

**Auswirkungen von Einzelkomponenten auf die Verarbeitung
sowie auf die mechanischen Eigenschaften und das
Brandverhalten polybenzoxazinbasierter
Faserverbundwerkstoffe**

Vom Fachbereich Produktionstechnik
der
UNIVERSITÄT BREMEN

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
genehmigte

Dissertation
von
M. Sc. Nick Wolter

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Bernd Mayer und Prof. Dr.-Ing. Axel S. Herrmann

Tag der mündlichen Prüfung: 27.08.2021

Gutachter der Dissertation

1. Gutachter

Prof. Dr. rer. nat. Bernd Mayer

Universität Bremen – Fachbereich Produktionstechnik (FB04)

Fachgebiet: Polymere Werkstoffe (FG19)

2. Gutachter

Prof. Dr.-Ing. Axel S. Herrmann

Universität Bremen – Fachbereich Produktionstechnik (FB04)

Fachgebiet: Werkstofftechnik – Fasern und Faserverbundwerkstoffe (FG12)

Eidesstattliche Erklärung

Ich - Nick Wolter -

erkläre durch meine Unterschrift, dass ich die vorstehende Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe angefertigt habe, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Die zu Prüfungszwecken beigelegte elektronische Version der Dissertation ist identisch mit der abgegebenen gedruckten Version.¹

Ich versichere an Eides Statt gem. § 65 Absatz 5 BremHG, dass ich die vorgenannten Angaben nach bestem Wissen und Gewissen gemacht habe und dass die Angaben der Wahrheit entsprechen und ich nichts verschwiegen habe.

Ort, Datum

Unterschrift

¹ Entnommen aus der Promotionsordnung der Universität Bremen für den FB04 vom 20.08.2020

Danksagung

Nach der intensiven Bearbeitung der Doktorarbeit ist es nun an der Zeit für mich Danke zu sagen. Hierzu möchte ich mich an erster Stelle bei Prof. Dr. rer. nat Bernd Mayer für die Betreuung und Begutachtung meiner Doktorarbeit sowie für die Bereitstellung dieses Themas bedanken. Ferner möchte ich mich insbesondere bei Prof. Dr.-Ing Axel S. Herrmann für das Anfertigen des Zweitgutachtens bedanken.

Eine weitere wichtige Person in der Anfertigung dieser Doktorarbeit ist Dr. Katharina Koschek. Bei Ihr möchte ich mich für das überlassene Vertrauen in der eigenständigen Bearbeitung und für die hilfreichen Anmerkungen sowie für Ihre Unterstützung bedanken.

Herzlichen Dank gilt Dr. Sebastian Stößlein, Dr. Vinicius Carrillo Beber und Jonas Werner für die vielen wertvollen Hinweise, die Zusammenarbeit und die Unterstützung. Für konstruktive Gespräche und Anregungen auf Basis von sowohl ingenieurwissenschaftlichen und verfahrenstechnischen als auch chemischen Fragestellungen möchte ich mich bei Dr. Katharina Haag und Dr. Markus Brede, Dr. Hannes Schäfer, Thorben Haubold, Dr. Fabian Julius Faßbender und Dr. Tobias Urbaniak bedanken.

Weiterhin danke ich auch Lars Pospiech, Katrin Hoffmann, Michael Gomm, Helge Siefken, Christin Windler, Iris Gottschalk, Kerstin Flothmeier und Franziska Wefels für die Unterstützung bei der Herstellung von Probekörpern und der Durchführung zahlreicher Messungen.

Bei Dr. Per Blomqvist und Anna Sandinge möchte ich mich für die Gastfreundschaft und für das Ermöglichen der Durchführung der Brandversuche während meines Aufenthalts in Schweden bedanken.

Dr. Frederik Goethals danke ich für die Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop, Dr. Christof Storz und Dr. Klaus Ritter danke ich für die Bereitstellung der Benzoxazinprepolymere sowie für die Bereitstellung der DFCM Anlage. Catherine Yokan, Nele Bühren, Annika Wegmann und Christine Chemnitzer danke ich für das in mir gesetzte Vertrauen und für die Durchführungen Ihrer studentischen Abschlussarbeiten im Rahmen meiner Doktorarbeit.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, insbesondere meinen Eltern und meiner Schwester, die mir mein Studium und die Promotion ermöglicht und mich in all meinen Entscheidungen unterstützt haben. Ferner danke ich dir, Jana, dass du mich immer unterstützt und so viel Verständnis für mich hattest.

Publikationsliste im Rahmen der kumulativen Dissertation

Im *peer-review* Verfahren begutachtete und in die Dissertation eingeflossene Publikationen:

- Teilarbeit 1 N. Wolter, V.C. Beber, C.M. Yokan, C. Storz, B. Mayer, K. Koschek, *The effects of manufacturing processes on the physical and mechanical properties of basalt fibre reinforced polybenzoxazine*, Composites Communication, 2021, 24, 100646, <https://doi.org/10.1016/j.coco.2021.100646>
- Teilarbeit 2 N. Wolter, V.C. Beber, T. Haubold, A. Sandinge, P. Blomqvist, F. Goethals, M. Van Hove, E. Jubete, B. Mayer, K. Koschek, *Effects of flame retardant additives on the manufacturing, mechanical, and fire properties of basalt fibre reinforced polybenzoxazine*, Polymer Engineering and Science, 2021, 61, 551 – 561, <https://doi.org/10.1002/pen.25599>
- Teilarbeit 3 N. Wolter, V.C. Beber, A. Sandinge, P. Blomqvist, F. Goethals, M. Van Hove, E. Jubete, B. Mayer, K. Koschek, *Carbon, Glass and Basalt Fiber Reinforced Polybenzoxazine: The Effects of Fiber Reinforcement on Mechanical, Fire, Smoke and Toxicity Properties*, Polymers, 2020, 12, 2379; doi: 10.3390/polym12102379
- Teilarbeit 4 N. Wolter, V.C. Beber, M. Brede, K. Koschek, *Adhesively- and hybrid- bonded joining of basalt and carbon fibre reinforced polybenzoxazine-based composites*, Composite Structures, 2020, 236, 111800
doi: 10.1016/j.compstruct.2019.111800

Weitere im *peer-review* Verfahren begutachtete Publikationen:

V.C. Beber, N. Wolter, B. Schneider, K. Koschek, *Effect of aluminium substrate thickness on the lap-shear strength of adhesively bonded and hybrid riveted-bonded joints*, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E: Journal of Process Mechanical Engineering, 2020, doi:10.1177/0954408920913434

Konferenzbeiträge und weitere Veröffentlichungen:

- Poster & Kurzpräsentation N. Wolter, T. Haubold, V.C. Beber, F.J. Faßbender, A. Sandinge, P. Blomqvist, K. Koschek, *Manufacturing of fiber reinforced polybenzoxazine with advanced fire, smoke and toxicity properties*, European Meeting on Fire Retardant Polymeric Materials, 2019, Turku, Finland
- Vortrag N. Wolter, K. Koschek, *Fiber reinforced polybenzoxazine with advanced fire, smoke and toxicity properties*, Fire Resistance in Plastics, 2019, Köln, Deutschland
- Webinar N. Wolter, V.C. Beber, *Kleben von brandsicheren Verbundwerkstoffen*, Fraunhofer IFAM, 2020, Bremen, Deutschland

Kennzeichnung der eigenen Leistung

Die wissenschaftlichen Arbeiten der vorliegenden Dissertation wurden von mir eigenverantwortlich unter Unterstützung von Prof. Dr. Bernd Mayer und Dr. Katharina Koschek durchgeführt.

Bei den rheologischen Untersuchungen sowie bei den TGA und DMA Messungen wurden ich von Kerstin Flothmeier, Dennis Nahler, Iris Gottschalk und Dr. Fabian Julius Faßbender unterstützt. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden von Dr. Frederik Goethals aufgenommen. Die Fertigung der Faserverbundwerkstoffe mit dem DFCM Verfahren wurde von Dr. Christof Storz und Dr. Klaus Ritter nach meinen Vorgaben durchgeführt und für die Charakterisierung bereitgestellt.

Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der Faserverbundkunststoffe sowie der gefügten Probekörper wurden in Zusammenarbeit mit Michael Gomm, Katrin Hoffmann und Lars Pospiech durchgeführt. Die Brandversuche wurden in Zusammenarbeit mit und unter Anleitung von Dr. Per Blomqvist und Anna Sandinge durchgeführt, während ich bei den UL94 und LOI Brandversuchen von Thorben Haubold unterstützt wurde.

Alle in dieser Arbeit untersuchten Prepolymerformulierungen, Faser-Kunststoff-Verbunde sowie die Fertigungs- und Fügeverfahren wurden eigenständig von mir erforscht oder sind ein Resultat eigener Entwicklungen. Die Auswertung aller Daten, welche durch die verschiedenen Versuche erzeugt wurden, wurde eigenständig von mir durchgeführt und im Rahmen dieser kumulativen Dissertation in den Teilarbeiten 1 - 4 veröffentlicht.

Im **Kapitel 6** werden die Einzelleistungen der Autoren an den zugrundeliegenden Teilarbeiten aufgeführt.

Kurzzusammenfassung

Im Fokus dieser Arbeit steht die Erforschung und Entwicklung von thermisch stabilen Faser-Kunststoff-Verbunden (FKV) auf Basis von Polybenzoxazin und phosphorhaltigen Flammschutzmitteln sowie die dazugehörigen Fertigungs- und Fügeverfahren.

Die Vakuuminfusion und das Formpressen mit Ofenaushärtung sowie das Aushärten von vorimprägnierten Verstärkungsfaserlagen im Autoklaven stellen geeignete Fertigungsverfahren zur Herstellung von porenfreien Faserkunststoffverbunden auf Basis von Polybenzoxazin dar. Insbesondere das Vakuuminfusionsverfahren mit Ofenaushärtung macht porenfreie FKV mit einer einfachen und kostengünstigen Prozesstechnik zugänglich. Daher konnte gezeigt werden, dass porenfreie polybenzoxazinbasierte FKV auch ohne hohe Prozessdrücke herstellbar sind. Allerdings sind bei der Verarbeitung von Bisphenol-F und Anilin basierten Benzoxazin, bedingt durch die hohe Viskosität und Polymerisationstemperaturen, hohe Prozesstemperaturen notwendig.

Diese Verarbeitungstemperaturen können durch die Zugabe von zwei phosphorhaltigen Flammschutzmitteln, Poly(1,3-phenylenmethylphosphonat) (PMP) und Resorcinol-bis(diphenylphosphat) (RDP), beeinflusst werden. So kann sowohl die Viskosität als auch die Polymerisationstemperatur der Benzoxazinformulierungen gezielt eingestellt werden.

Der Einfluss der phosphorhaltigen Flammschutzmittel auf die Materialeigenschaften von basaltfaserverstärkten Polybenzoxazinverbunden wurde ebenfalls untersucht. RDP und PMP beeinflussen die physikalischen und mechanischen Eigenschaften nicht wesentlich. Lediglich die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit sinkt durch die Zugabe der Flammschutzmittel, was auf eine geringere Faser-Matrix-Haftung hindeutet. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass phosphorhaltige Flammschutzmittel die Materialintegrität bei Vertikalbrandtests durch eine reduzierte Delamination im Verbrennungsprozess steigern und die Entflammbarkeit senken. Allerdings erhöhen diese Flammschutzmittel ebenfalls die Wärmefreisetzungsrate sowie die Rauchgasdichte in kalorimetrischen Untersuchungen und Rauchgaskammertests. Dieser nachteilige Einfluss der Flammschutzmittel auf die Brandeigenschaften korreliert mit der verringerten Faser-Matrix Haftung, welche die Ablösung der Matrix von den Fasern im Brandfall vermutlich beschleunigt. Basaltfaserverstärkte Polybenzoxazinverbunde zeigen somit bereits intrinsisch geringe Wärmefreisetzungsraten und Rauchgasemissionen im Brandfall. Daher wurden unterschiedliche Verstärkungsfasermaterialien wie Kohlenstoff, Glas und Basalt verwendet, um den Einfluss des Verstärkungsfasermaterials zu erforschen. Neben einer geringeren Dichte zeigen kohlenstofffaserverstärkte Polybenzoxazinverbunde die höchsten mechanischen Kennwerte, während die Faser-Kunststoff-Verbunde mit Glas- und Basaltfaserverstärkung über eine höhere thermische und thermisch oxidative Stabilität in Verbindung mit besseren Brandeigenschaften verfügen. Darüber hinaus beeinflusst das Verstärkungsfasermaterial die Zugscherfestigkeiten von gefügten Verbindungen. Bedingt durch die höheren interlaminaren

Scherfestigkeiten und Faserfestigkeiten zeigen kohlenstofffaserverstärkte Polybenzoxazinverbunde höhere Zugscherfestigkeiten als jene mit Basaltfaserverstärkung. Unterschiedliche Fügeverfahren auf Basis von Kleben und Hybridfügen (Kleben und Nieten) stellen geeignete Verbindungstechnologien für polybenzoxazinbasierte Verbunde dar. Es konnte gezeigt werden, dass das Fügeverfahren den Versagensmechanismus beeinflusst.

Im Zuge dieser Arbeit wird ein Verständnis zum Einfluss von unterschiedlicher Einzelkomponenten und deren Wechselwirkungen sowie von unterschiedlichen Fertigungs- und Fügeverfahren auf die Verarbeitungs- und Materialeigenschaften aufgebaut. Durch eine modellhafte Beschreibung des Einflusses der Materialzusammensetzung und der Fertigungsverfahren auf die Verarbeitungs- und Materialeigenschaften sowie durch die Darstellung der komplexen Wechselwirkungen zwischen den mechanischen und Brandeigenschaften wird es in der Zukunft möglich sein, die Eigenschaften von polybenzoxazinbasierten FKV gezielt einzustellen.

Abstract

The focus of this work is to investigate and develop thermally stable fibre reinforced polymers based on polybenzoxazine and phosphorus-containing flame retardants, as well as their corresponding manufacturing and joining processes.

Vacuum infusion with oven curing, as well as compression moulding and autoclave curing of pre-impregnated fibre layers proved to be suitable manufacturing processes for the production of fibre reinforced polybenzoxazine with near-zero porosity. Particularly the vacuum infusion process with oven curing made composites with near-zero porosity accessible with a straightforward and cost-effective process.

By adding flame retardants, both the viscosity and the polymerisation temperatures of the benzoxazine formulations could be specifically adjusted. The influence of phosphorous-containing flame retardants on the material properties of basalt fibre reinforced polybenzoxazine was also investigated, although flame retardants did not significantly affect the physical and mechanical properties. Only the apparent interlaminar shear strength was reduced, which indicated a lower fibre-matrix adhesion.

Furthermore, it could be shown that flame retardants reduced delamination upon combustion and decreased the flammability of the composites. However, these additives also increased the heat release rate and optical density of the smoke gases. Thus, basalt fibre reinforced polybenzoxazine already showed intrinsically high thermal stability with low heat release rates and smoke gas emissions.

Therefore, different reinforcing fibre materials such as carbon, glass and basalt were used to make different additive free polybenzoxazine composites accessible. Besides the lowest density, carbon-polybenzoxazine composites also exhibited the highest mechanical properties, whereas glass and basalt fibre reinforced polybenzoxazine had a higher thermal and thermal oxidative stability combined with better fire properties.

For the use of fibre reinforced polybenzoxazine in industrial applications, joining technologies are required to allow a safe joint to existing structures. Adhesive bonding and hybrid joining (bonding combined with riveting) proved to be suitable joining technologies. The type of fibre reinforcement influenced the lap shear strength, while the substrate thickness did not significantly influence the strength.

This work contributes to a better understanding of the mode of action of different components in fibre reinforced polybenzoxazines and corresponding manufacturing and joining technologies.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | EINLEITUNG..... | 1 |
| 2 | THEORETISCHER HINTERGRUND | 3 |
| 2.1 | Polymere Matrixsysteme in FKV | 3 |
| 2.2 | Faserverstärkung – Eigenschaften und Arten | 14 |
| 2.3 | Fertigungs- und Fügeverfahren | 19 |
| 2.4 | Grundlagen der thermischen Zersetzung und Verbrennung | 27 |
| 2.5 | Analyseverfahren | 37 |
| 3 | MOTIVATION UND ZIELSETZUNG | 41 |
| 4 | SYNOPSIS UND DISKUSSION DER TEILARBEITEN | 44 |
| 4.1 | Einfluss der Fertigungsverfahren auf Materialeigenschaften polybenzoxazinbasierter FKV . | 46 |
| 4.2 | Einfluss von phosphorhaltigen FSM auf die Verarbeitungseigenschaften von Benzoxazin ... | 50 |
| 4.3 | Einfluss der Einzelkomponenten auf die mech. Eigenschaften polybenzoxazinbasierter FKV53 | |
| 4.4 | Einfluss von Einzelkomponenten auf die Brandeigenschaften polybenzoxazinbasierter FKV | 56 |
| 4.5 | Kleb- und Hybridfügeverfahren für polybenzoxazinbasierte FKV | 67 |
| 5 | ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK..... | 70 |
| 6 | ZUGRUNDELIEGENDE TEILARBEITEN | 75 |
| 6.1 | Teilarbeit 1 | 76 |
| 6.2 | Teilarbeit 2 | 78 |
| 6.3 | Teilarbeit 3 | 80 |
| 6.4 | Teilarbeit 4 | 82 |
| 7 | KENNTLICHMACHUNG DER STUDENTISCHEN ARBEITEN | 84 |
| 8 | LITERATURVERZEICHNIS..... | 85 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|---------------|---|----|
| Abbildung 1: | Schematische Darstellung von amorphen und teilkristallinen Thermoplasten sowie von chemisch eng vernetzten Duromeren. | 4 |
| Abbildung 2: | Schematische Darstellung der Speichermodul-Temperatur-Kurve von Duromeren am Beispiel von Polybenzoxazin. | 6 |
| Abbildung 3: | Polymerstruktur von aliphatisch aromatisch aufgebauten Epoxiden. | 7 |
| Abbildung 4: | Polymerstruktur von aromatisch aufgebauten Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten..... | 9 |
| Abbildung 5: | Polymerstruktur von aliphatisch-aromatisch aufgebauten und mit Heteroatomen durchsetztem Polybenzoxazinen. | 10 |
| Abbildung 6: | Massenanteil - Temperatur Kurve von Polybenzoxazin anhand des Beispiels von Bisphenol-F und Anilin basierten Polybenzoxazin (TGA, Stickstoff, Heizrate von 10 °C/min). | 12 |
| Abbildung 7: | Schematische Darstellung von festigkeitssteigenden Mechanismen der Faserform. ... | 14 |
| Abbildung 8: | Schematische Darstellung einer Elementarzelle eines Graphitkristalls. | 15 |
| Abbildung 9: | Schematische Darstellung von Gründen für die Porenbildung bei der FKV-Herstellung. | 20 |
| Abbildung 10: | Schematische Darstellung der Vakuuminfusion mit direkter Ofenaushärtung | 21 |
| Abbildung 11: | Schematische Darstellung des pulverbasierten Handlaminierens mit anschließender Ofenaushärtung | 22 |
| Abbildung 12: | Schematische Darstellung des Formpressverfahrens | 23 |
| Abbildung 13: | Schematische Darstellung der Aushärtung von vorimprägnierten Laminaten im Autoklaven | 24 |
| Abbildung 14: | Schematische Darstellung einer einseitig überlappenden Klebverbindung. | 24 |
| Abbildung 15: | Schematische Darstellung von geklebten, genieteten und hybridgefügten Verbindungen. | 26 |
| Abbildung 16: | Schematische Darstellung der thermischen Zersetzung und Verbrennung von Polymeren. | 27 |
| Abbildung 17: | Darstellung ausgewählter Radikalreaktion bei der Verbrennung. | 28 |
| Abbildung 18: | Die notwendigen Komponenten für die Verbrennung dargestellt in Form des Verbrennungsdreiecks. | 29 |
| Abbildung 19: | Schematische Darstellung von Wirkungsweisen der FSM in Polymeren. | 31 |
| Abbildung 20: | Schematische Darstellung der Wirkungsweise von phosphorhaltigen FSM. | 34 |
| Abbildung 21: | Gasphasenaktivität von phosphorhaltigen FSM durch Radikalreaktionen. | 34 |
| Abbildung 22: | Strukturformel von Resorcinol-bis(diphenylphosphat)und Poly(1,3-phenylenmethylphosphonat); Indizes n und p = Anzahl der Wiederholeinheiten. | 35 |
| Abbildung 23: | Übersicht über Inhalt und Zusammenhang zwischen den Teilarbeiten. | 44 |
| Abbildung 24: | Fertigungsverfahren zur Herstellung von polybenzoxazinbasierten FKV. | 46 |

| | | |
|---------------|--|----|
| Abbildung 25: | <i>Spannungs-Dehnungs-Verläufe aus quasistatische Zugversuche nach DIN EN ISO 527-4 sowie lichtmikroskopische Aufnahmen von Querschnitten mit Vergrößerungen von 30, 50 und 200.</i> | 47 |
| Abbildung 26: | <i>Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen mit einer Vergrößerung von 35 und 500 x von Basalt-Polybenzoxazin-Verbunde: (1) ohne FSM, (2) mit 10 Gew% RDP und (3) mit 3 Gew% PMP.</i> | 49 |
| Abbildung 27: | <i>Einfluss des phosphorhaltigen FSM RDP auf die Verarbeitungseigenschaften von BF-a.</i> | 51 |
| Abbildung 28: | <i>Einfluss des phosphorhaltigen FSM PMP auf die Verarbeitungseigenschaften von BF-a.</i> | 52 |
| Abbildung 29: | <i>Einfluss von phosphorhaltigen FSM auf die Zugfestigkeit von basaltfaserverstärkten Polybenzoxazinverbunden. Die Zugversuche wurden nach DIN EN ISO 527-4 (Typ 3, Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min) mit einer Probengeometrie von $4 \times 250 \times 25 \text{ mm}^3$ durchgeführt.</i> | 54 |
| Abbildung 30: | <i>Einfluss von phosphorhaltigen FSM auf die scheinbare interlaminae Scherfestigkeit von basaltfaserverstärkten Polybenzoxazinverbunden. Die Versuche wurden nach DIN EN ISO 14130 mit einer Probengeometrie von $4 \times 40 \times 20 \text{ mm}^3$, einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min und einem Abstand zwischen den Auflagern von 18 mm durchgeführt.</i> | 55 |
| Abbildung 31: | <i>Anteil thermisch stabiler Rückstände bezogen auf die Anfangsmasse in thermogravimetrischen Analysen bei einer Temperatur von 800 °C in Luft- sowie Stickstoffatmosphäre.</i> | 57 |
| Abbildung 32: | <i>Schematische Darstellung des Einflusses der phosphorhaltigen FSM auf die Materialintegrität und das Delaminationsverhalten der Basaltfaser-PBF-a-Verbunde nach einer vertikalen Verbrennung im UL94 Test inklusive Rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen mit einer Vergrößerung von 37.</i> | 58 |
| Abbildung 33: | <i>Einfluss des Verstärkungsfasermaterials auf die Brandeigenschaften von PBF-a-Verbunde: maximale Wärmefreisetzungsraten und gesamt freigesetzte Wärmemenge aus kalorimetrischen Untersuchungen nach ISO 5660-1 mit einer Wärmestrahlung von 50 kW/m^2 und einer Pilotflamme.</i> | 59 |
| Abbildung 34: | <i>Einfluss des Faservolumengehaltes auf die Brandeigenschaften von basaltfaserverstärkten Polybenzoxazinverbunde: maximale Wärmefreisetzungsraten und freigesetzte Wärmemengen aus kalorimetrischen Untersuchungen nach ISO 5660-1 mit einer Wärmestrahlung von 50 kW/m^2</i> | 60 |
| Abbildung 35: | <i>Einfluss der phosphorhaltigen FSM auf die Brandeigenschaften von PBF-a: maximale Wärmefreisetzungsraten aus kalorimetrischen Untersuchungen nach ISO 5660-1 mit einer Wärmestrahlung von 50 kW/m^2 und einer Pilotflamme, sowie Anteil an thermisch-stabilen Rückständen in thermogravimetrischen Analysen bei Temperaturen von 900 °C in oxidativer Atmosphäre.</i> | 61 |
| Abbildung 36: | <i>Einfluss der phosphorhaltigen FSM auf die Brandeigenschaften von basaltfaserverstärkten Polybenzoxazinverbunde: maximale Wärmefreisetzungsraten und Wärmemengen aus kalorimetrischen Untersuchungen nach ISO 5660-1 mit einer Wärmestrahlung von 50 kW/m^2 und einer Pilotflamme.</i> | 62 |
| Abbildung 37: | <i>Schematische Darstellung der thermischen Zersetzung von Basaltfaser-Polybenzoxazin-Verbunde.</i> | 63 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 38: Einfluss der ILSS auf die maximale Wärmefreisetzungsrate von Basaltfaser-Polybenzoxazin-Verbunde | 64 |
| Abbildung 39: Einfluss der phosphorhaltigen FSM auf die Brandeigenschaften von basaltfaserverstärkten Polybenzoxazinverbunde: Spezifische optische Dichte und konventioneller Toxizitätsindex aus Rauchgaskammertests nach ISO 5659-2 mit FTIR-Analyse mit einer Wärmestrahlung von 50 kW/m ² und ohne Pilotflamme | 66 |
| Abbildung 40: Schematische Darstellung des Bruchbildes (Fügeteilbruch) von geklebten und hybridgefügten PBF-a-basierten FKV anhand des Beispiels von KPV. | 67 |
| Abbildung 41: Schematische Darstellung der Kraft - Weg Verläufe geklebter und hybridgefügter BPV mit einer Substratdicke von 2 mm aus Zugscherversuchen | 68 |
| Abbildung 42: Zusammenhang zwischen der ILSS von BPV und KPV und der Zugscherfestigkeit von gefügten FKV mit einer Substratdicke von 2 und 3 mm | 69 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-------|---|
| AH | Aushärtung von vorimprägnierten Laminaten im Autoklaven |
| BF-a | Bisphenol-F und Anilin basiertes Benzoxazin |
| BPV | Basaltfaserverstärkte Polybenzoxazinverbund |
| DMA | Dynamische Mechanische Analyse |
| DOPO | 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid |
| DSC | Dynamische Differenzkalorimetrie |
| DFCM | Dynamic Fluid Compression Molding (Formpressen) |
| FSM | Flammschutzmittel |
| FKV | Faser-Kunststoff-Verbund |
| FST | Fire, Smoke and Toxicity (Brandeigenschaften) |
| FTIR | Fourier Transformierte Infrarotspektroskopie |
| Gew% | Gewichtsprozent |
| GPV | Glasfaserverstärkte Polybenzoxazinverbund |
| HL | Pulverbasiertes Handlaminatverfahren |
| ILSS | Scheinbare interlaminare Scherfestigkeit |
| KPV | Kohlenstofffaserverstärkte Polybenzoxazinverbund |
| LOI | Limited Oxygen Index (Sauerstoffindex-Test) |
| OH | Hydroxy Gruppe |
| OI | Sauerstoffindex |
| P | Phosphor |
| PBF-a | Bisphenol-F und Anilin basiertes Polybenzoxazin |
| PMP | Poly(1,3-phenylenmethylphosphonat) |
| RDP | Resorcinol-bis(diphenylphosphat) |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| T_g | Glasübergangstemperatur |
| TGA | Thermogravimetrische Analyse |
| VI | Vakuuminfusion mit direkter Ofenaushärtung |

1 Einleitung

In der heutigen Zeit sind Faser-Kunststoff-Verbunde (FKV) in vielen Anwendungen aus dem täglichen Leben etabliert, wie beispielsweise in der Luft- und Raumfahrt, im Fahrzeugbau sowie im Schiff-, Maschinen-, Apparate- und Rohrleitungsbau, in der Elektrotechnik, im Bauwesen, in der Transportindustrie und in Sportgeräten. FKV weisen gegenüber von z.B. metallischen Werkstoffen eine Reihe von vorteilhaften Eigenschaften auf. Aufgrund der geringen Dichte und den hohen Festigkeiten sowie Steifigkeiten spielen sie insbesondere im Leichtbau eine entscheidende Rolle. Die Gewichtseinsparung durch Leichtbauwerkstoffe kann zur Verminderung der CO₂-Emission beitragen und stellt eine Möglichkeit dar, die Bestrebungen der EU zur Verminderung der Treibhausgasemission umzusetzen. [1]

FKV tragen nicht nur zur Gewichtsersparnis bei, sondern reduzieren aufgrund ihrer Chemikalien- und Korrosionsbeständigkeit den Instandhaltungsaufwand in unterschiedlichen Anwendungsszenarien. Nachteile der FKV sind insbesondere die werkstoffspezifischen Anforderungen an die Konstruktion sowie die hohen Materialkosten und das schlechte Brandverhalten. [2] Im Falle eines Brandes können FKV im Vergleich zu Metallen höhere Wärmemengen freisetzen sowie dichte und toxische Rauchgase emittieren. Die Rauchgase schränken die Sichtverhältnisse im Brandfall ein und die dabei entstehenden Atemgifte stellen eine gesundheitliche Gefahr dar. Die freigesetzte Wärme hat eine branderhaltende oder sogar eine brandbeschleunigende Wirkung. Daher hat die Substitution von metallischen Werkstoffen durch FKV oftmals eine erhöhte Brandgefahr zur Folge. [3]

Die Notwendigkeit und Bedeutung von Vorgaben zur Sicherstellung des Brandschutzes können exemplarisch an Ereignissen aus der jüngeren Vergangenheit verdeutlicht werden, in denen Brände im Verkehrswesen zu Katastrophen führten:

- Busbrand in der Nähe von Hannover (Deutschland, 2008, 20 Tote)
- Brandanschlag auf die U-Bahn in Taegu (Korea, 2003, 192 Tote)
- Schlafwagenbrand nahe Nancy (Frankreich, 2002, 12 Tote),
- Standseilbahnbrand in Kaprun (Österreich, 2000, 155 Tote),
- Großbrand in der Londoner U-Bahn (England, 1987, 31 Tote)

Brandereignisse mit vielen Toten lenken das öffentliche Interesse auf den Brandschutz, sodass staatliche Stellen und Standardisierungsorganisationen oftmals mit steigenden Anforderungen in den jeweiligen Normen reagieren. So wurden beispielsweise die Brandschutzanforderungen für schienengebundene Verkehrsmittel im Jahr 2013 durch die Norm „DIN EN 45545“ auf europäischer Ebene harmonisiert. Im Vergleich zur bisherigen Regelung sind die Anforderungen an die thermische Stabilität, das Brandverhalten und die Rauchgasemissionen im Brandfall gestiegen. Dadurch erfüllt ein Großteil der

derzeit verfügbaren FKV die Anforderungen an die Brandeigenschaften und die Rauchgasemissionen im Brandfall im Schienenfahrzeugsektor nicht mehr oder nur noch bedingt. [4–6]

Nur mit Hilfe einer kontinuierlichen Weiterentwicklung von FKV wird es in Zukunft möglich sein sowohl den Anforderungen an die Leichtbaueigenschaften als auch an den Brandschutz in vielen verschiedenen Anwendungen gerecht zu werden. Daher ist es das Ziel dieser Dissertation Faser-Kunststoff-Verbunde auf Basis von Polybenzoxazin und phosphorhaltigen Flammschutzmitteln mit den dazugehörigen Fertigungs- sowie Fügeverfahren zu erforschen und zugänglich zu machen. Diese neuartigen Leichtbaumaterialien sollen einen Beitrag zur Erfüllung der EU-Bestrebungen zur Verminderung der Treibhausgasemission leisten und gleichzeitig den Schutz von Leben und Gesundheit sowie von Sachwerten durch gute Brandeigenschaften sicherstellen.

2 Theoretischer Hintergrund

Das Brandverhalten von FKV wird sowohl von den Verstärkungsfasern als auch von der Matrix und deren Wechselwirkungen miteinander bestimmt. In der Regel besteht die Matrix aus einer brennbaren organischen Komponente, während die Verstärkungsfasern oftmals aus nicht brennbaren Mineralfasern, wie Glas- oder Basaltfasern, bestehen. Es können auch Naturfasern oder Kohlenstofffasern eingesetzt werden, welche brennbar sind und somit im Brandfall Wärme und brennbare Gase freisetzen. [108] Die Zersetzungstemperatur, die Art und Menge der entstehenden Pyrolysegase sowie deren Brennbarkeit und Toxizität sind somit von dem Verstärkungsfasermaterial, der Polymerstruktur sowie gegebenenfalls von den Additiven abhängig. [13]

2.1 Polymere Matrixsysteme in FKV

Die Matrix von FKV beeinflusst das Brandverhalten der Verbunde, wobei sowohl die thermische Stabilität als auch die im Brandfall freigesetzte Wärmemenge von der Polymerstruktur abhängig sind. So emittieren beispielsweise aliphatisch aufgebaute Polymere im Brandfall mehr Wärme und bilden weniger thermisch stabile Rückstände aus als aromatische Polymerstrukturen oder jene mit Heteroatomen. [13] Überdies bestimmen die Verarbeitungseigenschaften der Matrix die Auswahl des Fertigungsverfahrens zur Herstellung der Verbunde. Eine Vielzahl der Verbundeigenschaften wie beispielsweise die Dichte, die mechanischen Kennwerte (Festigkeit, Steifigkeit, Kriech- und Relaxationsverhalten), die thermischen Eigenschaften (Temperatureinsatzgrenzen, Ausdehnungskoeffizient und Leitfähigkeit) sowie die Beständigkeit (gegenüber Chemikalien, Witterung und Alterung) werden maßgeblich von der Matrix beeinflusst. Unter Druck- oder Schubbeanspruchungen verhindert die einbettende Matrix ein (druck- oder schubinduziertes) Faserausknicken und übernimmt somit die lasttragende Funktion. [7]

Weitere Funktionen der Matrix sind im Folgenden stichpunktartig zusammengefasst:

- Schutz der Fasern gegenüber äußeren Einwirkungen (z.B. chemische Reagenzien, mechanischer Abrieb)
- Schutz der Fasern gegenüber Umwelteinflüssen (z.B. Strahlung, Feuchtigkeit)
- Fixieren der Fasern (Dimensionsstabilität, Formgebung)
- Transfer der Belastungen zwischen den einzelnen Fasern und den einzelnen Laminatschichten

Duromere, Elastomere und Thermoplaste sind potenzielle Polymerklassen für Matrixsysteme in FKV-Anwendungen (**Republished** with permission of Springer-Verlag Berlin-Heidelberg from Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden, Schürmann, 2007; Permission conveyed through Copyright Clearance Center Inc.

Abbildung 1). [9–11]



Republished with permission of Springer-Verlag Berlin-Heidelberg from Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden, Schürmann, 2007; Permission conveyed through Copyright Clearance Center Inc.

Abbildung 1: Schematische Darstellung von amorphen und teilkristallinen Thermoplasten sowie von chemisch eng vernetzten Duromeren.

Quelle: Nach Schürmann, 2007, S. 85, [9]

Die Polymerketten der Thermoplaste weisen keine kovalenten Bindungen zwischen den Makromolekülen auf. Sie sind lediglich miteinander verschlauft und durch schwache zwischenmolekulare Kräfte auf Basis von physikalischen Wechselwirkungen, wie beispielsweise den Van-der-Waals-Wechselwirkungen, miteinander verbunden. Es können somit geordnete (kristalline) und ungeordnete (amorphe) Bereiche entstehen. Duromere haben Polymerketten, die miteinander durch kovalente Bindungspunkte dreidimensional vernetzt sind. [9]

Thermoplaste unterscheiden sich grundlegend von den Duromeren, da die Thermoplaste keine irreversiblen Vernetzungsreaktionen eingehen. Durch eine Temperaturerhöhung können Thermoplaste aufgeschmolzen und somit zur Herstellung von FKV verwendet werden. Die Faserimprägnierung findet unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur statt, da die schmelzflüssigen Thermoplaste im Vergleich zu Prepolymerschmelzen von Reaktivsystem eine höhere Viskosität aufweisen. Die Schmelzbarkeit von Thermoplasten hat sowohl prozesstechnische Vorteile als auch Nachteile im Brandfall. In Folge eines Brandes erwärmen sich die Thermoplaste, erweichen und werden schmelzflüssig. Mit steigender Temperatur sinkt die Viskosität der Thermoplastschmelze, sodass diese beginnt zu fließen. Das Ausmaß des Fließens ist von unterschiedlichen Einflussfaktoren abhängig. Dazu zählen unter anderem die Temperatur, die Polymerstruktur und das Molekulargewicht sowie das Vorhandensein von Additiven. Die fließenden Thermoplastschmelzen können im Brandfall als brennende Flüssigkeit die Brandausbreitung beschleunigen, indem sie andere Materialien entzünden. [12] Daher wurden thermoplastische Matrixsysteme in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt.

Duomere sind im Gegensatz zu Thermoplasten nicht schmelzbar, woraus Herausforderungen hinsichtlich des Recyclings von duomerbasierten FKV resultieren. Diese „nicht-Schmelzbarkeit“ hat allerdings auch einen positiven Einfluss auf die thermischen Eigenschaften sowie auf das Brandverhalten der Duomere und FKV, da die Matrix im Brandfall nicht aufschmilzt und gegebenenfalls in Form einer brennenden Flüssigkeit zur Brandausbreitung beiträgt. [9,10]

Duomere entstehen durch eine chemische Vernetzungsreaktion (Bildung von kovalenten Bindungen) von Monomeren, beziehungsweise von Prepolymeren zu Polymernetzwerken. Prepolymere sind reaktive Oligomere. Deren Vernetzungsreaktion kann durch unterschiedliche Stimuli induziert werden, wie die Zugabe eines Härters, durch Wärme oder mittels UV-Strahlung. Vor der Vernetzungsreaktion weisen die Prepolymersysteme eine niedrige Viskosität auf, was Vorteile für die Verarbeitung zu Verbundwerkstoffen zur Folge haben kann. [9–11]

Gängige Duomere für Matrices in FKV sind beispielsweise Epoxide oder Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte. Diese können nach der Vernetzung die folgenden Eigenschaften aufweisen:

- hohes Elastizitätsmodul
- geringe Kriechneigung
- hohe chemische Beständigkeit
- schwach quellbar
- sprödes Bruchverhalten
- nicht schmelzbar
- nicht schweißbar
- nicht lösungsmittellöslich

Die Ausprägung dieser Eigenschaften wird stark von der Vernetzungsdichte beeinflusst. Mit zunehmender Vernetzungsdichte steigen die Steifigkeit und die Beanspruchbarkeit bei höheren Temperaturen sowie die Chemikalienbeständigkeit. Es ist jedoch auch eine Abnahme der Zähigkeit und somit ein zunehmend sprödes Bruchverhalten zu beobachten.

