung addieren sich alle erwähnten Wärmeströme zu null auf:

$$\dot{Q}_{kat} + \dot{Q}_{Konv} + \dot{Q}_{WL} + \dot{Q}_{Str} = 0. \quad (3-18)$$

Im Allgemeinen sind sowohl die Verluste durch Wärmeleitung als auch die der katalytischen Effekte schwierig zu quantifizieren [156]. Daher hilft es in der Regel diese Verluste durch verschiedene Maßnahmen zu minimieren. Nach dem Fourier'schen Gesetz hilft eine Verwendung von ausreichend langen Thermoelementdrähten zur Minimierung der Wärmeleitungsverluste [159,160, S. 6]. Außerdem können mögliche katalytische Oberflächenreaktionen durch eine Beschichtung (z. B. aus  $\text{SiO}_2$  [163]) der Drähte und deren Verbindungsstelle verhindert werden. Somit können die entsprechenden Terme für die Wärmeströme  $\dot{Q}_{Kat}$  und  $\dot{Q}_{WL}$  für die Katalyse bzw. Wärmeleitung in der Energiebilanz vernachlässigt werden:

$$\dot{Q}_{Konv} + \dot{Q}_{Str} = 0. \quad (3-19)$$

Die Terme für den jeweiligen Wärmestrom sind wie folgt definiert:

$$\dot{Q}_{Konv} = A_{TE} \cdot \alpha \cdot (T_{TE} - T_{Fluid}), \quad (3-20)$$

$$\dot{Q}_{Str} = \varepsilon_{TE} \cdot \sigma \cdot A_{TE} \cdot (T_{TE}^4 - T_{Umg}^4). \quad (3-21)$$

$T_{TE}$  stellt die Temperatur der Verbindungsstelle der Thermoelementdrähte dar.  $T_{Fluid}$  und  $T_{Umg}$  stehen für die tatsächliche Fluid- bzw. die Umgebungstemperatur. Der konvektive Wärmeübergangskoeffizient des Fluidstroms über die Thermoelementverbindung ist als  $\alpha$  und die zylindrische Oberfläche der Verbindungsstelle als  $A_{TE}$  definiert. Über  $\varepsilon_{TE}$  und  $\sigma$  werden die Emissivität des Materials der Verbindungsstelle bzw. die Stefan-Boltzmann Konstante angegeben. Somit ergibt sich nach Einsetzen der Gleichungen (3-20) und (3-21) in Gleichung (3-19) und anschließendem Umformen ein Ausdruck für die Strahlungskorrektur:

$$T_{Fluid} - T_{TE} = \frac{\varepsilon_{TE} \cdot \sigma}{\alpha} \cdot (T_{TE}^4 - T_{Umg}^4). \quad (3-22)$$

Der konvektive Wärmeübergangskoeffizient lässt sich über  $\lambda \cdot Nu/L_C$  ausdrücken, wobei  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit des umströmenden Mediums,  $Nu$  die Nusselt-Zahl in Abhängigkeit einer geeigneten Nusselt-Korrelation [164–166] und  $L_C$  die charakteristische Länge der Thermoelementverbindung bzw. des Drahtes angeben. Somit folgt die finale Gleichung (3-23) zur Strahlungskorrektur, die in der vorliegenden Arbeit Anwendung findet:

$$T_{Fluid} - T_{TE} = \frac{\varepsilon_{TE} \cdot \sigma \cdot L_C}{\lambda \cdot Nu} \cdot (T_{TE}^4 - T_{Umg}^4). \quad (3-23)$$

Die Temperatur zur 4. Potenz zeigt, dass gerade bei höheren Temperaturen eine Strahlungskorrektur notwendig wird und sich die gemessene Temperatur deutlich von der wahren Fluidtemperatur unterscheidet.

### Dynamische Temperaturmessung

Wird die Messstelle eines Thermoelements mit einem Fluidstrom in Kontakt gebracht, so vergeht eine gewisse Zeit, bis sich ein thermisches Gleichgewicht zwischen der Messstelle und dem Fluid einstellt. Die Erfassung einer zeitabhängigen Größe bewirkt immer eine dynamische Abweichung zwischen Eingangs- und Ausgangssignal, wenn die Ausgangsgröße verzögert zur Eingangsgröße auftritt. Somit unterliegt die Temperaturmessung einer gewissen Trägheit. Gerade bei instationären Messbedingungen, bei denen sich die Temperatur mit der Zeit schnell ändert, spielt der Einfluss der thermischen Trägheit eine wichtige Rolle. Das dynamische Verhalten von Thermoelementen in strömenden Medien lässt sich über eine Analogie aus der Elektrotechnik als RC-Glied 1. Ordnung mit einer Verzögerungszeitkonstante  $\tau$  beschreiben [167, S. 329]. Ein solches Verzögerungsverhalten ist in Abbildung 3-11 grafisch dargestellt.

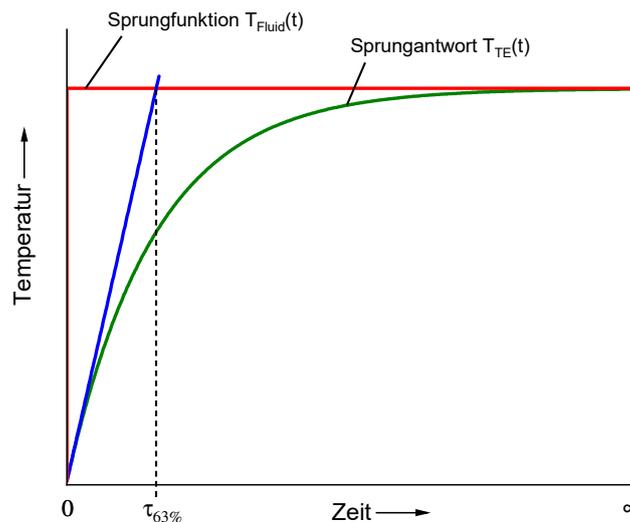


Abbildung 3-11: Schematische Darstellung der dynamischen Abweichung zwischen der Fluid- und der gemessenen Thermoelementtemperatur. Bei 63 % des Maximalwertes der Sprungfunktion  $T_{Fluid}(t)$  ist für die Sprungantwort  $T_{TE}(t)$  die Zeit vergangen, die als Verzögerungszeitkonstante  $\tau$  bezeichnet wird.

Liegt als Eingangssignal zum Beispiel eine Temperaturänderung als Sprungfunktion  $T_{Fluid}(t)$  an, so ergibt sich als Sprungantwort die Übertragungsfunktion  $T_{TE}(t)$ , deren Verlauf sich mit der Zeit an den Wert des Eingangssignals asymptotisch annähert. Die Verzögerungszeitkonstante  $\tau$  ergibt sich aus dem Schnittpunkt einer an den Anfangswert der Sprungantwort ( $t = 0$ ) angelegten Tangente mit der Sprungfunktion  $T_{Fluid}(t)$ . Nach dieser Zeit sind für ein solches System 63 % des finalen Wertes der Sprungfunktion erreicht. Im Falle einer homogenen Temperaturverteilung in der Verbindungsstelle des Thermoelements ( $Bi < 0,1$ ) ergibt sich dessen Energiebilanz für eine instationäre Abkühlung bzw. Erwärmung über Gleichung (3-24). Es wird angenommen, dass hier bereits dieselben Maßnahmen getroffen wurden, die es erlauben, die Wärmeströme bezüglich der Katalyse und der Wärmeleitung entlang der Verbindungsdrähte im Thermoelement vernachlässigen zu dürfen, die auch schon zu Gleichung (3-18) geführt haben. Somit ändert sich die innere Energie  $U$  der Thermoelement-Messstelle zeitlich nur durch die Ab- bzw. Zufuhr aufgrund des konvektiven Wärmestroms  $\dot{Q}_{Konv}$  durch das umströmende Gas und der gleichzeitig durch Strahlung an die Umgebung übertragene Wärme  $\dot{Q}_{Str}$  [168, S. 360, 169, S. 32]:

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q}_{Konv} + \dot{Q}_{Str} = \rho_{TE} \cdot c_{TE} \cdot V_{TE} \cdot \frac{dT_{TE}}{dt}. \quad (3-24)$$

Nachdem die jeweiligen Wärmeströme  $\dot{Q}_{Konv}$  und  $\dot{Q}_{Str}$  (Gleichungen (3-20) bzw. (3-21)) in Gleichung (3-24) eingesetzt wurden kann nach der Temperaturdifferenz zwischen Fluid und Thermoelement umgestellt werden:

$$T_{Fluid} - T_{TE} = \frac{\rho_{TE} \cdot c_{TE} \cdot V_{TE}}{\alpha \cdot A_{TE}} \cdot \frac{dT_{TE}}{dt} + \frac{\varepsilon_{TE} \cdot \sigma}{\alpha} \cdot (T_{TE}^4 - T_{Umgebung}^4). \quad (3-25)$$

$$\tau = \frac{\rho_{TE} \cdot c_{TE} \cdot V_{TE}}{\alpha \cdot A_{TE}} = R_{th,Konv} \cdot C_{TE}. \quad (3-26)$$

Dabei stellt  $\alpha$  den Wärmeübergangskoeffizienten für die Konvektion dar. Die Parameter  $A_{TE}$ ,  $\rho_{TE}$ ,  $c_{TE}$  und  $V_{TE}$  sind definiert als die Oberfläche, die Dichte, die spezifische Wärmekapazität und das Volumen der zylinderförmigen Messstelle des Thermoelements. Der erste Term von Gleichung (3-25) beschreibt dabei die in Abbildung 3-11 dargestellte Sprungantwort 1. Ordnung und deren Verzögerungsverhalten [168, S. 360].  $\tau$  bezeichnet hier die thermische Zeitkonstante (Verzögerungszeitkonstante) in Sekunden. Der zweite Term berücksichtigt die Strahlungswärme. Aus der Analogie zur Elektrotechnik, bei der die Verzögerungszeitkonstante als das Produkt aus Ohm'schem Widerstand ( $R_{el}$ ) und Kondensatorkapazität ( $C$ ) definiert ist, lässt sich dieser Zusammenhang auch zwischen dem thermischen Widerstand  $R_{th,Konv}$  und Wärmekapazität  $C_{TE}$  des Thermoelements herstellen. Demnach lässt sich die Zeitkonstante  $\tau$  über Gleichung (3-26) ausdrücken. Sie ist ein Maß für die Trägheit eines Systems. Je kleiner der Wert der Zeitkonstante ist, desto besser ist das Ansprechverhalten eines Thermoelements. Sie gibt die Zeit an, nach der ca. 63 % des Eingangssignals erreicht wurden (siehe Abbildung 3-11). Um eine Genauigkeit der Temperaturmessung von  $\geq 99$  % bezüglich der Fluidtemperatur zu erreichen, sollte letztere für eine Zeit von mindestens  $t = 4,61 \cdot \tau$  während der Messung konstant bleiben [167, S. 333]. Aus Gleichung (3-26) wird deutlich, dass die Wahl möglichst dünner Thermoelementdrähte bzw. einer möglichst dünnen Verbindungsstelle (ca. 20-100  $\mu\text{m}$ ) die Ansprechzeit prinzipiell verkürzen kann. Ändert sich die Fluidtemperatur allerdings sehr schnell mit der Zeit, kann mit bekannter Zeitkonstante und der zeitlichen Änderung der gemessenen Temperatur über die Gleichung (3-27) auf die wahre Fluidtemperatur geschlossen werden [156]. Nach Umstellen von (3-25) bezüglich  $T_{Fluid}$  und Einsetzen von  $\tau$  ergibt sich folgender Ausdruck, über den die unbekannte Fluidtemperatur durch Thermoelementmessungen zeitabhängig bestimmt werden kann:

$$T_{Fluid}(t) = T_{TE}(t) + \tau \frac{dT_{TE}}{dt} + \frac{\varepsilon_{TE} \cdot \sigma}{\alpha} \cdot (T_{TE}^4 - T_{Umgebung}^4). \quad (3-27)$$

Die in diesem Kapitel diskutierten experimentellen Grundlagen bilden die Basis für die im Folgenden beschriebenen experimentellen Methoden und deren Anwendungen zur Erlangung der Ergebnisse, welche in Kapitel 5 präsentiert werden.

## 4 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die Analysemethoden zur Untersuchung der Flammhemmer/Alkan- bzw. Polymersysteme beschrieben und erklärt. Sowohl die Datenauswertung als auch benötigte mathematische Herleitungen und Modellierungsansätze werden in den folgenden Abschnitten erläutert. Alle erwähnten Methoden basieren auf den zuvor eingeführten experimentellen Grundlagen. Wie einleitend in Kapitel 1.2 erwähnt, werden Experimente sowohl zur Untersuchung hinsichtlich der physikalischen (PU) als auch der chemischen Umsetzung (CU) von Polymer/Flammhemmer-Systemen anhand zweier unterschiedlicher Modellsysteme durchgeführt. Die Studie PU befasst sich mit dem Transport von Ferrocen aus n-Tetracosan ( $C_{24}H_{50}$ ) durch Diffusions- und Verdampfungsprozesse von der kondensierten Phase in die Gasphase. Dieses langkettige Alkan weist bezüglich seiner chemischen Zusammensetzung eine große Ähnlichkeit mit den Polyolefinen wie zum Beispiel Polyethylen auf und eignet sich dadurch hervorragend als Polymerersatz. Die Wahl dieses speziellen Modellsystems begründet sich in der einfachen experimentellen Zugänglichkeit, da für das Alkan auf die Berücksichtigung einer komplizierten Zersetzungskinetik verzichtet werden kann. Außerdem kann in dem Paraffin das Ferrocen sehr leicht als Additiv gelöst werden und eine homogene Mischung realisiert werden. Ferrocen ist für seine flammhemmenden Eigenschaften in der Gasphase bereits bekannt und eignet sich daher gut als Flammhemmer-Modell in dieser Studie.

Für die Experimente bezüglich der chemischen Reaktivität von Polymer/Flammhemmer-Verbindungen wurde das Modell-System gewechselt. Anstelle des Alkans, wurde Polyethylen (UHMW) verwendet, um anhand eines „echten“ Polymers die Wirkungsweise der bislang relativ schlecht untersuchten phosphorhaltigen Flammenschutzmittel näher zu untersuchen. Als P-haltiges Additiv wurde hier exemplarisch das Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure (AlPi) verwendet. Es galt herauszufinden, ob aufgrund der Pyrolyse flammhemmende Substanzen in der Gasphase vorliegen und inwiefern sich das flammhemmende Additiv auf die Brennbarkeit des Polymers auswirkt.

In diesem Kapitel werden die Konzepte zur Untersuchung dieser beiden Modellsysteme, welche hauptsächlich auf gravimetrischen und massenspektrometrischen Analysemethoden sowie auf der Thermometrie über Mikrothermoelemente basieren, vorgestellt, beschrieben und erläutert. Zunächst wird in diesem Kapitel separat für beide Studien PU und CU auf die verwendeten Materialien eingegangen, bevor anschließend die Analysemethoden erklärt werden. Anschließend soll der experimentelle Aufbau für das entsprechende Experiment sowie dessen Versuchsdurchführung erfolgen.

### 4.1 Untersuchung des Transportverhaltens von Ferrocen in n-Tetracosan: Diffusion in der kondensierten Phase und Verdampfung (PU)

Damit ein Flammhemmer in der Gasphase wirken kann, ist die Minimalvoraussetzung, dass entweder der Flammhemmer oder dessen flammhemmende Zersetzungsprodukte in der Gasphase in ausreichender Konzentration vorliegen. Der Übergang von der Polymeroberfläche in die Gasphase geschieht durch Verdampfungsprozesse und Gasphasendiffusion. Zusätzlich muss durch diffusive Prozesse in der kondensierten Phase stetig Flammhemmer an die Verdampfungsfläche nachgeliefert werden, da es ansonsten zu einer Verarmung des Additivs an der Oberfläche kommt und somit eine flammeschützende Wirkung nicht länger gewährleistet werden kann. Transportprozesse in der kondensierten Phase laufen normalerweise sehr langsam ab, weswegen der geschwindigkeitslimitierende Faktor für die Konzentration des Flammhemmers in der Gasphase häufig durch die Diffusion in der kondensierten Phase des Polymers gegeben ist. Die im Folgenden diskutierte Thematik wurde bereits in abgewandelter Form und in englischer Sprache im „Journal of Chemical & Engineering Data (ACS)“ Anfang 2020 zusammen mit dem Koautor B. Atakan unter [34] publiziert.

### 4.1.1 Material und Probenherstellung

Die Strukturformeln, der in dieser Studie mittels TGA untersuchten Materialien n-Tetracosan und Ferrocen sind in Abbildung 4-1 dargestellt. Das Alkan zeigt als Modellstoff für ein Polymer eine starke strukturelle Ähnlichkeit zu Polyolefinen, wie an der direkten Gegenüberstellung der Strukturformeln von Polyethylen und n-Tetracosan in Abbildung 4-1 (a) zu erkennen ist. Die Handhabung von n-Tetracosan ist im Vergleich zu Polymeren bezüglich der Probenherstellung deutlich einfacher und die komplexen Zersetzungsmechanismen, wie sie bei Polymeren wichtig sind, spielen hier keine Rolle.

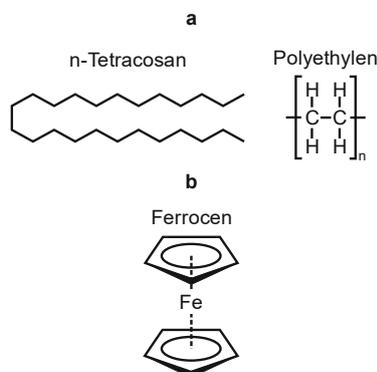


Abbildung 4-1: Strukturelle Gegenüberstellung von n-Tetracosan mit Polyethylen (a) und die Darstellung von Ferrocen (b).

Ferrocen (Abbildung 4-1 (b)) soll in Studie PU exemplarisch als Model für einen Flammhemmer verwendet werden. Dieses Metallocen ist bereits für seine Gasphasenaktivität bekannt [39]. Zudem ist diese metallorganische Verbindung aufgrund ihrer chemischen Struktur äußerst stabil (18-Elektronen-Regel), sodass sie bis ca. 500 °C ausschließlich intakt verdampft [170,171].

In Tabelle 4-1 sind die Angaben hinsichtlich Bezugsquelle, CAS-Nummer, Reinheit und Ausgangsform der beiden Substanzen aufgelistet:

Tabelle 4-1: Verwendete Chemikalien, einschließlich Hersteller, CAS-Nummer, Reinheit und Form.

Substanz	Hersteller	CAS-Nummer	Reinheit	Form
n-Tetracosan	Alfa Aesar	646-31-1	99 %	Flocken
Ferrocen	Alfa Aesar	102-54-5	99 %	Pulver

Das n-Tetracosan wurde geschmolzen und die gewünschte Ferrocenmenge in dem flüssigen Alkan gelöst, um eine möglichst homogene Mischung zu erhalten. Hierbei darf die Temperatur während des Lösungsvorgangs nur leicht über der Schmelztemperatur des Alkans liegen. Ein vorzeitiges Verdampfen würde ansonsten zu einer ungewollten teilweisen Verflüchtigung der eingewogenen Ferrocenmasse führen. Nachdem die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt wurde und erstarrt war, wurde sie zu einem feinen Pulver gemahlen. Durch anschließende Überprüfung einer Mischung mit 5 mol-% Ferrocen hinsichtlich einer homogenen Ferrocenverteilung im Alkan konnte über Absorptionsmessungen mittels eines kalibrierten UV-Vis-Analysesystems (Shimadzu UV-2450) eine Variation des Ferrocenmolenbruchs in der Mischung von ca.  $\pm 0,002$  festgestellt werden.

### 4.1.2 Bestimmung von Aktivitäts- und Diffusionskoeffizienten mittels TGA

Die in dieser Studie angewandte Theorie bezüglich des Massenverlustes bei der isothermen thermogravimetrischen Analyse von binären Mischungen basiert auf den Grundlagen früherer Studien von Siddiqi et al. [35,36] und ist als eine Erweiterung zu den dort durchgeführten TGA-Experimenten von Reinstoffen mit geringem Dampfdruck zu sehen. Bei einem Mehrstoffsystem in einem Tiegel können beide Substanzen entsprechend ihres Sättigungspartialdruckes von der Oberfläche verdampfen und somit zum Gesamtmassenverlust der Probe beitragen. Der Dampfdruck von linearen Alkanen nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab [172]. Das langkettige Paraffin n-Tetracosan ( $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ ) weist daher einen im Vergleich zum

gelösten Ferrocen geringen Dampfdruck auf, der aber nicht zu vernachlässigen ist. Für die Reinstoffe ergibt sich, wie später gezeigt wird, ein Unterschied in den Dampfdrücken von ca. drei Größenordnungen. Im Allgemeinen verhält sich so eine Mischung in der kondensierten Phase im thermodynamischen Sinne nicht ideal (siehe Kapitel 2.3.3). Daher hängen die Partialdrücke der Substanzen in der Gasphase über das Raoult'sche Gesetz von dem Molenbruch an der Grenzfläche zwischen kondensierter- und Gasphase, dem Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  und dem Sättigungsdampfdruck  $p_i^{sat}$  der reinen Substanzen ab (Gleichungen (4-1) bzw. (4-2)). Es bietet sich an als Referenzzustand sowohl für Ferrocen (Substanz A) als auch für n-Tetracosan (Substanz C) jeweils die Fugazität des Reinstoffs in seiner festen Phase zu verwenden, da die jeweiligen Reinstoffe unter Umgebungstemperatur als Feststoffe vorliegen [42]. Die Sublimationsdrücke beider Substanzen sind sehr gering (siehe Tabelle 5-2), weshalb sich Fugazitäten  $f_i$  und Drücke  $p_i$  nur wenig unterscheiden ( $p_A^{sat} \approx f_A^{fest}$ ) [94, S. 68]. Die Gasphase wird als ideal angenommen. Somit ergeben sich die finalen Ausdrücke zur Beschreibung der Partialdrücke von Ferrocen- bzw. n-Tetracosan über das erweiterte Raoult'sche Gesetz, wie in Kapitel 2.3.3 erklärt.

$$p_A = x_A \cdot \gamma_A \cdot f_A^{fest} = x_A \cdot \gamma_A \cdot p_A^{sat}, \quad (4-1)$$

$$p_C = x_C \cdot \gamma_C \cdot f_C^{fest} = x_C \cdot \gamma_C \cdot p_C^{sat}; \text{ mit } \gamma_C = 1. \quad (4-2)$$

Für das Alkan (Index C) kann ein Aktivitätskoeffizient von eins angenommen werden. Das n-Tetracosan stellt hier das Lösungsmittel dar und dessen Stoffmengenanteil in der kondensierten Phase liegt bei nahezu 100 %.

Bei einer reinen Substanz hängt die zeitliche Massenänderung von deren Dampfdruck, dem Gasphasendiffusionskoeffizienten in dem jeweiligen Trägergas und den geometrischen Faktoren wie der Tiegelquerschnittsfläche, der Tiegelhöhe und der Füllhöhe ab [35]. Für eine binäre Mischung ist in der kondensierten Phase auch der Transport der leichter flüchtigen Substanz an die Dampf/Flüssigkeits- bzw. an die Dampf/Feststoff-Grenzfläche wichtig. Ist der Massenverlust bedingt durch die Verdampfung an besagter Oberfläche deutlich schneller als die Diffusionsgeschwindigkeit, so reduziert sich dort mit der Zeit der Molenbruch und somit ebenfalls der Partialdruck der verdampfenden Komponente A. Dies führt zu einer zeitlichen Änderung der Verdampfungsrate und somit handelt es sich hierbei um ein eindimensionales, instationäres Diffusionsproblem. In Abbildung 4-2 sind die Transportprozesse aus dem Tiegel in den Trägergasstrom schematisch dargestellt:

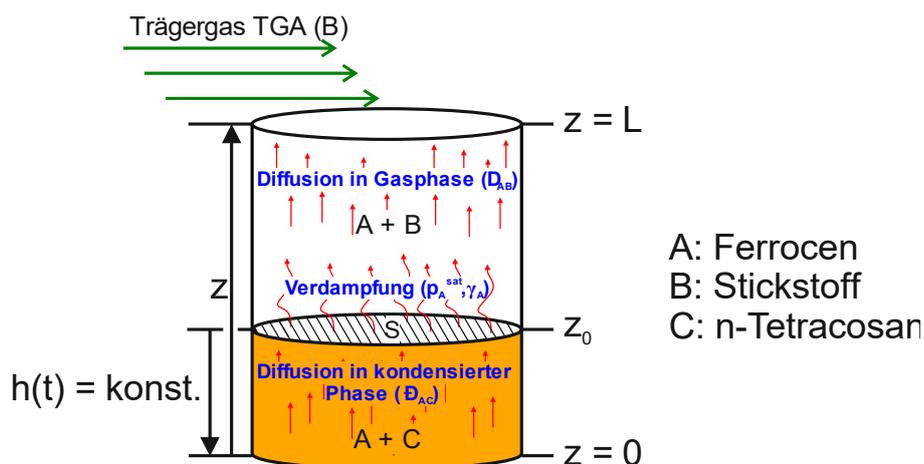


Abbildung 4-2: Schematische Darstellung der Transportprozesse im TGA Tiegel mit den wichtigsten geometrischen Abmessungen. Substanz A diffundiert durch die kondensierte Phase der Mischung (Substanz A + C). A verdampft und mischt sich mit dem Trägergas B in der Gasphase.

Zunächst verdampfen beide Komponenten aus einem Tiegel mit einer Höhe  $L$  unter einer fest definierten Grenzfläche  $S$ , welche die Gasphase von der Flüssigkeit trennt. Der Parameter  $z$  beschreibt hierbei die

eindimensionale Ortskoordinate des Tiegels in vertikaler Richtung, wobei  $z = z_0$  immer die Position der Grenzfläche in zeitlicher Abhängigkeit der Füllhöhe  $h(t)$  angibt. Wie später in Kapitel 5.1.1 gezeigt wird, ist der Dampfdruck des Metalloccens viel höher als der des Alkans, weswegen sich die Gasphase hauptsächlich aus dem inerten Trägergas ( $N_2$ ) und dem verdampften Ferrocen zusammensetzt. Zeitgleich zur Verdampfung nimmt der Ferrocenmolenbruch an der Grenzfläche ab, wodurch ein Konzentrationsgradient in der kondensierten Phase entlang der Füllhöhe  $h(t)$  entsteht. Diese Inhomogenität bezüglich der Ferrocenverteilung erzwingt einen diffusiven Stofftransport des Additivs in z-Richtung, welcher hier ausschließlich als eindimensional angenommen wird. Zur Vereinfachung des Problems wurden Randeffekte an der Tiegelwand und den daraus resultierenden Geschwindigkeitsverteilungen entlang der Radialkoordinate des zylindrischen Tiegels vernachlässigt. Darüber hinaus kann für alle Experimente mit niedrigen Ferrocenmolenbrüchen ( $x_{\text{Ferrocen}} \leq 0,1$ ) die Füllhöhe des Tiegels aufgrund der relativ niedrigen n-Tetracosan-Massenverlustrate und dem geringen Gesamtmassenverlust über die Zeit als konstant angenommen werden. Einige Autoren zum Beispiel Heym et al. [173], betonen den möglichen Beitrag eines externen konvektiven Transportwiderstandes aufgrund des Gasflusses außerhalb des Tiegels zusätzlich zum internen Diffusionswiderstand. Dieser Einfluss auf die Verdampfungsrate ist allerdings nur dann zu erwarten, wenn der Trägergasvolumenstrom so gering ist, dass er vollständig durch die Verdampfungsprodukte gesättigt werden kann [45]. Bei einem ausreichend hohen Gasfluss ist kein Einfluss auf den Massenverlust festzustellen, wie Validierungsexperimente für den in dieser Studie verwendeten Stickstoffvolumenfluss von  $60 \text{ sccm}^4$  gezeigt haben (siehe Anhang 7.1).

#### 4.1.2.1 Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten von Ferrocen in der Alkanlösung

Die Massenänderungsrate ist mit der Gasphasendiffusionsrate aus dem Tiegel verknüpft. Aus dem ersten Fick'schen Gesetz kann eine mathematische Beschreibung eines solchen Problems abgeleitet werden. Die Grundlagen dazu sind in [174, S. 545–549] gegeben. Zunächst wird die molare Verdampfungsrate (Stoffstrom  $\dot{n}_A$ ) von Ferrocen (Substanz A) aus der kondensierten Phase (A + C) gleich der Diffusionsrate gesetzt, mit der Substanz A in die Gasphase durch die Grenzfläche  $S$  (Querschnittsfläche Probe) diffundiert:

$$\left. \frac{\dot{n}_A}{S} \right|_{z=z_0} = N_A \Big|_{z=z_0} = \frac{c \cdot D_{AB}}{H} \cdot \ln \left( \frac{1 - y_{A,L}}{1 - y_{A,0}} \right), \quad (4-3)$$

$$H = z_L - z_0. \quad (4-4)$$

Wobei  $N_A$  die Gesamtstoffmengenstromdichte der Komponente A in der Gasphase ist.  $D_{AB}$  ist der binäre Gasphasendiffusionskoeffizient.  $H$  ist die Höhendifferenz aus der Probenoberfläche  $z_0$  und der Oberkante des Tiegels  $z_L$  und wird als die effektive Diffusionslänge bezeichnet. Die Gesamtkonzentration wird durch den Parameter  $c$  beschrieben und der Molenbruch von Substanz A in der Gasphase als  $y_A$ . Aus diesem Ansatz ergibt sich unter der Annahme, dass der Molenbruch der diffundierenden Substanz A an der Oberkante des Tiegels gegen null geht, folgender Ausdruck für die Gesamtstoffmengenstromdichte  $N_A$ :

$$N_A|_{z=z_0} = \frac{c \cdot D_{AB}}{H} \cdot \ln \left( \frac{1}{1 - y_{A,0}} \right) = \frac{c \cdot D_{AB}}{H} \cdot [-\ln(1 - y_{A,0})]. \quad (4-5)$$

Die Gesamtstoffmengenstromdichte innerhalb des Tiegels ergibt sich aus der Summe der diffusiven und konvektiven Flüsse. Der Beitrag des konvektiven Teils nimmt mit dem Molenbruch der Verbindung A in der Gasphase ab. Aufgrund der sehr niedrigen Molenbrüche von Ferrocen in der kondensierten Phase ( $x_A \leq 0,1$ ), werden sehr kleine Molenbrüche in der Gasphase erwartet. Infolgedessen kann der konvektive

---

<sup>4</sup>sccm = Standardkubikzentimeter pro Minute: T = 273,15 K, p = 1,01325 bar

Massentransport von Substanz A innerhalb des Tiegels vernachlässigt werden und die Gesamtstoffmengenstromdichte gleich der Diffusionsstromdichte  $J_A$  gesetzt werden:

$$J_A|_{z=z_0} = N_A|_{z=z_0} = \frac{c \cdot D_{AB}}{H} \cdot [-\ln(1 - y_{A,0})]. \quad (4-6)$$

Die Konzentration für Reinstoffe kann nach Nyman [175] direkt aus dem idealen Gasgesetz,  $c = p/(R_m \cdot T)$ , bestimmt werden. Die Diffusionsstromdichte  $J_A$  wird mit der molaren Masse  $M_A$  der Substanz A und der Querschnittsfläche des Tiegels  $S$  multipliziert, um die molare Diffusionsstromdichte in eine Massenänderungs- bzw. Verlustrate zu konvertieren. Somit ergibt sich im Folgenden ein Ausdruck für die diffusiv bedingte Massenverlustrate:

$$\frac{dm_A}{dt} = -S \cdot M_A \frac{p}{R_m \cdot T} \cdot \frac{D_{AB}}{H} \cdot \ln(1 - y_{A,0}). \quad (4-7)$$

Wobei der Molenbruch in der Gasphase  $y_{A,0}$  durch das Dalton'sche Gesetz als Quotient aus Partialdruck der Substanz A und dem Gesamtdruck (Umgebungsdruck  $p = 1,013$  bar) ausgedrückt werden kann.

Die Abweichung zu einer idealen Mischung in der kondensierten Phase lässt sich nach Kapitel 2.3.3 durch die Einführung des Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_A$  über das erweiterte Raoult'sche Gesetz beschreiben und es ergibt sich somit über Gleichung (4-8) letztendlich der finale Ausdruck für die Massenverlustrate der Verbindung A:

$$\frac{dm_A}{dt} = -S \cdot M_A \frac{p}{R_m \cdot T} \cdot \frac{D_{AB}}{H} \cdot \ln\left(1 - \frac{x_A \cdot \gamma_A \cdot p_A^{sat}}{p}\right), \quad (4-8)$$

$$\frac{dm_C}{dt} = -S \cdot M_C \frac{p}{R_m \cdot T} \cdot \frac{D_{CB}}{H} \cdot \ln\left(1 - \frac{x_C \cdot p_C^{sat}}{p}\right), \quad (4-9)$$

$$\frac{dm_{Ges}}{dt} = \frac{dm_A}{dt} + \frac{dm_C}{dt}. \quad (4-10)$$

Der Dampfdruck des Alkans in der Mischung (Substanz C) darf nicht vernachlässigt werden. Daher muss auch die Massenverlustrate des n-Tetracosans über Gleichung (4-9) mitberücksichtigt werden. Wird diese von der Gesamtmassenverlustrate (Index *Ges*) durch Umstellen von Gleichung (4-10) subtrahiert, ergibt sich ausschließlich die zeitliche Massenabnahme in Folge der Ferrocenverdampfung. In der kondensierten Phase liegt der molare Anteil des Alkans bei nahezu 100 %, wodurch dessen Aktivitätskoeffizient zu eins gesetzt werden darf. Der Diffusionskoeffizient von n-Tetracosan in der Gasphase kann über die kinetische Gastheorie abgeschätzt werden und die Verlustrate von Substanz C anschließend über Gleichung (4-9) bestimmt werden, worauf hier nicht weiter eingegangen werden soll. Alternativ kann die Massenverlustrate des Alkans experimentell bestimmt werden: TGA-Versuche des reinen n-Tetracosans liefern unter gleichen Bedingungen wie für die Mischungen direkt die Verlustrate von Substanz C.

Wenn Dampfdrücke und Gasphasendiffusionskoeffizienten für die jeweiligen Temperaturen bekannt sind, kann in Kombination mit den Massenverlusten aus den TGA-Experimenten der Aktivitätskoeffizient von Ferrocen im Gemisch ermittelt werden. Wichtig hierbei ist, dass die Bestimmung der Verlustrate  $\frac{dm_A}{dt}$  aus der anfänglichen Steigung der Massenverlustkurve erfolgt, da sich kurz nach Beginn des Experiments der Ferrocenmolenbruch noch nicht merklich geändert hat. Nachdem Gleichung (4-8) entsprechend umgestellt wurde, kann der Aktivitätskoeffizient über folgenden Ausdruck berechnet werden:

$$\gamma_A = \left[ 1 - \exp\left(-\frac{dm_A}{dt} \cdot \frac{R_m \cdot T \cdot H}{S \cdot M_A \cdot p \cdot D_{AB}}\right) \right] \cdot \frac{p}{p_A^{sat} \cdot x_A}. \quad (4-11)$$

Die Werte für Ferrocen bezüglich der Gasphasendiffusionskoeffizienten in Stickstoff wurden der Literatur [35] entnommen. Die Dampfdrücke für beide Substanzen wurden in dieser Arbeit neu bestimmt (Kapitel 5.1.1) und für die Berechnungen des Aktivitätskoeffizienten herangezogen.

#### 4.1.2.2 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in der kondensierten Phase

Im Verlaufe des Experiments ändert sich der Molenbruch  $x_A$  an der Probenoberfläche aufgrund von zwei Prozessen. Einerseits verringert sich der Ferrocenanteil durch Verdampfung bzw. Sublimation, andererseits wird „frisches“ Ferrocen aus unteren Bereichen des Tiegels durch Diffusion an die Oberfläche nachgeliefert. Neben dem Aktivitätskoeffizienten lässt sich somit auch der Diffusionskoeffizient in der kondensierten Phase aus den Massenverlustkurven der TGA-Experimente ableiten.

Für die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Ferrocen in der kondensierten Phase  $\mathfrak{D}_{AC}$  muss die transiente Diffusionsgleichung, bekannt als das zweite Fick'sche Gesetz, welches die zeitabhängige Änderung der Konzentration  $c_A$  von Ferrocen im Tiegel beschreibt, gelöst werden:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \mathfrak{D}_{AC} \cdot \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2}. \quad (4-12)$$

Am Boden des Tiegels wird eine Neumann Randbedingung mit einem Ferrocenfluss von null angesetzt:

$$\left. \frac{\partial c_A}{\partial z} \right|_{z=0} = 0. \quad (4-13)$$

An der Grenzfläche  $S$  bei  $z=z_0$  muss die Diffusionsstromdichte in der kondensierten Phase jener der Gasphasendiffusion nach der Verdampfung entsprechen:

$$\begin{aligned} J_A|_{z=z_0} &= \frac{p}{R_m \cdot T} \cdot \frac{D_{AB}}{H} \cdot \ln\left(1 - \frac{x_A(z_0) \cdot \gamma_A \cdot p_A^{sat}}{p}\right) = \mathfrak{D}_{AC} \cdot \left. \frac{\partial c_A}{\partial z} \right|_{z=z_0} \\ &= \mathfrak{D}_{AC} \cdot c_{tot,cond} \cdot \left. \frac{\partial x_A}{\partial z} \right|_{z=z_0}. \end{aligned} \quad (4-14)$$

Somit beschreibt die Lösung des zweiten Fick'schen Gesetzes die zeitliche Änderung der Massenverlustrate. Zur numerischen Lösung dieser Differentialgleichung wurde FiPy, ein frei zugängliches Modul zur Lösung partieller Differentialgleichungen in Python, basierend auf dem finiten Volumen Ansatz verwendet [176]. Die Probe wurde dafür in 30 eindimensionale Zellen mit jeweils einer Länge von 132  $\mu\text{m}$  diskretisiert. Die verwendete Iterationsschrittweite beträgt 96 s, um nach 150 Schritten die Experimente mit einer Dauer von 4 h ausreichend genau beschreiben zu können. Aus der Lösung kann somit die Probenmasse zu einer beliebigen Zeit für jeden gegebenen Aktivitäts- und Diffusionskoeffizienten berechnet werden. Entweder kann die Masse aus einer zeitlichen Integration über die Diffusionsstromdichte an der Oberseite der Probe zwischen zwei Zeitschritten bestimmt werden oder es kann die Masse an verbleibendem Ferrocen zu jedem Zeitpunkt (Index  $t$ ) in der Probe aus einer lokalen Integration über den Ferrocenmolenbruch berechnet werden. Der Ansatz entsprechend dieser Integration nach Gleichung (4-15) wurde im Zuge dieser Studie verwendet.

$$m_A = \frac{m_A(t=0)}{x_A(t=0) \cdot z_0} \cdot \int_0^{z_0} x_{A,t} dz \quad (4-15)$$

Der Diffusionskoeffizient der kondensierten Phase  $D_{AC}$  und der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_A$  wurden als Anpassungsparameter verwendet, um das Experiment bestmöglich zu beschreiben. Zunächst wurde der Aktivitätskoeffizient aus der Anfangssteigung der experimentell ermittelten Daten über Gleichung (4-11) bestimmt und anschließend der Diffusionskoeffizient manuell solange variiert, bis die bestmögliche Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation gefunden wurde.

Zu Beginn liegt ein gleichmäßiges Konzentrationsprofil in der Probe vor, was als Anfangsbedingung für die Berechnung verwendet wird, da hier der Molenbruch in der gesamten Probe bekannt ist. Wird der Diffusionskoeffizient nun manuell verändert, wird ebenfalls die Fehlerquadratsumme (FQS) zwischen der Simulation und den experimentell ermittelten Werten berechnet. Eine Darstellung der FQS gegenüber den Diffusionskoeffizienten liefert eine Kurve, aus deren lokalem Minimum ein Fehler bestimmt werden kann. An diesem Punkt sei erwähnt, dass die FQS weiter reduziert werden kann, wenn der vorher bestimmte Aktivitätskoeffizient ebenfalls im Rahmen seiner anfänglich ermittelten Fehlerbalken variiert wird. Die genauen Werte der minimalen FQS werden in Kapitel 5.1.4.1 gezeigt und diskutiert.

Für die Diffusionskoeffizienten konnten teilweise nur Grenzwerte ermittelt werden. Gerade bei geringeren Temperaturen hängen die Massenverlustraten nur sehr schwach vom Diffusionskoeffizienten ab. Dies führt dazu, dass in Simulationen die Variation der Diffusionskoeffizienten unterhalb eines gewissen Grenzwertes keine merkliche Sensitivität mehr auf die berechnete Massenverlustrate zeigt. Hierauf wird im späteren Verlauf dieser Arbeit noch im Detail eingegangen.

### 4.1.3 Versuchsaufbau und Durchführung

Nachdem die grundlegenden Ansätze zur Bestimmung der Transport- und Verdampfungsparameter in den vorherigen Abschnitten erläutert wurden, folgt nun eine Beschreibung der verwendeten Versuchsanordnungen sowie eine Erläuterung der Durchführung der Experimente. Zunächst wird das Experiment zur Bestimmung der Dampfdrücke unter Verwendung der Knudsen-Effusionsmethode beschrieben, bevor anschließend auf die TGA zur Ermittlung der Aktivitäts- und Diffusionskoeffizienten eingegangen wird.

#### 4.1.3.1 Magnetschwebwaage/Knudsen-Zellen-Kopplung

Mit der Knudsen-Effusionsmethode kann über die Massenverlustrate einer Substanz auf deren Dampfdruck geschlossen werden (siehe Kapitel 3.1.2.2). Die gravimetrischen Messungen erfolgten über eine Magnetschwebwaage. Der verwendete Versuchsaufbau ist in Abbildung 4-3 dargestellt.

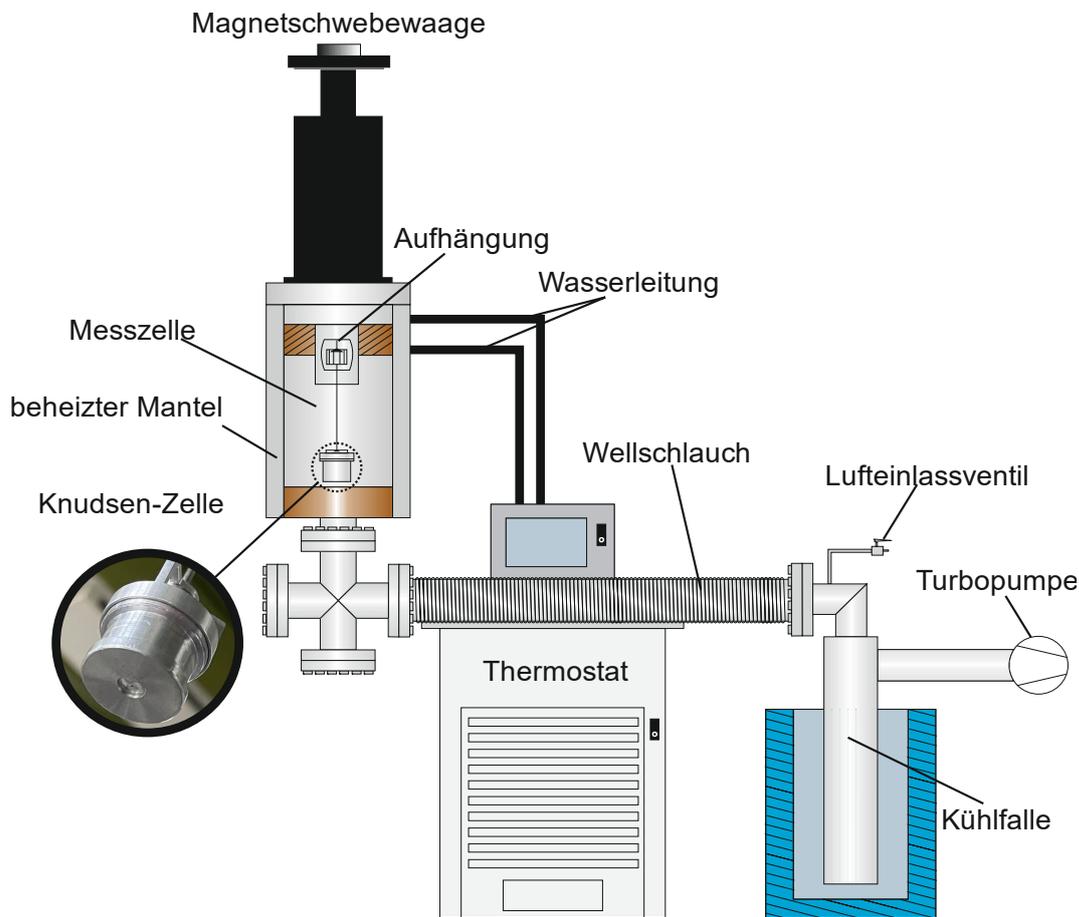


Abbildung 4-3: Aufbau zur Bestimmung von Dampf- bzw. Sublimationsdrücken: Knudsen-Effusionsmethode.

Eine Probe der zu untersuchenden Substanz von bis zu 100 mg wird homogen auf dem Boden einer zylindrischen Zelle (Knudsen-Zelle) verteilt. Die Knudsen-Zelle besteht aus Edelstahl, wodurch sie eine hohe chemische Beständigkeit und eine gute Wärmeleitfähigkeit besitzt. Bis auf eine Öffnung im Boden ist die Zelle vollständig abgeschlossen. Diese Öffnung wird mit einer dünnen Aluminiumfolie abgedeckt, welche zentral mit dem gewünschten Effusionsdurchmesser perforiert wurde. Die Dicke der Folie (Effusionslänge) beträgt 0,03 mm. Für Ferrocen ergibt sich nach Gleichung (3-4) aus einem Moleküldurchmesser von ca. 4,5 Å [177] und einem Umgebungsdruck von ca.  $10^{-4}$  Pa außerhalb der Knudsen-Zelle bei einer Temperatur von 298,15 K eine mittlere freie Weglänge von ca. 46 m. Mit einem verwendeten Effusionsdurchmesser von 0,46 mm beträgt die Knudsen-Zahl etwa 100000 und es kann nach der Definition aus Tabelle 3-3 von einer freien Molekularströmung ausgegangen werden. Für n-Tetracosan wurde ein Effusionsdurchmesser von 0,61 mm verwendet. Mittels Verdampfung können die Moleküle durch diese Öffnung in einen evakuierten Raum entweichen. Die Knudsen-Zelle ist an der Wägevorrückung einer Magnetschwebewaage der Firma Rubotherm aufgehängt. Mit Hilfe eines Thermostats der Firma Julabo wird der Mantel der Messzelle über einen Wasserkreislauf beheizt, sodass die Verdampfung unter isothermen Bedingungen ( $\pm 0,1$  K) ablaufen kann.

Zunächst wird über eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer Vacuum) ein Vakuum ( $p_{\text{vakuum}} < 10^{-4}$  Pa) außerhalb der Knudsen-Zelle erzeugt. Die Pumpe und die Messzelle sind über einen Wellschlauch miteinander verbunden. Durch dessen Elastizität kann der Einfluss auf die hochempfindliche Waage durch Vibrationen bedingt durch die Pumpe und das Thermostat minimiert werden. Zum Schutz der Pumpe werden die Verdampfungsprodukte in einer unbefüllten Kühlfalle bei 25 °C gesammelt.

Für jeden Messpunkt wurde die Effusion je nach Temperatur über einen Zeitraum von 3600 bis 18000 s aufgezeichnet. Die Magnetschwebewaage kann sich während der Messung in zwei Stellungen, der Mess- und der Taraposition, befinden (siehe Kapitel 3.1.2.). Während des Evakuierungsprozesses und zu Beginn der Messung befindet sich die Magnetschwebewaage in der Taraposition, in der zunächst das Gewicht der

freischwebenden Aufhängung auf null gesetzt wird. Zudem befindet sich in dieser Position die Knudsen-Zelle im physischen Kontakt mit dem beheizten Mantel der Messzelle, sodass sich über Wärmeleitung schnellstmöglich die Verdampfungstemperatur in der Knudsen-Zelle einstellen kann. Anschließend wird die Zelle angehoben und die Messung des Massenverlustes über die Zeit wird gestartet. In einem zeitlichen Abstand von 10 min findet ein Wechsel zwischen den Wägepositionen statt, sodass nach 7-minütiger Datenaufzeichnung über die folgenden 3 min erneut ein Trieren des Messsystems stattfinden kann. Eine sich wiederholende Nullpunktbestimmung ist gerade bei länger andauernden Messungen notwendig, da aufgrund von Drifteffekten (z. B. durch Änderungen der Temperatur im Labor oder Schwankungen von Luftdruck oder Luftfeuchtigkeit) sich das Ergebnis der Gesamtmassenänderung sonst verfälschen würde [117, S. 17]. Außerdem können durch wiederholenden physischen Kontakt zwischen Knudsen-Zelle und dem beheizten Mantel eventuelle Temperaturänderungen aufgrund von Wärmeverlusten korrigiert werden.

In Abbildung 4-4 sind die Ergebnisse eines typischen Experiments zur Bestimmung der zeitlichen Massenänderung mittels einer Thermowaage schematisch dargestellt. Neben den direkt aus der Messung stammenden Rohdaten werden hier zusätzlich auch die korrigierten Daten unter Berücksichtigung der Drifteffekte gezeigt. Hier ist für die Rohdaten ein deutlich zu hoher Massenverlust zu registrieren, welcher durch die beschriebenen Positionswechsel der Wägeposition korrigiert werden kann.

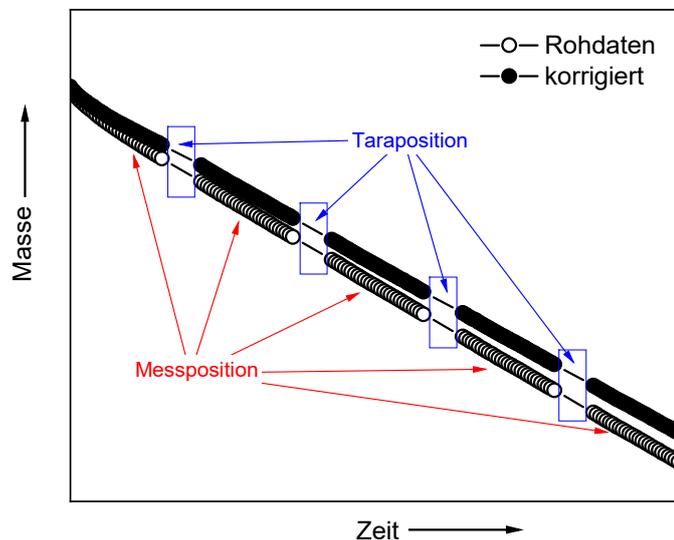


Abbildung 4-4: Schematische Darstellung der Messergebnisse bezüglich Massenänderungsrate aufgrund der Knudsen-Effusion. Die unkorrigierten Rohdaten werden durch weiße Kreise und die finalen driftkorrigierten Daten anhand von schwarzen Symbolen indiziert.

Die negative Steigung der Massenänderung beschreibt die Effusionsrate, welche in Gleichung (3-5) eingesetzt werden kann, um den jeweiligen Dampfdruck zu erhalten (siehe Kapitel 3.1.2.1). Für jede Substanz werden die Dampfdrücke bei mindestens fünf verschiedenen Temperaturen im Bereich von 280 bis 350 K bestimmt. Anschließend kann die Antoine-Gleichung (Gleichung (2-22)) numerisch über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die Messpunkte angepasst werden. Das Ergebnis dieser Anpassung liefert die stoffspezifischen Antoine-Parameter der jeweiligen Substanz, aus denen sich für weitere Temperaturen die Dampfdrücke berechnen lassen.

### Kalibrationsmessung

Aufgrund von Wärmeverlusten in den Wasserleitungen zwischen dem Thermostat und der Messvorrichtung ist die tatsächliche Temperatur in der Knudsen-Zelle unbekannt. Da der Dampfdruck ausschließlich von der Temperatur abhängt, ist eine möglichst genaue Kenntnis der tatsächlich vorliegenden Verdampfungstemperatur maßgeblich für die Genauigkeit des Experiments. Es müssen daher zunächst Kalibrationsmessungen mit einer Substanz durchgeführt, deren Dampfdrücke gut bekannt sind, um die Temperatur in der Zelle möglichst genau als Funktion der eingestellten Wassertemperatur im Thermostat

zu bestimmen. In der vorliegenden Arbeit wurde für die Kalibrationsmessungen n-Decan verwendet. Aus den bekannten Dampfdrücken dieser Kalibriersubstanz und den zugehörigen Temperaturen können über Gleichung (3-5) für jedes Dampfdruck-Temperatur-Paar Effusionsraten vorhergesagt werden. Aus jenem Wertepaar, für das die berechnete Massenänderungsrate mit der tatsächlich gemessenen Rate übereinstimmt, kann die wahre Verdampfungstemperatur ermittelt werden. Zu einer genauen Bestimmung einer Eichkurve bezüglich der Sollwert- und Istwert-Temperatur sollten Kalibrationsmessungen für mindestens vier bis fünf unterschiedliche Temperaturen durchgeführt werden.

### 4.1.3.2 Thermowaage

In dem verwendeten TG/DTA Versuchsstand (STA503 Baehr, siehe Abbildung 4-5) wurde ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Tiegel mit einer Höhe von 7,2 mm und einem Innendurchmesser von 5,3 mm auf einem Probenhalter platziert. Dieser Probenhalter wird anschließend in einem horizontal ausgerichteten Rohrofen mit einer Länge von 200 mm und einem Innendurchmesser von 25 mm positioniert, sodass der mit dem Alkan/Ferrocen-Gemisch gefüllte, inerte Tiegel (ca. 40 bis 65 mg) sich mittig im Ofen befindet. Um die Massenänderung und die Temperatur simultan messen zu können, ist der Probenhalter sowohl mit einer Balkenwaage verbunden als auch an Temperatursensoren angeschlossen. Ein konstanter Stickstoff-Volumenstrom von 120 sccm sorgt einerseits für eine inerte Atmosphäre im Ofen und andererseits dafür, dass die Verdampfungsprodukte aus dem Inneren des Ofens abtransportiert werden.

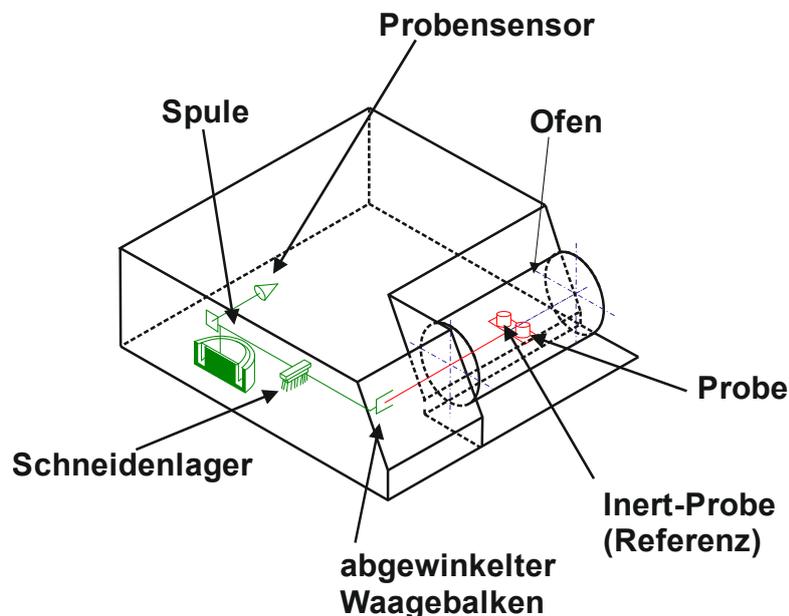


Abbildung 4-5: Schematische Abbildung des TGA/DTA-Systems STA503 (Hierbei handelt es sich um eine Nachzeichnung aus dem Benutzerhandbuch des verwendeten Systems, welches nicht öffentlich zugänglich ist).

Der Tiegel wird jeweils mit einer vordefinierten Höhe befüllt. Da alle Experimente bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der Mischung durchgeführt wurden, wurde die Füllhöhe über die temperaturabhängige Dichte des flüssigen Alkans und der anfänglich eingewogenen Masse berechnet. Die Dichte als Funktion der Temperatur des Alkans ist der Literatur entnommen [178]. Der maximale Ferrocenanteil ( $x_{\text{Ferrocen,max}} = 0,1$ ) führt in Bezug auf das reine Lösungsmittel lediglich zu einer um ca. 3 % erhöhten Gesamtdichte der Lösung. Daher wird die Dichteänderung von n-Tetracosan aufgrund des gelösten Additivs vernachlässigt.

### Nullpunktkorrektur

Zu Beginn eines jeden Experimentes wird die Probe mit einer Heizrate von  $50 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  auf die jeweilige Solltemperatur aufgeheizt. Eine mögliche Vorverdampfung durch den Heizvorgang ist aufgrund der niedrigen Temperaturen, der exponentiellen Temperaturabhängigkeit der Dampfdrücke und der kurzen Aufheizdauer bzw. relativ hohen Heizrate vernachlässigbar. Der Einfluss des Aufheizprozesses auf die

gesamte Messung und die daraus resultierende Korrektur soll anhand von Abbildung 4-6 schematisch gezeigt werden. Während des Aufheizens kann der Massenverlust aufgrund von Auftriebseffekten negative Werte aufweisen. Daher muss nach dem Aufheizvorgang die Waage neu tariert werden. Sobald die gewählte Temperatur erreicht ist, werden der Zeit- und der Massenverlust auf null gesetzt. Von diesem neuen Nullpunkt als Referenz beträgt die Dauer des Experiments 12600 bis 14400 s.

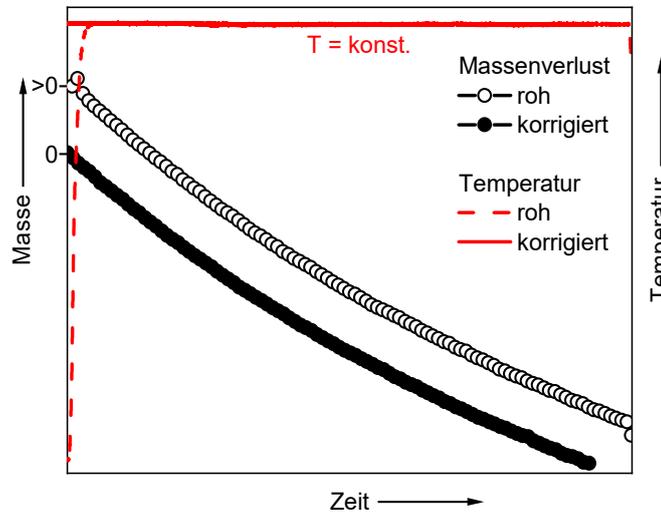


Abbildung 4-6: Schematische, zeitaufgelöste Darstellung eines typischen isothermen TGA-Experiments einschließlich des Temperaturprofils auf der sekundären Ordinate. Die weißen Datenpunkte repräsentieren die Rohdaten des aufgezeichneten Massenverlustes, wohingegen die schwarzen Symbole den auf null tarierten zeitlichen Verlauf der Massenänderung abbilden. Die gestrichelte Kurve zeigt den isothermen Temperaturverlauf inklusive des Aufheizprozesses. Die durchgezogene Kurve zeigt eine zeitliche Korrektur mit neuem Nullpunkt auf der Abszisse.

## 4.2 Pyrolyse und Brandverhalten von UHMWPE/AlPi-Systemen (CU)

Nachdem die experimentellen Methoden zur Untersuchung des Transports und der Verdampfung von flammhemmenden Substanzen anhand eines Modellsystems (Studie PU) in Kapitel 4.1 erklärt wurden, folgt nun die Erläuterung der Methoden mittels derer ein reales Flammhemmer/Polymer-System untersucht wurde. Hier wurde der Frage nachgegangen, ob der Flammhemmer unter pyrolytischen Bedingungen und später auch in realen Abbrandszenarien in der Gasphase vorliegt, denn nur dann kann dort ein inhibierender Effekt erwartet werden. Bei dem Gemisch aus Polyethylen und Aluminiumdiethylphosphinat, wobei letzteres ein Flammhemmer ist, sind die Transport- und Verdampfungseigenschaften aufgrund von Pyrolysevorgängen in der kondensierten Phase viel komplexer als bei dem zuvor in Abschnitt 4.1 behandelten Modellsystem. Der Dampf- bzw. Sublimationsdruck des Flammhemmers ist sehr gering, da es sich bei dem Additiv um ein Salz – genauer gesagt um das Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure – handelt [179, S. 367]. Somit ist zu erwarten, dass ein Großteil der Gasphase aus den Zersetzungsprodukten des Flammhemmers und denen des Polymers selbst besteht.

Mit der Methode der Molekularstrahl-Massenspektrometrie wurde die Anwesenheit von flammhemmenden Substanzen direkt in der Gasphase nachgewiesen und untersucht. Es wurden sowohl Experimente in einer sauerstofffreien Umgebung (Pyrolyse) als auch Messungen direkt in der Diffusionsflamme brennender Polymerproben durchgeführt, bei denen 1D Speziesprofile entlang der Flammenhöhe aufgenommen werden konnten. Neben den isotherm durchgeführten Experimenten, in denen sich zwar die Zersetzungsprodukte gut untersuchen lassen, jedoch aber die Versuchsbedingungen weit weg von realitätsnahen Abbrandszenarien sind [180, S. 115], wurde in weiteren Versuchen das Pyrolyseverhalten des Flammhemmers während des linearen Aufheizens bei unterschiedlichen Heizraten untersucht. Mit der Methode der differentiellen massenspektrometrischen thermischen Analyse (DMSTA) konnten die Gasphasenprodukte der zeitabhängigen thermischen Zersetzung des Flammhemmers

nachgewiesen werden. Mit dieser Methode werden hohe Aufheizraten von bis zu  $150 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  erreicht, vergleichbar mit den Raten beim Polymerabbrand, der zu Bränden führt. Ergänzend wurden zum Vergleich TGA-Experimente mit moderaten Heizraten ( $\leq 50 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) durchgeführt, um den Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf den Pyrolyseprozess bewerten zu können. Anschließend wurden die beiden Substanzen zu zylindrischen Proben gepresst und kontrolliert abgebrannt. Daraufhin wurden die Proben auf ihre Brennbarkeit und ihr Abbrandverhalten als Funktion des Additivgehalts untersucht. Es wurden sowohl der Sauerstoffindex<sup>5</sup> (LOI = engl. Limiting Oxygen Index), die Flammenausbreitungsraten und die Flammenhöhen als auch die orts aufgelösten 1D Temperatur- und Speziesprofile in kerzenartigen Diffusionsflammen bestimmt. Teile dieser Thematik wurden bereits in leicht abgewandelter Form und in englischer Sprache im Journal „Combustion and Flame“ unter dem Titel „Isothermal pyrolysis investigation of aluminum diethylphosphinate mixed as a flame retardant additive into ultra-high molecular weight polyethylene“ zusammen mit dem Koautor B. Atakan unter [181] publiziert.

### 4.2.1 Material und Probenherstellung

Für die Experimente aus Studie CU wurden Aluminiumdiethylphosphinat (ALPi) von Clariant (Deutschland) und ultrahochmolekulares Polyethylen von Sigma Aldrich sowie Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung beider Substanzen verwendet. In Abbildung 4-7 sind die Strukturformeln für das Polymer (a) und das Flammschutzmittel (b) dargestellt.

Bei dem Polymer handelt es sich um einen thermoplastischen Kunststoff aus der Gruppe der Polyolefine. Polyethylen kann in unterschiedlichen Formen synthetisiert werden, wobei in der vorliegenden Arbeit ausschließlich der Typ mit einem besonders hohen Molekulargewicht (UHMWPE) verwendet wurde. UHMWPE zeichnet sich etwa durch eine besonders hohe chemische Beständigkeit oder Abriebfestigkeit aus [56, S. 1]. Das Polyolefin bildet sich aus einer Aneinanderreihung von vielen sich wiederholenden Ethen-Monomereinheiten, wobei  $n$  den Polymerisationsgrad beschreibt. Für UHMWPE kann eine Kette aus bis zu 200000 sich wiederholenden Einheiten bestehen [56, S. 4]. Generell können Polymerketten sowohl verzweigt oder linear vorliegen, was einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften des Polymers hat. UHMWPE besteht dabei aus sehr langen unverzweigten linearen Einheiten [182,183]. Generell hängt der Kettenverzweigungsgrad von Polyethylen stark von dessen Synthesetechnik ab. Dies soll hier nicht weiter thematisiert werden und es wird an dieser Stelle auf die Literatur [184,185] verwiesen.

Dialkylphosphinatsalze als Flammhemmer wie das hier verwendete ALPi zeichnen sich über einen relativ hohen Phosphorgehalt (ca. 17 %) aus und haben als Additiv nur einen geringen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Polymers [186]. Außerdem entstehen üblicherweise während der Verbrennung dieser Substanzen keine giftigen oder schädlichen Verbindungen. Auf Phosphor basierende Flammhemmer zeigen ihre Wirkung sowohl in der Gas- als auch in der kondensierten Phase des Polymers, wie in Kapitel 2.2.1 erklärt wurde.

---

<sup>5</sup> LOI-Messungen erfolgten hier nicht nach ISO 4589. Das Experiment und dessen Durchführung sind in Kapitel 3.4 bzw. 4.2.4.3 beschrieben.

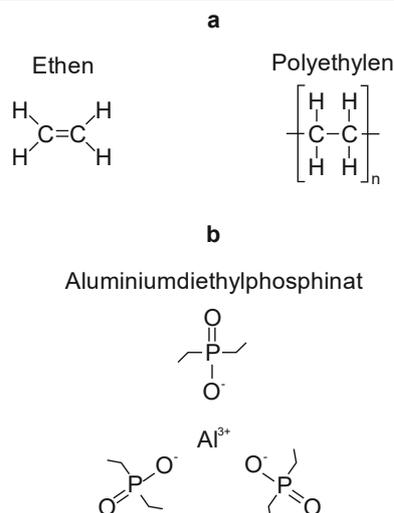


Abbildung 4-7: Strukturformeln von: a) Ethen und dessen Polymer (Polyethylen); b) Aluminiumdiethylphosphinat.

