



BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL

Thermisches Zersetzungsverhalten und Brandfolgeprodukte stickstoffhaltiger Brandgüter

Dissertation

zur Erlangung eines Doktorgrades

in der

Fakultät für Maschinenbau und Sicherheitstechnik

der

Bergischen Universität Wuppertal

vorgelegt von

Alexander Schaberg

aus Solingen

Wuppertal 2024

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	II
Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	VII
Abkürzungsverzeichnis	IX
1 Zusammenfassung	1
2 Summary	2
3 Einleitung	3
3.1 Problemstellung	3
3.2 Zielsetzung	4
3.3 Aufbau der Arbeit	5
4 Theoretische Grundlagen	7
4.1 Chemie und Physik des Brandes.....	7
4.1.1 Stoffliche und energetische Prozesse im Brandfall	8
4.1.2 Brandverlauf des Raumbrands.....	10
4.1.3 Reaktionen in Brandgut und Flamme	13
4.1.4 Thermisches Zersetzungsverhalten von Polymeren.....	15
4.2 Gefährdung durch Brände und Brandfolgeprodukte.....	18
4.2.1 Brandfolgeprodukte	18
4.2.2 Brandtoxikologie	20
4.2.2.1 Beurteilungs- und Grenzwerte.....	20
4.2.2.2 Rechnerische Verfahren zur Toxizitätsbestimmung.....	20
4.2.2.3 Erstickende Gase: Cyanwasserstoff.....	21
4.2.2.4 Erstickende Gase: Kohlenstoffoxide	22
4.2.2.5 Reizgase: Ammoniak.....	22
4.2.2.6 Reizgase: Stickoxide.....	23
4.2.2.7 Aromaten und cyclische Kohlenwasserstoffe	23
4.2.2.8 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	24
4.2.2.9 Nitrile, Amine, Isocyanate, Nitroverbindungen und Heterocyclen.....	25
4.3 Stickstoffhaltige Brandgüter	26
4.3.1 Naturstoffe	27
4.3.1.1 Aminosäuren.....	27
4.3.1.2 Peptide und Proteine.....	30
4.3.1.3 Rohwolle, Fell und Haare	30
4.3.1.4 Federn	31
4.3.1.5 Leder.....	31
4.3.1.6 Seide	31
4.3.2 Kunststoffe	32
4.3.2.1 Polyamide.....	32
4.3.2.2 Polyurethane und Polyisocyanurate.....	33
4.3.2.3 Acrylnitrilbasierte Polymere.....	37

5	Methoden	38
5.1	Skalierung bei der brandtechnologischen Untersuchung	38
5.1.1	Vergleich mit Brandzuständen nach ISO/CD 19706	40
5.2	Vorversuche	40
5.3	Allgemeine Parameter	41
5.4	Probenvorbereitung	41
5.5	Thermische Analyse	41
5.5.1	Emissionsgasanalyse	43
5.5.2	Versuchsdurchführung TGA/DSC-EGA	45
5.6	Cone- und Massenverlustkalorimetrie	45
5.6.1	Versuchsdurchführung Masseverlust-Kalorimeter/Cone-Kalorimeter	48
5.7	VCI-Verbrennungsapparatur	49
5.7.1	Versuchsdurchführung VCI-Verbrennungsapparatur	51
5.7.2	Aufbereitung Gaschromatographie	52
5.8	Brandmodellierung und -simulation	53
5.8.1	Simulationsparameter	54
5.9	Großbrandversuche in Brandcontainer	56
6	Ergebnisse der Zersetzung von Naturstoffen	57
6.1	Thermisches Zersetzungsverhalten und Brandfolgeprodukte der Aminosäuren, Peptide und kleinen, stickstoffhaltigen Moleküle	57
6.1.1	Entstehungsbrand der Aminosäuren, Peptide, Nukleotide und weiterer stickstoffhaltiger Moleküle	59
6.1.2	Unterventilierter Vollbrand der Aminosäuren, Peptide, Nukleotide und weiterer stickstoffhaltiger Moleküle	76
6.2	Thermisches Zersetzungsverhalten und Brandfolgeprodukte von Wolle, Fell, Federn, Leder und Seide	82
6.2.1	Entstehungsbrand der polymeren Naturstoffe	83
6.2.2	Feuersprung der polymeren Naturstoffe	90
6.2.3	Unterventilierter Vollbrand der polymeren Naturstoffe	92
6.2.4	Brandguttoxizität der polymeren Naturstoffe	100
7	Ergebnisse der Zersetzung von Kunststoffen	101
7.1	Thermisches Zersetzungsverhalten und Brandfolgeprodukte der PA	101
7.1.1	Entstehungsbrand der Polyamide	101
7.1.2	Feuersprung der Polyamide	108
7.1.3	Unterventilierter Vollbrand der Polyamide	112
7.2	Thermisches Zersetzungsverhalten und Brandfolgeprodukte der Polyurethane und Polyisocyanurate	120
7.2.1	Entstehungsbrand der Polyurethane und Polyisocyanurate	120
7.2.2	Feuersprung der Polyurethane und Polyisocyanurate	130
7.2.3	Unterventilierter Vollbrand der Polyurethane und Polyisocyanurate	134
7.3	Thermisches Zersetzungsverhalten und Brandfolgeprodukte der acrylnitrilbasierten Polymere	141
7.3.1	Entstehungsbrand der acrylnitrilbasierten Polymere	141
7.3.2	Feuersprung der acrylnitrilbasierten Polymere	146
7.3.3	Unterventilierter Vollbrand der acrylnitrilbasierten Polymere	148

8	Diskussion	154
8.1	Vergleich von Labor-, Großbrand- und Simulationsergebnissen.....	154
8.2	Analytischer Arbeitsablauf und Brandfolgeproduktentstehung	155
8.2.1	Laborsimulation der Brandphasen eines Raumbrands	156
8.2.2	Limitation des Arbeitsablaufs.....	159
8.3	Besonderheiten stickstoffhaltiger Brandgüter.....	160
8.4	Sicherheitstechnische Beurteilung der Brandgutrisiken	165
8.5	Reflexion der Zielsetzung dieser Arbeit	170
9	Fazit.....	171
9.1	Ausblick	172
10	Anhänge	A
10.1	Versuchsdaten	A
10.2	Vorarbeiten.....	A
11	Literaturverzeichnis.....	B
12	Lebenslauf und Danksagung.....	M

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1: Brandversuche und Analysen im Rahmen dieser Arbeit.....	6
Abbildung 4.1: Voraussetzungen zum Brennen, „Feuerfünfeck“	7
Abbildung 4.2: Stoffliche und energetische Vorgänge im Brandfall	8
Abbildung 4.3: Schema der Thermolyse von Polymeren.....	8
Abbildung 4.4: Wärmeentwicklung und Phasen eines Raumbrandes	10
Abbildung 4.5: Zeitliche Verteilung der Brandphasen und auftretende Massenverluste während der vier Brandphasen	12
Abbildung 4.6: Schema der Verbrennung von Feststoffen, thermische und stoffliche Vorgänge	14
Abbildung 4.7: Ausdifferenzierung der Brandfolgeprodukte.....	14
Abbildung 4.8: Schema der notwendigen Faktoren zur Brandgefahrenanalyse.....	18
Abbildung 4.9: Systematisierung von organischen Brandfolgeprodukten	19
Abbildung 4.10: Gegenüberstellung der nach NES 713 errechneten Gesamtoxizitäten von Brandgütern 26	
Abbildung 4.11: Hauptsächliche Abbaumechanismen von Aminosäuren unter pyrolytischen und thermooxidativen Bedingungen	29
Abbildung 4.12: Reaktionspfade der Polyamide bei der Thermolyse	33
Abbildung 4.13: Strukturformel PIR-Schaum.....	35
Abbildung 4.14: 5-stufiger Zersetzungsmechanismus für PUR-Weichschaum	35
Abbildung 5.1: Schema einer TGA (gekoppelt mit DSC und EGA)	42
Abbildung 5.2: Bestandteile einer Messkurve	43
Abbildung 5.3: Cone-Kalorimeter im vertikalen Aufbau.....	46
Abbildung 5.4: Schematische Darstellung eines Masseverlustkalorimeters	47
Abbildung 5.5: VCI-Verbrennungsapparatur mit Darstellung verwendeter Probenahmemittel	49
Abbildung 5.6: VCI-Verbrennungsapparatur im eigenen Versuchsaufbau mit temperiertem Gasprobenaufbewahrungsraum und angeschlossenen Vor-Ort-Analysesystemen	50
Abbildung 5.7: VCI-Verbrennungsapparatur mit Waschflasche und Rotameter	52
Abbildung 5.8: Verwendetes Gitter des simulierten Brandcontainers in X-, Y- und Z-Raumachse.....	54
Abbildung 5.9: Darstellung eines simulierten Brandes in einem Container.....	55
Abbildung 5.10: Zur Simulation genutzte Brandkurve mit Brandzuständen bzw. den Versuchsarten, welche den genutzten Brandfolgeproduktausbeuten zugrunde liegen.....	55
Abbildung 6.1: Bildung eines kohleartigen Schwamms aus Glycin nach Beflammung	58
Abbildung 6.2: Bildung eines kohleartigen Schwamms aus Glycylglycylglycin nach Beflammung	58
Abbildung 6.3a-c: TGA/DSC-Daten von L-Glycin in a) Luft, b) Stickstoff und c) 3D-Graph des FTIR- Spektrums gasförmiger Emissionen und deren Spektralbereiche (indikativ) in Luft	60
Abbildung 6.4: ATR-IR-Spektren von Glycylglycin bei Standardbedingungen, nach Erwärmung auf 250, 300 und 450 °C	61
Abbildung 6.5: Abhängigkeiten der organischen flüchtigen Produkte von der Umwandlung von C zu CO und CO ₂ in thermooxidativer Umgebung	72
Abbildung 6.6: Abhängigkeit der NH ₃ -Ausbeuten vom Anteil an gebundenem Stickstoff	74
Abbildung 6.7: Verteilung der Aldrich Strukturklassen der Brandfolgeprodukte der Aminosäuren, Peptide, Nukleotide und weiterer stickstoffhaltiger Moleküle.....	80
Abbildung 6.8: Verhältnis zwischen der Gesamtoxizität und der Ausbeute an HCN in mg/g Brandgut ..	82
Abbildung 6.9: Beispielhafte ATR-IR-Spektren des Brandguts Leder bei Standardbedingungen, nach Erwärmung auf 250 und 350 °C	84
Abbildung 6.10: ATR-IR-Spektren des Brandguts Federn bei Standardbedingungen, nach Erwärmung auf 250 und 450 °C	85
Abbildung 6.11: ATR-IR-Spektren des Brandguts Seide bei Standardbedingungen und nach Erwärmung auf 350 °C	86
Abbildung 6.12: ATR-IR-Spektren des Brandguts Rohwolle bei Standardbedingungen und nach Erwärmung auf 450 und 550 °C	87

Abbildung 6.13: Schema des thermooxidativen Abbaus polymerer Naturstoffe	89
Abbildung 6.14: Verteilung der Aldrich Strukturklassen der Brandfolgeprodukte des Leders.....	97
Abbildung 6.15: Verteilung der Aldrich Strukturklassen der Brandfolgeprodukte der Seide.....	97
Abbildung 6.16: Verteilung der Aldrich Strukturklassen der Brandfolgeprodukte der Federn	97
Abbildung 6.17: Verteilung der Aldrich Strukturklassen der Brandfolgeprodukte der Wolle.....	97
Abbildung 6.18: Brandguttoxizitätsindices der Naturstoffe in Abhängigkeit der untersuchten Brandphase	100
Abbildung 7.1: ATR-IR-Spektrum des Brandguts PA 6 bei Standardbedingungen	101
Abbildung 7.2: ATR-IR-Spektren von PA 6 und PA 6.6 Rohprodukt bei Standardbedingungen, nach Erwärmung auf 450 °C und 550 °C	102
Abbildung 7.3: Grobes Schema des thermooxidativen Abbaus von PA am Beispiel PA 6	106
Abbildung 7.4: Glasfasern und -kugeln im Rückstand von Polyamiden mit Glasadditiven	110
Abbildung 7.5: Domänen im Rückstand von flammgeschützten PA 6.6.....	111
Abbildung 7.6: Verteilung der Aldrich Strukturklassen der Brandfolgeprodukte der Polyamide.....	117
Abbildung 7.7: Gemittelte Thermogravimetriedaten von PUR unter thermooxidativen Bedingungen ...	121
Abbildung 7.8: ATR-IR-Spektrum des Brandguts PUR Schaum weich bei Standardbedingungen	121
Abbildung 7.9: Gemittelte Thermogravimetriedaten von PIR unter thermooxidativen Bedingungen	122
Abbildung 7.10: ATR-IR-Spektrum des Brandguts PIR 93 bei Standardbedingungen	123
Abbildung 7.11: Schema des thermooxidativen Abbaus der PUR.....	128
Abbildung 7.12: Schema des thermooxidativen Abbaus der PIR	129
Abbildung 7.13: Schwelender PUR Schaum weich, 50 mm bei einer Wärmestromdichte von 12 kW/m ² , ca. 60 s vor Zündung	132
Abbildung 7.14: Verteilung der Aldrich Strukturklassen der Brandfolgeprodukte der Polyurethane.....	138
Abbildung 7.15: Verteilung der Aldrich Strukturklassen der Brandfolgeprodukte der Polyisocyanurate	139
Abbildung 7.16: Gemittelte Thermogravimetriedaten von acrylnitrilbasierten Polymeren unter thermooxidativen Bedingungen	142
Abbildung 7.17: ATR-IR-Spektrum des Brandguts Novodur P2MC bei Standardbedingungen	142
Abbildung 7.18: Schema des thermooxidativen Abbaus der acrylnitrilbasierten Copolymere	146
Abbildung 7.19: Verteilung der Aldrich Strukturklassen der Brandfolgeprodukte des PAN	151
Abbildung 7.20: Verteilung der Aldrich Strukturklassen der Brandfolgeprodukte der Copolymere des Acrylnitrils	152
Abbildung 8.1: Beispielhafte Darstellungen der Rauchgasentwicklung während des simulierten PUR-Entstehungsbrandes entlang der Mittel-Längsachse	155
Abbildung 8.2: Entstehungsbrandsimulation mittels TGA/DSC und Erkenntnisse aus der Versuchsdurchführung.....	156
Abbildung 8.3: Feuersprungsimulation mittels Cone-Kalorimeter/MLC und Erkenntnisse aus der Versuchsdurchführung.....	157
Abbildung 8.4: Simulation des unterventilierten Vollbrands mittels VCI-Verbrennungsapparatur und Erkenntnisse aus der Versuchsdurchführung	158
Abbildung 8.5: Verteilung (logarithmische Skalierung) der Aldrich Strukturklassen der Brandfolgeprodukte der stickstoffhaltigen, polymeren Brandgüter	162
Abbildung 8.6: Vergleich der Brandgastoxizitäten, unterschieden nach Brandgutgruppen und Brandzuständen, mit Angabe der erwartbaren Streuung innerhalb dieser Gruppe in absteigender Folge der Brandphasentoxizität	166
Abbildung 8.7: Vergleich der Rußausbeuten, unterschieden nach Brandgutgruppen	168
Abbildung 8.8: Vergleich des FIGRA, unterschieden nach Brandgutgruppen	169
Abbildung 8.9: Vergleich der PHRR, unterschieden nach Brandgutgruppen	169
Abbildung 8.10: Vergleich des THR, unterschieden nach Brandgutgruppen	169

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Einflüsse auf Brandentstehung und -ausbreitung	13
Tabelle 4.2: Notwendige Energien zur Bildung von Bruchstücken aus Brandgütern	16
Tabelle 4.3: Hauptsächliche Brandfolgeprodukte eines PUR-Weichschaums	36
Tabelle 5.1: Brandversuchsskalen	39
Tabelle 5.2: Zuordnung der Brandapparaturen zu Brandzuständen nach ISO/CD 19706	40
Tabelle 6.1: Vergleich der kondensierten Phasen mit den Brandfolgeprodukten von Glycin und seinen Derivaten mit Markierung der primär durch Thermolyse veränderten Bereiche	62
Tabelle 6.2: Vergleich der kondensierten Phasen mit den Brandfolgeprodukten von Cystein und Cystin mit Markierung der primär durch Thermolyse veränderten Bereiche	63
Tabelle 6.3: Vergleich der kondensierten Phasen mit den Brandfolgeprodukten von weiteren Aminosäuren mit Markierung der primär durch Thermolyse veränderten Bereiche	65
Tabelle 6.4: Hauptsächliche Brandfolgeprodukte und Toxizitätswerte der Aminosäuren, Peptide, Nukleotide und weiterer stickstoffhaltiger Moleküle unter Bedingungen des Entstehungsbrandes (TGA)	69
Tabelle 6.5: Organische Brandfolgeprodukte der Aminosäuren, Peptide, Nukleotide und weiterer stickstoffhaltiger Moleküle unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI- Verbrennungsapparatur)	78
Tabelle 6.6: Elementare Zusammensetzung der Naturstoffe, ermittelt mittels Elementaranalytik	83
Tabelle 6.7: Hauptsächliche Brandfolgeprodukte und Toxizitätswerte der Naturstoffe unter Bedingungen des Entstehungsbrandes (TGA)	88
Tabelle 6.8: Hauptsächliche Brandfolgeprodukte und Toxizitätswerte der Naturstoffe unter Bedingungen des Feuersprungs (Cone-Kalorimeter)	90
Tabelle 6.9: Brandverhalten der Naturstoffe unter Bedingungen des Feuersprungs (Cone-Kalorimeter) .	91
Tabelle 6.10: Brandfolgeprodukte HCN und NH ₃ der Naturstoffe unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)	92
Tabelle 6.11: Brandfolgeprodukt CO der Naturstoffe unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)	93
Tabelle 6.12: Brandfolgeprodukt CO ₂ der Naturstoffe unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)	94
Tabelle 6.13: Brandfolgeprodukt Acetocyanohydrin der Naturstoffe unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)	95
Tabelle 6.14: Organische Brandfolgeprodukte der Naturstoffe unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)	96
Tabelle 6.15: Toxizitätswerte und Brandzustände der Naturstoffe unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)	99
Tabelle 7.1: Hauptsächliche Brandfolgeprodukte der Polyamide unter Bedingungen des Entstehungsbrandes (TGA)	103
Tabelle 7.2: Unter den Bedingungen des Entstehungsbrandes (TGA) entstehende Brandfolgeprodukte und Spezies der Polyamide in Abhängigkeit des Zersetzungsprozesses	107
Tabelle 7.3: Hauptsächliche Brandfolgeprodukte und Toxizitätswerte der Polyamide unter Bedingungen des Feuersprungs (Cone-Kalorimeter)	108
Tabelle 7.4: Brandverhalten der Polyamide unter Bedingungen des Feuersprungs (Cone-Kalorimeter).	109
Tabelle 7.5: Brandfolgeprodukte HCN und NH ₃ der Polyamide unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)	112
Tabelle 7.6: Brandfolgeprodukt CO der Polyamide unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)	113
Tabelle 7.7: Brandfolgeprodukt CO ₂ der Polyamide unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)	114
Tabelle 7.8: Brandfolgeprodukt Acetocyanohydrin der Polyamide unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)	115

Tabelle 7.9: Organische Brandfolgeprodukte der Polyamide unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparat)	116
Tabelle 7.10: Toxizitätswerte und Brandzustände der Polyamide unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparat)	119
Tabelle 7.11: Elementare Zusammensetzung der Polyurethane und Polyisocyanurate	120
Tabelle 7.12: Hauptsächliche Brandfolgeprodukte der Polyurethane und Polyisocyanurate unter Bedingungen des Entstehungsbrands (TGA)	124
Tabelle 7.13: Toxizitätswerte der Polyurethane und Polyisocyanurate unter Bedingungen des Entstehungsbrands (TGA)	126
Tabelle 7.14: Hauptsächliche Brandfolgeprodukte und Toxizitätswerte der Polyurethane und Polyisocyanurate unter Bedingungen des Feuersprungs (Cone-Kalorimeter)	130
Tabelle 7.15: Brandverhalten der Polyurethane und Polyisocyanurate unter Bedingungen des Feuersprungs (Cone-Kalorimeter).....	131
Tabelle 7.16: Brandfolgeprodukte HCN und NH ₃ der Polyurethane und Polyisocyanurate unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparat).....	134
Tabelle 7.17: Brandfolgeprodukt CO der Polyurethane und Polyisocyanurate unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparat)	135
Tabelle 7.18: Brandfolgeprodukt CO ₂ der Polyurethane und Polyisocyanurate unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparat)	136
Tabelle 7.19: Brandfolgeprodukt Acetocyanohydrin der Polyurethane und Polyisocyanurate unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparat).....	136
Tabelle 7.20: Organische Brandfolgeprodukte der Polyurethane und Polyisocyanurate unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparat).....	137
Tabelle 7.21: Toxizitätswerte und Brandzustände der Polyurethane und Polyisocyanurate unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparat).....	140
Tabelle 7.22: Hauptsächliche Brandfolgeprodukte der acrylnitrilbasierten Polymere unter Bedingungen des Entstehungsbrands (TGA)	143
Tabelle 7.23: Toxizitätswerte der acrylnitrilbasierten Polymere unter Bedingungen des Entstehungsbrands (TGA)	145
Tabelle 7.24: Hauptsächliche Brandfolgeprodukte und Toxizitätswerte der acrylnitrilbasierten Polymere unter Bedingungen des Feuersprungs (Cone-Kalorimeter).....	146
Tabelle 7.25: Brandverhalten der acrylnitrilbasierten Polymere unter Bedingungen des Feuersprungs (Cone-Kalorimeter).....	147
Tabelle 7.26: Brandfolgeprodukte HCN und NH ₃ der acrylnitrilbasierten Polymere unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparat)	148
Tabelle 7.27: Brandfolgeprodukt CO der acrylnitrilbasierten Polymere unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparat)	148
Tabelle 7.28: Brandfolgeprodukt CO ₂ der acrylnitrilbasierten Polymere unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparat)	149
Tabelle 7.29: Organische Brandfolgeprodukte der acrylnitrilbasierten Polymere unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparat)	150
Tabelle 7.30: Toxizitätswerte und Brandzustände der acrylnitrilbasierten Polymere unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparat)	153
Tabelle 8.1: Hauptsächliche organische Brandfolgeprodukte des unterventilierten Brandes stickstoffhaltiger Polymere mit Zuordnung der Aldrich Strukturklassen	164

Hinweis: mit einem führenden A bezeichnete Tabellen und Abbildungen sind im digitalen Anhang aufgeführt.

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung	GC-MS	GC gekoppelt mit MS
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol	gem.	gemäß
AEGL	Richtwert für akute Exposition	ggf.	gegebenenfalls
APP	Ammoniumpolyphosphat	HRR	Wärmefreisetzungsrate
approx.	approximiert, angenähert	insb.	insbesondere
aq.	aquatisiert	IR	Infrarotspektrometer (bzw. Infrarotspektrometrie)
ASA	Acrylester-Styrol-Acrylnitril	ISO	Internationale Organisation für Normung
ATR-IR	abgeschwächte Totalreflexions-Infrarotspektrometer	Kap.	Kapitel
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole	MDI	Methyldiphenylisocyanate
bzw.	beziehungsweise	MGA	Multigasanalysator
CFD	Computational Fluid Dynamics	MLC	Massenverlustkalorimeter
CHF	Kritischer Wärmestrom	MLR	Massenverlustrate
CMHR	flammgeschützt, hochelastisch	MS	Massenspektrometer
CMR	kanzerogen, mutagen und reproduktionstoxisch	n.a.	nicht angegeben/ nicht verfügbar
DIN	Deutsches Institut für Normung	NDIR	nichtdispersive Infrarotspektroskopie
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie	NES	Naval Engineering Standard
EA	Aktivierungsenergie	NIST	Nationales Institut für Standards und Technologie der Vereinigten Staaten von Amerika
EGA	Emissionsgasanalyse	OEG	obere Explosionsgrenze
EN	Europäische Norm	PA	Polyamid
EPA	Umweltschutzbehörde der Vereinigten Staaten von Amerika	PAK	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
f.	die angegebene und die folgende Seite	PAN	Polyacrylnitril
FDS	Fire Dynamics Simulator	PANK	polycyclische aromatische, stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffe
FED	Fraktionelle effektive Dosis	PHRR	Spitzenwärmefreisetzungsrate
ff.	die angegebene und die beiden folgenden Seiten	PID	Photoionisationsdetektor
FIGRA	Feuerwachstumsrate	PIR	Polyisocyanurat
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer	ppm	Teilchen pro Millionen
GC	Gaschromatographie	PUR	Polyurethan (nach DIN EN ISO 1043-1; auch: PU)

S.	Seite	THR	Gesamtwärmefreisetzung
SAN	Styrol-Acrylnitril	u.a.	unter anderem
SEA	Rauchauslöschbereich	UEG	untere Explosionsgrenze
SPME	Festphasenmikroextraktion	usw.	und so weiter
TA	Thermoanalyse	VCI	Verband der chemischen Industrie
Tab.	Tabelle	vgl.	vergleiche
TCPP	Tris(1-chlor-2-propyl)phosphat	Vol. %	Volumenprozent
TDI	Toluoldiisocyanat	z. B.	zum Beispiel
TEP	Triethylphosphat	$\Delta_f H$	Bildungsenthalpie
TGA	Thermogravimeter (bzw. thermogravimetrische Analyse)	$\Delta_R H$	Verbrennungsenthalpie

1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zum Verständnis des Brandverhaltens in stickstoffhaltigen Brandgütern – wie Polyamiden, Polyurethanen und acrylnitrilbasierten Kunststoffen, sowie Naturstoffen wie Wolle, Leder, Seide und Federn und deren zugrundeliegenden Monomere – auf Grundlage der Bindungssituation und der resultierenden Brandfolgeprodukte leisten. Dies geschieht durch Laborversuche und -analysen mit möglichst hohem Bezug zu realen Raumbränden, um hierbei primär das Verhalten des gebundenen Stickstoffs in künstlichen und natürlichen, meist polymeren Stoffen zu ergründen. Dabei werden, auch in Kombination mit Daten der Literatur, stoffspezifische Freisetzungsraten, verschiedene allgemein im Brandrauch vorkommende und brandgutspezifische Brandfolgeprodukte und deren Voraussetzungen der Bildung betrachtet.

Simuliert werden der Entstehungsbrand, der Feuersprung und der unterventilierte Vollbrand, vervollständigt durch verschiedene Realbrandversuche und numerische Brandsimulationen.

Toxische Brandfolgeprodukte wie komplexe, organische Verbindungen, HCN, NH₃ und CO dominieren besonders im unterventilierten Vollbrand, finden sich jedoch auch im Entstehungsbrand. Beim beginnenden Entstehungsbrand und dem Feuersprung entstehen bevorzugt die vollständig oxidierten Brandfolgeprodukte. Teils sind insbesondere organische Brandfolgeprodukte für einzelne Brandgüter spezifisch und aufgrund ihrer Eigenschaften gleichzeitig besonders besorgniserregend.

Diese Ergebnisse ermöglichen auch eine differenzierte sicherheitstechnische Beurteilung der Brandgüter bzw. Brandgutgruppen während der jeweiligen Brandphasen, sowie die Widerlegung üblicher Thesen zur erhöhten toxischen Gefährdung durch Kunststoffe. Primär die Gefährdung bestimmend sind demnach das Brandverhalten und die Neigung zur sicht- und fluchtbehindernden Verrauchung; Naturstoffe können in einzelnen Brandphasen die Brandguttoxizität einzelner Kunststoffe deutlich übersteigen, erstere zeigen jedoch oft langsamere Brandentwicklungen und geringere Rauchfreisetzungsraten. Auch die häufige, alleinige Nutzung der Feuersprungsimulation im Rahmen der Branduntersuchung und Risikoabschätzung erscheint im Lichte der Ergebnisse zweifelhaft. Die Analyse von Literaturdaten und eigenen Experimenten zeigt weiterhin, dass das Verhalten von stickstoffhaltigen Brandgütern von verschiedenen Faktoren abhängt, darunter der Bindungssituation, der Art und Umgebung der stickstoffhaltigen Gruppen und etwaiger Additive. Das Brandverhalten kann bei pyrolytischen Bedingungen weitgehend bestimmt werden. Auch Zersetzungspfade lassen sich ableiten, bei der Thermooxidation ist dies jedoch nur durch erhöhte Generalisierung möglich. Generell besteht keine Übertragbarkeit von Daten der Pyrolyseprodukte auf tatsächliche Brandfolgeprodukte.

Signifikante Unterschiede der untersuchten Brandgüter finden sich primär zwischen kleinen Molekülen und Polymeren. Peptide ermöglichen Einblicke in den Übergang zwischen den verschiedenen Verhaltensweisen. Natürliche und künstliche Brandgüter zeigen höhere Übereinstimmungen, jedoch treten selbst bei ähnlichen Brandgütern unterschiedliche Verhaltensweisen auf. Allgemeine Aussagen, wie in der Literatur bezüglich Zersetzungspfaden und Freisetzungsraten oft getätigt, bestätigen sich nicht. Es existieren keine universell gültigen Aussagen für jede Art von Brandszenario. Es sind vielfältige Brandzustände, Strukturen und Umgebungsfaktoren möglich, die in einem komplexen Zusammenhang stehen. Für das Brandszenario Raumbrand lassen sich jedoch, werden die Brandgüter und -zustände einzeln im Labor simuliert, Wertebereiche mit guter Übereinstimmung zum realen Verhalten festlegen.

2 Summary

This study aims to contribute to the understanding of the combustion behavior in nitrogen-containing combustibles – such as polyamides, polyurethanes and acrylonitrile-based plastics, as well as natural materials such as wool, leather, silk and feathers and their underlying monomers – based on the bonding situation and the resulting decomposition products. This is achieved through laboratory experiments and analyses closely related to real room fire conditions, with a primary focus on bound nitrogen behavior in artificial and natural, primarily polymeric substances. Specific rates of release, also in combination with data from the literature, various commonly occurring and material-specific decomposition products, as well as the prerequisites for their formation, are considered.

Simulations include the initial fire, flashover, and under-ventilated full-scale fire, supplemented by various practical fire assessments and numerical fire simulations.

Toxic compounds such as complex organic substances, HCN, NH₃ and CO particularly dominate in under-ventilated full-scale fires, but are also present in the initial fire. Fully oxidized decomposition products are preferentially formed at the onset of the initial fire and during the flashover. In particular, organic fire by-products can be specific to individual combustibles and are also of high concern due to their properties.

These findings also enable a nuanced safety assessment of the combustibles and decomposition products during the respective fire phases, thereby challenging conventional notions of increased toxic hazards posed by plastics. The primary determining factors for hazard are thus the fire behavior and the propensity for visually and escape-impairing smoke generation; natural materials can significantly surpass the fire effluent toxicity of individual synthetic materials in specific combustion phases. However, natural occurring polymers often exhibit slower fire progressions and lower rates of smoke release. The frequent utilization of flashover experiments within the context of material assessments appears questionable in light of the results.

The analysis of literature data and own experiments further reveals that the behavior of nitrogen-containing combustibles depends on various factors, including the bonding situation, the nature and environment of the nitrogen-containing groups, and potential additives. Combustion behavior can be largely determined and decomposition pathways derived under pyrolytic conditions, but this is only possible through increased generalization during thermo-oxidation. In general, there is no transferability of data on pyrolysis products to actual effluents of a fire.

Significant differences between the investigated combustibles primarily lie between small molecules and polymers. Peptides provide insights into the transition between these different behaviors. Natural and synthetic combustibles exhibit higher similarities, yet even similar combustibles display diverging behaviors. General statements often found in the literature regarding combustion pathways of combustibles and release rates of decomposition products are not confirmed. There are no universally applicable statements for every type of fire scenario. Diverse fire conditions, material configurations, and ambient conditions are possible, interconnected in a complex manner. However, for the room fire scenario, when individual combustibles and conditions are considered separately, ranges of values with good alignment to real behavior can be established by laboratory methods.

3 Einleitung

Feuer und Brände sind in der Entwicklung der Menschheit bis heute gefahrenbringende Phänomene [1]. Im Jahr 2015 waren in Deutschland etwa 400 Brandtote zu beklagen, die zu ca. 80 % bei Wohnungsbränden verstarben [2]. Die Gefahr im Brandfall geht insbesondere auf das Brandverhalten und die Brandfolgeprodukte der verwendeten Materialien zurück. [3]

Zwar geht seit einigen Jahren die Brandtotenzahl zurück, jedoch steigt die Zahl der Verletzten insbesondere durch den Effekt der nun im Fokus stehenden Brandtoxizität [4] [5]. Brandfolgeprodukte stellen eine komplizierte Matrix mit einer Vielzahl darin enthaltener Substanzen unterschiedlichster Aggregatzustände, chemischer Strukturklassen und toxikologischer Eigenschaften dar. [6] Die gebildeten Asphyxantien Cyanwasserstoff und Kohlenstoffmonoxid sind hierbei hauptsächlich verantwortlich, jedoch spielen auch Reizstoffe und Ruß durch ihre fluchtbehindernden Eigenschaften eine bedeutende Rolle [4]. Auch eine Langzeitwirkung ist, besonders durch die mittel- bis schwerflüchtigen, organischen Brandprodukte und Partikel, zunehmend Gegenstand der Diskussion, insbesondere bei häufiger oder beruflicher Exposition [3]. Ihre Bildung ist nicht nur von der Brandgutchemie, sondern auch von weiteren physikalischen Faktoren abhängig – hier sind Sauerstoffangebot, Temperatur und Struktur nur einige augenscheinliche Einflussgrößen. Eine Hauptursache hinter der Bildung toxischer Brandfolgeprodukte bei Wohnungsbränden wird in der weiten Verbreitung synthetischer Polymere mit deutlich von natürlichen Produkten unterschiedlichen Brandeigenschaften gesehen. Oftmals wird erdölbasierten Produkten eine leichtere Entzündbarkeit bei gleichzeitig höherer Ausbeute an Ruß und toxischen Stoffen im Brandfall zugeordnet [3] [7]. Jedoch sind natürliche Brandgüter kaum untersucht, auch deren Bestandteile sind brandtechnologisch weitgehend nicht betrachtet worden. Weiterhin ist noch immer die praktisch alleinige Untersuchung des Materials bezüglich der Wärmefreisetzung und der Rauchmenge im Brandfall Stand der Technik. [5]

3.1 Problemstellung

Der oft postulierte Unterschied zwischen natürlichen und synthetischen Makromolekülen ist ein Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit. Im Jahr 1950 bestand die Inneneinrichtung nahezu ausschließlich aus natürlichen Materialien, die Energiefreisetzung im Brandfall lag bei 8500 kJ. Dies steigerte sich durch Faktoren wie den erhöhten Anteil an Kunststoffen, aber auch erhöhter Brandgutmenge auf 12500 – 19000 kJ. [8]

Jedoch sind beispielsweise Seide und Polyamide bezüglich ihrer Bindung identisch – aus rein historischen Gründen wird hier zwischen der „künstlichen“ Amid- und der „natürlichen“ Peptidbindung unterschieden. Allein die Art der Monomere differiert. Auch ist bei Wolle und Federn die Bildung toxischer Brandgase, insbesondere von HCN, hinreichend dokumentiert [9]. Während in der breiten Wahrnehmung im Brandschutz besonders Polyurethanen eine hohe Neigung zur Cyanwasserstoffbildung nachgesagt wird, gibt es viele Hinweise auf ähnliche oder sogar höhere Freisetzungsraten bei anderen Produkten [10] [11]. Da eine Vielzahl der Studien unter wenig brandrelevanten, ungleichartigen Bedingungen mit teils kaum charakterisierten Materialien durchgeführt wurden und die Ergebnisse oft widersprüchlich sind, ist jedoch die Formulierung einheitlicher, auf die Realität übertragbarer Schlussfolgerungen problematisch. Insbesondere die Literaturlage zu Brandfolgeprodukten unter raumbrandähnlichen Bedingungen ist unzureichend. Unstrittig ist, dass Kunststoffe ein oftmals stark von Naturstoffen unterschiedliches Brandverhalten aufweisen; meist einhergehend mit schnellerer Brandentwicklung und somit höheren Freisetzungsraten kritischer Brandfolgeprodukte einschließlich Rauch. Solche Faktoren sind auch vom Einsatz von Additiven wie Flammschutzmitteln abhängig. [3] [12]

Weiterhin wurde eine Vielzahl der noch bis heute für ingenieurtechnische Berechnungen oder numerische Brandsimulationen genutzten Daten vor den 1990er Jahren erhoben. Seitdem führten neue Erkenntnisse zur Reevaluation einiger Brandgase. Auch die Möglichkeiten chemischer Analytik verfeinerte sich, es wurden neue oder weiterentwickelte Werkstoffe eingeführt. Besonders die starke Ausrichtung der Brandwissenschaft und -technologie auf die Brandentwicklung und energetische Charakterisierung von Materialien hat zu einer Vernachlässigung der Brandfolgeproduktbewertung sowie zur verstärkten Entwicklung schwer entflammbarer Kunststoffe durch Formulierungen mit Flammenschutzmitteln geführt [4].

Umgebungsbedingungen variieren während des Verlaufs eines üblichen Raumbrandes und führen abhängig von ihrer Ausprägung zu unterschiedlichen Brandfolgeprodukten, verschiedenen Zusammensetzungen und Ausbeuten bzw. Freisetzungsraten. Dies wird, bei derzeitigen Prüfmethode, jedoch meist ebenfalls nur begrenzt berücksichtigt. Es ist bekannt, dass die Brandgastoxizität um das bis zu 50-fache zunehmen kann, sobald der Brand sein unterventiliertes – aber selten untersuchtes – Stadium erreicht. Insbesondere bei den Haupttoxikanten (HCN und CO) wurde beobachtet, dass eine klare Abhängigkeit zwischen dem stöchiometrischen Äquivalenzverhältnis, also zwischen benötigtem und zur Verfügung stehenden Sauerstoff in Verhältnis zum Brandgut, und deren Bildung besteht. [3] Neben diesen Gasen, welche die akute Toxizität bestimmen, sowie anorganischen und organischen Irritantien (z.B. NH₃, Acrolein, Formaldehyd), entstehen bei Bränden jedoch auch Stoffe mit kanzerogenen, mutagenen und reproduktionstoxischen (CMR) Eigenschaften. Hierzu zählen polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und partikuläre Schadstoffe (Agglomerate wie Ruß, oft mit adsorbierten Schadstoffen, sowie ggf. Fasern) – diese werden nur selten berücksichtigt und können durch Langzeiteffekte für ungleich mehr vorzeitige Tode verantwortlich sein. [3]

Somit besteht derzeit primär ein Defizit bezüglich des Verständnisses der chemischen Zersetzungsprozesse insbesondere unter thermooxidativen Bedingungen bei stickstoffhaltigen Brandgütern. Gerade die Zusammenhänge zwischen Brandbedingungen und Ausbeuten toxischer Brandfolgeprodukte sind unklar. Während für Kunststoffe zumindest viele, jedoch teils widersprüchliche Daten vorliegen, sind Naturstoffe abseits des Holzes kaum untersucht. Die genaue Kenntnis von Zersetzungsverhalten und Brandfolgeprodukten gestattet jedoch die präzisere Vorhersage von Brandauswirkungen und ggf. die Abschätzung der Folgen anthropogener Eingriffe. Diese Daten würden sowohl die Einschätzung von Brandfolgen als auch die Abschätzung der Wirkung von Einsatzmaßnahmen bei der Brandbekämpfung ermöglichen.

3.2 Zielsetzung

Dieses Promotionsvorhaben soll einen Beitrag zum Verständnis des Zusammenhangs der Bindungssituation in stickstoffhaltigen Brandgütern mit dem thermischen Zersetzungsverhalten und den dabei entstehenden Brandfolgeprodukten leisten. Besonders sollen verbindungsspezifische, beziehungsweise Ausbeuten besonders toxischer Brandfolgeprodukte unter Laborbedingungen untersucht werden.

Das Hauptaugenmerk liegt auf dem Verhalten des Stickstoffs bei der Verbrennung üblicher Kunststoffe sowie von Naturstoffen und deren Grundbestandteilen – Peptide und Aminosäuren – um von deren Brandverhalten auf jenes des Polymers oder Erzeugnisses zurückschließen zu können. Hierbei sollen je nach Brandfolgeprodukt Ausbeuten und Freisetzungsraten, die Art und Bildungsvoraussetzungen ermittelt werden. Mittel hierzu sind die Auswertung von Häufigkeiten des Auftretens von Einzelsubstanzen oder Substanzklassen bei eigenen Untersuchungen und in der Literatur, die Ermittlung der bei allen Brandgütern auftretenden Brandfolgeprodukte und die nur brandgutspezifisch zu beobachtenden Substanzen.

Es wird auf eine möglichst geeignete Auswahl verschiedener mittel- und kleinskaliger Laborprüfmethoden und darauf angepasster analytischer Verfahren zurückgegriffen. Als relevant wird bei dieser Selektion der Raumbrand angesehen.

Es besteht die primäre Forschungsfrage:

- Unter welchen realitätsnahen Brandbedingungen,
- aus welchen stickstoffhaltigen Brandgutklassen,
- auf welchen Zersetzungspfaden,
- und in welchen Mengen und Zusammensetzungen Brandfolgeprodukte

entstehen und worin evtl. maßgebliche Brandgutunterschiede bestehen. Auch deren sicherheitstechnische Auswirkungen werden beurteilt. Gleichzeitig wird auch das Brandverhalten – vor allem Zündung und Wärmefreisetzung – und das toxische Potential der Brandgüter ermittelt.

Weiterhin ergibt sich aus dem Studium der Literatur die Hypothese, dass Kunststoffe im Brandfall aufgrund des sich von Naturstoffen unterscheidenden Brandverhaltens, wie auch aufgrund der Menge und Art toxischer Brandfolgeprodukte, eine erhöhte Gefährdung darstellen.

Eigene Hypothesen sind im Gegenzug hierzu, dass sich beide Stoffgruppen nicht grundsätzlich unterscheiden, sondern die Gefährdung

- von der Bindungssituation im Brandgut und der resultierenden Zersetzungsreaktion,
- von der Brandsituation – insbesondere Ventilation, Wärmestrom und Brandgutbeschaffenheit – und möglichen Additiven
- sowie dem sich hieraus ergebenden Potential zur Bildung besonders toxischer Brandfolgeprodukte (z.B. Isocyanate, Aldehyde und Ketone)

abhängig ist. Angenommen wird, dass aus stickstoffhaltigen Brandgütern unter realitätsnahen Brandbedingungen stets von der Emission stickstoffhaltiger anorganischer wie auch organischer Brandfolgeprodukte auszugehen ist und diese für die Brandtoxizität im Entstehungs- und Vollbrand bestimmend sind. Dabei werden HCN, organische Nitrile und Heterocyclen analog den PAK sowie NH_3 praktisch immer, NO_x und Nitroverbindungen jedoch nur in Ausnahmefällen gebildet.

Auch wird angenommen, dass sowohl Monomere als auch Brandguteigenschaften eine Vorhersage des Brandverhaltens und der Produkte erlauben und somit Regelmäßigkeiten auftreten.

Notwendige Randbedingung bei der Untersuchung dieser Hypothesen sind gleichartige Versuchsbedingungen, sowie – um Rückschlüsse auf reale Gefährdungen anstatt abstrakter Brandsituationen ziehen zu können – die Nutzung von Modellen mit hohem Realitätsbezug zu einem denkbaren Brandgeschehen, gestützt auf Literaturdaten.

3.3 Aufbau der Arbeit

Diese Arbeit gliedert sich in 11 Kapitel, beginnend mit dem Aufbau, der Problemstellung und Zielsetzung, sowie einleitenden Informationen zum Gegenstand der Untersuchungen.

Daran schließen sich die theoretischen Grundlagen in Kapitel 4 der Arbeit an, welche sowohl zur Erläuterung der Zusammenhänge der komplexen Abläufe und Auswirkungen von Bränden dienen, als auch die literaturbekannten Informationen zu stickstoffhaltigen Brandgütern enthalten. Diese stellen eine Basis für die spätere Untersuchung des Brandverhaltens, der ablaufenden Reaktionen und der sicherheitstechnischen Bewertung der Brandfolgeprodukte dar. Der Fokus liegt auf brandrelevanten, an den Brandphasen eines idealisierten Raumbrands orientierten Versuchsbedingungen, weshalb die folgenden Methoden gewählt werden:

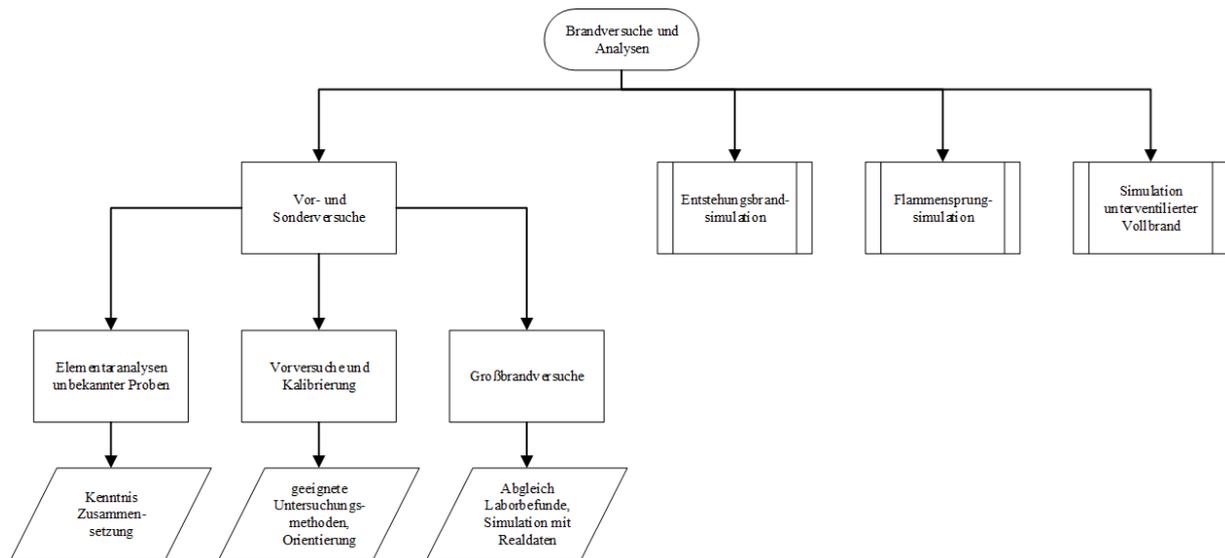


Abbildung 3.1: Brandversuche und Analysen im Rahmen dieser Arbeit

Die Modellsubstanz-Brandgüter wurden nach dem Kriterium hoher Verbreitung, Brandrelevanz, vermeintlich kritischen Brandverhaltens oder hoher Toxizität und möglichst breiter chemischer Eigenschaften bei gleichzeitig signifikantem Stickstoffgehalt ausgewählt. Die untersuchten Substanzen sind somit:

- Naturstoffe
 - Seide
 - Federn
 - Wolle (natürlich und behandelt), Schaffell
 - Leder (farblich sortiert, versch. Sorten)
 - Aminosäuren, zumeist proteinogen, deren Peptide und Nukleinsäuren
- Kunststoffe
 - Polyamide
 - Polyurethane (Weichschäume) und Polyisocyanurate (Hartschäume)
 - acrylnitrilbasierte Polymere

Im Kapitel 5 werden die Methoden, welche in Abbildung 3.1 kurz dargestellt sind, genauer umrissen und die experimentelle Durchführung erläutert. Die Ergebnisse der Untersuchungen sowie darauf aufbauende Auswertung (z.B. Freisetzungsraten) vor dem Hintergrund der Literaturrecherche sind anschließend in den Kapiteln 6 und 7 dargestellt. Einzigartige, brandgutspezifische Brandfolgeprodukte und Verhaltensweisen werden ebenso wie grundsätzliche Gemeinsamkeiten der Brandgüter herausgestellt. Im Rahmen dessen werden ebenfalls die Risiken ausgewertet und in Beziehung gesetzt, Systematiken entwickelt, sowie chemische Reaktionspfade postuliert.

Anschließend werden diese Ergebnisse diskutiert (Kapitel 8), sowohl bezüglich der notwendigen Einschränkungen als auch übergeordneter Trends. Hier wird auch ein Vergleich synthetischer und natürlicher, stickstoffhaltiger Brandgüter und eine Gruppierung der Brandfolgeprodukte, was die Definition von Leitsubstanzen ermöglicht, vorgenommen. Die sicherheitstechnische Beurteilung der Brandgüter schließt dieses Kapitel ab.

Darauf folgen ein Fazit, basierend auf eigenen Ergebnissen und jenen der Literatur, sowie ein Ausblick auf weitere, zur Erweiterung dieses Felds sinnvoll erscheinender Themen.

Im darauffolgenden, weitgehend digitalen Anhang sind Messdaten und weitere Informationen zur Versuchsdurchführung enthalten. Die Arbeit schließt mit einem Literaturverzeichnis.

4 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel umfasst die theoretischen Grundlagen der Verbrennung, sowie eine Literaturstudie zu den verwendeten Brandgütern. Schwerpunkte bilden der chemische Aufbau, die entstehenden Brandfolgeprodukte und das Brandverhalten.

4.1 Chemie und Physik des Brandes

Der hauptsächliche Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit sind Brände und die dabei entstehenden Produkte. Daher soll zunächst betrachtet werden, welche Phänomene Brände auszeichnen und wie die einzelnen chemischen und physikalischen Vorgänge sich auf die Gesamtheit eines Brandes auswirken.

Brände sind eine schnell ablaufende, unerwünschte, zumindest teilweise unkontrolliert verlaufende Form der Verbrennung, bei welcher eine exotherme Redoxreaktion eintritt [13]. Deren Voraussetzung ist neben passenden Reaktionspartnern in hinreichenden Mengenverhältnissen eine ausreichende Zündenergie, die meist durch eine externe Zündquelle bereitgestellt wird. Meist dient als Oxidationsmittel der Luftsauerstoff, die brennbaren Anteile der Reaktion sind das Brandgut selbst und gegebenenfalls daraus emittierter Brennstoff. Brände sind selbsterhaltend, soweit die notwendigen stofflichen Brandvoraussetzungen in ausreichender Menge vorhanden sind. Bei dieser Reaktion entsteht eine Vielzahl verschiedener Brandfolgeprodukte. Dies sind die neben der energetischen Emission entstehenden Produkte – ein komplexes, heterogenes Stoffgemisch mit einer Vielzahl anorganischer und organischer Substanzen in allen Aggregatzuständen. Orte der Reaktion sind einerseits das Brandgut, beziehungsweise dessen Oberfläche (Glut-/Schwelbrände), andererseits die Gasphase mit den freigesetzten Brennstoffen (meist Pyrolysegase) – hierbei handelt es sich um die Flamme. [3] [13] [14] [15] [16] [17] Die Bedingungen des Brandes sind in folgender Abbildung veranschaulicht.



Abbildung 4.1: Voraussetzungen zum Brennen, „Feuerfünfeck“, eigene Darstellung nach [18]

4.1.1 Stoffliche und energetische Prozesse im Brandfall

Bei Ablauf einer Verbrennungsreaktion treten verschiedene stoffliche und energetische Prozesse in Wechselwirkung, welche letztlich den Brand ermöglichen. Diese sind im Folgenden für einen spezifischen Fall grafisch dargestellt:

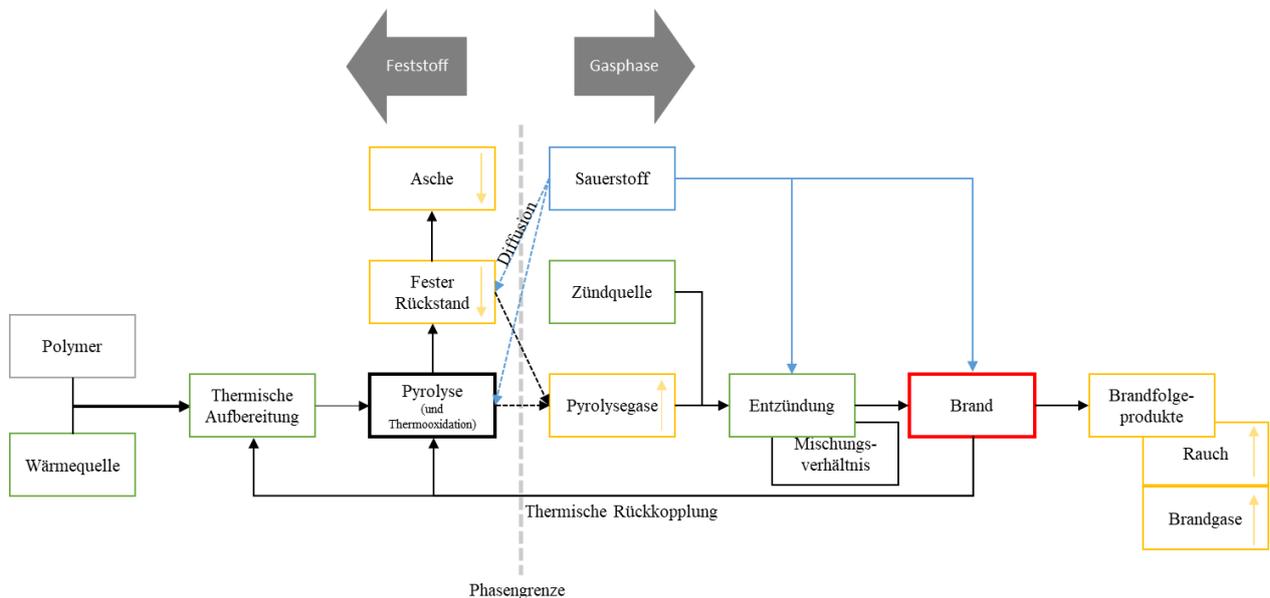


Abbildung 4.2: Stoffliche und energetische Vorgänge im Brandfall, eigene Darstellung nach [19] (Brandfolgeprodukte sind in gelber Farbe dargestellt, die Pfeilrichtung deutet auf vorrangig gasförmigen (nach oben) oder festen (nach unten) Aggregatzustand hin)

Das Brandgut, im dargestellten Fall ein polymerer Feststoff, wird in der kondensierten Phase durch eine Wärmequelle zunächst thermisch aufbereitet, was zu physikalischen Veränderungen wie Schmelzen oder eintretender Oberflächenoxidation führen kann und durch Thermomigration die weitgehend anaerobe, endotherme Pyrolyse ermöglicht. Die Pyrolyse – nach den griechischen Worten für Feuer und (Auf-)Lösung, ist die wärmeinduzierte, chemische Zersetzung bzw. (flammenlose) Thermolyse eines Stoffes, zumeist ohne Beeinflussung durch Sauerstoff [13] [18]. Bei dieser werden Pyrolysegase, insb. Brennstoff der Flamme, aus der Mesophase durch Fragmentierung emittiert. Diese werden später bei Vorliegen des korrekten Mischungsverhältnisses mit Sauerstoff und in Verbindung mit einer Zündquelle, welche die geeignete Aktivierungsenergie in das System einbringt, entzündet. Spätestens hierbei – oft aber schon parallel zur in folgender Abbildung dargestellter Pyrolyse durch in das Material diffundierende Luft – kommt es zur Thermooxidation, also der Thermolyse unter Einfluss eines Oxidationsmittels wie Sauerstoff [13].

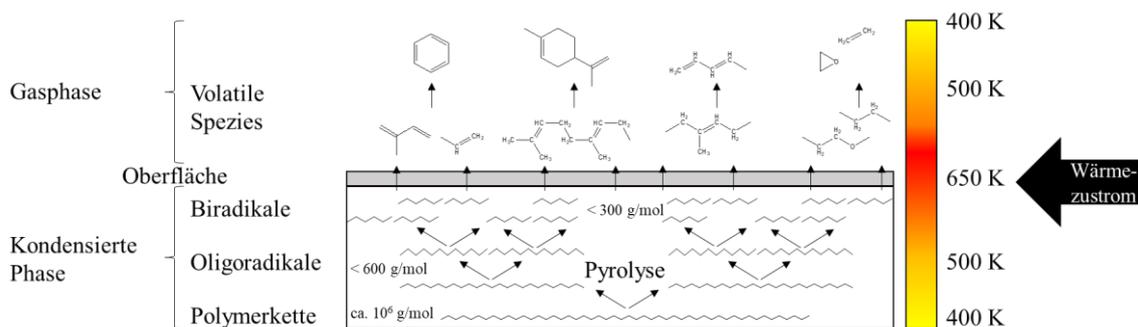


Abbildung 4.3: Schema der Thermolyse von Polymeren, eigene Darstellung nach [20]

Gleichzeitig zur Gasphasenreaktion verbleiben feste, verkohlte Rückstände (Kohle), welche weiter thermisch aufbereitet, teils vergast und durch Reaktion mit Sauerstoff zu Asche umgesetzt werden. Hat eine Entzündung des Brennstoffs stattgefunden, so entsteht ein Flammbrand, welcher durch Emission von Wärme in die Umgebung auch die thermische Aufbereitung (thermisches Feedback) und meist endotherm verlaufende Pyrolyse weiter beschleunigt. Auch entstehen unter diesen teils aeroben, oxidativen Bedingungen Brandfolgeprodukte – vorrangig die Rauchgase, bestehend aus einer Vielzahl von Brandgasen und darin als Kolloid enthaltenen Rauchs. Ein Teil dieser Vorgänge findet in der festen Phase statt, während sich der Flammbrand und die damit direkt verbundenen Prozesse in der Gasphase ereignen. [21] [22] [23] [24]

Flüchtige und gasförmige, brennbare Stoffe zeigen bei Bränden stets Flammbildung. Dazu zählen neben verschiedenen Gasen auch Dämpfe von brennbaren Flüssigkeiten. Auch bei Feststoffbränden entstehen jedoch meist aus bei der Thermolyse entstehenden Brennstoffen bzw. Pyrolysegasen Flammen. Weiterhin bildet sich Glut, also eine oberflächlich ablaufende Oxidation, welche auch nach dem Ende der Vergasung anhalten kann. [25]

Ob sich eine Flamme bildet, wie lange diese Erscheinung anhält und welche Spezies und Wärmemengen in dieser entstehen bzw. aus dieser freigesetzt werden ist maßgeblich von der Sauerstoffzufuhr abhängig [22] [26] [27].

Der zur Verbrennung benötigte Sauerstoff wird der Flamme durch Diffusion zugeführt; reicht diese zur Aufrechterhaltung der Reaktionen in der Flamme aus, so kommt es zu einer dauerhaften Flamme und Bränden, welche sich aufgrund der exothermen Oxidationsreaktion zumeist schnell ausbreiten. Ist die Sauerstoffzufuhr zwar zur Entstehung einer Flamme ausreichend, jedoch deutlich understöchiometrisch, so kann – in Abhängigkeit von dem chemischen Aufbau der Pyrolysegase – das Leuchten und die Vollständigkeit der in der Flamme ablaufenden Reaktionen beeinträchtigt werden, es bildet sich vermehrt Ruß. Falls das Sauerstoffangebot unzureichend ist, um eine Flamme zu bilden, so treten Schwelbrände ohne erkennbare Lichtemission auf – dies ist häufig zum Beginn eines Feststoffbrandes der Fall. [1] [27] [28]

Die Ventilation von Bränden wird beschrieben durch das Verhältnis zwischen dem Oxidationsmittel und dem Brennstoff, bzw. dem stöchiometrischen Bedarf für eine vollständig ablaufende Verbrennungsreaktion. Ein Maß hierfür ist das globale Äquivalenzverhältnis ϕ oder die seltener genutzte Luftzahl λ . Mathematisch wird das Verhältnis wie folgt formuliert: [29]:

$$\Phi = \frac{\dot{m}_{Br}}{\dot{m}_{O_2}} = \frac{\dot{m}_{Br}}{\left(\frac{\dot{m}_{Br}}{\dot{m}_{O_2}}\right)_{st\ddot{o}ch}} * r_{O_2} = \frac{1}{\lambda}$$

mit \dot{m}_{Br} = Abbrandrate des brennbaren Stoffes (1)

\dot{m}_{O_2} = Zufuhr an Sauerstoff

$r_{O_2} = \left(\frac{\dot{m}_{O_2}}{\dot{m}_{Br}}\right)_{st\ddot{o}ch}$ = Stöchiometrisches Sauerstoff/Brennstoff-Verhältnis

Es gilt: [13] [30]

- $\phi < 1$: überventilierter Brand, brennstoffarm/sauerstoffreich, „mageres Gemisch“
- ϕ (und λ) = 1: stöchiometrische Verbrennung
- $\phi > 1$: unterventilierter Brand, brennstoffreich/sauerstoffarm, „fettes Gemisch“ – im Bereich von ϕ 1-3 steigt die Ausbeute reizender und toxischer Produkte bereits sprunghaft an [31].

Eine vereinfachte Kalkulation von λ ist durch folgende Formel, welche insbesondere bei schnellen Verbrennungen in kleinskaligen Laborapparaturen Anwendung finden kann, möglich. Hierbei wird mit Hilfe der (hauptsächlichen) sauerstoffhaltigen Verbrennungsprodukte CO und CO₂ kalkuliert. Ein Vorteil besteht in der theoretischen Möglichkeit, die Verbrennungseffizienz zu berechnen und die Daten leichter mit Literaturwerten in Beziehung zu setzen. [32]

$$\lambda = \frac{\frac{m_{RO_n} \text{ in mg}}{M_{RO_n} \text{ in g/mol}}}{\frac{m_{C_{Brandgut}} \text{ in mg}}{12 \text{ g/mol}}} = \frac{m_{CO_2} + m_{CO}}{M_{CO_2} + M_{CO}} \cdot \frac{12 \text{ g/mol}}{m_{C_{Brandgut}}} \quad (2)$$

Bei Detektion weiterer sauerstoffhaltiger Spezies mit Kohlenstoff kann der Zähler um entsprechende Spezies erweitert werden; wird mit sauerstoffhaltigen Spezies wie NO_x oder SO_x gerechnet, benötigen Zähler und Nenner (letzterer durch den jeweiligen Brandgutgehalt an Stickstoff bzw. Schwefel) entsprechende Ergänzungen. Dadurch ist eine Detektion der entsprechenden Spezies nach der Verbrennung notwendig, sowie eine Elementaranalyse des jeweiligen Brandguts. Dieser Ansatz kann durch brandgutgebundenen Sauerstoff jedoch verfälscht werden – eine Korrektur erfordert auch hier genaues Wissen des Verhaltens des Sauerstoffs und seines Gehalts im Brandgut.

4.1.2 Brandverlauf des Raumbrands

Etwa 80 % der Brandtoten sterben in Wohnräumen [3], weshalb in dieser Arbeit ein Fokus auf Raumbrände aus Sicht des Brandschutzes gelegt wird. Ein Raumbrand wird oftmals als archetypisch für Brände betrachtet, geht jedoch von bestimmten Grundvoraussetzungen wie einem weitgehend geschlossenen System aus. In ihm kulminieren die verschiedenen beschriebenen chemischen und physikalischen Vorgänge des Brandes, beeinflussen sich wechselseitig und führen zu einer gefahrvollen Erscheinung.

Die insgesamt vier Phasen eines Raumbrandes, so die Intervention nicht mitbetrachtet wird, sind in folgender Darstellung veranschaulicht:

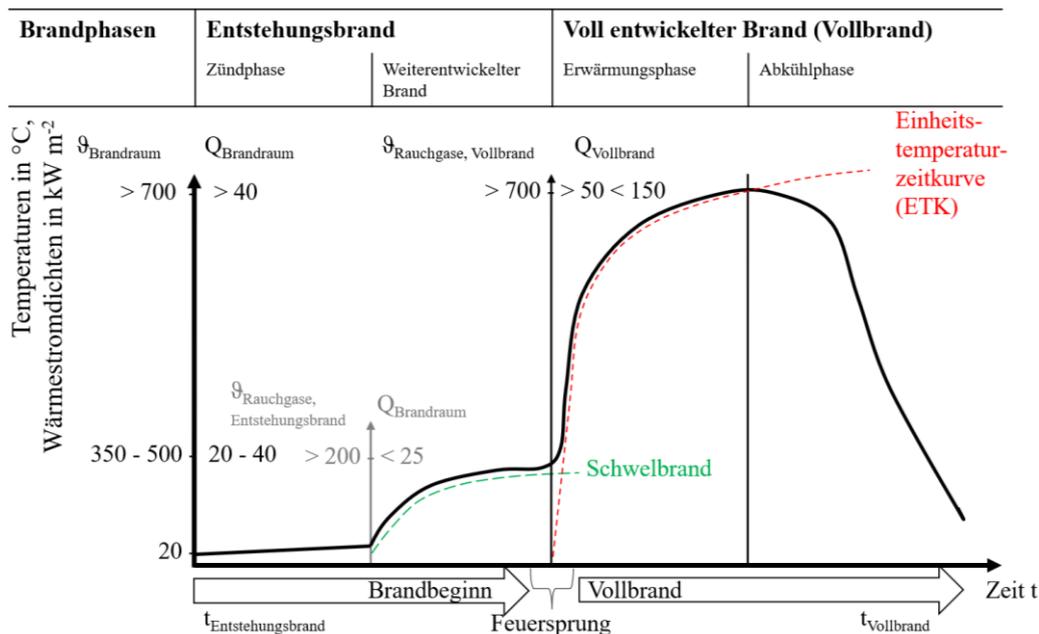


Abbildung 4.4: Wärmeentwicklung und Phasen eines Raumbrandes, eigene Darstellung nach [33] [34] [35]

Brände lassen sich makroskopisch betrachtet allgemein in vier zeitlich aufeinander folgende Stufen unterteilen. Die erste Stufe ist die Brandentstehung, bei der nach Pyrolyse und Zündung der Pyrolysegase bzw. Brennstoffe meist ein lokaler Flammenbrand entsteht. Vorhergehend kommt es oft zu einer Induktions- bzw. Schwelbrandphase. Hierbei treten nur wenige Emissionen auf. Im Zuge der Schwelbrandphase wächst der Ursprungsbrand weiter und stellt schließlich ausreichend Wärmeenergie zur Thermolyse und Entzündung weiteren Brandgutes in der Umgebung bereit. Die, zwar in geringen Mengen auftretenden Brandfolgeprodukte sind in dieser Phase gegenüber denen im weiteren Brandverlauf bis zum Erreichen des unterventilierten Vollbrandes besonders toxisch, hervorzuheben ist die relativ große CO-Konzentration. [24] [36] Dieser selbsterhaltende Vorgang ist nur von der Menge zur Verfügung stehenden Brandgutes abhängig [24]. In frühen Stadien flammender Brände, wenn das Feuer im Vergleich zur Größe des – näherungsweise geschlossenen – Raumes klein ist, sind Brände normalerweise gut belüftet. Die Menge an Rauch, Wärmeabgabe und die Sauerstoffzehrung ist noch gering, in der unmittelbaren Brandumgebung werden zur Zündung ausreichende Temperaturen von ca. 350-450 °C erreicht. Die meisten Brandfolgeprodukte sind vollständig oxidiert. [4] [16] [18] [37] [38] [39] [40] Sie bilden zunehmend eine Heißgasschicht an der Decke. Die Wärmestromdichte am Boden beträgt < 20 kW/m². [14] [23] [41] [45]

Der Brand breitet sich zunehmend weiter aus, wächst an und emittiert größere Mengen Brandfolgeprodukte und Wärme. Dies führt wiederum, als selbstbeschleunigender Prozess, oft zu einer Periode schnellen Brandwachstums, bis die Größe des Feuers begrenzt wird: entweder durch die Geschwindigkeit der Brennstoffzufuhr oder durch die Luftzufuhr. Da die Wärmeenergie im Raum, auch durch Rückstrahlung aus der Heißgasschicht, immer weiter ansteigt, endet der Entstehungsbrand unter geeigneten Bedingungen mit einer Raumdurchzündung bzw. einem Feuersprung oder „Flashover“. In dessen Zuge werden alle noch nicht entzündeten Brandgüter thermisch aufbereitet, setzen Brennstoff frei und zünden. Voraussetzung ist dabei eine in Relation zum Raum ausreichend hohe Brandgutmenge, sowie das Erreichen der thermischen Voraussetzungen [226]. Dies ist zumeist bei einer Brandraumtemperatur > 600 °C und einer Rückstrahlung von > 15-20 kW/m², gemessen auf Bodenhöhe, der Fall. Die Aufbereitung kann auch durch konvektiven Wärmeübertrag heißer Rauchgase geschehen. Ein direkter Flammenkontakt ist dann nicht mehr nötig, der Raum geht schlagartig in den Vollbrand bzw. voll entwickelten Brand über – der Brand ist nicht länger ein lokales Ereignis. Dies beendet die zweite Brandphase. Nicht bei jedem Brand wird der Flammen- bzw. Feuersprung erreicht, es kann auch zum vorzeitigen Erlöschen kommen. [4] [14] [16] [18] [37] [38] [39] [40]

Anfangs ist das Sauerstoffangebot meist fortgesetzt hoch. Alles brennbare Material in der Umgebung ist entzündet, die Temperatur erreicht ihren Höhepunkt. Spitzentemperaturen an der Decke des Brandraums können 900-1100 °C erreichen, die Wärmestromdichten am Boden liegen deutlich über 50 kW/m². Diese hohen Temperaturen können auch zu einer Veränderung der ursprünglich in die Heißgasschicht durch Reaktionen in Flamme und Brandgut emittierten Brandfolgeprodukte führen. Es finden sich mittlere Wärmestromdichten in Deckenhöhe im Bereich von 68-147 kW/m², an Wänden 91-194 kW/m². Spitzenwerte am Boden sind zwischen 119 und 143 kW/m² einzuordnen. Daher wären zwecks höherer Realitätsnähe Wärmestromdichten in Versuchen im Bereich von 150 kW/m² nötig, die meisten Versuchsaufbauten ermöglichen jedoch nur Einstellungen von max. 100 kW/m². Dies ist einer der Gründe dafür, dass die meisten Laborapparaturen zur Nachstellung realmaßstäblicher Versuche ungeeignet sind. [41] [42] Lufttemperaturen können dort, wo reichlich Sauerstoff vorhanden ist, 1000 °C überschreiten. Diese Temperaturen liegen über den Zündtemperaturen von Schwefelwasserstoff, Formaldehyd, HCN und CO. Daher kann ein sauber brennendes, heißes Feuer vom Standpunkt der Toxizität aus sicherer sein als ein kühlerer Schwelbrand. Es ist jedoch zu beachten, dass einige Gase (z. B. SO₂) nicht brennbar sind. [43]

Der Brand erreicht im weiteren Verlauf nach diesem kurzen Höhepunkt einen quasi-stationären Zustand. Der Abbrand ist vergleichsweise stabil, die Parameter Temperatur bzw. Wärmeabgabe und auch die Ausbeute emittierter Brandfolgeprodukte sind gleichbleibend. Der Brand wird zunehmend durch den zur Verfügung stehenden Luftsauerstoff limitiert, d.h. ventilationsgesteuert. Es werden mehr Pyrolysegase freigesetzt als durch den zur Verfügung stehenden Sauerstoff (vollständig) oxidiert werden können, bei vorhandenen Öffnungen können diese Gase ebenfalls austreten. Die Verbrennung wird unvollständiger, die globale Reaktion weniger exotherm. Dadurch nimmt die Toxizität der Brandgase sowohl quantitativ als auch qualitativ zu. Wenn die obere, sauerstoffarme Rauchgasschicht auf das Niveau des Brandgutes absinkt, erlischt das Feuer zumeist. Die Sauerstoffkonzentration im Raum liegt zum Zeitpunkt des Löschens des Feuers typischerweise zwischen 12 % und 15 %, abhängig von den Verbrennungseigenschaften des Brandgutes. Diese Phase hält generell ohne Eingriff länger an, wobei sich ein leicht abfallender Temperaturverlauf einstellt. [4] [14] [16] [18] [37] [38] [39] [40]

Schließlich sind der Brennstoff bzw. Brandgut- oder Luftvorrat aufgebraucht bzw. eine Intervention entzieht dem Brand einer seiner Voraussetzungen, woraufhin das Feuer zusammenfällt und schließlich von selbst in der vierten Phase abklingt. Dies ist etwa bei Verzehrerung von 70-80 % des Brandgutes der Fall [44]. Der Brand kühlt mangels exothermer Reaktionen im Vergleich zur abgegebenen Wärme bzw. aufgrund mangelnder Reaktionsgeschwindigkeit zunehmend ab. Schließlich erlöschen die Flammen. Ein Schwelbrand ähnlich der ersten Phase kann folgen, welcher selbst bei Sauerstoffkonzentrationen von 5 Vol.% bestehen bleibt. [4] [14] [16] [18] [23] [37] [38] [39] [40] [45]

Als Anhaltspunkt zu den herrschenden Bedingungen und charakteristischen Kenngrößen besteht, trotz der Vielzahl verschiedener, möglicher Brandereignisse, eine grobe Systematik anhand von Faktoren wie Wärmeströmen, Temperaturen, Sauerstoffangebot und dem Verhältnis der Kohlenstoffoxide bei verschiedenen Brandphasen und -typen. Eine weitgehend akzeptierte Charakterisierung entstammt der ISO/CD 19706, vergleiche hierzu Kapitel 5.1.1..

Aus Untersuchungen zu Realbränden können ebenfalls der zeitliche Verlauf und die dabei auftretenden Massenverlustanteile abgeschätzt werden, wie in der folgenden Abbildung dargestellt. [46]

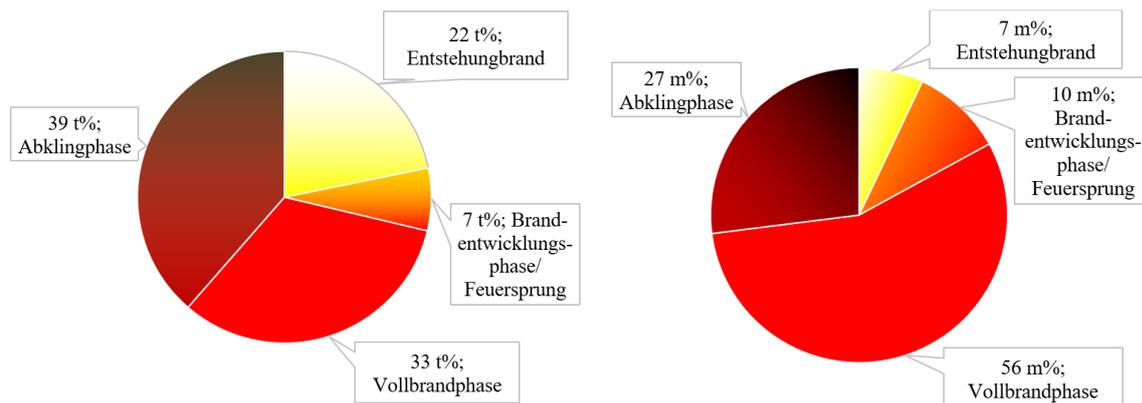


Abbildung 4.5: Zeitliche Verteilung der Brandphasen (links) und auftretende Massenverluste während der vier Brandphasen (rechts) (eigene Darstellung, basierend auf [46])

Bei Bränden liegen nur in wenigen Fällen homogene Bedingungen vor: In einzelnen Bereichen kann die Reaktion gut ventiliert bei hoher Temperatur ablaufen, während in anderen zeitlichen oder räumlichen Bereichen gänzlich andere Bedingungen vorliegen. Aufgrund dieser Heterogenität ist auch eine allgemeine Aussage oder eine aussagekräftige Messung und Probenahme nur erschwert möglich. [4] [39]

Einflussfaktoren, welche auf Brände wirken, können dabei generell in interne und externe, sowie in chemische und physikalische Einflussgrößen wie in Tabelle 4.1 dargestellt unterteilt werden.

Tabelle 4.1: Einflüsse auf Brandentstehung und -ausbreitung (nach [24])

Umgebungseinflüsse	Materialeinflüsse	
	Chemisch	Physikalisch
Temperatur	Brandgut	Temperatur
Luft	Verzögerer (z.B. Flammenschutzmittel)	Oberflächenausrichtung
-geschwindigkeit	Beschleuniger (z.B. brandfördernde Oxide)	Ausbreitungsrichtung
-temperatur	Verkohlungsneigung und Rauchgasbildung	Dicke
-druck		Wärmeleitfähigkeit
-feuchtigkeit und		Wärmekapazität und Strahlungsabsorption
-zusammensetzung		Geometrie
	Äquivalenzverhältnis	

4.1.3 Reaktionen in Brandgut und Flamme

Nur Verbrennungsreaktionen einfacher Systeme, wie der stöchiometrischen Verbrennung von Methan mit Sauerstoff, lassen sich mit vertretbarem Aufwand fast vollständig beschreiben. Schon bei von den Idealbedingungen abweichenden Voraussetzungen bilden sich jedoch hierbei neben Wasser und CO₂ auch Stoffe wie CO, Ruß, Aldehyde und Ketone, sowie Kohlenstoff. In den meisten Fällen sind durch die Vielzahl an Reaktionsmechanismen und Brandprodukten der Wissenschaft selbst bei Unterstützung durch moderne Rechnersysteme und verfeinerte Modelle enge Grenzen gesetzt. Hier greifen, im besonderen Maße bei Polymeren, zusätzlich komplexe Prozesse auf molekularer und makroskopischer Ebene (z.B. Strömung, Diffusion) ineinander. [24] [27] [47] Sobald ebenfalls Heteroatome – also z.B. Cl, N, S, O oder P – im Brandgut neben Kohlenstoff und Wasserstoff vorliegen, bilden sich weitere Brandfolgeprodukte und die Komplexität der Brände steigt weiter an [48].

Zwischen Freisetzung und vollständiger Oxidation liegen zumeist eine Vielzahl von radikalischen Reaktionen, meist unter Beteiligung von OH·, H·, ·O· und C₁·-C₃·-Radikalen. Bei diesen entstehen teils Produkte wie Benzol, die sich durch besondere thermodynamische Stabilität aber nur geringfügige Ähnlichkeit zum Ausgangsmaterial auszeichnen, oder es kommt zur Oxidation von z.B. CO. [4] [49] Zu beachten ist darüber hinaus, dass sich im Brandverlauf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Brandguts verändern [50].

Die verschiedenen genannten Reaktionszonen sind auch in folgender Abbildung exemplarisch dargestellt:

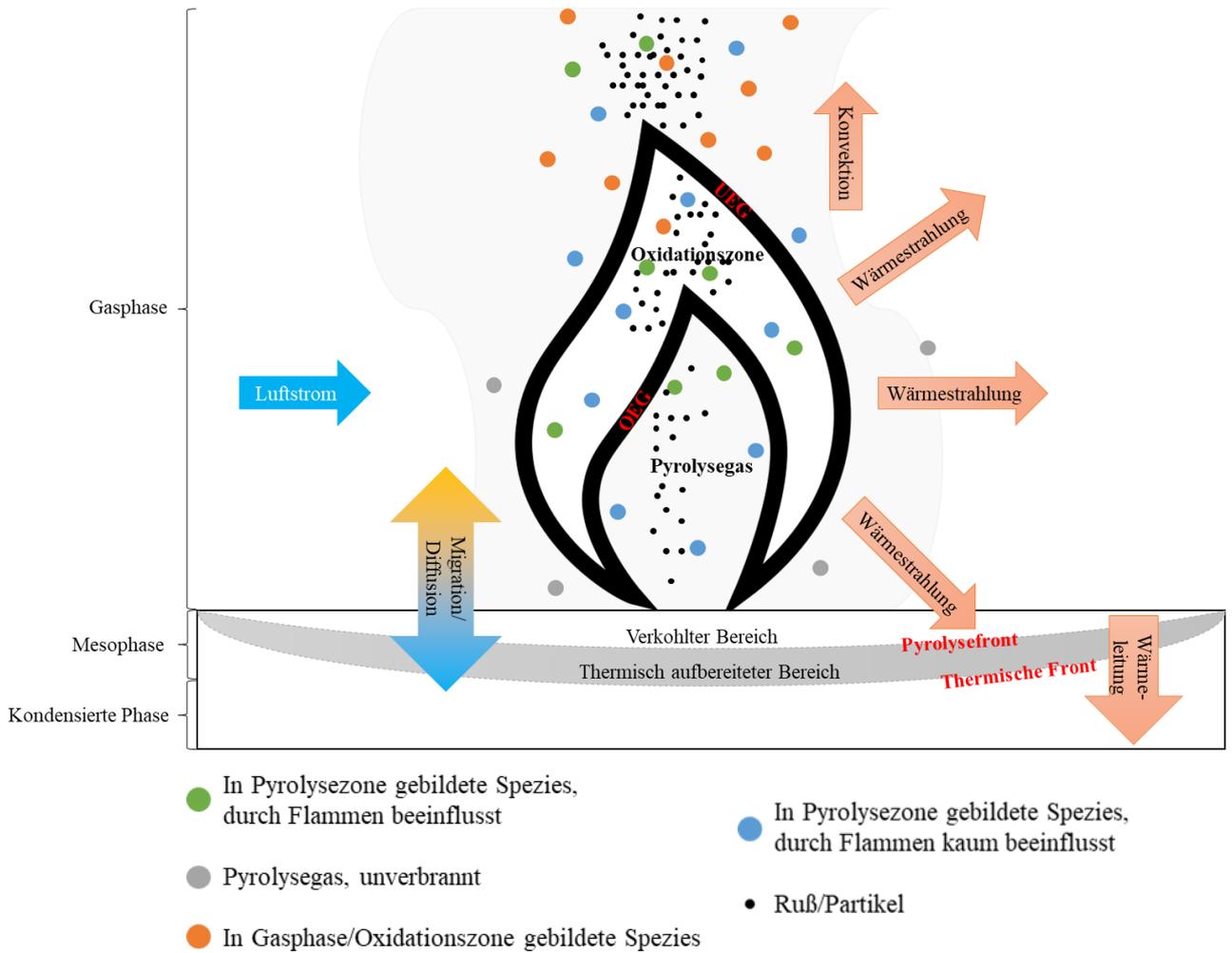


Abbildung 4.6: Schema der Verbrennung von Feststoffen, thermische und stoffliche Vorgänge, eigene Darstellung nach [6] [51]

Bei der Verbrennungsreaktion entstehende Produkte können wie folgt beschrieben und eingeteilt werden.