Neben diesen Eigenschaften beeinflusst die Vernetzungsdichte ebenfalls die Glasübergangstemperatur (T_g). Die T_g bestimmt den Übergang vom energie-elastischen (glasartigen) Bereich unterhalb von T_g zum entropie-elastischen (zähelastischen) Bereich oberhalb von T_g von Polymeren (**Abbildung 2**). Das bedeutet, dass oberhalb von T_g die Steifigkeit signifikant sinkt und ein zähelastisches (gummiähnliches) Verhalten beobachtet wird. Somit sind Polymere oberhalb von T_g in der Regel nicht mehr für strukturelle Anwendungen nutzbar. [9]

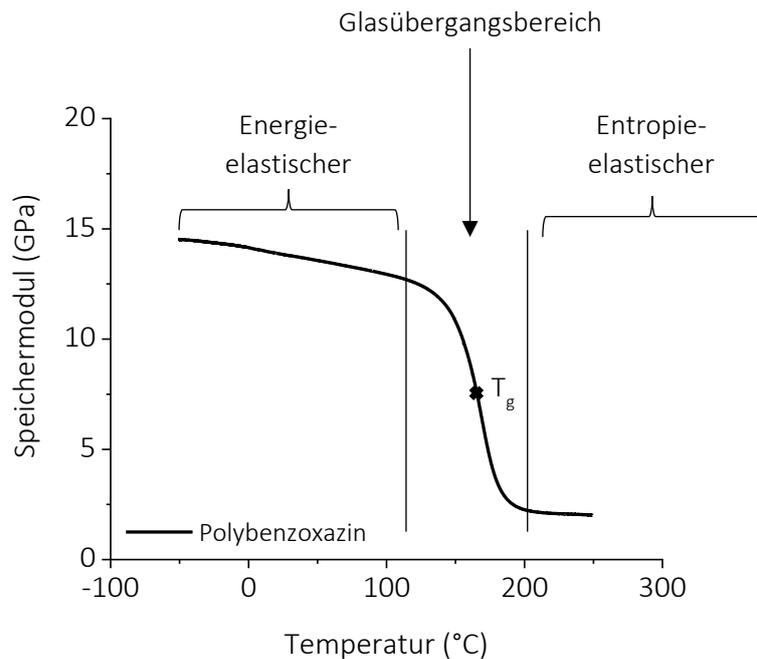


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Speichermodul-Temperatur-Kurve von Duromeren am Beispiel von Polybenzoxazin.

Die Änderungen der mechanischen Eigenschaften im Temperaturbereich um T_g sind auf Umlagerungen und Rotationen von Molekülkettensegmenten im freien Volumen zurückzuführen. Freie Volumina in Duromeren sind aufgrund einer mikroskopischen Inhomogenität der Vernetzungsdichte in Bereichen mit geringerer Vernetzungsdichte zu finden. Dort können bei T_g molekulare Rotations-, Umlagerungs- und Abgleitvorgänge stattfinden, sodass die Steifigkeit des Polymers erheblich reduziert wird. Höhere Vernetzungsdichten und mikroskopisch homogenere Verteilungen dieser resultieren in einer höheren T_g . [9]

Die Art der Bindungen und die chemische Struktur von Polymeren im FKV haben einen großen Einfluss auf die Temperaturbeständigkeit und das Brandverhalten von FKV, sei es die thermische Zersetzung oder die Wärmefreisetzung im Brandfall. Aliphatisch aufgebaute Polymere emittieren mehr Wärme im Brandfall und bilden einen geringeren Anteil an nicht brennbaren Rückständen als Polymere mit aromatischer Struktur sowie Polymere mit Heteroatomen. Dieser Zusammenhang wird auf die unterschiedlichen energetischen Zustände und Bindungsdissoziationsenergien zurückgeführt. [13]

Gängige Matrices in FKV sind beispielsweise Epoxide und Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, wohingegen die Polybenzoxazine eine untergeordnete Rolle in der industriellen Anwendung spielen.

Epoxide

Epoxide finden eine breite Anwendung in FKV, Klebstoffen und Oberflächenbeschichtungen [14]. Deren Härtungsmechanismus umfasst eine Polyadditionsreaktion. Hierbei werden polyfunktionelle Amine, Phenole oder Säureanhydride entsprechend des stöchiometrischen Verhältnisses als Härterkomponente mit beispielsweise Bisphenol-A basierten Epoxiden zu einem räumlich engmaschig

vernetzten Duomer umgesetzt. Es wird zwischen kalt- (ab 20 °C) und warmhärtenden (ab 80 °C) Systemen unterschieden. Im Verlaufe der Polyaddition steigt das Molekulargewicht der Polymerketten, sodass sich die Viskosität erhöht und eine Gelierung bei einem Umsatz von 50 – 70 % der Epoxidprepolymere zu beobachten ist. Ein Großteil der chemisch bedingten Volumenverringerung bei der Umsetzung tritt in der flüssigen Phase vor der Gelierung auf. Daher kann die resultierende Schwindung durch Nachfließen von Epoxidprepolymeren, beziehungsweise –oligomeren, kompensiert werden und liegt im Bereich von 2 bis 5 Vol%. Für die Herstellung von FKV ist dies vorteilhaft, da Epoxide einen geringen Bauteilschrumpf und folglich eine hohe Dimensionsstabilität aufweisen. [9,11,14]

Eine Einschränkung der Polyaddition von epoxidbasierten Systemen ist die Reaktionsenthalpie. Die Umsetzung vom Prepolymer zum Polymer erfolgt exotherm. Die entstehende Reaktionswärme führt zu einem Temperaturanstieg, der die Polyadditionsreaktion aufgrund einer höheren Reaktivität der Prepolymere beschleunigt, was wiederum zusätzliche Reaktionswärme freisetzt. Dieser sich selbstbeschleunigende Prozess kann insbesondere bei der Herstellung von dickwandigen oder größeren Bauteilen zu einem Wärmestau führen. Bei ausreichend hohen Temperaturen können die Prepolymere thermisch zersetzt werden, was die resultierenden Eigenschaften des Verbundes beeinflusst. [9,11,14]

Eine weitere Einschränkung in der Verwendung von Epoxiden sind die vergleichsweise geringen Glasübergangstemperaturen. So verfügen kalthärtende Systeme aufgrund ihrer geringeren Vernetzungsdichte über eine T_g von ungefähr 60 – 80 °C. Die warmhärtenden Systeme zeigen hingegen mit steigender Temperatur höhere Vernetzungsdichten und somit auch höhere mechanische Festigkeitswerte sowie höhere Glasübergangstemperaturen. Diese engmaschig vernetzten Epoxide haben jedoch höhere thermische Eigenspannungen und sind oftmals sehr spröde. [9,11,14]

Epoxidbasierte Duomere sowie die daraus bestehenden FKV zeichnen sich oftmals durch eine vergleichsweise geringe thermische Stabilität aus. Dies ist auf die Polymerstruktur, welche einen hohen Anteil an aliphatischen Verbindungen aufweist, und die Bindungsdissoziationsenergien in den Polymerketten zurückzuführen (**Abbildung 3**). [14,15]

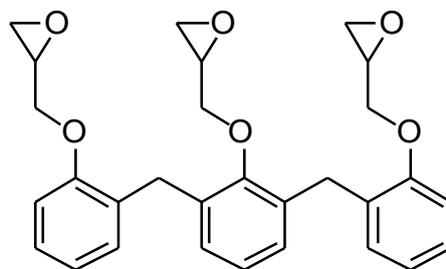


Abbildung 3: Polymerstruktur von aliphatisch aromatisch aufgebauten Epoxiden.

So weisen beispielsweise Hydroxy- oder Stickstoffbindungen niedrigere Bindungsdissoziationsenergien als Ether- oder Esterbindungen auf. Folglich treten während der Zersetzung an diesen Bindungspunkten bereits bei geringeren Temperaturen und in einem höheren Ausmaße Kettenspaltungen auf.

Die thermische Zersetzung epoxidbasierter Duromere beginnt in thermogravimetrischen Analysen (TGA) unter Stickstoff in einem Temperaturbereich von 380 – 450 °C. Anschließend werden bis zu 80 - 90 % der Ausgangsmasse bei Temperaturen im Bereich von 600 °C thermisch zersetzt. [14] Hierbei werden eine Vielzahl von Zersetzungsprodukten freigesetzt, wobei vor allem substituierte alkylierte Phenole, aromatische Etherderivate und andere organische Produkte entstehen [16]. Aufgrund der Kettenspaltungen bei der thermischen Zersetzung wandeln sich lediglich 10 - 20 % der ursprünglichen Masse in feste Rückstände in Form von hochporöser Kohle um. In thermogravimetrischen Analysen mit Umgebungsluft ist es aufgrund von Oxidationsvorgängen bei Temperaturen oberhalb von 550 °C möglich, die thermisch stabilen Rückstände weiter zu zersetzen. Diese Zersetzungsreaktionen und der geringe Anteil an nicht brennbaren Rückständen hat ein vergleichsweise schlechtes Brandverhalten von Epoxiden und epoxidbasierten FKV zur Folge. [14,15]

Matrizes auf Basis von Epoxiden zeigen eine gute Verarbeitbarkeit und die resultierenden FKV haben häufig hohe Festigkeiten, allerdings weisen diese Verbunde ein schlechtes Brandverhalten auf. Daher müssen große Mengen an Flammschutzmitteln (FSM) hinzugegeben werden, welche die mechanischen Eigenschaften verringern und die FKV-Herstellung vor Herausforderungen stellen können. So werden beispielsweise halogenhaltige FSM verwendet (siehe **Kapitel 2.4.4**). Diese können im Brandfall hochgiftige und korrosive Gase freisetzen. [113,114] Zusätzlich haben Forschungsstudien gezeigt, dass halogenhaltige FSM persistente Verbindungen enthalten und ein bioakkumulatives Verhalten zeigen [115].

Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte

Der erste Schritt zur Herstellung von Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten umfasst die Reaktion von Phenol mit einem Aldehyd in Anwesenheit eines Katalysators. Das daraus resultierende Zwischenprodukt reagiert unter Abspaltung von Wasser mit Formaldehyd und Phenol zum Endprodukt. Mit fortlaufender Umwandlung und Bildung des Makromoleküls wird Wasser abgespalten, sodass eine Polykondensation vorliegt. [17]

Im Zuge der Herstellung von FKV auf Basis von Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten stellt die Wasserabspaltung während der Polykondensation, welche mit einem Gewichtsverlust von bis zu 15 Gew% einhergehen kann, eine Herausforderung dar. Es werden ein erhöhter Bauteilschrumpf, eine höhere Porosität und mehr Oberflächendefekte beobachtet als bei FKV auf Basis von beispielsweise Epoxiden. [17]

Poren oder andere mikrostrukturelle Defekte verringern die mechanischen Eigenschaften von FKV. Der nachteilige Einfluss dieser Strukturen ist im Wesentlichen auf die Kerbwirkung, die Verringerung des tragenden Querschnittes und auf eine verringerte Faser-Matrix-Anbindung zurückzuführen. [18] Lösungsansätze zur Herstellung porenfreier Verbundwerkstoffe stellen das Verwenden von Mischungen aus Polyphenolen mit Phenol und Formaldehyd, das Arbeiten mit Lösungsmitteln oder hohen Formschließdrücken dar [19]. Eine weitere Herausforderung in der Herstellung von FKV auf Basis von Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten stellen die oftmals verwendeten Lewis-Säure-Katalysatoren, wie beispielsweise Sulfonsäure, dar. Diese Säure kann zu Korrosionsproblemen auf den Oberflächen von Metallwerkzeugen führen, was eine verringerte Lebensdauer der Werkzeuge bedeutet. [14]

Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte weisen eine mehrstufige thermisch induzierte Zersetzung mit einem hohen Anteil an thermisch stabilen Rückständen auf. Dies ist auf die aromatische Struktur und das hohe Molekulargewicht der Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte zurückzuführen (**Abbildung 4**). [14,15]

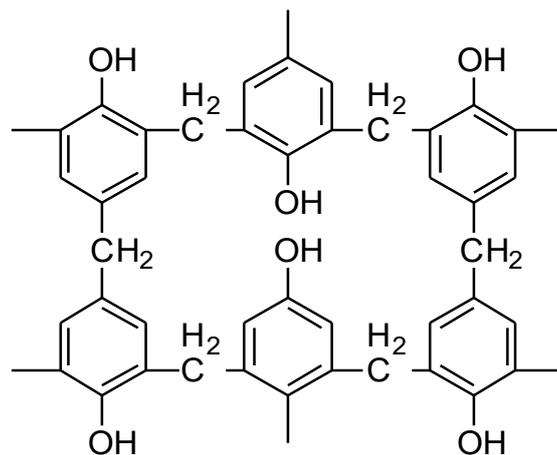


Abbildung 4: Polymerstruktur von aromatisch aufgebauten Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten.

Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte wandeln einen Großteil der ursprünglichen Masse in thermisch stabile Rückstände um. So können in thermogravimetrischen Analysen unter Stickstoffatmosphäre 40 – 60 % der ursprünglichen Masse bei Temperaturen im Bereich von 500 - 1000°C erhalten bleiben. Grund hierfür ist unter anderem die aromatische Struktur. Daher zeigt diese Gruppe von Duromeren und die daraus hergestellten FKV eine hohe thermische Stabilität und ein gutes Brandverhalten. Dieses kann durch die Schwerentflammbarkeit und eine geringe Wärmefreisetzung im Brandfall charakterisiert werden. [14,15] Sie finden oftmals Anwendung in Bereichen mit hohen Anforderungen an die Temperaturbeständigkeit und das Brandverhalten [20–22].

In der thermogravimetrischen Analyse zeigen Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte einen dreistufigen Zersetzungsprozess. Zwischen 100 - 300 °C ist der Massenverlust hauptsächlich bedingt

durch das Verdampfen von Wasser sowie die Verflüchtigung und die Zersetzung von Prepolymeren, Phenolen, Formaldehyden und Rückständen des Katalysators. Ab 300 °C beginnen erste Zersetzungsvorgänge des Polymernetzwerkes aufgrund von Kettenspaltungen zwischen den Dihydroxydiphenylmethaneinheiten. Bei Temperaturen im Bereich von 500 °C ist die Reaktionsgeschwindigkeit und der Massenverlust am größten, wobei flüchtige, brennbare Gase (Kohlenstoffmonoxid, Methan, Phenol, Kresol und Xylenole) freigesetzt werden. Bei einem weiteren Temperaturanstieg nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur vorherigen Stufe ab. [14,15]

FKV mit einer hohen thermischen Stabilität basieren oftmals auf Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten in Verbindung mit verschiedenen Verstärkungsfasern. Allerdings haben diese FKV auch eine Reihe von nachteiligen Eigenschaften [20–22]. Insbesondere die Polykondensation der Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte stellt die FKV-Fertigung vor Herausforderungen, da bei der Aushärtung niedermolekulare Substanzen wie Wasser oder Ammoniak abgespalten werden, die zu Porosität im FKV und somit zu geringeren mechanischen Eigenschaften führen [17].

Polybenzoxazine

Polybenzoxazine entstehen aus Benzoxazinen, welche sich aus einem Phenylring und einem Oxazinring (heterogener Sechsring mit einem Sauerstoff- und einem Stickstoffatom) zusammensetzen. Die Benzoxazine reagieren mittels kationischer Ringöffnungspolymerisation zum Polybenzoxazin. Diese bestehen zu einem hohen Anteil aus aromatischen Bindungen und haben somit eine große Ähnlichkeit zu den Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten (**Abbildung 5**). [23]

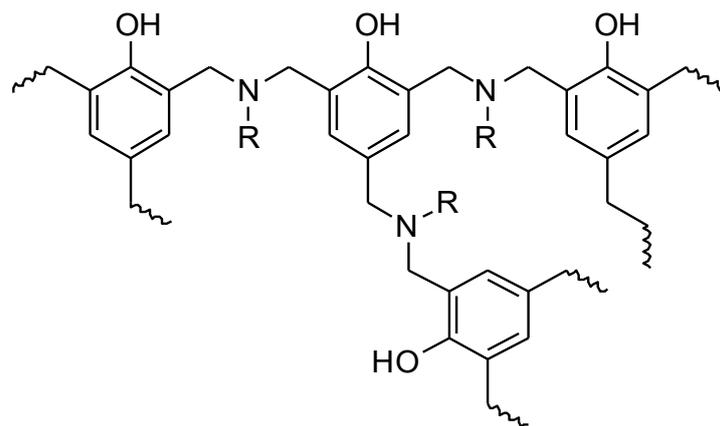


Abbildung 5: Polymerstruktur von aliphatisch-aromatisch aufgebauten und mit Heteroatomen durchsetztem Polybenzoxazinen.

Unterschiede in der Struktur resultieren aus der Anwesenheit von tertiären Aminogruppen, welche Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Die Stickstoffatome stellen hierbei die Heteroatome in der Struktur dar. Die für die Polymerisation notwendige Ringöffnung kann thermisch oder

protoneninduziert stattfinden. [24] Der Benzoxazinring verfügt über eine geringe Ringspannung, sodass im Vergleich zu Epoxiden geringere Polymerisationsenthalpien, aber auch höhere Polymerisationstemperaturen vorliegen [23].

Geringe Polymerisationsenthalpien führen zu einer geringeren Wärmefreisetzung bei der Aushärtung. Dies stellt bei der Herstellung von beispielsweise großen und dickwandigen FKV-Bauteilen einen prozesstechnischen Vorteil dar. [25] In Abwesenheit von Katalysatoren oder Beschleunigern verfügen Benzoxazine über Polymerisationstemperaturen im Bereich von 180 bis 250 °C, was die Benzoxazinverarbeitung vor Herausforderungen stellt [23,24,26]. Es wurden in der Literatur unterschiedliche Ansätze zur Absenkung der Polymerisationstemperatur erforscht, woraus diverse Initiatoren und modifizierte Benzoxazine mit höherer Reaktivität entstanden sind [27–31]. Insbesondere elektrophile Kationen mit nukleophilen Anionen oder mit guten Abgangsgruppen erwiesen sich als fähige Initiatoren für Benzoxazine [28,32]. Ferner zeigen phenolische Hydroxygruppen einen initiierenden Effekt auf die Ringöffnung, der die Polymerisationstemperatur herabsetzt. Dies ist auf die Protonierung des Oxazinrings zurückzuführen. [33,34]

Eine weitere Herausforderung in der Verarbeitung von Benzoxazinen sind die Verarbeitungstemperaturen im Bereich von 100 bis 160°C [25,26,35]. Ein Ansatz zur Beeinflussung der Verarbeitungseigenschaften ist es, Benzoxazin mit Epoxiden und/oder Phenolen zu mischen und zu copolymerisieren. Das Verarbeitungsfenster dieser ternären Systeme ist in einem breiten Bereich einstellbar. Durch eine gezielte Anpassung der Massenverhältnisse von den Benzoxazin-, Epoxid- und Phenolkomponenten können sowohl die Viskosität als auch die Polymerisationstemperatur eingestellt werden. Hierbei gilt, dass höhere Epoxidmassenverhältnisse zu einer Abnahme der Viskosität führen, wohingegen die Phenolkomponente mit zunehmenden Massenverhältnissen einen katalytischen Einfluss auf die Polymerisation von Benzoxazin-Epoxid-Systemen haben. [36] Überdies wurden unterschiedliche Konzepte zur Co-Polymerisation von Benzoxazin mit Thermoplasten, Elastomeren und anderen Duromeren verfolgt, um die Viskosität zu verringern und insbesondere die Schlagzähigkeit zu erhöhen [23,26,35–42].

Ferner lässt sich das Eigenschaftsprofil der Polybenzoxazine folgendermaßen beschreiben:

- sehr gute mechanische Eigenschaften (Festigkeit und Steifigkeit) [23,43–45],
- hohe chemische Stabilität [46],
- sehr geringe Feuchtigkeitsaufnahme (< 2 wt%) [47],
- hohe Glasübergangstemperatur (160 – 400 °C) [23,43–45],
- geringe Sensibilität gegenüber unvollständiger Aushärtung (bereits bei 50 % Umwandlungsgrad sind 80% des endgültigen T_g gegeben) [48] und
- hohe Stabilität gegenüber thermischer und thermisch oxidativer Zersetzung [23].

Die hohe thermische Stabilität von Polybenzoxazinen ist auf deren Polymerstruktur zurückzuführen. Sie bestehen aus einem hohen Anteil aromatischer Bindungen, welcher mit Stickstoffatomen durchsetzt ist. Die Stickstoffatome tragen während der thermischen Zersetzung zur Ausbildung von thermisch stabilen Rückständen bei. Ein exemplarischer Temperatur-Massenanteil-Verlauf von Polybenzoxazinen ist in der **Abbildung 6** dargestellt. [23,25]

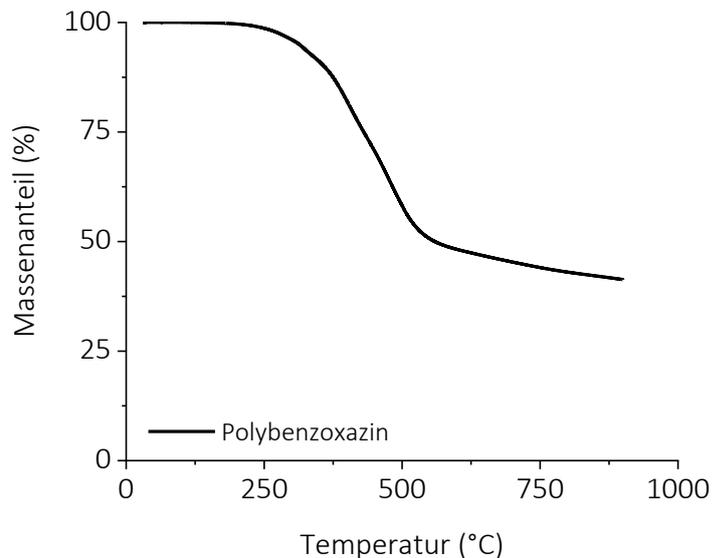


Abbildung 6: Massenanteil - Temperatur Kurve von Polybenzoxazin anhand des Beispiels von Bisphenol-F und Anilin basierten Polybenzoxazin (TGA, Stickstoff, Heizrate von 10 °C/min).

Im ersten Schritt der thermischen Zersetzung bei ungefähr 300 °C sind Kettenspaltungen der Kettenenden sowie der Hauptkette zu beobachten. Anschließend tritt eine Zersetzung des Amins in der Hauptkette bei circa 400 °C auf, was letztlich zu einer Zersetzung der Phenolkomponente oberhalb von 500 °C führt. Polybenzoxazine zeigen einen Masseverlust von ungefähr 5% im Temperaturbereich um 400 °C und einen hohen Anteil (35 – 75 %) an thermisch stabilen Rückständen bei Temperaturen im Bereich oberhalb von 600 °C auf. Dies stellt die Grundlage für die vielversprechenden Brandeigenschaften von Polybenzoxazinen und deren FKV dar. [23,49]

Allerdings erfüllen auch die Polybenzoxazine nicht alle Anforderungen an die Brandeigenschaften (siehe **Kapitel 2.4.4**). Daher wurden Polybenzoxazine mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Flammschutzmitteln kombiniert und hinsichtlich der thermischen Stabilität und der Brandeigenschaften beschrieben. So wurden Mischungen aus Polybenzoxazin mit beispielsweise Metallhydroxiden [148] oder silikon- [149], brom- [150] und phosphorhaltigen (Phenylphosphinoxid [151]), 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) [152,153], Phosphazen [154], phosphorylierter Diglycidylether [149]) Flammschutzmittel hergestellt.

Im Hinblick auf die beschriebenen Herausforderungen bezüglich des schlechten Brandverhaltens (Epoxidsysteme) und der schlechten Verarbeitungs- und mechanischen Eigenschaften (Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte) stellen Polybenzoxazine eine vielversprechende Alternative für Matrices in FKV dar. Sie verfügen über eine Reihe von vorteilhaften Eigenschaften, da sie neben der hohen intrinsischen thermischen Stabilität, auch nebenproduktfrei polymerisieren und dabei einen geringen Volumenschwund eine geringe Polymerisationsenthalpie aufweisen. [23]

2.2 Faserverstärkung – Eigenschaften und Arten

Während die Matrix von polymeren FKV brennbar ist, bestehen die Verstärkungsfasern oftmals aus nicht brennbaren Mineralfasern wie Glas- oder Basalt. Es können auch Naturfasern oder Kohlenstofffasern eingesetzt werden, welche brennbar sind und somit im Brandfall Wärme und brennbare Gase freisetzen können. [108] Die Fasern stellen das lasttragende Element im FKV dar und werden dementsprechend in Richtung der Hauptbelastungsrichtung ausgelegt. Damit Fasern im FKV in faserparalleler Richtung eine Verstärkungswirkung erzielen können, müssen drei Bedingungen erfüllt sein:

1. Das Elastizitätsmodul der Faser muss größer sein als das der Matrix ($E_{\text{Faser}} > E_{\text{Matrix}}$)
2. Die Bruchdehnung der Faser muss kleiner sein als die der Matrix ($\epsilon_{\text{Bruch, Faser}} < \epsilon_{\text{Bruch, Matrix}}$) und
3. Die Bruchfestigkeit der Faser muss größer sein als die der Matrix ($R_{\text{Faser}} > R_{\text{Matrix}}$)

Nur wenn alle Bedingungen erfüllt sind, können die Fasern als lasttragende Komponente wirken. [2]

Werkstoffe in Faserform verfügen prinzipiell über höhere Festigkeiten und zum Teil auch höhere Steifigkeiten als jene in anderer Form, was auf das Paradoxon der Faserform zurückgeführt werden kann. Dieses besagt, dass die Festigkeit in Relation zum Durchmesser steigt, wenn der Querschnitt der Faser abnimmt. Somit hat die Streckung des Materials eine festigkeitssteigernde Wirkung (**Abbildung 7**). [50]

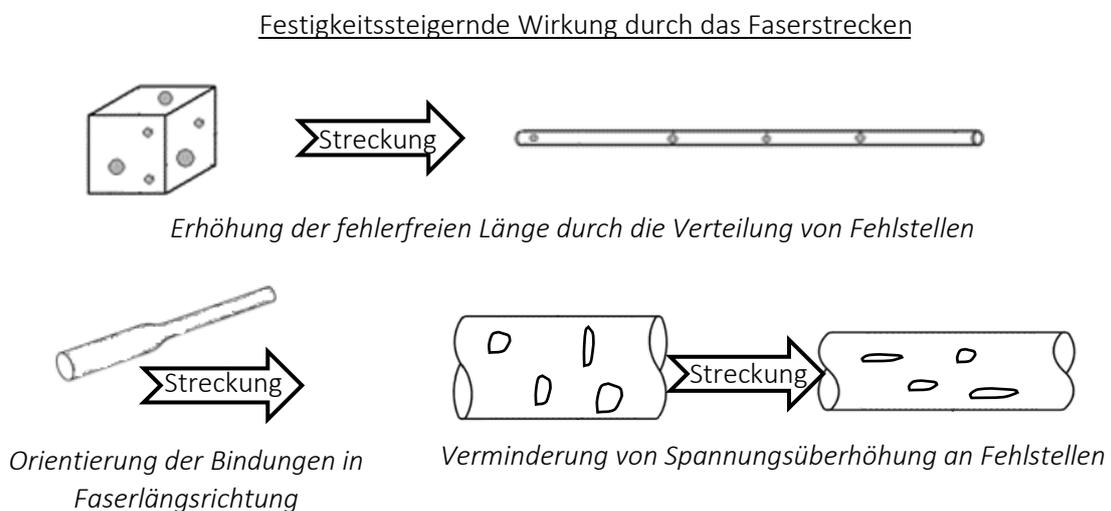


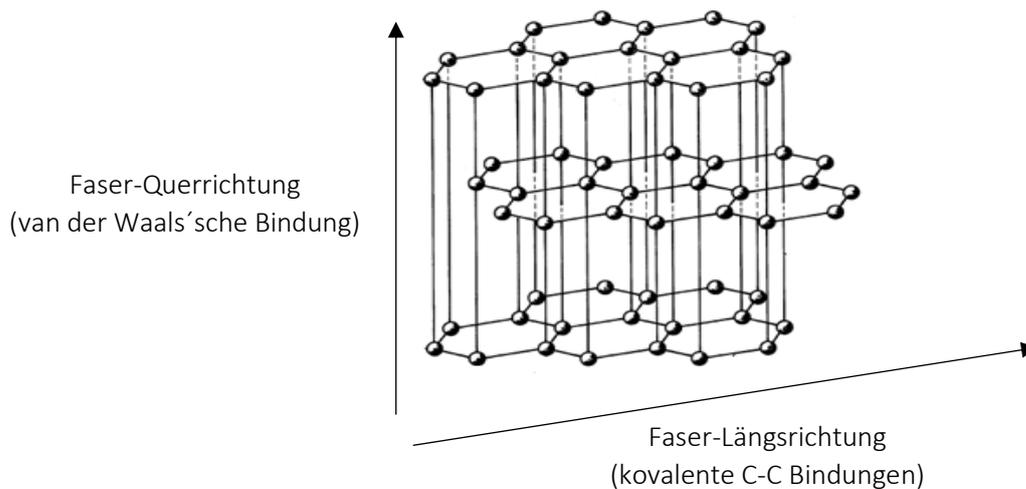
Abbildung 7: Schematische Darstellung von festigkeitssteigernden Mechanismen der Faserform.

Durch die Streckung des Materials reduziert sich der Faserquerschnitt, was zu einer Verteilung von potenziellen Fehlstellen führt. Es resultieren größere Abstände zwischen einzelnen Fehlstellen, sodass die „fehlerfreie“ Länge und folglich auch die Festigkeit steigt. Des Weiteren resultiert aus der Streckung des Materials eine Orientierung von beispielsweise atomaren Bindungen in Faserlängsrichtung. Bei kristallinen Werkstoffen werden dementsprechend die Kristallebenen und bei polymeren Werkstoffen die Molekülketten in Faserlängsrichtung ausgerichtet. Daher verfügen Verstärkungsfasern oftmals in

Faserlängsrichtung über höhere mechanische Eigenschaften als quer zur Faser. Eine weitere festigkeitssteigernde Wirkung der Streckung ist auf die Verminderung von Spannungsüberhöhungen an Fehlstellen zurückzuführen. Fertigungsbedingt entstehen bei der Herstellung der Fasern Druckeigenspannungen in oberflächennahen Bereichen der Fasern. Durch die Streckung des Materials wird zusätzlich der Querschnitt der Fehlstellen quer zur Belastungsrichtung verringert. Dadurch kann der festigkeitsmindernde Einfluss von Fehlstellen reduziert werden. [51,52]

Kohlenstofffaserverstärkung

Kohlenstofffasern werden über die kontrollierte thermische Zersetzung von vorgeformten organischen Fasern zumeist aus Polyacrylnitril, Petroleum oder Steinkohlenpech gewonnen. Hierbei sind in der Regel fünf Prozessschritte bis zur fertigen Kohlenstofffaser notwendig. Diese umfassen das Stabilisieren (180 - 350 °C, oxidative Atmosphäre), das Karbonisieren (1500 °C, Schutzgasatmosphäre), die Graphitisierung (2000 – 3000 °C, Schutzgasatmosphäre), die Oberflächenbehandlung und das Aufbringen der Schlichte. Die hohen mechanischen Eigenschaften (Festigkeit und Elastizitätsmodul) der Kohlenstofffasern lassen sich auf ihre Morphologie zurückführen. Das während der Herstellung und der thermischen Zersetzung entstehende Graphit ist in einzelnen Schichten aufgebaut (**Abbildung 8**).



Republished with permission of Springer-Verlag Berlin-Heidelberg from Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden, Schürmann, 2007; Permission conveyed through Copyright Clearance Center Inc.

Abbildung 8: Schematische Darstellung einer Elementarzelle eines Graphitkristalls.

Quelle: Nach Schürmann, 2007, S. 38, [50]

In der Schichtebene besitzen Graphitkristalle starke kovalente Bindungen, wohingegen quer zur Schichtrichtung schwächere van der Waals Kräfte vorhanden sind (**Abbildung 8**). Theoretisch ergeben sich Elastizitätsmodi von bis zu 1.050 GPa in Richtung der kovalenten Bindungen, während lediglich bis zu 357.000 MPa in Richtung der van der Waals'schen Bindungen möglich sind. Durch die Ausrichtung der kovalenten Bindungen der Graphitkristalle in Faserlängsrichtung zeigen Kohlenstofffasern

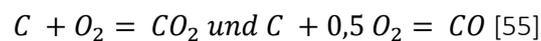
anisotrope Eigenschaften in Faserlängsrichtung und quer zur Faser auf. Ferner beeinflusst die Orientierung der Graphitschichten die mechanischen Eigenschaften der Kohlenstofffasern. [50]

Die Ausrichtung der Graphitebenen wird im Fertigungsprozess durch verschiedene Faktoren beeinflusst, wie beispielsweise durch die Orientierung und die Streckung der Fasern sowie durch die Temperaturen bei der Graphitisierung. Insbesondere die Temperatur im Graphitisierungsschritt bei der Faserherstellung beeinflusst die Eigenschaften der Kohlenstofffasern maßgeblich. So werden die Kohlenstofffasern entsprechend der verwendeten Temperaturen der Graphitisierung in hochfeste (1200 – 1500 °C), hochmodulige (2200 °C) und ultrahochmodulige (3000 °C) Fasern eingeteilt. [50]

Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Kohlenstofffasern ist linear elastisch, sodass es zu einem Bruch mit einer geringen Bruchdehnung kommt. Im Verlaufe der Spannungserhöhung ist ein Anstieg des Elastizitätsmoduls, um etwa 10 % zu beobachten. Dies wird einer zunehmenden Ausrichtung der Graphitkristallebenen in Lastrichtung zugesprochen. Kohlenstofffasern verfügen über folgende Eigenschaften [50,52]:

- Sehr hohe Zugfestigkeiten (2200 – 4500 MPa) und Elastizitätsmodule (230 – 450 GPa)
- Wärmeleitfähigkeit von 17 W/mK
- Sehr geringe Dichte im Bereich von 1,7 - 1,8 g/cm³
- Geringe Bruchdehnungen (1 - 2 %)

Kohlenstofffasern weisen unter Ausschluss von Sauerstoff keine Abnahme der mechanischen Eigenschaften bei Temperaturen von bis zu 2000 °C auf. Allerdings zeigen Kohlenstofffasern im Falle der thermisch oxidativen Zersetzung unter Anwesenheit von Sauerstoff bei Temperaturen im Bereich von 350 bis 450 °C erste Oxidationserscheinungen. [14,53,54] Diese thermisch oxidative Zersetzung kann wie folgt beschrieben werden:



Unter bestimmten Voraussetzungen (hohe Temperaturen, hoher Sauerstoffgehalt, hohe Gasgeschwindigkeit) kann diese thermisch oxidative Zersetzung zu einer Querschnittsverkleinerung der Kohlenstofffasern führen. Brechen nun Teile dieser im Querschnitt verjüngten Kohlenstofffasern in Faserlängsrichtung, können feine Kohlenstofffaserpartikel freigesetzt werden. [14,53,54] Kohlenstofffasern mit hohem Graphitisierungsgrad haben einen geringeren Massenverlust und können auch noch bei höheren Temperaturen in oxidativer Atmosphäre eingesetzt werden als jene mit Fehlstellen und einem geringeren Graphitisierungsgrad [50].

Glasfaserverstärkung

Die Hauptbestandteile von Glasfasern sind kovalent gebundenes Silizium und Sauerstoff in Form von Siliziumdioxid (SiO_2), wobei Metalloxide zur Einstellung der resultierenden Eigenschaften hinzugegeben werden.

Glasfasern werden mit Hilfe von Schmelzspinnprozessen bei Prozesstemperaturen von ungefähr $1400\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt. Nach dem Schmelzspinnen werden im Herstellungsprozess hohe Abkühlraten verwendet, um Kristallisationsvorgänge zu unterdrücken und einen metastabilen Zustand zu erreichen. Es entsteht eine amorphe dreidimensionale Struktur ohne Ordnung. Dadurch besitzen Glasfasern isotrope Eigenschaften und zeigen nahezu ein ideal elastisches Verhalten bis zum Bruch. Die mechanischen Eigenschaften der Glasfasern sind von der Anzahl und Bindungsstärke der Molekülbindungen abhängig. Je nach Zusammensetzung des Glases können unter anderem die Zugfestigkeiten, Elastizitätsmodule oder Chemikalienbeständigkeiten beeinflusst werden. Im Allgemeinen verfügen Glasfasern über folgende Eigenschaften [50,52]:

- Hohe Zugfestigkeiten (1650 – 4500 MPa) und Bruchdehnungen (3 – 4,8 %)
- Geringe Wärmeleitfähigkeit (1 W/mK)
- Geringes Elastizitätsmodul (55 – 87 GPa)
- Dichte im Bereich von $2,5 - 2,6\text{ g/cm}^3$

Glasfasern verfügen über eine hohe thermische Stabilität und sind nicht brennbar. Sie sind in einem Temperaturbereich von $-180 - 600\text{ }^\circ\text{C}$ einsetzbar. Daher werden sie oftmals als Verstärkungsfaser verwendet, wenn erhöhte Anforderungen an die thermische Stabilität und an die Brandeigenschaften gestellt werden. [56]

Basaltfaserverstärkung

Der Rohstoff für Endlosfasern aus Basalt ist ein Vulkangestein aus der Erdkruste und setzt sich im Wesentlichen aus einer Vielzahl von Oxiden, wie Siliziumdioxid SiO_2 (~52 %), Aluminiumoxid Al_2O_3 (~17 %), Calciumoxid CaO (~9 %), Magnesiumoxid MgO (~5 %) sowie in kleineren Mengen aus den Eisenoxiden Fe_2O_3 und FeO , Titandioxid TiO_2 , Natriumoxid Na_2O und Kaliumoxid K_2O zusammen [50]. Die chemische Zusammensetzung beeinflusst die Verarbeitungseigenschaften und die resultierenden Eigenschaften der Basaltfasern bezüglich der chemischen und thermischen Beständigkeit [57,58]. Die Endlosfasern werden mit Hilfe von Schmelzspinnprozessen hergestellt, wobei Prozesstemperaturen von ungefähr $1500 - 1700\text{ }^\circ\text{C}$ aufgrund des hohen Schmelzpunktes des anorganischen Basalts notwendig sind. Basaltfasern haben eine amorphe Struktur und verfügen über folgende Eigenschaften [59,60]:

- Hohe Zugfestigkeiten (2800 – 4800 MPa) und Bruchdehnungen (3,2 %)
- Geringe elektrische und thermische Leitfähigkeit (Wärmeleitfähigkeit 2 W/mK)
- Elastizitätsmodul von 80 - 89 GPa und Dichte von $2,6$ bis $2,8\text{ g/cm}^3$

Verstärkungsfasern aus Basalt weisen eine hohe thermische Stabilität auf und sind nicht brennbar. Sie sind in einem Temperaturbereich von -200 – 800 °C einsetzbar und haben einen Schmelzpunkt von 1300 – 1450 °C. Allerdings zeigen Verstärkungsfasern aus Basalt ein zeitabhängiges Rekristallisationsverhalten. So rekristallisieren Basaltfasern im Temperaturbereich zwischen 700 und 1000 °C nach einer zweistündigen Auslagerung durch Bildung von Diopsid (Calcium-Magnesium-Silikat: $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$) und Anorthit (Calcium-Aluminium-Silikat: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Als Ausgangspunkt für die Kristallkeimbildung und somit für die Rekristallisation wurden die Oxidation des Eisens und die Bildung von Magnetit (Eisen(II, III)-oxid) identifiziert. [61]

Die Phasenumwandlung des Basalts vom amorphen zum (teil-)kristallinen Zustand führt zu einer Veränderung der mechanischen Eigenschaften, welche zu einer Abnahme der Faserfestigkeit und Zunahme der Sprödigkeit führt. Die Faserfestigkeit nimmt bereits bei Temperaturen im Bereich von 300 °C ab, sodass für eine langzeitige Anwendung von Basaltfasern eine Temperaturobergrenze von 200 - 300 °C nicht überschritten werden sollte. [62] Allerdings stellen Basaltfasern im Brandfall aufgrund des hohen Schmelzpunktes und der nicht Brennbarkeit noch bei Temperaturen von bis zu 1200 °C eine thermische Isolation und eine effektive Barriere gegenüber Feuer dar [14,59,60].