Eine Übersicht der in Studie CU verwendeten Materialien sowie der Polymer/Flammhemmer-Zusammensetzungen ist in Tabelle 4-2 gegeben:

Tabelle 4-2: Verwendete Chemikalien, einschließlich Hersteller, Molekulargewicht, CAS-Nummer, Form und Probenzusammensetzung.

Name	Hersteller	Molare Masse[g/mol]	CAS-Nummer	Form	AlPi-Anteil [Gew.-%]
Ultra-High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE)	Sigma Aldrich	<sup>a</sup> 3 - 6 × 10 <sup>6</sup>	9002-88-4	<sup>b</sup> Pulver bzw. gepresst	0
Aluminiumdiethylphosphinat (AlPi)	Clariant	390,3	225789-38-8	<sup>c</sup> Pulver	100
Gemisch					1,5
					2,5
				<sup>c</sup> Pulver bzw. Gepresst mit UHMWPE	5
					10
					15
					30

<sup>a</sup>Definition der mittleren molaren Masse für das Polymer Massenmittel der molaren Masse nach [187]:

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

(wobei  $N_i$  die Anzahl der Makromoleküle in der jeweiligen Fraktion und  $M_i$  die Molmasse des  $i$ -mers beschreiben)

<sup>b</sup>Korngröße: 40  $\mu\text{m}$

<sup>c</sup>Korngröße: 20 - 40  $\mu\text{m}$

Neben der Verwendung von pulverförmigen Proben wurden auch zylindrische Polymerproben mit einer Höhe von ca. 30 mm und einem Durchmesser von 10 mm hergestellt. Dabei wurden Gemische mit verschiedenen Zusammensetzungen vorbereitet (UHMWPE/AlPi (100/0; 98,5/1,5; 97,5/2,5; 95/5; 90/10, 85/15)). Ausgehend von der Genauigkeit der Waage und des manuellen Einwiegens beträgt der Fehler der Gemischzusammensetzung weniger als 1 %. Dazu wurden in hauseigenen Pressformen die pulverförmigen Substanzen eingefüllt und für 60 min bei ca. 170 °C in einem Heizschrank erhitzt. Anschließend wurden die viskosen Proben in ihren Pressformen in einen Schraubstock eingespannt und für weitere 60 min unter konstantem Druck zusammengepresst. Nach Abkühlung ergaben sich so die gewünschten zylindrischen Proben mit ähnlichen Dichten. Zur Bestimmung der Dichte wurden die Probenkörper nach dem Pressen gewogen und bezüglich ihrer Länge gemessen. Somit ergaben sich aus Masse und Volumen Werte

zwischen  $0,88$  und  $0,92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (je nach Additivanteil und aufgebrachtener Kraft während des Pressens). Im Folgenden sind in Abbildung 4-8 exemplarisch zwei gepresste Proben, eine aus reinem Polyethylen (a) und eine weitere mit einem Additivgehalt von 15 Gew.-% (b) abgebildet.

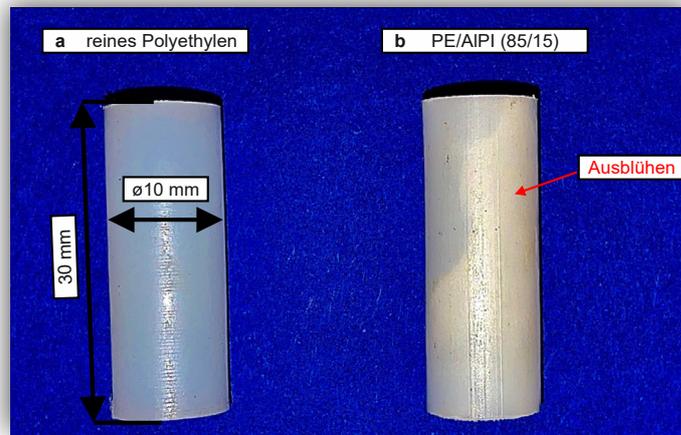


Abbildung 4-8: Gepresste Polymerproben. (a) reines Polyethylen; (b) PE/AlPi (85/15). Bei dem Gemisch sind Inhomogenitäten bezüglich der Additivverteilung aufgrund eines Nebeneffektes des Abkühlvorgangs der Probe, dem sog Ausblühen zu erkennen.

Die Verteilung des Flammhemmers im Polymer ist nach der Abkühlung offensichtlich nicht homogen. Es wird vermutet, dass sich das Additiv bei der Ofentemperatur von  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  in dem viskosen Polymer zumindest teilweise löst, wohingegen es bei Raumtemperatur weitestgehend unlöslich ist. Sinkt die Temperatur während des Abkühlens auf einen bestimmten Wert, ist das Polymer an Additiv übersättigt. Dies führt zum sog. Ausblühen (engl. blooming) des Flammhemmers bei geringeren Temperaturen [188]. Alle Experimente mit gepressten Proben, bei denen Untersuchungen als Funktion des Additivgehalts durchgeführt wurden, wurden mindestens zwei Mal wiederholt, um die Einflüsse dieser Inhomogenität zu erfassen.

#### 4.2.2 Experimente zur Untersuchung der isothermen Pyrolyse

Abbildung 4-9 zeigt eine schematische Darstellung des Pyrolysereaktors, der für die isothermen Pyrolyseexperimente verwendet wurde. Der 65 cm lange Rohrreaktor, konstruiert von Kaczmarek et al. [189], besteht aus zwei Kupferhalbschalen, die ein Edelstahlrohr ( $d_{\text{außen}} = \varnothing 12 \text{ mm}$ ;  $d_{\text{innen}} = \varnothing 10 \text{ mm}$ ) umschließen. Mittels dieser Ummantelung aus Kupfer und einer Heizschnurumwicklung wird ein homogenes Temperaturprofil im Reaktor realisiert (Abbildung 4-10). Im Inneren befindet sich ein Probenhalter, von dem aus die entstehenden Produktgase über einen Trägergasstrom zu der Gasentnahmestelle eines Massenspektrometers transportiert werden.

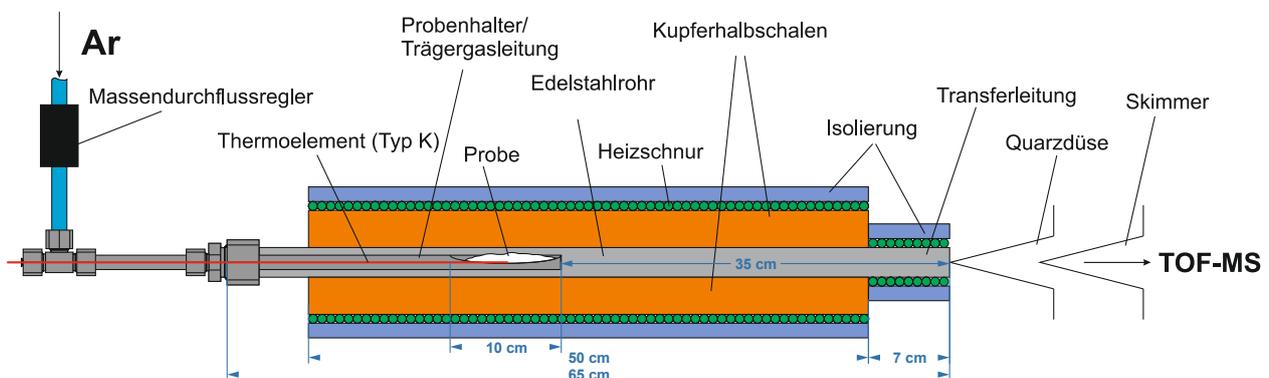


Abbildung 4-9: Schematische Darstellung des Pyrolysereaktors und dessen Kopplung an das TOF-MS-System.

Alle Experimente wurden bei einem Druck von 1,013 bar durchgeführt, da das System zur Atmosphäre hin offen ist. Der Probenhalter wurde bis zur maximalen Kapazität gefüllt, was einer Probenmasse von ca. 280 bis 350 mg entspricht. Die Variation in der Masse ist auf die Schüttdichte des Pulvers (verschiedene Korngrößen) und auf die manuelle Beladung des Probenhalters zurückzuführen. Die pulverförmige Probe wird bei einer axialen Position von 20 cm, gemessen von der Gaseintrittsseite des Reaktors auf einem über die letzten 10 cm horizontal halbierten Edelstahlrohr mit einem Durchmesser von 6 mm positioniert. Neben der Funktion als Probenhalter dient das Rohr gleichzeitig auch der Bereitstellung eines Argonflusses von 50 sccm über einen kalibrierten Massendurchflussregler (MKS Instruments). Der Abstand zwischen dem Ende des Probenhalters und der Gasentnahmeposition (Quarzdüse) beträgt 35 cm. Der Argonfluss wird benötigt, um eine inerte Atmosphäre im Reaktor zu gewährleisten und um die Zersetzungsprodukte zu der Gasentnahmestelle des Flugzeit-Massenspektrometers (Firma Kaesdorf) zu transportieren. Dort findet die Analyse der Zersetzungsprodukte statt. Die gewählte Durchflussrate des Trägergases ergibt sich aus einem Kompromiss zwischen dem „Wegblasen“ des feinkörnigen Pulvers aus dem Probenhalter und der Rückdiffusion der Umgebungsluft entgegen der Strömungsrichtung in den Reaktor. Letzteres wird in Kapitel 5.2.1 im Zusammenhang mit den Resultaten dieser Studie näher diskutiert.

Die Transferleitung, die den Reaktor mit dem TOF-MS-System verbindet, wird für alle Experimente konstant bei einer Temperatur von 300 °C gehalten, um die Kondensation von geringer flüchtigen Produktgasen zu vermeiden. Die gasförmigen Pyrolyseprodukte werden über eine Düse aus Quarzglas (Lochdurchmesser ca. 70 µm) zu einem Molekularstrahl geformt, der in eine Vakuumkammer (Druckbereich ca.  $10^{-5}$  mbar) expandiert wird. Anschließend wird der Kern des Molekularstrahls über einen Kupferskimmer (Lochdurchmesser 1 mm) extrahiert und in die Ionenoptik des MS-Systems fokussiert (Ionisationskammerdruck  $< 10^{-7}$  mbar). Die Massenauflösung des TOF-MS-Systems liegt bei einem maximalen Wert von  $m/m\Delta = 2000$ . Die Messungen wurden mit einer Datenerfassungsrate von 19500 Hz durchgeführt.

Zur Erzeugung von Ionen wurde hier die Elektronenionisations-Technik eingesetzt. Es wurde in dieser Studie eine Ionisationsenergie (IE) von 16 eV kinetischer Energie verwendet. Die Wahl einer relativ niedrigen IE ist empfehlenswert, um eine möglichst geringe Fragmentierung aufgrund des Ionisationsprozesses im Massenspektrometer zu gewährleisten. Die Unterscheidung zwischen den im Massenspektrometer ionisierten Produktspezies des Pyrolyseprozesses oder den während der Ionisation anfallenden Fragment-Ionen stellt im Allgemeinen eine Herausforderung dar. Zeigen die über die Zeit gemessenen Signalintensitätskurven für unterschiedliche  $m/z$ -Verhältnisse einen ähnlichen zeitlichen Verlauf, kann dies hauptsächlich zwei Gründe haben: Entweder kann die Überlagerung mehrerer Kurven ein Hinweis dafür sein, dass schwerere Moleküle durch besagte Elektronenionisation Fragmente bilden und so künstliche, ungewollte Signale bei niedrigeren  $m/z$  generieren oder, dass die überlagernden Signale von Produkten stammen, die wahrscheinlich im selben Reaktionsschritt gebildet werden. Alle Signale werden auf das nicht reaktive Trägergassignal von Argon normiert, um einen Vergleich der verschiedenen Messergebnisse zu erlauben, auch wenn sich der Düsendurchmesser aufgrund von Kondensation oder Filmbildung während des Experiments ändert. Aus der Ionisationseffizienzkurve für Argon [132, S. 61] ergibt sich bei einer nominellen Ionisationsenergie von 16 eV bereits ein geringer Ionenstrom, sodass bei dieser relativ niedrigen IE ein Referenzsignal für die hier durchgeführten Messungen erzeugt werden kann. Es wurden keine weiteren Versuche unternommen, die Molenbrüche der Spezies zu quantifizieren, wie dies exemplarisch zum Beispiel in [190] durchgeführt wird. Die notwendigen Kalibrationsverfahren werden mit Kaltgasgemischen aus dem Reinstoff der jeweiligen zu quantifizierenden Substanz und einem Inertgas durchgeführt. Leider sind die meisten Zersetzungsprodukte, insbesondere die des Flammenschutzmittels, oft nicht stabil und auch nicht verfügbar. Daher ist eine direkte Kalibration nicht möglich. Indirekte Kalibrationsansätze wie zum Beispiel die RICS-Methode [191] sind ebenfalls nicht zielführend, da in der Literatur keine relativen Ionisationsquerschnitte für die Zersetzungsprodukte vorhanden sind. Im Verlaufe des Experiments ändert sich sowohl der Referenz-Molenbruch des Argon-Trägergases als auch der Düsendurchmesser mit der Zeit, was ebenfalls eine Konversion der gemessenen Signalintensität in

Molenbrüche verkompliziert. Daher werden in dieser Arbeit die Ionensignale der zeit- und temperaturlaufgelösten Speziesprofile verglichen, um Informationen über ähnliche Reaktionsschritte oder einen zeitlichen Verlauf der Zersetzung zu erhalten. Die Signalintensitäten in dieser Studie werden auf ihre jeweiligen Maxima normiert, um einen direkten Vergleich zwischen den Profilformen zu ermöglichen.

Die genaue Kenntnis der Pyrolysetemperatur ist für die Pyrolyseexperimente entscheidend. Daher wurde im Inneren des Reaktors die Temperatur bestimmt. Ein Typ-K-Thermoelement wurde in 10-cm-Schritten entlang der Reaktorlänge bewegt, um ein örtlich aufgelöstes Temperaturprofil aufzunehmen. Gleichzeitig wurde ein Argon-Volumenstrom von 50 sccm eingestellt, um dieselben Bedingungen wie auch in den nachfolgenden Pyrolyseexperimenten zu simulieren. Wie in Abbildung 4-10 dargestellt, sind die Profile für den relevanten Temperaturbereich zwischen 400 und 600 °C mit einer Variation von weniger als  $\Delta T = \pm 5$  K konstant. Die 40 cm lange isotherme Zone des Reaktors beginnt nach 15 cm und endet bei ca. 55 cm, gemessen vom Reaktoreinlass. Die lineare Strömungsgeschwindigkeit  $u_\infty$  in der isothermen Zone des Reaktors liegt je nach Temperatur in einem Bereich von  $2,6 \times 10^{-3}$  bis  $3,4 \times 10^{-3}$  cm·s<sup>-1</sup>. Wie in Abbildung 4-9 dargestellt, wird das Trägergas direkt an der Stelle, an der sich die Probe befindet, mit den Pyrolyseprodukten vermischt. Es ergeben sich somit für das Argon-Trägergas und für die Zersetzungsprodukte der Probe Verweilzeiten innerhalb der isothermen Zone von 10 bis 14 s.

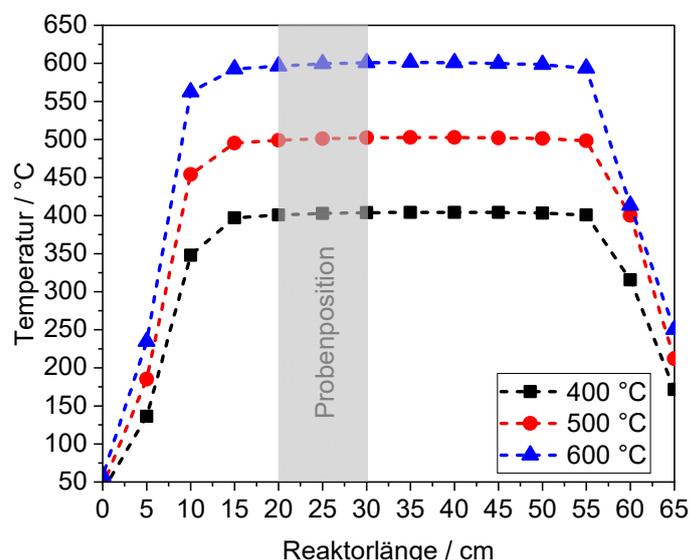


Abbildung 4-10: Temperaturprofil an der Longitudinalachse des Pyrolysereaktors ohne beheizte Transferleitung für drei verschiedene Temperaturen (400, 500 und 600 °C). Der schattierte Bereich indiziert die Position der Probe im Reaktor.

Die Proben für die Pyrolyseexperimente wurden über eine Länge von 10 cm auf dem Halter positioniert, beginnend bei ca. 20 cm nach Reaktoreinlass und endend bei ca. 35 cm vor der Probenentnahmeposition (siehe Abbildung 4-9). Der große Abstand zwischen dem Probenhalter und der Entnahmestelle der Produktgase verringert einerseits das Risiko, dass die Quarzdüse durch Feststoffpartikel blockiert wird und minimiert andererseits die Wahrscheinlichkeit, dass Luft von der zur Umgebung offenen Kontaktstelle zwischen Reaktor und MS zum Probenhalter diffundiert. In einigen Vorversuchen wurde festgestellt, dass sich die Düse stärker zusetzt, insbesondere durch die Zersetzungsprodukte des Flammenschutzmittels, wenn die Düsenspitze zu weit in das Rohr hineinragt. Um das Risiko einer Verstopfung zu verringern, wurde daher die Position der Düse so gewählt, dass deren Spitze unmittelbar an den Ausgang der Transferleitung anknüpft und sich nicht im Inneren des Rohres befindet.

Es wurde ein Thermoelement (Typ K) in der Probenmitte positioniert, um während des Experiments die aktuelle Temperatur der Probe online kontrollieren zu können. Nachdem der Reaktor seine Solltemperatur erreicht hat, wurde der Probenhalter samt Probe eingeführt. Während sich zwischen Probe, Probenhalter und Reaktor ein thermisches Gleichgewicht einstellt, kann sich auch eine gleichmäßig ausgebildete laminare Strömung im Reaktor entwickeln. Sobald die Probentemperatur schließlich den Wert der

Solltemperatur des Reaktors angenommen hat, wurde die Messung innerhalb der folgenden 5 bis 15 s gestartet.

Der untersuchte Temperaturbereich reicht von 410 bis 500 °C. Bei jedem Versuchsdurchlauf wurde eine Versuchsdauer zwischen 950 und 1600 s verwendet, um zeitaufgelöste Speziesprofile aufzunehmen. Die Integrationszeit für einen Messpunkt wurde auf 156 s festgelegt. Es wurden ausgewählte Messungen mehrfach durchgeführt, um deren Reproduzierbarkeit zu überprüfen.

### 4.2.3 Experimente zur Untersuchung der dynamischen Pyrolyse

Neben den zuvor beschriebenen isothermen Pyrolyseexperimenten wurden weitere Versuche durchgeführt, bei denen die Temperatur während der thermischen Zersetzung mit der Zeit erhöht wurde. Hierzu erfolgten zum einen Untersuchungen bei sehr hohen Heizraten über die Methode der DMSTA und zum anderen Messungen bei relativ geringeren Temperaturänderungsraten mittels TGA. Über eine empirische Beschreibung dieser dynamischen TGA-Experimente kann aus den ermittelten Massenverlustkurven und deren zeitlichen Änderungen (DTG) die Mindestanzahl der Reaktionen- bzw. Prozesse abgeschätzt werden, die an dem gesamten Massenverlust beteiligt sind. Im Folgenden soll auf die Versuchsbeschreibung der DMSTA für die Schnellpyrolyse-Experimente eingegangen werden und die mathematische Abbildung der TGA-Experimente erklärt werden.

#### 4.2.3.1 Differenzielle massenspektrometrische thermische Analyse (Schnellpyrolyse)

Für die Durchführung der DMSTA-Experimente wurde ein Strömungsreaktor vertikal mit einem linearen Flugzeit-Massenspektrometer kontaktlos gekoppelt. Letzteres wird in [192] im Detail beschrieben. Die Substanz wird dynamisch unter einer hohen Heizrate erwärmt, worauf sie sich als Funktion der Temperatur (und der Zeit) zersetzt. Ein Argon-Trägergasstrom transportiert durchgehend die Pyrolyseprodukte zum Massenspektrometer, in dem anschließend die Gasphasenanalyse stattfindet. Das Spektrometer besitzt zwar nur eine relativ geringe Massenauflösung ( $R = 100$  bei  $m/z$  28), erlaubt aber im Modus der "Einzelmassenmessung" 10000 Massenspektren in einem Zeitraum von 120 ms zu erfassen. Somit ist das verwendete MS-System zur Untersuchung dynamischer Prozesse mit einer Zeitskala von wenigen Sekunden gut geeignet. Es konnten Datenpunkte mit einer zeitlichen Auflösung von 0,12 s pro Messpunkt aufgezeichnet werden.

In Abbildung 4-11 ist der verwendete Strömungsreaktor, bestehend aus einem Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 1 cm, schematisch dargestellt.

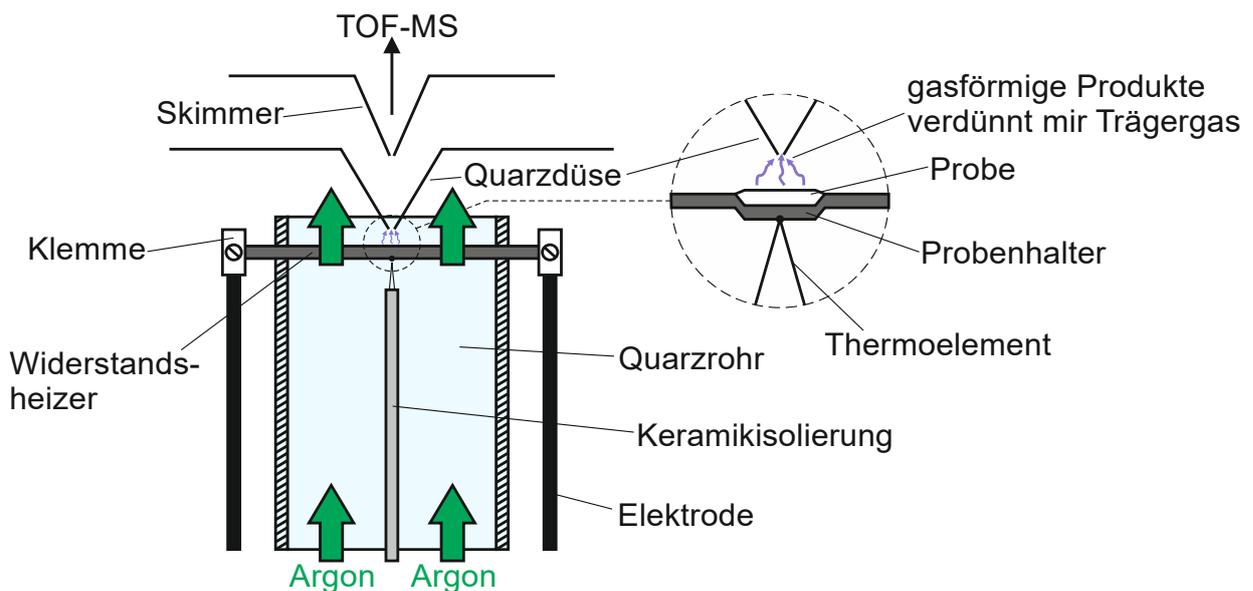


Abbildung 4-11: Schematischer Aufbau und Positionierung des DMSTA-Pyrolysereaktors unter dem MS-System.

Am oberen Ende des Rohres befindet sich ein Probenhalter, der aus einer gefalteten Tantalfolie (Dicke  $\approx 0,1$  mm) besteht und gleichzeitig als Widerstandsheizler dient. Während des Experiments kann die Stromstärke des elektrischen Flusses innerhalb weniger Sekunden erhöht werden, wodurch sich sehr hohe Heizraten erzielen lassen. Eine Änderung von 0 auf 30 A lieferte in dieser Studie eine Heizrate von ca.  $70 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ . Die Menge an Probenmaterial für das Experiment sollte möglichst gering gehalten werden (ca. 1 bis 2 mg), um einen niedrigen Temperaturgradienten innerhalb der Probe zu gewährleisten. Der Einfluss auf das Messergebnis aufgrund der Anfangsprobenmenge ist in Anhang 7.2 qualitativ diskutiert. Die gasförmigen Zersetzungsprodukte werden über ein Argon-Trägergas mit einem Volumenstrom von  $10 \text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$  ins Massenspektrometer transportiert und dann über eine Quarzdüse (Lochdurchmesser ca.  $80 \mu\text{m}$ ) aus dem Gasgemisch für die Analyse entnommen.

Zeitgleich erfolgt eine Temperaturmessung der Probe, sodass parallel zu der Aufnahme der Massenspektren über ein Thermoelement (Typ L (Fe-Cu/Ni)) das Temperaturprofil der Probe bestimmt werden kann. Das Thermoelement ist an der Unterseite der sehr dünnen Tantalfolie, mittig durch einen Schweißpunkt befestigt. Wichtig ist, dass ein Thermoelement mit einem geringen Durchmesser (Verbindungsstelle der Drähte  $\approx 50 \mu\text{m}$ ) verwendet wird, um durch eine schnelle Ansprechzeit eine präzise Temperaturmessung zu ermöglichen.

Der Strömungsreaktor wurde so unter dem Massenspektrometer positioniert, dass eine geringe räumliche Distanz zwischen Probenhalter und Gasphasenanalytik eingehalten werden konnte. Der effektive Abstand zwischen Proben und Düse während der Experimente lag bei ca. 1 mm. Durch die schnelle Temperaturänderung von ca.  $70 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  muss für einen detaillierten Einblick in das Pyrolyseverhalten der jeweiligen Probe die Zeitauflösung der gemessenen Daten ebenfalls entsprechend hoch sein. Die vom Massenspektrometer-System aufgezeichneten Signale unterliegen somit einer sehr kurzen Integrationszeit. Demnach muss die Ionisation durch Elektronenbeschuss bei einer kinetischen Energie von 70 eV und maximal möglicher Ionisationseffizienz erfolgen, um dennoch hohe Signalintensitäten zu erhalten. Bei der Auswertung der aus den DMSTA-Experimenten stammenden Daten muss daher davon ausgegangen werden, dass es sich bei den meisten nachgewiesenen Ionen um Fragmente handelt. Es können daher nur Hypothesen über mögliche molekulare Vorläufer der nachgewiesenen Ionen aufgestellt werden.

### **Thermische Trägheit des Systems bei hoher Heizrate**

Aufgrund des dynamischen Aufheizprozesses liegt ein gewisser zeitlicher Versatz zwischen der Temperatur des Probenhalters und der Temperatur des Thermoelements bzw. der Probe vor. Daher wurde zunächst überprüft, ob zum Zeitpunkt der Datenerfassung (alle 0,12 s bzw. 8,33 Hz) die Thermoelement-Messstelle bzw. die Probe dieselbe Temperatur wie der Heizer aufweisen und diesem thermisch nicht nachhinken. Über den Ansatz der instationären Wärmeleitung [160, S. 176–188] wurde die Zeit abgeschätzt, die theoretisch zum Erreichen eines thermischen Gleichgewichtes zwischen Thermoelement bzw. Probe und dem Heizer bei einer angenommenen dimensionslosen Temperaturdifferenz von  $\Theta^+ = 0,01$ , in einem Worst-Case-Szenario notwendig wäre. Für die Messstelle des Thermoelements, die direkt auf dem Tantal-Probenhalter befestigt ist, wurden hierfür die Stoffeigenschaften von Nickel verwendet. Für die Probe von ca. 1-2 mg wurden die Berechnungen mit den Eigenschaften von Polypropylen (niedrige Wärmeleitfähigkeit von  $\lambda = 0,22 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  [193, S. 499]) durchgeführt. Durch den direkten Kontakt mit dem stromdurchflossenen Tantal-Probenhalter ändert sich die Oberflächentemperatur der Thermoelementmessstelle bzw. die der Probe sprunghaft als Funktion der mit der Zeit zunehmenden Stromstärke. Somit ist der thermische Ausgleichsprozess lediglich durch die Wärmeleitung in der Messstelle des Thermoelements bzw. in der Probe limitiert. Zum Erreichen eines thermischen Gleichgewichtes, unter der Annahme eines zylindrischen Körpers sowohl für die Messstelle des Thermoelements ( $d = \varnothing 50 \mu\text{m}$ ) als auch für die Probe ( $d = \varnothing 5 \text{ mm}$ ) ergeben sich kurze Zeiten mit einer Größenordnung von  $t < 2,5 \times 10^{-2} \text{ s}$ . Somit kann hier trotz der instationären Wärmeleitung eine quasi-homogene Temperaturverteilung in den beheizten Körpern angenommen werden. Die Berechnung ist im Anhang dieser Arbeit zu finden (Anhang 7.3). Zudem konnte bereits in [194, S. 43–49] experimentell

zeigt werden, dass für den in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbau die Einflüsse der thermischen Trägheit auf die Messgenauigkeit hier vernachlässigt werden können.

#### 4.2.3.2 Dynamische Thermogravimetrische Analyse

Zur Untersuchung der dynamischen Pyrolyse von PE, AlPi und PE/AlPi unter moderaten Heizraten wurden TGA-Experimente durchgeführt. Eine Beschreibung des Versuchsaufbaus des in dieser Arbeit verwendeten TGA-Systems wurde bereits in Kapitel 4.1.3.2 gegeben. Allerdings besteht hier der entscheidende Unterschied, dass die gewählten Anfangsmassen zwischen 1 und 50 mg lagen und im Sinne der dynamischen Pyrolyse der Ofen so programmiert wurde, dass die jeweiligen Proben linear mit einer Heizrate von 1 bis 50 K·min<sup>-1</sup> erwärmt werden konnten.

Die thermische Zersetzung von Polymeren oder Flammhemmern geschieht meist nicht in einem einzigen Schritt. Gerade bei Flammhemmern kann bis zum Erreichen der Pyrolysetemperatur ein Massenverlust bedingt durch Verdampfung bzw. Sublimation vorausgehen. Die Pyrolyse kann in mehreren Schritten erfolgen, sodass sich ab einer bestimmten Temperatur der Pyrolysemechanismus ändert und die Massenänderungsrate dadurch zu- oder abnimmt. Es ist auch möglich, dass die unterschiedlichen Pyrolyseprozesse in teilweise sehr ähnlichen Temperaturbereichen ablaufen, was dazu führt, dass sich die verschiedenen Prozesse überlagern und ein Massenverlust im TG-Signal nicht eindeutig einem bestimmten Prozess zugeordnet werden kann. Im Folgenden soll eine Methode vorgestellt werden, die es erlaubt, zumindest die minimale Anzahl der am Gesamtprozess beteiligten Einzelprozesse bei solchen Überlagerungen zu ermitteln.

Aus den TG-Kurven sind kleine Änderungen in Bezug auf die Massenverluste nicht immer direkt sichtbar. Daher bietet es sich an, stattdessen ihre zeitlichen Ableitungen zu betrachten. Normalerweise lässt sich die differenzielle Massenabnahme (dTG-Kurve) aus nicht-isothermen TGA-Experimenten für eine Einschritt-Reaktion (A→B) empirisch über eine asymmetrische doppelsigmoide Kurve (Asym2sig) [195,196] über Gleichung (4-16) beschreiben:

$$\frac{dm}{dt}(t) = \frac{Amp}{1 + \exp\left(-\frac{T(t) - T_p + \frac{w_1}{2}}{w_2}\right)} \cdot \left[ 1 - \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{T(t) - T_p + \frac{w_1}{2}}{w_3}\right)} \right] \quad (4-16)$$

Wobei  $Amp$  und  $T_p$  das Amplitudenmaximum bzw. dessen Position auf der x-Achse angeben. Für die Formparameter  $w_1$ ,  $w_2$  und  $w_3$  gilt  $w_1, w_2, w_3 > 0$ . Die unabhängige Variable ist die Zeit  $t$ , formuliert über folgende Funktion zur Beschreibung der Temperatur  $T(t)$ :

$$T(t) = T_0 + \beta \cdot t. \quad (4-17)$$

$T_0$  ist hier als die anfängliche Temperatur definiert und  $\beta$  stellt die Heizrate dar. Eine Integration von Gleichung (4-16) über die Zeit kann dann die zugehörige, typische S-förmige TG-Kurve beschreiben. Ist eine Darstellung der dTG-Kurve bzw. TG-Kurvenform so nicht möglich, ist das experimentell ermittelte Gesamtsignal wahrscheinlich das Resultat von mehreren sich überlagernden Vorgängen wie zum Beispiel parallel ablaufende Verdampfungsprozesse oder Mehrschrittreaktionen [196]. Durch das Aufsummieren mehrerer separater Asym2sig-Kurven mit unterschiedlichen abhängigen Parametern, wobei jede Kurve für eine am Gesamtprozess beteiligte Reaktion steht, können komplexere Prozesse abgebildet werden. Somit lässt sich die Anzahl der wichtigsten am Gesamtprozess teilnehmenden Prozesse abschätzen.

#### 4.2.4 Abbrandverhalten von UHMWPE/AIPi

Das Abbrandverhalten sowohl des reinen Polymers als auch der Polymer/Flammhemmer-Gemische wurde im Zuge dieser Arbeit experimentell anhand der in Kapitel 4.1.1 beschriebenen zylindrischen Proben analysiert. Mittels Mikrothermoelement wurde zunächst die Temperatur entlang der Longitudinalachse der brennenden Polymer-Diffusionsflammen gemessen, um den Einfluss des flammhemmenden Additivs auf das Brandverhalten von UHMWPE zu untersuchen. In einem weiteren Experiment wurde mittels Massenspektrometrie die chemische Zusammensetzung dieser Polymerflammen in Form von ortsaufgelösten 1D-Speziesprofilen entlang der Flammenachse untersucht. Es konnten hierbei gasförmige Pyrolyse bzw. Verbrennungsprodukte in der Flamme nachgewiesen werden und über die jeweiligen Ortsprofile mechanistische Rückschlüsse auf einen flammhemmenden Effekt in der Gasphase gezogen werden. Während der im Folgenden beschriebenen Experimente wurden simultan Videoaufnahmen der brennenden Polymerproben aufgenommen, um ebenfalls Informationen wie Flammenhöhe, -ausbreitung und Probenausdehnung erhalten zu können.

##### 4.2.4.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Die Temperaturmessung entlang der Mittelachse der kerzenähnlichen Diffusionsflammen erfolgte anhand eines Mikrothermoelements des Typs S (Pt, Pt/Rh 10 %-Rh), welches schematisch in Abbildung 4-12 dargestellt ist.

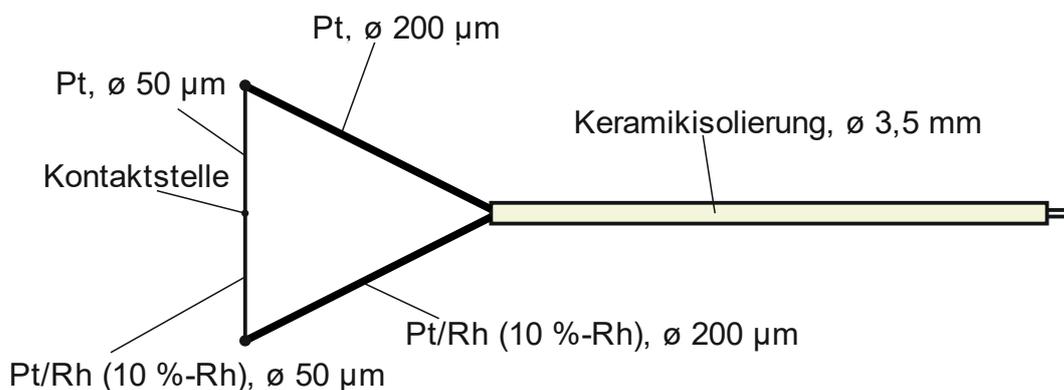


Abbildung 4-12: Schematische Darstellung eines Mikrothermoelements (Typ S) zur Messung von eindimensionalen Temperaturprofilen von PE-Diffusionsflammen.

Das Thermoelement hat eine Spannweite von ca. 16 mm, wobei die im Durchmesser 50  $\mu\text{m}$  starken Thermoelementdrähte (Pt, Pt/Rh 10 %-Rh) jeweils an einem 20 mm langen Arm aus Pt bzw. Pt/Rh (10 %-Rh) mit einem Durchmesser von 200  $\mu\text{m}$  fixiert sind. Bei der Hälfte der Spannweite sind die unterschiedlichen Materialien miteinander zu einer Messstelle ( $d_{\text{Dräht}} \approx d_{\text{Kontakt}}$ ) verbunden. Das Thermoelement wurde mit einer dünnen Schicht von ca. 10  $\mu\text{m}$  aus  $\text{SiO}_2$  beschichtet, um katalytischen Effekten an der reaktiven Oberfläche vorzubeugen. Solch eine Beschichtung ist besonders für eine präzise Temperaturmessung in Flammen wichtig, da sonst die gemessene Temperatur aufgrund von Radikalrekombinationsreaktionen ( $\bullet\text{OH}$ ) an der Pt/Rh Oberfläche überschätzt wird [197]. Das Verfahren zur Beschichtung erfolgte nach den Anweisungen von Skovorodko et al. [163].

Die Aufnahme der Speziesprofile entlang der Flammenachse erfolgte über das in [192] beschriebene Massenspektrometer. Bei letzterem handelt es sich um dasselbe System, welches auch für die zuvor beschriebenen DMSTA-Experimente (siehe Kapitel 4.2.3.1) verwendet wurde. Dazu wurde die Probe unter der vertikal ausgerichteten Quarzglas-Düse des Massenspektrometers positioniert. Auf eine Umwandlung der Signalintensitäten in Molenbrüche, wie es zum Beispiel von Kasper et al. [190] beschrieben wird, ist hier verzichtet worden, da als Referenz ein Inertgasstrom mit bekanntem Stoffmengen-Anteil über die gesamte Flammenhöhe notwendig wäre. Wie bereits bei den DMSTA Experimenten, beschrieben in Kapitel 4.2.3.1, unterliegen die hier durchgeführten Versuche ebenfalls einer hohen zeitlichen Auflösung. Demnach wird erneut zur Ionenerzeugung eine IE von 70 eV verwendet. Die daraus resultierende Fragmentierung

führt zur Signalüberlagerungen der Fragment-Ionen aus dem Ionisationsprozess und den tatsächlich in der Flamme oder während der Pyrolyse gebildeten Produkte. Eine eindeutige Identifizierung des Ursprungs des jeweiligen nachgewiesenen Ions ist somit abermals nur bedingt möglich.

In Abbildung 4-13 (rechts) ist der Versuchsaufbau für die Temperaturmessung (A) und alternativ die Anordnung zur Aufnahme eines eindimensionalen Speziesprofils (B) abgebildet. Je nachdem, ob ein Temperatur- oder ein Speziesprofil aufgenommen werden soll, wird entweder das Thermoelement oder das Massenspektrometer herangezogen. Es waren nie beide Vorrichtungen gleichzeitig im Einsatz. Die im Folgenden beschriebene Prozedur ist allerdings für beide Experimente identisch. Zunächst wird die zylindrische Polymerprobe durch einen Widerstandsheizdraht (Nickel-Chrom-Draht) gezündet, dargestellt in Abbildung 4-13 (links). Das Thermoelement bzw. das Massenspektrometer ist in seiner Position fixiert, während der Probenkörper über einen Schrittmotor verfahren werden kann, um den Ort der Messung zu variieren. Damit ein axial gemessenes Temperatur- oder Speziesprofil aufgenommen werden kann, wird nach der Zündung und anschließender Stabilisierung der Flamme die Probe durch den Schrittmotor nach unten bzw. oben bewegt, sodass sich der Abstand zwischen Messstelle und Probenoberfläche verändert (Abbildung 4-13 (rechts, A)). Die Temperatur- und Speziesprofile wurden als Funktion der Zeit in vertikaler Richtung bei bekannter Vorschubgeschwindigkeit des Schrittmotors aufgenommen. Damit die Profile einer solchen Diffusionsflamme genau bestimmt werden können, darf die Vorschubgeschwindigkeit des Schrittmotors nicht zu hoch gewählt werden, um die Stabilität der Flamme nicht zu beeinflussen. Allerdings erlaubt eine eher höhere vertikale Bewegungsgeschwindigkeit der Probe, deren zeitliche Höhenänderung aufgrund des Abbrandes zu vernachlässigen. Ein Wertebereich von  $0,8-1,1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  stellt hier einen guten Kompromiss dar. Über die Dauer der Bewegung und die Geschwindigkeit können dann die zeitaufgelösten Kurvenverläufe in orts aufgelöste Höhenprofile umgerechnet werden. Die Aufnahme der Messpunkte erfolgte mit einer Frequenz von  $8,33 \text{ Hz}$  wodurch im Abstand von  $0,12 \text{ s}$  die Datenpunkte generiert werden konnten.

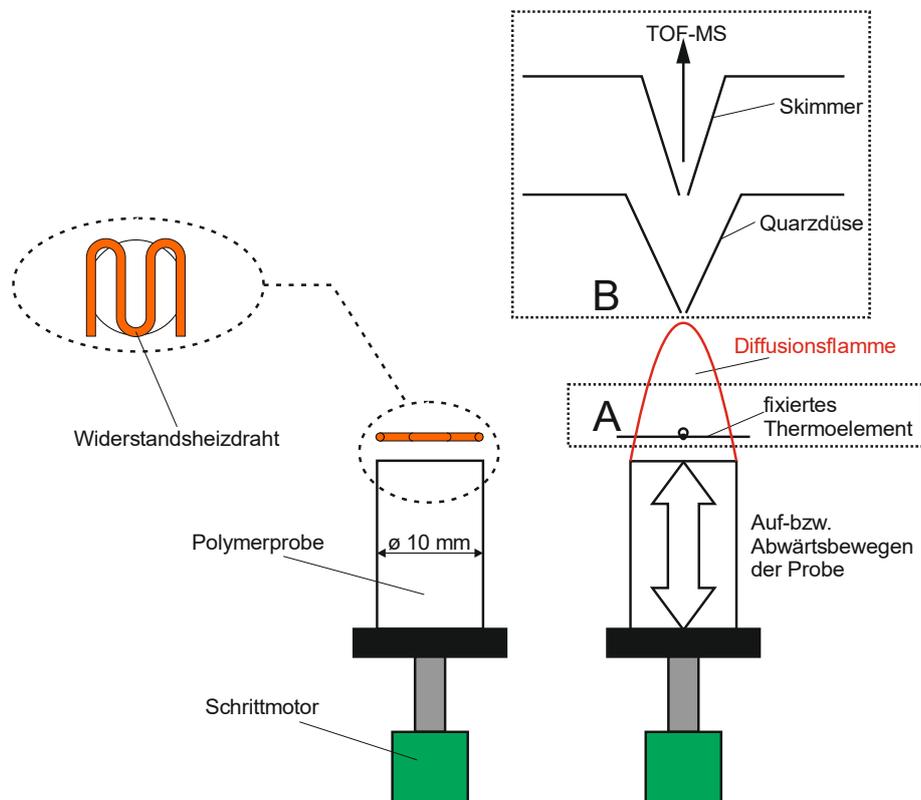


Abbildung 4-13: Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Flammentemperatur und der chemischen Flammenstruktur. Links ist der Widerstandsheizdraht zur Zündung der Polymerprobe schematisch dargestellt. Rechts sind beide Möglichkeiten der Messkonfigurationen abgebildet: A) Fixiertes Thermoelement zur Aufnahme von 1D-Temperaturprofilen; B) Möglichkeit zur Aufnahme von 1D-Speziesprofilen mittels des Flugzeit-Massenspektrometers.

#### 4.2.4.1.1 Strahlungskorrektur

Generell ist bei Temperaturmessungen in Flammen mit Strahlungsverlusten zu rechnen. Die vom Thermoelement angezeigte Temperatur ist somit geringer als die tatsächliche Temperatur der Produktgase bzw. der Flamme. Die gemessenen Daten müssen demnach einer Strahlungskorrektur unterzogen werden, um korrekte Werte für die Flammentemperatur zu erhalten. Die Korrektur bezüglich der Wärmeverluste durch Strahlung wurde nach dem in Kapitel 3.5 beschriebenen Ansatz über Gleichung (3-23) durchgeführt. Für das umströmende Gas wurden die Eigenschaften von Stickstoff angenommen. Alle benötigten Parameter wie die Viskosität, die Dichte, die Wärmeleitfähigkeit oder der Emissionsgrad der SiO<sub>2</sub>-Beschichtung wurden temperaturabhängig über entsprechender Polynome aus der Literatur [163,198] betrachtet. Als Näherung wurden die nicht korrigierten, direkt gemessenen Temperaturen in die Polynomgleichungen eingesetzt. Da die Kontaktstelle der beiden Thermoelementdrähte und die Drähte selber einen ähnlichen Durchmesser aufweisen ( $d_{\text{Kontakt}}/d_{\text{Dräht}} < 3$ ) [156], wurde die entsprechende Nusselt-Korrelation für zylindrische Körper bei Reynoldszahlen im Bereich  $0,02 < Re < 44$  nach Collis und Williams et al. [164] verwendet:

$$Nu_{d,Zyl} = 0,24 + 0,56 \cdot Re_d^{0,45} \cdot \left( \frac{T_{\text{Film}}}{T_{\text{Gas}}} \right)^{0,17} \quad (4-18)$$

Hier beschreibt  $Re$  die dimensionslose Reynolds-Zahl ( $\rho u d / \mu$ ) wobei  $\rho$  die Dichte,  $u$  die Strömungsgeschwindigkeit und  $\mu$  die dynamische Viskosität des strömenden Gases angeben. Der Durchmesser  $d$  bezieht sich auf die Verbindungsstelle bzw. die Thermoelementdrähte.  $T_{\text{Film}}$  und  $T_{\text{Gas}}$  geben die Film- bzw. Gastemperatur an. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit des Gases wurde mit einem Wert von  $0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  abgeschätzt. Diese Annahme beruht auf den Ergebnissen einer Arbeit von Crompton et al. [199], in der das Strömungsfeld innerhalb einer Kerzenflamme untersucht wurde. Aus Anhang 7.4 dieser Arbeit ist zu entnehmen, dass sich die korrigierten Werte der Temperatur um bis zu 100 K von den Rohdaten unterscheiden.

#### 4.2.4.1.2 Ansprechzeit des Thermoelements

Da sich aufgrund des Verfahrens der Probe die lokale Gastemperatur an der Messstelle des Thermoelements zeitlich ändert, muss dessen dynamisches Verhalten berücksichtigt werden. Das Erreichen des thermischen Gleichgewichtes zwischen dem Thermoelement und der Umgebung (Flamme) muss so schnell erfolgen, dass beim Zeitpunkt der Datenerfassung in einem zeitlichen Abstand von 0,12 s (8,33 Hz) ein korrekter Wert für die Gastemperatur aufgezeichnet werden kann. Eine Abschätzung der thermischen Zeitkonstante gibt Aufschluss über das Ansprechverhalten des verwendeten Thermoelements. Nach der Definition aus dem Abschnitt der experimentellen Grundlagen (Kapitel 3.5) ergeben sich mit den Eigenschaften von Platin [200, S. 40] für das Thermoelement und mit denen von Stickstoff [198] für das umströmende Gas, jeweils in einem Temperaturbereich von 25 bis 1000 °C, Zahlenwerte für die Zeitkonstante von 0,065 s (1000°C) bis 0,099 s (25°C).  $\tau$  gibt die Zeit an, nachdem ca. 63 % der „wahren“ Temperatur erreicht wurden. Selbst bei der kürzesten berechneten Zeitkonstante werden nach einer Zeit von 0,12 s lediglich ca. 85 % der Soll-Temperatur erreicht, weswegen für die Temperaturmessungen in den Flammen die zeitliche Verzögerung des Thermoelements zur Datenauswertung über Gleichung (3-27) mitberücksichtigt wurde. In Anhang 7.4 sind die Einflüsse der thermischen Trägheit und der Strahlungsverluste auf die gemessenen Rohdaten diskutiert.

#### 4.2.4.2 Abbrandverhalten

Während der Experimente zur Temperaturmessung wurden simultan Videos des Verbrennungsprozesses mit einer Kamera (Panasonic M3000) aufgenommen. So konnten Videoausschnitte als Fotos zu verschiedenen Zeitpunkten für das abbrennende reine Polymer als Referenz und für die Polymer/Flammhemmer-Gemische (97,5/2,5 und 95/5) erstellt werden. Aus diesen Bildern wurden die

Flammenausbreitungsraten entlang der zylindrischen Probenkörper, die Flammenhöhen und die zeitlichen Höhenänderungen der Proben während des Brandes bestimmt. In Abbildung 4-14 sind exemplarisch für eine reine Polymerprobe die benötigten geometrischen Abmessungen definiert:

- Flammenhöhe: Zur Bestimmung der Flammenhöhe wird der Abstand zwischen der stirnseitigen oberen Probenoberfläche der (anfänglich) zylindrischen Probe und der Spitze der Flamme gemessen.
- Flammenausbreitungsrate: Die Ausbreitung der Flamme wird auf die Probenhöhe bei  $t = 0$  s referenziert. Die zeitliche Änderung der Ausbreitung mit dem Abstand zwischen der aktuellen Position der Flammenfront auf der Probe und der Referenz liefert die Geschwindigkeit der Flammenausbreitung.
- Probenhöhe: Die Differenz zwischen der stirnseitigen, oberen Probenoberfläche und der Referenz ergibt die Änderung der Probenhöhe zu einem bestimmten Zeitpunkt.

Das Bild in Abbildung 4-14 wurde bei einer verstrichenen Versuchszeit von 50 s aufgenommen. Der Zeitpunkt, an dem der Heizer zur Zündung entfernt wurde und die Flamme eigenständig brennen konnte, wurde als Startpunkt für die Zeitmessung definiert. Für jedes Experiment wurden zunächst zwei aufeinanderfolgende Fotos nach der Zündung bei 10 und 20 s aufgenommen. Alle weiteren Fotos entstanden in einem Abstand von jeweils 5 s bis zu einer Gesamtdauer von 80 s.

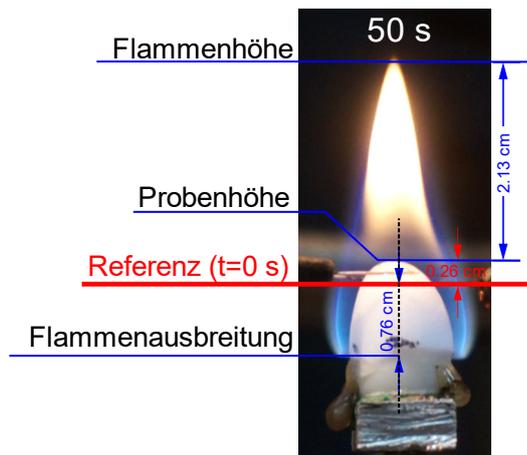


Abbildung 4-14: Einführung in die geometrischen Definitionen, exemplarisch für eine Probe reinen UHMWPEs zu einem Zeitpunkt  $t = 50$  s (nach Entfernen des Heizers) zur Bestimmung der Flammenhöhe, der Flammenausbreitungsrate und der Ausdehnungsrate.

#### 4.2.4.3 Sauerstoffindex-Test

Mittels LOI wurde in dieser Arbeit der Effekt von AlPi auf die Brennbarkeit von UHMWPE untersucht. Allerdings weichen hier sowohl die Kriterien, die zum Bestimmen der LOI-Werte der Polymersysteme angesetzt wurden, als auch die Geometrie der Probenkörper von der Standardnorm (ISO 4589) ab. Anstelle von Polymerplatten ( $80 \times 10 \times 4$  mm<sup>3</sup>) wurden hier die zylindrisch gepressten Proben verwendet, deren Herstellung und Geometrie in Kapitel 4.2.1 beschrieben wurde. Die Definition, die hier für den LOI getroffen wurde, ist die Selbsterhaltung einer Flamme für mindestens 60 s nach der Zündung.

In Abbildung 4-15 ist der Versuchsstand zur Ermittlung des Sauerstoffindex dargestellt. Die Probe wird parallel zur Strömungsrichtung mittig in einem nach oben zur Atmosphäre hin offenen Quarzrohr ( $L = 600$  mm,  $d = \varnothing 90$  mm) positioniert. Das Gemisch aus O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> wird über kalibrierte Massendurchflussregler (MKS Instruments) von unten mit einem Gesamtvolumenstrom von ca. 14000 sccm eingeleitet, sodass sich im Rohr eine Strömungsgeschwindigkeit von etwa  $4$  m·s<sup>-1</sup> ergibt. Die Probe ist dabei soweit vom Gaseinlass in vertikaler Richtung entfernt, dass diese homogen umströmt wird.

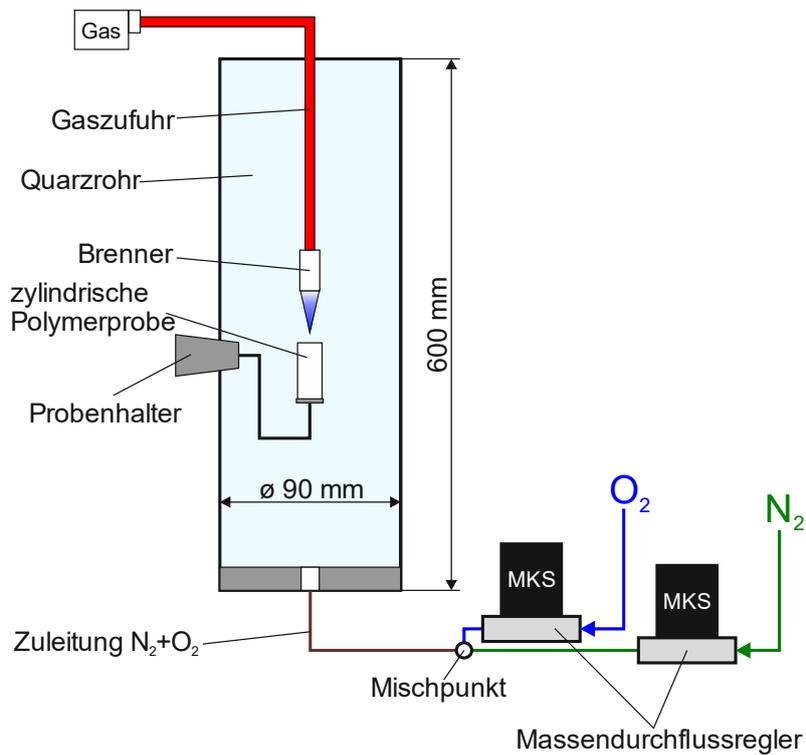


Abbildung 4-15: Versuchsaufbau zur Bestimmung des LOI. Hier dargestellt für die Zündung der Probe über ein Propan/Butan Brenner.

Zur Bestimmung der LOI wurden die Polymerproben extern mittels eines Propan/Butan-Brenners von oben gezündet, wobei der Brenner jeweils für 15 s orthogonal auf die Polymeroberfläche gerichtet wurde. Nach dem Entfernen des Brenners wurde die Zeit bis zum Erlöschen der Flamme gemessen. Wurde eine Zeit  $t > 60$  s registriert, so wurde der Sauerstoffgehalt reduziert. Kam es nach der Zündung unmittelbar zum Erlöschen der Flamme, wurde der  $O_2$ -Molenbruch erhöht. Der Sauerstoffgehalt, bei dem sich die Flamme zwar stabilisieren, aber kürzer als 60 s brennen konnte, lieferte hier den LOI-Wert für die untersuchten Proben. Unter diesen Kriterien können mit den gewählten Probenkörpern LOI-Werte für das reine UHMWPE festgestellt werden, die vergleichbar mit Ergebnissen aus der Literatur [60,201,202] sind (siehe Kapitel 5.2.3.3). Der Sauerstoffindex des undotierten Polymers dient hierbei als Maßstab, sodass flammgeschützte Proben als Funktion des Additivanteils relativ zu diesem Referenzwert in Bezug auf die Brennbarkeit untersucht werden können. Für jede Polymer/Flammhemmer-Kombination wurde die Bestimmung des LOI-Wertes mindestens fünf Mal wiederholt, um die Reproduzierbarkeit zu verifizieren.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Nachdem in den vorherigen Kapiteln sowohl die Grundlagen der Experimente als auch die in dieser Arbeit verwendeten Methoden erläutert wurden, sollen in diesem Abschnitt die Ergebnisse behandelt werden. Zunächst werden die Resultate aus Studie PU vorgestellt, diskutiert und final zusammengefasst. Anschließend erfolgen ebenfalls Präsentation und Erörterung der Ergebnisse, die im Zuge von Studie CU erlangt worden sind, gefolgt von einer Zusammenfassung am Ende dieses Kapitels.

### 5.1 Studie PU: Transport- und Verdampfungseigenschaften

Es wurden isotherme TGA-Messungen für Ferrocen/n-Tetracosan-Gemische bei unterschiedlicher Anfangszusammensetzung und verschiedenen Temperaturen durchgeführt, um sowohl die Aktivitätskoeffizienten von Ferrocen als auch die binären Diffusionskoeffizienten in der kondensierten Phase zu bestimmen. Als Standardunsicherheiten  $u$  sind für alle experimentell ermittelten Daten in dieser Studie jeweils die Standardabweichungen aus mindestens drei Reproduzierbarkeitsmessungen verwendet worden. Eine Zusammenfassung aller durchgeführten TGA-Experimente ist in Tabelle 5-1 gegeben:

*Tabelle 5-1: Experimentelle Bedingungen hinsichtlich Mischungszusammensetzung ( $x_{\text{Ferrocen}}$ ), Temperatur und anfängliche Gesamt<sup>a,b</sup>- bzw. Ferrocenmasse. Die Standardunsicherheiten sind hier zu  $u(x_{\text{Ferrocen}}) = 0,002$ ;  $u(T) = 0,5 \text{ K}$ ; <sup>a</sup> $u(m_{0,65 \text{ mg}}) = 0,22 \text{ mg}$  und <sup>b</sup> $u(m_{0,40 \text{ mg}}) = 0,16 \text{ mg}$  geschätzt worden.*

$x_{\text{Ferrocen}}$	T / K	$m_0$ / mg	$m_0, \text{Ferrocen}$ / mg
0	343, 361, 371, 379, 398	65,55	0
0,025	343, 361, 371, 379, 398	65,55	0,902
0,05	343, 361, 371, 379, 398	65,55	1,83
0,1	343, 361, 371, 379, 398	65,55	3,74
0,05	361, 379, 398	40,26	1,12

#### 5.1.1 Dampfdrücke der reinen Komponenten

Zunächst wurden die Dampfdrücke der beiden beteiligten Substanzen Ferrocen und n-Tetracosan gemessen, da diese zur Bestimmung der übrigen Parameter nach den Methoden, beschrieben in Kapitel 4.1.2, benötigt werden. Die bereits aus der Literatur bekannten Dampfdrücke der Reinstoffe wurden mit der Knudsen-Effusionsmethode experimentell neu bestimmt. Für die Berechnung der Diffusions- und Aktivitätskoeffizienten wurden dann diese erneut gemessenen Werte verwendet. Die Resultate der Dampf- bzw. Sublimationsdrücke von Ferrocen und n-Tetracosan sind in Tabelle 5-2 aufgelistet und in Abbildung 5-1 zusammen mit den Daten aus der Literatur [35,203–205] zum Vergleich grafisch dargestellt.

*Tabelle 5-2: Temperaturabhängige Dampf- bzw. Sublimationsdrücke von Ferrocen bzw. n-Tetracosan. Die Standardunsicherheiten sind zu  $u(T) = 0,1 \text{ K}$  und  $u_{r, \text{Max}}(p) = 0,1$  geschätzt worden.*

Ferrocen		n-Tetracosan	
T / K	p / Pa	T / K	p / Pa
277,42	0,13	337,02	0,01
287,35	0,36	346,96	0,02
297,29	0,97	356,89	0,06
307,22	2,51	366,83	0,16
317,16	6,16		
327,09	16,43		
337,02	36,25		

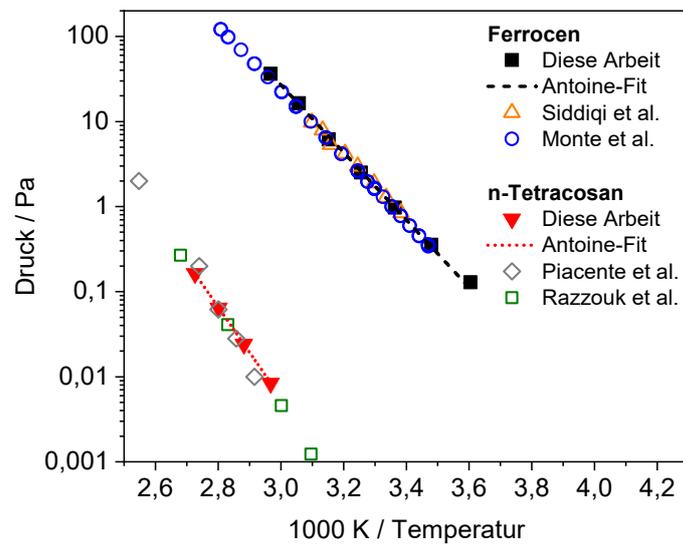


Abbildung 5-1: Dampfdruckkurven für Ferrocen und n-Tetracosan, wobei die vollen Symbole die Ergebnisse aus der aktuellen Studie beschreiben. Die jeweils unterbrochenen Linien indizieren die an die Messdaten angepasste Antoine-Gleichung. Zum Vergleich sind ebenfalls Literaturwerte aus früheren Studien abgebildet. Ferrocen: Siddiqi et al. [35], Monte et al. [203]; n-Tetracosan: Piacente et al. [204], Razzouk et al. [205]

Es wurde die Antoine-Gleichung (Gleichung (2-22)) als Funktion der Temperatur an die Messpunkte bzw. an die Werte aus der Literatur angepasst, um aus den wenigen Datenpunkten Informationen bezüglich der jeweiligen Temperaturabhängigkeit der Dampfdrücke zu erhalten. Somit ergeben sich die entsprechenden stoffspezifischen Antoine-Parameter, welche in Tabelle 5-3 zusammengefasst sind.

Tabelle 5-3: Antoine-Parameter (A, B und C) für reines Ferrocen und reines n-Tetracosan, resultierend aus der numerischen Anpassung bei dem jeweiligen Temperaturbereich. Standardunsicherheiten sind  $u(T) = 0,1$  K.

Referenzen	A	B	C	Temperaturbereich / K
<b>Ferrocen</b>				
Diese Arbeit	$10,33 \pm 0,22$	$3968,17 \pm 82,03$	0	277 – 337
Siddiqi et al [35]	$9,35 \pm 0,63$	$3664,75 \pm 225,33$	0	295 – 323
Monte et al. [203]	$9,76 \pm 0,02$	$3782,31 \pm 6,99$	0	288 – 356
<b>n-Tetracosan</b>				
Diese Arbeit	$10,74 \pm 0,02$	$5329,59 \pm 8,77$	0	337 – 367
Piacente et al. [204]	$11,18 \pm 0,51$	$5448,82 \pm 232,28$	0	343 – 393
Razzouk et al. [205]	$10,95 \pm 0,05$	$5418,7 \pm 20,55$	0	323 – 373

Die Dampfdrücke der Reinstoffe wurden aus den ermittelten Antoine-Parametern über Gleichung (2-22) für den benötigten Temperaturbereich von 343 bis 398 K (siehe Tabelle 5-1) berechnet und für die Bestimmung der Aktivitäts- bzw. Diffusionskoeffizienten verwendet.

### 5.1.2 Experimentelle und modellierte Massenänderungsraten

Typische Ergebnisse isothermer TGA-Versuche für drei verschiedene Temperaturen 361, 379 und 398 K sind in Abbildung 5-2 (a) jeweils für zwei verschiedene Tiegel-Füllhöhen dargestellt. Alle dort gezeigten Experimente wurden mit einem anfänglichen Ferrocenmolenbruch von 0,05 durchgeführt. Der zeitabhängige Massenverlust hängt von der Temperatur und von der Füllhöhe ab. Letztere ist hauptsächlich auf eine Variation des Gasphasendiffusionswiderstandes als Funktion der Diffusionslänge zurückzuführen. Die Anfangssteigungen der Massenverlustkurven steigen mit der Temperatur bedingt durch die Änderung des Dampfdruckes. Die Verringerung der Massenverlustrate mit der Zeit ist hauptsächlich auf die Reduktion des Ferrocenanteils an der Oberfläche aufgrund der langsamen Diffusionsprozesse in der kondensierten Phase zurückzuführen. In Abbildung 5-2 (b) ist exemplarisch das Experiment für eine Temperatur von 371 K und einem anfänglichen Ferrocenmolenbruch von 5 % den Ergebnissen aus numerischen Simulationen mit unterschiedlichen Bedingungen gegenübergestellt. Zunächst wurde eine

Kurve mit dem aus der Anfangssteigung ermittelten Aktivitätskoeffizienten von Ferrocen ( $\gamma_A = 1,48$ ) und angepasstem Diffusionskoeffizienten der kondensierten Phase von  $D_{AC} = 1,9 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  berechnet. Es zeigt sich, dass die experimentellen Daten gut beschrieben werden können. Wird der Aktivitätskoeffizient zu eins gesetzt, was einem idealen Mischungsverhalten entsprechen würde, kann kein Diffusionskoeffizient gefunden werden, um die Messdaten zu beschreiben. Offensichtlich kann eine Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment nur dann hergestellt werden, wenn eine Abweichung vom idealen Mischungsverhalten berücksichtigt wird, was auch die Empfindlichkeit der beschriebenen Methode auf Aktivitätskoeffizienten zeigt. Der schraffierte Bereich stellt die Unsicherheit des Massenverlustes dar, der sich aus dem maximalen Fehler des ermittelten Aktivitätskoeffizienten ergibt. Die absolute Unsicherheit des Aktivitätskoeffizienten, wie sie aus Wiederholungsexperimenten über die Standardabweichung geschätzt wird, beträgt  $\pm 0,3$  für alle Messungen. Der Einfluss des Aktivitätskoeffizienten auf den Massenverlust wird später im Detail diskutiert.