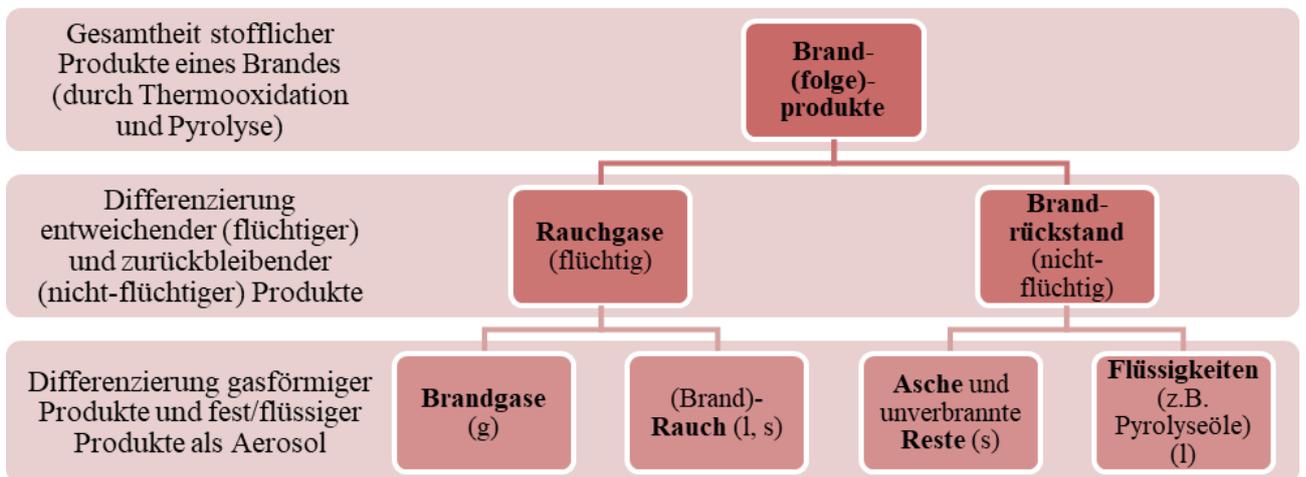


Abbildung 4.7: Ausdifferenzierung der Brandfolgeprodukte mit (g) = gasförmig, (l) = flüssig, (s) = fest, eigene Darstellung nach [18] [37]

4.1.4 Thermisches Zersetzungsverhalten von Polymeren

Die thermische Zersetzung von Polymeren – insbesondere die Pyrolyse ohne Berücksichtigung der Thermooxidation – verläuft in der Regel gemäß vier allgemeinen chemischen Mechanismen. Die ersten drei beschreiben im Wesentlichen die Umwandlung eines nichtflüchtigen Polymermoleküls in Fragmente, die klein genug sind, um flüchtig zu sein. In vielen Fällen folgt die Zersetzung mehr als einem der Mechanismen, einzelne Brandgüter zeigen jedoch bestimmte Zersetzungspfade häufiger. Gehäufte Kettenspaltungen unterschiedlicher Typen lassen sich beispielsweise bei Thermoplasten nachweisen. Teils sind die Reaktionen auch optisch erkennbar, etwa bei zunehmender Verkohlung und entsprechender Schwarzfärbung, was auf Kettenentmantelung und Vernetzungsreaktionen hindeutet. Differenziert werden: [20] [24] [50] [52] [53] [54] [55]

1. Endständige Kettenspaltung, auch Depolymerisation, bei der einzelne Monomereinheiten sukzessive vom Kettenende abgespalten werden – es entstehen als Produkte vor allem Monomere (~ 90 %) und deren Derivate. Dies tritt häufiger bei Brandgütern mit sterisch anspruchsvollen Substituenten an den Endgruppen auf.
2. Zufällige, stochastische oder auch statistische Kettenspaltung, bei der die Spaltung an scheinbar zufälligen Stellen in der Polymerkette auftritt. Bevorzugt sind Stellen, an welchen eine Bindung in geringem Abstand zu einem ungepaarten Elektron (β -Position) vorliegt – dies resultiert aus einer vorhergehenden Abstraktion durch ein Radikal oder durch intramolekulare Reaktionen. Typische Produkte sind Alkane, Alkene, Mono- und Oligomere. Diese Spaltung ist ebenfalls bevorzugt, wenn Bindungsenergien entlang der Kette ähnlich sind.
3. Kettenablösung oder -entmantelung, bei der Atome oder Gruppen, die nicht Teil der Polymerkette (oder des Rückgrats) sind, abgespalten werden. Die häufigsten Produkte sind leichtflüchtige Moleküle (z.B. HCl, Aromaten), es verbleibt ein kohlenstoffangereicherter Rückstand.
4. Vernetzung, bei der Bindungen zwischen einzelnen Polymerketten im Brandgut teils mit einer Kondensationsreaktion hergestellt werden. Auch hier entsteht ein kohlenstoffhaltiger Rückstand, jedoch nur eine geringe Menge leichtflüchtiger Moleküle wie HCN.
 - a. Cyclisierung ist ein Sonderfall, bei welchem cyclische Fragmente entstehen oder freigesetzt werden, etwa über den Mechanismus der Diels-Alder-Reaktion. Ein Brandgut, welches dieses Verhalten extensiv zeigt, ist das Polyacrylnitril.

Im digitalen Anhang sind die Reaktionen als Gleichungen visualisiert (Abbildung A.39).

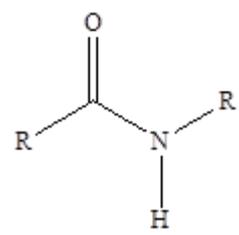
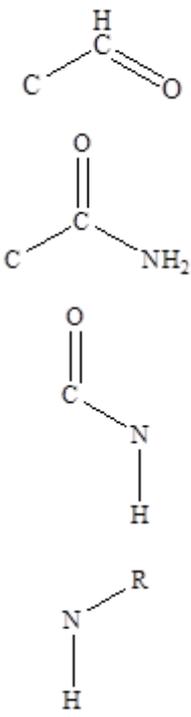
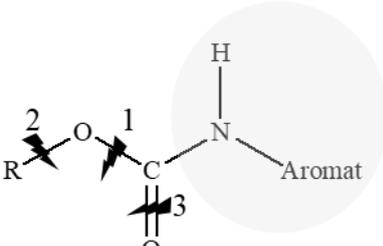
Sobald durch Sauerstoffeinfluss auch thermooxidative Reaktionen stattfinden, können zusätzlich eine Vielzahl an Radikalen entstehen, welche als reaktionsfreudige Fragmente weitere Kettenreaktionen bewirken. Übliche Fragmente sind beispielsweise $\text{OH}\cdot$, $\cdot\text{OOH}$, aber auch Polymer- oder Makroradikale, welche durch interne Stabilisierung vergleichsweise langlebig sind. Das Endprodukt der Reaktionskaskade ist Kohle, nachdem sich alle flüchtigen Verbindungen zersetzt haben. [53] [56] [57] Durch Oxidationsreaktionen kann es jedoch auch zwischenzeitlich zur Bildung vergleichsweise stabiler Carbonate und Epoxide kommen [50].

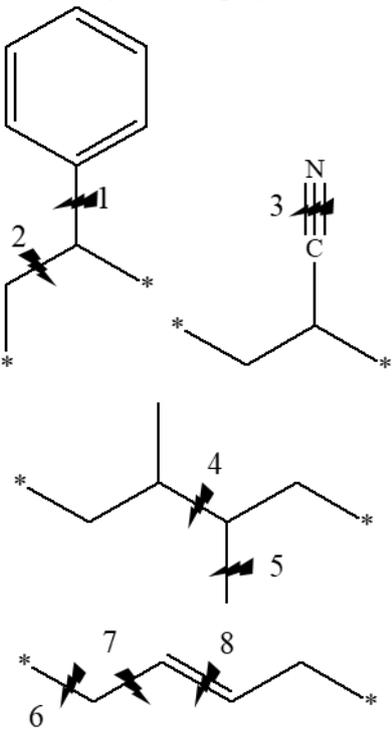
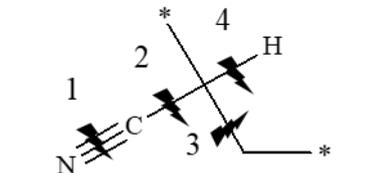
Ein maßgeblicher Faktor zum Nachvollzug des Zerfalls von Polymeren ist die Stärke einzelner Bindungen im Molekül. Organische Verbindungen beginnen meist ab Temperaturen von 200 °C, jedoch teils auch schon bei 100 °C zu zerfallen. Dies geht auf den vorherrschenden Bindungstyp, die kovalente Bindung mit bei üblichen Polymeren auftretenden Bindungsenergie im Bereich von 150 bis 420 kJ/mol zwischen den Atomen, zurück.

Diese notwendigen Dissoziationsenergien lassen sich durch die Einwirkung von Strahlung und Wärme überwinden – Temperaturen zwischen 200 und 400 °C sind in der Regel ausreichend. [50] Hierbei lassen sich einerseits Trends, etwa die Stabilität von C-Kettenverbindungen in Polymeren aufgrund des Substitutionsgrades [23] [56], andererseits auch einzelne Messwerte wie die Dissoziationsenergien einzelner Bindungstypen zur Vorhersage möglichen Verhaltens nutzen.

Für diese Arbeit sind insbesondere die Bindungsenergien der folgenden Verbindungen von Interesse [58].

Tabelle 4.2: Notwendige Energien zur Bildung von Bruchstücken aus Brandgütern, eigene Darstellungen unter Verwendung von [58]

Bindungen von Brandgütern	Mögliche Bruchstücke durch Bindungsbruch bzw. Bindungsbruch	Zur Bildung des Bruchstücks zu überwindende Bindungsenergie gem. [58] (Angaben in kJ/mol, approx. aus vergleichbaren Daten)
<p>Polyamid (bzw. Polypeptid)</p> 	 <p>C-H</p> <p>C-C</p> <p>N-H</p>	<p>Ca. 362-370, mit R = Aromat ca. 416 (Acetamide als Modelle)</p> <p>422 (Acetamide als Modelle)</p> <p>mit R = CH₃ ca. 380 (Acetamide als Modelle)</p> <p>356 (Acetamide als Modelle)</p> <p>mit R = Polymerkette/Aminosäurereste ca. 389 (Acetamide als Modelle)</p> <p>mit R = Polymerkette/Aminosäurereste ca. 341 (Acetamide als Modelle)</p> <p>434-445 (in N-Methylacetamid)</p>
<p>Polyurethan/Polyisocyanurat</p> 	<p>1</p> <p>2 (Kette)</p> <p>3</p> <p>grau hinterlegt</p>	<p>305-318</p> <p>372 (Methylbenzoat) bzw. 383 (Butylacetat)</p> <p>556 (Methylisocyanat)</p> <p>vgl. Polyamid</p>

Bindungen von Brandgütern	Mögliche Bruchstücke durch Bindungsbruch bzw. Bindungsbruch	Zur Bildung des Bruchstücks zu überwindende Bindungsenergie gem. [58] (Angaben in kJ/mol, approx. aus vergleichbaren Daten)
<p data-bbox="252 315 512 344">Acrylnitril-Copolymere</p> 	<p data-bbox="735 315 756 344">1</p> <p data-bbox="735 412 756 441">2</p> <p data-bbox="735 524 756 553">3</p> <p data-bbox="735 636 756 665">4</p> <p data-bbox="735 748 756 777">5</p> <p data-bbox="735 860 756 889">6</p> <p data-bbox="735 972 756 1001">7</p> <p data-bbox="735 1084 756 1113">8</p>	<p data-bbox="1139 315 1182 344">325</p> <p data-bbox="1034 398 1283 456">319, oder gesamt mit 1: 414</p> <p data-bbox="1139 524 1182 553">750</p> <p data-bbox="1114 696 1208 725">360-375</p> <p data-bbox="1139 846 1182 875">317</p> <p data-bbox="1129 958 1192 987">489,1</p> <p data-bbox="1139 1055 1182 1084">730</p>
<p data-bbox="300 1111 464 1140">Polyacrylnitril</p> 	<p data-bbox="735 1111 756 1140">1</p> <p data-bbox="735 1173 756 1202">2</p> <p data-bbox="735 1240 756 1270">3</p> <p data-bbox="735 1308 756 1337">4</p>	<p data-bbox="1139 1111 1182 1140">750</p> <p data-bbox="1018 1155 1303 1184">506 (Propan-/Pentannitril)</p> <p data-bbox="1114 1200 1208 1229">341-348</p> <p data-bbox="963 1245 1358 1274">375-397, 384 (p-Methylpropanitril)</p>

Aus diesen Daten kann erahnt werden, unter welchen Bedingungen einzelne Bindungsbrüche rein energetisch betrachtet möglich sind. Bindungsbrüche mit besonders niedrigen Energiebeiträgen sind wahrscheinlicher, beziehungsweise können schon bei niedrigeren Thermolysetemperaturen auch ohne oxidativen Einfluss auftreten. Hingegen bleiben Bindungen mit hohen Bindungsenergien auch bis zu höheren Temperaturbereichen stabil. Hierdurch kann beispielsweise das häufige Vorkommen von organischen Nitrilen erklärt werden, da diese Bruchstücke aufgrund der starken CN-Bindung vergleichsweise stabil sind. Neben den reinen Bindungsenergien sind jedoch auch elektronische Aspekte und mögliche Stabilisierungsreaktionen bedeutsam.

Neben den rein chemischen Eigenschaften und Bindungsenergien in Polymeren hat auch die Morphologie eine hohe Bedeutung. Höhere Kristallinität führt hierbei zu einer verringerten Diffusion von Sauerstoff in das Polymer und somit zu einer erhöhten Stabilität. [24] [55]

4.2 Gefährdung durch Brände und Brandfolgeprodukte

Von Bränden gehen, je nach Form und Umgebungsfaktoren, unterschiedliche Gefahren aus. Zum Schutz vor Bränden werden diese üblicherweise geclustert dargestellt und als einzelne Faktoren analysiert, wie folgendem Schema entnommen werden kann.

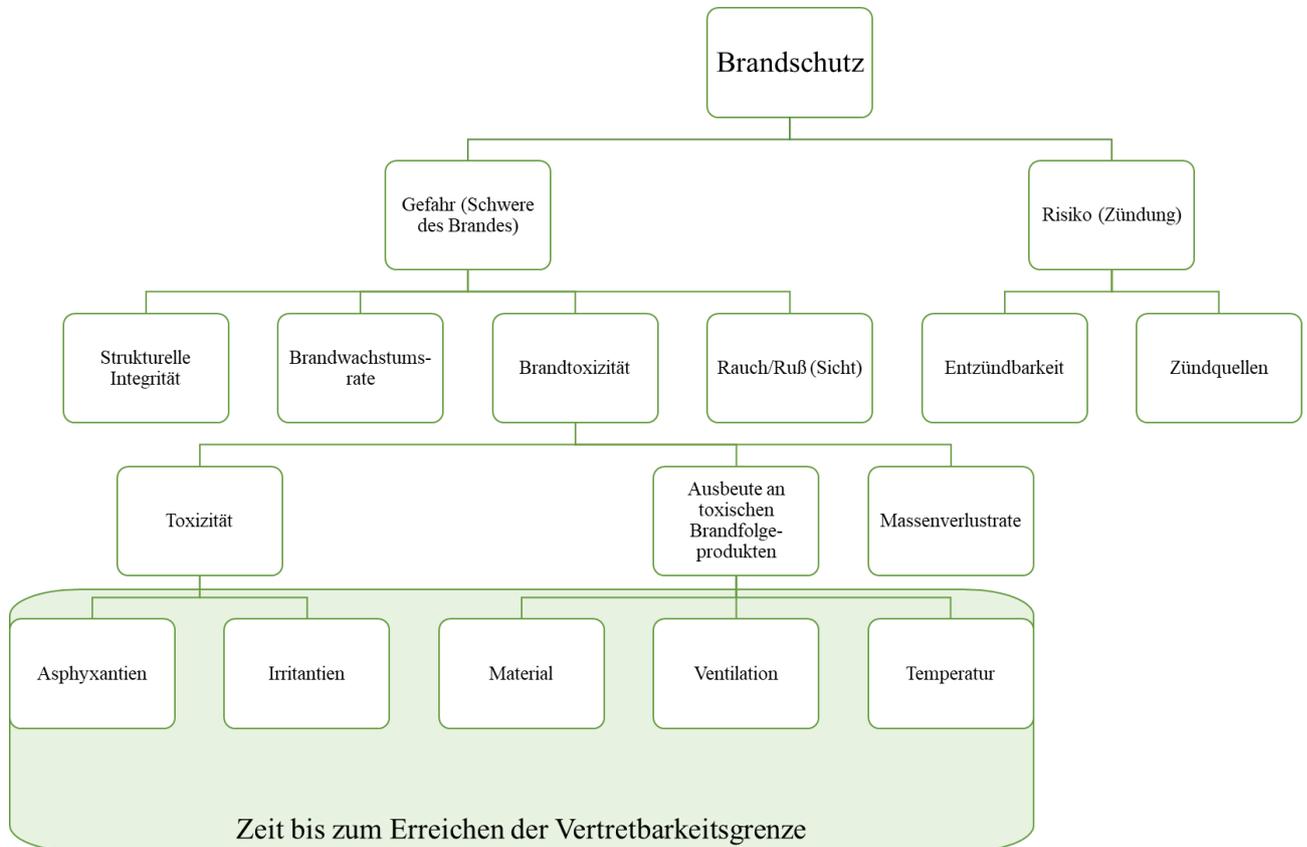


Abbildung 4.8: Schema der notwendigen Faktoren zur Brandgefahrenanalyse, eigene Darstellung nach [59]

4.2.1 Brandfolgeprodukte

Die Mehrzahl der Brandtoten – die Angaben schwanken im Bereich zwischen ca. 70 und 90 % – ist direkt (Intoxikation) oder indirekt (Fluchtbehinderung) auf die Wirkung von Brandfolgeprodukten zurückzuführen [4] [60].

Brandgase als Synonym für sämtliche gasförmigen Brandemissionen setzen sich aus zahlreichen Einzelkomponenten zusammen, die in ihrer Gesamtheit kaum nachzuweisen sind und über die nur teilweise gesicherte toxikologische Erkenntnisse existieren. Neben Wasserdampf sind bezüglich der Häufigkeit ihres Auftretens und ihrer toxikologischen Relevanz etwa folgende Hauptkomponenten bekannt: [40] [43]

- Kohlenstoffoxide wie Kohlenstoffdioxid (CO₂), Kohlenstoffmonoxid (CO),
- Stickstoffhaltige Gase wie Cyanwasserstoff (HCN), Nitrose Gase (NO, NO₂) bzw. Stickoxide (NO_x) und Ammoniak (NH₃),
- Schwefeldioxid (SO₂)
- sowie organische Verbindungen (z.B. Aromaten, PAK, Aldehyde)

Diese teils für die Gefährdung im Brandfall bestimmenden Produkte sind oft von der Ventilation abhängig. Im Vollbrand steht meist wenig Sauerstoff zur Verfügung, die Ausbeute an Produkten einer unvollständigen Verbrennung steigt enorm gegenüber der Brandentstehung und -ausbreitung an. Vollständig oxidierte Produkte wie CO₂, NO₂ und SO₂ verhalten sich hierzu gegenläufig. [59] Tabellen A.2 und A.3 im digitalen Anhang zeigen weitere Trends.

Die Entstehung kann ebenfalls an die Verbrennungstemperatur gekoppelt sein (z.B. NO_x), da zur Entstehung mitunter ein hoher Energieeintrag notwendig ist. Meist sind die Zusammenhänge jedoch recht komplex, beispielsweise ist zur Bildung von HCN, wenn keine Abspaltung möglich ist, neben der unterventilierten Verbrennung und einem stickstoffhaltigem Brandgut auch oft ein hoher Energieeintrag notwendig. Dies resultiert aus der stark endothermen Bildungsreaktion. [4] [61] [62] Trotz dieser diversen Abhängigkeiten ist – im Unterschied zum für die Brandausbreitung relevanten und zur Prüfung genutzten, überventiliertem Brand – empirisch betrachtet der (unterventilierte) Raumbrand jedoch das toxikologisch relevanteste Szenario [4], weshalb es in dieser Arbeit vorrangig betrachtet wird.

Zwecks Überblicks und Vergleichs von Brandgütern ist eine weitergehende Systematisierung zur Erfassung, insbesondere von organischen Brandfolgeprodukten, notwendig. Eine hierzu nützliche Systematik kann folgender Abbildung entnommen werden:

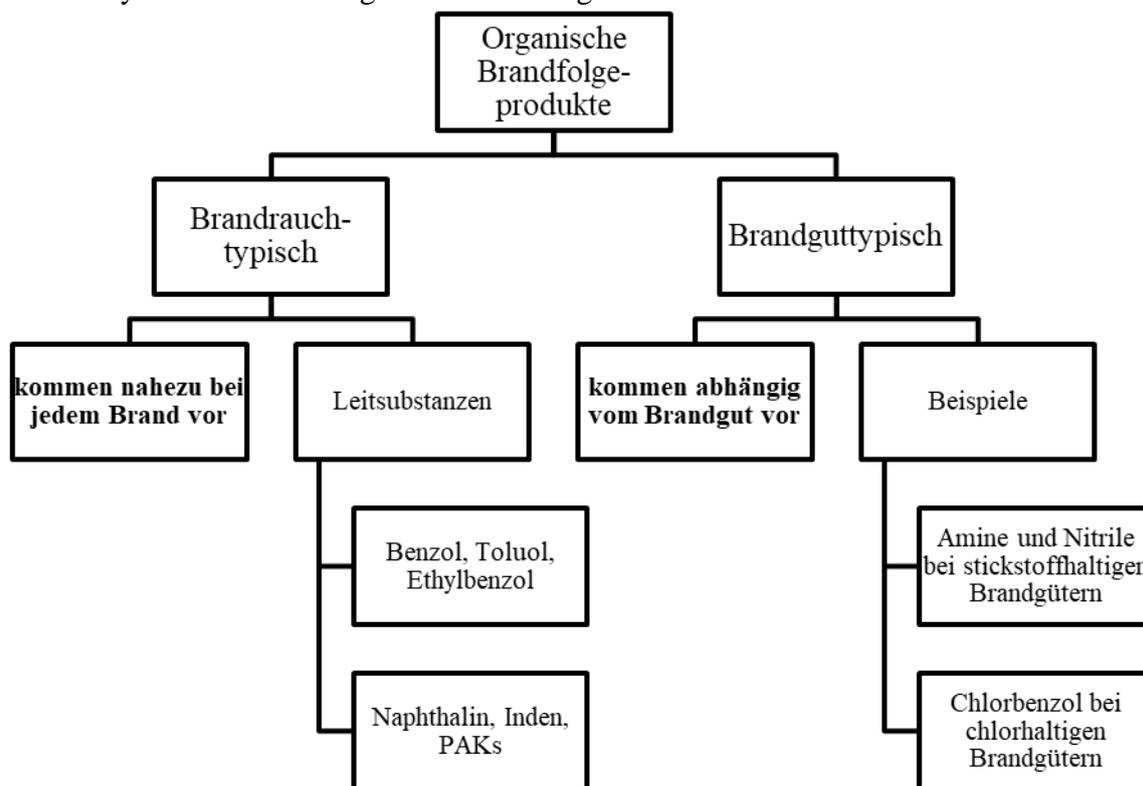


Abbildung 4.9: Systematisierung von organischen Brandfolgeprodukten, eigene Darstellung nach [6] [49] [63]

Es wurden 13 brandrauchtypische Verbindungen identifiziert. Hierzu zählen auch die kanzerogenen Aromaten und PAK wie Benzol, Styrol und Naphthalin, sowie Benzofuran. Es entstehen daneben auch brandguttypische Stoffe, welche ebenfalls teils kanzerogene Eigenschaften aufweisen. Diese Unterteilung ist unzureichend, da teils hunderte Einzelverbindungen in diese Kategorien fallen können. Hilfreich ist die Zusammenfassung strukturell ähnlicher, damit meist in ihrer Wirkung und Entstehung vergleichbarer Verbindungen. Dies ermöglicht eine verbesserte Vergleichbarkeit einzelner Brandgüter und deren Brandfolgeprodukte bzw. Zerfallsprozesse – statt einzelner Stoffe werden hierbei die Häufigkeit und das generelle Vorkommen einzelner Strukturklassen von Brandfolgeprodukten gegenübergestellt. Es bietet sich, wie von Goertz [6]

vorgeschlagen, der Aldrich Structure Index an. Hier werden Stoffe als solche in 58 Haupt- und 254 Unterklassen eingeteilt, sodass nach Auswertung der spezifischen Emissionen und Zuordnung zu diesen Klassen eine Summierung erfolgen kann. Die in dieser Arbeit besonders relevanten Strukturklassen werden an den betreffenden Stellen der Kapitel 6 und 7 erwähnt, eine vollständige Listung findet sich im digitalen Anhang. Ein dabei auftretendes Problem ist die mögliche Zuordnung einer Verbindung mit mehreren Struktureigenschaften (z.B. Dreifachbindung, Heteroatom und verschiedenen Substituenten) zu nur einer Klasse – dies wird jedoch durch die vorgegebene Systematik und die bereits gelisteten Verbindungen weitgehend vermieden. [6] [63]

4.2.2 Brandtoxikologie

Im folgenden Kapitel werden die Bemessung der Toxizität und charakteristische Brandfolgeprodukte betrachtet.

4.2.2.1 Beurteilungs- und Grenzwerte

Beurteilungs- und Grenzwerte dienen im Arbeitsschutz und im Rahmen der Katastrophenprävention und Gefahrenabwehr, der Einschätzung von Gefährdungen bzw. als Maß für die Toxizität. Es können bei ausreichender Kenntnis der Konzentrationswerte in Relation zu den Beurteilungs- und Grenzwerten beispielsweise geeignete Schutzmaßnahmen, Evakuierungsradien und Taktiken gewählt werden.

Im Bereich des Bevölkerungsschutzes werden Systeme genutzt, welche in der Regel zwischen den Extremen der letalen Wirkungen und den konservativen Werten des Arbeitsschutzes liegen. International Anwendung findet hierbei das von der Environmental Protection Agency (EPA) entwickelte System der AEGL-Werte (Acute Exposure Guideline Level). Diese Werte dienen als Beurteilungswert zur Abschätzung der Wirkung von einzelnen Gefahrstoffen in Abhängigkeit bestimmter Expositionsdauern. Als Bezugsgröße wird hierbei die Normalbevölkerung angenommen. Erreicht die Konzentration den AEGL-2-Wert oder überschreitet ihn, so sind irreversible Gesundheitsschäden erwartbar. Hier wäre auch die Vertretbarkeitsgrenze (vgl. Abbildung 4.8) überschritten. Die Schwere der Beeinträchtigung führt bereits zu Fluchtbehinderungen, die Schädigung kann auch bei nun nötiger, medizinischer Behandlung anhalten. [64] Nicht berücksichtigt wird beim AEGL-Wert jedoch die kombinatorische Wirkung verschiedener toxischer Stoffe in einem Gasgemisch. [65] [66]

4.2.2.2 Rechnerische Verfahren zur Toxizitätsbestimmung

Ein Verfahren zur Berechnung des Toxizitätspotenzials, welches zum Materialvergleich genutzt werden kann und mehrere toxische Gase gleichzeitig berücksichtigt, ist der Naval Engineering Standard (NES) 713 [67], herausgegeben vom britischen Verteidigungsministerium. Hierbei wird ein einzelner, für die potenzielle Gefährdung des Brandguts bzw. der abgegebenen Brandfolgeprodukte stehender Wert ermittelt. [67] [68]

Der Test soll Teil des Vorauswahl-Screening-Prozesses für Materialien sein und sollte nicht als Bewertung der Toxizitätsgefahr unter tatsächlichen Brandbedingungen interpretiert werden.

Ein Vorteil dieses simplen Verfahrens besteht im Bezug zum Brandgut selbst und den inhärenten Materialeigenschaften. Letztlich wird mit dem NES 713 die Toxizität eines in eine nicht näher definierte Umgebung einzubringenden Gegenstandes im Brandfall untersucht, wobei

zum Schutz der Betroffenen ein Maximalwert (Summenwert 1, entspricht etwa einem letalen Endpunkt nach 30 min) nicht erreicht werden darf. Durch Wahl eines abweichenden Endpunkts (z.B. den Kriterien des AEGL-2-Wertes, also die Grenze zu schwerwiegenden Beeinträchtigungen) in der Berechnung kann auch eine unterschiedliche Richtung eingeschlagen werden. [11] [67] [68]

Im Anhang (Tabelle A.4) sind die Werte der Leitgase des NES 713, gegenübergestellt mit dem AEGL-2-Wert bei 30-minütiger Exposition, aufgelistet [67].

Die konkrete Berechnung des NES 713 erfolgt nach den im Folgenden genannten Formeln: [67]

$$\text{Toxizitätsindex} = \sum_{g=1}^n \frac{C_{\theta g}}{C_{fg}} \quad (3)$$

Mit C_{fg} = Konzentration des Gases g in ppm, die nach 30 min Exposition zum Tod führt.

Der $C_{\theta g}$ -Wert gibt die analytisch bestimmte Gaskonzentration von Gas g , bezogen auf eine im Standard festgelegte Probemasse des Brandguts von 100 g in einem Raumvolumen von 1 m³ an und wird mit der folgenden Formel errechnet: [11] [13] [68]

$$C_{\theta} = \frac{C \times 100 \times V}{m} \text{ ppm} \quad (4)$$

mit C = gemessene Konzentration im Testvolumen V in ppm, V = Volumen der Versuchskammer in m³ (per Definition: 1 m³), m = Probenmasse in g (per Definition: 100 g)

Diese Formel kann genutzt werden, um auch bei von den üblichen Testbedingungen abweichenden Versuchen ermittelte Brandgasausbeuten zur Berechnung des Toxizitätsindex zu nutzen. Dies wurde in dieser Arbeit für sämtliche Materialien und Versuchsbedingungen exemplarisch durchgeführt, um einen einfachen, rechnerisch ermittelbaren und durch Erweiterung der C_f -Werte um die gefundenen brandgut- und brandspezifischen Zersetzungsprodukte anpassbaren, normierten Materialvergleichswert bezüglich der Toxizität zu erhalten. [67]

Nachteilig am Verfahren des NES 713 ist die unzureichende Berücksichtigung der Brandumstände und weiterer Einflussfaktoren. So wirkt jedes Gas gemäß Formel für sich selbst, während das Verfahren der Fractional Effective Dose (FED) [4] zumindest die Wirkung des CO₂s bezüglich der Veränderung von Atemfrequenz und -volumen berücksichtigt. Da jedoch auch andere Gase, etwa der im Folgenden betrachtete Cyanwasserstoff [7], Einfluss auf diesen Faktor nehmen und dies keine Abbildung im Rahmen des FED-Modells findet, stellt letztlich auch dieses nur eine grobe Näherung an die realen Brandtoxizitäten dar – und kann gegebenenfalls sogar eine Genauigkeit vortäuschen, welche nicht gegeben ist.

4.2.2.3 Erstickende Gase: Cyanwasserstoff

Neben dem bekannten CO tritt HCN als erstickend wirkendes Brandgas auf und ist somit von hoher Relevanz für die fluchtbehindernde bzw. tödliche Wirkung durch Intoxikation. Brandopfer in umschlossenen Bereichen mit wenigen Fluchtmöglichkeiten führten in der Vergangenheit zu einem gesteigerten Interesse am Brandgas HCN, wobei der nachträgliche Nachweis der aus HCN-Intoxikation resultierenden Fluchtunfähigkeiten oder gar tödlichen Wirkung aufgrund der schlechten Analysemöglichkeiten limitiert ist [69]. Blutanalysen von Brandopfern zeigen im Vergleich zu Zeiten natürlicher Brandgüter eine Tendenz zu abnehmendem Carboxy-

Hämoglobin und einem Anstieg der Cyanidkonzentrationen, wahrscheinlich aufgrund des vermehrten Einsatzes stickstoffhaltiger synthetischer Polymere. [4]

Die Bildung von HCN aus den Elementen ist erst ab etwa 400 °C exotherm [61] (Tab. A.1), kann jedoch aufgrund verschiedenen Reaktionspfaden bei niedrigeren Temperaturen erfolgen. Cyanwasserstoff wird in signifikanten Ausbeuten und hohen Konzentrationen erzeugt, wenn stickstoffhaltige Materialien unter Bedingungen verbrannt werden, die für Brände in Wohngebäuden typisch sind. [4]

HCN ist durch die Bildung des durch Hydrolyse im Blut gebildeten Cyanid-Ions (bzw. Blausäure, auch Ameisensäurenitril) etwa 25-mal toxischer als Kohlenmonoxid. Aufnahmewege sind der Atemtrakt oder die Haut. Anders als Kohlenmonoxid, das hauptsächlich im Blut verbleibt (als COHb), verteilt sich das Cyanid-Ion in der extrazellulären Flüssigkeit von Gewebe und Organen. [4] [70] [71]

4.2.2.4 Erstickende Gase: Kohlenstoffoxide

Kohlenstoffmonoxid ist das bekannteste und bei den meisten Bränden bedeutsamste erstickend wirkende Gas. Im Gegensatz zu weitgehend inerten Stickgasen wie N₂ und CO₂, welche anteilig Sauerstoff verdrängen und teils sogar als Brand- und Explosionsschutzmaßnahme Einsatz finden [72] [73], zeigt sich hier eine direkte Wirkung durch Eingriff in die Körperchemie.

Die Kohlenoxide zeigen gemäß der Literatur ein recht gleichförmiges, wenig brandgut-spezifisches Verhalten, welches vor allem von der Ventilation und der aktuellen Brandsituation abhängig ist. [24] [74] [75] [76] [78]

Aufgrund des Boudouard-Gleichgewichts stellt sich immer ein Äquilibrium zwischen CO₂ und CO ein, sodass es auch bei gut ventilierten Bedingungen auftritt. [78] Das druck- und temperaturabhängige Gleichgewicht gibt das Verhältnis zwischen den Kohlenstoffoxiden in Gegenwart glühenden Kohlenstoffs an, ein geschlossenes System wird vorausgesetzt – der Ablauf entspricht der folgenden Reaktionsgleichung. [79]



Nur bei sehr hohem Sauerstoffüberschuss kann eine vollständige Umsetzung des Kohlenstoffs und somit eine weitgehende Oxidation zu CO₂ angenommen werden. Bei ventilationsbedingt unvollständiger Verbrennungsreaktion ist entsprechend stets mit der Bildung von CO zu rechnen. Diese verläuft endotherm, bei höherer Temperatur entsteht somit vermehrt CO. [6] [74] [78] [79]

Der Kohlendioxidgehalt der Frischluft variiert je nach Standort derzeit noch zwischen 300 ppm und 600 ppm und ist in Brandgasen fast immer in höheren Konzentrationen vorhanden. Das Einatmen von Kohlendioxid stimuliert die Atmung, erhöht sowohl die Atemfrequenz als auch das Atemzugvolumen und verursacht ggf. eine Azidose (eine Erhöhung des Säuregehalts des Blutes). Das Ergebnis ist eine erhöhte Inhalation von Sauerstoff, aber auch Brandfolgeprodukten. Es weist auch selbst eine mäßige Toxizität ab Konzentrationen von ca. 50.000 ppm auf. [4]

4.2.2.5 Reizgase: Ammoniak

Ammoniak gehört zu der Gruppe der basisch wirkenden Brandgase, die eine Säure-Base-Reaktion am Rezeptor ablaufen lassen [4]. Gasförmiges Ammoniak bildet bei Lösung im Wasser von Schleimhäuten und Augen Ammoniumhydroxid. [80]

Zur Entstehung von NH_3 im Brandfall wird allgemein angenommen, dass eine reduzierende Atmosphäre vorliegen muss und somit die Ausbeute vernachlässigbar ist. [81] Die zur Bildung benötigte Energie ist gering, die Bildungsreaktion aus den Elementen ist exotherm [61] (Tab. A.1). Jedoch wurde bei verschiedenen Brandbedingungen in Labor und Praxis eine teils erhebliche Ausbeute an Ammoniak registriert – bei stickstoffhaltigen Brandgütern wie Polyamiden, verschiedenen Harzen und PAN (Polyacrylnitril) bzw. PUR (Polyurethan) ist mit der Anwesenheit zu rechnen. Die Bildung findet schon in frühen Brandphasen bzw. bei geringen einwirkenden Wärmestromdichten statt, bevorzugt bei geringer Ventilation, bei hohem Sauerstoffangebot und starker thermischer Beanspruchung wird kaum NH_3 registriert. [43] [74]

4.2.2.6 Reizgase: Stickoxide

Stickoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2) sind nicht-brennbare Gase, die als Brandprodukte vorkommen und dabei verschiedene, dosisabhängige Effekte (Reiz- und Erstickungswirkung) verursachen. Neben den genannten bestehen weitere Stickoxide, welche jedoch als Brandfolgeprodukte eher geringe Bedeutung aufweisen. Traditionell wird die gesamte Brandfolgeproduktgruppe der Stickoxide als Reizgas eingestuft, auch wenn weitere Effekte, insbesondere durch Bindung an Hämoglobin, auftreten. [4]

Bei der Bildung von Stickoxiden wird je nach Umgebungsbedingungen, insbesondere Temperatur und Äquivalenzverhältnis, zwischen bis zu fünf Bildungspfaden differenziert. Thermisches NO_x , auch Zeldovich- NO , wird bei hohen Temperaturen und stöchiometrischen bzw. leicht mageren Bränden gebildet. Aufgrund der hohen, zur Spaltung der N_2 -Dreifachbindung nötigen Aktivierungsenergie ist die Geschwindigkeit der Bildung von NO aus N_2 und O bei üblichen Raumbrandbedingungen gering. Dem gegenüber steht das prompt gebildete (Fenimore) NO , welches bei fetten Gemischen durch Reaktion von $\text{CH}\cdot$ aus Acetylen mit N_2 über HCN gebildet wird. Sowohl über N_2O ($\phi < 0,66$, hohe Drücke) als auch über $\text{NNH}\cdot$ gebildetes NO findet sich primär bei mageren Bedingungen. Auch kann aus brandgutgebundenem Stickstoff, z.B. bei Aminen und Nitro-Verbindungen, NO entstehen – hier wandeln sich bis zu zwei Drittel des Brandgutstickstoffs zu NO um, der Rest wird zu N_2 umgesetzt. Ändern sich die Bedingungen so, dass das Äquivalenzverhältnis größer 1 wird, entstehen zunehmend HCN und NH_3 . [30] [47] [82]

4.2.2.7 Aromaten und cyclische Kohlenwasserstoffe

Aromaten gehören zu den am häufigsten nachgewiesenen, organischen Brandfolgeprodukten im Brandfall – sie werden auch gegenüber den unverzweigten Nichtaromaten (z.B. Hexan) und cyclischen Kohlenwasserstoffen unabhängig vom Brandgut bevorzugt nachgewiesen. Aromaten gehören zu den stabilen, mittel- bis schwerflüchtigen Verbindungen und bleiben somit auch nach Bränden nachweisbar. Zu dieser sehr diversen Brandfolgeproduktklasse gehören auch unterschiedlich substituierte, cyclische Verbindungen. [6]

Vor allem kleine Aromaten bilden sich im Brandfall vermehrt – Stoffe wie Toluol, Styrol und Ethylbenzol sind praktisch bei jedem Brand mit zumindest teils unterventilierten Bereichen nachweislich vorhanden. Benzol, als einfachster und auch energetisch günstiger [61] [83] (Tab. A.1) Vertreter, ist besonders häufig (in 85 % aller Brände), stellt oftmals einen Grundbaustein für weitere Aromaten dar und ist gleichzeitig für die Toxikologie von hoher Relevanz.

Bei etwa 70 % der Brandgüter stellt es das hauptsächlich vorkommende mittel-flüchtige Brandfolgeprodukt dar. [3] [6] [49] [84]

Aromaten werden im Brandfall vor allem über die Polymerisation von Radikalen ($C_xH_y\cdot$), die größtenteils über Stoffe mit Mehrfachbindung wie naszierendes Acetylen verläuft, gebildet – somit zeigen sie oftmals nur wenig Verwandtschaft mit dem ursprünglichen Brandgut. Diese Reaktion endet nicht unbedingt bei der Entstehung des Benzols, was etwa die Bildung von Styrol oder Methylstyrol erklärt. Wird diese Polymerisation fortgesetzt bilden sich auch polycyclische Aromaten, wovon Naphthalin je nach Definition die einfachste Form darstellt. Neben dem Einbau reiner Kohlenwasserstoffe können auch heteroatomhaltige Spezies wie Aldehyde und Amine Teil der Bildungsreaktion sein oder im Brandverlauf eingebaut werden, wodurch entsprechende heterocyclische Aromaten oder Aromaten mit Substituenten entstehen. [6] [84]

In den Körper beispielsweise inhalativ oder dermal aufgenommen werden Aromaten verstoffwechselt und entfalten dabei ihre toxische Wirkung. Während die akute Toxizität meist gering ist oder erst bei hohen Konzentrationen auftritt dominieren chronische Effekte oder langfristige Erkrankungen. Bleibende Schäden im Knochenmark, im Blut bzw. die Schädigung der Bildung oder des Nervensystems sind möglich. Einige der hierzu gehörenden Verbindungen sind nachgewiesen kanzerogen (Benzol: Kategorie 1A nach dem Global Harmonised System [78]) und mutagen. Aromaten und PAKs sind aufgrund der Hydrophobizität relativ stabil in der Umwelt und bioakkumulativ, wobei sie sich im Fettgewebe ansammeln. [3] [6] [40] [70]

4.2.2.8 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Zur Stoffklasse der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) gehören unpolare Stoffe mit zwei oder mehr kondensierten Ringsystemen wie Naphthalin, Acenaphthylen, Phenanthren, Pyren und dem bekanntesten Vertreter Benzo[a]pyren. Diese genannten PAKs, vor allem Naphthalin, gehören zu den häufigsten bei Verbrennungsreaktionen entstehenden, mittel- bis schwerflüchtigen Brandfolgeprodukten, die in der überwiegenden Mehrzahl von Fällen in relevantem Ausmaß (z.B. 6-9 m% gem. [23] beim unterventilierten Vollbrand) nachgewiesen werden können [6]. Neben den reinen PAKs gibt es auch verschiedene substituierte PAKs (z.B. Aldehyde, Nitroverbindungen), welche den PAKs zugerechnet werden. Generell steigt der Anteil von PAK an den Brandfolgeprodukten bei unterventilierten, eher kälteren und somit ineffizienteren Bränden – sie ähneln auch hiermit den Aromaten. [37] [40] [49] [70] [71] [85]

PAKs sind oftmals, ähnlich Benzol, Präkanzerogene. Der primär bei englischen Schornsteinfegern in der Vergangenheit aufgetretene „Rußkrebs“ gilt als eine der ersten bekannten Berufskrankheiten. [78] [85] [86] [87] Da die Substanzgruppe, auch in ihrer Wirkung, sehr divers ist, selten nur einzelne Substanzen auftreten und allein bei Räuchereien schon über 1000 Vertreter nachgewiesen wurden, werden im Allgemeinen wenige Leitsubstanzen definiert. [49] Dies sind etwa die PAKs gem. Listung der amerikanischen Umweltbehörde EPA, welche für analytische Zwecke genutzt werden. Diese wurden zwar teils auch aufgrund ihrer toxischen Wirkung ausgewählt, jedoch war für die Aufnahme mancher auch als einfacher Grund die Käuflichkeit im Jahre 1976 ausreichend. Diese Verbindungen sind in Tabelle A.5 dargestellt. [86]

Setzt sich der Polymerisationsprozess, welcher oftmals von Aromaten zu PAK führt, weiter fort, so führt dies zur Bildung von Rußpartikeln. Diese können bezüglich der Zusammensetzung sehr unterschiedlich sein, oftmals bilden sich jedoch für Brandbedingung und Brandgut charakteristische Verteilungen der molaren Massen (bzw. Größen/Volumina) und Zusammensetzungen heraus. [49] [84]

Eine Charakterisierung der Rußstruktur ist nur schwierig möglich – die Übergänge zwischen Gas, Flüssigkeit und Feststoff sind fließend. Auch eine Abgrenzung von den PAK fällt ab einer gewissen Größe schwer. Mit zunehmender thermischer Alterung verschiebt sich das C:H-Verhältnis von 1 bei frischem Ruß zunehmend in Richtung reinen Graphits. [30]

Im Zuge des Oberflächenwachstums der Rußpartikel können verschiedene weitere, meist dampfförmige, Brandfolgeprodukte wie Aromaten, PAK und Reizstoffe an der Oberfläche angereichert bzw. adsorbiert werden. Auch können durch Kondensation in einiger Entfernung von der Flamme Schadstoffe an festen Oberflächen wie Rauch oder Wänden abgelagert werden. Weiterhin verringert Ruß im Allgemeinen die Sichtweite. [6] [40] [88]

Die allgemeine toxische Wirkung von inhalierten Partikeln besteht darin, eine Flüssigkeitsfreisetzung und Entzündungsreaktion zu verursachen, wodurch der Gasaustausch in betroffenen Alveolen verhindert wird. Eine Entzündung der terminalen Bronchiolen kann zu einer vollständigen Blockierung der Atemwege führen. Die Passage von Sauerstoff durch die Blut-Gas-Schranke kann nur in Abwesenheit von überschüssiger Flüssigkeit in der Lunge erfolgen. [4]

Trotz der großen Menge an Partikeln, die bei einem Brand erzeugt werden, wurden relativ wenige Untersuchungen zu solchen Partikeln (Größe, Verteilung und Zusammensetzung) durchgeführt. Experimente zur Exposition an lebenden Tieren zeigen, dass die Toxizität von Brandprodukten nicht allein den einfachen Erstickungs- und Reizstoffen zugeschrieben werden kann. Kaum charakterisierte Spezies, wie beispielsweise Feinstaub, spielen eine Rolle. [4]

4.2.2.9 Nitrile, Amine, Isocyanate, Nitroverbindungen und Heterocyclen

Bei der Verbrennung stickstoffhaltigen Brandguts entstehen diverse Brandfolgeprodukte mit Stickstoffanteil – dies sind vor allem Nitrile und Amine, sowie Heterocyclen. Bei einer Vielzahl von Stickstoffverbindungen, z.B. Acrylnitril, Anilin, Pyrazol, liegt eine adrenotoxische Wirkung vor [78], auch können sie insbesondere bei längeren oder aromatischen Kohlenwasserstoffresten, etwa aufgrund der kanzerogenen oder umweltschädigenden Wirkung, für die Brandtoxizität relevant sein. [40]

Aromatische Amine wie Anilin sind teils bekannte Karzinogene und Mutagene. Bereits um 1900 wurde der so genannte Anilinkrebs (aus 2-Naphthylamin) als eine der ersten gefahrstoffbedingten Berufskrankheiten bekannt. [71] [78]

Organische Nitrile sind im Allgemeinen deutlich weniger toxisch als Cyanwasserstoff. Acetonitril ist beispielsweise deutlich ungiftiger. Acrylnitril hingegen ist giftig und wirkt über das bei der Verstoffwechslung gebildete 2-Cyanoethylenoxid im Tiermodell kanzerogen. [78]

Isocyanate treten vor allem bei der Verbrennung von Polyurethanen als hochtoxische, reaktive Brandfolgeprodukte auf. Sie werden nur selten quantifiziert, eine Analytik erfordert teils umfangreiche Vorbereitungen, weshalb sie trotz ihrer Wirkung (1,3 ppm Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) sind über 10 min nicht tolerabel) nur selten im Fokus der Aufmerksamkeit stehen. Einmal inhaliert bilden Isocyanate schnell Konjugate mit epithelialen Lungenzellproteinen, nach Sensibilisierung können bereits sehr geringe Konzentrationen von luftgetragenen Isocyanaten tödliche Asthmaanfälle auslösen. Darüber hinaus treten ebenfalls Reizungen von Haut, Schleimhäuten, Augen und Atemwegen auf. Auch wird eine Kanzerogenität bei z.B. TDI angenommen. Die Bildung von Isocyanaten wird primär im Rahmen früher, gut ventilierter Brände beobachtet. [3] [59] [78] [80] [89]

Eine weitere Klasse organischer Brandfolgeprodukte sind die stickstoffhaltigen Heterocyclen. Diese sind analog den PAK, jedoch sind einzelne Kohlenstoffatome in der Struktur durch Stickstoff substituiert. [37] Diese Stoffgruppe ist diverser als die PAK, da durch Position und Anzahl der Heteroatome eine höhere Zahl an Isomeren möglich ist.

Zumeist werden die polycyclischen, aromatischen, stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe (PANK) nur in geringem Ausmaß gebildet, der Bildungsmechanismus und die Bedingungen ihrer Bildung sind nur unzureichend untersucht. Für Chinolin wird eine Bildung aus einem Pyridingrundkörper und folgende Anellierung angenommen [37]. Sie weisen meist eine verglichen mit den PAK-Analogen deutlich höhere Wirkung auf, über die reversible Bindung an Ruß können sie über weitere Bereiche hinweg verteilt und inkorporiert werden. [80] [90] Bei pyrolytischen Prozessen, etwa dem beim Tabakkonsum auftretenden Schwelbrand oder bei Emissionen von Verkehr und Stromerzeugung, ist das Auftreten von PANK bekannt [37].

4.3 Stickstoffhaltige Brandgüter

Brandgüter im Rahmen dieser Arbeit sind im Allgemeinen stickstoffhaltige Polymere, deren Monomere, oder einfache Verbindungen, die als Modell zur Ermittlung von Zersetzungspfaden genutzt werden. Hierzu werden in diesem Kapitel die Charakteristika der Brandgüter erläutert.

Schon früh in der Geschichte der Brandforschung wurde etwa bei Tierversuchen bemerkt, dass stickstoffhaltige Fasern besonders stark beeinträchtigende und letale Brandgase entwickeln. Durch Blutuntersuchungen wurde gezeigt, dass z.B. Brände von Polyacrylnitril (PAN) und Seide zu besonders hohen HCN-Aufnahmen führen. Mit diesem Brandgas wurde auch die erhöhte Toxizität erklärt. [91]

Ein Überblick aus der Literatur und eine Orientierungshilfe über entstehende Brandgase, deren mittleren, minimalen und maximalen Ausbeuten aus den betrachteten Brandgütern wird in Tabelle A.6 im Anhang dieser Arbeit dargestellt. Wird die aus den Mittelwerten berechnete Toxizität der einzelnen Brandgüter aus Tabelle A.6 aufgetragen, so ergibt sich ein interessantes Bild:

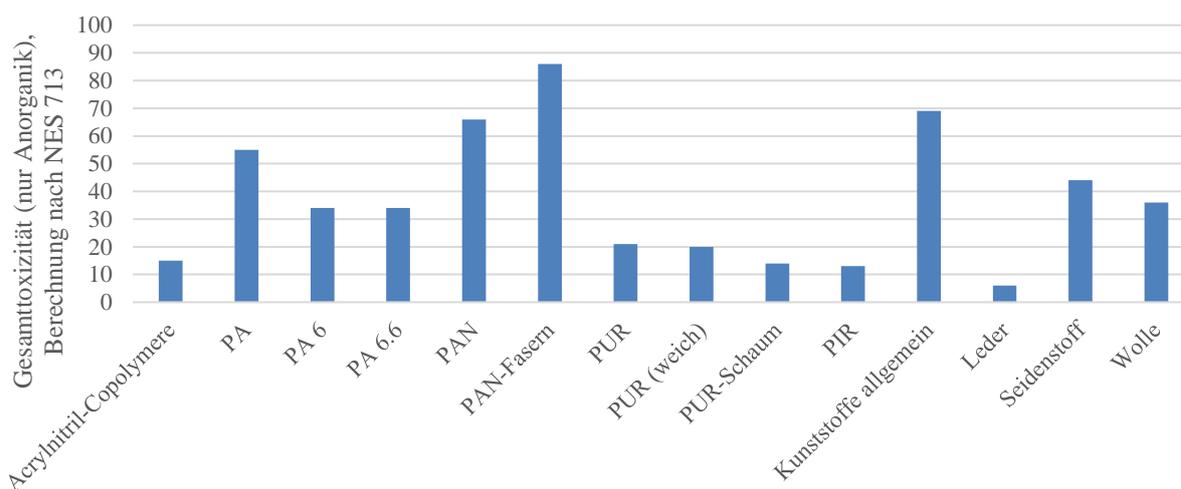


Abbildung 4.10: Gegenüberstellung der nach NES 713 errechneten Gesamttoxizitäten von Brandgütern aus Tabelle A.6 (Anhang)

Es zeigt sich bei dieser groben Gegenüberstellung, dass die Toxizitäten von Polyamiden und Naturprodukten wie Seide und Wolle vergleichbar hoch ausfallen. Kunststoffe wie ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) und PUR bzw. PIR (Polyisocyanurat) zeigen hierbei eher unterdurchschnittliche Werte. PAN weist eine ungewöhnlich hohe Toxizität auf, auch verglichen mit dem

als konservativ zu betrachtenden Wert allgemeinen Kunststoffes. Leder fällt durch eine ungewöhnlich niedrige Toxizität auf, was vermutlich auch durch die geringe Brennbarkeit, welche in Tests ohne erzwungenen Brand zu geringen Brandfolgeproduktausbeuten führt, erklärbar ist.

4.3.1 Naturstoffe

In diesem Kapitel wird auf die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten stickstoffhaltigen Naturstoffe eingegangen. Diese basieren zumeist auf Aminosäuren als kleinstem Baustein, sowie Peptiden und Proteinen als daraus entstehenden Polymeren. Naturstoffe sind jedoch nur selten aus einer einzelnen, klaren Struktur aufgebaut und somit trotz enger Molmassenbereiche enthaltener Polymere kaum charakterisierbar. Naturstoffe werden grundsätzlich durch biologische Organismen synthetisiert. [24] [92]

Als einige der ältesten Werkstoffe der Menschheitsgeschichte werden proteinbasierte Strukturen auch heute noch häufig als Textilien, Teppiche, aber auch als Dämmstoffe eingesetzt. Diese Erzeugnisse sind somit ebenfalls im Rahmen von Wohnungsbränden von hoher Relevanz, die Untersuchung des Brandverhaltens und der auftretenden Gefährdungen ist entsprechend notwendig. In Bezug auf Naturstoffe finden sich, außer allgemeinen Angaben zu anorganischen Brandprodukten und der Brennbarkeit, meist nur wenige Daten [24]. Einzelne Versuchsreihen zeigen den Versuch einer Systematisierung des Brandverhaltens oder der Ermittlung der Brandguttoxizität, etwa bei Wolle [93].

4.3.1.1 Aminosäuren

Da Aminosäuren die Monomere von Peptiden und Proteinen sind, ist ihr Verbrennungsverhalten essenziell für das Verständnis der meisten Brände natürlicher, und somit oftmals hauptsächlich aus Proteinen bestehender, Gewebe und Textilien.

Mit Ausnahme von Glycin besitzen alle Aminosäuren ein chirales Zentrum, wobei natürlich vorkommende Aminosäuren ausschließlich L-konfiguriert (an der α -Position) sind [94]. Wenn die Chiralität im folgenden Text nicht angegeben ist, bezieht sie sich immer auf die L-konfigurierte Aminosäure. Daneben besteht auch jeweils die unnatürliche, enantiomere, rechtsdrehende D-Form. [94]

In Tabelle A.7 findet sich eine Listung der hauptsächlichlichen Aminosäuren, sowie deren Eigenschaften und Vorkommen.

Es gibt vereinzelte Studien [95] [96] [97] [98] [99], die sich bereits mit der Thermolyse von Aminosäuren beschäftigt haben, obwohl die meisten Forschungen unter pyrolytischen, teils nicht-atmosphärischen Bedingungen (z.B. unter Vakuum [95]) durchgeführt wurden.

Bei der thermischen Zersetzung wird erwartet, dass aus der Aminogruppe hauptsächlich die Stickstoffverbindungen HCN und NH_3 sowie Stickoxide (NO und NO_2) – wobei letztere in den ausgewerteten Untersuchungen im Gegensatz zu HCNO nicht nachweisbar waren – und molekularer Stickstoff gebildet werden. Organische Verbindungen wie Nitrile und Isocyanate, Amine und Amide sind ebenfalls vorhersehbar. Die Carboxylgruppe und der verbleibende Kohlenwasserstoffanteil tragen hauptsächlich zur Bildung anorganischer Verbindungen wie H_2O , CO und CO_2 bei [95] [100]. Außerdem sind Aldehyde und Ketone, sowie verschiedene für Braundrauch typische Stoffe wie Alkane, Aromaten und PAK denkbar und für einzelne Aminosäuren literaturbekannt – etwa Leucin, Isoleucin, Valin, Glycin, Alanin, Serin sowie Peptide wie Poly-L-Leucin und Glycylglycin. [4] [63] [95] [96] [97] [101] [102]

13 Aminosäuren wurden im Rahmen eigener Voruntersuchungen unter thermooxidativen Bedingungen untersucht und die gasförmigen Emissionen mittels FTIR (Fourier-Transform-Infrarotspektrometer) analysiert, wobei eine Vielzahl von Emissionen identifiziert werden

konnte. In Vorversuchen wurden ebenfalls unter atmosphärischen Bedingungen optische Veränderungen der Aminosäuren festgestellt, wobei insbesondere bei Glycin und seinen Peptiden mit zunehmender Kettenlänge eine Zunahme der Intumeszenz festgestellt wurde ¹. Intumeszierendes Verhalten wurde auch für weitere proteinbasierte Naturstoffstoffe nachgewiesen [103].

In der im Anhang befindlichen Tabelle A.8 sind die in der Literatur berichteten Pyrolyseprodukte der Aminosäuren aufgeführt.

Die Berücksichtigung aller in der Literatur gefundenen Pyrolyseprozesse ist in folgender, in einer Vorarbeit veröffentlichten Form dargestellt:

¹ Die detaillierten Ergebnisse der vom Autor der vorliegenden Arbeit durchgeführten Studie können dem digitalen Anhang entnommen werden.

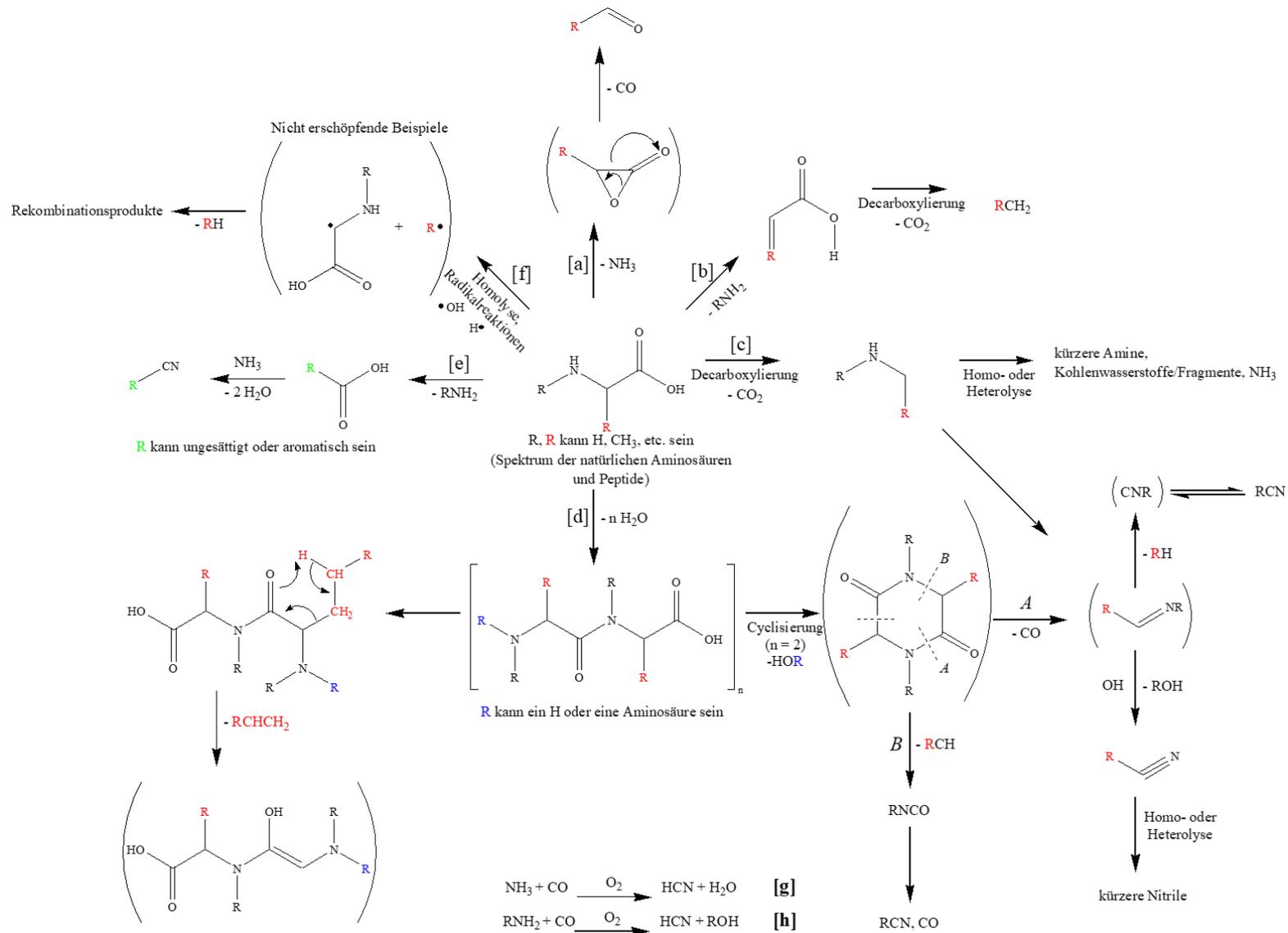


Abbildung 4.11: Hauptsächliche Abbaumechanismen von Aminosäuren unter pyrolytischen und thermooxidativen Bedingungen, eigene Darstellung, unter Verwendung von [95] [96] [97] [98] [99] [102] [104] (mit runden Klammern gekennzeichnete Spezies wurden postuliert, nicht beobachtet)

Beachtenswert ist, dass die gefundenen Reaktionen zwar für pyrolytische Bedingungen postuliert und teils auch in eigenen Experimenten nachgewiesen sind, jedoch das reale Brandgeschehen grundsätzlich auch Oxidations- und Radikalkettenreaktionen aufweist. Somit ist nur ein Teil möglicher, aufklärbarer Reaktionen erfasst, weitere Pfade und Produkte sind erwartbar.

4.3.1.2 Peptide und Proteine

Peptide, kleinere Makromoleküle bzw. Poly- α -Aminosäuren, leiten sich von mittels der Peptid- bzw. Säureamidbindung verknüpften Aminosäuren ab. Sie bilden oft Teile wesentlicher Strukturelemente wie Haut, Haaren oder Muskeln. [18] [24] [87] [94] [105] [106]

Die wichtigsten stickstoffhaltigen Pyrolysegase aus Proteinen sind, wie bei ihren Monomeren, HCN, NH₃ und HNCO. Die Ausbeute hängt von Temperatur und Aminosäurezusammensetzung des Proteins ab. [97] [102] Das thermische Zersetzungsmuster eines Proteins ist ebenfalls durch die Struktur bzw. räumliche Anordnung bestimmt [107]. Bei der Pyrolyse einfacher Peptide werden 3,6-Dimethylpiperazin-2,5-dion sowie größere Mengen an Ethylamin, Acetonitril und Propionitril beobachtet [98].

Grundsätzlich wird ein Peptid mit zunehmender Kettenlänge, beobachtet etwa an Poly-Glycin, thermisch stabiler – dies ist jedoch von den Studienbedingungen abhängig, da auch widersprechende Ergebnisse in der Literatur gefunden werden [100] [102].

4.3.1.3 Rohwolle, Fell und Haare

Die Naturstoffe Wolle, Fell und Haare bestehen aus Proteinen, insbesondere Keratin und Kollagen, und stellen weiterhin selbst oder indirekt die Grundlage verschiedener Textilien dar. Ihre hohe Verbreitung führt somit zu einer Relevanz im Brandschutz.

Rohwolle ist das noch mit Lanolin und weiteren Verunreinigungen behaftete, bei der Schafschur gewonnene Produkt. Wolle selbst ist eine komplexe, hauptsächlich aus Keratin als Faserprotein bestehende Struktur. Etwa 97 m% der Wolle bestehen aus solchen Proteinketten, welche aufgrund der Häufung an Cystein und der somit enthaltenen Disulfidbrücken eine hohe, auch thermische, Stabilität aufweisen. Weitere Bestandteile gereinigter Wolle sind ca. 2 m% Lanolin, der Rest besteht aus Mineralien, Kohlenhydraten und Nukleinsäuren. [108] Wollarten unterschiedlicher Tierrassen oder Herkunft zeigen nur geringfügige Unterschiede. Ein Hauptunterschied liegt in der Menge gebildeter Schwefelbrücken, der Cysteinanteil kann zwischen 11 % (Mohair) und 17 % (Schafwolle) liegen. [32] [109] [110] [114]

Auch die Zusammensetzung der Aminosäuren wurde in der Vergangenheit für verschiedenste Wollsorten, sowie Wollhydrolysat bzw. kortikalen Zellen untersucht. Die hierzu gehörigen Daten können Tabelle A.9 entnommen werden. Hauptsächlich vorkommende Aminosäuren, bezogen auf den Massenanteil, sind hierbei Glutaminsäure, Cystin bzw. Cystein und Serin mit jeweils ca. 10 m%. Weitere Aminosäuren kommen vor, insgesamt sind ca. 18 Aminosäuren relevant und entsprechen einem fast 90%igem Gewichtsanteil der Wolle. [108] [109] [111] Der hohe Schwefelgehalt, der Vernetzungen (3–4 Gew.-%) bereitstellt, in Verbindung mit dem hohen Stickstoffgehalt (15–16 Gew.-%) trägt zu der inhärent geringen Entflammbarkeit von Wolle bei. Die Faser enthält unter üblichen atmosphärischen Bedingungen auch etwa 15 Gew.-% adsorbierte Feuchtigkeit. Wenn Wolle erhitzt wird, gibt sie ab 100 °C ihre adsorbierte Feuchtigkeit ab und beginnt dann, oberhalb von 200 °C schnell thermisch zu zerfallen, mit der bemerkenswerten Entwicklung von Schwefelwasserstoff aus der Spaltung von Cysteinbindungen oberhalb von 230 °C. Gleichzeitig kommt es zur Bildung einer verkohlten Schicht. Die geringe Entflammbarkeit der flüchtigen Stoffe in Verbindung mit der Verkohlungsreaktion durch Vernetzung und Dehydratisierung vieler α -Substituenten ergibt eine relativ hohe Zündtemperatur oberhalb von 560 °C. [24]

Wird das gesamte Schaffell betrachtet, so besteht dies aus den Bestandteilen Wolle und Haut. Dieses Gebilde aus den obersten, hauptsächlich aus Keratin bestehenden, Hautschichten und der Wolle wird getrocknet und oftmals gegerbt als Fell verwendet.

Herausragende Brandfolgeprodukte sind etwa das sauerstoffhaltige Crotonaldehyd und stickstoffhaltige Spezies wie HCN, Naphthalincarbonitril und Isochinolin (siehe auch Tabelle A.6 für eine generelle Listung der Brandfolgeprodukte). Generell tritt eine Vielzahl an Nitrilen oftmals mit hohen Ausbeuten auf. Auch entstehen zahlreiche stickstoffheterocyclische Verbindungen, einige Amide und Amine. [6] [93] Entsprechend der vorgenannten Ausbeuten toxischer Brandgase ergibt sich, dass Wolle bei geeigneten Brandbedingungen (insb. langsame Zersetzung) eine verglichen mit Polyurethanen ähnlich hohe oder höhere Toxizität aufweisen kann [10] [11].

4.3.1.4 Federn

Federn bestehen zu annähernd 76-90 m% aus Proteinen, wiederum bestehen etwa 5 m% des Körpergewichts von Geflügel aus Federn [113]. Das in Federn enthaltene Keratin zeigt einen erhöhten Anteil von Glycin, Alanin, Serin, Cystein und Valin, sowie geringere Anteile von Lysin, Methionin und Tryptophan. Die hauptsächlich vorkommenden, 17 Aminosäuren umfassen 85 m% des Federproteins. Die genaue Aufteilung ist in Tabelle A.10 dargestellt. [109] [112] Bezüglich der unterschiedlichen Federbestandteile zeigt sich, dass die Unterschiede in Bezug auf die unterschiedliche Aminosäurenanteile nur geringfügig und für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit irrelevant sind. Neben Proteinen bestehen Federn vor allem aus Feuchtigkeit (ca. 8 m%) und Rohfett (ca. 2 m%). [112] [113] [114] [115] [116]

Werden Wolle und Federn verglichen, so sind bei Letzteren die Schwefel- und Cystingehalte geringer, während höhere Anteile an Glycin, Prolin und Serin auftreten. Federn weisen nur einen Anteil von ca. 2,7 m% Schwefel auf. [109]

Verwertbare Aussagen zum Brandverhalten finden sich in der Literatur kaum.

4.3.1.5 Leder

Leder wird durch Gerben spezifischer Häute von Säugetieren – meist Schweinen, Rindern oder Ziegen – oder auch Fischen und Reptilien hergestellt. Hierbei wird die Lederhaut zunächst gewässert, die Oberhaut (Dermis) chemisch entfernt, und die Unterhaut mechanisch entfleischt. Auch werden die Pigmente enzymatisch gebeizt und mit Säuren von Kalkresten befreit. Anschließend wird das Kollagen als hauptsächlich vorkommendes Faserprotein über einen langwierigen Prozess vernetzt, wobei z.B. Polyphenole, verschiedene Salze oder organische Stoffe zwecks Wasserentzug zum Einsatz kommen. [78] Leder wurde brandtechnologisch in der Vergangenheit kaum untersucht.

4.3.1.6 Seide

Allgemein bezeichnet Seide die von Insekten oder Arachniden gesponnenen Fasern, wovon jedoch nur die durch den Maulbeer-Seidenspinner erzeugten nennenswerte wirtschaftliche Bedeutung haben. Hauptbestandteile der Seide sind Fibroin (72-81 %) und Sericin (19-28 %). Als weitere Bestandteile im unteren Prozentbereich sind Fett, Farbstoffe und Mineralien enthalten. Fibroin ist ein faseriges, den Kern der Seide bildendes Protein, während Sericin ein kleberähnliches Protein ist, das Fibroinfasern in Schichten umhüllt. [114] [117] [118] [119]

Seidensericinprotein enthält überwiegend Aminosäuregruppen wie Serin (40 m%), Glycin (16 m%), Glutaminsäure, Asparaginsäure, Threonin und Tyrosin, wird jedoch im Rahmen der Textilherstellung mittels Seifenlösung entfernt. Das Seidenfibroinprotein besteht nahezu ausschließlich aus 5507 Aminosäurewiederholungen. Es handelt sich um Sequenzen

aus sechs Aminosäure-Monomeren bzw. deren Resten, die Wiederholungseinheit ist (Gly-Ala-Gly-Ala-Gly-Ser)_n. Die Anteile sind: [73] [117] [118] [119] [120]

- Glycin: 45 %
- Alanin: 29 %
- Serin: 12 %
- Tyrosin: ca. 5 %

Neben diesen Hauptbestandteilen sind weitere 16 Aminosäuren, jedoch in entsprechend geringen Anteilen, nachweisbar. [114] Der Cystingehalt in Seidenfibroin liegt bei gerade einmal 0,12 % [73] [117] [118] [119] [120].

Beim Erhitzen beginnt sich Seide oberhalb von 250 °C zu zersetzen und verkohlt. Diese Verkohlungeigenschaft wird wahrscheinlich weitgehend durch die Dehydratisierungs- und Vernetzungstendenz der Hydroxylgruppe innerhalb des Serinsubstituenten beeinflusst. [24] Weitergehend ist Seide als Brandgut kaum charakterisiert.

4.3.2 Kunststoffe

Werden die stickstoffhaltigen Kunststoffe betrachtet weist PUR mit ca. 8 % den größten Anteil am Gesamtkunststoffmarkt auf, gefolgt von Acrylnitrilcopolymeren und Polamiden (PA). [121]

4.3.2.1 Polyamide

Polyamide stellen eine weit verbreitete Klasse von Fasern dar, üblicherweise finden sie in einer Vielzahl an Bekleidungs- und Gebrauchstextilien Verwendung. [18] [122]

Die verbreitetsten PA sind PA 6 und PA 6.6. Diese teilen sich dieselbe Summenformel (C₆H₁₁NO)_n, zeigen aber aufgrund abweichender Monomere geringfügige Unterschiede, wie auch eine höhere Wasseraufnahme und frühere Zündung bei PA 6. Diese Differenzen resultieren aus der besseren Vernetzung durch Wasserstoffbrückenbindungen in PA 6.6. Die Amidgruppen sind hier so angeordnet, dass sich zwischen zwei Polymersträngen an jeder funktionellen Gruppe Wechselwirkungen ergeben, während dies bei PA 6 nur an jeder 2. Amidfunktion möglich ist. [55] [123] [124]

Neben den genannten Polyamiden besteht eine Vielzahl weiterer, aliphatischer Kunststoffe mit Säureamidbindung. Diesen Polyamiden liegen teils von den bekannten PA 6 und PA 6.6 unterschiedliche Monomere zu Grunde. So wird beispielsweise PA 4.6 aus 1,4-Diaminobutan („4“) und Adipinsäure („6“) kondensiert. [123]

Ab Temperaturen von ca. 300 °C muss mit der beginnenden Zersetzung von PA gerechnet werden. Zwischen 450 und 500 °C werden brennbare Pyrolysegase gebildet, nach der Zündung reichen diese in der Regel zur Aufrechterhaltung der Flamme aus. Während des Brandes schmelzen die thermoplastischen Polyamide und tropfen ab. Der Geruch brennenden PAs erinnert an verbranntes Horn und weist auf die Verwandtschaft zu Proteinen hin. [123] [124]

Es bestehen verschiedene Untersuchungen zu Brandverhalten und Brandguttoxizität von Polyamiden, wobei – soweit das spezifische Brandgut angegeben ist – die gebräuchlichsten Sorten (PA 6 und PA 6.6) meist im Fokus standen. Auch hier besteht bezüglich methodischen Ansatzes, Absicht der Versuche und den Bedingungen weitgehende Inhomogenität, sodass nur bedingt allgemeingültige Aussagen formuliert werden können. Tendenzen sind jedoch, dass Polyamide grundsätzlich ähnliche Brandfolgeprodukte emittieren, jedoch die Mengen Einzelner unterschiedlich ausfallen. Erwartet werden können CO, CO₂, H₂O, NH₃, HCN und NO_x, sowie Kohlenwasserstoffe und unter geeigneten Brandbedingungen PAK. Eine Besonderheit stellten die durch Depolymerisation entstehenden Monomere (bei PA 6: Caprolactam, bis zu

85 %; bei PA 12: Lauryllactam [28] [125]) bzw. deren Oxidationsprodukte (bei PA 6.6: Cyclopentanon [24] [28] [101] [126] [127] [128]) dar. Bei atmosphärischen Brandbedingungen, also mit einem Sauerstoffangebot im Bereich von 21 Vol.%, nimmt der Anteil an PAK ab und der der genannten anorganischen Brandgase, sowie kurzkettiger Organik zu. Auch treten Nitrile, Aromaten und Stickstoffheterocyclen auf. [28] [48] [74] [101] [124] [126] [127] [128]

Generell wurde keine auffällige, einzelne gasförmige Verbindung bei PA-Bränden nachgewiesen [101]. Aus Literaturquellen stammende Daten sind in Tabelle A.6 gelistet.

Zersetzungspfade, jedoch vorrangig unter pyrolytischen Bedingungen, wurden in der Vergangenheit vor allem durch Levchick et.al. postuliert [101]. Meist wird von einer Depolymerisation durch Hydrolyse, diversen radikalischen Zersetzungsschritten oder der Generierung von Aminen nach homolytischer Spaltung der N-Alkylamidbindung als Zwischenstufe ausgegangen [28] [101] [124]. Die Bildung von HCN wird teils auch auf Sekundärreaktionen wie die von NH_3 mit CO zurückgeführt [129].

Unter Einfluss von Sauerstoff sind die Thermolysereaktionen aufgrund einsetzender Radikalchemie vielfältiger, die Aufklärung der Bildungsreaktionen meist unmöglich, auch wenn einige Pyrolysereaktionen weiterhin stattfinden [101]. Eine vereinfachte, übersichtliche Darstellung der Reaktionsabläufe bei der Thermolyse von Polyamiden findet sich in folgender Abbildung:

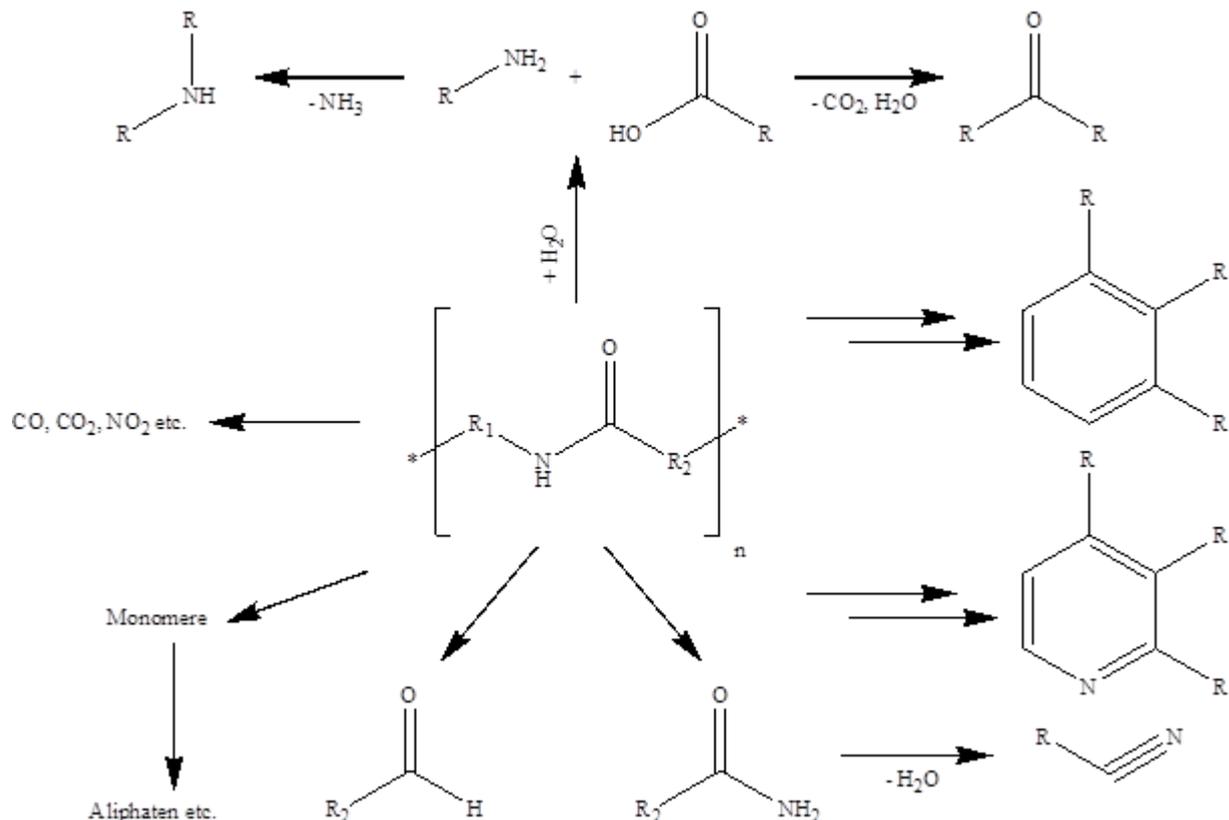


Abbildung 4.12: Reaktionspfade der Polyamide bei der Thermolyse, eigene Darstellung, insb. nach [28] [101], sowie [4] [20] [47] [48] [55] [124] [125] [126] [130] [131]

4.3.2.2 Polyurethane und Polyisocyanurate

Polyurethane bilden eine breite Polymerklasse und finden häufige Verwendung als Weich- oder Hartschaum, als Überzug bzw. Lackierung, sowie als Elastomer. Generell sind diese PUR in Anwendung und Eigenschaften von großer Vielseitigkeit geprägt [89]. Im Rahmen dieser Arbeit werden vorrangig Schäume betrachtet. Hierzu zählen auch die nah verwandten Polyisocyanurate (PIR), die ebenfalls als Teil der PUR angesehen werden können – diese liegen in der Praxis stets als eine Mischform vor. PUR weisen einen Anteil von etwa 6 m% Stickstoff

in der Struktur auf und somit für die Betrachtung der Zersetzung stickstoffhaltiger Polymere relevant. [132] [133]

Weichschäume sind die häufigere Anwendungsform (48 % der Produktion), sie werden meist zur Produktion von Matratzen, Teppichunterlagen und Polsterung verwendet. Hartschäume (28 % des Produktionsvolumens) finden hingegen als (Wärme-)Isolation beispielsweise im Transportbereich, bei Kühlschränken, im Baubereich und der Automobilbranche Anwendung. [121] [134] Eine häufig angewandte Sonderform sind die so genannten CMHR-Schaumstoffe (CM = combustion modified, flammgeschützt, HR = high resilient, hochelastisch). [24] [135] Vorteilhaft ist, dass als zellulärer Schaum die besonderen Eigenschaften von Kunststoffen – niedrige Wärmeleitung und geringe Dichte, sowie die grundsätzliche Formbarkeit – gut genutzt und bei verschiedenen Dämmwendungen zum Tragen kommen kann [136]. Nachteil der zellulären Schaumstruktur der meisten PUR ist die daraus resultierende hohe Brennbarkeit in Kombination mit der schnellen Brandausbreitung. [53] [137] [138]

Eine Weiterentwicklung der letzten Jahre in diesem Bereich ist die Verwendung einer Mischform von PUR mit PIR, sogenanntem Isocyanurat-modifizierten PUR-Schaum oder PIR-PUR. Diese Hartschäume sind bei erhöhtem Isocyanat-Anteil, also einem Überschuss an Methylendiphenylisocyanaten (MDI), stärker vernetzt und mit Ringstrukturen durchzogen als reine PUR.

Auch unterschiedliche Polyole werden genutzt – während bei PUR meist Polyether verwendet werden sind Polyester bei PIR häufiger. Dies trägt, durch die höhere thermische Stabilität der Esterbindung, zum verbesserten Brandverhalten bei. Zusätzlich kommen bei Formulierungen unterschiedliche Additive, vor allem Flammschutzmittel, zum Einsatz. [139]

Weichschäume werden oft mit Aluminiumhydroxid als Flammschutzmittel formuliert, jedoch werden, je nach Anwendungsbereich, ebenfalls halogenierte Phosphate wie Tris(1-chlor-2-propyl)phosphat (TCPP) genutzt. [132]

Eingesetzt wurden und werden bei Hartschäumen eine Vielzahl verschiedener, meist additiver Flammschutzmittel wie TCPP. Auch nicht-halogenierte Phosphorsäureester wie Triethylphosphat (TEP) und feste Flammschutzmittel wie Ammoniumpolyphosphat (APP) sind verbreitet, um den regulatorischen Anforderungen bezüglich der Entflammbarkeit, Brandtoxizität und dem Rauchemissionspotential bei Hartschäumen zu genügen. Auch aus diesem Grund wird zunehmend auf PIR-modifizierte Schäume umgestellt, da diese die Menge oder Potenz der notwendigen Flammschutzmittel ohne Einbußen bei der Baustoffeinstufung reduzieren können. [5] [132] [134] [139] [141]

TCPP, welches primär in der Gasphase wirkt, ist sowohl im Umweltbereich kritisch, wie auch in der Raumluft relevant. Daher läuft verstärkt die Suche nach potenten Substituten. APP zeigt dabei den Vorteil des nahezu nicht existenten Einflusses auf Menschen und Umwelt. Bei der Entwicklung müssen jedoch die wechselseitigen Beziehungen bei der Formulierung eines für seinen eigentlichen Einsatzzweck geeigneten Hartschaumes beachtet werden. [139] [142]

APP wirkt über einen Festphasenmechanismus und führt im Vergleich zu halogenierten Flammschutzmitteln zu weniger Ruß, CO und HCN, sodass auch die fluchtbehindernde Wirkung geringer ausfällt. APP, das beim Erhitzen NH₃ emittiert, kann weiterhin zu Nebenreaktionen mit RNCO-Gruppen führen. [89] [134]

Die Quervernetzung durch Isocyanurate ist stabiler als normale Bindungen im PUR und daher schwerer zu spalten. PIR ist daher stabiler als PUR, der Abbau beginnt bei über 400 °C. Auch wird die Bildung einer Kohlenstoffschicht gefördert, mit der Sauerstoff und Wärme effektiv isoliert werden können. [89] [114] [140] Eine mögliche Strukturformel für ein PIR, wie es für diese Arbeit untersucht wurde, ist in Abbildung 4.13 dargestellt.