2.3 Fertigungs- und Fügeverfahren

2.3.1 Fertigungsverfahren zur Herstellung von polybenzoxazinbasierten FKV

In der Literatur werden Fertigungsverfahren, wie die Vakuuminfusion, das Handlaminieren, das Aushärten von vorimprägnierten Verstärkungsfaserlagen im Autoklaven, das „Resin Transfer Molding“, das Wickeln und das Formpressen zur Herstellung von polybenzoxazinbasierten FKV beschrieben [25]. Allerdings unterscheiden sich die hergestellten FKV maßgeblich in der Zusammensetzung. Es wurden unterschiedliche Benzoxazine, Faserverstärkungsmaterialien (Kohlenstoff [25,38,49,64–66], Glas [25,67–71], Natur [25,72,73] und Quarz [25,74,75]) sowie Lagenaufbauten verwendet. Daher ist ein Vergleich dieser Literatur zur Bestimmung des Einflusses der unterschiedlichen Fertigungsverfahren auf die Eigenschaften der polybenzoxazinbasierten FKV nicht oder nur bedingt möglich.

Dennoch konnte gezeigt werden, dass die Herausforderungen in der Herstellung von FKV auf Basis von Benzoxazinen die vergleichsweise hohen Verarbeitungs- und Polymerisationstemperaturen sowie die Vermeidung von fertigungsbedingten Fehlstellen und Porosität darstellen. [25,63]

Die hohen Verarbeitungstemperaturen von Benzoxazinen sind darauf zurückzuführen, dass die Prepolymere bei Raumtemperatur als Feststoff vorliegen und erst durch Temperaturerhöhung ab circa 60 - 80 °C aufschmelzen. Mit steigender Temperatur sinkt die Viskosität der Prepolymerschmelze. Gleichzeitig beginnt die thermisch induzierte Polymerisation, sodass die Viskosität in Abhängigkeit zur Zeit zunimmt. [36] Dieses Verhalten ist charakteristisch für Reaktivsysteme. Somit kann abgeleitet werden, dass für FKV-Herstellungsverfahren, die auf einer Imprägnierung der Verstärkungsfasern durch Injektion oder Infusion basieren, der Viskosität-Zeit-Verlauf der schmelzflüssigen Benzoxazinprepolymere in einem Temperaturfenster eingestellt werden muss. Hierbei ist die Temperatur bei der Imprägnierung so zu wählen, dass einerseits eine möglichst geringe Viskosität und andererseits eine ausreichend lange Zeit für eine vollständige Durchtränkung vorliegen. In der Literatur ist für Injektions- und Infusionsverfahren eine maximale Verarbeitungsviskosität im Bereich von 0,5 – 1 Pa·s beschrieben. [76] Diese Viskositätsgrenze unterschreiten die Benzoxazine bei Temperaturen im Bereich von 100 - 160°C, insofern keine Reaktivverdünner verwendet werden [25,26,35].

Neben den hohen Verarbeitungstemperaturen verfügen Benzoxazine in Abwesenheit von Katalysatoren oder Beschleunigern über Polymerisationstemperaturen im Bereich von 180 bis 250 °C, was die FKV-Herstellung vor Herausforderungen stellt [23,24,26]. Ferner können bei der Herstellung von FKV fertigungsbedingt Poren oder andere mikrostrukturelle Defekte entstehen [77]. Sie wirken sich auf die mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes aufgrund von Kerbwirkungen und fehlender Faser-Matrix-Anbindung ungünstig aus [18].

Diese Fehlstellen resultieren beispielsweise aus der unvollständigen Benetzung der Faserverstärkung bei der Faserimprägnierung (**Abbildung 9 A & C**) oder durch eingeschlossene flüchtige Verbindungen (Luft, Wasser, Trennmittelrückstände), die während der Aushärtung austreten (**Abbildung 9 B & D**). [77–80]

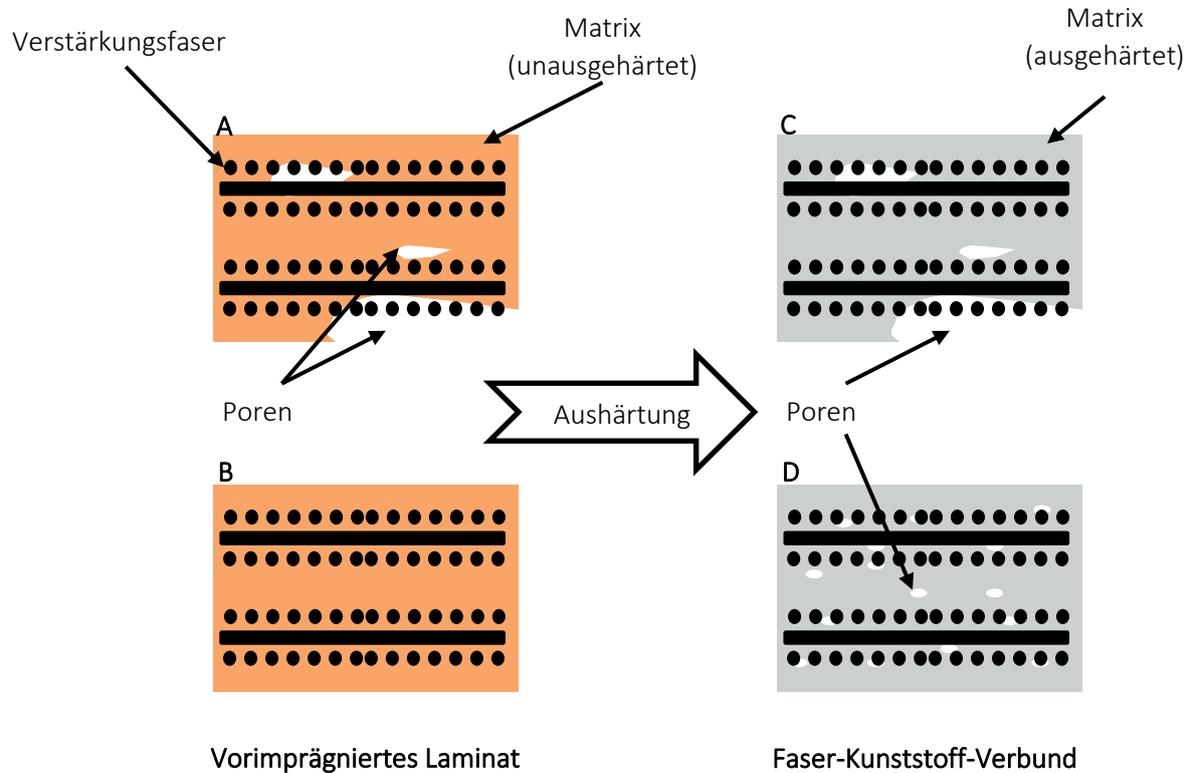


Abbildung 9: Schematische Darstellung von Gründen für die Porenbildung bei der FKV-Herstellung.

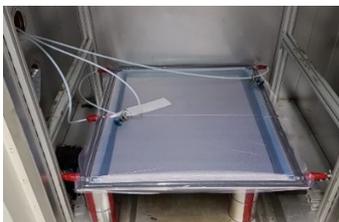
Gründe für die unvollständige Benetzung können die Auswahl von ungeeigneten Verarbeitungsparametern sein. Diese sind werkstoffspezifisch auf die Verarbeitungseigenschaften der Benzoxazine (Viskosität, Topfzeit, Gelpunkt) [26,35] sowie auf das Verstärkungsfaserhalbzeug (Permeabilität, Kompatibilität mit Prepolymer System) [81,82] anzupassen. Die falsche Positionierung von Einlass- und Entlüftungsstellen des formgebenden Werkzeuges ist eine weitere mögliche Ursache [76,80,83]. Ein Vorteil der Benzoxazine ist, dass während der kationischen Ringöffnungspolymerisation keine chemisch bedingten Nebenprodukte entstehen [84–86]. Allerdings können in der Matrix eingeschlossene flüchtige Bestandteile während der Polymerisation austreten. Benzoxazin-Epoxid Formulierungen weisen einen Massenverlust von bis zu 16 Gew% bei der Polymerisation auf, wobei dies auf den Austritt von Wasser, Kohlendioxid, Anilin, Ethylacetat und Phenol zurückgeführt worden ist. Diese Untersuchungen zeigen aber auch, dass durch Entgasen der Prepolymere vor der Verarbeitung, durch sorgfältige Auswahl der Härtungstemperaturen und Heizraten sowie durch einen ausreichend hohen hydrostatischen Druck porenfreie FKV auf Basis von Polybenzoxazinen hergestellt werden können. [77,79] Zusätzlich ist aus der Literatur bekannt, dass Benzoxazine im Vergleich zu anderen Reaktivharzen, wie beispielsweise Epoxiden, geringere Mengen an Feuchtigkeit absorbieren [87].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier unterschiedliche Fertigungsverfahren verwendet, um polybenzoxazinbasierte FKV herzustellen. Diese Fertigungsverfahren sind die Vakuuminfusion (VI), das pulverbasierte Handlaminieren (HL) und das Formpressen (*Dynamic Fluid Compression Molding* (DFCM)) mit einer Aushärtung im Ofen sowie Verfahren auf Basis der Aushärtung von vorimprägnierten Laminaten im Autoklaven (AH) (**Abbildung 24**). Diese Verfahren werden im Folgenden kurz beschrieben:

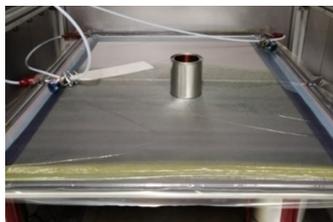
Vakuuminfusion (VI)

Das hier verwendete Vakuuminfusionsverfahren verbindet die Faserimprägnierung und die Aushärtung in einem Vakuumsackaufbau (**Abbildung 10**). Hierzu werden die Prepolymere zunächst in einem Ofen bei 140 °C aufgeschmolzen und anschließend in einem Rotationsmischer unter Vakuum entgast. Gleichzeitig werden die Zuschnitte (15 Stück, Abmessungen von 600 x 850 mm²) des Verstärkungsfasergewebes mit Hilfe eines Vakuumsackaufbaus auf einer Aluminiumplatte fixiert, auf 140 °C erhitzt und durch das anliegende Vakuum getrocknet. Anschließend werden die trockenen Verstärkungsfaserlagen mit den schmelzflüssigen Prepolymeren bei einer konstanten Temperatur von 140 °C durchtränkt. Nach vollständiger Durchtränkung wird die Temperatur im Ofen erhöht, sodass der Prozessschritt des Aushärtens startet. Dieser Prozessschritt umfasst ein Zeit-Temperaturprofil von 3 Stunden bei 170 °C, 2 Stunden bei 180 °C und schließlich 4 Stunden bei 200 °C. Nach der Aushärtung werden die polybenzoxazinbasierten Verbunde bei Raumtemperatur entformt.

(i) Vorwärmen und trocknen



(ii) Faserimprägnierung



(iii) Aushärtung

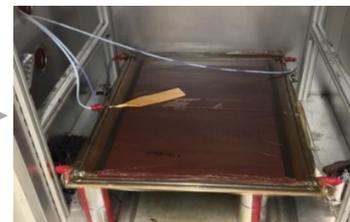


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Vakuuminfusion mit direkter Ofenaushärtung

Quelle: Entnommen aus Teilarbeit 1, Wolter, 2021, S.4

Pulverbasiertes Handlaminieren (HL)

Das pulverbasierte Handlaminierverfahren basiert darauf, dass die Prepolymere bei Raumtemperatur einen festen Aggregatzustand aufweisen und somit zu einem Pulver verarbeitet werden können. In einem ersten Schritt werden die Prepolymere aufgeschmolzen und in einem Vakuumofen bei 140 °C entgast. Anschließend werden die Prepolymere abgekühlt und durch Kugelmahlen zu einem feinen Pulver verarbeitet. In der **Abbildung 11** ist der schematische Aufbau von der Anlage zur Faserimprägnierung mittels pulverbasierten Handlaminieren dargestellt. Die Oberfläche von einzelnen Verstärkungsfaserlagen wird mit Hilfe eines Auftragsiebtes und einem Motor mit dem Pulver, welches aus den Prepolymeren besteht, beschichtet. Hier ermöglicht eine Waage die gravimetrische Kontrolle der Pulverauftragsmenge. In diesem Prozessschritt wird ein Faservolumengehalt von 30 Vol% eingestellt, um eine vollständige Durchtränkung sicherzustellen und bei der Aushärtung ein Überschuss an Matrix zu haben. Nach der Pulverbeschichtung folgt ein Konsolidierungsschritt in einer beheizten Textilpresse. Hierzu werden die pulverbeschichteten Verstärkungsfaserlagen für 50 s in der Heißpresse bei einer Temperatur von 140 °C konsolidiert und anschließend abgekühlt. Es resultieren vorimprägnierte Verstärkungsfaserlagen mit Abmessungen von 300 × 300 mm². Für die Herstellung der polybenzoxazinbasierten FKV werden 15 vorimprägnierte Verstärkungsfaserlagen gestapelt und mit einem Vakuumsackaufbau in einem Ofen ausgehärtet. Dieser Prozessschritt umfasst ein Zeit-Temperaturprofil von 3 Stunden bei 170 °C, 2 Stunden bei 180 °C und schließlich 4 Stunden bei 200 °C. Nach der Aushärtung werden die polybenzoxazinbasierten Verbunde bei Raumtemperatur entformt.

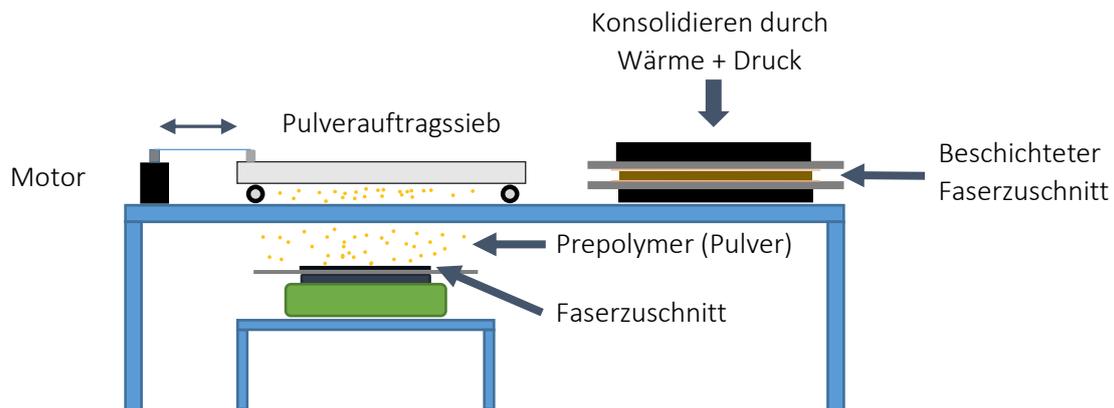


Abbildung 11: Schematische Darstellung des pulverbasierten Handlaminierens mit anschließender Ofenaushärtung

Quelle: Entnommen aus Teilarbeit 1, Wolter, 2021, S.4

Formpressen (DFCM)

Die hier verwendete Variante eines Formpressverfahrens, das Dynamic Fluid Compression Moulding (DFCM), verbindet den Prozessschritt des Entgasens, der Faserimprägnierung und der Aushärtung in einem Werkzeug (**Abbildung 12**). Hierzu werden die Zuschnitte ($550 \times 550 \text{ mm}^2$) des Verstärkungsfasergewebes in die untere Hälfte des Presswerkzeuges eingelegt und auf 170 °C aufgeheizt. Anschließend werden die auf 140 °C vorgewärmten Prepolymere auf die trockenen Faserverstärkungsfasern gegossen (**Abbildung 12, links**). Das Werkzeug wird verschlossen und die Prepolymere werden durch ein anliegendes Vakuum im geschlossenen Werkzeug für 3 Minuten bei 170 °C entgast. Danach wird das Werkzeug belüftet und der Aushärteprozess gestartet. Hierzu werden die Werkzeughälften mit einem Druck vom 65 bar geschlossen. Da es sich um geschlossene Werkzeuge handelt, steigt der hydrostatische Druck. Die Werkzeugformen sind so ausgewählt, dass eine Materialstärke von 4 mm resultiert. Eine technische Einschränkung bei dem Formpressverfahren stellen die maximal erreichbaren Prozesstemperaturen von 170 °C dar. Daher wird der Aushärteprozess bei dem Formpressverfahren zweigeteilt. In einem ersten Schritt wird bei 170 °C für 5 Stunden mit einem Druck von 65 bar ausgehärtet. Anschließend folgt eine zweite Aushärtung in einem Ofen. Dieser Prozessschritt umfasst ein Zeit-Temperaturprofil von 3 Stunden bei 170 °C , 2 Stunden bei 180 °C und schließlich 4 Stunden bei 200 °C . Nach der Aushärtung werden die polybenzoxazinbasierten Verbunde bei Raumtemperatur entformt.

(i) Auftrag der Prepolymere



(ii) Entgasen, Konsolidieren und Aushärten



Copyright © 2020 Huntsman Corporation or an affiliate thereof. All rights reserved.

Abbildung 12: Schematische Darstellung des Formpressverfahrens

Quelle: Entnommen aus Teilarbeit 1, Wolter, 2021, S.5

Aushärtung von vorimprägnierten Laminaten im Autoklaven (AH)

Die vorimprägnierten Laminat werden mit Hilfe des Vakuuminfusionsverfahren hergestellt, indem die Vakuuminfusion nach der vollständigen Durchtränkung des Verstärkungfasergewebes abgebrochen wird. Hierzu wird die Temperatur auf Raumtemperatur gesenkt und das vorimprägnierte Laminat entnommen. Anschließend wird das vorimprägnierte Laminat in einem zweiten Vakuumsackaufbau, bestehend aus einer semipermeablen Membran, Saugvlies, einem Entlüfter und Vakuumfolie, im Autoklaven bei 15 bar ausgehärtet (**Abbildung 13**). Die Aushärtung im Autoklaven erfolgt bei 15 bar ohne Vakuum und mit dem Temperatur-Zeit-Zyklus von 3 Stunden bei 170 °C, 2 Stunden bei 180 °C und 4 Stunden bei 200 °C.

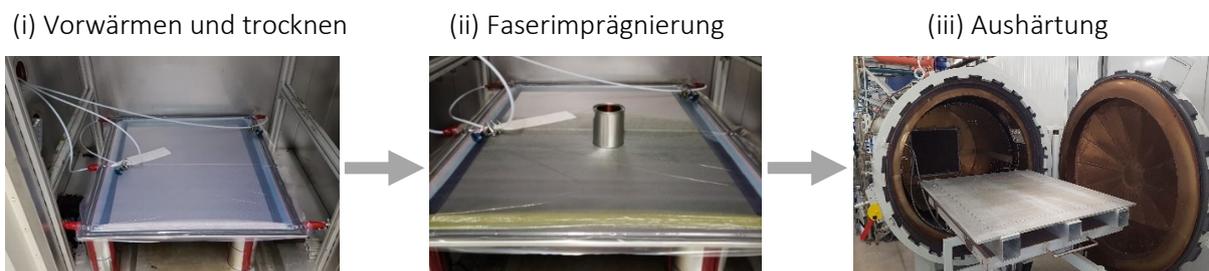


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Aushärtung von vorimprägnierten Laminaten im Autoklaven

Quelle: Entnommen aus Teilarbeit 1, Wolter, 2021, S.4

2.3.2 Fügeverfahren auf Basis der klebtechnischen Verarbeitung

Beim Kleben werden zwei Substrate mittels eines Vermittlers, dem Klebstoff, gefügt und so miteinander verbunden. Der Klebstoff ist nach DIN 923 ein nichtmetallischer Werkstoff, der Füge Teile durch die Flächenhaftung – Adhäsion – und durch die innere Festigkeit – Kohäsion – verbindet (**Abbildung 14**). So können unterschiedliche Materialien, wie beispielsweise Metalle und FKV, mit einer geringen Beschädigung der Substrate sowie mit einem niedrigen Wärmeeintrag verbunden werden. Es sind im Gegensatz zu anderen Verbindungstechniken, wie beispielsweise das Verbinden durch Schrauben, keine Bohrungen erforderlich und es kann eine flächige Lastübertragung erreicht werden. Hierbei sind die mechanischen Eigenschaften des Klebstoffes, die der Substrate sowie der Grenzschicht zwischen Substratoberfläche und Klebstoff entscheidende Einflussgrößen. [88]

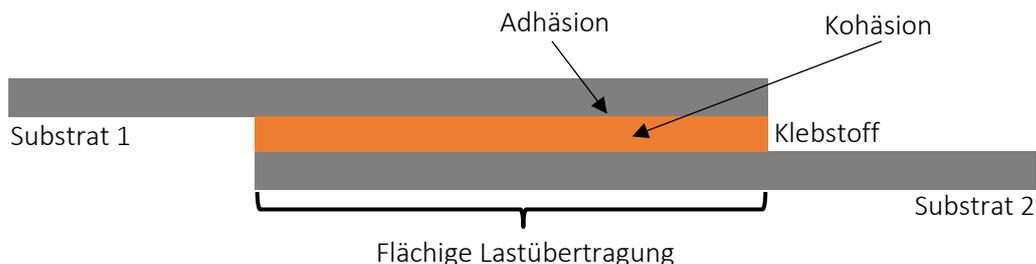


Abbildung 14: Schematische Darstellung einer einseitig überlappenden Klebverbindung.

Für das klebtechnische Fügen spielen eine Vielzahl von Einflussparametern und Eigenschaften des Klebstoffes eine entscheidende Rolle, um eine zuverlässige Verbindung zwischen zwei Substraten zu schaffen. Es ist eine gute Benetzung zwischen der Substratoberfläche mit dem Klebstoff notwendig, was unter anderem durch eine geeignete Auswahl von Klebstoff und Oberflächenvorbehandlung erreicht wird. Ferner müssen folgende Einflussparameter und Eigenschaften des Klebstoffes berücksichtigt werden:

Einflussparameter:

- Oberflächenvorbereitung [89],
- Klebstoff [90,91],
- Temperatur [92,93],
- Spannungskonzentrationen [94],
- Klebfugengeometrie [95,96],
- Fügeitematerial [89] und -geometrie [96,97]).

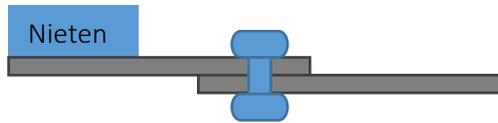
Eigenschaften des Klebstoffes:

- niedrigere Herstellungskosten,
- hohe Schadenstoleranz,
- hohe Konstruktionsflexibilität,
- Ermüdungsbeständigkeit [98,99]
- und Lastübertragungseffizienz [100,101].

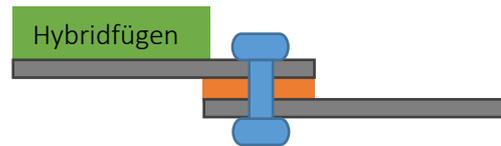
Bedingt dadurch, dass Klebstoffe auf Polymeren basieren, können diese im Brandfall Erweichen und Wärme sowie Rauchgase emittieren. Somit beeinflussen die Klebstoffe die mechanische und thermische Stabilität und das Brandverhalten der Gesamtstruktur. Allerdings werden in vielen Anwendungen dünne Klebschichtdicken verwendet, sodass die vorliegende Brandlast vergleichsweise gering ist. Neben ihrer Brennbarkeit zeigen Klebstoffe auch eine hohe Empfindlichkeit gegenüber UV-Strahlung, Feuchtigkeit und Kriechen [102].

Daher wurde in der Literatur zum Fügen von verschiedenen Substraten das Kleben mit zusätzlich eingebrachten mechanischen Verbindungselementen kombiniert. Das Fügen mittels Klebstoffes und mechanischen Verbindungselementen wird als Hybridfügen bezeichnet. Diese mechanischen Verbindungselemente sind beispielsweise Schrauben oder Nieten. Insbesondere das Kleben in Verbindung mit dem Nieten stellt in diesem Zusammenhang aufgrund des hohen Automatisierungsgrads und der hohen Produktivität beim Nieten eine geeignete Methode dar. [103,104] Das Hybridfügen weist gegenüber dem einfachen Kleben einen zweistufigen Versagensmechanismus auf. Es können hierdurch höhere Energieaufnahmen [104,105] in Verbindung mit einer höheren Sicherheit der Verbindung durch die Möglichkeit der Schadensdetektion [103,106] erzielt werden. Das Hybridfügeverfahren zeigt im Vergleich zum Kleben ebenfalls nachteilige Charakteristika, da einerseits zusätzliche Kosten und Prozessschritte (z.B. Bohren, Einsetzen von Nieten) entstehen und andererseits zusätzliche Werkzeuge (z.B. Bohrwerkzeug, Nietpistole) benötigt werden. Zusätzlich ergibt sich eine Schwächung der FKV durch das Bohren der Löcher für die Niete, welche als Ausgangspunkt für Risse und Delaminationen dienen könnten. In der Literatur sind bereits eine Vielzahl

von Fügeverfahren für FKV auf Basis von Kleb-, mechanischen und hybriden Verbindungen beschrieben. [107]. Einige Vor- und Nachteile sind in der **Abbildung 15** zusammengefasst.



- Kriechbeständigkeit
- Beständigkeit gegen raue Umgebungen (Temperatur und Feuchtigkeit)



- Zweistufiges Versagen
- Höhere Energieaufnahmefähigkeit

Herstellungsschritte:

- Klebstoffauftrag
- Klebstoffaushärtung
- Nietsetzung



- Dämpfungs-/Dichtungseigenschaften
- Kontinuierliche Lastverteilung
- Werkstoffgerechtes Fügeverfahren für FKV

Abbildung 15: Schematische Darstellung von geklebten, genieteten und hybridgefühten Verbindungen.

2.4 Grundlagen der thermischen Zersetzung und Verbrennung

2.4.1 Thermische Zersetzung von Polymeren und FKV

Im Allgemeinen erfolgt durch Wärmeeinwirkung ein Temperaturanstieg, welcher in Abhängigkeit zu den Eigenschaften des Polymers unterschiedliche Vorgänge auslöst (**Abbildung 16**).

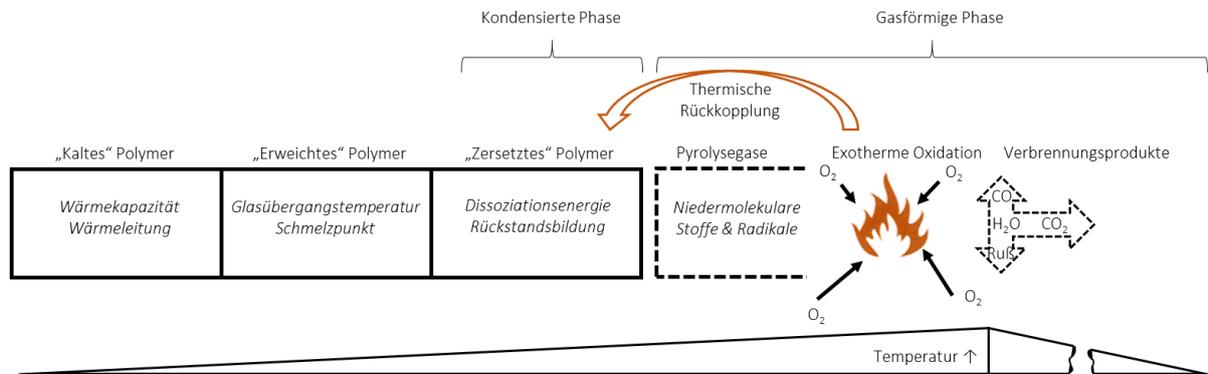


Abbildung 16: Schematische Darstellung der thermischen Zersetzung und Verbrennung von Polymeren.

Das Polymer weist aufgrund seiner oftmals geringen Wärmeleitfähigkeit in einem ausreichend großen Abstand zum Bereich der Wärmeeinwirkung keine erhöhte Temperatur auf. Mit geringerem Abstand zur Oberfläche steigt die Temperatur, sodass es zu einer Erweichung des Polymers oberhalb der Glasübergangstemperatur kommt. In Folge einer weiteren Temperaturerhöhung kann bei Duromeren kein Aufschmelzen, sondern ein direkter Phasenübergang vom festen in den gasförmigen Aggregatzustand beobachtet werden. [108]

Eine weitere Temperaturerhöhung führt zu Bindungsspaltungen auf Molekularebene. Dies beinhaltet Kettenspaltungen sowie eine Verringerung des Molekulargewichtes des Polymers. Der Vorgang wird als thermisch induzierte Zersetzung, auch Pyrolyse, bezeichnet und beginnt an der schwächsten Stelle der Molekülketten von Polymeren. Diese Schwachstellen können zufällig verteilte Unregelmäßigkeiten in der Kettenstruktur oder relativ instabile Bindungen mit geringer Dissoziationsenergie darstellen. Durch die Kettenspaltung entstehen flüchtige Kettensegmente, die durch Diffusion an die Polymeroberfläche gelangen, und thermisch stabile Rückstände. [108]

Die Struktur und Zusammensetzung der thermisch stabilen Rückstände ist von der chemischen Zusammensetzung des Ausgangswerkstoffes sowie von der Temperatur und Atmosphäre bei der Zersetzung abhängig. Im Allgemeinen bestehen diese aus Kohlenstoff, welcher mit aromatisch-aliphatischen Verbindungen aus Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor, Schwefel oder anderen anorganischen Rückständen durchsetzt ist. Mit voranschreitender thermischer Zersetzung bilden sich Schichten aus thermisch stabilen Rückständen, welche eine thermische Isolation und eine Diffusionsbarriere für flüchtige Kettensegmente darstellen. Dadurch tragen die thermisch stabilen Rückstände zur Verlangsamung oder sogar zur Unterbrechung der thermischen Zersetzung bei. [109]

Neben den thermisch stabilen Rückständen entstehen durch die Kettenspaltung flüchtige Kettensegmente, auch Pyrolysegase genannt. Diese bereits abgespaltenen Kettensegmente können erneut durch Kettenspaltungen in einzelne Segmente mit geringerem Molekulargewicht aufgetrennt werden, sodass kurzkettige Moleküle und hochreaktive Radikale entstehen. [108,110,111] Diese können durch Diffusion an die Polymeroberfläche gelangen [112]. Kurzkettige Moleküle können sowohl brennbare Gase, wie beispielsweise Kohlenstoffmonoxid, Methan und weitere niedermolekulare organische Stoffe als auch nicht brennbare Gase, wie Kohlenstoffdioxid und Wasser, sein [14].

2.4.2 Verbrennung von Polymeren und FKV

Bei ausreichend großer Temperatur und unter Anwesenheit von Sauerstoff entzünden sich die Pyrolysegase und verbrennen in Form einer Flamme durch eine exotherme Oxidationsreaktion [108]. So entstehen Wärme und die endgültigen Verbrennungsprodukte, wie beispielsweise Kohlenstoffdioxid, Wasser und Rauchpartikel [14].

Im Verbrennungsprozess reagiert der atomare Sauerstoff aus der Umgebungsatmosphäre mit den Pyrolysegasen, insbesondere mit den hochreaktiven Radikalen unter Ausbildung von wiederum hochreaktiven Sauerstoff- und Hydroxyradikalen entsprechend dem nachfolgenden Schema in der

Abbildung 17:

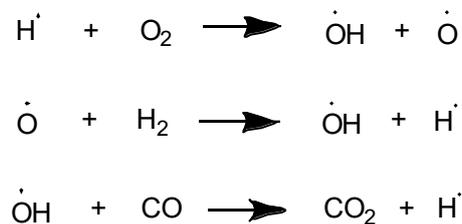


Abbildung 17: Darstellung ausgewählter Radikalreaktion bei der Verbrennung.

Aufgrund der exothermen Reaktion wird zusätzlich Wärme freigesetzt, welche zu einem weiteren Temperaturanstieg im Polymer führt und somit die thermische Zersetzung beschleunigt. Es werden weitere Bereiche des Polymers thermisch zersetzt und mehr brennbare Gase freigesetzt, die wiederum als Brennstoff für die Verbrennung zur Verfügung stehen [14]. Der Verbrennungsprozess findet nur statt, solange ausreichend Wärme für die Zersetzung, Sauerstoff für die Oxidationsreaktion und Brennstoff in Form von brennbaren Pyrolysegasen vorhanden sind.

Somit besteht die Möglichkeit den Verbrennungsprozess durch unterschiedliche Maßnahmen, wie beispielsweise Sauerstoff-, Wärme- oder Brennstoffentzug zu unterbrechen (**Abbildung 18**). [108]

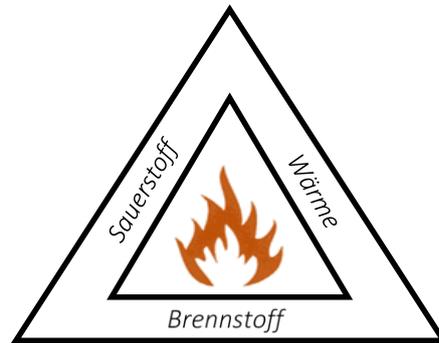


Abbildung 18: Die notwendigen Komponenten für die Verbrennung dargestellt in Form des Verbrennungsdreiecks.

FKV bestehen aus zwei oder mehreren Einzelkomponenten, wobei sich die Fasern und die Matrix im Brandfall entsprechend der jeweiligen thermischen Stabilität unterschiedlich verhalten. FKV haben einen schichtweisen Aufbau bestehend aus den einzelnen Verstärkungsfaserlagen, welche mit der Matrix durchtränkt sind. Bedingt durch diesen Aufbau zeigen FKV einen schichtweisen Verbrennungsprozess. Im Brandfall wird der FKV durch beispielsweise Wärmestrahlung oder direkter Flammeneinwirkung erhitzt, sodass die Temperatur der Matrix auf der Oberfläche des FKV ansteigt. Mit steigender Temperatur beginnen Erweichung und Zersetzungsprozesse, wodurch brennbare Zersetzungsprodukte gebildet werden. Diese können sich entzünden und verbrennen. Es entsteht Wärme. Durch Wärmeleitung wird dabei die erste Faserschicht erwärmt, wobei die Fasern in Abhängigkeit zum Verstärkungsfasermaterial erweichen, schmelzen oder zersetzt werden können. Zersetzen sich nun die darunterliegenden Schichten müssen die Zersetzungsprodukte durch die erste Faserschicht fließen, um in der Verbrennungszone umgesetzt werden zu können. Dieser Prozess wiederholt sich für jede Verstärkungsfaserlage des Verbundes und wirkt der Verbrennung entgegen. Ein Ansatz zur Unterbrechung des Verbrennungsprozesses im Bereich der FKV beinhaltet die Kombination von thermisch stabilen Polymeren mit nicht brennbaren Verstärkungsfasern. Dies führt dazu, dass während der thermischen Zersetzung hohe Anteile von thermisch stabilen Rückständen ausgebildet werden. Folglich stehen nur vergleichsweise geringe Mengen an Pyrolysegasen für die Verbrennung zur Verfügung. Zusätzlich sind eine thermische Isolierung und physikalische Barriere durch die nicht brennbaren Rückstände vorhanden. [3]

Im Fall von FKV stellen die Verstärkungsfasern, sofern diese nicht brennbar sind, oftmals eine effektive Quelle für die Bildung von thermisch stabilen Rückständen dar. Allerdings ist ebenfalls aus der Literatur bekannt, dass FKV in Folge der Temperaturbeaufschlagung zwischen den einzelnen Verstärkungsfaserlagen delaminieren können. Diese Erscheinungen treten oftmals in einem gewissen

Abstand zur Pyrolysezone auf und sind auf die Matrixerweichung bei Temperaturen oberhalb von T_G in Kombination mit dem Anstieg des Innendrucks zurückzuführen. Der Innendruckanstieg resultiert aus der Freisetzung von flüchtigen Zersetzungsprodukten oder eingeschlossener Feuchtigkeit. Des Weiteren entstehen bei der Verbrennung große Temperaturgradienten, welche unterschiedliche Wärmeausdehnungen zur Folge haben. Die daraus entstehenden Dehnungsgradienten stellen ebenfalls eine Ursache für die Delamination und Rissbildung bei FKV während der Verbrennung dar. [14]

Die interlaminaren Delaminationen sowie die entstehenden Risse in der Matrix beeinflussen das Brandverhalten von FKV in einem großen Ausmaß. Einerseits entstehen bei der Delamination oder der Rissbildung eine noch nicht thermisch zersetzte Grenzfläche, welche in Folge einer thermischen Zersetzung Pyrolysegase und somit Brennstoff für die Verbrennung zusätzlich bereitstellen kann. Andererseits bieten Risse und delaminierte Faserlagen Wege durch die Barrierschichten für eine schnelle Freisetzung von Pyrolysegasen. [3]

2.4.3 Ansätze zur Beeinflussung des Brandverhaltens von FKV

In der Literatur sind unterschiedliche Ansätze zur Beeinflussung des Brandverhaltens von FKV beschrieben, wobei häufig nicht brennbare Materialien oder Flammenschutzmittel in verschiedenen Formen eingesetzt werden. So werden beispielsweise Mineral- und Keramikwolle als Isolationsschichten verwendet. Ein weiterer Ansatz zur Beeinflussung der Brandeigenschaften von FKV ist die Verwendung von flammhemmenden Beschichtungen. Diese werden teilweise als Lackierung oder Beschichtungen auf den FKV aufgebracht und weisen häufig eine intumeszierende Wirkung auf. Die Beschichtungen isolieren den Verbund und reflektieren Strahlungswärme, wodurch sich die Aufheizrate verzögert und geringere Temperaturen im darunterliegenden FKV vorliegen. Eine Möglichkeit ohne Beschichtungen oder Isolationmaterialien die Brandeigenschaften von FKV zu beeinflussen ist, thermisch stabile Verstärkungsfasermaterialien zu verwenden. Einerseits kann die thermische Stabilität von Verstärkungsfasern durch geeignete Vorbehandlungen beeinflusst werden, andererseits können Hochtemperaturfasern, wie z.B. Aramid- oder Basaltfasern verwendet werden. Allerdings beeinflusst ebenfalls das verwendete Matrixsystem die Brandeigenschaften der Verbunde, sodass neben der Faserverstärkung auch die Matrix entsprechend ausgewählt werden muss. Auch bei der Matrix können Hochtemperaturpolymere, wie Phenole, verwendet oder geeignete Maßnahmen getroffen werden, um die Matrix chemisch oder physikalisch zu modifizieren. In diesem Kontext spielen Flammenschutzmittel eine entscheidende Rolle. Flammenschutzmittel können der Matrix zugesetzt werden, um beispielsweise die Entflammbarkeit oder die Wärmefreisetzungsraten im Brandfall zu verringern. Viele Flammenschutzmittel sind ökologisch bedenklich und können im Brandfall die optische Dichte von Rauchgasen sowie deren Toxizität erhöhen. [12]

2.4.4 Flammschutzmittel – Wirkungsweise und Arten

Aufgrund der Brennbarkeit von Polymeren und FKV werden den Matrices oftmals Flammschutzmittel (FSM) zugegeben, um so die Brandeigenschaften zu verbessern und die Brandschutzanforderungen in Abhängigkeit von der angestrebten Anwendung zu erreichen. Hierbei sollen eine möglichst geringe Entzündlichkeit, eine geringe Flammenausbreitung und Wärmeentwicklung durch die Flammschutzmittelzugabe sichergestellt werden, sodass die Brandentstehung und –ausbreitung verhindert oder verlangsamt werden kann. Dabei sollten die flammenschutzmittelhaltigen Materialien Rauchgase mit einer möglichst geringen Dichte und Toxizität emittieren, um eine gesicherte Räumung bei verhältnismäßig guten Sichtverhältnissen und geringer Erstickungs- beziehungsweise Vergiftungsgefahr zu ermöglichen. Die Flammschutzmittel können den Verbrennungsprozess durch physikalische oder chemische Prozesse im Falle einer thermischen oder thermisch oxidativen Zersetzung durch Wärme-, Brennstoff- oder Sauerstoffentzug unterbrechen oder verlangsamen. Hierbei wirken die FSM in unterschiedlichen Phasen, wobei zwischen der kondensierten und der gasförmigen Phase unterschieden wird (**Abbildung 19**). [3]

Wirkungsweisen von Flammschutzmitteln

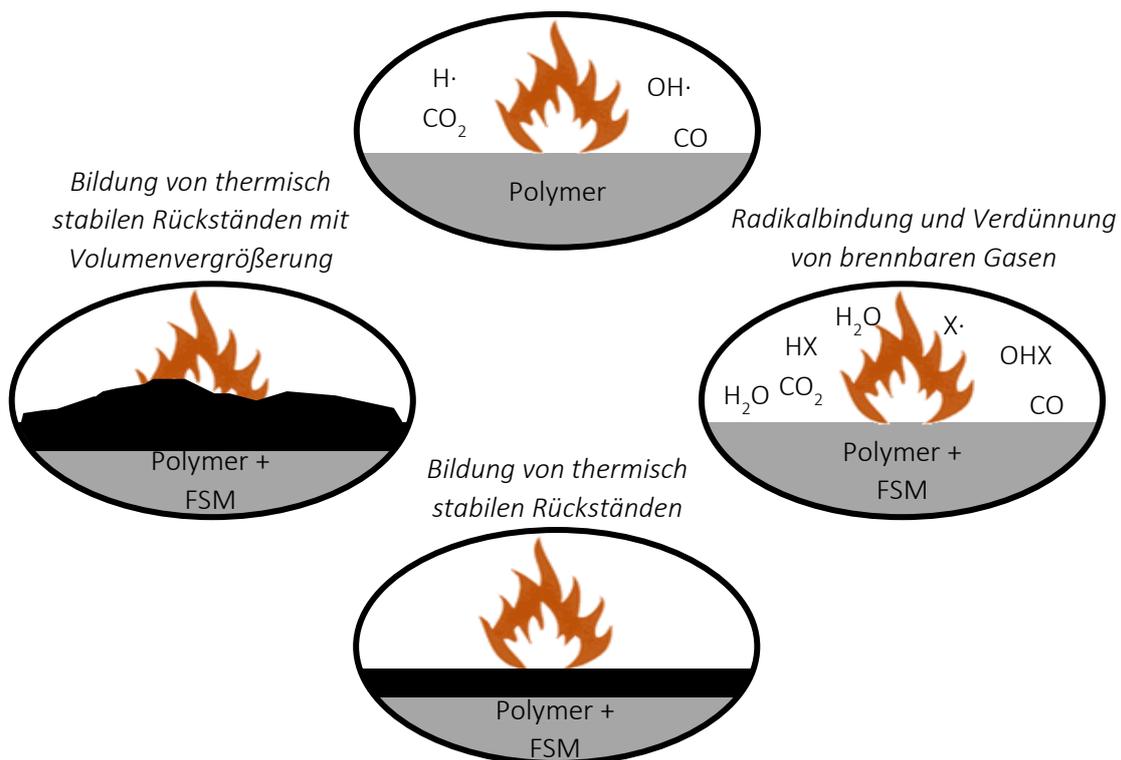


Abbildung 19: Schematische Darstellung von Wirkungsweisen der FSM in Polymeren.