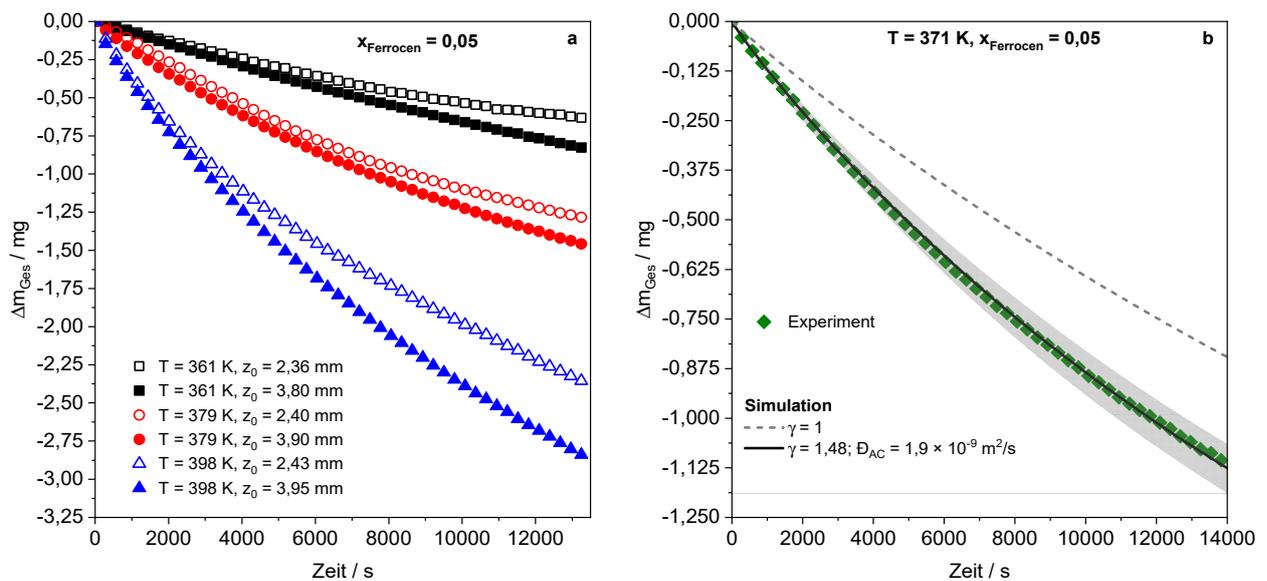


Abbildung 5-2: a) Massenverlustkurven für verschiedene Temperaturen und Füllhöhen, alle bei einem anfänglichen Ferrocenmolenbruch von 5 % bei verschiedenen Temperaturen und einem Zeitraum von 14000 s; b) Ein Vergleich zwischen dem simulierten Massenverlust bei 371 K für eine ideale Mischung ( $\gamma = 1$ ) mit den Ergebnissen der besten Anpassung an die experimentellen Daten unter Berücksichtigung einer Abweichung vom idealen Mischungsverhalten. Mit einem Aktivitätskoeffizienten von  $\gamma = 1,48$  und einem binären Diffusionskoeffizienten von  $D_{AC} = 1,9 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  konnte für eine Temperatur von 371 K die beste Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment erzielt werden.

Der Füllstand des Tiegels beeinflusst die Massenverlustrate, was zusätzlich aus Abbildung 5-2 (a) hervorgeht. Bei einer kleineren Substanzmenge ist der Abstand zwischen der Probenoberfläche und dem oberen Rand des Tiegels größer. Im gezeigten Fall variiert die Diffusionslänge in der Gasphase etwa um 42-48 %. Aus Gleichung (4-8) ist ersichtlich, dass eine größere Diffusionslänge zu einem geringeren Diffusionsfluss führt. Es wurde festgestellt, dass die Füllstände nicht zu gering sein sollten (unter 1,5 mm; ca. 25 mg). Andernfalls scheint die Grenzfläche zwischen kondensierter und Gasphase nicht mehr gut definiert zu sein, wodurch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse leidet. In der Literatur lässt sich eine Studie von Heym et al. [173] finden, in der angemerkt wird, dass auch der Inertgas-Volumenstrom einen Einfluss auf den Massenverlust im Tiegel hat. Ein Experiment bei 378,15 K mit einem Molenbruch von 5 % Ferrocen und unterschiedlichen Inertgas-Flussraten wurde mittels TGA wiederholt. Die Verwendung der halben Durchflussrate ( $\dot{V}_{N_2} = 60 \text{ sccm}$ ) und der doppelten Durchflussrate ( $\dot{V}_{N_2} = 240 \text{ sccm}$ ) führte durchweg zu unveränderten Massenverlustkurven und konnte die Anmerkungen der Literatur [173] für den hier verwendeten Versuchsstand nicht bestätigen. Offensichtlich ist der äußere konvektive Widerstand vernachlässigbar klein. Die Ergebnisse dieses Experimentes sind dem Anhang 7.1 zu entnehmen.

Für gegebene Diffusions- bzw. Aktivitätskoeffizienten liefert die Simulation Molenbruchprofile als Funktion der Zeit. In Abbildung 5-3 sind solche zeitabhängigen Verläufe für einen anfänglichen Ferrocenmolenbruch von  $x_{\text{Ferrocen}} = 0,05$  bei drei verschiedenen Temperaturen ( $T = 343, 379$  und  $398$  K) dargestellt. Die Lösungen sind jeweils für drei Zeitpunkte ( $t = 0, 3500, 7000$  und  $14000$  s) abgebildet, um einen Eindruck von den physikalischen Prozessen zu vermitteln, die zum Gesamtmassenverlust beitragen. Die jeweiligen Flächen zwischen dem Anfangsprofil (schwarze Linien) und den entsprechenden zu verschiedenen Zeitpunkten simulierten Profilen sind ein Maß für das bereits verdampfte Ferrocen.

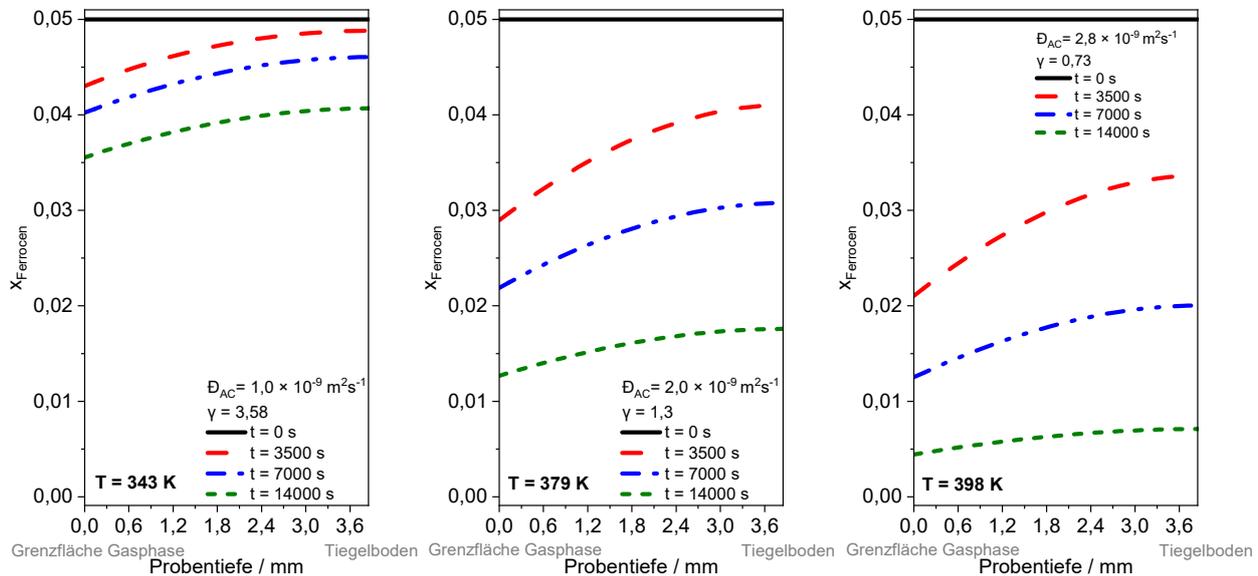


Abbildung 5-3: Verdampfungssimulation: Eindimensionale Verteilung des Ferrocenmolenbruchs in der kondensierten Phase entlang der Probenhöhe für drei Temperaturen (von links nach rechts: 343, 379 und 398 K) jeweils bei vier verschiedenen Zeitpunkten (0, 3500, 7000 und 14000 s).

Die Simulationen zeigen, dass die Diffusionsprozesse in der kondensierten Phase der Mischungen und die Verdampfungsprozesse an der Probenoberfläche bei allen Verdampfungszeiten und -temperaturen in Wechselwirkung miteinander stehen. Aus der Clausius-Clapeyron-Gleichung (Gleichung (2-21)) geht hervor, dass ein starker Einfluss der Temperatur auf die Verdampfung zu erwarten ist. Mit der Zeit verringert sich die Masse an Ferrocen im Tiegel. Anhand dieser orts aufgelösten Molenbruchprofile ist zu erkennen, dass für die höheren Temperaturen eine starke zeitliche Änderung des Gradienten bezüglich des Ferrocenmolenbruchs festzustellen ist, wohingegen bei  $T = 343$  K über den Zeitraum von 14000 s die Ferrocenverteilung innerhalb der Probe relativ konstant bleibt. Offensichtlich wird für niedrigere Temperaturen der Gesamtmassenverlust hauptsächlich durch die Verdampfung bzw. durch die Diffusion in der Gasphase bestimmt. Bei höheren Temperaturen wird die Massenänderung vor allem durch die Diffusion in der kondensierten Phase limitiert.

### 5.1.3 Aktivitätskoeffizienten aus der Anfangssteigung

Die Aktivitätskoeffizienten wurden für jeden anfänglichen Ferrocenmolenbruch und für jede Temperatur aus den anfänglichen Steigungen der Massenverlustkurven mit Hilfe von Gleichung (4-11) berechnet. Ein repräsentatives Beispiel bei einer Temperatur von 379 K und einem anfänglichen Ferrocenmolenbruch von 0,05 ist in Abbildung 5-4 (a) dargestellt. Hier kann die Abnahme der Massenverlustrate mit der Zeit aufgrund des begrenzenden Massentransportes beobachtet werden.

Tabelle 5-4: Ergebnisse der Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_A$ , ermittelt aus der Anfangssteigung für fünf verschiedene Temperaturen. Standardunsicherheiten sind  $u(T) = 0,1 \text{ K}$  und  $u(\gamma) = 0,3$ .

T/K	$x_{\text{Ferrocen},0} = 0,025$		$x_{\text{Ferrocen},0} = 0,05$		$x_{\text{Ferrocen},0} = 0,1$	
	$\frac{dm}{dt} / \text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$	$^a\gamma_A$	$\frac{dm}{dt} / \text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$	$^a\gamma_A$	$\frac{dm}{dt} / \text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$	$^a\gamma_A$
343	$1,63 \cdot 10^{-5}$	3,17	$3,69 \cdot 10^{-5}$	3,58	$7,34 \cdot 10^{-5}$	3,62
361	$3,58 \cdot 10^{-5}$	1,78	$7,67 \cdot 10^{-5}$	1,95	$1,89 \cdot 10^{-4}$	2,40
371	$5,29 \cdot 10^{-5}$	1,40	$1,1 \cdot 10^{-4}$	1,48	$3,04 \cdot 10^{-4}$	2,02
379	$8,24 \cdot 10^{-5}$	1,20	$1,77 \cdot 10^{-4}$	1,30	$4,63 \cdot 10^{-4}$	1,67
398	$8,27 \cdot 10^{-4}$	0,97	$3,18 \cdot 10^{-4}$	0,73	$8,27 \cdot 10^{-4}$	0,95

<sup>a</sup>Die Fugazität von reinem Ferrocen in seinem festen Aggregatzustand dient hier als Referenz.

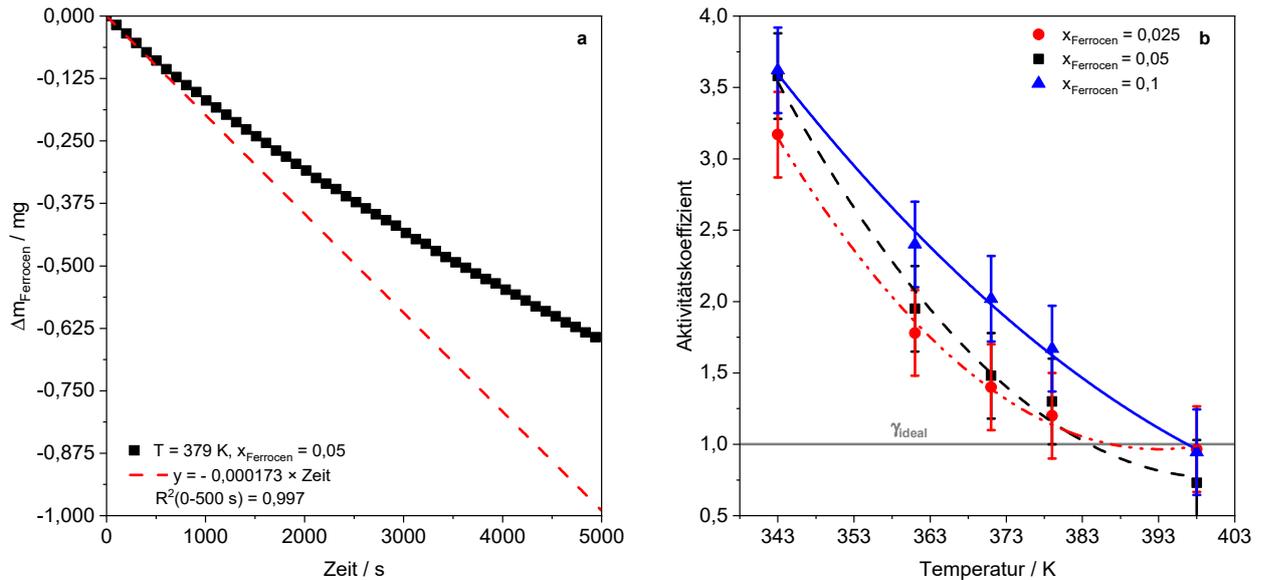


Abbildung 5-4: a) Massenverlust als Funktion der Zeit, Bestimmung der Anfangssteigung im Bereich der ersten 500 s; b) Aktivitätskoeffizienten resultierend aus der Anfangssteigung in Abhängigkeit der Temperatur (Die Trendlinien sollen hier als Orientierungshilfe dienen).

Die ermittelten Aktivitätskoeffizienten für den gesamten untersuchten Temperaturbereich sowie für die drei Ausgangsmolenbrüche 0,025, 0,05 und 0,1 sind in Tabelle 5-4 aufgeführt und in Abbildung 5-4 (b) grafisch inklusive ihrer Fehlerbalken dargestellt. Bei allen Experimenten  $< 398 \text{ K}$  ergibt sich ein Aktivitätskoeffizient größer als eins, was für die untersuchten Mischungen eine relativ starke positive Abweichung vom Raoult'schen Gesetz bedeutet. Ebenfalls lässt sich eine geringe Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten auf den anfänglichen Ferrocenmolenbruch beobachten. Mit steigender Ferrocenkonzentration ist zugleich auch ein Anstieg des Aktivitätskoeffizienten über den gesamten Temperaturbereich festzustellen. Bei der höchsten Temperatur sind die Werte des Aktivitätskoeffizienten etwas kleiner als 1. Werden allerdings die Fehlerbalken aufgrund von Messungenauigkeiten berücksichtigt, kann ab dieser Temperatur das Ferrocen/Alkan-Gemisch als ideale Lösung angenommen werden. Durch Reduzieren des anfänglichen Ferrocenanteils in der Mischung ergeben sich für die Aktivitätskoeffizienten geringere Werte, während die Temperaturabhängigkeit für jeden Ferrocenmolenbruch vergleichbar bleibt. Die Mischungen verhalten sich mit ansteigender Temperatur zunehmend idealer. Unter Berücksichtigung der Fehlerbalken ist zu erkennen, dass bei einer höheren Additivmenge von 10 Mol-% sich das Gemisch erst bei Temperaturen von  $\geq 398 \text{ K}$  einer idealen Lösung annähert, wohingegen bei geringeren Additivmengen von lediglich 2,5 und 5 Mol-% der Aktivitätskoeffizient bereits bei 379 K (unter Beachtung der Fehlerbalken) einen Wert von eins annimmt. Allerdings muss hier ebenfalls berücksichtigt werden, dass für den Referenzzustand die Fugazität des festen Ferrocens gewählt wurde. Die Fugazität des flüssigen Ferrocens  $f_{\text{Ferr}}^{0,L}$  nimmt gemäß der idealen Löslichkeit ( $f_{\text{Ferr}}^{0,S} / f_{\text{Ferr}}^{0,L}$ ) im Vergleich zu der Fugazität des

festen Ferrocens  $f_{Ferr}^{0,S}$  größere Werte an [42], auch wenn für letztere nach Ott [95, S. 10] eine stärkere Temperaturabhängigkeit gegeben ist. Unter Verwendung der Parameter von Siddiqi et al. [42] ergibt sich eine Steigerung der idealen Löslichkeit von ca. 49 % über den untersuchten Temperaturbereich. Interessanterweise sind die Werte der Aktivitätskoeffizienten von Ferrocen in n-Tetracosan viel geringer als jene, die von Siddiqi et al. [42] für Ferrocen gelöst in anderen Alkanen gemessen wurden. In 2,2,4-Trimethylpentan liegt der Wert des Aktivitätskoeffizienten für Ferrocen bei ca. 8 ( $T = 372$  K und  $x_{\text{Ferrocen}}=0,01$ ), wohingegen der Wert des Aktivitätskoeffizienten von Ferrocen in n-Tetracosan bei vergleichbaren Temperaturen unterhalb eines Wertes von 2 liegt. Bei Hexan wurde bei einer Temperatur von 341 K und 2,2 Mol-% Ferrocen ein Aktivitätskoeffizient von über 15 gemessen. Für n-Tetracosan als Lösungsmittel ergibt sich für den Aktivitätskoeffizienten von Ferrocen bei ähnlichen Temperaturen ein Wert von ca. 3. Daraus lässt sich ableiten, dass der Grad der Abweichung vom Raoult'schen Gesetz eine Funktion der Alkan-Kettenlänge sein könnte. Besonders interessant wird dieser Punkt, wenn das n-Tetracosan durch ein deutlich längeres (Polymer-)Molekül ersetzt wird, was in zukünftigen Arbeiten untersucht werden sollte.

Mit diesen Aktivitätskoeffizienten wird die Diffusionsgleichung (Gleichung (4-12)) mit den entsprechenden Randbedingungen (siehe Gleichung (4-13)) an den Grenzflächenbereichen gelöst, um die Diffusionskoeffizienten von Ferrocen in der kondensierten Phase zu bestimmen. Diese Ergebnisse werden im Folgenden diskutiert.

### 5.1.4 Bestimmung der Diffusionskoeffizienten $D_{AC}$ aus der Anpassung von numerischen Berechnungen an die experimentellen Ergebnisse

Der Massenverlust wurde für eine Reihe von Diffusionskoeffizienten zunächst simuliert. Parameter wie die Füllhöhe des Tiegels wurden dabei mit  $h = 3,9 \pm 0,08$  mm als konstant behandelt. Aufgrund der Verdampfung ändert sich die Ferrocenkonzentration in der Probe mit der Zeit. Eine Abnahme des Ferrocenmolenbruchs resultiert somit zwangsläufig auch in einer geringfügigen Änderung des Aktivitätskoeffizienten (siehe Abbildung 5-4). In der Simulation wurde diese Konzentrationsabhängigkeit berücksichtigt, indem der Aktivitätskoeffizient als Funktion des Molenbruchs variiert wurde. Hierfür wurde für jede untersuchte Temperatur eine lineare Beziehung zwischen den experimentell bestimmten Aktivitätskoeffizienten und den Anfangsmolenbrüchen von Ferrocen, bei denen sie ermittelt wurden, angenommen. Die Aktivitätskoeffizienten wurden außerdem im Rahmen ihrer Unsicherheiten aus den Steigungen ( $\pm 0,3$ ) variiert, um die Qualität der Datenanpassung zu verbessern. Es hat sich gezeigt, dass so für jede Temperatur eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment gefunden werden konnte als für konstant gehaltene Molenbruch unabhängige Aktivitätskoeffizienten.

Im Folgenden wird zunächst der Einfluss des Massenverlustes bedingt durch die Verdampfung des Alkans diskutiert. Gemäß Gleichung (4-10) muss dieser Anteil ebenfalls im Modell berücksichtigt werden, um eine korrekte Darstellung der experimentellen Daten zu ermöglichen. Anschließend folgt eine Diskussion der Ergebnisse anhand einer Sensitivitätsanalyse bezüglich des Einflusses des Diffusionskoeffizienten der kondensierten Phase auf die Massenverlustkurven. Es wird auf beide Thematiken getrennt voneinander eingegangen.

#### a) Einfluss der n-Tetracosan-Verdampfung auf den Gesamtmassenverlust

Es hat sich gezeigt, dass der Dampfdruck des Alkans viel niedriger als der des Ferrocens ist (siehe Abbildung 5-1). Er ist aber nicht vernachlässigbar, insbesondere bei höheren Temperaturen ( $> 343$  K). Um genaue Werte für die Aktivitäts- und Diffusionskoeffizienten zu erhalten, ist es wichtig, den n-Tetracosan-Massenverlust bei den in Python durchgeführten Simulationen neben dem berechneten Ferrocenmassenverlust mit zu berücksichtigen, sodass sich über Gleichung (4-10) der Gesamtmassenverlust der Alkan/Ferrocen-Mischung ergibt. In separaten isothermen TGA-Experimenten wurde der Massenverlust des reinen n-Tetracosans für vier Temperaturen ( $T = 361, 371, 379$  und  $398$  K) bestimmt, um so den Effekt der Verdampfung des Alkans auf die Gesamtmassenabnahme zu untersuchen.

Die aus diesen Versuchen resultierenden Kurven sind zusammen mit den Ergebnissen der TGA-Experimente für die binären Gemische mit einem anfänglichen Ferrocenanteil von 5 Mol-% in Abbildung 5-5 dargestellt. Aus Gleichung (4-9) und (4-10) wurde aus den Massenverlustkurven des reinen n-Tetracosans (Dreiecke) und aus denen der Gemische (Quadrate), die Massenänderung des Ferrocens (Kreise) berechnet. Hier zeigt sich der Einfluss des Alkans auf den Gesamtmassenverlust. Der Verdampfungsmassenverlust des n-Tetracosans bei 361 K ist relativ gering und gewinnt bei höheren Temperaturen an Relevanz. Dies zeichnet sich dadurch aus, dass das Alkan mit steigender Temperatur stärker zum Gesamtmassenverlust beiträgt. Aufgrund des hohen molaren Anteils des n-Tetracosans in der kondensierten Phase spielt die Diffusion des Alkans dort nur eine untergeordnete Rolle und kann daher vernachlässigt werden. Die Massenverlustraten des reinen Alkans zeigen bei allen Temperaturen einen nahezu konstanten Verlauf und können in der Mischung als unverändert angenommen werden. Bei 398 K zeigt sich, dass der Ferrocen-Massenverlustgradient nach ca. 10000 s nahezu null wird. Der Massenverlust, der über längere Zeiträume beobachtet werden kann, kann daher nur durch die Verdampfung des n-Tetracosans zustande kommen. Bei  $t = \infty$  hat sich das Ferrocen vollständig verflüchtigt und es befindet sich lediglich reines Alkan im Tiegel. Es ist daher sinnvoll bei höheren Temperaturen die Alkanverdampfung zu berücksichtigen. Die Simulation liefert nachweislich Ergebnisse mit einer besseren Übereinstimmung zum Experiment, wenn für jede Temperatur jeweils der experimentell bestimmte Massenverlust des reinen Alkans neben dem berechneten Massenverlust des Ferrocens in die Berechnung über Gleichung (4-10) mit einbezogen wird.

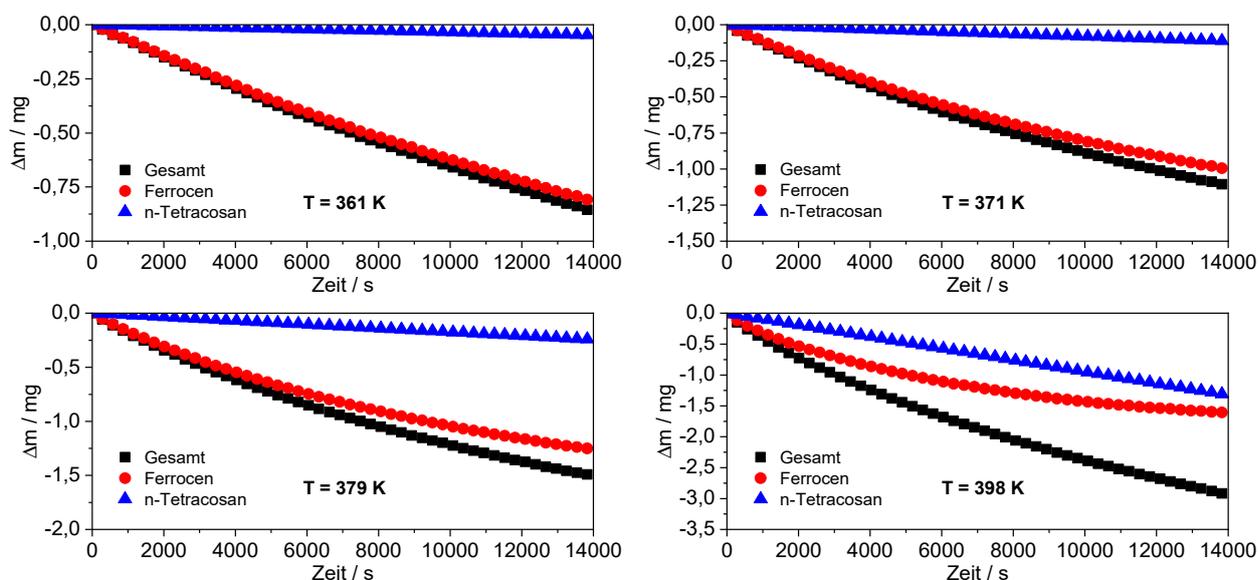


Abbildung 5-5: Gemessene Massenverlustkurven aus isothermen TGA-Experimenten bei vier unterschiedlichen Temperaturen (361, 371, 379 und 398 K) über einen Zeitraum von 14000 s. Dargestellt sind hier sowohl die Ergebnisse aus Versuchen mit reinem n-Tetracosan (Dreiecke) als auch die für Gemische mit einem anfänglichen Ferrocenanteil von 5 Mol-% (Quadrate). Die Differenz beider Kurven (Kreise) liefert den Anteil des Ferrocens am Gesamtmassenverlust.

### b) Empfindlichkeit des Massenverlustes auf $D_{AC}$ .

Abbildung 5-6 zeigt den Einfluss des Diffusionskoeffizienten auf die simulierte Massenverlustrate für drei verschiedene Temperaturen (343, 379 und 398 K) bei einem anfänglichen Ferrocenmolenbruch von 0,05. Die gezeigten Massenverlustkurven wurden unter der Berücksichtigung der oben beschriebenen Korrektur bezüglich der n-Tetracosan Verdampfung simuliert, wobei die Aktivitätskoeffizienten für diese Temperaturen der Tabelle 5-4 entnommen wurden. Der Diffusionskoeffizient im Modell wird variiert und die resultierenden Massenänderungskurven werden mit den experimentellen Daten (blaue Kreise) verglichen.

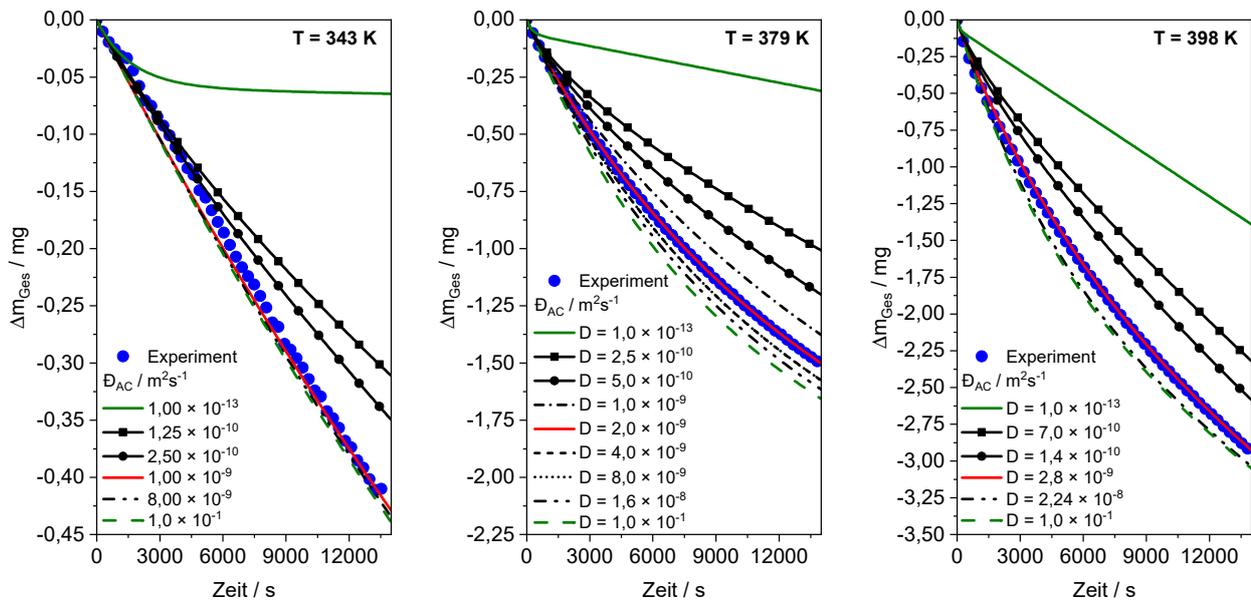


Abbildung 5-6: Einfluss des Diffusionskoeffizienten auf die simulierten Massenverlustkurven des kombinierten Ferrocen/Alkan-Flusses, verglichen mit experimentellen Kurven bei drei Temperaturen über einen Zeitraum von 14000 s.

Die Diffusionskoeffizienten haben einen geringeren Einfluss auf die Massenverlustrate als die Aktivitätskoeffizienten, sind aber dennoch relativ sensitiv, wie in Abbildung 5-6 gezeigt wird. Eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten, ausgehend von den optimalen Werten, die die besten Anpassungen (rote Kurven) an die experimentellen Daten liefern, führt zu einer relativ kleinen, aber erkennbaren Abweichung von den Messergebnissen zu höheren Massenverlusten über die Zeit. Besonders bei höheren Temperaturen ist diese Änderung erkennbar. Wenn der Diffusionskoeffizient über eine Grenze (grün gestrichelte Linie) hinaus erhöht wird, ist kein weiterer Einfluss auf das Simulationsergebnis feststellbar. Es werden hier zwei Grenzfälle unterschieden:

### Grenzfall 1

Sehr hohe Diffusionskoeffizienten.

Wenn der Diffusionskoeffizient sehr hoch gewählt wird, wie durch die Verwendung des unphysikalischen Wertes von  $1 \times 10^{-1} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  gezeigt, wäre für jeden Zeitpunkt eine räumlich homogene Mischung im Tiegel gegeben und die Massenverlustrate wäre nur durch den Gasphasenfluss aufgrund von Verdampfung und Gasphasendiffusion bestimmt.

### Grenzfall 2

Sehr niedrige Diffusionskoeffizienten.

An der anderen Grenze, für sehr niedrige Diffusionskonstanten in der kondensierten Phase ( $1 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), ist die Massenänderung durch den Stofftransport aufgrund von Diffusion durch die kondensierte Phase an die Oberfläche der Probe limitiert.

Für Werte um  $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  kann für alle untersuchten Temperaturen eine ausreichend hohe Empfindlichkeit bezüglich des binären Diffusionskoeffizienten von Ferrocen in dem Alkan gefunden werden.

#### 5.1.4.1 Fehleranalyse der Modellanpassung

In Abbildung 5-7 ist die Fehlerquadratsumme (FQS) zwischen den Messergebnissen und den Simulationsergebnissen als Funktion des Diffusionskoeffizienten dargestellt, um die Qualität der Anpassung des Modells an die experimentellen Daten zu quantifizieren. Offensichtlich nimmt die Sensitivität der Massenverlustkurve bezüglich des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur zu.

Die Werte der Diffusionskoeffizienten, welche die besten Ergebnisse, also die kleinsten Fehlerquadratsummen liefern, liegen alle zwischen  $1 \times 10^{-9}$  und  $2,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Bei der niedrigsten Temperatur kann nur eine untere Grenze für  $D_{AC}$  bestimmt werden. Eine Erhöhung des Wertes des Diffusionskoeffizienten liefert fortlaufend FQS-Ergebnisse nahe null. Die Empfindlichkeit ist also gering. Bei höheren Temperaturen lässt sich für einen bestimmten Diffusionskoeffizienten ein eindeutiges Minimum für die FQS finden. Hier ist die Sensitivität auf die Massenverlustrate stärker. Die akzeptable Fehlertoleranz für den Diffusionskoeffizienten wurde hier so gewählt, dass die FQS einen maximalen Wert von 10 annehmen darf. Bei größeren Werten wird die Abweichung zwischen den modellierten und den experimentellen Kurven sehr stark.

Die Zunahme der Empfindlichkeit mit der Temperatur lässt sich durch die Temperaturabhängigkeit des Ferrocen-Dampfdruckes erklären, da mit dessen Steigerung auch die Massenflussrate in der Gasphase zunimmt und somit vermehrt Ferrocen an die Oberfläche transportiert werden muss. Der Prozess der Diffusion wird also mit zunehmender Temperatur immer wichtiger.

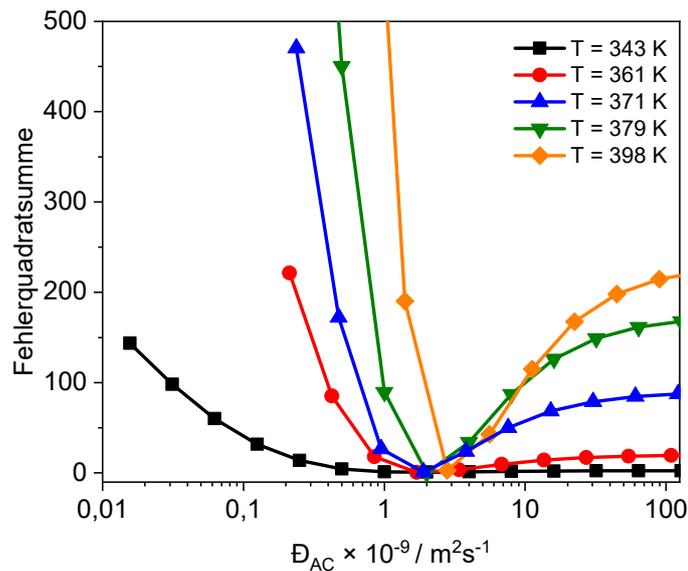


Abbildung 5-7: Die Fehlerquadratsummen zwischen Modell und Experiment für verschiedene Annahmen des Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen.

#### 5.1.4.2 Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit von $D_{AC}$

Mit dem diskutierten Verfahren wurden Diffusionskoeffizienten bestimmt. In Abbildung 5-8 (a) werden die temperaturabhängigen Massenverlustkurven gezeigt, während in Abbildung 5-8 (b) die Massenverlustkurven bei unterschiedlicher Anfangskonzentration bzw. Anfangsmolenbruch dargestellt sind. In „a“ werden die experimentellen Kurven mit den besten Anpassungen für fünf Temperaturen und einem konstanten anfänglichen Ferrocenmolenbruch von 0,05 verglichen. Es zeigt sich, dass das Modell die experimentellen Kurven sehr gut beschreiben kann. Offensichtlich liefert die TGA eine gute Methode für die kombinierte Bestimmung von Aktivitäts- und Diffusionskoeffizienten der kondensierten Phase. In „b“ sind drei Kurven für verschiedene anfängliche Ferrocenmolenbrüche ( $x_{\text{Ferrocen}} = 0,025, 0,05$  und  $0,1$ ) bei gleicher Temperatur ( $T = 379 \text{ K}$ ) dargestellt. Alle experimentellen Kurven konnten unter Verwendung desselben Wertes für den Diffusionskoeffizienten ( $D_{AC} = 2 \times 10^{-9 \pm 29\% / -6\%} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) angepasst werden, was zeigt, dass die molanteilige Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten gering ist oder zumindest unter der Empfindlichkeit des Experiments liegt. Aus einem konzentrationsunabhängigen Diffusionsverhalten lässt sich eine gewisse Sicherheit bezüglich der Anwendbarkeit des Fick'schen Diffusionsansatzes auf das vorliegende Problem ableiten. Zeigen Diffusionskoeffizienten eine Abhängigkeit bezüglich der Konzentration oder des Molenbruches, so wird von Bird et al. [174, S. 770] empfohlen, eher einen alternativen Ansatz wie zum Beispiel den der Maxwell-Stephan Diffusion zu verwenden. Darauf soll im Zuge dieser Arbeit aber nicht weiter eingegangen werden.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

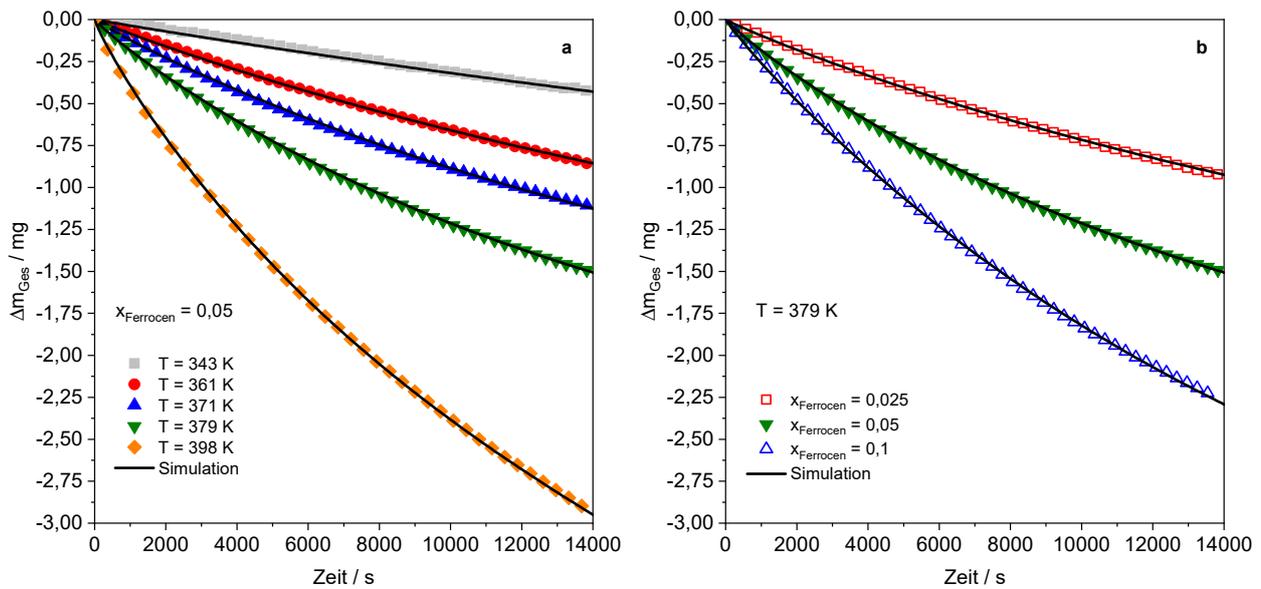


Abbildung 5-8: a) Massenverlustkurven mit einem anfänglichen Ferrocenmolenbruch  $x_{\text{Ferrocen}} = 0,05$  für verschiedene Temperaturen (343; 361; 371; 379 und 398 K) über einen Zeitraum von 14000 s; b) Massenverlustkurven, exemplarisch bei  $T = 379 \text{ K}$  für verschiedene anfängliche Ferrocenmolenbrüche (0,025; 0,05 und 0,1). Die schwarzen, durchgezogenen Linien zeigen in beiden Abbildungen jeweils die angepassten Modellkurven mit der geringsten FQS.

Die Diffusionskoeffizienten, die sich aus der Anpassung zwischen Simulation und Experiment mit den geringsten FQS ergeben, sind in Abbildung 5-9 dargestellt und in Tabelle 5-5 zusammengefasst. Die Unsicherheiten für den Diffusionskoeffizienten werden aus dem Bereich der FQS um das jeweilige Minimum bestimmt (siehe Abbildung 5-7). Die Minima liegen alle nahe bei null. Für die Auswertung wurde ein FQS-Wert von 10 als maximal erlaubte Unsicherheit für die Diffusionskoeffizienten definiert.

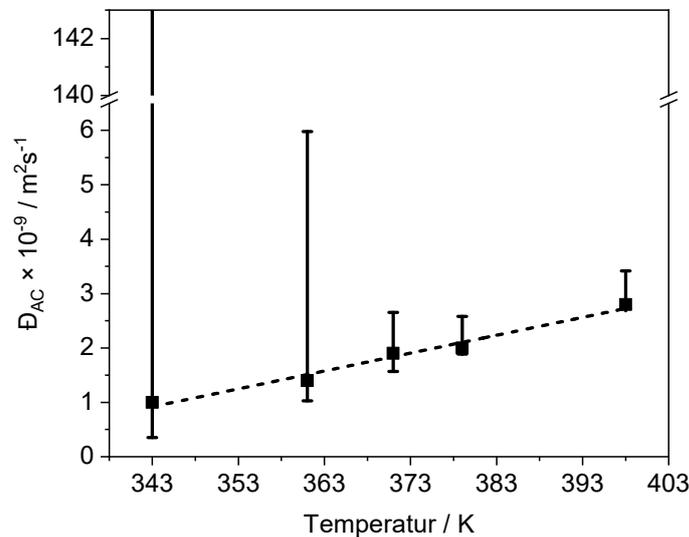


Abbildung 5-9: Ergebnisse der Diffusionskoeffizienten aus der Anpassung der Simulationen an die experimentellen Massenverlustkurven. Die Fehlerbalken ergeben sich aus den maximalen erlaubten FQS-Werten von 10.

Die ermittelten Diffusionskoeffizienten, wie sie in Abbildung 5-9 dargestellt sind, zeigen eine relativ schwache Temperaturabhängigkeit. Daraus geht hervor, dass die Änderung der Diffusionskoeffizienten für den untersuchten Temperaturbereich unempfindlich auf den Massenverlust ist. Die Werte bei den Temperaturen  $\leq 361 \text{ K}$  stellen lediglich untere Grenzwerte für den Diffusionskoeffizienten dar, da hier selbst bei einer deutlichen Variation zu höheren Werten die FQS von maximal 10 nicht erreicht wird. Für diese Temperatur kann der gemessene Massenverlust also ebenfalls mit deutlich höheren Werten als dem des Grenzwertes beschrieben werden. Die Genauigkeit bei höheren Temperaturen aufgrund der deutlich höheren Sensitivität bezüglich des Zusammenhangs zwischen Massenverlust und Diffusionskoeffizient ist

dahingehend wesentlich besser. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten in der kondensierten Phase zeigen eine scheinbar lineare Temperaturabhängigkeit (gestrichelte Trendlinie), wie sie auch durch die Stokes-Einstein-Beziehung [206] (unter der Annahme einer temperaturunabhängigen dynamischen Viskosität) beschrieben wird. Allerdings können aufgrund der großen Fehlerbalken in Abbildung 5-9 andere Abhängigkeiten nicht ausgeschlossen werden.

Tabelle 5-5: Binäre Diffusionskoeffizienten ( $D_{AC}$ ) als Ergebnis der numerischen Anpassungen für fünf verschiedene Temperaturen ( $T$ ) inklusive ihre jeweiligen relativen Unsicherheiten bezüglich der Fehlerquadratsumme in %.

T/K	$D_{AC} \times 10^{-9}/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$		Unsicherheiten / %
343	1,0	$\infty$	65
361	1,4	327	27
371	1,9	40	18
379	2,0	29	6
398	2,8	20	2

### 5.1.5 Zusammenfassung

Die isotherme Thermogravimetrie stellt sich als eine gute Möglichkeit heraus sowohl Aktivitäts- als auch Diffusionskoeffizienten in der kondensierten Phase zu bestimmen. Diese Methode scheint vielversprechend für Systeme zu sein, bei denen das Lösungsmittel einen sehr niedrigen Dampfdruck hat. Neben der Flammhemmerforschung stellt die hier vorgestellte Methode somit auch einen interessanten neuen Ansatz hinsichtlich der Untersuchung von zum Beispiel ionischen Flüssigkeiten dar. Die genaue Kenntnis von Verdampfungs- und Diffusionsparametern ist im Bereich der Flammhemmerforschung von hoher Relevanz, da sich das flammhemmende Additiv mit der Zeit aus dem Polymer verflüchtigt (sog. „Ausbluten“) und kein langzeitiger Flammenschutz gewährleistet werden kann [29]. Über Größen wie Dampfdrücke, Aktivitäts- und Diffusionskoeffizienten eines Flammenschutzmittels beim Einsatz in einem bestimmten Polymer lässt sich der Zeitbereich abschätzen, indem ein Polymer geschützt ist.

Die hier gezeigten Experimente wurden für das binäre System Ferrocen/n-Tetracosan durchgeführt, wobei das Alkan als Lösungsmittel dient und einen Ersatz für eine Polymermatrix darstellt. Das Interesse an diesem System ergab sich aus dem Ansatz, die grundlegenden Schritte der Wirkungsweise von Flammenschutzmitteln für Polymere zu verstehen. Das Additiv muss zusammen mit den Pyrolyseprodukten des Polymers aus diesem heraus diffundieren und verdampfen, um als gasphasenaktiver Flammhemmer wirken zu können. Da Ferrocen für seine flammhemmende Wirkungsweise über Radikalrekombinationsmechanismen in der Gasphase bekannt ist [39] und n-Tetracosan in seiner chemischen Struktur den Polymeren aus der Familie der Polyolefine (Polyethylen, Polypropylen etc.) ähnelt, fiel die Wahl auf jenes Modellsystem. Die Untersuchungen zum diffusiven Transport und zur Verdampfung des Flammenschutzmittels sollen dazu beitragen, die Funktionsweise von Flammenschutzmitteln besser zu verstehen, da hier noch große Wissenslücken vorliegen.

Wie erwartet zeigt das System Eigenschaften einer nicht idealen Mischung. Interessanterweise ist die Abweichung zu einem idealen Verhalten geringer als bei anderen Ferrocen/Alkan-Systemen mit deutlich kürzeren Kohlenwasserstoffkettenlängen bezüglich des Lösungsmittels. Es ist daher zu vermuten, dass sich unter Verwendung eines polymeren Werkstoffes als Lösungsmittel sich das System weiter den Eigenschaften eines idealen Gemisches annähert. Die Diffusionskoeffizienten liegen in der typischen Größenordnung für den Stofftransport in Flüssigkeiten vor ( $1 \times 10^{-9}$  bis  $3 \times 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) [160, S. 71]. Die Genauigkeit der ermittelten Aktivitätskoeffizienten ist höher als die der Diffusionskonstanten, da es für letztere auch Bedingungen geben kann (z. B. geringe Temperaturen), bei denen die Empfindlichkeit der Massenverlustrate auf den Diffusionskoeffizienten verschwindend gering wird und dann nur noch Grenzwerte bestimmt werden können. Da die Genauigkeit der Bestimmung dieser Diffusionsparameter von den Flüssen im Tiegel abhängt, bestünde die Möglichkeit, geometrische Faktoren wie zum Beispiel die Tiegelhöhe zu verändern, um die Messstrategie zu verbessern. Bei geringen Temperaturen ist der Massenverlust hauptsächlich durch Verdampfung und durch Diffusion in der Gasphase bestimmt. Innerhalb

der Probe liegt dann durchgehend eine relativ homogene Ferrocenverteilung vor, wie anhand des Beispiels für  $T = 343 \text{ K}$  aus Abbildung 5-3 festgestellt werden kann. Wird zum Beispiel durch eine Variation der Tiegelhöhe die Diffusionslänge in der Gasphase verringert, so würde sich die Massenverlustrate durch Verdampfung nach Gleichung (4-7) erhöhen. Somit müsste schneller neues Material aus unteren Schichten der Probe an die Probenoberfläche transportiert werden, wodurch die Sensitivität des Diffusionskoeffizienten der kondensierten Phase auf den Gesamtmassenverlust gesteigert werden könnte.

Die Thermogravimetrie gehört heutzutage in vielen Laboren zur Standardausstattung. Durch die gute experimentelle Zugänglichkeit liefert die hier vorgestellte Methode einen neuen und einfach anzuwendenden Ansatz zur Untersuchung der Transporteigenschaften von flammhemmenden Additiven in Polymeren.

## 5.2 Studie CU: Pyrolyse und Brandverhalten von UHMWPE/ALPi-Systemen

In Studie PU wurde die Thematik des Transportverhaltens von Additiven in polymerähnlichen Substanzen exemplarisch anhand eines Modellsystems diskutiert. Hier lagen in der Gasphase lediglich die unzersetzten Moleküle der Komponenten aus der kondensierten Phase vor. Einem realen Polymerbrand gehen allerdings Pyrolysereaktionen in der kondensierten Phase des Materials voraus, in denen die sehr langen Molekülketten zunächst thermisch gespalten werden. Sind diese Polymerfragmente ausreichend kurz, gelangen sie in die Gasphase, in der sie mit der Umgebungsluft ein brennbares Gemisch bilden können. Ist das Material flammerschützend ausgerüstet, so wird die Komplexität der Gasphase um den Anteil des Flammhemmers erweitert. Als zweiter Schwerpunkt sollte in dieser Dissertation das Pyrolyseverhalten explizit für das aliphatische Polymer Polyethylen analysiert werden. Als Flammenschutzmittel wurde das kommerziell erhältliche Aluminiumdiethylphosphinat verwendet. Ein Einblick in die Gasphase, u. a. mittels Massenspektrometrie liefert vielversprechende Ergebnisse, die zum Verständnis der Wirkungsweise des Flammhemmers in dieser Polymer/Additiv-Kombination beitragen. In den folgenden Abschnitten werden diese Resultate präsentiert und diskutiert.

### 5.2.1 Isotherme Pyrolyse

Zunächst werden die Ergebnisse aus den Experimenten der isothermen Pyrolyse getrennt für beide Reinstoffe UHMWPE und ALPi diskutiert. Anschließend wird auf die Resultate der Pyrolyseuntersuchungen von binären Mischungen aus beiden Komponenten eingegangen. Zur Analyse wurden die beiden pulverförmigen Substanzen miteinander vermengt, sodass sie unter folgenden, unterschiedlichen Mischungszusammensetzungen vorlagen: UHMWPE/ALPi 85/15, 90/10 und 95/5. Untersuchungen zum Zersetzungsverhalten der Reinstoffe wurden zum einen durchgeführt, um einen Einblick in deren Zersetzungsprodukte zu erhalten und zum anderen um den interessanten Temperaturbereich zu finden, in dem mit gasförmigen Produkten unter pyrolytischen Bedingungen zu rechnen ist. Anschließend wurden dann unter den gleichen Bedingungen Pyrolyseversuche für die Mischungen durchgeführt, um den Einfluss von ALPi als Additiv auf die Polymerzersetzung zu untersuchen und nach phosphorhaltigen Verbindungen in der Gasphase zu suchen, da dies die Mindestanforderung an ein Flammenschutzadditiv mit Gasphasenaktivität ist.

#### 5.2.1.1 UHMW-Polyethylen

In Abbildung 5-10 sind die Massenspektren aus den Pyrolyseexperimenten für UHMWPE bei drei verschiedenen Temperaturen 410, 460 und 500 °C nach einer Reaktionszeit von 156 s gezeigt. Ab einer Reaktortemperatur von  $\geq 430 \text{ °C}$  kann die Pyrolyse des Polymers anhand des charakteristischen Fragmentierungsmusters für aliphatische Komponenten wie n-Alkane oder Alkene beobachtet werden [73]. Dabei werden die Ionen-Signale der Pyrolyseprodukte teilweise von den Fragment-Ionen, stammend aus der Elektronenionisation im Massenspektrometer überlagert. An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass

UHMWPE bei etwa 138 °C schmilzt, bevor es die Pyrolysetemperatur erreicht, sodass alle nachgewiesenen Zersetzungsprodukte von UHMWPE aus der Pyrolyse der flüssigen Phase des Polymers stammen. Aus dem Experiment bei 460 °C finden sich die stärksten Signale (abgesehen vom Luftsauerstoff bei  $m/z$  32) bei  $m/z$  54 und 56, welche den Spezies 1,3-Butadien ( $C_4H_6$ ) und Isobuten ( $C_4H_8$ ) zugeordnet werden können. Höhere Kohlenwasserstoffe, z. B.  $m/z$  240, Heptadecan ( $C_{17}H_{36}$ ), neigen dazu aufgrund des Ionisationsprozesses im Massenspektrometer zu fragmentieren und somit auch Signale bei geringeren  $m/z$  zu erzeugen. Daher muss angenommen werden, dass Signale aufgrund der aus der Pyrolyse stammenden Produkte, wie auch  $m/z$  54 und 56, von Ionisationsfragmenten solcher höheren Kohlenwasserstoffe überlagert werden. Während der Pyrolyse bei 500 °C sind die Signale für Hexadien ( $C_6H_{10}$ ) und 1-Hepten ( $C_7H_{14}$ ) bei  $m/z$  von 82 bzw. 98 im Vergleich zu dem Experiment bei 460 °C signifikant höher und übersteigen sogar die Intensitäten der Signale für  $m/z$  54 und 56 (1,3-Butadien und Isobuten). Die temperaturabhängige Intensitätssteigerung des Gesamtsignals kann durch die höhere Zersetzungsrate und dem damit verbundenen Partialdruckanstieg des Produktgases erklärt werden, da die Zersetzungsrate ebenfalls eine Funktion der Temperatur ist. Aus dem idealen Gasgesetz ist ersichtlich, dass der Volumenstrom von Argon ebenfalls mit der Temperatur zunimmt, was dazu führt, dass die Umgebungsluft vor der Düsen Spitze mit ansteigender Temperatur immer mehr verdrängt wird, sodass die Signalintensitäten für die gemessenen Stickstoff-Ionen ( $m/z$  28) und Sauerstoff-Ionen ( $m/z$  32) abnehmen. Die Experimente, durchgeführt bei 410 °C, liefern keinerlei Signal außer für die Komponenten der Umgebungsluft und des Trägergases (Ar,  $m/z$  40). An der kontaktlosen Verbindungsstelle zwischen Reaktor und MS mischt sich das Argon mit der Laborluft. Die Molenbrüche dieser Mischung in der Gasphase bei einem konstanten Trägergasstrom von 60 sccm und einer Temperatur von 410 °C wurde zu  $x_{O_2} \approx 0,09$ ,  $x_{N_2} \approx 0,34$  und  $x_{Ar} \approx 0,57$  geschätzt.

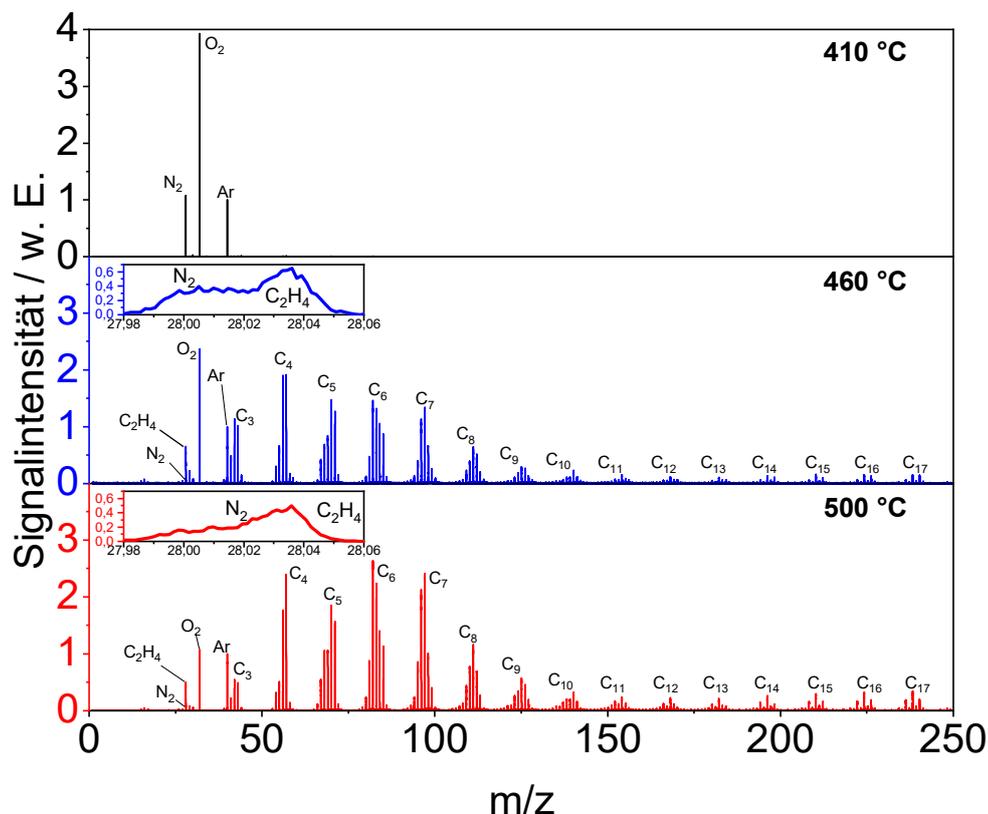


Abbildung 5-10: Massenspektren aus der isothermen Pyrolyse von UHMWPE für jeweils drei unterschiedliche Temperaturen (410, 460 und 500 °C) nach einer experimentellen Dauer von 156 s. Zur besseren Darstellung des Signals des Polyethylen-Monomers  $C_2H_4$  wurden für die Temperaturen 460 und 500 °C jeweils der  $m/z$ -Bereich von 27,98 bis 28,06 vergrößert dargestellt.

Aufgrund der niedrigen Strömungsgeschwindigkeit des Gases kann theoretisch Umgebungsluft am Austritt der Transferleitung in den Reaktor diffundieren. Es wurde daher das Signal-Verhältnis von Stickstoff- zu Sauerstoff in Abhängigkeit der Temperatur untersucht, um das Ausmaß des Einflusses von Reaktionen zwischen den Pyrolyseprodukten und dem Luftsauerstoff, insbesondere am Ende des Rohrreaktors, bewerten zu können. In Abbildung 5-11 sind die auf Argon normierten Signalintensitäten für  $N_2$  und  $O_2$  sowie deren Verhältnisse als Funktion der Temperatur dargestellt. Die hier gezeigten Ergebnisse stammen aus den Untersuchungen des reinen Polyethylens. Die Trendlinien sollen als Orientierungshilfe den Verlauf beschreiben. Die dargestellten Intensitätsprofile ergeben sich aus dem Mittelwert von mindestens sechs Wiederholungsmessungen. Die Integrationszeit pro Messpunkt betrug jeweils 156 s. Die schattierten Flächen ergeben sich aus der maximalen relativen Standardabweichung ( $1\sigma$ ) von ca.  $\pm 20\%$ . Diese Unsicherheit in den Ergebnissen resultiert aus Schwankungen im Strömungsfeld in Form von Zugluft an der berührungslosen Verbindungsstelle zwischen Transferleitung und Quarzdüse. Bei einer Temperatur von  $460\text{ °C}$  fällt auf, dass eine deutliche Abweichung zwischen den gemessenen Signalintensitäten von  $N_2$  und  $O_2$  zu den jeweiligen Trendlinien (gestrichelte Linien) vorliegt. Dies ist auf einen leicht vergrößerten Abstand zwischen Düsen Spitze und Reaktoraustritt zurückzuführen, sodass mehr Luft von der Düse eingesaugt werden kann. Dennoch ist zu erkennen, dass das Verhältnis von  $N_2$  zu  $O_2$  innerhalb der Fehlergrenzen konstant ist, was darauf hindeutet, dass der Sauerstoff nicht merklich mit den Produkten der thermischen Zersetzung zu reagieren scheint. Diese Vermutung wird dadurch erhärtet, dass keine sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukte nachweisbar sind. Ihre Konzentration liegt wahrscheinlich unter der Nachweisgrenze des verwendeten TOF-MS-Systems. Die Anwesenheit von Sauerstoff in der Pyrolysezone kann ausgeschlossen werden, da verschiedene Spezies, die typischerweise bei der thermo-oxidativen Zersetzung von PE entstehen würden, wie Alkohole, Aldehyde, Säuren und Peroxide [207,208], hier nicht nachgewiesen wurden. Darüber hinaus wären nach Liao et al. [209] bei einer PE-Oxidation für Temperaturen  $> 226,85\text{ °C}$  kohlenstofffreie Moleküle wie  $H_2O$  und  $H_2$  zu erwarten, deren Existenz ebenfalls nicht festgestellt werden konnte. Die Abnahme des Signals der jeweiligen Luftbestandteile ( $O_2$ ,  $N_2$ ) mit höheren Temperaturen lässt sich durch die ansteigende Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor erklären, die aus der temperaturabhängigen Gasausdehnung im Reaktor resultiert. Außerdem steigt der Partialdruck der freigesetzten Pyrolysegase mit der Temperatur. Beides sorgt dafür, dass die Umgebungsluft an der Verbindungsstelle zwischen Reaktor und MS stärker verdrängt wird.

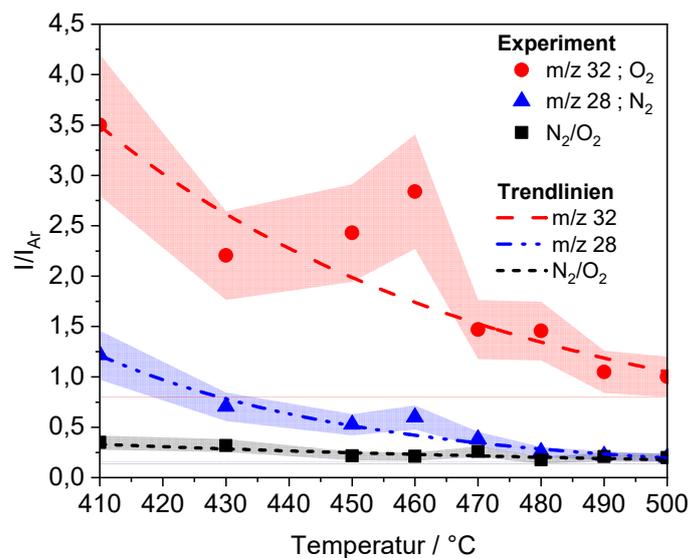


Abbildung 5-11: Temperatur aufgelöste, normierte Signalintensitäten von  $N_2$ ,  $O_2$  sowie deren Verhältnis. Die schattierten Flächen geben die maximale relative Standardabweichung aus jeweils sechs Messpunkten von ca. 20% an.

Die Signale ausgewählter Kohlenwasserstoffspezies mit guten Signal/Rausch-Verhältnissen bei der Pyrolyse von UHMWPE sind in Abbildung 5-12 als Funktion der Temperatur nach der Integration für die

ersten 156 s dargestellt. Die Fehlerbalken geben die maximale Standardabweichung aus mindestens zwei wiederholten Messungen für jede Temperatur an.

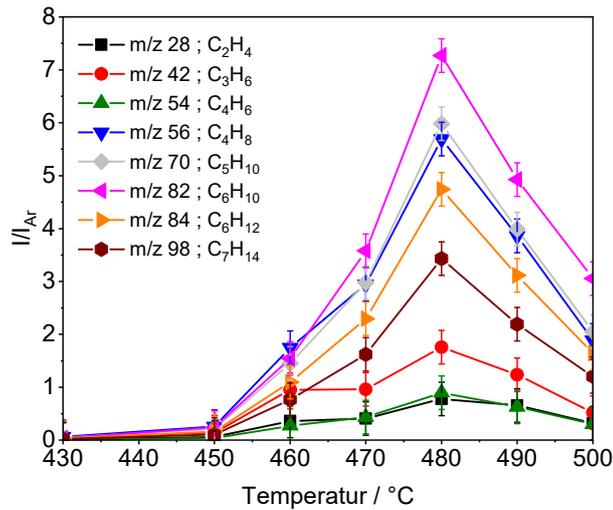


Abbildung 5-12: Relative Signalintensitäten der Kohlenwasserstoff(fragment)-Ionen aus der Polymerpyrolyse bezogen auf Argon, dargestellt als Funktion der Temperatur (Integriert für die ersten 156 s).

Das Signal/Rausch-Verhältnis ist ab 450 °C gut und steigt bis zu einer Temperatur von 480 °C für alle Spezies stark an, da die Polymerzersetzungsrate mit der Temperatur zunimmt. Bei Temperaturen über 480 °C wird ein Großteil der Probe bereits während des Aufheizprozesses verbraucht, sodass sich während der eigentlichen Datenerfassung deutlich weniger Material im Probenhalter befindet, was allgemein zu reduzierten Signalintensitäten führt. Alle Speziesprofile scheinen bei Temperaturen über 470 °C eine vergleichbare Verlaufsform zu haben. Bei niedrigeren Temperaturen variiert die Intensitätsordnung der Spezies. C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> erzeugt das intensivste Signal bei 460 °C, aber mit zunehmender Temperatur übersteigen die Signale von C<sub>5</sub>H<sub>7</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> jenes von C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>. Interessanterweise ist das Signal von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> über den gesamten Temperaturbereich relativ schwach, obwohl es sich bei Ethen um die Monomereinheit des Polymers handelt.

Die Zeitabhängigkeit des Pyrolyseprozesses ist in Abbildung 5-13 (a) dargestellt. Hier werden zeitaufgelöste Signalintensitäten der Massen für ausgewählte Polymerzersetzungsprodukte (m/z 28, 42, 54, 56, 70 und 84) für drei Temperaturen 430, 450 und 480 °C abgebildet und jeweils zusammen mit dem kumulierten Signalverlauf dargestellt. Die Signalintensitäten der einzelnen Kohlenwasserstoffe aus Tabelle 5-6 wurden für jeden Zeitpunkt aufsummiert und dann durch den Maximalwert dividiert, wie durch die Gleichungen (5-1) und (5-2) beschrieben wird.

$$I_{sum}(t) = \sum_i I_i(t), \quad (5-1)$$

$$I_{sum,norm}(t) = \frac{I_{sum}(t)}{I_{sum,Max}}. \quad (5-2)$$

$I_{sum}$  und  $I_{sum,norm}$  sind die summierten Signalintensitäten vor und nach der Normierung.  $I_i$  gibt die Signalintensität für jeden einzelnen Kohlenwasserstoff an. Der Index "Max" weist auf das Signalmaximum des gesamten untersuchten Zeitbereichs hin. Es werden nur die stärksten Signale aufgetragen, um das Diagramm nicht zu überladen. In Abbildung 5-13 (b) sind die zeitaufgelösten, kumulierten Signalintensitätskurven für alle untersuchten Temperaturen (430, 450, 460, 470, 480 und 500 °C) gegenübergestellt. Anhand der für jede Temperatur unterschiedlichen Abklingzeit des kumulierten

Signalverlaufs kann eine Aussage über den Temperatureinfluss auf die Zersetzungsrates des Polymers getroffen werden.