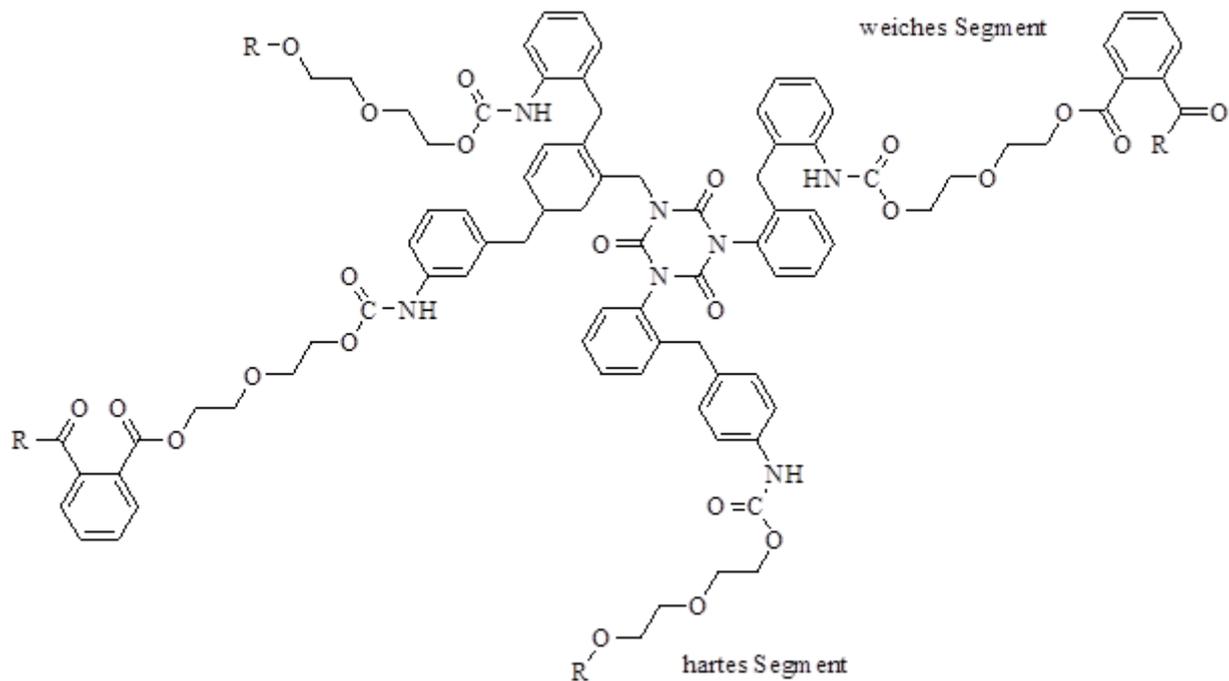


Abbildung 4.13: Strukturformel PIR-Schaum (Vereinfacht, polymere MDIs, MDI-Varianten und Varianten des Polyester-Polyols nicht abgebildet)

Werden PUR zersetzt, wird insbesondere von ungewöhnlichen Mengen an HCN, CO und Ruß ausgegangen. Daher, vor allem aufgrund der Ausbeute an HCN, wird den Brandfolgeprodukten von PUR-Bränden eine überdurchschnittliche Toxizität zugesprochen [134]. Eine Übersicht über die Brandfolgeprodukte von PUR und PIR liefert die im Anhang enthaltene Tabelle A.6. Die Gefährdung im Brandfall ist derart, dass auch Anlagen zur Herstellung von PUR-Produkten gesondert hinsichtlich Störfällen betrachtet werden müssen [81]. Im Falle der Verwendung von Flammenschutzmitteln berichtet die Literatur oftmals von deutlich erhöhten HCN- und Rußbildungsraten [28]. Weitere Produkte umfassen CO₂, H₂O, Isocyanate und Nitrile. Gerade die Isocyanate stellen eine Besonderheit dar – sie treten insbesondere bei niedrigen Temperaturen von 300 °C und sauerstoffarmen Bedingungen auf, bei höheren Temperaturen zersetzen sich Isocyanate vor der Detektion. Generell haben unterschiedliche Ventilationsbedingungen bei niedrigen Temperaturen nur wenig Einfluss auf die Ausbeute an Isocyanaten. [3] [24] [89] [135] [143] Gemein ist den sehr heterogenen Studien zur Brandfolgeprodukten von PUR, dass bis zu 80 % der entstehenden Brandfolgeprodukte stickstoffhaltig und oftmals aromatisch sind [63].

Generell wird aus den aufgeführten Ergebnissen eine stark von der Zersetzung bzw. dem Mechanismus abhängige Art und Ausbeute der Brandfolgeprodukte festgestellt [59]. So ergeben sich bei einem grob unterteilten Thermolyseprozess wie im Folgenden dargestellt die in Tabelle 4.3 genannten Produkte in der Gas- sowie Fest- bzw. Flüssigphase:

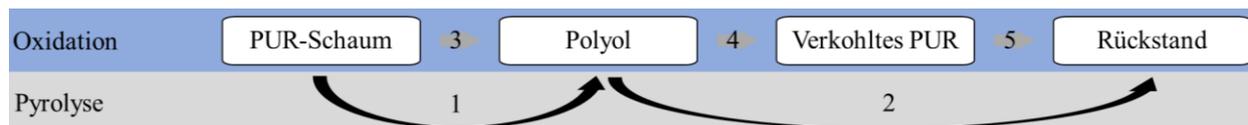


Abbildung 4.14: 5-stufiger Zersetzungsmechanismus für PUR-Weichschaum, nach [89]

Bei folgender Aufzählung ist zu beachten, dass diese nur für klassische, TDI-basierte Weichschäume Gültigkeit besitzt. Mono-Isocyanate wie TDI, welche kleiner sind und einen höheren Dampfdruck aufweisen, finden sich im Brandfall hauptsächlich in der Gasphase. Oftmals kennzeichnet der Bruch der Urethanbindung (Depolymerisation) den Beginn des thermischen Zerfalls von PUR. Anschließend wird von einer Verflüchtigung dieser Isocyanate, welche teilweise zu Aminen weiterreagieren, ausgegangen. Meist handelt es sich um eine stochastische, seltener

um eine endständige Kettenspaltung. Teils tritt auch eine Kettenvernetzung auf. Hingegen sind schwerere und nichtflüchtige Isocyanatmonomere wie MDI oder gar polymere MDI ausschließlich an Partikeln oder festen Rückständen auffindbar, nicht jedoch in der Gas- oder Flüssigphase. Parallel beginnt die Zersetzung der kurzkettigen Polyolkomponenten im Rückstand, wonach sich bei höherer Temperatur auch die langkettigen Polyole anschließen. [3] [28] [57] [89] [133] [144] [145] [146]

Tabelle 4.3: Hauptsächliche Brandfolgeprodukte eines PUR-Weichschaums basierend auf Zersetzungsschritten aus Abb. 4.14 [89]

Zersetzungsschritt	Hauptsächliche Gasphasenprodukte	Produkte in kondensierter Phase	Temperaturbereich in °C
1	Isocyanate, „gelber Rauch“	Polyole	> 160
2	Polyol, CH ₂ O, H ₂ O, HCN, CH ₄	fester Rückstand	< 600
3	Isocyanate, Polyole, H ₂ O, CO ₂	Gemischtes Polyol und Polyolfragmente	> 600
4	CO ₂ , CO, H ₂ O, Polyol, CH ₂ O, HCN, CH ₄	Kohle	>800
5	CO, CO ₂ , H ₂ O, CH ₂ O, CH ₄ , HCN, kleine Mengen Polyol	Rückstand/Asche	

Die weitere thermische Zersetzung von PURs erfolgt über eine Kombination der allgemeinen, für Kunststoffe postulierten Pfade: zufällige Kettenspaltung, Kettenendspaltung und Vernetzung. Jedoch sind zufällige Kettenspaltung und Vernetzung vorherrschende Wege für die Zersetzung von PURs. [57]

Eine Besonderheit ist das emittierte, stickstoffhaltige Material, welches oftmals auch als gelber Rauch oder Nebel bezeichnet wird und vor allem bei Weichschäumen beobachtet wird. Es besteht aus erneut und zum Teil mit Propylenoxid polymerisiertem, durch Depolymerisation entstandenem Isocyanat. Bei Weichschäumen ist entsprechend auch das Isocyanat in der Gasphase vorrangig monomeres, durch Pyrolyse freigesetztes TDI oder dessen Bruchstücke bzw. Aminoderivate (ca. 30 %). In der Gasphase werden jedoch keine Amine detektiert. Stattdessen werden Polyharnstoffe in der Gas- und auch in der kondensierten Phase als wachsartige, unlösliche weiße Substanz nachgewiesen. Dies legt nahe, dass alle gebildeten Amine mit Isocyanaten in der Gasphase reagieren, dabei Harnstoffe bilden, von denen einige wieder kondensiert vorliegen und die beobachtete wachsartige weiße Substanz erzeugen. [20] [28] [89] [133] [141] [144] [145] [147]

Untersuchungen bei Hartschäumen mit ¹³C-markiertem MDI zeigen, dass ab 600 °C aus diesem einige Fragmente wie Benzol, Toluol, Benzonitril und Toluolnitril entstehen. Auch der Nitrilkohlenstoff in den Pyrolysegasen entstammt nachweislich dem MDI, es handelt sich stets um ein schon im Brandgut-MDI vorhandenes, dem Stickstoff benachbartes Kohlenstoffatom (Position 2, 4 bzw. 6) [148]. Oftmals tritt auch bei MDI eine Umwandlung in das Aminoanalogon (4-[(4-Aminophenyl)methyl]anilin) oder die Bildung von NH₃ auf. Bei weiterer Zersetzung bzw. erhöhter Temperatur gleichen sich die Prozesse und auch die Brandfolgeprodukte der Schaumtypen (weich und hart) zunehmend. [20] [28] [89] [133] [141] [144] [145] [147]

Auch Polyole, deren Verbrennung den größten Anteil an der PUR-Wärmefreisetzung hat, unterscheiden sich bezüglich ihrer thermischen Stabilität. Polyesterpolyole zerfallen im Bereich zwischen 300 und 600 °C, Polyetherpolyole sind weniger stabil und zerfallen zwischen 300 und 400 °C unter Sauerstoff. Polyole verflüchtigen sich mit steigender Temperatur und hinterlassen eine kohleartige Schicht (>600 °C). Die Kohle kann sich weiter zersetzen und hinterlässt bei >800 °C einen Rückstand und erzeugt einfache organische Fragmente und einige PAK. [20] [28] [89] [133] [141] [144] [145] [147]

4.3.2.3 Acrylnitrilbasierte Polymere

Bei Polyacrylnitril handelt es sich um den teilkristallinen Massenkunststoff des Monomers Acrylnitril. PAN-Fasern werden eingesetzt als Spinnfasern in der Bekleidungsindustrie sowie als Filamentgarne für technische Zwecke. Auch können Hochtemperatur-Carbonfasern synthetisiert werden. Es zeigt besonders starke, intermolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, welche sich aus den im Polymer befindlichen Nitrilgruppen ergeben. Ab 150 °C treten durch die Nitrilgruppen intramolekulare Vernetzungen auf, was ebenfalls an einer einsetzenden gelblichen Verfärbung erkennbar ist. [4] [123] PAN ist aufgrund dieser Vernetzung gegen Zündquellen relativ unempfindlich, es neigt zu einer geringen Brandgeschwindigkeit und zum Verkohlen. Dennoch sind Naturstoffe wie z.B. Wolle oder Baumwolle weniger entflammbar. [24] [114] [149] [150]

Thermisch zersetzt sich PAN in einem komplexen Mechanismus, welcher sich zudem unter pyrolytischen und thermooxidativen Bedingungen stark unterscheiden kann – unter Stickstoff werden mehr einzelne Zersetzungsstufen als unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre beobachtet. Unter Stickstoff verbleiben etwa 30-40 m% als kohleartiger Rückstand, hauptsächlich haben sich im Vorfeld verschiedene, meist aliphatische, Nitrile, HCN (in großen Mengen, direkt aus der Struktur freigesetzt), sowie von den Zersetzungsbedingungen abhängig auch NO_x und NH₃ abgespalten. Hingegen werden nur geringe Mengen an PAKs registriert. [4] [28] [91] [130] [150]. Weitere Produkte des PAN sind in Tabelle A.6 des Anhangs aufgeführt.

Trotz der sehr hohen HCN-Ausbeuten wird die Toxizität der PAN-Brandfolgeprodukte oft in einem ähnlichen Bereich wie die des PURs verortet [28]. Die Bildung verschiedener Brandfolgeprodukte, insbesondere kurzkettiger Nitrile, während der Thermolyse von PAN wird durch die Schemata A.40 und A.41 erklärt.

Weitere stickstoffhaltige Polymere sind verschiedene, meist statistische Copolymere des Acrylnitrils. Diese werden als Werkstoff in einer Vielzahl an Anwendungen genutzt, aufgrund der Variation der weiteren Monomere und der Massenanteile können verschiedenste Eigenschaften erreicht werden – jedoch kann auch hier, ähnlich wie bei PUR, keine klare Struktur angegeben werden. Der häufigste Vertreter ist Acrylnitril-Butadien-Styrol. Dies ist ein amorpher Thermoplast, welcher in Massen hergestellt wird. Durch gute mechanische Eigenschaften und eine hohe chemische Beständigkeit findet er in verschiedenen Lebensbereichen Anwendung. Zusammengesetzt ist das Terpolymer aus den Monomeren Acrylnitril (15-35 %), Butadien (5-30 %) und Styrol (40-60 %). [123]

Weiterhin werden die ähnlichen Styrol-Acrylnitril-Copolymere (SAN) verwendet. Diese Polymere eignen sich zur Herstellung transparenter Artikel, sodass sie oft in Wasserbehältern und Kosmetikverpackungen anzutreffen sind. Anteilig sind im Mittel ca. 65-75 % Styrol und 25-35 % Acrylnitril enthalten. [151] Der Acrylnitrilgehalt von SAN kann aufgrund spezifischer Anforderungen jedoch auch von 15 bis, in seltenen Fällen, > 50 % variieren. Besonders häufig ist das Verhältnis von 76 % Styrol zu 24 % Acrylnitril, da sich hier ein Azeotrop mit gleichen Konzentrationen in Lösung und Copolymer bildet. [28] [123]

Es können auch weitere Copolymere, etwa ASA (Acrylnitril-Styrol-Acrylat-Copolymer) hergestellt werden. Die Einsatzbereiche von ASA sind SAN vergleichbar, jedoch ist die UV- und Temperaturstabilität ausgeprägter, sodass es auch für Spezialanwendung in Frage kommt. [123]

Grundsätzlich kann bei der Verbrennung von Acrylnitril-Copolymeren schon durch die Sicherheitsinformationen eine Reihe von Brandfolgeprodukten erwartet werden. Hierzu gehören CO₂, CO, HCN, jedoch auch Monomere (z.B. Styrol), verschiedene cyclische Strukturen und Kohlenwasserstoffe. [152] [153] [154] Verschiedene Untersuchungen haben darüber hinaus bei ABS die Freisetzung der in Tabelle A.6 (Anhang) gelisteten Verbindungen im Brandfall festgestellt [28] [52] [125].

Hauptsächliche Zersetzungsmechanismen sind Spaltungen am Kettenende und zufällige entlang des Polymers. [52] [125] [155]

5 Methoden

Im Labormaßstab können reale Brandbedingungen nur schwierig nachgestellt werden. Zudem sind Brandprodukte in ihrer Zusammensetzung komplex. Auch ist ihre Zusammensetzung zeitlich flexibel von den Brandbedingungen und dem Transport abhängig. Das eigentlich zu erreichende Schutzziel, die Verhinderung der Auswirkung von Bränden auf den Menschen und die dazu nötigen Daten der Toxizität, können nur indirekt untersucht werden. In der Vergangenheit wurden hierzu Tiermodelle genutzt, heute werden überwiegend biologische Modelle (simple Organismen, Zellen) oder chemische Analysen und rechnerische Verfahren der Gefährdungsabschätzung angewandt. Die neuesten Entwicklungen sind meist auf dem Feld numerischer, computergestützter Simulationen. [4] Dennoch werden für diese Verfahren geeignete Methoden zur Erzeugung von Brandfolgeprodukten benötigt, welche im folgenden Kapitel samt ihrer Anwendung im Rahmen dieser Arbeit beschrieben werden. Die Tabellen A.42 und A.43 im digitalen Anhang enthalten hierbei genaue Angaben zu genutzten Chemikalien, Brandgütern und den Geräteparametern.

5.1 Skalierung bei der brandtechnologischen Untersuchung

Die Untersuchung von Bränden erfordert, abseits von nachträglichen Untersuchungen, in der Regel die artifizielle Darstellung einzelner Aspekte des Verbrennungsprozesses. Hierbei können sich sowohl Absicht als auch die Größenordnung der Versuche unterscheiden. Dies umfasst sowohl Experimente im Labormaßstab mit wenigen Milligramm als auch solche, die gesamte Räume oder beispielhaft eingerichtete Bereiche mit mehreren Brandgütern umfassen. Oft sollen Brandfolgeprodukte erfasst, das Brandverhalten ermittelt bzw. nachvollzogen oder die Wirkung eines Brandes oder der Maßnahmen des Brandschutzes beurteilt werden. Hierbei ergibt sich, je nach Maßstab und Grad der Definition von Umgebungsbedingungen, grundsätzlich ein Spannungsfeld zwischen Realitätsnähe bzw. Aussagekraft und kausalem Zusammenhang zu Versuchsparametern. Anforderungen an aussagekräftige Versuche sind Reproduzierbarkeit, Wiederholbarkeit, hoher Realitätsbezug und eine zuverlässige Ermittlung der Entzündlichkeit, Brandausbreitung und weiterer Brandparameter wie des toxischen Potentials. Um eine hohe Aussagekraft zu erhalten wurden daher im Rahmen dieser Arbeit sämtliche Versuche mindestens zweimalig wiederholt und die Ergebnisse gemittelt. Nur bei Großversuchen wurde aufgrund des Aufwands, der Kosten und (vergleichsweise) geringen Relevanz für diese Arbeit auf Wiederholungen verzichtet. Bei auffälligen Abweichungen oder Versuchen mit Laborgeräten wurde die Prüfung dreimalig wiederholt. Auch wurden Massen und Bedingungen variiert, um diesbezügliche Abhängigkeiten auszuschließen. Weitere Aussagen hierzu können den jeweiligen Versuchsbeschreibungen entnommen werden. [4] [39]

Oftmals kann die geringe Übereinstimmung experimenteller Branduntersuchungen auf die unzureichende Kontrolle der unterschiedlichen Brandparameter oder die Vernachlässigung einzelner Bedingungen zurückgeführt werden [156].

Eine Skalierung von Brandversuchen kann wie folgt vorgenommen werden:

Tabelle 5.1: Brandversuchsskalen [4] [6] [37] [39] [63] [74] [157] [158] [159] (mit Fotos aus eigenen Versuchsaufbauten)

Labor	Technikum	Großversuch
		
<ul style="list-style-type: none"> • Übereinstimmung zu Realdaten ca. im Bereich von $\pm 300\%$, meist wird Gefahr durch zu hohe Ventilation und entsprechend geringere Toxizität unterschätzt • Vergleichsweise günstig • Gute Reproduzierbarkeit • Geringe Aussage zu Auswirkung im größeren Kontext • Bedingungen statisch und dynamisch einstellbar • Teils stark artifizielle Bedingungen und geringe Übertragbarkeit (z.B. isolierte Pyrolyseprozesse) • Meist deutlich zu wenig CO, HCN im realistischen Bereich 	<ul style="list-style-type: none"> • Zumeist flammende, erzwungene Verbrennung, somit vollständigere, schnellere Verbrennung und bevorzugte Bildung vollständig oxidierter Brandfolgeprodukte • Gut geeignet, um Auswirkungen in mittleren Größen (z.B. kleine Räume) zu untersuchen, Vergleichbarkeit zu Realbränden • Größerer Aufwand • Räumliche Voraussetzungen wie Rauchgasreinigung und aufwändige Probenvorbereitung • Reproduzierbarkeit eingeschränkter als im Labormaßstab 	<ul style="list-style-type: none"> • Zumeist flammende, erzwungene Verbrennung, somit vollständigere, schnellere Verbrennung und bevorzugte Bildung vollständig oxidierter Brandfolgeprodukte • Hohe Übereinstimmung mit möglichem realem Verhalten im großen Maßstab • Sehr teuer und aufwändig, daher eingeschränkt wiederholbar • Umweltschädigend, tw. hohe Anforderungen an Zulassung • Einflussgrößen kaum definierbar • Problematische Probenahme • Inhomogene Brände/Brandzustände (Überlagerungen)

5.1.1 Vergleich mit Brandzuständen nach ISO/CD 19706

Die verwendeten Apparaturen zur Erzeugung von Brandfolgeprodukten und zur Charakterisierung des Brandverhaltens können bei Nutzung der im experimentellen Teil dargelegten Parameter näherungsweise den folgenden, für den Wohnungsbrand relevanten Brandzuständen nach ISO/CD 19706 zugeordnet werden.

Tabelle 5.2: Zuordnung der Brandapparaturen zu Brandzuständen nach ISO/CD 19706 [160]

Brandart	Zuordnung Brandapparatur
1. Brand ohne offene Flamme	
Selbsttragend/schwelend	Thermische Analyse (mit 21 Vol.% O ₂), Brandcontainer
Thermooxidative Pyrolyse	Thermische Analyse (mit 21 Vol.% O ₂)
Anaerobe thermische Pyrolyse	Thermische Analyse (mit 0 Vol.% O ₂)
2. Gut ventilierter Flammbrand (Sauerstoffüberangebot, Brandlastkontrolliert)	
	Cone- und Massenverlustkalorimetrie, Brandcontainer
3. Unterventilierter Flammbrand (Sauerstoffangebot limitiert, Flammen bis zur Heißgasschicht)	
kleines, unreines Feuer, in der Regel in einem schlecht belüfteten Raum	Brandcontainer
Flammbrand nach Flashover	VCI-Verbrennungsapparatur

5.2 Vorversuche

Vorversuche umfassen, neben der Findung geeigneter Untersuchungsparameter, auch beispielsweise Experimente zum Gewinn erster, meist optisch auswertbarer Brandgutinformationen. Ebenfalls werden Elementaranalysen beauftragt, um Brandgutbestandteile mit Produkten in Beziehung setzen zu können.

Hierzu wird ein 70 µL Tiegel aus Aluminiumoxid mit ca. 10 mg einer Probe befüllt. Das Gefäß wird von unten mittels rauschender Bunsenbrennerflamme bzw. mittels elektrischem Bunsenbrenner für ca. 10 Sekunden bzw. bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt, der Zersetzungsvorgang wird hierbei fotografisch festgehalten. Auch größere Verbrennungsversuche mit Proben von 5-10 g in Aluminiumoxidtiegeln werden unter Verwendung von Sensoren und Prüfröhrchen durchgeführt. Anschließend erfolgt eine Untersuchung und Dokumentation mittels Mikroskop (Zeiss Stemi 305 mit AxioCam 105 color). Weitere Vorversuche umfassen beispielsweise den Kleinbrennertest nach [161], Freibrandversuche unter einer Abzugshaube (Labor- bis Technikumsmaßstab) mit angeschlossenen Analysesystemen sowie Elementaranalysen.

Darüber hinaus werden die in Kapitel 8.2.1ff. genannten, vom Standard abweichenden Brandversuche (z.B. Nutzung von Festphasenmikroextraktion (SPME) zur Brandrückstandsuntersuchung) nach meist literaturbekannten Verfahren erprobt.

5.3 Allgemeine Parameter

Die Messung und Steuerung von Luftzufuhren erfolgt mittels eines für die jeweiligen Versuchsbedingungen (bezogen auf Normalbedingungen) kalibrierten Schwebekörperdurchflussmessgeräts (auch: Rotameter). Die Anzeigegenauigkeit beträgt ± 2 ml/min, eine Gegenkontrolle erfolgt mittels eines digitalen Durchflussmessgeräts.

Zur Vermeidung von Analytverlusten oder Ablagerungen in Gasprobenahmesystemen besteht das Material für unbeheizte Gasleitungen grundsätzlich aus Glas oder Polytetrafluorethylen (Werkstoffe gegenüber erwartbaren Rauchgaskomponenten weitgehend inert), bei höheren Anforderungen an Flexibilität wird auf möglichst kurze Verbindungsstücke aus Silikon oder Polyethylen (jeweils in Lebensmittel- oder pharmazeutischer Qualität) zurückgegriffen. Eine Überführung von kondensiertem Material wird, wo möglich, durch Spülung mit geeignetem Lösemittel (z.B. Aceton bei Organik), sichergestellt. Blind- und Kontrollmessungen ergeben keine signifikante Verfälschung der Messwerte.

Bei beheizten (> 160 °C) Probeleitungen wird auf Stahl oder Glaskapillaren zurückgegriffen. Durch die hohe Temperatur wird eine Kondensation entstehenden Wassers verhindert, sodass auch keine hydrophilen Brandfolgeprodukte gelöst werden und das Material angreifen bzw. Produkte für die spätere Analyse verloren gehen können.

Proben von festen Rückständen werden in gespülten, zweimalig mittels Acetons und n-Hexans gereinigten Klarglas-Schraubdeckelgläsern (100 ml) gelagert und mittels Aluminiumfolie vor Sonneneinstrahlung geschützt. Die Probenahme von Feststoffen erfolgt nach den Empfehlungen für die Probenahme zur Gefahrenabwehr im Bevölkerungsschutz [162]. Die Lagerung weiterer (flüssiger bzw. auf Silikagel adsorbierter) Proben erfolgt grundsätzlich nach vollständiger Aufarbeitung in geeigneten, mit Folie verschlossenen Probenahmeröhrchen bei < -15 °C.

5.4 Probenvorbereitung

Alle Brandgüter werden > 78 Stunden vor Versuchsdurchführung bei 22 ± 1 °C und 50 ± 5 % relativer Luftfeuchtigkeit konditioniert und bieten somit zum Normklima nach DIN EN ISO 291-23/50 vergleichbare Bedingungen. Signifikante Abweichungen aufgrund nicht vorhandener Klimatisierungskammern sind nicht zu erwarten. Die Proben werden gem. der jeweiligen Bedürfnisse bzw. Normvorgaben der Zersetzungs- und Analyseapparaturen zurechtgeschnitten, eingewogen und ggf. z.B. mit Aluminiumfolie (0,03 – 0,05 mm) umhüllt oder mittels Gitter abgedeckt. Hierbei wird eine möglichst plane Oberfläche angestrebt.

5.5 Thermische Analyse

Unter der thermischen Analyse (TA, auch Thermoanalyse) wird eine Vielzahl analytischer Verfahren zusammengefasst. Gemein haben diese, dass die Veränderung einer chemisch-physikalischen Eigenschaft durch eine aufgezwungene, meist programmierte Temperaturänderung oder über einen gewissen, festgelegten Zeitintervall bei vorgegebener Temperatur registriert wird. [163] [164] Die erhaltenen Messwerte werden dabei üblicherweise in Verhältnis zu der veränderten Größe – Zeit oder Temperatur – gesetzt, oftmals sind diese bei linearen Temperaturprogrammen äquivalent [165].

Verbreitete Methoden im Labormaßstab sind insbesondere die thermogravimetrische Analyse (TGA), bei welcher die Veränderung der Probenmasse registriert wird, und die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), welche der Untersuchung von Wärmemengen dient. Es bestehen

Die Messkurven selbst sind für die untersuchten Proben repräsentativ, sie bestehen aus den im Folgenden beschriebenen Abschnitten:

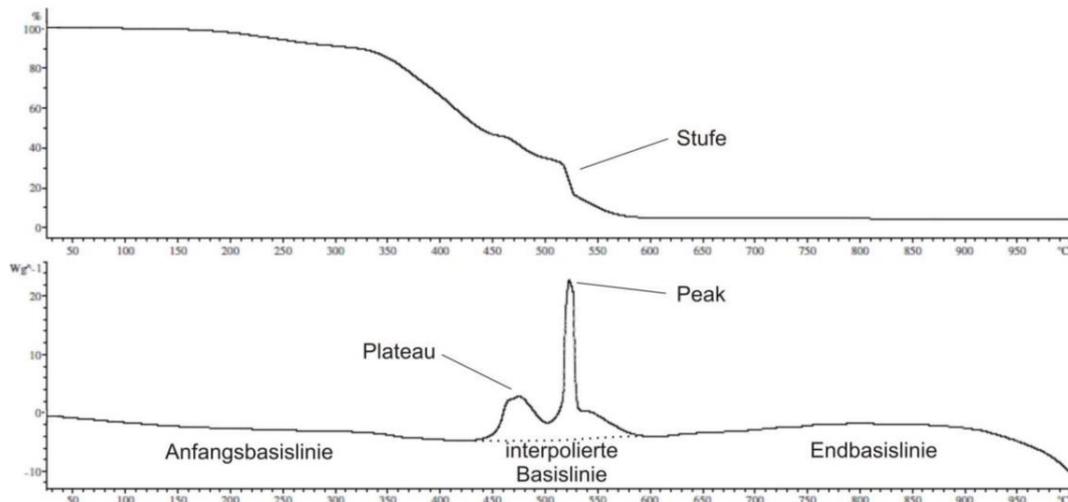


Abbildung 5.2: Bestandteile einer Messkurve (oben TGA, unten DSC), eigene Darstellung

Auf den Achsen ist bei TGA-Untersuchungen in der Regel Masse bzw. Massenanteil der ursprünglichen Probenmasse, sowie die Temperatur aufgetragen. Bei der DSC-Messung wird weiterhin die Wärme in W g⁻¹ gelistet.

Die Kombination der Messgeräte TGA, DSC und EGA kann auch zur angenäherten Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur (bzw. auch Zündtemperatur) von Stoffen genutzt werden. Hierzu ist eine Messung unter thermooxidativen Bedingungen, ähnlich der klassischen Methode unter Verwendung eines Ofens, notwendig. Statt einer optischen Bestimmung wird auf den simultanen Massenverlust bei hoher Energiefreisetzung in Verbindung mit der Emission von CO geachtet. Dieser ermittelte Wert entspricht bei Heizraten von 10 K/min und ca. 5 mg Probenmasse mit einer Abweichung von ca. 10 % den meisten tabellierten Werten und ist für simulatorische Zwecke eine ausreichend genaue Näherung - ohne die Notwendigkeit weiterer Untersuchungen bei unbekanntem oder nicht in der Literatur tabelliertem Material. Hierbei kann auch berücksichtigt werden, dass auch die mit klassischen Labormethoden erzielten Daten eine verfahrensabhängige Schwankungsbreite besitzen. [171] [172] [173]

5.5.1 Emissionsgasanalyse

Es ist heute Routine, die bereits beschriebenen TA-Grundtechniken mit einem System zu koppeln, um entweder die Entwicklung von Gas (oder Gasen) aus Proben zu detektieren oder entwickelte Gase zu messen und zu identifizieren [169]. Diese können durch Kopplung auch den Signalen und Ereignissen der TGA zugeordnet werden, wodurch sich die Interpretation vereinfacht und die Aussagekraft weiterentwickelt wird. [24]

Für die EGA wurde bereits fast jeder bekannte Gasanalyser Typ eingesetzt. Diese können spezifisch, also auf ein einzelnes Gas ansprechen, oder Allzweckdetektoren sein. Spezifische Detektoren umfassen Hygrometer, nicht-dispersive Infrarotzellen, paramagnetische Sauerstoffdetektoren, Chemilumineszenzsensoren für Stickoxide, Wärmeleitfähigkeitsdetektoren für Kohlenwasserstoffe und viele andere, etwa elektrochemische, Sensoren. Im Allgemeinen sind die spezifischen Detektoren in der Lage, eine quantitative Aussage zu erbringen. [165]

In der Praxis sind die Haupttechniken, die derzeit für EGA verwendet werden, Massenspektrometrie (MS) oder Infrarotsensorik wie Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) oder nichtdispersive Infrarotspektroskopie (NDIR). Aufgrund der erforderlichen Zeitintervalle zwischen den Probenahmen ist die Gaschromatographie (GC), auch in Kopplung mit MS, nur

bedingt geeignet. Wenn die entstehenden Gasgemische so komplex sind, dass eine Vortrennung erforderlich ist, kann jedoch GC für die Trennung verwendet werden, gekoppelt mit MS oder FTIR für die Analyse. Anreicherungs- und Probenahmeverfahren wie die SPME werden teils auch experimentell genutzt. Die wichtigste thermische Analysetechnik, mit der EGA gekoppelt wurde, ist die Thermogravimetrie (TG), und simultane Techniken werden normalerweise durch Bindestrich angegeben, zum Beispiel TG-MS oder TG-FTIR. [169]

Sowohl FTIR als auch MS können kontinuierliche Profile der Entwicklung mehrerer Analyten erstellen, indem sie während des Experiments wiederholt schnelle Scans des IR- oder Massenspektrums des ausströmenden Gases durchführen, typischerweise im Takt weniger Sekunden, und dann integrierbare EGA-Kurven für ausgewählte Arten auf der Grundlage eines dafür charakteristischen IR-Bandes oder Massenspektralpeaks erstellen. FTIR reagiert beispielsweise jedoch nicht auf viele unpolare Moleküle, Gase wie Stickstoff und Sauerstoff werden daher nicht registriert. MS kann, eine geeignete Ionisation vorausgesetzt, alle Gase nachweisen und ist wesentlich empfindlicher. Bei beiden Techniken treten Schwierigkeiten auf, wenn die Analytmischung komplex ist, da die überlagerten Spektralinformationen für mehrere Spezies unständig oder unmöglich zu interpretieren sein können (vgl. Abb. A.9f, Tab. A.36). [165]

Die Verwendung der FTIR beruht auf der Spezifität und den erforderlichen, kurzen Messzeiten der Technik. Hingegen beachtet werden müssen mögliche Störungen durch die Rotations-Vibrations-Feinstruktur von Spektren kleiner Moleküle wie H₂O und HCl. Die EGA mittels FTIR erfordert ebenfalls einige Kompromisse zwischen den idealen Anforderungen für den Betrieb der einzelnen Instrumente. Beispielsweise ergeben hohe Heizraten und niedrige Trägergasdurchflussraten größere Konzentrationen von Abbauprodukten in der Gasanalysezelle und damit oft ein besseres Nachweisverhalten, aber diese Bedingungen sind nicht immer die geeignetsten für eine genaue thermische Analyse. Sekundärreaktionen zwischen Analyten werden bei niedrigen Durchflussraten verstärkt, während hohe Durchflussraten zu Wägeproblemen in der TG führen können. Insbesondere die Analyse von Spektren mit Überlagerungen, vor allem wenn unkalibrierte Verbindungen vorhanden sind schränkt die Anwendungen der Technik weiter ein. [24] [169]

Mittels MS können zwar Spezies mit Konzentrationen von bis zu 1 ppm oder darunter nahezu in Echtzeit nachgewiesen werden. Jedoch werden, teils von der Bauart abhängig, Moleküle des mittel- und schwerflüchtigen Bereichs (ca. >100-150 g/mol) diskriminiert. Dies resultiert auch aus geringen Leitungsdurchmessern und verglichen zur TGA niedrigen Temperaturen, sodass insbesondere bei höheren Analytströmen mittel- und schwerflüchtiger Substanzen häufig Blockaden auftreten. [55] [174] Zu den Problemen, die weiterhin auftreten können, gehören: Kondensation von Dämpfen im Probenahmesystem – Versuche, dies durch Erhitzen des Systems zu verringern, können Sekundärreaktionen fördern; die hohe Trägergaskonzentration kann die kleineren Reaktionen der entwickelten Gase überdecken – He mit seiner geringen Massenzahl ist somit als Träger nützlich, ist jedoch in der TA nur teilweise sinnvoll anwendbar. [169] Auch tritt beim genutzten Elektronenstoß-Quadrupol-MS, welcher kein variables Ionisationspotential hat, eine übermäßige Fragmentierung der Gasmoleküle auf. Mischungen aus CO₂ und CO beispielsweise können dann hauptsächlich als C⁺- und O⁺-Fragmente auftreten. [169]

Ein nichtdispersiver (d.h. mit fester Wellenlänge arbeitender) Infrarotanalysator (NDIR) bzw. ein aus mehreren NDIR bestehendes, für mehrere Gase geeignetes Array kann angeschlossen werden, um ein zeitaufgelöstes und weitgehend störunempfindliches Profil von Zersetzungsprodukten als Funktion der Zeit während des TGA-Laufs zu erhalten. [24] [169]

Eine mögliche Kalibriermethode neben der externen Kalibration der EGA mittels Prüfgasen bekannter Konzentration besteht in der Verdampfung flüssiger Lösungen oder Freisetzung von Gasen aus Feststoffen in der TGA. Diese so genannte Impulskalibrierungstechnik wurde bereits in der Literatur beschrieben [175], wobei sie sich als vergleichbar mit klassischen Techniken

(z.B. Kalibriergasen) und in Bezug auf die Kompensation möglicher Fehler in der Verbindung von TG und EGA sogar als vorteilhaft erwies.

Eine weitere, wenn auch nicht direkt gekoppelte nachgeschaltete Methode zur chemischen Charakterisierung und Analyse ist die Nutzung eines ATR-IR-Spektrometers (abgeschwächte Totalreflexions-Infrarotspektrometer) für Rückstände in der kondensierten Phase. Hiermit können etwa verkohlte Anteile und Asche auf ihre Zusammensetzung hin analysiert werden. Dies bietet somit Aufschlüsse über die Thermolyseprozesse in der Probe und vervollständigt das aus der Gasphase gewonnene Bild. [125]

5.5.2 Versuchsdurchführung TGA/DSC-EGA

Die Geräte TGA/DSC 1 und das genutzte FTIR iS50 sind ständig verbunden, der weitere EGA-Ausgang wird in der Regel mit Sensoren (X-am 7000) oder dem Massenspektrometer THERMOSTMstar GSD 320T verbunden. Proben werden separat mittels Analysenwaage (Mikrowaage XA105 DualRange) nach Vorbereitung unter Berücksichtigung möglichst planer Auflage und geringer Wandungsberührung eingewogen. Pulverförmige Proben werden durch leichten Andruck mittels Press-Stempels verdichtet, wo dies aufgrund der Dichte oder Schüttung zum Erhalt einer guten Auflagefläche bzw. zur Vermeidung von Probeaustritten benötigt wird. Die so genannten SCRAM-Faktoren [24] werden zur Minimierung unbeabsichtigter Verfälschungen und zur Erreichung gewünschter Szenarien berücksichtigt. Die Durchführung erfolgt gem. der Angaben im Anhang (Tabelle A.43), wobei einige TA-Versuche absichtlich zur Entnahme und späteren Vermessung des Rückstandes mittels ATR-IR (iS5 mit iD7 ATR Diamantkristall) vor vollständiger Zersetzung abgebrochen werden. Die ATR-IR-Analyse umfasst eine Blindmessung, Messungen des reinen Brandguts und der entnommenen Proben, die Reinigung wird mit Ethanol durchgeführt.

Vorversuche mit wechselnden Atmosphären (2-15 Vol.% O₂) und Gasflüssen (10-40 ml min⁻¹) werden zur Untersuchung der Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt durchgeführt. Auch verschiedene ungewöhnliche EGA- und Anreicherungstechniken werden verwendet.

Das FTIR wird mittels definierten, in der TGA erzeugten Pyrolyseprodukten von Calciumoxalat (CO, ca. 19,2 m% (korrigiert über Daten des als Reinstoff freigesetzten CO₂); CO₂, ca. 30,0 m% und H₂O, ca. 12,4 m%), ausgasenden Ammoniakwassers (25%ige Lösung) und eines 15 ppm HCN-Gasstandards kalibriert. Die maximalen Fehler der Messdaten über den Kalibrierbereich liegen bei CO/CO₂/H₂O konservativ bei ± 2,5 %, bei HCN/NH₃ bei ± 5 %. Abweichungen resultieren insbesondere aus Adsorptionsprozessen, Ungenauigkeiten bei den Probeinwaagen, Undichtigkeiten und unterschiedlichen Umgebungsbedingungen bei Kalibrierung und Messungen. Die Messungen werden hierzu mehrmals wiederholt und mit kalibrierten Sensoren (Dräger X-am 7000) abgeglichen.

5.6 Cone- und Massenverlustkalorimetrie

Beim Cone-Kalorimeter-Test handelt es sich um einen mittelskaligen Labortest, welcher ursprünglich durch das NIST (National Institute of Standards and Technology) entwickelt wurde. Es wurde speziell zur Bestimmung der Wärmefreisetzungsrates und der effektiven Verbrennungswärme von Baustoffen entwickelt (ISO 5660–1), später zur Bestimmung der Rauchentwicklung (ISO 5660–2) modifiziert und auf Möbel angewendet [24]. Das Messprinzip wird sowohl im akademischen Umfeld, wie auch beim industriellen bzw. Forschungs- und Entwicklungsbereich genutzt. Auch zur Standardisierung wird es herangezogen. [132]

Dieses Instrument ist gut zur Beurteilung des Zünd- und Brandverhaltens und insbesondere der Entzündung von (flammgeschützten) Materialien geeignet, jedoch aufgrund der guten Ventilation weniger zur Beurteilung der materialspezifischen Brandtoxizität. Dennoch wird es auch zwecks Beurteilung der zur Verfügung stehenden Fluchtzeit benutzt. Der Schwerpunkt des Brandschutzes bei Materialien verlagerte sich aber ohnehin zeitgleich zur Erforschung des Instrumentes zur Reduktion von Wärmefreisetzungsraten (HRR). [4] [132] [165] [176]



Abbildung 5.3: Cone-Kalorimeter im vertikalen Aufbau

Cone-, wie auch Massenverlustkalorimeter liefern insbesondere Daten zur Wärmefreisetzung von möglichst für das hypothetische Brandgut repräsentativen Proben. Über eine regelbare, kegelförmige Wärmequelle (grauer Strahler, vergleichbar einer Heißgasschicht) wird eine quadratische, in einem Edelstahlrahmen mit rückseitiger Dämmung befindliche Probe von ca. 100 cm² Oberfläche mit regelbaren und homogenen Wärmeströmen von bis zu 100 kW/m² beaufschlagt. Die Probendicke ist auf maximal 50 mm festgelegt, die Oberfläche sollte eben sein und wird bei Schüttungen oder nicht maßhaltigen Materialien durch ein Gitter in Form gehalten. Meist wird ein horizontaler Aufbau verwendet, in seltenen Fällen kann auch, auf Kosten der Verwendbarkeit, Genauigkeit und eines abweichenden Brandverhaltens durch Veränderung des konvektiven Wärmestromanteils, die Probe zu Forschungszwecken vertikal (vgl. Abbildung 5.3) gegenüber der Wärmequelle angeordnet werden [24] [41]. Im Regelaufbau kann eine mittig über der Probe einschwenkbare Funkenstrecke (3 mm Länge) mit einer Hochspannungsquelle (10 kV) im Abstand von 13 mm zur Herbeiführung der Zündung des aus der Probe freigesetzten Brennstoffes genutzt werden, bei vertikaler Anordnung wird eine manuelle Zündung benötigt. Die Ventilation des Brandes ist durch einen offenen Aufbau gewährleistet. Abgase werden durch eine Abzugshaube abgeführt, welche mit einem Volumenstrom von 24 l/s arbeitet. Dies entspricht dem doppelten Strom, welcher zur Verhinderung von Rauchgasverlusten an der Kaminhaube vorbei notwendig ist [176]. Um eine vorzeitige Zündung oder Aufbereitung zu verhindern wird eine Blende genutzt. Simuliert wird der Übergang vom Entstehungsbrand zur Vollbrandphase, also der Flash Over [4], bzw. die Stufen 1b und 2 nach ISO/CD 19706. Das angenommene Szenario ist somit, dass das untersuchte Brandgut nicht brandursächlich ist, sondern von weiteren Gegenständen bzw. der Rauchschiicht in einem angenommenen Raumbrand thermisch über Wärmestrahlung aufbereitet und entzündet wird. [24] [165] [177] [178] [179]

Die Bestimmung der hauptsächlichen Messgröße, der Wärmefreisetzungsrates bzw. HRR, erfolgt entweder durch eine Messung mittels Waage, Thermoelementen und Umrechnung über zuvor kalibrierte Verbrennungswärmen (Massenverlustkalorimeter, MLC) oder über die Freisetzung von ca. 13,1 MJ pro kg verzehrtem Sauerstoff, also über die Bildung der Differenz zwischen der atmosphärischen Sauerstoffkonzentration und der Sauerstoffkonzentration im

Abgasstrom (Cone-Kalorimeter). Letzterer Umstand wurde schon 1917 empirisch durch Thornton für organische Flüssigkeiten und Gase entdeckt [180] [181], dies wurde teils basierend auf Enthalpieberechnungen und Empirie in den 1970er Jahren und anfangs der 1980er Jahre mit einer Abweichung von $\pm 5\%$ für die überwiegende Anzahl organischer Feststoffe ebenfalls nachgewiesen – der Beginn der Sauerstoffverbrauchskalorimetrie. Schwankungen im Brennstoff wie auch unvollständige Verbrennungen haben hierauf einen vernachlässigbaren Einfluss. Vorteilhaft ist, dass dieses Prinzip größenunabhängig anwendbar ist, also von kleinen Laborapparaturen bis zu Realbrandversuchen appliziert werden kann [182]. [24] [177] [178] [179] [183] [184]

Das Massenverlustkalorimeter stellt vor allem eine Vereinfachung des kostenintensiven Cone-Kalorimeterdesigns dar, wobei auf Gasanalytik unter Inkaufnahme verringerter Genauigkeit [185] und Vielseitigkeit verzichtet wird. Entsprechend können im Grundaufbau nur Massenverlustrate und Zündzeitpunkt, unter Verwendung der Thermosäure [186] oder bei bekannter effektiver Verbrennungswärme auch die Wärmefreisetzung bestimmt werden. [38] [186] [187] Eine Abbildung des Aufbaus mit Thermosäule, wie in dieser Arbeit verwendet und teils um eine weitere Haube zur Aufnahme von Gassensoren und -leitungen oberhalb des Aufbaus ergänzt, findet sich im Folgenden:

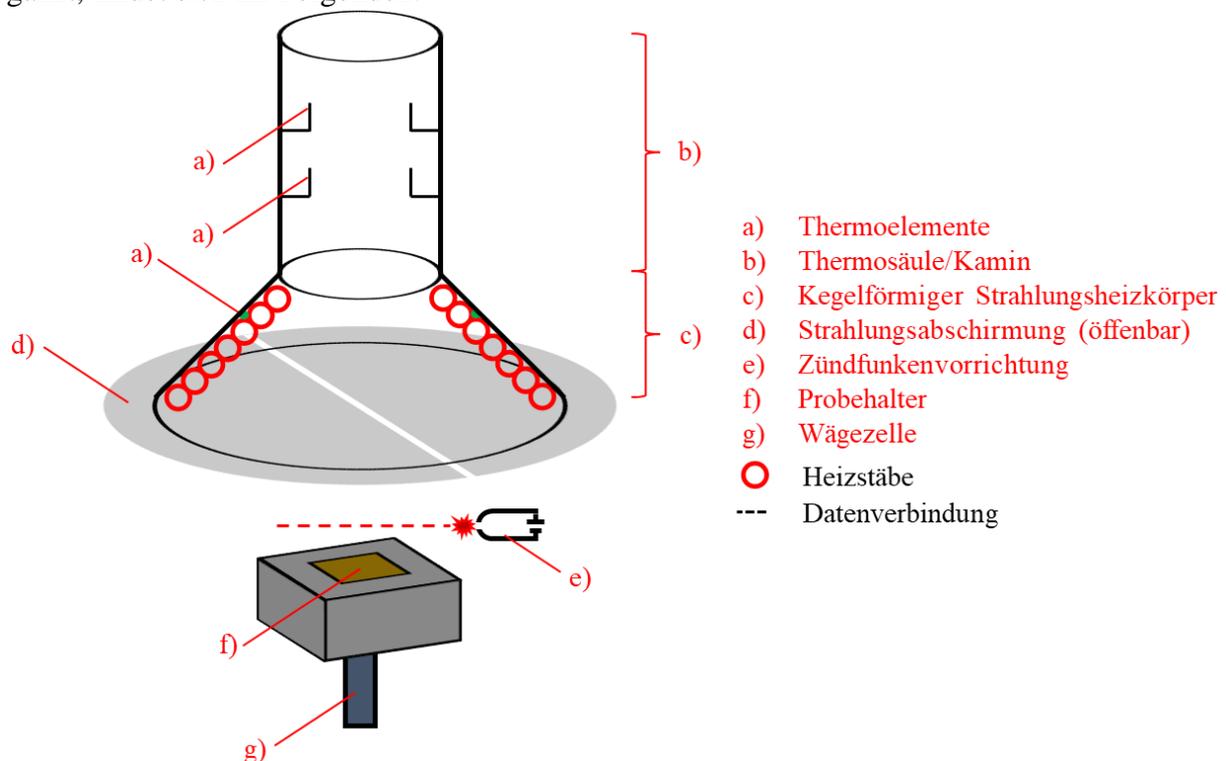


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung eines Masseverlustkalorimeters, eigene Darstellung nach [186]

Das MLC ist besonders für die Bestimmung des kritischen Wärmestroms (CHF) geeignet. Zur Bestimmung wird sich iterativ einem Wärmestrom angenähert, welcher innerhalb eines Zeitraums von 15 Minuten zu einer Zündung der Probe führt. [24] [177]

Außer der Wärmefreisetzungsrates sind insbesondere über das Cone-Kalorimeter auch weitere Daten zum Brandverhalten messbar. Neben Daten, die denen der thermischen Analyse ähneln (z.B. Massenverlustrate und Gesamtwärmefreisetzung), können auch das makroskopische Brandverhalten optisch begutachtet und – soweit eine Helium-Neon-Lasermessstrecke in der komplexeren, mit Gasentnahmestellen versehenen Rauchleitung mit Abzugshaube des Cone-Kalorimeters vorhanden ist – Aussagen zur Rauchmenge ermittelt werden. Intumescenz, Zusammenbruch von Strukturen, Verkohlungen, Aufbrechen der verkohlten Schicht, Blasenbildung Nachglühen usw. sind Beispiele für wichtige Beobachtungen, die gemacht werden können. [38]

Neben dem im Cone-Kalorimeter standardmäßigen, paramagnetischen Sauerstoffsensor und NDIR-Analysatoren für Kohlenoxide, welche über eine Pumpe nach Filtration bzw. einer Kühlfalle aspiriert werden, werden in dieser Arbeit an einer Probenentnahmestelle mit Ringsonde ebenfalls weitere Messgeräte (z.B. Mehrgasmessgeräte, Sensoren) oder Probenahmemedien gekoppelt, die über eine feste Pumprate (500 ml/min) versorgt werden [188]. Andere genutzte Analysatoren, zum Beispiel für unverbrannte Kohlenwasserstoffe als Summensignal (MGA 5), erfordern zur Verhinderung der Kondensation und resultierender Minderbefunde ein separates, beheiztes Probenahmeleitungssystem mit Filter. [4] [24]

Die Rauchdichte kann mit Hilfe einer zuvor empirisch ermittelten Formel auch näherungsweise in eine Rauchausbeute (Soot Yield, Y_s in kg Ruß/kg Probe) umgerechnet werden:

$$Y_s = \frac{SEA}{K_m} \quad (6)$$

Hierbei wird eine Konstante genutzt, welche mit $K_m = 7600 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ bestimmt wurde. Andere, teils brandgutspezifische, vom Analysator und den Verbrennungsbedingungen abhängige, Werte ($10000 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1} > x > 4400 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$) wurden in der Literatur vorgeschlagen, der genutzte Wert stellt jedoch eine gute Näherung an die im Rahmen dieser Arbeit genutzten Bedingungen dar. SEA in $\text{m}^2 \text{ kg}^{-1}$, nach dem englischen „smoke extinction area“ (zu Deutsch etwa „Rauchauslöschbereich“), wird aus der Lasermessstrecke des Cone-Kalorimeters nach Umrechnung des Rauschwertes erhalten. [189] [190]

Da die mit Cone- und Massenverlustkalorimeter ermittelten Werte oftmals wenig greifbar bzw. nur bedingt zum Vergleich der Eigenschaften von Brandgütern geeignet sind, haben sich verschiedene Parameter, die diesen Vergleich ermöglichen sollen, herausgebildet. Die Spitzenwärmefreisetzungsrate (PHRR) im Cone-Kalorimeter hängt stark vom Brandszenario (bzw. Prüfaufbau) sowie den intrinsischen Brandeigenschaften des Prüfgegenstands ab. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, ist es zwingend erforderlich, dass Probe und Probenhalter wie in der Norm definiert verwendet werden. Weiterhin wird auch die FIGRA (Feuerwachstumsrate, also der maximale Quotient von $HRR(t)/t$, der oft gleich PHRR durch die Zeit bis zum Erreichen PHRR ist) als Wert zum Materialvergleich genutzt. Die THR (Gesamtwärmefreisetzung) während eines Cone-Kalorimeterlaufs ist das Integral der HRR über die Zeit – die gesamte Wärmeleistung bis zum Brandende. [38] Letztlich sind sämtliche der vereinfachten Indizes und Auftragsvarianten nur unzureichende Annäherungen, um das Brandverhalten von Proben im Cone-Kalorimeter möglichst einfach zu beschreiben [38].

5.6.1 Versuchsdurchführung Masseverlust-Kalorimeter/Cone-Kalorimeter

Die Beprobung der Brandgüter bzw. Versuchsdurchführung folgt – wie auch der Geräteaufbau – weitgehend den in den jeweiligen Normen, insb. ISO 5660-1 und DIN EN 13927:2015, und der technischen Gerätedokumentation dargelegten Vorgehensweisen. Die Wägeeinheit wird über die Normanweisungen hinausgehend mit Aluminiumfolie gegen herabtropfende Brandgüter und Wärmestrahlung geschützt.

Proben werden ggf. in Einzelteile zerlegt und untersucht (z.B. Fell in Haut- und Haaranteil), repräsentieren in der Regel jedoch realitätsnahe Brandgüter.

Zunächst wird nach einer Äquilibrierphase die eingestellte Bestrahlungsintensität bestimmt und an die Bedürfnisse des jeweiligen Versuchs, meist 35 und 50 kW/m² (Cone-Kalorimeter), 20 kW/m² (Entzündungsverhalten) bzw. wechselnd zwischen 10 und 25 kW/m² (MLC) zur Bestimmung des kritischen Wärmestroms, angepasst. Anschließend erfolgt die Messung gem. Vorgaben.

Von den Normbedingungen abweichend wird bei Cone-Kalorimetermessungen mittels Probenahmesonde, räumlich hinter der Ringsonde zur Bestimmung von CO/CO₂ und O₂ gelagert, ein geringer Strom zur Analyse durch Prüfröhrchen bzw. Sensoren (X-am 7000, MGA 5) über eine

vorkalibrierte Probenahmepumpe (500 ml min^{-1}) entnommen. Dies führt zu keinen Abweichungen der Messergebnisse im Vergleich zu Normbedingungen, wie anhand von Vergleichsmessungen belegt wurde.

Die Umgebungsbedingungen bei der Versuchsdurchführungen sind eine Temperatur von $23,0 \pm 2,0 \text{ °C}$ und eine relative Luftfeuchtigkeit von $50 \pm 5 \%$.

5.7 VCI-Verbrennungsapparatur

Die (unterventilierte) Vollbrandphase wird durch die VCI-Verbrennungsapparatur dargestellt. Die Apparatur wurde 1986 durch eine Arbeitsgruppe des Verbandes der chemischen Industrie (VCI) entwickelt. Zweck war, möglichst reproduzierbare Brandgase im Labormaßstab und abgestimmt auf die Brandgasanalytik zu generieren [191]. Der fehlenden Aussagekraft über Massenverlust, Φ/λ oder Wärmefreisetzung steht die Generierung brandrelevanter und durch Vergleichsuntersuchungen erwiesenermaßen mit Vollbrandbedingungen in Art und Zusammensetzung übereinstimmenden Brandfolgeprodukten gegenüber [6] [37] [49] [191] [192] [193]. Dies resultiert aus der Kombination geringer Luftzufuhr (ca. 20 ml/min) mit einer Temperatur von $700 - 750 \text{ °C}$ [194] [195].

Die Apparatur, wie in folgender Abbildung dargestellt, besteht aus mehreren Bauteilen. Hervorzuheben ist der regelbare, vertikal angeordnete Ofen mit eingelassenem, unreaktiven Quarzglasrohr (ca. 36 cm Länge, Durchmesser 28 mm) – in zwei Zonen stufenlos im Bereich von 400 bis 1100 °C einstellbar. Die Einwurfschleuse zur Einbringung der in einem inertem Quarzglasnäpfchen befindlichen und mit Quarzwolle zur Verhinderung des Herausfallens und zu schnellen Abbrennens bedeckten Probe in die beheizte Zone befindet sich oberhalb des Ofens. Die über ein Rotameter geregelte Gaszufuhr zum Ofen und die Auslassöffnung, aus welcher die Brandfolgeprodukte nach Verbrennung der Probe ausströmen und aufgefangen werden können vervollständigen den Aufbau. [191] [193]

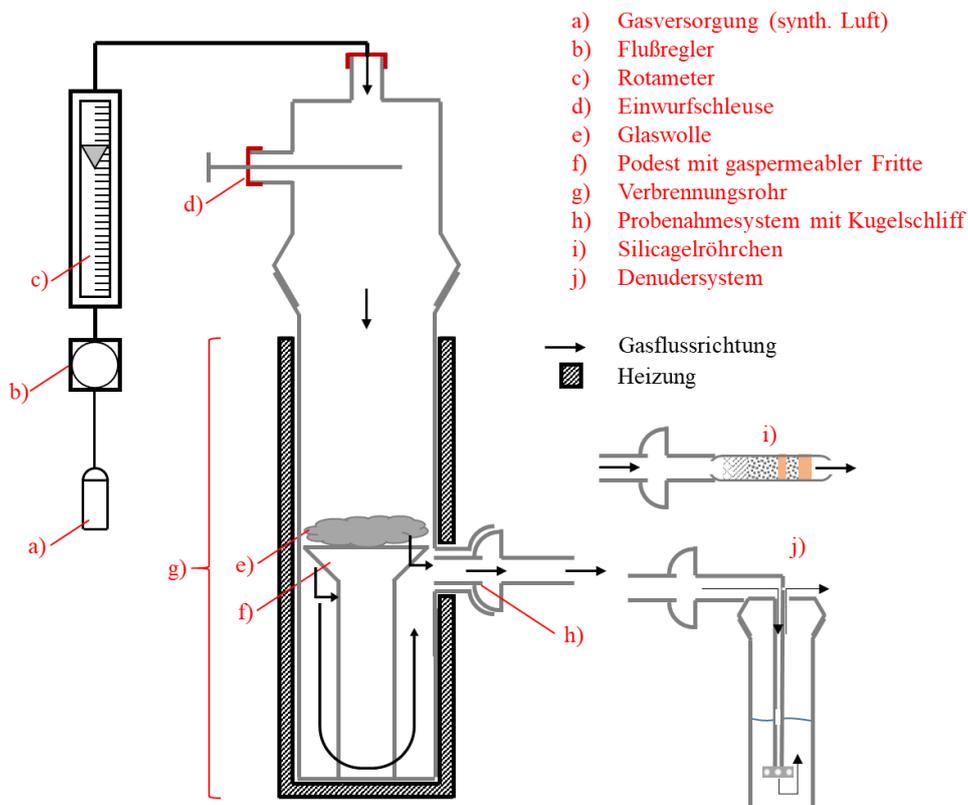


Abbildung 5.5: VCI-Verbrennungsapparatur mit Darstellung verwendeter Probenahmemittel, eigene Darstellung

Die ausströmenden Brandfolgeprodukte (Einzelausbeuten im Bereich von ca. 10 mg/g sind möglich [191]) der VCI-Verbrennungsapparatur werden möglichst quantitativ bezüglich der Analyten im Probenahmemedium auch durch Spülung der Übergangsstücke aufgenommen, anschließend vollständig eluiert (z.B. durch Aceton und Ultraschallextraktion) und der weiteren Analyse (z.B. per GC-MS oder photometrischer bzw. nasschemischer Analytik) zugeführt. Hierdurch kann die Zusammensetzung und Ausbeute der Brandfolgeprodukte ermittelt, sowie die Toxizität bestimmt werden. Die angewandte Methodik ist hierbei nicht nur reproduzierbar und möglichst wenig bezüglich einzelnen, heterogen in verschiedenen Phasen vorliegenden Komponenten diskriminierend, sondern führt auch nur in Einzelfällen zu weiteren, verfälschenden Reaktionen. Auch ist sie vergleichsweise kosteneffizient, u.a. durch Einsatz von Gefahrstoffen niedriger Gefährdung leicht durchführbar, sowie mit Probenahmetechniken der Feuerwehr vergleichbar. [6] [23] [191] In der vorliegenden Arbeit werden hierzu Waschflaschen/Blasenzähler mit einem Volumen von 25 ml bzw. Silikagel-Adsorberröhrchen genutzt, Untersuchungen mit Probemengen bis 100 mg ergeben hierbei keine Durchbrüche. Neben Probenahmegeräten können auch bestimmte, ausreichend robuste Analysegeräte nach Vortrennung und Verdünnung mit der VCI-Verbrennungsapparatur gekoppelt werden. Hierzu zählen meist Vor-Ort-Analysesysteme wie Sensoren, welche auch unter diesen widrigen Bedingungen ausreichende Genauigkeit und Funktionsfähigkeit zeigen. Auch experimentelle Aufbauten wie in folgender Darstellung sind möglich.



Abbildung 5.6: VCI-Verbrennungsapparatur im eigenen Versuchsaufbau mit temperiertem Gasprobenaufbewahrungsraum und angeschlossenen Vor-Ort-Analysesystemen

Bei Brandfolgeprodukten mit – zumindest im Vergleich zu den seltenen und mit geringen Ausbeuten gebildeten Dioxinen und Furanen – höheren Produktionsraten ist in der Regel die Nutzung von ca. 25 mg Probenmaterial pro Analysendurchgang ausreichend. Bei größeren Bedarfen können im Abstand von je ca. 1 min bis zu 10 weitere Tiegel [191] eingeworfen werden, wodurch auch die Beaufschlagung größerer, an der VCI-Verbrennungsapparatur angeschlossener Volumina möglich wird. In dieser Arbeit wurden einzelne Versuche mit drei konsekutiven Einwüfen verwendet, um beispielsweise bei Polyurethanen auch Spurenstoffe wie Isocyanate nachzuweisen. Zwei Minuten nach Einwurf werden hier die meisten Brandfolgeprodukte be-

reits freigesetzt, die anschließend über einen Zeitraum von bis zu 8 weiteren Minuten aufbereitet oder aus der Apparatur ausgeschleust werden. Die langsame Transportgeschwindigkeit entstandener Brandfolgeprodukte unvollständiger Verbrennung führt auch zu einer thermischen Nachbereitung und Oxidation, wie sie bei Raumbränden auftritt – jedoch in einem vermeintlich geringen Ausmaß, was auch zu weiteren Versuchsaufbauten führte [32] [49]. [6] [194] Die VCI-Verbrennungsapparatur weist ein Volumen von etwa 200 ml auf, wodurch bei dem in dieser Arbeit genutzten Volumenstrom von 20 ml/min innerhalb von 10 Minuten ein – rechnerisch betrachtet – einmaliger Luftaustausch stattfindet.

Eigene Messungen zur Temperaturverteilung in der VCI-Verbrennungsapparatur und zur Differenz zur voreingestellten Temperatur mittels über die Einwurfschleuse (dicht bei gleichzeitiger Beibehaltung des Luftstroms) verbundenen Thermoelementen zeigen bei der genutzten Apparatur nach einer Vorlaufzeit von 10 min über einen Zeitraum von 30 min hinweg eine maximale Änderung von ± 3 °C. Die Ergebnisse zeigen, dass eine hinreichende Konstanz auch bei Versuchsreihen gegeben ist.

Interessant ist auch der Vergleich mit anderen, zur Toxizitätsbestimmung genormten Geräten. Der Strahlungswärmestrom im üblicherweise zur Brandtoxizitätsmessung genutzten Gerät nach ISO/TS 19700 beträgt 40 kW/m² in der Mitte des Ofens bei 650 °C und 78 kW/m² bei 825 °C. Die VCI-Verbrennungsapparatur liegt im Vergleich dazu bei ca. 50-70kW/m² und somit bei Wärmestromdichten eines unterventilierten Vollbrands. [89]

5.7.1 Versuchsdurchführung VCI-Verbrennungsapparatur

Die VCI-Verbrennungsapparatur wird gem. der in Tab. A.43 dargelegten Parameter genutzt. Die Probe wird mittels Analysewaage in einem Quarztiegel eingewogen und anschließend mit Glaswolle zur Verhinderung herausfallenden Brandguts verschlossen. Diese wird nach Erreichen der eingestellten Temperatur in den homogen beheizten Verbrennungsofen bei konstanter synthetischer Zuluft eingeworfen. Die während der Verbrennung entstehenden Brandfolgeprodukte werden anschließend adsorbiert, in einen weiteren, auf 180-200 °C temperierten Ofen mit Umwälzung und Anschlussöffnungen eingeleitet, in eine Waschflasche mit Absorptionsmedien (10 ml; beim Brandfolgeprodukt HCN wird 1 M HCl-Lösung, bei NH₃ hingegen 1 M NaOH-Lösung genutzt) überführt oder Analysevorrichtungen (insb. NDIR- und elektrochemischen Sensoren) zugeführt.

Bei Analysen löslicher Stoffe wird nach Verbrennung das Absorptionsmedium in einen Erlenmeyerkolben überführt und mit weiteren 10 ml des reinen Absorptionsmediums, sowie destilliertem Wasser, die Waschflasche nachgespült. Anschließend wird die Probe an den nötigen pH-Wert der Analyse durch Titration mit korrespondierender, 1 M Lösung (HCl bzw. NaOH) angepasst, auf 100 ml aufgefüllt und in einer weiteren Verdünnung (1:20) der photometrischen Analyse gem. Vorgaben des Testkitherstellers zugeführt. Genutzt wird das Photometer (CADAS 200) mit den Kits LCK 305 Ammonium-Stickstoff (pH 12,6) oder LCK 315 Cyanid (pH 8-9) der Hach Lange GmbH; eine Blindprobe ohne Brandfolgeprodukte wird ebenfalls eingesetzt.

Eine Sonderform der nasschemischen Absorption stellt der Leuchtbakterientest (vgl. [196] [197] [198]) dar, bei welchem nur 10 mg Brandgut genutzt werden können. Eine Abbildung des Versuchsaufbaus mit Waschflasche und Rotameter findet sich im Folgenden:



Abbildung 5.7: VCI-Verbrennungsapparatur mit Waschflasche und Rotameter

Die Absorptionsflüssigkeit hat auch hier ein Volumen von 10 ml, worin sich gem. der Testanweisung aktivierte Leuchtbakterien inkl. Reaktivierungslösung und 2 %iger Kochsalzlösung befinden. Parallel zum Brandversuch wird eine unbelastete Blind- bzw. Kontrollprobe dieses Gemischs zur Messung angefertigt. Die Lösung aus der Waschflasche wird nach Beaufschlagung in ein Becherglas quantitativ überführt, nach abwarten der in der Testbeschreibung LCK 484 dargelegten Zeiten in eine Küvette gefüllt und schließlich mittels Luminometer die Leuchthemmung bestimmt. Kontrolliert werden weiterhin die Temperatur, der pH-Wert und die Trübung der Lösung. Es sind Temperaturen von 23 °C und pH zwischen 6 und 8 vorgegeben, sodass Abweichungen zu dokumentieren sind. Rußpartikel sedimentieren vor Analyse, sodass insgesamt durch diese Parameter keine Verfälschung auftritt.

Zwischen Versuchen wird die VCI-Verbrennungsapparatur auf 1000 °C für 10 min bei einem Luftstrom von ca. 100-120 ml/min erhitzt um mögliche Reste zu entfernen. An der Austrittsstelle und der Kontaktstelle zur Probenahme wird eine Reinigung mittels Bunsenbrennerflamme durchgeführt.

5.7.2 Aufbereitung Gaschromatographie

Zur Analyse von an Silicagel adsorbierten Brandfolgeprodukten mittels gaschromatographischer Verfahren werden Übergangsstücke (z.B. zwischen VCI-Verbrennungsapparatur und Probenahmemedium) zunächst mit 5 ml Aceton gespült. Dieses Eluat wird mit dem aufgebrochenen Prüfröhrchen – ggf. wird hierbei auch nach Haupt- und Durchbruchsschicht (letztere enthielt bei Vorversuchen keine Analyten) getrennt – vereint und dient in einem gasdichten Schraubgefäß zur Extraktion. Zusätzlich wird Molekularsieb (3 Å) zur Entfernung störender Wasserspuren hinzugegeben; anhand von Blindproben und Proben mit Kalibrierstandards mit und ohne Zusätze konnte die Unschädlichkeit für die Analyse bzw. Wiederfindungsrate nachgewiesen werden. Die Desorption wird nach zusätzlicher Abdichtung mit Verschlussfolie durch eine Temperatur von 50 °C und Ultraschall (10 min) unterstützt. Nach Filtration durch einen Spritzenvorsatzfilter (0,45 µm) wird die Probe der GC-Analyse zugeführt. Falls eine Zwischenlagerung nötig wird erfolgt diese bei unter -20 °C.

Die quantitative Analyse wird durch Kalibrierung mit einem selbst hergestellten Kalibrierstandard (Acetocyanhydrin, Benzotrinitril, Inden, Naphthalin, 2-Methylindolin, Isochinolin, Biphenyl, Naphthalin-1-carbonitril, Acridin und Oleamid) und dem „EPA Appendix IX Volatiles Calibration mix“ ermöglicht. Die Kalibrierung wird dabei zwischen 0,2 mg ml⁻¹ und

0,002 mg ml⁻¹ durchgeführt. Die genauen, zugehörigen Daten können der im digitalen Anhang befindlichen Tabelle Kalibrierdaten und Tabelle A.44 entnommen werden.

5.8 Brandmodellierung und -simulation

Aufgrund der in Anbetracht des Aufwandes fehlenden Möglichkeit, alle relevanten Brandszenarien im Zuge der brandschutztechnischen Auslegung bzw. Bemessung von Gebäuden mittels Realbrandversuchen im Vorfeld zu überprüfen oder Labordaten adäquat hochzurechnen, wird bei vom normativen Standard abweichenden Gebäuden oder solchen mit erhöhtem Risiko ebenso wie zur Rekonstruktion von Brandereignissen häufig auf computergeschützte Simulationen zurückgegriffen. Auch können durch Simulationen im Gegensatz zu klassischen, rechnerischen Verfahren nicht nur Ausgangs- und Endstadium, sondern auch der Verlauf zwischen den zu betrachtenden Zuständen abgebildet und sowohl grafisch als auch numerisch ausgewertet werden. [27] [199] [200] Fokusse liegen einerseits auf den entstehenden und Bauteile/-stoffe belastenden bzw. Personen gefährdenden Temperaturen im Verlauf des Brandes, sowie auf der Entstehung, Ausbreitung und auch Ableitung von Rauch. [27]

Üblicherweise basiert die hierzu genutzte Software auf dem Modell der Computational Fluid Dynamics (CFD). Diese Feldmodelle gründen auf der Unterteilung eines dreidimensionalen Simulationsraums in gleichmäßige Zonen oder Netze – hieraus entstehen eine Vielzahl kleiner, gradliniger Zellen. Simuliert wird anschließend die Wechselwirkung zwischen diesen Raumabschnitten. Oft besteht ein Modell aus einer sechs bis siebenstelligen Zellenanzahl, korrespondierend zu einer individuellen Zellengröße im Bereich weniger Zentimeter. Auch der diskrete Zeitraum, welcher einzeln als Rechenergebnis ausgegeben wird, kann vorher festgelegt werden. Meist wird die Änderung für einen kleinen Zeitabschnitt, welcher nur Sekundenbruchteile umfasst, ausgewertet. [27] [201] [202]

Auch aufgrund der kostenfreien Verfügbarkeit findet der so genannte Fire Dynamics Simulator (FDS) auf Basis des CFD-Modells seit dem Jahr 2000 verbreitete Anwendung und hat sich weitgehend als Standard etabliert. Das Programm ist inklusive seines Quellcodes frei zugänglich und ermöglicht so eine zielgerichtete Modifikation zur Anpassung an eigene Bedingungen. Auch eine Visualisierung der berechneten Daten kann über Smokeview erfolgen. [199] [200] [201] FDS operiert in einem kartesischen Koordinatensystem, innerhalb dessen Objekte des betrachteten Raumes anhand der Raumachsen ausgerichtet werden können. Eine hohe Anzahl darin enthaltener Zellen erhöht durch geringeren Vereinfachungsgrad die Exaktheit der Berechnung, jedoch steigt durch die Unterteilung der Strömung und die Vielzahl einzeln zu berechnender Zellen der Aufwand enorm. Somit bestimmt die Leistungsfähigkeit genutzter Computersysteme und die zur Verfügung stehende Zeit die Genauigkeit der Simulation, sodass stets ein geeigneter Kompromiss gefunden werden muss. Oft wird daher zunächst eine grobzelige Simulation durchgeführt, um den Bedarf an genaueren Abschätzungen prognostizieren zu können. [200] [201]

Die eigentliche Simulation des Brandes kann auf verschiedene Arten erfolgen. Einerseits kann dem Brand eine Wärmefreisetzungsrate zugeordnet werden, welche auf die Dauer der Simulation betrachtet konstant ist. Somit ist auch der Brand selbst zeitlich gleichbleibend, was beispielsweise zur Einschätzung von brandschutztechnischen Einrichtungen als Bemessungsbrand genutzt werden kann. Hier besteht jedoch kein realer Brandverlauf, welcher aber ebenfalls in FDS dargestellt werden kann. Hier wird die Wärmefreisetzungsrate zeitlich abhängig definiert, womit z.B. Baustoffe beurteilt werden können. Auch die Zündung durch eine Zündquelle und der darauffolgende Brandverlauf verschiedener Materialien ist, nach Zuweisung entsprechender Eigenschaften zu im Brandraum vorhandenen Objekten, darstellbar. Dies ist etwa zur

Simulation eines Feuersprungs geeignet. Die Nutzung oder Kombination mehrerer der vorgeannten Prinzipien ist weiterhin möglich. [202]

Trotz dieser verschiedenen Möglichkeiten zeigen Simulationsprogramme wie FDS verschiedene Einschränkungen, die auch aufgrund der Limitationen der Computersysteme und mangelnden Wissens um physikochemische Vorgänge beim Brand nicht vollständig in einem Produkt gelöst werden können. Daher ist es notwendig, den Anwendungsbereich auf die geplante Simulation abzustimmen. [203]

Wesentliche Probleme bei Simulationen stellen die unzureichend bekannte Kinetik der chemischen Reaktionen, deren Wechselwirkungen und Fluktuation, sowie die gleichzeitig hohe Anzahl an chemischen Stoffen, Verbindungen und Radikalen in Brandgut, Flamme und als Brandfolgeprodukte dar. Die hauptsächliche Zielrichtung der meisten Simulationen ist daher nicht die Bestimmung chemischer Komponenten im Brandfall, sondern die Betrachtung der Wärmefreisetzung und ggf. Rauchdichten. [27] [203]

5.8.1 Simulationsparameter

Die Simulationen erfolgen unter Nutzung des Fire Dynamics Simulators (Version 6.6.0), hierbei wird ein Simulationsraum der Dimensionen 8 m (Länge; X), 4,4 m (Breite; Y) und 3,5 m (Höhe; Z) im kartesischen Koordinatensystem gewählt.

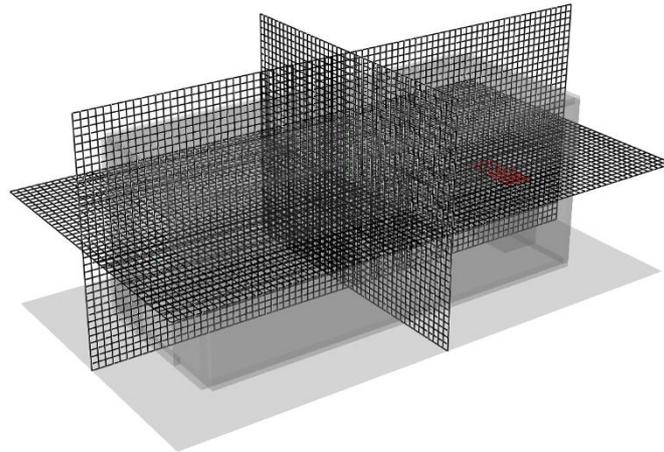


Abbildung 5.8: Verwendetes Gitter des simulierten Brandcontainers in X-, Y- und Z-Raumachse

Die Zellengröße beträgt 10 cm in jede Raumdimension, eine kleinere Größe konnte aufgrund der Rechenleistung und zur Verfügung stehenden Simulationszeit nicht gewählt werden. Bezüglich der Umgebungsbedingungen werden die Standardvorgaben des Programms genutzt (1013,25 hPa, 20 °C). Der verwendete Simulationscomputer verfügt über je zwei Intel(R) Xeon(R) Gold 6148 CPU @ 2.40 GHz, 2401 MHz Prozessoren mit jeweils 20 Kernen bzw. 40 logischen Prozessoren.

Der tatsächliche Brandraum wird gemäß den Dimensionen eines 20-Fuß-Containers gestaltet.

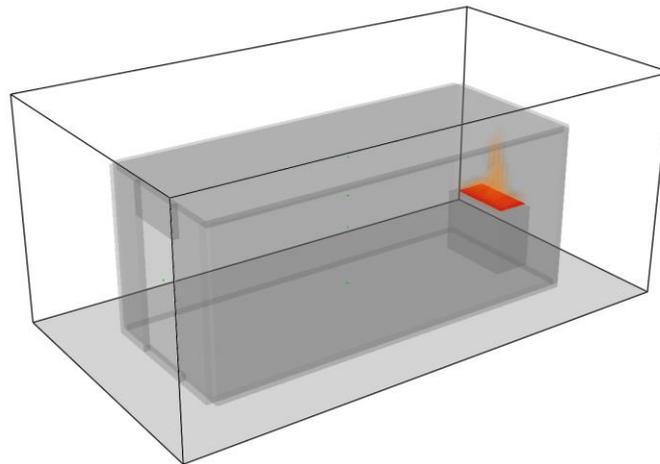


Abbildung 5.9: Darstellung eines simulierten Brandes in einem Container

Die gewählten Dimensionen lauten: Außenmaße 6,1 m Länge, 2,4 m Breite und 2,6 m Höhe (hiervon sind zum Erhalt der Innenmaße jeweils 10 cm Wandstärke abzuziehen). Die Tür befindet sich mittig auf der Vorderseite des Containers und hat eine Breite von 1 m und Höhe von 2 m. Das Brandgut wird auf einem Podest mit 1 m Höhe, einer Breite von 1,2 m und einer Länge von 0,6 m platziert, wo es auf einer Fläche von 0,5 m² brennt.

Als Wandmaterial wird Stahlbeton mit 10 cm Dicke definiert – dies dient der Vergleichbarkeit mit Baumaterialien für Gebäude; zudem ist der erwartete Einfluss auf Reaktionen durch die Abweichung vom Containermaterial (lackierter Stahl) gering. Die Wärmeleitfähigkeit wird zu 2,3 kW/m², die spezifische Wärmekapazität zu 0,88 kJ kg⁻¹ K⁻¹ gemäß Literaturdaten festgelegt [204].

Basierend auf den experimentell bestimmten Daten zu einzelnen, simulierten Brandzuständen einzelner Brandgüter werden in FDS zur Simulation drei Reaktionsgleichungen je Brandgut definiert. Gemäß den Programmvorgaben erfolgt die Angabe hierbei bis zur sechsten Nachkommastelle. Diese, auf den Ergebnissen der Laboranalysen basierenden Gleichungen sind im Anhang vorgestellt und werden im Programm in Form einfacher Listungen in mol/Formelumsatz, sowie mit Faktoren für das Brandgut-Edukt, die zuströmende Luft und die entstehenden Produkte versehen, eingegeben.

Der Brand wird anhand folgender Kurve definiert:

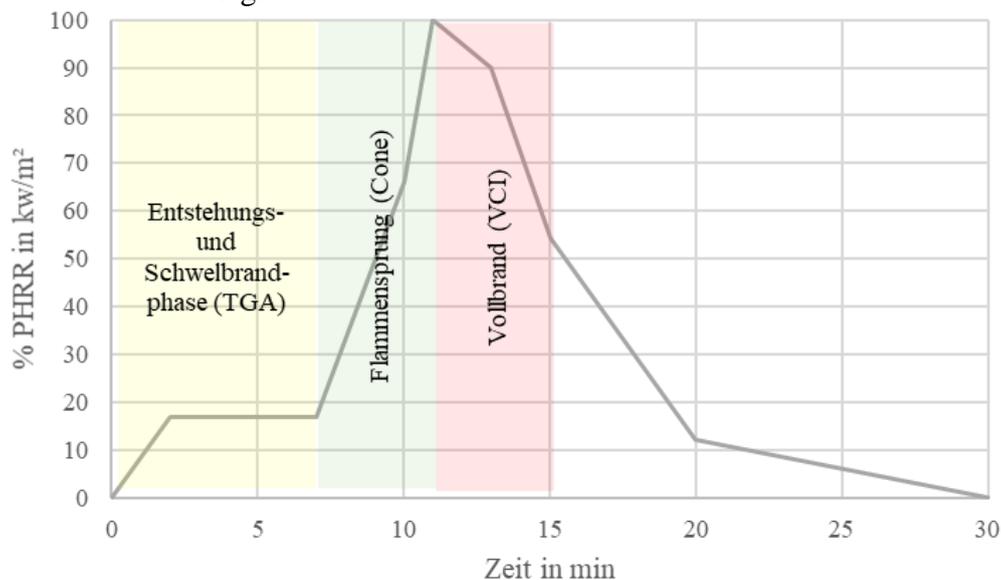


Abbildung 5.10: Zur Simulation genutzte Brandkurve mit Brandzuständen bzw. den Versuchsarten, welche den genutzten Brandfolgeproduktausbeuten zugrunde liegen

Tabelle 5.3: Tabellarische Werte der Brandkurve

% Peak HRR	PHRR/Massenverlustrate	Zeit in min	Zeit in s
0	0	0	0
17	0,17	2	120
17	0,17	7	420
66	0,66	10	600
100	1	11	660
90	0,9	13	780
54	0,54	15	900
12	0,12	20	1200
0	0	30	1800

Vgl. hierzu Kapitel 4.1.2, Abbildung 4.5 bzw. Quelle [46].

Simuliert wird ein Brand stickstoffhaltiger Brandgüter, hervorgerufen durch äußere Umstände, wobei zunächst ein Schwelbrand (TGA) eintritt, anschließend der Feuersprung (Cone-Kalorimeter) durch weitere Aufheizung des Raums und schließlich der (unterventilierte) Vollbrand (VCI-Verbrennungsapparatur); eine Simulation mit diesen Daten ist theoretisch bis Minute 15 möglich. Die Brandgüter befinden sich in fester Form (auch, wenn Schmelzen eintreten würde, d.h. alles befindet sich in einem theoretischen, nicht-interferierenden Korb), die simulierte Brandgutmasse beträgt ca. 5 kg. Mangels Rechenkapazität wurden die Simulationen teils frühzeitig abgebrochen.

Zur Auswertung der Simulationsdaten werden im Simulationsraum sowohl einzelne Messpunkte für Brandfolgeprodukte, Toxizität, Wärmeströme und Temperaturen definiert, als auch Ebenen, so genannte Slices, die eine optische Auswertung entlang dieser definierten Schnitte durch den Raum ermöglichen.