FSM, die in der kondensierten Phase wirken, beeinflussen den Verbrennungsprozess und die thermische Zersetzung durch die Ausbildung von thermisch stabilen Schichten aus nicht brennbaren Rückständen. Diese thermisch stabilen Schichten dienen als thermische Isolatoren und als Barriere für brennbare Pyrolyseprodukte. Somit resultiert eine Verringerung der Wärme- und Brennstoffdiffusion. Einen

Sonderfall stellen die FSM dar, bei denen die Zersetzung zur Bildung von thermisch stabilen Rückständen in Verbindung mit einer Volumenvergrößerung (Intumeszenzschicht) führen. Diese Wirkungsweise ist in der **Abbildung 19** (links) dargestellt. Durch die Volumenzunahme können besonders dicke Barrierschichten erzielt werden. Im Gegensatz dazu zeigen andere FSM eine Wirkung in der gasförmigen Phase durch die Radikalbindung und die Verdünnung von brennbaren Gasen. Dies führt zu einer Unterbrechung, beziehungsweise zu einer Verringerung der exothermen Radikalreaktionen, wodurch weniger Wärme entsteht. [111]

Neben einer Einteilung der FSM nach der Wirkungsweise werden die FSM oftmals nach der Zusammensetzung klassifiziert. So wird beispielsweise zwischen halogenhaltigen und halogenfreien FSM unterschieden.

Halogenhaltige Flammenschutzmittel

Halogenhaltige FSM basieren oftmals auf Fluor-, Chlor- oder Brom-Verbindungen. Die Wirkungsweise dieser FSM liegt in der Gasphase, wo durch das Radikalbinden die radikalische Degradationsreaktion im Polymer oder im FKV verlangsamt wird. Hierbei umfasst der initiierende Schritt die thermische Abspaltung eines Halogenradikals. Anschließend rekombiniert das Halogenradikal mit Wasserstoff- oder Hydroxygruppen, sodass molekularer Wasserstoff, Wasser sowie Halogenwasserstoffe entstehen. Die Kettenradikale können ebenfalls rekombinieren. Dadurch wird die Kettenreaktion der thermischen Zersetzung gestört. Halogenhaltige FSM werden durch ihre hohe Wirksamkeit gekennzeichnet und beeinflussen die Brandeigenschaften bereits bei geringen Zugabemengen in einem großen Maß. Allerdings führt die thermische Zersetzung im Brandfall zur Bildung von Halogenwasserstoffen und Dioxin. Halogenwasserstoffe weisen korrosive Eigenschaften auf, während Dioxin sowohl krebserregend als auch umwelttoxisch ist. [113,114] Auch ohne eine thermische Zersetzung wirken halogenhaltige FSM auf Menschen und die Umwelt in verschiedenen Weisen. Forschungsstudien haben gezeigt, dass halogenhaltige FSM persistente Verbindungen enthalten und ein bioakkumulatives Verhalten zeigen [115]. Der Ersatz von halogenhaltigen FSM mit halogenfreien Alternativen ist daher ein Schwerpunkt in der aktuellen Forschung [113,116–127]. Eine weitere Motivation für diese Forschung bilden die strengen Grenzwerte für die Halogenwasserstoffkonzentration in den Rauchgasen, welche in Brandschutznormen festgelegt wurden. Dies schränkt die Verwendung von halogenhaltigen FSM in Anwendungsszenarien wie dem Schienenfahrzeugbau (DIN EN 45545) ein. [4,5]

Halogenfreie FSM

Neben den halogenhaltigen FSM sind eine Vielzahl halogenfreier FSM verfügbar. So können beispielsweise Flammenschutzfüllstoffe einem Polymer oder FKV hinzugegeben werden. Diese Füllstoffe sind oftmals inert, nicht brennbar und wirken in der kondensierten Phase durch den Brennstoffentzug, da sie die Menge an brennbares Material reduzieren. Insbesondere FKV mit nicht brennbaren

Verstärkungsfasern aus Glas oder Basalt verfügen bereits intrinsisch über halogenfreie Flammenschutzmittelfüllstoffe, da die Verstärkungsfasern in diesem Fall einerseits eine verstärkende und andererseits eine flammhemmende Wirkung aufweisen. Oftmals werden allerdings zusätzlich halogenfreie FSM auf Basis von Metallhydraten, wie beispielsweise Aluminiumtrihydroxid (ATH) oder Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) verwendet, um die Brandeigenschaften von Polymeren oder FKV zu beeinflussen. Diese Flammenschutzmitteltypen wirken sowohl in der gasförmigen als auch in der kondensierten Phase. Im Falle der thermischen Zersetzung spalten die Metallhydrate in einer endothermen Reaktion Wasser ab, wodurch im Brandfall Energie entzogen wird und brennbare Gase durch Wasserdampf verdünnt werden. [113,114]

Allerdings werden bei diesen FSM oftmals vergleichsweise große Mengen im Bereich von 20 – 75 Gew% benötigt, um die Brandeigenschaften der Polymere oder FKV einzustellen, sodass von einer geringen Effektivität auszugehen ist. Des Weiteren können die FSM einen negativen Einfluss auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften zeigen [111] und bei der Herstellung von FKV inhomogen verteilt vorliegen. Diese inhomogene Verteilung konnte auf einer Ansammlung der FSM während der Faserimprägnierung an den einzelnen Verstärkungsfaserlagen zurückgeführt werden [128,129].

Neben diesen halogenfreien FSM stellen phosphorhaltige FSM, welche auf Organophosphorverbindungen basieren eine vielversprechende Alternative dar. Diese sind im Vergleich zu halogenhaltigen FSM umwelt- und gesundheitsfreundlicher [113,114] und können im Vergleich zu den Metallhydraten vergleichsweise einfach zur Herstellung von FKV verwendet werden. Phosphorhaltige FSM können in Abhängigkeit zur chemischen Struktur der Phosphorverbindungen sowie in Abhängigkeit zum Oxidationsgrad sowohl in der kondensierten als auch in der gasförmigen Phase wirken (**Abbildung 20**). Mit steigendem Oxidationsgrad nimmt die Gasphasenaktivität der Phosphorverbindungen ab, wohingegen die Aktivität in der kondensierten Phase steigt. Somit wirken phosphorhaltige FSM, die auf Phosphinatverbindungen (Oxidationsstufe des Phosphors von +1) basieren, eher in der Gasphase. Phosphorhaltige FSM, die Phosphonat (Oxidationsstufe des Phosphors von +3) oder Phosphatverbindungen (Oxidationsstufe des Phosphors von +5) beinhalten, zeigen eher eine Aktivität in der kondensierten Phase. [130]

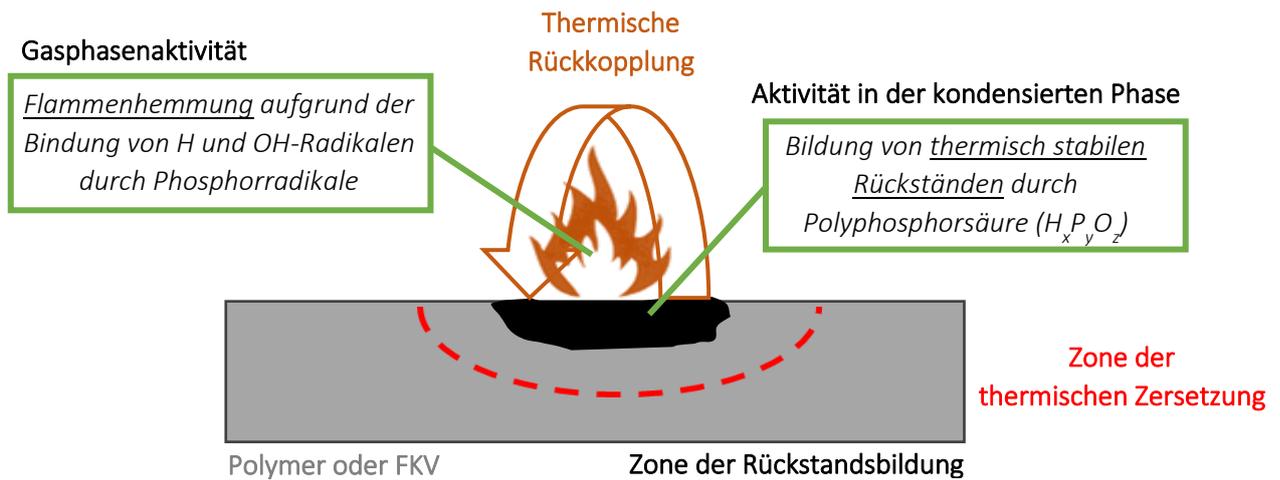


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Wirkungsweise von phosphorhaltigen FSM.

Durch die thermische Zersetzung der Phosphorverbindungen kann Phosphorpentoxid (P_2O_5) entstehen, welches in einem zweiten Schritt zu Polyphosphorsäure ($H_xP_yO_z$) hydrolysiert. Diese reagiert in der kondensierten Phase mit dem umgebenen Polymer und trägt zur Bildung von kohlenstoffreichen und nicht brennbaren Rückständen bei. [131] Ferner wurde für manche Systeme eine flammhemmende Wirkung in der Gasphase durch das Binden von Radikalen nachgewiesen (Abbildung 21). In Folge der Radikalbindung ist eine reduzierte exotherme Umwandlung von Kohlenstoffmonoxid zu -dioxid in der Gasphase zu beobachten. [132,133] Dadurch steigt der Anteil an Kohlenstoffmonoxid in den Rauchgasen an. Kohlenstoffmonoxid ist ein giftiges Gas mit erstickender Wirkung und ein typisches Produkt einer unvollständigen Verbrennung [134].

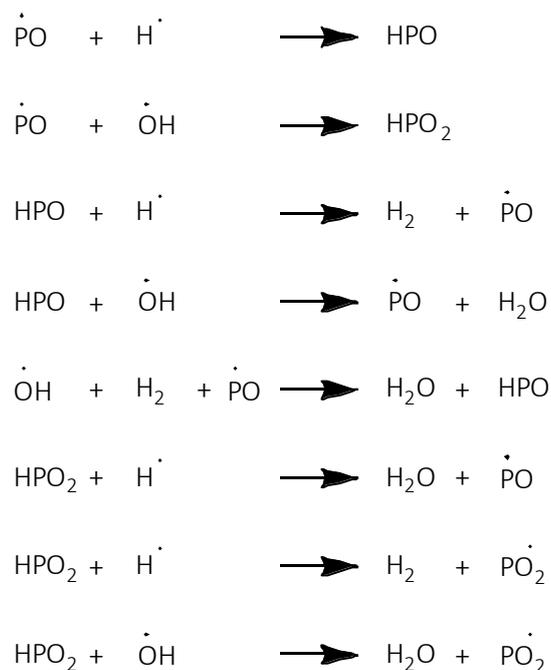
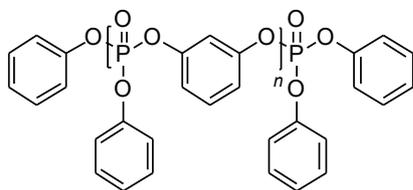
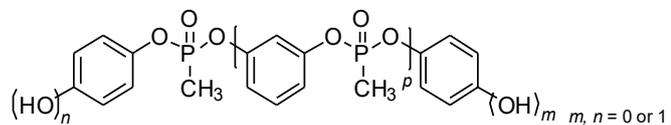


Abbildung 21: Gasphasenaktivität von phosphorhaltigen FSM durch Radikalreaktionen.

Aus der Literatur sind eine Vielzahl von unterschiedlichen organischen FSM auf Basis von Phosphorverbindungen bekannt. Die FSM Resorcinol-bis(diphenylphosphat) (RDP) und Poly(1,3-phenylenmethylphosphonat) (PMP) haben Phosphorgehalte von 10,7 Gew% im Falle von RDP [135] und von 17,5 Gew% im Falle von PMP [126], wobei die Phosphorverbindungen unterschiedliche Oxidationsgrade aufweisen. Der Phosphor im RDP liegt in Form von Phosphaten vor, wohingegen Phosphonate im FSM PMP eingebunden sind (**Abbildung 22**). Phosphate und Phosphonate verfügen über vergleichsweise hohe Oxidationsstufe von +5 und +3. Somit ist zu erwarten, dass sowohl RDP mit den Phosphaten als auch PMP mit den Phosphonaten vermehrt in der kondensierten Phase durch Bildung von Polyphosphorsäure ($H_xP_yO_z$) wirken. Somit verfügen diese FSM über eine geringere Gasphasenaktivität als beispielsweise phosphorhaltige FSM auf Basis von Phosphinatverbindungen. [130]



Resorcinol-bis(diphenylphosphat)



Poly(1,3-phenylenemethylphosphonat)

Abbildung 22: Strukturformel von Resorcinol-bis(diphenylphosphat) und Poly(1,3-phenylenmethylphosphonat); Indizes n und p = Anzahl der Wiederholeinheiten.

Neben den Brandeigenschaften beeinflussen Resorcinol-bis(diphenylphosphat) (RDP) und Poly(1,3-phenylenmethylphosphonat) (PMP) sowohl die Verarbeitungs- als auch die Polymerisationseigenschaften der Matrices, in denen sie eingesetzt werden. So zeigt RDP einen viskositätsverringernenden Einfluss auf Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol-Co-Polymere [114,136]. Das dort verwendete FSM basiert auf einem oligomeren Phosphatester und verfügt über eine bis sieben Wiederholungseinheit(en) ($1 \leq n \leq 7$) mit einer molekularen Masse zwischen 574,5 und 2063 g/mol [137]. RDP hat eine geringe molekulare Masse und weist eine Viskosität von 0,105 Pa·s bei einer Temperatur von 55 °C auf. [135] PMP hingegen hat eine mittlere molekulare Masse von $M_n = 1400$ g/mol [126] und verfügt über sechs bis sieben Wiederholungseinheiten ($6 \leq p \leq 7$). Dies führt dazu, dass bei einer Temperatur von 120 °C eine Viskosität von 2,2 Pa·s vorliegt [138]. Allerdings zeigt PMP bei der Verwendung in Epoxidsystemen in Anwesenheit von Imidazol einen katalytischen Einfluss auf die Polymerisation [114,126,139]. PMP weist an den Enden der Wiederholungseinheit phenolische Hydroxyendgruppen auf. Die Häufigkeit des Vorkommens der Hydroxyendgruppen liegt beim PMP zwischen keiner und zwei pro Oligomer. Phenolische Hydroxygruppen können einen initiiierenden Effekt

auf die Ringöffnung von Benzoxazin haben und dadurch die Polymerisationstemperatur herabsetzen, was auf die Protonierung des Oxazinrings zurückgeführt wird. [33,34]

Daher wurden diese zwei phosphorhaltigen FSM ausgewählt, um im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchen, wie sich die FSM einerseits auf die Brandeigenschaften von polybenzoxazinbasierten FKV auswirken und andererseits, wie diese die Verarbeitungs- und Polymerisationseigenschaften von Benzoxazinen beeinflussen.

2.5 Analyseverfahren

Rheologische Untersuchungen

Rheologische Untersuchungen sind Messverfahren zur Bestimmung von rheologischen Kenngrößen, wobei oftmals für die Bewertung von Flüssigkeiten oder Schmelzen zur Herstellung von FKV die rheologische Kenngröße der dynamischen Viskosität η verwendet wird. Zur Bestimmung dieser Kenngröße können beispielsweise Kegel-Platte oder Platte-Platte-Viskosimeter verwendet werden. Im Fall der Platte-Platte-Viskosimeter basiert das Messprinzip darauf, dass sich die Messflüssigkeit in einem Spalt zwischen zwei Platten befindet, wobei eine von diesen Platten rotiert, während die Andere steht. Die Schergeschwindigkeit wird aus der Geometrie der Messanordnung in Verbindung mit der Geschwindigkeit der rotierenden Platte berechnet. Des Weiteren wird das anliegende Drehmoment, welches zur Aufrechterhaltung der Bewegung notwendig ist, gemessen. Aus diesen Werten kann sowohl die Schubspannung als auch die Viskosität bestimmt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die dynamische Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit gemessen, um das rheologische Verhalten während der Faserimprägnierung besser verstehen zu können. Hierzu wurden die Anfangsviskosität, die Zeit bis zum Erreichen einer bestimmten Viskosität bei konstanter Temperatur und die notwendige Temperatur bis zum Erreichen einer definierten Viskosität bestimmt. [140,141]

Thermogravimetrische Analysen

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) ist ein Messverfahren zur Analyse der temperatur- und zeitabhängigen Massenänderung einer Probe unter definierten Prüfbedingungen. Hierzu wird die Probe in einem Tiegel aus beispielsweise Platin oder Aluminiumoxid eingewogen und in einem Ofen einem Temperatur-Zeit Verlauf unterzogen. Während der Analyse können anaerobe oder oxidative Prüfbedingungen eingestellt werden. Typischerweise wird eine Probenmasse von wenigen Milligramm verwendet, um hohe Erwärmungsraten und geringe Temperaturgradienten zwischen Probenoberfläche und -kern zu erreichen. Der Tiegel mit der Probe ist auf einen Probenhalter positioniert, welcher mit einer Waage gekoppelt ist. Beim Aufheizen mit einer definierten Heizrate verdampfen flüchtige Bestandteile und thermische, beziehungsweise thermisch oxidative Zersetzungsreaktionen beginnen. Die dabei gemessenen Massenverluste oder -zunahmen in Verbindung mit der entsprechenden Temperatur stellen spezifische Merkmale für das Verhalten eines Materials bei der thermischen oder thermisch oxidativen Zersetzung dar. [142,143]

Analyseverfahren nach UL94 Prüfvorschrift

Die Prüfvorschrift UL94 (*Underwriters Laboratories*) beinhaltet eine Prüfung zur Bewertung der Reaktion eines Materials auf eine Beflammung mit einer offenen Flamme und ist dazu geeignet, die Brennbarkeit von definierten Prüfkörpern zum Beginn eines Brandes zu beschreiben. [143] Die Prüfvorschrift ist unter anderem in den Normen IEC/DIN EN 60695-11-10 und -20 beschrieben, wobei eine Probengeometrie

mit den Abmessungen von $125 \text{ mm} \times 13 \text{ mm} \times d$ in mm (d entspricht der Dicke) verwendet wird. Die Probekörperdicke beeinflusst die Reaktion des Probekörpers auf die Beflammung, sodass die Klassifizierung nur für die geprüfte Probekörperdicke gilt. In der vorliegenden Arbeit wird eine Klassifizierung nach Vertikalprüfung durchgeführt. Der Versuchsablauf umfasst eine vertikale Einspannung der Probe in einem Stativ und eine Beflammung dieser mit einer offenen Flamme. Hierzu finden Bunsenbrenner Verwendung, welche entsprechend der angestrebten Klassifizierung mit einer Leistung von 50 Watt betrieben werden. Bei der Prüfung ist die Flamme zweimal für ein Zeitintervall von 10 s von unten auf den Probekörper zu richten. Sowohl die Brennzeit nach dem Entfernen der Flamme als auch gegebenenfalls abfallende und brennende Teile oder Flüssigkeiten sind zu dokumentieren. Die Klassifizierungen bei der Vertikalprüfung umfassen V-0, V-1 sowie V-2. Im Falle der V-2 Klassifizierung verlöschen die vertikal eingespannten Proben innerhalb von 30 Sekunden, wobei ein brennendes Abtropfen von Kunststoffschmelze zulässig ist. Dieses Abtropfen von brennenden Flüssigkeiten ist in der V-1 Klassifizierung nicht zulässig. Die höchste Klassifizierung entspricht V-0, da hier ein Verlöschen der Flamme innerhalb von 10 Sekunden vorgeschrieben wird, wobei ebenfalls keine brennenden Flüssigkeiten abtropfen und die Proben maximal 30 Sekunden nachglimmen dürfen. [144]

Analyseverfahren zur Bestimmung des Sauerstoffindex

Die Prüfung zur Bestimmung des Sauerstoffindex, auch *Limiting Oxygen Index (OI oder LOI)* genannt, ist ein Verfahren zur Bewertung der Reaktion eines Materials auf eine Beflammung mit einer offenen Flamme. Hierbei wird die Sauerstoffkonzentration eines Sauerstoff-Stickstoff-Gemisches, unter dem die Prüfung abläuft, verändert und die Reaktion des Materials auf die Beflammung bewertet. [145] Die Prüfvorschriften sind in der Normen EN ISO 4589-2 beschrieben und die Probengeometrie umfasst die Abmessungen von $100 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times d$ in mm, wobei d der Dicke entspricht. Der Probekörper wird in vertikaler Ausrichtung in einem Glasrohr in einem Stativ befestigt. Anschließend wird mit einem definierten und konstanten Volumenstrom ein Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch von unten eingeleitet. Der Probekörper wird von oben mittels offener Flamme entzündet. Die Zündflamme wird entfernt und der Probekörper brennt in einer kerzenähnlichen Form, wobei einerseits die Brenndauer und andererseits die Brandausbreitung nach unten dokumentiert werden. Der Ablauf der Prüfung sieht vor, dass bei einer Brenndauer von mehr als 180 s oder einer Brandausbreitung von mehr als 50 mm nach unten, die Sauerstoffkonzentration im folgenden Versuch reduziert wird. Im Falle, dass die beschriebenen Bedingungen nicht erfüllt werden, wird die Sauerstoffkonzentration im folgenden Versuch erhöht. [146] Das Prüfprinzip basiert darauf, dass für die Verbrennung Sauerstoff benötigt wird. Je mehr Sauerstoff für die Verbrennung benötigt wird, desto weniger leicht entzündlich und desto weniger brennbar ist das Material. Das Prüfverfahren ist somit dafür geeignet, die Brennbarkeit von definierten Prüfkörpern unter definierten Prüfbedingungen miteinander zu vergleichen. [143]

Rauchgaskammertest

Rauchgaskammertests (beziehungsweise *Smoke Chamber Test*) dienen zur Bestimmung der Zusammensetzung von den im Brandfall freigesetzten Rauchgasen sowie deren optische Dichte und Toxizität. Sie charakterisieren das Verhalten von Materialien, die mit einer definierten Wärmestrahlung belastet werden und in Folge dessen durch thermische Zersetzungsprozesse und gegebenenfalls durch Verbrennungsprozesse darauf reagieren. Prinzipiell umfasst der Prüfablauf, dass durch die thermische, beziehungsweise durch die thermisch oxidative Zersetzung brennbare, gasförmige Abbauprodukte entstehen, welche sich gegebenenfalls im Verlaufe der Prüfung selbstentzünden. Diese Rauchgase sammeln sich in der Rauchgaskammer an. Bedingt durch die Rauchgase verdunkelt sich die Prüfkammer. Die spezifische optische Dichte der Rauchgase in der Prüfkammer wird kontinuierlich gemessen und kann als Funktion der Zeit dargestellt werden. Die spezifische optische Dichte kann genutzt werden, um die Auswirkungen eines Materials im Brandfall auf die Sichtverhältnisse zu bewerten. [145] Zusätzlich wird die Rauchgaszusammensetzung mit Hilfe eines Fourier-Transformations-Infrarotspektrometers analysiert, um die Konzentration von definierten Gasen zu messen. Diese Gase werden in der Norm EN 45545-2 festgelegt und umfassen Kohlendioxid (CO₂), Kohlenmonoxid (CO), Cyanwasserstoff (HCN), Stickoxide (NO und NO₂), Schwefeldioxid (SO₂), Chlorwasserstoff (HCl), Fluorwasserstoff (HF) und Bromwasserstoff (HBr). Eine Messung erfolgt sowohl nach 4 Minuten Prüfdauer als auch nach 8 und 10 Minuten. Der *Conventional Index of Toxicity (CIT_G)*, auch Rauchgastoxizitätsindex, kann entsprechend der Prüfnorm berechnet werden und beinhaltet die jeweilige Konzentration sowie einen spezifischen Faktor für die Toxizität der oben genannten Gase. Je geringer der CIT_G, desto geringer ist die Vergiftungs- und Erstickungsgefahr im Brandfall. [5]

In der vorliegenden Arbeit werden die Rauchgaskammertests in Anlehnung an die Prüfnorm ISO 5659 - 2 durchgeführt. Die Probengeometrie entspricht den Abmessungen von 75 mm x 75 mm x 4 mm. Die Probe wird in horizontaler Ausrichtung in die Prüfvorrichtung eingespannt und durch einen Heizstrahler mit einer definierten Wärmestrahlung von 50 kW/m² beaufschlagt. [147]

Kegelkalorimetrie

Die Kegelkalorimetrie (beziehungsweise *Cone Calorimetry*) basiert auf kalorimetrischen Untersuchungen und dient zur Bestimmung der im Brandfall freigesetzten Wärme. Das Messverfahren charakterisiert das Verhalten von Materialien, die mit einer definierten Wärmestrahlung belastet werden und in Folge dessen durch thermische Zersetzungsprozesse und gegebenenfalls durch Verbrennungsprozesse darauf reagieren.

Prinzipiell umfasst der Prüfablauf, dass durch die thermische, beziehungsweise durch die thermisch oxidative Zersetzung brennbare, gasförmige Abbauprodukte entstehen. Diese brennbaren Gase sammeln sich oberhalb der Probe und können sich durch eine Pilotflamme entzünden, sobald ein

brennbares Gas-Luftgemisch vorliegt. Hierbei werden die Wärmefreisetzungseigenschaften der Materialien durch eine indirekte Messung bestimmt. Die Verbrennungswärme ist proportional zu der für die Verbrennung benötigten Menge an Sauerstoff. [145] In der vorliegenden Arbeit werden die kalorimetrischen Untersuchungen mit dem Kegelkalorimeter nach der Prüfnorm ISO 5660 durchgeführt. Es wurde eine Probengeometrie von 100 mm x 100 mm verwendet. Die Probe wurde in horizontaler Ausrichtung in die Prüfvorrichtung eingespannt und durch einen kegelförmigen Heizstrahler mit einer definierten Wärmestrahlung von 50 kW/m^2 unter Anwesenheit einer Pilotflamme beaufschlagt. [147]

3 Motivation und Zielsetzung

Motivation

Die hohe thermische Stabilität von Polybenzoxazinen ist auf deren Polymerstruktur zurückzuführen. Diese aromatisch aufgebauten und mit Heteroatomen durchsetzten Polymere emittieren im Brandfall weniger Wärme und bilden einen höheren Anteil an nicht brennbaren Rückständen als Polymere mit einer aliphatischen Polymerstruktur. Darüber hinaus ist die Ringöffnungspolymerisation der Benzoxazine nebenproduktfrei und gekennzeichnet durch einen geringen Volumenschumpf in Verbindung mit einer geringen Polymerisationsenthalpie. [23]

Trotz dieser vielversprechenden Eigenschaften haben Polybenzoxazine keine breite Marktdurchdringung in industriellen Anwendungen gefunden, was maßgeblich auf die herausfordernden Verarbeitungseigenschaften der Benzoxazine zurückgeführt werden kann. Bei der Herstellung von FKV auf Basis von Polybenzoxazinen sind oftmals hohe Verarbeitungstemperaturen im Bereich von 100 bis 160°C, bedingt durch die hohe Viskosität des Benzoxazins [25,26,35] sowie hohe Polymerisationstemperaturen im Bereich von 180 bis 250 °C [23,24,26] notwendig. Des Weiteren haben folgende verarbeitungs- und anwendungsrelevante Eigenschaften einen breiten Einsatz des Werkstoffs bisher verhindert:

- hohe Verarbeitungs- und Polymerisationstemperaturen sowie -zeiten der Benzoxazine,
- fehlende werkstoffspezifische Fertigungsverfahren zur Herstellung porenfreier polybenzoxazinbasierter FKV,
- fehlendes Verständnis über die Wirkungsweise von Einzelkomponenten auf die resultierenden Verbundeigenschaften hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften und des Brandverhaltens,
- fehlende Konzepte für eine werkstoffgerechte Anbindung (Fügeverfahren) dieser neuartigen Werkstoffe an existierenden Primärstrukturen.

Diese Arbeit soll polybenzoxazinbasierte FKV mit deutlich verbessertem Eigenschaftsprofil und mit geeigneten Fertigungs- und Fügeverfahren zugänglich machen. Um dies zu erreichen, sollen phosphorhaltige Flammenschutzmittel dazu genutzt werden, die Verarbeitungs- und Polymerisationstemperaturen sowie -zeiten eines Benzoxazins herabzusetzen und die Wärmefreisetzung und Rauchgasemission der FKV zu reduzieren. Dabei gilt es zu untersuchen, inwiefern die phosphorhaltigen Flammenschutzmittel, die Polybenzoxazinmatrix und die Verstärkungsfasern miteinander in Wechselwirkung treten. Solch polybenzoxazinbasierte FKV könnten für den Leichtbau im Verkehrswesen eingesetzt werden und gleichzeitig einen Beitrag zum sicheren Reisen liefern.

Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit sollen polybenzoxazinbasierte FKV mit entsprechenden Fertigungs- und Fügetechnologien sowie deren Einfluss auf die allgemeinen Materialeigenschaften und das Brandverhalten erforscht werden. Dabei werden verschiedene konventionelle Verfahren zur Faserverbundfertigung herangezogen und entsprechend der Rohstoffeigenschaften, wie Aggregatzustand, Viskosität und Polymerisationsverhalten, angepasst. Mit dem Ziel Brandeigenschaften polybenzoxazinbasierter FKV gezielt einstellen zu können, werden zwei phosphorhaltige FSM und drei Verstärkungsfasermaterialien eingesetzt. Dabei soll deren Einfluss auf die Faserverbundfertigung sowie auf die finalen mechanischen Materialeigenschaften und das Brandverhalten untersucht werden. In Abhängigkeit von der Konzentration und des Flammschutzmitteltyps werden die Verarbeitungseigenschaften der Benzoxazinformulierungen erforscht und mit den erzielten Materialeigenschaften korreliert.

Es wurden die beiden phosphorhaltigen FSM Poly(1,3-phenylenmethylphosphonat) (PMP) und Resorcinol-bis(diphenylphosphat) (RDP) ausgewählt. Diese FSM sollen nicht nur die Brandeigenschaften der FKV verbessern, sondern gleichzeitig die Viskosität und Polymerisationstemperaturen senken. Darüber hinaus wird ein Oberflächenvorbehandlungsverfahren in Kombination mit zwei Fügeverfahren auf Basis von Kleb- und Nietprozessen zum Fügen von faserverstärkten Polybenzoxazin erforscht. Dabei wird der Einfluss des Verstärkungsfasermaterials mit den mechanischen Eigenschaften der Verbindungen korreliert. Aus den beschriebenen Arbeitsschritten sollen folgende Materialstruktur-, Verarbeitungs- und Eigenschaftsbeziehungen abgeleitet werden:

- Zusammenhang zwischen Fertigungsverfahren und den resultierenden mechanischen FKV-Materialeigenschaften
- Einfluss phosphorhaltiger FSM auf verarbeitungsrelevante Eigenschaften, wie Viskosität und Polymerisationstemperatur, eines Benzoxazins
- Effekt der Einzelkomponenten FSM und Faserverstärkung sowie deren Wechselwirkung (Faser-Matrix-Haftung) untereinander auf die mechanischen und thermischen Materialeigenschaften sowie das Brandverhalten
- Zusammenhang zwischen Fügeverfahren, Faserverstärkung und den resultierenden mechanischen Materialeigenschaften der Verbindungen

Diese Material-Eigenschaftsbeziehungen sollen die komplexen Zusammenhänge zwischen den Einzelkomponenten, wie den FSM oder das Verstärkungsfasermaterial, und den Eigenschaften der resultierenden Werkstoffe aufklären. Zusätzlich soll eine Integration in bestehende Strukturen durch geeignete Fügeverfahren zugänglich gemacht werden. Ein vertieftes Verständnis über die Wirkungsweise von Fertigungs- und Fügeverfahren sowie von Einzelkomponenten in

polybenzoxazinbasierten FKV kann es in Zukunft möglich machen, die Eigenschaften gezielt einzustellen. Dadurch sollen die FKV sowohl den Anforderungen an den Leichtbau als auch an den Brandschutz in vielen verschiedenen Anwendungen gerecht werden. Dies würde somit einen Beitrag zur Erfüllung der EU-Bestrebungen zur Verminderung der Treibhausgasemission leisten und gleichzeitig den Schutz von Leben und Gesundheit sowie von Sachwerten sicherstellen.

4 Synopsis und Diskussion der Teilarbeiten

Die aus dieser Forschung resultierenden Erkenntnisse sind in vier unterschiedlichen wissenschaftlichen Arbeiten (**Abbildung 23**) zusammengefasst worden. Diese wissenschaftlichen Abhandlungen sind im Einzelnen im **Kapitel 6** aufgeführt. Die wissenschaftlichen Erkenntnisse werden in der folgenden Diskussion miteinander in Verbindung gebracht und komplexe Materialstruktur-, Verarbeitungs- und Eigenschaftsbeziehungen verdeutlicht. Das gelingt durch eine gezielte Korrelation der Verarbeitungs- und Materialeigenschaften, der eingesetzten FSM und Verstärkungsfasern sowie der finalen Werkstoffe.