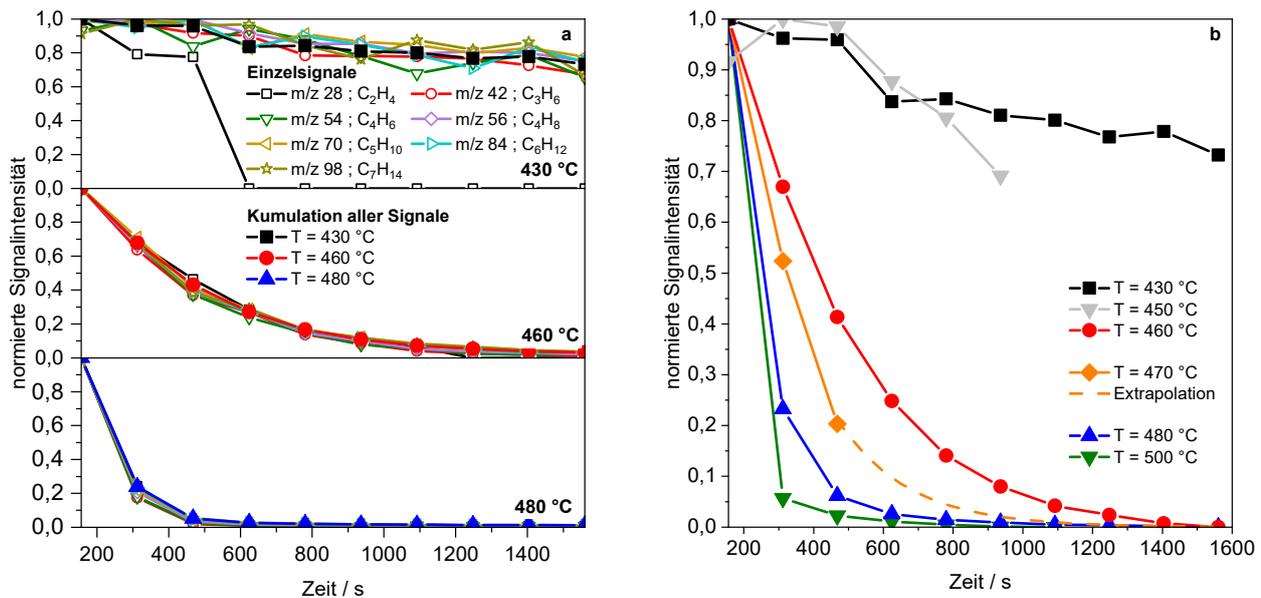


Abbildung 5-13: a) Zeit aufgelöste, normierte Signalintensitätskurven von Einzelsignalen ( $m/z$  28, 42, 54, 56, 70 und 84) inklusive der aus allen  $m/z$  aus Tabelle 5-6 kumulierten Intensitätskurven für drei Temperaturen (430, 460 und 480 °C), dargestellt über einen Zeitraum von 1560 s. b) Kumulierte Intensitätskurven für sechs verschiedene Temperaturen (430, 450, 460, 470, 480 und 500 °C) über einen Zeitraum von 1560 s.

Aus „a“ ist ersichtlich, dass die kumulierten Kurven und die Signalintensitätsverläufe der einzelnen Kohlenwasserstoffe sich nach der Normierung vollständig überlagern, was auf einen zeitunabhängigen Zersetzungsmechanismus des Polyethylens und damit auf eine zeitlich konstante Zusammensetzung des Produktgases hinweist. Somit ist es möglich, die einzelnen Signalverläufe durch eine repräsentative kumulierte Signalintensitätskurve für jede Temperatur zusammenzufassen. Experimente, die bei Temperaturen  $< 460$  °C durchgeführt wurden, zeigen ein verschlechtertes Signal/Rausch-Verhältnis. Dies ist damit zu erklären, dass unterhalb von 460 °C die Pyrolysereaktion gerade erst begonnen hat und daher die Produktgasmenge sehr gering ist. Daher können manche Signale mit geringer Intensität nicht über die gesamte Dauer des Experiments nachgewiesen werden, wie am Beispiel von Ethen exemplarisch gezeigt wird (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>;  $m/z$  28). Nach mehr als 600 s liegt dessen Signalintensität unterhalb der Nachweisgrenze des MS-Systems. Bei Temperaturen über 460 °C kann ein ausreichend hohes Signal für alle in Tabelle 5-6 aufgeführten Kohlenwasserstoffe festgestellt werden, die sich vollständig überlagern.

Tabelle 5-6: Spezieszuordnung für UHMWPE- und ALPi-Zersetzungsprodukte.

UHMWP		ALPi	
m/z	<sup>a</sup> Zuordnung	m/z	<sup>b</sup> Zuordnung
28,03	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28,03	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
40,03	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	33,99	PH <sub>3</sub>
42,05	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42,05	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
44,06	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	56,06	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
54,04	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	60,01	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> P
56,06	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	62,03	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> P
66,05	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	78,02	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> OP
70,08	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	88,04	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> P
82,08	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	90,06	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> P
84,09	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	94,02	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> P
86,11	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	105,05	<sup>c</sup> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> OP
94,08	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub>	106,05	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> OP
98,11	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	122,05	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> P
100,13	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	123,06	<sup>c</sup> C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> P
114,14	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	123,89	P <sub>4</sub>
122,11	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub>	134,09	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> OP
123,11	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub>	169,02	<sup>c</sup> C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>
128,16	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	198,06	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>
156,19	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	215,06	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub>
169,20	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	226,09	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>
198,23	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	244,10	C <sub>8</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub>
225,25	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>		
244,22	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>		
254,30	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>		

<sup>a</sup>ausgewählte m/z für Signalkumulation (siehe Abbildung 5-13) für <sup>b</sup>nach Ma et al. [71] <sup>c</sup>weitere m/z mit hoher Signalintensität aus aktueller Studie

Die Gegenüberstellung der Experimente für alle untersuchten Temperaturen in Abbildung 5-13 (b) zeigt, dass die Intensitätskurven aufgrund der Massenänderung der Probe mit der Zeit abnehmen. Die PE-Zersetzungsrate steigt mit der Temperatur, was zu einer verringerten Abklingzeit der Signalintensitätskurven führt. Bei einer konstanten Temperatur von 500 °C dauert es weniger als 780 s, bis die PE-Probe vollständig zersetzt ist, während bei 460 °C ca. 1560 s benötigt werden, um den gleichen Umsatzgrad zu erreichen. Anhand der Kurven für 430 und 450 °C ist zu erkennen, dass bei Temperaturen < 460 °C die Probe im untersuchten Zeitbereich nicht vollständig konsumiert wird, da die Zersetzungsgeschwindigkeiten relativ gering sind. Somit wurden bei einer Temperatur von 450 °C und einer Pyrolysedauer von 936 s ca. 31 % und bei einer Temperatur von 430 °C nach einer Pyrolysedauer von 1560 s gerade einmal ca. 27 % des Polymers umgesetzt.

In Abbildung 5-14 ist der PE-Zersetzungsmechanismus nach Bockhorn et al. [72,73] grafisch dargestellt und soll die Grundlage für die Diskussion der aus dieser Arbeit stammenden Ergebnisse liefern. Der Radikalkettenabbaumechanismus von PE läuft in mehreren aufeinanderfolgenden Reaktionsschritten ab: Die Anfangsreaktion ist die Bildung von sog. Primärradikalen durch zufällige Spaltung der Polymerkette (Weg 1) [72,73,210]. Diese Radikale produzieren dann über  $\beta$ -Spaltung weitere Primärradikale und Ethen (Weg 2). Alternativ können sie über intramolekularen Wasserstofftransfer stabilere Sekundärradikale bilden (Weg 3). Die Sekundärradikale zerfallen zu Olefinen, kurzen Polymerketten und weiteren Primärradikalen (Weg 4). Da in jedem dieser Schritte Primärradikale gebildet werden, kann der Zersetzungsprozess so lange aufrechterhalten werden (Ausbreitung), bis die Reaktionen durch Radikalrekombinationen beendet werden (Weg 6) [72]. Mit steigender Temperatur nimmt die Anzahl der reaktiven Primärradikale aufgrund einer höheren Spaltfrequenz des Polymers zu [72,73]. Ein

intermolekularer Wasserstofftransfer von kürzeren Polymerketten zu diesen Primärradikalen (Weg 5) wird dann begünstigt und führt zur Bildung von Alkanen und stabileren Sekundärradikalen. Letztere reagieren dann in  $\beta$ -Spaltreaktionen (Weg 4\*) wie Weg 4, zu Olefinen, kurzen Polymerketten und primären Radikalen. Es sollte erwähnt werden, dass Radikale prinzipiell mit der verwendeten Strömungskonfiguration nicht erfasst werden können. Dennoch können aus dem Nachweis der stabilen Pyrolyseprodukte mechanistische Rückschlüsse auf die Zersetzung des Polymers gezogen werden. Obwohl die direkte Produktion von Ethen aus Primärradikalen (Weg 2) bei moderaten Temperaturen von 430 bis 500 °C unwahrscheinlich ist [211], wird ein  $C_2H_4^+$ -Ionen-Signal bei  $m/z$  28 gemessen. Paabo et al. [211] konnten diesem Reaktionspfad lediglich eine dominierende Rolle bei höheren Temperaturen von  $> 800$  °C zusprechen. Es ist daher wahrscheinlicher, dass das mit geringer Intensität auftretende Ethen-Signal entweder ein Nebenprodukt der Polymerzersetzung ist, wie es bereits von Bockhorn et al. [72,73] vermutet wurde, oder aber dass das MS-Signal bei  $m/z$  28 aus der Fragmentierung durch den Ionisationsprozess höherer Kohlenwasserstoffe stammt. Wahrscheinlich führt eine Kombination beider Prozesse zu dem gemessenen Signal. Für den untersuchten Temperaturbereich bilden die Primärradikale über den intramolekularen Wasserstofftransfer die stabileren Sekundärradikale (Weg 3) [212]. Die folgenden  $\beta$ -Spaltungen dieser Radikale (Weg (4)) führen zu Alkenen wie Isobuten und Hepten ( $m/z$  56 und 98) oder verschiedenen Dienen wie Butadien oder Hexadien ( $m/z$  54 und 82). Diese Olefine führen zu intensiven Signalen in den Massenspektren, die bei Reaktortemperaturen von 460 bis 500 °C aufgenommen wurden (Abbildung 5-10). Aufgrund der Ionisation der Moleküle durch Elektronenstoß kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich ein Teil dieser Signale aus der Fragmentierung von Molekülen mit höheren  $m/z$  zusammensetzt. Allerdings werden in der Literatur diese Spezies sowohl über die MS- als auch über die GC-Methode [60,207] als direkte Zersetzungsprodukte von PE bestätigt. Aus Referenz [210] ist bekannt, dass die  $\beta$ -Spaltung (Weg 3) den limitierenden Schritt bei der Zersetzung von Polyethylen darstellt. Aus Abbildung 5-10 und Abbildung 5-13 ist ersichtlich, dass die Gesamtsignalintensität und die Polymerzersetzungsrate jeweils mit der Temperatur zunehmen. Der Grund für beides lässt sich durch eine wachsende Anzahl dieser Art von Spaltungen erklären. Für eine detailliertere Beschreibung des Zersetzungsmechanismus von PE wird an dieser Stelle auf die Literatur [72,73,210–212] verwiesen.

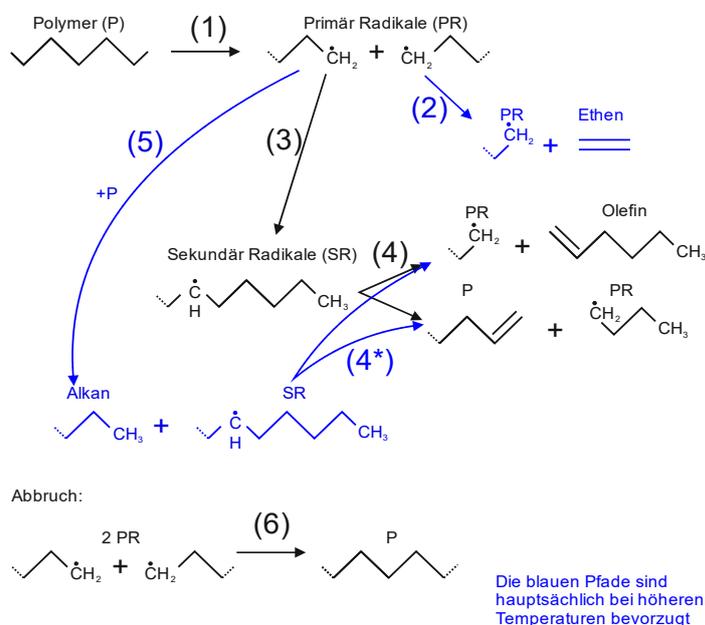


Abbildung 5-14: PE-Pyrolysemechanismus nach Bockhorn et al. [72,73]

### 5.2.1.2 AIPi

Die Pyrolyse von reinem AIPi wurde untersucht, um einen Überblick über die gebildeten Gasphasenspezies zu erhalten, die potenziell mit eventuellen Polymerzersetzungsprodukten wechselwirken könnten. Das Salz der Diethylphosphinsäure beginnt sich unterhalb von 460 °C langsam zu zersetzen. Bei höheren

Temperaturen konnten Massenspektren mit akzeptablen Signal/Rausch-Verhältnissen aufgenommen werden. In Abbildung 5-15 ist ein typisches ALPi-Pyrolyse-Massenspektrum unter isothermen Bedingungen bei 480 °C nach einer Reaktionszeit von 156 s dargestellt.

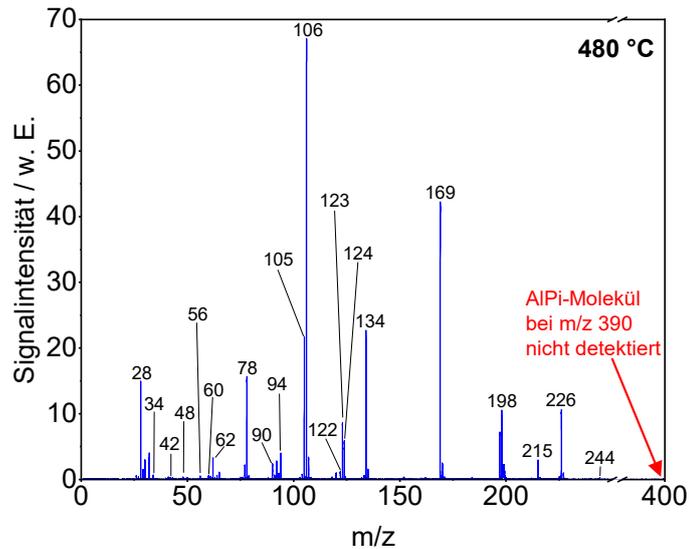


Abbildung 5-15: Massenspektrum der ALPi-Pyrolyse bei 480 °C nach einer Versuchsdauer von 156 s.

Neben den typischen Zersetzungsprodukten von ALPi (siehe Tabelle 5-6) kann im Gegensatz zu den Ergebnissen von Braun et al. [62] kein unzersetztes Molekül des Flammhemmers ( $m/z$  390) nachgewiesen werden. In der erwähnten Referenz wird anhand von TGA-Experimenten gezeigt, dass ALPi teilweise als vollständiges Molekül verdampfen kann [62]. Außerdem konnten Braun et al.  $PO_2$ -Anionen mittels FTIR-Spektroskopie während der Pyrolyse von PA66/GF-ALPi-Formulierungen in der Gasphase nachweisen, was dort als Indikator für die Anwesenheit von sublimiertem ALPi interpretiert wird [62]. In früheren Studien [65,213,214] wurde festgestellt, dass Al-O-P-gebundene Spezies während des Pyrolyseprozesses zu einer vierfach koordinierten dimeren Struktur reagieren können. Wenn ALPi vollständig dimerisieren würde und somit keine monomeren ALPi-Moleküle in der Gasphase existieren würden, könnte dies die Abwesenheit des Signals bei  $m/z$  390 erklären. Allerdings konnten die hochmolekularen Zerfallsprodukte ( $390 < m/z < 780$ ) einer solchen dimeren Struktur, wie sie von Kaya et al. [65] beschrieben werden, in der vorliegenden Studie nicht bestätigt werden.

Die Spezieszuordnung der Signale aus den Massenspektren erfolgte mit Hilfe der in 2019 publizierten Arbeit von Ma et al. [71]. Anstelle der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Elektronenionisation, wurde dort die Methode der Photoionisation ( $IE < 10,6$  eV) über eine Krypton-Entladungslampe realisiert, wodurch die Gasphasen-Zersetzungsprodukte aufgrund des viel geringeren Fragmentierungsgrades leichter zu identifizieren sind. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass Spezies mit höherem Ionisationspotential mit dieser Methode nicht nachgewiesen werden können. Dennoch können die dort gewonnenen Informationen zur Unterscheidung zwischen Ionisationsfragment und Pyrolyseprodukt in der aktuellen Studie verwendet werden. Tabelle 5-6 enthält alle Spezies, die von Ma et al. [71] identifiziert und in der hier vorliegenden Arbeit bestätigt wurden. Darüber hinaus ist diese Liste um drei weitere Masse-zu-Ladungsverhältnisse ( $m/z$  105,05, 123,06 und 169,02) erweitert worden. Für diese  $m/z$  kann im Massenspektrum eine relativ hohe Signalintensität beobachtet werden (siehe Abbildung 5-15). Prinzipiell kann es sich bei den nachgewiesenen Spezies sowohl um Fragmente aus dem Ionisationsprozess als auch um die gewünschten im Massenspektrometer ionisierten Produkte aus dem Pyrolyseprozess handeln. Die nachgewiesenen phosphorhaltigen Gasphasenspezies könnten bei einem Verbrennungsprozess durch weitere Zersetzung reaktive Moleküle wie  $PO\cdot$  oder  $POH$  liefern und so als Flamminhibitoren in der Gasphase wirken (siehe Kapitel 2.2.2).

In Abbildung 5-16 sind die zeitlich aufgelösten Signalintensitätsverläufe aller Produktspezies der ALPi-Pyrolyseversuche aus Tabelle 5-6, normiert auf ihre jeweiligen Maxima, repräsentativ für 490 °C

dargestellt. Ionenprofile mit jeweils ähnlichen Verläufen werden in fünf getrennten Diagrammen zusammengefasst (gekennzeichnet mit 1a, b, c; 2 und 3). Die Nummerierung soll nicht nur verhelfen, die verschiedenen Speziesprofile zu gruppieren, sondern auch später dazu dienen, die verschiedenen Zersetzungswege mit der gleichen Nummerierung zu beschreiben (Abbildung 5-19).

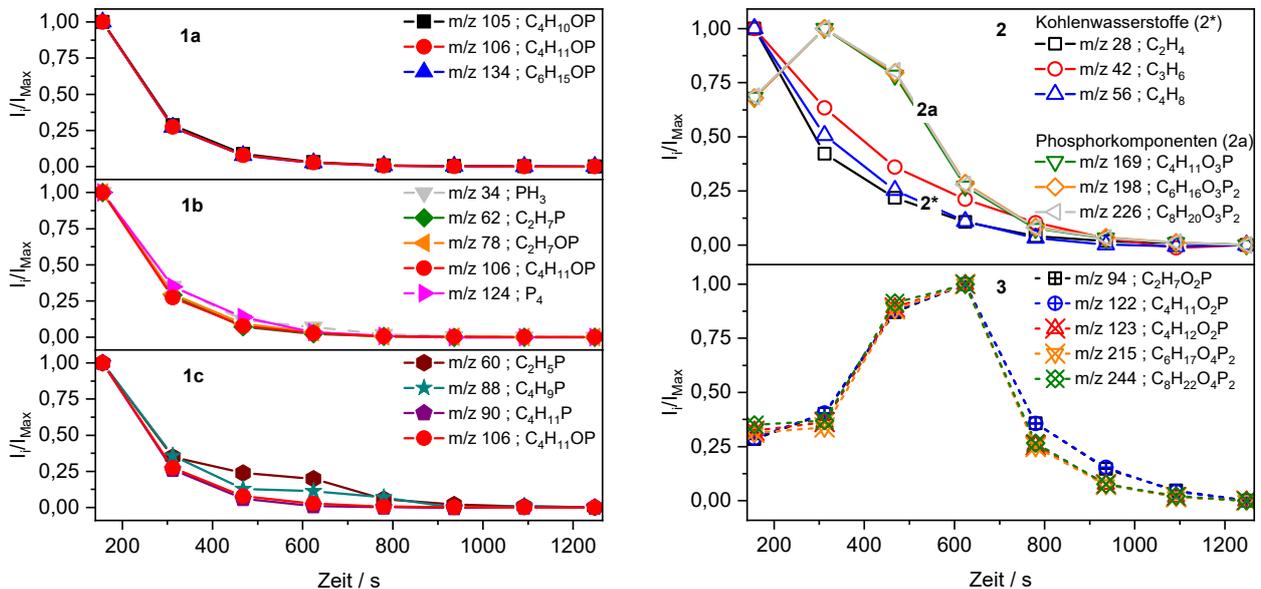


Abbildung 5-16: Zeitabhängige, auf ihre jeweiligen Maxima normierten Intensitätskurven verschiedener AlPi-Zersetzungsprodukte für 490 °C über einen Zeitraum von 1248 s.

In 1a, b und c sind die zeitlichen Signalintensitätsverläufe für die m/z-Verhältnisse 34, 60, 62, 78, 88, 90, 105, 106, 124 und 134 zu sehen. Alle Kurven nehmen mit der Zeit ab, bevor sie gemeinsam nach ca. 780 s den Wert von null erreichen.

Abbildung 5-16 (2) enthält die Signalverläufe für m/z 28, 42, 56, 169, 198 und 226. Die Kurven der Kohlenwasserstoffe sind mit „2\*“ und die der phosphorhaltigen Spezies mit „2a“ gekennzeichnet. Letztere zeigen eine starke Überlappung der Profilformen, während die Kurven der Kohlenwasserstoffe leicht voneinander abweichen. Die größte negative Steigung kann hier für das dem C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> zugeordnete Signal beobachtet werden, gefolgt von C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> und C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Die Signalintensitätsprofile der Phosphorspezies erreichen ein gemeinsames Maximum nach 312 s, bevor sie abnehmen und nach etwa 1092 s auf einen Wert von null sinken. Die Kurven der Kohlenwasserstoffe (2\*) weisen ihre höchsten Werte gleich zu Beginn der Messung auf und nehmen ausgehend von diesem Maximum ab, bis die Signale für C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> nach 936 s verschwunden sind. Für C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ist eine leicht verlängerte Abklingzeit zu beobachten, wodurch bis 1092 s ein Signal nachgewiesen werden kann.

In Abbildung 5-16 (3) sind die Speziesprofile, für die m/z 94, 122, 123, 215 und 244 dargestellt. Zunächst folgen alle Kurven dem gleichen ansteigenden Trend. Wenn alle Signale das gemeinsame Maximum bei 624 s erreicht haben, fallen die Intensitätskurven für m/z 123, 215 und 244 stärker ab als die der Signale bei m/z 94 und 122 und erreichen bei ca. 1092 s die Nachweisgrenze des MS-Systems. Für die entsprechenden m/z-Verhältnisse für 94 und 122 wird der Wert von null nach ca. 1248 s erreicht.

Die Ähnlichkeit einiger Speziesprofilformen deutet darauf hin, dass jene assoziierten Spezies entweder in Parallelreaktionen oder in sehr schnell aufeinander folgenden Reaktionen scheinbar gleichzeitig als Produkte gebildet werden. Ein weiterer Grund für diese Überschneidung könnte die Fragmentierung aufgrund der Elektronenionisation sein. Alle ähnlichen Signalprofile geringerer Massen können ebenfalls auf Fragment-Ionen schwererer Moleküle hindeuten. Wahrscheinlich wird hier eine Kombination aus Ionisationsprodukten und wirklichen Pyrolyseprodukten vorliegen.

Aus der vorgeschlagenen Spezieszuordnung (siehe Tabelle 5-6 und Abbildung 5-19) ist es ersichtlich, dass die Ionensignale, gemessen bei m/z 105, 123, 169 und 215, von Radikalen stammen müssten, wenn sie als Produkte der Pyrolyse interpretiert werden würden. Allerdings erlaubt die verwendete

Strömungskonfiguration es nicht, Radikale nachzuweisen, da diese schon während des Transportes durch den relativ langen Rohrreaktor bis zur Probenentnahmestelle rekombinieren würden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die erwähnten Spezies ein Resultat der Fragmentierung aufgrund des Ionisationsprozesses sind. Ein zusätzliches Argument, das diese Spezies als Fragmente kennzeichnet, ist, dass sie nicht durch Photoionisation nachgewiesen werden konnten (Ma et al. [71]), selbst wenn bedacht wird, dass dort eine viel niedrigere IE ( $PI < 10,6 \text{ eV}$ ) verwendet wurde.

Aus den in Abbildung 5-16 gezeigten zeitaufgelösten Speziesprofilen kann geschlossen werden, dass unter isothermen Bedingungen die Signalintensitätskurven zu unterschiedlichen Zeiten ihre Maxima erreichen, was darauf hindeutet, dass ALPi in mehreren unabhängigen Schritten zerfällt. Es wird angenommen, dass sich die kondensierte Phase in ihrer chemischen Struktur zeitlich verändert, was zur Bildung verschiedener Produkte im Laufe der experimentellen Dauer führt, wie es in Abbildung 5-17 schematisch dargestellt ist:

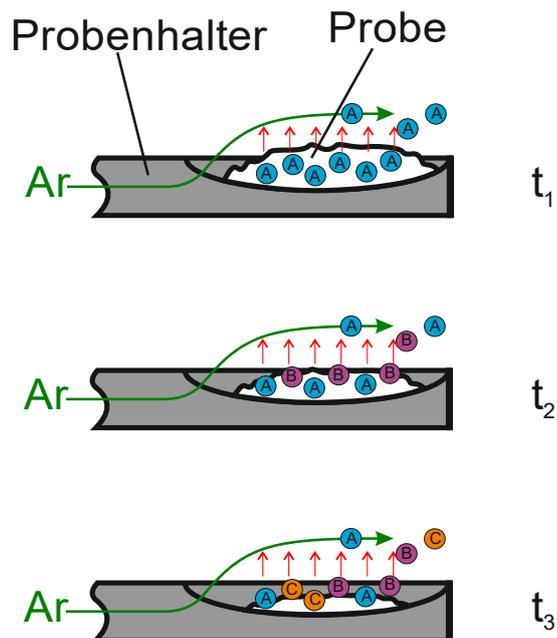


Abbildung 5-17: Schematische zeitabhängige Produktbildung. Die roten Pfeile, orthogonal zur Strömungsrichtung, symbolisieren die zeitabhängige Produktgasentwicklung. Die unterschiedlichen Spezies A, B und C werden von dem Argon-Trägergasstrom (grüner Pfeil) durch den Reaktor transportiert.

Zu einem frühen Zeitpunkt  $t_1$  wird durch Pyrolyse ein Produkt A gebildet, während die kondensierte Phase der Probe ihre Zusammensetzung und chemische Struktur ändert. Dies führt zu einer Abwandlung des Reaktionsmechanismus, was die Bildung verschiedener Spezies (hier als Beispiel B und C) zu späteren Zeiten  $t_2$  bzw.  $t_3$ , zur Folge hat.

Eine solche Sequenz könnte eine Erklärung für die in Abbildung 5-18 dargestellten Ergebnisse sein. Normiert auf das jeweilige Maximum sind hier die zeitabhängigen Intensitätsverläufe für die Signale  $m/z$  106 ( $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{OP}$ , Diethylphosphinoxid), 122 ( $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{P}$ , Diethylphosphinsäure), 198 ( $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_3\text{P}_2$ , ein Phosphinsäureanhydrid) und 244 ( $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{O}_4\text{P}_2$ , das Dimer der Diethylphosphinsäure) bei vier verschiedenen Temperaturen ( $T = 470, 480, 490$  und  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) dargestellt. Diese Massen wurden als repräsentative Produkte verschiedener Reaktionen ausgewählt, wie später ausführlich diskutiert wird. Bei der niedrigsten Temperatur von  $470 \text{ }^\circ\text{C}$  zeigen alle Speziesprofile ein Signalmaximum bei unterschiedlichen Reaktionszeiten. Für die Ionenprofile von  $m/z$  106 und 198 kann ein gemeinsames Maximum nach 468 s festgestellt werden, während die Kurven für  $m/z$  122 und 244 ein verzögertes gemeinsames Maximum bei 780 s aufweisen.

Bei  $480 \text{ }^\circ\text{C}$  wird für die Signalintensitätskurve von  $m/z$  106 kein Maximum gefunden, da das Signal über den gesamten Zeitbereich abfällt (höchster Wert bei  $t = 156 \text{ s}$ ). Im Gegensatz dazu zeigen die Profile von  $m/z$  122, 198 und 244 mehrere gegeneinander verschobene Signalmaxima. Das Signal bei  $m/z$  198

erreicht sein Höhepunkt nach 312 s, bevor die Kurven für  $m/z$  122 und 244 nach 468 s ein gemeinsames Maximum aufweisen.

Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur um  $10\text{ }^\circ\text{C}$  zeigt sich, dass sich die Profile für  $m/z$  106 und 198 im Vergleich zu den Verläufen gemessen bei  $480\text{ }^\circ\text{C}$ , nur geringfügig verändert haben. Die Signalintensitätskurve für  $m/z$  106 erreicht nach 624 s in den beiden Experimenten für  $480$  und  $490\text{ }^\circ\text{C}$  den Wert von null. Die Kurve für das Signal bei  $m/z$  198 erreicht ihr Maximum für beide Temperaturen nach 312 s. Im Gegensatz dazu sind die Signalintensitätskurven für  $m/z$  122 und 244 bei  $490\text{ }^\circ\text{C}$ , unter Beibehaltung ihrer Form, um etwa 150 s zu späteren Zeitpunkten verschoben. Ihre Maxima liegen beide bei 624 s.

Bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$  fällt das Signal bei  $m/z$  106 im Vergleich zu den Experimenten bei  $480$  und  $490\text{ }^\circ\text{C}$  schneller ab und ist nach ca. 468 s nicht mehr nachweisbar. Das Signal bei  $m/z$  198 besitzt sein Intensitätsmaximum bereits zu Beginn des Experiments bei  $t = 156\text{ s}$  und sinkt über die folgenden 1404 s auf einen Wert von null ab. Die gesamte Kurve ist zu kürzeren Zeiten hin verschoben. Die Profile für  $m/z$  122 und 244 erreichen getrennte Maxima für das bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführte Experiment. Das Signal der Diethylphosphinsäure ( $m/z$  122) steigt bis zu einer Zeit von 624 s an, bevor es im weiteren Verlauf des Experiments vollständig auf einen Wert unterhalb der Nachweisgrenze des Massenspektrometers abfällt und somit nach 1404 s ein Wert von null gemessen wird. Das Dimer der Säure ( $m/z$  244) weist den höchsten Wert bei  $t = 0$  auf und nimmt während der ersten 312 s leicht ab. Anschließend wird ein erneuter Anstieg bis 468 s beobachtet. Dort erreicht das Signal ein lokales Maximum und klingt anschließend über den restlichen Zeitbereich gleichmäßig ab, bis es nach ca. 1248 s einen Wert von null erreicht hat.

Es ist offensichtlich, dass sich die Signalintensitätskurven für  $m/z$  106 und 198 mit steigender Temperatur zu früheren Zeiten verschieben. Für die  $m/z$ -Verhältnisse von 122 und 244 sind die Positionen der Maxima weniger stark von der Temperatur abhängig und ihre leichten Verschiebungen zu früheren oder späteren Zeitpunkten über den untersuchten Temperaturbereich können durch etwaige Inhomogenitäten in der kondensierten Phase der Probe verursacht werden. Für  $m/z$  106 und 198 ist die Temperaturabhängigkeit stärker, so dass der Einfluss von Inhomogenitäten in der Probe geringer ausfällt.

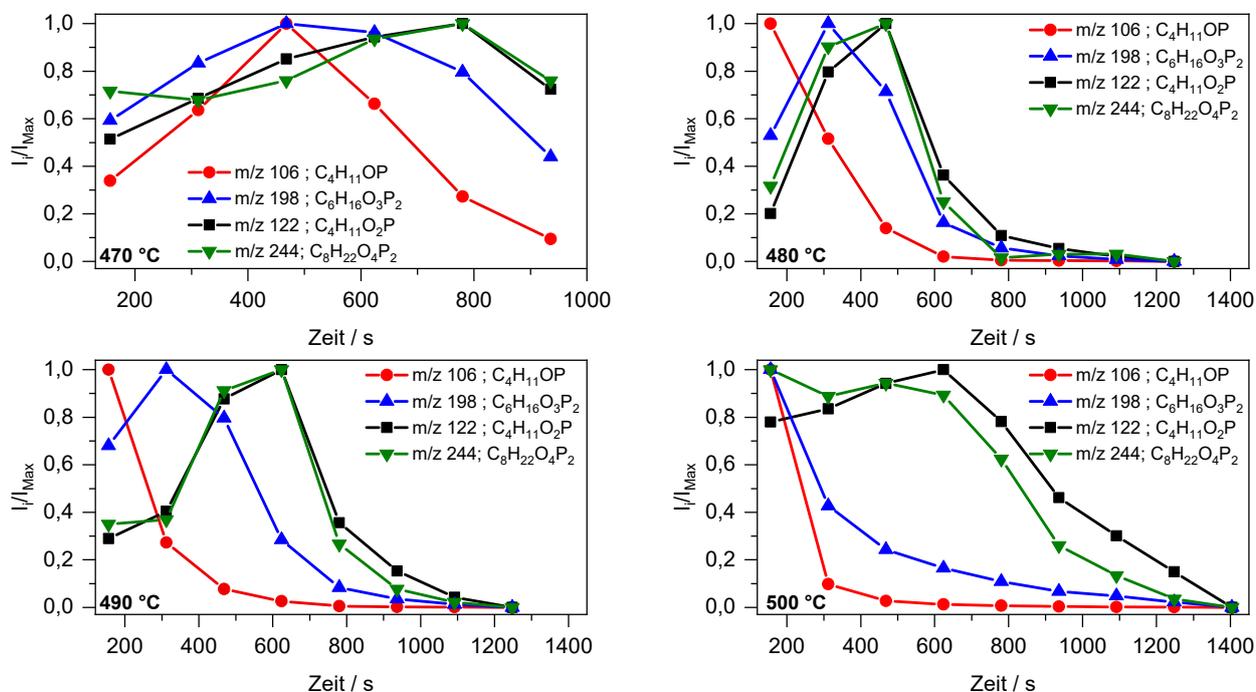


Abbildung 5-18: Zeitaufgelöste, normierte Intensitätskurven ausgewählter ALPi-Zersetzungsprodukte für vier verschiedene Temperaturen ( $470$ ,  $480$ ,  $490$  und  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Die Pyrolyse von ALPi kann über drei verschiedene Hauptreaktionspfade ablaufen. Allen geht die Bildung von Diethylphosphinsäure ( $m/z$  122) und Ethen ( $m/z$  28) voraus [62,69,71]. Das Reaktionsschema der ALPi-Pyrolyse nach Ma et al. [71] ist in Abbildung 5-19 dargestellt. Die Verbindung und Zuordnung zwischen

der Gruppierung der in Abbildung 5-16 gezeigten Speziesprofile mit den zu jeder Gruppe zugehörigen Reaktionsrouten in Abbildung 5-19 ist über eine gleichnamige Nummerierung hergestellt und soll helfen, der nachfolgenden Diskussion zu folgen. Die orangefarbenen Pfade sind Wege, die in dieser Arbeit hinzugefügt wurden. Die gestrichelten Pfeile weisen auf mögliche Fragmente aufgrund des Ionisationsprozesses ( $m/z$  105, 169, 123 und 215) hin.

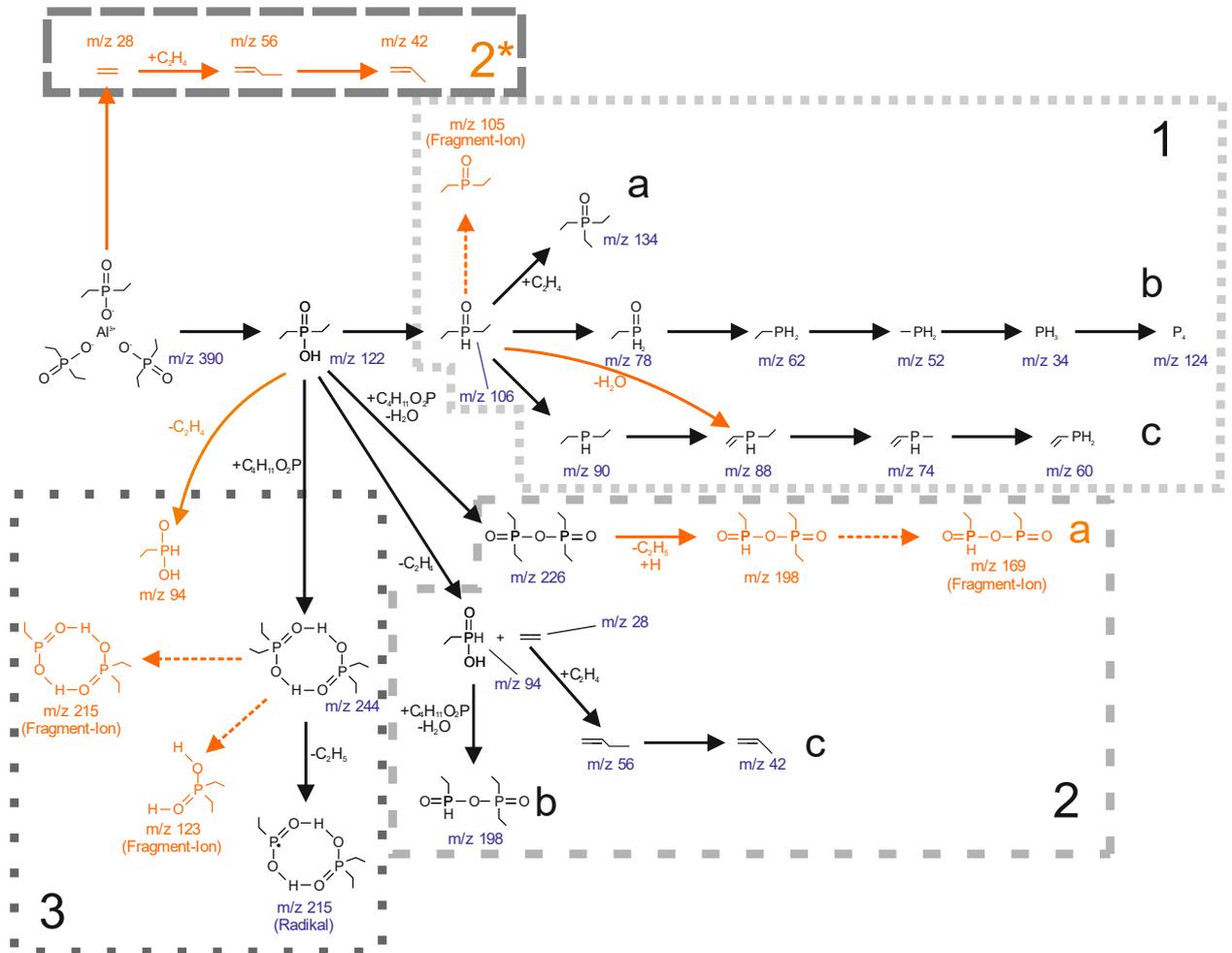


Abbildung 5-19: Vorgeschlagener ALPi-Reaktionsmechanismus während der Pyrolyse auf der Basis der Arbeit von Ma et al. [71] und einigen Erweiterungen ausgehend von den vorliegenden Ergebnissen (orangefarbene Pfade). Die gestrichelten Pfeile weisen auf Fragmente-Ionen aufgrund der Elektronenionisation hin.

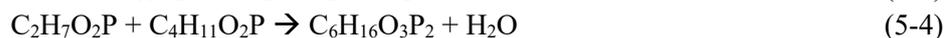
Obwohl die in der Literatur gefundenen Produkte [71] in dieser Studie bestätigt werden konnten, ist es möglich, dass Ionisationsfragmente von Molekülen mit höheren Massen diese Produkte bis zu einem gewissen Grad überlappen. Außerdem zeigt eine genauere Untersuchung der Signalintensitätskurven der ALPi-Zersetzung eine Überlagerung der Signalverläufe in Abbildung 5-16 für jene Spezies, die im selben Pfad in Abbildung 5-19 auftauchen. Aus dieser Argumentation lässt sich den vermuteten Reaktionswegen eine zeitliche Abfolge zuordnen, die auf die begünstigte Speziesbildung hinweist.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Diethylphosphinsäure ( $m/z$  122) und Ethen ( $m/z$  28) im ersten Schritt der ALPi-Pyrolyse gebildet werden [62,69]. Anschließend kann eine Unterteilung in drei Hauptreaktionspfade erfolgen. Die Spezies der in Abbildung 5-16 gezeigten überlappenden Signalintensitätskurven (1a, b und c) sind im ersten Pfad von Abbildung 5-19 wiederzuerkennen. Zunächst wird Diethylphosphinoxid ( $m/z$  106) als direktes Zersetzungsprodukt der Diethylphosphinsäure ( $m/z$  122) gebildet, bevor es entweder über die Reaktion von P-H und C=C mit Ethen unter Bildung von Triethylphosphinoxid ( $m/z$  134) reagiert (Weg a) [71] oder in parallelen Reaktionen zu mehreren niedermolekularen phosphorhaltigen Spezies weiter abgebaut wird (Wege b und c). So kommt es zur Bildung von weißem Phosphor ( $m/z$  124) (1b). Das in Abbildung 5-19 (1a) dargestellte Molekül, das dem

Signal bei  $m/z$  105 zugeordnet ist, ist vermutlich ein Fragment des Diethylphosphinoxids ( $m/z$  106) als Folge des Verlustes eines Wasserstoffatoms durch den Ionisationsprozess im Massenspektrometer.

In Abbildung 5-16 (2a) überlappen sich die Profilverläufe der Spezies bei  $m/z$  169 ( $C_4H_{11}O_3P_2$ ), 198 ( $C_6H_{16}O_3P_2$ ) und 226 ( $C_8H_{20}O_3P_2$ ) und sind dementsprechend im gekennzeichneten Ausschnitt in Abbildung 5-19 (2a und b) zu finden. Es ist davon auszugehen, dass bei der Reaktion zweier Diethylphosphinsäuremoleküle unter Wasserabgabe zunächst ein Phosphinsäureanhydrid ( $m/z$  226) gebildet wird (2a), auch wenn das Signal für Wasser bei  $m/z$  18 nicht beobachtet werden kann. Die  $H_2O$ -Konzentration im Produktgasstrom liegt vermutlich unter der Nachweisgrenze des Massenspektrometers. Durch eine anschließende Freisetzung von Ethyl und einem zusätzlichen Wasserstofftransfer, kann schließlich das Molekül bei  $m/z$  198 gebildet werden. Aufgrund des Ionisationsprozesses wird das relativ starke Signal (Abbildung 5-15) bei  $m/z$  169 als Fragment von 198, mit lediglich einer Ethylgruppe weniger interpretiert. Mit der Zuweisung von  $m/z$  169 als  $C_4H_{11}O_3P_2$  ist es unwahrscheinlich, dass dieses Molekül ein Produkt der Pyrolyse ist. Ein Nachweis von Radikalen bei dem verwendeten Versuchsaufbau (siehe Abbildung 4-9) ist aufgrund der erheblichen Rekombinationsmöglichkeiten der Radikale an den Reaktorwänden und in der Gasphase bis zur Gasentnahmestelle des MS-Systems nicht zu erwarten. Der beschriebene zweite Schritt des Pfades 2a, ausgehend von dem Phosphinsäureanhydrid bei  $m/z$  226, ist in Abbildung 5-19 in orange eingefärbt. Dieser Reaktionsschritt wird aufgrund des im Zuge dieser Arbeit beobachteten Pyrolyseverhaltens vermutet. Alternativ (Weg 2b) könnte die Spezies bei  $m/z$  198 auch über bimolekulare Reaktionen aus der zunächst gebildeten Ethylphosphinsäure ( $m/z$  94) und einem weiteren Molekül der Diethylphosphinsäure unter der Abgabe von Wasser gebildet werden, so wie es in der Literatur beschrieben wird [71].

Aus Abbildung 5-16 ist ersichtlich, dass die Signalintensitätskurven, die den Säuren bei  $m/z$  94 und 122 zugeordnet sind, sich nicht mit den Ionenprofilen bei  $m/z$  198 und 226 überlagern. Somit lässt sich vermuten, dass die Bildungen jener Spezies ( $m/z$  94 bzw. 122 und 198 bzw. 226) zu verschiedenen Reaktionszeiten unterschiedlich stark begünstigt werden. Die Signalintensitätskurven für  $m/z$  94 und 122 weisen im Vergleich zu  $m/z$  198 und 226 ein um etwa 400 s zu späteren Zeiten verschobenes gemeinsames Maximum auf. Die Bildung von  $C_6H_{16}O_3P_2$  ( $m/z$  198) durch zwei schnell aufeinanderfolgende Reaktionen kann die verschobenen Maxima erklären. Anhand von Gleichung (5-4) und Abbildung 5-19 ist zu erkennen, dass sowohl Ethyl- als auch Diethylphosphinsäure benötigt werden, um das Anhydrid mit einem  $m/z$  198 zu erzeugen. Nach ca. 300 s ändert sich der Reaktionsmechanismus und die Dehydratationsreaktionen werden nicht mehr begünstigt. Dies lässt sich in Abbildung 5-16 (2a) anhand eines abnehmenden Profilverlaufs für das Signal bei  $m/z$  198 beobachten. Daher nehmen die Signalintensitäten für  $m/z$  94 und 122 zu, bis sie ein gemeinsames verzögertes Maximum erreichen (Abbildung 5-16 (3)). Die identischen Formen für die Profile von  $m/z$  198 und 226 resultieren aus der Bildung der Anhydride in parallel ablaufenden, bimolekularen Reaktionen. Hierbei ergibt sich das Signal bei  $m/z$  198 aus der Reaktion von Ethyl- und Diethylphosphinsäure (Gleichung (5-4)). Das Signal bei  $m/z$  226 wird als ein Produkt der Reaktion aus zwei Diethylphosphinsäuremolekülen (Gleichung (5-5)) angenommen.



In der Literatur wurden von Ma et al. [71] die Bildung von Kohlenwasserstoffen wie  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$  und  $C_4H_8$  in einer Parallelreaktion (Abbildung 5-19 (2c)) neben der Produktion von  $C_6H_{16}O_3P_2$  ( $m/z$  198) vorgeschlagen. Aus diesem Grund sind die Signalintensitätskurven dieser Kohlenwasserstoffe in Abbildung 5-16 (2\*) zusammen mit denen der phosphorhaltigen Produkte (Abbildung 5-16 (2a)), die an der oben beschriebenen Anhydridbildung beteiligt sind, aufgetragen. Die Kohlenwasserstoffkurven zeigen im Vergleich zu den Phosphorverbindungen einen anderen Verlauf. Dadurch, dass diese Speziesprofile über den gesamten untersuchten Zeitbereich gleichmäßig abklingen, lässt sich darauf schließen, dass die

Kohlenwasserstoffe über den gesamten Reaktionszeitraum gebildet werden. Unter Berücksichtigung des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus von Ma et al. [71] wäre die Bildung von Ethylphosphinsäure und die damit verbundene Produktion von Ethen über Gleichung (5-3) Voraussetzung, um schließlich  $C_3H_6$  und  $C_4H_8$  zu produzieren. Da die Profile der Kohlenwasserstoffe in dem Bereich, in dem die Säurebildung besonders dominant ist (siehe Abbildung 5-16 (3), Reaktionszeitraum 300 bis 600 s) noch ihrem Trend folgen, erscheint der in der Literatur vorgeschlagene Reaktionspfad unwahrscheinlich. Es scheint vielmehr so zu sein, dass  $C_2H_4$  neben Diethylphosphinsäure im ersten Pyrolyseschritt direkt aus der Zersetzung von ALPi gebildet wird, wie es auch schon von Braun et al. beobachtet wurde [62,69]. Anschließend reagieren zwei  $C_2H_4$ -Moleküle zuerst zu  $C_4H_8$  und dann zu  $C_3H_6$ . Dieser Reaktionsweg, der mit 2\* gekennzeichnet ist, ist ebenfalls in Abbildung 5-19 in orange eingezeichnet.

Der dritte in Abbildung 5-19 dargestellte Reaktionspfad umfasst Pyrolyseprodukte, die dem Dimer der Diethylphosphinsäure ( $m/z 2 \times 122 = 244$ ), der Ethylphosphinsäure ( $m/z 94$ ) und den Spezies mit nachgewiesenen Signalen bei  $m/z 215$  und  $m/z 123$  zugeordnet sind. Die Speziesprofile dieser Moleküle sind zusammen mit der Signalintensitätskurve der Diethylphosphinsäure in Abbildung 5-16 (3) dargestellt. Wie bereits oben diskutiert, haben die Säuren bei  $m/z 94$  und  $122$  überlappende Profile, wodurch eine Verbindung zwischen beiden wahrscheinlich ist. ALPi zersetzt sich im ersten Schritt direkt zu Diethylphosphinsäure, die dann sowohl ihr Dimer ( $m/z 244$ ) bildet, als sich auch parallel zu Ethylphosphinsäure ( $m/z 94$ ) zersetzt. Aus Abbildung 5-16 (3) ist ersichtlich, dass alle Kurven, dargestellt über die Zeit die gleiche Form aufweisen, bis sie nach etwa 624 s ein gemeinsames Maximum erreichen. Dann fallen die Säuresignale langsamer ab als die der übrigen Signale für  $m/z 123$ ,  $215$  und  $244$ , die sich weiterhin vollständig überlagern. Es scheint, dass die Dimerisierung zu späteren Zeitpunkten weniger stark begünstigt ist und die Diethylphosphinsäuremoleküle eher als Monomere vorliegen, was zu einer geringeren Intensität im Dimer-Signal führt. Die für  $m/z 123$  und  $215$  gefundenen Spezies sind wahrscheinlich Fragmente des Dimers. Obwohl Ma et al. [71] das Ion bei  $m/z 215$  einer Radikalspezies zugeordnet haben, erscheint dies eher unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, dass hier zum einen ein relativ langer Strömungsreaktor mit einer effektiven Heizzone von 170 mm verwendet wurde und zum anderen die Probenahme über eine Kapillare erfolgte. Die Radikale hätten auf dem Weg vom Probenhalter bis zum Massenspektrometer genügend Zeit und Möglichkeiten zu rekombinieren. Die Fragmentierung scheint hier eine plausiblere Interpretation zu sein.

Die bei der Pyrolyse entstehenden Zersetzungsprodukte hängen also stark von der Zeit und der Temperatur ab. Dennoch sind unter allen untersuchten Bedingungen potenziell flammhemmende phosphorhaltige Spezies in der Gasphase vorhanden. Die Frage, die es nun zu beantworten gilt, ist, ob diese phosphorhaltigen Zersetzungsprodukte auch in der Gasphase existieren, wenn ALPi mit dem Polymer gemischt wird. Das Additiv oder zumindest seine phosphorhaltigen Zersetzungsprodukte müssen zusammen mit den brennbaren Polymerfragmenten in die Reaktionszone der Flamme diffundieren, um in der Gasphase als Flammenschutzmittel wirken zu können. Im Allgemeinen ist die thermische Zersetzung bei moderaten Temperaturen (bei 400 - 500 °C), der Ausgangspunkt der Polymerverbrennung (siehe Kapitel 2.1.1.), gefolgt von der Verdampfung und der diffusiven Vermischung mit der Umgebungsluft. Das Vorhandensein möglicher Radikalfänger in der Gasphase bei der Pyrolyse solcher Mischungen wird im Folgenden diskutiert.

### 5.2.1.3 UHMWPE/ALPi-Gemische

In den Massenspektren der Pyrolysereaktionen von UHMWPE/ALPi-Mischungen werden beide Arten von Spezies nachgewiesen, Kohlenwasserstoff-Ionen aus der Polyethylenzersetzung und Ionen der phosphorhaltigen Spezies aus der Flammenschutzmittelzersetzung. Das Polymer schmilzt bei relativ niedrigen Temperaturen (ca. 138 °C). Das UHMWPE ist also flüssig, während das ALPi entweder gelöst oder noch in Pulverform in die Flüssigkeit eingebettet ist. Dies ähnelt dem Mischen von Additiven mit den geschmolzenen Polymeren durch Extrusion. Dieser Herstellungsprozess ist bei der industriellen

Verarbeitung von Polymerwerkstoffen üblich [215, S. 4], auch wenn hier die Pulver bei Umgebungstemperatur gemischt wurden und beide Substanzen als Feststoffe vorlagen.

In Abbildung 5-20 sind acht Ausschnitte von mehreren  $m/z$ -Bereichen aus einem Massenspektrum nach 156 s Reaktionszeit für eine mit 15 Gew.-% AlPi gemischte Polymerprobe exemplarisch dargestellt. Das Experiment wurde bei 500 °C durchgeführt. Die Signale, normiert auf das jeweilige Maximum eines jeden Abschnittes, sind alle über einen Bereich von mindestens  $\Delta m/z = 0,3$  abgebildet. In fast allen Abschnitten werden die Signale von phosphorhaltigen Ionen von den Signalen der Kohlenwasserstoff-Ionen partiell überlagert. Im Folgenden werden nur die phosphorhaltigen Spezies namentlich oder mit ihrem  $m/z$ -Verhältnis erwähnt. Die Zuordnung der Kohlenwasserstoffe (oder Fragmente) kann Tabelle 5-6 entnommen werden.

Die jeweiligen Signale sind in Abbildung 5-20 in zwei Reihen dargestellt, beginnend mit den Signalen auf den kleinsten  $m/z$  (erste Reihe, erstes Bild) und dann aufsteigend von links nach rechts zu den höchsten  $m/z$ -Verhältnissen mit Fortsetzung in der zweiten Reihe. Die ersten beiden Abbildungen zeigen den Massenbereich von  $m/z$  94 bis 122. Diese Signale können mit der Ethyl- bzw. Diethylphosphinsäure ( $m/z$  94,02 und 122,05) assoziiert werden und sind beide teilweise von den intensiveren Kohlenwasserstoff-Signalen überlagert.

Bei höheren  $m/z$  Bereichen mit den nominellen Größen von 123 und 169, sind die gemessenen Signale der phosphorhaltigen Zersetzungsprodukte  $C_4H_{16}O_3P$  ( $m/z$  123,06) und  $C_4H_{11}O_3P_2$  ( $m/z$  169,02) neben denen von Kohlenwasserstoffen aus der Polymerzerersetzung zu finden.  $C_4H_{16}O_3P$  ist stark von einem Kohlenwasserstoff-Signal überlagert, wohingegen  $C_4H_{11}O_3P_2$  aufgrund einer nur sehr leichten Überlappung fast vollständig von dem Kohlenwasserstoff-Signal getrennt nachgewiesen werden kann. In den Bereichen höherer  $m/z$  von ca. 198 bis 244 verhält es sich ähnlich wie bereits bei 169. Neben einem phosphorhaltigen Signal können dort auch Kohlenwasserstoff-Signale mit leichter gegenseitigen Überlagerung festgestellt werden. Ausgenommen ist hier das Signal im  $m/z$ -Bereich nahe 215 ( $m/z$  215,06), welches vollständig getrennt vorliegt.

Die Form eines jeden Gesamtsignals kann gut reproduziert werden, wenn angenommen wird, dass die sich überlagernden Signale aus den separaten Pyrolyseprozessen von Flammhemmer und Polymer stammen. Eine multiple Gauß-Anpassung an das gemessene Signal hilft bei der Entfaltung der Peaks, sodass jedes Signal eindeutig als ein Produkt der AlPi- oder UHMWPE-Zersetzung zugeordnet werden kann. Diese numerisch ermittelten Kurven, sowohl die Kumulation aus beiden überlappenden Signalen als auch die Gauß-förmige Darstellung der Einzelpeaks sind ebenfalls in Abbildung 5-20 gezeigt. Die Signale, die schon bei der Pyrolyse des reinen AlPis charakteristisch waren, wurden auch im Gemisch für  $m/z \geq 94$  nachgewiesen. Die Signalintensitäten der Fragmente wie  $C_4H_{12}O_2P$  ( $m/z$  123,06) und  $C_4H_{11}O_3P_2$  ( $m/z$  169,02) sind viel höher als die Ionen der intakten Moleküle, sodass die Fragmente als klare Indikatoren für phosphorhaltige Spezies in der Gasphase dienen können. Es konnten keine neuen Spezies aufgrund von Interaktionen zwischen Polymer und Flammenschutzmittel entdeckt werden. Allerdings konnten weder Diethylphosphinoxid ( $C_4H_{11}OP$ ) bei einem  $m/z$ -Verhältnis von 106,05 noch die daraus resultierenden Produkte nach Abbildung 5-19 (1 a, b, c) ( $m/z$  34, 52, 60, 62, 74, 78, 88, 90 und 134) während der Pyrolyse des Gemisches nachgewiesen werden. Offensichtlich gehen das Polyethylen und das AlPi Reaktionen miteinander ein. Somit ergibt sich, dass eine mögliche Gasphasenaktivität von AlPi in Bezug auf dessen flammhemmenden Effekt lediglich auf der freigesetzten Diethylphosphinsäure und ihrer weiteren Abbauprodukte entlang der Pfade 2 und 3 (Abbildung 5-19) basiert. Das während der AlPi-Pyrolyse gebildete Diethylphosphinoxid nimmt wahrscheinlich an Reaktionen mit den Zersetzungsprodukten des Polymers in der kondensierten Phase teil, wodurch weder das Oxid noch dessen niedermolekulare Abbauprodukte in der Gasphase vorliegen.

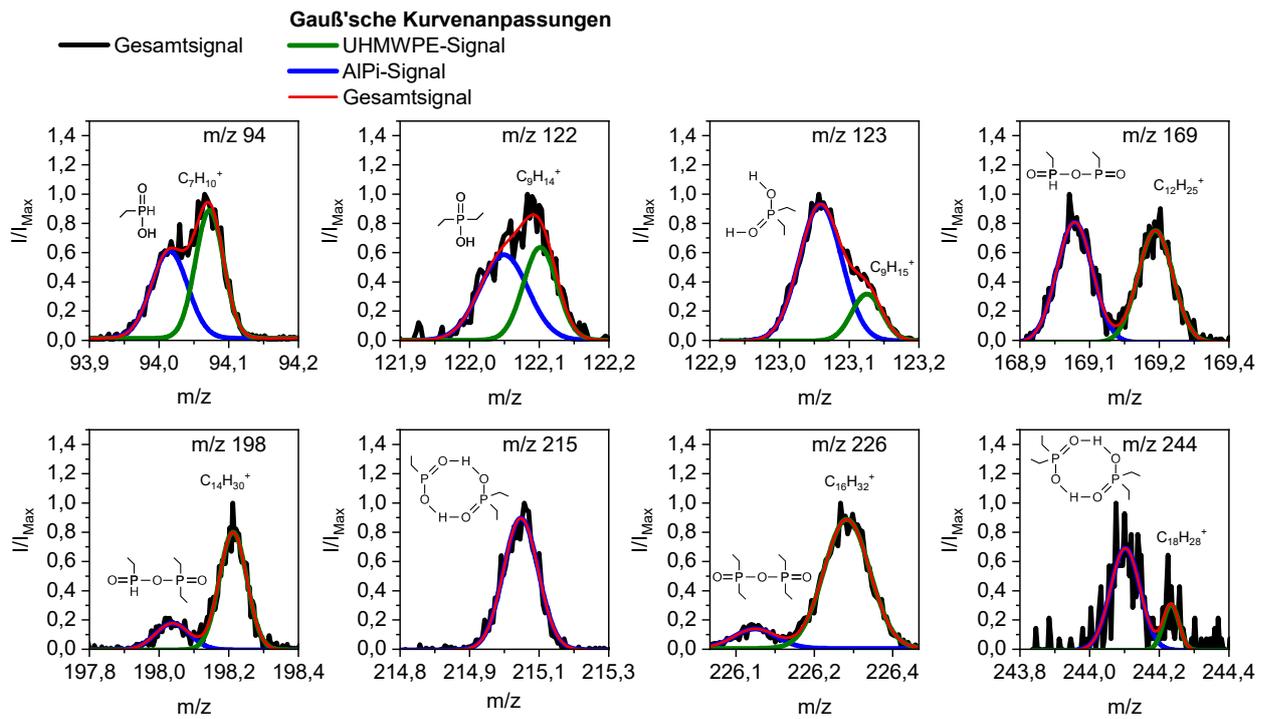


Abbildung 5-20: Auszüge aus einem Massenspektrum der Gemischpyrolyse von UHMWPE/AlPi (85/15) bei einer Temperatur von 500 °C nach 156 s Reaktionszeit. Dargestellt sind die  $m/z$  Bereiche, in denen phosphorhaltige Spezies aus der AlPi-Pyrolyse vermutet werden. Sortiert von dem kleinsten bis zum größten Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (von links nach rechts in der ersten Reihe und fortgesetzt in der zweiten Reihe). Über multiple Gauß-Kurven können die teilweise von KW-Signalen überlagerten Signale der P-haltigen Spezies voneinander getrennt werden und klar dem Zerfall des AlPis oder dem des Polymers zugeordnet werden.

In Abbildung 5-21 sind die Signalintensitätskurven für die phosphorhaltigen Spezies mit den stärksten Signalen für drei verschiedene Temperaturen (460, 480 und 500 °C) über einen Zeitraum von 1550 s gezeigt. Neben den Profilen von den  $m/z$  123, 169, 198, 215 und 226 wird ein kumuliertes Signal abgebildet, welches sich aus den Signalintensitäten aller Kohlenwasserstoffe aus Tabelle 5-6 zusammensetzt. Es sind alle Profile auf ihr jeweiliges Maximum normiert dargestellt, um eine bessere Vergleichbarkeit der verschiedenen Verläufe zu erlauben. Die weniger intensiven Signale für  $m/z$  94, 122 und 244 sind aufgrund des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses nicht gezeigt. Alle Signalprofile überlagern sich und flachen mit fortschreitender experimenteller Dauer gleichmäßig ab, bis letztendlich kein Signal mehr nachweisbar ist. Bei den Speziesprofilen höherer Temperaturen ist eine kürzere Abklingzeit zu beobachten. Interessanterweise können keine zeitabhängigen Peaks oder lokalen Maxima beobachtet werden, wie es für reines AlPi der Fall ist (siehe Abbildung 5-16 und Abbildung 5-18). Das kumulierte Kohlenwasserstoff-Signal als Resultat der Polymerzersetzung folgt ebenfalls dem Trend der Phosphorspezies. Dies deutet darauf hin, dass bei der thermischen Zersetzung des Gemisches die meisten Pyrolyseprodukte des AlPis (siehe Abbildung 5-16) wahrscheinlich bereits in der kondensierten Phase mit dem Polymer bzw. mit dessen Zersetzungsprodukten reagiert haben. Nur ein kleiner Teil der AlPi-Produkte kann daher in der Gasphase zusammen mit den ebenfalls nicht in der kondensierten Phase reagierten Produkten aus der UHMWPE-Zersetzung beobachtet werden. Die Flammhemmer-Produkte, die in Abbildung 5-19 dem Reaktionsweg 1 a, b und c zugeordnet wurden, werden offensichtlich bei Reaktionen mit dem Polymer in der kondensierten Phase verbraucht.

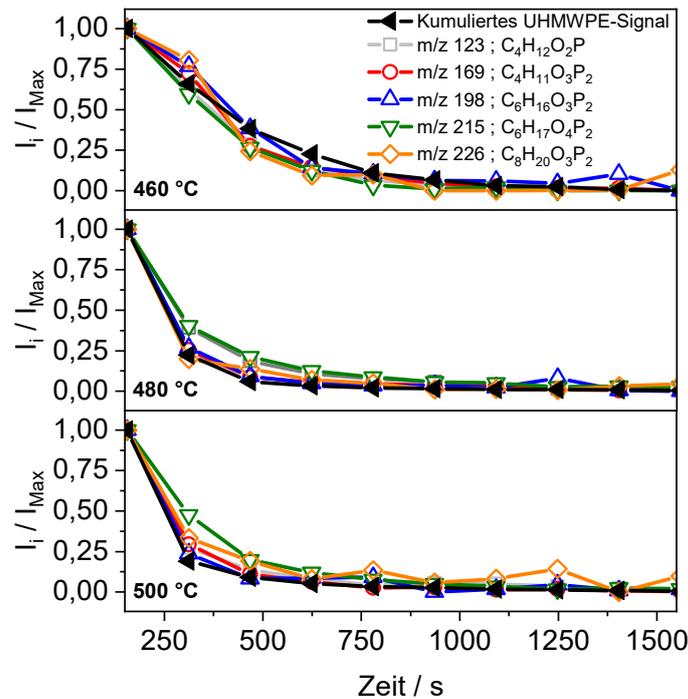


Abbildung 5-21: Zeitabhängige, normierte Signalintensitätskurven von ausgewählten Phosphorspezies, nachgewiesen während der Pyrolyse des Gemisches (UHMWPE/AlPi (85/15)) über einen Zeitraum von 1560 s.