5.9 Großbrandversuche in Brandcontainer

Bei Groß- bzw. Realbrandversuchen der Naturstoffe wird bei der Versuchsdurchführung eine stets ähnliche Brandgutmasse von 100 ± 3 g gewählt. Das Raumvolumen beträgt 30 m^3 , die Beflammung erfolgt durch einen externen Zünder auf Holzbasis. Das simulierte Szenario ist somit ein bereits bestehender Raumbrand, bei welchem zusätzlich stickstoffhaltiges Material verbrennt – durch das hohe Volumen, die nur wenig eingeschränkte Ventilation und die geringe Brandlast inkl. geringer weiterer Emissionen (z.B. aus in der Realität meist mitbrennenden Möbelstücken, Einrichtungsgegenständen) ist auch dieses Szenario eine Abstraktion. Bei den Großbrandversuchen der Kunststoffe werden bei der Versuchsdurchführung unterschiedliche Brandgutmassen von ca. 350 g (PIR und PA 6.6) bzw. 200 g (PAN und PUR) gewählt, ein Brandversuch wird mit 2000 g PUR durchgeführt. An den Brandraum angeschlossen sind Sensoren (X-am 7000, MGA 5), manuell unter Vollschutz mit außenluftunabhängigem Atemschutz werden ebenfalls Luft- und Brandgutproben genommen und mit herkömmlicher Vor-Ort-Analytik (z.B. Prüfröhrchen) gemessen.

6 Ergebnisse der Zersetzung von Naturstoffen

In den folgenden Kapiteln 6 und 7 werden die Ergebnisse bzw. Auswertungen der durchgeführten Versuche – welche, so nicht anders hervorgehoben, unter thermooxidativen Bedingungen (TGA: 21 Vol.% O₂) durchgeführt wurden – vorgestellt. Dazu werden Brandverhalten und -produkte in unterschiedlichen Brandphasen in Abhängigkeit der Brandgutklassen vorgestellt. Daraus werden die Reaktionspfade entwickelt, welche sich aus der Theorie und den Daten der Brandversuche ergeben. Weitere und nicht aufgeführte, tabellierte Daten, etwa Elementaranalysen und Zündtemperaturen, können dem Anhang entnommen werden.

6.1 Thermisches Zersetzungsverhalten und Brandfolgeprodukte der Aminosäuren, Peptide und kleinen, stickstoffhaltigen Moleküle

Hinweis: Die Ergebnisdaten dieser Brandgutgruppe sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weitgehend im Anhang aufgeführt (Tabellen A.12 – A.20).

Generell bestehen die meisten analysierten Verbindungen der Brandgutgruppe primär aus Kohlenstoff, wobei dieser in der Regel einen Anteil von knapp unter 50 % der Gesamtmasse aufweist. Auch ist zu erkennen, dass sich die Stickstoffanteile in den untersuchten Molekülen der Brandgutgruppe stark unterscheiden. Einerseits weisen die Nukleobasen beispielsweise relativ große Massenanteile an gebundenem Stickstoff auf, wobei die Purinbasen Guanin und Adenin (ca. 50 Gew.-% N) deutlich stickstoffreicher sind als die Pyrimidine Cytosin, Uracil und Thymin. Untersucht wurden auch die heterocyclischen aromatischen Stickstoffverbindungen Melamin und Cyanursäure, die ebenfalls einen relativ großen Anteil an gebundenem Stickstoff aufweisen.

Andererseits haben die meisten nicht-basischen Aminosäuren wie L-Leucin, L-Valin, L-Isoleucin oder D- und L-Threonin nur ein gebundenes Stickstoffatom.

Aufgrund der besonderen Bedeutung L-konfigurierter Aminosäuren [94] werden in dieser Versuchsreihe nur diese untersucht. Das thermische Zersetzungsverhalten von D-Threonin wurde untersucht, um die möglichen Auswirkungen der Chiralität auf das Zersetzungsverhalten zu überprüfen.

Vor instrumentierter bzw. weitgehender dokumentierter Versuchsdurchführung werden verschiedene Vorversuche, insbesondere zur Etablierung der korrekten Versuchsparameter und auch zur Ermittlung erster Informationen zum Brandgutverhalten, durchgeführt.

Unter anderem werden hierbei die Brandgüter vor Zersetzung in der TG zwecks Vermeidung von Geräteschäden und zur optischen Betrachtung des Brandgutverhaltens thermisch beaufschlagt. Hierfür werden Aluminiumoxidtiegel, wie sie auch zur TG genutzt werden, mit Material gefüllt und einer Bunsenbrennerflamme ausgesetzt.

Auffällig ist hierbei, dass einzelne Aminosäuren eine ausgeprägte Intumeszenz zeigen, die meisten jedoch unter diesen Bedingungen vollständig verbrennen.

Zu diesen intumeszierenden, also unter Volumenzunahme verkohlenden, Verbindungen zählen insbesondere Arginin, Histidin, Taurin, Threonin, Glutamin sowie Glycin, sein Anhydrid und seine Peptide. Dabei zeigt sich vorgelagert zumeist ein kurzzeitiges Schmelzen, der Rückstand ist graphitartig glänzend, weitgehend hohl und von geringer Dichte, jedoch gegen leichte Berührungen stabil. Einzelne Aminosäuren (z.B. Asparagin) zeigen einen solchen Rückstand nur bis zum Erreichen einer gewissen Temperatur, bei anderen Verbindungen (insbesondere Peptide des Glycins) bleibt dieser Kohleschwamm auch bei längerer Beflammung (> 1 min nach Bildung) bestehen. Eine erkennbare Abhängigkeit von Strukturelementen oder zur Zusammensetzung, z.B. dem Anteil von Säure- oder Aminofunktionen, besteht nicht.

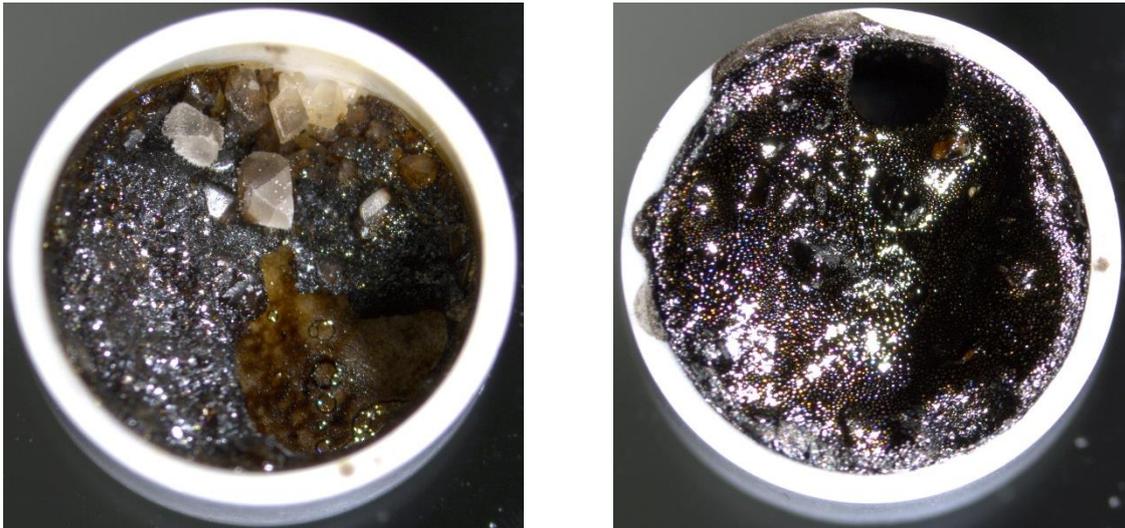


Abbildung 6.1: Bildung eines kohleartigen Schwamms aus Glycin nach Beflammung (kurz links, ausgebildet rechts), Aufnahme mittels Mikroskopkamera

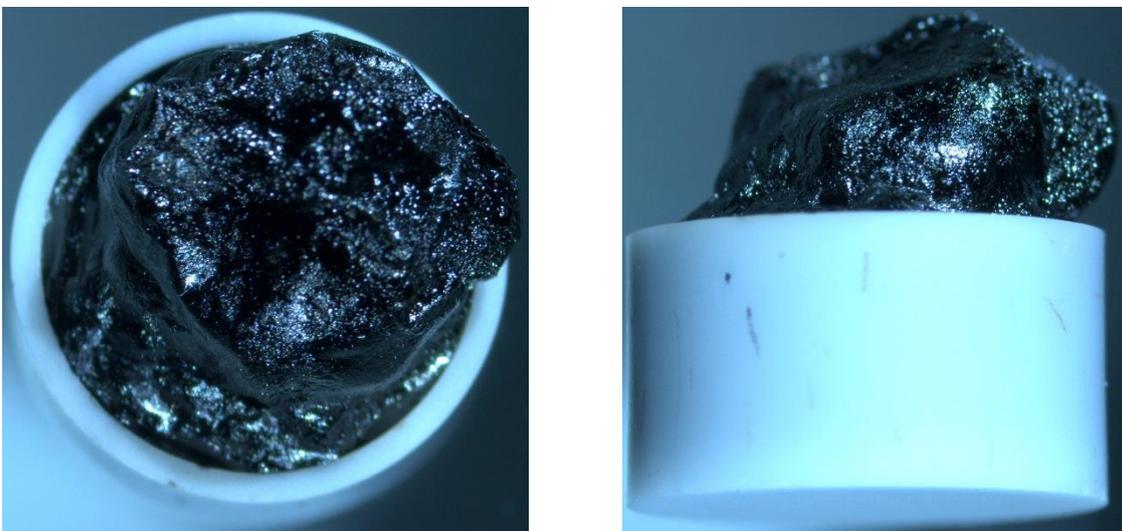


Abbildung 6.2: Bildung eines kohleartigen Schwamms aus Glycylglycylglycin nach Beflammung, Aufnahme mittels Mikroskopkamera

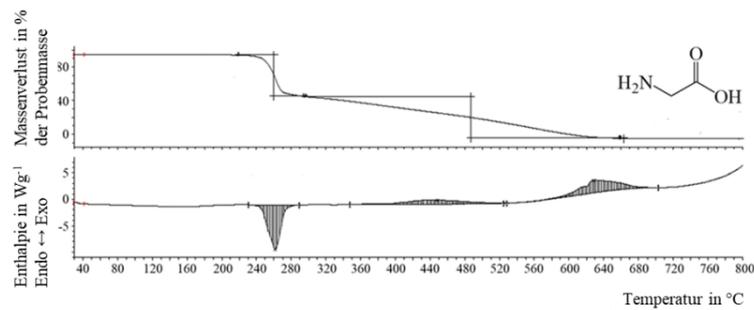
6.1.1 Entstehungsbrand der Aminosäuren, Peptide, Nukleotide und weiterer stickstoffhaltiger Moleküle

Um das Verständnis des Brandverhaltens von Naturstoffen während des Entstehungsbrandes zu vertiefen, wurden die aus der Literatur entnommenen Erkenntnisse und die Vorstudie zur Thermooxidation von Aminosäuren [100] um weitere Aminosäuren und Nukleobasen erweitert, wobei auf möglichst atmosphärische und realistische Bedingungen geachtet wurde. Aus diesem Grund werden Sauerstoffgehalte, die mit frühen oder sich entwickelnden Brandstadien vergleichbar sind, sowie pyrolytische Bedingungen zur Bestätigung mechanistischer Beobachtungen vorgegeben. Darüber hinaus werden Trends in dieser Stoffklasse erforscht, um sowohl bisher etablierte Mechanismen zu bestätigen als auch neue Reaktionswege und Zusammenhänge zwischen gasförmigen lassen Emissionen zu untersuchen.

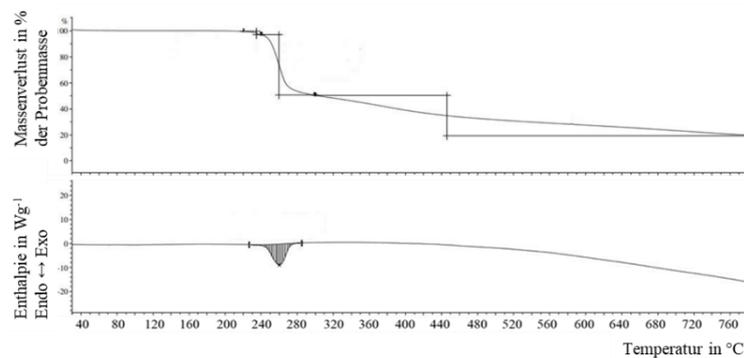
32 stickstoffhaltige Substanzen werden analysiert, darunter 23 Aminosäuren, 5 Nukleobasen und 4 Aminosäurederivate. Üblicherweise werden zwei bis vier Abbaustufen registriert, wobei diese je nach Abbaubedingungen um eine Stufe variieren können. Eine Ausnahme bildet L-Serin mit 5 Abbaustufen. Eine Zersetzungsstufe hat meist einen Temperaturbereich von 50 bis 100 °C, die erste Stufe beginnt meist bei etwa 200 °C. Mit zunehmender Kettenlänge nimmt in der Regel auch die Zahl der Abbaustufen zu. Die Verbindungen, die nur zwei Zersetzungsstufen aufweisen, enthalten zumeist Stickstoffringsysteme. Beispielhaft seien hier Coffein, Melamin oder Glycinanhydrid (bzw. 2,5-Diketopiperazin) genannt. Thermoanalytische und EGA-Daten sind im digitalen Anhang enthalten.

Im Allgemeinen weisen Verbindungen mit Intumeszenzpotential zwei bis vier Zersetzungsstufen auf, wobei die TGA-Kurven relativ flach verlaufen und der Rückstand in relativ kleinen Schritten reduziert wird. Ein Beispiel ist in Abb. 6.3 gezeigt.

a) TGA- und DSC-Graphen von Glycin in Luft



b) TGA- und DSC- Graphen von Glycin in Stickstoff



c) FTIR-Graph der Glycin-Emissionen nach Thermooxidation an Luft mit ungefähren Spektralbereichen der Analyten

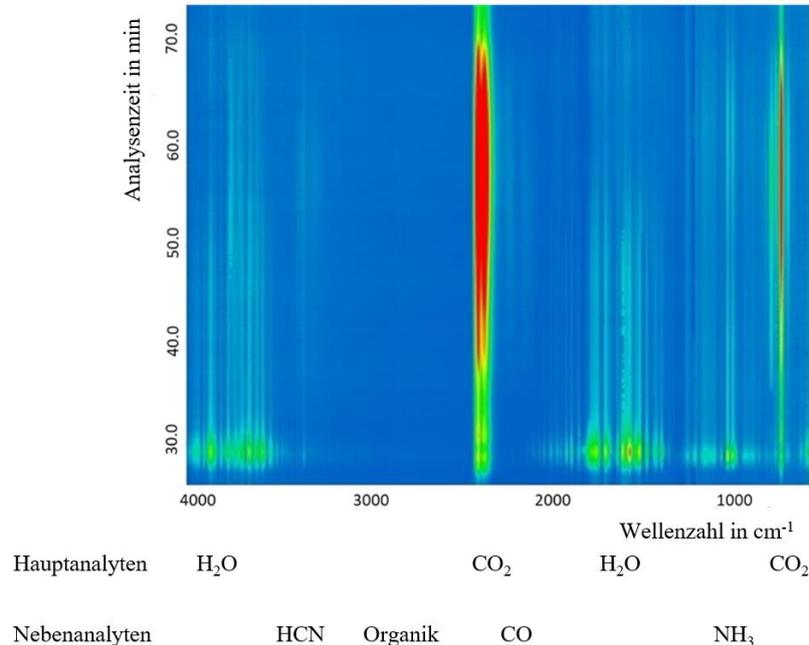


Abbildung 6.3a-c: TGA/DSC-Daten von L-Glycin in a) Luft, b) Stickstoff und c) 3D-Graph des FTIR-Spektrums gasförmiger Emissionen und deren Spektralbereiche (indikativ) in Luft

Generell weisen Aminosäuren mit besonders langen Ketten mehr Abbaustufen als kurzkettige Moleküle auf.

Im Folgenden werden einige Aminosäuren aufgrund ihrer Bedeutung bzw. spezifischen Eigenschaften einzeln betrachtet. Die TGA-Daten können samt einer kurzen Beschreibung dem Anhang entnommen werden.

Rückstandsanalysen der Aminosäuren, soweit dies durch das Zersetzungsverhalten in der TGA möglich und geboten erschien, wurden nach Thermooxidation der Verbindungen vorgenommen. So wurde die kondensierte Phase des Glycins bei 300 °C, die des Glycylglycins bei 250, 300 und 450 °C und die des Glycylglycylglycins bei 300 und 450 °C untersucht. Auch der Rückstand des Glycinanhydrid wurde mittels ATR-IR bei 450 °C vermessen. Bei Glycin ist nach der ersten und zweiten Stufe die Aminogruppe nicht mehr nachweisbar, gleichzeitig können neue Bindungen im Wellenzahlbereich um 3700 cm⁻¹ gemessen werden. Dabei handelt es sich vermutlich um OH- oder NH-Gruppen. Weiterhin zeigen sich neue CH-Streckschwingungen im Bereich von 3000 cm⁻¹.

Der Zerfall des Glycylglycins ist anhand der folgenden Abbildung nachvollziehbar:

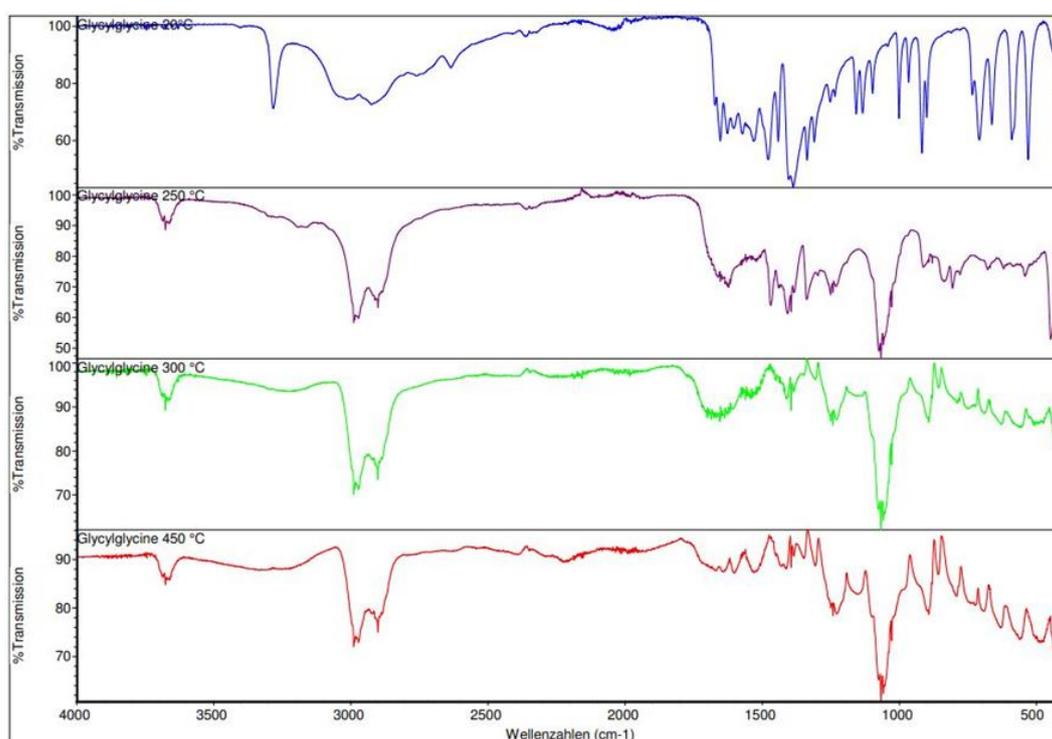


Abbildung 6.4: ATR-IR-Spektren von Glycylglycin bei Standardbedingungen, nach Erwärmung auf 250, 300 und 450 °C

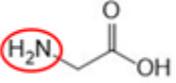
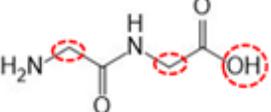
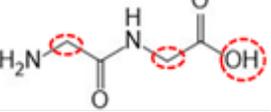
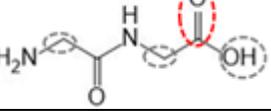
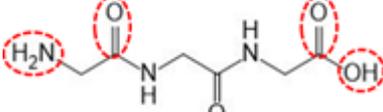
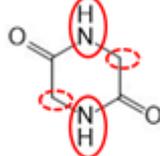
Die Alkylgruppen, die bei 20 °C nachgewiesen wurden, sind teilweise auch noch bei 450 °C vorhanden (bei 2924 cm⁻¹). Einige dieser Alkylgruppenschwingungen (bei 1478 cm⁻¹) werden jedoch schon bei 300 °C nicht mehr detektiert. Ähnliches gilt für die Amidbindungen. Ein Großteil der verschiedenen NH-Schwingungen ist bei 250-300 °C nicht mehr nachweisbar (bei 1478 und 1531 cm⁻¹). Die CN-Schwingungen, die bei 1336 cm⁻¹ auftreten, sind bei 300 °C nicht mehr vorhanden. Im Gegensatz dazu bleiben die CO-Doppelbindungen der Amidbindungen vollständig erhalten, während die CO-Doppelbindung der Carboxygruppe bei 1652 cm⁻¹ bei 450 °C nicht mehr nachweisbar ist.

Die Struktur des Glycylglycylglycins bleibt ebenfalls in weiten Teilen erhalten, NH-Schwingungen lassen sich beispielsweise auch bei 450 °C noch nachweisen. Hingegen kann die CO-Doppelbindung bei 450 °C nicht länger detektiert werden. Die OH-Schwingungen,

CN-Schwingungen und die Alkylgruppen bzw. CO-Bindungen verhalten sich hier diverser – einige können bei 300 °C nicht, bei 450 °C hingegen erneut detektiert werden. Ähnliches zeigt sich auch bei Glycinanhydrid, bei dem einige Alkylgruppen zwar bei 450 °C nicht länger vorliegen, andere hingegen weiterhin präsent sind. Die CO-Doppelbindung fehlt bei 450 °C ebenso wie Signale des Amins.

Diese Untersuchungsergebnisse spiegeln sich in den EGA-Daten wider – Glycin emittiert hauptsächlich in seiner zweiten Stufe Brandfolgeprodukte, bei Glycylglycin geschieht vergleichbares in der 4. Stufe. Auch das Glycylglycylglycin zeigt vorrangig in der 3., letzten Zersetzungsstufe höhere Ausbeuten – jedoch auffällig wenig aus der Verbrennung kohlenstoffhaltigen Rückstandes erwartbare Kohlenstoffoxide. Diese Ergebnisse entsprechen der in den Vorversuchen beobachteten Intumeszenz. Werden diese Daten mit den TG-Ergebnissen und den Rückstandsuntersuchungen vereint, so kann folgende Tabelle aufgestellt werden. Die angesprochenen Reaktionen sind am Ende des Unterkapitels aufgeführt.

Tabelle 6.1: Vergleich der kondensierten Phasen mit den Brandfolgeprodukten von Glycin und seinen Derivaten mit Markierung der primär durch Thermolyse veränderten Bereiche (durchgängig umkreist: Brüche/reaktive Stellen, gestrichelt: noch teilweise nachweisbar)

Stoffbezeichnung	Zersetzungsstufen TG und mögliche, zuordenbare Pyrolysereaktionen nach Abbildung 4.11	Molekül in der kondensierten Phase mit markiertem thermolytisch verändertem Bereich	Brandfolgeprodukte
Glycin	Ca. Stufe 1		n.a.
Glycylglycin	Stufe 1		n.a.
Glycylglycin	Stufe 2		n.a.
Glycylglycin	Stufe 3, beginnende Stufe 4		HCN, CO ₂
Glycylglycylglycin	Stufe 1	n.a.	n.a.
Glycylglycylglycin	Stufe 2		HCN
Glycinanhydrid	Ca. Stufe 1		HCN, H ₂ O

Im Allgemeinen zeigen die wenigen Bindungsbrüche in der kondensierten Phase eine Übereinstimmung mit den geringen Ausbeuten in der Gasphase während der ersten Zersetzungsstufen von Glycin und seinen Derivaten. Zum Beispiel treten bei Glycin nach der ersten Zersetzungsstufe kaum Bindungsbrüche auf und es werden kaum Substanzen in der Gasphase detektiert.

Erst während der zweiten und letzten Stufe kommt es zur Zersetzung der Moleküle mit besonders hohen Ausbeuten an gasförmigen Produkten.

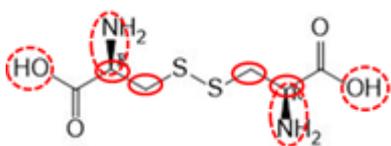
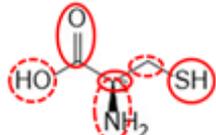
Glycylglycin weist ebenfalls eine ähnlich geringe Brandfolgeproduktausbeute wie Glycin während der ersten Zersetzungsstufen auf. In der ersten Stufe finden bis auf eine teilweise Spaltung der NH-Bindung kaum Bindungsbrüche statt und es werden keine Ausbeuten in der Gasphase nachgewiesen. In der zweiten Zersetzungsstufe erfolgt eine Spaltung der CN-Bindung und es werden geringe Ausbeuten an NH_3 detektiert, die durch die Desaminierung über die Reaktion [e] (siehe Abbildung 4.11) entstehen können. Die Entstehung der geringen HCN-Ausbeuten während der dritten Zersetzungsstufe könnte ebenfalls durch diese Reaktion erfolgen. Es ist jedoch wahrscheinlicher, dass das HCN über die Reaktion von CO mit NH_3 ([g], nach Abbildung 4.11) entsteht, da kein H_2O nachgewiesen werden kann, welches bei der Reaktion entstehen müsste. Letzteres wird auch beim Tripeptid angenommen.

Beim Glycinanhydrid kann angenommen werden, dass durch Sauerstoff aus der thermooxidativen Umgebung Wasserstoff abstrahiert werden kann, sodass sich Wasserdampf bildet. Das HCN selbst kann durch die teilweise Spaltung des Rings, sowie eine die Desaminierung umfassende Reaktion [e] (gem. Abbildung 4.11) entstehen – wobei ebenfalls Wasser gebildet würde.

Cystein und Cystin, welche in der Biochemie von großem Interesse sind, werden ebenfalls detailliert betrachtet. Insgesamt zeigen die im Anhang aufgeführten TG-Ergebnisse, dass Cystein und Cystin ähnliche Zersetzungsverläufe aufweisen. Obwohl Cystin im Vergleich zu Cystein einen höheren Schmelzpunkt aufweist, beginnt die Zersetzung bei beiden Verläufen gleich. Cystin ist, wie die Ergebnisse zeigen, aufgrund des enthaltenen Disulfids stabiler.

Auch bei Cystein und Cystin wurden Rückstandsanalysen analog zu vorgenannten Glycinderivatexperimenten, jedoch bei 300 bzw. 250 °C vorgenommen. Hier sind nach Thermolyse Alkylketten nicht länger nachweisbar; allenfalls fragmentarisch sind diese Gruppen nach Thermooxidation von Cystein bei 250 °C noch vorhanden. Amine und Carboxygruppen bleiben jedoch erhalten. Es tritt jedoch bei den weiterhin nachweisbaren Schwingungen eine deutliche Reduktion der Absorption ein, sodass auch hier eine gewisse Veränderung auftritt. Auch die Besonderheit des Cystins, die bei ca. 400-500 cm^{-1} nachweisbare Schwefelbindung, bleibt erhalten. Die SH-Schwingung des Cysteins kann schon bei 250 °C nicht mehr nachgewiesen werden. Auch hier wurde eine Tabelle erstellt:

Tabelle 6.2: Vergleich der kondensierten Phasen mit den Brandfolgeprodukten von Cystein und Cystin mit Markierung der primär durch Thermolyse veränderten Bereiche (durchgängig umkreist: Brüche/reactive Stellen, gestrichelt: noch teilweise nachweisbar)

Stoffbezeichnung	Zersetzungsstufen TG und mögliche, zuordenbare Pyrolysereaktionen nach Abbildung 4.11	Molekül in der kondensierten Phase mit markiertem thermolytisch verändertem Bereich	Brandfolgeprodukte (in Reihenfolge der Ausbeutehöhe)
Cystin	Stufe 1 [b], [c]		CO_2 , H_2O , NH_3 , CO , HCN
Cystein	Stufe 1 [b], [c], [e], [g]		CO_2 , HCN, NH_3

L-Cystein und L-Cystin unterscheiden sich in Bezug auf die entstehenden gasförmigen Produkte. L-Cystin zeigt einen signifikant höheren Anteil an gebildetem Wasser in der Gasphase, während L-Cystein einen vergleichsweise höheren Anteil an gebildetem HCN aufweist. Die Entstehung von Wasser könnte durch eine Veresterung der beiden endständigen Carboxygruppen erfolgen, was bei L-Cystein aufgrund struktureller Gegebenheiten nicht möglich ist. Ein saurer Katalysator, der in der Gasphase in Form einer schwefelhaltigen Säure oder H-Radikalen entstehen könnte, wäre für diese Veresterungsreaktion erforderlich. Grundsätzlich wäre auch die Bildung einer Peptidbindung möglich, eine solche ist jedoch anhand der Feststoffspektren nicht ersichtlich. Neben den genannten Brandfolgeprodukten liegen auch diverse schwefelhaltige Emissionen vor – hierzu gehören insbesondere Thiocyanate, SO₂ und schwefelhaltige Heterocyclen, welche sich im späteren Zersetzungsverlauf aus der SH- bzw. Disulfidbindung bilden.

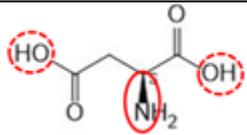
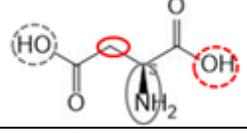
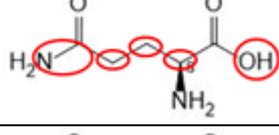
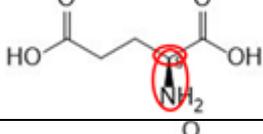
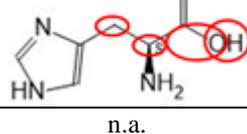
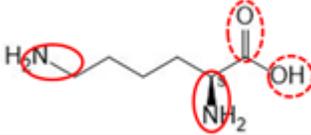
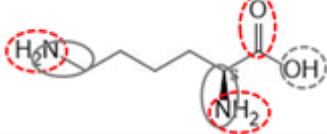
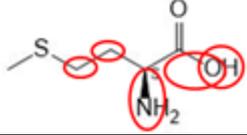
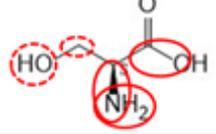
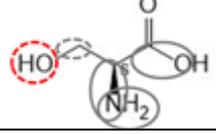
Verschiedene weitere Aminosäuren, beispielsweise Arginin, Asparagin, Glutamin, Histidin, Prolin, D- und L-Threonin und Tryptophan, zeigen unter oxidativen und pyrolytischen Bedingungen ebenfalls ein interessantes, jedoch nur in einzelnen Aspekten vergleichbares Verhalten. Die Zersetzung erfolgt bei allen genannten Aminosäuren in drei Stufen. Die erste Stufe verläuft bei allen Aminosäuren in einem ähnlichen Temperaturbereich – ab ca. 220-250 °C, wobei die Zersetzung von Glutamin bei ungewöhnlich niedrigen Temperaturen von 180 °C beginnt. Die Zersetzung verläuft unter oxidativen Bedingungen schneller und geht mit einem höheren Massenverlust einher. Ab der zweiten Stufe unterscheiden sich die Verläufe der Aminosäuren deutlich voneinander. Bei Asparagin und Histidin liegen die Temperaturen der zweiten Stufe unter pyrolytischen Bedingungen niedriger als unter oxidativen Bedingungen, während der Massenverlust unter oxidativen Bedingungen höher ist. Bei Glutamin ist es genau umgekehrt. In der dritten Stufe verlaufen die Zersetzungskurven ebenfalls unterschiedlich, wobei unter Stickstoff Rückstände von 0,5 % (Prolin) bis 40 % (Histidin) der Ausgangsmasse zurückbleiben. Der Schmelzpunkt von Arginin liegt bei 238°C, von Asparagin bei 234°C, von Glutamin bei 185°C, von Threonin bei 255 °C und von Histidin bei 287°C. Der Schmelzpunkt von Prolin liegt bei 220 °C, jedoch zersetzt es sich unter thermooxidativen und pyrolytischen Bedingungen in diesem Temperaturbereich bereits schnell und nahezu vollständig. Innerhalb weniger Sekunden kann Prolin durch direkte Flammenexposition entzündet werden. Dabei setzt sich das Prolin abrupt um und die daraus entstehenden Dämpfe brennen sofort ab. Im Gegensatz zu anderen Aminosäuren sind keine Rückstände zu beobachten – dies ereignet sich in der TG sowohl unter Einfluss von Sauerstoff als auch in inerter Atmosphäre.

In dieser Arbeit verwendete Aminosäuren liegen in der Regel in der L-Konfiguration vor. Threonin hingegen konnte sowohl in der L- als auch in der D-Konfiguration untersucht werden. Obwohl erwartet wurde, dass sich die beiden Konfigurationen in ihrem Zersetzungsverhalten nicht wesentlich unterscheiden würden, ergab die TGA-Analyse einige Unterschiede. D-Threonin zersetzt sich unter beiden Bedingungen in zwei Stufen und die erste Stufe verläuft schnell. Das L-Threonin ähnelt dem, allerdings beginnt die Zersetzung bei 230°C, was etwa 10°C später als beim D-Threonin ist. Interessanterweise zersetzt sich D-Threonin – anders als die L-Konfiguration – unter Stickstoffbedingungen schneller als unter oxidativen Bedingungen, was auf unterschiedlich starke intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Enantiomeren hinweist.

Grundsätzlich gibt es bei Aminosäuren überraschend geringe Unterschiede im Zersetzungsverhalten unter thermooxidativen oder pyrolytischen Bedingungen. Unter Stickstoff verbleibt ein erhöhter Rückstandsanteil, die Zersetzung selbst läuft mit leicht unterschiedlicher Geschwindigkeit ab – die erste Stufe ist jedoch nahezu identisch. Bei allen Aminosäuren wurden auch zu

spezifischen, dem Zerfall in der TG entsprechenden Temperaturbereichen Rückstände mittels ATR-IR untersucht. Die Ergebnisse können folgender Tabelle entnommen werden:

Tabelle 6.3: Vergleich der kondensierten Phasen mit den Brandfolgeprodukten von weiteren Aminosäuren (soweit isolierbar) mit Markierung der primär durch Thermolyse veränderten Bereiche (durchgängig umkreist: Brüche/reaktive Stellen, gestrichelt: noch teilweise nachweisbar)

Stoffbezeichnung	Zersetzungsstufen TG und mögliche, zuordenbare Hauptpyrolysereaktionen nach Abbildung 4.11	Molekül in der kondensierten Phase mit markiertem thermolytisch verändertem Bereich	Brandfolgeprodukte
Asparaginsäure	Stufe 1 [e]		H ₂ O, etwas HCN
Asparaginsäure	Stufe 2		etwas CO ₂ , H ₂ O, NH ₃
Glutamin	Stufen 1 und 2 [b], [c], [g]		CO ₂ , HCN, etwas NH ₃
Glutaminsäure	Stufen 1 und 2 [c], [g]		CO ₂ , etwas NH ₃
Histidin	Stufe 1 [c]		etwas CO ₂ , H ₂ O, NH ₃
Histidin	Stufe 2	n.a.	etwas NH ₃
Lysin	Stufe 1 [b], [c], [d]		CO ₂ , H ₂ O, etwas NH ₃
Lysin	Stufe 2 [d]		H ₂ O
Methionin	Stufe 1 [b], [c], [e], [g]		etwas CO ₂ , etwas CO, HCN, NH ₃
Serin	Stufen 1 bis 3 [c], [b], [d]		CO ₂ , H ₂ O, etwas NH ₃
Serin	Stufe 4		CO ₂ , CO, H ₂ O, etwas HCN

Taurin	Stufe 1		CO ₂ , CO, NH ₃
Tryptophan	Stufen 1 und 2		CO ₂ , CO, H ₂ O, etwas NH ₃
Tyrosin	Stufen 1 und 2		CO, H ₂ O

Taurin hebt sich aufgrund seiner Struktur von den übrigen Aminosäuren deutlich ab, sodass hier auch weitere Reaktionen eintreten können. Anzunehmen ist eine Desaminierung mit anschließender Bildung einer schwefelhaltigen Spezies, welche unter Emission von SO₂ zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Aldehyden zerfallen können.

Die Abbaureaktionen der Aminosäuren sind in folgender Abbildung anhand der Versuchsergebnisse und verschiedener, in den theoretischen Grundlagen näher betrachteten, Literaturdaten dargestellt:

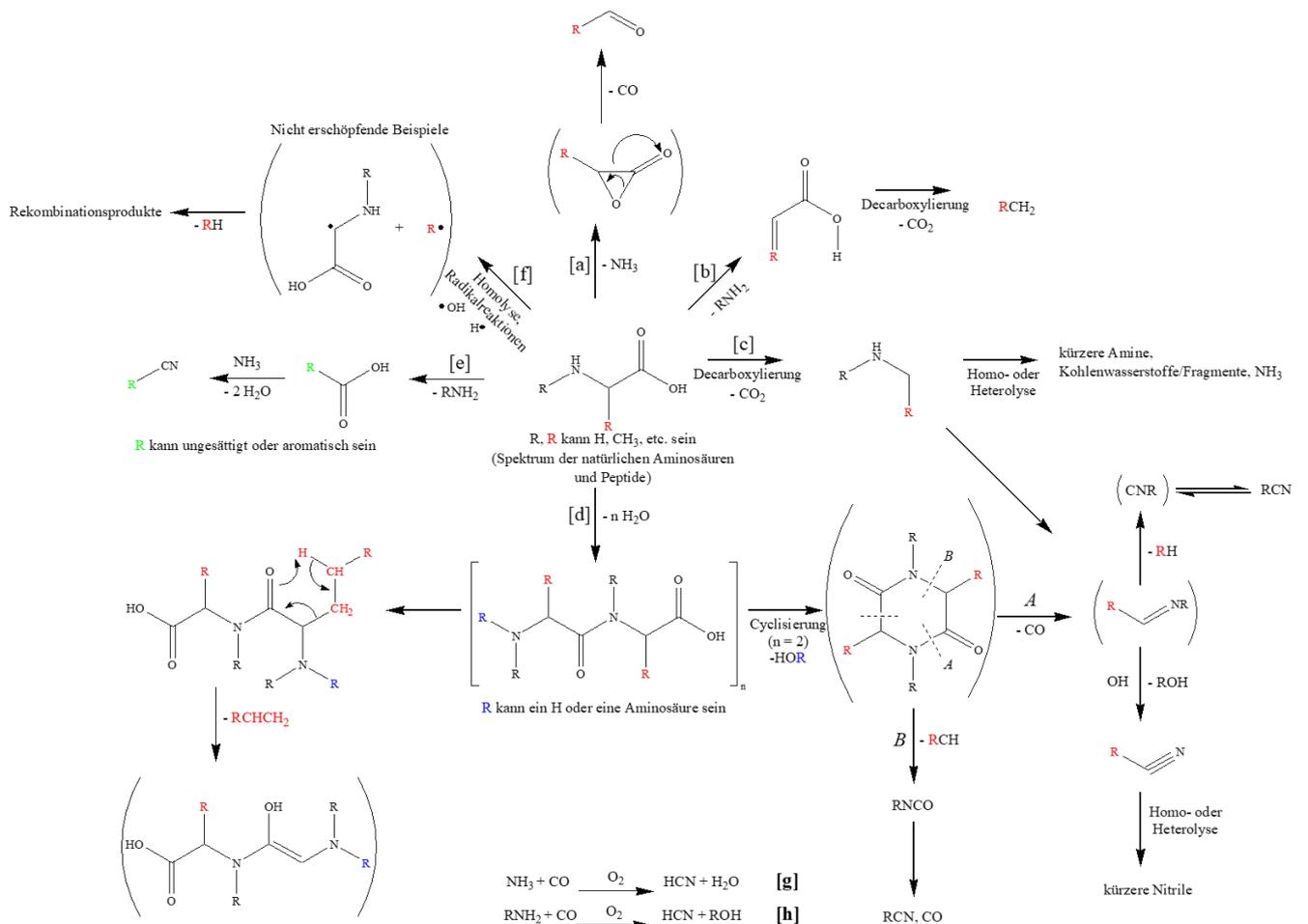


Abbildung 4.11 (Wiederholung): Hauptsächlichste Abbaumechanismen von Aminosäuren unter pyrolytischen und thermooxidativen Bedingungen, eigene Darstellung, unter Verwendung von [95] [96] [97] [98] [99] [102] [104] (mit runden Klammern gekennzeichnete Spezies wurden postuliert, nicht beobachtet)

Abbildung 4.11 zeigt verschiedene mögliche Reaktionswege, welche die Aminosäuren bei der Thermolyse eingehen können. Es sollte beachtet werden, dass die Reaktionen [a]-[f] unter pyrolytischen Bedingungen eine größere Rolle spielen. Unter oxidativen Bedingungen kann nur bedingt eine direkte Aussage über die Reaktionsmechanismen getroffen werden, da deutlich mehr Radikalreaktionen in der Gasphase und im Festkörper sowie nicht eindeutig messbare, direkte oxidative Zersetzungsreaktionen ablaufen können. Aus diesem Grund wird vorrangig, auch in vorstehenden Tabellen nur auf die Reaktionsmechanismen unter pyrolytischen Bedingungen Bezug genommen.

Ein Beispiel für dieses inhomogene Verhalten ist an der Glycinsequenz zu sehen: Während unter pyrolytischen Bedingungen bei Betrachtung der CO-Entwicklung ein offensichtlicher Trend zu erkennen ist, tritt dieser bei der Zersetzung der Stoffe in Luft nicht auf. Außerdem werden meist Reaktionsprodukte betrachtet, die in relativ großen Mengen anfallen (z.B. CO₂, CO, NH₃, HCN). CO₂ entsteht über die Reaktionswege [b] und [c]. CO entsteht über die Reaktionswege [a] und [d] und kommt bei der Pyrolyse von Aminosäuren in deutlich geringeren Mengen vor als CO₂, weshalb diese Mechanismen offensichtlich einen deutlich geringeren Anteil an den Gesamtreaktionen ausmachen. Es sollte beachtet werden, dass aufgrund der Boudouard-Reaktion sekundäres CO auch in Gegenwart von erhitztem kohlenstoffreichem Rückstand und CO₂ gebildet werden kann.

NH₃ wird über die Reaktionswege [b], [c] und [e] gebildet. HCN kann nur direkt über die Reaktionswege [d]A/B und [e] gebildet werden, da die Sekundärbildung über NH₃/RNH₂ und CO hauptsächlich in Gegenwart von O₂ stattfindet. Obwohl es neben den angegebenen Reaktionen auch weitere geben kann, durchlaufen die meisten untersuchten Verbindungen während der Thermolyse einen oder mehrere der genannten Hauptreaktionswege.

Die verzweigt-kettigen Aminosäuren Valin, Leucin und Isoleucin zeigen aufgrund der Reaktionen [d]A und [d]B einen Trend zu mehr Decarboxylierung und verringerter Bildung von CO/organischer Produkte, je größer die Möglichkeit einer Ladungsumverteilung während der Zersetzung aufgrund ihrer verzweigten Struktur ausfällt.

Cystein und Cystin bilden aufgrund des Schwefelanteils höhere Mengen organischer Stoffe, die Reaktionen [b], [c] und [d] sollten von großer Bedeutung sein. Methionin zeigt eine größere Neigung zu den Reaktionen [a], [b] und [c] (mit vollständiger Zersetzung der gebildeten organischen Stoffe), eine Wirkung des Methylgruppen-Substituenten.

Saure Aminosäuren zersetzen sich hauptsächlich durch die Reaktionen [b] und [c], sowie durch die Decarboxylierung der zweiten Säuregruppe. Da geringe Mengen organischer Stoffe emittiert werden, ist eine vollständige Mineralisierung und Rückstandsbildung anzunehmen. L-Glutamin zeigt nach vorheriger Ammoniakelimination einen ähnlichen Trend. Taurin teilt einige dieser Eigenschaften.

Bei Threonin dominiert die Reaktion [a], bei L-Threonin sind auch die Reaktionen [b] und [c] von großer Bedeutung, passend zu den hohen Ausbeuten an gasförmigen organischen Stoffen.

Prolin zeigt niedrige Gesamtausbeuten, die Reaktionen [e] und [f] können die wichtigsten Abbauelemente sein. Darüber hinaus kann eine Art „Quenching“ durch RNH₂ und CO ein Grund für die geringen nachgewiesenen Kohlenoxidgehalten sein. Auch die schnelle, einstufige Zersetzung kann ein Grund für die fehlende Kohlenoxidbildung sein.

Bei Aminosäuren, die (funktionalisierte) Aromaten wie Phenylalanin enthalten, ist bei Thermolysen mit hochmolekularen organischen Rückständen und Produkten zu rechnen. Vor dem Hintergrund der vorliegenden Ergebnisse werden die Reaktionen [a] (Phenylalanin) und [d] (Tyrosin und Tryptophan) als wahrscheinlich angesehen. Dies stimmt mit Beobachtungen von Ablagerungen in der TGA-FTIR-Leitung während der Experimente überein.

Die Aminosäuren mit zusätzlichen Aminogruppen weisen Reste aus Reaktion [d] auf. Das Fehlen von CO ist eine Folge der unvollständigen Zersetzung des gebildeten vernetzten Polymers, wahrscheinlich aufgrund der Wirkung der zusätzlichen Basizität.

Die verschiedenen Glycinderivate neigen dazu, Reaktion [d] (insbesondere die Pfade A/B) einzugehen. Dies ist umso dominanter, je länger das Peptid wird. Auch Reaktion [a] liegt vor, wohingegen Reaktionen [b] und [c] von geringerer Bedeutung sind, wie bereits von Li et al. [102] festgestellt.

Serin neigt dazu, sich durch die Reaktionen [b], [c], [d] zu zersetzen.

Nukleobasen zeigen keine klare Tendenz und sind, obwohl chemisch ähnlich, den Aminosäuren zu unähnlich, um vergleichbare Reaktionswege aufzuweisen.

Hinsichtlich des Schäumungspotentials scheint Reaktion [d] eine wichtige Rolle zu spielen, da ca. die Hälfte der untersuchten Verbindungen diese Reaktion zeigen. Allerdings scheinen verschiedene andere Faktoren eine Rolle zu spielen.

Unter thermooxidativen Bedingungen nehmen jedoch auch Radikalreaktionen einen großen Anteil an der Bildung und Weiterreaktion von Brandfolgeprodukten ein. Zwar dominieren im Brandgut selbst die Pyrolysereaktionen, spätestens beim Eintritt in die Reaktionszone der Flamme werden die zuvor generierten Pyrolysegase jedoch zum großen Teil umgewandelt. Einige Bindungen bleiben jedoch stabil bzw. zu größeren Anteilen erhalten. Hierzu gehören beispielsweise Nitrile, deren Fortbestand nach Abspaltung oder intramolekularer Umlagerung während der Pyrolyse auch durch verschiedene Untersuchungen (vgl. [95] [96] [97] [102]) bestätigt wurde. Es bestehen jedoch auch andere Bildungsreaktionen, wovon einige in Abbildung 4.11 enthalten sind – auch kann Ammoniak nicht nur mit CO reagieren, sondern auch mit organischen Resten:



Weitere Reaktionen dieser Nitrile können auch zur Bildung von HCN und neuen organischen Resten führen.

Werden die Ausbeuten der anorganischen Brandfolgeprodukte und der sich ergebenden Toxizitäten im Bereich des simulierten Entstehungsbrands, also unter thermooxidativen Bedingungen, betrachtet, so zeigen sich folgende Ergebnisse.

Tabelle 6.4: Hauptsächliche Brandfolgeprodukte und Toxizitätswerte der Aminosäuren, Peptide, Nukleotide und weiterer stickstoffhaltiger Moleküle unter Bedingungen des Entstehungsbrandes (TGA) (grau hinterlegt: Nicht-Aminosäuren; grün: polare/neutrale Aminosäuren, gelb: unpolar/hydrophob, blau: basisch (blaue Schrift: zusätzliche Aminofunktion bei anderer Zugehörigkeit), rot: sauer)

Stoffbezeichnung	Ausbeute HCN in mg/g	Ausbeute NH ₃ in mg/g	Ausbeute CO in mg/g	Ausbeute CO ₂ in mg/g	Gesamttoxizität nach NES 713
Adenin	24,76	7,42	61,36	189,84	16,32
Coffein	0,00	1,00	45,63	95,80	1,30
Cyanursäure	0,29	28,88	366,00	32,23	12,57
Cytosin	138,93	12,81	103,82	578,33	81,43
D-Threonin	30,00	9,75	21,69	473,87	18,97
Glycin	168,06	1,64	180,53	816,30	97,24
Glycinanhydrid	8,53	35,30	186,48	9,83	14,65
Glycylglycin	74,78	4,38	0,00	742,25	42,50
Glycylglycylglycin	24,64	27,33	0,18	252,65	18,55
Guanin	81,12	70,04	76,72	135,01	58,75
L-Alanin	n.a.				
L-Arginin	62,80	32,06	174,59	502,98	44,10
L-Asparagin	n.a.				
L-Asparaginsäure	38,83	37,86	25,44	375,31	28,81
L-Cystein	103,11	44,79	6,59	200,47	65,10
L-Cystin	14,73	80,40	112,03	260,79	24,63
L-Glutamin	148,38	13,78	132,76	786,91	87,51
L-Glutaminsäure	0,05	13,90	78,46	528,22	4,30
L-Histidin	159,12	34,08	318,32	1116,97	100,90
L-Isoleucin	11,57	4,72	53,39	208,67	8,40
L-Leucin	15,32	42,37	10,56	147,72	16,19
L-Lysin	16,11	25,39	60,11	364,96	14,75
L-Methionin	18,11	35,04	5,12	18,75	16,27
L-Phenylalanin	2,99	9,52	38,60	284,55	4,24
L-Prolin	17,96	1,81	93,05	124,76	12,17
L-Serin	4,77	21,37	38,26	189,60	7,25
L-Threonin	30,67	14,93	28,54	424,18	20,36
L-Tryptophan	55,40	2,68	343,78	935,87	38,46
L-Tyrosin	15,99	0,00	209,45	461,72	13,26
L-Valin	27,88	1,28	40,33	279,57	16,59
Melamin	0,24	1,86	63,47	100,78	1,78
Taurin	0,00	101,57	34,73	54,46	32,24
Thymin	12,47	10,54	83,23	263,68	10,54
Uracil	12,87	14,11	52,55	290,05	10,79

Unter den untersuchten verzweigt-kettigen Aminosäuren weist L-Valin aufgrund der Zugänglichkeit seiner Seitenkette für Radikalreaktionen die höchste CO₂-Freisetzung unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre auf. Es ist die einzige Aminosäure in dieser Gruppe, die in einem thermooxidativen Umfeld CO₂ im zweiten Schritt abgibt. Dieser subtile Unterschied ist bei der Pyrolyse nicht offensichtlich, was auf verschiedene Reaktionswege abhängig von den atmosphärischen Bedingungen hinweist. Dies begründet auch die Unterschiede zwischen Leucin und Isoleucin. Die Fähigkeit, Übergangszustände zu stabilisieren und sterische Hinderung tragen zu den Unterschieden in der Kohlenoxidbildung zwischen diesen ähnlichen Substanzen bei. Es besteht jedoch ein deutlicher Trend, unabhängig von der umgebenden Atmosphäre.

Im Allgemeinen kann keine direkte Verbindung zwischen der aliphatischen Seitenkette und der Bildung von CO und CO₂ nachgewiesen werden. Lange Seitenketten in Kombination mit Ringssystemen, wie sie in L-Histidin und L-Tryptophan vorkommen, führen dazu, dass ein beträchtlicher Anteil des im Molekül gebundenen Kohlenstoffs in Kohlenstoffoxide umgewandelt wird. Dadurch steht dieser Kohlenstoff nicht mehr für die Bildung von HCN, organischer Substanz und Ruß zur Verfügung. Verbindungen, die eine vergleichsweise hohe Umwandlungsrate von Kohlenstoff zu CO₂ aufweisen, zeigen auch die höchsten CO-Ausbeuten, obwohl die CO-Mengen deutlich unter den CO₂-Werten liegen.

Bei der in obenstehender Tabelle nicht aufgeführten Pyrolyse wird insgesamt eine geringere Menge der freigesetzten Kohlenoxide in CO und CO₂ umgewandelt. Im Allgemeinen werden während der Pyrolyse lediglich 10-40 % dieser Umwandlung von Kohlenstoff zu CO₂ gemessen.

Ausnahmen von diesem Muster zeigen die CO₂-Ausbeuten der Nucleobasen Thymin und Uracil, die unter nicht-oxidativen Bedingungen etwa um 70 % höher sind als unter oxidativen Bedingungen. Des Weiteren zeigt Taurin eine untypische Verhaltensweise, da unter pyrolytischen Bedingungen etwa siebenmal mehr CO₂ freigesetzt wird als unter oxidativen Bedingungen. L-Asparaginsäure zeigt hingegen unter beiden atmosphärischen Bedingungen ungefähr gleiche Mengen an CO₂.

Es fällt auf, dass Stickstoffverbindungen, die bei der Thermooxidation hohe CO₂-Ausbeuten aufweisen, diese hauptsächlich während der dritten Zersetzungsstufe freisetzen. Dies kann durch eine vorherige interne Vernetzung erklärt werden, die zu einem kohlenstoffreichen Rückstand führt. Bei den gasförmigen Emissionen während dieses Prozesses werden hauptsächlich NH₃, HCN und H₂O detektiert. Die Oxidation des kohlenstoffreichen Rückstands, der nach der internen Vernetzung in den Vorstufen entstanden ist, geschieht bei ungefähr 400 °C. Unter nicht-oxidativen Bedingungen ist dies jedoch nicht messbar, weshalb die CO₂-Ausbeuten unter N₂ besonders niedrig sind. Dies gilt insbesondere für L-Glutamin und Cytosin, die nur 11 bzw. 13 % der CO₂-Ausbeuten in einer stickstoffhaltigen Atmosphäre aufweisen, verglichen mit den CO₂-Ausbeuten unter oxidativen Bedingungen. L-Histidin, Glycin und L-Tryptophan zeigen sogar nur 2 % dieser maximalen, unter thermooxidativen Bedingungen gemessenen CO₂-Ausbeuten.

Ähnlich wie bei CO₂ entsteht auch CO hauptsächlich während der dritten Zersetzungsstufe (typischerweise bei Temperaturen von 300-400°C) während der Thermooxidation. Allerdings fallen die CO-Ausbeuten deutlich geringer aus als jene des CO₂. Unter nicht-oxidativen Bedingungen sind die CO-Ausbeuten besonders gering und entsprechen nur etwa 0,5 bis 6 % der Ausbeuten unter oxidativen Bedingungen.

Im Allgemeinen zeigen Verbindungen mit (aromatischen) Ringsystemen wie Cyanursäure oder Aminosäuren und Peptide mit langen, heteroatomreichen Ketten hohe Mengen an CO. Bei Cyanursäure steht dies jedoch im Gegensatz zu einer vergleichsweise geringen Menge an CO₂. Der in der Literatur postulierte Trend, dass bei Zersetzungsreaktionen von Verbindungen mit Alkylketten besonders hohe Mengen an CO entstehen, konnte anhand der durchgeführten Experimente nicht bestätigt werden (vgl. [98]).

Bei der Betrachtung der in vorstehender Tabelle nicht aufgeführten organischen Stoffe ist zu berücksichtigen, dass diese trotz des beheizten Übergangs nicht vollständig in das FTIR gelangen könnten, sondern sich ggf. teilweise in der Zuleitung ablagern. Dies gilt insbesondere für halb- oder praktisch nichtflüchtige organische Stoffe wie höhermolekulare PAK. Darüber hinaus werden einige Stoffe an diesen Ablagerungen absorbiert.

Grundsätzlich werden keine reinen oder einzelnen organischen Verbindungen gebildet, die mit den verwendeten Geräten separat nachgewiesen werden können. Meist liegt ein Gemisch aus Alkanen (z.B. Methan), Aminen, Nitrilen und Aldehyden oder Ketonen vor, die spektral überlagern und unterschiedliche Absorptionskoeffizienten aufweisen. Aufgrund der vorgenannten Faktoren kann keine Quantifizierung durchgeführt werden. Betrachtet man die Signalintensitäten organischer Zersetzungsprodukte, so fällt auf, dass diese hauptsächlich während der ersten Zersetzungsstufe anfallen, wobei sich die Zersetzung unter oxidativen und nicht-oxidativen Bedingungen nur geringfügig unterscheidet. Diese Befunde sind auf die Spaltung stabiler Fragmente mit niedriger Bindungsenergie oder auf radikalisch angreifbare Stellen wie tertiäre Kohlenstoffe zurückzuführen. Dies gilt insbesondere für L-Leucin und L-Isoleucin. Da nur sehr geringe Mengen an CO und CO₂ bei der Zersetzung dieser Moleküle entstehen, ist daher davon auszugehen, dass die aliphatischen Seitenketten der Moleküle hauptsächlich in organische Produkte umgewandelt werden. Bei L-Valin sind große Anteile organischer Analyten jedoch nur unter nicht-oxidativen Bedingungen nachweisbar. Eine andere Möglichkeit ist eine geringere Aktivität der aus der Valinzersetzung resultierenden Fragmente im IR-Bereich. D- und L-Threonin weisen auch unter oxidativen Bedingungen relativ hohe Intensitäten an organischen Produkten auf. Bei D-Threonin werden unter nicht-oxidativen Bedingungen im Vergleich zu oxidativen Bedingungen nur etwa 75 % der organischen Abbauprodukte nachgewiesen. Im Fall von L-Threonin können unter Pyrolysebedingungen nur 60 % der gebildeten organischen Bestandteile im Vergleich zu einer Umgebung mit 21 % Sauerstoff nachgewiesen werden.

Es zeigt sich, dass die Substanzen, welche relativ niedrige CO- und CO₂-Ausbeuten unter thermooxidativen Bedingungen zeigen, größere organische Peakflächen aufweisen. Das Gleiche passiert unter pyrolytischen Bedingungen. Umgekehrt führen Stoffe mit relativ großen CO- oder CO₂-Ausbeuten zu geringeren Mengen an organischen Zersetzungsprodukten. Bezüglich der festen, nach Durchführung der TG im Tiegel verbleibenden Rückstände ist anzumerken, dass diese unter thermooxidativen Bedingungen relativ gering ausfallen (ca. 1-5 Gew.-%) und daher kaum berücksichtigt werden müssen. Unter pyrolytischen Bedingungen sind diese Rückstände jedoch oft größer und erreichen bis zu 30 Gew.-% der verwendeten Stoffmenge. Stoffe, die einen relativ großen Rückstand aufweisen, zeigen entsprechend geringere organische, CO- und CO₂-Ausbeuten. Dies gilt insbesondere für Cytosin, Glycin, Glycylglycin, Glycylglycylglycin, L-Glutamin, L-Histidin und L-Tryptophan, deren Reste zwischen 16-32 % der eingesetzten Gesamtmasse liegen. Damit sind, wie auch aus den Voruntersuchungen zur Intumeszenz zu vermuten war, hier die Voraussetzungen für die Bildung stabiler, kohlenstoffhaltiger Rückstände gegeben. Werden nur die Glycinderivate betrachtet zeigt sich ein weiterer interessanter Trend bezüglich der CO₂-Ausbeuten und auch der Toxizität: Mit längerer Kettenlänge bzw. einer höheren Monomeranzahl im Peptid sinken beide vorgenannten Parameter, passend zur beobachteten Intumeszenz.

Insgesamt entsteht bei der Zersetzung insbesondere langer aliphatischer Ketten eine erhöhte Menge an organischen Zersetzungsprodukten. Darüber hinaus ist in untenstehender Abbildung eine direkte Abhängigkeit der Menge an organischen Zersetzungsprodukten und der CO- bzw. CO₂-Ausbeute erkennbar. Die Abhängigkeit ist jedoch exponentiell: Die Umwandlung von Kohlenstoff in seine anorganischen Oxide folgt der Formel

$$\begin{aligned} \text{Umsetzung(C zu CO + CO}_2) \\ = -14,8 \ln(\text{Signalfläche}_{\text{Organische Zersetzungsprodukte}}) + 64,9 \end{aligned} \quad (8)$$

mit einem Korrelationsfaktor von $R^2 = 0,98$ für Stoffe mit langen, aliphatischen Ketten (Rautenformen, lange aliphatische Ketten).

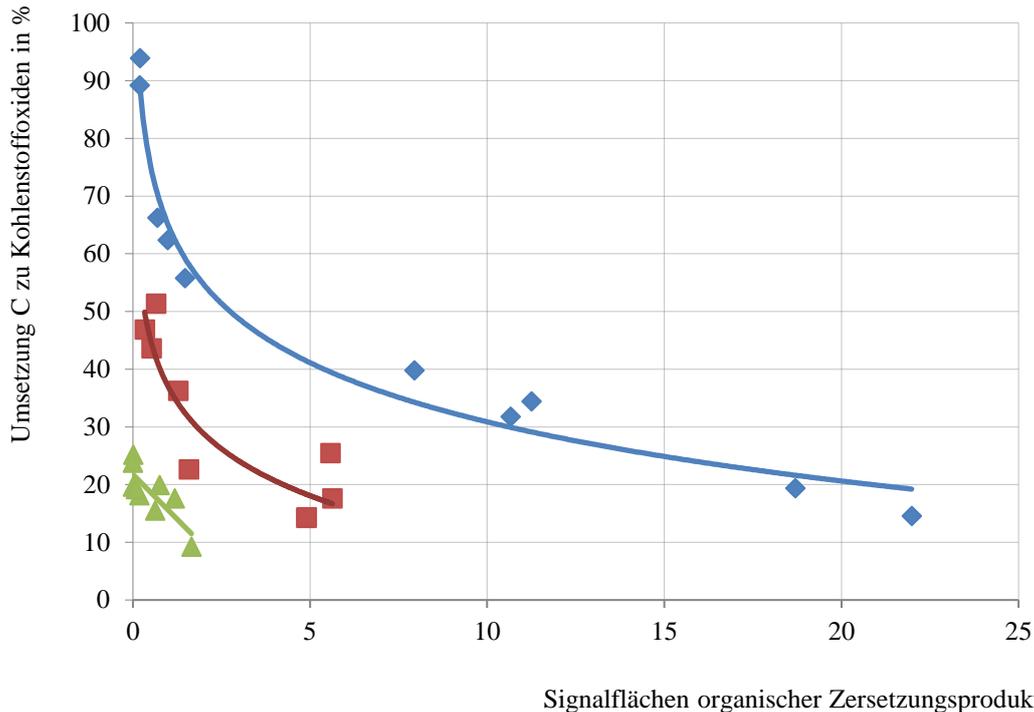


Abbildung 6.5: Abhängigkeiten der organischen flüchtigen Produkte von der Umwandlung von C zu CO und CO₂ in thermooxidativer Umgebung (Rautenformen: Stoffe mit langen, aliphatischen Ketten, Quadrate: Stoffe mit Stickstoffringsystemen, Dreiecke: schwefelhaltige Verbindungen)

In obenstehender Abbildung ist zu erkennen, dass auch bei Stoffen mit Stickstoffringsystemen und schwefelhaltigen Verbindungen unterschiedliche Beziehungen zwischen den Peakflächen der organischen Verbindungen und dem in CO und CO₂ umgewandelten Kohlenstoffanteil bestehen. Generell nimmt mit einer Abnahme des umgesetzten CO₂- und CO-Anteils die Peakfläche der organischen Verbindungen zu. Die mit Quadraten und Dreiecken gekennzeichneten Daten zeigen Stickstoffringsysteme und schwefelhaltige Verbindungen. Der mathematische Zusammenhang ist

$$\begin{aligned} \text{Umsetzung(C zu CO + CO}_2) \\ = -11,7 \ln(\text{Signalfläche}_{\text{Organische Zersetzungsprodukte}}) + 36,9 \end{aligned} \quad (9)$$

mit einem R^2 von 0,83 (Quadrate, Stickstoffringsysteme) und

$$\begin{aligned} \text{Umsetzung(C zu CO + CO}_2) \\ = -6,2 \cdot \text{Signalfläche}_{\text{Organische Zersetzungsprodukte}} + 21,8 \end{aligned} \quad (10)$$

mit einem R^2 von 0,65 (Dreiecke, schwefelhaltige Verbindungen).

Obwohl die Korrelation unterschiedlich stark ist, weisen die Daten auf einen Zusammenhang zwischen Struktur und Degradationsprozess hin. Da die Peakfläche organischer Emissionen nur ein Summenfaktor ist, der einerseits vom IR-Absorptionsverhalten der Analyten abhängig ist und andererseits aufgrund von Kondensationseffekten nicht alle bei der Thermolyse gebildeten organischen Stoffe gemessen werden können, handelt es sich nur um eine Schätzung der Umwandlung in organische Stoffe im Vergleich zur Bildung von Kohlenoxiden. EC- und IR-Sensordaten unterstützten jedoch die Schätzungen durch die FTIR-Peakfläche und die CO/CO₂-Bestimmung, wodurch die Fehlerwahrscheinlichkeit eingengt wurde.

Die Gesamtausbeuten an HCN fallen bei den Aminosäuren unter Bedingungen des Entstehungsbrandes sehr unterschiedlich aus. Glycin und L-Histidin überschreiten unter oxidativen Bedingungen 150 mg g⁻¹, kaum 3 % dieser Ausbeuten sind jedoch bei der Pyrolyse nachweisbar. Guanin und L-Cystein haben auch unter oxidativen Bedingungen eine relativ hohe HCN-Ausbeute, die knapp über 100 mg g⁻¹ beträgt. In N₂ sind jedoch nur etwa 30 % der HCN-Ausbeute bei Guanin nachweisbar. L-Cystein hat unter beiden Brandbedingungen ungefähr die gleiche HCN-Ausbeute, was mit dem zersetzungsmodifizierenden Verhalten von Schwefel zusammenhängen könnte. Der in der Molekülstruktur enthaltene Schwefel könnte analog zur Rolle des Sauerstoffs wirken. L-Glutamin zeigt während der Thermolyse relativ hohe HCN-Ausbeuten, jedoch sinkt die HCN-Ausbeute unter pyrolytischen Bedingungen auf 13 % der in Luft gebildeten Menge. Die HCN-Ausbeuten der verbleibenden Moleküle sind deutlich geringer und liegen meist bei oder unter 20 mg g⁻¹.

HCN wird hauptsächlich bei der Zersetzung bei 100-200°C (normalerweise erster Thermolyse-schritt) und bei 300-400°C (normalerweise dritter Schritt) gebildet. Dies widerspricht einigen in der Literatur gefundenen Bildungsmechanismen, bei denen nur hohe Temperaturen zur HCN-Bildung zu führen scheinen [97] [205] [206]. Dieses Verhalten resultiert aus der Funktionsweise der TGA, bei der durch langsames Erhitzen der Stickstoffgehalt des jeweiligen Brandgutes relativ früh freigesetzt werden kann, wie es bei der schwelenden Zersetzung der Fall wäre. Mit Ausnahme von L-Tyrosin, das unter pyrolytischen Bedingungen eine etwa 30 % höhere HCN-Ausbeute aufweist als unter thermooxidativen Bedingungen, kann davon ausgegangen werden, dass Sauerstoff ein Initiator für die HCN-Bildung ist.

Weitere Experimente mit wechselnden Atmosphären zwischen 2 und 15 Vol.-% Sauerstoff und Gasflüssen von 10 bis 40 ml min⁻¹ zeigen keine weitere Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt, die Ausbeuten an HCN sind ähnlich denen bei 21 Vol.-% Sauerstoff. Dies könnte an den geringen Brandgutmassen liegen, da das Sauerstoffangebot selbst bei niedrigen Volumenanteilen gegenüber der oxidierbaren Masse groß ist (ausreichendes Äquivalenzverhältnis) und somit wenig Einfluss hat (vgl. auch [47]). Berechnet mit 2 Vol.-% und 10 ml min⁻¹ sollte die Sauerstoffmenge während der kurzen Zersetzungszeit von wenigen Minuten jedoch zu Produkten unterbelüfteter Reaktionen führen, die im Experiment auch mit großen Rückstandsniederschlagsmengen auf dem Übergangsstück zur EGA korrelieren. Daraus lässt sich schließen, dass bereits geringe Sauerstoffmengen einen großen Einfluss auf Reaktionsmechanismen haben und – zumindest bei langsamer Thermooxidation – zu einer ungehinderten HCN-Bildung führen. Die Annahme, dass bei Schwel- und Entstehungsbränden aufgrund geringen Sauerstoffstroms näherungsweise von pyrolytischen Bedingungen ausgegangen werden kann, ist somit für das Brandfolgeprodukt HCN fraglich.

NH₃ gehört im Rahmen dieser Forschung zu den häufigsten entstandenen Spezies, insbesondere unter pyrolytischen Bedingungen. Die maximale Ausbeute in % findet sich bei Taurin (95 % Umwandlungsrate von N zu NH₃), während die Nukleobase Cytosin die höchste gravimetrische

Menge aufweist. Fast 400 mg g^{-1} werden unter N_2 freigesetzt, aber nur etwa 40 % dieser Ausbeute sind unter oxidativen Bedingungen nachweisbar. Als nächstes folgt Guanin mit einer NH_3 -Ausbeute von knapp 300 mg g^{-1} in N_2 , in Luft ist diese Ausbeute um ca. 80 % geringer. Cyanursäure hat auch eine um fast 80 % höhere Ausbeute (absolute Menge ca. 200 mg g^{-1}) in N_2 im Vergleich zu oxidativen Bedingungen. Diese Moleküle weisen sehr ähnliche, stickstoffreiche Strukturen auf – andere Nukleobasen (z.B. Adenin, Thymin, Uracil) zeigen jedoch nicht das gleiche Verhalten. Ein Trend kann nicht festgestellt werden.

Bei den meisten Aminosäuren ist die Menge gebundenen Stickstoffs deutlich geringer, ebenso wie die NH_3 -Ausbeuten. Darüber hinaus führt die Vielfalt der Strukturen zu sehr unterschiedlichem Thermolyseverhalten. Glycin hat in N_2 eine fast 99 % höhere Ammoniakausbeute als in Luft. Nur Taurin weist mit etwa 100 mg g^{-1} in beiden Atmosphären eine ähnliche Ausbeute an NH_3 auf, was möglicherweise damit erklärt werden könnte, dass die Aminogruppe des Taurins, die an eine relativ lange aliphatische Kette gebunden ist, leichter abgespalten werden kann. Dies bietet auch einen Erklärungsansatz für den hier ausbleibenden HCN-Nachweis.

Es zeigt sich zumindest bei den Reaktionen unter nichtoxidativen Bedingungen für einige Brandgüter eine schwache direkte Korrelation zwischen einem erhöhten Anteil an gebundenem Stickstoff im Molekül und erhöhten NH_3 -Ausbeuten. Dies lässt sich für die ebenfalls stickstoffhaltigen Verbindungen Adenin, Melamin, Koffein, L-Histidin und L-Arginin nicht bestätigen. Allerdings zeigen diese Substanzen auch einen Unterschied in der Stickstoffdichte, sowohl aufgrund der Menge als auch der Lokalisation, im Vergleich zu den meisten anderen untersuchten Verbindungen. Dies könnte zu einem anderen Zersetzungsverhalten und zur Entwicklung von Produkten wie molekularem Stickstoff führen. Da mittels FTIR keine Stickoxide nachgewiesen werden konnten (und durch Sensoren/MS nur Spuren Mengen, übereinstimmende Befunde in der Literatur [97]; thermisches NO_x wird in TGA-Experimenten nicht erwartet, sodass sämtliches NO_x aus der Aminogruppe entstehen müsste) und entstehendes N_2 mittels Massenspektrometrie nicht vom Hintergrund unterschieden werden konnte, würde die Bestätigung einen anderen Versuchsaufbau mit Argon oder Helium als Inertgas erfordern. Dies konnte in dieser Arbeit nicht untersucht werden. Der schwache Zusammenhang wird für die weiteren, nicht im obenstehenden Text als herausstechend beschriebenen Brandgüter im Folgenden dargestellt:

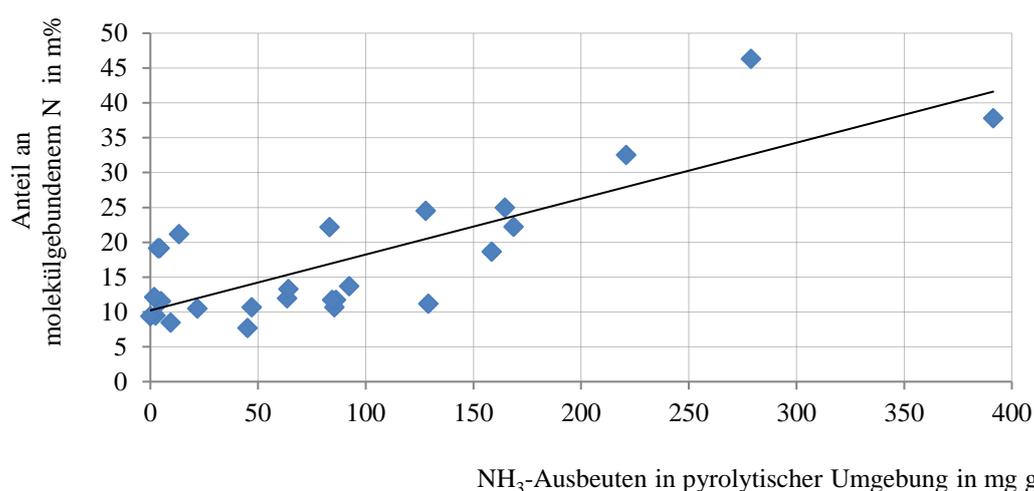


Abbildung 6.6: Abhängigkeit der NH_3 -Ausbeuten vom Anteil an gebundenem Stickstoff

Im Gegensatz zur Umwandlung zu NH_3 , zeigt die Umsetzung des Stickstoffgehaltes im Molekül zu HCN keine klaren Tendenzen bezüglich der Reaktionsbedingungen. Ein Trend ist, dass die HCN-Ausbeuten unter oxidativen Bedingungen oft über jenen unter reiner Stickstoffatmosphäre liegen. Bei NH_3 ist dies umgekehrt, hier wird unter Pyrolysebedingungen signifikant

mehr freigesetzt. Es könnte angenommen werden, dass eine erhöhte HCN-Ausbeute aus der Reaktion von CO mit zuvor gebildetem NH₃ resultiert:



Kohlenoxide treten deutlich häufiger auf, wenn die Zersetzung an Luft erfolgt, was den Trend zu höheren HCN-Ausbeuten erklären würde. Diejenigen Verbindungen, die während der Pyrolyse höhere CO-Verhältnisse bilden, zeigen oft auch relativ hohe Ausbeuten an HCN in N₂-Atmosphäre. Würde HCN direkt aus NH₃ gebildet werden, müsste die in 21 % Sauerstoff gebildete Menge an HCN-N und NH₃-N der in 0 % Sauerstoff entwickelten Menge an NH₃-N entsprechen, dieser ähneln oder dieser im Verhältnis proportional sein. Dies lässt sich in den meisten Fällen nicht bestätigen. Die zu vergleichenden Werte weichen bis auf die Werte von L-Arginin stark voneinander ab. Es kann beispielsweise angenommen werden, dass HCN auch direkt durch eine Reaktion der Amidgruppe des Edukts (NH₃-Vorstufe) mit CO entsteht (Formel 12).



Es kann jedoch auch notwendig sein, komplexere Zusammenhänge, mehr mögliche Vorstufen und Reaktionsmechanismen anzunehmen. Darüber hinaus sind unter thermooxidativen Bedingungen Gasphasenreaktionen mit radikalischen Reaktionsketten zu erwarten – dies würde auch die Bedeutung von selbst in Spuren vorhandenen Sauerstoffs erklären, welcher die Bildung des besonders seltenen und daher geschwindigkeitsbestimmenden [4] OH·-Radikals fördert.

Außer den stickstoffhaltigen, anorganischen Spezies wurden bei erhöhten Temperaturen auch Isocyanate und Nitrile gefunden. Diese lassen sich durch Überlagerung im FTIR jedoch nicht näher differenzieren oder deren Ausbeute bestimmen.

Die Toxizität der Aminosäuren unter Schwelbrand- bzw. Entstehungsbrandbedingungen streut stark – einige Stoffe überschreiten den toxischen Wert von 1 nur knapp, Histidin und Glycin zeigen jedoch Werte von ca. 100.

Es besteht bezüglich der Brandfolgeprodukte kein klarer Trend – so liefern einige basische bzw. mit einer zusätzlichen Aminogruppe versehene Aminosäuren höhere Ausbeuten an HCN, jedoch bestehen auch immer dem gegenüberstehende Einzelfälle wie z.B. Lysin. Auch Arginin weist, trotz einem der höchsten Stickstoffgehalte der betrachteten Aminosäuren, keinen Spitzenwert bei den HCN- und NH₃-Ausbeuten auf. Relevant für die Toxizität im Brandverlauf ist auch die nötige Temperatur und der korrespondierende Schritt in der TG – hier zeigt sich gem. im Anhang enthaltener Tabelle A.20, dass bei den allermeisten Verbindungen innerhalb der ersten bzw. zweiten Stufe, entsprechend einer gemittelten Temperatur von ca. 285 °C, der Toxizitätsindex von 1 bereits überschritten wird.

Bei Betrachtung der Einzelergebnisse ist auffällig, wie häufig NH₃ – eine in der Brandwissenschaft aufgrund der verhältnismäßig geringen stoffspezifischen Toxizität meist wenig beachtete Spezies – für das Erreichen des toxischen Grenzwertes nach NES 713 verantwortlich oder zumindest daran beteiligt ist. Bei 6 Verbindungen ist NH₃ bestimmend, bei weiteren 16 zusammen mit HCN maßgeblich. Dies entspricht annähernd 70 % der untersuchten Brandgüter dieser Gruppe. HCN erreicht einen geringfügig höheren Wert (75 %), CO ist nur bei zwei Verbindungen (Coffein und Melamin) von größerer Bedeutung. Diese sind ebenfalls vergleichsweise stabile, komplexe Stoffe mit Stickstoffheterocyclen.

Hier zeigt sich erneut ein Trend innerhalb der Glycinderivate. Nicht nur sinkt, wie bereits festgestellt, mit zunehmender Kettenlänge die Gesamtoxität im simulierten Entstehungsbrand, auch steigt die zum Erreichen eines Toxizitätswerts von 1 nötige Zersetzungstemperatur. Dieser Trend kann auf die zunehmende Molekülstabilität durch die Peptidbindungen zurückgeführt werden.

6.1.2 Unterventilierter Vollbrand der Aminosäuren, Peptide, Nukleotide und weiterer stickstoffhaltiger Moleküle

Als besonders relevanter Teil des Brandverlaufs wird der unterventilierte Vollbrand im Rahmen dieser Arbeit, begonnen mit den anorganischen Brandfolgeprodukten, betrachtet.

Insgesamt streuen die Werte bezüglich der Ausbeuten von HCN und NH₃ extrem – während teils der Nachweis von HCN ausbleibt oder im niedrigen Bereich von 3 mg/g liegt, kann bei der stickstoffreichen Verbindung Adenin beispielsweise 150 mg/g gefunden werden. Die NH₃-Ausbeute schwankt im selben Bereich. Die Umwandlungseffizienz des Brandgutstickstoffs in diese anorganischen Spezies kann sowohl <10 %, aber auch bis zu 70 % betragen.

Das Verhältnis zwischen den Ausbeuten des Brandgutstickstoffs, welcher in NH₃ und in HCN umgewandelt wird, bewegt sich im Median um 1,2. Stickoxide lassen sich nicht nachweisen, sodass diese keine Rolle spielen, elementarer Stickstoff ist aufgrund der Nutzung synthetischer Luft und der hierzu nicht ausreichend sensitiven und selektiven Analytik nicht messbar.

Es wird meist beim simulierten Vollbrand eine in etwa gleiche, oder zumindest in einer Größenordnung befindliche, Menge an NH₃ und HCN emittiert. Jedoch bestehen teils extreme Abweichungen, welche auch nicht direkt mit offensichtlichen Eigenschaften wie etwa erhöhten Stickstoffanteilen im Molekül oder zusätzlichen Aminogruppen zusammenhängen. Valin beispielsweise zeigt bezüglich des gebundenen Stickstoffs keinerlei Besonderheiten, jedoch entsteht hier ein deutlicher Überschuss an NH₃ gegenüber HCN. Da auch bei der VCI-Verbrennungsapparatur eine oxidierende Atmosphäre vorliegt ist die Annahme, dass zur Entstehung von NH₃ in relevanten Mengen reduzierende Umgebungsbedingungen notwendig sind [81], für diesen Fall widerlegt.

Das Brandfolgeprodukt CO tritt, verglichen zu HCN und NH₃, bei Aminosäuren, deren Peptiden, den Nukleotiden und auch Melamin, Cyanursäure und Coffein deutlich gleichförmiger auf. Die absoluten Ausbeuten bewegen sich zwischen etwa 55 und 82 mg CO/g Brandgut. Die Umwandlungseffizienz des Brandgutkohlenstoffs ist hingegen uneinheitlicher – die Werte schwanken zwischen 4,55 % und 17,03 % $m(\text{C-CO})/m(\text{C-Brandgut})$. Die meisten Werte liegen jedoch zwischen 5 und 7 %, sodass die hohe Bandbreite auf Ausreißer zurückgeführt werden kann. Das in der Literatur [81] postulierte Verhältnis zwischen den Ausbeuten an CO und HCN von 13:1 lässt sich nicht bestätigen – nur Cytosin liegt in diesem Bereich, während alle anderen Stoffe der Brandgutgruppe teils extrem (0,46-27,14:1) hiervon abweichen.

CO₂ wird bei der Brandgutgruppe mit Ausbeuten zwischen ca. 570 und 1840 mg/g emittiert. Die Umwandlungseffizienz des Brandgutkohlenstoffs in Kohlendioxid schwankt stark, ähnlich derer des COs, hier zwischen Werten von ca. 57 und 93 %. Entsprechend verbleiben teils große Mengen an Brandgutkohlenstoff (37,5 %), teils stehen unter 0,5 % für die Bildung weiterer Kohlenstoffverbindungen (nach Berücksichtigung des C-HCNs) zur Verfügung.

Das Verhältnis zwischen den Kohlenstoffoxid-Ausbeuten ist bei den meisten Aminosäuren auffallend vergleichbar. Insgesamt beläuft es sich gemäß Tabelle A.15 auf $0,09 \pm 0,03$. Hier scheint somit tatsächlich eine gewisse Abhängigkeit zu bestehen.

Einige Verbindungen zeigen einen hohen Anteil an Kohlenstoff, dessen Verbleib durch die Kohlenoxide und kalibrierte Substanzen im GC-MS nicht geklärt werden kann. Da bei den herrschenden Temperaturen in Verbindung mit der thermooxidativen Atmosphäre in der VCI-Verbrennungsapparatur kein Kohlenstoff in der Apparatur verbleibt ist davon auszugehen, dass sich der Rest vorrangig als fester oder sehr schwer flüchtiger, mit der verwendeten Technik nicht im GC-MS erfassbarer oder kalibrierter Rückstand an den Wandungen der Glasübergänge abgesetzt hat.

Acetocyanohydrin, als erstes der hier einzeln betrachteten detektierten organischen Brandfolgeprodukte, wird bei nahezu jedem Brandgut nach Verbrennungsexperimenten in der VCI-Verbrennungsapparatur detektiert. Zumindest bei einem Teil der Gesamtmenge der Verbindung ist anzunehmen, dass es sich um ein Reaktionsprodukt von Aceton und HCN an der Silicageloberfläche bei der Probenaufbereitung handelt. Allerdings wäre dann anzunehmen, dass ein vergleichsweise direkter Zusammenhang zwischen detektiertem HCN und Acetocyanohydrin, soweit keine Verdrängung des HCNs durch weitere adsorbierte Verbindungen stattfindet, besteht. Dies kann jedoch auch bei ähnlichen Substanzen mit sonst vergleichbaren Brandfolgeprodukten und Ausbeuten an möglicherweise verdrängenden Substanzen nicht nachgewiesen werden. Daher ist anzunehmen, dass es auch als direktes Brandfolgeprodukt entsteht.