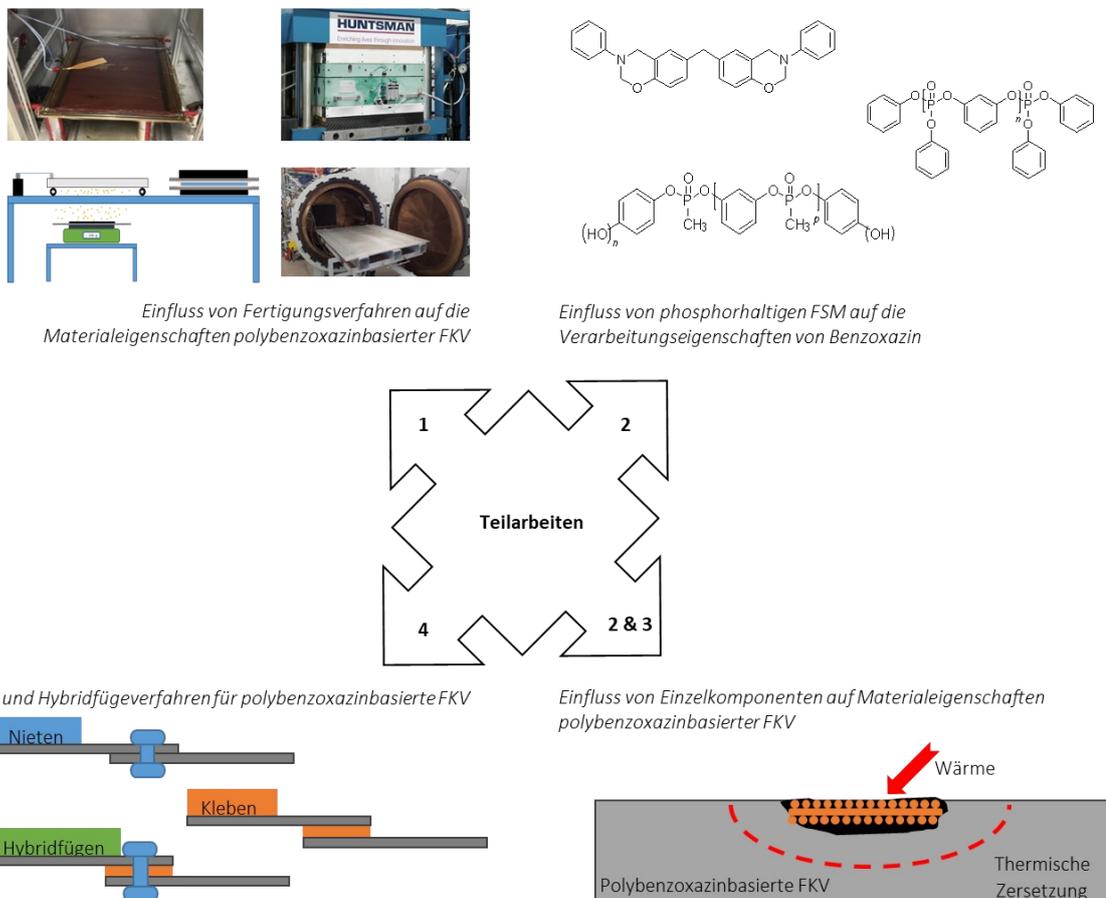


Abbildung 23: Übersicht über Inhalt und Zusammenhang zwischen den Teilarbeiten.

Im Vergleich zum Stand der Technik werden durch diese Arbeiten im Wesentlichen die folgenden Punkte zugänglich gemacht:

- Werkstoffgerechte Fertigungsverfahren zur Herstellung von porenfreien basaltfaserverstärkten Polybenzoxazin-Verbunden
- Prepolymerformulierungen auf Basis von Benzoxazinen und phosphorhaltigen FSM mit verbesserten Verarbeitungseigenschaften
- basaltfaserverstärkte Polybenzoxazinverbunde mit phosphorhaltigen FSM, welche eine geringere Entflammbarkeit und höhere Materialintegrität in der Phase der Brandentstehung durch eine reduzierte Delamination während der Verbrennung zeigen
- Polybenzoxazinverbunde mit unterschiedlichen Verstärkungsfasermaterialien, die inhärent thermisch stabil sind
- Kleb- und Hybridfügeverfahren für faserverstärkte Polybenzoxazinverbunde mit unterschiedlichen Verstärkungsfasermaterialien

4.1 Einfluss der Fertigungsverfahren auf Materialeigenschaften polybenzoxazinbasierter FKV

In der Literatur werden verschiedene Fertigungsverfahren zur Herstellung von polybenzoxazinbasierten FKV beschrieben. Allerdings unterscheiden sich die hergestellten FKV maßgeblich in der Zusammensetzung, sodass die Bestimmung des Einflusses der unterschiedlichen Fertigungsverfahren auf die Materialeigenschaften der FKV bisher nicht möglich ist.

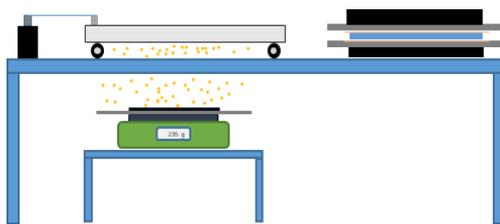
Daher wird der Einfluss von unterschiedlichen Fertigungsverfahren auf die resultierenden physikalischen und mechanischen Eigenschaften basaltfaserverstärkter Polybenzoxazinverbunde in der **Teilarbeit 1** erforscht. Des Weiteren werden neue Fertigungsverfahren betrachtet, die porenfreie FKV auf Basis eines Bisphenol-F und Anilin basierten Polybenzoxazins (PBF-a) zugänglich machen sollen. Hierbei wird untersucht, inwiefern sich unterschiedliche Prozessdrücke bei der FKV-Herstellung auf die resultierenden Materialeigenschaften auswirken. Fertigungsverfahren, wie die Vakuuminfusion (VI), das pulverbasierte Handlaminieren (HL) und das Formpressen (*Dynamic Fluid Compression Molding* (DFCM)) mit einer Aushärtung im Ofen sowie Verfahren auf Basis der Aushärtung von vorimprägnierten Laminaten im Autoklaven (AH) werden untersucht (**Abbildung 24**). Die Fertigungsverfahren sind im **Kapitel 2.3.1** genauer beschrieben.



Vakuuminfusion



Formpressen



Handlaminierverfahren



Autoklav-Aushärtung

Abbildung 24: Fertigungsverfahren zur Herstellung von polybenzoxazinbasierten FKV.

Die Herstellungsverfahren VI, DFCM und AH führen zu porenfreien FKV (**Abbildung 25, rechts**), welche eine quasi statische Zugfestigkeit im Bereich von 600 – 685 MPa, ein Elastizitätsmodul oberhalb von 31 GPa und eine Bruchdehnung zwischen 2,1 und 2,6 % aufweisen (**Abbildung 25, links**). Des Weiteren haben diese FKV Faservolumenanteile oberhalb von 50 Vol% und Materialstärken im Bereich von 3,5 bis 4,1 mm.

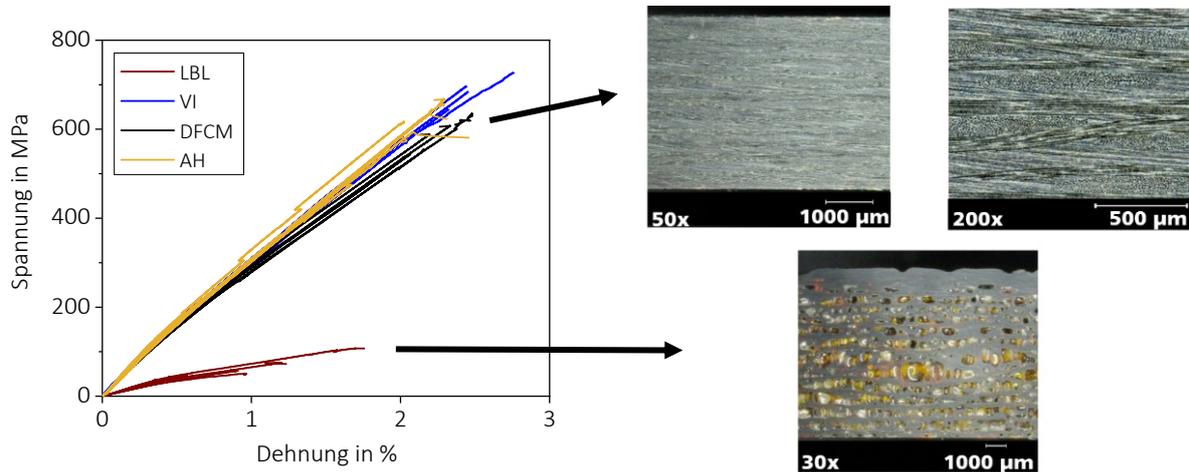


Abbildung 25: Spannungs-Dehnungs-Verläufe aus quasistatische Zugversuche nach DIN EN ISO 527-4 sowie lichtmikroskopische Aufnahmen von Querschnitten mit Vergrößerungen von 30, 50 und 200.

Quelle: Entnommen aus Teilarbeit 1, Wolter, 2021

Die im Autoklaven hergestellten FKV zeigen den höchsten Faservolumenanteil (62 %), die größte Probendichte ($1,98 \text{ g/cm}^3$) und die geringste Materialstärke (3,45 mm), was mit dem vergleichsweise hohen Druck von 15 bar beim Konsolidieren und Aushärten der vorimprägnierten Verstärkungsfaserlagen zu erklären ist. Durch den hohen Druck komprimieren sich die vorimprägnierten Lamine, woraus die geringe Materialstärke und der hohe FVG resultieren. Darüber hinaus führt der hohe Druck dazu, dass Gasblasen, welche durch eingeschlossene flüchtige Stoffe entstehen, kollabieren und somit porenfreie Verbunde resultieren. Die im Autoklaven hergestellten FKV zeigen das höchste Elastizitätsmodul von 35 GPa und die geringste Bruchdehnung von 2,1 %. Dies ist ebenfalls auf den hohen Druck beim Aushärten zurückzuführen, da bedingt durch das Kompaktieren der Verstärkungsfasern, die Faserwelligkeit des Gewebes mit steigendem Druck reduziert wird. Durch die geringere Welligkeit der Fasern ergibt sich eine bessere Ausrichtung der Verstärkungsfasern in Zugrichtung und somit ein höheres Elastizitätsmodul.

Die vakuuminfundierten FKV zeigen einen geringeren FVG, ein geringeres Elastizitätsmodul sowie höhere Materialstärken im Vergleich zu den FKV, welche im Autoklaven bei 15 bar ausgehärtet wurden. Dies ist hauptsächlich auf den niedrigeren Druck bei der Aushärtung im Ofen zurückzuführen. Allerdings zeigen diese FKV auch die höchste Festigkeit und Bruchdehnung, trotz des geringen Druckes bei der Aushärtung. Bei dem Formpressverfahren findet während der Faserimprägnierung und der Aushärtung

ein Druck von 65 bar Anwendung. Die resultierenden FKV weisen im Vergleich zur AH und VI höhere Materialstärken und einen geringeren FVG auf. Das bedeutet, dass bei diesem Fertigungsverfahren, trotz des vielfach höheren Drucks, keine Kompaktierung des FKV erfolgt. Der Grund hierfür ist das geschlossene Werkzeug, welches für das Formpressen eingesetzt wird. In diesem geschlossenen Werkzeug erhöht sich der hydrostatische Druck, wobei keine schmelzflüssigen Prepolymere austreten können und somit keine Kompaktierung erfolgt. Allerdings bietet das Formpressverfahren dadurch die Möglichkeit, FKV mit definierten Materialstärken, FVG und sehr glatten Oberflächen herzustellen.

FKV, die mit dem pulverbasierten Handlaminierverfahren hergestellt werden, weisen eine vergleichsweise hohe Porosität auf (**Abbildung 25, rechts unten**). Die dortige Porenbildung wird auf flüchtige Bestandteile, welche während der Aushärtung aus den Prepolymeren austreten, zurückgeführt. Des Weiteren zeichnen sich diese FKV durch geringere mechanische Eigenschaften bezüglich der Zugfestigkeit (- 90 %), Bruchdehnung (- 50 %) und des Elastizitätsmoduls (- 77 %) aus (**Abbildung 25, links**). Die geringeren mechanischen Kennwerte sind auf die Anwesenheit von Poren und mikrostrukturelle Defekte zurückzuführen. Poren verhindern eine effektive Übertragung von den anliegenden Spannungen zwischen den Verstärkungsfasern, verringern die Faser-Matrix-Grenzflächenbindung, stellen Ausgangspunkte für einen Anriss dar und verursachen eine inhomogene Spannungsverteilung durch ihre Kerbwirkung. [6]

Das Vakuuminfusionsverfahren mit direkter Ofenaushärtung wird im Verlaufe der vorliegenden Arbeit zur Herstellung von flammschutzmittelhaltigen polybenzoxazinbasierten FKV mit unterschiedlichen Faserverstärkungen verwendet (**Teilarbeiten 2 - 4**). Daher musste das Fertigungsverfahren um den Prozessschritt des Einbringens von den FSM ergänzt werden: Vor der Vakuuminfusion werden die Prepolymerformulierungen durch einfaches Mischen und Entgasen der unter Vakuum in einem Rotationsmischer entgast und homogenisiert.

Des Weiteren beeinflussen die phosphorhaltigen FSM die Verarbeitungseigenschaften des Benzoxazins im Hinblick auf die Viskosität und Polymerisation, was im **Kapitel 4.2** beschrieben wird. Dennoch zeigen die flammenschutzmittelhaltigen Polybenzoxazinverbunde in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen eine homogene Zusammensetzung mit vollständig imprägnierten Verstärkungsfasern und porenfreien Querschnitten (**Abbildung 26**).

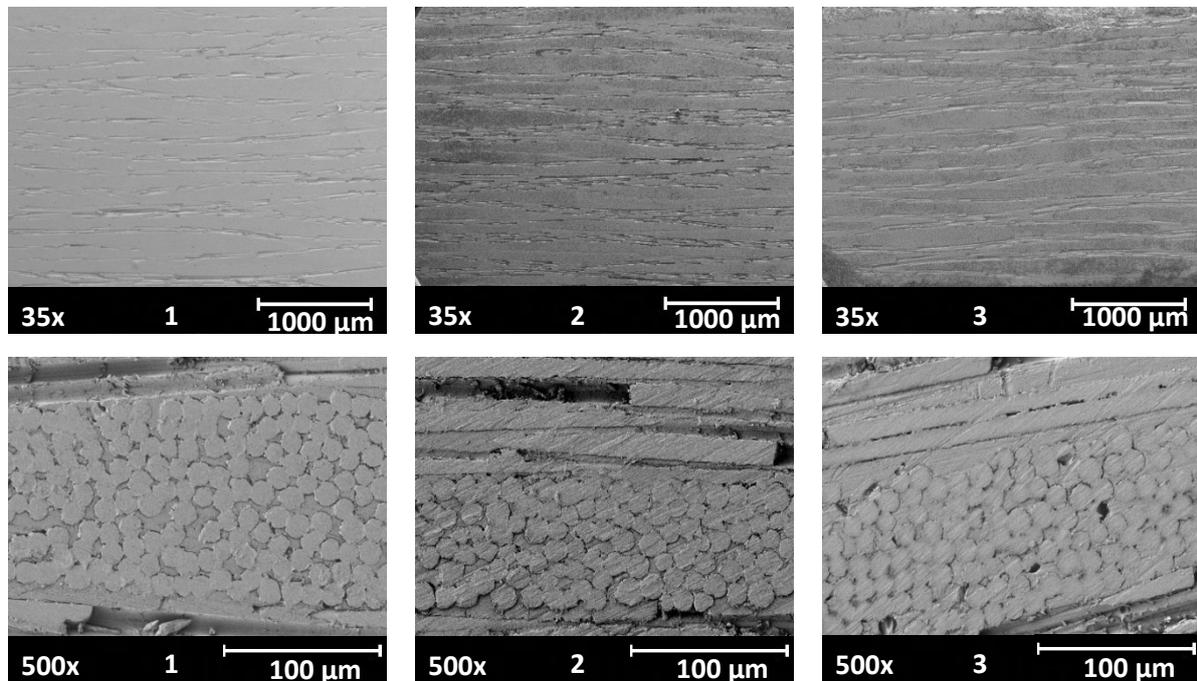


Abbildung 26: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen mit einer Vergrößerung von 35 und 500 x von Basalt-Polybenzoxazin-Verbunde: (1) ohne FSM, (2) mit 10 Gew% RDP und (3) mit 3 Gew% PMP.

Quelle: Entnommen aus Teilarbeit 2, Wolter, 2021, S.555

Die **Teilarbeit 2** zeigt daher, dass das Vakuuminfusionsverfahren zur Herstellung von polybenzoxazinbasierten FKV mit phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln geeignet ist. Allerdings konnte ebenfalls gezeigt werden, dass die Viskosität und die Polymerisationseigenschaften der Matrix für das Vakuuminfusionsverfahren relevant sind. Im Falle des phosphorhaltigen FSM PMP ist es bedingt durch seine viskositätserhöhende und reaktionsbeschleunigende Wirkung auf das Benzoxazin nicht möglich, beliebig hohe Konzentrationen zu wählen (siehe: **Kapitel 4.2**). So kann das FSM PMP lediglich zu 3 Gew% der Matrix zugesetzt werden, damit die Matrix noch über eine ausreichend geringe Viskosität und ausreichend lange Verarbeitungszeit für die Faserimprägnierung bei der Vakuuminfusion verfügt. Des Weiteren wird das Vakuuminfusionsverfahren zur Herstellung von polybenzoxazinbasierten Verbunden mit Verstärkungsfasern aus Glas, Basalt und Kohlenstoff in den **Teilarbeiten 3 & 4** verwendet. Mit Hilfe von licht- und rasterelektronenmikroskopischen Querschnittsaufnahmen kann gezeigt werden, dass alle FKV vollständig und homogen durchtränkt sind und keine Poren oder andere mikrostrukturellen Defekte aufweisen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden unterschiedliche Fertigungsverfahren zur Herstellung von porenfreien FKV auf Basis von Polybenzoxazinen erforscht und der Einfluss von den Fertigungsverfahren auf die resultierenden Eigenschaften der polybenzoxazinbasierten Verbunde dargelegt. Das VI-Verfahren macht porenfreie FKV mit hohen mechanischen Eigenschaften trotz des geringen Druckes bei der Aushärtung zugänglich. Dadurch kann nachgewiesen werden, dass für die Benzoxazinverarbeitung nicht zwangsläufig Verfahren mit hohen Prozessdrücken notwendig sind. Zusätzlich ist es mit Hilfe des VI-Verfahrens möglich, polybenzoxazinbasierte Verbunde mit unterschiedlichen textilen Halbzeugen, Verstärkungsfasermaterialien sowie Flammenschutzmitteln herzustellen. Aus diesem Grund stellt das Vakuuminfusionsverfahren ein vielseitig einsetzbares, werkstoffgerechtes Fertigungsverfahren zur kostengünstigen Herstellung von porenfreien Polybenzoxazinverbunden dar.

Allerdings müssen für die Vakuuminfusion im Imprägnierungsschritt Verarbeitungstemperaturen von 140 °C und im Aushärtungsschritt Polymerisationstemperaturen von bis zu 200 °C verwendet werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass für Infusionsverfahren eine maximale Verarbeitungviskosität im Bereich von 0,5 – 1 Pa·s vorliegt. [76] Diese Viskositätsgrenze unterschreitet das Bisphenol-F und Anilin basierte Benzoxazin, bedingt durch die hohe Viskosität, typischerweise bei 100 - 140 °C. Ferner sind Polymerisationstemperaturen von bis zu 200 °C notwendig. Diese hohen Prozesstemperaturen stellen die FKV-Herstellung vor Herausforderungen und können sich nachteilig auf die Marktdurchdringung dieser Werkstoffe und Fertigungsverfahren auswirken.

4.2 Einfluss von phosphorhaltigen FSM auf die Verarbeitungseigenschaften von Benzoxazin

Zur Untersuchung und Einstellung des Brandverhaltens von Benzoxazinen werden, in erster Linie unter Umwelt- und Gesundheitsaspekten, phosphorhaltige FSM ausgewählt. Bei der Auswahl der FSM wird darüber hinaus der Einfluss auf die Viskosität und die Polymerisationsbedingungen in Betracht gezogen, um die in der **Teilarbeit 1** identifizierten nachteiligen Prozesstemperaturen beeinflussen zu können.

Aus der Literatur ist bekannt, dass phenolische Hydroxylgruppen einen initiierenden Effekt auf die Ringöffnung von Benzoxazin haben können und dadurch die Polymerisationstemperatur herabsetzen. Dies wird auf die Protonierung des Oxazinrings zurückgeführt. [33,34] Daher findet in der **Teilarbeit 2** das phosphorhaltige FSM Poly(1,3-phenylenmethylphosphonat) (PMP) Verwendung, um zu erforschen, inwiefern PMP die Polymerisationseigenschaften eines Bisphenol-F und Anilin basierten Benzoxazins beeinflusst. Das phosphorhaltige FSM Resorcinol-bis(diphenylphosphat) (RDP) wird ausgewählt, da es bereits in der Literatur einen viskositätsverringenden Einfluss auf Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol-Co-Polymere zeigte. [114,136] (Weitere Eigenschaften der FSM sind im **Kapitel 2.4.4** aufgeführt.) Daher sollen die eingesetzten FSM somit nicht nur die Brandeigenschaften verbessern, sondern gleichzeitig die Viskosität und Polymerisationstemperaturen senken.

Der Einfluss der beiden FSM auf die Verarbeitungseigenschaften von Bisphenol-F und Anilin basierten Benzoxazin (BF-a) wird mittels rheologischen Analysen bei einer Temperatur von 140 °C untersucht. Hierbei wird die Anfangsviskosität der Prepolymerformulierungen sowie die Zeit bis zum Erreichen einer Viskosität von 1 Pa·s bei 140 °C betrachtet. So ist der Einfluss der FSM in Abhängigkeit zum Flammenschutzmitteltyp und zur -konzentration auf die Viskosität während der Vakuuminfusion zu identifizieren. Flammenschutzmittelfreies BF-a weist eine Anfangsviskosität von 0,18 Pa·s und eine Zeit bis zum Erreichen von 1 Pa·s von 60 min auf. RDP verringert mit zunehmender Flammenschutzmittelkonzentration die Anfangsviskosität um bis zu 56 % und verdoppelt die Zeit bis zum Erreichen der maximalen Verarbeitungsviskosität (**Abbildung 27**).

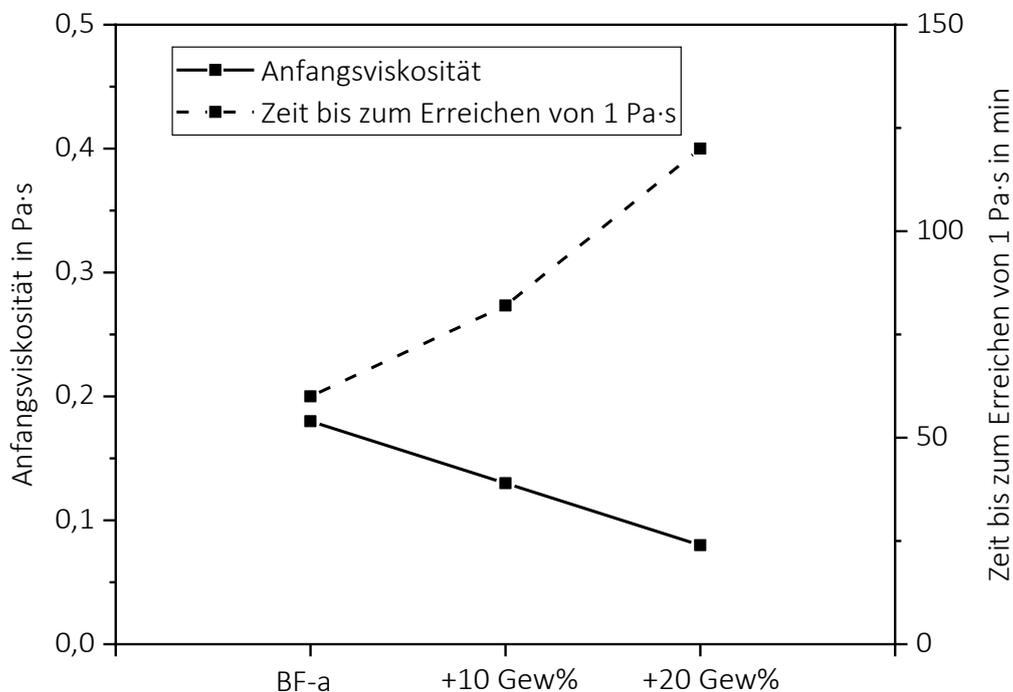


Abbildung 27: Einfluss des phosphorhaltigen FSM RDP auf die Verarbeitungseigenschaften von BF-a.

RDP hat eine geringe molekulare Masse und dementsprechend eine geringe Viskosität. Somit kann RDP genutzt werden, um sowohl die Anfangsviskosität als auch die maximale Verarbeitungszeit von Bisphenol-F und Anilin basierten Benzoxazin einzustellen. Der viskositätsverringende Einfluss von RDP in Benzoxazinformulierungen kann dazu beitragen, die herausfordernden Verarbeitungseigenschaften von Benzoxazinen zu verbessern. So könnte beispielsweise die Verarbeitungstemperatur von Benzoxazinformulierungen bei der Vakuuminfusion durch RDP-Zugabe gesenkt werden, ohne, dass die Viskosität im Vergleich zu flammenschutzmittelfreien Benzoxazinen steigt. Des Weiteren kann das FSM zur

Herstellung von großen oder dickwandigen Bauteilen mittels Vakuuminfusion eingesetzt werden, um durch die verringerte Viskosität in Verbindung mit der längeren Verarbeitungszeit lange Infusionswege bei vollständiger Faserimprägnierung zu ermöglichen.

Im Gegensatz dazu erhöht die Anwesenheit von PMP mit zunehmender Konzentration die Anfangsviskosität um bis zu 127 % und verkürzt die Zeit bis zum Erreichen der maximalen Verarbeitungsviskosität um bis zu 93 % im Vergleich zu flammenschutzmittelfreiem BF-a (**Abbildung 28**).

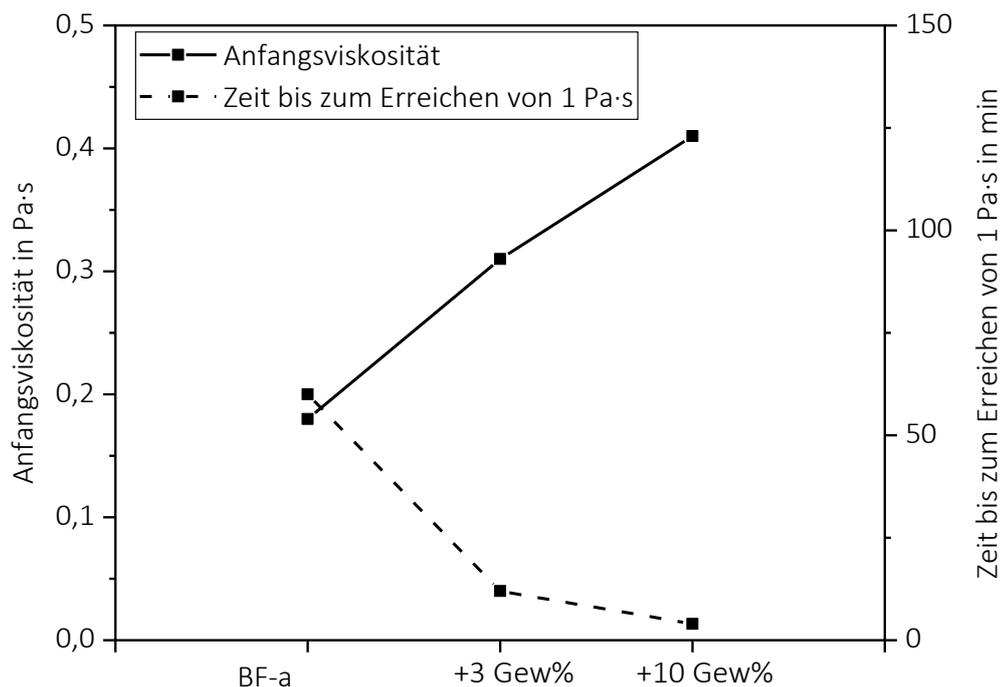


Abbildung 28: Einfluss des phosphorhaltigen FSM PMP auf die Verarbeitungseigenschaften von BF-a.

Folglich hat PMP eine reaktionsbeschleunigende und viskositätserhöhende Wirkung auf die BF-a Prepolymere. Die viskositätserhöhende Wirkung von PMP resultiert aus einer im Vergleich zu BF-a höheren Viskosität von 2,2 Pa·s bei einer Temperatur von 120 °C [138]. Des Weiteren weist PMP an den Enden der Wiederholungseinheit phenolische Hydroxyendgruppen auf. Aus der Literatur ist bekannt, dass phenolische Hydroxygruppen einen initiierenden Effekt auf die Ringöffnung von Benzoxazin haben und dadurch die Polymerisationstemperatur herabsetzen. Dies ist auf die Protonierung des Oxazinrings zurückzuführen. [33,34]

Der initiierende Effekt von PMP auf die Polymerisation von BF-a kann folglich genutzt werden, um die Polymerisationstemperaturen zu beeinflussen. Es stellt somit ein weiteres Additiv dar, um die Prozesstemperaturen und -zeiten von BF-a einzustellen und, um den herausfordernden

Verarbeitungseigenschaften von BF-a entgegenzuwirken. Allerdings sinkt im Falle einer Zugabe von 10 Gew% PMP die Zeit bis zum Erreichen der kritischen Viskosität für die Vakuuminfusion auf 4 min, sodass nur sehr kurze Infusionswege möglich sind. Daher hat die viskositätserhöhende und reaktionsbeschleunigende Wirkung von PMP auch zur Folge, dass nur kleinere Mengen an PMP dem BF-a für die Vakuuminfusion zugegeben werden kann. So wird das FSM PMP in den folgenden Teilarbeiten nur noch zu 3 Gew% dem BF-a zugesetzt. Das Ziel ist es, einen Kompromiss aus guten Brandeigenschaften und einer Matrix mit einer ausreichend geringen Viskosität und ausreichend langen Verarbeitungszeit für die Faserimprägnierung zu finden.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Verständnis zum Einfluss von phosphorhaltigen FSM auf die Verarbeitungs- und Polymerisationseigenschaften eines Bisphenol-F und Anilin basierten Benzoxazins aufgebaut. Mit Hilfe der phosphorhaltigen FSM ist es möglich sowohl die Viskositäts- als auch die Polymerisationseigenschaften zu beeinflussen. Dies kann genutzt werden, um die Verarbeitungseigenschaften im Hinblick auf die Prozesstemperaturen oder -zeiten von Benzoxazinformulierungen gezielt einzustellen. Allerdings ist zu erwarten, dass die phosphorhaltigen FSM nicht nur die Verarbeitungseigenschaften, sondern ebenfalls die mechanischen Eigenschaften sowie das Brandverhalten von polybenzoxazinbasierten FKV beeinflussen. Daher wird der Einfluss der phosphorhaltigen FSM auf die mechanischen Eigenschaften und das Brandverhalten im Rahmen der vorliegenden Arbeit erforscht.

4.3 Einfluss der Einzelkomponenten auf die mech. Eigenschaften polybenzoxazinbasierter FKV

Die mechanischen Eigenschaften von FKV werden sowohl von den Verstärkungsfasern als auch von der Matrix, den darin befindlichen Additiven und den Wechselwirkungen zwischen den Fasern und der Matrix beeinflusst. Daher wird der Einfluss von unterschiedlichen Verstärkungsfasermaterialien und der Matrixzusammensetzung auf die resultierenden mechanischen Eigenschaften von polybenzoxazinbasierten FKV untersucht. Hierzu finden ein Bisphenol-F und Anilin basiertes Benzoxazin, phosphorhaltige FSM (RDP und PMP) und Verstärkungsfasern aus Glas, Basalt und Kohlenstoff Verwendung.

Glas-, Basalt- und Kohlenstofffasern werden in vergleichbaren Konfigurationen bezüglich der Faserorientierung und des textilen Halbzeugs in der **Teilarbeit 3** verwendet, um mit Hilfe des Vakuuminfusionsverfahrens mit direkter Ofenaushärtung aus der **Teilarbeit 1** polybenzoxazinbasierte FKV herzustellen. Kohlenstofffaser-Polybenzoxazin-Verbunde (KPV) haben die geringste Dichte und die höchsten mechanischen Eigenschaften im Hinblick auf das Elastizitätsmodul und die Festigkeit in quasistatischen Zug- und Biegeversuchen. So weisen die KPV beispielsweise eine spezifische Biegefestigkeit von $550 \frac{\text{MPa} \cdot \text{cm}^3}{\text{g}}$ auf, während die FKV mit Basalt oder Glasfasern eine bis zu 36 %

geringere spezifische Biegefestigkeit zeigen. Allerdings zeigen diese Untersuchungen ebenfalls, dass FKV mit Verstärkungsfasern aus Glas oder Basalt über Bruchdehnungen im Bereich von 2,8 bis 3,1 % verfügen, während die Bruchdehnung der KPV bei 1,9 % liegt.

Der Einfluss der phosphorhaltigen FSM auf die faserdominierten mechanischen Eigenschaften wird in der **Teilarbeit 2** anhand von Basalt-Polybenzoxazin-Verbunden (BPV) untersucht. Die mechanischen Eigenschaften, wie Festigkeit, Steifigkeit oder Bruchdehnung aus den quasistatischen Zug- und Biegeversuchen werden durch die Flammschutzmittelzugabe nur geringfügig beeinflusst. Dies ist verständlich, da sowohl unter Zug- als auch unter Biegebeanspruchung die Verstärkungsfasern die lasttragende Komponente im FKV darstellen. Dennoch ist durch die Flammschutzmittelzugabe eine geringfügige Abnahme der Zugfestigkeit in Abhängigkeit zur Flammschutzmittelkonzentration und somit zum Phosphorgehalt im FKV zu beobachten. In der **Abbildung 29** werden die Ergebnisse der Zugfestigkeiten von den flammschutzmittelfreien FKV und den RDP und PMP haltigen FKV miteinander verglichen. Die flammschutzmittelfreien BPV zeigen eine Zugfestigkeit von 820 ± 5 MPa, wobei mit zunehmendem Phosphorgehalt im FKV die Zugfestigkeit um bis zu 7 % abnimmt.

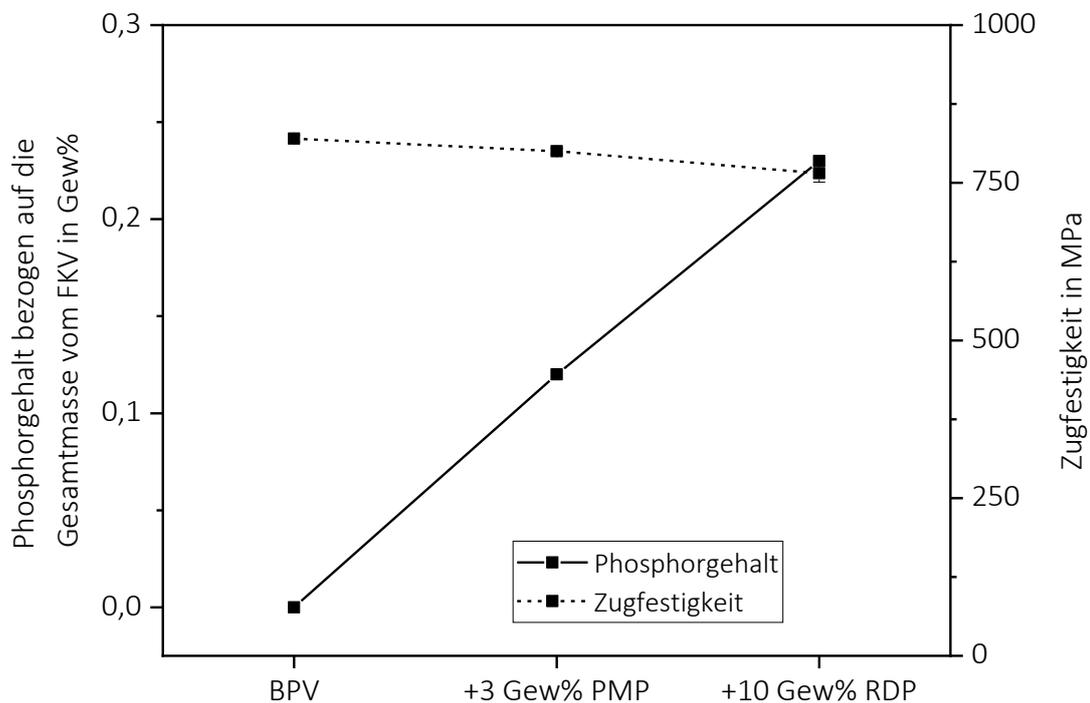


Abbildung 29: Einfluss von phosphorhaltigen FSM auf die Zugfestigkeit von basaltfaserverstärkten Polybenzoxazinverbunden. Die Zugversuche wurden nach DIN EN ISO 527-4 (Typ 3, Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min) mit einer Probengeometrie von $4 \times 250 \times 25$ mm³ durchgeführt.

Zusätzlich zu den faserdominierten mechanischen Eigenschaften wird der Einfluss der unterschiedlichen Verstärkungsfasermaterialien und der Matrixzusammensetzung auf die Faser-Matrix-Wechselwirkung in scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeitsversuchen (ILSS) erforscht. Die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit beschreibt die Haftung zwischen Faser und Matrix [155]. Die **Teilarbeit 3** zeigt, dass alle flammenschutzmittelfreien FKV vergleichsweise hohe ILSS zwischen 65 – 75 MPa haben, sodass die Polybenzoxazinmatrix eine gute Anbindung an die Verstärkungsfasern durch Faserschichten auf Basis von Silanen und Epoxiden zeigt. Kohlenstofffaser- und glasfaserverstärkte Polybenzoxazinverbunde weisen höhere ILSS von 74 und 75 MPa auf als jene mit Basaltfaserverstärkung mit einer ILSS im Bereich von 65 MPa. Diese ist auf die geringeren Faserdurchmesser von den Glas- (9 μm) und Kohlenstofffasern (7 μm) im Vergleich zu den Basaltfasern (13 μm) zurückzuführen.

Des Weiteren zeigt die **Teilarbeit 2**, dass die ILSS von BPV um bis zu 43 % in Anwesenheit von phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln abnimmt. Dieser Zusammenhang ist in der **Abbildung 30** dargestellt. Es ist eine Abhängigkeit der ILSS von der Flammenschutzmittelkonzentration und somit von dem Phosphorgehalt erkennbar. Mit zunehmendem Phosphorgehalt in den basaltfaserverstärkten Polybenzoxazinen sinkt die ILSS.

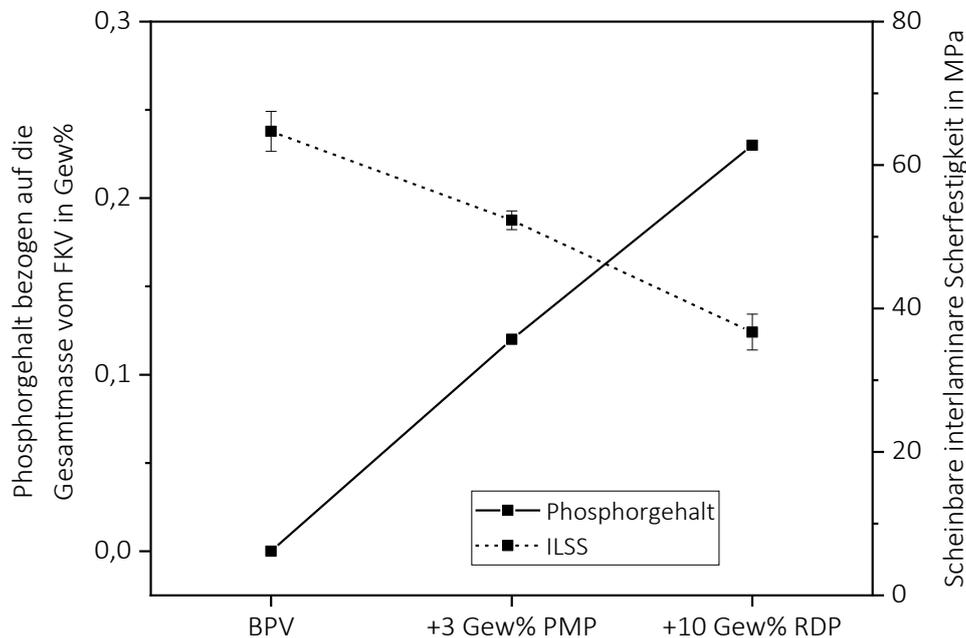


Abbildung 30: Einfluss von phosphorhaltigen FSM auf die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit von basaltfaserverstärkten Polybenzoxazinverbunden. Die Versuche wurden nach DIN EN ISO 14130 mit einer Probengeometrie von $4 \times 40 \times 20 \text{ mm}^3$, einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min und einem Abstand zwischen den Auflagern von 18 mm durchgeführt.