Araujo et al. [216] fanden heraus, dass gewisse auf Phosphor basierende Additive wie Siliciumaluminiumphosphat (SAPO75) katalytisch auf die Zersetzung von Polyethylen wirken und somit dessen thermische Stabilität verringern können. Daher soll im Folgenden der Einfluss von AlPi auf die thermische Stabilität von UHMWPE diskutiert werden. In Abbildung 5-22 sind die kumulierten Signalintensitätsprofile der Pyrolyseexperimente des reinen Polyethylens, als Referenz (siehe Abbildung 5-13) den kumulierten Signalintensitätskurven aus Pyrolyse-Experimenten dreier Polymer/AlPi-Gemische mit unterschiedlichem Additivanteil (95/5, 90/10 und 85/15) bei den Temperaturen 460 und 480 °C gegenübergestellt. Die Signalintensitätsprofile der Gemische setzen sich aus der Summe von sechs ausgewählten Kohlenwasserstoff-Signalen zusammen, die dem Polymerzerfall zugeschrieben werden können:  $C_3H_8$ ,  $C_4H_6$ ,  $C_4H_8$ ,  $C_5H_{10}$ ,  $C_6H_{12}$  und  $C_7H_{14}$  ( $m/z$  42, 54, 56, 70, 84 und 98). Um einen korrekten Vergleich bezüglich Profilform zu gewährleisten, wird jede Kurve auf ihr Maximum normiert. Interessanterweise hat die Anwesenheit von AlPi keinerlei Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Polymers bei den untersuchten Temperaturen. Als Hinweis auf eine reduzierte (oder beschleunigte) Zersetzungsrates im Vergleich zu den Messungen des reinen Polyethylens, wurde ein Unterschied in der Abklingzeit der Kurven in Abhängigkeit des Additivgehalts erwartet. Stattdessen überschneiden sich die Intensitätskurven der Mischungen mit denen aus den Experimenten des reinen Polymers über den gesamten Messbereich. Eine Änderung des Pyrolysemechanismus des PE in der kondensierten Phase ist dennoch wahrscheinlich. Wie die bereits diskutierten Unterschiede zwischen den phosphorhaltigen Zersetzungsprodukten des reinen Flammenschutzmittels (Abbildung 5-16 und Abbildung 5-18) und denen der Mischung mit 15 Gew.-% (Abbildung 5-21) zeigen, findet offensichtlich eine Reaktion zwischen Polymer und Flammenschutzmittel statt.

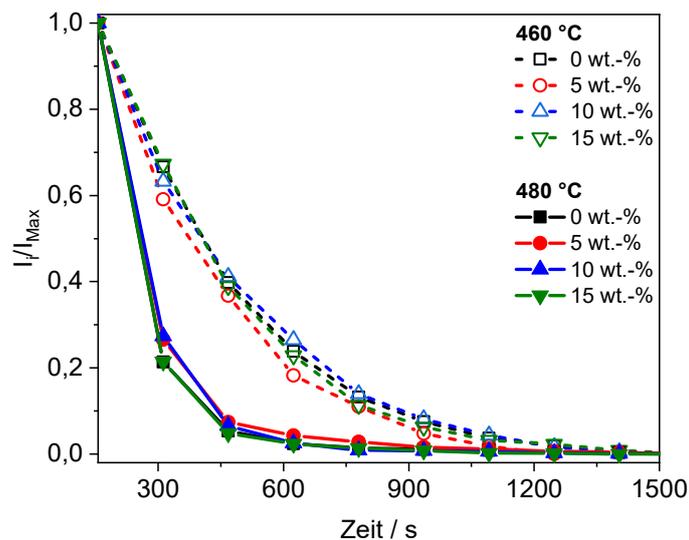


Abbildung 5-22: Zeitabhängige, normierte Signalintensitätskurven aus Experimenten mit unterschiedlichem Additivgehalt (95/5, 90/10 und 85/15). Diese Kurven wurden aus mehreren Einzelsignalen ( $m/z$  42, 54, 56, 70, 84 und 98) aufsummiert, die sich eindeutig den Produkten der UHMWPE-Pyrolyse zuordnen lassen. Als Referenz dienen die Messungen des reinen Polyethylens aus Abbildung 5-13 (100/0).

#### 5.2.1.4 Zusammenfassung isotherme Pyrolyse

Die Pyrolyse von ALPi als Flammhemmer gemischt in UHMWPE wurde experimentell mittels Massenspektrometrie untersucht. Beide Substanzen entwickeln gasförmige Zersetzungsprodukte ab Temperaturen von ca. 450 °C. Somit ist die minimale Anforderung für einen flammhemmenden Effekt in der Gasphase erfüllt: Der Flammhemmer oder zumindest dessen Zersetzungsprodukte liegen in der Gasphase vor und können dort theoretisch mit den hochreaktiven Radikalen der Verbrennungsreaktionen interagieren.

Bei UHMWPE steigen die Signalintensitäten für alle nachgewiesenen Spezies sowie die Zersetzungsraten mit der Temperatur an. Die Zusammensetzung der Gasphase bleibt für die jeweilige Temperatur über den untersuchten Zeitbereich nahezu konstant.

ALPi zersetzt sich in mehreren zeitabhängigen Schritten, wodurch sich im Laufe des Experiments sowohl die kondensierte Phase des Flammhemmers als auch die Gasphasenzusammensetzung als Funktion der Reaktionsdauer ändern. Während des gesamten Zersetzungsprozesses wird Diethylphosphinsäure direkt aus dem ALPi-Molekül gebildet, die dann auf drei Hauptreaktionsrouten weiterreagiert (Abbildung 5-19). Zunächst wird die Säure hauptsächlich zu Di- oder Triethylphosphinoxid und zu Spezies mit niedrigerem Molekulargewicht bis hin zu  $P_4$  abgebaut. In fortgeschrittenen Stadien überwiegen Dehydratisierungsreaktionen der Säure und es bilden sich Anhydride. Schließlich dimerisiert die Säure des Aluminiumsalzes und es entsteht ein Molekül mit dem doppelten Molekulargewicht. Zu späteren Reaktionszeiten nimmt die Bildung von Dimeren wieder ab und die Säure liegt eher als Monomer vor.

Die meisten der Spezies sind auch in den Experimenten, die für die Mischungen durchgeführt wurden, nachweisbar. Allerdings folgen die Signalintensitätsverläufe aller Spezies demselben gleichmäßig abnehmenden Trend und der Reaktionsablauf kann zeitlich nicht mehr getrennt werden. Die Bildung von Phosphinoxiden oder der niedermolekularen Moleküle von Route 1 (Abbildung 5-19) wurde bei der Pyrolyse der Gemische nicht beobachtet. Diese Spezies reagieren wahrscheinlich direkt in der kondensierten Phase der Mischung und sind in der Gasphase in Gegenwart von UHMWPE nicht nachweisbar. Obwohl eine Wechselwirkung zwischen dem Flammhemmer und dem Polymer angenommen wird, wurde in diesem Experiment kein direkter Einfluss des ALPis auf die Zersetzungsrate des UHMWPE oder auf seine thermische Stabilität beobachtet.

Insgesamt ist die Pyrolyse solcher Polymer/Flammschutzmittel-Systeme sehr komplex. Die Interpretation der Versuchsergebnisse ist nicht immer so eindeutig wie gewünscht, aber es lassen sich einige Erkenntnisse daraus gewinnen. Die Experimente sollten daher zukünftig auf weitere Mischungen

ausgedehnt werden. Zumindest das Ausgasen von Kohlenwasserstoffen zusammen mit phosphorhaltigen Verbindungen wurde für ein bestimmtes Temperatur- und Zeitfenster eindeutig festgestellt. Bezüglich ihrer Rolle im Flammenschutz wurden im Rahmen dieser Studie (CU) weitere Experimente durchgeführt. Das Zersetzungsverhalten der Polymer/Flammhemmer-Kombination aus Polyethylen und AlPi wurde neben den eher realitätsfremden isothermen Bedingungen im Hinblick auf echte Brandszenarien [180, S. 115] auch für dynamische Temperaturänderungen untersucht. Zusätzlich zur reinen Pyrolyse konnte der tatsächliche Einfluss des Additivs auf den Polymerbrand im Labormaßstab näher analysiert werden. Die Resultate dieser weiterführenden Experimente werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

### 5.2.2 Dynamische Pyrolyse

Zuvor wurden die Ergebnisse aus denen bei unterschiedlichen Temperaturen (410 bis 500 °C) durchgeführten isothermen Pyrolyseexperimente für das System UHMWPE/AlPi erörtert. Es sollte ein Einblick bezüglich der zu erwartenden Zersetzungstemperatur, den zeit- und temperaturabhängigen Zersetzungsprodukten und den Wechselwirkungen der beteiligten Komponenten untereinander erlangt werden. Hier wurde jedes Experiment isotherm bei einer definierten Temperatur durchgeführt. In der Realität, also in echten Brandszenarien, findet die Pyrolyse vorwiegend dynamisch statt. Ausgehend von einer externen Quelle (z. B. Brand) wird Wärme auf das Polymer übertragen, wodurch sich dessen Temperatur innerhalb eines bestimmten Zeitraums erhöht. Ist die Grenze der thermischen Stabilität erreicht, beginnt sich das Polymer zu zersetzen. Die Heizrate kann hier den Zersetzungsprozess stark beeinflussen [180, S. 113–114]. Daher wurde in dynamischen Pyrolyseexperimenten mittels TGA unter moderaten Heizraten ( $\beta \leq 50 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) die thermische Zersetzung beider Reinstoffe und deren Gemische untersucht. Zusätzlich wurde der Flammhemmer mit der Methode der DMSTA bezüglich seines Pyrolyseverhaltens und seiner Zersetzungsprodukte unter einer sehr hohen Heizrate von  $\beta = 70 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  analysiert. Heizraten in der Größenordnung von 10 bis 100  $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$  sind üblicherweise bei realen Brandszenarien vorzufinden [180, S. 115]. Die Zersetzungsdaten aus diesen Schnellpyrolyse-Experimenten wurden anschließend mit den Ergebnissen der TGA-Versuche verglichen.

#### 5.2.2.1 Schnellpyrolyse von AlPi (DMSTA)

Die Anwesenheit von phosphorhaltigen Verbindungen in der Gasphase kann ein Hinweis auf eine Gasphasenaktivität des jeweiligen Flammhemmers sein. Aus diesem Grund wird diesen Zersetzungsprodukten bei den massenspektrometrischen Untersuchungen besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Die Experimente bezüglich der thermischen Zersetzung erfolgte über die DMSTA-Methode (siehe Kapitel 4.2.3.1) bei einer Heizrate von etwa  $70 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ . In Abbildung 5-23 sind in zwei Darstellungen (a und b) die zeitlich aufgelösten Signalintensitätsverläufe der Pyrolyseprodukte von reinem AlPi gezeigt.

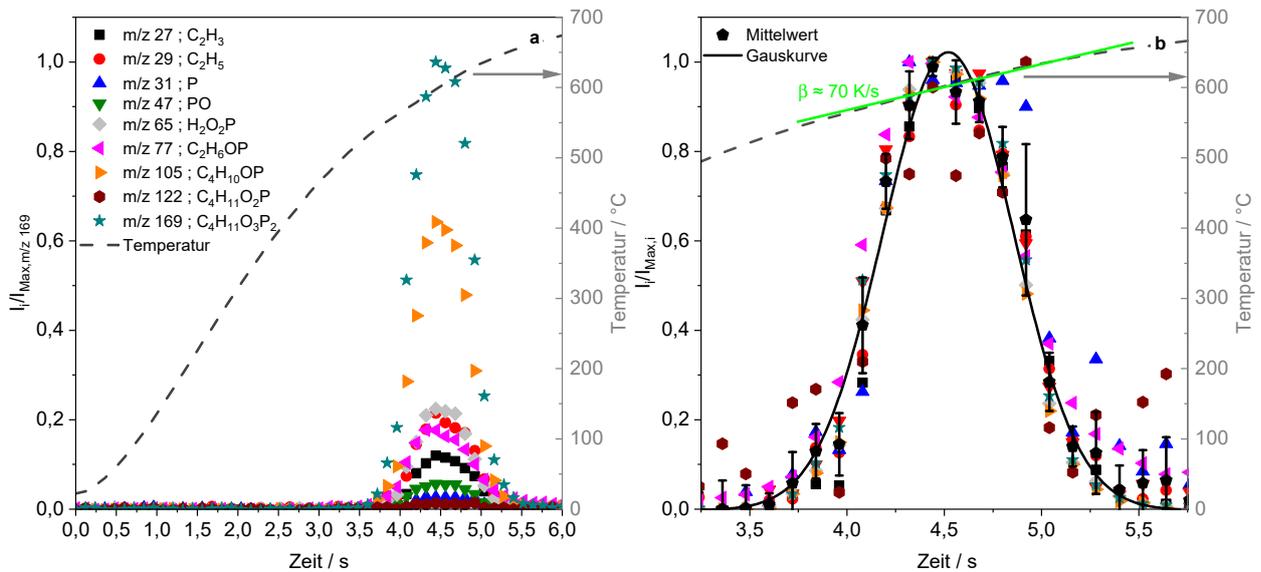


Abbildung 5-23: Zeitabhängige Speziesprofile der ALPi Pyrolyseprodukte, aufgenommen mittels der DMSTA-Methode, normiert auf das Maximum des intensivsten Signals (m/z 169) (a) und normiert auf ihr jeweiliges Maximum (b). Auf der sekundären Ordinate ist in beiden Diagrammen die Temperaturskala des simultan gemessenen zeitaufgelösten Temperaturprofils angegeben.

In „a“ sind die Profilverläufe der integrierten Signale auf das intensivste Signal bei einem m/z-Verhältnis von 169 normiert dargestellt, wohingegen in „b“ jedes Signal auf sein jeweiliges Maximum referenziert wird. Für Letzteres ergibt sich somit eine einfachere Vergleichbarkeit der einzelnen Profilverlaufsformen. Zusätzlich werden die zeitaufgelösten Temperaturprofile mit den entsprechenden Werten auf der sekundären y-Achse dargestellt. Es ergibt sich ein ähnlicher Trend für alle nachgewiesenen Signale. Der Mittelwert der normierten Signale kann daher empirisch durch eine Gauß-Kurve (volle Halbwertsbreite  $\text{FWHM} = 0,79 \text{ s}$ , engl. full width at half maximum) beschrieben werden, die nach einer Versuchsdauer von ca. 4,5 s bei einer Temperatur von ca. 650 °C ihren Scheitelpunkt aufweist. Für diesen Bereich von ca. 3,5 bis 5,5 s liegt eine nahezu lineare Heizrate von ca.  $70 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  vor. Die Spezies mit den besten Signal/Rausch-Verhältnissen aus der DMSTA-Messung sind im Folgenden mit absteigender Maximalintensität nach Abbildung 5-23 (a) aufgeführt: m/z 169, 105, 65, 29, 77, 27, 47, 31 und 122. Die Zuordnungen der gezeigten Signale zu ihrer wahrscheinlichsten chemischen Struktur sind in Tabelle 5-7 aufgelistet.

Tabelle 5-7: Zersetzungsprodukte von Aluminiumdiethylphosphinat aus der dynamischen Pyrolyse. Hier sind die Ergebnisse aus den DMSTA-Experimenten mit Resultaten aus der Literatur [65] (Direktpyrolyse) gegenübergestellt.

m/z	DMSTA (diese Arbeit)	Direktpyrolyse (Kaya et al. [65])
27	$\text{C}_2\text{H}_3$	
29	$\text{C}_2\text{H}_5$	
31	P	
47	PO	
65	$\text{H}_2\text{O}_2\text{P}$	$\text{H}_2\text{O}_2\text{P}$
77	$\text{C}_2\text{H}_6\text{OP}$	
94		$\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2\text{P}$
105	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{OP}$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{OP}$
122	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{P}$	
169	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}_2$	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}_2$
269		$\text{Al}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$
413		$\text{Al}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5)$
505		$\text{Al}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5)(\text{O}_2\text{PC}_2\text{H}_5)$
601		$\text{Al}_2[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3(\text{O}_2\text{PC}_2\text{H}_5)_2$
659		$\text{Al}_2[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_5$

Aufgrund der Ionisationsenergie von 70 eV sind hauptsächlich Fragment-Ionen nachweisbar. Anhand der Literatur [65,71] und der Ergebnisse der isothermen Pyrolyse des Systems UHMWPE/AlPi (siehe Kapitel 5.2.1.2) können auch für die dynamischen DMSTA-Experimente Rückschlüsse auf mögliche molekulare Vorläufer der nachgewiesenen Ionen aufgestellt werden. Von Braun et al. [69,70] ist bekannt, dass zwei der wichtigsten Pyrolyseprodukte von AlPi durch die Diethylphosphinsäure ( $m/z$  122) und das Ethen ( $m/z$  28) gegeben sind. Letzteres konnte nicht nachgewiesen werden. Lediglich ein mögliches Fragment-Ion ( $m/z$  27) des Ionisationsprozesses konnte mittels DMSTA erfasst werden. Diethylphosphinsäure als direktes Pyrolyseprodukt von AlPi zersetzt sich analog zu Abbildung 5-19 weiter zu Diethylphosphinoxid ( $m/z$  106). Aufgrund der hohen Ionisationsenergie von 70 eV sind hier allerdings lediglich zwei Fragment-Ionen-Signale des Oxids, jeweils reduziert um ein Wasserstoffatom bzw. ein Ethylmolekül bei  $m/z$  105 und 77, zu sehen. Im weiteren Reaktionsverlauf wird das Phosphinoxid bis hin zu weißem Phosphor ( $m/z$  124) abgebaut. Das Signal bei  $m/z$  31 ist ein Hinweis auf das kristalline Phosphor-Allotrop und wird als Fragment-Ion interpretiert. Infolge der Resultate aus den isothermen Experimenten, bei denen der Nachweis von  $P_4$  ( $m/z$  124) in der Gasphase erbracht wurde (siehe Abbildung 5-18, Abbildung 5-19), erscheint diese Annahme sinnvoll. Das Vorhandensein von atomarem P ist bei den untersuchten Temperaturen von unter 800 °C eher unwahrscheinlich. In der Gasphase liegt Phosphor bevorzugt in seiner tetraedrischen Form ( $P_4$ ) vor bevor es sich bei höheren Temperaturen zu Diphosphor ( $P_2$ ) zersetzt [217,218, S. 202]. Alternativ kann aus Diethylphosphinsäure unter Ethenfreisetzung auch Ethylphosphinsäure ( $m/z$  94) gebildet werden [71]. Letztere wurde in dieser Studie nicht direkt nachgewiesen, aber die gefundenen Fragment-Ionen könnten diesen Reaktionsweg bestätigen. Ein Fragment der Ethylphosphinsäure um ein Ethylmolekül reduziert kann bei  $m/z$  65 nachgewiesen werden. Ethylphosphinsäure reagiert in bimolekularen Reaktionen mit einem weiteren Diethylphosphinsäuremolekül unter Abgabe von Wasser zu einem Anhydrid bei  $m/z$  198, was zu einem Fragment bei  $m/z$  169 führt. In Abbildung 5-24 sind die oben beschriebenen, hypothetischen Produkte der dynamischen AlPi-Pyrolyse aus den DMSTA-Experimenten dargestellt. Die Basis hierfür liefern die Vorarbeit von Ma et al. [71] und die Ergebnisse aus den isothermen Experimenten dieser Arbeit (siehe Kapitel 5.2.1.2). Die eingerahmten Spezies stammen aus den DMSTA-Versuchen. Die gestrichelten Pfeile deuten auf Fragment-Ionen hin.

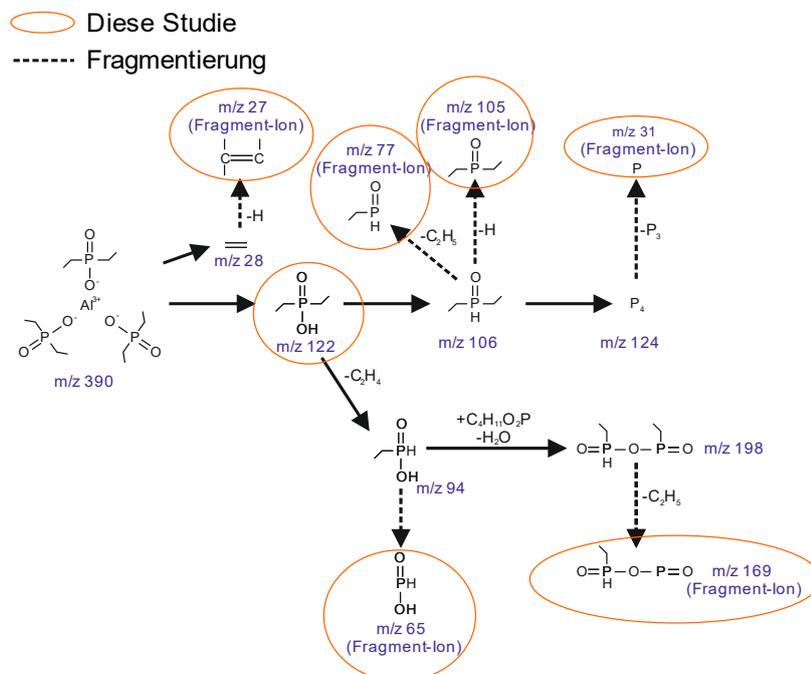


Abbildung 5-24: Vermutete Reaktionswege nach Ma et al. [71] und den Erkenntnissen aus den Experimenten zur isothermen Pyrolyse von AlPi (siehe Kapitel 5.2.1.). Die eingerahmten Spezies stammen aus dem Nachweis der DMSTA-Versuche. Die gestrichelten Pfeile weisen auf mögliche Fragment-Ionen aufgrund des Ionisationsprozesses mit einer Ionisationsenergie von 70 eV hin.

Es zeigt sich, dass unter dynamischen Bedingungen ähnliche Produkte wie unter isothermen Bedingungen gebildet werden. Hinsichtlich der identisch verlaufenden Speziesprofile in Abbildung 5-23 (b), beschrieben durch die empirisch ermittelte Gauß-Kurve, ist hier eine Zersetzung von ALPi unter einem zeitunabhängigen Pyrolysemechanismus denkbar. Hierauf wird später noch im Detail eingegangen.

### 5.2.2.2 Dynamische Pyrolyse unter moderaten Temperaturen (TGA)

Aus dynamischen TGA-Experimenten lassen sich zusätzliche Informationen über das Zersetzungsverhalten während der Pyrolyse treffen. Im Folgenden wird die thermische Zersetzung sowohl von ALPi als auch von UHMWPE und deren Gemischen unter moderaten Heizraten mittels TGA ( $\beta \leq 50 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) untersucht. In Abbildung 5-25 ist das Ergebnis eines solchen TGA-Experiments für die ALPi-Pyrolyse bei einer Heizrate von  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  dargestellt. Der relative Massenverlust (%TG) während des Pyrolyseprozesses und dessen Ableitung nach der Zeit (dTG) werden hier als Funktion der Temperatur abgebildet. Die Zersetzung beginnt bei ca.  $440 \text{ }^\circ\text{C}$  und erreicht eine maximale Zersetzungsrate von ca.  $3,3 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$  bei etwa  $480 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Pyrolyse ist bei ca.  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  abgeschlossen und es liegt ein Probenrückstand von ca. 20 % der anfänglich eingewogenen Probenmasse von 10 mg im Tiegel vor. Wie in Kapitel 4.2.3.2 beschrieben, lassen sich die gemessenen dTG Kurven aus dynamischen, nicht-isothermen TGA-Experimenten empirisch durch eine Asym2sig-Funktion (Gleichung (4-16)) beschreiben. Findet die Massenabnahme im Laufe des Experiments in einem Schritt statt (z. B. durch eine Einschritt-Reaktion ( $A \rightarrow B$ ) oder ausschließlich durch Verdampfung), so lässt sich die zeitlich abgeleitete Kurve für diese Massenänderung gut durch eine einzelne Asym2sig-Funktion darstellen. Sind jedoch zwei oder mehr Prozesse, die in einem sehr ähnlichen Temperaturbereich ablaufen, am Massenverlust beteiligt, so überlagern sich diese Prozesse. Die Abbildung des gesamten dTG-Profiles muss dann über mehrere separate Asym2sig-Funktionen mit jeweils individuellen Parametern erfolgen. Somit lässt sich die Anzahl der wichtigsten am Gesamtmassenverlust teilnehmenden Prozesse abschätzen.

Ein Versuch der Anpassung einer einzigen Asym2sig-Kurve an das gemessene dTG-Signal in Abbildung 5-25 auf Basis des Levenberg-Marquardt-Algorithmus mithilfe der kommerziell erhältlichen Software OriginPro 2019b resultiert in einer unzureichenden Genauigkeit (a). Aufgrund eines kleinen „Knicks“ in der dTG-Kurve bei ca.  $460 \text{ }^\circ\text{C}$  ist auf mindestens einen zusätzlichen an der Gesamtreaktion beteiligten Prozess zu schließen. Eine Aufsummierung von zwei separaten Asym2sig-Kurven mit unterschiedlichen abhängigen Parametern führt zu einem durchaus besseren Resultat, wie in Abbildung 5-25 (b) zu erkennen ist. Allerdings werden zwischen dem Experiment und den berechneten Kurven noch leichte Abweichungen zueinander festgestellt. Aus den zugehörigen Residuenverläufen, die sich jeweils aus der Differenz zwischen den experimentell ermittelten Kurven (dTG bzw. TG) und den Berechnungen ergeben, ist zu erkennen, dass sich die relativen Massenverluste aus der Berechnung und dem Experiment maximal um bis zu zwei Prozentpunkte über den gesamten Temperaturbereich voneinander unterscheiden. Eventuell überlagern sich weitere am Massenverlust teilnehmende Prozesse. Durch eine zusätzliche dritte Asym2sig-Kurve können die dTG- bzw. TG-Kurvenverlaufsformen in Abbildung 5-25 (c) empirisch vollständig beschrieben werden ( $R^2 = 0,99989$ ). Die Residuenverläufe zeigen über den kompletten Temperaturbereich einen annähernd konstanten Wert nahe null. Diese daraus ersichtlichen geringen Unterschiede zwischen der Messung und der Berechnung lassen auf eine hohe Qualität der numerischen Anpassung an die Messdaten schließen. Allerdings besteht bei der Verwendung von mehr als nur einer Asym2sig-Kurve zur Datenanpassung die Möglichkeit, dass sich die veränderlichen Parameter  $x_c$ ,  $A$ ,  $w_1$ ,  $w_2$  und  $w_3$  der jeweiligen Kurven aus Gleichung (4-16) gegenseitig beeinflussen können und Kovarianzen bilden. Dies bedeutet, dass bestimmte Kombinationen dieser Parameter zum gleichen Anpassungserfolg führen können. Daher darf die Aussagekraft der Einzelsignale bezüglich der Form und des Anteils an der Gesamtreaktion hier nicht überinterpretiert werden. In Anhang 7.5 sind die Kovarianz- bzw. die Korrelationsmatrizen für die Anpassung an die experimentellen Werte durch drei separate Asym2sig-Kurven dargestellt. Hieraus geht zwar eine gegenseitige Abhängigkeit der einzelnen Parameter

untereinander hervor, dennoch kann an diesem Punkt zusammenfassend erwähnt werden, dass an der gesamten Massenabnahme mindestens drei Prozesse beteiligt zu sein scheinen.

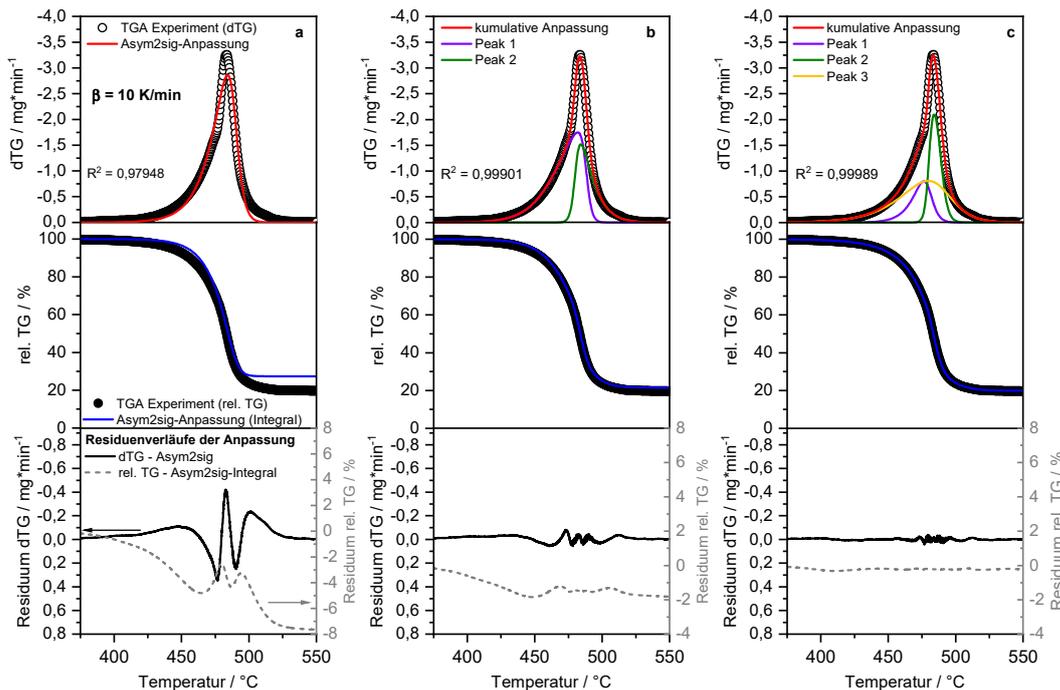


Abbildung 5-25: Numerische Anpassungsversuche an das TGA-Experiment für AlPi bei einer Heizrate von  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  mit unterschiedlicher Annahme der Mindestanzahl an beteiligten Einzelreaktionen. a) eine Reaktion, b) zwei Reaktionen, c) drei Reaktionen. Die durchgezogenen roten Linien zeigen dabei das Ergebnis der numerischen Anpassung an das gesamte dTG-Signal. Die Kurven violett, grün und gelb bilden visuell die Teilergebnisse dieser Gesamtanpassung ab. Die blauen Kurven stellen das Integrationsergebnis der Gesamtanpassungen über die Zeit dar und sind ebenfalls über die Temperatur zusammen mit dem experimentell ermittelten relativen Massenverlust aufgetragen. Zur Quantifizierung der Anpassungsqualitäten an die dTG bzw. TG Kurven sind für a, b und c die jeweiligen Residuenverläufe (Differenz aus den Messdaten und den Berechnungsergebnissen) über die Temperatur abgebildet.

Alternativ lassen sich komplexe Mehrschrittreaktionen auch über die so genannten isokonversionalen Methoden beschreiben, die von Parametern wie den Aktivierungsenergien, den präexponentiellen Faktoren und den kinetischen Funktionen der einzelnen am Gesamtprozess beteiligten Reaktionen abhängen [104]. Die Bestimmung dieses kinetischen Triplets soll aber nicht Gegenstand dieser Arbeit sein.

Die Annahme eines temperaturabhängigen Mehrschritt-Zersetzungsmechanismus von AlPi steht zwar im Widerspruch zu den Ergebnissen früherer Arbeiten [33,70], dennoch wird davon berichtet, dass AlPi sowohl verdampft als auch sich teilweise zersetzt. Ebenfalls scheint die verwendete TA-Apparatur das Ergebnis stark zu beeinflussen. Sowohl die Sensibilität der Waage, die Beschaffenheit der Tiegel (Material und Geometrie) als auch die Anordnung zwischen dem Probentiegel und dem Ofen (siehe Kapitel 3.1.1) können für stark abweichende Ergebnisse sorgen.

### Einfluss der Anfangsmasse auf die Pyrolyse von AlPi

Randbedingungen wie die Anfangsmasse der Probe können einen starken Einfluss auf die Messergebnisse haben. In Abbildung 5-26 sind die Massenverlustkurven (a) und die dTG-Kurven (b) der AlPi-Pyrolyse für unterschiedliche Anfangsprobenmassen (1, 5, 10 und 50 mg) über die Temperatur bei einer Heizrate von  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  dargestellt. Aus den TG-Signalverläufen ist zu erkennen, dass sich mit steigender Anfangsprobenmasse die Massenverlustkurven zu höheren Temperaturen verschieben. Die jeweiligen maximalen Massenverlustraten können aus den zugehörigen dTG-Kurven entnommen werden und sind in Tabelle 5-8 für jede untersuchte Anfangsprobenmasse aufgelistet. Mit dem Erhöhen der Anfangsmasse wird der Wärmeleitwiderstand innerhalb der Probe erhöht, was letztlich diese Verschiebung in der Pyrolysetemperatur bewirkt [219,220]. Zusätzlich führt eine Steigerung der Anfangsmasse zu einer

verstärkten Ausbildung einer am Ende des Experimentes verbleibenden Rückstandsschicht im Tiegel. Die relativen Rückstandsmengen für jede untersuchte Anfangsmasse sind ebenfalls in Tabelle 5-8 aufgeführt.

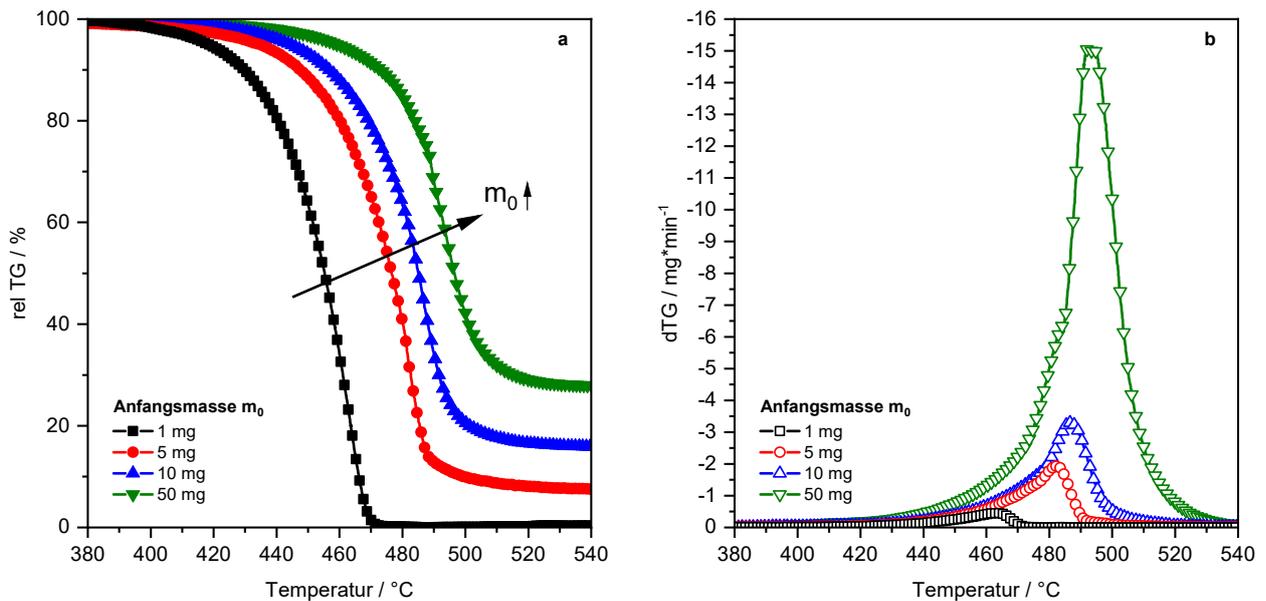


Abbildung 5-26: TG (a)- und dTG (b)- Signale von Proben reinen ALPi bei unterschiedlichen Anfangsmassen (1; 2,6; 5,2; 10 und 50 mg). Die Heizrate beträgt für alle hier dargestellten Experimente  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Nach der Pyrolyse einer ALPi-Probe von 1 mg Anfangsmasse kann ein Rückstand von ca. 0,1 % registriert werden, wohingegen bei einer Probe von 50 mg Ausgangsmenge ca. 28 % nach dem Experiment als Rest im Tiegel zurückbleibt. Bei der thermischen Zersetzung unter inerter Atmosphäre von Cellulose [219,221,222] konnte ein vergleichbarer Effekt festgestellt werden. Aufgrund von Sekundärreaktionen, ausgelöst von primären flüchtigen Zersetzungsprodukten, die durch die Reaktionsumgebung transportiert werden, kann sich ein Verkohlungsrückstand ausbilden.

Die Massenabnahme bei den Experimenten mit ALPi erfolgt durch zwei parallel ablaufende Prozesse, Verdampfung und Zersetzung [69,70]. Bei einer Anfangsmasse von 1 mg (schwarze Kurve) ist der Temperaturbereich, an dem die Massenänderung zu registrieren ist, zu niedrigeren Temperaturen verschoben als bei den Versuchen mit höheren Anfangsmassen. Hier ist die Rückstandsbildung minimal. In Abbildung 5-27 sind die aus Abbildung 5-26 bekannten TG- bzw. dTG-Signale für die Anfangsmasse von 1 mg und einer Heizrate von  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  zusammen mit einer numerisch an die Messdaten angepassten Asym2sig Funktion nach Gleichung (4-16) (rote Kurve) über die Temperatur dargestellt. Ebenfalls wird die nach der Zeit integrierte Anpassungsfunktion gezeigt (blaue Kurve).

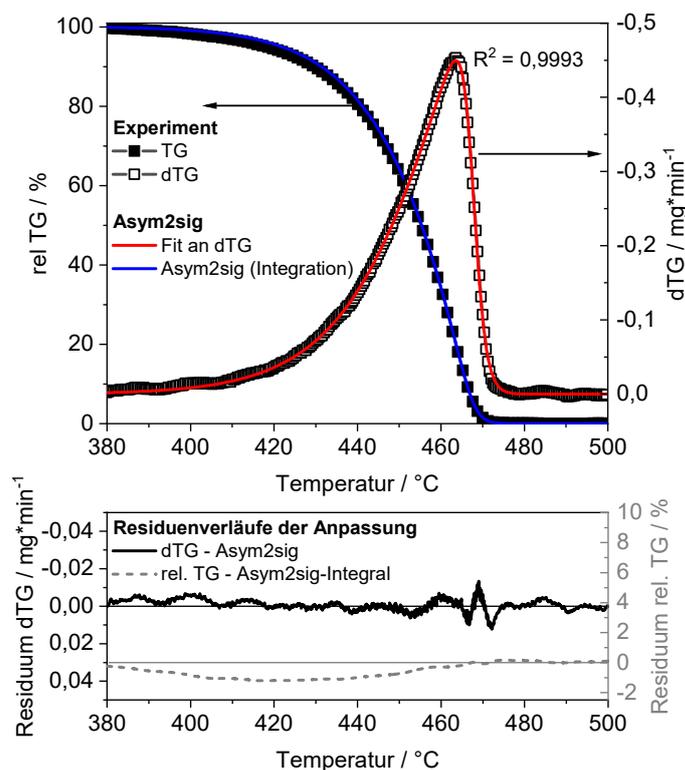


Abbildung 5-27: TG-bzw. dTG-Signalverläufe der Pyrolyse von AlPi mit  $m_0 = 1 \text{ mg}$  und  $\beta = 10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ , dargestellt über die Temperatur. Die durchgezogenen Linien zeigen das Ergebnis der numerischen Anpassung an das dTG-Signal (rot) bzw. dessen Integration über die Zeit (blau), ebenfalls über die Temperatur aufgetragen. Zur Quantifizierung der Anpassungsqualitäten der Asym2Sig-Funktion an die dTG bzw. TG Kurven sind die jeweiligen Residuenverläufe über die Temperatur abgebildet.

Die empirisch ermittelten Kurvenverläufe, ausgehend von lediglich einer Asym2sig-Funktion zur Beschreibung des dTG-Signals, zeigen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Signalkurven. Die Massenabnahme geschieht ohne das Ausbilden einer Koksschicht, sodass sich am Ende des Experiments die Probe vollständig verflüchtigt hat. Hier wird kein parallel ablaufender Prozess vermutet. Der benötigte Temperaturbereich ist für die thermische Zersetzung von AlPi offenbar noch nicht erreicht worden und die Massenabnahme kann hier ausschließlich durch Verdampfung bzw. Sublimation des Flammhemmers erklärt werden. Wie oben bereits erwähnt, findet für größere Anfangsmengen ( $> 1 \text{ mg}$ ) die Massenabnahme bei höheren Temperaturen statt und es bildet sich im Laufe des Experimentes ein Rückstand im Tiegel aus, was auf Zersetzung des Ausgangsmoleküls hindeutet. Zunächst ist eine Massenabnahme durch Verdampfung zu registrieren, bis dann ab dem Erreichen des notwendigen Temperaturbereichs für die thermische Zersetzung sich die Verdampfung mit Pyrolysereaktionen überlagert (siehe exemplarisch für  $m_0 = 10 \text{ mg}$  in Abbildung 5-25). Die thermische Zersetzung resultiert in der Ausbildung fester Zersetzungsprodukte, die am Ende des Experimentes als Rückstand im Tiegel anfallen.

Diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen aus den massenspektrometrischen Experimenten überein. Dort konnten in der Gasphase keine aluminiumhaltigen Spezies nachgewiesen werden. Eine Erklärung dafür kann in der beobachteten Rückstandsbildung während dieser TGA-Versuche gefunden werden. Diese Koksschicht besteht aus kohlenstoffhaltigen Strukturen, stammend aus der Kondensation der Abbauprodukte des Diethyl-Teils des AlPi-Moleküls und kristallisierten Aluminiumphosphaten [33]. Somit lässt sich vermuten, dass ein Großteil des Aluminiumanteils des AlPis in der kondensierten Phase als Rückstand zurückbleibt und die Fähigkeit von AlPi bestätigt wird, auch eine flammhemmende Wirkung in der kondensierten Phase zu haben.

Tabelle 5-8: Relative Rückstandsmengen am Ende der TGA-Experimente bei verschiedenen Anfangsmassen und Heizraten. <sup>a</sup>Gemittelt aus jeweils zwei Messungen mit deren Standardabweichung als Unsicherheit.

Heizrate / Kmin <sup>-1</sup>	m <sub>0</sub> / mg	<sup>a</sup> dTG <sub>Max</sub>	<sup>a</sup> Rückstand / %
<b>konstante Heizrate</b>			
10	1	463,54 ± 1,48	0,1 ± 0,17
	5	482,21 ± 0,43	8,06 ± 0,12
	10	486,98 ± 0,1	18,33 ± 3,03
	50	493,4 (nur eine Messung)	27,9
<b>konstante Anfangsmasse</b>			
1		458,03 ± 0,36	12,802 ± 2,85
2,5		465,63 (nur eine Messung)	21,98
10	10	486,98 ± 0,1	18,33 ± 3,03
30		498,49 ± 0,04	23,58 ± 0,19
50		506,70 ± 0,35	22,98 ± 0,11

Neben des Temperatureinflusses hat zusätzlich der mit der Anfangsmasse steigende Massentransportwiderstand im Tiegel [219] einen Einfluss auf die Rückstandsbildung. Ist die Anfangsmenge groß genug, kann die an der Oberfläche des Tiegels gebildete Koksschicht als Diffusionsbarriere für die darunterliegende Gasphase fungieren. Diese Hypothese ist in Abbildung 5-28 schematisch dargestellt:

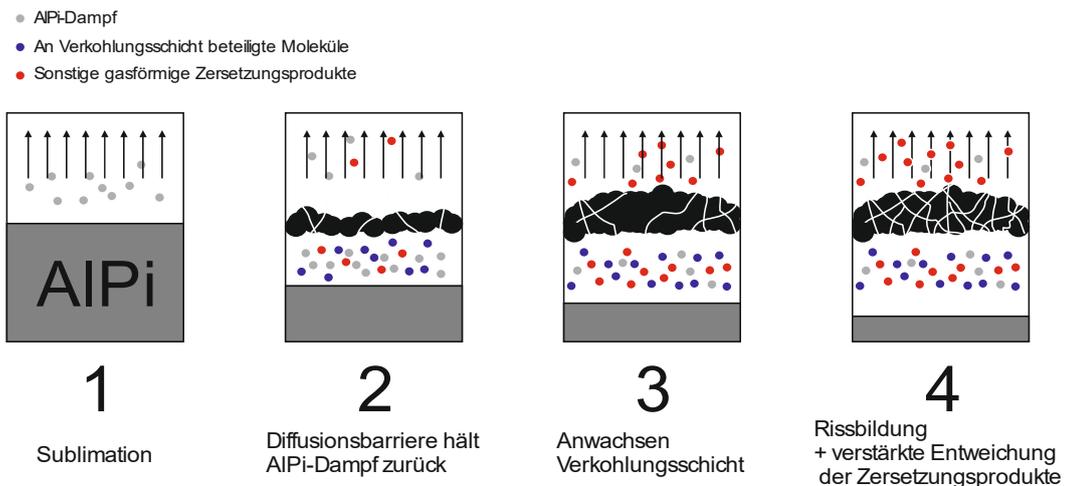


Abbildung 5-28: Schematische Darstellung des zeit- und temperaturabhängigen Schichtwachstums mit anschließender Rissbildung während der Pyrolyse im TGA Tiegel.

Zunächst sublimiert ALPi (1), bis es sich ab einer gewissen Temperatur teilweise zersetzt [62,69] und es zur Ausbildung einer Koksschicht kommt (2). Das nachsublimierende ALPi unterliegt somit einem limitierten Massentransport und einer längeren Verweilzeit im Tiegel. Durch die längere Reaktionszeit kann mehr ALPi zersetzt werden, wodurch sich die Koksschicht weiter ausbildet (3). Dies führt dazu, dass gerade bei höheren Anfangsmassen ein größerer Rückstand im Tiegel verbleibt. Die entstehenden gasförmigen Zersetzungsprodukte können entweichen, wenn die Koksschicht ausreichend dünn ist oder Rissbildung in der Schicht auftritt [219] (4).

### **Einfluss der Heizrate auf die Pyrolyse von ALPi**

Ein ähnliches Verhalten bezüglich der Rückstandsbildung kann ebenfalls beobachtet werden, wenn die Heizrate variiert wird. In Abbildung 5-29 sind die relativen Massenverlust- und dTG-Kurven (a bzw. b) der ALPi-Pyrolyse für fünf verschiedene Heizraten (1; 2,5; 10; 30; 50 K·min<sup>-1</sup>) als Funktion der Temperatur

dargestellt. Die eingewogene Anfangsmasse wurde bei jedem dieser Experimente auf  $10 \pm 0,04$  mg festgelegt.

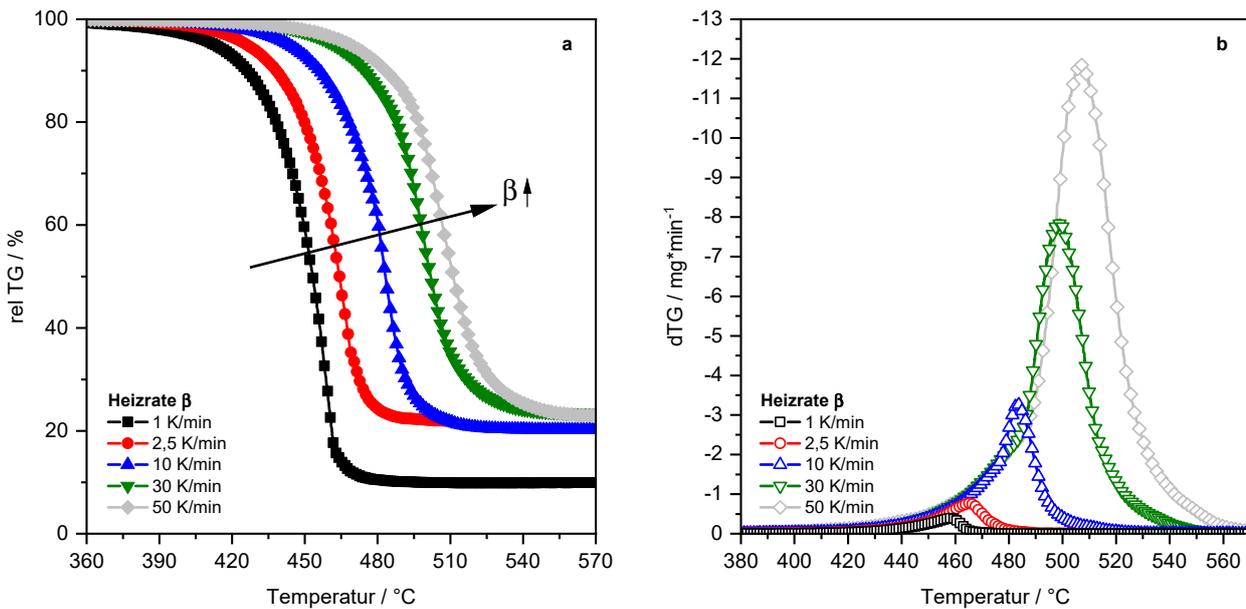


Abbildung 5-29: TG- und dTG-Kurven aus Versuchen mit reinem AlPi bei unterschiedlichen Heizraten (1; 2,5; 10, 30 und 50 Kmin<sup>-1</sup>). Die Anfangsmasse beträgt für alle hier dargestellten Experimente 10 mg.

Je geringer die Aufheizrate ist, desto niedriger ist der Temperaturbereich, bei dem ein Massenverlust festgestellt werden kann. Mit steigender Aufheizgeschwindigkeit verschiebt sich der Pyrolyseprozess sowohl aufgrund der thermischen Trägheit der Probe als auch aufgrund der mit der Temperatur steigenden Reaktionsgeschwindigkeit zu höheren Temperaturen [219,220]. Die Rückstandsbildung und die maximalen Zersetzungsraten sind in Tabelle 5-8 für alle Versuchsbedingungen dieser Versuchsreihe aufgelistet. Offensichtlich ist der Verkohlungsrückstand bei Heizraten  $> 1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  relativ konstant bei einem Wert zwischen etwa 18 und 23 %, während bei der niedrigsten Aufheizgeschwindigkeit ein deutlicher Unterschied in der Rückstandsmenge zu beobachten ist. Interessant ist, dass sich bei Heizraten von  $\beta \geq 2,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  immer eine ähnliche Rückstandsmenge am Ende des Experiments ergibt. Dies könnte damit zusammenhängen, dass aufgrund der Tiegelgeometrie die Rückstandsbildung limitiert ist. Jenes Argument wird dadurch erhärtet, dass sich bei den Versuchen mit variierender Anfangsmasse (siehe Abbildung 5-26) und der maximalen Einwaage von 50 mg ein vergleichbarer Wert von ca. 28 % ergibt. Dieser Wert bzw. dessen ungefähre Größenordnung lässt sich vermutlich mit den hier verwendeten Tiegeln nicht überschreiten.

Anhand der dTG-Kurven (b) ist, vergleichbar zu den Experimenten mit variierender Anfangsmasse ab einer gewissen Temperatur ein „Knick“ in den Kurvenverläufen zu erkennen. Dies deutet auf eine Änderung des Prozesses bezüglich des Massenverlustes hin. Bei der Aufheizrate von  $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  liegt die Temperatur für den gesamten Bereich unter der Zersetzungstemperatur von AlPi, weshalb hier der Massenverlust hauptsächlich durch Verdampfung bzw. Sublimation zu erklären ist. Dennoch ist eine geringe Rückstandsmenge von ca. 10 % festzustellen. Entweder handelt es sich hierbei um nichtverdampfbare Verunreinigungen innerhalb des AlPi-Pulvers oder die Verdampfung ist von einer primären Zersetzungsreaktion überlagert. Ab einer Heizrate von  $2,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  scheint die erforderliche Temperatur für den hauptsächlichlichen Zersetzungsprozess erreicht worden zu sein, was sich in einem veränderten Verlauf der dTG-Kurve widerspiegelt.

### Einfluss von AlPi auf die Pyrolyse von UHMWPE

In Abbildung 5-30 sind die Ergebnisse der Pyrolyseexperimente der reinen Substanzen, UHMWPE und AlPi, den Resultaten von jenen der Gemische mit unterschiedlicher Zusammensetzung (15 und 30 Gew.-% AlPi) gegenübergestellt. Es wurden Anfangsmassen von 5 bis 6 mg verwendet. Die Heizrate betrug bei

jedem Experiment  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Dabei lagen alle Proben in Pulverform vor. In „a“ werden die TG-Kurven und in „b“ die dTG-Signale der Messungen präsentiert.

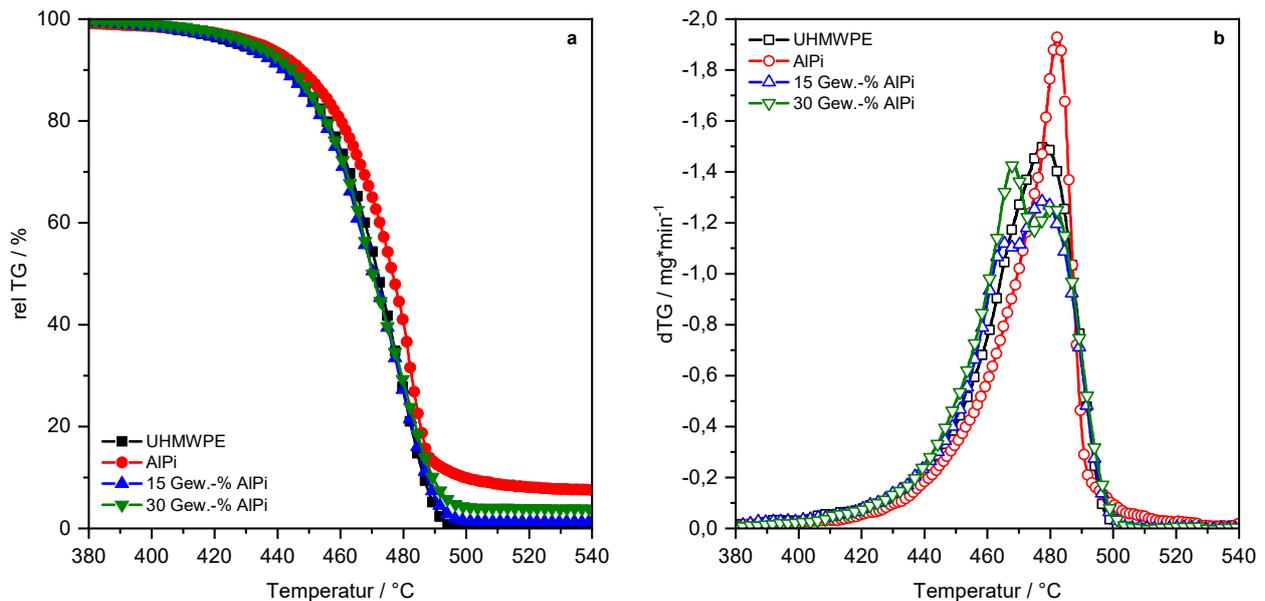


Abbildung 5-30: TGA-Experimente zum Vergleich der beiden Reinstoffen UHMWPE und AlPi mit den Gemischen aus Polymer und Flammhemmer. Dabei liegen die Gemische (PE/AlPi) jeweils in den Zusammensetzungen 85/15 und 70/30 vor. Dargestellt sind hier: a) die relativen Massenverlustkurven (%TG) und b) deren Ableitungen (dTG).

Sowohl die Reinstoffe als auch die Gemische beginnen sich ab ca.  $400 \text{ °C}$  thermisch zu zersetzen. Die relative Massenabnahme des AlPis ist jedoch zunächst etwas geringer, sodass dessen Verlauf um bis zu  $10 \text{ K}$  zu höheren Temperaturen verschoben zu den übrigen Kurven auftritt. Ebenfalls ist auffällig, dass sich das reine Polymer rückstandsfrei zersetzt, wohingegen bei dem reinen AlPi ein Rückstand von ca.  $10 \text{ %}$  (u. a. aus kristallisierten Aluminiumphosphaten [33]) bezogen auf die eingewogene Anfangsmasse zu beobachten ist. Das Polymer wird nach dem Mechanismus von Bockhorn et al. [72,73] immer weiter zu kurzkettigen Molekülen abgebaut, die in die Gasphase übergehen. Bei ca.  $500 \text{ °C}$  hat sich das Polymer daher vollständig verflüchtigt. Die Gemische mit jeweils  $15$  und  $30 \text{ Gew.-%}$  Additivanteil zersetzen sich unter Ausbildung einer Rückstandsmasse. In Abhängigkeit des Additivanteils konnten hier relativ zur Anfangsmasse von jeweils  $5 \text{ mg}$  Rückstände zwischen  $2$  bis  $5 \text{ %}$  gemessen werden. Daher lässt sich schlussfolgern, dass Teile des Flammhemmers nicht in die Gasphase übergehen und eventuell in der kondensierten Phase mit dem Polymer reagieren. Dies konnte zuvor bereits bei den isothermen Pyrolyseexperimenten mittels Massenspektrometrie (siehe Kapitel 5.2.1) ebenfalls beobachtet werden. Wie dort diskutiert wurde, können bei der Pyrolyse der Gemische einige phosphorhaltige Spezies, die zuvor für reines AlPi in der Gasphase nachgewiesen wurden, nicht festgestellt werden. Daher kann vermutet werden, dass die Rückstandsmasse neben den festen Zersetzungsprodukten des reinen AlPis, welche in [33] beschrieben werden, auch aus Produkten der Reaktionen zwischen dem Polymer und dem Flammhemmer besteht. Somit lässt sich an dieser Stelle die Vermutung aufstellen, dass AlPi bei dem Einsatz in UHMWPE auch in der kondensierten Phase durch das Ausbilden von Diffusionsschichten an der Polymeroberfläche flammeschützend wirken könnte.

Das reine Polymer und die Mischungen weisen bis ca.  $75 \text{ %}$  Massenabnahme einen vermeintlich gleichen qualitativen Trend bezüglich der Profilverlaufsformen auf, deren Unterschiede sich in den dTG-Kurvenverläufen (b) offenbaren. Hier bestätigt sich das Pyrolyseverhalten von PE aus früheren Arbeiten, welches zeigt, dass die Zersetzung des Polymers in einem Schritt stattfindet, sich also der Zerfall durch eine einzige Globalreaktion gut beschreiben lässt [223]. Bei den beiden Mischungen sind mehrere Prozesse an der Gesamtreaktion beteiligt, was an den jeweils zwei deutlich auftauchenden, lokalen Signalmaxima bei etwa  $468$  und  $477 \text{ °C}$  zu erkennen ist. Die maximale Zersetzungsrate von Polyethylen liegt ebenfalls

bei ca. 477 °C, weswegen das zweite lokale Maximum aus den Experimenten der Gemische hauptsächlich der Zersetzung des Polymers zuzuschreiben ist. Dennoch ist eine teilweise Überlagerung der Pyrolysereaktionen beider Substanzen wahrscheinlich. Das gemeinsame Maximum der beiden Gemische bei 468 °C ist bei dem Experiment mit 30 Gew.-% deutlich ausgeprägter als bei der Zusammensetzung mit lediglich 15 Gew.-%, was sich vermutlich auf eine Reaktion mit ALPi-Beteiligung zurückführen lässt. Interessanterweise liegt die maximale Zersetzungsrate des reinen ALPis zu einer höheren Temperatur hin verschoben bei 482 °C vor. Wenn vermutet wird, dass die beiden Substanzen sich unabhängig voneinander zersetzen, so kann davon ausgegangen werden, dass das erste lokale Maximum bei den Gemischen aus der Verdampfung des Flammhemmers her resultiert (siehe oben) und das zweite Maximum auf eine Überlagerung der Pyrolysereaktionen beider Substanzen zurückzuführen ist.

Es ist ebenso hier, wie schon bei den Versuchen der isothermen Pyrolyse (siehe Kapitel 5.2.1.3), kein Einfluss des Flammhemmers auf die Polymerstabilität feststellbar, da in diesem Falle das TG-Profil des Polymers im Vergleich zu den Kurvenverläufen der Gemische zu höheren bzw. niedrigeren Temperaturen verschoben auftreten müsste. Das Polymer und dessen Gemische zersetzen sich offensichtlich bei ähnlichen Temperaturen, was für eine flammhemmende Wirkung in der Gasphase besonders günstig ist, da so die brennbaren Polymerfragmente und die flammhemmenden Substanzen in der Gasphase simultan vorliegen können. Das Ausbilden einer Rückstandsschicht kann außerdem gleichzeitig das Ausgasen von brennbaren Substanzen unterdrücken. Somit scheint es wahrscheinlich, dass das Polyethylen sowohl in der Gas- als auch in der kondensierten Phase durch den ALPi-Zusatz flammhemmend geschützt werden kann.

### 5.2.2.3 Vergleich zwischen der Schnellpyrolyse und der thermischen Zersetzung von ALPi unter moderaten Heizraten von 10 Kmin<sup>-1</sup>

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der ALPi-Pyrolyse bei moderaten Heizraten mit denen der beschriebenen Resultate aus der Schnellpyrolyse (DMSTA, siehe Abbildung 5-23) verglichen werden. In Abbildung 5-31 ist die dTG-Kurve der Messung bei 10 K·min<sup>-1</sup> und einer Anfangsmasse von 5 mg (dTG), den Resultaten des schnellaufheizenden DMSTA-Experiments und einem Ergebnis, abgeleitet aus der Arbeit von Kaya et al. [65], ebenfalls durchgeführt bei 10 K·min<sup>-1</sup>, gegenübergestellt. Aus dem Theorieteil dieser Arbeit (siehe Kapitel 3.3) und aus [150] ist bekannt, dass die gemessenen Ionenintensitäten aus der DMSTA direkt proportional zu den Freisetzungsraten der Zersetzungsprodukte aus den Pyrolysereaktionen sind. Die dTG-Kurven stellen ebenfalls eine Zersetzungsrate dar. Statt der zeitlichen Änderung der Ionensignalintensität wird die Zersetzungsrate durch die zeitliche Massenänderung der Probe definiert. Das Experiment aus der Literatur [65] wurde mittels der Methode der Direktpyrolyse-Massenspektrometrie (DPMS) (SIS HPP7 Direct Insertion Probe + MS Agilent 5973) durchgeführt. Die dort gemessenen Speziesverläufe wurden in einer TIC-Kurve (engl. *Total Ion Current*) zusammengefasst. Ähnlich wie bei der DMSTA kann hier über den temperaturabhängigen Ionenstromverlauf die Reaktionsrate beschrieben werden. Nach Normierung aller Kurven auf ihr jeweiliges Maximum können die Ergebnisse der verschiedenen Experimente bezüglich des Pyrolyse-Temperaturbereichs, Anzahl der lokalen Signalmaxima und Kurvenverlaufsformen verglichen werden. Bei der DPMS wird die Probe in einem ausgeweiteten Glasfläschchen mit einer Heizrate von 10 K·min<sup>-1</sup> erhitzt und über einen Direkteinlass in die Ionenquelle eingebracht. Ein wichtiger Unterschied zu den Experimenten der vorliegenden Arbeit ist, dass die DPMS unter Hochvakuum durchgeführt wird [224, S. 183]. Im Gegensatz zu den dTG- und DMSTA-Kurven können hier zwei lokale Maxima beobachtet werden, eines bei 390 °C und eines bei 440 °C. Das dTG-Signal beginnt bei ca. 400 °C anzusteigen und zeigt ein Maximum bei etwa 482 °C. Zusätzlich ist bei ca. 477 °C ein „Knick“ zu erkennen. Diese Überlagerung mehrerer Signale lässt auf eine Änderung des Prozesses bezüglich des Massenverlustes schließen. Die gesamte Probe ist verbraucht, wenn die Temperatur ca. 500 °C erreicht hat. Bei der Schnellpyrolyse (DMSTA) liegt der Reaktionsbereich zwischen 525 und 675 °C und die thermische Zersetzung läuft vermeintlich in einem einzigen Schritt ab. Die maximale Zersetzungsrate wird bei ca. 600 °C erreicht.

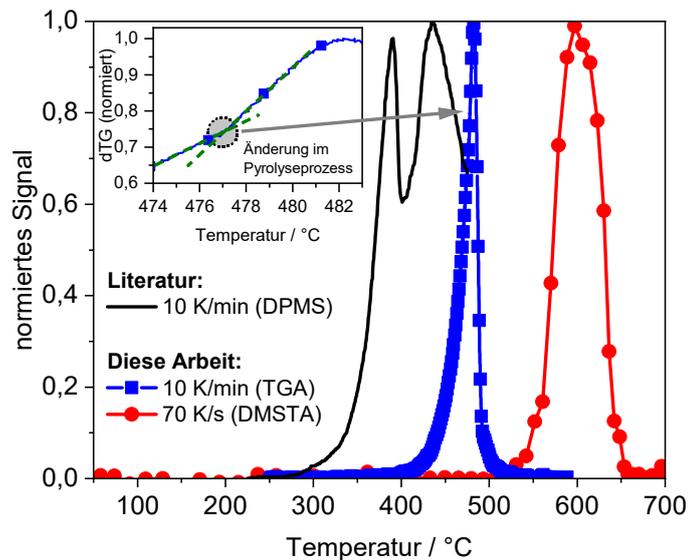


Abbildung 5-31: Vergleich zwischen den temperatur aufgelösten massenspektrometrischen Signalverläufen von Experimenten bei einer niedrigen Heizrate von  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  (DPMS, Kaya et al. [65]) und bei einer hohen Heizrate von  $70 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  (DMSTA, diese Arbeit). Zusätzlich wird das normierte dTG-Signal eines TGA-Experiments bei einer Heizrate von  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  über die Temperatur dargestellt (diese Arbeit).