Die bei dieser Brandgutgruppe emittierte Ausbeute schwankt stark – zwischen einem völlig fehlenden Nachweis und geringen Mengen (ca. 0,5 mg/g) bis hin zu fast 400 mg/g, welche sicherlich maßgeblich auf oben genannte Reaktionen zurückführbar sind, zeigt sich eine hohe Schwankungsbreite. Erneut besteht kein Zusammenhang zwischen der Struktur oder dem Stickstoffgehalt der Brandgüter und den Ausbeuten dieses Brandfolgeprodukts.

Tabelle 6.5: Organische Brandfolgeprodukte der Aminosäuren, Peptide, Nukleotide und weiterer stickstoffhaltiger Moleküle unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur) (grau hinterlegt: Nicht-Aminosäuren; grün: polare/neutrale Aminosäuren, gelb: unpolare/hydrophob, blau: basisch (blaue Schrift: zusätzliche Aminofunktion bei anderer Zugehörigkeit), rot: sauer)

Stoffbezeichnung	Ausbeute Acridin in mg/g	Ausbeute Benzol in mg/g	Ausbeute Benzonitril in mg/g	Ausbeute Biphenyl in mg/g	Ausbeute Inden in mg/g	Ausbeute Isochinolin in mg/g	Ausbeute Naphthalin in mg/g	Ausbeute Naphthalin- 1-carbonitril in mg/g	Ausbeute Pyridin in mg/g	Ausbeute Styrol in mg/g	Ausbeute Toluol in mg/g
Adenin		0,15	0,06	0,02			0,09	0,05			
Coffein		0,61	0,39						2,07		
Cyanursäure		0,08	0,12	0,04			0,10	0,09			
Cytosin		0,33	0,15								0,22
D-Threonin	0,05	7,64	2,70	0,33	0,30	0,79	2,73	0,27	3,36	0,56	
Glycin		0,46	0,26	0,10		0,28	0,28	0,09			
Glycinanhydrid		0,53	0,18								
Glycylglycin		0,70	0,30			0,25	0,20	0,06	0,38		
Glycylglycylglycin		0,70	0,27				0,04		0,51		
Guanin		0,25	0,08			0,02	0,02	0,03			
L-Alanin		0,65	0,56	0,06		0,34	0,32	0,08		1,05	1,32
L-Arginin	0,20	5,45	3,45	0,14	0,17	0,77	1,79	0,51		0,27	
L-Asparagin	0,14	4,97	4,29	0,18	0,20	0,50	1,42	0,47	2,97	0,40	
L-Asparaginsäure		6,25	4,18	0,14	0,25	1,05	1,54	0,55		0,38	5,84
L-Cystein	0,03	2,67	1,14	0,10	0,03	0,06	0,61	0,18	0,82	0,08	0,22
L-Cystin		2,01	0,79				0,20	0,08	0,29		
L-Glutamin	0,16	6,06	3,80	0,19	0,21	0,54	1,71	0,49	3,09	0,46	
L-Glutaminsäure		6,16	3,99	0,17	0,23	0,80	1,63	0,52		0,42	0,42
L-Histidin		1,60	1,50	0,12		0,25	0,57	0,13	3,23	0,03	
L-Isoleucin		37,87	1,12	0,88	1,36	0,14	9,89	0,23		3,96	4,20

Stoffbezeichnung	Ausbeute Acridin in mg/g	Ausbeute Benzol in mg/g	Ausbeute Benzonitril in mg/g	Ausbeute Biphenyl in mg/g	Ausbeute Inden in mg/g	Ausbeute Isochinolin in mg/g	Ausbeute Naphthalin in mg/g	Ausbeute Naphthalin- 1-carbonitril in mg/g	Ausbeute Pyridin in mg/g	Ausbeute Styrol in mg/g	Ausbeute Toluol in mg/g
L-Leucin		41,49	2,09	1,18	2,03	0,19	12,94	0,33		5,04	5,27
L-Lysin		19,16	7,40		0,69	3,12	5,71	1,40		1,80	
L-Methionin		6,64	1,27	0,06	0,06	0,08	1,07	0,30		0,33	0,48
L-Phenylalanin	0,10	74,49	6,17	6,17	2,13	0,49	24,16	0,38		1,55	7,56
L-Prolin		18,91	7,85	0,31	0,87	1,15	5,42	1,24	5,00	2,01	7,95
L-Serin		2,55	1,18	0,08	0,07	0,54	0,61	0,18	3,40	0,18	
L-Threonin	0,04	7,55	2,06	0,05	0,21	0,73	1,54	0,29	2,36	0,51	
L-Tryptophan	2,05	11,92	6,07	0,28	0,15	31,42	2,50	1,47		0,23	4,02
L-Tyrosin	0,11	69,73	8,35	5,05	1,66	0,55	21,43	0,70		1,23	8,21
L-Valin		4,46	0,95	0,15	0,15	0,09	4,55	0,16		2,65	2,68
Melamin		1,26	0,55					0,05			
Taurin		1,65	0,25				0,16		0,15		
Thymin		7,39	2,69	0,05	0,10	0,24	1,00	0,55	0,99	0,40	
Uracil		1,62	1,27				0,18	0,04	0,64	0,13	

Aus vorstehender Tabelle (sowie der Tabelle A.17 zu Brandfolgeproduktverhältnissen im Anhang) ist ersichtlich, dass kein strenger Zusammenhang zwischen den einzelnen, besonders häufig mittels GC-MS nach simuliertem Vollbrand von Aminosäuren detektierten mittel- und schwerflüchtigen Brandfolgeprodukten besteht. Zwar entstehen stets Benzol und Benzonitril, sowie in der überwiegenden Anzahl der Fälle auch die ähnlich zusammenhängenden Stoffe Naphthalin und Naphthalin-1-carbonitril. Diese zeigen jedoch keine festen, vorhersagbaren Verhältnisse. Es handelt sich somit nicht um direkte Koppelprodukte.

Weitere Brandfolgeprodukte entstehen ebenfalls in Einzelfällen, teils dabei auch im Ausmaß mehrerer mg/g, fehlen jedoch in anderen Fällen. Auch hier besteht zwischen strukturell ähnlichen Verbindungen keine feststehende oder belastbare, mathematische Abhängigkeit.

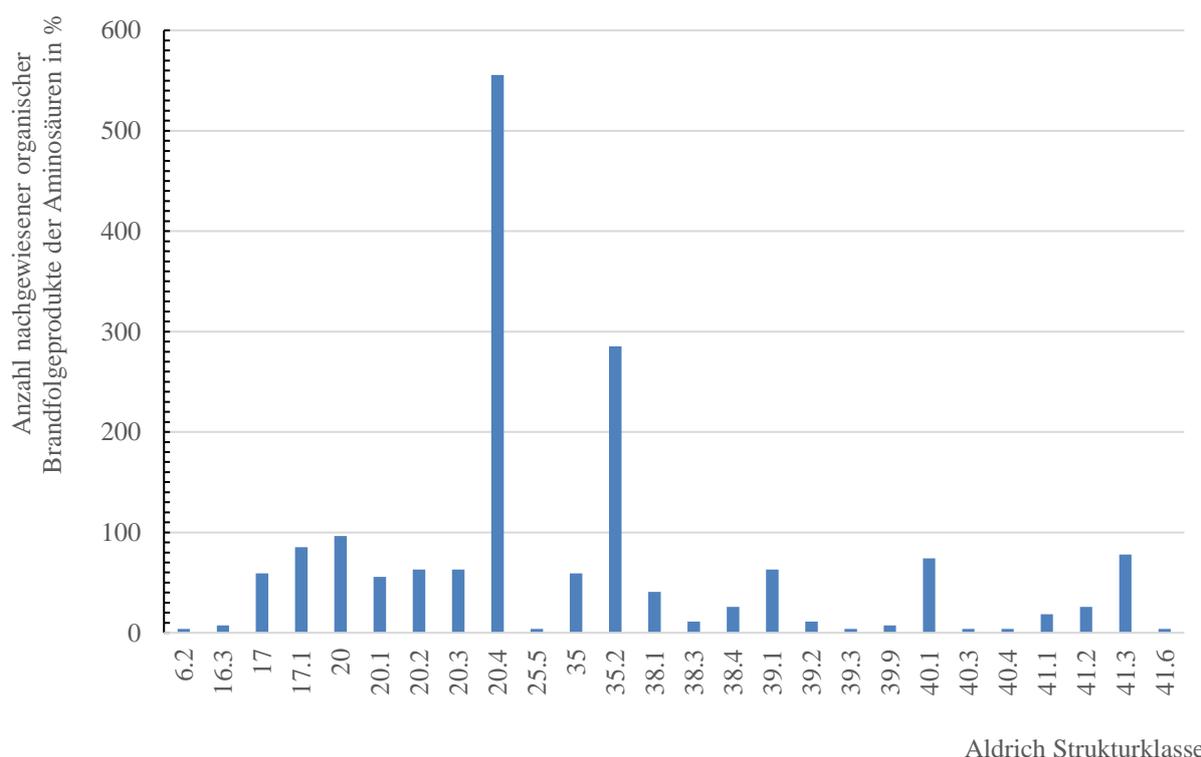


Abbildung 6.7: Verteilung der Aldrich Strukturklassen der Brandfolgeprodukte der Aminosäuren, Peptide, Nukleotide und weiterer stickstoffhaltiger Moleküle

Bei den kleinen, stickstoffhaltigen Brandgutmolekülen zeigen sich unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands eine Vielzahl unterschiedlicher Brandfolgeprodukte, welche sich in die Aldrich Strukturklassen einteilen lassen. Nur die Klassen 20.4 (PAK), 35.2 (aromatische, konjugierte Nitrile) und die Klasse 20 (aromatische Kohlenwasserstoffe) mit ihrem einzigen Vertreter Benzol kommen bei praktisch allen Molekülen dieser Brandgutklasse vor – 20.4 und 35.2, wie bei allen weiteren stickstoffhaltigen Brandgütern, sogar mit mehreren Vertretern. Bei fast allen Aminosäuren tritt neben Benzonitril auch Methylbenzonitril, teils auch in offenbar erheblichem Ausmaß, auf.

Häufig ist auch Acetonitril (Nicht-aromatische Nitrile; 17.1) vertreten. Generell sind kleinere Nitrile (17), Indol (39.1), Pyridin und seine Derivate (Pyridine; 40.1) und Isochinolin (bzw. Derivate; 41.3) weitere häufig auftretende Klassen in den hier betrachteten Brandfolgeprodukten. Weitere Klassen treten teils nur bei einzelnen Brandgütern auf.

Beachtenswert ist, dass viele der Strukturklassen für die Monomere der Naturstoffe bzw. kleinen, stickstoffhaltigen Brandgutmoleküle einzigartig sind. Die Klassen 6.2 (primär gesättigte Diamine mit dem Vertreter *cis*-1,4-Cyclohexandiamin), 16.3 (Nicht-aromatische, tertiäre, offenkettige Amide - N,N-Diethyl-2-Methyl-2-Butenamid), 39.3 (Benzofurane mit dem Vertreter Dibenzofuran), 39.9 (Benzothiazole (und gem. Aldrich auch Benzoselenadiazole) mit dem Vertreter 1,2-Benzisothiazol), 40.3 (Pyrimidine - 1,3-Diazin), 40.4 (Pyrazine - Pyrazin) und 41.6 (Verschiedene sechsgliedrige, aromatische, zusammengesetzte Heterocyclen mit dem Vertreter 2,2'-Bichinolin) sind ausschließlich hier nachweisbar und kommen bei den Polymeren, obwohl die jeweiligen Monomere teils sogar gehäuft in den Naturstoffen vorkommen, nicht vor. Jedoch sind diese besonderen Klassen auch im Kontext dieser Brandgutgruppe nur in wenigen Einzelfällen vertreten.

Die Klassen 39.9 und 41.6 können bei den schwefelhaltigen Aminosäuren L-Cystin und L-Cystein zur Identifizierung herangezogen werden. Benzisothiazol kann leicht über den Schwefelgehalt der Aminosäuren erklärt werden. Weitere Thiophenderivate (Benzo-, Methyl-) treten bei allen S-haltigen Aminosäuren auf.

Die Klasse 6.2 ist ausschließlich bei Glycin nachweisbar, nicht hingegen bei seinen Peptiden, dem Anhydrid oder z.B. dem strukturell sehr ähnlichen Alanin. Glycin und seine Derivate zeigen insgesamt sehr geringe Ausbeuten und eine eingeschränkte Varianz an organischen Brandfolgeprodukten. Pyrazin ist für Serin einzigartig, Dibenzofuran ist nur bei L-Tyrosin messbar. 1,3-Diazin der Klasse 40.3 ist ausschließlich bei Coffein nachweisbar, hier besteht eine starke Ähnlichkeit zum Ursprungsmolekül nach Abspaltung der Seitengruppen. Die Klasse 16.3 kommt schließlich bei Melamin und Cyanursäure vor.

Generell zeigen sich zwischen strukturell ähnlichen Aminosäuren bzw. solchen mit bestimmten Struktureinheiten bestimmte Trends. Leucin und Isoleucin sind beispielsweise bezüglich der Art und Ausbeute der emittierten organischen Brandfolgeprodukte vergleichbar – Ausbeuten unterscheiden sich meist nur in wenigen Prozent. Auch Serin und Asparaginsäure zeigen, bedingt durch die Hydroxylgruppe, ähnliche Substanzausbeuten und Brandfolgeproduktklassen. Auch Threonin ähnelt bezüglich seiner organischen Brandfolgeprodukte den vorgenannten Aminosäuren, da hier die Hydroxylgruppe nicht endständig ist weichen jedoch die Ausbeuten ab. Bei Vorliegen einer zusätzlichen, insbesondere endständigen, Aminogruppe, längerer Alkylketten oder aromatischer/heterocyclischer Anteile kann ein Trend zu erhöhten Ausbeuten bestimmter Brandfolgeprodukte – meist diverser N-Heterocyclen, Aromaten der Klassen 20 und 20.4 – erkannt werden. Hierbei dominiert selten eine bestimmte Verbindung, sondern es werden eine Vielzahl von Stoffen mit geringen Anteilen an der Gesamtausbeute gebildet. Hohe HCN-Ausbeuten im simulierten unterventilierten Vollbrand zeigen eine geringe Korrelation zur Ausbildung hoher Nitrilmengen – oft wird eher die Bildung einer größeren Varianz an organischen Nitrilen, nicht zwingend jedoch die Bildung erhöhter Ausbeuten einzelner Produkte betrachtet. Dieses Verhalten ist hochgradig vom jeweiligen Brandgut abhängig.

Insgesamt ist bei Vergleich mit Naturstoffen auffällig, dass nur wenige direkte Verbindungen zu bestehen scheinen. Die polymere Struktur überlagert hierbei scheinbar die strukturellen Eigenheiten der einzelnen Monomere.

Das Lambda, welches als Maß für den Brandzustand dient – Werte zwischen 0,9-1,0 stehen für offene Brände, < 0,8 korrespondiert mit Schwelbränden [32] – liegt im Mittel bei $0,87 \pm 0,08$. Die Brände der Aminosäuren in der VCI-Verbrennungsapparatur entsprechen somit Flammbränden und ähneln sich weitgehend.

Hingegen sind die Toxizitäten, sowohl betrachtet nach den Werten der NES 713 (gem. Standards [67] [68] berechnet aus den Ausbeuten an CO, CO₂, NH₃ und HCN), als auch nach gleicher Formel berechnet mit AEGL-2-Werten (30 min) als Endpunkt, deutlich unterschiedlich. Keiner der Werte unterschreitet jedoch 1, somit sind sämtliche Verbindungen geeignet, mit 100 g Brandgut innerhalb eines Kubikmeters kurzfristig unter dem betrachteten Brandzustand zum Tod (bzw. bei AEGL-2: zu irreversiblen Schäden) zu führen. Eine Regelmäßigkeit bezüglich der chemischen Zusammensetzung des Brandguts ist nicht zu beobachten. Direkte Abhängigkeiten bestehen von der HCN-Ausbeute, welche bestimmend für die Toxizitätswerte ist. Dies kann folgender Abbildung entnommen werden.

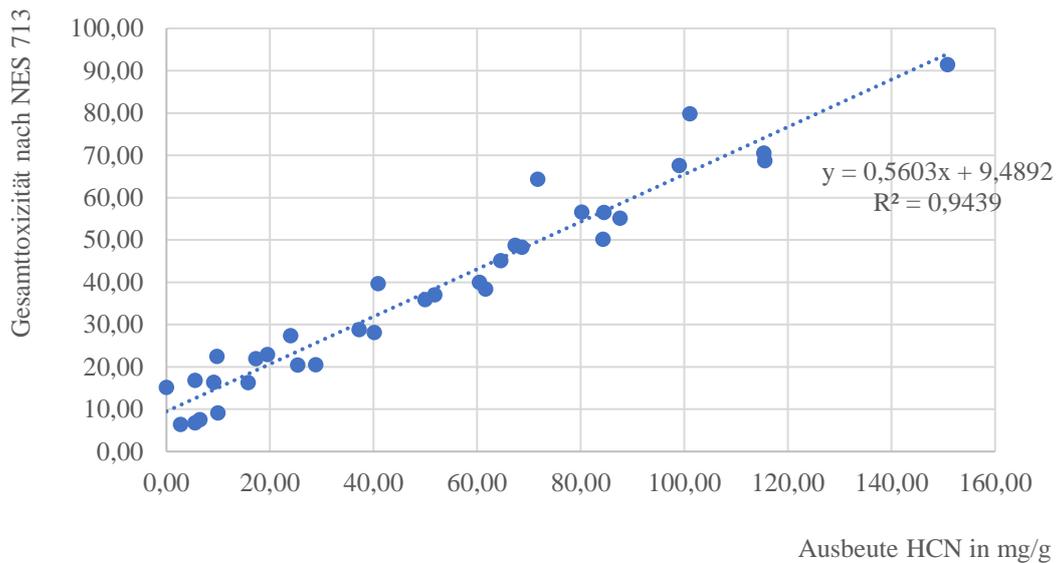


Abbildung 6.8: Verhältnis zwischen der Gesamttoxizität (berechnet nach NES 713) und der Ausbeute an HCN in mg/g Brandgut

Andere, vergleichbare Abhängigkeiten zu den weiteren bei der Berechnung der Toxizität nach NES herangezogenen, anorganischen Brandfolgeprodukten finden sich nicht. CO und NH₃ sind somit unter Bedingungen des simulierten Vollbrandes, zumindest nach Berechnung, unbedeutende Einflüsse bei der Verbrennung von Aminosäuren und kleinen stickstoffhaltigen Molekülen. Zu beachten ist, dass weitere toxische Substanzen, insbesondere Organik wie Aldehyde und Ketone sowie Stickoxide und Schwefelverbindungen, mangels messtechnischer Erfassbarkeit, Kalibrierung und aufgrund geringer Ausbeuten, keine Berücksichtigung finden konnten. Hier ist eine – meist geringe – Verfälschung anzunehmen. Die Toxizität wird somit für das Szenario geringfügig unterschätzt.

6.2 Thermisches Zersetzungsverhalten und Brandfolgeprodukte von Wolle, Fell, Federn, Leder und Seide

Die polymer- bzw. größtenteils polypeptidbasierten Naturstoffe Wolle, Fell, Haare, Federn, Leder und Seide (im Folgenden: Naturstoffe) sind brandtechnologisch untersucht worden. Hierzu wird zunächst die elementare Zusammensetzung betrachtet, wobei die großen Unterschiede insbesondere beim Stickstoffanteil auffällig sind.

Tabelle 6.6: Elementare Zusammensetzung der Naturstoffe, ermittelt mittels Elementaranalytik

Stoffbezeichnung	m% N	m% C	m% H	Verhältnis C:N	m% Rest (z.B. O, Cr, P, S...)
Leder weiß (gemittelt)	10,64	43,99	7,24	4,85	38,13
Leder schwarz (gemittelt)	10,72	45,36	7,22	4,97	36,71
Seide	17,02	45,36	6,28	3,11	31,34
Federn	14,43	46,39	6,99	3,75	32,19
Schaffell	13,75	41,85	6,30	3,55	38,10
Fell Haut				Siehe Schaffell	
Rohwolle	14,91	45,22	7,45	3,54	32,42
Wollgarn	14,86	45,33	7,00	3,56	32,81

6.2.1 Entstehungsbrand der polymeren Naturstoffe

Die Naturstoffe wurden mit TGA/DSC und EGA-Techniken untersucht, wodurch die folgenden Daten erhalten werden konnten. Die TG-Versuchsdaten sind hierbei in Tab. A.21 erfasst.

In einigen Fällen wird, aufgrund vorher durch Ausgasung freigesetzten Wassers, ein weiterer Massenverlust erzeugt, welcher in der Berechnung nicht weiter betrachtet wird. Die einzelnen Stoffgruppen (z.B. Leder verschiedener Farben) zeigen zwar ähnliche TGA-Verläufe, zwischen den einzelnen natürlichen Brandgütern bestehen jedoch deutliche Unterschiede, welche einen direkten Vergleich bzw. eine gemeinsame Darstellung verhindern.

Auffällig ist, dass die Kurven verglichen zu den Monomeren und Kunststoffen deutlich unsteter verlaufen, teils gelingt eine Differenzierung einzelner Stufen nur durch Konsultation der abgeleiteten TG-Kurve und der DSC-Verläufe. Hier zeigt sich der wenig einheitliche Aufbau.

Für die Naturstoffe werden Untersuchung der in der TGA entstehenden, festen Rückstände zu verschiedenen Temperaturbereichen bzw. Zersetzungsschritten mittels ATR-IR vorgenommen und soweit aufgrund spezifischer Absorptionsbanden möglich mit den verschiedenen Monomeren der Proteine verglichen.

Bei der Untersuchung der Lederproben fällt auf, dass sich die Spektren der einzelnen Proben größtenteils ähneln. Bei einer Temperatur von 20 °C können alle Lederstücke als ähnlich angesehen werden, während bei den Temperaturstufen von 250 °C und 350 °C geringfügige Unterschiede festgestellt werden können.

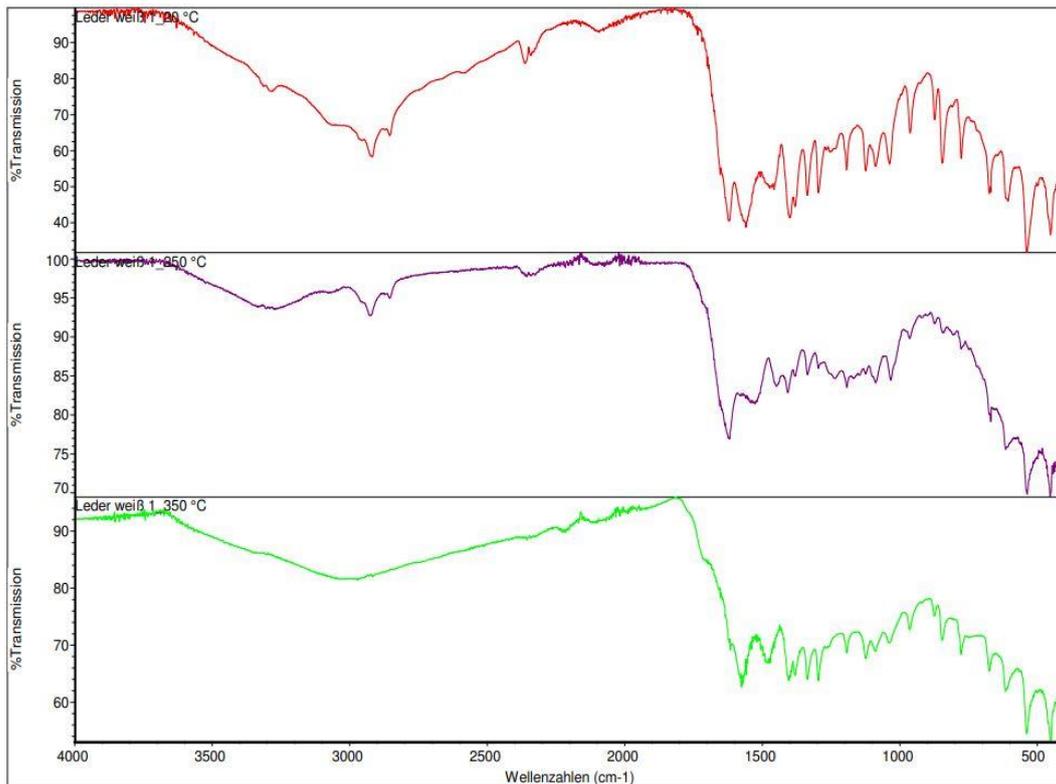


Abbildung 6.9: Beispielhafte ATR-IR-Spektren des Brandguts Leder bei Standardbedingungen, nach Erwärmung auf 250 und 350 °C

Bei der Betrachtung der Spektren der Lederproben ist auffällig, dass die bei 20 °C identifizierten Alkylgruppen auch bei 250 °C noch vorhanden sind. Bei 350 °C sind jedoch die symmetrischen und antisymmetrischen Streckschwingungen bei 2916 und 2853 cm^{-1} nicht mehr nachweisbar. Bei einzelnen Lederproben sind z.B. die aromatischen Ringschwingungen im Bereich um 1600 cm^{-1} und CH-Schwingungen bei ca. 1110 cm^{-1} ab 350 °C nicht länger nachweisbar. Bei 20 °C sind die NH-Schwingungen der Aminogruppen sowie eine CN-Schwingung identifizierbar. Diese Schwingungen können größtenteils auch bei 250 °C und 350 °C nachgewiesen werden, mit Ausnahme der CN-Schwingung, die bei 350 °C nicht mehr vorhanden ist. Die im Grundzustand vorhandenen Carboxygruppen, die Schwingungen der CO-Doppelbindung sowie die OH-Schwingung, sind auch bei höheren Temperaturen nachweisbar – mit Ausnahme der Streckschwingung bei 1700 cm^{-1} , die bei 350 °C nicht mehr detektiert werden kann. Grundsätzlich können die verschiedenen aromatischen, Alkenyl-, Nitril-, Imid-, Urea- und S-S-Schwefelschwingungen, welche auf einzelne Aminosäuremonomere im Protein bzw. deren Seitengruppen zurückzuführen sind, die bei 20 °C nachgewiesen werden, auch bei 350 °C noch festgestellt werden. Lediglich die OH-Schwingung der Sulfonsäuregruppe bei 2361 cm^{-1} , die bei 20 °C detektiert wird, ist bei 350 °C nicht mehr nachweisbar.

Durch den Vergleich der Ergebnisse der Rauchgasanalyse mit denen der Rückstandsanalyse lässt sich feststellen, dass das in der Gasphase entstehende NH_3 wahrscheinlich durch Desaminierung gebildet wird. Die geringen HCN-Mengen können beispielsweise aus dem freigesetzten NH_3 entstehen, wie in Reaktion [g] (Abb. 4.11, Kapitel 6.1.1; dies gilt auch für weitere angegebene Reaktionen [a]-[h]) beschrieben wird. Auch möglich ist die Reaktion [e], aus welcher HCN, aber auch H_2O entstehen kann.

Auch Federn sind ähnlich wie Leder untersucht worden. Die Thermolyse ist entsprechend folgender Abbildung bei den Temperaturen 250 und 450 °C nachvollziehbar:

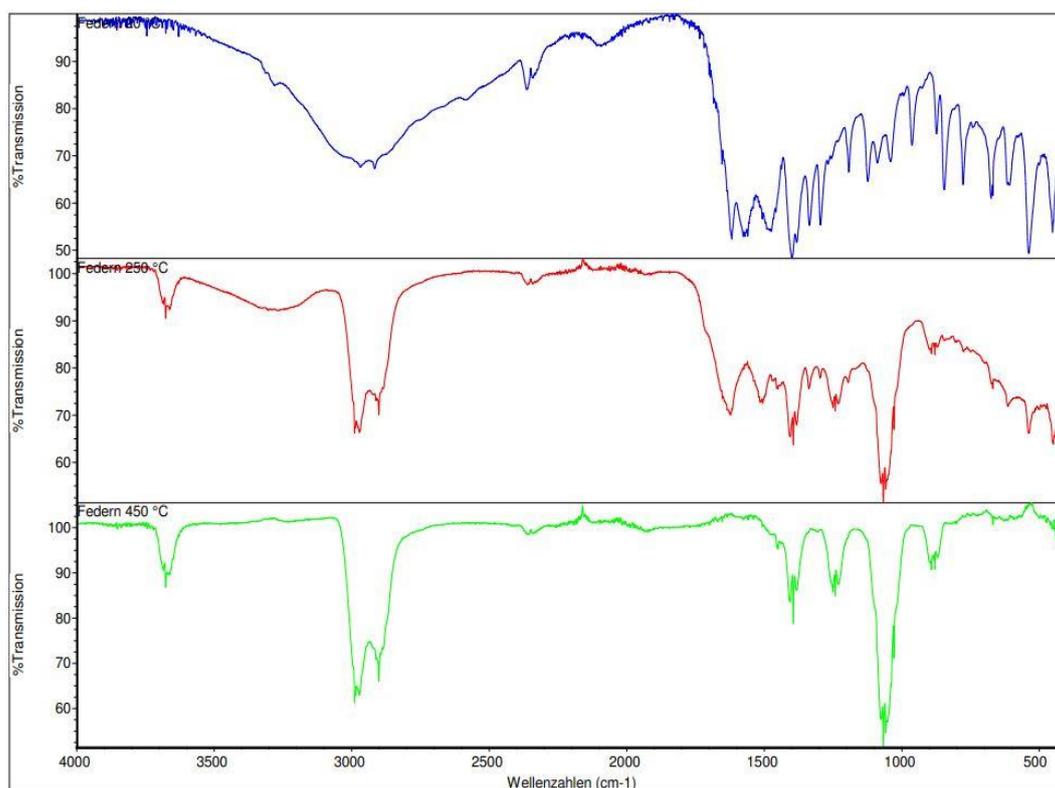


Abbildung 6.10: ATR-IR-Spektren des Brandguts Federn bei Standardbedingungen, nach Erwärmung auf 250 und 450 °C

Die charakteristischen NH- und NH₂-Schwingungen, die bei 3273 und 1598 cm⁻¹ auftreten und typisch für Aminosäuren sind, sind bei 250 °C noch nachweisbar, jedoch nicht mehr bei 450 °C. Die CO-Streckschwingung der Carboxygruppe bei 1249 cm⁻¹ ist ebenfalls bei 450 °C nicht mehr erkennbar, während die CO-Doppelbindung bei 1405 cm⁻¹ sowie die OH-Schwingungen größtenteils erhalten bleiben. Die OH-Streckschwingung um 2989 cm⁻¹ kann jedoch bei 450 °C nicht mehr identifiziert werden. Ringschwingungen bei 1622 und 1505 cm⁻¹ treten nur bei 250 °C und nicht bei 20 °C oder 450 °C auf, was auch eine entsprechende Umformung im teilzersetzten Naturstoff hindeutet. Die CN-Bindungen der Nitrilfunktionen, die bei 20 °C bei 1622 cm⁻¹ detektiert werden, können bereits bei 250 °C nicht mehr erfasst werden. Die spezifischen OH- und SO-Bindungen der Sulfonsäuregruppe sowie die SO-Doppelbindung sind bei 450 °C nicht mehr im Rückstand nachweisbar. Diese wurden jedoch bei 20 °C identifiziert.

Es ist wahrscheinlich anzunehmen, dass Ausbeuten von NH₃ wie bei Leder durch eine Desaminierung entstehen. Angesichts beträchtlicher CO₂-Ausbeuten ist es sehr wahrscheinlich, dass Reaktion [b] abläuft. Basierend auf den detektierten CO-Ausbeuten ist jedoch auch die Reaktion [a] wahrscheinlich. Die Decarboxylierung kann jedoch auch bereits im ersten Schritt der Zersetzung der Aminosäure auftreten, wie es in Reaktion [c] beschrieben wird. Die geringen HCN-Ausbeuten könnten durch die Reaktion [e] entstehen, jedoch könnte HCN auch direkt aus dem zuvor gebildeten NH₃ entstehen (siehe Reaktion [g]).

Auch Seide wird bezüglich seiner Rückstände nach thermolytischer Aufbereitung (350 °C) untersucht. Aufgrund der Anwesenheit der Aminosäuren Glycin, Alanin und Serin im bestimmten Seidenbestandteil Fibroin ist eine spezifische Zersetzung dieser Aminosäuren zu erwarten. Dies ist durch folgende Spektren nachvollziehbar:

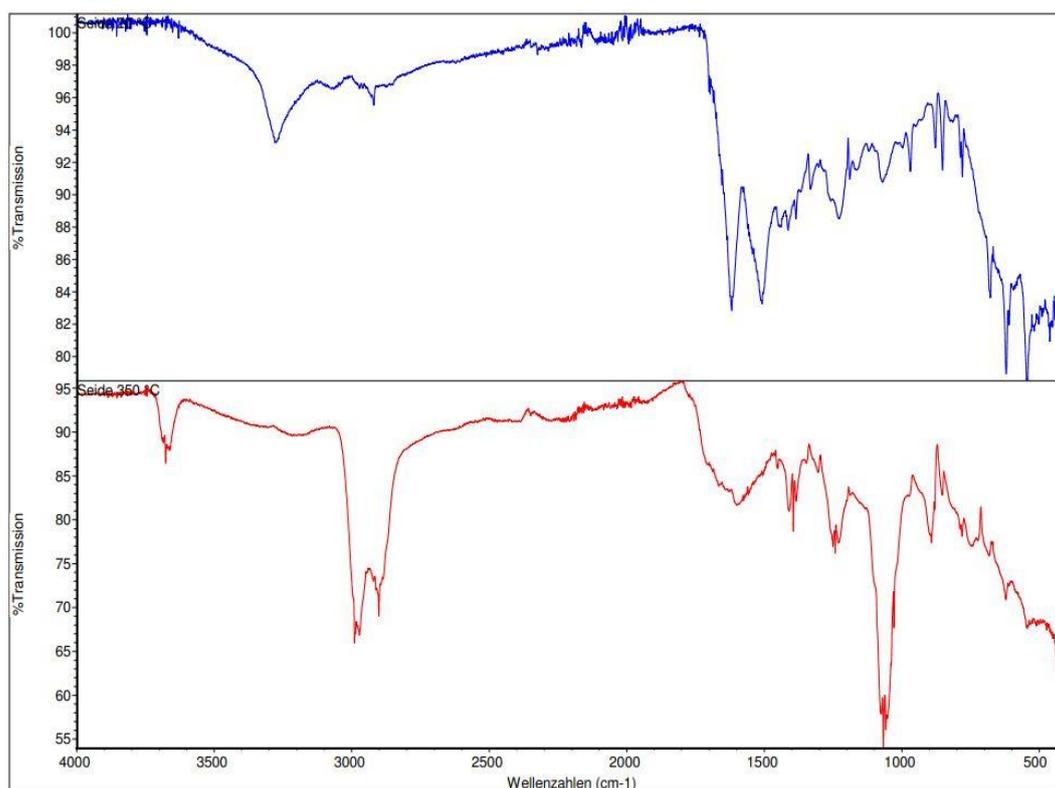


Abbildung 6.11: ATR-IR-Spektren des Brandguts Seide bei Standardbedingungen und nach Erwärmung auf 350 °C

Bei der Analyse des Rückstands von Seide fällt auf, dass die CH-Schwingungen der Alkylgruppe, die bei 20 °C bei 1331 cm^{-1} und 2919 cm^{-1} zu beobachten sind, bei 350 °C nicht mehr nachgewiesen werden können. Hingegen sind die Aminogruppen, Carboxygruppen und Amidgruppen teilweise noch bei 350 °C vorhanden. Es können jedoch die NH-Schwingung bei 3277 cm^{-1} , die CN-Schwingung bei 1120 cm^{-1} und die Schwingungen der CO-Doppelbindung bei 1700 und 1653 cm^{-1} nicht mehr erfasst werden.

Aromatische Schwingungen können teilweise bei 350 °C nicht mehr identifiziert werden. Dies betrifft insbesondere die Schwingungen bei 3064 und 1120 cm^{-1} . Das Fibroin in Seide besteht ausschließlich aus Glycin, Serin und Alanin, die keine aromatischen Seitenketten besitzen. Das Sericin, das etwa ein Drittel des Seidenproteins ausmacht, kann jedoch eine größere Variation an gebundenen Aminosäuren aufweisen als das Fibroin. Zum Beispiel könnte Tryptophan gebunden sein, das eine aromatische Seitenkette besitzt. Da das Sericin jedoch während des Verarbeitungsprozesses aus den Fasern gewaschen wird, können diese Schwingungen lediglich auf Verunreinigungen durch Sericin zurückzuführen sein.

Die Alkenylschwingungen bei 1675 und 968 cm^{-1} , die bei 20 °C nachgewiesen wurden, sind ebenfalls bei 350 °C nicht mehr nachweisbar. Es bleibt jedoch ein nachgewiesenes Disulfid auch bei 350 °C erhalten. Dies ist unerwartet, da Seide normalerweise praktisch keine schwefelhaltigen Anteile wie Cystin noch Cystein enthält und somit keinen Schwefel aufweisen sollte. Der Cystingehalt in Seidenfibroin liegt bei gerade einmal 0,12 % [73] [117] [118] [119] [120]. Die detektierten Schwingungen sind daher nicht in dieser Intensität erklärbar.

NH_3 kann möglicherweise durch Desaminierung entstehen, beispielsweise durch die Reaktion [a], bei der CO nach einer Lactonbildung entsteht. HCN könnte wiederum über die Reaktion [e] oder direkt aus dem NH_3 durch die Reaktion [g] gebildet werden.

Wolle, bzw. Rohwolle, entspricht weitgehend bezüglich seiner Zusammensetzung auf molekularem Level den Federn – auch hier ist Keratin bestimmend.

Die Thermooxidation kann erneut anhand von ATR-IR-Rückstandsmessungen bei 450 und 550 °C nachvollzogen werden.

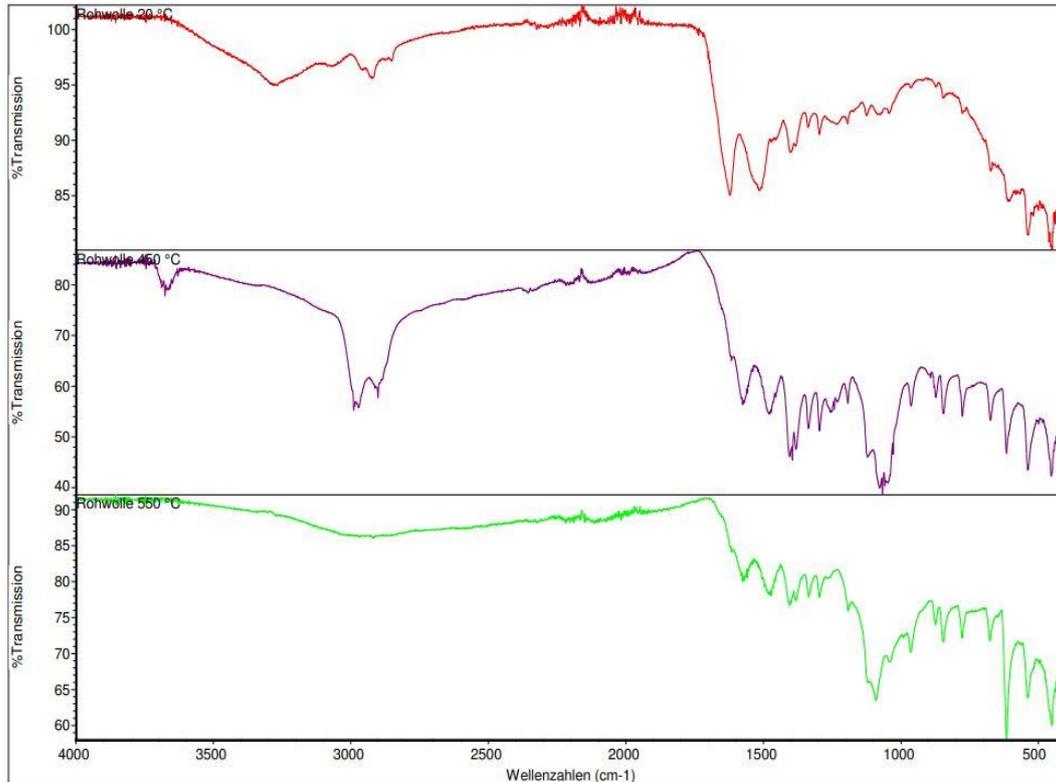


Abbildung 6.12: ATR-IR-Spektren des Brandguts Rohwolle bei Standardbedingungen und nach Erwärmung auf 450 und 550 °C

Hinsichtlich der Amino- und Amidgruppen sind nur die NH- und NH₂-Schwingungen bei 3268 und 1621 cm⁻¹ ab 450 °C nicht mehr feststellbar, während die übrigen Schwingungen auch bei 550 °C noch vorhanden sind. Carboxybindungen sind größtenteils bis 450 °C nachweisbar, jedoch bei 550 °C nicht mehr detektierbar. Die CH-Schwingung bei 3067 cm⁻¹ und die Ring-schwingung bei 1621 cm⁻¹ sind bereits bei 450 °C nicht mehr identifizierbar, während die CH-Schwingungen bei 1122 und 1027 cm⁻¹ bei 550 °C nicht mehr nachweisbar sind. Die CN-Doppelbindung der Nitrile ist bereits bei 450 °C nicht mehr zu erkennen, während die Urea- und Imidbindungen teilweise bei unterschiedlichen Temperaturen nachweisbar sind bzw. bleiben. CO-Doppelbindungen, die Steckschwingungen bei 1621 und 1700 cm⁻¹ aufweisen, sind bei 450 °C nicht mehr nachweisbar.

Es besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit dafür, dass NH₃ durch die Desaminierung über die Reaktion [a] gebildet wird, da hierbei im zweiten Schritt auch CO freigesetzt wird. Es ist auch anzunehmen, dass NH₃ durch die Reaktion [b] entsteht. Die Entstehung von HCN und H₂O könnte beispielsweise durch die Reaktion [e] erfolgen, wobei HCN auch direkt aus zuvor gebildetem NH₃ durch die Reaktion [g] entstehen könnte.

Die betrachteten Reaktionen und Zersetzungspfade führen bei simulierten Entstehungsbränden zu folgenden Ausbeuten und Brandfolgeprodukten.

Tabelle 6.7: Hauptsächliche Brandfolgeprodukte und Toxizitätswerte der Naturstoffe unter Bedingungen des Entstehungsbrandes (TGA)

Stoffbezeichnung	Ausbeute HCN in mg/g	Ausbeute NH ₃ in mg/g	Ausbeute CO in mg/g	Ausbeute CO ₂ in mg/g	Gesamttoxizität nach NES 713	Gesamttoxizität nach NES 713 mit AEGL-2 30 min berechnet
Leder weiß (gemittelt)	15,44	28,89	86,19	324,91	7,31	106,53
Leder schwarz (gemittelt)	15,86	18,70	166,00	292,35	7,17	101,81
Seide	44,23	30,66	122,93	309,12	10,57	159,38
Federn	15,85	32,93	47,50	187,92	9,30	139,49
Schaffell	5,31	129,07	101,76	109,18	10,81	185,02
Fell Haut	73,38	28,74	157,70	162,83	8,80	131,49
Rohwolle	21,98	176,50	156,31	215,96	12,40	219,94
Wollgarn	n.a.					
Mittelwert	22,00	45,25	122,69	265,69	8,45	128,36
Standardabweichung	17,55	48,69	56,78	93,93	1,76	37,57
Standardabweichung in %	79,78	107,61	46,28	35,35	20,79	29,27

Auffällig sind die teils extremen Abweichungen der aus den Naturstoffen unter Bedingungen des Entstehungsbrandes freigesetzten Brandfolgeprodukte im Vergleich zu jenen der Aminosäuren und kleinen stickstoffhaltigen Moleküle. Bei ähnlich hoher Streuung der Werte liegt der Mittelwert der HCN-Ausbeute bei etwa der Hälfte. Jedoch liegt die gemittelte Menge freigesetzten NH₃s in doppelter Höhe der bei Aminosäuren meist vorliegenden NH₃-Ausbeute. Somit kann erahnt werden, dass die auch im Vergleich zu den vorhergehend untersuchten Peptiden extremen Kettenlängen bei Naturstoffen die Bildung von NH₃ gegenüber der Entstehung von HCN bevorzugt ermöglichen. Auch die Ausbeuten der Kohlenoxide unterscheiden sich von jenen der kleinen stickstoffhaltigen Moleküle, jedoch in weniger drastischem Ausmaß.

Mit diesem leicht unterschiedlichen Freisetzungverhalten einher geht auch eine deutlich geringere Toxizität unter Entstehungsbrandbedingungen – dies lässt sich direkt auf die deutlich verringerten Mengen des toxischsten bestimmten Brandfolgeprodukts, HCN, zurückführen. Dies wird nicht durch die im Mittel leicht erhöhte CO-Ausbeute ausgeglichen.

Erneut bestehen keine Gesetzmäßigkeiten zwischen der Freisetzung von HCN und NH₃, sowie von CO und HCN. Das Verhältnis zwischen CO und CO₂ liegt recht konstant im Bereich von 1,57. Während der Kohlenstoffanteil bei der Zersetzung in der TGA nur zu geringen unerklärten Restmengen, welche etwa als - aufgrund der Überlagerungen - nicht in Ausbeuten umrechenbare Organik freigesetzt oder als fester Rückstand im Tiegel, in der TGA oder an Wandungen bzw. in Leitungen niedergeschlagen sein könnte, bleiben im Mittel 60 % des Brandgutstickstoffs bezüglich seines Verbleibs im simulierten Entstehungsbrand ungeklärt. Hier ist anzunehmen, dass vorrangig das nicht detektierbare N₂ entsteht. Nach Angaben der Literatur wird bei der Proteinpyrolyse zwischen 60-89 % in NH₃ und HCN umgewandelt [97]. Durch Kopplung mit Sensoren, nach ersten Hinweisen durch Massenspuren im EGA-MS, werden die schwer nachweisbaren NO_x-Verbindungen zusätzlich zum FTIR untersucht. Nur im Fall der Federn konnte ein Sensor-Signal, welches mit einer Ausbeute von 0,81 mg NO₂/g Brandgut korrespondiert, erhalten werden. Da kein gleichzeitiger Nachweis im FTIR erfolgte kann die Spezies nicht

zweifelsfrei bestätigt werden, es könnte sich beim Signal auch um die Manifestation einer Querempfindlichkeit handeln. Ein fehlender NO_x -Nachweis entspricht für die Naturstoffe grundsätzlich den Aussagen der Literatur [97] [207]. In jedem Fall kann aufgrund der geringen Ausbeute die Spezies als im Kontext eines möglichen Brandgeschehens eher irrelevant angesehen werden. Produkte wie H_2S , CH_2S , COS und CS_2 können bei schwefel- bzw. cystein- und methioninhaltigen Naturstoffen nicht eindeutig nachgewiesen werden, müssen jedoch gemäß der Literatur angenommen werden [24] [107].

Die weiteren Messwerte des gekoppelten Sensors bestätigen die Werte der FTIR-Analyse. Zwar sind geringe Abweichungen von ca. ± 10 -15 % häufig, jedoch kann dies auf Fehler bei der Signalauswertung im FTIR einerseits, andererseits jedoch auch auf Querempfindlichkeiten, ungenauere Messung und Kalibration, das Ansprechverhalten der Sensoren, nicht-ideale Umgebungsbedingungen für Sensormessungen oder Messgasverluste bei der Kopplung des Mehrgasmessgerätes zurückgeführt werden. Daher werden in dieser Arbeit primär die im FTIR ermittelten, reliableren Werte genutzt, die Sensormessergebnisse dienen der Absicherung und Detektion größerer Abweichungen. Spannend ist jedoch bei Sensoren die Möglichkeit zur Messung in Kopplung mit Verfahren der thermischen Analyse bei geringem Aufwand und hoher Zugänglichkeit.

Wird die Toxizität der Naturstoffe im simulierten Entstehungsbrand mit ihren Monomeren verglichen bestätigt sich hier der Trend, welcher bereits bei Glycin und seinen Peptiden nachweisbar war: Erhöhte Kettenlängen verringern die Brandguttoxizität. Während Glycin bei einem Wert von ca. 100 nach NES 713 lag ist das Tripeptid mit ca. 19 deutlich näher an den Werten der Naturstoffe, welche im Mittel nur ca. 8 erreichen.

Werden alle Ergebnisse aus der Untersuchung des in der TGA simulierten Entstehungsbrandes von polymeren Naturstoffen zusammengefasst, so ergibt sich folgendes Abbauschema:

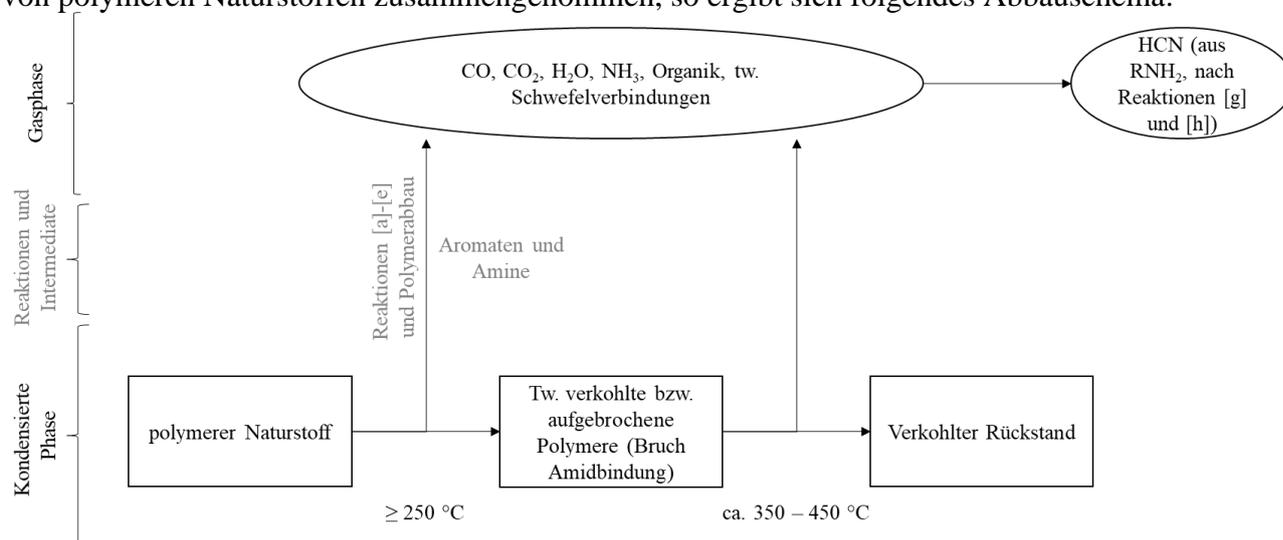


Abbildung 6.13: Schema des thermooxidativen Abbaus polymerer Naturstoffe, eigene Darstellung in Anlehnung an [89]

Das obenstehende Schema ist, in Anbetracht der recht unklaren Abbauprozesse der einzelnen Naturstoffe, sowie der hohen Diversität innerhalb der Brandgutgruppe, recht allgemeingültig gehalten – oftmals ist eine Kombination verschiedenster Prozesse anzunehmen, wozu neben den speziellen Abbauprozessen der Monomere (vgl. Kapitel 6.1) auch die übliche Polymerdegradation (vgl. Kapitel 4.1.4) und die Vielfalt möglicher, meist radikalischer, Prozesse unter thermooxidativen Bedingungen zählen.

6.2.2 Feuersprung der polymeren Naturstoffe

Bei Naturstoffen kann, aufgrund der polymeren Struktur und einhergehenden Verwendung als Textilerzeugnis bzw. Bestandteil von Einrichtungen, auch das Verhalten beim Feuersprung sinnvoll untersucht werden.

Tabelle 6.8: Hauptsächliche Brandfolgeprodukte und Toxizitätswerte der Naturstoffe unter Bedingungen des Feuersprungs (Cone-Kalorimeter)

Stoffbezeichnung	Ausbeute HCN in mg/g	Ausbeute NH ₃ in mg/g	Ausbeute CO in mg/g	Ausbeute CO ₂ in mg/g	Ausbeute Ruß in mg/g	Gesamttoxizität nach NES 713
Leder weiß (gemittelt)	2,08	0,10	95,39	2032,89	13,65	3,93
Leder schwarz (gemittelt)	3,79	4,83	176,94	2070,05	14,07	7,54
Seide	2,12	11,00	483,32	2115,14	2,09	13,85
Federn	45,50	92,57	186,45	1601,53	9,75	45,95
Schaffell	n.a.	n.a.	130,05	1650,35	7,00	3,44
Rohwolle	3,82	0,44	194,37	1101,80	4,12	6,64
Wollgarn (gestrickt)	6,80	2,04	140,83	1798,59	13,32	7,85
Mittelwert	7,24	12,56	177,41	1887,19	11,12	9,04
Standardabweichung	12,23	27,32	114,50	319,56	4,29	11,54
Standardabweichung in %	168,92	217,55	64,54	16,93	38,54	127,63

Die im Cone-Kalorimeter untersuchten Naturstoffe zeigen unter den dort herrschenden Bedingungen des Feuersprungs bzw. Flashovers ein sehr diverses Verhalten. Die Ausbeuten an HCN und NH₃ streuen deutlich extremer, verglichen mit den Bedingungen des simulierten Entstehungsbrandes. Hier fällt die Streuung bereits stärker aus als bei einem unterventilierten Vollbrand. Gesetzmäßigkeiten finden sich unter diesen Brandbedingungen nicht, einzig die CO₂-Ausbeuten zeigen einen hohen Übereinstimmungsgrad, wobei Rohwolle hier hervorsteicht. Schaffell konnte durch Sensorfehler nicht vollständig bestimmt werden, jedoch wären dem Wollgarn vergleichbare Werte anzunehmen – auch die CO- und CO₂-Werte liegen hier in einem vergleichbaren Bereich.

Die Toxizität ist im Mittel dem Entstehungsbrand vergleichbar, wobei diese beim Flashover aus den hohen CO- und CO₂-Konzentrationen resultiert. Hierin nicht berücksichtigt ist die Ausbeute an entstandenem Ruß, welcher jedoch durch Fluchtbehinderung und direkte Wirkung den Wert erhöhen würde.

Eine extreme Ausnahme stellt bei diesem Brandmodell das Brandgut Federn dar. Durch außerordentlich hohe und reproduzierbar mittels Sensoren gemessene HCN- (und NH₃-) Ausbeuten steigt bei diesem Brandgut bei plötzlicher Entzündung unter hohen Wärmeströmen von 50 kW/m² die rechnerisch bestimmte Gesamttoxizität auf den höchsten Wert der Naturstoffe. Ähnliche HCN-Ausbeuten wurden nur bei Entstehungsbrandbedingungen bei Seide festgestellt. Letztere zeigt beim Flashover ebenfalls eine interessante Auffälligkeit – dieses Textil emittiert eine außergewöhnlich hohe CO-Menge, während jedoch die HCN-Ausbeuten gering bleiben. Somit unterscheiden sich hier Seide und Federn, welche beim anschließenden Brandstadium des unterventilierten Vollbrandes ein sehr vergleichbares Verhalten zeigen.

Tabelle 6.9: Brandverhalten der Naturstoffe unter Bedingungen des Feuersprungs (Cone-Kalorimeter)

Stoffbezeichnung	Rückstand in %	Masseverlust in %	Eingangsmasse Cone in g	Max. Wärmefreisetzungsrates in kW/m ²	Zeit bis max. Wärmefreisetzungsrates in s	FIGRA in kW s m ⁻²	Gesamtwärmefreisetzung in MJ/m ²
Leder weiß (gemittelt)	16,33	83,67	10,05	151,51	108,67	1,46	13,67
Leder schwarz (gemittelt)	8,64	91,36	10,14	157,16	209,25	1,21	15,55
Seide	0,00	100,00	6,30	85,44	26,00	3,29	7,20
Federn	7,59	92,41	5,40	207,26	40,00	5,18	7,10
Schaffell	9,71	90,29	7,52	86,98	7,00	12,43	7,30
Rohwolle	24,53	75,47	9,58	150,89	12,00	12,57	8,70
Wollgarn (gestrickt)	1,58	98,42	24,69	311,40	15,00	20,76	39,70
Mittelwert	10,58	89,42	10,35	160,43	105,25	5,29	14,43
Standardabweichung	7,18	7,18	4,79	56,63	137,74	6,19	8,52
Standardabweichung in %	67,90	8,03	46,28	35,30	130,87	116,97	59,02

Die im Cone verbrannten Proben, welche aufgrund der geringen, jedoch für die Verwendung repräsentativen Schichtdicken der Naturstoffe bzw. Textilien nur Massen zwischen 5 und 25 g aufweisen, zeigen große Unterschiede im Brandverhalten. Leder und Rohwolle zeigen beispielsweise ähnliche maximale Wärmefreisetzungsrates, unterscheiden sich jedoch in der Brandentwicklungszeit bzw. dem Brandwachstumsfaktor FIGRA stark.

Fell, Rohwolle und Garn zeigen sehr kurze Brandentwicklungszeiten, jedoch völlig unterschiedliche maximale Wärmefreisetzungsrates, wobei entsprechend der Reihenfolge der Nennung jeweils eine Verdopplung auftritt. Auch die flächenbezogene Gesamtwärmefreisetzung unterscheidet sich stark – gestricktes Wollgarn mit seiner sehr dichten, jedoch recht regelmäßigen Oberfläche zeigt dabei einen Spitzenwert, gefolgt von Leder und den restlichen Naturstoffen. Auffällig ist, dass Federn trotz des notwendigen Käfigs, welcher einen Teil der auftretenden Wärme absorbiert, die kürzeste Zündzeit aufweisen. Nach 6 Sekunden beginnt hier der Brand bei einer Wärmestromdichte von sowohl 35 als auch 50 kW/m². Innerhalb von weiteren 30 Sekunden wird die maximale Wärmefreisetzung erreicht. Seide zündet geringfügig langsamer (10 s), geht jedoch schneller zur maximalen Wärmefreisetzungsrates über. Weitere Naturstoffe liegen, abgesehen von Leder, ebenfalls in ähnlichen Bereichen. Schaffell (7 s) und Rohwolle (12 s) zünden ebenfalls äußerst schnell, dies kann auch mit der großen exponierten Oberfläche und dem damit höheren Anteils pyrolysierenden Materials begründet werden. Dazu passend ist die etwas später eintretende Zündung und maximale Wärmefreisetzungsrates der gestrickten Wolle.

Selbst innerhalb einer sehr vergleichbaren Brandgutgruppe, wie sie die unterschiedlichen Leder darstellen, zeigen sich teils – im Gesamtkontext jedoch vergleichsweise geringe – Unterschiede. Wird die individuelle Zeit bis zur Entzündung bei vergleichsweise niedrigen Wärmestromdichten < 50 kW/m² betrachtet schneidet hier schwarzes Leder am schlechtesten, weißes Leder hingegen besser ab. Die geringsten Zeiten betragen ca. 20 Sekunden, nach 40 Sekunden ist auch die letzte Probe bei 35 kW/m² entzündet. Dies kann auf den Einfluss von Farbe bzw. damit einhergehender Strahlungsabsorption bzw. -reflexion, sowie der Dicke und damit auch Wär-

mekapazität zurückgeführt werden. Darüber hinaus können Werte auch durch die experimentellen Bedingungen beeinflusst werden – hierin spielen Luftfeuchtigkeit und Umgebungstemperatur (vgl. Tabelle 4.1). Der Einfluss der Farbe z.B. wird meist durch die Masse überlagert, da hier die thermische Aufbereitung bei gleicher Oberfläche einen längeren Zeitraum in Anspruch nimmt. Interessant ist, dass bei schwarzen Ledern ein leicht gegenteiliger Trend auftritt – hier zünden Proben höherer Masse später als leichte. Bei 50 kW/m² kann der Effekt nicht länger beobachtet werden.

Leder zeigt darüber hinaus verschiedene Rückstände. Die genutzten weißen Proben zeigen stets Chrom(III)-oxid, was auf eine Chromgerbung hinweist. Dies konnte nicht bei allen schwarzen Lederproben nachgewiesen werden.

Bei Federn und wollhaltigen Proben bleiben unterschiedliche Mengen weißer Rückstände, welche auf Salze und Oxide zurückgeführt werden können – Seide verbrennt rückstandslos.

6.2.3 Unterventilierter Vollbrand der polymeren Naturstoffe

Tabelle 6.10: Brandfolgeprodukte HCN und NH₃ der Naturstoffe unter Bedingungen des un-
terventilerten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)

Stoffbezeichnung	Ausbeute HCN in mg/g	Umwand- lung m(N- HCN) pro m(N- Brandgut) in %	Stoff- menge HCN / Masse Brandgut in mmol/g	Ausbeute NH ₃ in mg/g	Umwand- lung m(N- NH ₃) pro m(N- Brandgut) in %	Stoff- menge NH ₃ / Masse Brandgut in mmol/g	Verblei- bend m(N) in %	Verhältnis NH ₃ : HCN
Leder weiß (gemittelt)	10,54	5,11	0,39	35,77	27,72	2,10	67,16	5,46
Leder schwarz (gemittelt)	10,02	4,86	0,37	36,63	28,03	2,15	67,10	5,85
Seide	25,61	7,80	0,95	56,98	27,53	3,35	64,67	3,53
Federn	22,52	8,09	0,83	52,25	29,78	3,07	62,13	3,68
Schaffell	9,69	3,65	0,36	50,18	30,01	2,95	66,33	8,22
Fell Haut	7,66	2,89	0,28	33,11	19,80	1,94	77,31	6,86
Rohwolle	23,00	7,99	0,85	47,13	26,00	2,77	66,01	3,25
Wollgarn	13,90	4,85	0,51	51,27	28,38	3,01	66,77	5,85
Mittelwert	15,37	5,66	0,57	45,41	27,16	2,67	67,19	15,37
Standard- abweichung	6,71	1,91	0,25	8,38	3,02	0,49	4,13	6,71
Standard- abweichung in %	43,65	33,79	43,65	18,46	11,14	18,46	6,15	43,65

Im Vergleich zu den im vorherigen Kapitel betrachteten Aminosäuren zeigen die natürlichen Polymere deutlich größere Übereinstimmungen innerhalb der Brandgutgruppe – auch, wenn hier ebenfalls keine eindeutigen, direkten Zusammenhänge vorliegen. Die Ausbeuten liegen jedoch in deutlich besser vergleichbaren Bereichen, die Umwandlungseffizienzen – besonders bezüglich der Entstehung von NH₃ – sind ebenfalls ähnlich.

Es bilden sich zwei Gruppen – jene Stoffe mit geringen HCN-Ausbeuten wie Schaffell, die reine Haut des Schaffells, die gemittelten Lederproben, aber auch Wollgarn auf der einen Seite,

sowie die stark HCN-bildenden Stoffe Seide, Federn und Rohwolle auf der anderen Seite. Beide Stoffgruppen zeigen jedoch eine recht ähnliche Umwandlungseffizienz gebundenen Stickstoffs in NH_3 . Werden jeweils nur die Stoffe innerhalb einer Gruppe berücksichtigt, zeigen sich hier einheitliche Bilder mit nur geringen Unterschieden. Für diese Stoffe können auch annähernd gleichbleibende Verhältnisse zwischen den Ausbeuten von NH_3 und HCN bestimmt werden. Beim Vergleich mit den bekannten Monomeren (vgl. Literatur, Tab. A.9, A.10, sowie Tab. 6.6) zeigt sich kein Zusammenhang – zwar ist die Ausbeute an z.B. HCN bei Federn und Wolle in der gleichen Größenordnung, wie sie durch die kombinierten und entsprechend ihres Anteils gewichteten Aminosäuren erwartet würde, jedoch müsste die Ausbeute bei Wolle ca. 43 mg HCN/g (bestimmt: ca. 14 bis 23 mg/g), bei Federn ca. 36 mg/g (bestimmt: ca. 23 mg/g) betragen – weder die Werte, noch das Verhältnis passen somit. Dieser Trend setzt sich für alle Naturstoffmonomere bzw. polymeren Naturstoffe fort, ein Rückschluss vom Monomer auf das Polymer ist daher (wie schon anhand der Glycinpeptide vermutet) nicht möglich.

Auch fällt auf, dass die Probe „Fell Haut“, also nur die lederartige Haut ohne die vor der Versuchsdurchführung entfernte Wolle, die größte Abweichung auch von den ähnlichen Naturstoffen wie Leder oder Schaffell zeigt. Dies kann nicht direkt auf stoffliche Zusammenhänge oder Besonderheiten zurückgeführt werden.

Bei der Betrachtung des Ammoniaks muss aufgrund der nasschemischen Messmethode beachtet werden, dass durch Bildung bzw. Emission primärer Amine ein Überbefund aufgrund von Querempfindlichkeiten auftreten kann. Da die Untersuchung organischer Stoffe keine extremen Ausbeuten an Aminen verzeichnen kann, ist jedoch nicht von einer starken Verfälschung auszugehen.

Aufgrund fehlender Messmethodik ließ sich darüber hinaus das bei den Naturstoffen (und Aminosäuren) potenziell relevante SO_2 nicht erfassen. Dieses Gas kann auch eine Auswirkung auf das Ansprechverhalten der im weiteren Verlauf betrachteten Toxizitätstestorganismen, der Leuchtbakterien, haben. Somit verfälscht dieser Umstand bis zu einem gewissen Grad die Aussagekraft der Messungen im simulierten unterventilierten Vollbrand. Insgesamt ist die Menge an Schwefel im Brandgut jedoch meist gering, daher ist auch der Einfluss auf die Toxizität gegenüber Menschen – wo SO_2 in derselben Größenordnung wie CO toxisch wirkt – eher von untergeordneter Bedeutung.

Tabelle 6.11: Brandfolgeprodukt CO der Naturstoffe unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)

Stoffbezeichnung	Ausbeute CO in mg/g	Umwandlung m(C-CO) pro m(C-Brandgut) in %	Stoffmenge CO / Masse Brandgut in mmol/g	Verhältnis CO : HCN
Leder weiß (gemittelt)	81,11	7,91	2,90	7,55
Leder schwarz (gemittelt)	81,57	7,71	2,91	7,94
Seide	99,90	9,44	3,57	3,76
Federn	106,44	9,84	3,80	4,56
Schaffell	81,65	5,99	2,92	8,13
Fell Haut	77,10	7,90	2,75	9,72
Rohwolle	110,00	10,43	3,93	4,61
Wollgarn	102,30	9,68	3,65	7,10
Mittelwert	92,51	8,61	3,30	6,67
Standardabweichung	12,53	1,38	0,45	1,97
Standardabweichung in %	13,54	16,08	13,54	29,55

Auch bezüglich CO können ähnliche Schlüsse wie bei HCN gezogen werden. Es zeigen sich erneut zwei Gruppen, hierbei gehört jedoch Wollgarn – wie eigentlich zu erwarten wäre – klar zur Gruppe der stärkeren Emittenten wie Federn, Seide und Rohwolle. Während die reine CO-Ausbeute erneut darauf hinweist, dass die Haut in ihrem Verhalten von ähnlichen Stoffen wie Fell und Ledern abweicht, so ist es bezüglich der Umwandlungseffizienz eher Schaffell.

Es ist zumindest innerhalb der jeweiligen Gruppe der stärker bzw. schwächer emittierenden Naturstoffe auffällig, dass ein Zusammenhang zwischen der CO- und HCN-Entstehung zu bestehen scheint. Auch auf die Gesamtkohorte betrachtet liegt das Bestimmtheitsmaß im moderaten bzw. hohen Bereich. Mathematisch kann der Zusammenhang wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{n_{CO}}{m_{Brandgut}} = 1,6 \frac{n_{HCN}}{m_{Brandgut}} + 2,4 \left[\frac{mmol}{g} \right] \quad (13)$$

mit n=Stoffmenge Brandfolgeprodukt in mmol,
m=Masse in g

Es kann angenommen werden, dass verglichen mit den ungleichmäßigeren Monomeren bzw. kleinen stickstoffhaltigen Molekülen, welche eine hohe Varianz bezüglich derartiger Abhängigkeiten zeigen, die Größe und diverse Zusammensetzung, wie auch der hohe Grad an Bindung und Ordnung in den Naturstoffen zu einer erhöhten Gleichartigkeit bei der Thermolyse und der Bildung von Brandfolgeprodukten führen.

Tabelle 6.12: Brandfolgeprodukt CO₂ der Naturstoffe unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)

Stoffbezeichnung	Ausbeute CO ₂ in mg/g	Umwandlung m(C-CO ₂) pro m(C-Brandgut) in %	Stoffmenge CO ₂ / Masse Brandgut in mmol/g	Verbleibend m(C) in %	Verhältnis CO : CO ₂
Leder weiß (gemittelt)	1389,18	86,16	31,57	5,93	0,09
Leder schwarz (gemittelt)	1457,02	87,77	33,11	4,52	0,09
Seide	1446,58	87,03	32,87	3,52	0,11
Federn	1465,14	86,19	33,29	3,97	0,11
Schaffell	1187,24	77,42	26,98	16,59	0,11
Fell Haut	1334,81	87,05	30,33	5,05	0,09
Rohwolle	1293,54	78,07	29,39	11,50	0,13
Wollgarn	1296,35	78,05	29,46	12,28	0,12
Mittelwert	1358,73	83,47	30,87	7,92	0,11
Standardabweichung	92,03	4,39	2,09	4,55	0,02
Standardabweichung in %	6,77	5,25	6,77	57,45	14,37

Bezüglich der Entstehung von Kohlenstoffdioxid zeigt sich eine außergewöhnliche Gleichförmigkeit unter Bedingungen eines simulierten Vollbrands. Kein einzelner Naturstoff steht hier allzu deutlich hervor, die Standardabweichungen der in CO₂ umgewandelten C-Anteile im Brandgut ist nahezu identisch; Differenzen ließen sich hier auch durch messtechnische Beeinträchtigungen erklären.

Interessant sind die großen Unterschiede der verbleibenden und – da nur geringe Menge organischer Brandfolgeprodukte entstehen – als extrem schwerflüchtige bzw. unkalibrierte Verbindungen oder (vorrangig) als Ruß niedergeschlagenen, restlichen Kohlenstoffanteile. Bis zu ca. 16,6 % des Kohlenstoffinventars verbleiben unaufgeklärt.

Zwischen den Ausbeuten an CO und CO₂ kann bei näherer Betrachtung keine Korrelation gefunden werden, sodass aus der Ausbeute des leichter erfassbaren CO₂ kein Rückschluss auf CO oder auf mit diesem gekoppelt auftretende Produkte (vgl. Formel 13) gezogen werden kann.

Tabelle 6.13: Brandfolgeprodukt Acetocyanohydrin der Naturstoffe unter Bedingungen des un-terventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)

Stoffbezeichnung	Ausbeute Acetocyanohydrin in mg/g	Stoffmenge Acetocyanohydrin / Masse Brandgut in mmol/g	Verhältnis Acetocyanohydrin : HCN
Leder weiß (gemittelt)	14,61	0,17	0,45
Leder schwarz (gemittelt)	13,02	0,15	0,42
Seide	14,88	0,17	0,18
Federn	25,23	0,30	0,36
Schaffell	25,53	0,30	0,84
Fell Haut	14,49	0,17	0,60
Rohwolle	36,74	0,43	0,51
Wollgarn	157,75	1,85	3,60
Mittelwert	37,78	0,44	0,87
Standardabweichung	45,99	0,54	1,05
Standardabweichung in %	121,72	121,72	120,47

Auch bei den untersuchten Naturstoffen zeigen sich deutliche Unterschiede in der Ausbeute des Acetocyanohydrins. Selbst, wenn das hier weit außerhalb des Bereichs restlicher Naturstoffe liegende Wollgarn nicht betrachtet wird, zeigen sich keine eindeutigen Übereinstimmungen oder Gesetzmäßigkeiten – die prozentual berechnete Standardabweichung läge auch dann bei etwa 40 %.

Tabelle 6.14: Organische Brandfolgeprodukte der Naturstoffe unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)

Stoffbezeichnung	Ausbeute Acridin in mg/g	Ausbeute Benzol in mg/g	Ausbeute Benzonitril in mg/g	Ausbeute Biphenyl in mg/g	Ausbeute Inden in mg/g	Ausbeute Isochinolin in mg/g	Ausbeute Naphthalin in mg/g	Ausbeute Naphthalin- 1-carboni- tril in mg/g	Ausbeute Pyridin in mg/g	Ausbeute Styrol in mg/g	Ausbeute Toluol in mg/g
Leder weiß (gemittelt)	0,11	17,22	4,11	0,70	1,74	1,17	6,64	0,90	4,83	4,37	2,13
Leder schwarz (gemittelt)	0,17	17,31	3,94	0,74	1,21	1,26	7,28	0,90	5,37	4,45	2,01
Seide	0,07	8,61	4,38	0,32	0,95	0,74	2,80	0,83	2,42	1,47	1,24
Federn	0,15	15,72	5,62	0,61	2,01	1,32	6,04	1,26	4,67	3,05	2,86
Schaffell	0,14	13,24	4,62	0,43	1,34	1,08	4,19	1,15	3,51	1,96	2,34
Fell Haut	0,11	7,61	3,62	0,21	0,77	0,88	2,45	0,70	4,29	1,39	1,16
Rohwolle	0,33	14,20	5,35	0,50	1,72	1,34	5,39	1,20	4,91	2,78	2,37
Wollgarn	0,32	19,44	12,33	0,45	0,00	2,10	5,51	3,08	7,24	0,97	2,97
Mittelwert	0,18	14,17	5,50	0,49	1,22	1,24	5,04	1,25	4,65	2,56	2,14
Standardabweichung	0,09	3,94	2,66	0,17	0,60	0,38	1,63	0,71	1,31	1,26	0,62
Standardabweichung in %	51,78	27,81	48,41	34,69	49,63	30,81	32,41	56,96	28,13	49,10	29,08

Im Gegensatz zu den Monomeren und Peptiden, aus welchen letztlich die untersuchten Naturstoffe bestehen, sind alle hauptsächlichen organischen Brandfolgeprodukte – meist auch in höheren Anteilen – nachweisbar. Jedoch übersteigen Extremausbeutewerte der kleinen stickstoffhaltigen Moleküle dennoch die in Tabelle 6.14 gezeigten Werte in Einzelfällen.

Weiterhin finden sich hier einige Gesetzmäßigkeiten: es bestehen wechselseitige Abhängigkeiten unter den organischen Brandfolgeprodukten, nicht jedoch zu kleinen anorganischen Brandfolgeprodukten. So besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen den stoffmengenbezogenen Ausbeuten (in mmol/g Brandgut) von Benzol und Naphthalin, sowie zwischen Benzonitril und Naphthalin-1-carbonitril. Auch die ähnlichen heterocyclischen Verbindungen Isochinolin und Pyridin weisen einen klaren Zusammenhang auf.

Dies wäre aufgrund der bei diesen Verbindungen ähnlichen bzw. aufeinander aufbauenden Bildungsmechanismen auch zu erwarten, die polymere Struktur der untersuchten Naturstoffe scheint dies im Gegensatz zu den kleinen stickstoffhaltigen Molekülen zu begünstigen.

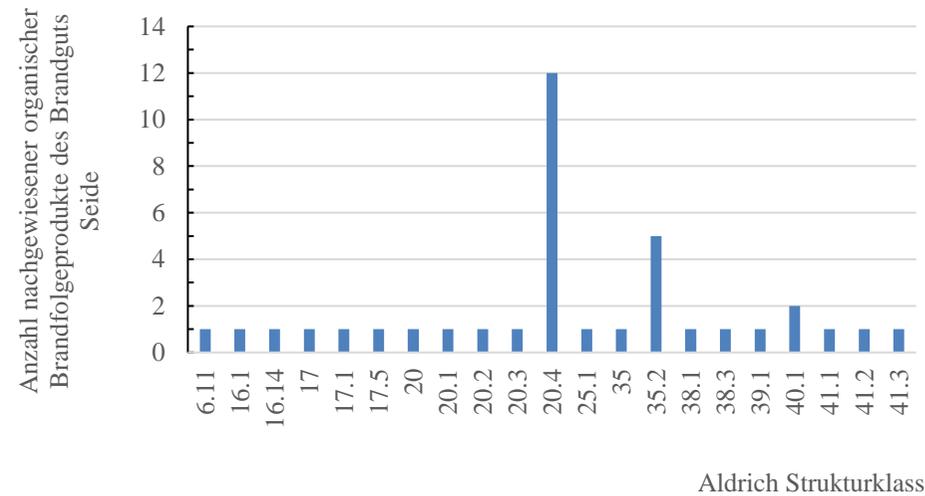
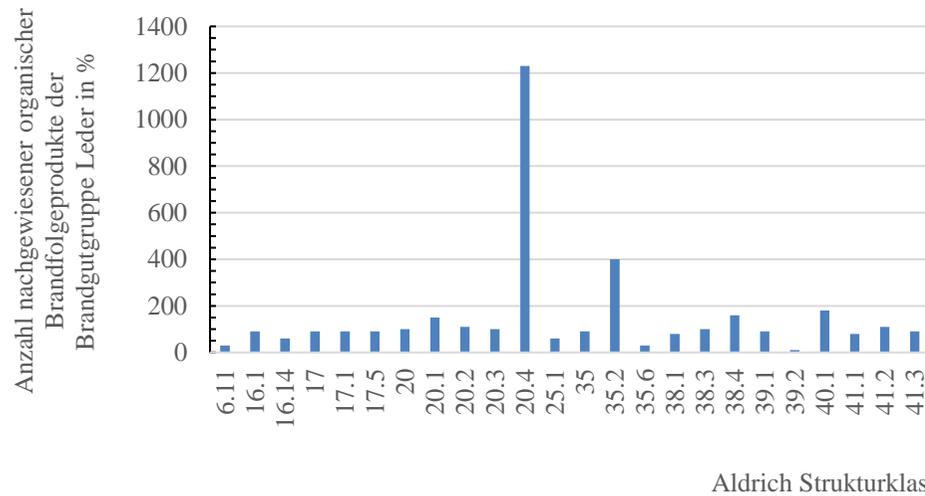


Abbildung 6.14: Verteilung der Aldrich Strukturklassen der Brandfolgeprodukte des Leders (weiß und schwarz, inkl. Haut)

Abbildung 6.15: Verteilung der Aldrich Strukturklassen der Brandfolgeprodukte der Seide

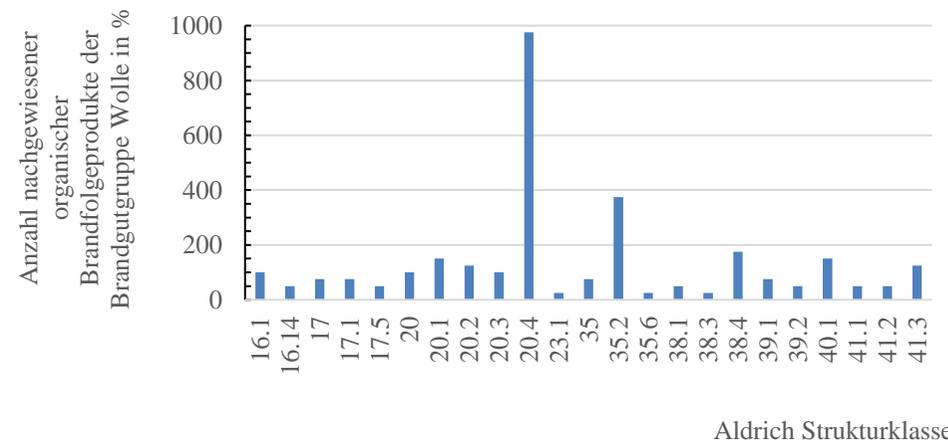
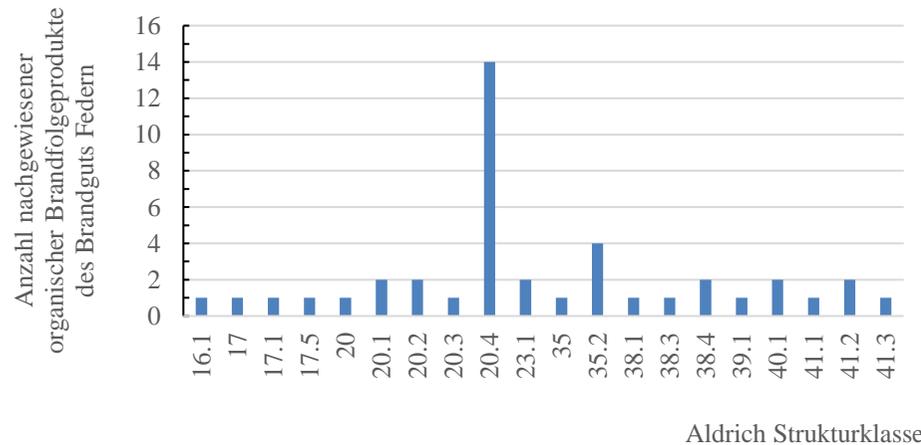


Abbildung 6.16: Verteilung der Aldrich Strukturklassen der Brandfolgeprodukte der Federn

Abbildung 6.17: Verteilung der Aldrich Strukturklassen der Brandfolgeprodukte der Wolle (inkl. Schaffell, Rohwolle und Garn)

Werden die Strukturklassen der Brandfolgeprodukte der Naturstoffe betrachtet findet sich erneut der Trend, dass in allen Fällen (sowohl bei Brandgütern mit nur einem Vertreter wie Federn, Seide als auch bei Brandgutgruppen wie Leder und Wolle) die Klassen 20.4 und 35.2 erneut dominieren. Diese Häufigkeit des Auftretens von Vertretern der PAK und aromatischen, konjugierten Nitrilen deckt sich mit den Beobachtungen bei allen anderen stickstoffhaltigen Brandgütern. Dies ist jedoch kein Indiz bezüglich der Ausbeute einzelner Vertreter dieser Klassen bei den Naturstoffen – oftmals kommen etwa bei Kunststoffen bei ähnlicher Prävalenz der Klasse 20.4 höhere Ausbeuten der Einzelvertreter (z.B. Naphthalin) vor.

Eine bei allen Naturstoffen ungewöhnlich ausgeprägte Klasse ist 40.1 (Pyridine). Dieses Brandfolgeprodukt kann bei Kunststoffen, aber auch bei den Monomeren meist deutlich weniger intensiv bzw. nicht nachgewiesen werden. Ansonsten sind vor allem erwartbare Brandfolgeprodukte wie Benzol und dessen alkylsubstituierte Derivate in allen Fällen nachweisbar.

Einzelne Brandgüter zeigen, verglichen mit anderen Naturstoffen, Auffälligkeiten. Einzelne Klassen fehlen – etwa 6.11 (nicht-aromatische, heterocyclische Amine) und 16.14 (Nicht-aromatische Imine) bei Federn. Andere Klassen treten nur bei einzelnen Brandgütern auf – hier ist die Klasse 23.1 (Phenole), erneut bei Federn und einzelnen Brandgut der Wollgruppe, zu nennen.

Für die Naturstoffe im Vergleich zu N-haltigen Kunststoffen einzigartig ist das Auftreten der Klasse 6.11, hier wurde in einzelnen Fällen ein methylsubstituiertes Piperidon nachgewiesen. Auch die Klasse 17.5 ist ausschließlich bei Naturstoffen, bei Wolle jedoch nicht verlässlich, nachweisbar. Hierbei handelt es sich stets um die Verbindung Crotonylisothiocyanat, die bei den stickstoff- und schwefelhaltigen Monomeren der Naturstoffe nicht nachweisbar ist. Das in der Literatur gefundene Crotonaldehyd kann, möglicherweise durch die analytischen Beschränkungen des Verfahrens, nicht nachgewiesen werden [93].