Dies weist auf eine geringere Haftung zwischen Faser und Matrix hin. Die Basaltfasern verfügen über eine silanbasierte Schlichte. Es wurde in der Literatur bereits für Glasfasern mit einer silanbasierten

Schlichte berichtet, dass diese in Anwesenheit von Phosphorverbindungen weniger stabile Bindungen mit der Matrix eingehen und die FKV folglich über eine geringere Haftung zwischen Faser und Matrix verfügen [156]. Eine ausreichend große Faser-Matrix Haftung ist notwendig um die anliegende Last auf die Fasern zu verteilen und zu übertragen.

Die **Teilarbeiten 2 und 3** zeigen, dass das Polybenzoxazin in Abwesenheit von Phosphor eine gute Anbindung an die Verstärkungsfasern mit Faserschichten auf Basis von Silanen und Epoxiden hat, während phosphorhaltige FSM die Haftung zwischen den Fasern mit einer silanbasierten Schlichte und der Matrix verringern. Die Zug- und Biegeeigenschaften werden nicht signifikant durch die Flammschutzmittelzugabe beeinflusst, da diese Materialeigenschaften von den Fasereigenschaften dominiert werden. Der nachteilige Einfluss der FSM auf die mechanischen Eigenschaften im Hinblick auf die Haftung zwischen Fasern und Matrix muss bei der Auslegung und Konstruktion von Bauteilen berücksichtigt werden. Darüber hinaus zeigen diese Ergebnisse, dass es notwendig ist, ein Verständnis über den Einfluss von phosphorhaltigen FSM und deren Wechselwirkungen mit den Verstärkungsfasern aufzubauen.

4.4 Einfluss von Einzelkomponenten auf die Brandeigenschaften polybenzoxazinbasierter FKV

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass das Verstärkungsfasermaterial die mechanischen Eigenschaften der Polybenzoxazinverbunde dominiert, während die eingesetzten FSM einen großen Einfluss auf die Faser-Matrix Haftung haben. Neben dieser mechanischen Charakterisierung wird der Einfluss der Einzelkomponenten und deren Wechselwirkungen miteinander auf die thermische Stabilität und die Brandeigenschaften in den **Teilarbeiten 2 und 3** untersucht.

So weist beispielsweise das Verstärkungsfasermaterial einen großen Einfluss auf die thermische und thermisch oxidative Stabilität polybenzoxazinbasierter FKV in thermogravimetrischen Analysen in Stickstoff und in oxidativer Atmosphäre (Luft) auf (**Teilarbeit 3**). In der **Abbildung 31** ist die Rückstandsbildung bei einer Temperatur von 800 °C dargestellt. Neben den polybenzoxazinbasierten FKV wurde ebenfalls nicht faserverstärktes Polybenzoxazin analysiert. Es kann gezeigt werden, dass alle Verstärkungsfasermaterialien die thermische und thermisch oxidative Stabilität von Polybenzoxazin erhöhen. Ein Vergleich zwischen den FKV zeigt, dass polybenzoxazinbasierte Verbunde mit Mineralfasern aus Glas oder Basalt über eine höhere thermische Stabilität als jene mit Kohlenstofffaser verfügen. Insbesondere in oxidativer Atmosphäre zeigen die KPV die höchsten Massenverluste, was auf die Oxidation von Kohlenstofffasern in Gegenwart von Sauerstoff zurückzuführen ist.

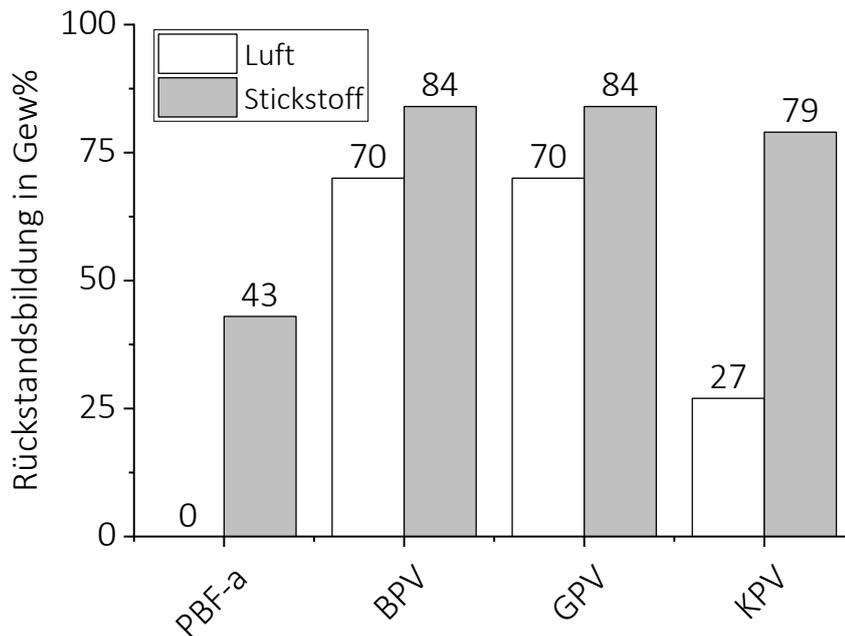


Abbildung 31: Anteil thermisch stabiler Rückstände bezogen auf die Anfangsmasse in thermogravimetrischen Analysen bei einer Temperatur von 800 °C in Luft- sowie Stickstoffatmosphäre.

Teilarbeit 3 zeigt ebenfalls, dass das Verstärkungsfasermaterial die Entflammbarkeitseigenschaften in Analyseverfahren zur Bestimmung des Sauerstoffindex (LOI) beeinflusst. Nicht faserverstärktes Polybenzoxazin weist einen Sauerstoffindex von 27 % auf, welcher sich durch die Zugabe von Verstärkungsfasern verdoppelt. Hier zeigen die Glas- und Basaltfaser-Polybenzoxazin-Verbunde höhere notwendige Sauerstoffkonzentrationen für ein kontinuierliches Brennen im Bereich von 54 %, als die KPV mit nur 44 %. Folglich sind polybenzoxazinbasierte FKV mit Mineralfasern als schwerer entflammbar als jene mit einer Kohlenstofffaserverstärkung einzugruppiert. Allerdings haben die polybenzoxazinbasierten FKV eine geringe Materialintegrität im Brandfall, da die Probekörper im Verlaufe der vertikalen Beflammung stark delaminieren.

Es wird daher in der **Teilarbeit 2** untersucht, inwiefern die beiden phosphorhaltigen FSM RDP und PMP die Entflammbarkeit und die Materialintegrität im Brandfall beeinflussen. Sowohl RDP als auch PMP erhöhen den notwendigen Sauerstoffgehalt für einen kontinuierlichen Verbrennungsprozess von Basaltfaser-Polybenzoxazin-Verbunde auf bis zu 91 %.

Zusätzlich steigt in UL94-Vertikalbrandtests die Integrität der Verbundwerkstoffe in Anwesenheit der FSM durch eine reduzierte Delamination im Verbrennungsprozess (**Abbildung 32**). Die verringerte Delamination der FKV ist vermutlich auf die Aktivität der phosphorhaltigen FSM in der kondensierten Phase durch Bildung von Polyphosphorsäure ($H_xP_yO_z$) zurückzuführen.

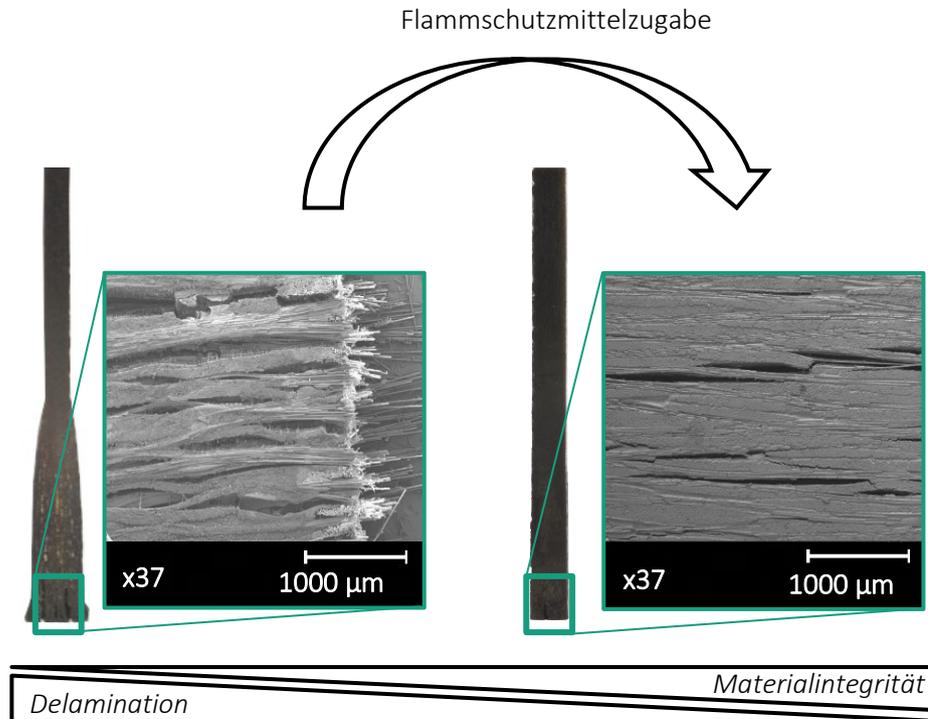


Abbildung 32: Schematische Darstellung des Einflusses der phosphorhaltigen FSM auf die Materialintegrität und das Delaminationsverhalten der Basaltfaser-PBF-a-Verbunde nach einer vertikalen Verbrennung im UL94 Test inklusive Rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen mit einer Vergrößerung von 37.

Quelle: Entnommen aus Teilarbeit 2, Wolter, 2021

Das Reduzieren interlaminarer Delaminationen verhindert, dass neue Wege für Pyrolysegase durch die Barrierschichten aus thermisch stabilen Rückständen gebildet werden. Dies hat zur Folge, dass weniger Pyrolysegase durch Risse an die Oberfläche strömen und für die Verbrennung als Brennstoff bereitstehen. Neben den Entflammbarkeitseigenschaften gilt es zu untersuchen, inwiefern sich die Einzelkomponenten auf die Wärmefreisetzung polybenzoxazinbasierter FKV im Brandfall auswirken. Dabei ist es das Ziel, im Brandfall möglichst geringe Mengen an Wärme freizusetzen. Durch eine geringe Wärmefreisetzung im Brandfall steht dem Verbrennungsprozess weniger Energie zur Verfügung, was zu einer langsameren Brandentwicklung beitragen kann. Daher werden in der vorliegenden Arbeit kalorimetrische Untersuchungen an polybenzoxazinbasierten FKV mit unterschiedlichen Verstärkungsfasermaterialien und mit und ohne FSM sowie an nicht faserverstärktem Polybenzoxazin vorgenommen. Es soll herausgefunden werden, inwiefern sowohl das Verstärkungsfasermaterial als auch die FSM die Wärmefreisetzungseigenschaften der Verbunde beeinflussen.

Teilarbeit 3 zeigt, dass KPV höhere maximale Wärmefreisetzungsraten von 196 kW/m^2 als Basaltfaser- oder Glasfaser-Polybenzoxazin-Verbunde (BPV oder GPV) mit maximalen Wärmefreisetzungsraten im Bereich von 121 bis 132 MPa haben. Die im Verbrennungsprozess insgesamt freigesetzte Wärmemenge liegt für alle FKV im Bereich von $29 - 35 \text{ MJ/m}^2$ (**Abbildung 33**). Es kann somit gezeigt werden, dass das Verstärkungsfasermaterial den zeitlichen Verlauf der Wärmefreisetzung in den kalorimetrischen Untersuchungen beeinflusst, die freigesetzte Wärmemenge jedoch weniger. Eine mögliche Erklärung stellen die unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten der Verstärkungsfasern dar. So weisen Kohlenstofffasern (17 W/mK) eine vielfach höhere Wärmeleitfähigkeit als Glas- (1 W/mK) und Basaltfasern (2 W/mK) auf. Während Glas- und Basaltfasern als thermischer Isolator im Verbund wirken, können Kohlenstofffasern die Wärme von der Zone der Verbrennung in den Verbund leiten. Bedingt durch die bessere Wärmeleitung werden die Zersetzungs- und Verbrennungsprozesse bei kohlenstofffaserverstärkten Polybenzoxazinverbunden beschleunigt, wodurch die maximale Wärmefreisetzungsrate der KPV höher ist als die der BPV oder GPV. Im direkten Vergleich zeigen BPV höhere maximale Wärmefreisetzungsraten als GPV, was ebenfalls mit einer höheren Wärmeleitfähigkeit der Basaltfasern im Vergleich zu den Glasfasern zu erklären ist.

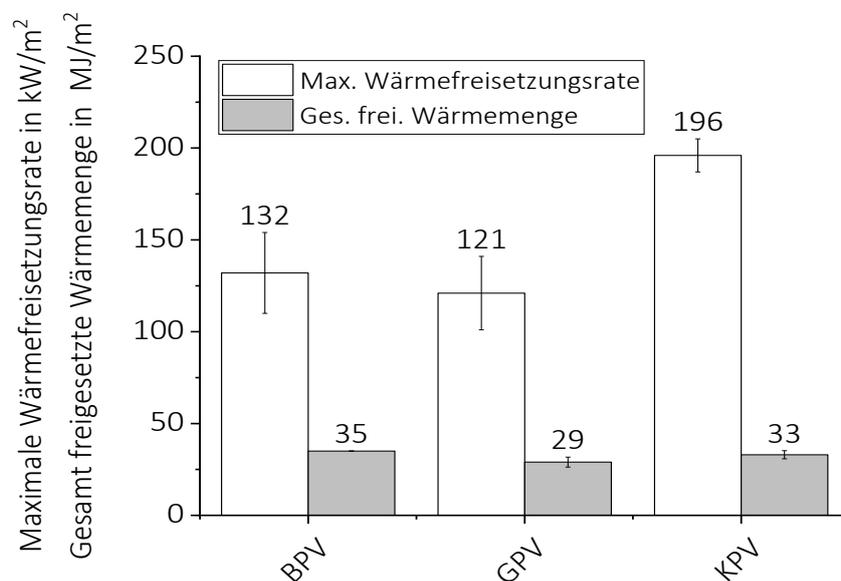


Abbildung 33: Einfluss des Verstärkungsfasermaterials auf die Brandeigenschaften von PBF-a-Verbunde: maximale Wärmefreisetzungsraten und gesamt freigesetzte Wärmemenge aus kalorimetrischen Untersuchungen nach ISO 5660-1 mit einer Wärmestrahlung von 50 kW/m^2 und einer Pilotflamme.

Ein Vergleich der Ergebnisse aus den **Teilarbeiten 2** und **3** zeigt, dass neben dem Verstärkungsfasermaterial auch der Faseranteil die Wärmefreisetzungseigenschaften in kalorimetrischen Untersuchungen beeinflusst. Der Einfluss des Faservolumengehalts auf die Wärmefreisetzungseigenschaften im Brandfall ist in der **Abbildung 34** dargestellt. Ein zunehmender Faservolumengehalt senkt sowohl die Wärmefreisetzungsraten als auch die freigesetzte Wärmemenge der FKV überproportional. So verringert die Anwesenheit der Basaltfaserverstärkung bei FKV mit einem Fasermassengehalt von 77 Gew% (Faservolumengehalt von 61 Vol%) die maximale Wärmefreisetzungsraten um 84 % und die insgesamt freigesetzte Wärmemenge um 85 % im Vergleich zu nicht faserverstärktem Polybenzoxazin.

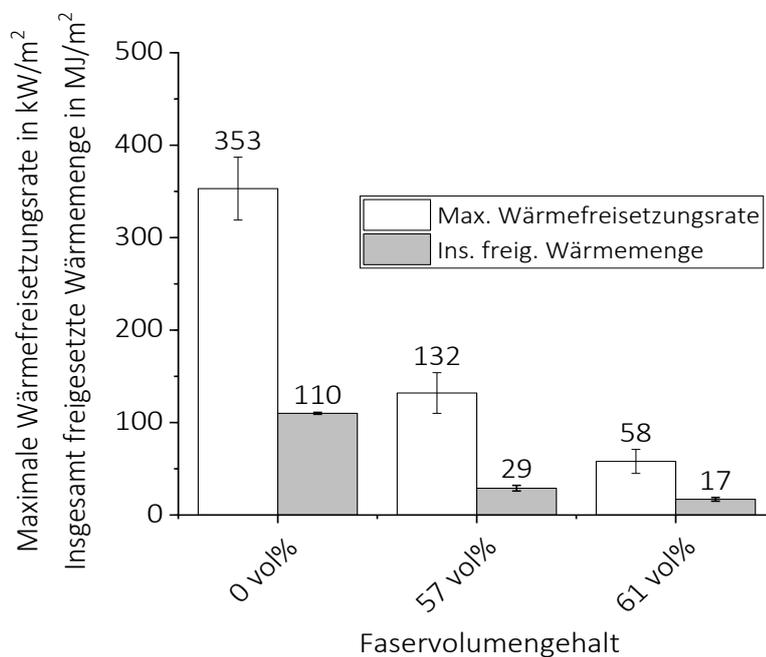


Abbildung 34: Einfluss des Faservolumengehaltes auf die Brandeigenschaften von basaltfaserverstärkten Polybenzoxazinverbunde: maximale Wärmefreisetzungsraten und freigesetzte Wärmemengen aus kalorimetrischen Untersuchungen nach ISO 5660-1 mit einer Wärmestrahlung von 50 kW/m²

Der überproportionale Zusammenhang zwischen dem Faservolumengehalt und der Wärmefreisetzung deutet darauf hin, dass es nicht nur zu einem Brennstoffentzug gekommen ist. Vermutlich resultiert die überproportionale Abnahme der Wärmefreisetzung aus einer Rückkopplung in den Brandtests. Durch eine verringerte Wärmefreisetzung der BPV mit steigenden Faservolumengehalt steht weniger Wärme für die thermische Zersetzung und für den Verbrennungsprozess zur Verfügung. Dadurch werden die Zersetzungs- und Verbrennungsbedingungen in den Brandtests in der Form verändert, dass die BPV weniger stark und langsamer brennen. Aus dieser Rückkopplung zwischen den Materialeigenschaften

und Prüfbedingungen resultiert der überproportionale Zusammenhang zwischen der maximalen Wärmefreisetzungsrate, beziehungsweise der insgesamt freigesetzten Wärmemenge, und dem Faservolumengehalt. Neben dem Verstärkungsfasermaterial beeinflusst die Matrix die Wärmefreisetzungsrate der FKV. Daher wird der Einfluss der phosphorhaltigen FSM, RDP und PMP, auf die Wärmefreisetzungsrate von nicht faserverstärktem und basaltfaserverstärktem Bisphenol-F und Anilin basierten Polybenzoxazin untersucht. Im nicht faserverstärktem Polybenzoxazin verringern die FSM die maximalen Wärmefreisetzungsrate in den kalorimetrischen Untersuchungen von 353 kW/m² auf 262 und 309 kW/m², während der Anteil an thermisch stabilen Rückständen in den thermogravimetrischen Analysen von 1,1 Gew% auf bis zu 7,6 Gew% ansteigen (**Abbildung 35**).

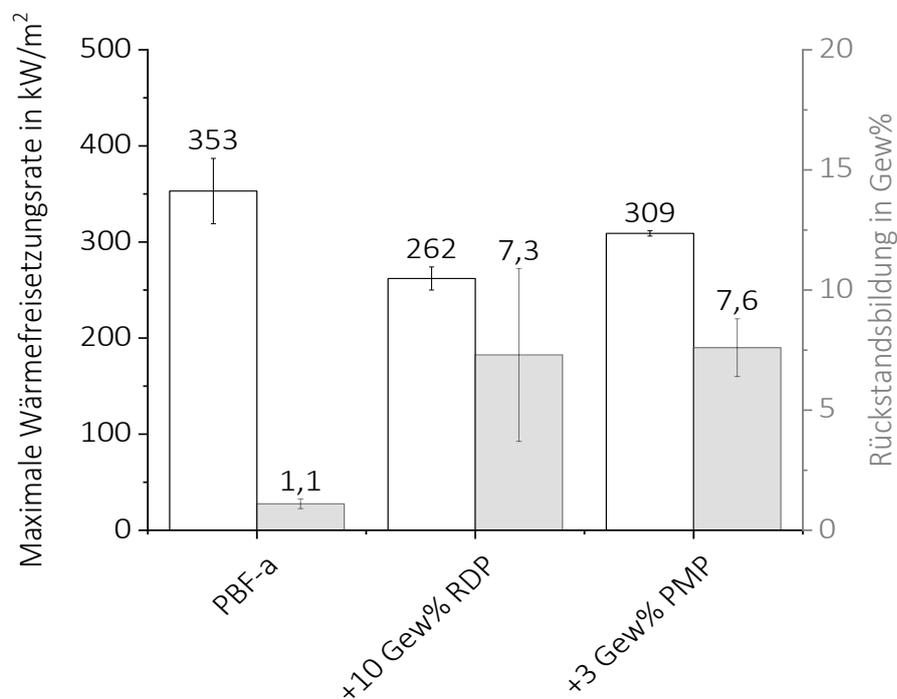


Abbildung 35: Einfluss der phosphorhaltigen FSM auf die Brandeigenschaften von PBF-a: maximale Wärmefreisetzungsrate aus kalorimetrischen Untersuchungen nach ISO 5660-1 mit einer Wärmestrahlung von 50 kW/m² und einer Pilotflamme, sowie Anteil an thermisch-stabilen Rückständen in thermogravimetrischen Analysen bei Temperaturen von 900 °C in oxidativer Atmosphäre.

Somit ist davon auszugehen, dass die phosphorhaltigen FSM in der kondensierten Phase durch Bildung von thermisch stabilen Rückständen wirken. Der Phosphor im RDP liegt in Form von Phosphaten vor, wohingegen Phosphonate im FSM PMP eingebunden sind. Phosphate und Phosphonate verfügen über

vergleichsweise hohe Oxidationsgrade (+III und +IV). Aus der Literatur ist bekannt, dass Phosphorverbindungen mit einem hohen Oxidationsgrad vermehrt in der kondensierten Phase durch Bildung von Polyphosphorsäure ($H_xP_yO_z$) wirken. [117]

Auf Basis dieser Ergebnisse werden RDP und PMP zur Herstellung von basaltfaserverstärktem Polybenzoxazin mittels Vakuuminfusionsverfahren (siehe **Kapitel 4.1**) verwendet. Die **Teilarbeit 2** zeigt, dass die Flammschutzmittelzugabe keinen eindeutigen Einfluss auf die Wärmefreisetzung von BPV im Brandfall aufweist (**Abbildung 36**).

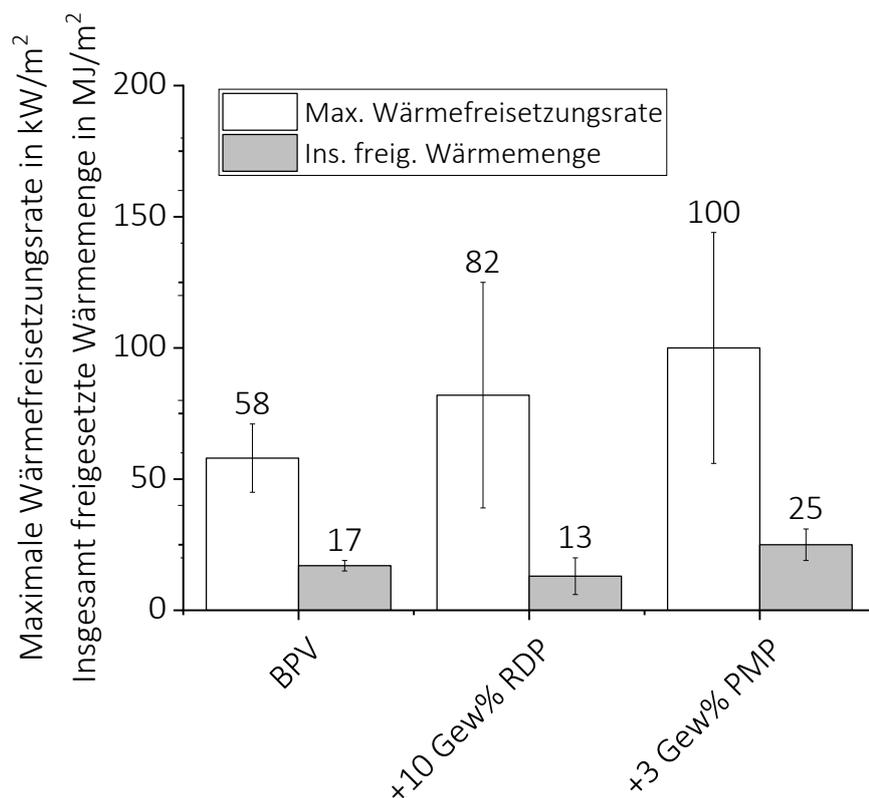


Abbildung 36: Einfluss der phosphorhaltigen FSM auf die Brandeigenschaften von basaltfaserverstärkten Polybenzoxazinverbunde: maximale Wärmefreisetzungsraten und Wärmemengen aus kalorimetrischen Untersuchungen nach ISO 5660-1 mit einer Wärmestrahlung von 50 kW/m^2 und einer Pilotflamme.

Im Vergleich zu flammschutzmittelfreien BPV ($58 \pm 13 \text{ kW/m}^2$) weisen die FKV mit RDP (+41 %) und PMP (+72 %) höhere maximale Wärmefreisetzungsraten auf, während kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Flammschutzmittelzugabe und der insgesamt freigesetzten Wärmemenge gefunden werden kann. In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, dass die Standardabweichungen der Messergebnisse im Vergleich zum Mittelwert groß sind und daher die Unterschiede in den Wärmefreisetzungsraten einer großen Unsicherheit unterliegen. Des Weiteren zeigen die Ergebnisse,

dass die Flammschutzmittel RDP und PMP im nicht faserverstärkten Polybenzoxazin die Wärmefreisetzungsraten verringern, während ein gegenteiliger Effekt im FKV beobachtet wird. So muss festgestellt werden, dass es notwendig ist, die Flammschutzmittel individuell für eine Verwendung in Polymeren oder FKV auszuwählen.

Ein Ansatz zur Erklärung des geringen Einflusses der phosphorhaltigen FSM auf die insgesamt freigesetzte Wärmemenge von BPV ist, dass die Materialkombination von Polybenzoxazin mit den nicht brennbaren Basaltfasern eine hohe thermische Stabilität aufweist. Es kann in thermogravimetrischen Analysen gezeigt werden, dass die FKV bereits über eine vergleichsweise hohe thermische Stabilität verfügen. Hier bilden bis zu 84 Gew% der Ausgangsmasse thermisch stabile Rückstände bei einer Temperatur von 800 °C in Stickstoffatmosphäre (**Abbildung 31**). Diese thermisch stabilen Rückstände des Polybenzoxazins und der Basaltfasern stellen in der Zone der thermischen Zersetzung eine effektive Barriere gegenüber Wärme sowie gegenüber der Diffusion von Zersetzungsprodukten dar (**Abbildung 37**). Dies führt dazu, dass BPV eine vergleichsweise hohe Aktivität in der kondensierten Phase zeigen. Die Phosphorverbindungen der FSM weisen vergleichsweise hohe Oxidationsgrade (+III und +IV) auf. Es wird daher erwartet, dass diese ebenfalls in der kondensierten Phase durch die Bildung von Polyphosphorsäure ($H_xP_yO_z$) wirken. Die Flammschutzmittelzugabe führt allerdings zu keiner Verbesserung der Brandeigenschaften, da die reinen Verbundwerkstoffe bereits effektive Barrierschichten aus thermisch stabilen Rückständen bilden.

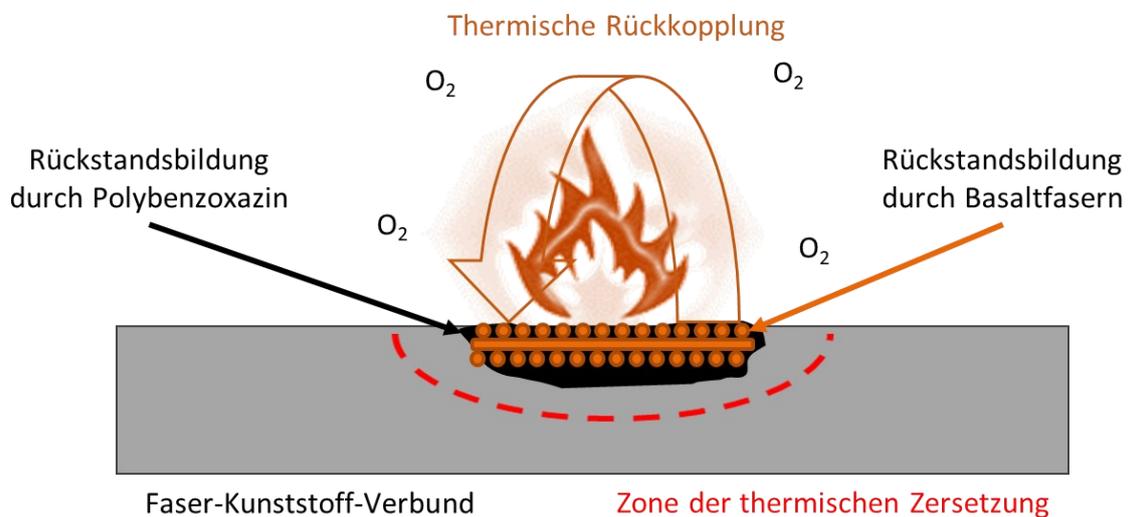


Abbildung 37: Schematische Darstellung der thermischen Zersetzung von Basaltfaser-Polybenzoxazin-Verbunden.

Ein weiterer Ansatz zur Erklärung des nachteiligen Einflusses der phosphorhaltigen FSM auf die maximalen Wärmefreisetzungsraten von basaltfaserverstärkten Polybenzoxazinverbunden ist, dass in Anwesenheit von RDP und PMP geringere scheinbare interlaminare Scherfestigkeiten vorliegen (**Teilarbeit 2**). Diese Materialeigenschaft beschreibt die Faser-Matrix Haftung. Eine geringere Faser-

Matrix Haftung kann dazu beitragen, dass sich die Matrix im Brandfall leichter von den Fasern löst. Die Ablösung ist auf thermisch induzierte Dehnungsgradienten und auf den Anstieg des Innendrucks bedingt durch die thermische Zersetzung zurückzuführen. Das vermehrte Ablösen der Matrix von den Verstärkungsfasern hat zur Folge, dass die Matrix stärker verbrennt. In der **Abbildung 38** sind sowohl die ILSS als auch die maximalen Wärmefreisetzungsraten für die flammenschutzmittelfreien und -haltigen BPV dargestellt. Es ist zu erkennen, dass in Anwesenheit von phosphorhaltigen FSM geringere ILSS und höhere maximale Wärmefreisetzungsraten vorliegen. Allerdings kann kein linearer Zusammenhang zwischen der ILSS und der max. Wärmefreisetzungsraten gefunden werden, da BPV mit 3 Gew% PMP zwar über eine höhere ILSS als BPV mit 10 Gew% RDP verfügen, allerdings auch über eine höhere maximale Wärmefreisetzungsraten. Es ist bei der Interpretation der Messergebnisse auf die hohe Standardabweichung hinzuweisen.

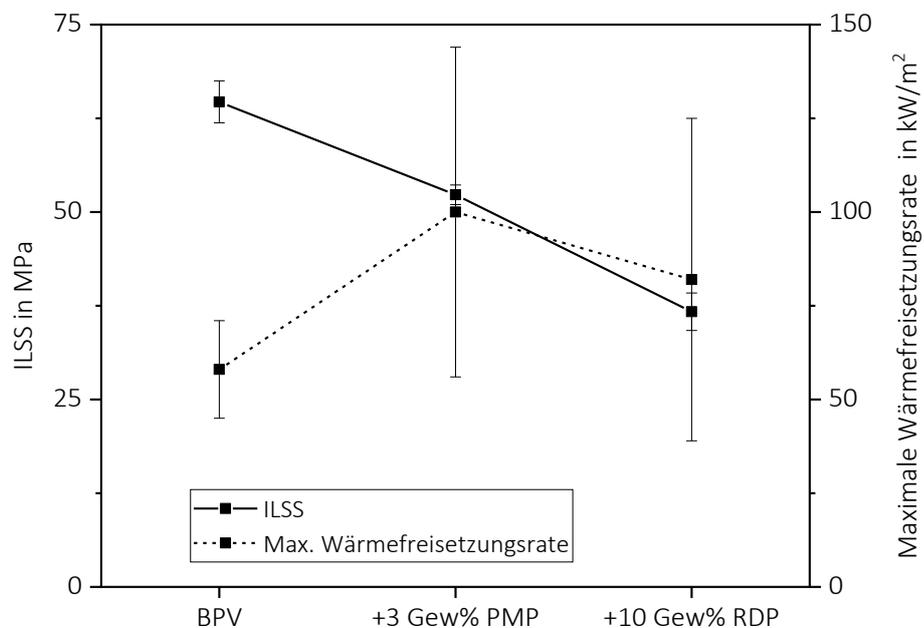


Abbildung 38: Einfluss der ILSS auf die maximale Wärmefreisetzungsraten von Basaltfaser-Polybenzoxazin-Verbunde

UL94 Vertikalbrandtests aus der **Teilarbeit 2** zeigen, dass in Anwesenheit der phosphorhaltigen FSM die Materialintegrität von basaltfaserverstärkten Polybenzoxazinverbunden im Brandfall ansteigen (**Abbildung 32**). Diese Beobachtung widerspricht im ersten Moment der Hypothese, dass die phosphorhaltigen FSM die Faser-Matrix-Haftung der BPV verringern, wodurch die max. Wärmefreisetzungsraten ansteigen. Allerdings ist aus der Literatur bekannt, dass nicht nur die Materialzusammensetzung und die Probengeometrie, sondern auch die Prüfbedingungen die Reaktion eines Materials auf einen Brandtest beeinflussen.

So wird in den UL94 Vertikalbrandtests die Reaktion eines Materials auf eine kurzzeitige Beflammung mit einer offenen Flamme untersucht, während in den kalorimetrischen Untersuchungen eine horizontale Prüfung und eine kontinuierliche Wärmestrahlung aufgebracht wird. Diese Verfahren unterscheiden sich daher grundlegend und spiegeln unterschiedliche Brandbedingungen wider. Die UL94 Vertikalbrandprüfung findet Verwendung, um die Reaktion eines Materials auf eine offene Flamme zu Beginn eines Brandes nachzustellen, während die Brandbedingungen in kalorimetrischen Untersuchungen eher einen bereits entwickelten Brand simulieren. Daher ist es möglich, dass die phosphorhaltigen FSM bei den UL94 Vertikalbrandtests in einer positiven Weise wirken und die Materialintegrität im Brandfall steigern. In den kalorimetrischen Untersuchungen hingegen, einen eher negativen Einfluss auf die Wärmefreisetzungsrate haben, da die Faser-Matrix Haftung und somit die Materialintegrität verringert wird.

Weitere entscheidende Eigenschaften von Materialien im Brandfall sind die Rauchgasemission und die Rauchgastoxizität. So sollten im Brandfall Rauchgase mit einer möglichst geringen optischen Dichte und Toxizität freigesetzt werden, um eine gesicherte Räumung bei verhältnismäßig guten Sichtverhältnissen und geringer Erstickungs- beziehungsweise Vergiftungsgefahr zu ermöglichen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass FSM die optische Dichte der Rauchgase sowie die Rauchgastoxizität erhöhen können, da sie einer vollständigen Verbrennung entgegenwirken [134]. Daher wird in der **Teilarbeit 2** der Einfluss phosphorhaltiger FSM auf die optische Dichte und Toxizität von BPV in Rauchgaskammertests untersucht. Die Flammschutzmittelzugabe erhöht die maximale spezifische optische Dichte der entstehenden Rauchgase (**Abbildung 39**). Im Vergleich zu flammschutzmittelfreien BPV (244 ± 45) weisen die FKV mit RDP (315 ± 145) und PMP (428 ± 78) eine höhere maximale spezifische optische Dichte auf. Allerdings kann kein Zusammenhang zwischen der Flammschutzmittelkonzentration und der maximale spezifische optische Dichte der Rauchgase gefunden werden. Auch hinsichtlich des Einflusses der phosphorhaltigen FSM auf die Rauchgastoxizität kann kein eindeutiger Zusammenhang gefunden werden. In diesem Kontext ist darauf hinzuweisen, dass die Standardabweichung der Messergebnisse für den konventionellen Toxizitätsindex im Vergleich zum Mittelwert groß sind und daher einer großen Unsicherheit unterliegen. Allerdings ist eine Tendenz in den Messergebnissen zu beobachten. Flammschutzmittelfreies BPV hat einen Rauchgastoxizitätsindex von 0.07 ± 0.003 , während dieser in Anwesenheit von phosphorhaltigen PMP auf 0.12 ± 0.09 und im Falle von RDP auf 0.55 ± 0.57 ansteigt. Während der Prüfung der FKV wurden folgende Rauchgase detektiert: Kohlendioxid (CO_2), Kohlenmonoxid (CO), Cyanwasserstoff (HCN) und Stickoxide (NO und NO_2).