Der Unterschied in den Zersetzungstemperaturen und Kurvenformen muss auf die unterschiedlichen Aufheizraten und die unterschiedlichen Randbedingungen zurückzuführen sein, unter denen die Experimente durchgeführt wurden. Beim Niederdruckexperiment von Kaya et al. [65] ist ein mehrstufiger Prozess deutlich zu erkennen, wobei das erste Maximum wahrscheinlich größtenteils auf Sublimation des Flammschutzmittels zurückzuführen ist. Die TGA-Messung bei Umgebungsdruck zeigt keine ausgeprägten separaten Maxima, allerdings ist, wie oben beschrieben, eine Änderung des Signalverlaufs in Form eines „Knicks“ zu erkennen, was auf einen mehrstufigen Prozess aus Verdampfung und Zersetzung bzw. sich überlagernden Reaktionen hindeutet. Für die Schnellpyrolyse mittels DMSTA kann nur ein Maximum und somit der Zerfall in einem vermeintlich einstufigen Schritt beobachtet werden. Trotz der hohen Heizrate kann ausgeschlossen werden, dass die Probe nicht in ein thermisches Gleichgewicht mit der Heizung läuft, da die Zeit zum Erreichen eines homogenen Temperaturprofils in der Probe sehr geringe Werte aufweist (siehe Kapitel 3.3). Zudem wurde experimentell anhand einer Polymerprobe (PE) in [194, S. 43–49] gezeigt, dass für den verwendeten Aufbau die Temperaturen im Inneren der Probe und auf der Unterseite des Probenhalters bzw. des Heizers während des Experiments gut mit einer Abweichung von  $\pm 10 \text{ K}$  übereinstimmen. Stattdessen könnte ein kinetisches Phänomen diese scheinbare Einschnitt-Pyrolyse erklären. Die Beobachtung von getrennten lokalen Maxima bzw. Schultern bei niedrigeren Aufheizraten und einer vollständigen Überlagerung bei hohen Heizgeschwindigkeiten könnte ein Hinweis auf einen mehrstufigen Prozess von zwei (oder mehr) aufeinanderfolgenden Reaktionen nach einem Schema  $A \rightarrow B \rightarrow C$  [225] sein. Bei hohen Heizraten ist die Reaktion  $B \rightarrow C$  nur möglich, solange das Intermediat B vorhanden ist. In diesem Fall kann die Reaktionsgeschwindigkeit dieses zweiten Schrittes den limitierenden Schritt  $A \rightarrow B$  nicht überschreiten. Folglich konvergieren die Reaktionsgeschwindigkeiten beider Schritte mit zunehmender Heizrate. Infolge einer sehr hohen Erwärmungsgeschwindigkeit nähert sich die Konzentration des Zwischenproduktes B null an und der mehrstufige Prozess kann nicht von einem einstufigen Prozess unterschieden werden ( $A \rightarrow C$ ) [225].

In Tabelle 5-7 sind sowohl die über DMSTA nachgewiesenen Spezies als auch jenen der DPMS von Kaya et al. [65] aufgelistet. Es ist bekannt, dass ALPi teilweise intakt verdampfen kann [69,70]. Über das Experiment von Kaya et al [65] gelang der Nachweis von Molekülen mit hauptsächlich höheren Massen ( $m/z \leq 780$ ) als die des Muttermoleküls ( $m/z 390$ ). Al-O-P-gebundene Spezies wie ALPi können in der Gasphase zu einer vierfach koordinierten, dimeren Struktur reagieren [214,226]. Trotz einer Ionisationsenergie von  $70 \text{ eV}$  liegen die intensivsten Signale bei  $m/z \gg 390$  vor, was auf eine vorwiegende Sublimation des Flammschutzmittels bei geringem Druck- bzw. geringen Temperaturen schließen lässt.

Die Versuchsbedingungen der DPMS unterscheiden sich allerdings bezüglich des Druckes (und somit auch von der Pyrolysetemperatur) von denen der DMSTA bzw. TGA-Experimenten (siehe Abbildung 5-31). Es erklärt sich somit, wieso in den massenspektrometrischen Untersuchungen, die im Zuge dieser Arbeit durchgeführt wurden, kein gasförmiges AlPi ( $m/z$  390) nachgewiesen werden konnte. Es ist davon auszugehen, dass sich der Flammschutzmittel unter den verwendeten Aufheizbedingungen und einem Druck von  $p = 1013$  mbar hauptsächlich zersetzt. Sowohl bei den Isothermen (siehe Kapitel 5.2.1.2) als auch bei den dynamischen Pyrolysebedingungen scheint die Konzentration von gasförmigem AlPi sehr gering zu sein, sodass mittels MS kein Signal bei  $m/z$  390 festgestellt werden konnte. Zudem gelang kein Nachweis von Al-Spezies, was vermuten lässt, dass die erwähnte Dimerisierung von Al-O-P-gebundenen Spezies in der Gasphase hier nicht stattfindet und somit auch keine Signale bei höheren  $m/z$  auftreten.

### 5.2.3 Einfluss von AlPi auf kerzenähnliche UHMWPE-Diffusionsflammen

Neben der reinen Pyrolyse wurde in dieser Arbeit ebenfalls der Einfluss von AlPi auf den Abbrand des Polyethylens untersucht. Es wurden Mischungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung aus Polymer und Flammschutzmittel hergestellt und in kerzenähnlichen Diffusionsflammen abgebrannt. Zur Analyse des flammhemmenden Effekts von AlPi beim Einsatz in UHMWPE wurden zunächst das Abbrandverhalten dieser Proben hinsichtlich der Flammenausbreitung und der Flammenhöhe untersucht sowie die Temperatur in den Flammen gemessen. Über anschließende LOI-Tests konnte die benötigte Menge an Flammschutzmittel ermittelt werden, die zu einem guten Schutz des Polymers notwendig ist. Zuletzt wurde mit der Methode der Massenspektrometrie die chemische Flammenstruktur innerhalb einer solchen PE/AlPi-Flamme untersucht, wodurch eine potenzielle Wirkungsweise des AlPis in der Gasphase festgestellt werden konnte.

#### 5.2.3.1 Abbrandverhalten von UHMWPE/AlPi-Proben

Fotografien solcher Flammen sind in Abbildung 5-32 dargestellt. Die erste Reihe zeigt den Abbrand des reinen Polyethylens (a), während in den Reihen (b) und (c) die abbrennenden Proben der Gemische mit jeweils 2,5 bzw. 5 Gew.-% AlPi abgebildet sind. Alle gezeigten Flammenbilder sind Momentaufnahmen zu bestimmten Zeitpunkten (0-80 s) des Experiments. Die zeitlichen Abstände der Bilder sind für jede Reihe identisch. Das erste Bild zeigt immer die Ausgangsprobe vor der Zündung als Referenz. Im zweiten Bild ist die Zündung der Probe über den Widerstandsheizdraht zu sehen, bevor im dritten Bild die ohne externe Wärmezufuhr stabil brennende Flamme, definiert als Nullpunkt für die Zeitskala, zu erkennen ist. Die beiden Bilder nach dem Nullpunkt sind in einem Abstand von jeweils 10 s aufgenommen worden. Alle folgenden Fotos entstanden mit einer höheren zeitlichen Auflösung von 5 s. Die Probe dehnt sich aufgrund des Schmelzens für alle Additivmengen über die Zeit aus. Neben der Tatsache, dass sich durch das Schmelzen die Dichte verringert, weisen die Proben aufgrund des Herstellungsverfahrens durch Pressen in eine zylindrische Form (siehe Kapitel 4.2.1) eine innere Spannung auf, die während des Schmelzens ebenfalls zum Ausdehnen beiträgt. Durch Anwesenheit des Additivs, insbesondere bei hohen Flammschutzmittelmengen, kann sich auf der Oberseite des Polymers eine Koksschicht bilden, wodurch die Probenhöhe abermals anwachsen kann. Neben dem Effekt der Ausdehnung sind auch Unterschiede in der Flammenausbreitung und der Flammenhöhe aufgrund des Flammschutzmittels zu beobachten, was im Folgenden näher diskutiert wird.

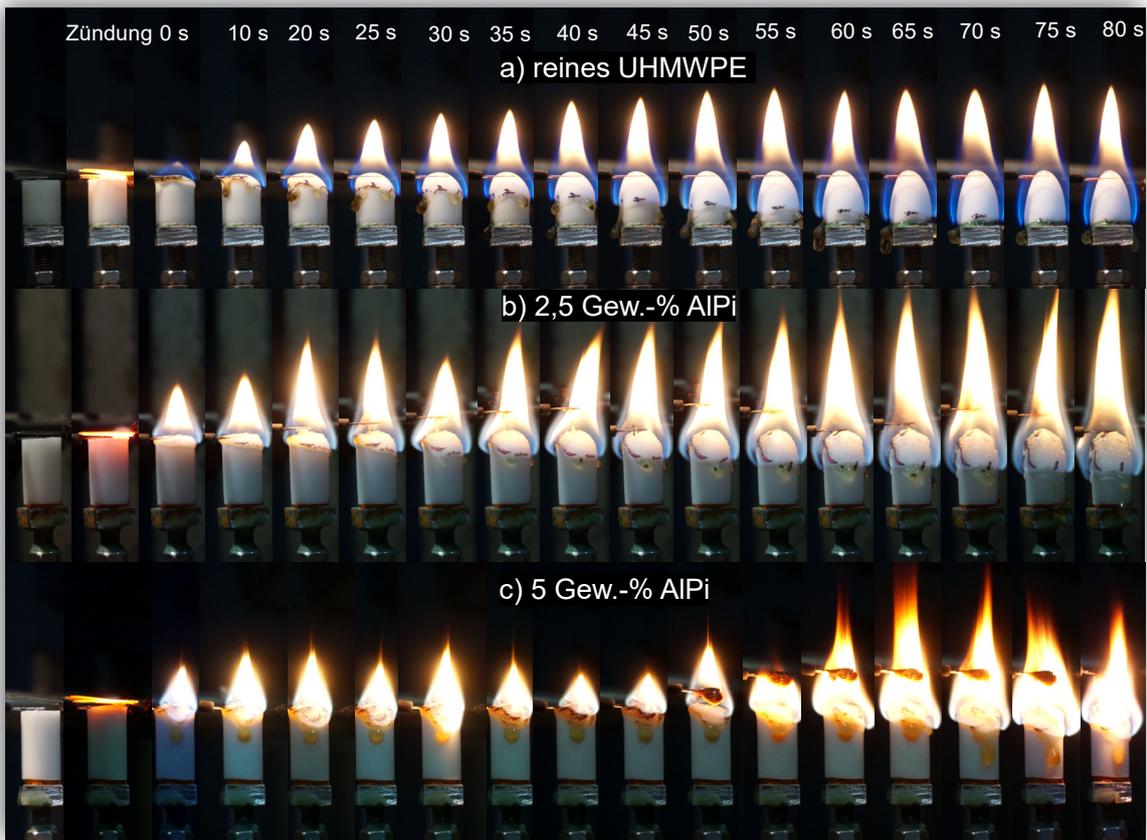


Abbildung 5-32: Abbrand von reinem UHMWPE (a) und UHMWPE-Gemischen mit jeweils 2,5 Gew.-% (b) und 5 Gew.-% (c) ALPi über einen Zeitraum von 80 s.

Reines Polyethylen brennt ohne Ausbildung von sekundären Schichten, bis das Polymer vollständig umgesetzt ist. Für einen ALPi-Anteil von 2,5 Gew.-% tritt eine relativ schwache, aber dennoch bemerkbare Verkohlung an der Probenoberfläche auf. Eine Veränderung der Probenoberfläche hinsichtlich ihrer Struktur in Form von kleinen Bläschen und einigen dunklen Flecken deuten auf eine Reaktion in der kondensierten Phase hin. Werden 5 Gew.-% ALPi dem Polymer zugesetzt, kann eine starke Verkohlung beobachtet werden. Nach der Zündung stabilisiert sich die Flamme und die Flammenhöhe nimmt zunächst zu, bis die Verkohlung ein bestimmtes Niveau erreicht hat. Anschließend nimmt die Flammenhöhe wieder ab, bis nach ca. 45 s die Flamme im Begriff ist zu erlöschen. Da die Bildreihen während der Experimente zur Temperaturmessung entstanden sind (später in Kapitel 5.2.3.2), befindet sich durchweg die Messstelle eines in seiner Position fixierten Mikrothermoelements in der Flamme. Durch ein Abwärtsbewegen der Probe haftet die Koksschicht an den Drähten des Thermoelements und schützt das Polymer somit nicht länger vor dem Wärmestrom der Flamme (gut zu sehen ab 50 s). So können mehr Polymerdämpfe entstehen, in die Gasphase diffundieren und den Verbrennungsprozess unterstützen, was zu einer erneuten Stabilisierung der Flamme führt, bis sich eine weitere Koksschicht ausgebildet hat (50-80 s). Das beschriebene Anhaften der Koksschicht an den Drähten des Thermoelements oder das Bedecken der Messstelle durch Polymerrückstände beeinflusst außerdem die Ergebnisse der Temperaturmessung, worauf in Kapitel 5.2.3.2 im Detail eingegangen wird.

Für reines PE ist zu erkennen, dass die anfänglich zylindrische Probe mit der Zeit eine konische Form annimmt, während bei den Mischungen die ursprüngliche zylindrische Form stärker erhalten bleibt. Korobeinichev et al. [227] zeigen anhand von PMMA (Poly(methylmethacrylat)), dass der Wärmefluss auf die Polymeroberfläche ein Maximum erreicht, wenn der Abstand zwischen Oberfläche und Flammenfront (hier definiert als Vorderkante der Pyrolysezone der Flamme) ein Maximum erreicht. Folglich gibt es auch eine maximale Flammenausbreitungsrate. Bei reinem UHMWPE breitet sich die Flamme auf der

Seitenfläche der Probe aus, wo der Abstand zwischen Flammenfront und Oberfläche nahezu null ist. Unter Verwendung des Flammhemmers schützt die gebildete Koksschicht vor Wärmeübertragung auf das Polymer. Wie bei dem mit 5 Gew.-% ALPi durchgeführten Experiment gut erkennbar ist, wird die Flammenausbreitungsrate deutlich reduziert.

Ein weiterer Punkt, der bei Betrachtung des Abbrands mit Flammhemmerbeteiligung auffällt, ist die Verschiebung der Flammenfarbe von Blau (reines UHMWPE) zu hellem Türkis (ALPi Anwesenheit). Hamilton et al. [228] beschreiben das Chemilumineszenz-Verhalten von Phosphor/Sauerstoff-Systemen. Sauerstoff/Phosphin-Reaktionen, die möglicherweise in der Flamme ablaufen, können das türkisfarbene Flammenleuchten erklären. Die Chemilumineszenz-Spektren einer Reaktion von  $O + PH_3$  zeigen einerseits die Emissionsbanden von blauem Licht bei etwa 326 nm, verursacht durch  $PO\bullet$  und andererseits die Emission von breitbandigem grünem Licht bei 525, 554, 560 und 580 nm, verursacht durch POH. In Kombination ergeben diese blauen und grünen Farbanteile die beobachtete türkise Farbe. Dieses Flammenleuchten kann hier ein Hinweis für eine Gasphasenaktivität sein, da die PO- und POH-Moleküle wichtige Spezies des Flammenschutzmechanismus für phosphorhaltige Flammhemmer in der Gasphase sind [12,13]. Dieselbe Beobachtung wurde auch bei der Verwendung von Triphenylphosphat als Flammhemmer in UHMWPE gemacht [229], sodass es plausibel ist, diese Farbverschiebung auf das Vorhandensein von phosphorhaltigen Spezies in der Flamme zurückzuführen.

Aus den Bilderreihen in Abbildung 5-32 konnten quantitative Werte für die Flammenausbreitung, die Flammenhöhe und die Änderung der Probenhöhe abgeschätzt werden. Die genaue Definition dieser Parameter wurde bereits in Kapitel 4.2.4.2 über Abbildung 4-14 gegeben. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 5-33 dargestellt. Der Fehler aufgrund von Ableseungenauigkeiten aus der erstellten Fotoserie wird auf ca. 5 % geschätzt. In Abbildung 5-33 (a) ist die zurückgelegte Distanz der Flamme entlang der Probenhöhe als Funktion der Zeit abgebildet, während in (b) und (c) die Flammenhöhe und die Änderung der Probenhöhe über die Zeit gezeigt werden. Für die Flammenausbreitung und für die Änderung der Probenhöhe werden die Datenpunkte linear angepasst. Sowohl die Flammenausbreitungsraten als auch die Ausdehnungsraten können über die Steigung des Linearzusammenhangs bestimmt werden. Die Datenpunkte der Flammenhöhe (b) sind durch einen Spline verbunden, um den Verlauf der Kurven zu verdeutlichen.

### a) Flammenausbreitungsrate

Für die Flammenausbreitung wurde als Bezugspunkt (0 cm) für alle Experimente der Abstand gewählt, den die Flamme bereits während des Stabilisierungsprozesses, bevor der Heizer entfernt wurde, zurückgelegt hat. Um eine Vergleichbarkeit für die unterschiedlichen ALPi-Anteile zu realisieren, sind die in Abbildung 5-33 (a) dargestellten Flammenausbreitungsdistanzen über den Abstand zwischen Flamme und Referenz immer entlang der vertikalen Mittellinie der Probe bestimmt worden (Abbildung 4-14). Es ist ersichtlich, dass für alle Proben die Flammenausbreitungsdistanz linear mit der Zeit zu- und als Funktion des Additivmengenanteils abnimmt.

Sowohl für das reine Polymer als auch für die Mischung mit 2,5 Gew.-% ALPi ist die Flammenausbreitung über den gesamten Umfang der zylindrischen Probe homogen und kann jeweils durch eine einzige Gerade beschrieben werden. Für unbeladenes Polyethylen wurde die Flammenausbreitungsrate direkt aus der Steigung der entsprechenden Geradengleichung zu  $ca. 0,016 \pm 0,001 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  bestimmt. Für die Mischung mit 2,5 Gew.-% ergibt sich für die Steigung ein Wert von  $ca. 0,01 \pm 0,001 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Bei 5 Gew.-% pulsiert die Flamme sehr stark und somit ist die Flammenausbreitungsrate über die Probenwand sehr inhomogen. Entlang der vertikalen Mittellinie der Probe konnte für einen Zeitraum von 0 bis 30 s eine Flammenausbreitungsrate von  $0,006 \pm 0,002 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  abgeschätzt werden. Für einen späteren Zeitbereich von 35 bis 65 s wurde für die Geschwindigkeit ein negativer und somit unphysikalischer Wert von  $ca. -4,5 \times 10^{-4} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  gemessen. Aufgrund der Ungenauigkeit, die durch die starke Pulsation der Flamme verursacht wird, kann davon ausgegangen werden, dass die Flammenausbreitung in diesem Zeitbereich nahezu stagniert. Die erwähnte Pulsation führt dazu, dass der Wert der Flammenausbreitungsdistanz zwischen 65

und 70 s um ca. 0,5 cm zunimmt und schwach linear mit einer Rate von ca.  $0,004 \pm 0,002 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  bis zu 80 s ansteigt.

### b) Flammenhöhe

Die Flammenhöhe (Abbildung 5-33 (b)) nimmt für reines Polyethylen mit der Zeit zu. Erklärt werden kann dieser Effekt dadurch, dass sich die Flamme über die Zeit immer weiter auf der zylindrischen Wand des Probenkörpers ausbreitet. Dadurch vergrößert sich die effektive Brennoberfläche und mehr brennbare Gase gelangen in die Reaktionszone der Flamme, was die Verbrennung fördert. Nach 50 s erreicht die Flammenhöhe ihr Maximum von ca. 2 cm und bleibt auf diesem Wert konstant, da ab diesem Zeitpunkt der Probenkörper nahezu vollständig von der Flamme umschlossen ist und sich die Brennoberfläche somit nicht mehr merklich ändert. Interessanterweise ist die Flammenhöhe der abbrennenden Probe mit 2,5 Gew.-% ALPi über den gesamten Zeitbereich um ca. 0,25 bis 1 cm höher als für das reine Polymer. Die Flammenhöhe von Diffusionsflammen ist normalerweise proportional zum Volumenstrom des Brennstoffs [77, S. 316] und alle Proben weisen zunächst den gleichen Durchmesser auf. Demnach wäre zunächst eine gleiche bzw. nach der Bildung einer Koksschicht und dem damit limitierenden Brennstofftransportes in die Flamme, eine geringere Flammenhöhe unter Einsatz von ALPi zu erwarten. Ein Anstieg der Flammenhöhe lässt sich vermutlich auf das Vorhandensein von brennbaren Zersetzungsprodukten des Flammhemmers in der Gasphase zurückführen. Bei der Zersetzung des Additivs entstehen neben den flammhemmenden phosphorhaltigen Komponenten auch leicht brennbare Kohlenwasserstoffe wie zum Beispiel Ethen [62,70,71] (Abbildung 5-16, Tabelle 5-6). Eine weitere Vermutung ist, dass aufgrund von Wechselwirkungen zwischen Flammhemmer und Polymer in der Gasphase kürzere Kohlenwasserstoffe vorliegen als beim Abbrand des reinen Polyethylens. Die Reaktionsgeschwindigkeiten in der Gasphase würden somit steigen was wiederum mit einer höher brennenden Flamme korrelieren würde. Ein vergleichbarer Effekt konnte bereits von Korobeinichev et al. [229] unter Einsatz von Triphenylphosphat als Flammhemmer in UHMWPE beobachtet werden. Natürlich muss diese Vermutung in zusätzlichen Experimenten in künftigen Arbeiten untersucht werden.

Wird die Additivmenge auf 5 Gew.-% erhöht, so liegt die Flammenhöhe innerhalb den ersten 30 s konstant bei ca. 1 cm. Mit fortschreitender Brenndauer bildet sich verstärkt eine Koksschicht auf der Probenoberfläche aus, die als Diffusionsbarriere für brennbare Polymerfragmente dient. Die somit entstehende Unterversorgung der Flamme an Brennstoff resultiert nach 35 s in einem Rückgang der Flammenhöhe. Bis ca. 45 s hat sich die Höhe der Flamme auf etwa die Hälfte (0,5 cm) reduziert. Wird dann, wie oben beschrieben, der Verkohlungsrückstand entfernt, steigt die Flammenhöhe nach 50 s auf ca. 1,5 cm an, bis sie nach 70 s ihren maximalen Wert von etwa 2,13 cm erreicht hat. Ab diesem Zeitpunkt ist der Grad der erneut entstandenen Verkohlung auf einem Niveau, was dazu führt, dass sich die Flammenhöhe wieder reduziert.

### c) Höhenänderung des Probenkörpers

In Abbildung 5-33 (c) ist die zeitliche Höhenänderung der Probenkörper abgebildet. Die Veränderung der Probenhöhe hat mehrere Gründe. Das Polymer wird zunächst durch die Verbrennung konsumiert wodurch sich die Probenhöhe tendenziell verringert. Des Weiteren bildet sich unter Anwesenheit von ALPi eine Koksschicht auf der Polymeroberfläche aus, was in einem Anwachsen der Probe resultiert. Es muss außerdem berücksichtigt werden, dass die Probe an der Oberfläche zu schmelzen beginnt, wodurch sich das spezifische Volumen des Polymers vergrößert und die Probenhöhe daraufhin zunimmt. Eine anwachsende Probenhöhe scheint bei allen Experimenten zu dominieren, wie aus den positiven Expansionsraten für den untersuchten Zeitraum zu entnehmen ist. Eine merkliche Reduktion der Höhe ist erst nach längerer Zeit jenseits der 80 s festzustellen.

Für reines Polyethylen und für die 2,5 Gew.-% kann eine nahezu lineare Ausdehnung bis zu einer Zeit von 65 s beobachtet werden, beide mit einer Geschwindigkeit von etwa  $0,0018 \pm 0,0001 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Die Tatsache, dass beide Graphen sehr ähnliche Werte bezüglich Ausdehnung aufzeigen, deutet darauf hin, dass

die Verkohlung für 2,5 Gew.-% eher vernachlässigbar ist. Bei der Zugabe von 5 Gew.-% AlPi kann bis zu 45 s dieselbe Ausdehnungsrate von ca.  $0,0018 \pm 0,0003 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  beobachtet werden, jedoch sind die Datenpunkte aufgrund einer starken Verkohlung um mindestens 0,5 cm zu größeren Werten verschoben. Nach 45 s wird die Verkohlung beseitigt (siehe oben) und die Probe wird in ihrer Höhe um ca. 0,125 cm reduziert. Im Anschluss erneuert sich die Koksschicht, wodurch das Polymer zwischen 50 und 60 s linear um 0,05 cm anwächst, bevor es anschließend für die nächsten 20 s in seiner Höhe konstant bleibt.

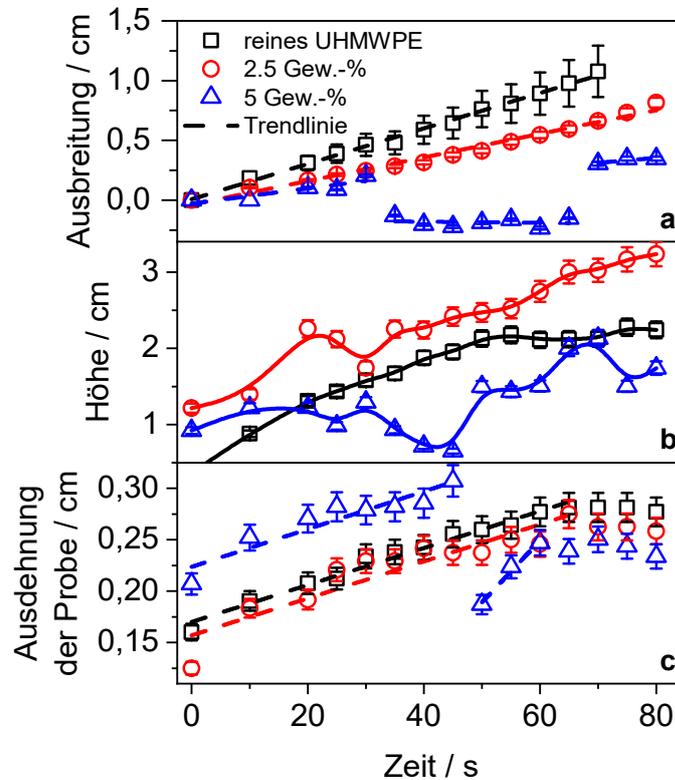


Abbildung 5-33: Flammenausbreitung (a), Flammenhöhe (b) und Ausdehnung des Probenkörpers (c) dargestellt als Funktion der Zeit. Die Fehlerbalken resultieren aus den Ablesungenauigkeiten der gezeigten Werte aus den Fotoserien. Dieser Fehler wurde auf ca. 5 % geschätzt.

### 5.2.3.2 Temperaturmessung in UHMWPE/AlPi-Flammen

Die Messung von Temperaturprofilen in solchen Polymerflammen ist ein komplizierter Prozess. Die Flamme muss zunächst von außen gezündet werden. Außerdem ändert sich die Struktur der Probe mit der Zeit, was einen Einfluss auf die Flamme und deren Temperatur nehmen kann. Zunächst liefert das Experiment ein zeitlich aufgelöstes Temperaturprofil, welches exemplarisch für reines Polyethylen in Abbildung 5-34 (a) dargestellt ist.

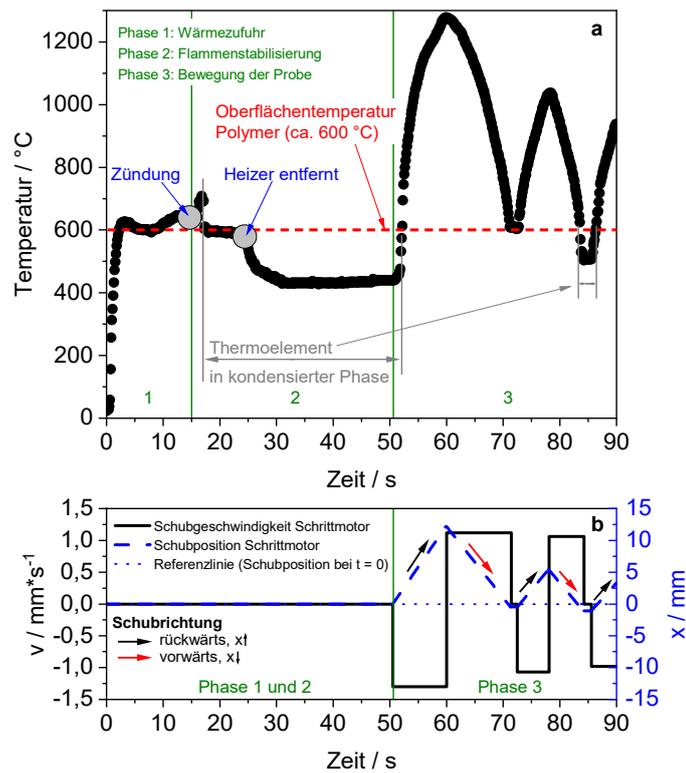


Abbildung 5-34: a) Zeitaufgelöstes 1D-Temperaturprofil der Diffusionsflamme des reinen UHMWPEs. Außerdem sind die unterschiedlichen Phasen der Messprozedur und die Bewegung der Probe dargestellt. b) Zeitaufgelöstes Geschwindigkeits- und Positionsprofil für den Schrittmotor. Die Referenzlinie kennzeichnet hierbei die Ausgangsposition des Schrittmotors bei  $t = 0$ .

Das angewandte Verfahren zur Aufnahme eines 1D-Temperaturprofils entlang der Flammenachse lässt sich prinzipiell in drei Phasen unterteilen. Zunächst wird über einen Widerstandsheizdraht Wärme zugeführt (siehe Abbildung 4-13). Nach ca. 15 s kommt es bei einer Temperatur von ca. 650 °C zur Zündung wobei für jedes Experiment der Zündzeitpunkt stark von der Entfernung des Heizers zur Probenoberfläche und von der Form und Größe der Oberfläche des Heizers selbst abhängt. Anschließend wird die Heizvorrichtung (siehe Abbildung 4-13) abgeschaltet und die Flamme stabilisiert sich innerhalb der nächsten 35 s. Es ist anzumerken, dass die Temperatur nach dem Entfernen des Heizers innerhalb von 5 s auf einen Wert von 420 °C abfällt. Dieses Phänomen erklärt sich aus der Tatsache heraus, dass sich das schmelzende PE unmittelbar nach der Zündung ausdehnt und das Thermoelement bedeckt, wodurch es von der Flamme isoliert wird. Nach ca. 50 s wurde die nun stabil brennende Probe nach unten bewegt. Das Thermoelement befindet sich nun in der Gasphase und die gemessene Temperatur steigt erwartungsgemäß mit dem Abstand zur Probenoberfläche an. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wird jeweils nach 5 bis 10 s der Probenbewegung die Schubrichtung des Schrittmotors umgekehrt und die Flamme bezüglich Temperatur mehrere Male erneut gemessen. Die Bewegung durch den Schrittmotor ist in Abbildung 5-34 (b) über zeitaufgelöste Schubgeschwindigkeits- und Positionsprofile dargestellt. Bei einer negativen Schubrichtung (rückwärts) wird die Probe abwärtsbewegt und der Abstand zwischen der Probenoberfläche und dem Thermoelement vergrößert sich. Bei positiver Schubrichtung (vorwärts) wird die Probe aufwärtsbewegt und der Abstand zwischen Probenoberfläche und Thermoelement verringert sich. Die Schubgeschwindigkeit wird aus der jeweiligen Videoaufnahme des entsprechenden Experiments ermittelt. Im Falle des in Abbildung 5-34 gezeigten reinen Polymers wurde die Probe mit ca. 1 mm·s<sup>-1</sup> bewegt. Über die Vorschubgeschwindigkeit und der bekannten Dauer der Bewegung kann die zeitliche Darstellung auf der x-Achse in eine orts aufgelöste Skala konvertiert werden, um die gewünschten räumlichen 1D-Temperaturprofile zu erhalten. Der geschätzte Fehler liegt aufgrund der Ableseungenauigkeiten aus den Videos bei ca. ± 0,1 mm. Als Referenzposition wurde der Zeitpunkt gewählt, zu dem das Thermoelement die Probenoberfläche gerade noch berührt. Hier liegt eine Temperatur von ca. 600 °C vor.

In Abbildung 5-35 ist der Einfluss des flammhemmenden Additivs auf die Flammentemperatur gezeigt. Die Temperaturprofile der Flammen von reinen Polymerproben sind, ebenso wie die von Mischungen mit unterschiedlichem AlPi-Gehalt (2,5 und 5 Gew.-%), gemeinsam als Funktion des Abstandes zwischen Probenoberfläche und Thermoelement aufgetragen. Die dargestellten Profile zeigen den Mittelwert aus mindestens vier Messsequenzen (Schubumkehr des Schrittmotors, s.o.). Die Fehlerbalken geben hier jeweils die Standardabweichung ( $1\sigma$ ) zu diesem Mittelwert an. Die relativ große Streuung ist hauptsächlich auf die äußeren Einflüsse wie Schwankungen der Flammenfront aufgrund der Probenbewegung, Inhomogenitäten innerhalb der Probe (Ausblühen, engl.: Blooming), Verkohlung an der Probenoberfläche und teilweise haftendes Material am Thermoelement zurückzuführen. Besonders Letzteres stellte während der Experimente eine erhebliche Herausforderung dar. In Abbildung 5-35 ist deshalb beispielhaft ein zusätzliches Temperaturprofil von einer brennenden PE-Probe mit 2,5 Gew.-% AlPi gezeigt (blaue Dreiecke), bei dessen Aufnahme das Thermoelement mit Polymerresten bzw. Koksrückständen bedeckt war. Diese unerwünschte Isolierung der Thermoelementmessstelle sorgt für eine Verfälschung der Ergebnisse in Form von zu gering gemessenen Flammentemperaturen. Bei allen Versuchen mit unbedeckter Messstelle wurde an der Referenzstelle, an der das Thermoelement gerade noch das Polymer berührt eine Temperatur von ca. 600 °C gemessen. Das Ermitteln dieses Referenzpunktes über die simultan aufgenommenen Videos stellt einen weiteren Unsicherheitsfaktor dar. Die Fehlerbalken in x-Richtung ( $\pm 0,1$  mm) sind in Abbildung 5-35 nicht dargestellt, da die gewählte Symbolgröße den Fehler bereits berücksichtigt. Die Temperatur an der Polymeroberfläche liegt über jener der Pyrolyseexperimente, welche bei geringen Heizraten durchgeführt wurden (siehe Kapitel 5.2.2.3). Dies weist darauf hin, dass die Pyrolyse bei geringeren Heizraten nicht einfach auf eine reale Verbrennungssituation übertragbar ist. Die DMSTA-Experimente scheinen daher die der Verbrennung vorlaufenden Pyrolyseprozesse in der kondensierten Phase der Proben besser zu beschreiben.

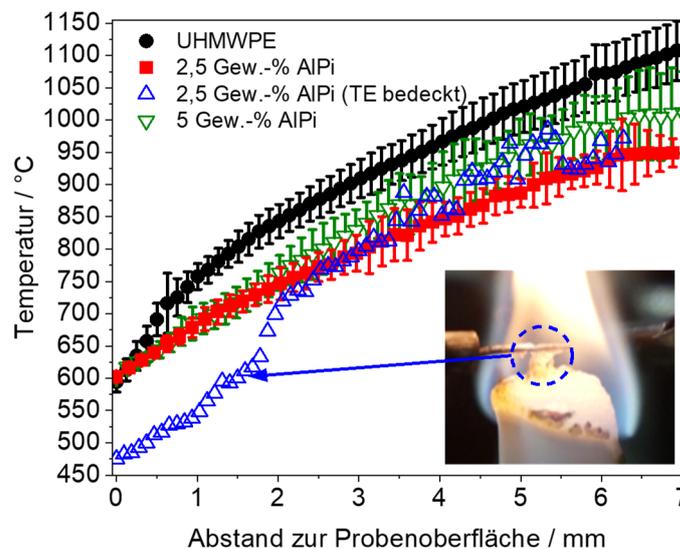


Abbildung 5-35: Ortsaufgelöste 1D-Temperaturprofile für UHMWPE-Flammen mit und ohne Additivbeladungen für 2,5 und 5 Gew.-%. Zusätzlich ist ein Temperaturprofil dargestellt, bei dessen Aufnahme das Thermoelement durch anhaftendes Material aus der kondensierten Phase der Probe bedeckt war (blaue Dreiecke).

Bei dem reinen Polymer ist bis ca. 0,6 mm Abstand über der Polymeroberfläche ein starker Temperaturanstieg von etwa 600 °C auf 735 °C zu beobachten. Anschließend flacht die Änderung der Temperatur mit der Flammenhöhe immer weiter ab. Für die Temperaturprofile aus den Experimenten mit Additivbeteiligung (2,5 und 5 Gew.-%) ist dieser Temperatursprung nicht festzustellen. Der Grund für dieses Verhalten liegt in der Größe der dunklen Zone der Flamme (Brennstoffpyrolyse), die bei der Verbrennung des reinen Polymers deutlich größer ist (Abbildung 5-32). In diesem Bereich ist der Temperaturgradient höher als in der nachfolgenden Reaktionszone. Bei den Flammen der Gemische ist die dunkle Zone deutlich kleiner, was zu einem weniger steilen Temperaturanstieg über die ersten 0,6 mm führt.

Der Einsatz von 2,5 Gew.-% ALPi (rote Kreise) bewirkt eine Temperaturreduktion der Gasphase im Vergleich zu der Messung des reinen Polymers. Bereits bei einem Abstand von 1 mm über der Probenoberfläche ist die Gastemperatur des Gemisches von etwa 690 °C um ca. 70 K geringer als jene des reinen PEs, dessen Flamme bei selbiger Distanz eine Temperatur von ca. 760 °C aufweist. Die Differenz in der Flammentemperatur zwischen dem Reinstoff und dem Gemisch mit 2,5 Gew.-% ALPi nimmt als Funktion der Messhöhe weiter zu. Bei 3,5 mm Abstand zur Probenoberfläche weist die Gemisch-Flamme eine Temperatur von ca. 820 °C auf, wohingegen die des PEs bei ca. 930 °C liegt. Eine Verdopplung der Distanz zwischen der Oberfläche und dem Thermoelement auf 7 mm bewirkt eine Temperaturdifferenz von etwa 155 °C zwischen den Gemischgastemperaturen des reinen Polymers und des Gemisches, welche bei ca. 1110 bzw. 955 °C liegen. Die reduzierte Flammentemperatur ist offensichtlich über die Gasphasenaktivität des ALPis zu erklären, da bei einer Probe mit kleinem Additiv-Anteil nur ein sehr geringer Grad an Verkohlung an der Oberfläche zu beobachten ist (siehe Abbildung 5-32). In Abbildung 5-35 ist ein weiteres Experiment für 2,5 Gew.-% ALPi dargestellt (blaue Dreiecke). Hierbei war das Thermoelement beim Verlassen der kondensierten Phase mit flüssigem Polymer und Rückständen des Flammhemmers bedeckt. Durch diesen Störfaktor wird die Temperatur bis zu einer Distanz von ca. 1,5 mm zu Probenoberfläche um bis zu 125 °C unterschätzt. Ab ca. 2,5 cm ist die ungewollte Polymerbeschichtung in der Flamme konsumiert worden und die gemessene Temperatur liegt in der korrekten Größenordnung. Die starken Schwankungen, die anschließend bis zum Ende des Messbereichs beobachtet werden können, sind durch Anhaftungen der unbrennbaren Flammhemmerrückstände am Thermoelement zu erklären. Diese fallen durch die Kombination aus der Bewegung und der heißen Flammenumgebung unvorhersehbar von der Messstelle ab, was die aufgenommene Temperatur ebenfalls beeinflusst.

Wird die Additivbeladung auf 5 Gew.-% erhöht, lässt sich feststellen, dass das gesamte Temperaturprofil zwischen denen aus den Experimenten des reinen Polymers und des Gemisches mit 2,5 Gew.-% liegt. Dieses Ergebnis widerspricht den Erwartungen der absenkenden Flammentemperatur als Funktion des Additivanteils und wird im Folgenden erörtert. Wie in Abbildung 5-32 zu sehen ist, ist die Koksschicht bei 5 Gew.-% nach der gleichen verstrichenen Zeitspanne viel stärker ausgeprägt als bei den Proben mit 2,5 Gew.-% ALPi. Anstatt in die Gasphase zu gelangen, ist ein Großteil der phosphorhaltigen Komponenten an den Verkohlungsprozessen in der kondensierten Phase beteiligt. Wird diese Koksschicht nun entfernt, um eine stabile Flamme zu realisieren, so sinkt der Flammenschutz und es ergeben sich die in Abbildung 5-35 für 5 Gew.-% gezeigten Temperaturen. Wie beschrieben, liegt jenes Profil dennoch unterhalb der gemessenen Temperaturen des reinen Polyethylens, was ebenfalls auf eine Wirkung in der Gasphase schließen lässt. In Abbildung 5-36 ist zu sehen, dass nach der Entfernung der Koksschicht sich das darunterliegende Material zwischen den einzelnen Messungen in seiner Oberflächenstruktur enorm unterscheidet. Hauptsächlich aus diesen Unterschieden ergibt sich hier die Größe der Fehlerbalken in Abbildung 5-35.



Abbildung 5-36: Polymeroberflächen von Proben aus zwei unabhängig voneinander durchgeführten Experimenten zur Temperaturmessung mit jeweils 5 Gew.-% Additivanteil. Die fotografischen Aufnahmen entstanden unmittelbar nachdem die Koksschicht manuell entfernt wurde. Experiment 1 und 2 zeigen starke Unterschiede in der Oberflächenstruktur.

Eine weitere Erklärung für jenes unerwartete Verhalten des Temperaturprofils für 5 Gew.-% kann in einer möglichen Wechselwirkung zwischen freigesetzten Polymerfragmenten und ALPi Produkten in der

Gasphase gefunden werden [229]. Zur genauen Untersuchung dieser Hypothesen sind in Zukunft allerdings weitere Experimente notwendig.

Infolge der schwachen Verkohlung bei niedrigen Flammenschutzmittelkonzentrationen kann vermutet werden, dass AlPi bei geringen Additivbeladungen < 5 Gew.-% hauptsächlich in der Gasphase aktiv ist und dort für den beobachteten Effekt der Flammentemperaturabsenkung verantwortlich ist. Ebenfalls konnte ein Effekt in der kondensierten Phase für höhere Additivgehalte festgestellt werden. Zur Ausbildung einer stabilen Flamme musste jedoch die ausgebildete Koksschicht während der Experimente entfernt werden, weswegen an dieser Stelle keine Aussage bezüglich der Flammentemperatur unter Berücksichtigung dieser Diffusionsbarriere getätigt werden kann.

### 5.2.3.3 Sauerstoffindex

Mittels des limitierenden Sauerstoffindex (engl. LOI = Limiting Oxygen Index) können Aussagen über die Brennbarkeit eines Polymers getroffen werden. Dabei gilt es, je höher der Wert des LOI liegt, desto feuerfester kann ein Material eingestuft werden. In Abbildung 5-37 sind sowohl die Ergebnisse von LOI-Tests des UHMWPEs als Funktion des Flammhemmeranteils (100/0; 98,5/1,5; 97,5/2,5; 95/5; 90/10; 85/15) als auch Vergleichswerte aus der Literatur dargestellt. Die rote Linie zeigt dabei die Brennbarkeitsgrenze unter Umgebungsbedingungen an. Mischungen mit einem LOI-Wert > 21 gelten als „sehr sicher“ in Bezug auf die Brennbarkeit [1], jedoch sollten die Kritikpunkte dieses Testes bei der Bewertung berücksichtigt werden (siehe Kapitel 3.4). Aus Zwecken der Reproduzierbarkeit wurde für alle untersuchten Zusammensetzungen das jeweilige Experiment mindestens fünf Mal wiederholt. Der angegebene Fehler des LOI-Wertes, welcher hauptsächlich auf die Inhomogenität der Flammhemmerverteilung in der Probe zurückzuführen ist, ist als die maximal festgestellte Standardabweichung von  $\pm 0,6$  (Messung 5 Gew.-%) abgeschätzt worden und wurde als Unsicherheit für alle anderen Messpunkte angenommen.

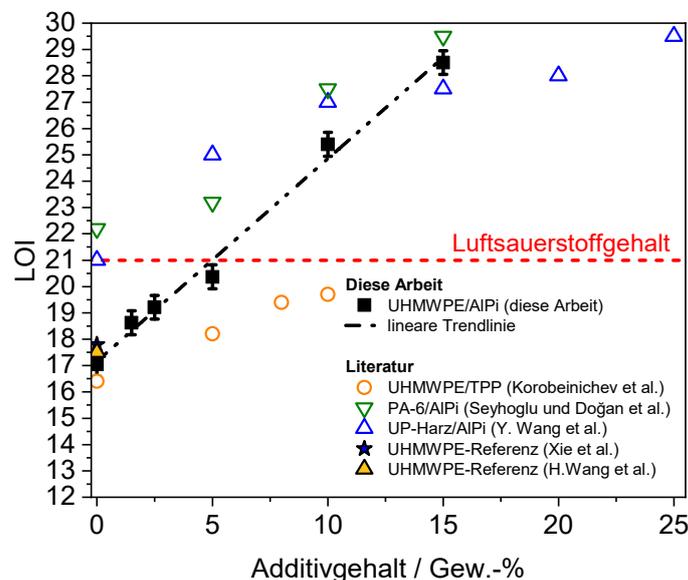


Abbildung 5-37: Sauerstoff Index von Polyethylen/AlPi-Proben, dargestellt als Funktion des Additivgehaltes. Zum Vergleich sind ebenfalls Ergebnisse aus der Literatur für die Systeme UHMWPE/TPP [60], PA-6/AlPi [63,230] und UP-Harz/AlPi [231] sowie frühere Resultate des LOI für reines UHMWPE [60,201,202] als Referenz abgebildet.

Normalerweise basieren die LOI-Tests auf den Grundlagen der Norm ISO (4589). Wie allerdings in Kapitel 4.2.4.3 erläutert wurde, weichen Durchführung und Probengeometrie in dieser Studie von diesem Standard ab. Es wurden daher zunächst LOI-Werte für den Abbrand von Polyethylen aus der Literatur [60,201,202] als Referenz mit den Ergebnissen des reinen Polymers aus dieser Arbeit miteinander verglichen, um den Unterschied zwischen dem normierten Standard und der Methode dieser Arbeit bewerten zu können. Diese Referenzwerte sind ebenfalls in Abbildung 5-37 dargestellt und zeigen eine akzeptable Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Studie, die mittels der Methode beschrieben in Kapitel 4.2.4.3 erlangt wurden.

In der Vergangenheit wurden noch keine Untersuchungen bezüglich des LOI für das System UHMWPE/ALPi durchgeführt. Ein Vergleich zwischen den LOI-Resultaten aus dieser Studie mit früheren Arbeiten ist somit nicht möglich.

Reines Polyethylen weist einen LOI-Wert von ungefähr 17 auf. Wird dem Polymer ALPi als flammhemmendes Additiv zugemischt, ergeben sich bis einschließlich zu einem Additivanteil von 5 Gew.-%, lediglich LOI-Werte  $< 21$ . Das Polymer ist also durch den Flammhemmer nach den LOI-Kriterien [24, S. 174] nicht ausreichend geschützt, da es selbst unter Sauerstoffmangel noch brennbar ist. Eine Verdopplung der Flammenschutzmittelmenge von 5 auf 10 Gew.-% erhöht den LOI-Wert auf ca. 25,4. Wird der Additivanteil um weitere 5 % gesteigert, ergibt sich für 15 Gew.-% ein LOI von ca. 28,5. Ein linearer Trend des LOI mit zunehmendem Additivgehalt ist auch bei Vergleichswerten ähnlicher Systeme aus der Literatur zu beobachten. Korobeinichev et al. [60] haben ebenfalls LOI-Experimente für UHMWPE durchgeführt. Hier wurde als flammhemmendes Additiv Triphenylphosphat (TPP) verwendet. Im Vergleich zu den Versuchen mit ALPi fällt die lineare Steigung des LOI mit dem Additivanteil von 0 bis 10 Gew.-% deutlich geringer aus. Mit einem Anteil von 10 Gew.-% TPP ergibt sich für das Polymersystem ein LOI von 19,7. Wird stattdessen ALPi bei selbigem Massenanteil in PE verwendet, ist ein um etwa 30 % höherer LOI-Wert festzustellen.

Ein Flammhemmer zeigt unterschiedliche Wirksamkeitseffekte in Abhängigkeit des Polymers [13]. Daher werden in Abbildung 5-37 neben den Resultaten dieser Arbeit zwei weitere ALPi-Systeme, ungesättigtes Polyesterharz/ALPi [231] und Polyamid-6/ALPi [63,230] exemplarisch zum Vergleich abgebildet. Wird ALPi zum Flammschutz in UP-Harzen eingesetzt, so ist bis ca. 10 Gew.-% Additivanteil der LOI höher als beim Einsatz in UHMWPE. Dies liegt vermutlich an der generell geringeren Brennbarkeit des reinen UP-Harzes im Vergleich zu Polyethylen. Für den linearen LOI-Verlauf des Harz-Systems ergibt sich eine geringere Steigung gegenüber der des PE/ALPi-Gemisches. Bei größeren Additivmengen über 15 Gew.-% zeigt das PE-System somit einen besseren Flammenschutz hinsichtlich des LOI. Die Verwendung von ALPi in PA-6 hingegen, liefert über den gesamten untersuchten Bereich bis 15 Gew.-% einen höheren LOI-Wert. Wie das UP-Harz, zeigt auch das reine Polyamid eine deutlich schlechtere Brennbarkeit als das Polyolefin. Diese Polymere sind im Vergleich zu Polyethylen unter Luftsauerstoff nur relativ schwer zu entzünden. Allerdings liegen die LOI-Werte nur knapp über der Brennbarkeitsgrenze von 21 und sollten daher aus Sicherheitsgründen flammgeschützt werden. Der empfohlene Mindestwert von einem LOI von 26 [24, S. 174] ist bei allen präsentierten Systemen mit ALPi-Flammschutz bei einem Additivgehalt  $> 10$  Gew.-% zu finden. An dieser Stelle sei allerdings erwähnt, dass der LOI-Test nicht als alleiniges Kriterium zur Bewertung der Brennbarkeit bzw. für die Wirksamkeit eines Flammhemmers herangezogen werden darf. Die Kritik dieser Methode ist in Kapitel 3.4 ausführlich diskutiert.

#### 5.2.3.4 Chemische Flammenstruktur von UHMWPE/ALPi-Flammen

Sowohl die Temperaturmessungen in den Flammen als auch die Experimente zur Bestimmung des LOI der Polymer/Flammhemmer-Gemische zeigen eine Wirkung des ALPis in Bezug auf die Brennbarkeit des Polymers. Neben dem offensichtlichen Wirken in der kondensierten Phase durch das Ausbilden einer Koksschicht an der Oberfläche wird eine Wirkungsweise in der Gasphase vermutet. Mittels Massenspektrometrie (Abbildung 4-13) wurden orts aufgelöste Speziesprofile entlang den kerzenähnlichen Diffusionsflammen aufgenommen, um eventuell die für die Flammhemmung in der Gasphase verantwortlichen Spezies nachzuweisen. Ein indirekter Nachweis von  $\text{PO}\cdot$  bzw.  $\text{POH}$  durch mögliche Vorläufer dieser Moleküle, welche mit hoher Wahrscheinlichkeit einen Einfluss auf die Flammeneigenschaften haben, könnten auf eine Gasphasenaktivität des Flammhemmers hindeuten. Die Menge an ALPi die hier der zylindrischen Probe zugemischt wurde stellt einen Kompromiss dar. Auf der einen Seite muss der Flammhemmer-Anteil hoch genug sein, um für die Analyse ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis in Bezug auf dessen Zerfallsprodukte zu ermöglichen, auf der anderen Seite muss dieser Anteil aber auch gering genug sein, um eine Selbstverlöschung der Flamme während des Experiments zu verhindern. Eine Polymermischung mit 5 Gew.-% ALPi ist für diesen Zweck gut geeignet. Nachdem sich

die Flamme nach der Zündung stabilisiert hatte, musste zunächst die Koksschicht, die sich währenddessen auf der Probenoberfläche gebildet hatte, entfernt werden, um eine stationäre, selbsterhaltende Flamme zu realisieren. Im Anschluss wurde die Probe mit einer Geschwindigkeit von  $0,83 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  vertikal nach oben in Richtung Quarzdüse des Massenspektrometers bewegt.

In Abbildung 5-38 sind die Signalintensitätsverläufe der nachgewiesenen Ionen für die Hauptspezies der Verbrennung über die Flammenhöhe dargestellt. In „a“ sind neben  $\text{N}_2$  die direkten Produkte aus der Verbrennungsreaktion selbst wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  abgebildet, während in „b“ die Signalverläufe für diverse Kohlenwasserstoff-Ionen stammend aus der vorlaufenden Polymerpyrolyse, gezeigt werden. Letztere sind den flüchtigen Polymerfragmenten zuzuordnen, welche der Flamme als Brennstoff zu Verfügung stehen.

Als Referenzpunkt für die Flammenhöhe dient hier die Oberfläche der zylindrischen Polymerprobe. Die Symbole kennzeichnen die Messpunkte, wohingegen die durchgezogenen Linien den qualitativen Trend des jeweiligen Profils zeigen und als Orientierungshilfe dienen.

Die Profile der typischen Verbrennungsprodukte wie  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  ( $m/z$  18 bzw. 44) steigen mit zunehmendem Abstand von der Probenoberfläche an. Für den Signalverlauf bei  $m/z$  28 ist ebenfalls ein Anstieg über den gesamten Messbereich zu beobachten. Aufgrund der geringen Auflösung des hier verwendeten Flugzeit-Massenspektrometers ( $R = m/\Delta m = 100$  bei  $m/z$  28) können die Signale mit sehr ähnlichen  $m/z$ -Verhältnissen wie für  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{CO}^+$  und  $\text{C}_2\text{H}_4^+$  bei  $m/z$  28 nicht voneinander unterschieden werden. Eine anteilige Überlagerung dieser Spezies und der Akkumulation zu einem Gesamtsignal ist hier wahrscheinlich. Für die Verläufe  $m/z$  28 und 44 kann bereits unmittelbar über der Probenoberfläche ein Signal nachgewiesen werden, während das dem Wasser zugeordnete Signal ( $m/z$  18) an der Probenoberfläche eine Intensität von null aufweist. Da jedoch bereits  $\text{CO}_2$  durch die Verbrennung gebildet wurde, liegt nahe, dass auch Wasser in der Gasphase vorliegen muss und hier lediglich die Nachweisgrenze des Spektrometers unterschritten ist.

Eine Quantifizierung der Spezies über orts aufgelöste Molenbrüche kann zwar nicht gegeben werden, dennoch kann qualitativ eine Aussage über die Gasphasenzusammensetzung bezüglich  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}_2$  getroffen werden. Für diese Spezies ergaben sich aus Kalibrationsmessungen früherer Arbeiten an selbigem Massenspektrometer unter Elektronenionisation mit einer Ionisationsenergie von 70 eV relativ ähnliche Kalibrationsfaktoren [194, S. 61]. Außerdem liegen die Ionisationsquerschnitte von  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}_2$  bei der hier verwendeten IE in einer ähnlichen Größenordnung von 2,5 bis  $3,5 \text{ \AA}^2$  vor [232]. Demnach ist die Ionisationswahrscheinlichkeit beider Moleküle vergleichbar. Bei einer derart starken Unterscheidung in den Signalintensitäten wie bei den in Abbildung 5-38 (a) gezeigten Profilverläufen für  $m/z$  28 und  $m/z$  44, kann daher vermutet werden, dass  $\text{N}_2$  den Hauptbestandteil der Gasphase bildet, auch wenn hier eine Überlagerung des Signals bei  $m/z$  28 durch  $\text{CO}^+$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_4^+$  möglich ist.

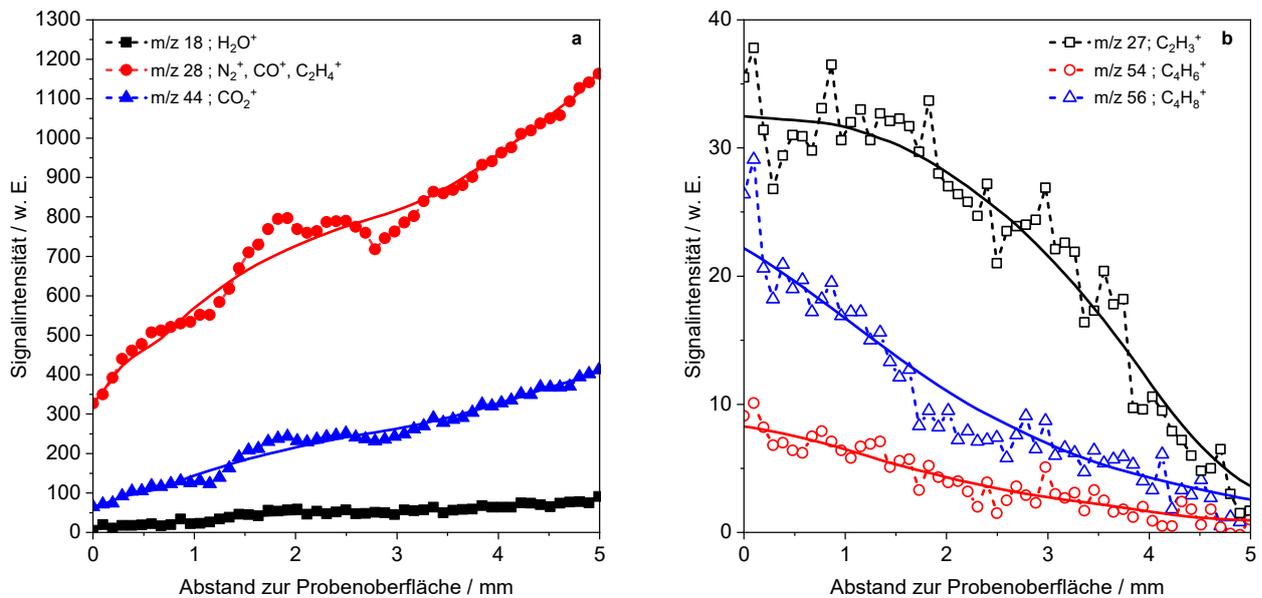


Abbildung 5-38: Ortsaufgelöste 1D-Hauptspezies- und Kohlenwasserstoffprofile aus einer Polymer/ALPi (95/5) Diffusionsflamme als Funktion des Abstandes zur Probenoberfläche. a) Signalverläufe der Verbrennungsprodukte, b) Kohlenwasserstoffsignale aus der Pyrolyse.

Bei  $\text{C}_2\text{H}_4^+$  kann es sich um Ethen-Ionen stammend aus dem Pyrolyseprozess des Polyethylens (siehe Kapitel 5.2.1.1) bzw. aus der Zersetzung des Flammhemmers handeln [62,69,71]. Allerdings ist es aufgrund der hohen Ionisationsenergie von 70 eV sehr wahrscheinlich, dass das Signal eines möglichen Ethen-Ions von den Signalen diverser Ionisationsfragmente mit gleichem  $m/z$  überlagert wird. In Abbildung 5-38 (b) sind die Speziesprofile für die intensivsten Kohlenwasserstoff-Signale aus der Polymerzersetzung abgebildet. Die Signale bei den  $m/z$  27 ( $\text{C}_2\text{H}_3^+$ ), 54 ( $\text{C}_4\text{H}_6^+$ ) und 56 ( $\text{C}_4\text{H}_8^+$ ) wurden als Ionisationsfragmente der im Massenspektrometer ionisierten Pyrolyseprodukte des Polymers identifiziert, auch wenn Spezies wie 1,3-Butadien ( $m/z$  54) oder 1-Buten ( $m/z$  56) direkte Zersetzungsprodukte der Polymerpyrolyse in der kondensierten Phase sein können [60,207]. Eine Überlagerung zwischen Ionisationsfragmenten und Pyrolyseprodukten ist bei gleichem  $m/z$  möglich. Die thermische Zersetzung des Flammhemmers weist zwar auch Kohlenwasserstoffprodukte auf (siehe Tabelle 5-6), sodass hier wahrscheinlich kumulative Signalintensitäten aus zwei Quellen, dem Flammhemmer und dem Polymer vorliegen, allerdings lässt sich aufgrund einer relativ geringen Additivmenge von lediglich 5 Gew.-% der dominierende Anteil dieser Signale dem Polymer zuschreiben. Die Kohlenwasserstoff-Verläufe nehmen mit zunehmender Höhe an Intensität ab, wobei sich die Profilform des dem  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  zugeordneten Signals bei  $m/z$  27 von den beiden anderen Profilen unterscheidet. Während  $m/z$  54 und 56 über den untersuchten Bereich von 5 mm gleichförmig abklingen, bleibt das Signal für  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  zunächst bis zu einer Höhe von etwa 2 mm relativ konstant, bevor es anschließend innerhalb der folgenden 3 mm abfällt. Nach einem Abstand zur Oberfläche von 5 mm erreichen die Signalintensitäten aller hier gezeigten Speziesprofile einen Wert von nahezu null.

Neben den Hauptspezies können auch phosphorhaltige Produkte aufgrund des ALPi-Zusatzes in der Gasphase festgestellt werden. In Abbildung 5-39 sind die Signalintensitätsverläufe für die P-haltigen Spezies bei  $m/z$  32 ( $\text{PH}^+$ ), 65 ( $\text{H}_2\text{O}_2\text{P}^+$ ), 105 ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{OP}^+$ ) und 169 ( $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}_2^+$ ) dargestellt. Es fällt auf, dass sich die Signalverlaufsformen der oxigenierten (Fragment-)Ionen ähnlich zueinander verhalten. Die Produkte des Flammhemmers scheinen über einen Bereich von 5 mm, ebenso wie die in Abbildung 5-38 (b) dargestellten Kohlenwasserstoffe vollständig in Gasphasenreaktionen verbraucht zu werden. Das  $\text{PH}^+$ -Signal hingegen steigt zunächst unmittelbar über der Probenoberfläche steil an und erreicht ein lokales Maximum in der Nähe der kondensierten Phase. Anschließend nimmt das Signal über den gesamten untersuchten Bereich ab. Wie oben bereits erwähnt, ist eine Unterscheidung von Spezies mit sehr ähnlichen  $m/z$ -Verhältnissen aufgrund der geringen Massenauflösung des verwendeten MS-Systems hier nicht möglich und es kann bei  $m/z$  32 nicht zwischen  $\text{PH}^+$  und  $\text{O}_2^+$  differenziert werden. Allerdings ist aus früheren Arbeiten mit vergleichbaren Polymerproben von Korobeinichev et al. [60] bekannt, dass kein

Sauerstoff aus der Umgebungsluft in das Zentrum des Flammenkegels diffundieren kann. Über die hier untersuchte Flammenhöhe wird der Sauerstoff vollständig mit den Pyrolyseprodukten des Polymers zu den in Abbildung 5-38 (a) gezeigten Verbrennungsprodukten in der Reaktionszone der Flamme umgesetzt. Solche kerzenähnlichen Diffusionsflammen, in denen der Brennstoff durch Pyrolyse bzw. Verdampfung flüchtiger Substanzen bereitgestellt wird, sind vergleichbar mit den Flammen aus sog. „Poolfire“-Experimenten. In solchen Flammen ist das Vorhandensein von Luftsauerstoff in geringer Höhe über der brennenden Oberfläche ebenfalls nicht wahrscheinlich [233]. Aus den genannten Gründen wird daher das in dieser Arbeit nachgewiesene Signal bei  $m/z$  32 als  $\text{PH}^+$  interpretiert. Phosphinidene wie PH besitzen üblicherweise zwei nicht bindende Valenzelektronen. Diese können sich entweder in zwei verschiedenen Orbitalen mit parallelen Spins (Triplett-Zustand) oder gepaart im selben Orbital (Singulett-Zustand) befinden. Freies PH tritt hauptsächlich als Triplett auf und kann daher als sehr instabiles Diradikal betrachtet werden [234]. Daher ist der Nachweis von PH als Fragment-Ion aufgrund der Ionisation höhermolekularer Spezies wahrscheinlicher.

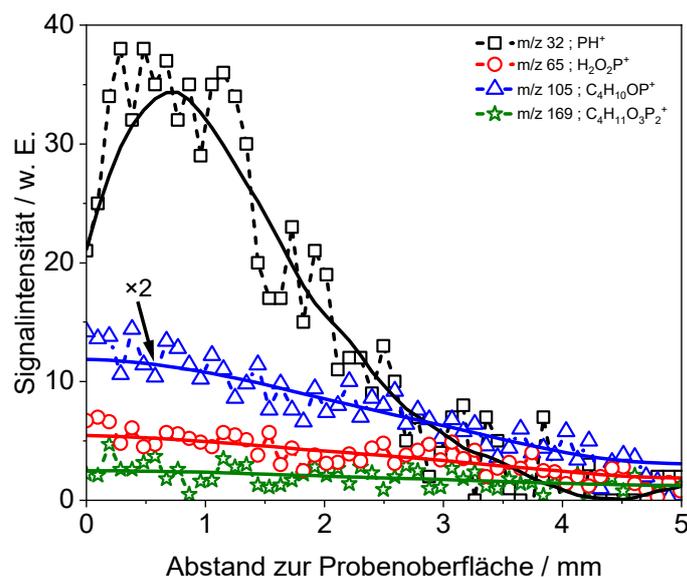


Abbildung 5-39: 1D-Profilverläufe der phosphorhaltigen Gasphasenspezies einer Polymer/AlPi-Diffusionsflamme (95/5), dargestellt als Funktion des Abstandes zur Probenoberfläche.

Die Spezies bei  $m/z$  65 kann als Ionisationsfragment der Ethylphosphinsäure ( $m/z$  94) interpretiert werden (siehe Abbildung 5-24). Reines AlPi zersetzt sich zu Diethylphosphinsäure ( $m/z$  122, hier nicht dargestellt) welche weiter zu Diethylphosphinoxid ( $m/z$  106) reagieren kann [71]. Ein Signal bei  $m/z$  106 wurde zwar nicht nachgewiesen, allerdings kann aufgrund der hohen Ionisationsenergie vermutet werden, dass es sich bei dem Nachweis des Signals bei  $m/z$  105 um ein mögliches Fragment des Diethylphosphinoxids mit einem Wasserstoffatom weniger handeln könnte. Interessanterweise konnte das Oxid bei der isothermen Pyrolyse von PE/AlPi-Gemischen, diskutiert in Kapitel 5.2.1.3, nicht nachgewiesen werden. Die Bildung eines Fragments direkt aus der Ionisation der Diethylphosphinsäure unter Abspaltung von OH würde allerdings ebenfalls ein Signal bei  $m/z$  105 liefern und ist hier ebenfalls denkbar. Sowohl aus den isothermen als auch aus den dynamischen Pyrolyseexperimenten (siehe Kapitel 5.2.1 bzw. 5.2.2) ergibt sich das Signal bei  $m/z$  169 zumindest teilweise aus der Fragmentierung des Anhydrids bei  $m/z$  198 aufgrund des Ionisationsprozesses im Massenspektrometer. Es ist an dieser Stelle zu betonen, dass es sich hierbei lediglich um Vermutungen bezüglich des Fragmentierungsmechanismus handelt. Durch die hohe Ionisationsenergie und des damit einhergehenden hohen Fragmentierungsgrades können aus verschiedenen Molekülen mehrere Fragment-Ionen mit jeweils dem gleichen  $m/z$  erzeugt werden. Dies führt zu einer Signalüberlagerung im Massenspektrum. Produktspezies aus der Verbrennung- bzw. Pyrolyse mit demselben  $m/z$  können ebenfalls an dieser Überlagerung beteiligt sein. Es ist daher nicht ohne Weiteres möglich den Ursprung eines jeden Teilsignals zu identifizieren und zwischen Fragmenten aus dem Ionisationsprozess und Reaktionsprodukten unterscheiden zu können. Für die Verifizierung eines

möglichen Wirkmechanismus von ALPi in der Gasphase ist diese Unterscheidung allerdings auch nicht zwingend notwendig. Anhand der durchgeführten Experimente kann klar gezeigt werden, dass in der Gasphase potenzielle phosphorhaltige Radikalfänger für die hochreaktiven Verbrennungsradikele  $\bullet\text{O}$ ,  $\text{H}\bullet$  und  $\bullet\text{OH}$  vorhanden sind, die letztendlich für den Gasphaseneffekt und der damit einhergehenden Flammenvergiftung verantwortlich sein können.