Auch die Klasse 23.1 ist für die Naturstoffe im betrachteten Kontext der stickstoffhaltigen Brandgüter markant, allerdings auch selten. Die Klasse 25.1 hingegen kommt außer bei PUR und PIR nur bei Leder und Seide vor. Anilin bzw. Aminotoluol ist somit bei Ausschluss von künstlichen Urethanen ein Hinweis auf diese natürlichen Brandgüter. Die Klasse 38.1 bzw. dessen Vertreter Pyrrol ist ebenfalls einzigartig für Naturstoffe, jedoch nur in einzelnen Fällen vorkommend. Ähnlich verhält es sich mit Thiophen, Benzothiophen und Thiophencarbonitril – die Klasse 38.4 kommt nur bei Brandfolgeprodukten der Naturstoffe (Federn, Leder, Wolle, nicht jedoch Seide) vor. Das Ausbleiben bei Seide kann über den fehlenden Schwefelgehalt dieses verhältnismäßig vorhersagbaren Naturstoffs erklärt werden. Bei den übrigen Naturstoffen ist das Vorkommen der Klasse 38.4 insbesondere auf die Aminosäure Cystein in der Polymerstruktur des Proteins zurückzuführen.

Im Vergleich zu anderen Brandgütern auffällig ist auch das Fehlen einzelner Klassen. Nur bei Federn und PUR tritt die Klasse 16.14 (Vertreter z.B. 2-Imino-4-methylpentannitril) nicht auf. Auch kommt es bei den Naturstoffen zu selteneren Nachweisen einzelner Klassen bei bestimmten Brandgütern – die sonst verlässlich nachgewiesenen Klassen 41.2 (Acridin) und 41.3 (Isochinoline; auch Phenanthridin) können bei Wolle bzw. Leder (und PUR) teils nicht bzw. selten gemessen werden. Auch die Klasse 38.3 (Furane mit dem Vertreter Methylfuran) ist bei jedem Brandgut stets vertreten, fehlt jedoch häufiger im Fall der Wolle.

Werden die Nachweise im Labor mit jenen unter Bedingungen eines Großbrandversuches verglichen zeigt sich ein sehr ähnliches Bild. Die Klassen sind, außer bei jenen mit schon im Labor unsicherem Auftreten bzw. geringen Ausbeuten/Signalintensitäten, ebenfalls nach Aufarbei-

tung der Proben der Großbrandversuche messbar. Auffällig ist, dass die Klasse 20.1 (aromatische, alkylsubstituierte Kohlenwasserstoffe) bei diesen letztgenannten Versuchen sicherer nachgewiesen werden kann. Die Bedingungen im Labor scheinen somit eine gewisse Bevorzugung höhermolekularer Kohlenwasserstoffe gegenüber der Bildung von einfachen Vertretern wie Toluol aufzuweisen. Dies kann andererseits jedoch auch mit der nur bedingt einschränkba- ren Belüftung der Außenversuche erklärt werden, welche zu einer im Vergleich zur VCI-Ver- brennungsapparatur weniger unterventilierten Brandsituation führt. Weiterhin interessant ist, dass der Nachweis von Acridin unter Großbrandversuchen verlässlich gelingt, bei Laborunter- suchungen der Naturstoffe jedoch oft ausbleibt.

Tabelle 6.15: Toxizitätswerte und Brandzustände der Naturstoffe unter Bedingungen des unter- ventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)

Stoffbezeichnung	Gesamttoxizität nach NES 713 (nur Anorganik)	Gesamttoxizität nach NES 713 mit AEGL-2 30 min berechnet (nur Anorganik)	Hemmung Leucht- bakterientest in %/mg	λ nach Berech- nungsgrundlage [32]
Leder weiß (gemittelt)	14,43	152,76	14,54	0,90
Leder schwarz (gemittelt)	14,34	149,27	14,39	0,92
Seide	26,89	300,48	7,77	0,92
Federn	24,49	275,52	19,00	0,91
Schaffell	16,40	154,57	16,20	0,82
Fell Haut	12,27	125,11	14,64	0,91
Rohwolle	23,85	278,29	18,35	0,83
Wollgarn	19,39	201,23	17,68	0,83
Mittelwert	19,01	204,65	15,32	0,89
Standardabweichung	5,13	65,42	3,32	0,04
Standardabweichung in %	27,00	31,96	21,65	4,60

Bei den Toxizitätswerten ist auffällig, dass diese im Vergleich zu den meisten kleinen, stick- stoffhaltigen Molekülen eher niedriger ausfallen. Der Brandzustand ist erneut vergleichbar und liegt in einem Bereich an der Grenze des offenen Brandes.

Die Hemmung gemäß des Leuchtbakterientests zeigt eine hohe Übereinstimmung mit den To- xizitätswerten – mit Ausnahme der Seide, welche zwar die höchste brandgutbezogene Toxizität, jedoch eher geringe Hemmungswerte zeigt. Dies kann gegebenenfalls auf die fehlenden Schwefelanteile in Seide zurückgeführt werden. Die wasserlöslichen Brandfolgeprodukte HCN und NH₃ sind der hauptsächliche Grund der hohen rechnerisch bestimmten Toxizität der Seide, wie auch bei z.B. Federn und Wolle. Auch sonstige bestimmte Brandfolgeprodukte zeigen keine erheblichen Unterschiede, jedoch sind die schwefelhaltigen Monomere der Naturstoffe in der Lage SO₂ zu bilden. Aufgrund der starken antimikrobiellen Wirksamkeit dieser Verbindung, wie auch der Wasserlöslichkeit, wird SO₂ seit langer Zeit in der Menschheitsgeschichte zur Haltbarmachung und als antimikrobielles Biozid genutzt. Dies führt zu einer Verfälschung des Leuchtbakterientests im Vergleich zu den Werten, welche mit Hinblick auf die menschliche Gesundheit bestimmt werden – SO₂ zeigt bei Menschen eine deutlich vernachlässigbarere To- xizität, sodass Hemmungswerte rechnerisch bei schwefelhaltigen Brandgütern korrigiert wer- den müssten um diese direkt zur Aussage über die Toxizität gegenüber Menschen zu nutzen.

6.2.4 Brandguttoxizität der polymeren Naturstoffe

Interessant ist die Gegenüberstellung der Brandguttoxizität der einzelnen Naturstoffe in Abhängigkeit der simulierten Brandphase:

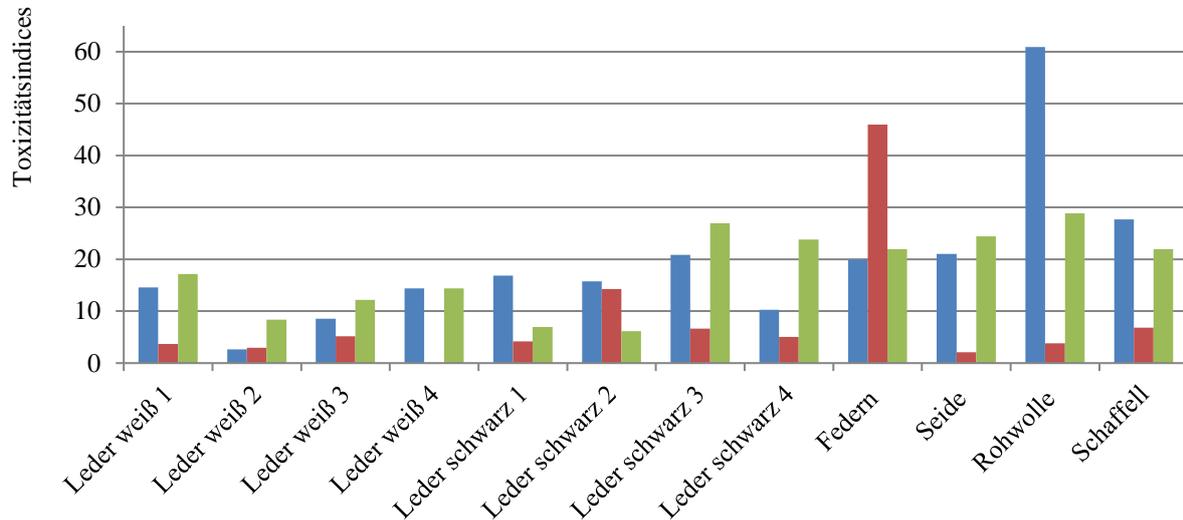


Abbildung 6.18: Brandguttoxizitätsindices der Naturstoffe in Abhängigkeit der untersuchten Brandphase (blau: Entstehungsbrand, rot: Feuersprung, grün: Vollbrand)

Oft weist der unterventilierte Vollbrand bei den Naturstoffen die höchste toxische Belastung auf, knapp gefolgt von den Brandfolgeprodukten des Entstehungsbrands. Zu berücksichtigen wären bei der Übertragung auf ein reales Brandgeschehen, dass zwar die Produkte eine ähnliche Toxizität aufweisen, jedoch die Gesamtmenge durch die am Brand beteiligte Brandgutmenge während des Vollbrandes um ein Vielfaches höher liegen kann. Aufgrund dieser hohen Emissionsmenge ist somit dennoch der Vollbrand insgesamt betrachtet oft toxischer als der Entstehungsbrand, selbst der meist von niedriger Toxizität gekennzeichnete Feuersprung kann aufgrund der höheren beteiligten Brandmasse global betrachtet eine größere Auswirkung zeigen.

Letzteres gilt insbesondere bei Federn. Dieses Brandgut zeigt die höchste Toxizität während des Feuersprungs, was durch die extrem hohen HCN-Ausbeuten unter diesen Brandbedingungen erklärt werden kann. Ein ebenfalls auffälliges Verhalten zeigt Rohwolle, welche im Entstehungsbrand ein deutlich größeres Risiko darstellt. Ähnlich, jedoch deutlich weniger ausgeprägt verhält es sich auch bei Schaffell und einer der Proben schwarzen Leders.

Bei Vergleich mit den aus der Literatur nach NES 713 errechneten und in Tabelle A.6 bzw. Abbildung 4.10 dargestellten Toxizitäten der Naturstoffe zeigt sich eine nur geringe Übereinstimmung mit den auf Messungen basierenden Werten. Leder wird bei allen Brandphasen außer dem Feuersprung in der Literatur unterschätzt, Seide in allen Brandphasen überschätzt und Wolle nur für den Vollbrand korrekt dargestellt.

7 Ergebnisse der Zersetzung von Kunststoffen

In diesem Kapitel werden, auch zum Abgleich mit den Naturstoffen, die verschiedenen, hauptsächlich relevanten stickstoffhaltigen Kunststoffe – Polyamide, Polyurethane und Polyisocyanurate sowie acrylnitrilbasierte Polymere betrachtet.

7.1 Thermisches Zersetzungsverhalten und Brandfolgeprodukte der PA

Die elementare Zusammensetzung der PAs, wie auch Anteile an Flammschutzmitteln und weiterer Additive, auf welchen die Berechnungen dieser Ergebnisauswertungen basieren, sind im experimentellen Teil und in Tabelle A.22 aufgeführt.

Bezüglich des hauptsächlich relevanten Untersuchungsgegenstands der Arbeit, den stickstoffhaltigen Verbindungen und Brandfolgeprodukten, sind die möglichen Brandfolgeprodukte der Zusatzstoffe in technischen PA weitgehend irrelevant. Es findet sich ein Hitzestabilisator (Irganox 1098, $C_{40}H_{64}N_2O_4$, 636,962 g/mol), der jedoch nur mit 0,2 m% in den PA 6- und PA 6.6-Produkten enthalten ist. Weiterhin kann durch das APP-basierte Flammschutzmittel eine nennenswerte Beeinflussung erfolgen, dies wird im weiteren Verlauf entsprechend beachtet.

7.1.1 Entstehungsbrand der Polyamide

Zusätzlich zur thermogravimetrischen Untersuchung (vgl. Anhang, Tab. A.24 und Abb. A.1-4) und den Ausbeuten der Brandfolgeprodukte liegen auch schwingungsspektrometrische Daten des jeweiligen Brandguts bzw. seines Rückstands nach thermooxidativer Erwärmung auf 450 und 550 °C vor. Dies umfasst weitgehend die relevantesten Zersetzungsstufen und vervollständigt das Bild des Mechanismus der Brandgutthermolyse. Hierbei werden nur einzelne Zustände untersucht, da bei zu geringer oder zu schneller Änderung der Brandgutmasse keine Entnahme und Untersuchung sinnvoll bzw. möglich ist.

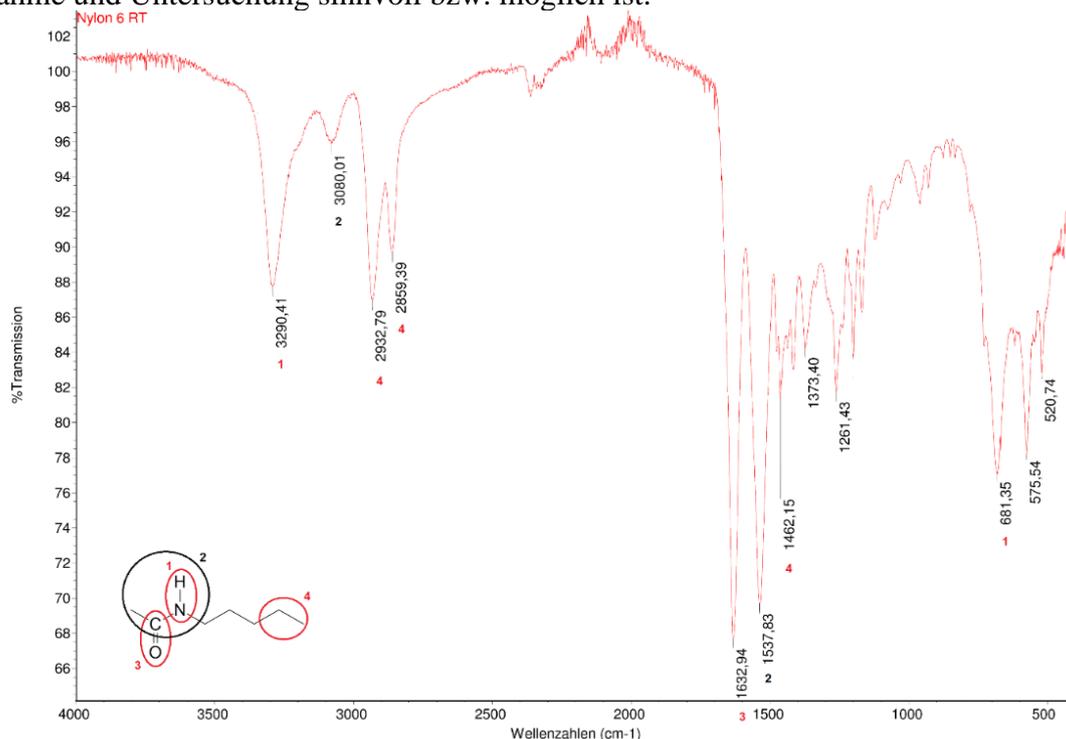


Abbildung 7.1: ATR-IR-Spektrum des Brandguts PA 6 bei Standardbedingungen

Im oben abgebildeten Spektrum kann PA 6 samt seiner zugehörigen Banden im ATR-IR-Spektrum bei Standardbedingungen, also ohne thermolytische Veränderung, betrachtet werden. Diese sind über Ziffern an der Struktur und im Spektrum zugeordnet – etwa das Signal der NH-Streckschwingung bei 3290 cm^{-1} .

Wird hierzu nun die Veränderung durch thermolytische Prozesse in Verhältnis gesetzt bestätigt sich weitgehend der Trend der Literatur und der postulierten Zersetzungspfade (vgl. Kap. 4.3.2.1).

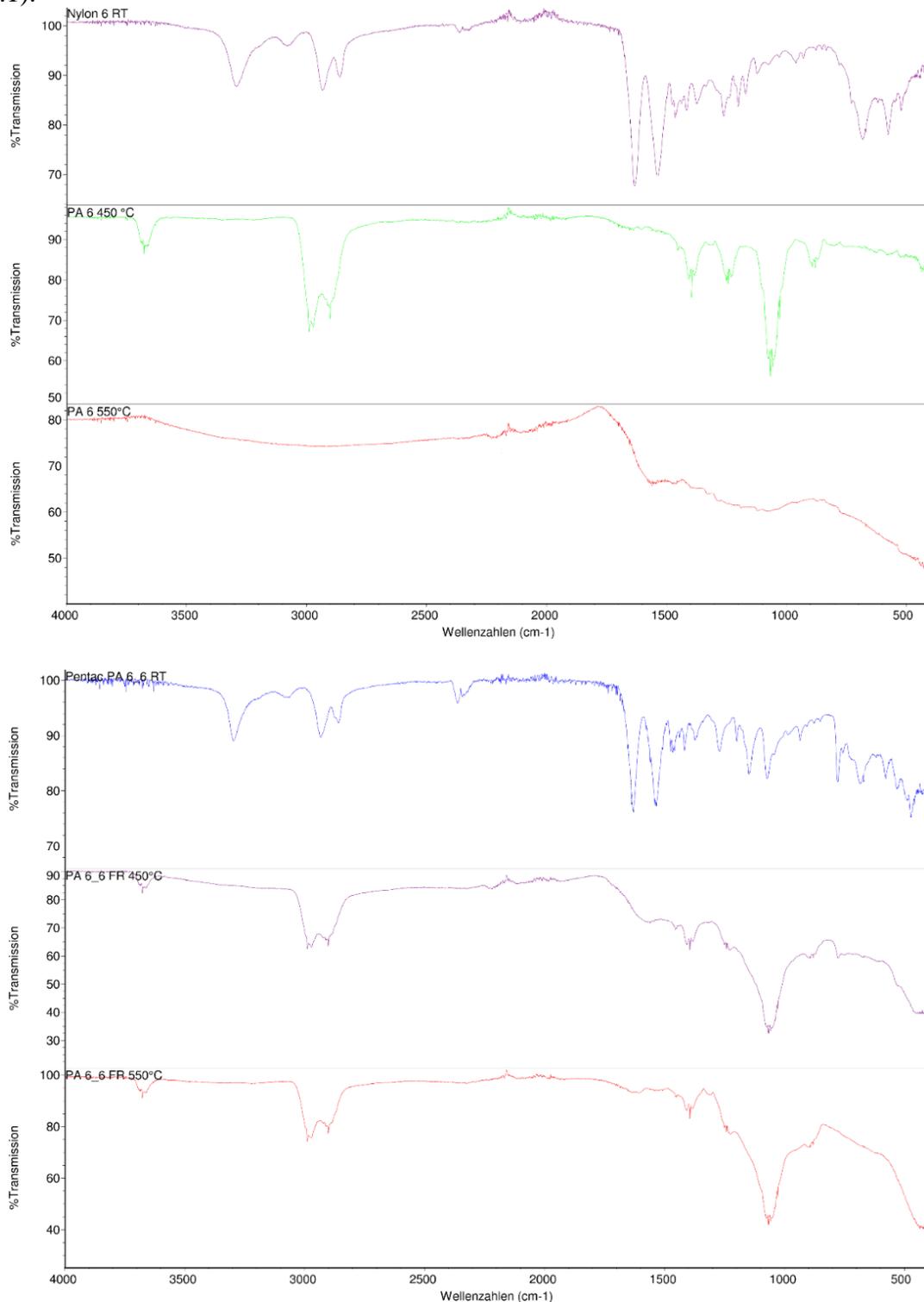


Abbildung 7.2: ATR-IR-Spektren von PA 6 (erstere) und PA 6.6 Rohprodukt (letzte) bei Standardbedingungen, nach Erwärmung auf 450 °C und 550 °C

Nach der ersten Zersetzungsstufe von PA 6 zeigt das Spektrum der Rückstandsprobe charakteristische Peaks, die auf einen kohlehaltigen Rückstand hindeuten. Diese Peaks beinhalten die CO-Bindung bei 1082 cm^{-1} , die OH-Bindung bei 3675 cm^{-1} und 1240 cm^{-1} , die Methyl- und Methylengruppen bei 2900 cm^{-1} , 2971 cm^{-1} , 2989 cm^{-1} und ca. 1400 cm^{-1} sowie die Gerüstschwingung der Aromaten um 879 cm^{-1} . Bei einer Temperatur von 550 °C sind alle ursprünglichen Bindungen gelöst. Ähnliche Ergebnisse werden bei PA 6.12 beobachtet, während PA 12 mit 30 % Glasfasern und PA 6.6, trotz der vernetzenden Wasserstoffbrückenbindungen, sich in der ersten Zersetzungsstufe gleich verhalten. Bis zu einer Temperatur von 550 °C sinkt die Intensität der Banden des kohlehaltigen Rückstands bei diesen PA, während sich die Struktur selbst nicht verändert. PA 4.6 bildet ebenfalls in der ersten Stufe einen kohlehaltigen Rückstand. Bei 550 °C zeigt das Spektrum keine weiteren Abbauerscheinungen im Vergleich zu 450 °C . Der verbleibende Rückstand bei 450 °C von PA 6.6 Rohprodukt weist ebenfalls die charakteristischen Peaks der CO-Bindung sowie der Methyl- und Methylengruppen auf. Die Peaks der OH-Bindungen sind im Vergleich zu den anderen Proben schwächer ausgeprägt, was darauf hindeutet, dass Additive die Bildung des Rückstands beeinflussen können. Bis zu einer Temperatur von 550 °C treten keine Veränderungen in der Position der Peaks auf. PA 6 und PA 6.12 zerfallen vollständig bis zu einer Temperatur von 550 °C , so dass kein Rückstand zurückbleibt. Bei allen anderen Proben wird kein vollständiger Abbau festgestellt. Es wird jedoch angenommen, dass sie sich bei höheren Temperaturen ähnlich zersetzen werden, da sie fast rückstandslos verbrennen.

Tabelle 7.1: Hauptsächliche Brandfolgeprodukte der Polyamide unter Bedingungen des Entstehungsbrands (TGA)

Stoffbezeichnung	Ausbeute HCN in mg/g	Ausbeute NH ₃ in mg/g	Ausbeute CO in mg/g	Ausbeute CO ₂ in mg/g	Ausbeute H ₂ O in mg/g	Ausbeute NO ₂ in mg/g	Ausbeute Organik (als CH ₄) in mg/g
PA 6	0,86	2,52	552,04	1236,64	1884,57		
PA 6*	0,86	2,95	552,04	998,11	1884,57	13,96	0,30
PA 12	0,12	1,03	503,51	1178,68	1245,07		
PA 4.6	0,72	1,35	376,45	1278,10	1086,56		
PA 6.6	2,28	1,63	447,86	1040,32	1405,09		
PA 6.6*	2,43	1,19	447,86	1125,12	1405,09	11,82	3,64
PA 6.12	1,04	0,77	556,54	1130,04	1423,46		
PA 6 Rohprodukt	1,41	0,60	472,48	1256,15	1921,60		
PA 6 Technisch	0,55	0,65	346,34	909,33	1252,91		
PA 6.6 Rohprodukt	0,88	1,20	524,40	1185,61	1783,17		
PA 6.6 mit 30 % Glaskugeln	0,65	1,58	302,16	949,64	996,48		
PA 6.6 mit Flammenschutzmittel	1,37	2,45	309,00	643,01	959,93		
PA 12 mit 30 % Glasfasern	0,22	1,64	446,90	945,21	1600,92		
Mittelwert	0,92	1,40	439,79	1068,43	1414,52	n.a.	n.a.
Standardabweichung	0,58	0,62	89,15	184,28	329,28	n.a.	n.a.
Standardabweichung in %	62,89	44,57	20,27	17,25	23,28	n.a.	n.a.

* gemessen mit Sensoren (X-am), Werte durch FTIR-Messdaten ergänzt, wo keine Erfassung mittels Sensorenausstattung möglich war

Die Daten der simulierten Entstehungsbränden (TGA) von PA wurden ohne Sensordaten (*) gemittelt.

Nur wenige Gesetzmäßigkeiten lassen sich bei der Brandgutgruppe der PA während des simulierten Entstehungsbrandes finden. So sind die Ausbeuten von CO und CO₂ bezogen auf Brandgutkohlenstoff vergleichsweise einheitlich, entsprechend stellt sich auch ein Verhältnis von $0,65 \pm 0,1$ CO pro CO₂ ein.

HCN und NH₃ zeigen jedoch unter den Bedingungen der TG-Analyse keine derartigen Gesetzmäßigkeiten – weiterhin werden 97,64 % des Brandgut-N im Mittel nicht in HCN/NH₃ umgesetzt. Diese geringe Umwandlungseffizienz, vor allem bei niedrigen Temperaturen, entspricht der Literatur [48] [101] [124]. Somit zeigt sich ein extremer Unterschied zu den Bedingungen des unterventilierten Vollbrandes, was wiederum auf einen Unterschied der Reaktionspfade zurückschließen lässt. Dieses Verhalten zeigt sich bei praktisch allen untersuchten Brandgütern, auch außerhalb der Polyamide.

Weiterhin ist anzumerken, dass Messfehler durch Ungenauigkeit der Bandenflächenbestimmung und Kalibrierung zu Befunden über 100 % bei H₂O führen.

Bemerkenswert ist, dass die Ausbeuten an stickstoffhaltigen Brandfolgeprodukten im Vergleich zu den polymeren Naturstoffen deutlich niedriger liegen. Waren bei Naturstoffen im Mittel 22 mg HCN/g Naturstoff nachweisbar, so entstehen bei Polyamiden trotz der gleichen hauptsächlich entlang der Polymerachse vorkommenden Bindungsart unter 1 mg/g bei TG-Thermooxidationsversuchen. Ähnliches gilt für NH₃, wo 1,4 mg/g PA einer gemittelten Ausbeute von 45 mg/g Naturstoff gegenüberstehen. Dies zeigt, dass die Verknüpfung der Monomereinheiten im Polymer zwar ein bedeutsamer Einfluss sein mag, gegenüber der überlagernden Struktur und der chemischen Monomierzusammensetzung jedoch offenbar bei Entstehungsbrandbedingungen nur von untergeordneter Bedeutung ist. Der meist erhöhte Anteil von NH₃ gegenüber HCN entspricht der Literatur [131], jedoch läuft PA 6.6 diesem Trend entgegen, während die Literatur hier sogar von umso größeren Anteilen NH₃ ausgeht.

Umgekehrt verhalten sich die Ausbeuten an CO und CO₂, welche bei Naturstoffen grundsätzlich deutlich niedriger liegen – die CO-Werte entsprechen dort im Mittel weniger als einem Drittel der hier gemessenen Ausbeuten.

Die Analyse mittels Sensoren zeigt, dass NO₂ gegebenenfalls ein bedeutsames Brandgas darstellen und einen Teil des Verbleibs des Brandgutstickstoffs erklären könnte. Dem gegenüber steht, dass im FTIR solche Mengen hätten nachweisbar sein müssen, jedoch kein entsprechender quantifizierbarer Nachweis erfolgte. Daher ist von Querempfindlichkeiten auszugehen. Eine gewisse Menge an NO₂ liegt dennoch absehbar vor, sodass bei TGA-Messungen die Möglichkeit der Entstehung dieses Brandfolgeprodukts nicht ausgeschlossen werden sollte – die absolute Ausbeute ist jedoch weitgehend irrelevant.

Bei jeder Stufe der Zersetzung emittieren alle PA-Proben Wasser, CO₂ und CO. Darüber hinaus setzen die Materialien in nahezu allen Stufen Aromaten, Aliphaten und Amine frei. Insbesondere bei PA 12 und PA 6.12, deren lange Kohlenstoffketten die Bildung kohlenstoffreicher organischer Emissionen durch die Möglichkeit zur zufälligen Kettenspaltung und anschließender Rekombination der mehrfachbindungsreichen Fragmente fördern, wird eine größere, jedoch mittels FTIR nicht quantifizierbare Menge an organischen Produkten registriert.

Im ersten Zersetzungsschritt werden eine Vielzahl stickstoffhaltiger flüchtiger Verbindungen gebildet. Dazu gehört bei allen Polyamiden Acetonitril. Bei PA 12, PA 6.6 und PA 6.12 werden Pyrazol und Pyridin nachgewiesen. PA 4.6 bildet zusätzlich Pyrrol und Piperidin. PA 6.6 mit 30 % Glaskugeln bildet erhöhte Ausbeuten vorgenannter Stoffe sowie Pyridins – dieser Anstieg an Menge und Anzahl stickstoffhaltiger Verbindung ereignet sich, obwohl etwa 28 m% dieses

technischen PAs keinen Stickstoff enthalten und sich auch weitgehend nicht in organische Produkte zersetzen. Somit kann erkannt werden, dass die Additive zu einer Veränderung des Thermolyseverhaltens des PA führen.

Wenn mehr als zwei Zersetzungsschritte auftreten, treten diese Verbindungen nicht nur in der Stufe mit dem größten Massenverlust auf, sondern in allen Stufen. Während NH_3 außer bei PA 12 und PA 6.12 bei allen Zersetzungsschritten entsteht, wird HCN hauptsächlich im ersten dominanten Massenverlust gemessen. Eine Ausnahme bildet PA 6.12, bei dem HCN in den letzten drei Stufen nachgewiesen wird. Da eine Nachweisgrenze von 10 ppm HCN für das FTIR experimentell bestimmt wurde, kann das Vorhandensein von HCN in weiteren Zersetzungsschritten bei allen Polyamiden nicht vollständig ausgeschlossen werden. Bei allen Proben außer PA 4.6 entsteht Stickstoffdioxid, jedoch in geringen Mengen. PA 6.12 bildet zusätzlich Dimethylamin und Cycloalkane, während das technische PA 6.6 Aldehyde und Ketone freisetzt. Für die Bildung von Aldehyden und Ketonen wird Sauerstoff benötigt, der im Rückstand von PA 6.6 mit 30 % Glaskugeln im Vergleich zu den anderen Proben nur in geringen Mengen vorhanden ist. Kein Polyamid emittiert die Monomere bzw. Monomerzersetzungserzeugnisse Caprolactam oder Cyclopentanon, obwohl sie in früheren Studien (vgl. [208]) häufig als Hauptzersetzungserzeugnisse angegeben wurden. Somit mögen diese Stoffe Brandzwischenprodukte, aber keine Brandfolgeprodukte sein – sie verlassen bei thermooxidativen und flammenden Bedingungen also nicht das unmittelbare Umfeld des Brandguts. Auch bei pyrolytischen Bedingungen werden sie jedoch nicht registriert.

Beim flammgeschützten PA wird zwar auch eine Veränderung des Brandverhaltens unter Entstehungsbrandbedingungen registriert, wie bereits vorstehend erläutert, interessant ist jedoch, dass keine phosphorhaltigen Brandfolgeprodukte registriert werden konnten. Dies, gemeinsam mit der erhöhten NH_3 -Emission, deutet trotz fehlenden Hinweisen des Herstellers auf ein Ammoniumphosphat hin. Dies bestätigt sich bei den Untersuchungen mittels Cone-Kalorimeter.

Aus den genannten Daten der Zersetzung und Rückstandsanalyse sowie den aufgeführten Emissionsdaten kann folgendes Abbauschema der Polyamide (am Beispiel PA 6) generiert werden:

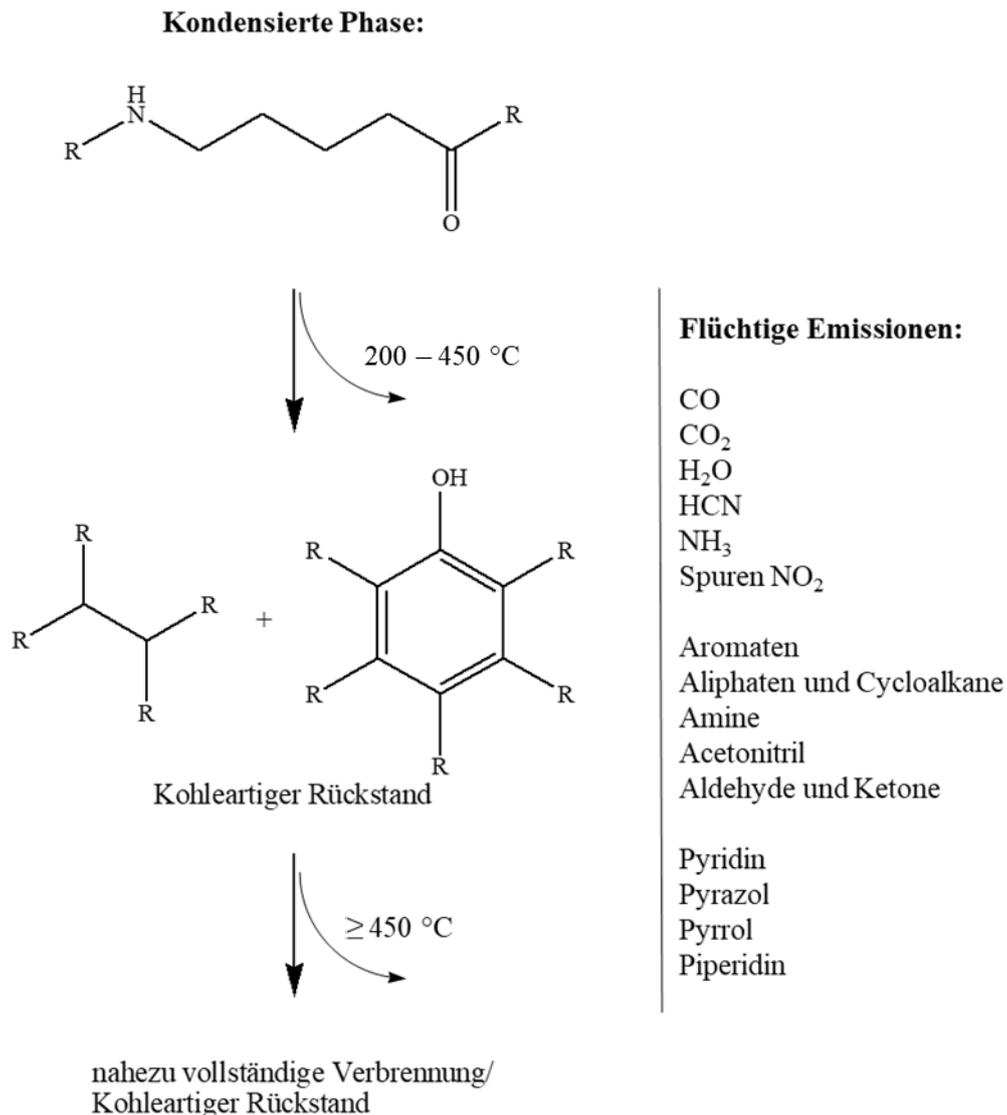


Abbildung 7.3: Grobes Schema des thermooxidativen Abbaus von PA am Beispiel PA 6, mit R = organische (stickstoffarme) Reste, H, OH und Polymerfragmente nach erstem Thermo-oxidationsschritt

Nachvollziehbar wird die Thermolyse der Polyamide auch durch folgende, nach den einzelnen Zerfallsschritten gegliederte, Listung der entstehenden Brandfolgeprodukte. Insgesamt entsprechen diese Feststellungen nur in Einzelheiten den in Abbildung A.38 im digitalen Anhang visualisierten Literaturergebnissen.

Tabelle 7.2: Unter den Bedingungen des Entstehungsbrands (TGA) entstehende Brandfolgeprodukte und Spezies der Polyamide in Abhängigkeit des Zersetzungsprozesses

Häufigkeit	Brandfolgeprodukte 1. Thermolysestufe		Brandfolgeprodukte 2. Thermolysestufe		Brandfolgeprodukte 3. Thermolysestufe (falls vorhanden)		Brandfolgeprodukte 4. Thermolysestufe (falls vorhanden)		
	EGA	FTIR	MS	FTIR	MS	FTIR	MS	FTIR	MS
Immer		CO ₂ , H ₂ O	CO ₂ , H ₂ O	CO, CO ₂ , H ₂ O	Amine, CO, CO ₂ , H ₂ O	CO ₂ , H ₂ O	Amine, CO ₂ , H ₂ O	CO ₂ , H ₂ O	NO ₂ , CO ₂ , H ₂ O
Meistens		CO, HCN	Aliphaten, Amine, Aromaten, Acetonitril, NO ₂ , NH ₃ , HCN, CO, Heterocyclen (Pyrazol, Pyridin, Pyrrol, Piperidin)	HCN, NH ₃ , Methan, Aldehyde/Ketone	Aliphaten/Alkane, Aromaten, Acetonitril, NH ₃ , HCN, Heterocyclen	CO, HCN, Aldehyde/Ketone	Aliphaten/Alkane, Aromaten, Heterocyclen, Acetonitril, NO ₂ , NH ₃ , CO	-	Amine
Selten		Aldehyde/Ketone	Organische Nitrate, Nitrile	-	Organische Nitrate, Cycloalkane	-	Organische Nitrate, Cycloalkane, Dimethylamin, HCN	HCN, CO	Cycloalkane, Dimethylamin

Aufgrund der inhärenten Unsicherheit bei der Durchführung von Massenspektrometrie-Messungen ohne vorherige chromatographische Vortrennung konnten in zahlreichen Fällen lediglich Strukturgruppen identifiziert werden. Dieses Phänomen tritt in geringerem Maße auch bei FTIR-Messungen auf, bei denen aufgrund der unvermeidlichen Überlagerungen durch simultan erzeugte Brandfolgeprodukte eine gewisse Unsicherheit besteht. Die Hauptkomponenten, die sich in einem solchen Szenario entwickeln, sind CO, CO₂, HCN, NH₃ und H₂O. Diese Komponenten sind nahezu in allen Fällen und insbesondere zu Beginn des thermischen Abbaus bei etwa 200-250 °C nachweisbar. Innerhalb der Gruppe der organischen Moleküle gibt es eine Fülle von Aminen und verschiedenen Arten von aliphatischen Verbindungen. Darüber hinaus können aromatische Verbindungen nachgewiesen werden, vorwiegend während des zweiten oder nachfolgenden Abbauschriffs. Parallel dazu beginnt die Entstehung von Aldehyden oder Ketonen. Im Laufe des gesamten Prozesses werden auch verschiedene Ringstrukturen mit Heteroatomen wie Pyridin und Pyrrol gebildet, hauptsächlich aus Polyamiden mit längeren Wiederholungseinheiten. Des Weiteren ist Acetonitril in der Regel nachweisbar, selbst wenn kein Cyanid oder Dicyanid, das in der Ionisationskammer des Massenspektrometers entsteht, vorhanden ist.

Der gemittelte Toxizitätsindex nach NES 713 liegt bei PA bei ca. 10 ± 2 (vgl. Tab. A.25), sodass etwa 100 mg in einem Volumen von einem Kubikmeter innerhalb von 30 min letal wären. Unter Berücksichtigung der Sensordaten liegt der Index mit 13-15 geringfügig höher, was jedoch auf die offenbar überhöhten, gemessenen NO_x-Daten zurückgeht.

Trotz der niedrigen Ausbeuten der Brandfolgeprodukte HCN und NH₃ im Entstehungsbrand der PA liegt die Brandgutttoxizität gegenüber Naturstoffen geringfügig höher. Dies kann durch den Einfluss der deutlich höheren CO-Ausbeuten erklärt werden. Die Toxizität liegt dennoch im Vergleich zu PUR/PIR leicht niedriger, jedoch deutlich über den Copolymeren des Acrylnitrils. PAN, welches insbesondere durch extreme HCN-Ausbeuten heraussticht, nimmt die

Spitzenposition ein. Der errechnete Brandzustand entspricht einem Schwelbrand, wie er auch beim Entstehungsbrand anzunehmen wäre.

Erwähnenswert ist, dass das PA mit Flammschutzmittel nicht nur eine pro Masseneinheit, sondern auch eine bezogen auf den Anteil reinen PA 6.6s im Brandgut niedrige Toxizität aufweist. Es zeigt sich somit, dass ein Flammschutzmittelzusatz gegenüber der allgemeinen Annahme nicht zwingend eine Toxizitätserhöhung bedeuten muss und neben der Brandentwicklungsgeschwindigkeit auch die generelle Gefährdung im Brandfall verringert sein kann.

7.1.2 Feuersprung der Polyamide

Tabelle 7.3: Hauptsächliche Brandfolgeprodukte und Toxizitätswerte der Polyamide unter Bedingungen des Feuersprungs (Cone-Kalorimeter)

Stoffbezeichnung	Ausbeute HCN in mg/g	Ausbeute NH ₃ in mg/g	Ausbeute CO in mg/g	Ausbeute CO ₂ in mg/g	Ausbeute NO ₂ in mg/g	Ausbeute Ruß in mg/g	Gesamttoxizität nach NES 713
PA 6	0,18	0,58	14,54	1175,28	0,32	4,07	1,15
PA 12	0,23	1,82	30,48	3586,15	0,29	23,95	2,94
PA 4.6	2,57	3,10	44,78	2345,93	0,21	14,26	4,09
PA 6.6 Rohprodukt	0,53	1,63	26,58	2369,40	1,24	18,94	2,56
PA 6.6 mit 30 % Glaskugeln	0,03	0,64	22,62	2106,51	0,46	17,85	1,74
PA 6.6 mit Flammschutzmittel	7,17	0,00	123,57	1192,87	0,01	35,58	7,05
Mittelwert	1,78	1,29	43,76	2129,36	0,42	19,11	3,26
Standardabweichung	2,56	1,02	36,84	817,98	0,39	9,54	1,93
Standardabweichung in %	143,46	78,99	84,18	38,41	92,29	49,92	59,32

Die in ausreichenden Mengen zur Verfügung stehenden PA wurden auch per Cone-Kalorimeter untersucht. Hohe CO₂-Werte können teils auf Verunreinigungen am Probenhalter und im Abluftsystem zurückgeführt werden und entstammen nicht immer ausschließlich dem PA (z.B. bei PA12). Durch Abgleich mit dem am Rauchgasstrom angeschlossenen Multigasmessgerät, welches auch die zur Bestimmung von HCN und NH₃ genutzten Sensoren enthält, kann ein Messfehler ausgeschlossen werden, da die dort ermittelten CO₂-Ausbeuten in derselben Größenordnung liegen.

Unter den Bedingungen des Flashovers werden erneut sehr niedrige Ausbeuten an stickstoffhaltigen Brandfolgeprodukten bei den PA festgestellt, welche jedoch über einen weiten Bereich streuen. Nur bezüglich dieser Uneinheitlichkeit ähneln die PA hierbei den Naturstoffen.

Bei dieser Untersuchung kann jedoch erstmalig eine negative Auswirkung von Flammschutzmitteln auf die Brandguttoxizität beobachtet werden – sowohl HCN als auch CO entstehen bei flammgeschütztem PA 6.6 in deutlich höheren Ausbeuten als bei weiteren Varianten. Hingegen wird kein Ammoniak und deutlich weniger CO₂ gebildet. Dennoch zeigt es die höchste Toxizität der Brandgutgruppe, gefolgt vom ebenfalls überdurchschnittlichen PA 4.6. Dennoch stehen diese Brandtoxizitäten deutlich hinter Naturstoffen wie Seide und Federn zurück.

Glaskugeln hingegen erzeugen nicht nur eine gleichmäßigere Schmelze, sie verringern auch die Bildung von HCN über den Effekt des verringerten Brandgutstickstoffgehalts hinaus. Dies ließe sich auf die schnelle Erwärmung des gesamten Materials zurückführen, wodurch die Thermo-lysezeit im erforderlichen Temperaturfenster verringert wird. Auch ist die direkt exponierte Oberfläche vergrößert, da eine Schmelze vorliegt und nicht teilverkohlte Bereiche den Zutritt von Sauerstoff erschweren.

Es wird etwa die doppelte Menge an Ruß, verglichen mit Naturstoffen, emittiert – dies trägt trotz der geringeren Toxizität der Brandfolgeprodukte zur Fluchtbehinderung und somit zum längeren Aufenthalt im Brandraum bei; auch können an Ruß gebundene Stoffe in die Lunge gelangen und dort größere Wirkung entfalten. Es wird ersichtlich, dass ein reiner Fokus auf den rechnerischen Toxizitätswert nur bedingt aussagekräftig ist.

Innerhalb der Brandfolgeprodukte der PA sind unter Feuersprungbedingungen keine Abhängigkeiten feststellbar – die Streuung der Ausbeuten ist breit, zwischen den einzelnen Brandfolgeprodukten bestehen keine direkten Verbindungen.

Tabelle 7.4: Brandverhalten der Polyamide unter Bedingungen des Feuersprungs (Cone-Kalorimeter)

Stoffbezeichnung	Rückstand in %	Masseverlust in %	Ein-gangs-masse Cone in g	Max. Wärme-freiset-zungsrate in kW/m ²	Zeit bis max. Wärme-freiset-zungsrate in s	FIGRA in kW s m ⁻²	Gesamt-wärme-freisetzung in MJ/m ²	Kritischer Wär-mestrom in kW/m ²
PA 6	0,63	99,37	103,30	862,83	492,00	1,75	260,31	20
PA 12	0,50	99,50	96,87	1154,24	486,00	2,37	292,53	25
PA 4.6	6,81	93,19	77,09	662,16	372,00	1,78	152,05	20
PA 6.6 Rohprodukt	6,93	93,07	82,08	587,07	430,00	1,37	181,27	20
PA 6.6 mit 30 % Glaskugeln	28,97	71,03	115,36	475,15	96,00	4,95	232,92	20
PA 6.6 mit Flamm-schutzmittel	37,91	62,09	82,66	108,40	38,00	2,85	113,65	25
Mittelwert	13,63	86,37	92,89	641,64	319,00	2,51	205,46	22
Standardabweichung	14,48	14,48	13,54	323,30	183,32	1,19	62,20	2
Standardabweichung in %	106,26	16,76	14,58	50,39	57,47	47,37	30,27	11

Bei den Rückstandsbestimmungen fällt auf, dass diese direkt mit den Zusatzstoffen der PA korrelieren. Der Glasanteil der PA bleibt erwartbar vollständig erhalten. Bei reinen PA verbleibt bei einer Bestrahlungsintensität von 50 kW/m² bei gleichzeitig guter Ventilation, wie sie im Cone-Kalorimeter auftritt, kaum ein Rückstand – eine Besonderheit stellt hierbei PA 4.6 dar, welches offenbar eine verstärkte Neigung zur Verkohlung aufweist. Diese unvollständigere Oxidation erklärt dabei auch die verstärkte Bildung von HCN, CO und NH₃, werden die Ergebnisse mit weiteren Polyamiden verglichen. Diesbezüglich ähnelt es dem flammgeschützten PA 6.6, dessen Rückstand sich jedoch durch die 30 % Glasfasern und den phosphorhaltigen Rückstand des Flamm-schutzmittels erklärt.

Eine besonders schnelle Brandentwicklung bei jedoch geringer maximaler Wärmefreisetzung zeigt PA 6.6 mit Glaskugeln. Dies kann über das verbesserte Schmelzverhalten, welches durch die Glasanteile bedingt wird, erklärt werden. Im Vergleich wird die maximale Wärmefreisetzungsrates des flammgeschützten PA 6.6 zwar noch schneller erreicht, jedoch liegt diese Wärmefreisetzungsrates nur bei unter einem Viertel des vergleichbaren flammgeschützten PA. Dies kann auch nicht durch den Effekt der reinen Flammgeschutzmittelmasse erklärt werden, sodass dessen Fähigkeit zur Versiegelung der Oberfläche und damit verlangsamten Thermolyse im Brandgut offenbar wird.

Werden die PHRR und THR mit den Naturstoffen verglichen zeigt sich der hauptsächliche Grund der erhöhten Gefahr beim Brand synthetischer Polymere: die gemittelte PA-Wert liegt beim sechsfachen (HRR) bzw. 14fachen (THR) des Naturstoffmittelwerts – ohne den besonders niedrigen Wert des flammgeschützten PA 6.6 zu berücksichtigen, welches einen ähnlichen HRR-Wert wie weißes Leder aufweist. PA 12 liegt durch seine lange Kohlenstoffkette sogar beim 12-fachen HRR-Wert der gemittelten Naturstoffe. Somit wird beim Brand der Kunststoffe bei gleicher Brandfläche ein Vielfaches an Wärme insgesamt frei, zudem wird zwar zu einem (verglichen mit Naturstoffen) späteren Zeitpunkt, jedoch insgesamt mit einem deutlicheren Signal eine hohe Wärmemenge frei. Dies wiederum begünstigt die schnellere Brandausbreitung und die thermische Aufbereitung umliegenden Brandguts.

Die CHF zur Entzündung der PA liegen in vergleichbaren Bereichen. Auffällig ist der hohe Wert von PA 12, welcher ähnlich flammgeschützten PA 6.6 liegt. Letzteres zeigt jedoch deutlich später die Bildung von Flammen. Üblicherweise verkohlen die Polyamide oberflächlich, während sie als Thermoplaste gleichzeitig eine Schmelze bilden. Die verkohlte Oberfläche reißt oftmals bei zunehmender Bestrahlungsdauer oder -stärke kurz vor der Zündung der dann schlagartig freigesetzten Pyrolysegase auf. Die gebildete Schmelze ist insbesondere bei glas-haltigen PA-Produkten deutlich gleichmäßiger ausgeprägt – offenbar wird durch das Glas die Wärme in tiefere Schichten geleitet und erhöht so die Neigung zur Bildung einer Schmelze. Im Falle eines Realbrandes kann dies zur Entfernung von möglichen Zündquellen, jedoch auch zur Bildung einer brennenden Schmelze großer Oberfläche führen. Entstandene Rückstände wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht:

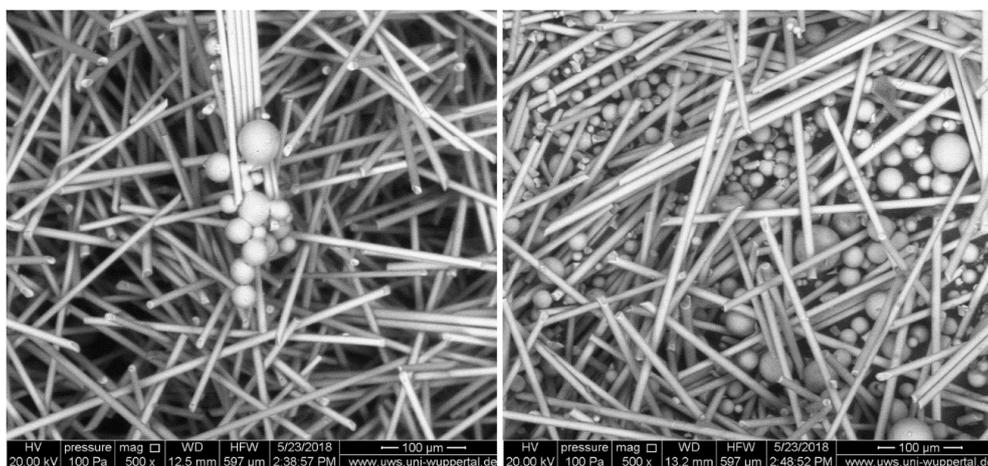


Abbildung 7.4: Glasfasern und -kugeln im Rückstand von Polyamiden mit Glasadditiven

Neben dem hohen Glasanteil kann auch kohleartiger Rückstand detektiert werden.

Wird neben Glas auch ein Flammgeschutzmittel dem Polyamid zugesetzt, so unterscheidet sich der Rückstand nach Brandversuchen grundlegend von üblichen, meist recht rückstandsarm verbrennenden PA, hierzu ist im Anhang eine entsprechende Photographie (Abb. A.5) enthalten.

Dieser ungewöhnliche Rückstand korrespondiert mit dem abweichenden Brandverhalten des flammgeschützten PA, welches zwar über eine lange Dauer vergleichsweise gleichmäßig Energie abgibt, jedoch eine geringe PHRR aufweist. Auch die optisch beobachtete Flammhöhe ist geringer. Bei näherer Betrachtung des Rückstands mittels Rasterelektronenmikroskopie können zwei Domänen erkannt werden:

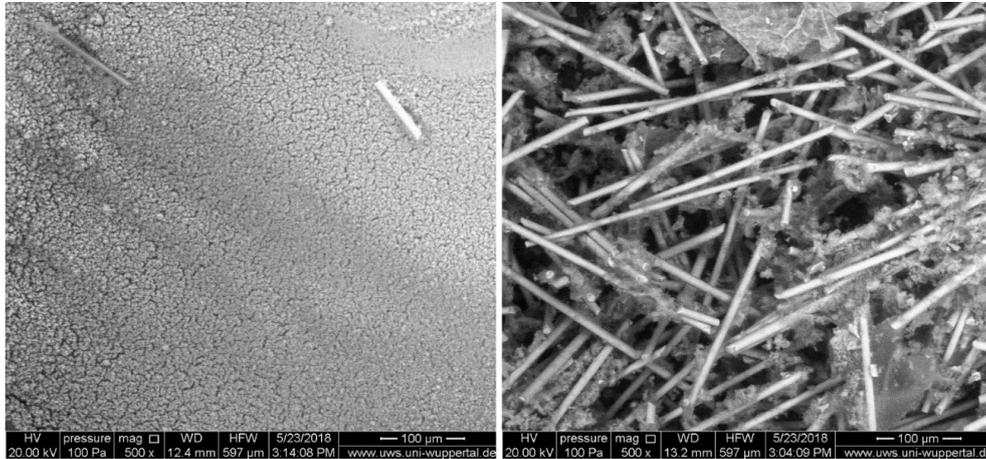


Abbildung 7.5: Domänen im Rückstand von flammgeschützten PA 6.6

Die in vorstehender Abbildung linke Seite zeigt eine geschlossene Oberfläche, welche auf eine weitgehend geschlossene Polyphosphatdecke zurückgeführt werden kann. Diese behindert lokal das Ausströmen von Pyrolysegasen. Die rechte Seite entspricht näherungsweise dem bekannten Bild eines PA mit Glasadditiven. Diese Bereiche durchbrechen die ansonsten deckende Schicht und stellen somit gewissermaßen Fehlstellen im Brandgut dar. An diesen Glasfasern haften jedoch sowohl kohlenartige Rückstände des PA, als auch Reste des phosphorhaltigen Flammenschutzmittels.

Der errechnete Brandzustand korrespondiert für alle PA dem offenen Brand des Cone-Kalorimeters.

7.1.3 Unterventilierter Vollbrand der Polyamide

Tabelle 7.5: Brandfolgeprodukte HCN und NH₃ der Polyamide unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)

Stoffbezeichnung	Ausbeute HCN in mg/g	Umwandlung m(N-HCN) pro m(N-Brandgut) in %	Stoffmenge HCN / Masse Brandgut in mmol/g	Ausbeute NH ₃ in mg/g	Umwandlung m(N-NH ₃) pro m(N-Brandgut) in %	Stoffmenge NH ₃ / Masse Brandgut in mmol/g	Verbleibend m(N) in %	Verhältnis NH ₃ : HCN
PA 6	43,31	18,13	1,60	71,93	47,79	4,22	34,07	2,64
PA 12	36,84	26,90	1,36	59,41	68,83	3,49	4,27	2,56
PA 4.6	50,49	18,52	1,87	109,81	63,92	6,45	17,56	3,45
PA 6.6	57,50	24,08	2,13	95,70	63,59	5,62	12,34	2,64
PA 6.12	46,36	26,63	1,72	71,77	65,42	4,21	7,95	2,46
PA 6 Rohprodukt	45,17	18,91	1,67	86,17	57,25	5,06	23,83	3,03
PA 6 Technisch	36,38	22,51	1,35	65,36	64,16	3,84	13,33	2,85
PA 6.6 Rohprodukt	61,49	25,75	2,28	92,01	61,14	5,40	13,12	2,37
PA 6.6 mit 30 % Glaskugeln	31,88	19,27	1,18	75,57	72,47	4,44	8,26	3,76
PA 6.6 mit Flammschutzmittel	21,38	17,77	0,79	46,45	61,26	2,73	20,97	3,45
PA 12 mit 30 % Glasfasern	17,88	19,25	0,66	44,31	75,70	2,60	5,04	3,93
Mittelwert	40,79	21,61	1,51	74,41	63,78	4,37	14,61	3,01
Standardabweichung	13,05	3,46	0,48	19,46	7,12	1,14	8,56	0,52
Standardabweichung in %	32,00	16,02	32,00	26,15	11,16	26,15	58,55	17,39

Polyamide zeigen unter Vollbrandbedingungen eine ähnlich ausgeprägte Neigung zur Emission von HCN wie Copolymere des Acrylnitrils und nehmen damit nach PAN eine Spitzenposition ein. Im Mittel wird eine fast vierfache Ausbeute verglichen mit PUR/PIR bzw. Naturstoffen erhalten. Auch zeigt sich eine außergewöhnliche Homogenität innerhalb dieser Stoffgruppe – es werden grundsätzlich ca. $21,6 \pm 3,5$ % des Brandgutstickstoffs zu HCN umgewandelt. Vielfach werden Literaturwerte [74] für HCN und NH₃, trotz ähnlicher Verbrennungsbedingungen, um bis zu 500 % übertroffen.

Gleichzeitig werden auch Höchstwerte bei den NH₃-Ausbeuten erreicht. Selbst die polymeren Naturstoffe erreichen nur etwa die Hälfte der gemittelten Ausbeuten. PA 4.6 zeigt mit über 100 mg NH₃/g Brandgut einen nach Literaturbefunden [48] [101] [124] erwartbaren Extremwert. Auch hier ist jedoch bezogen auf den Brandgutstickstoff eine ausgeprägte Neigung zu erkennen, so werden grundsätzlich etwa 64 % im Ammoniakstickstoff wiedergefunden. Die prozentuale Standardabweichung innerhalb der Stoffgruppe ist mit 11 % dabei sehr gering ausgeprägt. Entsprechend dieser Zusammenhänge bei den Umwandlungseffizienzen stellt auch das Verhältnis zwischen NH₃ und HCN ebenfalls für die Polyamide nahezu eine Gesetzmäßigkeit dar. Es wird etwa die dreifache Ausbeute an NH₃ verglichen mit HCN erreicht, passend zu grundsätzlichen Feststellungen der Literatur [131]. Hier wird hingegen auch festgestellt, dass

dies unter thermooxidativen Bedingungen durch Sekundärreaktionen und zur Pyrolyse unterschiedliche Reaktionsmechanismen nicht nachweisbar wäre [131].

Nur ein geringer Anteil des gebundenen Stickstoffs wird nicht in HCN und NH₃ umgewandelt. In Ermangelung positiver Nachweise von Stickoxiden ist anzunehmen, dass N₂ und organische Stickstoffverbindungen entstehen.

Tabelle 7.6: Brandfolgeprodukt CO der Polyamide unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)

Stoffbezeichnung	Ausbeute CO in mg/g	Umwandlung m(C-CO) pro m(C-Brandgut) in %	Stoffmenge CO / Masse Brandgut in mmol/g	Verhältnis CO : HCN
PA 6	266,12	17,92	9,50	5,93
PA 12	459,43	26,97	16,40	12,03
PA 4.6	262,19	18,56	9,36	5,01
PA 6.6	348,11	23,44	12,43	5,84
PA 6.12	429,34	26,44	15,33	8,94
PA 6 Rohprodukt	281,50	18,95	10,05	6,01
PA 6 Technisch	227,08	22,59	8,11	6,02
PA 6.6 Rohprodukt	387,97	26,12	13,85	6,09
PA 6.6 mit 30 % Glaskugeln	196,44	19,09	7,01	5,95
PA 6.6 mit Flammschutzmittel	134,63	17,99	4,81	6,08
PA 12 mit 30 % Glasfasern	225,40	19,51	8,05	12,16
Mittelwert	292,56	21,60	10,44	7,28
Standardabweichung	96,99	3,44	3,46	2,45
Standardabweichung in %	33,15	15,95	33,15	33,67

Die CO-Emissionen unter Bedingungen des simulierten, unterventilierten Vollbrands sind bei Polyamiden weniger einheitlich als die der stickstoffhaltigen Anorganik, gleichen jedoch den Literaturbefunden [31] bei ähnlichen Brandbedingungen. Gleichzeitig wird etwa die dreifache Ausbeute der strukturell ähnlichen polymeren Naturstoffe erzielt. Im Vergleich zu weiteren Polymeren, etwa den Copolymeren des Acrylnitrils, sind die Ausbeuten jedoch eher gering bzw. im mittleren Bereich.

Es werden ca. 22 % des Kohlenstoffinventars der Polyamide in CO umgewandelt, wobei hier zwei Fraktionen zu bestehen scheinen – Polyamide, die sich im Bereich von ca. 18 % wiederfinden (z.B. PA 4.6, PA 6 und auch flammgeschütztes PA 12), sowie die eher langkettigen Polyamide mit einer höheren Umwandlungseffizienz im Bereich von ca. 25 %. Diese letztere Rate entspricht etwa PAN, während PIR ebenfalls Raten im Bereich von ca. 18 % zeigen.

Das Verhältnis zwischen CO und HCN schwankt, wie auch die CO-Ausbeute selbst, stärker – eine Vorhersagbarkeit kann zunächst nicht abgeleitet werden. Werden jedoch die besonders langkettigen PA 12 und PA 6.12 nicht berücksichtigt, so liegen alle weiteren (jedoch strukturell dann auch deutlich verwandteren) PA im Bereich von Verhältnissen um die 5-6 CO/HCN.

Tabelle 7.7: Brandfolgeprodukt CO₂ der Polyamide unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)

Stoffbezeichnung	Ausbeute CO ₂ in mg/g	Umwandlung m(C-CO ₂) pro m(C-Brandgut) in %	Stoffmenge CO ₂ / Masse Brandgut in mmol/g	Verbleibend m(C) in %	Verhältnis CO : CO ₂
PA 6	1284,29	55,04	29,18	27,05	0,33
PA 12	1754,12	65,54	39,86	7,49	0,41
PA 4.6	1031,93	46,49	23,45	34,95	0,40
PA 6.6	1353,12	57,99	30,75	18,58	0,40
PA 6.12	1718,16	67,34	39,04	6,22	0,39
PA 6 Rohprodukt	1149,51	49,26	26,12	31,79	0,38
PA 6 Technisch	965,10	61,11	21,93	16,30	0,37
PA 6.6 Rohprodukt	1513,58	64,86	34,39	9,02	0,40
PA 6.6 mit 30 % Glaskugeln	883,06	54,62	20,07	26,29	0,35
PA 6.6 mit Flammschutzmittel	855,14	72,74	19,43	9,27	0,25
PA 12 mit 30 % Glasfasern	1125,13	61,99	25,57	18,50	0,31
Mittelwert	1239,37	59,72	28,16	18,68	0,36
Standardabweichung	301,26	7,57	6,85	9,69	0,05
Standardabweichung in %	24,31	12,68	24,31	51,88	13,26

Die Ausbeuten an CO₂ zeigen, bezogen auf den Kohlenstoffgehalt des Brandguts, eine recht enge Verteilung. Aufgrund des Gehalts an Fremdstoffen wie Glas und Flammschutzmittel treten jedoch, wird die absolute Ausbeute betrachtet, deutliche Unterschiede auf.

Die Umwandlungsraten sind insgesamt den Polyurethanen und Polyisocyanuraten vergleichbar, liegen jedoch unter den strukturell verwandten natürlichen Polyamiden.

Das Verhältnis von CO zu CO₂ zeigt eine recht enge bzw. einheitliche Verteilung – nur PA mit Flammschutzmittel emittiert anteilig weniger CO, sodass hier das Verhältnis zum CO₂ hin verschoben ist. Dies ist, in Anbetracht der häufig durch Flammschutzmittel erhöhten Ausbeute an toxischen Produkten der unvollständigen Verbrennung, ungewöhnlich. Im Mittel beträgt das Verhältnis der Stoffmengen von CO zu CO₂ etwa 0,36. Auch dieses Verhältnis liegt deutlich über jenem der Naturstoffe.

Generell muss bei den Messwerten der Kohlenoxide bedacht werden, dass diese auf Daten der einzigen zur Verfügung stehenden, hinreichend mit der stark belasteten Brandatmosphäre kompatiblen NDIR-Sensoren beruhen. Diese zeigen aufgrund der niedrigen zeitlichen Auflösung (1 Messwert/5s), der Verzögerungen durch Leitungen und der niedrigen Flussrate eine Ungenauigkeit von etwa $\pm 10\%$ des Messwerts. Die Größenordnung der Daten wurde durch weitere Sensoren, welche jedoch nur bei verdünnten Brandatmosphären oder über Entnahmen von Gasaliquots aus dem Luftstrom der VCI-Verbrennungsapparatur operieren konnten, bestätigt. Direkte Messung mit höherauflösenden Sensoren oder dem FTIR sind aufgrund der zusätzlich nötigen Filter, welche den Strom der Brandgase behindern und einen Überdruck in der Apparatur erzeugen, nicht möglich. Auch Sauerstoffsensoren sind mit der Brandgasatmosphäre bei der gewählten und zur Herstellung der Bedingungen eines unterventilierten Vollbrands nötigen Probemenge von ca. 20 mg inkompatibel, sodass eine genaue Bestimmung von Brandzustand und freigesetzter Energie nicht möglich ist.

Tabelle 7.8: Brandfolgeprodukt Acetocyanohydrin der Polyamide unter Bedingungen des un-
terventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)

Stoffbezeichnung	Ausbeute Acetocyano- hydrin in mg/g	Stoffmenge Acetocyano- hydrin / Masse Brandgut in mmol/g	Verhältnis Acetocyanohydrin : HCN
Mittelwert	54,33	0,64	0,47
Standardabweichung	19,64	0,23	0,24
Standardabweichung in %	36,14	36,14	51,54

Eine direkte Abhängigkeit zwischen HCN und dem mutmaßlich aus ihm gebildeten Acetocyanohydrin kann auch bei den Polyamiden nicht nachgewiesen werden. Auffällig sind die für diese Brandgutgruppe im Mittel und in den Spitzenwerten besonders hoch ausfallenden Acetocyanohydrinausbeuten (vgl. auch Tab. A 23). Das PA 6 Rohprodukt emittiert hierbei besonders große Mengen, die sogar über jenen des analytischen PA 6-Standardmaterials und des technischen PA 6 liegen. Letzteres zeigt wiederum ähnliche Ausbeuten wie flammgeschütztes PA 6.6, womit ein direkter Einfluss solcher Zusatzstoffe auf die Bildung dieses Brandfolgeproduktes nicht belegt werden kann.

Der Spitzenwert des Wollgarns kann dennoch auch bei den Polyamiden nicht erreicht werden.

Tabelle 7.9: Organische Brandfolgeprodukte der Polyamide unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)

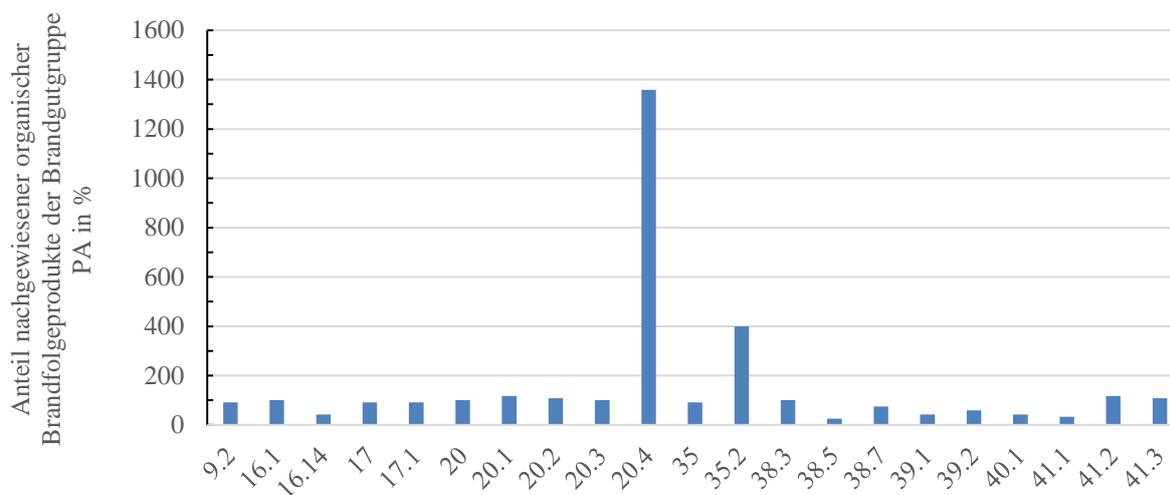
Stoffbezeichnung	Ausbeute Acridin in mg/g	Ausbeute Benzol in mg/g	Ausbeute Benzonitril in mg/g	Ausbeute Biphenyl in mg/g	Ausbeute Inden in mg/g	Ausbeute Isochinolin in mg/g	Ausbeute Naphthalin in mg/g	Ausbeute Naphthalin- 1-carbonitril in mg/g	Ausbeute Pyridin in mg/g	Ausbeute Styrol in mg/g	Ausbeute Toluol in mg/g
PA 6	0,57	51,68	9,23	1,30	1,36	1,42	11,86	2,96	0,00	4,65	4,12
PA 12	0,24	73,01	8,87	2,72	2,60	0,77	23,26	2,19	0,00	8,35	7,32
PA 4.6	0,18	37,81	7,92	0,70	0,93	1,31	7,90	2,19	0,00	2,94	2,85
PA 6.6	0,43	46,61	10,97	1,52	1,61	1,65	14,68	3,29	0,00	4,82	3,70
PA 6.12	0,37	64,04	9,77	2,39	2,24	1,08	19,32	2,93	0,00	7,66	6,22
PA 6 Rohprodukt	0,43	70,04	16,09	1,80	2,40	2,12	19,13	3,67	0,00	7,32	6,29
PA 6 Technisch	0,15	35,57	7,45	0,86	1,08	0,81	9,70	1,59	0,86	3,36	2,27
PA 6.6 Rohprodukt	0,10	62,87	6,16	2,15	1,86	0,60	19,08	1,62	0,00	6,38	4,65
PA 6.6 mit 30 % Glaskugeln	0,47	39,05	7,86	0,98	1,12	0,89	10,61	1,78	1,28	3,53	2,43
PA 6.6 mit Flammschutzmittel	0,24	32,92	5,24	0,71	0,90	1,23	8,37	1,56	0,00	2,70	2,07
PA 12 mit 30 % Glasfasern	0,14	47,61	9,83	1,15	1,45	1,37	12,09	2,55	0,00	4,45	3,95
Mittelwert	0,30	51,02	9,04	1,48	1,60	1,20	14,18	2,39	0,19	5,10	4,17
Standardabweichung	0,15	13,72	2,74	0,67	0,58	0,42	4,98	0,70	0,42	1,91	1,70
Standardabweichung in %	49,78	26,89	30,31	45,06	36,08	34,92	35,15	29,37	217,22	37,47	40,82

Im Vergleich zu den strukturell ähnlichen Naturstoffen zeigen die PA bei hauptsächlich vertretenen, organischen Brandfolgeprodukten des unterventilierten Vollbrands eine teils deutlich höhere Ausbeute. Benzol beispielsweise tritt mit fast vierfach höheren Ausbeuten auf. Pyridin stellt eine Besonderheit dar – dieses Brandfolgeprodukt findet sich bei polymeren Naturstoffen in jedem Fall und mit Ausbeuten von gemittelten 4,65 mg/g Brandgut, bei PA tritt es jedoch nur in Einzelfällen ohne direkt ersichtlichen Zusammenhang zur Struktur auf. Insgesamt gleichen die gefundenen Ausbeuten, z.B. von Acridin und Naphthalin, jenen ähnlicher Versuche [28] [90].

Werden die Umwandlungsraten des Brandgutkohlenstoffs zu etwa dem in Benzol gebundenen Kohlenstoff betrachtet, fällt eine Verbindung zur Kettenlänge der Polyamide zwischen den Amidbindungen auf. PA 4.6 zeigt eine Umwandlungsrate von 0,96 % (Brandgut-C zu Benzol-C), PA 6.12 bzw. 12 liegen bei Werten von 1,41 und 1,54 %.

Nur wenig ungewöhnlich ist, dass eine Verbindung zwischen den Bildungsraten von Benzol und Naphthalin besteht. Im Mittel wird die etwa sechs- bis siebenfache Stoffmenge an Benzol gegenüber Naphthalin gebildet. Auch zwischen Naphthalin und Inden besteht eine solche Abhängigkeit ($8,09 \pm 0,53$ Naphthalin : Inden).

Die prominentesten Nitrile, welche auch aufgrund ähnlicher Bildungsmechanismen entstehen, zeigen ebenfalls eine derartige Beziehung: Benzonitril wird mit einer fünf- bis siebenfachen Menge des entstehenden Naphthalin-1-carbonitrils gebildet.



Aldrich Strukturklasse

Abbildung 7.6: Verteilung der Aldrich Strukturklassen der Brandfolgeprodukte der Polyamide

In obenstehender Abbildung ist eine Gesamtübersicht über die Brandfolgeprodukte, aufgeteilt nach den Aldrich Strukturklassen und ihrer relativen Häufigkeit, dargestellt. Die herausstechenden Gruppen sind, passend zur Literatur [48] [131] [209], 20.4 und 35.2, also die PAK und aromatische, konjugierte Nitrile wie Benzonitril. Innerhalb der schwerflüchtigen Brandfolgeprodukte machen diese Gruppen bezüglich der Menge und Vielfalt nachgewiesener Einzelstoffe den größten Anteil aus. Die ebenfalls bedeutsamen und, bezüglich der Gesamtausbeuten sogar deutlich relevanteren, Klassen 17.1 (Acetocyanohydrin) und 20 bzw. 20.1 (Benzol sowie meist einfach alkylsubstituierte Aromaten) kommen zwar ebenfalls bei allen PA vor, jedoch meist nur mit einzelnen bzw. wenigen zugehörigen Verbindungen. Bei einigen PA kommt es beispielsweise zu Mehrfachnachweisen von der Klasse 20.1 zugehörigen Stoffen, bei anderen fehlen sie. So ist nur Toluol in dieser Klasse durchgängig nachweisbar, Ethylbenzol und Xylol

fehlen meist. Ähnlich verhält es sich etwa bei Klasse 20.2 – insgesamt kommen viele Klassen bei allen PA vor (oder bei fast allen PA, sowie bei einigen mehrfach), jedoch nie mit ähnlicher Häufung wie bei 20.4 und 35.2.

Einige Klassen sind sogar teils nur bei wenigen PA bzw. vereinzelt vertreten – dies sind 16.14, 38.5, 39.1 (Indol) und 39.2 (Carbazol bzw. seine Derivate), sowie 40.1 (Pyridin und Derivate) und 41.1 (Benzochinolin). Alle weiteren Klassen kommen mit mindestens einer Verbindung bei praktisch allen PA vor, dies schließt ebenfalls den Nachweis im Zuge von Großbrandversuchen mit ein, wobei hier im Mittel die Ausbeuten aufgrund der Versuchsbedingungen und der nicht-repräsentativen, gegenüber Verdünnungseffekten zwangsläufig empfindlicheren Probenahme deutlich niedriger ausfallen. Die Großbrandversuchsdaten können somit nur als indikativ für die auch unter realitätsnäheren (sprich: realbrandähnlichen) Bedingungen anfallenden Brandfolgeprodukte herangezogen werden. Sie zeigen jedoch offenbar, dass die grundsätzlichen Befunde organischer Brandfolgeprodukte in ihrem Muster bei Versuchen mit der VCI-Verbrennungsapparatur ähnlich zu simulierten Raumbänden ausfallen.

Auffällig ist hier nur der fehlende Nachweis des Acetocyanohydrins, sowie einiger kurzkettiger Nitrile und einiger, auch bei Laboranalysen nur in geringer Ausbeute vorliegenden Vertreter der Klassen 20.4 und 35.2 – dies kann jedoch ebenfalls den Probenahmebedingungen und dem generell hohen Verdünnungsfaktor geschuldet sein. Zusätzlich gegenüber den Laborbedingungen treten nur Xylol und Ethylbenzol, jedoch in geringsten Anteilen, auf.

Es zeigt sich zudem, dass nur wenige Brandfolgeprodukte wirklich für einzelne PA spezifisch sind, wie auch in der Literatur [101] erkannt. Meist ist nur eine Abstufung nach Mengen bzw. Anteilen und Ausbeuten möglich. Dies ist im Bereich geringer Ausbeuten nahe der Nachweisgrenze aufgrund der Differenzierung vom Untergrund trotz optimierter Methode schwierig. Zudem wurde hier auf eine genauere Betrachtung verzichtet, da letztlich eine leichte Abweichung des Brandzustandes oder der genauen Brandgutzusammensetzung größere Auswirkungen auf das vermeintlich spezifische „Muster“ eines Polyamids haben kann, als überhaupt an Unterschied zwischen zwei Brandgütern vorhanden ist.

PA lassen sich gegenüber anderen stickstoffhaltigen Polymeren nur schwierig eindeutig differenzieren – die Klassen 38.5 (Pyrazole) und 38.7 (Triazole) kommen zwar nur hier vor, sind allerdings auch bei den PA selbst nicht ständig vorkommend. Andererseits fehlen auch keine Klassen, die in jedem anderen Brandgut vorkommen bzw. deutlich häufiger sind. Bemerkenswert ist das Fehlen von Monomeren bzw. monomernahen Brandfolgeprodukten – dies kann durch die Dauer der Thermolyse (> 1 min) bei gleichzeitig hoher Temperatur und zwar unterventilierten, dennoch thermooxidativen Bedingungen erklärt werden, stellt jedoch einen deutlichen Unterschied zur Literatur dar [48] [131] [209]. Nur in Quelle [101] wurde dies ebenfalls festgestellt.

Tabelle 7.10: Toxizitätswerte und Brandzustände der Polyamide unter Bedingungen des unter-ventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)

Stoffbezeichnung	Gesamttoxizität nach NES 713 (nur Anorganik)	Gesamttoxizität nach NES 713 mit AEGL-2 30 min berechnet (nur Anorganik)	Hemmung Leucht-bakterientest in %/mg	λ nach Berechnungsgrundlage [32]
PA 6	42,55	544,85	7,25	0,64
PA 12	40,88	587,07	8,27	0,79
PA 4.6	52,96	624,84	8,83	0,56
PA 6.6	56,24	720,54	8,67	0,70
PA 6.12	47,69	657,35	9,15	0,81
PA 6 Rohprodukt	46,31	576,93	7,42	0,59
PA 6 Technisch	36,62	462,46	6,10	0,72
PA 6.6 Rohprodukt	58,68	772,76	8,75	0,78
PA 6.6 mit 30 % Glaskugeln	35,27	414,86	6,42	0,64
PA 6.6 mit Flamm-schutzmittel	23,10	277,36	7,29	0,82
PA 12 mit 30 % Glasfasern	22,74	295,62	6,58	0,72
Mittelwert	42,09	539,51	7,70	0,70
Standardabweichung	11,50	154,25	1,03	0,09
Standardabweichung in %	27,33	28,59	13,36	12,08

Abgesehen vom unter Vollbrandbedingungen extrem toxischen PAN und den mit PA diesbezüglich vergleichbaren Acrylnitrilcopolymeren übertrifft die rechnerisch ermittelte Toxizität der Polyamide jene der weiteren Brandgüter deutlich. Dies kann auf die, z.B. im Vergleich zu Naturstoffen, deutlich höheren HCN- und CO-Emissionen zurückgeführt werden. Die Hemmung hingegen liegt im vergleichbaren Bereich zu den weiteren Kunststoffen, Naturstoffe übertreffen diese Werte aufgrund der Freisetzung von für Bakterien besonders toxischen Stoffen deutlich.

Der ermittelte λ -Wert liegt im den PUR/PIR vergleichbaren Bereich und entspricht der im Brandmodell provozierten schlechten Ventilation.

7.2 Thermisches Zersetzungsverhalten und Brandfolgeprodukte der Polyurethane und Polyisocyanurate

Aufgrund des stark unterschiedlichen Aufbaus von PUR und PIR sind im Folgenden zum Nachvollzug die elementaren Zusammensetzungen der primär genutzten Brandgutproben angegeben. Weitere Daten zur Zusammensetzung sind dem experimentellen Teil zu entnehmen (insb. Abbildung A.34).

Tabelle 7.11: Elementare Zusammensetzung der Polyurethane und Polyisocyanurate

Stoffbezeichnung	m% N	m% C	m% H	Verhältnis C:N	m% Rest (z.B. O, Cr, P, S...)
Matratze alt	4,23	59,38	8,62	16,35	27,77
Matratze neu	4,34	58,69	8,80	15,77	28,17
PU Schaum weich	5,99	58,10	7,98	11,32	27,93
Kunstleder	2,27	52,22	5,51	26,79	40,00
PIR 88	8,38	62,99	5,29	8,77	23,34
PIR 89	8,13	62,20	5,18	8,92	24,49
PIR 92	8,14	61,54	5,15	8,82	25,17
PIR 93	8,06	61,51	5,11	8,90	25,32
PIR FR gemittelt	8,18	62,06	5,18	8,85	24,58
PIR gemittelt			Siehe PIR FR gemittelt		

7.2.1 Entstehungsbrand der Polyurethane und Polyisocyanurate

Thermoplastisches PUR, sowie die hauptsächlichlichen Polyurethane dieser Arbeit (Weichschäume) zeigen im Wesentlichen drei Stufen bei der Thermolyse mittels TGA. Aufgrund des in der Polymerkette vorhandenen Sauerstoffanteils, welcher eine reaktive Stelle darstellt, ist generell eine geringe thermische Stabilität erwartbar – welche sich vorrangig bei PUR, weniger bei PIR zeigt. Bei letzterem behindert die Vernetzung auch den Transport von Pyrolysegasen zur Probenoberfläche (vgl. [24]).

Die hierzu relevanten Daten sind in Tab. A.27 detailliert gelistet, im Folgenden wird auf die zusammengefassten Ergebnisse eingegangen.

Die Verläufe der Thermoanalysen sind gesammelt in folgender Abbildung dargestellt.

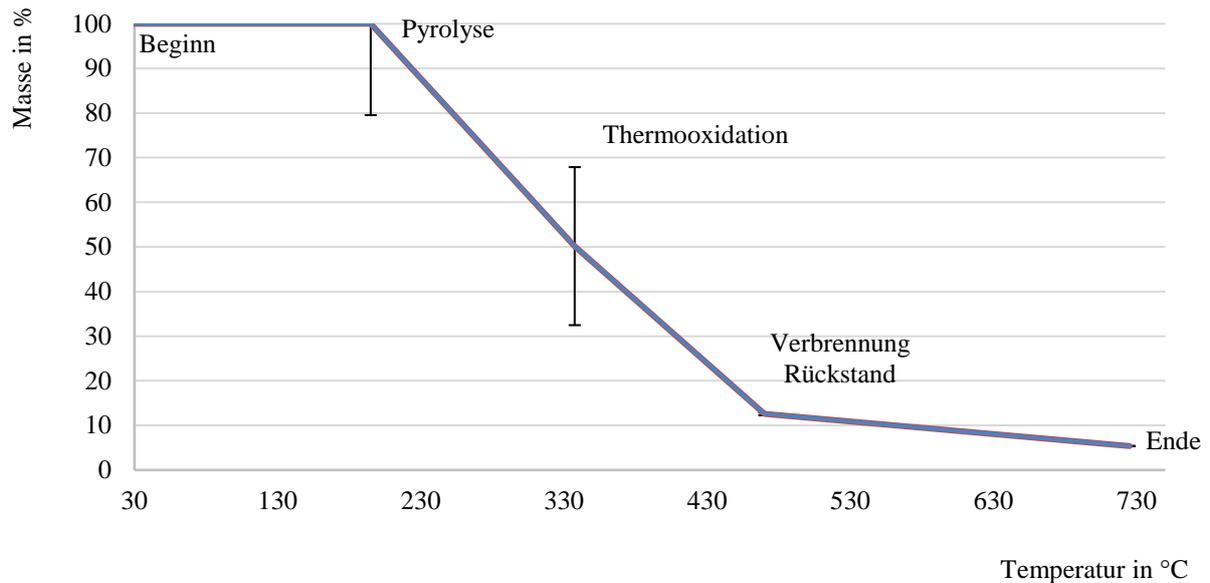


Abbildung 7.7: Gemittelte Thermogravimetriedaten von PUR unter thermooxidativen Bedingungen

Auch für PUR wurden Untersuchungen der Rückstände mittels ATR-IR-Messungen nach thermischer Aufbereitung zu relevanten, isolierbaren Stufen analog zu PA durchgeführt.