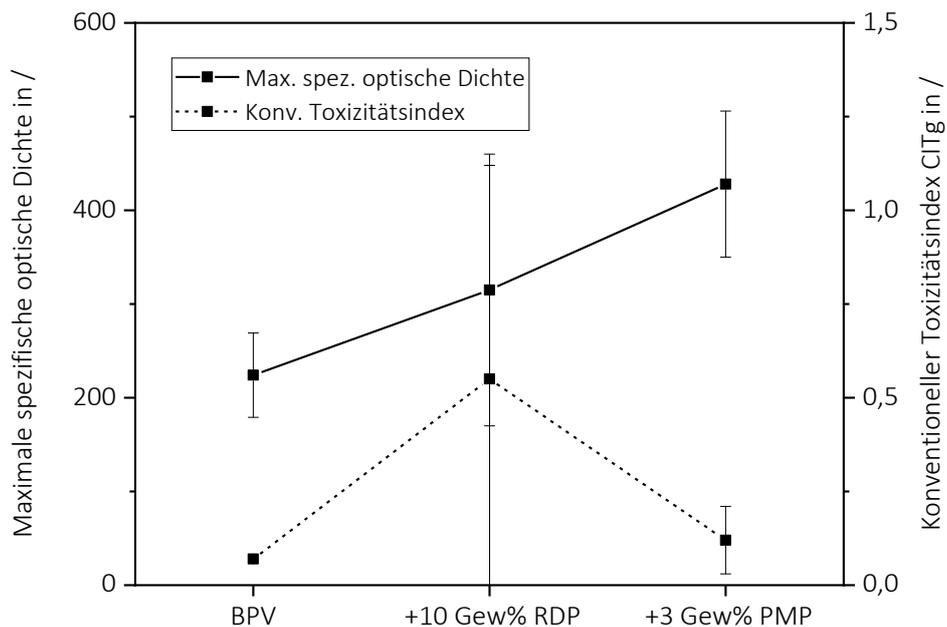


Abbildung 39: Einfluss der phosphorhaltigen FSM auf die Brandeigenschaften von basaltfaserverstärkten Polybenzoxazinverbunde: Spezifische optische Dichte und konventioneller Toxizitätsindex aus Rauchgaskammertests nach ISO 5659-2 mit FTIR-Analyse mit einer Wärmestrahlung von 50 kW/m^2 und ohne Pilotflamme

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die phosphorhaltigen Flammenschutzmittel die optische Dichte und Toxizität der Rauchgase erhöhen, was im Brandfall zu schlechteren Sichtverhältnissen und einer höheren Vergiftungsgefahr bei der Evakuierung führen kann.

Das Verstärkungfasermaterial sowie der Faservolumengehalt beeinflussen die thermische und thermisch oxidative Stabilität sowie die Wärmefreisetzungseigenschaften, während die FSM die Materialintegrität der Verbunde im Brandfall in der Phase der Brandentstehung durch eine reduzierte Delamination steigern. Allerdings weisen die polybenzoxazinbasierten FKV in Anwesenheit von FSM höhere Wärmefreisetzungsraten und optische Dichten der Rauchgase auf. Hier ist eine komplexe Wechselwirkung zwischen den mechanischen Eigenschaften und Brandeigenschaften identifiziert worden. Des Weiteren kann gezeigt werden, dass polybenzoxazinbasierte FKV über eine hohe thermische Stabilität verfügen. Flammenschutzmittelfreie Basaltfaser-Polybenzoxazin-Verbunde erfüllen die höchsten Anforderungen des Schienenfahrzeugbaus an das Brandverhalten nach DIN EN 45545-2 für eine Anwendung im Innenraum (R1) oder als Außenanbauteile (R7, R8 und R17).

4.5 Kleb- und Hybridfügeverfahren für polybenzoxazinbasierte FKV

Für eine Verwendung von polybenzoxazinbasierten FKV in Anwendungen, wie dem Schienenfahrzeugbau, bedarf es an Verbindungstechnologien, die eine sichere Anbindung an vorhandene Strukturen ermöglichen. In der Literatur gibt es derzeit keine wissenschaftlichen Erkenntnisse oder technische Ansätze im Bereich der klebtechnischen Verarbeitung von polybenzoxazinbasierten FKV. Daher werden in der **Teilarbeit 4** die Verbindungstechnologien Kleben sowie ein kombiniertes Fügeverfahren aus Kleben und Nieten für polybenzoxazinbasierte FKV erforscht. Darüber hinaus wird der Einfluss von Kohlenstoff- und Basaltfaserverstärkung in den FKV auf die Zugscherfestigkeit von geklebten und hybridgefügten Zugscherproben untersucht.

Sowohl kohlenstofffaser- als auch basaltfaserverstärkte Polybenzoxazinverbunde werden mittels Vakuuminfusionsverfahren mit direkter Ofenaushärtung aus der **Teilarbeit 1** hergestellt. Die Oberflächen der vollständig ausgehärteten FKV werden vorbehandelt. Die Oberflächenvorbehandlung umfasst eine Wischreinigung mit Methylethylketon, einen Korundstrahlprozess (Druck = 6 bar; Strahlmittel = FEPA 220) zur Oberflächenaktivierung und eine erneute Wischreinigung mit Methylethylketon. Anschließend werden die vorbehandelten Fügeiteile mit einem epoxidbasierten Strukturklebstoff (3M SA 9820) geklebt und bei Raumtemperatur für 24 Stunden sowie bei einer Temperatur von 70 °C für zwei Stunden ausgehärtet. Nach der vollständigen Aushärtung des Klebstoffes wird ein Teil der einseitig überlappenden Zugscherprobekörper durch Bohren und Nieten zusätzlich mit einem Aluminiumniet versehen (**Abbildung 40**). Die geklebten sowie die geklebten und genieteten (hybridgefügten) Zugscherproben weisen jeweils eine Fügeiteildicke von 2 und 3 mm auf.



Abbildung 40: Schematische Darstellung des Bruchbildes (Fügeteilbruch) von geklebten und hybridgefügten PBF-a-basierten FKV anhand des Beispiels von KPV.

Quelle: Entnommen aus Teilarbeit 4, Wolter, 2020, S.6

Alle Probenkonfigurationen versagen durch einen Fügeiteilbruch, welcher die Delamination der äußersten Verstärkungsfaserlage der FKV umfasst (**Abbildung 40**). Es ist ein Ablösen dieser Verstärkungsfaserlage mit anschließendem Faserbruch zu beobachten. Der Klebstoff besitzt daher einerseits eine ausreichend hohe Kohäsionsfestigkeit und andererseits eine gute Haftung auf den Fügeiteilen. Es kann kein Zusammenhang zwischen der Substratdicke und der Zugscherfestigkeit beobachtet werden, wodurch Fügeiteile mit einer Materialstärke von 2 mm für die Herstellung von geklebten und hybridgefügten FKV für Leichtbauanwendungen vorteilhafter sind.

Geklebte Zugscherprobekörper aus BPV mit 2 und 3 mm Substratdicke zeigen im Mittelwert eine Zugscherfestigkeit von $7,0 \pm 0,6$ MPa, während hybridgefügte BPV eine Zugscherfestigkeit von $8,9 \pm 0,1$ MPa aufweisen. Das Einbringen des Niets hat folglich eine geringfügige Zunahme der Zugscherfestigkeit zur Folge. Allerdings beeinflusst der Niet den Versagensmechanismus der Verbindung, was in der **Abbildung 41** schematisch dargestellt ist. In den Zugscherversuchen sind für beide Fügeverfahren ein linearer Zusammenhang zwischen Kraft und Verformung bis zu einem ersten Kraftmaximum zu beobachten. Beim Erreichen der Zugscherfestigkeit ist für die Klebverbindungen ein Versagen durch den beschriebenen Fügeiteilbruch zu beobachten. Hier versagen die geklebten Proben vollständig, sodass keine weitere Kraft übertragen wird und ein einstufiger Versagensmechanismus vorliegt. Im Gegensatz dazu übertragen die hybridgefügten FKV nach dem Fügeiteilbruch weitere anliegende Lasten über den Niet. Dadurch zeigen hybridgefügte Zugscherprobekörper einen zweistufigen Versagensprozess, welcher im Vergleich zu den Klebverbindungen durch eine höhere Energieabsorption und einen ausfallsicheren Bruch zu charakterisieren ist.

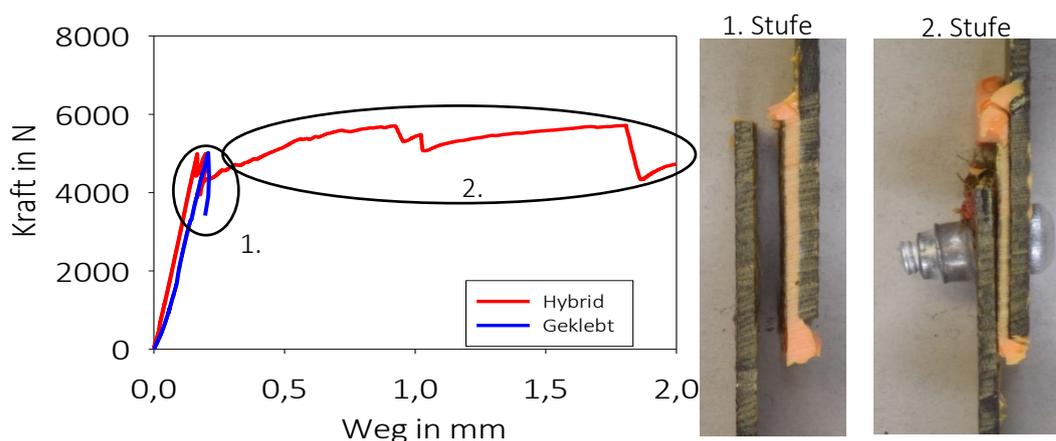


Abbildung 41: Schematische Darstellung der Kraft - Weg Verläufe geklebter und hybridgefügter BPV mit einer Substratdicke von 2 mm aus Zugscherversuchen

Die Zugscherfestigkeit der gefügten polybenzoxazinbasierten FKV wird für alle Fügeverfahren bei der ersten Versagensstufe ausgewertet. Daher ist für das Versagen der Verbindung der Fügeiteilbruch entscheidend. Dieser umfasst die Delamination der obersten Verstärkungsfaserlage in Verbindung mit

Faserbrüchen. Geklebte und hybridgefügte Verbindungen aus KPV haben höhere Zugscherfestigkeiten von $10,0 \pm 0,7$ MPa, als jene mit Basaltfaserverstärkung mit einer Zugscherfestigkeit von $8,0 \pm 0,4$ MPa. Daher beeinflusst das verwendete Verstärkungsfasermaterial die Zugscherfestigkeiten der Fügeverbindungen. Dieser Zusammenhang ist mit Hilfe der Erkenntnisse bezüglich des Einflusses des Verstärkungsfasermaterials auf die scheinbare interlaminaire Scherfestigkeit aus der **Teilarbeit 3** zu erklären und ist in der **Abbildung 42** dargestellt.

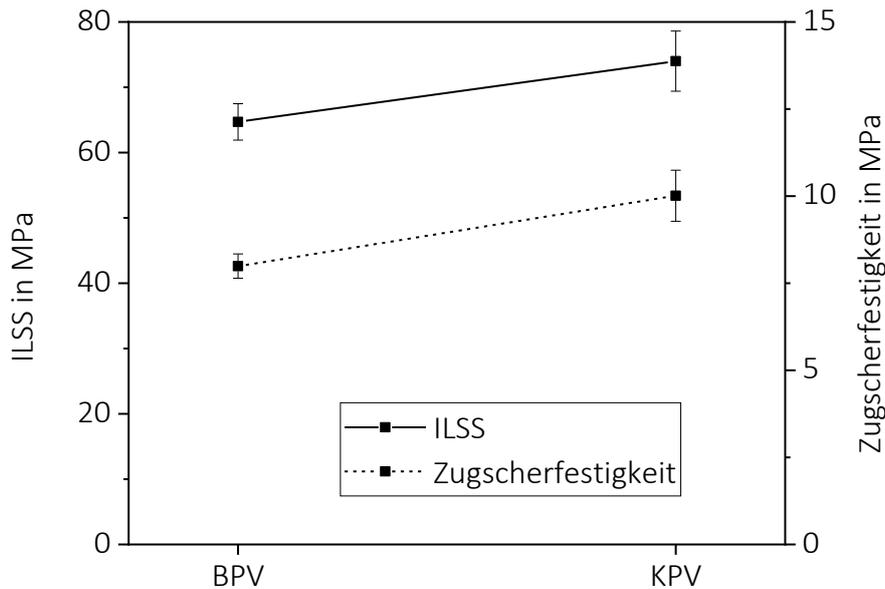


Abbildung 42: Zusammenhang zwischen der ILSS von BPV und KPV und der Zugscherfestigkeit von gefügten FKV mit einer Substratdicke von 2 und 3 mm

Die Zugscherfestigkeit der gefügten KPV ist höher als die Zugscherfestigkeit von den gefügten BPV, da die KPV eine höhere ILSS von 74 MPa aufweisen als die BPV (65 MPa). Somit verfügen die KPV über eine höhere Materialintegrität als die BPV, wodurch die Delamination und der damit verbundene Fügeteilbruch bei den Zugscherversuchen zu höheren Zugscherspannungen verschoben wird.

In der vorliegenden Arbeit werden erstmals Fügeverfahren auf Basis von Kleben sowie Kleben und Nieten für polybenzoxazinbasierte FKV erforscht. Es kann der Zusammenhang zwischen dem verwendeten Fügeverfahren und dem Versagensmechanismus aufgedeckt werden. Zusätzlich kann der Einfluss des Verstärkungsfasermaterials auf die Verbindungsfestigkeit dargelegt werden. Diese Untersuchungen stellen die Grundlage dar, um polybenzoxazinbasierte FKV einer industriellen Anwendung zugänglich zu machen, da eine Anbindung von neuartigen Werkstoffen an existierende Strukturen nur mit Hilfe eines tiefgehenden Verständnisses über Fügeverfahren möglich ist.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Im Fokus dieser Arbeit steht die Erforschung und Entwicklung von thermisch stabilen Faser-Kunststoff-Verbunden auf Basis von Polybenzoxazin und phosphorhaltigen Flammschutzmitteln sowie die dazugehörigen Fertigungs- und Fügeverfahren.

Es werden unterschiedliche Fertigungsverfahren zur werkstoffgerechten Herstellung von polybenzoxazinbasierten Faser-Kunststoff-Verbunden erforscht. Unterschiedliche Verfahren auf Basis der Vakuuminfusion, des Formpressens und der Autoklav-Aushärtung sind zur Herstellung von porenfreien polybenzoxazinbasierten Faser-Kunststoff-Verbunden geeignet. Insbesondere das Vakuum-Infusionsverfahren mit Ofenaushärtung macht porenfreie polybenzoxazinbasierte Faser-Kunststoff-Verbunde mittels einfacher und kostengünstiger Prozesstechnik zugänglich. Es zeigt sich aber auch, dass zur Herstellung der polybenzoxazinbasierten Faser-Kunststoff-Verbunde vergleichsweise hohe Verarbeitungstemperaturen im Bereich von 140 °C und Polymerisationstemperaturen im Bereich von 200 °C notwendig sind, was auf das herausfordernde Eigenschaftsprofil des BF-a zurückzuführen ist.

Daher wird im weiteren Verlauf der Arbeit ein Verständnis zur Wirkungsweise von zwei unterschiedlichen phosphorhaltigen Flammschutzmitteln, Resorcinol-bis(diphenylphosphat) (RDP) und Poly(1,3-phenylenmethylphosphonat) (PMP), aufgebaut. Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und des Brandverhaltens werden RDP und PMP als phosphorhaltige Flammschutzmittel in BF-a eingesetzt. So lässt sich feststellen, dass über die Art und der Menge von phosphorhaltigen Flammschutzmitteln die Verarbeitungs- und Materialeigenschaften von polybenzoxazinbasierten Faser-Kunststoff-Verbunden gezielt eingestellt werden können. Die phosphorhaltigen Flammschutzmittel beeinflussen sowohl die Viskosität als auch das Polymerisationsverhalten. RDP hat mit zunehmender Konzentration einen viskositätsverringenden Einfluss, während PMP mit zunehmender Konzentration die Polymerisationstemperaturen herabsetzt und somit einen katalytischen Effekt auf die Polymerisation aufweist. Der viskositätsverringende Effekt von RDP ist auf die niedrige molekulare Masse und der Abwesenheit von Hydroxygruppen zurückzuführen, während die viskositätserhöhende und reaktionsbeschleunigende Wirkung von PMP auf eine höhere molekulare Masse und der Anwesenheit von Hydroxygruppen basiert.

Darüber hinaus kann der Einfluss von RDP und PMP auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften sowie auf das Brandverhalten polybenzoxazinbasierter Faser-Kunststoff-Verbunde aufgezeigt werden. Die phosphorhaltigen Flammschutzmittel steigern die Integrität der Verbunde durch eine reduzierte Delamination im Brandfall in der Phase der Brandentstehung durch eine reduzierte

Delamination im Verbrennungsprozess bei einer kurzzeitigen vertikalen Beflammung und verringern die Entflammbarkeit in Sauerstoffindextests.

Allerdings kann auch gezeigt werden, dass es zu einer Wechselwirkung der Flammschutzmittel mit den Verstärkungsfasern gekommen ist. Die phosphorhaltigen Flammschutzmittel verringern die Faser-Matrix-Anbindung, da die Phosphorverbindungen instabile Bindungen mit der silanbasierten Faserschichte ausbilden. Bedingt durch die geringere Faser-Matrix Haftung löst sich die Matrix im Brandfall vermutlich schneller und in einem größeren Ausmaß von den Fasern, was zu erhöhten Wärmefreisetzungsraten in den Brandtest führt. Folglich beeinflussten die Flammschutzmittel nicht nur die mechanischen Eigenschaften, sondern auch die Brandeigenschaften in kalorimetrischen Untersuchungen in einer nachteiligen Weise.

Polybenzoxazinbasierte Faser-Kunststoff-Verbunde zeigen bereits intrinsisch eine hohe thermische Stabilität. Die Faserverstärkung und der Faservolumengehalt haben einen großen Einfluss auf das Brandverhalten und die mechanischen Eigenschaften. Der Faservolumengehalt beeinflusst sowohl die Wärmefreisetzungsraten als auch die freigesetzte Wärmemenge der FKV überproportional. Des Weiteren beeinflusst das Verstärkungsfasermaterial die Verbundeigenschaften. Kohlenstofffaser-Polybenzoxazin-Verbunde verfügen über die geringste Dichte und die höchsten mechanischen Kennwerte, während die Verbunde mit Glas- und Basaltfaserverstärkung sowohl eine höhere thermische und thermisch oxidative Stabilität als auch eine geringere Wärmefreisetzungsraten im Brandfall zeigen. Darüber hinaus beeinflusst das Verstärkungsfasermaterial die Zugscherfestigkeiten von gefügten Strukturen.

Ein Zugang zur technischen Anwendung im beispielsweise Schienenfahrzeugsektor kann ausschließlich mit geeigneten Verfahren zur werkstoffgerechten Anbindung der Werkstoffe realisiert werden. Daher werden Fügeverfahren für Kohlenstoff- und Basaltfaser-Polybenzoxazin-Verbunde erforscht. Das Kleben sowie das Kleben und Nieten als Hybridfügeprozess sind geeignete Verbindungstechnologien. Es konnte der Zusammenhang zwischen dem verwendeten Fügeverfahren und dem Versagensmechanismus aufgedeckt und der Einfluss des Verstärkungsfasermaterials auf die Verbindungsfestigkeit dargelegt werden. Geklebte und hybridgefügte Verbindungen von den Verbundwerkstoffen mit Kohlenstofffaserverstärkung zeigen höhere Zugscherfestigkeiten als jene mit Basaltfaserverstärkung, was auf die unterschiedlichen interlaminaren Scherfestigkeiten zurückgeführt wird.

Im Zuge dieser Arbeit kann ein Verständnis zur Wirkungsweise unterschiedlicher Fertigungsverfahren und Einzelkomponenten in polybenzoxazinbasierten FKV aufgebaut werden. So kann dargelegt werden, wie sich verschiedene phosphorhaltige Flammschutzmittel auf die Verarbeitungseigenschaften, wie Viskosität und Polymerisationstemperaturen, des Benzoxazin-Prepolymers auswirken. Ferner wird der Einfluss der Flammschutzmittel und des Verstärkungsfasermaterials auf die Materialeigenschaften der resultierenden Verbundwerkstoffe beschrieben. Es kann somit ein Verständnis darüber aufgebaut

werden, wie sich die Art und Menge der Flammschutzmittel und der Verstärkungsfasern auf die Brandeigenschaften, die Verarbeitbarkeit und das mechanische Eigenschaftsprofil auswirken.

Des Weiteren kann anhand der ILSS gezeigt werden, wie die mechanischen Eigenschaften mit den Brandeigenschaften und den Zugscherfestigkeiten von Fügeverbindungen direkt wechselwirken. Durch eine modellhafte Beschreibung des Einflusses der Materialzusammensetzung und der Fertigungsverfahren auf die Verarbeitungs- und Materialeigenschaften sowie durch die Darstellung der komplexen Wechselwirkungen zwischen den mechanischen und Brandeigenschaften wird es in der Zukunft möglich sein, die Eigenschaften von polybenzoxazinbasierten FKV gezielt einzustellen.

Polybenzoxazinbasierte FKV zeigen auch ohne FSM inhärent gute Brandeigenschaften und verfügen intrinsisch über eine hohe thermische Stabilität. Daher können diese Werkstoffe in Zukunft dazu beitragen auf halogenhaltigen FSM vollständig zu verzichten oder diese mit halogenfreien Alternativen, wie den phosphorhaltigen FSM, zu substituieren.

Das potenzielle Anwendungsfeld dieser thermisch stabilen Materialien ist in Leichtbauanwendungen zu finden, an welche hohe Anforderungen an den Brandschutz gestellt werden. So ist beispielsweise eine Anwendung im Schienenfahrzeugbau, im Schiffbau sowie in der Luft- und Raumfahrt denkbar. Basaltfaser-Polybenzoxazin-Verbunde erfüllen bereits die höchsten Anforderungen des Schienenfahrzeugbaus an das Brandverhalten nach DIN EN 45545-2 für eine Anwendung im Innenraum (R1) oder als Außenanbauteile (R7, R8 und R17). Eine Anwendung dieser thermisch stabilen Leichtbauwerkstoffe im Mobilitätssektor kann zur Verminderung der CO₂-Emission beitragen, somit die Bestrebungen der EU zur Verminderung der Treibhausgasemission unterstützen und gleichzeitig den Schutz von Leben und Gesundheit sowie von Sachwerten sicherstellen.

Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein tiefgehendes Verständnis hinsichtlich polybenzoxazinbasierter FKV aufgebaut, nichts desto trotz sind noch weiterführende Fragestellungen identifiziert worden. Die Beantwortung dieser Fragestellungen wird in Zukunft zu einem noch besseren Verständnis und zu einem verbesserten Eigenschaftsprofil der FKV beitragen:

In den Basaltfaser-Polybenzoxazin-Verbunden führen die phosphorhaltigen FSM zu einer geringeren Haftung zwischen Faser und Matrix. Es wird davon ausgegangen, dass dies aus einer eingeschränkten Kompatibilität zwischen den Phosphorverbindungen und der silanbasierten Schlichte der Basaltfasern resultiert. Diese Hypothese sollte mittels Faserauszugsversuchen verifiziert werden, um die Ergebnisse aus den ILSS-Versuchen zu stützen. In bisher noch nicht veröffentlichten Untersuchungen zeigen Schlichtesysteme auf Basis von Epoxiden eine vielversprechende Kompatibilität mit den phosphorhaltigen Flammschutzmitteln. In diesen Untersuchungen beeinflussen weder RDP noch PMP die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit der polybenzoxazinbasierten FKV.

Des Weiteren zeigen die phosphorhaltigen Flammschutzmittel einen negativen Einfluss auf die Wärmefreisetzung der FKV in den kalorimetrischen Untersuchungen. Dies wurde auf die verringerte Faser-Matrix-Haftung und auf die hohe intrinsische thermische Stabilität der polybenzoxazinbasierten FKV zurückgeführt. Daher sind in weiterführenden Untersuchungen auf eine geeignete Kompatibilität zwischen der Faser und Matrix zu achten und auf Flammschutzmittel mit einer erhöhten Aktivität in der Gasphase zurückzugreifen. Die Kombination aus der Gasphasenaktivität dieser Flammschutzmittel mit der hohen thermischen Stabilität der polybenzoxazinbasierten FKV wird zu einer weiteren Verbesserung der Brandeigenschaften führen. Phosphorhaltige Flammschutzmittel sollten somit Phosphorverbindungen mit einem geringen Oxidationsgrad aufweisen, da diese Verbindungen eine Wirkungsweise in der gasförmigen Phase zeigen.

Das pulverbasierte Handlaminierverfahren führt zu FKV mit einer hohen Porosität und entsprechend geringen mechanischen Eigenschaften. Dies ist auf das Austreten von flüchtigen Bestandteilen zurückzuführen, was durch einen ausreichend hohen hydrostatischen Druck beim Aushärten verhindert werden könnte. Daher könnten porenfreie Faserverstärkten-Polybenzoxazin-Verbunden mittels pulverbasierten Handlaminieren durch eine Aushärtung der vorimprägnierten Lamine im Autoklaven bei Drücken oberhalb von 10 bar zugänglich gemacht werden. Diese Hypothese wurde bereits in der Masterabschlussarbeit von C.Y. Yokan (Betreut durch N. Wolter) verifiziert. Die Ergebnisse wurden noch nicht publiziert, allerdings konnte gezeigt werden, dass porenfreie FKV mittels pulverbasiertem Handlaminierverfahren und Autoklavaushärtung zugänglich gemacht werden können.

In dieser Arbeit werden erstmals Verbindungstechnologien für polybenzoxazinbasierte FKV erforscht und Fügeverfahren auf Basis von Kleben sowie Kleben und Nieten zugänglich gemacht. Im Kontext von

thermisch stabilen Leichtbauwerkstoffen und deren technischen Anwendung wäre es interessant, das Verhalten der Fügeverbindungen im Brandfall zu untersuchen. Es gilt die wissenschaftliche Fragestellung zu beantworten, wie sich die Anwesenheit des Nietes bei hybridgefügteten FKV auf das Versagen im Brandfall auswirkt. Es wird erwartet, dass es ebenfalls zu einer Beeinflussung der Versagensmechanismen kommen wird. Durch die thermische Zersetzung des Klebstoffes könnten anliegende Lasten weit unterhalb der quasistatischen Zugscherfestigkeit zu einem Versagen führen, während bei den hybridgefügteten Proben nach dem Versagen des Klebstoffes die anliegenden Lasten über die metallischen Verbindungselemente übertragen werden könnten.

6 Zugrundeliegende Teilarbeiten

Dieses Kapitel stellt den kumulativen Teil der Dissertation dar. Es werden die zugrundeliegenden Veröffentlichungen zusammengefasst. Ferner werden die Einzelleistungen der Autoren in den jeweiligen Veröffentlichungen auf Englisch dargelegt. Es wurde die englische Sprache gewählt, um allen Autoren die Möglichkeit zu bieten die korrekte Darstellung der Einzelleistungen nachzuvollziehen.

6.1 Teilarbeit 1

| | |
|---------|---|
| Autoren | N. Wolter, V. C. Beber, C. M. Yokan, C. Storz, B. Mayer, K. Koschek |
| Titel | The effects of manufacturing processes on the physical and mechanical properties of basalt fibre reinforced polybenzoxazine |
| Journal | Composites Communication, 2021, 24, 100646 |
| DOI | https://doi.org/10.1016/j.coco.2021.100646 |

Zusammenfassung

Es wurde der Einfluss von verschiedenen Fertigungsverfahren zur Herstellung von Basaltfaser-Polybenzoxazin-Verbunden auf die resultierenden physikalischen und mechanischen Eigenschaften erforscht. Hierzu wurden ein Bisphenol-F und Anilin basiertes Benzoxazin, ein Basaltfasergewebe und die folgenden Fertigungsverfahren verwendet: Vakuuminfusion mit direkter Ofenaushärtung (VI), Pulverbasiertes Handlaminiieren (HL), Formpressen (DFCM = Dynamic Fluid Compression Molding) und Aushärtung von vorimprägnierten Laminaten im Autoklaven (AH).

FKV, welche mittels VI, DFCM und AH hergestellt wurden, waren vollständig und homogen durchtränkt. Es konnten in lichtmikroskopischen Untersuchungen keine makroskopischen und mikroskopischen Defekte oder Fehlstellen beobachtet werden. Ferner verfügten diese FKV über vergleichbare Faservolumengehalte, Dichten, Materialstärken sowie über vergleichbare Festigkeiten, Elastizitätsmodule und Bruchdehnungen in quasi statischen Zug-, Biege- und interlaminaren Scherfestigkeitsversuchen. Somit erwiesen sich diese drei Verfahren zur Herstellung von porenfreien Basaltfaser-Polybenzoxazin-Verbunden als geeignet.

Insbesondere das Vakuuminfusionsverfahren stellte sich als kostengünstige Alternative zum Autoklav- und Formpressverfahren dar, da mit einfacher Prozesstechnik porenfreie Basaltfaser-Polybenzoxazin-Verbunde hergestellt werden konnten. Das pulverbasierte Handlaminierverfahren erwies sich als nicht geeignetes Verfahren zur Herstellung von porenfreien polybenzoxazinbasierten FKV, da in lichtmikroskopischen Untersuchungen eine Vielzahl von Fehlstellen und Defekten bedingt durch eine hohe Porosität nachgewiesen werden konnte.

Einzelleistungen der Autoren

Declaration of authorship

All persons who meet authorship criteria are listed as authors, and all who contributed to the manuscript, but do not meet the criteria for authorship, are named in the acknowledgements. All authors read and approved the final manuscript.

N. Wolter: Technical and scientific challenge, planning and performing of experiments, FRP manufacturing, evaluation of test results, writing and reviewing, illustration (Conceptualization, Methodology, Validation, Investigation, Writing - Original Draft, Writing – Review & Editing and Visualization)

V. C. Beber: Evaluation of mechanical experiments and reviewing (Writing – Review & Editing)

C.M. Yokan: FRP manufacturing with LBL process supervised by N. Wolter (Investigation)

C. Storz: FRP manufacturing with DFCM process using process parameters selected by N. Wolter (Investigation)

B. Mayer: Scientific discussion, supervision (Writing – Review & Editing, Supervision)

K. Koschek: Scientific challenge and scientific evaluation, project supervision and management, reviewing (Supervision, Project administration, Funding acquisition, Validation, Writing – Review & Editing)

6.2 Teilarbeit 2

| | |
|---------|---|
| Autoren | N. Wolter, V.C. Beber, T. Haubold, A. Sandinge, P. Blomqvist, F. Goethals, M. Van Hove, E. Jubete, B. Mayer, K. Koschek |
| Titel | Effects of flame retardant additives on the manufacturing, mechanical, and fire properties of basalt fibre reinforced polybenzoxazine |
| Journal | Polymer Engineering and Science, 2021, 61, 551 – 561, |
| DOI | https://doi.org/10.1002/pen.25599 |

Zusammenfassung

Es wurde der Einfluss von phosphorhaltigen FSM auf die verarbeitungsrelevanten Eigenschaften eines Bisphenol-F und Anilin basierten Benzoxazins sowie auf Materialeigenschaften der resultierenden Basaltfaser-Polybenzoxazin-Verbunde erforscht. Hierzu wurden Poly(1,3-phenylenmethylphosphonat) (PMP) und Resorcinol-bis(diphenylphosphat) (RDP) in unterschiedlichen Konzentrationen einem Bisphenol-F und Anilin basierten Benzoxazin zugesetzt.

Die Flammschutzmittelzugabe beeinflusste die Viskosität-Zeit Verläufe in rheologischen Untersuchungen, da mit einer zunehmenden Konzentration von PMP die Viskosität anstieg, während die Zeit bis zum Erreichen einer Viskosität von 1 Pa·s abnahm. Im Falle einer RDP-Zugabe wurde eine Viskositätsverringerung und eine Zunahme der Zeit bis zum Erreichen von 1 Pa·s gemessen.

Die Basaltfaser-Polybenzoxazin-Verbunde wurden mit Hilfe des Vakuuminfusionsverfahrens mit direkter Ofenaushärtung hergestellt, wobei alle FKV in licht- und rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen porenfreie Querschnitte aufwiesen. Ferner zeigten die FKV vergleichbare mechanische Eigenschaften im Hinblick auf die Zugfestigkeit, das Elastizitätsmodul sowie die Bruchdehnung. Allerdings beeinflussten RDP und PMP die scheinbare interlaminaire Scherfestigkeit der resultierenden FKV, was auf eine geringere Haftung zwischen Faser und Matrix in Anwesenheit von Phosphorverbindungen hinwies. Die Flammschutzmittelzugabe hatte höhere Wärmefreisetzungsraten in kalorimetrischen Untersuchungen sowie höhere maximale spezifische optische Dichten und eine höhere Toxizität der Rauchgase in Rauchgaskammertests zur Folge. Nichts desto trotz konnte eine Zunahme der notwendigen Zeit bis zur Entzündung sowie eine positive Beeinflussung der Entflammbarkeitseigenschaften in Versuchen zur Bestimmung des Sauerstoffindexes durch die Flammschutzmittelzugabe nachgewiesen werden. Zusätzlich stieg die Integrität der Verbundwerkstoffe in Anwesenheit der FSM durch eine reduzierte Delamination im Verbrennungsprozess, was vermutlich auf die Aktivität der phosphorhaltigen FSM in der kondensierten Phase durch Bildung von Polyphosphorsäure ($H_xP_yO_z$) zurückzuführen ist.

Einzelleistungen der Autoren

Declaration of authorship

All persons who meet authorship criteria are listed as authors, and all who contributed to the manuscript, but do not meet the criteria for authorship, are named in the acknowledgements. All authors read and approved the final manuscript.

N. Wolter: Technical and scientific challenge, planning and performing of experiments, FRP manufacturing, evaluation of test results, writing and reviewing, illustration (Conceptualization, Methodology, Validation, Investigation, Writing - Original Draft, Writing – Review & Editing and Visualization)

V. C. Beber: Evaluation of mechanical experiments and reviewing (Validation, Writing – Review & Editing)

T. S. Haubold: Evaluation of polymer related experiments and of thermoanalytical material properties (Validation, Writing – Review & Editing)

A. Sandinge: Performance and evaluation of cone calorimetry, smoke chamber and spread of flame tests in collaboration with N. Wolter, reviewing section “*Reaction-to-fire properties*” (Investigation, Validation, Writing – Review & Editing)

P. Blomqvist: Evaluation of FST related test results, reviewing of section “*Reaction-to-fire properties*” (Validation, Writing – Review & Editing)

F. Goethals & M. Van Hove: Performance and evaluation of SEM according to testing parameters selected by N. Wolter (Investigation, Validation, Writing – Review & Editing)

E. Jubete: Scientific discussion (Writing – Review & Editing)

B. Mayer: Scientific discussion, supervision (Writing – Review & Editing, Supervision)

K. Koschek: Scientific challenge and scientific evaluation, project supervision and management, reviewing (Supervision, Project administration, Funding acquisition, Validation, Writing – Review & Editing)

6.3 Teilarbeit 3

| | |
|---------|--|
| Autoren | N. Wolter, V. C. Beber, A. Sandinge, P. Blomqvist, F. Goethals, M. Van Hove, E. Jubete, B. Mayer, K. Koschek |
| Titel | Carbon, Glass and Basalt Fiber Reinforced Polybenzoxazine: The Effects of Fiber Reinforcement on Mechanical, Fire, Smoke and Toxicity Properties |
| Journal | Polymers, 2020, 12, 2379 |
| DOI | doi: 10.3390/polym12102379 |

Zusammenfassung

Es wurde der Einfluss von unterschiedlichen Verstärkungsfasermaterialien auf Materialeigenschaften von polybenzoxazinbasierten FKV erforscht. Hierzu wurden drei unterschiedliche Verstärkungsfasermaterialien bestehend aus Glas, Basalt und Kohlenstoff in Verbindung mit Bisphenol-F und Anilin basierten Benzoxazin verwendet und mittels Vakuuminfusionsverfahrens mit direkter Ofenaushärtung verarbeitet.

Mit Hilfe von licht- und rasterelektronenmikroskopischen Querschnittsaufnahmen konnte gezeigt werden, dass alle FKV vollständig und homogen durchtränkt waren und keine Poren oder andere mikrostrukturelle Defekte zeigten. Der Faservolumengehalte lag zwischen 55 – 60 Vol%.

Die Kohlenstofffaser-Polybenzoxazin-Verbunde wiesen die geringste Dichte, die höchsten Elastizitätsmodule und die höchsten Festigkeiten in quasistatischen Zug- und Biegeversuchen auf, wohingegen Glas- und Basalffaser-Polybenzoxazin-Verbunde über eine höhere Bruchdehnung verfügten. Alle FKV hatten vergleichsweise hohe scheinbare interlaminare Scherfestigkeiten, sodass die Polybenzoxazinmatrix eine gute Anbindung an die Verstärkungsfasern durch Faserschichten auf Basis von Silanen und Epoxiden zeigte.

Polybenzoxazinbasierte Verbunde mit Mineralfasern aus Glas oder Basalt verfügten über eine höhere thermische und thermisch oxidative Stabilität in thermogravimetrischen Analysen in Stickstoff und in Luft als jene mit Kohlenstofffasern. Ebenfalls zeigten diese FKV eine geringere Entflammbarkeit in Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffindexes, geringere max. Wärmefreisetzungsraten und Rauchgase mit einer geringeren spezifischen optischen Dichte in kalorimetrisch Untersuchungen sowie bei Versuchen in Rauchgaskammern.

Diese Erkenntnisse bieten die Möglichkeit die komplexen Zusammenhänge zwischen der Auswahl des Verstärkungsfasermaterials und den resultierenden Eigenschaften besser zu verstehen.

Einzelleistungen der Autoren

Declaration of authorship

All persons who meet authorship criteria are listed as authors, and all who contributed to the manuscript, but do not meet the criteria for authorship, are named in the acknowledgements. All authors read and approved the final manuscript.