#### 5.2.4 Zusammenfassung der dynamischen Pyrolyse und der Flammenuntersuchungen

Das Pyrolyse- und Abbrandverhalten von Polyethylen mit ALPi als Flammschutzmittel wurden experimentell untersucht. Mittels Schnellpyrolyse (DMSTA,  $\beta = 70 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ ) konnten phosphorhaltige Spezies in der Gasphase nachgewiesen werden. Die Pyrolyse geschieht hier vermeintlich in einem einzigen Schritt, allerdings ist eine Überlagerung von schnell ablaufenden Folgereaktionen ebenfalls denkbar. Mittels thermischer Analyse (TGA) des reinen ALPis unter einer nicht oxidierenden Umgebung wurde unter deutlich geringeren Heizraten ( $1$  bis  $50 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) eine Zersetzung mit sich überlagernden Prozessen festgestellt. Die Gasentwicklung durch Pyrolyse ist von der Verdampfung des Flammhemmers überlagert. Bei sehr geringen Heizraten ( $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) wird sogar hauptsächlich Verdampfung vermutet, da bis zum Erreichen der Pyrolysetemperatur sich die Probe fast vollständig verflüchtigt hat. Ebenfalls wurden im Zuge dessen auch TGA-Experimente des reinen Polymers und den Mischungen aus Polyethylen und ALPi durchgeführt. Es hat sich herausgestellt, dass die thermische Stabilität des Polymers offensichtlich nicht durch den Flammhemmer beeinflusst wird. Das reine Polymer und dessen Gemische mit ALPi zersetzen sich bei ähnlichen Temperaturen. Für einen flammhemmenden Effekt in der Gasphase ist dies von Vorteil, da sowohl das Polymer als auch das Flammschutzmittel bzw. dessen Zersetzungsprodukte gleichzeitig gasförmig vorliegen.

Es konnte festgestellt werden, dass ALPi als Additiv das Temperaturprofil von kerzenartig brennenden Polymer/Flammhemmer-Stäben stark beeinflusst. Der Einsatz des Flammschutzmittels senkt die Flammentemperatur deutlich ab. Eine relativ geringe Additivbeladung von 2,5 Gew.-% ALPi resultiert lediglich in einer sehr schwach ausgeprägten Koksschicht auf der brennenden Polymeroberfläche, weswegen die Reduktion in der Temperatur hier hauptsächlich auf einen Effekt in der Gasphase zurückgeführt werden kann. Ein Verschieben des Flammleuchtens vom blauen ins türkise Spektrum bestätigt ebenfalls die Anwesenheit von phosphorhaltigen Spezies wie  $\text{PO}\bullet$  oder  $\text{POH}$  in der Flamme [228,229]. Entgegen der Erwartungen konnte festgestellt werden, dass eine Additivmenge von 2,5 Gew.-% ALPi einen stärkeren Effekt bezüglich der Temperaturreduzierung aufweist als die doppelte Menge von 5 Gew.-%. Allerdings ist bei letzterer eine deutlich stärkere Bildung einer Koksschicht zu beobachten. Diese Diffusionsbarriere muss zunächst manuell von der Oberfläche des zylindrischen Polymerstabes entfernt werden, um eine stabile Flamme zu realisieren. Dieser Eingriff kann womöglich der Grund für diesen Effekt sein. Die Oberflächentemperatur von brennenden PE/ALPi-Stäben beträgt etwa  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Somit findet auch die thermische Zersetzung des Flammhemmers selbst bei dieser Temperatur statt. Dies impliziert, dass die Ergebnisse der Pyrolyse-Experimente von reinem ALPi bei niedrigen Aufheizraten der TGA-Experimente oder der Resultate anderer Gruppen [65] nicht direkt auf einen echten Polyethylenabbrand übertragen werden können, da dort Pyrolysetemperaturen  $\ll 600 \text{ }^\circ\text{C}$  festzustellen sind. Die Ergebnisse aus den DMSTA-Experimenten, durchgeführt unter höheren Heizraten und den damit einhergehenden Wärmeflüssen, führen auf der Polymeroberfläche zu vergleichbaren Zersetzungstemperaturen, wodurch sich somit ein Übertrag auf realitätsnahe Polymer-Brandszenarien anbietet.

Das Additiv zeigt außerdem auch einen Einfluss hinsichtlich der Flammenausbreitungsrate auf der zylindrischen Wand der Polymerproben. Eine Erhöhung des ALPi-Anteils verlangsamt die Ausbreitung der Flamme. Bei einem Polyethylenbrand mit 5 Gew.-% ALPi stagniert die Ausbreitung nach starker Verkohlungs der Oberfläche und die Flamme erlischt. Die Flammenhöhe wird ebenfalls durch den Flammhemmer beeinflusst. Anhand der vermuteten Gasphasenreaktionen ergibt sich für die Probe mit 2,5 Gew.-% ALPi eine höher brennende Flamme als für das reine Polymer, wohingegen sich bei 5 Gew.-% die

kleinste Flamme ausbildet. Durch die starke Verkohlung bei höheren AlPi-Mengen wird der Brennstofftransport in die Gasphase unterbunden, was dieses Verhalten erklärt. Die beobachteten Phänomene können alle als Effekte des Flammenschutzmittels interpretiert werden. Aus den Ergebnissen der LOI-Experimente ist ersichtlich, dass ab einem Additivgehalt von  $\geq 10$  Gew.-% eine Entflammbarkeit mit anschließender Ausbildung einer sich selbsterhaltenden Flamme unter Umgebungsbedingungen ( $\text{LOI} \geq 21$ ) nicht möglich ist.

Beim Abbrand von flammgeschütztem Polyethylen, konnten phosphorhaltige Verbindungen wie  $\text{PH}^+$  oder Fragmente der Diethylphosphinsäure mittels MS in der Gasphase nachgewiesen werden. Auch wenn hier aufgrund des hohen Fragmentierungsgrades keine exakte Zuordnung der Spezies erfolgen konnte, weist die Anwesenheit des Elements P in der Gasphase auf einen möglichen flammhemmenden Wirkmechanismus des AlPis in der Gasphase hin. Es wurden jedoch nicht nur phosphorhaltige Spezies in der Gasphase nachgewiesen, sondern es konnte ebenso, wie mehrfach erwähnt, eine Oberflächenverkohlung festgestellt werden, die das Ausdampfen von brennbaren Pyrolysegasen reduziert. Wenn AlPi also in Thermoplasten wie Polyethylen verwendet wird, zeigt sich, dass das Aluminiumsalz sowohl in der kondensierten Phase als auch in der Gasphase eine Wirkung hat.

## 6 Fazit und Ausblick

Die Entwicklung der Flammhemmer ist oft empirischer Natur und es fehlen häufig belastbare experimentelle Daten, um eine Wirkungsweise der jeweiligen Substanzen vorhersagen zu können. In dieser Dissertation wurden Methoden zur Untersuchung des Pyrolyse- und Brandverhaltens, hauptsächlich basierend auf gravimetrischen und massenspektrometrischen Analysetechniken vorgestellt. Außerdem erfolgten Experimente zur Temperaturmessung in Flammen. Anhand von zwei verschiedenen Modellsystemen wurde der gesamte Reaktionsraum eines Flammhemmers – also der Weg durch die kondensierte Phase des Polymers bis hin zur Verdampfung und einer möglichen Aktivität in der Gasphase – untersucht. Das Ziel dieser Arbeit war es so einen tiefen Einblick in die Wirkungsweise von halogenfreien Flammenschutzmitteln zu gewinnen.

Zunächst wurde ein neues Konzept zur simultanen Bestimmung verschiedener thermo-physikalischer Parameter etabliert und an dem Modellsystem n-Tetracosan/Ferrocen getestet. Über den Einsatz der isothermen Thermogravimetrie konnten für dieses Modell erfolgreich die Aktivitätskoeffizienten sowie die Diffusionskoeffizienten für die kondensierte Phase bestimmt werden. In der Literatur [42] sind zur Ermittlung von Aktivitätskoeffizienten hauptsächlich experimentelle Ansätze zu finden, bei denen das Lösungsmittel einen deutlich höheren Dampfdruck aufweist als der gelöste Stoff. Die Untersuchungen dieser Arbeit, bei denen das Lösungsmittel im Vergleich zum gelösten Additiv einen um mehrere Größenordnungen geringeren Dampf- bzw. Sublimationsdruck aufweist, stellen daher auch aus thermodynamischer Sicht einen interessanten Neuheitsgrad dar. Der Untersuchung des Transports- und des Verdampfungsverhaltens von flammhemmenden Additiven, die zum Flammenschutz in die Polymermatrix gemischt bzw. gelöst wurden, wurde in der Vergangenheit wenig bis gar keine Aufmerksamkeit geschenkt. Die Verfügbarkeiten von binären Diffusionskoeffizienten sowie der Aktivitätskoeffizienten von Verbindungen in Polymer/Flammhemmer-Gemischen sind daher sehr begrenzt. Jedoch sind für einen nachhaltigen Einsatz flammgeschützter Polymerformulierungen Informationen über die Mobilität des Additivs in der Gasphase sowie in der kondensierten Phase des Polymers von großer Bedeutung. In der Praxis lässt sich über die Diffusionsgeschwindigkeiten und die Flüchtigkeiten der flammeschützenden Komponenten die Zeit abschätzen, in der sich das Additiv unter Wärmeeintrag instationär verbraucht. Demnach lassen sich Rückschlüsse über den Zeitraum ziehen, indem ein bestimmtes Polymersystem flammhemmend geschützt ist. Thermowaagen gehören mittlerweile in vielen Laboren zur Standardausstattung, wodurch mit der in dieser Arbeit vorgestellten Methode ein wichtiges Werkzeug geliefert wird, um die Untersuchung von weiteren Gemischen bezüglich deren Transportverhalten voranzutreiben und so das Verständnis der Flammhemmung von Polymeren zu erweitern.

Zusammenfassend konnten aus dieser Studie zur physikalischen Umsetzung von n-Tetracosan und Ferrocen (PU) folgende Erkenntnisse erzielt werden:

- Die vorgestellte neue Methode zur simultanen Bestimmung von  $\gamma$  und  $D$  mittels TGA liefert verlässliche Ergebnisse für das binäre Modellsystem, bestehend aus den Komponenten n-Tetracosan und Ferrocen. Die Funktionalität dieser Methode konnte anhand des Modellsystems bestätigt werden.
- Die Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten mittels TGA ist ebenfalls vielversprechend für Systeme, bei denen das Lösungsmittel einen sehr niedrigen Dampfdruck aufweist. Es konnten daher für das Modellsystem, besonders für geringere Temperaturen ( $T < 379$  K), ein stark nicht-ideales Verhalten und somit Aktivitätskoeffizienten  $> 1$  festgestellt werden.

- Durch die gute experimentelle Zugänglichkeit der TGA ist eine attraktive und schnelle Möglichkeit zur Untersuchung der Transporteigenschaften von flammhemmenden Additiven in Polymeren gegeben.
- Es ergeben sich für die Ferrocen/n-Tetracosan-Gemische binäre Diffusionskoeffizienten in den für Flüssigkeiten üblichen Größenordnungen ( $1 \times 10^{-9}$  bis  $3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) [160, S. 71].
- Die Genauigkeit der Aktivitätskoeffizienten ist bei der vorgestellten Methode höher als die der Diffusionskoeffizienten. Besonders für Diffusionskoeffizienten mit einer relativ schwachen Temperaturabhängigkeit ist die Sensitivität des von der Thermowaage aufgezeichneten Massenverlustes auf diese Diffusionskoeffizienten sehr niedrig. Ist die Sensitivität zu gering, können lediglich Grenzwerte für die Diffusionskoeffizienten ermittelt werden.

Die Ergebnisse dieser Studie liefern weitergehende Fragestellungen für zukünftige Arbeiten. Da die Genauigkeit bei der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten von den Massenflüssen im Tiegel abhängt, sollte ein möglicher Einfluss der Tiegelgeometrie auf die Diffusionskoeffizienten in der kondensierten Phase untersucht werden. Die Sensitivität des Massenverlustes auf die Transportparameter könnte eventuell durch Änderungen in der Tiegelhöhe gesteigert werden. Somit ließen sich auch bei geringeren Temperaturen die binären Diffusionskoeffizienten präzise bestimmen.

Die hier untersuchten Mischungen weisen erwartungsgemäß ein stark nicht-ideales Verhalten auf. Dennoch zeigen ältere Studien für andere Ferrocen-Systeme mit kürzeren Alkanen als Lösungsmittel ( $< C_{24}$ ) eine deutlich stärkere Abweichung vom Raoult'schen Gesetz [42]. Es lässt sich daher vermuten, dass die Kettenlänge des Alkans einen Einfluss auf das Mischungsverhalten haben könnte. In zukünftigen weiterführenden Experimenten mit längeren Alkanen ( $> C_{25}$ ) oder Polymeren wie zum Beispiel Polyethylen sollte dieser Einfluss untersucht werden. Auch Informationen über das Diffusionsverhalten von Ferrocen in einem Lösungsmittel aus längeren Molekülen könnten zukünftig interessant sein, da dieser langsame Transportprozess sich limitierend auf die Bereitstellung des Flammenschutzmittels in der Gasphase auswirken kann.

Das numerische Lösen der partiellen Differentialgleichung (PDE) und einer simultanen Anpassung an die experimentellen Werte kann in Zukunft verbessert werden. Aufgrund der komplexen Mathematik scheitert eine automatische Anpassung der PDE des zweiten Fick'schen Gesetzes an die experimentellen Daten unter Verwendung der herkömmlichen PDE-Löser. Daher wurde in dieser Arbeit der Diffusionskoeffizient als freier Parameter manuell variiert, bis sich ein zufriedenstellendes Ergebnis zwischen Simulation und Experiment ergab. In Zukunft sollte diese Methode verbessert werden. Ein Ansatz könnte im Bereich des „Machine Learnings“ gefunden werden, indem ein Surrogat-Modell erstellt wird, welches dann für die Datenanpassung verwendet werden kann. Die Verwendung eines solchen Meta-Modells ist wahrscheinlich deutlich schneller als die in dieser Arbeit durchgeführten manuellen Iterationen. Somit wäre es möglich, in kürzerer Zeit die Transportparameter weiterer unbekannter Systeme zu untersuchen.

In einer Studie zur chemischen Umsetzung (CU) wurde ein Polymer/Flammhemmer-System in Bezug auf dessen Pyrolyseeigenschaften mithilfe der thermischen Analyse und der Massenspektrometrie untersucht. Die Experimente erfolgten anhand eines expliziten Beispielsystems (UHMWPE/ALPi). Hierzu wurde ein Modellsystem aus Polymer und Flammhemmer gewählt, dessen Komponenten in der Vergangenheit zwar separat Gegenstand unterschiedlicher Studien waren (z. B. [33,65,71–73]), zu denen es aber in dieser Kombination in der Literatur bislang keinerlei dokumentierte Arbeiten gibt. Generell ist die Methode der massenspektrometrischen Analyse im Bereich der Flammhemmerforschung eher selten vorzufinden, was sich durch die offensichtliche Komplexität der Systeme erklären lässt. Daher ist das Wissen bezüglich der Wirkungsweise von Flammhemmern in der Gasphase derzeit noch recht limitiert.

Bei den Pyrolyseexperimenten wurde jeweils nach den Versuchsbedingungen zwischen isothermer und dynamischer Pyrolyse unterschieden. Bei letzterer wird außerdem noch zwischen der Schnellpyrolyse ( $\beta = 70 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ ) und der thermischen Zersetzung bei moderaten Heizraten ( $\beta \leq 50 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) differenziert. Neben der reinen Pyrolyse wurde in weiteren Versuchen außerdem das Abbrandverhalten von gepressten Polymerproben dieses Systems mit variierendem Additivanteil analysiert, indem mittels Thermometrie und Massenspektrometrie Temperatur- bzw. Speziesprofile in kerzenähnlichen Diffusionsflammen aufgenommen wurden. Über ergänzende LOI-Tests konnten diese Proben außerdem auf ihre Entflammbarkeit als Funktion des Flammhemmeranteils getestet werden. Im Folgenden sind die Erkenntnisse aus den verschiedenen Experimenten zur chemischen Umsetzung von UHMWPE und AlPi aufgelistet:

### **Isotherme Pyrolyse von UHMWPE/AlPi-Mischungen**

- Die Pyrolyse bei isothermen Bedingungen in einem Strömungsreaktor bietet die Möglichkeit, chemische Veränderungen des Analysematerials zeitabhängig beobachten zu können. Am Beispiel des reinen AlPis konnte so ein instationäres Zersetzungsverhalten in mehreren Schritten beobachtet werden. Somit erlaubt es diese Methode, zeitliche Vorhersagen bezüglich der Produktgasfreisetzung zu treffen. Eine wichtige Frage, die sich aufgrund dieser Erkenntnis stellt, ist, wie sich durch die zeitliche Änderung der chemischen Struktur der Probe und der damit einhergehenden Änderung der Gasphasenzusammensetzung die Wirkungsweise des Flammhemmers zeitlich ändert.
- Für die Gemische, also der gleichzeitigen Pyrolyse von Polymer und Additiv, konnte lediglich eine Zersetzung des Flammhemmers ohne Mehrschrittcharakter beobachtet werden. Außerdem konnten Zersetzungsprodukte wie zum Beispiel  $\text{P}_4$ , die noch für den Reinstoff nachweisbar waren, bei der Analyse des Gemisches nicht mehr massenspektrometrisch erfasst werden. Daher werden chemische Reaktionen zwischen dem Polymer und dem Flammhemmer in der kondensierten Phase der Mischung vermutet. Diese Methode eignet sich demnach auch, um eine Wechselwirkung zwischen Polymer und Flammhemmer festzustellen.
- Es konnten phosphorhaltige Komponenten in der Gasphase sowohl für das reine AlPi als auch für die Mischungen nachgewiesen werden. Dies kann ein Indiz für eine mögliche Gasphasenaktivität des Flammhemmers sein. Unbekannte Systeme können somit relativ schnell auf deren Wirkungsmechanismus (Gasphase oder kondensierte Phase) geprüft werden.
- Kalibrationsmessungen für die komplexen Polymer/Flammhemmer-Systeme sind nicht ohne Weiteres möglich, da die meisten Zerfallsprodukte in ihrer Reinform, besonders die des Flammhemmers, nicht verfügbar sind. Ebenfalls liegen in der Literatur bislang keine relativen Ionisationsquerschnitte vor, um die Möglichkeiten der indirekten Kalibrationsmethoden [191] zu nutzen.

### **Dynamische Pyrolyse und Verbrennung von UHMWPE/AlPi-Mischungen**

- Anhand von TGA-Experimenten lässt sich für AlPi feststellen, dass sich während der Pyrolyse des Flammhemmers verschiedene Prozesse überlagern und dass sich eine Rückstandsschicht ausbildet. Letzteres ist ein Hinweis darauf, dass der Flammhemmer eine Aktivität in der kondensierten Phase aufweist.

- Der Vergleich zwischen der Schnellpyrolyse (DMSTA) und der thermischen Zersetzung bei moderaten Heizraten (TGA) zeigt eindeutig, dass die Aufheizgeschwindigkeit eine wichtige Rolle spielt. Mit steigender Heizrate ergeben sich auch höhere Pyrolysetemperaturen. Wie aus den Temperaturmessungen in den Flammen der Proben des untersuchten Modellsystems hervorgeht, läuft die Schnellpyrolyse in einem Temperaturbereich ab, der von der Größenordnung mit dem der brennenden Polymeroberflächen und der Pyrolysezone der Flammen vergleichbar ist. Offensichtlich liefert die Methode der DMSTA realistischere Ergebnisse als die der TGA hinsichtlich des Pyrolyseverhaltens von Flammhemmern in Bezug auf echte Brandszenarien.
- Mit zunehmendem Additivanteil kann für das Modellsystem eine Abnahme in der Flammentemperatur und eine Zunahme des Verkohlungsgrades der Oberfläche beobachtet werden. Demnach kann nicht ausschließlich durch die Temperaturmessungen auf einen Effekt in der Gasphase geschlossen werden. Ergänzende massenspektrometrische Untersuchungen konnten jedoch die Anwesenheit von phosphorhaltigen Spezies in der Gasphase bestätigen, was zumindest eine Wirkungsweise von AlPi in der Gasphase wahrscheinlich macht.
- In der Flamme sind phosphorhaltige Spezies nachweisbar. Allerdings stellt die Fragmentierung durch den Ionisationsprozess im Massenspektrometer eine Herausforderung für die eindeutige Identifizierung der Spezies dar.

Die minimale Voraussetzung für einen phosphorhaltigen Flammhemmer wie AlPi, um in der Gasphase zu wirken, ist die simultane Anwesenheit von Radikalfängern und den brennbaren Produkten aus der Polymerpyrolyse. Besonders bei den dynamischen Experimenten mit einer hohen Zeitauflösung ist die größte Herausforderung bei den MS-Experimenten durch den hohen Fragmentierungsgrad aufgrund einer Ionisationsenergie von 70 eV gegeben. Mittels der hier vorgestellten Methoden können für das Modellsystem zwar eindeutig phosphorhaltige Spezies in der Gasphase gefunden werden, allerdings ist es oft nicht möglich, die Ionen-Signale aus den Massenspektren eindeutig einer bestimmten Produktspezies zuzuordnen. In zukünftigen Arbeiten sollten daher weiterführende Experimente durchgeführt werden, die es erlauben diese Spezies mit eindeutiger Sicherheit identifizieren zu können. Nur so kann letztendlich festgestellt werden, welche Phosphorverbindungen tatsächlich in einem Brand für den flammhemmenden Effekt verantwortlich sein können. Zunächst wäre es sinnvoll, stationäre Experimente zur Untersuchung von Flammhemmern einzusetzen. Dies würde im Bereich der Massenspektrometrie den Vorteil mit sich bringen, dass die Ionisationsenergie gering gehalten werden kann und die Ionen-Signale stattdessen durch erhöhte Integrationszeiten intensiviert werden können. Das in dieser Arbeit präsentierte Experiment zur Aufnahme von ortsaufgelösten Speziesprofilen in Polymerflammen könnte dahingehend verbessert werden, als dass über einen zusätzlichen Schrittmotor die brennende Probe mit der Abbrandgeschwindigkeit des Polymers synchronisiert und in Richtung der vertikal angeordneten Düse des Massenspektrometers bewegt wird. Somit wäre der Abstand zwischen der Probenentnahmestelle und der brennenden Oberfläche über die Zeit konstant und es wäre möglich für jede Position über der brennenden Polymeroberfläche Datenpunkte mit beliebig langen Integrationszeiten zu generieren. Ein limitierender Faktor wäre hier lediglich über die Länge der Polymerstäbe gegeben. Diese kann aber leicht angepasst werden. Auch die Durchführung von Pyrolyse oder Verbrennungsexperimenten mit der PEPICO-Methode [235] könnten zukünftig gewinnbringend sein. Über die Technik der Photoelektronen-Photoion-Koinzidenzspektroskopie ließen sich die aus der Pyrolyse oder Verbrennung stammenden Spezies anhand der exakten zur Ionisation benötigten atom- bzw. molekulspezifischen Ionisationsenergie identifizieren (vorausgesetzt die Photoionisationsenergien der jeweiligen Spezies sind bekannt). Das hätte den Vorteil, dass eine Unterscheidung zwischen Ionisations-Fragment und Reaktionsprodukt nicht länger nötig wäre.

Durch ein besseres Verständnis der hocheffektiven, halogenfreien Metallphosphinate wie ALPi können schlimme Brandkatastrophen zukünftig vermieden werden. Diese Arbeit trägt somit dazu bei, den Einsatz von Polymeren trotz strenger Brandvorschriften zu ermöglichen und gleichzeitig die Umwelt zu schonen. Die hier erprobten Analysemethoden für Flammhemmer-Systeme können in Zukunft weiter verbessert werden und somit systematische Studien zur Untersuchung neuer oder bislang noch unbekannter Flammhemmer-Systeme ermöglichen.



## 7 Anhang

In diesem nachgestellten Kapitel sind zusätzliche Erklärungen und Abbildungen, die als Ergänzung des Haupttextes dienen sollen, zu finden.

### 7.1 Einfluss des Gasflusses auf die Massenänderungsrate in TGA-Experimenten

In [173] wurde ein möglicher Einfluss des äußerlich konvektiven Widerstandes auf den Massenverlust bei TGA-Experimenten postuliert. Daher wurde in Vorexperimenten zunächst überprüft, ob die Massenverlustrate eine Funktion des Gasflusses darstellt. Parker und Babas [46] zeigen, dass ein Einfluss auf die Verdampfungsrate nur dann gegeben ist, wenn der Trägergasstrom von den verdampften Substanzen gesättigt wird. Aus einem geringen Volumenstrom ergibt sich demnach auch eine geringe Verdampfungsrate. Ist die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs über dem Tiegel gleich null, so befindet sich das Trägergas im Gleichgewicht mit dem Ferrocendampf direkt über der Flüssigkeitsoberfläche und es kann keine weitere Verdampfung stattfinden. Wird der Volumenstrom (bzw. die Strömungsgeschwindigkeit) erhöht, tritt eine Reduktion der Gassättigung ein, sodass ab einem gewissen Wert das Trägergas als vollständig ungesättigt angenommen werden kann. Die Verdampfungsrate ist ab diesem Punkt nicht länger an den Trägergasstrom gekoppelt. Eine weitere Erhöhung der Durchflussrate würde also keinen Einfluss mehr auf das Ergebnis der TGA-Experimente haben. Zur Validierung, ob ein Volumenstrom von 60 sccm bereits hoch genug ist, damit das Trägergas von der beschriebenen Gassättigung unbeeinflusst bleibt, wurden Experimente bei höheren Volumenströmen (120 und 240 sccm) mit der Referenz von 60 sccm durchgeführt. In Abbildung 7-1 sind die Ergebnisse aus drei verschiedenen TGA-Experimenten bezüglich der Gesamtmassenverluste von Alkan/Ferrocen-Lösungen mit einem Additivgehalt von 5 Mol-% bei unterschiedlichen Volumenströmen über einem Zeitraum von jeweils 14000 s dargestellt. Alle Versuche wurden mit einer Anfangsmasse von 65 mg und isotherm bei 378,15 K durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Experimente zeigen sich überlagernde Kurvenverläufe, was einen Einfluss des Volumenstroms auf die Massenänderung pro Zeit ausschließt. Offensichtlich ist hier lediglich der diffusive Transportwiderstand für die Massenänderungen entscheidend. Um das Risiko einer Gassättigung dennoch weiter zu minimieren, wurden alle TGA-Experimente im Zuge dieser Arbeit mit einem Volumenstrom von 120 sccm durchgeführt.

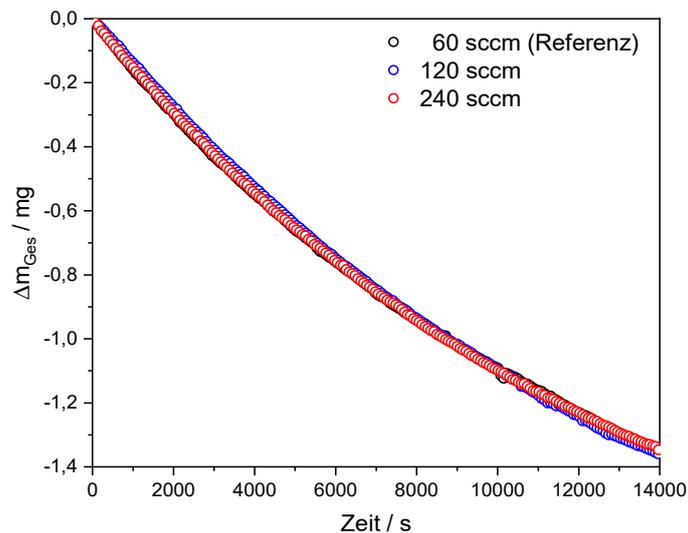


Abbildung 7-1: Isotherme TGA-Experimente zur Massenänderung bei 378,15 K und einem anfänglichen Ferrocenmolenbruch von 5 % bei drei unterschiedlichen Volumenströmen, 60, 120 und 240 sccm dargestellt über einen Zeitraum von 14000 s.

## 7.2 DMSTA Probenmenge

Die Probenmenge für die Schnellpyrolyseexperimente sollte so gering wie möglich gehalten werden, um die Temperaturverteilung in der Probe zu minimieren. In Abbildung 7-2 soll qualitativ der Einfluss der Probenmenge auf das Messergebnis gezeigt werden, indem jeweils das intensive Ionen-Signal bei  $m/z$  169 aus drei verschiedenen DMSTA-Versuchen mit unterschiedlicher Ausgangsadditivmenge über die Zeit dargestellt wird. Die Signalverläufe sind alle auf ihr Maximum normiert und werden durch Gauß-Kurven angenähert, was helfen soll dem Trend zu folgen. Ebenfalls sind die Temperaturprofile der entsprechenden Experimente mit der Temperaturskala auf der sekundären y-Achse in Abbildung 7-2 dargestellt.

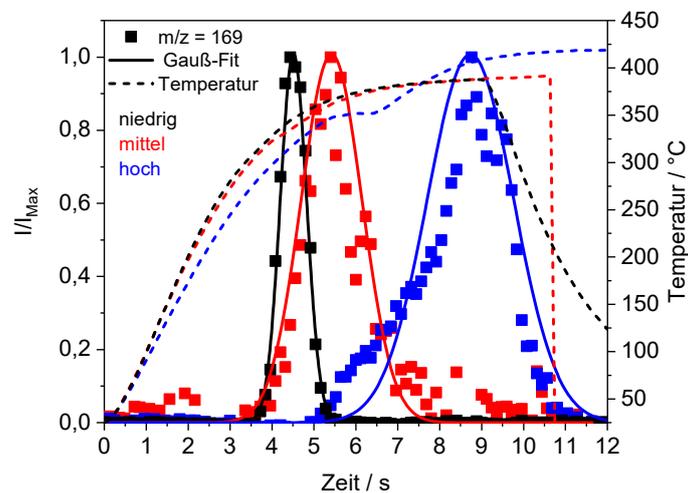


Abbildung 7-2: DMSTA-Signalprofile bei  $m/z$  169 mit den simultan aufgenommenen Temperaturprofilen (sekundäre y-Achse) für drei unterschiedlichen Ausgangsadditivmengen. Die Signale sind jeweils auf das Maximum normiert.

Der Probenhalter wurde unterschiedlich stark beladen. Eine exakte Wägung wurde nicht durchgeführt, weswegen die Probenmenge hier qualitativ mit „niedrig“, „mittel“ und „hoch“ indiziert wird. Der Pyrolysebereich verschiebt sich mit zunehmender Anfangsmasse zu späteren Zeiten. Außerdem ist zu erkennen, dass sich die Halbwertsbreite der gaußförmig angenäherten Kurvenverläufe mit der Analytmenge vergrößert.

Die direkt am Probenhalter gemessene Temperatur wird ebenfalls von der Menge an Material im Probenhalter beeinflusst. Für das Temperaturprofil aus dem Experiment mit der höchsten Probenmenge

„hoch“ (blaue Kurve) ist nach 5 s ein isothermer Bereich festzustellen, was vermutlich durch einen starken Gradienten in der Probe oder durch eventuelle Schmelzprozesse zu erklären ist. Dieser Effekt ist bei der Masse „mittel“ (rote Kurve) nur bedingt und bei der Anfangsmenge „niedrig“ (schwarze Kurve) gar nicht feststellbar.

### 7.3 Systemträgheit DMSTA

Im Rahmen der DMSTA-Experimente in Kapitel 5.2.2 werden sowohl die Temperatur als auch die Gasphasenprodukte während der Pyrolyse simultan als Funktion der Zeit bestimmt. Die Temperaturmessung erfolgt durch ein Typ-K Thermoelement im Mikromaßstab ( $d = \varnothing 50 \mu\text{m}$ ), welches an der Unterseite des Probenhalters befestigt ist. Der Probenhalter wird über das Prinzip der elektrischen Widerstandsheizung beheizt, sodass sich dessen Temperatur in Abhängigkeit des Stromflusses ergibt. Für präzise Messungen der zeitaufgelösten Spezies- und Temperaturprofile ist es wichtig, dass sowohl das Thermoelement (TE), als auch die zu untersuchende Probe dem Heizer nicht thermisch naheilen. Im Folgenden wurde die Zeit, die zum Erreichen des thermischen Gleichgewichtes zwischen Probenhalter (Heizer), TE und Probe benötigt wird, über den Ansatz der instationären Wärmeleitung abgeschätzt. Die thermophysikalischen Eigenschaften von AlPi sind derzeit noch nicht bekannt (Stand 2021), weswegen alternativ die Materialeigenschaften von Polypropylen für ein „Worst-Case-Szenario“ verwendet wurden. Dieses Polymer besitzt eine relativ geringe Wärmeleitfähigkeit wodurch die Zeit zum Erreichen eines thermischen Gleichgewichts vergleichsweise hoch sein wird. Die Berechnung des TE erfolgte anhand der Materialeigenschaften von Nickel.

#### Annahmen:

Geometrie Probe: Zylinder mit einem Durchmesser von  $d = \varnothing 5 \times 10^{-3} \text{ m}$  (Radius  $R = 2,5 \times 10^{-3} \text{ m}$ )

Geometrie Messstelle TE: Zylinder mit einem Durchmesser von  $d = \varnothing 5 \times 10^{-5} \text{ m}$  (Radius  $R = 2,5 \times 10^{-5} \text{ m}$ )

Es wird angenommen, dass sich die Temperaturen an der Oberfläche des TEs und des Probenkörpers sprunghaft mit der Temperatur des Heizers ändern, sodass gilt:

$$T_{\text{Heizer}}(t) = T_{\text{TE},r}(t) = T_{\text{Probe},r}(t). \quad (7-1)$$

Hierbei helfen die Indizes *TE*, *Probe* und *Heizer* bei der Zuordnung der Temperatur für jedes am Prozess beteiligte System. „r“ beschreibt hierbei die Ortskoordinate an der Oberfläche (maximaler Radius des Zylinders,  $r = R$ ). Eine sprunghafte Änderung der Oberflächentemperatur entspricht einem unendlich schnellen Wärmeübergang an der Oberfläche sodass im Folgenden eine unendlich große Biot-Zahl angenommen wird [160, S. 184]. Aus der Näherungslösung der transienten Wärmeleitungsgleichung für Zylinder [169, S. 27] lässt sich für den Fall  $Bi = \infty$  und unter der Annahme einer dimensionslosen Temperaturdifferenz  $\theta^+$  auf der Zylinderachse von 0,01, die entsprechende Fourier-Zahl  $Fo$  bestimmen:

$$\theta^+ = \frac{T - T_u}{T_0 - T_u} = C \cdot \exp(-\delta^2 \cdot Fo). \quad (7-2)$$

Die Konstanten  $C$  und  $\delta$  können aus Literaturtabellen (z. B. [160, S. 183, 169, S. 27]) entnommen werden. Aus der Definition der Fourier-Zahl lässt sich nun die Zeit, die zum Einstellen eines thermischen Gleichgewichts mit dem Heizer benötigt wird, berechnen:

$$t = \frac{Fo \cdot R^2}{a}. \quad (7-3)$$

Wobei  $a$  die Temperaturleitfähigkeit des jeweiligen Materials beschreibt.

In Tabelle 7-1 werden die über das beschriebene Prinzip ermittelten Werte zusammengefasst:

Tabelle 7-1: Ergebnisse einer Abschätzung für die Zeit, die zum Einstellen eines thermischen Gleichgewichtes zwischen Probenhalter, Probe und Thermoelement benötigt wird. Die Berechnung erfolgte für Worst-Case-Szenarien bezogen auf die hier verwendeten Stoffeigenschaften der Probe bzw. des Thermoelements, sodass im Experiment noch kürzere Zeiten erwartet werden können.

$\Theta^+ = 0,01$		
$Bi = \infty$		
$Fo = 0,878$	$a / m^2 \cdot s^{-1}$	$t / s$
$C = 1,6020$		
$\delta = 2,4048$		
Probe (Polypropylen)	$9,67 \times 10^{-5}$	$5,67 \times 10^{-2}$
Thermoelement (Nickel)	$2,05 \times 10^{-5}$	$2,68 \times 10^{-5}$

Die Frequenz der Datenaufzeichnung bei den DMSTA-Experimenten liegt bei 8,33 Hz, also 0,12 s pro Messpunkt. Selbst bei dem schlecht wärmeleitenden PP liegt die Zeit zum Erreichen des thermischen Gleichgewichtes eine Größenordnung unter der Datenaufzeichnungsrate. Die thermische Trägheit des TES oder der Probe kann somit vernachlässigt werden.

### 7.4 Korrektur Temperaturmessung

Bei der Messung von Temperaturprofilen in Flammen mittels Thermoelementen wird besonders bei sehr hohen Temperaturen, die vorherrschende Temperatur aufgrund von Strahlungsverlusten vom Thermoelement unterschätzt. Das in Kapitel 3.5 beschriebene Vorgehen für die Korrektur der Messergebnisse bezüglich dieser Wärmeverluste wurde auf die Ergebnisse in Kapitel 5.2.3.2 angewendet. In Abbildung 7-3 sind die Rohdaten aus zwei exemplarischen Messungen (UHMWPE und 2,5 Gew.-% AlPi) zusammen mit den korrigierten Werten über die Zeit aufgetragen. Der dargestellte Messbereich umfasst jeweils eine Abwärts- und eine Aufwärtsbewegung der Probe, gekennzeichnet durch die grauen Pfeile. Neben der Strahlungskorrektur wurde bei der Auswertung der Daten ebenfalls die Ansprechzeit des Thermoelements berücksichtigt, da sich die Messumgebung durchgehend mit der Zeit ändert. Dieser Einfluss der thermischen Trägheit auf das Messergebnis wird ebenfalls in Abbildung 7-3 gezeigt.

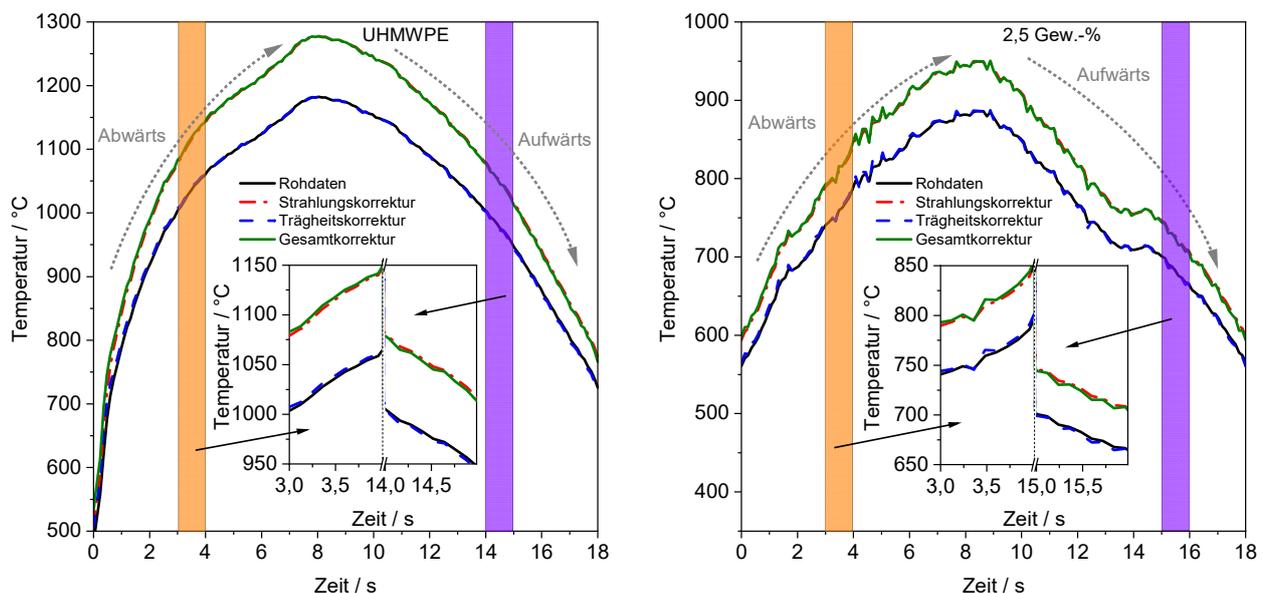


Abbildung 7-3: Vergleich zwischen den Rohdaten mit den strahlungs- bzw. trägheitskorrigierten Messergebnissen anhand zweier exemplarischer Messungen (UHMWPE und Probe mit 2,5 Gew.-% AlPi Additivanteil).

Aus dem Ergebnis der Strahlungskorrektur nach Gleichung (3-23) geht hervor, dass die vom Thermoelement gemessenen Werte in dem untersuchten Temperaturbereich um bis zu 100 K unterschätzt werden. Die Strahlungsverluste nehmen mit der Temperatur zur vierten Potenz zu, sodass die Durchführung einer Strahlungskorrektur mit steigender Gastemperatur immer wichtiger wird.

Der Einfluss der thermischen Trägheit ist minimal. Eine Korrektur ergibt sich aus Gleichung (3-27) und der thermischen Zeitkonstante des Thermoelements. Die Zeitkonstante wurde im Folgenden für ein Typ S Thermoelement unter der Annahme einer zylindrischen Messstelle mit einem Durchmesser von 60  $\mu\text{m}$  abgeschätzt. Hierfür wurden die Materialeigenschaften von Platin verwendet [200, S. 40].

Mit einer geeigneten Nusselt-Korrelation für angeströmte zylindrische Körper (Gleichung (4-18)) und den Stoffeigenschaften von Stickstoff bei 25, 500 und 1000  $^{\circ}\text{C}$  [198], kann der jeweilige Wärmeübergangskoeffizient bei einer angenommenen Gasgeschwindigkeit von  $0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  bestimmt werden. Demnach ergeben sich nach Gleichung (7-4) sehr kleine Biot-Zahlen:

$$Bi = \frac{\alpha \cdot L}{\lambda_{TE}} \ll 0,1 ; \text{ mit } L = \frac{V_{Zyl}}{A_{Zyl}} = \frac{d_{Zyl}}{4}. \quad (7-4)$$

Wobei  $\alpha$  den Wärmeübergangskoeffizienten des Stickstoffes,  $L$  die charakteristische Länge der Thermoelementmessstelle und  $\lambda_{TE}$  die Wärmeleitfähigkeit von Platin beschreiben.

Bei vernachlässigbaren Temperaturgradienten in der Messstelle können über Gleichung (3-26) die thermischen Zeitkonstanten des Thermoelements berechnet werden. In der nachstehenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Berechnung für die drei Temperaturen zusammenfassend aufgeführt.

*Tabelle 7-2: Ergebnisse der Zeitkonstanten des für die Flammenmessungen verwendete Thermoelements für drei verschiedene Gastemperaturen. Die Berechnung erfolgte für Worst-Case-Szenarien bezogen auf die hier verwendeten Stoffeigenschaften, sodass für die Realität noch kürzere Zeitkonstanten erwartet werden können.*

<b>T</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b>Bi</b>	<b><math>\tau</math> / s</b>
<b>25</b>	427	$8,9 \times 10^{-5}$	$9,81 \times 10^{-2}$
<b>500</b>	536	$1,1 \times 10^{-4}$	$7,80 \times 10^{-2}$
<b>1000</b>	648	$1,4 \times 10^{-4}$	$6,50 \times 10^{-2}$

Aufgrund dieser kurzen Zeitkonstanten mit einer Größenordnung  $< 10^{-1} \text{ s}$  fällt der Einfluss der thermischen Trägheit des Thermoelements auf die Messgenauigkeit sehr gering aus. Das Thermoelement kann sich schnell an die sich ändernden Umgebungstemperaturen anpassen (siehe Abbildung 7-3). Unter Berücksichtigung der Fehlerbalken (siehe Abbildung 5-35) kann die Ansprechzeit des verwendeten Thermoelements vernachlässigt werden. Dennoch enthalten die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse diese Korrektur.

## 7.5 Kovarianz und Korrelation der veränderlichen Parameter zur Datenanpassung von TGA-Daten über drei aufsummierte Asym2sig-Kurven

In Kapitel 5.2.2.2 konnte das Ergebnis aus einem TGA-Experiment zur dynamischen Pyrolyse von AlPi, bei einer Heizrate von  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  und einer Anfangsmasse von 10 mg empirisch durch mehrere aufsummierten Asym2sig-Kurven (Gleichung (4-16)) beschrieben werden. Wie dort erläutert wird, besteht die Möglichkeit, dass die veränderlichen Parameter  $x_c$ ,  $A$ ,  $w_1$ ,  $w_2$  und  $w_3$  der verschiedenen an der Gesamtanpassung beteiligten Asym2Sig-Kurven sich gegenseitig beeinflussen können. Um den Grad dieser Beeinflussung zu quantifizieren, sind die Kovarianzen und Korrelationen dieser Parameter für die Datenanpassung in Tabelle 7-3 bzw. in Tabelle 7-4 aufgelistet.

7 Anhang

Tabelle 7-3: Kovarianzmatrix der Datenanpassung

	$x_{c,1}$	$A_1$	$w_{1,1}$	$w_{2,1}$	$w_{3,1}$	$x_{c,2}$	$A_2$	$w_{1,2}$	$w_{2,2}$	$w_{3,2}$	$x_{c,3}$	$A_3$	$w_{1,3}$	$w_{2,3}$	$w_{3,3}$
$x_{c,1}$	6,26	1,32	0,00	-0,53	2,04	0,62	-1,54	0,43	-0,33	-0,45	4,92	1,88	-21,69	0,22	-0,29
$A_1$	1,32	0,30	0,00	-0,06	0,42	0,13	-0,32	0,09	-0,07	-0,09	0,73	0,28	-3,17	0,03	-0,05
$w_{1,1}$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
$w_{2,1}$	-0,53	-0,06	0,00	0,19	-0,21	-0,05	0,16	-0,04	0,03	0,05	-1,26	-0,50	5,74	-0,05	0,06
$w_{3,1}$	2,04	0,42	0,00	-0,21	0,68	0,20	-0,51	0,14	-0,11	-0,15	1,76	0,68	-7,84	0,07	-0,10
$x_{c,2}$	0,62	0,13	0,00	-0,05	0,20	0,06	-0,15	0,04	-0,03	-0,04	0,49	0,19	-2,15	0,02	-0,03
$A_2$	-1,54	-0,32	0,00	0,16	-0,51	-0,15	0,39	-0,11	0,08	0,11	-1,37	-0,53	6,09	-0,06	0,08
$w_{1,2}$	0,43	0,09	0,00	-0,04	0,14	0,04	-0,11	0,03	-0,02	-0,03	0,37	0,14	-1,63	0,02	-0,02
$w_{2,2}$	-0,33	-0,07	0,00	0,03	-0,11	-0,03	0,08	-0,02	0,02	0,02	-0,29	-0,11	1,27	-0,01	0,02
$w_{3,2}$	-0,45	-0,09	0,00	0,05	-0,15	-0,04	0,11	-0,03	0,02	0,03	-0,42	-0,16	1,84	-0,02	0,02
$x_{c,3}$	4,92	0,73	0,00	-1,26	1,76	0,49	-1,37	0,37	-0,29	-0,42	9,52	3,67	-42,48	0,45	-0,49
$A_3$	1,88	0,28	0,00	-0,50	0,68	0,19	-0,53	0,14	-0,11	-0,16	3,67	1,42	-16,43	0,17	-0,19
$w_{1,3}$	-21,69	-3,17	0,01	5,74	-7,84	-2,15	6,09	-1,63	1,27	1,84	-42,48	-16,43	190,23	-1,94	2,15
$w_{2,3}$	0,22	0,03	0,00	-0,05	0,07	0,02	-0,06	0,02	-0,01	-0,02	0,45	0,17	-1,94	0,03	-0,03
$w_{3,3}$	-0,29	-0,05	0,00	0,06	-0,10	-0,03	0,08	-0,02	0,02	0,02	-0,49	-0,19	2,15	-0,03	0,03

Tabelle 7-4: Korrelationsmatrix der Datenanpassung

	$x_{c,1}$	$A_1$	$w_{1,1}$	$w_{2,1}$	$w_{3,1}$	$x_{c,2}$	$A_2$	$w_{1,2}$	$w_{2,2}$	$w_{3,2}$	$x_{c,3}$	$A_3$	$w_{1,3}$	$w_{2,3}$	$w_{3,3}$
$x_{c,1}$	1,00	0,97	-0,03	-0,48	0,99	1,00	-0,99	0,99	-0,99	-0,99	0,64	0,63	-0,63	0,49	-0,69
$A_1$	0,97	1,00	-0,03	-0,27	0,94	0,97	-0,94	0,94	-0,94	-0,92	0,43	0,42	-0,42	0,31	-0,51
$w_{1,1}$	-0,03	-0,03	1,00	0,02	-0,02	-0,02	0,03	-0,02	0,03	0,03	-0,03	-0,03	0,03	-0,03	0,03
$w_{2,1}$	-0,48	-0,27	0,02	1,00	-0,58	-0,48	0,58	-0,55	0,55	0,60	-0,94	-0,96	0,95	-0,62	0,84
$w_{3,1}$	0,99	0,94	-0,02	-0,58	1,00	0,99	-1,00	0,99	-0,99	-0,99	0,69	0,69	-0,69	0,49	-0,72
$x_{c,2}$	1,00	0,97	-0,02	-0,48	0,99	1,00	-0,99	0,99	-1,00	-0,99	0,64	0,63	-0,63	0,48	-0,69
$A_2$	-0,99	-0,94	0,03	0,58	-1,00	-0,99	1,00	-0,99	1,00	1,00	-0,72	-0,71	0,71	-0,53	0,76
$w_{1,2}$	0,99	0,94	-0,02	-0,55	0,99	0,99	-0,99	1,00	-0,99	-0,99	0,68	0,68	-0,68	0,50	-0,73
$w_{2,2}$	-0,99	-0,94	0,03	0,55	-0,99	-1,00	1,00	-0,99	1,00	1,00	-0,70	-0,69	0,69	-0,53	0,75
$w_{3,2}$	-0,99	-0,92	0,03	0,60	-0,99	-0,99	1,00	-0,99	1,00	1,00	-0,74	-0,73	0,73	-0,55	0,78
$x_{c,3}$	0,64	0,43	-0,03	-0,94	0,69	0,64	-0,72	0,68	-0,70	-0,74	1,00	1,00	-1,00	0,83	-0,97
$A_3$	0,63	0,42	-0,03	-0,96	0,69	0,63	-0,71	0,68	-0,69	-0,73	1,00	1,00	-1,00	0,78	-0,95
$w_{1,3}$	-0,63	-0,42	0,03	0,95	-0,69	-0,63	0,71	-0,68	0,69	0,73	-1,00	-1,00	1,00	-0,79	0,95
$w_{2,3}$	0,49	0,31	-0,03	-0,62	0,49	0,48	-0,53	0,50	-0,53	-0,55	0,83	0,78	-0,79	1,00	-0,86
$w_{3,3}$	-0,69	-0,51	0,03	0,84	-0,72	-0,69	0,76	-0,73	0,75	0,78	-0,97	-0,95	0,95	-0,86	1,00

## Literaturverzeichnis

- [1] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.-M. Lopez-Cuesta, P. Dubois, New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 63 (2009) 100–125.
- [2] F.H. Prager, R.H. Sasse, Research into the Causes of Fire – Searching for New Insights or Confirming Old Prejudices?, *Cellular Polymers* 20 (2001) 211–230.
- [3] S.T. McKenna, N. Jones, G. Peck, K. Dickens, W. Pawelec, S. Oradei, S. Harris, A.A. Stec, T.R. Hull, Fire behaviour of modern façade materials - Understanding the Grenfell Tower fire, *Journal of hazardous materials* 368 (2019) 115–123.
- [4] C. Klinkowski, B. Burk, F. Bärmann, M. Döring, Moderne Flammenschutzmittel für Kunststoffe, *Chemie in unserer Zeit* 49 (2015) 96–105.
- [5] C. Hartmann, S. Scharf, M. Uhl, W. Moche, S. Weiß, Bromierte Flammenschutzmittel in der Umwelt, Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2016.
- [6] G. Stieger, M. Scheringer, C.A. Ng, K. Hungerbühler, Assessing the persistence, bioaccumulation potential and toxicity of brominated flame retardants: data availability and quality for 36 alternative brominated flame retardants, *Chemosphere* 116 (2014) 118–123.
- [7] Verordnung (EU) Nr. 143/2011, Änderung von Anhang XIV der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), 2011.
- [8] European Chemicals Agency, Candidate list of Substances of Very High Concern for Authorisation.: ECHA, 2013a.
- [9] Richtlinie (EU) 2002/95/EG, Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronik-geräten, 2003.
- [10] M.D. Rumminger, d. Reinelt, v. Babushok, G.T. Linteris, Numerical study of the inhibition of premixed and diffusion flames by iron pentacarbonyl | Official contribution of the National Institute of Standards and Technology; not subject to copyright in the United States, *Combust. Flame* 116 (1999) 207–219.
- [11] I. van der Veen, J. de Boer, Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis, *Chemosphere* 88 (2012) 1119–1153.
- [12] M.M. Velencoso, A. Battig, J.C. Markwart, B. Schartel, F.R. Wurm, Molekulare Brandbekämpfung – wie moderne Phosphorchemie zur Lösung der Flammenschutz Aufgabe beitragen kann, *Angew. Chem.* 130 (2018) 10608–10626.
- [13] B. Schartel, Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms-Old Hat or a Starting Point for Future Development?, *Materials (Basel, Switzerland)* 3 (2010) 4710–4745.
- [14] D. Goedderz, L. Weber, D. Markert, A. Schießer, C. Fasel, R. Riedel, V. Altstädt, C. Bethke, O. Fuhr, F. Puchtler, J. Breu, M. Döring, Flame retardant polyester by combination of organophosphorus compounds and an NOR radical forming agent, *J. Appl. Polym. Sci.* 137 (2020) 47876.
- [15] L. Liu, Y. Liu, Y. Han, Y. Liu, Q. Wang, Interfacial charring method to overcome the wicking action in glass fiber-reinforced polypropylene composite, *Composites Science and Technology* 121 (2015) 9–15.

- [16] S.T. Lazar, T.J. Kolibaba, J.C. Grunlan, Flame-retardant surface treatments, *Nat Rev Mater* 5 (2020) 259–275.
- [17] J. Green, Mechanisms for Flame Retardancy and Smoke suppression -A Review, *Journal of Fire Sciences* 14 (1996) 426–442.
- [18] G.L. Nelson, Fire and polymers: Hazards identification and prevention ; developed from a symposium sponsored by the Macromolecular Secretariat at the 197th national meeting of the American Chemical Society, Dallas, Texas, April 9 - 14, 1989, American Chemical Society, Washington, DC, 1990.
- [19] F.S. Kilinc (Ed.), Handbook of fire resistant textiles, Woodhead Publ, Oxford, 2013.
- [20] O. Wyld, British Patent 551, March 17 1735.
- [21] A. Blum, B.N. Ames, Flame-retardant additives as possible cancer hazards, *Science (New York, N.Y.)* 195 (1977) 17–23.
- [22] S. Kemmlein, O. Hahn, O. Jann, Emissions of organophosphate and brominated flame retardants from selected consumer products and building materials, *Atmospheric Environment* 37 (2003) 5485–5493.
- [23] M. Alaei, An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release, *Environment International* 29 (2003) 683–689.
- [24] J. Troitzsch (Ed.), *Plastics flammability handbook: Principles, regulations, testing and approval*, 3rd ed., Hanser, Munich, 2004.
- [25] A.R. Horrocks, D. Price (Eds.), *Fire retardant materials*, CRC Press; Woodhead, Boca Raton, FL, Cambridge, England, 2009.
- [26] M. Aresta, P. Caramusco, L. de Stefano, T. Pastore, Solid state dehalogenation of PCBs in contaminated soil using NaBH<sub>4</sub>, *Waste Management* 23 (2003) 315–319.
- [27] N.H. Thi, T.N. Nguyen, H.T. Oanh, N.T.T. Trang, D.Q. Tham, H.T. Nguyen, T. van Nguyen, M.H. Hoang, Synergistic effects of aluminum hydroxide, red phosphorus, and expandable graphite on the flame retardancy and thermal stability of polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.* (2020) 50317.
- [28] Y.-Z. Wang, in: *Advances in Fire Retardant Materials*, Elsevier, 2008, pp. 67–94.
- [29] M. Ciesielski, M. Döring, C. KOLLANN, Halogenfreier Flammenschutz für Kunststoffe, *Nachrichten-Forschungszentrum Karlsruhe* 35 (2003) 128–132.
- [30] L. Ai, S. Chen, J. Zeng, L. Yang, P. Liu, Synergistic Flame Retardant Effect of an Intumescent Flame Retardant Containing Boron and Magnesium Hydroxide, *ACS omega* 4 (2019) 3314–3321.
- [31] Y. Wang, Le Zhang, Y. Yang, X. Cai, Synergistic flame retardant effects and mechanisms of aluminum diethylphosphinate (AlPi) in combination with aluminum trihydrate (ATH) in UPR, *J Therm Anal Calorim* 125 (2016) 839–848.
- [32] H. Liao, Y. Liu, J. Jiang, J. Li, Y. Liu, Synergism and antagonism of phosphorus-containing epoxy resin combined with different metal hydroxides, *Journal of Fire Sciences* 34 (2016) 3–12.
- [33] S. Duquesne, G. Fontaine, O. Cérin-Delaval, B. Gardelle, G. Tricot, S. Bourbigot, Study of the thermal degradation of an aluminium phosphinate–aluminium trihydrate combination, *Thermochim. Acta* 551 (2013) 175–183.

- [34] S. Lau, B. Atakan, Combined Thermogravimetric Determination of Activity Coefficients and Binary Diffusion Coefficients—A New Approach Applied to Ferrocene/ *n*-Tetracosane Mixtures, *J. Chem. Eng. Data* 65 (2020) 1211–1221.
- [35] M.A. Siddiqi, B. Atakan, Combined experiments to measure low sublimation pressures and diffusion coefficients of organometallic compounds, *Thermochim. Acta* 452 (2007) 128–134.
- [36] M.A. Siddiqi, R.A. Siddiqi, B. Atakan, Thermal stability, sublimation pressures and diffusion coefficients of some metal acetylacetonates, *Surf. Coat. Tech.* 201 (2007) 9055–9059.
- [37] M.A. Siddiqi, R.A. Siddiqi, B. Atakan, Thermal Stability, Vapor Pressures, and Diffusion Coefficients of Some Metal 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandionate [M(tmhd) *n*] Compounds, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 2149–2154.
- [38] G.T. Linteris, V.I. Babushok, Promotion or inhibition of hydrogen–air ignition by iron-containing compounds, *Proc. Combust. Inst.* 32 (2009) 2535–2542.
- [39] G.T. Linteris, M.D. Rumminger, v. Babushok, W. Tsang, Flame inhibition by ferrocene and blends of inert and catalytic agents, *Proc. Combust. Inst.* 28 (2000) 2965–2972.
- [40] G.T. Linteris, M.D. Rumminger, V.I. Babushok, Catalytic inhibition of laminar flames by transition metal compounds, *Prog. Energy Combust. Sci.* 34 (2008) 288–329.
- [41] G. Lask, H.G. Wagner, Influence of additives on the velocity of laminar flames, *Proc. Combust. Inst.* (1962) 432–438.
- [42] M.A. Siddiqi, B. Atakan, Vapor–Liquid Equilibrium of Ferrocene in Some Organic Solvents Using Spectroscopic Methods, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 1092–1096.
- [43] S. Flanagan, E. Hall, W. Bowie, J.W. Fuhs, R. Logan, F. Maniei, A. Hunt, A design-of-experiments approach to modeling activity coefficients in solvent mixtures: a case study using platinum(ii) acetylacetonate in mixtures of acetone, cyclohexanol, 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene and propylene carbonate, *Green Chem.* 7 (2005) 333.
- [44] G.-M. Yu, L.-S. Wang, C.-J. Du, J. Sun, Solubilities of phosphoric acid, P P '-1,4-phenylene P P P ', P '-tetraphenyl ester in the organic solvents, *Fluid Ph. Equilibria* 388 (2015) 6–15.
- [45] K.J. Beverley, J.H. Clint, P.D.I. Fletcher, Evaporation rates of pure liquids measured using a gravimetric technique, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 149–153.
- [46] A. Parker, R. Babas, Thermogravimetric measurement of evaporation: Data analysis based on the Stefan tube, *Thermochim. Acta* 595 (2014) 67–73.
- [47] A.M. Szczotok, A.-L. Kjøniksen, J.F. Rodriguez, M. Carmona, The accurate diffusive model for predicting the vapor pressure of phase change materials by thermogravimetric analysis, *Thermochim. Acta* 676 (2019) 64–70.
- [48] G. Guevara-Carrion, J. Vrabec, H. Hasse, On the prediction of transport properties of monomethylamine, dimethylamine, dimethylether and hydrogen chloride by molecular simulation, *Fluid Phase Equilib.* 316 (2012) 46–54.
- [49] G. Guevara-Carrion, C. Nieto-Draghi, J. Vrabec, H. Hasse, Prediction of Transport Properties by Molecular Simulation: Methanol and Ethanol and Their Mixture, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 16664–16674.
- [50] F. Mauvy, Measurement of chemical and tracer diffusion coefficients of oxygen in La<sub>2</sub>Cu<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>4+δ</sub>, *Solid State Ion.* 158 (2003) 395–407.

- [51] D.P. Valencia, F.J. González, Understanding the linear correlation between diffusion coefficient and molecular weight. A model to estimate diffusion coefficients in acetonitrile solutions, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 129–132.
- [52] M. Thakurathi, E. Gurung, M.M. Cetin, V.D. Thalangamaarachchige, M.F. Mayer, C. Korzeniewski, E.L. Quitevis, The Stokes-Einstein equation and the diffusion of ferrocene in imidazolium-based ionic liquids studied by cyclic voltammetry: Effects of cation ion symmetry and alkyl chain length, *Electrochim. Acta* 259 (2018) 245–252.
- [53] J.B. Sheppard, B. Hambly, B. Pendley, E. Lindner, Voltammetric determination of diffusion coefficients in polymer membranes, *Analyst* 142 (2017) 930–937.
- [54] L. Bahadori, M.H. Chakrabarti, N.S.A. Manan, M.A. Hashim, F.S. Mjalli, I.M. AlNashef, N. Brandon, The Effect of Temperature on Kinetics and Diffusion Coefficients of Metallocene Derivatives in Polyol-Based Deep Eutectic Solvents, *PloS one* 10 (2015) e0144235.
- [55] M. Toriumi, R. Katooka, K. Yui, T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei, Measurements of binary diffusion coefficients for metal complexes in organic solvents by the Taylor dispersion method, *Fluid Ph. Equilibria* 297 (2010) 62–66.
- [56] S.M. Kurtz, *The UHMWPE handbook: Ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement*, Elsevier/Academic Press, Amsterdam, 2004.
- [57] U. Braun, A.I. Balabanovich, B. Schartel, U. Knoll, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, R. Perez, J.K. 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* 47 (2006) 8495–8508.
- [58] J.W. Hastie, Treasure of the Past VIII: Molecular Basis of Flame Inhibition, *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology* 106 (2001) 731–752.
- [59] M. Lewin, E.D. Weil, in: A.R. Horrocks, D. Price (Eds.), *Fire retardant materials*, CRC Press; Woodhead, Boca Raton, FL, Cambridge, England, 2009, pp. 31–68.
- [60] O.P. Korobeinichev, A.A. Paletsky, L.V. Kuibida, M.B. Gonchikzhapov, I.K. Shundrina, Reduction of flammability of ultrahigh-molecular-weight polyethylene by using triphenyl phosphate additives, *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2013) 2699–2706.
- [61] C. Geschwindner, D. Goedderz, T. Li, J. Köser, C. Fasel, R. Riedel, V. Altstädt, C. Bethke, F. Puchtler, J. Brey, M. Döring, A. Dreizler, B. Böhm, Investigation of flame retarded polypropylene by high-speed planar laser-induced fluorescence of OH radicals combined with a thermal decomposition analysis, *Exp Fluids* 61 (2020) 2625.
- [62] U. Braun, B. Schartel, M.A. Fichera, C. Jäger, Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6,6, *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 1528–1545.
- [63] M. Doğan, E. Bayramlı, The flame retardant effect of aluminum phosphinate in combination with zinc borate, borophosphate, and nanoclay in polyamide-6, *Fire Mater.* 38 (2014) 92–99.
- [64] Z. Hu, L. Chen, G.-P. Lin, Y. Luo, Y.-Z. Wang, Flame retardation of glass-fibre-reinforced polyamide 6 by a novel metal salt of alkylphosphinic acid, *Polymer Degradation and Stability* 96 (2011) 1538–1545.
- [65] H. Kaya, J. Hacaloglu, Thermal degradation of polylactide/aluminium diethylphosphinate, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 110 (2014) 155–162.