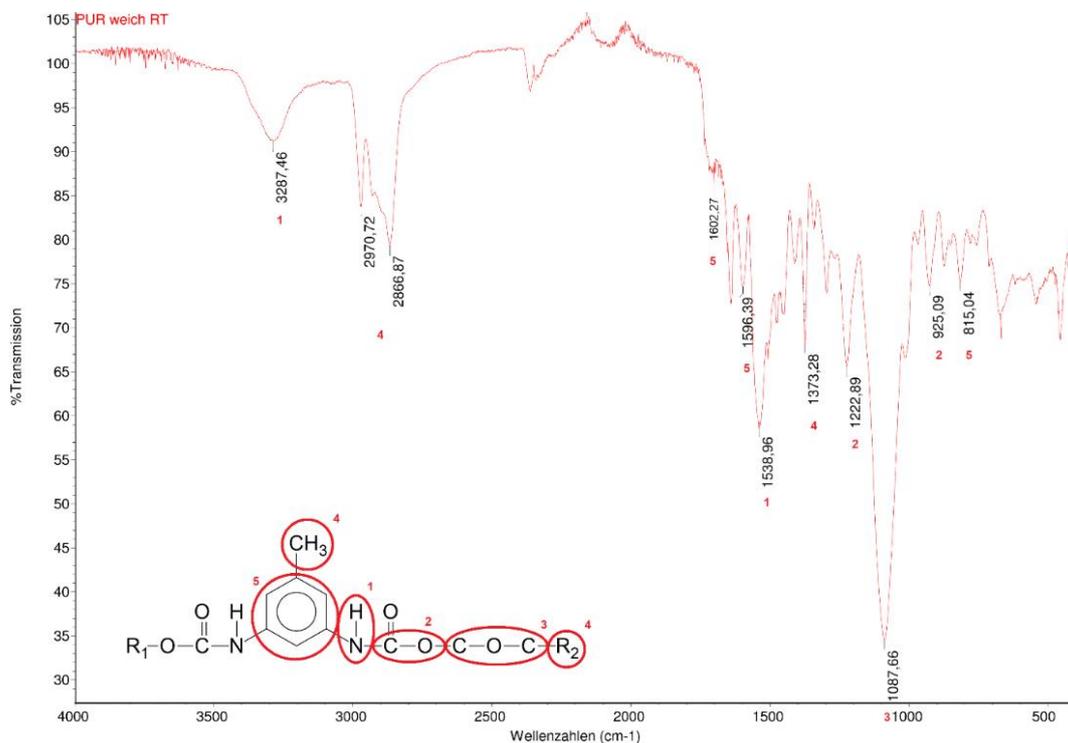


Abbildung 7.8: ATR-IR-Spektrum des Brandguts PUR Schaum weich bei Standardbedingungen

In obenstehender Abbildung sind die funktionellen Gruppen bzw. Bindungen der wichtigsten Bereiche des PUR einzelnen Banden zugeordnet. Aufgrund der Natur der Bindungssituation im PUR liegen neben den abgebildeten Strukturelementen im variabel zusammengesetzten Polymer ebenfalls in geringerem Ausmaß weitere Bindungstypen vor, welche zu weiteren, nicht weiter beachteten Signalen führen.

Die Anwesenheit der NH-Banden bei 3287 cm^{-1} und 1539 cm^{-1} sowie die asymmetrischen und symmetrischen Streckungsschwingungen der C-O-Bindung von N-CO-O bei 1222 cm^{-1} bzw. 925 cm^{-1} sind für die Urethanbindung im PUR charakteristisch. Weitgehend identische Signale finden sich bei den Matratzen, welche jedoch aufgrund der Verteilung der Signale der C=O-Schwingung und C-O-C-Schwingung offenbar aus größeren Polyether-Polyolanteilen bestehen, während PUR Schaum weich, passend zum Flammenschutz und der notwendigen Beständigkeit (vgl. CMHR), einen höheren Anteil Polyester-Polyol zeigt.

Geringfügige Unterschiede lassen sich zwischen dem Spektrum bei Raumtemperatur und demjenigen bei 250 °C (siehe Abb. A.6) feststellen. Die Absorptionsbanden der Aromaten, der N-CO-C und der NH-Schwingungen haben abgenommen. Beim Spektrum bei 300 °C wird festgestellt, dass sich die Urethangruppe größtenteils verflüchtigt hat und keine charakteristischen NH-Peaks mehr nachweisbar sind. Allerdings ist die Bande der N-CO-O-Schwingung bei 1222 cm^{-1} noch in geringer Intensität vorhanden. Bei 1717 cm^{-1} tritt eine neue Bande auf, die durch eine C=O-Schwingung verursacht wird. Die Methyl- und Methylengruppen sowie die C-O-C-Bindung des Ethers bleiben unverändert. Die C=C-Schwingung wächst bis 300 °C an und nimmt dann fast vollständig bis 650 °C ab, was für organische Reste nach einer Verbrennung typisch ist. Die Kurve bei 650 °C zeigt, dass große Mengen an Methylen und Phenol im Rückstand verbleiben. Die Probe „Matratze neu“ verhält sich ähnlich. Die Bildung des kohlehaltigen Rückstands beginnt zu Beginn der zweiten Stufe bei 300 °C . Zu diesem Zeitpunkt sind nur noch geringe Mengen an N-CO-O als Restbestand der Urethangruppe und C=C-Bindungen im Feststoff vorhanden. Die C=O-Bindung bei 1719 cm^{-1} bleibt intakt. Die Banden des kohlehaltigen Rückstands intensivieren sich bei 350 °C .

Ebenfalls erfasst wurden Daten der PIR mit Probenmassen von $10 \pm 0,1\text{ mg}$, wie im Folgenden behandelt; die TA-Daten sind im Anhang (Tab. A.28) aufgeführt.

Die Verläufe der Thermoanalysen sind gesammelt in folgender Abbildung dargestellt.

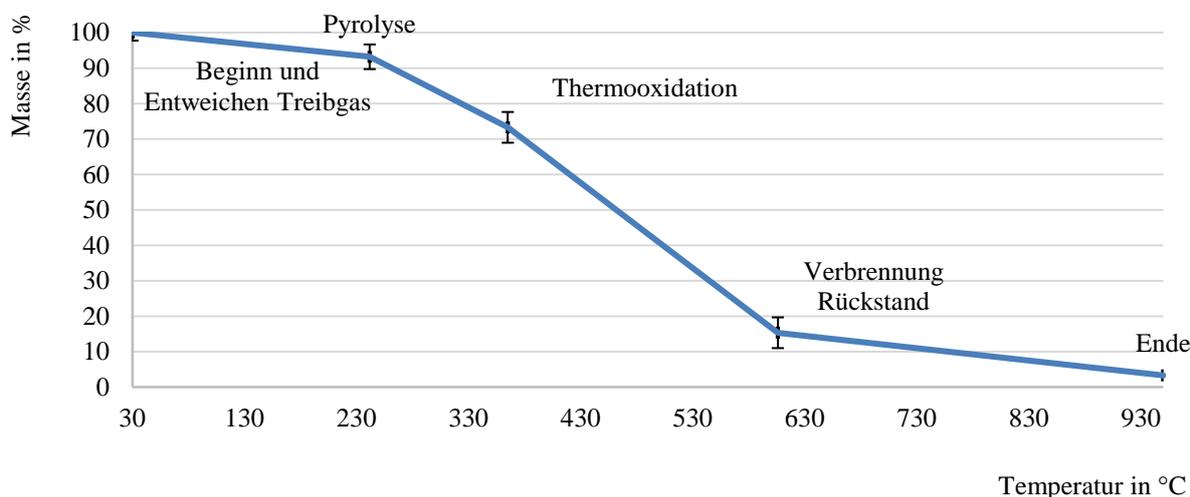


Abbildung 7.9: Gemittelte Thermogravimetriedaten von PIR unter thermooxidativen Bedingungen

Im Mittel werden hierbei $9,13\text{ kJ/g} \pm 20,46\%$ frei und etwa $5,27 (\pm 29,82\%)$ m% Rückstand verbleiben. Auffällig ist, dass zur endotherm verlaufenden Verbrennung des kohlenartigen Rückstands etwa 1 kJ/g aufgewandt werden müssen. Die stärkste Abweichung wird durch PIR 65 hervorgerufen, welches einen deutlich schnelleren Abbau zeigt – hier fehlt die letzte Stufe, die Verbrennung des Rückstandes. Dies zeigt den Einfluss von Flammenschutzmitteln und einem erhöhten Vernetzungsgrad (vgl. [24]) eindrucksvoll – beide Eigenschaften fehlen dem

PIR 65. Eine Besonderheit der PIR ist die erste Massenverluststufe, welche bereits bei 30 °C beginnt. Ab dieser Temperatur wird zunehmend das Treibmittel, ein Pentanisomer, aus der Struktur freigesetzt. Dies stellt im eigentlichen Sinne keine Thermolyse, jedoch eine zunehmende Veränderung der physikalischen bzw. wärmeleitenden Eigenschaften des Schaums dar. Analog treten bei Vorversuchen und Untersuchungen mittels Cone-Kalorimeter sehr schnell nach beginnender Erwärmung bei vorhandener Zündquelle kurze, relativ niedrige Stichflammen (max. Höhe ca. ½ Probendicke bei horizontaler Ausrichtung) auf, welche auf das brennbare Treibmittel zurückgeführt werden können. Ab ca. 200-250 °C kann bei PIR dann vom Bruch der Bindung zwischen Isocyanat- und Polyol-Anteilen ausgegangen werden.

Die PIR-Rückstände isolierbarer und relevanter Einzelstufen sind ebenfalls mittels ATR-IR-Messung untersucht worden. Dies sind bei den PIR 37 und 65 aufgrund der zu den flammgeschützten Varianten unterschiedlichen Verläufen andere Temperaturschritte, welche bereits bei 250 °C anfangen (sowie eine Probe bei 550 bzw. 450 °C). Die flammgeschützten, weitgehend optimierten PIR 88-93 werden bei 350 und 550 °C, somit also gegen Ende der Zersetzungstufen, entsprechend der höheren thermischen Stabilität, untersucht.

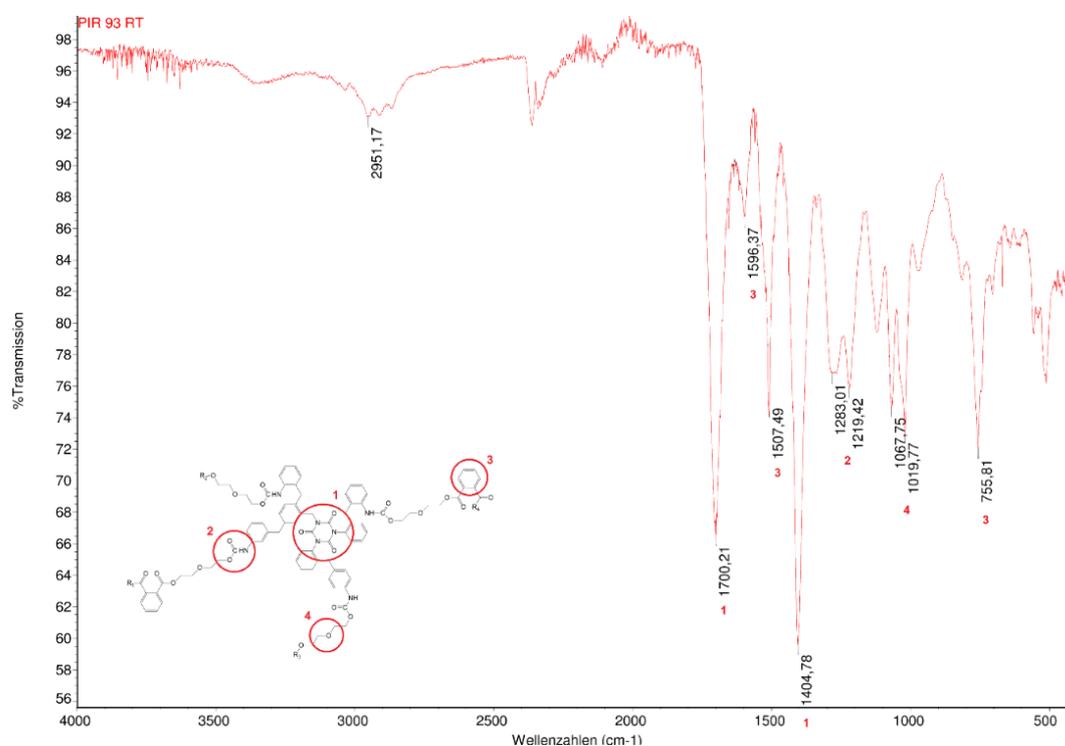


Abbildung 7.10: ATR-IR-Spektrum des Brandguts PIR 93 bei Standardbedingungen

Die funktionellen Gruppen und Bindungen, die in den wichtigsten Bereichen des PIR vorkommen, sind in der obigen Abbildung den einzelnen Banden zugeordnet. Es ist jedoch zu beachten, dass wie bei PUR neben den dargestellten Strukturelementen auch andere Bindungstypen im Polymer vorhanden sind, die zu weiteren Signalen führen können, die nicht berücksichtigt wurden.

Bei einer Temperatur von 350 °C (Spektren siehe Abb. A.7) zeigen die Peaks des Trimers, der C=O Schwingung und der Aromaten keine Veränderung. Jedoch haben sich die Absorptionsbanden der Peaks, die der Urethangruppe und den Ethern zugeordnet werden konnten, verringert. Bis zu einer Temperatur von 550 °C haben sich die Intensitäten der Signale des Trimers und der Aromaten stark reduziert, während alle anderen Bindungen aufgebrochen sind. Es sind neu entstandene Banden von geringer Intensität vorhanden, die nicht eindeutig identifiziert werden können. Die PIR-Proben 88, 89 und 92 verhalten sich in ähnlicher Weise. Dies entspricht

weitgehend den Annahmen der Literatur [146] auch unter Stickstoffatmosphäre und bietet eine Erklärung für die geringen bei Entstehungsbrand und Feuersprung detektierten HCN-Ausbeuten – ein Großteil des Stickstoffinventars steht im Temperaturfenster der höchsten Bildungsrate nicht länger zur Verfügung; anders verhält es sich bei der VCI-Verbrennungsapparatur, bei welchen die Brandfolgeprodukte, auch intermediäre wie Isocyanate, teils weiterreagieren und HCN abspalten können.

Die ATR-IR-Spektren der PIR-Proben 37 und 65 verändern sich bis zu einer Temperatur von 250 °C im Vergleich zu den Ausgangsspektren kaum. In der Probe 37 verschieben sich lediglich eine Bande der C-O-C und der N-CO-O Bindung in den höheren Wellenzahlenbereich, während in Probe 65 die Bandenlage in den niedrigeren Bereich verschoben wird. Diese Vorgänge können durch elektronische Effekte beeinflusst werden. Bei einer Temperatur von 550 °C bei Probe 37 und 450 °C bei Probe 65 ähneln die Spektren denjenigen der anderen Proben bei 550 °C. Lediglich der Peak der C=O Schwingung, des Trimers und der aromatischen Verbindung sind bei Probe 65 intensiver. Die Abweichungen können dadurch erklärt werden, dass diese Proben zu einem früheren Zeitpunkt der Zersetzungstufe untersucht wurden als die anderen Proben.

Tabelle 7.12: Hauptsächliche Brandfolgeprodukte der Polyurethane und Polyisocyanurate unter Bedingungen des Entstehungsbrands (TGA)

Stoffbezeichnung	Ausbeute HCN in mg/g	Ausbeute NH ₃ in mg/g	Ausbeute CO in mg/g	Ausbeute CO ₂ in mg/g	Ausbeute H ₂ O in mg/g	Ausbeute NO ₂ in mg/g	Ausbeute Organik (als CH ₄) in mg/g
Matratze alt	0,91	0,00	152,43	773,89	618,17		
Matratze neu	0,76	0,00	137,56	763,30	550,09		
Matratze neu*	2,21	20,04	137,56	507,90	550,09	0,08	12,41
PU Schaum weich	2,43	0,00	172,06	700,18	410,47		
PU Schaum weich*	2,52	12,47	172,06	406,83	410,47	0,32	6,00
Kunstleder	0,55	8,08	225,63	1142,09	698,96		
PIR 88	8,27	19,27	263,19	1463,03	416,18		
PIR 89	8,01	19,47	294,28	1675,88	574,58		
PIR 92	3,02	6,98	268,71	1568,38	674,47		
PIR 92*	6,79	1,21	268,71	1043,63	674,47	1,63	4,42
PIR 93	3,31	4,46	429,82	1642,48	582,37		
PIR FR gemittelt	5,65	12,54	316,50	1594,94	561,90		
37	5,19	1,20	245,38	1619,36	599,09		
54	8,41	15,58	252,24	1518,29	531,99		
65	5,66	11,63	303,28	1220,31	786,20		
87	20,98	84,61	578,59	3053,65	776,35		
PIR gemittelt	10,06	28,48	348,18	1946,56	617,33		
Mittelwert	5,76	15,27	270,42	1378,05	589,17	0,08	12,41
Standardabweichung	5,29	22,29	124,24	651,21	112,00	n.a.	n.a.
Standardabweichung in %	91,80	145,97	45,94	47,26	19,01	n.a.	n.a.

* gemessen mit Sensoren (X-am), Werte durch FTIR-Messdaten ergänzt, wo keine Erfassung mittels Sensorenausstattung möglich war

Die Daten der PUR/PIR bei simulierten Entstehungsbränden (TGA) wurden ohne Kunstleder, ohne Sensorendaten (*) und ohne bereits zusammengefasste Daten gemittelt.

Es zeigen sich bei den Brandfolgeprodukten, abgesehen von Wasser, starke Abweichungen. Trotz der meist hohen Streuung liegen die Werte stickstoffhaltiger Brandfolgeprodukte mit wenigen Ausnahmen (z.B. das nicht-flammgeschützte PIR 87) deutlich niedriger als bei polymeren Naturstoffen. Insbesondere PUR zeigen sehr geringe HCN-Ausbeuten, NH_3 ist nur mittels Sensoren nachweisbar, was mangels Signalen im IR-Spektrum auf Querempfindlichkeiten zurückgeführt werden kann.

Hingegen wird auch im Entstehungsbrand signifikant mehr CO und CO_2 emittiert, was gegebenenfalls auch auf die sauerstoffhaltigen Bestandteile der PUR und PIR zurückgeht.

Auffällig ist ebenfalls, dass durch Sensoren ermittelte Werte meist über jenen, welche mittels FTIR gemessen wurden, liegen. Dennoch sind sie – abgesehen von NH_3 , wie zuvor beschrieben – im selben Bereich. Sensoren ermöglichen auch Aussagen über die Brandfolgeprodukte NO_2 und die organischen Brandfolgeprodukte, wobei letztere Werte rein indikativ bewertet werden können. Dies ist auf die rein rechnerische Ermittlung eines Summenparameters, welcher auf CH_4 -Äquivalenten ohne Berücksichtigung der Einzelsubstanzen beruht, zurückzuführen. Die niedrigen NO_2 -Werte, welche zudem mangels Signalen im IR-Spektrum auch auf Querempfindlichkeiten zurückgeführt werden können, zeigen, dass eine weitergehende Untersuchung dieses Stoffes in Bezug auf mögliche Einflüsse auf die Toxizität im simulierten Entstehungsbrand nicht notwendig ist.

Bei mittels Kleinbrennkammer und elektrischem Bunsenbrenner ($T = 500^\circ\text{C}$, Proben 5-10 g) in Aluminiumoxidtiegeln durchgeführten Vorversuchen (Messung mit Sensoren (X-am) und Prüfröhrchen) wurden vergleichbare Ausbeuten gefunden, bei geringerer Reproduzierbarkeit verglichen mit TGA-EGA. Daher wird bei vorliegenden Versuchsdaten auf die direkte Nutzung von TGA-FTIR und, zur Ergänzung, EGA-Sensoren zurückgegriffen. Letztere sind aufgrund von Wechselwirkungen tendenziell weniger zuverlässig als TGA-FTIR-Daten, jedoch ist zu berücksichtigen, dass gleichzeitig die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für HCN bei Messungen mit den in dieser Arbeit verwendeten Sensoren um ca. einen Faktor 10 niedriger liegen.

Der nicht durch erfasste Brandfolgeprodukte erklärbarer Rückstand an Brandgut-C und -N unterscheidet sich ebenfalls zwischen den Brandgütern stark. Während Weichschäume zwischen 80 und 99 % des Brandgutstickstoffs nicht als HCN oder NH_3 (bzw. NO_2), und somit vermutlich primär als N_2 oder in Form des in der Literatur erwähnten „gelben Rauchs“, welcher jedoch im FTIR nicht detektiert werden konnte, freisetzen, zeigen PIR teils sehr viel niedrigere Werte. Bei Vorversuchen (Freibrand) und bei Verwendung des Cone-Kalorimeters mit PUR/PIR konnte nur bei TDI-basierten Schäumen die Bildung eines leichten, weißlich-gelblichen Rauchs in Einzelfällen beobachtet werden.

PIR 87 setzt nur 2 m% Brandgutstickstoff nicht als HCN oder NH_3 frei und unterscheidet sich somit stark von den restlichen PIR mit und ohne Flammschutz, welche in ihren Werten den PUR näher liegen. PIR zeigt bei den Bedingungen in der TGA meist nur sehr geringe Mengen ungeklärten C-Rückstands – dies scheint in Anbetracht der Tendenz zur Verkohlung zunächst verwirrend, jedoch muss bedacht werden, dass die Messungen mittels TGA bis zur vollständigen Thermooxidation bei ca. $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ durchgeführt werden. Somit wird hierdurch eher angezeigt, dass nur geringe Kohlenstoffanteile als organische, gegebenenfalls schwerflüchtige und sich im Übergangsbereich der TGA niederschlagende Verbindungen aus PIR freigesetzt werden. Ein anderes Verhalten zeigen PUR, welche ca. 50-60 % des Kohlenstoffs nicht als

Kohlenoxide emittieren – da gleichzeitig keine Masse im Tiegel verbleibt kann geschlossen werden, dass organische Produkte und Ruß entstehen.

Tabelle 7.13: Toxizitätswerte der Polyurethane und Polyisocyanurate unter Bedingungen des Entstehungsbrands (TGA)

Stoffbezeichnung	Gesamttoxizität nach NES 713	Gesamttoxizität nach NES 713 mit AEGL-2 30 min berechnet	λ nach Berechnungsgrundlage [32]
Matratze alt	3,95	89,29	0,41
Matratze neu	3,56	80,06	0,40
Matratze neu*	7,77	104,04	0,29
PU Schaum weich	5,14	112,34	0,39
PU Schaum weich*	7,29	120,50	0,25
Kunstleder	6,82	130,35	0,69
PIR 88	13,97	221,27	0,72
PIR 89	14,58	235,89	0,84
PIR 92	9,07	173,35	0,79
PIR 92*	10,19	201,69	0,56
PIR 93	12,26	265,63	0,89
PIR FR gemittelt	12,47	224,04	0,81
37	8,81	175,47	0,80
54	13,20	214,39	0,75
65	11,86	216,32	0,64
87	39,58	534,82	1,54
PIR gemittelt	18,52	287,18	0,98
Mittelwert	11,98	201,91	0,71
Standardabweichung	9,09	116,70	0,32
Standardabweichung in %	75,91	57,80	45,28

* gemessen mit Sensoren (X-am), Werte durch FTIR-Messdaten ergänzt, wo keine Erfassung mittels Sensorenausstattung möglich war

Die Toxizitätswerte der PUR und PIR liegen, da nur die quantifizierte Anorganik bedacht wird, im Schnitt im gleichen Bereich wie bei polymeren Naturstoffen. Dabei werden niedrigere HCN-Ausbeuten oft durch CO-Emissionen ausgeglichen. Gleichzeitig zeigen die Produkte größere Schwankungen. Flammgeschütztes PIR liegt in einem ähnlichen Toxizitätsbereich wie Rohwolle, PUR entspricht eher Ledern oder ist sogar ein vergleichsweise ungiftiges Brandgut. Diese Erkenntnisse sind jedoch trügerisch, da besonders relevante Verbindungen wie Isocyanate mit der vorhandenen Messmethodik nicht – oder nicht in hinreichend niedrigen Konzentrationen – bestimmt werden können. Diese wirken schon im Bereich weniger ppm stark schädigend, weshalb angenommen werden kann, dass PUR und PIR gerade im Brandzustand des frühen, gut ventilierten Entstehungsbrands vergleichsweise toxische Brandgüter darstellen [3] [59] [78] [80] [89].

Die höchste Toxizität der Gruppe wird bei nicht-flammgeschützten PIR registriert. Dies ist insofern überraschend, als dass grundsätzlich bei dem Einsatz von Flammenschutzmitteln meist

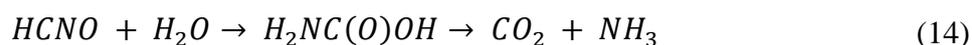
eine erhöhte Brandguttoxizität akzeptiert werden muss. Verglichen mit dem simulierten Vollbrand sind flammgeschützte PIR während des Entstehungsbrandes in etwa auf einem gleichen Toxizitätslevel, jedoch sind PUR unter vorgenannten Bedingungen zunächst weniger toxisch.

Der Brandzustand variiert stark über die PUR und PIR hinweg. Oftmals werden Werte errechnet, welche einem unterventilierten Brand bzw. einem Schwelbrand zuzuordnen sind, einzelne Ausreißer entsprechen jedoch eher einem offenen Brand.

Aus Vorversuchen, bei welchen die Flammhöhe verschiedener PIR-Formulierungen mittels Kleinbrennertest gemessen wurde, ist bekannt, dass kein direkter Zusammenhang mit in der TGA ermittelten Parametern wie dem Onset, der Energiebilanz oder dem Rückstand besteht. Generell ist eine Korrelation zwischen TGA und Makro-Daten nur schwer herstellbar, die TGA liefert vorrangig für die Entzündungsphase relevante Aussagen.

Ein wesentlicher Einflussfaktor bei flammgeschützten PIR ist auch die mögliche Zersetzung des Flammenschutzmittels – bei den betrachteten PIR 88-93 wird APP verwendet, welches sich in drei Schritten zersetzt. Dabei wird zunächst Ammoniak und Wasser emittiert, anschließend unter Zersetzung und Freisetzung weiteren NH_3 s die Kristallstruktur verändert. Dabei bilden sich ebenfalls acide Gruppen. Zuletzt wird restliches Ammoniak abgespalten und auch das Phosphatrückgrat weitgehend zersetzt, wobei ein Rückstand im Brandgut verbleibt. Die zweite Stufe beeinflusst dabei auch die Verkohlung des PIR und erklärt somit zum Teil die höhere thermische Stabilität der flammgeschützten PIR. Hierein spielen jedoch auch weitere Eigenschaften des Polymers, etwa der Isocyanuratanteil, die Menge an Treibmittel und Schaumdichte.

Weitere Zusätze und Schäume, welche nicht detailliert in dieser Arbeit betrachtet werden, zeigen nur geringe Einflüsse oder interessante Besonderheiten. Ferrocen, Cu_2O und $\text{FeO}(\text{OH})$ führen – teils im Gegensatz zur Literatur (vgl. [89]) – zu keinen positiven Veränderungen des Zersetzungs- und Emissionsverhaltens. Eisenoxid erhöht sogar die Wärmefreisetzungen, erhöhte HCN-Ausbeuten und auch im Realbrandversuch stärkere Flambbildung sind weitere Folgen. Glycinzugabe führt zu geringen Rückgängen der Wärmefreisetzung bei weitgehend gleichen Schaumeigenschaften, dies kann jedoch auch auf die Abmagerung des Brandguts zurückgeführt werden. Elementares Kupferpulver alleine verändert zwar geringfügig die Menge freigesetzten HCNs – meist tritt eine Verringerung ein – erhöht jedoch die Menge freigesetzter Energie und proportional die Ausbeuten an CO , CO_2 und NH_3 . Solche Beimischungen führen zudem zu einer früher eintretenden Pyrolyse. Bei PIR-Schäumen, die nur mit TEP oder mit Mischungen aus TEP und einem APP geschützt sind, kann die HCN-Ausbeutenreduktion durch Kupfer zwischen 50 % und bis zu 80 % betragen. Dabei tritt jedoch gleichzeitig eine Vielfache Ausbeute an NH_3 auf – es zeigt sich die enge Verbindung zwischen beiden stickstoffhaltigen Spezies. Dies kann auch durch die Oxidation von HCN über Kupfer zu HNCO erklärt werden, welches anschließend über eine Hydrolysereaktion zu CO_2 und NH_3 umgesetzt wird [210]:



Eine deutliche Toxizitätsreduktion bleibt aus. Die Bildungsrate von HCN ist bei thermooxidativen und pyrolytischen Bedingungen sehr ähnlich; analog zu Annahmen der Literatur [134] ist somit nur eine geringfügige Beeinflussung der Bildungsreaktion durch O_2 anzunehmen.

Insgesamt sind

- ein hoher Index, somit also auch ein hoher Anteil an Isocyanatelementen,
- eine Isocyanatkomponente mit eher geringem Anteil polymeren MDIs (wie 44V10),
- ein Anteil von ca. 11 m% Flammenschutzmittel, dabei mit einem Anteil von 3 m% Phosphor im Gesamtschaum,
- und eine Beigabe von ca. 1 m% elementarem Kupferpulvers nach Ergebnissen der TGA-Versuche

ideal. Gemäß der Literaturdaten führen 2 m% Phosphoranteil bereits zur Selbstverlöschung von PUR-Schaum an Luft [134] [141]. Nachteilig ist dabei zwar eine leicht erhöhte Wärmefreisetzung, welche sich nicht in der Flammhöhe bei Brandversuchen widerspiegelt, jedoch werden bei der zumindest anteiligen Verwendung von TEP auch gute physikalische Eigenschaften (z.B. Offenzelligkeit) erreicht. Grundsätzlich führt eine Erhöhung des Flammschutzmittelanteils zu einer sich zunehmend abflachenden Abnahme der Wärmefreisetzung und oft einem späteren Onset, jedoch dann auch zu vermehrter Bildung von HCN und organischen Brandfolgeprodukten. Reine Formulierungen mit TEP neigen zur Schrumpfung, bei einer Kombination von je ca. 50 % APP und TEP ist das Optimum erreicht. Verwendung reinen APPs führt zu Einschränkungen der Nutzbarkeit der PIR durch z.B. erhöhte Offenzelligkeit.

Dies steht weitgehend im Gegensatz zur Literatur (vgl. [211]), gemäß derer eine Kombination von Flammschutzmitteln mit unterschiedlichen Wirkungsorten und -mechanismen keine Verbesserung zeigt. Die Ausbeuten an CO zeigen sich bei wirksam flammgeschützten PIR weitgehend unbeeinflusst durch Variation des Flammschutzmittelanteils.

Werden alle Ergebnisse aus der Untersuchung des in der TGA simulierten Entstehungsbrandes von PUR zusammengefasst, so ergibt sich folgendes Abbauschema:

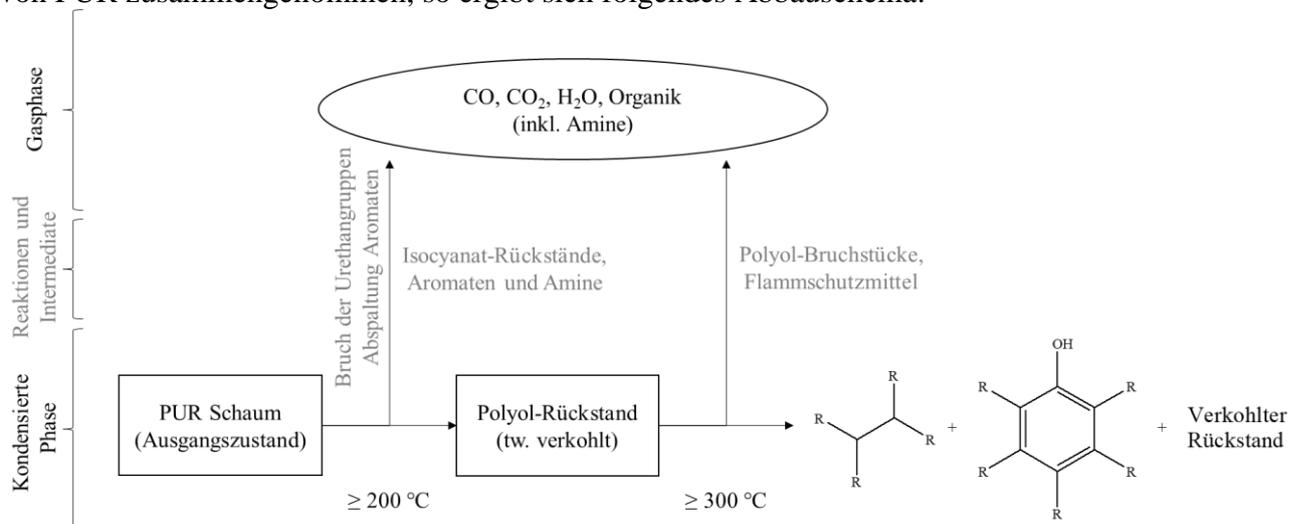


Abbildung 7.11: Schema des thermooxidativen Abbaus der PUR, eigene Darstellung in Anlehnung an [89]

Die vorliegende Abbildung veranschaulicht den Abbau von Polyurethanen in schematischer Form. Die Rückstandsuntersuchung mittels ATR-IR zeigt, dass der Aufbruch bzw. Abbau der Urethangruppe (vgl. auch Bindungsenergien gem. Tabelle 4.2) und der aromatischen Verbindungen bereits bei einer Temperatur von 200 °C langsam einsetzt und bis zum Ende der ersten Zersetzungsstufe weit fortgeschritten ist, wobei nahezu alle entsprechenden Bindungen aufgebrochen sind. Es werden nur geringe Mengen an N-CO-O abgebaut. Die Tatsache, dass die N-CO-O-Bindung weiterhin teilweise besteht und zusätzlich noch C=O, C=C und O-H (bei „Matratze neu“) erfasst werden, könnte darauf hindeuten, dass der Abbau hauptsächlich durch den Transfer des Wasserstoffatoms und die Bildung von Alkenen erfolgt. Der Abbau über die

Bildung von Alkenen geht mit der Freisetzung von primären Aminen einher. In den Rückständen der ersten Zersetzungsstufe bleiben Polyole, in diesem Fall Polyether, zurück, die im zweiten Schritt weiter zersetzt werden. In der Gasphase werden Isocyanate, Phenylendiamine und andere stickstoffhaltige Produkte nachgewiesen, die aus den verbleibenden Isocyanaten bzw. Urethanbindungen entstehen. Es verbleibt ein Rückstand mit einem hohen Kohlenstoffgehalt.

Weitgehend analog zu vorgenanntem PUR-Abbauschema verläuft auch die Thermolyse von PIR, es kommt jedoch auch zur Freisetzung von Treibmittel. Weiterhin beginnen die einzelnen Schritte später, auch liegen im Normalfall Trimere vor.

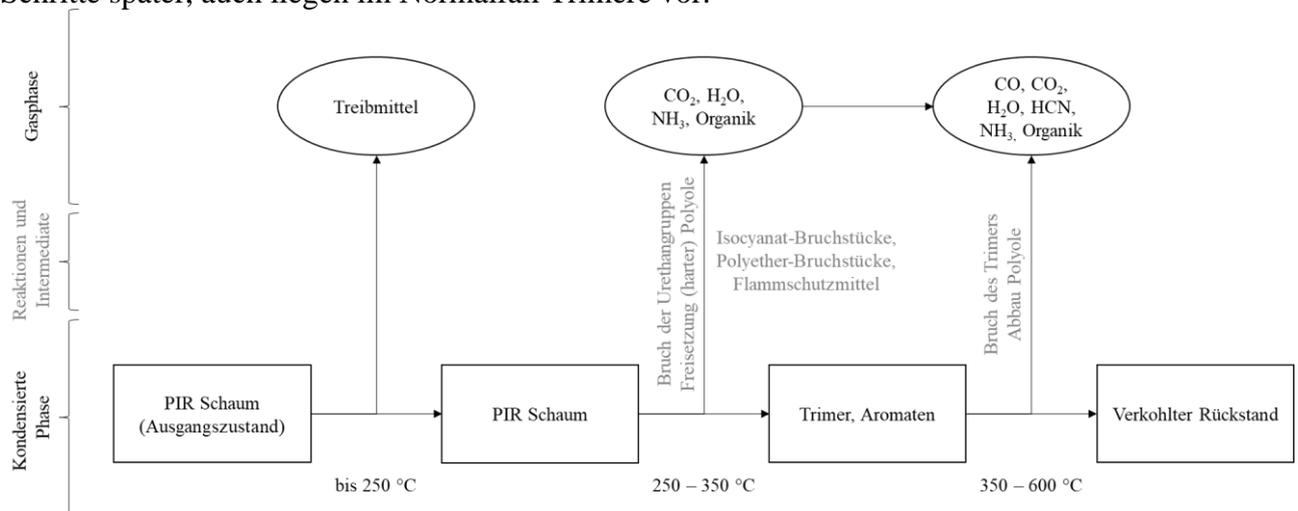


Abbildung 7.12: Schema des thermooxidativen Abbaus der PIR, eigene Darstellung in Anlehnung an [89]

Bei PIR wird zunächst das Treibmittel emittiert. Die Analyse der Überreste nach Thermooxidation zeigt, dass im ersten Zersetzungsstadium die Urethane und Ether nach Bruch dieser Polymerbindungen freigesetzt werden, während der Isocyanuratrings und aromatische Strukturen im Rückstand verbleiben. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen früherer Studien (vgl. Kapitel 4.3.2.2) und bestätigt erneut, dass die Stabilität des Trimers höher ist als jene der Urethangruppe. Größere Mengen weicher Segmente verringern die Abbaugeschwindigkeit, Sauerstoff hingegen ist dabei weniger für die Geschwindigkeit als für den Kettenbruch relevant. Für alle Substanzen, mit Ausnahme der organischen Verbindungen, nimmt die Ausbeute mit erhöhter Temperatur zu. Beim Abbau von Ethern und Urethanen entstehen hauptsächlich organische Verbindungen, Wasser, NH_3 und CO_2 . HCN geht im dritten Zersetzungsstadium mit dem Bruch des Trimers einher und wird somit erst vergleichsweise spät gebildet. Interessant ist, dass NH_3 auch bei solchen PIR erhalten wird, welche kein APP zum Flammenschutz enthalten. Dieses Gas wird auch unter thermooxidativen Bedingungen quantifizierbar aus der Struktur des PIRs und PURs selbst emittiert, sodass die Hypothese einiger wissenschaftlicher Arbeiten (vgl. insbesondere [81], auch [43] [74]), dass die Bildung bei Sauerstoffkonzentrationen über 10 Vol.% O_2 vernachlässigbar ist, als widerlegt angesehen werden kann.

Beachtenswert ist auch der Einfluss einzelner Flammenschutzmittel auf die Bildung von Brandfolgeprodukten. PIR mit TCPP zeigt bei Schwel- und Entstehungsbrandbedingungen durch den Einfluss der abgespaltenen Cl-Radikale auf die Flammenchemie erhöhte HCN -Ausbeuten – dies steht Aussagen der Literatur entgegen, nach denen durch TCPP keine Toxizitätserhöhung aufträte [89]. Ähnlich zum gasphasenaktiven TCPP, jedoch weniger stark ausgeprägt, wirkt TEPP. APP zeigen, je nach Oberflächenbeschichtung des zugesetzten APP (z.B. Melamin), die niedrigsten HCN -Ausbeuten. Dies sogar, obwohl gem. der Literatur [89] bei Melaminzusatz teils sechsfach erhöhte HCN -Ausbeuten erreicht werden – zwar liegt bei Melaminbeschichtung

der HCN-Wert höher, jedoch nur geringfügig im Vergleich zu unbehandeltem APP. Die Kombination eines gasphasenaktiven Flammenschutzmittels wie TEP mit einem APP dämpft den Effekt des reinen TEPs weitgehend ab. Fehlt ein Flammenschutzmittel, so fallen die HCN-Ausbeuten geringer als bei geschützten PIR aus.

Die Treibmittel haben, aufgrund der geringen Temperatursteigerungsrate und der frühen Freisetzung, in der TGA kaum Einfluss auf Brandparameter.

7.2.2 Feuersprung der Polyurethane und Polyisocyanurate

Tabelle 7.14: Hauptsächliche Brandfolgeprodukte und Toxizitätswerte der Polyurethane und Polyisocyanurate unter Bedingungen des Feuersprungs (Cone-Kalorimeter)

Stoffbezeichnung	Ausbeute HCN in mg/g	Ausbeute NH ₃ in mg/g	Ausbeute CO in mg/g	Ausbeute CO ₂ in mg/g	Ausbeute NO ₂ in mg/g	Ausbeute Ruß in mg/g	Gesamttoxizität nach NES 713
Matratze neu	0,73	3,91	31,15	2717,12	0,00	18,54	3,09
PU Schaum weich	1,00	5,22	25,29	2528,06	0,00	20,26	3,26
Kunstleder	0,55	8,08	225,63	1142,09	n.a.	n.a.	6,82
PIR 88	0,02	0,91	423,69	2546,26	0,03	32,04	9,95
PIR 89	0,00	1,28	410,68	2408,14	0,00	24,72	9,67
PIR 92	0,00	2,11	448,49	2120,29	0,00	31,23	10,42
PIR 93	0,00	6,23	434,28	2360,48	0,00	24,01	10,98
PIR FR gemittelt	0,00	2,63	429,29	2358,79	0,01	28,00	10,26
37	0,00	0,36	322,63	2041,87	0,00	35,22	7,56
54	0,00	0,00	384,23	2447,86	0,00	30,57	8,93
65	0,14	0,00	359,71	3069,81	0,24	38,11	8,88
87	0,12	0,00	251,00	4241,72	0,21	52,24	7,29
PIR gemittelt	0,07	0,09	329,39	2950,32	0,11	39,03	8,17
Mittelwert	0,20	2,00	309,11	2648,16	0,05	30,69	8,00
Standardabweichung	0,34	2,20	151,04	597,79	0,09	9,37	2,65
Standardabweichung in %	169,01	109,78	48,86	22,57	183,32	30,54	33,11

Auffällig sind die beim Feuersprung erneut besonders gering ausfallenden HCN-Werte. Diese, wie auch die geringen Mengen freigesetzten NH₃s, resultieren ebenfalls in niedrigen Gesamttoxizitäten. Diese liegen deutlich unter den Werten des Entstehungsbrandes und Vollbrands. Auch bemerkenswert sind die Werte der freigesetzten partikulären Masse – mit gemittelten 30 mg/g Brandgut wird eine etwa dreifache Menge, verglichen mit den polymeren Naturstoffen, freigesetzt. Dies resultiert im Brandfall in einer raschen Sichtbehinderung.

Auffällig ist, dass beim Feuersprung ein deutlicher Unterschied zwischen flammgeschützten und ungeschützten PIR besteht. Letztere neigen sogar zur Emission höherer HCN-Mengen, jedoch wird kaum NH₃ und weniger CO registriert. Flammgeschützte PIR zeigen ein gegenteiliges Verhalten, sodass angenommen werden könnte, dass durch bevorzugte Bildung der untoxischeren Stickstoffverbindung Ammoniak eine Reduktion der Brandguttoxizität einträte – jedoch wird durch PIR FR offenbar CO vermehrt gebildet. Dies resultiert wiederum in erhöhten

Toxizitätswerten, was die ohnehin geringen HCN-Ausbeuten mehr als ausgleicht. Diese Ergebnisse sind teils den Aussagen aus Untersuchungen des simulierten Entstehungsbrandes bei gleichen Brandgütern entgegengesetzt, wodurch sich erneut der starke Unterschied zwischen verschiedenen Brandphasen zeigt. Die Ergebnisse stimmen bezüglich HCN mit Versuchen zu PIR-Fassadendämmmaterial bei guter Ventilation überein [212].

Stickoxide wurden zwar analytisch erfasst, liegen jedoch trotz der Bereitstellung großer Wärmemengen bei sämtlichen untersuchten Brandgütern in kaum relevanten Bereichen.

Weichschäume zeigen durch niedrige CO-Ausbeuten ebenfalls geringe Toxizitätswerte, obwohl sie im Kontext dieser Brandgutgruppe deutlich höhere HCN- und überdurchschnittliche NH₃-Ausbeuten beim Feuersprung zeigen. Kunstleder ist besonders hervorzuheben, da sein Verhalten stark von jenem bei TGA- und VCI-Verbrennungsapparatur-Experimenten abweicht – seine HCN-Werte liegen im überdurchschnittlichen Bereich, die NH₃-Werte sind sogar die höchsten der beim Feuersprung der PUR und PIR beobachteten. Dies illustriert die hohe Abhängigkeit der Brandguttoxizität und des Brandverhaltens von den äußeren Umständen des Brandes und der Probenform.

Verglichen mit polymeren Naturstoffen liegt die mittlere Toxizität der PUR und PIR beim Flashover geringfügig niedriger, die Ausbeuten anorganischer stickstoffhaltiger Brandfolgeprodukten fallen im Mittel deutlich geringer aus, während CO – abgesehen vom Brandgut Seide – bei Naturstoffen im Vergleich zu PIR vernachlässigbar ist.

Tabelle 7.15: Brandverhalten der Polyurethane und Polyisocyanurate unter Bedingungen des Feuersprungs (Cone-Kalorimeter)

Stoffbezeichnung	Rückstand in %	Masseverlust in %	Eingangsmasse Cone in g	Max. Wärmefreisetzungsrates in kW/m ²	Zeit bis max. Wärmefreisetzungsrates in s	FIGRA in kW s m ⁻²	Gesamtwärmefreisetzung in MJ/m ²
Matratze neu	-0,59	100,59	11,95	463,23	63,00	7,35	29,87
PU Schaum weich	0,69	99,31	8,64	475,14	44,00	10,80	20,59
Kunstleder				n.a.			
PIR 88	6,03	93,97	12,28	79,99	18,00	4,44	11,49
PIR 89	8,87	91,13	12,17	74,63	18,00	4,15	8,86
PIR 92	11,37	88,63	12,84	80,61	17,00	4,74	8,85
PIR 93	0,08	99,92	13,18	79,82	16,00	4,99	9,37
PIR FR gemittelt	6,59	93,41	12,62	78,76	17,25	4,58	9,64
37	3,32	96,68	12,05	103,47	16,00	6,47	12,95
54	0,97	99,03	10,34	84,24	15,00	5,62	12,31
65	0,29	99,71	10,37	83,43	16,00	5,21	12,67
87	0,01	99,99	10,50	27,40	233,00	0,12	17,07
PIR gemittelt	1,15	98,85	10,82	74,63	70,00	4,35	13,75
Mittelwert	3,10	96,90	11,43	155,19	45,60	5,39	14,40
Standardabweichung	4,01	4,01	1,34	158,06	64,29	2,55	6,24
Standardabweichung in %	129,17	4,14	11,72	101,85	140,98	47,37	43,33

Während sich bei den PUR und nicht-flammgeschützten PIR eine vollständige Zersetzung im Cone-Kalorimeter bei 50 kW/m² einstellt, verbleiben durch die Wirkung des Flammenschutzmittels zumeist ca. 6 m% der Ursprungsmasse. Eine Ausnahme bildet das fast vollständig verbrennende PIR 93, dessen maximale Wärmefreisetzung und Gesamtwärmefreisetzung dennoch für einen effektiven Flammenschutz sprechen. Der negative Rückstandswert (bzw. der über 100 % liegende Massenverlust) des Matratzen-PUR resultiert aus Rückständen bzw. Messfehlern.

Auffällig ist bei PUR, sowohl mit als auch ohne Flammenschutz, eine hohe flächenbezogene PHRR. Auch verglichen mit Naturstoffen liegt diese in einem deutlich höheren Bereich – der dem PUR zugeschriebene negative Einfluss auf Brände bzw. seine im Gesamtkontext eines Brandes hohe vermutete Toxizität kann somit zumindest teilweise auch auf sein Brandverhalten, welches durch leichte Entflammbarkeit und hohe Wärmefreisetzung gekennzeichnet ist, erklärt werden. Auch das Zündverhalten mittels MLC wurde untersucht – hierbei zündet der flammgeschützte Weichschaum bei einer Bestrahlungsstärke von 35 kW/m² reproduzierbar nach etwa 4 s (50 mm Probendicke) bzw. 8 s (20 mm Probendicke). Nach 324 s zündet der Schaum auch bei einer niedrigen Bestrahlung mit 12 kW/m² (kritischer Wärmestrom, 50 mm Probendicke), dies korrespondiert mit einer kritischen MLR (Massenverlustrate) von 0,05 g/s (vgl. untenstehende Abbildung). Kurz vor der Zündung sind bereits die weitgehend durch Schmelzen aufgebrochene Oberfläche, einige schwärzliche bzw. bräunliche Verfärbungen des ansonsten weißlichen Schaummateri- als auch aufsteigende Pyrolysegase zu beobachten.

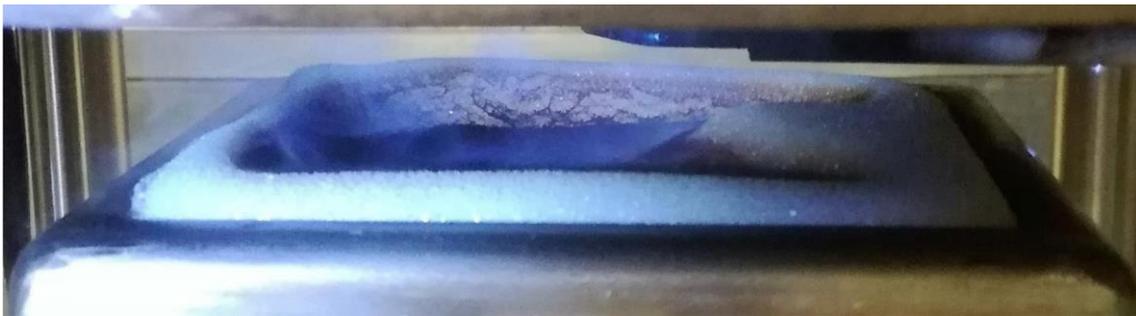


Abbildung 7.13: Schmelzender PUR Schaum weich, 50 mm bei einer Wärmestromdichte von 12 kW/m², ca. 60 s vor Zündung

Nach Zündung dauert der Brand noch etwa 100 Sekunden, unabhängig von der Wärmestromdichte. Diese niedrige notwendige Einstrahlung zur Entzündung – insbesondere bei größeren Schichtdicken, wie sie in Möbeln und bei Dämmmaterialien oftmals eingesetzt wird – erklärt teils das hohe Gefahrenpotential des PUR-Schaums bei Bränden. Gleichzeitig wird eine recht große Energiemenge freigesetzt, dies auch innerhalb kurzer Zeit. Es verbleibt eine geringe Menge schwarzen Rückstands. Dieses Brandverhalten ist geeignet, um nach einem geringen Zündimpuls (z.B. glimmender Tabak, Kerzenflamme) beispielsweise weiteren Schaum sicher zu entzünden, jedoch weniger zur Entfachung eines Brandes aus eher trägen Materialien (z.B. hölzerne Gegenstände).

PIR liegt unabhängig vom Flammenschutzmittelgehalt bei deutlich niedrigeren Werten, wobei meist schon nach kurzer Zeit die PHRR erreicht wird. Eine Ausnahme bildet PIR 87, welches jedoch aufgrund seiner Offenzelligkeit kaum brennbares Treibmittel enthält. Wird dieses PIR nicht betrachtet, zeigt die Stoffgruppe ein sehr homogenes Verhalten. Der in obenstehenden Daten nicht aufgeführte berechnete λ -Wert liegt bei ca. $1,3 \pm 20 \%$ - dies entspricht, in Anbetracht des Brandmodells und des ungehemmten Sauerstoffeintritts, einer offenen und gut ventilierten, flammenden Verbrennung.

Wird die Gesamtmenge synthetisierter PIR betrachtet, so unterscheidet sich die Stoffgruppe bei der Untersuchung mittels Cone-Kalorimeter stark. Zündzeiten und die generelle Brandentwicklung streuen durch unterschiedlich starke, stabilisierende Effekte in den Polymeren. Dies kann etwa auf den Anteil an Isocyanatgruppen, das verwendete Flammschutzmittel und dessen Gehalt im Produkt, sowie auf die physikalischen Stoffeigenschaften (insb. Offenzelligkeit) zurückgeführt werden. Teils kommt es zu einer direkten, vollständigen Durchzündung, in anderen Fällen entwickelt sich der Brand langsamer und gegebenenfalls gleichmäßiger. Wird der FIGRA betrachtet ist die Verteilung jedoch deutlich enger – im Mittel liegt der Wert bei $6 \text{ kW s m}^{-2} \pm 25 \%$. Auch wird beobachtet, dass bei nahezu sämtlichen PIR eine Zündung bei einer Bestrahlung mit 20 kW/m^2 innerhalb von 2 min eintritt. Generell ist bei 25 bis 35 kW/m^2 nach der Literatur grundsätzlich mit einer Zündung zu rechnen [213]. Auch, wenn also einige Schäume stabiler sind und somit über 60 s benötigen, ist im Gesamtkontext eines Brandes dieser Unterschied eher gering ausgeprägt.

Die PIR-Schäume mit dem besten Verhalten bei Vortests, also solche mit geringer Flammhöhe und weitgehend geschlossener Oberfläche, zeigen meist eine geringe FIGRA, niedrigen PHRR und zünden nicht bei 20 kW/m^2 . Dieser höhere kritische Wärmestrom ist zum Erhalt höherer Brandsicherheit besonders wünschenswert. Der Rückstand ist nach dem Brand aufgrund des hohen Anteils an Isocyanatringen dicht gepackt und homogen. Es sollte jedoch bei optischer Beobachtung des Brandgeschehens bei PIR im Cone-Kalorimeter kein vorschneller Schluss aus der Bildung von Rissen gezogen werden – hier kann keine Korrelation zu guter Performanz erkannt werden. Auch das Aussehen nach dem Brand, unter anderem untersucht mittels Mikroskops, kann nicht mit unerwünschten Brandeigenschaften korreliert werden.

Unter die „besten“ PIRs fallen Proben 88, 89, 92 und 93, sowie der TCPP-haltige Schaum. Dieser wird aufgrund der zukünftig in Anbetracht der Eigenschaften unwahrscheinlichen Verfügbarkeit dieses Flammschutzmittels nicht näher betrachtet wird. Außerdem zeigt die TCPP-haltige Probe Eigenschaften, welche den anderen, besten PIR vergleichbar sind oder durch diese übertroffen werden (FIGRA $4,5 \text{ kW s m}^{-2}$, PHRR 77 kW/m^2 , THR $9,5 \text{ MJ/m}^2$).

APP-Flammschutzmittel zeigen ab einem Gehalt von 8-13 m% (entsprechend $> 2,7 \text{ m\% P}$) im PIR gute schützende Eigenschaften (vgl. hierzu [134] [141]). Eine Entzündung des Schaums selbst bleibt bei Wärmestromdichten von 20 kW/m^2 aus, nur austretendes Pentan führt zu kurzen Flammen. 50 kW/m^2 führt stets, bei sämtlichen PIR, zu flächendeckenden Flammen, oftmals bilden sich innerhalb der ersten 100s Risse in der Brandgutoberfläche. Dies bleibt nur bei Schäumen mit organischen Flammschutzmitteln oder sehr niedrigen Gehalten an APP (ca. 2 m%) aus. Der Rückstand des APP-geschützten PIRs entspricht nahezu dem Anteil an Flammschutzmittel, da jedoch durch die Abspaltung von Ammoniak die Rückstandsmasse eigentlich niedriger liegen müsste, kann davon ausgegangen werden, dass auch Asche und Ruß bzw. verkohltes PIR die Bestrahlung überstehen.

Ähnlich gute Eigenschaften zeigt TEP – die Schäume sind etwas zündwilliger, jedoch ist die PHRR im Brandfall im Bereich von 60-70 % der APP-geschützten Schäume. Auch ist TEP für den Aufbau des PIRs positiver, die Schäume verspröden nicht. Die Kombination mit APP bei Beibehaltung des Gesamtmassenanteils an Flammschutzmittel führt zu einer weiteren Verbesserung (vgl. Proben 88-93), wobei positive Eigenschaften beider Additive erhalten werden. Für eine gute Performanz im Cone-Kalorimeter werden gasphasenaktive Phosphorverbindungen wie TEP und TCPP benötigt, hilfreich sind hohe Indices und Isocyanate mit geringem Anteil polymeren MDIs. Die Verwendung von APP hingegen verringert die Toxizität der Brandgüter, sodass sich eine Kombination empfiehlt. Zusätze, etwa durch Kupfer oder Metalloxide, führen zu keinen signifikanten Veränderungen – teils steigt hierdurch der FIRGA.

Ohne Flammschutzmittel sind PIR sehr entzündlich – bei 20 kW/m² stehen die Schäume spätestens nach 15 s in Flammen und zeigen außergewöhnlich große Flammhöhen. Die FIGRAs liegen hier zwischen 6 und 12 (siehe z.B. Probe 37). Zwar sind teils die PHRR vergleichbar denen der flammgeschützten PIR, dies geht in diesen Fällen jedoch auf eine hohe Offenzelligkeit und somit fehlendes, brennbares Treibmittel zurück. Sie verbrennen spätestens bei 50 kW/m² rückstandslos.

7.2.3 Unterventilierter Vollbrand der Polyurethane und Polyisocyanurate

Auffällig ist bei allen Untersuchungen, dass Kunstleder aus dem Wertebereich der restlichen Polyurethane und Polyisocyanurate herausfällt. Zwar handelt es sich gem. Messergebnissen und Herstellerunterlagen um ein PUR-Kunstleder, jedoch ist hier der Anteil an Isocyanaten im Vergleich zu harten/weichen Segmenten aus Polyolen deutlich geringer. Aufgrund dieser extrem abweichenden Materialeigenschaft wurde es in die Mittelung nicht mit aufgenommen, wird jedoch als beispielhaftes Brandgut und verbreitetes Textil weiterhin aufgeführt.

Tabelle 7.16: Brandfolgeprodukte HCN und NH₃ der Polyurethane und Polyisocyanurate unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)

Stoffbezeichnung	Ausbeute HCN in mg/g	Umwandlung m(N-HCN) pro m(N-Brandgut) in %	Stoffmenge HCN / Masse Brandgut in mmol/g	Ausbeute NH ₃ in mg/g	Umwandlung m(N-NH ₃) pro m(N-Brandgut) in %	Stoffmenge NH ₃ / Masse Brandgut in mmol/g	Verbleibend m(N) in %	Verhältnis NH ₃ : HCN
Matratze alt	17,49	21,43	0,65	10,94	21,27	0,64	57,30	0,99
Matratze neu	13,83	16,52	0,51	8,68	16,45	0,51	67,03	1,00
PU Schaum weich	10,53	9,11	0,39	15,53	21,33	0,91	69,56	2,34
Kunstleder	0,74	1,70	0,03	2,50	9,06	0,15	89,24	5,33
PIR 88	10,72	6,63	0,40	12,60	12,36	0,74	81,01	1,86
PIR 89	11,78	7,51	0,44	14,98	15,15	0,88	77,34	2,02
PIR 92	9,26	5,90	0,34	15,89	16,06	0,93	78,05	2,72
PIR 93	12,20	7,85	0,45	7,98	8,14	0,47	84,01	1,04
PIR FR gemittelt	10,99	6,97	0,41	12,86	12,93	0,76	80,10	1,91
PIR gemittelt	11,23	7,12	0,42	11,71	11,78	0,69	81,10	1,65
Mittelwert	12,13	10,26	0,45	12,29	15,32	0,72	74,42	1,70
Standardabweichung	2,38	5,25	0,09	2,84	4,27	0,17	8,46	0,61
Standardabweichung in %	19,63	51,21	19,63	23,12	27,91	23,12	11,37	36,10

Die Stoffgruppe zeigt deutliche Unterschiede – die Varianz ist hierbei auf den Unterschied zwischen den Bindungen der Polyurethane und Polyisocyanurate einerseits, andererseits aber auch auf den Einsatz oder das Fehlen von Flammschutzmitteln zurückzuführen. Allgemein zeigen flammgeschützte bzw. aus PIR bestehende Kunststoffe auch aufgrund des geringeren Stickstoffanteils, verglichen mit dem ungeschützten Matratzenschaum, geringere HCN-Ausbeuten unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands. Dies steht im Gegensatz zu Aussagen der Literatur [28], nach welchen durch Flammschutzmittel die Letalität deutlich anstiege. Die Ausbeuten liegen im Mittel etwas geringer als die Werte der polymeren Naturstoffe. Außer bei den

ungeschützten Matratzenschäumen liegen auch die Umwandlungseffizienzen des Brandgutstickstoffs in HCN im selben Bereich. NH₃ wird in einem deutlich geringeren Ausmaß gebildet als bei Naturstoffpolymeren – hier zeigt sich, mit einem Ausreißer (PIR 93) der zum HCN gegenteilige Trend: Flammenschutz und PIR fördern die NH₃-Bildung, ggf. auch durch Freisetzung aus APP, geringfügig. Auch hier ist die Umwandlungseffizienz geringer als bei Naturstoffen, sodass auch ein höherer Anteil des Stickstoffs aus dem Brandgut auf andere Weisen freigesetzt wird. Da kein NO_x detektiert wird kann einerseits die Umwandlung in den, mit vorhandener Messausstattung nicht vom Strom der synthetischen Luft zu differenzierendem, elementarem Stickstoff angenommen werden, andererseits ist auch die Entstehung bzw. Abspaltung von stickstoffhaltiger Organik möglich. Aufgrund der geringen Haltbarkeit und komplizierten Messbarkeit könnten hierunter auch potentiell aus dem Brandgut regenerierte, hochgradig toxische Isocyanate fallen, wobei bei den herrschenden Bedingungen eher von einer Weiterreaktion in der Gasphase oder erneuten Polymerisation mit freigesetzten Alkoholen und Aminen ausgegangen wird (vgl. Kap. 4.3.2.2).

Bezüglich der Entstehung von HCN und NH₃ scheint zwischen diesen Molekülen zunächst keine direkte Beziehung zu bestehen – auffällig ist jedoch, dass bei PIR bzw. flammgeschützten PUR das Verhältnis bei ca. 1,8 mol NH₃ pro mol HCN zu liegen scheint. Die Anzahl an Proben ist hierbei jedoch unzureichend, um eine generelle Abhängigkeit zu postulieren, zumal PIR 93 diesem Trend widerspricht.

Tabelle 7.17: Brandfolgeprodukt CO der Polyurethane und Polyisocyanurate unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)

Stoffbezeichnung	Ausbeute CO in mg/g	Umwandlung m(C-CO) pro m(C-Brandgut) in %	Stoffmenge CO / Masse Brandgut in mmol/g	Verhältnis CO : HCN
Matratze alt	515,45	37,22	18,40	28,43
Matratze neu	462,08	33,76	16,50	32,23
PU Schaum weich	501,15	36,99	17,89	45,93
Kunstleder	79,59	6,54	2,84	103,17
PIR 88	254,10	17,30	9,07	22,86
PIR 89	252,31	17,39	9,01	20,66
PIR 92	245,50	17,11	8,76	25,58
PIR 93	257,04	17,92	9,18	20,32
PIR FR gemittelt	252,24	17,43	9,01	22,36
PIR gemittelt	247,88	17,13	8,85	21,40
Mittelwert	341,94	24,35	12,21	27,18
Standardabweichung	117,79	9,07	4,21	8,09
Standardabweichung in %	34,45	37,24	34,45	29,75

Die Ausbeute an CO fällt, gerade im Vergleich mit den zuvor untersuchten Naturstoffen, insgesamt sehr hoch aus. Diese hohe Ausbeute unter den Bedingungen eines unterventilierten Vollbrands, bei welcher im Mittel ca. 25 % des Brandgutkohlenstoffs in CO umgewandelt werden, ist außergewöhnlich. Als toxische Komponente ist CO hierdurch in diesem Fall deutlich bedeutsamer als z.B. HCN. Interessant ist auch, dass bei Polyisocyanuraten unabhängig vom Flammenschutz ein Verhältnis zwischen den HCN und CO-Ausbeuten zu bestehen scheint. So werden etwa 22 ± 2 CO-Moleküle pro HCN-Molekül emittiert.

Tabelle 7.18: Brandfolgeprodukt CO₂ der Polyurethane und Polyisocyanurate unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)

Stoffbezeichnung	Ausbeute CO ₂ in mg/g	Umwandlung m(C-CO ₂) pro m(C-Brandgut) in %	Stoffmenge CO ₂ / Masse Brandgut in mmol/g	Verbleibend m(C) in %	Verhältnis CO : CO ₂
Matratze alt	1110,77	51,05	25,24	11,73	0,73
Matratze neu	1117,94	51,98	25,40	14,25	0,65
PU Schaum weich	965,94	45,37	21,95	17,64	0,82
Kunstleder	1142,42	59,71	25,96	33,76	0,11
PIR 88	1415,82	61,34	32,17	21,36	0,28
PIR 89	1475,19	64,73	33,52	17,88	0,27
PIR 92	1542,13	68,39	35,04	14,51	0,25
PIR 93	1610,08	71,44	36,58	10,64	0,25
PIR FR gemittelt	1510,81	66,47	34,33	16,10	0,26
PIR gemittelt	1503,86	66,13	34,17	16,74	0,26
Mittelwert	1342,72	60,05	30,51	15,59	0,44
Standardabweichung	225,39	8,81	5,12	3,29	0,23
Standardabweichung in %	16,79	14,67	16,79	21,08	52,73

Korrespondierend zu den hohen CO-Ausbeuten fallen die CO₂-Ausbeuten geringer aus – schließlich verbleiben nach dem simulierten Vollbrand noch ca. 15 % der Brandgutkohlenstoffmasse. Diese finden sich nach optischer Analyse der hier umfangreichen Verbrennungsrückstände im Übergangs- und Probenahmebereich zu einem erheblichen Anteil als organische, schwerflüchtige Rückstände wieder. Wie schon bei HCN und CO findet sich auch zwischen den Kohlenstoffoxiden eine Abhängigkeit, so die PIR betrachtet werden: mit einer prozentualen Standardabweichung von nur 4,6 % liegt das Verhältnis von n(CO) zu n(CO₂) bei 0,26.

Tabelle 7.19: Brandfolgeprodukt Acetocyanohydrin der Polyurethane und Polyisocyanurate unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)

Stoffbezeichnung	Ausbeute Acetocyanohydrin in mg/g	Stoffmenge Acetocyanohydrin / Masse Brandgut in mmol/g	Verhältnis Acetocyanohydrin : HCN
Mittelwert	16,26	0,19	0,45
Standardabweichung	3,73	0,04	0,16
Standardabweichung in %	22,96	22,96	35,24

Das Verhältnis zwischen HCN und Acetocyanohydrin liegt bei dieser Brandgutgruppe in einem engen Bereich, soweit der Extremwert des Kunstleders nicht berücksichtigt wird. Es werden meist 0,24 bis 0,60 Moleküle Acetocyanohydrin pro Moleküle HCN nachgewiesen (vgl. hierzu Tabelle A.26). Nicht berücksichtigt werden konnte bei der Untersuchung organischer Brandfolgeprodukte das nicht-flammgeschützte PIR, weshalb es in dieser wie auch den folgenden Tabellen nicht aufgeführt wird.

Tabelle 7.20: Organische Brandfolgeprodukte der Polyurethane und Polyisocyanurate unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)

Stoffbezeichnung	Ausbeute Acridin in mg/g	Ausbeute Benzol in mg/g	Ausbeute Benzonitril in mg/g	Ausbeute Biphenyl in mg/g	Ausbeute Inden in mg/g	Ausbeute Isochinolin in mg/g	Ausbeute Naphthalin in mg/g	Ausbeute Naphthalin- 1-carboni- tril in mg/g	Ausbeute Pyridin in mg/g	Ausbeute Styrol in mg/g	Ausbeute Toluol in mg/g
Matratze alt	0,00	23,06	6,73	0,71	1,39	1,70	8,28	1,04	0,00	3,10	2,85
Matratze neu	0,00	16,52	4,46	0,45	0,97	1,04	6,31	0,70	0,00	2,20	2,03
PU Schaum weich	0,00	17,84	8,58	0,51	1,25	2,50	6,85	1,52	0,00	2,37	2,69
Kunstleder	0,00	41,11	2,30	5,69	0,80	0,40	13,10	0,39	0,00	11,69	3,10
PIR 88	1,68	33,16	14,13	1,74	0,63	2,28	4,21	1,44	0,36	0,75	4,63
PIR 89	1,49	32,42	12,50	1,73	0,59	2,15	4,17	1,29	0,32	0,69	3,94
PIR 92	1,34	28,82	11,24	1,55	0,54	1,98	3,76	1,08	0,36	0,73	3,83
PIR 93	1,36	27,12	10,68	1,62	0,55	1,86	3,87	1,16	0,31	0,66	3,36
PIR FR gemittelt	1,47	30,38	12,14	1,66	0,58	2,07	4,00	1,24	0,34	0,71	3,94
Mittelwert	0,84	25,56	9,76	1,19	0,84	1,93	5,35	1,18	0,19	1,50	3,33
Standardabweichung	0,73	6,16	3,12	0,56	0,33	0,44	1,65	0,25	0,17	0,95	0,81
Standardabweichung in %	87,46	24,09	32,01	46,70	39,37	22,73	30,93	21,60	87,07	63,41	24,44

Bei den hauptsächlich anfallenden organischen Brandfolgeprodukten zeigen sich insbesondere bei PIR ungewöhnlich hohe Werte. Während beispielsweise Acridin bei Weichschäumen, auch mit Flammschutz, nicht messbar auftritt, werden bei PIR mit Flammschutz grundsätzlich etwa 1,5 mg/g emittiert. Auch weitere Heteroaromaten und stickstoffhaltige Verbindungen wie Benzonitril und Pyridin treten deutlich ausgeprägter oder ausschließlich bei PIR auf. Hingegen ist die Bildung von Inden, Biphenyl, Styrol und, in geringerem Ausmaß, Naphthalin primär ein bei Weichschäumen auftretendes Phänomen. Toluol entsteht jedoch bei PIR geringfügig häufiger. Allen PUR und PIR gemein ist die Bildung von Benzol in signifikanter Menge, etwa 50 % höhere Ausbeuten als bei Naturstoffen werden verzeichnet. Bei Isochinolin und Naphthalin-1-carbonitril zeigt sich jedoch kein besonders ausgeprägter Trend, was in Anbetracht der Bildungsweise und der sonst teils parallelen Entstehung dieser Verbindungen bei anderen Brandgütern eine interessante Auffälligkeit darstellt.

Eine herausragende Position bezüglich der Bildung von heteroatomfreien Aromaten nimmt Kunstleder ein. Sowohl die Ausbeuten an Styrol, Naphthalin als auch an Benzol übersteigen die übrigen PUR/PIR, wie auch die Naturstoffe bei weitem.

Auch bestehen bei Betrachtung dieser recht homogenen Stoffgruppe einige wechselseitige Abhängigkeiten. Sowohl zwischen Benzonitril und Pyridin, als auch zwischen Pyridin und Isochinolin besteht bei den PIR ein feststehendes Bildungsverhältnis. Dies kann jedoch auch auf den chemisch sehr ähnlichen Polymeraufbau der Brandgüter zurückgeführt werden. Doch auch auf die gesamte Gruppe der PUR und PIR bezogen findet sich eine Abhängigkeit – das Verhältnis zwischen Naphthalin und Inden beträgt etwa $6 \pm 0,5$ mol/mol, wird Kunstleder nicht berücksichtigt.

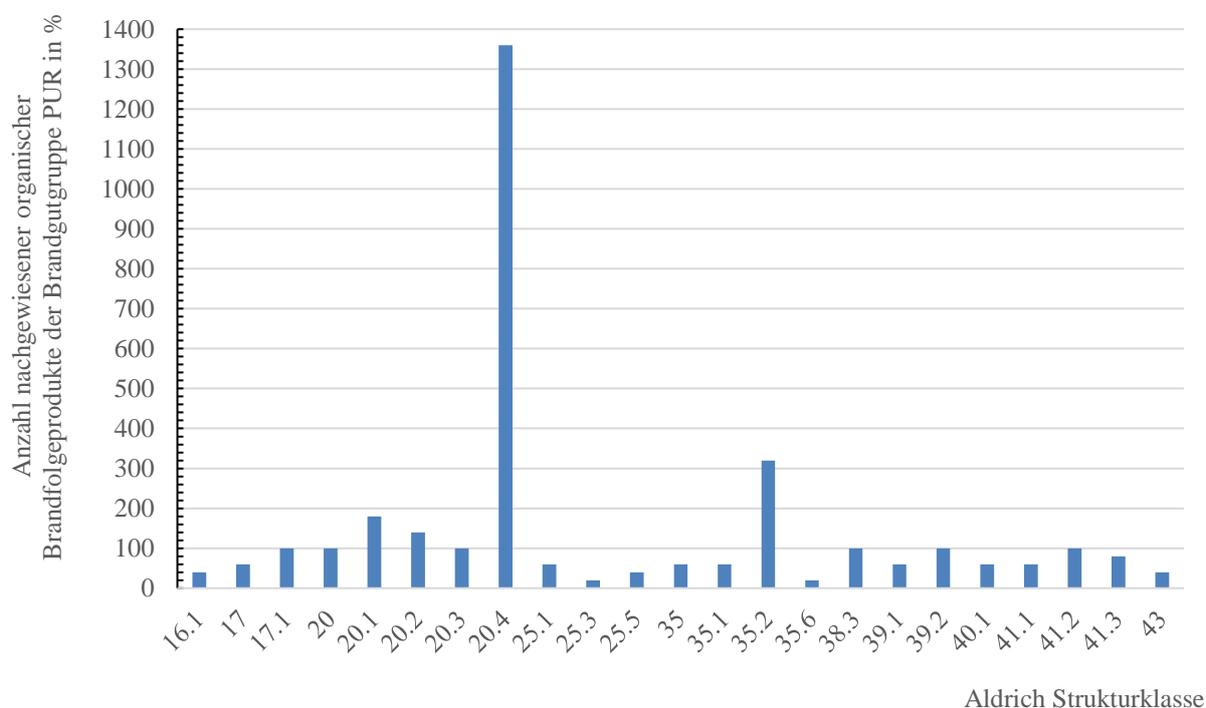


Abbildung 7.14: Verteilung der Aldrich Strukturklassen der Brandfolgeprodukte der Polyurethane

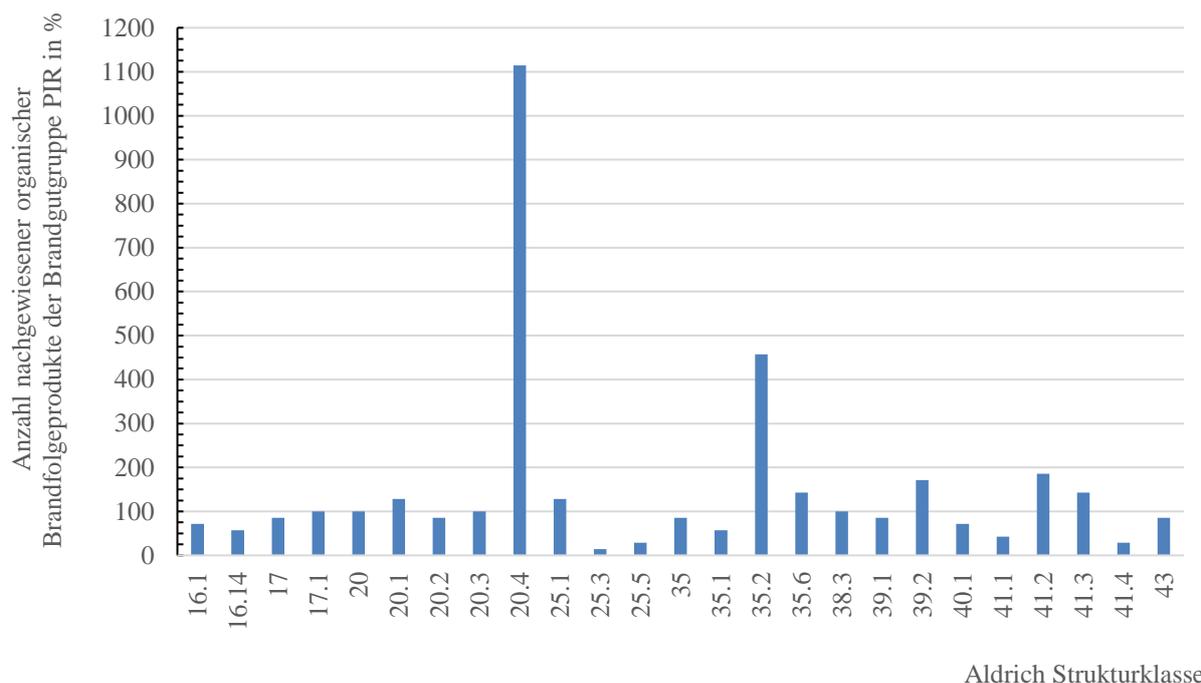


Abbildung 7.15: Verteilung der Aldrich Strukturklassen der Brandfolgeprodukte der Polyisocyanurate

Vorstehende Abbildungen zeigen die Übersichten über die organischen, beim unterventilierten Vollbrand entstehenden Brandfolgeprodukte, kategorisiert nach dem Aldrich Strukturindex. PUR und PIR ähneln sich hierbei, beide zeigen die Klassen 20.4 (PAK) und 35.2 (aromatische, konjugierte Nitrile) mit Abstand am häufigsten. Bei allen Brandgütern kommt zudem Benzol (Klasse 20) und meist mehrere alkylsubstituierte Aromaten (20.1) vor.

Auffällige Unterschiede betreffen die Klassen 25.1 (Einzelringaniline) – welche bei PUR nicht durchgängig, jedoch bei PIR deutlich gehäuft (und mit erhöhten Einzelausbeuten) vorkommt – sowie die Klasse 35.6 (aromatische Isocyanate). Diese kommt fast nur bei PIR vor. Auch bei den Klassen 39.2 (Carbazole), 41.2 (Acridine) und 41.3 (Isochinoline) zeigt sich eine solche Häufung bei PIR, nicht jedoch bei PUR. Isocyanate sind bei PUR weder in Labor- noch in Vor- oder Großbrandversuchen nachweisbar – weder durch GC-MS, FTIR oder Prüfröhrchen. Mit einer Exposition gegenüber diesen hochtoxischen Brandfolgeprodukten ist somit nur eingeschränkt (bei PIR), unter abweichenden Brandbedingungen sowie in geringsten Mengen zu rechnen.

Diese Trends bestätigen sich weitgehend nicht nur bei der Vielzahl an Verbindungen, welche zur jeweiligen Klasse zusammengeführt werden, sondern auch bezüglich der Ausbeuten, wie in Tabelle 7.20 ersichtlich. So korreliert der höhere Anteil an PAK, alkyl- und alkylensubstituierten Aromaten bei PUR mit höheren Ausbeuten bei den speziell betrachteten Einzelvertretern. Nicht ableiten ließ sich die erhöhte Ausbeute des Benzols bei PIR, da nur ein Vertreter der Klasse 20 zugerechnet wird. Insgesamt seltene Vertreter dieser Brandgüter sind polycyclische Aniline (25.3).

Daten aus Großbrandversuchen decken sich erneut zwar weitgehend mit den gefundenen Klassen, jedoch fehlt bei einigen der Klassen mit wenigen Vertretern bzw. geringen Ausbeuten der Nachweis, vermutlich aufgrund der hohen Verdünnung. Acetocyanohydrin (17.1) konnte jedoch im Gegensatz zu den Untersuchungen von PA nachgewiesen werden.

Insgesamt fällt jedoch auf, dass die sehr ähnlichen Brandgutklassen der PUR und PIR nicht sicher anhand ihrer einzelnen Brandfolgeprodukte, jedoch anhand der Verteilung und Häufung bestimmter Brandgüterprodukten differenziert werden können. Zwar können spezifische Brandbedingungen die Häufung und Ausbeute beeinflussen, jedoch ist insbesondere der Variantenreichtum der Isocyanate und die geringe Prävalenz der Klasse 41.2 bei PUR im Vergleich zu den PIR, insbesondere des reinen Acridins, ein direkter Hinweis.

Auch gegenüber anderen stickstoffhaltigen, polymeren Brandgütern lassen sich PUR und PIR differenzieren. Nur hier kommen die Klassen 25.3 und 25.5 (Aryl-aliphatische Amine) sowie 41.4 (Phenazine; ausschließlich PIR) und 43 (Oxime) vor – jedoch sind all diese Klassen insgesamt bei PUR/PIR eher mit wenigen Vertretern bei einzelnen Brandgütern nachweisbar und somit aufgrund der Gefahr Falsch-Negativer Aussagen nur bedingt als Nachweis nutzbar. Für PIR kann noch über eine gewisse Häufung und erhöhte Ausbeuten der Strukturklasse 35.6 eine Differenzierung herbeigeführt werden, auch wenn die Klasse bei anderen Brandgütern auch, jedoch nur vereinzelt, vorkommt. 39.2 (Carbazole) lassen sich bei PUR verlässlich und häufig bei PIR nachweisen, andernfalls jedoch in Einzelfällen auch bei Wolle, Haut und Fell. Bei PUR/PIR fehlt keine der Klassen, die ansonsten bei allen Brandgütern auftreten. Nur bei der Klasse 20.2 (aromatische, alkenylsubstituierte Kohlenwasserstoffe) verhält sich PIR auffällig, da diese Klasse nicht bei allen PIR-Bränden nachgewiesen werden kann – jedoch ist die Abweichung nicht hinreichend, um hierüber einen Nachweis nach Bränden mit unbekannter Brandgutzusammensetzung führen zu können.

Es bestehen zahlreiche Übereinstimmungen mit Befunden der Literatur, etwa zu PAK und PANK, Furanen und Isocyanaten, Nitrilen sowie weiteren stickstoffhaltigen Verbindungen. Hingegen fehlen, auch aufgrund der Limitationen von Analytik und Probenahme, einige Alkohole (z.B. Butandiol, Fragmente der Polyole), Aldehyde und Ketone sowie Alkene. [28] [57] [134] [144] [148] [214]

Tabelle 7.21: Toxizitätswerte und Brandzustände der Polyurethane und Polyisocyanurate unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)

Stoffbezeichnung	Gesamttoxizität nach NES 713 (nur Anorganik)	Gesamttoxizität nach NES 713 mit AEGL-2 30 min berechnet (nur Anorganik)	Hemmung Leuchtbakterientest in %/mg	λ nach Berechnungsgrundlage [32]
Matratze alt	22,47	427,17	8,04	0,70
Matratze neu	18,98	366,99	7,06	0,69
PU Schaum weich	19,06	364,44	7,93	0,64
Kunstleder	3,02	50,71	n.a.	0,63
PIR 88	13,94	232,76	5,51	0,70
PIR 89	14,94	242,05	5,92	0,73
PIR 92	13,60	218,05	7,49	0,77
PIR 93	14,11	243,92	6,12	0,80
PIR FR gemittelt	14,15	234,19	6,26	0,75
Mittelwert	16,39	291,07	6,90	0,72
Standardabweichung	3,12	76,14	0,89	0,05
Standardabweichung in %	19,01	26,16	12,84	6,73

Zuletzt werden die rechnerisch und mittels Bakterientest bestimmten Toxizitätswerte, sowie der Brandzustand betrachtet. Hierbei fällt auf, dass Werte der PIR im Vergleich zu den polymeren Naturstoffen vergleichsweise gering ausfallen. PUR liegt rechnerisch leicht über dem Naturstoffdurchschnitt. Hierbei sollte jedoch beachtet werden, dass möglicherweise besonders toxische Spezies wie TDI und MDI, welche auch an Ruß gebunden sein und chronisch wirken können [215] [216], hierin nicht berücksichtigt sind. Gleichzeitig scheinen die entstandenen Brandfolgeprodukte für Bakterien keine herausragende Toxizität zu besitzen, sodass der Ruf extremer Toxizität der PUR für den Bereich des Vollbrandes ungerechtfertigt scheint.