N. Wolter: Technical and scientific challenge, planning and performing of experiments, FRP manufacturing, evaluation of test results, writing and reviewing, illustration (Conceptualization, Methodology, Validation, Investigation, Writing - Original Draft, Writing – Review & Editing and Visualization)

V. C. Beber: Evaluation of fatigue experiments and reviewing (Validation, Writing – Review & Editing)

A. Sandinge: Performance of cone calorimetry, smoke chamber and spread of flame tests in collaboration with N. Wolter, reviewing section “*Reaction-to-fire properties*” (Investigation, Validation, Writing – Review & Editing)

P. Blomqvist: Evaluation of FST related test results, reviewing of section “*Reaction-to-fire properties*” (Validation, Writing – Review & Editing)

F. Goethals & M. Van Hove: Performance and evaluation of SEM according to testing parameters selected by N. Wolter (Investigation, Validation, Writing – Review & Editing)

E. Jubete: Scientific discussion (Writing – Review & Editing)

B. Mayer: Scientific discussion, supervision (Writing – Review & Editing, Supervision)

K. Koschek: Scientific challenge and scientific evaluation, project supervision and management, reviewing (Supervision, Project administration, Funding acquisition, Validation, Writing – Review & Editing)

6.4 Teilarbeit 4

| | |
|---------|---|
| Autoren | N. Wolter, V. C. Beber, M. Brede, K. Koschek |
| Titel | Adhesively- and hybrid- bonded joining of basalt and carbon fibre reinforced polybenzoxazine-based composites |
| Journal | Composite Structures, 2020, 236, 111800 |
| DOI | doi: 10.1016/j.compstruct.2019.111800 |

Zusammenfassung

Es wurden verschiedene Fügeverfahren auf Basis von Kleb- und Hybridverbindungstechniken für Basaltfaser- und Kohlenstofffaser-Polybenzoxazin-Verbunde erforscht. Der Einfluss des Verstärkungsfasermaterials sowie der Einfluss der Substratdicke auf die resultierenden mechanischen Eigenschaften in Zugscherversuchen stellte die Untersuchungsgrundlage dar. Zur Herstellung der Fügebauteile wurden das Vakuuminfusionsverfahren mit direkter Ofenaushärtung, Basalt- und Kohlenstoffverstärkungsfasern und Bisphenol-F und Anilin basierten Benzoxazin verwendet. Anschließend fanden an vollständig ausgehärteten FKV Oberflächenvorbehandlungsprozesse auf Basis von einer Wischreinigung mit Methylethylketon und einem Korundstrahlprozess statt. Die vorbehandelten Fügebauteile wurden dann mit einem epoxidbasierten Strukturklebstoff geklebt. Nach der vollständigen Aushärtung des Klebstoffes wurde ein Teil der Zugscherprobekörper durch Bohren und Nieten zusätzlich mit einem Aluminiumniet versehen. Alle Probenkonfigurationen versagten durch einen Fügebauteilbruch, da ein Ablösen der obersten Verstärkungsfaserlage mit anschließendem Faserbruch beobachtet werden konnte. Somit besaß der Klebstoff einerseits eine ausreichend hohe Kohäsionsfestigkeit und andererseits eine gute Haftung auf den Fügebauteilen. Es konnte kein Zusammenhang zwischen der Substratdicke und der Zugscherfestigkeit beobachtet werden. Das Einbringen des Niets hatte ebenfalls keine signifikante Änderung der Zugscherfestigkeit zur Folge. Allerdings verfügten hybridgefügte Zugscherprobekörper über einen zweistufigen Versagensprozess, welcher im Vergleich zu den Klebverbindungen über höhere Energieabsorption und einen ausfallsicheren Bruch charakterisiert wurde. Das verwendete Verstärkungsfasermaterial beeinflusste die Zugscherfestigkeiten der Fügeverbindungen, da sowohl geklebte als auch hybridgefügte Verbindungen aus FKV mit Kohlenstofffaserverstärkung höhere Zugscherfestigkeiten als jene mit Basaltfaserverstärkung zeigten.

Es konnte gezeigt werden, dass sowohl das Kleben als auch das Hybridfügen in Verbindung mit dem Oberflächenvorbehandlungsprozess geeignete Verbindungstechniken für polybenzoxazinbasierte FKV darstellen.

Einzelleistungen der Autoren

Declaration of authorship

All persons who meet authorship criteria are listed as authors, and all who contributed to the manuscript, but do not meet the criteria for authorship, are named in the acknowledgements. All authors read and approved the final manuscript.

N. Wolter: Technical and scientific challenge, planning and performing of experiments, FRP manufacturing, adhesively- and hybrid- bonded joining of FRPs, evaluation of test results, writing and reviewing, illustration

V. C. Beber: Performance and evaluation of mechanical experiments of adhesively- and hybrid- bonded joints in collaboration with N.Wolter, writing and reviewing

M. Brede: Scientific discussion, supervision, project supervision and management as well as reviewing

K. Koschek: Scientific challenge, scientific evaluation, project supervision and management as well as reviewing

7 Kenntlichmachung der studentischen Arbeiten

In der vorliegenden Arbeit sind Ergebnisse enthalten, die im Rahmen der wissenschaftlichen Betreuung folgender studentischer Arbeiten entstanden sind:

- Nele Bühren, „Entwicklung, Konstruktion und Inbetriebnahme einer Prepreg-Anlage zur Imprägnierung von Verstärkungsfaserlagen mit pulverförmigen Additiven“, 2019
- Annika Wegmann, „Entwicklung, Konstruktion und Inbetriebnahme einer Prepreg-Anlage zur Imprägnierung von Verstärkungsfaserlagen mit pulverförmigen Additiven“, 2019
- Christine Chemnitzer, „Entwicklung, Konstruktion und Inbetriebnahme einer Prepreg-Anlage zur Imprägnierung von Verstärkungsfaserlagen mit pulverförmigen Additiven“, 2019
- Catherine Yokan, „Effects of a Powder Application Process on the Material Properties of Fiber-Reinforced Polymer Composites“, 2020

Die Prepreg-Anlage zur Herstellung von FKV mittels pulverbasiertem Handlaminieren wurde in einer studentischen Arbeit von Bühren, Wegmann und Chemnitzer entwickelt und in einer Zweiten durch Yokan optimiert. Anschließend wurden durch Wolter Prozessparameter abgeleitet und Probekörper für die Teilarbeit 1 hergestellt. In dieser Form sind Teile der Ergebnisse aus den studentischen Abschlussarbeiten in die Dissertation eingeflossen.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Europäische Kommission. Transport emissions. [July 06, 2020]; Available from: https://ec.europa.eu/clima/policies/transport_de#tab-0-0.
- [2] Schürmann H. Einleitung. In: Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2007, p. 1–12.
- [3] Mouritz AP, Gibson AG. Flame Retardant Composites. In: Mouritz AP, Gibson AG, editors. Fire properties of polymer composite materials. Dordrecht: Springer; 2010, p. 237–284.
- [4] Mouritz AP, Gibson AG. Fire Safety Regulations. In: Mouritz AP, Gibson AG, editors. Fire properties of polymer composite materials. Dordrecht: Springer; 2010, p. 313–323.
- [5] DIN EN 45545-2:2016-02, Bahnanwendungen_ - Brandschutz in Schienenfahrzeugen_- Teil_2: Anforderungen an das Brandverhalten von Materialien und Komponenten; Deutsche Fassung EN_45545-2:2013+A1:2015. Berlin: Beuth Verlag GmbH. <https://doi.org/10.31030/2361860>.
- [6] DIN EN 45545-3:2013-08, Bahnanwendungen_ - Brandschutz in Schienenfahrzeugen_- Teil_3: Feuerwiderstand von Feuerschutzabschlüssen; Deutsche Fassung EN_45545-3:2013. Berlin: Beuth Verlag GmbH. <https://doi.org/10.31030/1900194>.
- [7] Schürmann H. Begriffe, Annahmen. In: Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2007, p. 13–17.
- [8] Schultz R. Nichtlineare Struktur- und Versagensanalyse von Faserverbundsystemen mit Mehrschichten-Schalenelementen [Dissertation]: Ruhr-Universität Bochum; 1996.
- [9] Schürmann H. Polymere Matrixsysteme. In: Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2007, p. 83–134.
- [10] Erhard G. Kurzcharakterisierung wichtiger Polymerwerkstoffe für konstruktive Anwendungen. In: Erhard G, editor. Konstruieren mit Kunststoffen, 4th ed. München: Hanser; 2008, p. 73–106.
- [11] Ehrenstein GW. Matrix. In: Faserverbund-Kunststoffe, p. 50–102.
- [12] Kandola BK, Horrocks AR. Chapter 5: Composites. In: Horrocks AR, Price D, editors. Fire retardant materials. Boca Raton, FL, Cambridge, England: CRC Press; Woodhead; 2009, p. 182–203.
- [13] Lyon RE, Takemori MT, Safronava N, Stoliarov SI, Walters RN. A molecular basis for polymer flammability. *Polymer* 2009;50(12):2608–17. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.03.047>.
- [14] Gibson AG, Mouritz AP. Thermal Decomposition of Composites in Fire. In: Mouritz AP, Gibson AG, editors. Fire properties of polymer composite materials. Dordrecht: Springer; 2010, p. 19–58.
- [15] Mouritz AP, Gibson AG. Fire Reaction Properties of Composites. In: Mouritz AP, Gibson AG, editors. Fire properties of polymer composite materials. Dordrecht: Springer; 2010, p. 59–102.
- [16] Jürgen Vogt. Thermal analysis of epoxy-resins: Identification of decomposition products. *Thermochimica Acta* 1985;85:407–10.
- [17] Hagen H, Selden PH. Rohmaterialien. In: Glasfaserverstärkte Kunststoffe, p. 5–264.
- [18] Mehdikhani M, Gorbatiikh L, Verpoest I, Lomov SV. Voids in fiber-reinforced polymer composites: A review on their formation, characteristics, and effects on mechanical performance. *Journal of Composite Materials* 2019;53(12):1579–669. <https://doi.org/10.1177/0021998318772152>.

- [19] Witten E (ed.). Handbuch Faserverbundkunststoffe/Composites: Grundlagen, Verarbeitung, Anwendungen. 4th ed. Wiesbaden: Springer Vieweg; 2014.
- [20] Mouritz AP, Mathys Z. Mechanical properties of fire-damaged glass-reinforced phenolic composites. *Fire Mater.* 2000;24(2):67–75. [https://doi.org/10.1002/1099-1018\(200003/04\)24:2%3C67:AID-FAM720%3E3.O.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/1099-1018(200003/04)24:2%3C67:AID-FAM720%3E3.O.CO;2-0).
- [21] Gardziella A, Pilato LA, Knop A. Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology. 2nd ed. Berlin, Heidelberg: Springer; 2000.
- [22] Knop A, Scheib W. Chemistry and application of phenolic resins. Berlin: Springer; 1979.
- [23] Ishida H. Overview and Historical Background of Polybenzoxazine Research. In: Ishida H, Agag T, editors. Handbook of benzoxazine resins. Amsterdam: Elsevier; 2011, p. 3–81.
- [24] Wang Y-X, Ishida H. Cationic ring-opening polymerization of benzoxazines. *Polymer* 1999(40):4563–70.
- [25] Gu Y, Ran Q-C. Polybenzoxazine/Fiber Composites. In: Ishida H, Agag T, editors. Handbook of benzoxazine resins. Amsterdam: Elsevier; 2011, p. 481–494.
- [26] Ran Q, Li P, Zhang C, Gu Y. Chemorheology and Curing Kinetics of a New RTM Benzoxazine Resin. *Journal of Macromolecular Science, Part A* 2009(46):674–81. <https://doi.org/10.1080/10601320902939598>.
- [27] Martos A, Sebastián RM, Marquet J. Studies on the ring-opening polymerization of benzoxazines: Understanding the effect of the substituents. *European Polymer Journal* 2018;108:20–7. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.08.025>.
- [28] Liu C, Shen D, Sebastián RM, Marquet J, Schönfeld R. Mechanistic Studies on Ring-Opening Polymerization of Benzoxazines: A Mechanistically Based Catalyst Design. *Macromolecules* 2011;44(12):4616–22. <https://doi.org/10.1021/ma2007893>.
- [29] Furuncuoğlu Özeltin T, Catak S, Kiskan B, Yagci Y, Aviyente V. Rationalizing the regioselectivity of cationic ring-opening polymerization of benzoxazines. *European Polymer Journal* 2018;105:61–7. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.05.024>.
- [30] Chen N-H, Li H-Y, Lai J-Y, Liu Y-L. Synthesis and characterization of benzoxazine-containing, crosslinkable, and sulfonated polymer through Diels–Alder reaction for direct methanol fuel cells. *Polymer* 2013;54(8):2096–104. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.02.037>.
- [31] Velez-Herrera P, Ishida H. Low temperature polymerization of novel, monotropic liquid crystalline benzoxazines. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2009;47(21):5871–81. <https://doi.org/10.1002/pola.23632>.
- [32] Liu C, Shen D, Sebastián RM, Marquet J, Schönfeld R. Catalyst effects on the ring-opening polymerization of 1,3-benzoxazine and on the polymer structure. *Polymer* 2013;54(12):2873–8. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.03.063>.
- [33] Schäfer H, Arnebold A, Stelten J, Marquet J, María Sebastián R, Hartwig A et al. Bifunctional benzoxazines: Synthesis and polymerization of resorcinol based single isomers. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2016;54(9):1243–51. <https://doi.org/10.1002/pola.27966>.

- [34] Taylor M, Cavalli G, Hamerton I. Examining the Influence of Organophosphorus Flame Retardants on the Thermal Behavior of Aromatic Polybenzoxazines. *Macromol. Chem. Phys.* 2019;220(1):1800282. <https://doi.org/10.1002/macp.201800282>.
- [35] Rimdusit S, Jubsilp C, Kunopast P, Bangsen W. Chemorheology of Benzoxazine-based Resins. In: Ishida H, Agag T, editors. *Handbook of benzoxazine resins*. Amsterdam: Elsevier; 2011, p. 143–155.
- [36] Rimdusit S, Jongvisuttisun P, Jubsilp C, Tanthapanichakoon W. Highly Processable Ternary Systems Based on Benzoxazine, Epoxy, and Phenolic Resins for Carbon Fiber Composite Processing; Available from: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.29085/epdf>.
- [37] Ishida H, Allen DJ. Mechanical characterization of copolymers based on benzoxazine and epoxy. *Polymer* 1996;37(20):4487–95. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)00303-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)00303-5).
- [38] Jang J, Yang H. Toughness improvement of carbon-fibre/polybenzoxazine composites by rubber modification. *Composites Science and Technology* 2000;60(3):457–63. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(99\)00146-3](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(99)00146-3).
- [39] Kumar RS, Dhanasekara J, Mohan KS. Epoxy benzoxazine based ternary systems of improved thermo-mechanical behavior for structural composite applications. *The Royal Society of Chemistry* 2015;2015(5):3709–19. <https://doi.org/10.1039/c4ra10901e>.
- [40] Chikhi N, Fellahi S, Bakar M. Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber. *European Polymer Journal* 2002;38(2):251–64. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(01\)00194-X](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(01)00194-X).
- [41] Rimdusit S, Pirstpindvong S, Tanthapanichakoon W, Damrongsakkul S. Toughening of polybenzoxazine by alloying with urethane prepolymer and flexible epoxy: A comparative study. *Polym. Eng. Sci.* 2005;45(3):288–96. <https://doi.org/10.1002/pen.20273>.
- [42] Yang H, Wang X, Yu B, Yuan H, Song L, Hu Y et al. A novel polyurethane prepolymer as toughening agent: Preparation, characterization, and its influence on mechanical and flame retardant properties of phenolic foam. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013;128(5):2720–8. <https://doi.org/10.1002/app.38399>.
- [43] Ning X, Ishida H. Phenolic materials via ring-opening polymerization: Synthesis and characterization of bisphenol-A based benzoxazines and their polymers. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 1994;32(6):1121–9. <https://doi.org/10.1002/pola.1994.080320614>.
- [44] Ning X, Ishida H. Phenolic materials via ring-opening polymerization of benzoxazines: Effect of molecular structure on mechanical and dynamic mechanical properties. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 1994;32(5):921–7. <https://doi.org/10.1002/polb.1994.090320515>.
- [45] Ishida H, Sanders DP. Improved thermal and mechanical properties of polybenzoxazines based on alkyl-substituted aromatic amines. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 2000;38(24):3289–301. [https://doi.org/10.1002/1099-0488\(20001215\)38:24%3C3289:AID-POLB110%3E3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/1099-0488(20001215)38:24%3C3289:AID-POLB110%3E3.0.CO;2-X).
- [46] Kim H-D, Ishida H. Study on the chemical stability of benzoxazine-based phenolic resins in carboxylic acids. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001;79(7):1207–19. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010214\)79:7%3C1207:AID-APP80%3E3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010214)79:7%3C1207:AID-APP80%3E3.0.CO;2-3).
- [47] Ishida H, Allen DJ. Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkage polybenzoxazines. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 1996;34(6):1019–30. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19960430\)34:6%3C1019:AID-POLB1%3E3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19960430)34:6%3C1019:AID-POLB1%3E3.0.CO;2-T).

- [48] Kanchanasopa M, Yanumet N, Hemvichian K, Ishida H. The Effect of Polymerization Conditions on the Density and Tg of Bisphenol-A and Hexafluoroisopropylidene-Containing Polybenzoxazines. *Polymers and Polymer Composites* 2001;9(6):367–76. <https://doi.org/10.1177/096739110100900601>.
- [49] Shen SB, Ishida H. Development and characterization of high-performance polybenzoxazine composites. *Polymer Composites* 1996;17(5):710–9.
- [50] Schürmann H. Fasern. In: *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2007, p. 21–82.
- [51] Schürmann H. Werkstoffkunde der Faser-Kunststoff-Verbunde. In: *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2007, p. 19–80.
- [52] Ehrenstein GW. Verstärkungsfasern. In: *Faserverbund-Kunststoffe*, p. 19–49.
- [53] Gibson AG, Mouritz AP. Health Hazards of Composites in Fire. In: *Fire properties of polymer composite materials*, p. 359–384.
- [54] Hertzberg T. Dangers relating to fires in carbon-fibre based composite material. *Fire Mater.* 2005;29(4):231–48. <https://doi.org/10.1002/fam.882>.
- [55] Yin Y, Binner JGP, Cross TE, Marshall SJ. The oxidation behaviour of carbon fibres. *J Mater Sci* 1994;29(8):2250–4. <https://doi.org/10.1007/BF01154706>.
- [56] Brown JR, Mathys Z. Reinforcement and matrix effects on the combustion properties of glass reinforced polymer composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 1997;28:675–81.
- [57] Morozov NN, Bakunov VS, Morozov EN, Aslanova LG, Granovskii PA, Prokshin VV et al. Materials Based on Basalts from the European North of Russia. *Glass and Ceramics* 2001;58(3/4):100–4. <https://doi.org/10.1023/A:1010947415202>.
- [58] Wang G, Shang D, Hu L, Zhan, K. Gou, K., Guo Y. Investigation of Modification of Basalt Fibers and Preparation of Ecocomposites Thereof. *Acta Materiae Compositae Sinica* 2004;21:38–44.
- [59] Dhand V, Mittal G, Rhee KY, Park S-J, Hui D. A short review on basalt fiber reinforced polymer composites. *Composites Part B: Engineering* 2015;73:166–80. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.12.011>.
- [60] Fiore V, Scalici T, Di Bella G, Valenza A. A review on basalt fibre and its composites. *Composites Part B: Engineering* 2015;74:74–94. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.12.034>.
- [61] Wang N, Hou S, Jin HY. Crystallization Behavior of Heat-Treated Basalt Fiber. *AMR* 2012;560-561:3–7. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.560-561.3>.
- [62] Militký J, Kovačič V, Rubnerová J. Influence of thermal treatment on tensile failure of basalt fibers. *Engineering Fracture Mechanics* 2002;69(9):1025–33. [https://doi.org/10.1016/S0013-7944\(01\)00119-9](https://doi.org/10.1016/S0013-7944(01)00119-9).
- [63] Wolter N, Beber VC, Brede M, Koschek K. Adhesively- and hybrid- bonded joining of basalt and carbon fibre reinforced polybenzoxazine-based composites. *Composite Structures* 2020;236:111800. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.111800>.
- [64] Comer A, Ray. Dipa, Obande W, Clancy, Gearoid: Rosca, Inga, Stanley W. Out-of-Autoclave manufacturing of benzoxazine resin-systems by liquid-resin-infusion for ambient and high

- temperature aerospace application: Conference Paper. 35th International Technical Conference & Forum, SAMPE Europe 2014.
- [65] Kiskan B, Ghosh NN, Yagci Y. Polybenzoxazine-based composites as high-performance materials. *Polym. Int.* 2011;60(2):167–77. <https://doi.org/10.1002/pi.2961>.
- [66] Ishida H, Chaisuwan T. Mechanical property improvement of carbon fiber reinforced polybenzoxazine by rubber interlayer. *Polymer Composites* 2003;October(24):597–607.
- [67] Dillon F, Thomas KM, Marsh H. The influence of matrix microstructure on the mechanical properties of CFRC composites. *Carbon* 1993;31(8):1337–48. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(93\)90095-R](https://doi.org/10.1016/0008-6223(93)90095-R).
- [68] Kimura H, Matsumoto A, Ohtsuka K. Glass fiber-reinforced composite based on benzoxazine resin. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009;114(2):1256–63. <https://doi.org/10.1002/app.30427>.
- [69] Ling H, Gu Y, Xie A. new F-grade insulating glass cloth laminate based on benzoxazine. *Insul. Mater.* 2001:20–3.
- [70] Xie ML, Gu Y, Hu ZR. Study on properties of polybenzoxazine/GF laminate. *Insul. Mater. Commun.* 2000:21–5.
- [71] Zheng L, Zhang C, Cao Y, He Q, Gu Y. Study on blending resin of benzoxazine and properties of their laminates. In: *The 15th National Composite Conference, 2008*.
- [72] Cal E, Maffezzoli A, Mele G, Martina F, Mazzetto SE, Tarzia A et al. Synthesis of a novel cardanol-based benzoxazine monomer and environmentally sustainable production of polymers and bio-composites. *Green Chem.* 2007;9(7):754. <https://doi.org/10.1039/b617180j>.
- [73] Dansiri N, Yanumet N, Ellis JW, Ishida H. Resin transfer molding of natural fiber reinforced polybenzoxazine composites. *Polym. Compos.* 2002;23(3):352–60. <https://doi.org/10.1002/pc.10437>.
- [74] Liu F, Zhao X, Chen Y. Resin of phenolic modification benzoxazine and its properties of composite. *Acta Materiae Compositae Sinica* 2008:57–63.
- [75] Yin C, Xiao J, Li J, Liu J, Zeng J, Jiang D. A study on quartz fiber reinforced benzoxazine resin composites. *Journal of National University of Defense Technology* 2008:25–8.
- [76] Campbell FC. Liquid Molding: You Get a Good Preform and Tool ... You Get a Good Part. In: Campbell FC, editor. *Manufacturing processes for advanced composites*. Oxford: Elsevier; 2004, p. 303–356.
- [77] Lo J, Anders M, Centea T, Nutt SR. The effect of process parameters on volatile release for a benzoxazine–epoxy RTM resin. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2016;84:326–35. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.01.024>.
- [78] Yang M, Zeng QS, Wang HY, Zhang WX. FORMATION OF POROSITIES IN RTM BY VOCS AND WATER VAPOUR. *AMR* 2010;168-170:2315–20. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.168-170.2315>.
- [79] Anders M, Lo J, Centea T, Nutt SR. Eliminating volatile-induced surface porosity during resin transfer molding of a benzoxazine/epoxy blend. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2016;84:442–54. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.02.024>.

- [80] Mouritz AP. Manufacturing of fibre–polymer composite materials. In: Mouritz AP, editor. Introduction to aerospace materials. Cambridge, UK: Woodhead Pub; 2012, p. 303–337.
- [81] Naik NK, Sirisha M, Inani A. Permeability characterization of polymer matrix composites by RTM/VARTM. Progress in Aerospace Sciences 2014;65:22–40. <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2013.09.002>.
- [82] Poodts E, Minak G, Mazzocchetti L, Giorgini L. Fabrication, process simulation and testing of a thick CFRP component using the RTM process. Composites Part B: Engineering 2014;56:673–80. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.08.088>.
- [83] Harshe R. A Review on Advanced Out-of-Autoclave Composites Processing. Journal of the Indian Institute of Science 2015(95):207–20.
- [84] Ishida H, Low HY. A Study on the Volumetric Expansion of Benzoxazine-Based Phenolic Resin. Macromolecules 1997;30(4):1099–106. <https://doi.org/10.1021/ma960539a>.
- [85] Liu X, Gu Y. Study on the volumetric expansion of benzoxazine curing with different catalysts. J. Appl. Polym. Sci. 2002;84(6):1107–13. <https://doi.org/10.1002/app.10267>.
- [86] Liu X, Gu Y. Study on the volumetric change during ring-opening polymerization of benzoxazines. Acta Polymerica Sinica 2000:618–9.
- [87] Handbook of Benzoxazine Resins. Elsevier; 2011.
- [88] DIN EN 923:2016-03, Klebstoffe_ - Benennungen und Definitionen; Deutsche Fassung EN_923:2015. Berlin: Beuth Verlag GmbH. <https://doi.org/10.31030/2400712>.
- [89] da Silva LFM, Carbas RJC, Critchlow GW, Figueiredo MAV, Brown K. Effect of material, geometry, surface treatment and environment on the shear strength of single lap joints. International Journal of Adhesion and Adhesives 2009;29(6):621–32. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2009.02.012>.
- [90] da Costa Mattos HS, Monteiro AH, Palazzetti R. Failure analysis of adhesively bonded joints in composite materials. Materials & Design 2012;33:242–7. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.07.031>.
- [91] Beber VC, Schneider B, Brede M. On the fatigue behavior of notched structural adhesives with considerations of mechanical properties and stress concentration effects. Procedia Engineering 2018;213:459–69. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2018.02.045>.
- [92] Schneider B, Beber VC, Schweer J, Brede M, Mayer B. An experimental investigation of the fatigue damage behaviour of adhesively bonded joints under the combined effect of variable amplitude stress and temperature variation. International Journal of Adhesion and Adhesives 2018;83:41–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2018.02.011>.
- [93] Beber VC, Schneider B, Brede M. Influence of Temperature on the Fatigue Behaviour of a Toughened Epoxy Adhesive. J Adhesion 2015;92(7-9):778–94. <https://doi.org/10.1080/00218464.2015.1114927>.
- [94] Beber VC, Fernandes PHE, Schneider B, Brede M. Effect of notch size on the fatigue damage behaviour of toughened epoxy adhesive specimens. The Journal of Adhesion 2017;93(1-2):113–26. <https://doi.org/10.1080/00218464.2016.1181548>.

- [95] da Silva LFM, Ramos JE, Figueiredo MAV, Strohaecker TR. Influence of adhesive, the adherend and the overlap on the single lap shear strength. *Journal of Adhesion and Interface* 2006;7:1–10.
- [96] Özel A, Aydın M, Temiz Ş. The effects of overlap length and adherend thickness on the strength of adhesively bonded joints subjected to bending moment. *Journal of Adhesion Science and Technology* 2004;18(3):313–25. <https://doi.org/10.1163/156856104773635454>.
- [97] Liu LH, Zhang JG, Wen YH. Study of Adherend Thickness Influence on the Bond Strength of Carbon/Epoxy Composite Joints. *AMR* 2013;785-786:323–7. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.785-786.323>.
- [98] Beber VC, Fernandes PHE, Schneider B, Brede M, Mayer B. Fatigue lifetime prediction of adhesively bonded joints: An investigation of the influence of material model and multiaxiality. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2017;78:240–7. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2017.08.007>.
- [99] Beber VC, Schneider B, Brede M. Experimental investigation and numerical prediction of static strength and fracture behaviour of notched epoxy-based structural adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2019:102329. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.01.023>.
- [100] Abdel Wahab MM. Fatigue in Adhesively Bonded Joints: A Review. *ISRN Mat Sci* 2012;2012(3):1–25. <https://doi.org/10.5402/2012/746308>.
- [101] Pethrick RA. Design and ageing of adhesives for structural adhesive bonding - A review. *Proc Inst Mech Eng L J Mater Des Appl* 2015;229(5):349–79. <https://doi.org/10.1177/1464420714522981>.
- [102] da Silva LFM, Pirondi A, Öchsner A (eds.). *Hybrid Adhesive Joints*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2011.
- [103] Sadowski T, Kneć M, Golewski P. Experimental investigations and numerical modelling of steel adhesive joints reinforced by rivets. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2010;30(5):338–46. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2009.11.004>.
- [104] Sadowski T, Golewski P, Zarzeka-Raczkowska E. Damage and failure processes of hybrid joints: Adhesive bonded aluminium plates reinforced by rivets. *Computational Materials Science* 2011;50(4):1256–62. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.06.022>.
- [105] El Zaroug M, Kadioglu F, Demiral M, Saad D. Experimental and numerical investigation into strength of bolted, bonded and hybrid single lap joints: Effects of adherend material type and thickness. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2018;87:130–41. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2018.10.006>.
- [106] Golewski P, Sadowski T. Investigation of the effect of chamfer size on the behaviour of hybrid joints made by adhesive bonding and riveting. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2017;77:174–82. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2017.04.007>.
- [107] Schuster M, Stroka M. Joining technologies for multi-material design. In: Bargende M., Reuss HC., Wiedemann J., editors. 15. Internationales Stuttgarter Symposium: Proceedings. Wiesbaden: Springer Vieweg; 2015, p. 405–418.

- [108] Beyler CL, Hirschler MM. Thermal Decomposition of Polymers. In: DiNenno PJ, editor. SFPE handbook of fire protection engineering, 3rd ed. Quincy, Mass., Bethesda, Md.: NFPA National Fire Protection Association; Society of Fire Protection Engineers; 2002, p. 110–131.
- [109] Grand AF, Wilkie CA. Char Formation. New York: Dekker; 2000.
- [110] DiNenno PJ (ed.). SFPE handbook of fire protection engineering. 3rd ed. Quincy, Mass., Bethesda, Md.: NFPA National Fire Protection Association; Society of Fire Protection Engineers; 2002.
- [111] Morgan AB, Gilman JW. An overview of flame retardancy of polymeric materials: Application, technology, and future directions. *Fire Mater.* 2013;37(4):259–79. <https://doi.org/10.1002/fam.2128>.
- [112] Pauling L. Die Natur der chemischen Bindung. 2nd ed. Weinheim/Bergstr.: Verl. Chemie; 1976.
- [113] Rakotmalala M, Wagner S, Döring M. Recent Developments in Halogen Free Flame Retardants for Epoxy Resins for Electrical and Electronic Applications. *materials* 2010(3):4300–27. <https://doi.org/10.3390/ma3084300>.
- [114] Levchik SV, Weil ED. A Review of Recent Progress in Phosphorus-based Flame Retardants. *Journal of Fire Sciences* 2016;24(5):345–64. <https://doi.org/10.1177/0734904106068426>.
- [115] Umweltbundesamt. Bromierte Flammschutzmittel - Schutzengel mit schlechten Eigenschaften. [April 11, 2020]; Available from: <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3521.pdf>.
- [116] Battig A, Markwart JC, Wurm FR, Schartel B. Hyperbranched phosphorus flame retardants: multifunctional additives for epoxy resins. *Polym. Chem.* 2019;10(31):4346–58. <https://doi.org/10.1039/C9PY00737G>.
- [117] Braun U, Balabanovich AI, Schartel B, Knoll U, Artner J, Ciesielski M et al. Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites. *Polymer* 2006;47(26):8495–508. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.10.022>.
- [118] Levchik SV, Weil ED. A Review of Recent Progress in Phosphorus-based Flame Retardants. *Journal of Fire Sciences* 2016;24(5):345–64. <https://doi.org/10.1177/0734904106068426>.
- [119] Markwart JC, Battig A, Kuckhoff T, Schartel B, Wurm FR. First phosphorus AB₂ monomer for flame-retardant hyperbranched polyphosphoesters: AB₂ vs A₂ + B₃. *Polym. Chem.* 2019;10(43):5920–30. <https://doi.org/10.1039/C9PY01156K>.
- [120] Markwart JC, Battig A, Velencoso MM, Pollok D, Schartel B, Wurm FR. Aromatic vs. Aliphatic Hyperbranched Polyphosphoesters as Flame Retardants in Epoxy Resins. *Molecules* 2019;24(21). <https://doi.org/10.3390/molecules24213901>.
- [121] Markwart JC, Battig A, Zimmermann L, Wagner M, Fischer J, Schartel B et al. Systematically Controlled Decomposition Mechanism in Phosphorus Flame Retardants by Precise Molecular Architecture: P–O vs P–N. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2019;1(5):1118–28. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00129>.
- [122] Schartel B, Balabanovich AI, Braun U, Knoll U, Artner J, Ciesielski M et al. Pyrolysis of epoxy resins and fire behavior of epoxy resin composites flame-retarded with 9,10-dihydro-9-oxa-10-

- phosphaphenanthrene-10-oxide additives. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007;104(4):2260–9. <https://doi.org/10.1002/app.25660>.
- [123] Schartel B. Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—Old Hat or a Starting Point for Future Development? *materials* 2010;3(10):4710–45. <https://doi.org/10.3390/ma3104710>.
- [124] Spontón M, Lligadas G, Ronda JC, Galià M, Cádiz V. Development of a DOPO-containing benzoxazine and its high-performance flame retardant copolybenzoxazines. *Polymer Degradation and Stability* 2009;94(10):1693–9. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2009.06.020>.
- [125] Velencoso MM, Battig A, Markwart JC, Schartel B, Wurm FR. Molecular Firefighting-How Modern Phosphorus Chemistry Can Help Solve the Challenge of Flame Retardancy. *Angew Chem Int Ed Engl* 2018;57(33):10450–67. <https://doi.org/10.1002/anie.201711735>.
- [126] Wu T, Piotrowski AM, Yao Q, Levchik SV. Curing of epoxy resin with poly(m-phenylene methylphosphonate). *J. Appl. Polym. Sci.* 2006;101(6):4011–22. <https://doi.org/10.1002/app.22966>.
- [127] Gómez-Fernández S, Jubete E, López B, Navarro A, Roig I, Ritter K et al. Paving the way for a wider use of composites in railway industry. *J Therm Anal Calorim* 2019;138(2):1811–22. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08286-6>.
- [128] Szolnoki B, Toldy A, Konrád P, Szabéni G, Marosi G. Comparison of additive and reactive phosphorus-based flame retardants in epoxy resins. *Per. Pol. Chem. Eng.* 2013;57(1–2):85. <https://doi.org/10.3311/PPch.2175>.
- [129] Pomázi Á, Toldy A. Particle Distribution of Solid Flame Retardants in Infusion Moulded Composites. *Polymers (Basel)* 2017;9(7). <https://doi.org/10.3390/polym9070250>.
- [130] Braun U, Balabanovich AI, Schartel B, Knoll U, Artner J, Ciesielski M et al. Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites. *Polymer* 2006;47(26):8495–508. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.10.022>.
- [131] Muir DCG. Phosphate Esters. In: Atlas E, Fishbein L, Giam CS, Leonard JE, Muir DCG, Powers MA et al., editors. *Environmental Chemistry: Anthropogenic Compounds*. Berlin, Heidelberg: Springer; 1984, p. 41–66.
- [132] Hastie J. W. Molecular basis of flame inhibition. *J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.* 1973;77A:733–54.
- [133] Joseph P, Ebdon JR. Phosphorus-Based Flame Retardants. In: Wilkie CA, Morgan AB, editors. *Fire retardancy of polymeric materials*, 2nd ed. Boca Raton: CRC Press; 2010, p. 107–128.
- [134] Lewin M. Physical and Chemical Mechanisms of Flame Retarding of Polymers. In: LeBras M, Camino G, Bourbigot S, Delobel R, editors. *Fire retardancy of polymers: The use of intumescence*. Cambridge: Royal Soc. of Chemistry Information Services; 1998, p. 3–32.
- [135] ICL-IP Ltd. Technical Data sheet: Fyrolflex RDP. [January 09, 2018]; Available from: <http://icl-ip.com/wp-content/uploads/2013/05/Fyrolflex-RDP.pdf>.
- [136] ICL-IP Ltd. Fyrolflex® RDP Oligomeric bisphosphate Application Data Sheet for PC/ABS alloys. [January 09, 2018]; Available from: <http://icl-ip.com/wp-content/uploads/2012/07/RDP-PCABS-131120.pdf>.

- [137] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Resorcinol-bis_diphenylphosphate. [July 16, 2020]; Available from: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Resorcinol-bis_diphenylphosphate#section=InChI-Key.
- [138] ICL-IP Ltd. Product Data Sheet: Flame Retardant: Brominated, phosphorus, magnesium and nitrogen flame retardant.
- [139] Mariappan T, Wilkie CA. Flame retardant epoxy resin for electrical and electronic applications. *Fire Mater.* 2014;38(5):588–98. <https://doi.org/10.1002/fam.2199>.
- [140] Mezger T. Rotationsversuche. In: Mezger T, editor. *Das Rheologie-Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, 2nd ed. Hannover: Vincentz Network; 2006, p. 30–77.
- [141] Mezger T (ed.). *Das Rheologie-Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*. 2nd ed. Hannover: Vincentz Network; 2006.
- [142] Ehrenstein GW, Riedel G, Trawiel P (eds.). *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*. 2nd ed. München: Hanser; 2003.
- [143] Schartel B, Wilkie CA, Camino G. Recommendations on the scientific approach to polymer flame retardancy: Part 1—Scientific terms and methods. *Journal of Fire Sciences* 2016;34(6):447–67. <https://doi.org/10.1177/0734904116675881>.
- [144] DIN EN 60695-11-10 Prüfungen zur Beurteilung der Brandgefahr - Teil 11-10: Prüfflammen - Prüfverfahren mit einer 50-W-Prüfflamme horizontal und vertikal (IEC 60695-11-10:2013); Deutsche Fassung: Beuth Verlag GmbH; 2014.
- [145] Fire Tests for Composites. In: Mouritz AP, Gibson AG, editors. *Fire properties of polymer composite materials*. Dordrecht: Springer; 2010, p. 325–355.
- [146] Richter B. Bestimmung des Brennverhaltens durch den Sauerstoff-Index LOI: DIN ISO 4589-2.
- [147] DIN EN ISO 5660-1 Reaction-to-fire tests - Heat release, smoke production and mass loss rate - Part 1: Beuth Verlag GmbH; 2015; Available from: <https://www.beuth.de/de/norm/iso-5660-1/233235671>. [October 02, 2019].
- [148] Ling H, Ye X.-Z., Yi G. Modification of Benzoxazine with Aluminum Hydroxide and Flame Retardancy Improvement (Chinese). Chengdu: College of Polymer Science and Engineering Sichuan University; 2011.
- [149] Spontón M, Ronda JC, Galià M, Cádiz V. Development of flame retardant phosphorus- and silicon-containing polybenzoxazines. *Polymer Degradation and Stability* 2009;94(2):145–50. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.11.017>.
- [150] Li S, Huang W, Liu X, Yu X, Xiao W. Synthesis, characterization, and polymerization of brominated benzoxazine monomers and thermal stability/flame retardance of the polymers generated. *Polym. Adv. Technol.* 2010;21(4):229–34. <https://doi.org/10.1002/pat.1418>.
- [151] Choi S-W, Ohba S, Brunovska Z, Hemvichian K, Ishida H. Synthesis, characterization and thermal degradation of functional benzoxazine monomers and polymers containing phenylphosphine oxide. *Polymer Degradation and Stability* 2006;91(5):1166–78. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.06.012>.

- [152] Lin CH, Cai SX, Leu TS, Hwang TY, Lee HH. Synthesis and properties of flame-retardant benzoxazines by three approaches. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2006;44(11):3454–68. <https://doi.org/10.1002/pola.21454>.
- [153] Spontón M, Lligadas G, Ronda JC, Galià M, Cádiz V. Development of a DOPO-containing benzoxazine and its high-performance flame retardant copolybenzoxazines. *Polymer Degradation and Stability* 2009;94(10):1693–9. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.06.020>.
- [154] Tada Y, Nishioka Y, Takase H. Oxazine ring-containing phosphazenes, their manufacture, and fire-resistant polymer compositions containing them as fireproofing agents.(JP 2004-043339).
- [155] Altstädt V. Prüfung von Verbundwerkstoffen. In: Grellmann W, Seidler S, editors. *Kunststoffprüfung*, 3rd ed. München: Carl Hanser Verlag; 2015, p. 570–571.
- [156] Arkles B, Maddox A, Singh M, Zazyczny J, Matisons J. *Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries*. Morrisville; 2014.