- [66] A. Laachachi, M. Cochez, E. Leroy, M. Ferriol, J.M. Lopez-Cuesta, Fire retardant systems in poly(methyl methacrylate): Interactions between metal oxide nanoparticles and phosphinates, *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 61–69.
- [67] Z. Qin, R. Yang, W. Zhang, D. Li, Q. Jiao, Synergistic barrier effect of aluminum phosphate on flame retardant polypropylene based on ammonium polyphosphate/dipentaerythritol system, *Materials & Design* 181 (2019) 107913.
- [68] S. Elbasuney, Novel multi-component flame retardant system based on nanoscopic aluminium-trihydroxide (ATH), *Powder Technology* 305 (2017) 538–545.
- [69] U. Braun, B. Schartel, Flame Retardancy Mechanisms of Aluminium Phosphinate in Combination with Melamine Cyanurate in Glass-Fibre-Reinforced Poly(1,4-butylene terephthalate), *Macromol. Mater. Eng.* 293 (2008) 206–217.
- [70] U. Braun, H. Bahr, H. Sturm, B. Schartel, Flame retardancy mechanisms of metal phosphinates and metal phosphinates in combination with melamine cyanurate in glass-fiber reinforced poly(1,4-butylene terephthalate): the influence of metal cation, *Polym. Adv. Technol.* 19 (2008) 680–692.
- [71] C. Ma, J. Wang, Y. Yuan, X. Mu, Y. Pan, L. Song, Y. Hu, An insight into gas phase flame retardant mechanisms of AHP versus AlPi in PBT: Online pyrolysis vacuum ultraviolet photoionization time-of-flight mass spectrometry, *Combustion and Flame* 209 (2019) 467–477.
- [72] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, Mechanisms and kinetics of thermal decomposition of plastics from isothermal and dynamic measurements, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 50 (1999) 77–101.
- [73] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, D. Schawaller, Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 48 (1999) 93–109.
- [74] T. Schmiermund, *Das Chemiewissen für die Feuerwehr*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2019.
- [75] F. Joos, *Technische Verbrennung: Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen mit 65 Tabellen*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006.
- [76] H.W. Emmons, Fundamental problems of the free burning fire, *Symposium (International) on Combustion* 10 (1965) 951–964.
- [77] I. Glassman, R.A. Yetter, N. Glumac, *Combustion*, 2014.
- [78] M. Elomaa, L. Sarvaranta, E. Mikkola, R. Kallonen, A. Zitting, C.A.P. Zevenhoven, M. Hupa, Combustion of Polymeric Materials, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 27 (1997) 137–197.
- [79] M.J. Hurley, D. Gottuk, J.R. Hall, K. Harada, E. Kuligowski, M. Puchovsky, J. Torero, J.M. Watts, C. Wieczorek, *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, Springer New York, New York, NY, 2016.
- [80] J.D. Buckmaster, G.S.S. Ludford, *Theory of laminar flames*, Cambridge University Press, Cambridge, 1982.
- [81] M.M. Silaev, Free-Radical Nonbranched-Chain Oxidation of Hydrogen, *Int. j. innov. res. comput. sci. technol.* 6 (2018) 91–98.
- [82] S. Matsuo, T. Matsugi, J. Saito, N. Kawahara, H. Kaneko, N. Kashiwa, in: *Progress in Olefin Polymerization Catalysts and Polyolefin Materials*, Elsevier, 2006, pp. 1–6.
- [83] F. Jiang, H. Qi, J.L. de Ris, M.M. Khan, Heat transfer blockage in small scale combustion of polymers, *Sci. China Technol. Sci.* 54 (2011) 2457–2467.

- [84] B. Baytekin, H.T. Baytekin, B.A. Grzybowski, Retrieving and converting energy from polymers: deployable technologies and emerging concepts, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 3467.
- [85] Z.-B. Shao, C. Deng, Y. Tan, M.-J. Chen, L. Chen, Y.-Z. Wang, Flame retardation of polypropylene via a novel intumescent flame retardant: Ethylenediamine-modified ammonium polyphosphate, *Polymer Degradation and Stability* 106 (2014) 88–96.
- [86] M. Le Bras, S. Bourbigot, G. Camino, R. Delobel, *Fire retardancy of polymers: the use of intumescence*, Elsevier, 1998.
- [87] C.P. Fenimore, G.W. Jones, Phosphorus in the burnt gas from fuel-rich hydrogen • oxygen flames, *Combustion and Flame* 8 (1964) 133–137.
- [88] O.P. Korobeinichev, V.M. Shvartsberg, A.G. Shmakov, The chemistry of combustion of organophosphorus compounds, *Russ. Chem. Rev.* 76 (2007) 1094–1121.
- [89] J.G. Speight, in: *Natural Water Remediation*, Elsevier, 2020, pp. 53–89.
- [90] T.M. Letcher (Ed.), *Thermodynamics, solubility and environmental issues: Book origins in committee meetings of the International Association of Chemical Thermodynamics and in discussions with members of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), subcommittee on Solubility*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [91] M. Schulze, P. Seidel, *Verdampfungsgleichgewicht und Dampfdruck: Grundlagen, Methoden und Anwendungen*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2017.
- [92] M. Elstner (Ed.), *Physikalische Chemie I: Thermodynamik und Kinetik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2017.
- [93] G.J. Lauth, J. Kowalczyk, *Thermodynamik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015.
- [94] H. Weingärtner, *Chemische Thermodynamik: Einführung für Chemiker und Chemieingenieure*, 1st ed., Teubner, Stuttgart, 2003.
- [95] J.B. Ott, J. Boerio-Gates, *Advanced applications*, Academic Press, London, 2000.
- [96] G.N. Lewis, The Law of Physico-Chemical Change, *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences* 37 (1901) 49.
- [97] P. Atkins, J. de Paula, *Thermodynamics and kinetics*, 8th ed., W.H. Freeman and Co, New York, 2005.
- [98] J. Gmehling, B. Kolbe, M. Kleiber, J.R. Rarey, *Chemical thermodynamics for process simulation*, Wiley-VCH-Verl., Weinheim, 2012.
- [99] H. Mehrer, *Diffusion in solids: Fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes ; with 27 tables*, Springer, Berlin, 2007.
- [100] R.G. Mortimer, *Physical chemistry*, 3rd ed., Elsevier/AP, Amsterdam, 2008.
- [101] M.E. Brown (Ed.), *Introduction to thermal analysis: Techniques and applications*, 2nd ed., Kluwer Acad. Publ, Dordrecht, 2001.
- [102] J.D. Menczel, R.B. Prime (Eds.), *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications*, Wiley, Hoboken, NJ, 2009.
- [103] H.L. Friedman, in: *Journal of polymer science part C: polymer symposia*, 1964, pp. 183–195.
- [104] S. Vyazovkin, *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*, Springer-Verlag, s.l., 2015.

- [105] C.M. Earnest (Ed.), *Compositional analysis by thermogravimetry: Proceedings*, ASTM, Philadelphia, Pa., 1988.
- [106] A.W. Coats, J.P. Redfern, Thermogravimetric analysis. A review, *Analyst* 88 (1963) 906.
- [107] J.W. Robinson, E.M. Skelly Frame, G.M. Frame II, *Undergraduate instrumental analysis*, 6th ed., Dekker, New York, N.Y., 2005.
- [108] H. Jehn, Suspension balance apparatus for the investigation of the oxidation of refractory and platinum metals at high temperatures and low pressures, *Thermochimica Acta* 29 (1979) 229–232.
- [109] K. Weise, *Die Reaktivität Von Hüttensand Als Betonzusatzstoff: Eine Thermogravimetrische Systemstudie*, Vieweg, Wiesbaden, 2017.
- [110] C. Diethold, M. Kühnel, F. Hilbrunner, T. Fröhlich, E. Manske, Determination of force to displacement curves using a nanopositioning system based on electromagnetic force compensated balances, *Measurement* 51 (2014) 343–348.
- [111] M. Gläser, M. Borys, Precision mass measurements, *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009) 126101.
- [112] D. Drechsel, F. Vetter, *Wäge-, Abfüll- und Verpackungsprozesse: Automatisierung, Mechatronik, Projektierung, Planung, Handhabung, eichrechtliche Bestimmungen* ; mit 75 Tabellen, 2nd ed., Oldenbourg Industrieverl., München, 2008.
- [113] X. Yang, R. Kleinrahm, M.O. McLinden, M. Richter, Uncertainty analysis of adsorption measurements using commercial gravimetric sorption analyzers with simultaneous density measurement based on a magnetic-suspension balance, *Adsorption* 26 (2020) 645–659.
- [114] T. Gast, Waagen mit freischwebender magnetischer Aufhängung, *Naturwissenschaften* 56 (1969) 434–438.
- [115] T. Gast, A new magnetic coupling for the separation of micro-balance and reaction vessel in experiments with control-led atmospheres, *Thermochimica Acta* 24 (1978) 247–250.
- [116] F. Ernst Wagner, A. Mirahmadi, Contributions to the development of freely-suspended top pan balances, *Thermochimica Acta* 24 (1978) 227–241.
- [117] Cornelia Lösch-Will, *Entwicklung und Aufbau neuer Dichtemessapparaturen auf der Basis von Magnetschwebewaagen*, Doctoralthesis, 2006.
- [118] H.W. Lösch, R. Kleinrahm, W. Wagner, Neue Magnetschwebewaagen für gravimetrische Messungen in der Verfahrenstechnik, *Chemie Ingenieur Technik* 66 (1994) 1055–1058.
- [119] B. LeNeindre (Ed.), *Experimental thermodynamics of non-reacting fluids*, Butterworth, London, 1975.
- [120] OECD, Test No. 104: Vapour Pressure, 2006.
- [121] M. Knudsen, Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Röhren, *Ann. Phys.* 333 (1909) 75–130.
- [122] M. Knudsen, Die maximale Verdampfungsgeschwindigkeit des Quecksilbers, *Ann. Phys.* 352 (1915) 697–708.
- [123] M. Knudsen, *The Kinetic Theory of Gases: Some Modern Aspects*, Methuen & Company Limited, 1934.
- [124] H. Ipser, Vapor pressure methods: A source of experimental thermodynamic data, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 102 (1998) 1217–1224.

- [125] R. Kendler, F. Dreisbach, R. Seif, S. Pollak, M. Petermann, Measuring low vapor pressures employing the Knudsen effusion technique and a magnetic suspension balance, *Review of Scientific Instruments* 90 (2019) 55105.
- [126] D. Hänel, *Molekulare Gasdynamik: Einführung in die kinetische Theorie der Gase und Lattice-Boltzmann-Methoden*, Springer, Berlin, 2004.
- [127] *Physical Chemistry of Gas-Liquid Interfaces*, Elsevier, 2018.
- [128] V. Oja, E.M. Suuberg, Development of a Nonisothermal Knudsen Effusion Method and Application to PAH and Cellulose Tar Vapor Pressure Measurement, *Anal. Chem.* 69 (1997) 4619–4626.
- [129] H. Hertz, Ueber die Verdunstung der Flüssigkeiten, insbesondere des Quecksilbers, im luftleeren Raume, *Ann. Phys.* 253 (1882) 177–193.
- [130] P. Clausing, Über die Strömung sehr verdünnter Gase durch Röhren von beliebiger Länge, *Ann. Phys.* 404 (1932) 961–989.
- [131] M.A. Da Ribeiro Silva, M.J. Monte, L.M. Santos, The design, construction, and testing of a new Knudsen effusion apparatus, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 38 (2006) 778–787.
- [132] J.H. Gross, *Massenspektrometrie: Ein Lehrbuch*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [133] T. Prohaska, J. Irrgeher, A. Zitek, N. Jakubowski (Eds.), *Sector field mass spectrometry for elemental and isotopic analysis*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2015.
- [134] E. de Hoffmann, V. Stroobant, *Mass spectrometry: Principles and applications*, 2nd ed., Wiley, Chichester, 2006.
- [135] J.T. Watson, O.D. Sparkman, *Introduction to mass spectrometry: Instrumentation, applications and strategies for data interpretation*, 4th ed., Wiley, Chichester, 2009.
- [136] E. de Hoffmann, V. Stroobant, *Mass spectrometry: Principles and applications*, 3rd ed., Wiley, Chichester, 2007.
- [137] A. Bhargava, MBMS analysis of a fuel-lean ethylene flame, *Combustion and Flame* 115 (1998) 456–467.
- [138] M. Kamphus, N.-N. Liu, B. Atakan, F. Qi, A. McIlroy, REMPI temperature measurement in molecular beam sampled low-pressure flames, *Proceedings of the Combustion Institute* 29 (2002) 2627–2633.
- [139] S.D. Fuerstenau, W.H. Benner, Molecular weight determination of megadalton DNA electrospray ions using charge detection time-of-flight mass spectrometry, *Rapid communications in mass spectrometry RCM* 9 (1995) 1528–1538.
- [140] S.D. Fuerstenau, W.H. Benner, J.J. Thomas, C. Brugidou, B. Bothner, G. Siuzdak, *Mass Spectrometry of an Intact Virus*, *Angew. Chem.* 113 (2001) 559–562.
- [141] M.L. Vestal, Modern MALDI time-of-flight mass spectrometry, *Org. Mass Spectrom.* 44 (2009) 303–317.
- [142] R.H. Zimmermann (Ed.), *Anwendung isomerenselektiver Lasermassenspektrometrie (LAMS) in der Analytik: Entwicklung einer Gaschromatographie-LAMS-Kopplung sowie spektroskopische Untersuchungen zur on-line Emissionsüberwachung technischer Verbrennungsanlagen*, Zugl.: München, Techn. Univ., Diss., 1995, Utz Verl. Wiss, München, 1996.
- [143] T. Kasper, *Molekularstrahlmassenspektrometrie zur Analytik in Flammen oxygenierter Brennstoffe*, 1st ed., Cuvillier Verlag, Göttingen, 2007.

- [144] R.J. Cotter, Time-of-flight mass spectrometry: Instrumentation and applications in biological research, American Chemical Soc, Washington, DC, 1997.
- [145] B.A. Mamyrin, Laser assisted reflectron time-of-flight mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 131 (1994) 1–19.
- [146] M. Guilhaus, Special feature: Tutorial. Principles and instrumentation in time-of-flight mass spectrometry. Physical and instrumental concepts, *Org. Mass Spectrom.* 30 (1995) 1519–1532.
- [147] D. Ioanoviciu, Ion-Optical solutions in time-of-flight mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 9 (1995) 985–997.
- [148] R.J. Cotter, Time-of-flight mass spectrometry for the structural analysis of biological molecules, *Analytical chemistry* 64 (1992) 1027A-1039A.
- [149] O.P. Korobeinichev, Dynamic flame probe mass spectrometry and condensed-system decomposition, *Combust Explos Shock Waves* 23 (1988) 565–576.
- [150] A.A. Paletsky, N.V. Budachev, O.P. Korobeinichev, Mechanism and kinetics of the thermal decomposition of 5-aminotetrazole, *Kinet Catal* 50 (2009) 627–635.
- [151] O.P. Korobeinichev, A. Paletsky, M.B. Gonchikzhapov, R.K. Glaznev, I.E. Gerasimov, Y.K. Naganovsky, I.K. Shundrina, A. Snegirev, R. Vinu, Kinetics of thermal decomposition of PMMA at different heating rates and in a wide temperature range, *Thermochimica Acta* 671 (2019) 17–25.
- [152] G. Camino, L. Costa, E. Casorati, G. Bertelli, R. Locatelli, The oxygen index method in fire retardance studies of polymeric materials, *J. Appl. Polym. Sci.* 35 (1988) 1863–1876.
- [153] D.W. van Krevelen, K.t. Nijenhuis, Properties of polymers: Their correlation with chemical structure ; their numerical estimation and prediction from additive group contributions, 4th ed., Elsevier, Amsterdam, 2009.
- [154] E.D. Weil, N.G. Patel, M.M. Said, M.M. Hirschler, S. Shakir, Oxygen index: Correlations to other fire tests, *Fire Mater.* 16 (1992) 159–167.
- [155] R.K. Wharton, Factors that influence the critical oxygen index of various solids, *Fire Mater.* 3 (1979) 39–48.
- [156] A.V. Singh, in: S.L. Manzello (Ed.), *Encyclopedia of Wildfires and Wildland-Urban Interface (WUI) Fires*, Springer International Publishing, Cham, 2018, pp. 1–12.
- [157] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. völlig neu bearbeitete Auflage. Herausgegeben vom Gmelin-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Begonnen von R. J. Meyer, fortgeführt, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 68 (1964) 520.
- [158] American Society for Testing and Materials, *Manual on the use of thermocouples in temperature measurement*, 4th ed., ASTM, Philadelphia, PA, 1993.
- [159] D. Bradley, K.J. Matthews, Measurement of High Gas Temperatures with Fine Wire Thermocouples, *Journal of Mechanical Engineering Science* 10 (1968) 299–305.
- [160] H.D. Baehr, K. Stephan, *Wärme- und Stoffübertragung*, 6th ed., Springer, Berlin, 2008.
- [161] M.V. Heitor, A. Moreira, Thermocouples and sample probes for combustion studies, *Progress in Energy and Combustion Science* 19 (1993) 259–278.
- [162] A.V. Singh, M.J. Gollner, A methodology for estimation of local heat fluxes in steady laminar boundary layer diffusion flames, *Combustion and Flame* 162 (2015) 2214–2230.

- [163] P.A. Skovorodko, A.G. Tereshchenko, D.A. Knyazkov, A.A. Paletsky, O.P. Korobeinichev, Experimental and numerical study of thermocouple-induced perturbations of the methane flame structure, *Combustion and Flame* 159 (2012) 1009–1015.
- [164] D.C. Collis, M.J. Williams, Two-dimensional convection from heated wires at low Reynolds numbers, *J. Fluid Mech.* 6 (1959) 357.
- [165] G. Andrews, D. Bradley, G. Hundy, Hot wire anemometer calibration for measurements of small gas velocities, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 15 (1972) 1765–1786.
- [166] S. Whitaker, Forced convection heat transfer correlations for flow in pipes, past flat plates, single cylinders, single spheres, and for flow in packed beds and tube bundles, *AIChE J.* 18 (1972) 361–371.
- [167] F. Bernhard, *Handbuch der Technischen Temperaturmessung*, 2nd ed., Springer Vieweg, Berlin, 2014.
- [168] N. Hannoschöck, *Wärmeleitung und -transport*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2018.
- [169] *VDI-Wärmeatlas: Mit 320 Tabellen*, 11th ed., Springer Vieweg, Berlin, 2013.
- [170] M. Yadav, H. Fang, S. Giri, P. Jena, Ligand stabilization of manganocene dianions - in defiance of the 18-electron rule, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 24300–24307.
- [171] A. Barreiro, S. Hampel, M.H. Rümmeli, C. Kramberger, A. Grüneis, K. Biedermann, A. Leonhardt, T. Gemming, B. Büchner, A. Bachtold, T. Pichler, Thermal decomposition of ferrocene as a method for production of single-walled carbon nanotubes without additional carbon sources, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 20973–20977.
- [172] J.C.S. Costa, A. Mendes, L.M.N.B.F. Santos, Chain Length Dependence of the Thermodynamic Properties of n-Alkanes and their Monosubstituted Derivatives, *J. Chem. Eng. Data* 63 (2018) 1–20.
- [173] F. Heym, B.J.M. Etzold, C. Kern, A. Jess, An improved method to measure the rate of vaporisation and thermal decomposition of high boiling organic and ionic liquids by thermogravimetric analysis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 12089–12100.
- [174] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport phenomena*, 2nd ed., Wiley, New York, 2007.
- [175] M. d. Nyman, S.B. Desu, C.H. Peng, T8-Hydridospherosiloxanes: novel precursors for silicon dioxide thin films. 1. Precursor characterization and preliminary CVD, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1636–1640.
- [176] J.E. Guyer, D. Wheeler, J.A. Warren, FiPy: Partial Differential Equations with Python, *Comput. Sci. Eng.* 11 (2009) 6–15.
- [177] G. Ye, Q. He, S. Liu, K. Zhao, Y. Su, W. Zhu, R. Huang, Z. He, Cage-confinement of gas-phase ferrocene in zeolitic imidazolate frameworks to synthesize high-loading and atomically dispersed Fe–N codoped carbon for efficient oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 16508–16515.
- [178] C.L. Yaws, *Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons*, William Andrew, 2008.
- [179] D.S. Christen, *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik: Handbuch für Chemiker und Verfahreningenieure*, 2nd ed., Springer, Heidelberg, 2010.
- [180] C.L. Beyler, M.M. Hirschler, Thermal decomposition of polymers, *SFPE handbook of fire protection engineering 2* (2002).

- [181] S. Lau, B. Atakan, Isothermal pyrolysis investigation of aluminum diethylphosphinate mixed as a flame retardant additive into ultra-high molecular weight polyethylene, *Combustion and Flame* 222 (2020) 272–284.
- [182] M.C. Sobieraj, C.M. Rimnac, Ultra high molecular weight polyethylene: mechanics, morphology, and clinical behavior, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 2 (2009) 433–443.
- [183] H. Zhang, Y. Liang, in: S.Z. Qamar (Ed.), *Extrusion of Metals, Polymers and Food Products*, InTech, 2018.
- [184] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [185] A.J. Peacock, *Handbook of polyethylene: Structures, properties, and applications*, Dekker, New York, 2000.
- [186] X. Liu, J. Liu, S. Cai, Comparative study of aluminum diethylphosphinate and aluminum methylethylphosphinate-filled epoxy flame-retardant composites, *Polym Compos* 33 (2012) 918–926.
- [187] J.R. Ebdon, *Introduction to polymers (second edition)* R. J. Young and P. A. Lovell Chapman and Hall, London, 1991. pp. 443, price £16.95. ISBN 0-412-30640-9 (PB); ISBN 0-412-30630-1 (HB), *Polym. Int.* 27 (1992) 207–208.
- [188] M. Nouman, J. Saunier, E. Jubeli, N. Yagoubi, Additive blooming in polymer materials: Consequences in the pharmaceutical and medical field, *Polymer Degradation and Stability* 143 (2017) 239–252.
- [189] D. Kaczmarek, B. Atakan, T. Kasper, Plug-Flow Reactor Study of the Partial Oxidation of Methane and Natural Gas at Ultra-Rich Conditions, *Combustion Science and Technology* 191 (2019) 1571–1584.
- [190] T. Kasper, U. Struckmeier, P. Oßwald, K. Kohse-Höinghaus, Structure of a stoichiometric propanal flame at low pressure, *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009) 1285–1292.
- [191] J.C. Biordi, Molecular beam mass spectrometry for studying the fundamental chemistry of flames, *Progress in Energy and Combustion Science* 3 (1977) 151–173.
- [192] O.P. Korobeinichev, L.V. Kuibida, A.A. Paletsky, A.A. CHERNOV, Study of Solid Propellant Flame Structure by Mass-Spectrometric Sampling, *Combustion Science and Technology* 113 (1996) 557–571.
- [193] G. Wypych, *Handbook of polymers*, 2nd ed., CP ChemTec Publishing, Toronto, 2016.
- [194] M. Gonchikzhapov, Investigation of the influence of triphenyl phosphate additives on kinetics of thermal decomposition and combustion of polyethylene, PhD thesis, Tomsk, Russia, 2016.
- [195] C. Chen, W. Miao, C. Zhou, H. Wu, Thermogravimetric pyrolysis kinetics of bamboo waste via Asymmetric Double Sigmoidal (Asym2sig) function deconvolution, *Bioresource technology* 225 (2017) 48–57.
- [196] N. Koga, Y. Goshi, S. Yamada, L.A. Pérez-Maqueda, Kinetic approach to partially overlapped thermal decomposition processes, *J Therm Anal Calorim* 111 (2013) 1463–1474.
- [197] J.M. MADSON, E.A. THEBY, SiO<sub>2</sub> Coated Thermocouples, *Combustion Science and Technology* 36 (1984) 205–209.
- [198] P. Linstrom, NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69, 1997.

- [199] L. Gritter, J. Crompton, S. Yushanov, K. Koppenhoefer, *Analysis of Burning Candle* (2020).
- [200] *Platinum-Group Metals*, National Academies Press, Washington, D.C., 1977.
- [201] H. Wang, J. Cao, C. Cao, Y. Guo, F. Luo, Q. Qian, B. Huang, L. Xiao, Q. Chen, Influence of phosphorus-grafted expandable graphite on the flame-retardant property of UHMWPE composite, *Polym. Adv. Technol.* 30 (2019) 493–503.
- [202] F. Xie, Y.-Z. Wang, B. Yang, Y. Liu, A Novel Intumescent Flame-Retardant Polyethylene System, *Macromol. Mater. Eng.* 291 (2006) 247–253.
- [203] M.J.S. Monte, L.M.N.B.F. Santos, M. Fulem, J.M.S. Fonseca, C.A.D. Sousa, New Static Apparatus and Vapor Pressure of Reference Materials: Naphthalene, Benzoic Acid, Benzophenone, and Ferrocene, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 757–766.
- [204] V. Piacente, T. Pompili, P. Scardala, D. Ferro, Temperature dependence of the vaporization enthalpies of n-alkanes from vapour-pressure measurements, *J. Chem. Thermodyn.* 23 (1991) 379–396.
- [205] A. Razzouk, R.A. Naccoul, I. Mokbel, J. Saab, J. Jose, Vapor and Sublimation Pressures of Three Normal Alkanes: C 20 C 24 and C 28, *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 1214–1219.
- [206] A. Einstein, Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen [AdP 17, 549 (1905)], *Ann. Phys.* 14 (2005) 182–193.
- [207] J. Mitera, J. Michal, J. Kubt, V. Kubelka, Analysis of thermo-oxidation products of polypropylene and polyethylene by Gas chromatography/mass spectrometry, *Z. Anal. Chem.* 281 (1976) 23–27.
- [208] P.K. Roy, P. Surekha, C. Rajagopal, V. Choudhary, Thermal degradation studies of LDPE containing cobalt stearate as pro-oxidant, *Express Polym. Lett.* 1 (2007) 208–216.
- [209] L. Liao, C. Meng, C. Huang, Thermal decomposition behaviour of polyethylene in oxygen-free and low oxygen content circumstances by reactive molecular dynamic simulation, *Molecular Simulation* 44 (2018) 954–964.
- [210] J. Ceamanos, J. Mastral, A. Millera, M. Aldea, Kinetics of pyrolysis of high density polyethylene. Comparison of isothermal and dynamic experiments, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 65 (2002) 93–110.
- [211] M. Paabo, B.C. Levin, A literature review of the chemical nature and toxicity of the decomposition products of polyethylenes, *Fire Mater.* 11 (1987) 55–70.
- [212] R.P. Lattimer, Pyrolysis field ionization mass spectrometry of polyolefins, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 31 (1995) 203–225.
- [213] Y. Wang, S. Parkin, D. Atwood, Ligand–Tetrahydrofuran Coupling in Chelated Aluminum Phosphinates, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 558–565.
- [214] A. Mitra, S. Parkin, D.A. Atwood, Aluminum phosphinate and phosphates of salen ligands, *Inorganic chemistry* 45 (2006) 3970–3975.
- [215] G. Pritchard, *Plastics Additives: An A-Z reference*, Springer, Dordrecht, 1998.
- [216] G. Fernandes, V. Fernandes, A. Araujo, Catalytic degradation of polyethylene over SAPO-37 molecular sieve, *Catalysis Today* 75 (2002) 233–238.
- [217] A. Simon, H. Borrmann, J. Horakh, On the Polymorphism of White Phosphorus, *Chem. Ber./Recl.* 130 (1997) 1235–1240.

- [218] A. Klemenc, *Anorganische Chemie auf physikalisch-chemischer Grundlage*, Springer Vienna, Vienna, 1951.
- [219] S. Völker, T. Rieckmann, Thermokinetic investigation of cellulose pyrolysis — impact of initial and final mass on kinetic results, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 62 (2002) 165–177.
- [220] L. Nowicki, M. Markowski, Kinetic analysis of thermogravimetric data collected from bigger samples, *Chemical and Process Engineering* 33 (2012), doi:10.2478/v10176-012-0008-z.
- [221] C. Di Blasi, The state of the art of transport models for charring solid degradation, *Polym. Int.* 49 (2000) 1133–1146.
- [222] C. Di Blasi, Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars, *Progress in Energy and Combustion Science* 35 (2009) 121–140.
- [223] A.Y. Snegirev, V.A. Talalov, V.V. Stepanov, O.P. Korobeinichev, I.E. Gerasimov, A.G. Shmakov, Autocatalysis in thermal decomposition of polymers, *Polymer Degradation and Stability* 137 (2017) 151–161.
- [224] G. Montaudo, R. Lattimer, *Mass spectrometry of polymers*, CRC Press, Boca Raton Fla., 2002.
- [225] E. Moukhina, Determination of kinetic mechanisms for reactions measured with thermoanalytical instruments, *J Therm Anal Calorim* 109 (2012) 1203–1214.
- [226] Y. Wang, S. Parkin, D. Atwood, Ligand-tetrahydrofuran coupling in chelated aluminum phosphinates, *Inorganic chemistry* 41 (2002) 558–565.
- [227] O.P. Korobeinichev, A.I. Karpov, A.A. Bolkisev, A.A. Shaklein, M.B. Gonchikzhapov, A.A. Paletsky, A.G. Tereshchenko, A.G. Shmakov, I.E. Gerasimov, A. Kumar, An experimental and numerical study of thermal and chemical structure of downward flame spread over PMMA surface in still air, *Proceedings of the Combustion Institute* 37 (2019) 4017–4024.
- [228] P.A. Hamilton, T.P. Murrells, Mechanism for the chemiluminescence in oxygen-phosphorus system, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 182–185.
- [229] O.P. Korobeinichev, M.B. Gonchikzhapov, A.A. Paletsky, A.G. Tereshchenko, I.K. Shundrina, L.V. Kuibida, A.G. Shmakov, Y. Hu, Counterflow flames of ultrahigh-molecular-weight polyethylene with and without triphenylphosphate, *Combustion and Flame* 169 (2016) 261–271.
- [230] H. Seyhoglu, M. Doğan, Production and Characterization of Flame Retardant All-Polyamide Composites by a Film-Stacking Method, *Polymers and Polymer Composites* 23 (2015) 461–466.
- [231] Y. Wang, Le Zhang, Y. Yang, X. Cai, The investigation of flammability, thermal stability, heat resistance and mechanical properties of unsaturated polyester resin using AlPi as flame retardant, *J Therm Anal Calorim* 122 (2015) 1331–1339.
- [232] R.J. Lillis, D.L. Mitchell, M. Steckiewicz, D. Brain, S. Xu, T. Weber, J. Halekas, J. Connerney, J. Espley, M. Benna, M. Elrod, E. Thiemann, F. Eparvier, Ionizing Electrons on the Martian Nightside: Structure and Variability, *J. Geophys. Res. Space Physics* 123 (2018) 4349–4363.
- [233] R. Falkenstein-Smith, K. Sung, J. Chen, A. Hamins, The chemical structure of a 30 cm methanol pool fire, *Fire Mater.* (2020), doi:10.1002/fam.2838.
- [234] L. Liu, D.A. Ruiz, D. Munz, G. Bertrand, A Singlet Phosphinidene Stable at Room Temperature, *Chem* 1 (2016) 147–153.
- [235] D. Krüger, P. Oßwald, M. Köhler, P. Hemberger, T. Bierkandt, Y. Karakaya, T. Kasper, Hydrogen abstraction ratios: A systematic iPEPICO spectroscopic investigation in laminar flames, *Combustion and Flame* 191 (2018) 343–352.



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Produktionsanteile verschiedener Flammschutztypen, global nach einer Marktstudie von „Townsend Solution Estimates“ aus dem Jahre 2012 (zitiert in [4]). .....	3
Abbildung 1-2: Reaktionsraum eines Flammhemmers im Polymer: Studie PU beschreibt das physikalische Diffusions- bzw. Verdampfungsverhalten. Studie CU fokussiert sich auf die Reaktivität des flammhemmenden Additivs in der Gasphase. ....	5
Abbildung 2-1: Schematische Darstellung einer Kerzenflamme mit Detailausschnitt der Flammenfront nach Referenz [79, S. 351] (modifiziert). ....	12
Abbildung 2-2: Radikalmechanismus nach den Beschreibungen von Silaev [81] und Schmiermund [74, S. 493]. ....	13
Abbildung 2-3: Struktur der Polyolefine Polyethylen und -propylen. ....	14
Abbildung 2-4: Schema der Polymerverbrennung in Anlehnung an [78]. Die grauen Boxen kennzeichnen die Edukte bzw. Produkte des Gesamtprozesses, während chemische Reaktionen über pfeilförmige Boxen dargestellt sind. Die Temperaturänderungen oder physikalische Prozesse wie Schmelzen oder Verdampfen sind durch Ellipsen indiziert. ....	15
Abbildung 2-5: Depolymerisation von Polyolefinen nach Baytekin et al. [84]. Start durch Kettenspaltung. Polymerabbau unter Bildung von kurzkettigen Polymerfragmenten über H-Transfer bzw. $\beta$ -Spaltung. Reaktionsabbruch durch Radikalrekombination oder Disproportionierung. ....	16
Abbildung 2-6: Feuertetraeder nach [16]: Voraussetzungen für eine Verbrennung. Es sind sowohl Oxidator, Brennstoff als auch Wärme für eine erfolgreiche Aufrechterhaltung des Kettenreaktionsmechanismus einer Verbrennung notwendig. ....	17
Abbildung 2-7: Schematische Darstellung der Reaktionswege für den auf Basis von Rumminger et al. [10] beschriebenen Gasphasenmechanismus zur Eisen-katalysierten Radikalrekombination der Kettenträger $H\cdot$ und $\cdot OH$ in Kohlenwasserstoffflammen am Beispiel von Ferrocen. Die jeweiligen Reaktionspartner der einzelnen Reaktionen sind neben jedem Pfeil aufgeführt. Dickere Pfeile entsprechen einem höheren Reaktionsfluss. ....	19
Abbildung 2-8: Schematische Darstellung des Dampfdruckes einer binären Mischung als Funktion des Molenbruchs einer Komponente A, einschließlich der Partialdrücke der Mischungspartner. Die gestrichelten Linien zeigen dabei das ideale Verhalten, wohingegen mittels der durchgezogenen Linien sowohl eine positive (a) als auch eine negative (b) Abweichung vom Raoult'schen Gesetz dargestellt wird. ....	22
Abbildung 3-1: Generelles Prinzip der thermischen Analyse nach [101, S. 5]. Die gemessenen Eigenschaften wie zum Beispiel der Massenverlust ( $y$ ) werden üblicherweise als Funktion der Temperatur oder der Zeit ( $x$ ) dargestellt. ....	28
Abbildung 3-2: a) Horizontale und b) vertikale Ofenanordnung und Probenpositionierung bei Thermowaagen nach Brown [101, S. 22]. ....	29

Abbildung 3-3: Prinzip der elektromagnetischen Kraftkompensation bei einer einfachen Balkenwaage nach [112, S. 50].	31
Abbildung 3-4: Prinzip Magnetschwebewaage in Anlehnung an [118] mit Regelungssystem. Links (I): Waage in Taraposition; Rechts (II): Waage in Messposition.	33
Abbildung 3-5: Grundlegendes Schema eines Massenspektrometers in Anlehnung an [132, S. 8].	36
Abbildung 3-6: Schema eines linearen Flugzeit-Massenspektrometers in Anlehnung an Gross [132, S. 137].	38
Abbildung 3-7: Schematische Darstellung des Prinzips einer zweistufigen Ionenextraktion nach Cotter [144, S. 28].	41
Abbildung 3-8: Prinzip der Massentrennung mittels Reflektron in Anlehnung an [132, S. 140].	42
Abbildung 3-9: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Thermoelements nach [157, S. 892].	44
Abbildung 3-10: Wärmeübertragungsmechanismen an den Drähten eines Thermoelements nach [156].	45
Abbildung 3-11: Schematische Darstellung der dynamischen Abweichung zwischen der Fluid- und der gemessenen Thermoelementtemperatur. Bei 63 % des Maximalwertes der Sprungfunktion $T_{\text{Fluid}}(t)$ ist für die Sprungantwort $T_{\text{TE}}(t)$ die Zeit vergangen, die als Verzögerungszeitkonstante $\tau$ bezeichnet wird.	47
Abbildung 4-1: Strukturelle Gegenüberstellung von n-Tetracosan mit Polyethylen (a) und die Darstellung von Ferrocen (b).	50
Abbildung 4-2: Schematische Darstellung der Transportprozesse im TGA Tiegel mit den wichtigsten geometrischen Abmessungen. Substanz A diffundiert durch die kondensierte Phase der Mischung (Substanz A + C). A verdampft und mischt sich mit dem Trägergas B in der Gasphase.	51
Abbildung 4-3: Aufbau zur Bestimmung von Dampf- bzw. Sublimationsdrücken: Knudsen-Effusionsmethode.	56
Abbildung 4-4: Schematische Darstellung der Messergebnisse bezüglich Massenänderungsrate aufgrund der Knudsen-Effusion. Die unkorrigierten Rohdaten werden durch weiße Kreise und die finalen driftkorrigierten Daten anhand von schwarzen Symbolen indiziert.	57
Abbildung 4-5: Schematische Abbildung des TGA/DTA-Systems STA503 (Hierbei handelt es sich um eine Nachzeichnung aus dem Benutzerhandbuch des verwendeten Systems, welches nicht öffentlich zugänglich ist).	58
Abbildung 4-6: Schematische, zeitaufgelöste Darstellung eines typischen isothermen TGA-Experiments einschließlich des Temperaturprofils auf der sekundären Ordinate. Die weißen Datenpunkte repräsentieren die Rohdaten des aufgezeichneten Massenverlustes, wohingegen die schwarzen Symbole den auf null tarierten zeitlichen Verlauf der Massenänderung abbilden. Die gestrichelte Kurve zeigt den isothermen Temperaturverlauf inklusive des Aufheizprozesses. Die durchgezogene Kurve zeigt eine zeitliche Korrektur mit neuem Nullpunkt auf der Abszisse.	59
Abbildung 4-7: Strukturformeln von: a) Ethen und dessen Polymer (Polyethylen); b) Aluminiumdiethylphosphinat.	61

Abbildung 4-8:	Gepresste Polymerproben. (a) reines Polyethylen; (b) PE/AlPi (85/15). Bei dem Gemisch sind Inhomogenitäten bezüglich der Additivverteilung aufgrund eines Nebeneffektes des Abkühlvorgangs der Probe, dem sog Ausblühen zu erkennen.....	62
Abbildung 4-9:	Schematische Darstellung des Pyrolysereaktors und dessen Kopplung an das TOF-MS-System. ....	62
Abbildung 4-10:	Temperaturprofil an der Longitudinalachse des Pyrolysereaktors ohne beheizte Transferleitung für drei verschiedene Temperaturen (400, 500 und 600 °C). Der schattierte Bereich indiziert die Position der Probe im Reaktor. ....	64
Abbildung 4-11:	Schematischer Aufbau und Positionierung des DMSTA-Pyrolysereaktors unter dem MS-System. ....	65
Abbildung 4-12:	Schematische Darstellung eines Mikrothermoelements (Typ S) zur Messung von eindimensionalen Temperaturprofilen von PE-Diffusionsflammen.....	68
Abbildung 4-13:	Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Flammentemperatur und der chemischen Flammenstruktur. Links ist der Widerstandsheizler zur Zündung der Polymerprobe schematisch dargestellt. Rechts sind beide Möglichkeiten der Messkonfigurationen abgebildet: A) Fixiertes Thermoelement zur Aufnahme von 1D-Temperaturprofilen; B) Möglichkeit zur Aufnahme von 1D-Speziesprofilen mittels des Flugzeit-Massenspektrometers. ....	69
Abbildung 4-14:	Einführung in die geometrischen Definitionen, exemplarisch für eine Probe reinen UHMWPEs zu einem Zeitpunkt $t = 50$ s (nach Entfernen des Heizers) zur Bestimmung der Flammenhöhe, der Flammenausbreitungsrate und der Ausdehnungsrate. ....	71
Abbildung 4-15:	Versuchsaufbau zur Bestimmung des LOI. Hier dargestellt für die Zündung der Probe über ein Propan/Butan Brenner. ....	72
Abbildung 5-1:	Dampfdruckkurven für Ferrocen und n-Tetracosan, wobei die vollen Symbole die Ergebnisse aus der aktuellen Studie beschreiben. Die jeweils unterbrochenen Linien indizieren die an die Messdaten angepasste Antoine-Gleichung. Zum Vergleich sind ebenfalls Literaturwerte aus früheren Studien abgebildet. Ferrocen: Siddiqi et al.[35], Monte et al. [203]; n-Tetracosan: Piacente et al. [204], Razzouk et al. [205] .....	74
Abbildung 5-2:	a) Massenverlustkurven für verschiedene Temperaturen und Füllhöhen, alle bei einem anfänglichen Ferrocenmolenbruch von 5 % bei verschiedenen Temperaturen und einem Zeitraum von 14000 s; b) Ein Vergleich zwischen dem simulierten Massenverlust bei 371 K für eine ideale Mischung ( $\gamma = 1$ ) mit den Ergebnissen der besten Anpassung an die experimentellen Daten unter Berücksichtigung einer Abweichung vom idealen Mischungsverhalten. Mit einem Aktivitätskoeffizienten von $\gamma = 1,48$ und einem binären Diffusionskoeffizienten von $\text{DAC} = 1,9 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ konnte für eine Temperatur von 371 K die beste Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment erzielt werden. ....	75
Abbildung 5-3:	Verdampfungssimulation: Eindimensionale Verteilung des Ferrocenmolenbruchs in der kondensierten Phase entlang der Probenhöhe für drei Temperaturen (von links nach rechts: 343, 379 und 398 K) jeweils bei vier verschiedenen Zeitpunkten (0, 3500, 7000 und 14000 s). ....	76

Abbildung 5-4:	a) Massenverlust als Funktion der Zeit, Bestimmung der Anfangssteigung im Bereich der ersten 500 s; b) Aktivitätskoeffizienten resultierend aus der Anfangssteigung in Abhängigkeit der Temperatur (Die Trendlinien sollen hier als Orientierungshilfe dienen).....	77
Abbildung 5-5:	Gemessene Massenverlustkurven aus isothermen TGA-Experimenten bei vier unterschiedlichen Temperaturen (361, 371, 379 und 398 K) über einen Zeitraum von 14000 s. Dargestellt sind hier sowohl die Ergebnisse aus Versuchen mit reinem n-Tetracosan (Dreiecke) als auch die für Gemische mit einem anfänglichen Ferrocenanteil von 5 Mol-% (Quadrate). Die Differenz beider Kurven (Kreise) liefert den Anteil des Ferrocens am Gesamtmassenverlust. ....	79
Abbildung 5-6:	Einfluss des Diffusionskoeffizienten auf die simulierten Massenverlustkurven des kombinierten Ferrocen/Alkan-Flusses, verglichen mit experimentellen Kurven bei drei Temperaturen über einen Zeitraum von 14000 s.....	80
Abbildung 5-7:	Die Fehlerquadratsummen zwischen Modell und Experiment für verschiedene Annahmen des Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen.....	81
Abbildung 5-8:	a) Massenverlustkurven mit einem anfänglichen Ferrocenmolenbruch $x_{\text{Ferrocen}} = 0,05$ für verschiedene Temperaturen (343; 361; 371; 379 und 398 K) über einen Zeitraum von 14000 s; b) Massenverlustkurven, exemplarisch bei $T = 379$ K für verschiedene anfängliche Ferrocenmolenbrüche (0,025; 0,05 und 0,1). Die schwarzen, durchgezogenen Linien zeigen in beiden Abbildungen jeweils die angepassten Modellkurven mit der geringsten FQS. ....	82
Abbildung 5-9:	Ergebnisse der Diffusionskoeffizienten aus der Anpassung der Simulationen an die experimentellen Massenverlustkurven. Die Fehlerbalken ergeben sich aus den maximalen erlaubten FQS-Werten von 10. ....	82
Abbildung 5-10:	Massenspektren aus der isothermen Pyrolyse von UHMWPE für jeweils drei unterschiedliche Temperaturen (410, 460 und 500 °C) nach einer experimentellen Dauer von 156 s. Zur besseren Darstellung des Signals des Polyethylen-Monomers $C_2H_4$ wurden für die Temperaturen 460 und 500 °C jeweils der m/z-Bereich von 27,98 bis 28,06 vergrößert dargestellt. ....	85
Abbildung 5-11:	Temperaturaufgelöste, normierte Signalintensitäten von $N_2$ , $O_2$ sowie deren Verhältnis. Die schattierten Flächen geben die maximale relative Standardabweichung aus jeweils sechs Messpunkten von ca. 20 % an.....	86
Abbildung 5-12:	Relative Signalintensitäten der Kohlenwasserstoff(fragment)-Ionen aus der Polymerpyrolyse bezogen auf Argon, dargestellt als Funktion der Temperatur (Integriert für die ersten 156 s). ....	87
Abbildung 5-13:	a) Zeitaufgelöste, normierte Signalintensitätskurven von Einzelsignalen (m/z 28, 42, 54, 56, 70 und 84) inklusive der aus allen m/z aus Tabelle 5-6 kumulierten Intensitätskurven für drei Temperaturen (430, 460 und 480 °C), dargestellt über einen Zeitraum von 1560 s. b) Kumulierte Intensitätskurven für sechs verschiedene Temperaturen (430, 450, 460, 470, 480 und 500 °C) über einen Zeitraum von 1560 s.....	88
Abbildung 5-14:	PE-Pyrolysemechanismus nach Bockhorn et al. [72,73].....	90
Abbildung 5-15:	Massenspektrum der AlPi-Pyrolyse bei 480 °C nach einer Versuchsdauer von 156 s.....	91

- Abbildung 5-16: Zeitabhängige, auf ihre jeweiligen Maxima normierten Intensitätskurven verschiedener AlPi-Zersetzungsprodukte für 490 °C über einen Zeitraum von 1248 s.....92
- Abbildung 5-17: Schematische zeitabhängige Produktbildung. Die roten Pfeile, orthogonal zur Strömungsrichtung, symbolisieren die zeitabhängige Produktgasentwicklung. Die unterschiedlichen Spezies A, B und C werden von dem Argon-Trägergasstrom (grüner Pfeil) durch den Reaktor transportiert.....93
- Abbildung 5-18: Zeitaufgelöste, normierte Intensitätskurven ausgewählter AlPi-Zersetzungsprodukte für vier verschiedene Temperaturen (470, 480, 490 und 500 °C).....94
- Abbildung 5-19: Vorgeschlagener AlPi-Reaktionsmechanismus während der Pyrolyse auf der Basis der Arbeit von Ma et al. [71] und einigen Erweiterungen ausgehend von den vorliegenden Ergebnissen (orangefarbene Pfade). Die gestrichelten Pfeile weisen auf Fragmente-Ionen aufgrund der Elektronenionisation hin.....95
- Abbildung 5-20: Auszüge aus einem Massenspektrum der Gemischpyrolyse von UHMWPE/AlPi (85/15) bei einer Temperatur von 500 °C nach 156 s Reaktionszeit. Dargestellt sind die m/z Bereiche, in denen phosphorhaltige Spezies aus der AlPi-Pyrolyse vermutet werden. Sortiert von dem kleinsten bis zum größten Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (von links nach rechts in der ersten Reihe und fortgesetzt in der zweiten Reihe). Über multiple Gauß-Kurven können, die teilweise von KW-Signalen überlagerten Signale der P-haltigen Spezies voneinander getrennt werden und klar dem Zerfall des AlPis oder dem des Polymers zugeordnet werden. ....99
- Abbildung 5-21: Zeitabhängige, normierte Signalintensitätskurven von ausgewählten Phosphorspezies, nachgewiesen während der Pyrolyse des Gemisches (UHMWPE/AlPi (85/15)) über einen Zeitraum von 1560 s.....100
- Abbildung 5-22: Zeitabhängige, normierte Signalintensitätskurven aus Experimenten mit unterschiedlichem Additivgehalt (95/5, 90/10 und 85/15). Diese Kurven wurden aus mehreren Einzelsignalen (m/z 42, 54, 56, 70, 84 und 98) aufsummiert, die sich eindeutig den Produkten der UHMWPE-Pyrolyse zuordnen lassen. Als Referenz dienen die Messungen des reinen Polyethylens aus Abbildung 5-13 (100/0). ....101
- Abbildung 5-23: Zeitabhängige Speziesprofile der AlPi Pyrolyseprodukte, aufgenommen mittels der DMSTA-Methode, normiert auf das Maximum des intensivsten Signals (m/z 169) (a) und normiert auf ihr jeweiliges Maximum (b). Auf der sekundären Ordinate ist in beiden Diagrammen die Temperaturskala des simultan gemessenen zeitaufgelösten Temperaturprofils angegeben.....103
- Abbildung 5-24: Vermutete Reaktionswege nach Ma et al. [71] und den Erkenntnissen aus den Experimenten zur isothermen Pyrolyse von AlPi (siehe Kapitel 5.2.1.). Die eingerahmten Spezies stammen aus dem Nachweis der DMSTA-Versuche. Die gestrichelten Pfeile weisen auf mögliche Fragment-Ionen aufgrund des Ionisationsprozesses mit einer Ionisationsenergie von 70 eV hin. ....104

Abbildung 5-25: Numerische Anpassungsversuche an das TGA-Experiment für AlPi bei einer Heizrate von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ mit unterschiedlicher Annahme der Mindestanzahl an beteiligten Einzelreaktionen. a) eine Reaktion, b) zwei Reaktionen, c) drei Reaktionen. Die durchgezogenen roten Linien zeigen dabei das Ergebnis der numerischen Anpassung an das gesamte dTG-Signal. Die Kurven violett, grün und gelb bilden visuell die Teilergebnisse dieser Gesamtanpassung ab. Die blauen Kurven stellen das Integrationsergebnis der Gesamtanpassungen über die Zeit dar und sind ebenfalls über die Temperatur zusammen mit dem experimentell ermittelten relativen Massenverlust aufgetragen. Zur Quantifizierung der Anpassungsqualitäten an die dTG bzw. TG Kurven sind für a,b und c die jeweiligen Residuenverläufe (Differenz aus den Messdaten und den Berechnungsergebnissen) über die Temperatur abgebildet. ....	106
Abbildung 5-26: TG (a)- und dTG (b)- Signale von Proben reinen AlPis bei unterschiedlichen Anfangsmassen (1; 2,6; 5,2; 10 und 50 mg). Die Heizrate beträgt für alle hier dargestellten Experimente $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . ....	107
Abbildung 5-27: TG-bzw. dTG-Signalverläufe der Pyrolyse von AlPi mit $m_0 = 1 \text{ mg}$ und $\beta = 10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ , dargestellt über die Temperatur. Die durchgezogenen Linien zeigen das Ergebnis der numerischen Anpassung an das dTG-Signal (rot) bzw. dessen Integration über die Zeit (blau), ebenfalls über die Temperatur aufgetragen. Zur Quantifizierung der Anpassungsqualitäten der Asym2Sig-Funktion an die dTG bzw. TG Kurven sind die jeweiligen Residuenverläufe über die Temperatur abgebildet.....	108
Abbildung 5-28: Schematische Darstellung des zeit und temperaturabhängigen Schichtwachstums mit anschließender Rissbildung während der Pyrolyse im TGA Tiegel.....	109
Abbildung 5-29: TG- und dTG-Kurven aus Versuchen mit reinem AlPi bei unterschiedlichen Heizraten (1; 2,5; 10, 30 und $50 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Die Anfangsmasse beträgt für alle hier dargestellten Experimente 10 mg. ....	110
Abbildung 5-30: TGA-Experimente zum Vergleich der beiden Reinsubstanzen UHMWPE und AlPi mit den Gemischen aus Polymer und Flammhemmer. Dabei liegen die Gemische (PE/AlPi) jeweils in den Zusammensetzungen 85/15 und 70/30 vor. Dargestellt sind hier: a) die relativen Massenverlustkurven (%TG) und b) deren Ableitungen (dTG). ....	111
Abbildung 5-31: Vergleich zwischen den temperaturlösten massenspektrometrischen Signalverläufen von Experimenten bei einer niedrigen Heizrate von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (DPMS, Kaya et al. [65]) und bei einer hohen Heizrate von $70 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ (DMSTA, diese Arbeit). Zusätzlich wird das normierte dTG-Signal eines TGA-Experiments bei einer Heizrate von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ über die Temperatur dargestellt (diese Arbeit). ....	113
Abbildung 5-32: Abbrand von reinem UHMWPE (a) und UHMWPE-Gemischen mit jeweils 2,5 Gew.-% (b) und 5 Gew.-% (c) AlPi über einen Zeitraum von 80 s.....	115
Abbildung 5-33: Flammenausbreitung (a), Flammenhöhe (b) und Ausdehnung des Probenkörpers (c) dargestellt als Funktion der Zeit. Die Fehlerbalken resultieren aus den Ableseungenauigkeiten der gezeigten Werte aus den Fotoserien. Dieser Fehler wurde auf ca. 5 % geschätzt.....	118

- Abbildung 5-34: a) Zeitaufgelöstes 1D-Temperaturprofil der Diffusionsflamme des reinen UHMWPEs. Außerdem sind die unterschiedlichen Phasen der Messprozedur und die Bewegung der Probe dargestellt. b: Zeitaufgelöstes Geschwindigkeits- und Positionsprofil für den Schrittmotor. Die Referenzlinie kennzeichnet hierbei die Ausgangsposition des Schrittmotors bei  $t = 0$ . .....119
- Abbildung 5-35: Ortsaufgelöste 1D-Temperaturprofile für UHMWPE-Flammen mit und ohne Additivbeladungen für 2,5 und 5 Gew.-%. Zusätzlich ist ein Temperaturprofil dargestellt, bei dessen Aufnahme das Thermoelement durch anhaftendes Material aus der kondensierten Phase der Probe bedeckt war (blaue Dreiecke).....120
- Abbildung 5-36: Polymeroberflächen von Proben aus zwei unabhängig voneinander durchgeführten Experimenten zur Temperaturmessung mit jeweils 5 Gew.-% Additivanteil. Die fotografischen Aufnahmen entstanden unmittelbar nachdem die Koksschicht manuell entfernt wurde. Experiment 1 und 2 zeigen starke Unterschiede in der Oberflächenstruktur. ....121
- Abbildung 5-37: Sauerstoff Index von Polyethylen/AlPi-Proben, dargestellt als Funktion des Additivgehaltes. Zum Vergleich sind ebenfalls Ergebnisse aus der Literatur für die Systeme UHMWPE/TPP [60], PA-6/AlPi [63,230] und UP-Harz/AlPi [231] sowie frühere Resultate des LOI für reines UHMWPE [60,201,202] als Referenz abgebildet. ....122
- Abbildung 5-38: Ortsaufgelöste 1D-Hauptspezies- und Kohlenwasserstoffprofile aus einer Polymer/AlPi (95/5) Diffusionsflamme als Funktion des Abstandes zur Probenoberfläche. a) Signalverläufe der Verbrennungsprodukte, b) Kohlenwasserstoffsignale aus der Pyrolyse.....125
- Abbildung 5-39: 1D-Profilverläufe der phosphorhaltigen Gasphasenspezies einer Polymer/AlPi-Diffusionsflamme (95/5), dargestellt als Funktion des Abstandes zur Probenoberfläche.....126
- Abbildung 7-1: Isotherme TGA-Experimente zur Massenänderung bei 378,15 K und einem anfänglichen Ferrocenmolenbruch von 5 % bei drei unterschiedlichen Volumenströmen, 60, 120 und 240 sccm dargestellt über einen Zeitraum von 14000 s.....136
- Abbildung 7-2: DMSTA-Signalprofile bei  $m/z$  169 mit den simultan aufgenommenen Temperaturprofilen (sekundäre y-Achse) für drei unterschiedlichen Ausgangsadditivmengen. Die Signale sind jeweils auf das Maximum normiert. ....136
- Abbildung 7-3: Vergleich zwischen den Rohdaten mit den strahlungs- bzw. trägheitskorrigierten Messergebnissen anhand zweier exemplarischer Messungen (UHMWPE und Probe mit 2,5 Gew.-% AlPi Additivanteil). ....138



## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Reaktionsmechanismus Wasserstoff-Verbrennung [74, S. 493].	13
Tabelle 2-2:	Prozesse und Mechanismen für die Flammhemmung bei Polymeren.	17
Tabelle 3-1:	Verschiedene Techniken zur thermischen Analyse, ihre Akronyme und die aus der jeweiligen Methode gewonnene Messgröße. (Die TGA ist aufgrund der Relevanz für diese Arbeit hervorgehoben).	27
Tabelle 3-2:	Methoden zur Dampfdruckbestimmung und ihre empfohlenen Druckbereiche nach OECD (2006) [120] (Die Effusionsmethoden (speziell die Knudsen-Zelle) sind aufgrund der Relevanz für diese Arbeit hervorgehoben).	34
Tabelle 3-3:	Strömungsarten für verschiedene Knudsen-Zahlen.	35
Tabelle 4-1:	Verwendete Chemikalien, einschließlich Hersteller, CAS-Nummer, Reinheit und Form.	50
Tabelle 4-2:	Verwendete Chemikalien, einschließlich Hersteller, Molekulargewicht, CAS-Nummer, Form und Probenzusammensetzung.	61
Tabelle 5-1:	Experimentelle Bedingungen hinsichtlich Mischungszusammensetzung ( $x_{\text{Ferrocen}}$ ), Temperatur und anfängliche Gesamt <sup>a,b</sup> - bzw. Ferrocenmasse. Die Standardunsicherheiten sind hier zu $u(x_{\text{Ferrocen}}) = 0,002$ ; $u(T) = 0,5 \text{ K}$ ; <sup>a</sup> $u(m_{0,65 \text{ mg}}) = 0,22 \text{ mg}$ und <sup>b</sup> $u(m_{0,40 \text{ mg}}) = 0,16 \text{ mg}$ geschätzt worden.	73
Tabelle 5-2:	Temperaturabhängige Dampf- bzw. Sublimationsdrücke von Ferrocen bzw. n-Tetracosan. Die Standardunsicherheiten sind zu $u(T) = 0,1 \text{ K}$ und $u_{r,\text{Max}}(p) = 0,1$ geschätzt worden.	73
Tabelle 5-3:	Antoine-Parameter (A, B und C) für reines Ferrocen und reines n-Tetracosan, resultierend aus der numerischen Anpassung bei dem jeweiligen Temperaturbereich. Standardunsicherheiten sind $u(T) = 0,1 \text{ K}$ .	74
Tabelle 5-4:	<i>Ergebnisse der Aktivitätskoeffizienten <math>\gamma_A</math>, ermittelt aus der Anfangssteigung für fünf verschiedene Temperaturen. Standardunsicherheiten sind <math>u(T) = 0,1 \text{ K}</math> und <math>u(\gamma) = 0,3</math>.</i>	77
Tabelle 5-5:	Binäre Diffusionskoeffizienten ( $D_{AC}$ ) als Ergebnis der numerischen Anpassungen für fünf verschiedene Temperaturen (T) inklusive ihre jeweiligen relativen Unsicherheiten bezüglich der Fehlerquadratsumme in %.	83
Tabelle 5-6:	Spezieszuordnung für UHMWPE- und AlPi-Zersetzungsprodukte.	89
Tabelle 5-7:	Zersetzungsprodukte von Aluminiumdiethylphosphinat aus der dynamischen Pyrolyse. Hier sind die Ergebnisse aus den DMSTA-Experimenten mit Resultaten aus der Literatur [65] (Direktpyrolyse) gegenübergestellt.	103
Tabelle 5-8:	Relative Rückstandsmengen am Ende der TGA-Experimente bei verschiedenen Anfangsmassen und Heizraten. <sup>a</sup> Gemittelt aus jeweils zwei Messungen mit deren Standardabweichung als Unsicherheit.	109

Tabelle 7-1:	Ergebnisse einer Abschätzung für die Zeit, die zum Einstellen eines thermischen Gleichgewichtes zwischen Probenhalter, Probe und Thermoelement benötigt wird. Die Berechnung erfolgte für Worst-Case-Szenarien bezogen auf die hier verwendeten Stoffeigenschaften der Probe bzw. des Thermoelements, sodass im Experiment noch kürzere Zeiten erwartet werden können. ....	138
Tabelle 7-2:	Ergebnisse der Zeitkonstanten des für die Flammenmessungen verwendete Thermoelements für drei verschiedene Gastemperaturen. Die Berechnung erfolgte für Worst-Case-Szenarien bezogen auf die hier verwendeten Stoffeigenschaften, sodass für die Realität noch kürzere Zeitkonstanten erwartet werden können. ....	139
Tabelle 7-3:	Kovarianzmatrix der Datenanpassung .....	140
Tabelle 7-4:	Korrelationsmatrix der Datenanpassung.....	140

## Publikationen und Konferenzen

### Artikel

(Peer-Reviewed)

- [1] S. Lau, B. Atakan, Isothermal Pyrolysis Investigation on Aluminum Diethylphosphinate Mixed as a Flame Retardant Additive into Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, *Combustion and Flame* 222 (2020) 272-284, DOI:10.1016/j.combustflame.2020.08.048.
- [2] S. Lau, B. Atakan, Combined Thermogravimetric Determination of Activity Coefficients and Binary Diffusion Coefficients—A New Approach Applied to Ferrocene/ n -Tetracosane Mixtures, *J. Chem. Eng. Data* 65 (2020) 1211–1221, DOI:10.1021/acs.jced.9b00578.

(Non-Peer-Reviewed)

- [3] S. Lau, M. Gonchikzhapov, A. Paletsky, A. Shmakov, O. Korobeinichev, T. Kasper and B. Atakan, Wirkungsweise von Aluminiumdiethylphosphinat als Flammhemmer für ultrahochmolekulares Polyethylen. In: 29. Deutscher Flammentag. Bochum; 2019.
- [4] S. Lau, Z. Yuchen, T. Kasper und B. Atakan, Influence of iron and phosphor containing additives on the laminar flame speed. In: 9th European Combustion Meeting. Lisboa, Portugal; 2019. <https://ecm2019lisbon.wixsite.com/ecm2019>.
- [5] S. Lau, S. Weiß, T. Kasper, B. Atakan, Ferrocene as Flame Retardant, Experimental Investigation of Physical and Chemical Properties. In: 8th European Combustion Meeting. Dubrovnik, Croatia; 2017. <http://www.adriacombustioninstitute.org/ecm2017/>.

### Konferenzbeiträge

- [6] S. Lau, Kasper und B. Atakan, Thermogravimetrische Untersuchung von Aluminiumdiethylphosphinat als flammhemmendes Additiv in ultrahochmolekularem Polyethylen: Thermodynamik-Kolloquium 2019, 30. September - 2. Oktober 2019, Universität Duisburg-Essen (Duisburg). Poster.
- [7] S. Lau, M. Gonchikzhapov, A. Paletsky, A. Shmakov, O. Korobeinichev, T. Kasper and B. Atakan, Wirkungsweise von Aluminiumdiethylphosphinat als Flammhemmer für ultrahochmolekulares Polyethylen: 29. Deutschen Flammentag, 17.-18. September 2019, Ruhr-Universität Bochum. Vortrag.
- [8] S. Lau, Z. Yuchen, T. Kasper und B. Atakan, Influence of iron and phosphor containing additives on the laminar flame speed: ECM 2019; 9th European Combustion Meeting 2019; April 14 -17, 2019; PT Meeting Center, Parque das Nações, Lisboa, Portugal. Poster.
- [9] S. Lau, M. Gonchikzhapov, A. Paletsky, A. Shmakov, O. Korobeinichev, T. Kasper and B. Atakan, Einfluss von Aluminiumdiethylphosphinat als flammhemmendes Additiv auf die Entflammbarkeit von ultra-hochmolekularem Polyethylen: Thermodynamik-Kolloquium 2018, 26.-28. September 2018, Universität Kassel. Vortrag.
- [10] S. Lau, Y. Khramova, T. Kasper und B. Atakan, Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von Ferrocen in langkettigen Alkanlösungen mittels thermogravimetrischer Analyse: Thermodynamik-Kolloquium 2018, 26.-28. September 2017, Universität Kassel. Poster.

- [11] S. Lau, M. Gonchikzhapov, A. Paletsky, A. Shmakov, O. Korobeinichev, T. Kasper and B. Atakan, Aluminium diethylphosphinate used as a flame retardant in ultrahigh-molecular-weight polyethylene - modes of action: 37th International Symposium on Combustion; July 29 - August 5, 2018, Convention Center Dublin (CCD), Ireland. Work-in-Progress Poster (WIPP).
- [12] S. Lau, T. Kasper, B. Atakan, Ferrocen als Flammhemmer - Der Einfluss von  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  auf die Zündverzugszeiten von Ethen-Flammen. Thermodynamik-Kolloquium 2017, 27.-29. Sep. 2017, TU Dresden. Poster.
- [13] S. Lau, T. Kasper, B. Atakan, Influence of Ferrocene on the Ignition delay time of a premixed Ethene/Air flame: 16th European Meeting on Fire Retardant Polymeric Materials (FRPM 2017), 2017, 3-6 July, The Bridgewater Hall, Manchester, UK. Poster incl. Rapid Poster Presentation.
- [14] S. Lau, T. Kasper, B. Atakan, Investigation of the flame suppressing behavior of ferrocene as an additive in a premixed ethene/air flame: International Bunsen Discussion Meeting Chemistry and Diagnostic for Clean Combustion, 2017, 21-23 June, Center for Interdisciplinary Research, Bielefeld. Poster.
- [15] S. Lau, S. Weiß, T. Kasper, B. Atakan, Ferrocene as Flame Retardant, Experimental Investigation of Physical and Chemical Properties: ECM 2017; 8th European Combustion Meeting 2017; April 18 -21, 2017; Hotel Valamar Lacroma, Dubrovnik, Croatia. Poster.
- [16] S. Lau, T. Kasper, B. Atakan, Experimentelle Untersuchung von Ferrocen in Alkanen als Modell für Flammhemmer: Thermodynamik-Kolloquium 2016; 5.-7. Oktober 2016; Universität Kaiserslautern. Poster.
- [17] S. Lau, L. Nordwig, T. Kasper, B. Atakan, Experimental Investigation of Ferrocene in Alkanes as a Model for Flame Retardants in Polymers: 36th International Symposium on Combustion; July 31 - August 5, 2016; COEX, Seoul, South Korea. Work-in-Progress Poster (WIPP).

# DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT  
DUISBURG  
ESSEN

*Offen im Denken*

ub

universitäts  
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

**DOI:** 10.17185/duepublico/74515

**URN:** urn:nbn:de:hbz:464-20210701-144909-3

Alle Rechte vorbehalten.