Aussagen der Literatur [89] [134], welche den PIR und Hartschäumen im Allgemeinen gegenüber PUR-Weichschaum eine höhere Toxizität unterstellen, können bei dieser Untersuchung mittels VCI-Verbrennungsapparatur nicht nachvollzogen werden. Dies gilt nur für die langsame, nicht-flammende Zersetzung wie sie in der TGA auftritt.

Auffällig beim rechnerisch ermittelten Brandzustand sind λ -Werte im Bereich von 0,7. Die Verbrennung erfolgt also vergleichsweise „fett“, gemäß der Quelle [32] der Berechnungsgrundlage entspricht dies jedoch eher einem Schwelbrand.

Um das Brandverhalten im unterventilierten Vollbrand weitergehend zu beeinflussen wurden auch Versuche unter Beigabe von Kupfer zu verschiedenen Brandgütern durchgeführt. Hierbei zeigte nur ein PIR eine signifikante Reduktion: PIR 93 emittierte bei Zugabe von ca. 5-6 mg Kupferpulver (bei 25 ± 1 mg Probenmasse, ca. 20 m%) nur noch 52 % der ursprünglichen HCN-Ausbeute. Dies ist jedoch ein Sonderfall, alle weiteren PIR zeigten Werte zwischen 91 und 110 %, also sogar teils eine Erhöhung, der HCN-Ausbeute ohne Kupferzugabe. Ähnliches wurde bei PAN und PA 6.6 versucht, auch hier ohne relevante Effekte. Generell ist die Zugabe fein verteilten Kupfers bzw. Schwermetalls, welches im Brandfall ggf. emittiert wird, aus toxikologischer Sicht ebenfalls problematisch. Geringere Oberflächen und somit größere Stücke bzw. Folien, welche die Kontamination verringern würden, bieten jedoch weniger Potential zu Reaktionen und stehen auch kostentechnisch in keinem sinnvollen Verhältnis zum Ertrag.

7.3 Thermisches Zersetzungsverhalten und Brandfolgeprodukte der acrylnitrilbasierten Polymere

Die Zusammensetzung von PAN und acrylnitrilbasierten Copolymeren (zwei ABS, ein SAN und ein ASA) sind dem Anhang (Tab. A.29) entnehmbar. Interessant für die stickstoffhaltigen Brandfolgeprodukte ist der große Unterschied des Stickstoffanteils. PAN zeigt fast 24 m% Stickstoff im Polymer, während die Copolymere im Mittel ca. 5,6 m% aufweisen.

Die Daten zu einzelnen Copolymeren sind nur dort aufgeführt, wo diese weitere Relevanz für die Ergebnisauswertung besitzen – die vollständigen Daten sind im Anhang aufgeführt.

7.3.1 Entstehungsbrand der acrylnitrilbasierten Polymere

Auch acrylnitrilbasierte Kunststoffe sind mittels TGA untersucht worden. Die hierbei erhaltenen Daten sind vollständig im Anhang (Tabelle A.35) gelistet bzw. werden im Folgenden betrachtet.

Die Verläufe der Thermoanalysen sind gesammelt in folgender Abbildung dargestellt.

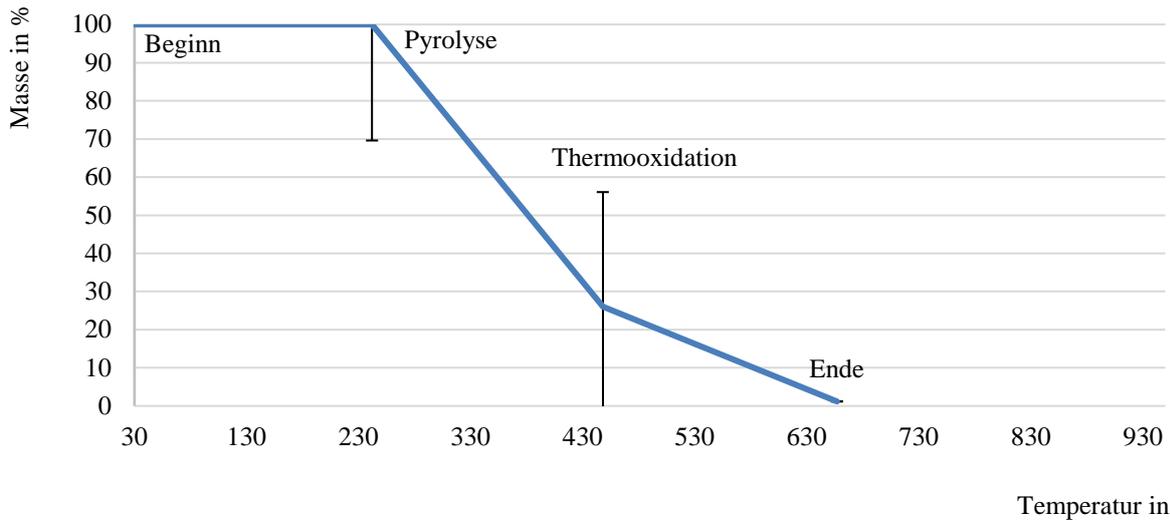


Abbildung 7.16: Gemittelte Thermogravimetriedaten von acrylnitrilbasierten Polymeren unter thermooxidativen Bedingungen

Für die acrylnitrilbasierten Kunststoffe wurden erneut Untersuchungen der Rückstände mittels ATR-IR-Messungen nach thermischer Aufbereitung zu relevanten, isolierbaren Stufen durchgeführt. Dies wird jedoch aufgrund der schnellen Zersetzung deutlich erschwert, weshalb nur Proben bei 450 °C extrahiert wurden. PAN wird aufgrund der ausreichenden Studienlage (vgl. [24] [28] [149] [150], Abb. A.40, A.41) zum thermolytischen Abbau nicht näher betrachtet.

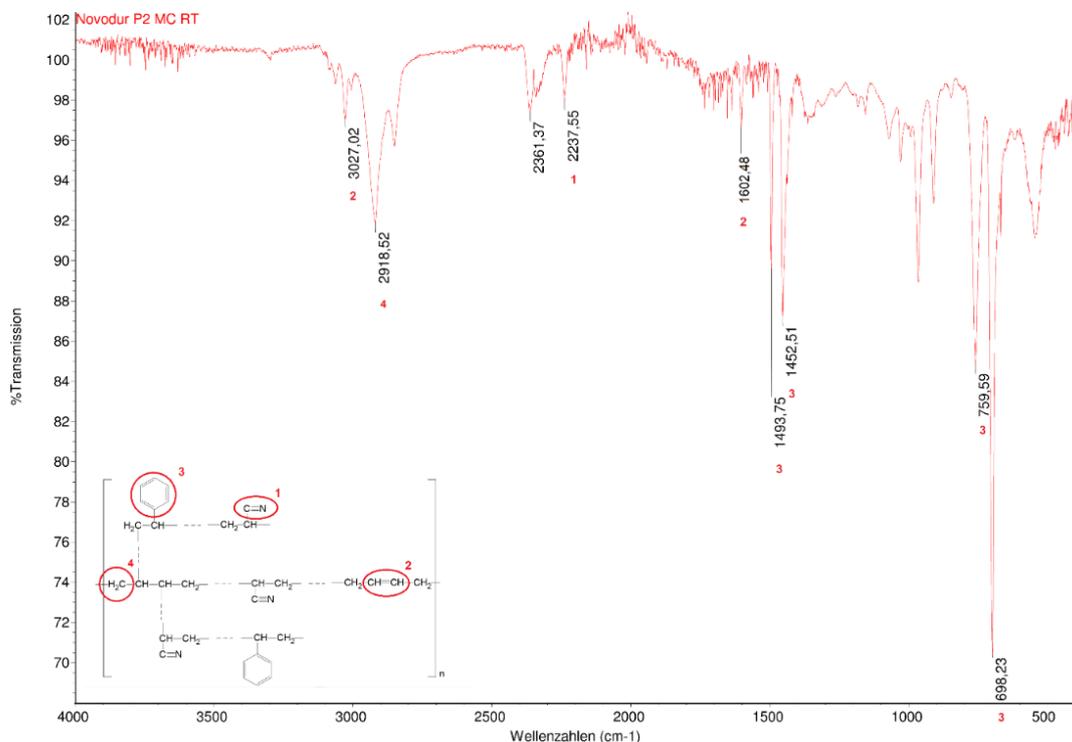


Abbildung 7.17: ATR-IR-Spektrum des Brandguts Novodur P2MC bei Standardbedingungen

In obenstehender Abbildung sind die funktionellen Gruppen bzw. Bindungen der wichtigsten Bereiche des ABS-Kunststoffs einzelnen Banden zugeordnet.

Die Absorptionsbande bei 2237 cm^{-1} weist eine geringe Intensität auf und ist charakteristisch für Moleküle, die Nitrilgruppen enthalten. Des Weiteren ist bei einer Wellenzahl von 1602 cm^{-1} eine Absorption zu beobachten, die mit der C=C Doppelbindung im Butadien in

Zusammenhang steht. Dies ist etwa ein Unterschied zu den SAN-Kunststoffen, insgesamt sind die Copolymere des Acrylnitrils jedoch sehr vergleichbar. Weitere Signale – welche in obenstehender Abbildung nicht den Strukturelementen des Copolymers zugeordnet sind – können auf Additive zurückgeführt werden, da ein technisches Produkt untersucht wurde.

Die Dreifachbindung des Nitrils sowie die charakteristischen Banden des Styrols werden in abgeschwächter Intensität beobachtet, wie die in Abb. A.8 enthaltenen Spektren (nach Erwärmung des ABS auf 450 °C) zeigen. Luran 358N und Terluran SP-6 weisen bei 450°C keine Nitrilgruppen mehr auf. Bei SAN und ASA hingegen hat sich das Styrol vollständig verflüchtigt oder abgebaut. Grundsätzlich entsteht bei allen Acrylnitril-Copolymeren ein kohlenstoffhaltiger Rückstand. Im Falle von ABS finden sich bei 450°C keine Butadienreste mehr, jedoch noch Reste des Styrols. Dies lässt vermuten, dass der Abbau zunächst über die Oxidation des Butadienrückgrats erfolgt und dann über die Zersetzung des Styrols. Hieraus ließe sich erklären, warum größere Mengen Butadien, jedoch vergleichsweise wenig Acrylnitril unter den Brandfolgeprodukten gefunden wird. Das Auftreten der Schwingungsfrequenz von C=N gibt Hinweise auf die Cyclisierung der Nitrilgruppe. Es sind jedoch keine Anzeichen für eine Dehydrierung vorhanden, da keine Schwingungen der C=C Doppelbindung im Spektrum zu beobachten sind.

Tabelle 7.22: Hauptsächliche Brandfolgeprodukte der acrylnitrilbasierten Polymere unter Bedingungen des Entstehungsbrands (TGA)

Stoffbezeichnung	Ausbeute HCN in mg/g	Ausbeute NH ₃ in mg/g	Ausbeute CO in mg/g	Ausbeute CO ₂ in mg/g	Ausbeute H ₂ O in mg/g	Ausbeute NO ₂ in mg/g	Ausbeute Organik (als CH ₄) in mg/g
PAN-Garn	15,27	7,45	355,12	1514,99	698,41		
PAN-Garn*	28,72	0,98	355,12	1099,99	698,41	9,68	0,00
Novodur P2MC	1,70	0,00	176,91	726,81	415,38		
Teluran SP-6	1,20	0,00	110,35	848,44	486,72		
Teluran SP-6*	0,68	3,71	110,35	734,74	486,72	1,42	0,00
Luran S777K	2,04	0,00	80,94	711,35	389,28		
Luran S777K*	1,26	5,83	80,94	647,13	389,28	2,75	5,71
Luran 358N	1,44	0,00	60,57	434,38	199,18		
Acrylnitril-Copolymere gemittelt	1,60	0,00	107,19	680,24	372,64	n.a.	n.a.
Mittelwert	4,33	1,49	156,78	847,19	437,80	n.a.	n.a.
Standardabweichung	5,48	2,98	106,68	360,37	161,31	n.a.	n.a.
Standardabweichung in %	126,49	200,00	68,05	42,54	36,85	n.a.	n.a.

* gemessen mit Sensoren (X-am), Werte durch FTIR-Messdaten ergänzt, wo keine Erfassung mittels Sensorenausstattung möglich war; Mittelung ohne Werte Sensoren

Unter Bedingungen des Entstehungsbrands neigt PAN zu einer starken HCN-Emission. Diese erscheint, mit Sensoren als EGA erfasst, sogar fast doppelt so groß auszufallen, verglichen mit der gegenüber HCN aufgrund der notwendigerweise kurzen Weglänge unempfindlicheren FTIR-Analytik. Verglichen mit den Bedingungen des Vollbrandes sind diese Ausbeuten dennoch gering.

Interessant ist das Verhalten der Copolymere, welche sehr geringe Ausbeuten an HCN (vergleichbar PIR unter denselben Bedingungen) zeigen. Zu bedenken ist, dass gegebenenfalls bei der Messung von HCN hier die Sensoren, welche niedrigere Werte anzeigen, die richtigeren Ausbeutewerte liefern – die Messung von HCN im FTIR kann durch das Grundrauschen und die unbeabsichtigte Erfassung weiterer Schwingungen verfälscht werden. Jedoch können auch die Sensoren durch Querempfindlichkeiten abweichen und Minderbefunde zeigen.

Auch NH_3 tritt bei PAN prominenter auf – der Abstand zu den Copolymeren fällt hier jedoch (falls die Werte der Sensorenmessung herangezogen werden) geringer aus. Da der Befund im FTIR für NH_3 bei Copolymeren jedoch durchgängig negativ ist kann angenommen werden, dass Sensoren hier nur aufgrund von Querempfindlichkeiten Werte liefern und es sich nicht um eine tatsächliche Messung handelt. Dies wiederum ist auffällig, da ansonsten bei stickstoffhaltigen Verbindungen stets von der Entstehung von NH_3 ausgegangen werden kann. Dies kann bei den Copolymeren gegebenenfalls auf eine Abspaltung oder einen Zerfall der CN-Gruppen zurückgeführt werden, was bei den meisten anderen Brandgütern (außer PAN, welches jedoch deutlich mehr CN-Gruppen und eine andere chemische Umgebung aufweist) nicht möglich ist. Dieses unterschiedliche Thermolyseverhalten kann jedoch nur unter Bedingungen des Entstehungsbrandes nachgewiesen werden.

Auch die CO - und CO_2 -Werte sind ungewöhnlich. Diese Werte liegen im Vergleich zu PUR/PIR und auch polymeren Naturstoffen vergleichsweise gering bei den Copolymeren des Acrylnitrils, während sich PAN hier weniger stark unterscheidet. Derartige Unterschiede gehen darauf zurück, dass im Gegensatz zur Thermolysereaktion über Vernetzung wie bei PAN, bei ABS-Kunststoffen durch die räumliche Trennung von Acrylnitrilgruppen stattdessen eine zufällige Spaltung und Monomerfreisetzung eintritt [52] [125] [155]. Gleichzeitig wird bei der langsamen thermolytischen Zersetzung der Copolymere eine umfangreiche Verrußung festgestellt, sodass der restliche Brandgutkohlenstoff offenbar zumindest teils in partikulärer Form freigesetzt wird. Organische Emissionen können in einzelnen Fällen zwar auch, etwa mittels Sensoren, detektiert werden, scheinen jedoch keine übermäßig bedeutsame Rolle innezuhaben oder den Verbleib des Brandgutkohlenstoffs hinreichend zu erklären.

NO_2 spielt insbesondere bei der Zersetzung des PAN eine bedeutsamere Rolle, auch die Copolymere zeigen Werte bei oder oberhalb jenen der PIR. Hier zeigt sich erneut das von der Mehrzahl der weiteren, im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Brandgüter divergierende Verhalten. Dennoch ist auch bei den acrylnitrilbasierten Brandgütern ein Großteil des Brandgutstickstoffs (ca. 90-99 %) nicht in den vorgenannten Formen oder organisch gebunden, sondern wird als N_2 emittiert.

Verwertbare Gesetzmäßigkeiten zwischen den Brandfolgeprodukten oder bezüglich der Umwandlungsraten finden sich bei dieser Stoffgruppe nicht. Einzig CO und CO_2 schwanken um ein Verhältnis von ca. 1,6.

Die FTIR-Daten bestätigen auf anschauliche Weise die zweistufige Zersetzung der Acrylnitril-Copolymere und des ABS. Während des Erhitzungsprozesses der Proben entstehen in geringen Mengen verschiedene organische Verbindungen, darunter häufig Butadien und Acrylnitril sowie verwandte Verbindungen. Es werden auch Aldehyde nachgewiesen, jedoch kein Styrol. Im Verlauf des Prozesses werden somit die einzelnen Monomere des ABS-Kunststoffs (mit Ausnahme von Styrol) abgespalten, wobei dies mit zunehmender Thermolyse abnimmt. Im zweiten Zerfallsschritt sind gegen Ende nur noch wenige Monomere vorhanden, dafür jedoch eine erhebliche Menge an Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid.

Bei den SAN (Styrol-Acrylnitril-Copolymer)-Kunststoffen zeigt sich ebenfalls deutlich die zweistufige Zersetzung. Weitere Analysen haben gezeigt, dass bei der thermischen Zersetzung von SAN die folgenden Abbauprodukte entstehen: Acrylnitril, Styrol, Benzol, Toluol, Ethylbenzol und andere aromatische Verbindungen. Hier ist somit die Korrelation zum Monomer gegeben. Darüber hinaus zersetzt sich SAN auch in inerter Atmosphäre nahezu vollständig.

Tabelle 7.23: Toxizitätswerte der acrylnitrilbasierten Polymere unter Bedingungen des Entstehungsbrands (TGA)

Stoffbezeichnung	Gesamttoxizität nach NES 713	Gesamttoxizität nach NES 713 mit AEGL-2 30 min berechnet	λ nach Berechnungsgrundlage [32]
PAN-Garn	17,63	321,32	0,74
PAN-Garn*	25,61	433,53	0,57
Novodur P2MC	4,85	108,83	0,28
Teluran SP-6	3,31	69,29	0,29
Teluran SP-6*	3,88	67,77	0,26
Luran S777K	3,11	60,46	0,27
Luran S777K*	4,20	58,75	0,24
Luran 358N	2,23	44,45	0,15
Acrylnitril-Copolymere gemittelt	3,37	70,76	0,25
Mittelwert	6,22	120,87	0,35
Standardabweichung	5,76	102,44	0,20
Standardabweichung in %	92,61	84,75	59,06

* gemessen mit Sensoren (X-am), Werte durch FTIR-Messdaten ergänzt, wo keine Erfassung mittels Sensorenausstattung möglich war

Während die Copolymere des Acrylnitrils beim simulierten Entstehungsbrand homogen eher niedrige Werte, welche sogar jene der Naturstoffe deutlich unterschreiten, aufweisen, ist PAN aufgrund seiner umfangreichen HCN-Emissionen ein vergleichsweise toxisches Brandgut. Es übersteigt dabei auch die PUR/PIR deutlich.

Die λ -Werte dieser Brände fallen – abgesehen von PAN – ungewöhnlich niedrig aus. Nur PAN selbst entspricht den üblicheren Werten eines Schwelbrandes.

Werden alle Ergebnisse aus der Untersuchung des in der TGA simulierten Entstehungsbrandes von Acrylnitril-Copolymeren zusammengefasst, so ergibt sich folgendes Abbauschema:

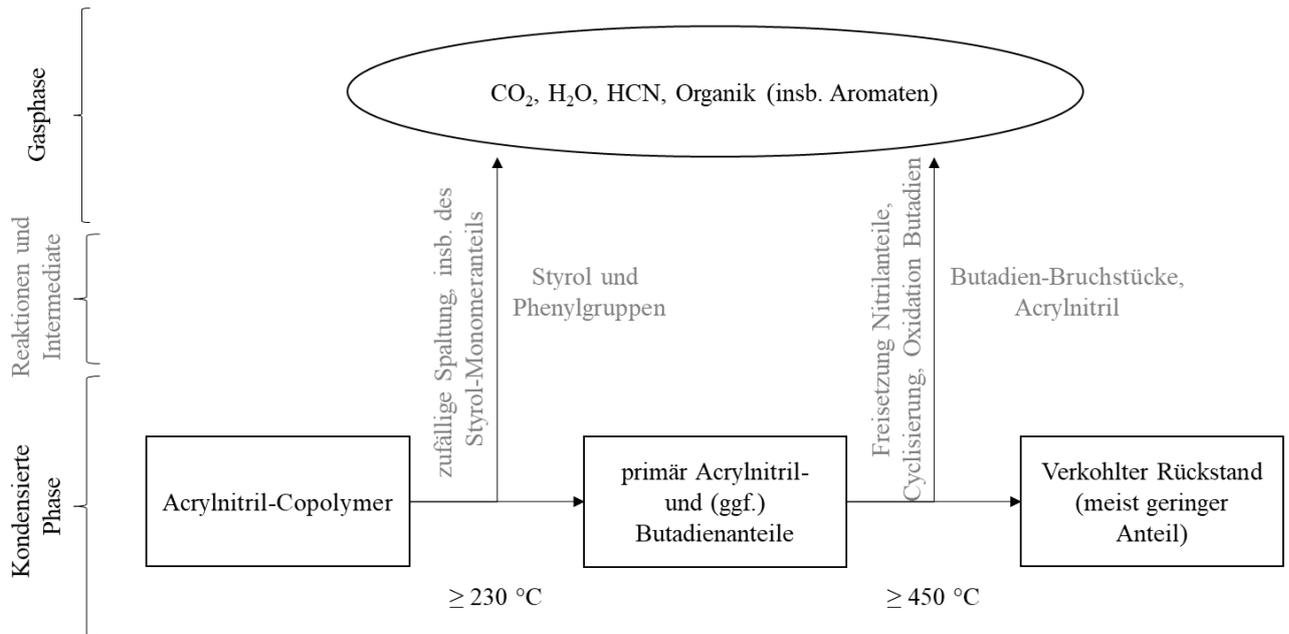


Abbildung 7.18: Schema des thermooxidativen Abbaus der acrylnitrilbasierten Copolymeren, eigene Darstellung in Anlehnung an [89]

7.3.2 Feuersprung der acrylnitrilbasierten Polymere

Tabelle 7.24: Hauptsächlichste Brandfolgeprodukte und Toxizitätswerte der acrylnitrilbasierten Polymere unter Bedingungen des Feuersprungs (Cone-Kalorimeter)

Stoffbezeichnung	Ausbeute HCN in mg/g	Ausbeute NH_3 in mg/g	Ausbeute CO in mg/g	Ausbeute CO_2 in mg/g	Ausbeute NO_2 in mg/g	Ausbeute Ruß in mg/g	Gesamttoxizität nach NES 713
PAN-Garn	15,27	2,36	217,40	2042,67	3,20	18,27	14,87
Acrylnitril-Copolymere gemittelt	2,91	3,45	122,44	2682,37	0,00	90,61	6,54

Die Stoffgruppe zeigt beim Feuersprung ähnliche HCN-Werte wie bei TGA-Messungen. Im Gegensatz zu Bedingungen des Entstehungsbrandes ist NH_3 jedoch nun bei jedem Brandgut nachweisbar, die Ausbeuten sind auch hier gering. Die CO-Werte liegen im gleichen Bereich wie bei PIR, für CO_2 werden bei den Copolymeren ungewöhnlich hohe Ausbeuten verzeichnet.

Besonders hervorzuheben ist die hier erneut nachweisbare Neigung zur Bildung großer Rauchmengen bei Copolymeren des Acrylnitrils – die Rußausbeute liegt beim dreifachen Wert des PUR/PIR und somit im höchsten Bereich dieser Arbeit. Somit ist neben den toxischen Brandfolgeprodukten beim Brandgeschehen bei Beteiligung von Acrylnitrilcopolymeren wie ABS (z.B. Gehäusematerial für Gebrauchsgeräte) auch mit starker Sichtbehinderung, sowie der Aufnahme von sonst nicht lungengängigen Toxikanten zu rechnen. Auch PAN zeigt eine hohe Neigung zum Rußen, was bei anderen Versuchen im Vorfeld nicht feststellbar war.

Nur PAN zeigt bei einer Verbrennung im Cone-Kalorimeter außergewöhnlich hohe Toxizitätswerte, bedingt durch die HCN-Ausbeute. ABS, SAN und weitere Copolymere sind in Ermangelung höherer HCN- und CO-Werte eher im Mittelfeld der betrachteten Brandgüter dieser Arbeit angesiedelt.

Tabelle 7.25: Brandverhalten der acrylnitrilbasierten Polymere unter Bedingungen des Feuer-sprungs (Cone-Kalorimeter)

Stoffbezeichnung	Rückstand in %	Masseverlust in %	Eingangsmasse Cone in g	Max. Wärmefreisetzungsrate in kW/m ²	Zeit bis max. Wärmefreisetzungsrate in s	FIGRA in kW s m ⁻²	Gesamtwärmefreisetzungsrate in MJ/m ²
Novodur P2MC	-1,50	101,50	49,98	851,79	167,00	5,10	149,79
Teluran SP-6	-2,89	102,89	83,94	1297,52	260,00	4,99	254,58
Luran S777K	-0,66	100,66	50,20	870,66	174,00	5,00	140,05
Luran 358N	-0,88	100,88	82,70	941,44	277,00	3,40	234,71
Mittelwert	-1,48	101,48	66,71	990,35	219,50	4,62	194,78
Standardabweichung	0,87	0,87	16,62	180,47	49,43	0,71	50,47
Standardabweichung in %	-58,68	0,86	24,92	18,22	22,52	15,32	25,91

PAN konnte bezüglich seiner Brandeigenschaften durch Probleme bei der Datenerfassung aufgrund schnellen Brandes und starker Probenverformung, die auch nach Fixierung eintrat, nicht untersucht werden.

Die Zersetzung der Copolymere ist unter den gegebenen Bedingungen als vollständig zu bezeichnen. Die negativen Rückstandswerte lassen sich durch Messfehler bzw. verfahrensbedingte Abweichung erklären. Die hohe Homogenität der Zusammensetzung der Stoffgruppe findet sich in den brandverhaltensbeschreibenden Daten wieder. Die maximale Wärmefreisetzungsrate ist vergleichbar, wobei Teluran hier etwas von den restlichen Copolymeren abweicht. Auch die Zeit bis zur maximalen Wärmefreisetzungsrate ist hier am längsten, jedoch bei Bildung des FIGRA zeigt sich eine deutlich höhere Vergleichbarkeit. Die Gesamtwärmefreisetzungsrate unterscheidet sich stärker und schwankt zwischen ca. 140 und 250 MJ/m² Schüttung.

Der rechnerisch ermittelte Brandzustand der Stoffgruppe entspricht erwartungsgemäß einem offenen Brand, wobei die Werte teils unter 1 liegen und somit auf eine schlechtere Ventilation als bei Cone-Kalorimeterversuchen üblich hindeuten.

7.3.3 Unterventilierter Vollbrand der acrylnitrilbasierten Polymere

Tabelle 7.26: Brandfolgeprodukte HCN und NH₃ der acrylnitrilbasierten Polymere unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)

Stoffbezeichnung	Ausbeute HCN in mg/g	Umwandlung m(N-HCN) pro m(N-Brandgut) in %	Stoffmenge HCN / Masse Brandgut in mmol/g	Ausbeute NH ₃ in mg/g	Umwandlung m(N-NH ₃) pro m(N-Brandgut) in %	Stoffmenge NH ₃ / Masse Brandgut in mmol/g	Verbleibend m(N) in %	Verhältnis NH ₃ : HCN
PAN-Garn	118,60	25,99	4,39	12,61	4,38	0,74	69,62	0,17
Acrylnitril-Copolymere gemittelt	46,19	42,89	1,71	18,98	27,34	1,11	29,77	0,65

Acrylnitrilbasierte Polymere, insbesondere Polyacrylnitril, zeigen eine ausgeprägte Umwandlung des Stickstoffinventars in HCN. Im Mittel werden bei Copolymeren etwa 40 %, bei PAN ca. 26 % des Brandgutstickstoffs bei unterventilierten Vollbränden in HCN umgewandelt. Diese literaturbekannt ungewöhnlich hohen HCN-Ausbeuten können mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die bereits im Brandgut vorliegenden CN-Gruppen zurückgeführt werden. Eine direkte Abspaltung ist jedoch in Anbetracht der hohen Bindungsenergie (vgl. Tabelle 4.2) nicht anzunehmen. Auch die Ausbeuten an NH₃ sind nennenswert und im Bereich zwischen PUR/PIR und polymeren Naturstoffen einzuordnen. Das sonst häufige Verhältnis zwischen (wenig) HCN und (überwiegend) NH₃ dreht sich bei dieser Stoffgruppe um. Jedoch kann keine tatsächliche Abhängigkeit zwischen den Bildungsraten von NH₃ und HCN festgestellt werden – selbst die strukturell ähnlichen Copolymere lassen hier keine Gesetzmäßigkeiten vermuten.

Bei Copolymeren steht nur etwa 30 % des Brandgutstickstoffs zur Bildung von N₂ oder organischen Stickstoffverbindungen zur Verfügung – da NO_x nicht detektiert werden kann hat dies unter den Bedingungen des unterventilierten Vollbrandes keine Relevanz. Bei PAN-Garn stehen sogar 70 % des Brandgutstickstoffs zur Verfügung, welche nicht in HCN und NH₃ umgewandelt werden – jedoch ist auch deren Verbleib weitgehend ungeklärt. Anzunehmen ist, dass ein Großteil in elementarem Stickstoff umgewandelt wird.

Tabelle 7.27: Brandfolgeprodukt CO der acrylnitrilbasierten Polymere unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)

Stoffbezeichnung	Ausbeute CO in mg/g	Umwandlung m(C-CO) pro m(C-Brandgut) in %	Stoffmenge CO / Masse Brandgut in mmol/g	Verhältnis CO : HCN
PAN-Garn	398,51	25,98	14,23	3,24
Acrylnitril-Copolymere gemittelt	721,17	36,60	25,75	15,20

Die Ausbeuten an CO fallen bei acrylnitrilbasierten Polymeren, insbesondere den Copolymeren, ebenfalls ungewöhnlich hoch aus. Etwa 720 mg CO/g Brandgut bzw. 37 %, bezogen auf den Brandgutkohlenstoff, werden bei den betrachteten Copolymeren freigesetzt. PAN zeigt geringere, eher den Polyurethanen vergleichbare, Ausbeuten.

Zwischen der Freisetzung von CO und HCN lässt sich bei Copolymeren eine Gesetzmäßigkeit feststellen – es wird etwa die 15-fache Stoffmenge an CO gegenüber der Stoffmenge an HCN freigesetzt. Dies liegt nahe am in der Literatur postulierten Verhältnis von 13:1 [81].

Tabelle 7.28: Brandfolgeprodukt CO₂ der acrylnitrilbasierten Polymere unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)

Stoffbezeichnung	Ausbeute CO ₂ in mg/g	Umwandlung m(C-CO ₂) pro m(C-Brandgut) in %	Stoffmenge CO ₂ / Masse Brandgut in mmol/g	Verbleibend m(C) in %	Verhält- nis CO : CO ₂
PAN-Garn	1238,21	51,37	28,14	22,65	0,51
Acrylnitril-Copolymere gemittelt	1111,65	35,94	25,26	27,46	1,02

Interessant ist, dass sich zwar die Verhältnisse an CO und CO₂ zwischen PAN und den Copolymeren des Acrylnitrils unterscheiden, jedoch in beiden Fällen etwa 26 % des Brandgutkohlenstoffs zur Bildung von Ruß und Organik zur Verfügung stehen bzw. ca. 74 % in die Kohlenstoffoxide umgewandelt werden. PAN neigt bevorzugt zur Bildung von CO₂, während bei den betrachteten Copolymeren die Verhältnisse zwischen CO und CO₂ nahezu ausgeglichen sind – somit werden hier beim simulierten Vollbrand gleiche Stoffmengen emittiert. Bei Untersuchungen der Copolymere mittels VCI-Verbrennungsapparatur ist eine Besonderheit zu beobachten: Nach weniger als 30 s Branddauer tritt ein dunkler Rauch aus dem Brandbereich in Richtung der Gas auffangeinrichtung aus. Üblich bei anderen Kunst- und Naturstoffen sind Werte von 1-2 min nach Brandbeginn; auch fällt bei den Copolymeren des Acrylnitrils die optisch beobachtbare Dichte höher aus, der Reinigungsaufwand steigt. Anzunehmen ist somit, dass die ca. 26 m% verbleibenden Kohlenstoffs mehrheitlich in Ruß umgewandelt werden.

Acetocyanohydrin, welches sonst bei Polymeren zumindest mit einer gewissen Regelmäßigkeit auftritt und meist immerhin eine gewisse Übereinstimmung mit der Menge an gebildeten HCN zeigt, verhält sich bei acrylnitrilbasierten Polymeren vollständig anders. Trotz der sehr hohen HCN-Ausbeuten der Stoffgruppe tritt Acetocyanohydrin bei Novodur P2MC (ABS) und Luran 358N (SAN) tatsächlich nicht auf. Bei Luran S777K, einem ASA, treten hingegen sehr hohe Ausbeuten auf, welche sogar die HCN-Ausbeuten der Verbindung übersteigen. Insgesamt lassen diese Ergebnisse bezweifeln, dass Acetocyanohydrin ein Sekundärprodukt aus dem Lösungsmittel Aceton und dem Brandfolgeprodukt HCN darstellt. Vielmehr scheint es auch teils ein tatsächliches Brandprodukt zu sein, was aufgrund der direkteren Bildung von HCN bei den Copolymeren des Acrylnitrils in deren Fall teils nicht gebildet wird. Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung fehlender Detektion stellt jedoch auch die Verdrängung durch weitere organische Stoffe dar, sodass bei der Analyse der Proben der Polymere ohne Befund kein Rückstand festgestellt werden kann. Darauf basierend wäre jedoch anzunehmen, dass weitere Brandfolgeprodukte im größeren Maße auftreten müssten, was sich als unzutreffend herausstellt. Auch ließ sich während Versuchen kein Durchbruch von Analyten auf die hierzu nachgeschaltete Schicht des Probenahmemediums feststellen.

Tabelle 7.29: Organische Brandfolgeprodukte der acrylnitrilbasierten Polymere unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)

Stoffbezeichnung	Ausbeute Acridin in mg/g	Ausbeute Benzol in mg/g	Ausbeute Benzoni- tril in mg/g	Ausbeute Biphenyl in mg/g	Ausbeute Inden in mg/g	Ausbeute Isochinolin in mg/g	Ausbeute Naphthalin in mg/g	Ausbeute Naphthalin- 1-carboni- tril in mg/g	Ausbeute Pyridin in mg/g	Ausbeute Styrol in mg/g	Ausbeute Toluol in mg/g
PAN-Garn	1,28	14,27	49,73	0,22	0,00	1,57	4,82	7,93	2,06	0,75	25,32
Novodur P2MC	0,45	64,84	13,80	11,84	3,23	1,29	36,98	7,01	0,00	10,40	17,13
Teluran SP-6	0,65	146,43	17,32	18,55	4,49	0,57	71,80	9,04	0,00	17,07	28,43
Luran S777K	1,02	117,59	21,89	12,24	3,19	0,87	64,34	12,34	0,00	13,63	17,47
Luran 358N ("LUR")	0,42	63,98	14,76	11,67	2,44	1,35	35,74	8,16	0,00	8,36	14,82
Acrylnitril-Copolymere gemittelt	0,64	98,21	16,94	13,58	3,34	1,02	52,21	9,14	0,00	12,36	19,46
Mittelwert	0,76	81,42	23,50	10,90	2,67	1,13	42,73	8,90	0,41	10,04	20,63
Standardabweichung	0,33	46,09	13,41	5,93	1,49	0,36	23,80	1,84	0,82	5,51	5,27
Standardabweichung in %	43,66	56,61	57,08	54,39	55,78	31,98	55,68	20,67	200,00	54,85	25,54

Auffällig ist bei den Copolymeren des Acrylnitrils die ausgeprägte Neigung zur Bildung von Benzol, Toluol, Styrol, Biphenyl und Naphthalin, also von heteroatomfreien Aromaten. Dies ist den Strukturelementen der Copolymeren, insbesondere der Styroleinheiten, geschuldet. Das Styrolmonomer, wie auch der hierin gebundene Phenylanteil, ist vergleichsweise leicht abspaltbar (vgl. Tabelle 4.2) und kann z.B. mit Hydroxyl- oder Wasserstoffradikalen weiterreagieren, sodass nicht zwingend nur Styrol gehäuft vorliegt. PAN ist bezüglich dieser Stoffe bzw. Ausbeuten den PIR vergleichbar. Benzonitril wird ebenfalls häufig als Brandprodukt erhalten, eine Besonderheit stellt die ebenfalls teils nahezu gleich ausgeprägte Neigung zur Bildung von Naphthalin-1-carbonitril dar – während einige der Benzonitril-Ausbeutewerte, abgesehen von PAN, den PIR vergleichbar sind, liegen die Ausbeuten am Naphthalin-Äquivalent um das ca. neunfache (auch gegenüber den polymeren Naturstoffen) höher. Beim Brandgut PAN ist dies durch die Freisetzung von Bruchstücken bedingt, wodurch auch fast 50 mg/g Benzonitril erklärbar sind. Alleinstellungsmerkmal des PAN bei der betrachteten Stoffgruppe ist die Bildung von Pyridin, welches etwa bei polymeren Naturstoffen in vergleichbarem Ausmaß gebildet wird. Die eher geringe Bildungsrate an PAK im Vergleich zu den Copolymeren entspricht auch Erkenntnissen der Literatur – die Ausbeute an Naphthalin entspricht sogar nahezu vollständig Literaturbefunden (4,7 mg/g) [28] [129]. Die Naphthalinausbeute liegt bei den Copolymeren höher, hier werden nur 35 mg/g angegeben [28].

Es bestehen weiterhin klare Abhängigkeiten zwischen den Bildungsraten von beispielsweise Aromaten (etwa Benzol und Naphthalin: $\frac{n(\text{Benzol})}{m(\text{Brandgut})} = 3,13 \frac{n(\text{Naphthalin})}{m(\text{Brandgut})}$) und stickstoffhaltigen Brandgütern (etwa Acridin und Benzonitril: $\frac{n(\text{Benzonitril})}{m(\text{Brandgut})} = 54,83 \frac{n(\text{Acridin})}{m(\text{Brandgut})}$ oder Benzonitril und HCN: $\frac{n(\text{HCN})}{m(\text{Brandgut})} = 9,43 \frac{n(\text{Benzonitril})}{m(\text{Brandgut})}$). Werden nur die Copolymeren selber betrachtet finden sich weitere solcher Abhängigkeiten, jedoch zeigen diese Stoffe sehr hohe strukturelle Übereinstimmungen, sodass dies erwartbar ist.

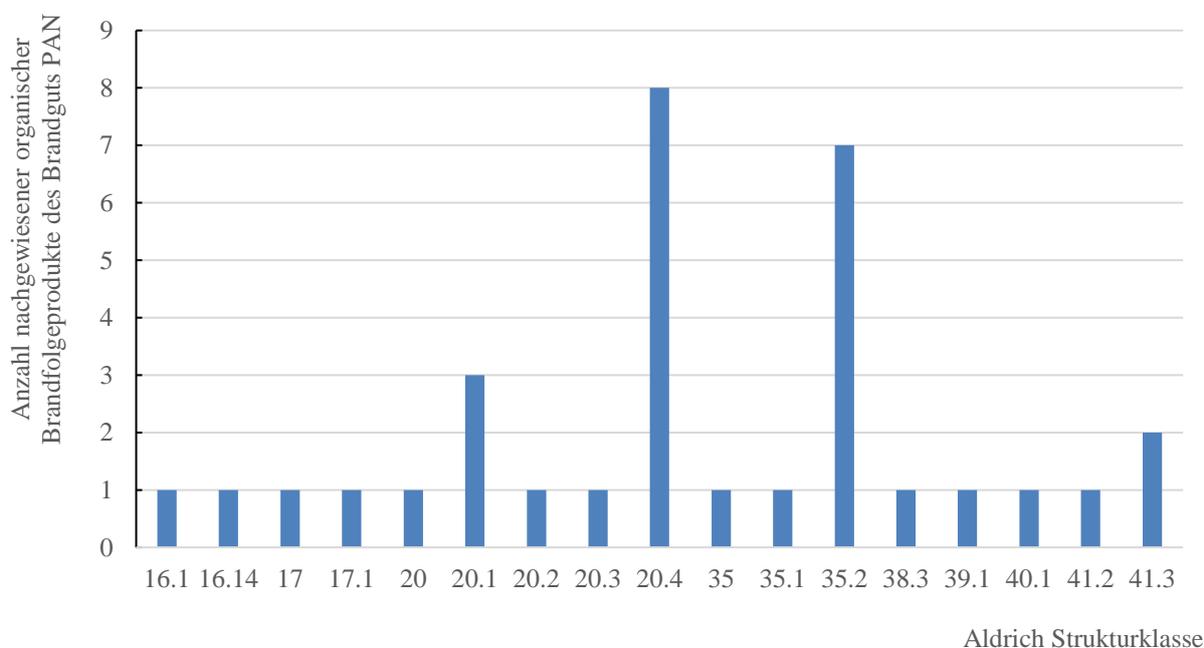


Abbildung 7.19: Verteilung der Aldrich Strukturklassen der Brandfolgeprodukte des PAN

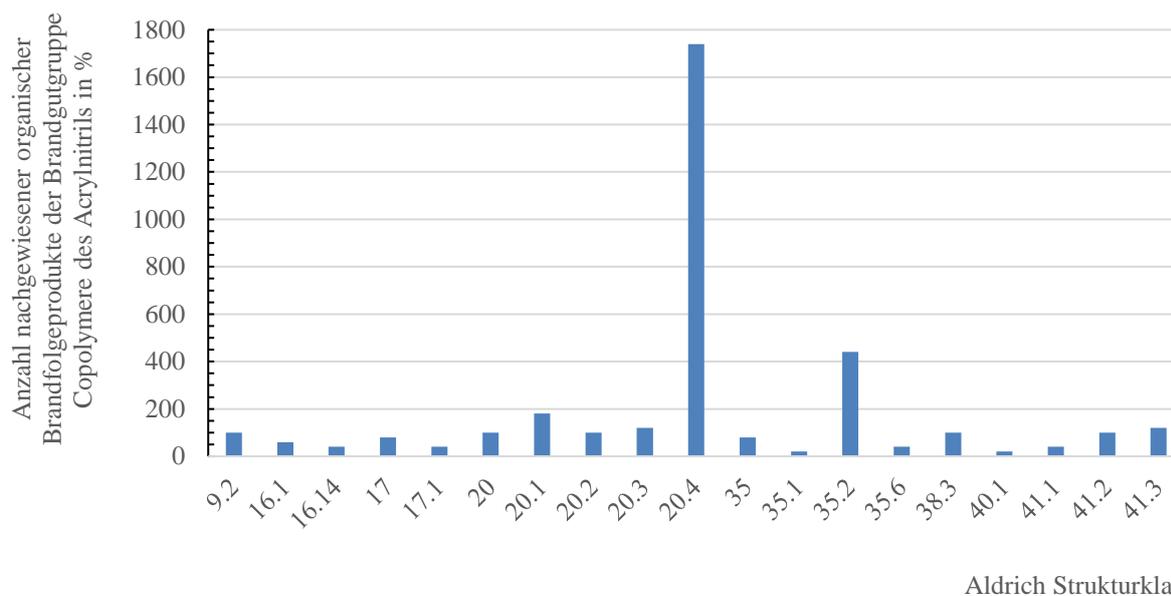


Abbildung 7.20: Verteilung der Aldrich Strukturklassen der Brandfolgeprodukte der Copolymere des Acrylnitrils

Die Übersichten von PAN und den Copolymeren des Acrylnitrils über die auftretenden Brandfolgeprodukte, geordnet nach den Aldrich Strukturklassen, zeigt auch hier die Prävalenz der Klassen 20.4 (PAK) und 35.2 (aromatische, konjugierte Nitrile). Da nur ein PAN untersucht wurde, wird hier keine prozentuale Verteilung angegeben, die genannten Klassen kommen logischerweise mindestens einmalig, also mit einer oder mehr Verbindungen, vor. Bei PAN kommen außer den Vorgenannten nur die Klassen 20.1 (aromatische, alkylsubstituierte Kohlenwasserstoffe) und 41.3 (Isochinoline) mit mehreren Verbindungen vor.

Bei Copolymeren des Acrylnitrils zeigt sich jedoch ein ähnlicher Trend. Nur die Klassen 20.1, 41.2 (Acridine) und 41.3 kommen anteilig mit über 100 % und somit bei einigen Brandgütern mit mehreren Brandfolgeprodukten vor.

Auffällig ist das Vorkommen der Brandgutklassen 9.2 (nicht-aromatische, ungesättigte, offenkettige Aldehyde; in diesem Fall bei jedem Copolymer Methacrolein), 35.6 (aromatische Isocyanate, in Einzelfällen) und 41.1 (Chinoline, in Einzelfällen) bei Copolymeren des Acrylnitrils; diese kommen bei PAN nicht vor und entstammen somit vermutlich den Copolymeren bzw. deren besonderer Zusammensetzung (z.B. Styrol-, Butadienanteile).

39.1 (Indol) kommt hingegen nur bei PAN vor, auch die Klasse 35.1 (aromatische, unkonjugierte Nitrile) ist bei Copolymeren eher selten. Anhand dieser Unterschiede ließen sich Brände reinen PANs von jenen der Copolymere differenzieren.

Werden die Ausbeuten (vgl. Tabelle 7.29) der Brandgüter betrachtet, so zeigt sich eine Übereinstimmung zwischen der hohen Ausbeute des Benzonitrils, nicht jedoch des Naphthalincarbonitrils, und dem hohen (relativen) Anteil der Klasse 35.2 bei PAN. Auch die höheren PAK-Ausbeuten stimmen bei den Copolymeren mit dem hohen Anteil der Klasse 20.4 überein. Hierdurch erklärt sich gegebenenfalls auch der gesteigerte Naphthalincarbonitrilanteil dieser Brandgüter – es kann geschlossen werden, dass die Bildung des Naphthalinrückkörpers vorrangige Bedeutung aufweist. Benzonitril beim PAN könnte hingegen eher dem Brandgut selbst entstammen und nicht erst in der Flamme gebildet werden, oder zumindest wird hier nicht zunächst die Bildung eines höheren Anteils komplexer Aromaten in der Gasphase benötigt – der Benzolanteil bei PAN liegt dabei auch niedriger als bei den Copolymeren.

Erneut gibt es eine gute Übereinstimmung mit den bei Großbrandversuchen bei Analysen der Brandfolgeprodukte nachgewiesenen Strukturklassen, wobei erneut die Signalintensitäten durch erhöhte Verdünnungsraten niedriger ausfallen. Acetocyanohydrin (17.1) kann jedoch nicht nachgewiesen werden, während ansonsten dieses Brandfolgeprodukt recht stetig und mit teils hohen Ausbeuten auftritt.

Werden die acrylnitrilbasierten Brandgüter mit anderen stickstoffhaltigen Substanzen verglichen zeigen sich keine ausschließlich bei dieser Brandgutklasse auftretenden Strukturklassen bzw. Brandfolgeprodukte. Nur die Klasse 9.2 der Copolymere ist vergleichsweise einzigartig, da diese sonst nur bei vielen Polyamiden auftritt. Zudem tritt bei den Copolymeren eine ungewöhnlich hohe Anzahl an PAK, also der Klasse 20.4, auf. Die Klasse 16.1 bzw. dessen einziger nachgewiesener Angehöriger Oleamid, welches sonst bei fast allen Brandgütern ständig präsent ist, fehlt bei den Copolymeren (jedoch auch bei PIR und PUR) teilweise. Zwar sind Verbindungen der Klasse 35.1 nicht vollständig verlässlich bei acrylnitrilbasierten Brandgütern nachweisbar, sie kommen jedoch ansonsten nur bei PUR und PIR vor. Dies sind Brandfolgeprodukte wie Aminobenzonitril, Benzo- und Benzodicarbonitril, sowie Phenylacetonitril - letzteres kommt nur bei Copolymeren (Luran) vor. Interessant ist, dass Indol nur bei PAN, sowie bei den Naturstoffen Seide und Federn verlässlich auftritt. Die Klasse kann jedoch auch bei PUR/PIR, PA sowie Leder vorkommen.

Tabelle 7.30: Toxizitätswerte und Brandzustände der acrylnitrilbasierten Polymere unter Bedingungen des unterventilierten Vollbrands (VCI-Verbrennungsapparatur)

Stoffbezeichnung	Gesamttoxizität nach NES 713 (nur Anorganik)	Gesamttoxizität nach NES 713 mit AEGL-2 30 min berechnet (nur Anorganik)	Hemmung Leuchtbakterientest in %/mg	λ nach Berechnungsgrundlage [32]
PAN-Garn	76,39	1204,42	9,75	0,64
Acrylnitril-Copolymere gemittelt	43,86	779,70	8,95	0,54

Keines der weiteren untersuchten Brandgüter aus dem Bereich der PUR/PIR oder Naturstoffe erreicht auch nur ansatzweise das toxische Potenzial der acrylnitrilbasierten Polymere im unterventilierten Vollbrand. PAN, mit seinen extremen HCN-Ausbeuten, sticht hier besonders hervor. Bei den Copolymeren führt zwar mehrheitlich HCN zu den hohen Toxizitätswerten, doch auch CO spielt hierbei eine Rolle.

Die Hemmungswerte hingegen liegen zwar über jenen der PUR und PIR, mangels besonders stark toxisch auf Bakterien wirkenden Stoffen liegen die Werte hier jedoch unter denen der polymeren Naturstoffe.

Der rechnerisch ermittelte Brandzustand spricht für ein sehr reiches Brennstoffgemisch, was mit den erhaltenen Brandfolgeprodukten weitgehend korrespondiert. Auch die starken Rußablagerungen nach Versuchen mit den Copolymeren des Acrylnitril zeigen dies.

8 Diskussion

In diesem Kapitel werden das Vorgehen zur Generierung vorgenannter Ergebnisse, sowie die Ergebnisse selbst – auch vor dem Hintergrund der Literaturdaten – näher betrachtet.

8.1 Vergleich von Labor-, Großbrand- und Simulationsergebnissen

Die Unterschiede zwischen Brandgutmassen bei Großbrandversuchen und der vorher durchgeführten, auf Laborergebnissen beruhenden Simulation können nur annähernd durch Faktorisierung eingerechnet werden, die Unterschiede der Brandentwicklung und Ventilation lassen sich nur abschätzen. Unter Berücksichtigung dieser Einschränkungen liegen die Kurven von CO zwar meist über dem Äquivalent aus Großbrandversuchen, jedoch in der gleichen Größenordnung unter Berücksichtigung der Probenmassendifferenz. Da bei größeren Brandgutmengen auch die Sauerstoffkonzentration mindestens am Brandgut nachlässt und somit die Entstehung von Produkten unterventilierter Brände begünstigt, ist hier eine gute Übereinstimmung gegeben. NO_x liegen hingegen in einem sehr ähnlichen Bereich – die Simulation lässt etwa bei PA 6 ca. 32 ppm in Kopfhöhe ab 150 s bis 438 s (Entstehungsbrand) vermuten, beim korrespondierenden Großbrandversuch werden ca. 50-60 ppm im Mittel im gleichen Zeitfenster registriert. Bei Brandgütern, welche unter Laborbedingungen (etwa in der TGA) keine NO_x-Emission zeigen, ist der Unterschied zwischen labordatenbasierter Simulation und Großbrandversuch, bei welchem meist zumindest geringe Mengen an NO_x auftreten, entsprechend größer. Dies tritt etwa bei den Copolymeren des Acrylnitrils auf, die rechnerisch ermittelte Toxizität wird hierdurch jedoch kaum beeinträchtigt – somit bleiben die Simulationsdaten beispielsweise zur Fluchtzeitberechnung valide. Deutlich unterrepräsentiert ist CO₂. Aufgrund der geringen Relevanz von CO₂ für die Toxizität würde dieser Fehler keinen allzu großen direkten, nachteiligen Einfluss auf Abschätzungen der Fluchtmöglichkeiten ergeben. Jedoch würde die Reduktion zur Verfügung stehenden Sauerstoffs, sowie der Einfluss auf die Atmungsrate tendenziell unterschätzt. Wenig erstaunlich sind die meist geringen Temperaturen im numerisch simulierten Brandraum bzw. über dem Brandgut während des Entstehungsbrandes. Auch Temperaturmessungen des MGA 5 während des Großbrandversuches zeigen im selben Bereich praktisch keinen Anstieg. Die Temperaturmesswerte des Großbrandversuches mit 2000 g PUR zeigen bezüglich des Maximalwerts und der Temperaturen während des Brandgeschehens, unter Einschränkung des unterschiedlichen Verlaufs, eine sehr gute Übereinstimmung mit dem simulierten Temperaturverlauf in Kopfhöhe.

Auch die Absolutwerte der Rauchkonzentrationen und somit der Sichtbehinderungen sind während der Entstehungsbrände gering. Dies deckt sich erneut mit Beobachtungen des Realbrandes. Im weiteren Brandverlauf sinkt die Sichtweite, wie auch im Großbrandversuch, erwartungsgemäß insbesondere bei acrylnitrilbasierten Copolymeren und Polyurethanen stark ab.

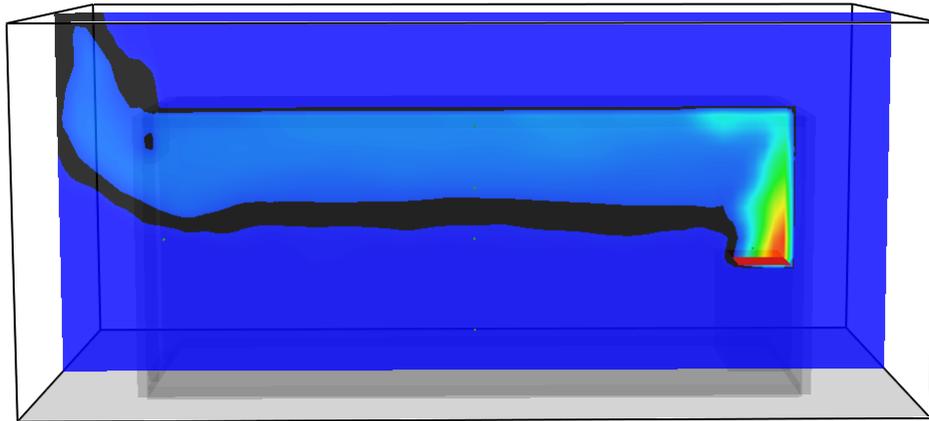


Abbildung 8.1: Beispielhafte Darstellungen der Rauchgasentwicklung während des simulierten PUR-Entstehungsbrandes entlang der Mittel-Längsachse (X)

Die Toxizitätsdaten bei der Simulation liegen, auch aufgrund der hierbei berücksichtigten Brandfolgeprodukte HCN und NH₃, zwar höher als unter Bedingungen des Großbrandes (bei welchem eine kontinuierliche Messung von HCN und NH₃ nicht möglich war), jedoch wird auch hier der Grenzwert von 1 beim Entstehungsbrand, etwa von PA 6, nicht erreicht. Bei anderen Brandgütern (z.B. Copolymeren des Acrylnitrils) wird ein erwartbar hoher bzw. früh im Brandverlauf (< 180 s) den Wert von 1 überschreitender Toxizitätsindex nach NES 713 erhalten. Im weiteren Brandverlauf wird auch durch den höheren Massenverlust grundsätzlich der Grenzwert 1 überschritten. Insgesamt ist auch hier eine, werden die nicht messbaren Spezies berücksichtigt, gute Übereinstimmung gegeben – die insgesamt erzielten Werte liegen simuliert wie auch bei Großbrandversuchen ähnlich, nur differieren die Verläufe als Resultat der vorgegebenen Brandkurve.

Werden Großbrandversuche mit den Daten der Simulation verglichen zeigt sich ein Trend – die Konzentrationen von Brandfolgeprodukten steigen bei der Simulation früher an, da die Zündung gleichmäßiger mit stärkerem Impuls erfolgt, auch sind die Schwankungen deutlich geringer. Die Brandversuche zeigen zwar niedrigere Werte, doch präsentiert sich in Verlauf und Konzentration nach Zündung dennoch Ähnlichkeit, wird die schlechtere Belüftung im simulierten Brand bei größerer Brandgutmasse berücksichtigt.

Bei ausreichend hoher Brandgutmasse zeigt sich somit eine zunehmend besser werdende Übereinstimmung zur Simulation. Diese basiert auf im Labor mit deutlich geringerem Aufwand und höherer Präzision im Vergleich zum Großbrand erzeugten Messdaten der drei Brandphasen – wird eine realitätsnähere statt approximierten Brandkurve zugrunde gelegt kann sogar eine für eine Vielzahl an Fragestellungen (u.a. Brandursachenermittlung, Planung) mit verhältnismäßig geringem Aufwand gute Aussagekraft generiert werden.

8.2 Analytischer Arbeitsablauf und Brandfolgeproduktentstehung

Jede der verwendeten Methoden hat ihre eigenen Parameter und ist daher kaum vergleichbar. Je nach Interessenschwerpunkt bzw. beabsichtigter Aussage ist eine Thermolyse- oder Pyrolyse-Methode der anderen vorzuziehen. In Kombination geben jedoch alle drei, hauptsächlich genutzten Methoden der Brandfolgeproduktentstehung einen guten Überblick über das Brandverhalten und die möglichen Verbrennungsprodukte bei Raumbränden.

8.2.1 Laborsimulation der Brandphasen eines Raumbrands

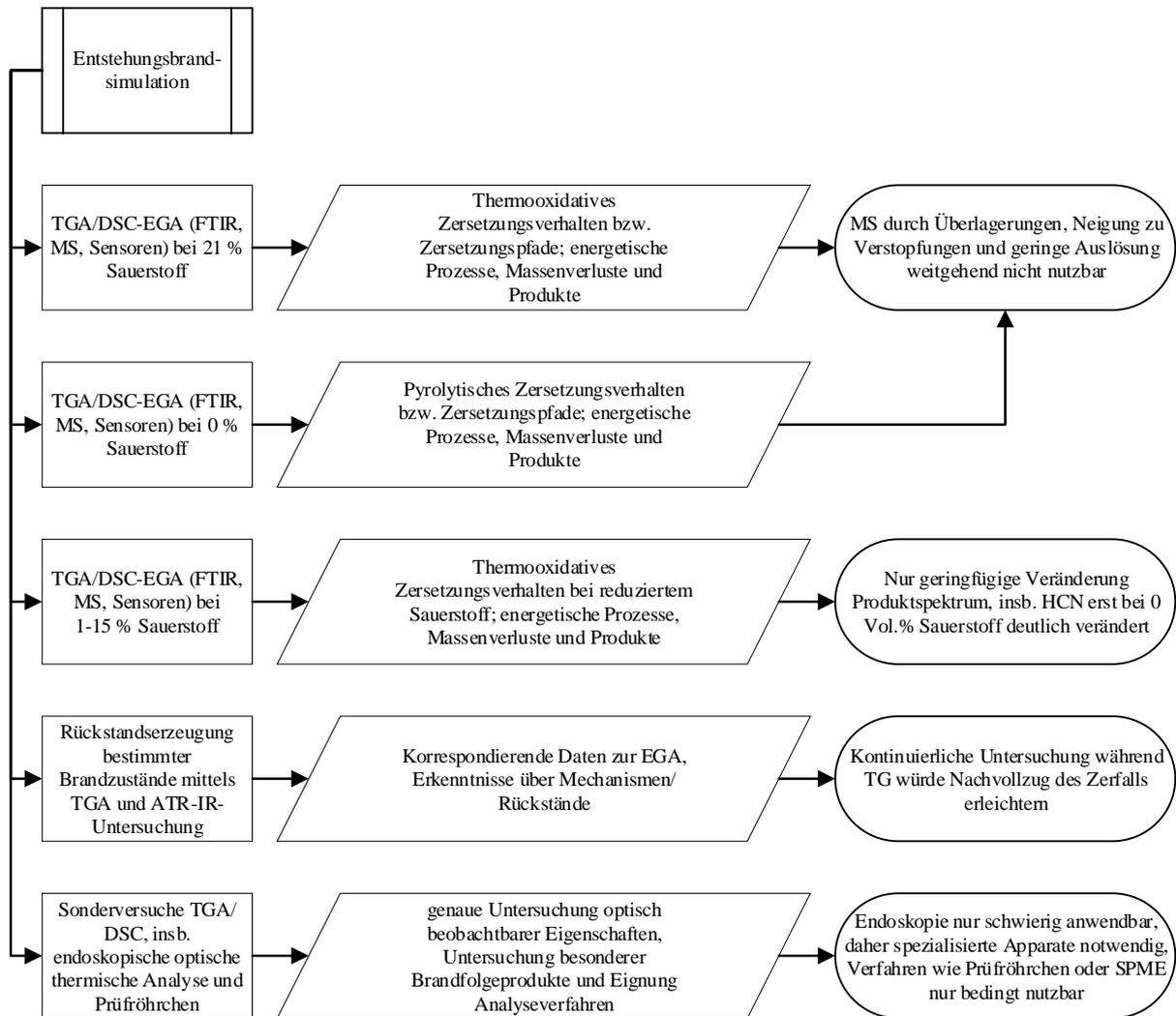


Abbildung 8.2: Entstehungsbrandsimulation mittels TGA/DSC und Erkenntnisse aus der Versuchsdurchführung

Die TGA-EGA-Daten könnten helfen, die frühen Phasen von Bränden hinsichtlich des Risikos zu charakterisieren sowie den allgemeinen Verbrennungsprozess frühzeitig zu erkennen und zu verstehen. Beim Nachvollzug der Reaktionen ist die Rückstandsuntersuchung mittels ATR-IR besonders hilfreich. Hierbei ist insbesondere die Thermooxidation anzustreben, da durchaus während des Entstehungsbrandes Sauerstoff auch beim von der Pyrolyse dominierten Brandverhalten einen nennenswerten Einfluss hat. Reine Pyrolysestudien haben, abseits der besseren Ergründbarkeit von Brandgutzersetzungsprozessen, nur bedingten Realitätsbezug. Gleichzeitig sind Messkurven mit einer Heizrate von 10 K/min in der Regel ausreichend, höhere Heizraten schränken die Aussagekraft der Masseverlustkurve ein und erzeugen zu hohe, teils nicht messbare Brandfolgeproduktkonzentrationen. Niedrigere Heizraten können zwar teils die Unterscheidung einzelner Stufen erleichtern, jedoch wird hierdurch ein Entstehungsbrand schlechter repräsentiert und die Nachweisgrenze bei Gasen wie HCN und NH_3 leicht unterschritten. Eine ähnliche Argumentation begründet die Nutzung von Brandgutmassen von ca. 5-10 mg, geringere Massen erschweren die Brandfolgeproduktnachweise und die Untersuchung von Rückständen, höhere Massen überfrachten teils die EGA, auch können Stufen nicht ausreichend differenziert werden. Der Abgleich mit Realbranddaten aus der Literatur (Tab. A.6) und den Großbrandversuchen zeigt – trotz Abweichungen zur Realität eines Entstehungsbrandes (z.B. liegen meist Flammen, Erwärmungsraten im Bereich von 100 K/min und größere Probenmassen,

durch welche sich Pyrolysegase zunächst als Blase einen Weg bahnen müssen vor [24]) – eine gute Übereinstimmung zum angedachten Brandszenario.

MLC- und Cone-Kalorimeterdaten sind nützlich, um das Brandwachstum, die Materialparameter und die energetischen Aspekte von Bränden zu bestimmen, sind jedoch hinsichtlich der Rauchtoxizität – die um mindestens 50 % zu gering liegen soll [38] – mangelhaft, da die Brandfolgeprodukte anders als in vielfältigen literaturbekannten Versuchen nicht repräsentativ für eine normale Verbrennung abseits des Feuersprungs sind (vgl. auch [4] [38] [186] [187]). Dies zeigt sich auch an den vollständig ausbleibenden Nachweisen von organischen Brandfolgeprodukten aus dem Rückstand nach Versuchsdurchführung, auch mittels Spurenanalyseverfahren wie SPME- und verschiedenen Headspace-Techniken. Insgesamt ist der Brand für die Verhältnisse eines Realbrands zu vollständig, um für dieses Szenario repräsentativ zu sein. Weitere Versuche können auch der folgenden Abbildung entnommen werden.

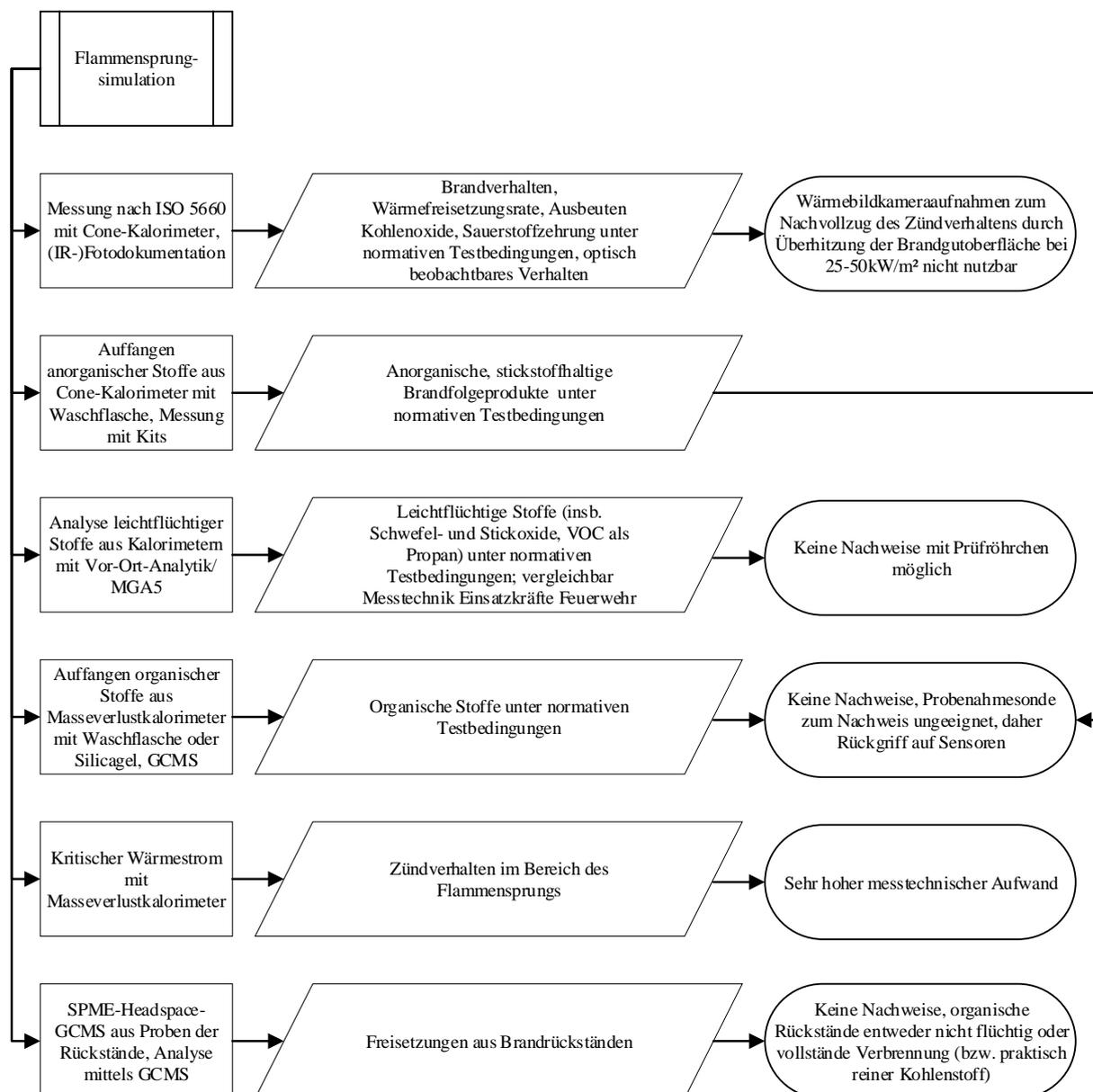


Abbildung 8.3: Feuersprungsimulation mittels Cone-Kalorimeter/MLC und Erkenntnisse aus der Versuchsdurchführung

Der vertikale, alternative Aufbau des Cone-Kalorimeters ermöglicht nach Ergebnissen dieser Arbeit nur beschränkte Aussagekraft. Die ungünstige Anordnung des Zündmechanismus – welche nicht angepasst werden kann und sich somit im Gegensatz zur regulären, horizontalen Anordnung des konischen Heizers und der Probe nicht ideal im aufsteigenden Brennstoffstrom befindet – führt zu einer stark veränderten Brandsituation. Oftmals ist eine manuelle und somit wenig reproduzierbare Zündung notwendig. Die HRR ist verringert, auch die Brandchemie und somit die Brandfolgeprodukte sind divergent. Eine nähere Auswertung dieser bezüglich ihrer Ergebnisse stark streuenden Versuche, welche theoretisch für Dämmstoffe deutlich realitätsnäher als der übliche Versuchsaufbau wären, ist somit nicht angezeigt. Festzuhalten ist jedoch, dass die Verbrennung in einem solchen Aufbau deutlich unsauberer abläuft, also von den sonst bezogen auf die Ausbeuten an Brandfolgeprodukten recht untoxischen Bedingungen des Feuersprungs abweicht.

Ein weiterer Nachteil des Cone-Kalorimeters besteht auch in der zur Messung von Partikeln im Rauchgasstrom verwendeten Lasertechnik. Diese ist kaum geeignet, Ruß < 100 nm zu erfassen. Gerade jedoch Rußpartikel dieser Größenordnung sind für die Toxizität aufgrund der zunehmenden Lungengängigkeit besonders relevant. Zur Ableitung von Sichtweiten sind vor allem größere Partikel bedeutsam, welche durch den Laser hinreichend erfasst werden. [217] Generell werden Rauch bzw. dessen Partikel im Bereich der Brandwissenschaft vor dem Hintergrund der hierauf zurückzuführenden Gefährdungen nur selten hinreichend untersucht.

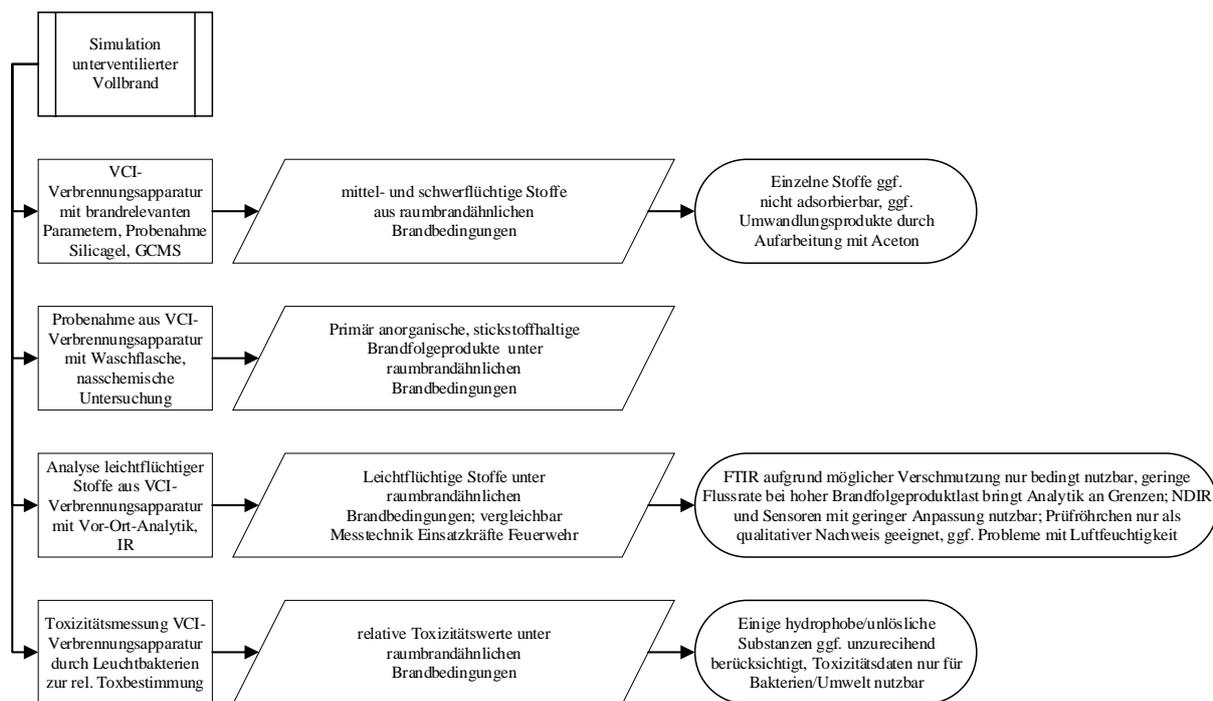


Abbildung 8.4: Simulation des unterventilierten Vollbrands mittels VCI-Verbrennungsapparatur und Erkenntnisse aus der Versuchsdurchführung

Die aufschlussreichsten Ergebnisse zu Vollbrandbedingungen und den hierbei gebildeten anorganischen wie organischen Brandfolgeprodukten liefern nicht etwa Großbrandversuche oder klassische Verfahren wie beispielsweise das Cone-Kalorimeter, sondern die vergleichsweise unbekanntere VCI-Verbrennungsapparatur. Diese entspricht nach verschiedenen Untersuchungen (vgl. Kap. 5.7) den Realbrandbedingungen für die Verhältnisse einer Laborapparatur hinreichend. Somit sind mit den in vorstehenden Abbildungen genannten Methoden die Ziele dieser Arbeit weitgehend erreichbar.

8.2.2 Limitation des Arbeitsablaufs

Dennoch ist die analytische Untersuchung der Brandgüter und Brandfolgeprodukten letztlich verschiedenen Limitationen unterworfen, welche auch die Aussagekraft der Analysen und daraus gewonnener Erkenntnisse einschränken. Neben den Überlagerungseffekten in FTIR-Spektren (vgl. hierzu [218], siehe auch Abbildungen A.9 und A.10, Tabelle A.36) und den etwa bei Versuchen mit der VCI-Verbrennungsapparatur und der TGA nicht erfassbaren Brandfolgeprodukten (z.B. leichtsiedende organische Stoffe des simulierten Vollbrands oder PAK aufgrund der Niederschlagsbildung bei der Entstehungsbrandsimulation), sowie den Unzuverlässigkeiten und Problemen der vertikalen Probenanordnung im Cone-Kalorimeter, zeigt sich insbesondere bei der EGA-MS eine deutliche Einschränkung. Eindeutige Nachweise oder die Quantifizierung von Brandfolgeprodukten sind praktisch nicht möglich. Eine durch Kondensation und geringen Dampfdruck starke Einschränkung der durch die auf (ca. 160 °C) beheizte Zuleitung in die Ionisationskammer eintretenden Analyten, häufige Verstopfung der Zuleitung, starke Überlagerung der Messsignale mangels Vortrennung, geringe Trennleistung und Auflösung sind hierbei maßgebliche Probleme, die eine Verwendung unter thermooxidativen Bedingungen nahezu ausschließen. So können beispielsweise NH_3 , OH und Wasser mit der verwendeten EGA-MS-Technik nicht differenziert werden. Daher wird in dieser Arbeit häufig auf Sensoren als weiteres, unabhängiges Messverfahren zurückgegriffen, welche zwar Querempfindlichkeiten aufweisen, deren Ergebnisse jedoch im Vergleich mit anderen, bewährten Analysetechniken im gleichen Bereich liegen und eine schnelle, unaufwändige EGA-Form bieten. Dies gilt hierbei nicht nur in Kopplung mit TGA, sondern auch für die Verwendung bei Brandversuchen in der VCI-Verbrennungsapparatur, dem Cone-Kalorimeter und im Container. Weiterhin vorteilhaft ist hierbei, dass nicht wie im FTIR nur infrarotaktive Spezies, welche möglichst wenig spektral überlagern und ausreichend stark absorbieren (vgl. hohe Nachweisgrenze des genutzten FTIR bei HCN von ca. 10 ppm), gemessen werden können. In den Versuchen dieser Arbeit zeigte der NH_3 -Sensor die höchste Empfindlichkeit, jedoch auch gegenüber Matrixeinflüssen. Der NO_2 -Sensor zeigte eine ausgeprägte Neigung bei Brandgasexposition zu negativen Drifts. Der HCN-Sensor ist jedoch eine wertvolle Erweiterung der analytischen Möglichkeiten der EGA.

Die Verwendung von Prüfröhrchen kann zur rein qualitativen Untersuchung bei verschiedensten Brandversuchen eine weitere Analysendimension bieten, jedoch sollten meist keine quantitativen Aussagen generiert werden. Eine Absicherung über weitere Messmethoden ist sinnvoll, sodass Prüfröhrchen eher zur Voruntersuchung und zur Findung geeigneter Untersuchungsbedingungen nutzbar sind. Im Kontext der Brandfolgeprodukterzeugung in der TGA und am Cone-Kalorimeter kann die Nutzung von Prüfröhrchen jedoch auch die Identifizierung einzelner Spezies ermöglichen, wobei letztgenannte Apparatur in der Regel aufgrund des diffusen, stark verdünnten Abgasstroms kaum eine geeignete Probenahme für die nur über kurze Zeit messenden Systeme ermöglicht. An der VCI-Verbrennungsapparatur kann z.B. NO_2 für die meisten Spezies auch mit Hilfe von Prüfröhrchen ausgeschlossen werden. Bei Außenversuchen stellen sie, auch aufgrund der geringen Nachweisgrenze, eine sinnvolle Ergänzung dar, durch welche z.B. ein Hinweis auf Acrylnitril, Formaldehyd und Phenol erhalten werden kann. Es bestehen jedoch in der Handhabbarkeit deutliche Unterschiede – während einige Röhrchen schnelle Messungen mit wenigen Störungen ermöglichen, sind einige z.B. aufgrund der Notwendigkeit zur Aktivierung durch Zerbrechen einer Ampulle für z.B. Einsatzkräfte nur schwer anwendbar und bieten höheres Fehlerpotential. Besonders der Nachweis von Formaldehyd und TDI ist hier schwierig möglich. Insgesamt ist das Verfahren fehleranfällig und nur als qualitatives bis semiquantitatives Nachweismittel valide.

Die in dieser Arbeit genutzte nasschemische Analyse erzeugter Brandgase ist ein literaturbekanntes, seit langer Zeit erprobtes und weitgehend unproblematisches Verfahren. Durch verschiedene Vorversuche mit Kalibriergasen, Substanzen bekannten Freisetzungsverhaltens und

Vergleichsmessungen mit FTIR und Sensoren lässt sich der verfahrensspezifische Fehler auf maximal ± 5 % des Messwertes abschätzen. Vorteilhaft ist die geringe Störfähigkeit gegen partikuläre Verunreinigungen und aggressive Brandgase, welche etwa bei Sensoren häufig zu Ausfällen führt. Auch ist keine beheizte Zuleitung oder Filtrierung nötig, da die Probenahme unmittelbar nach Brandfolgeprodukterzeugung in der VCI-Verbrennungsapparatur oder aus dem Abgasstrom des Cone-Kalorimeters erfolgen kann. In seltenen Fällen ist jedoch eine nachweismethodenspezifische Querempfindlichkeit gegen weitere erzeugte Spezies möglich. Die HCN-Messungen werden dabei etwa durch Thiocyanat, Sulfit oder Formaldehyd gestört, welche ebenfalls mit dem im nasschemischen Verfahren gebildeten Chlor reagieren. Daher muss berücksichtigt werden, dass hier eine weitere Fehlerquelle vorliegt, welche insbesondere bei schwefelhaltigen Brandgütern zu einer reduzierten, berechneten Ausbeute führt. [219]

Als zusätzliche Variante zur Toxizitätsbestimmung und ggf. Feststellung von so genannten „Supertoxicants“ [4] [185] [220] [221] werden in dieser Arbeit Leuchtbakterien genutzt. Dieses schnelle Screeningverfahren zeigt einerseits eine breite Streuung, sodass mehrere Versuchsdurchläufe pro Brandgut benötigt werden, um eine gesicherte Aussage zu erhalten. Andererseits ist die Kompatibilität zu Brandfolgeprodukten nur eingeschränkt gegeben. Während einige Brandgase hydrophil sind und sich somit leicht in der Auffanglösung messen lassen, können andere auch bei vergleichsweise langer Kontaktzeit nicht berücksichtigt werden. Auch können leichtflüchtige Stoffe durch den konstanten Gasstrom wieder ausgetragen werden. Die Aussagekraft für die Toxizität gegenüber dem Menschen ist aufgrund des unterschiedlichen Organismus und Stoffwechsels der Bakterien gering [198]. So wirkt SO_2 hier überproportional toxisch. Dennoch kann das leicht anwendbare Verfahren, welches weitgehend analog zu den nasschemischen Nachweisen von NH_3 und HCN verläuft, bei der Identifikation von besonders toxischen, durch Standardanalytik nicht detektierten Verbindungen helfen und einen Anhaltspunkt für das bislang selten betrachtete (vgl. [28]) Umweltschädigungspotential – auch der resultierenden Rückstände und ggf. Löschwässer – liefern. Aufgrund dieses abweichenden Fokus ist auch akzeptabel, dass, um eine vollständige Leuchthemmung zu vermeiden, Proben mit geringfügig reduzierter Masse genutzt werden müssen.

8.3 Besonderheiten stickstoffhaltiger Brandgüter

Die in dieser Arbeit unter den hauptsächlichen Brandphasen eines Raumbrandes ermittelten Daten zeigen keine der Literatur vergleichbaren Abhängigkeiten. Es finden sich allgemeine Postulate zu Bränden wie:

- 0,007 g CO und 2,54 g CO_2 /g Brandgutmassenverlust beim gut belüfteten Brand [24],
- 0,149 g CO und 1,57 g CO_2 /g Brandgutmassenverlust beim schlecht ventilierten Brand [24],
- konstante Freisetzungsraten bei λ 0,5 von 0,2-0,25 g CO/g Brandgutmassenverlust [4] [74] [75],
- Verhältnisse von CO_2 /CO zwischen 200/1 und 40-60/1 bei frühen/gut belüfteten Bränden, $< 10/1$ bei späteren und voll entwickelten Bränden und im Bereich von 2/1 im Brandraum bei unterventilierten Vollbränden [24] [74] [76] [78],
- HCN-Freisetzung im Bereich bzw. direkt proportional zum Stickstoffgehalt des Brandguts [62] [80] [134], entsprechend der Umwandlungseffizienz des Brandgutkohlenstoffs in CO [31] oder zwischen 2 mg HCN/g Brandgut (gut ventiliert) und 60 mg HCN/g Brandgut (unterventiliert) [3] [13] [59].

Es findet sich sogar die Aussage, dass die Bildungsrate von CO vorrangig durch das Äquivalenzverhältnis bestimmt wird und das Brandgut selbst nur von untergeordneter Relevanz ist [37]. Für keines der betrachteten Brandgüter und in keiner der untersuchten bzw. simulierten

Brandphasen lassen sich diese ohnehin widersprüchlichen Aussagen bei vorliegender Arbeit in nennenswertem Umfang bestätigen, die getätigten Aussagen sind deutlich zu generell und spiegeln die sehr unterschiedlichen Zersetzungspfade und Freisetzungsraten somit nicht annähernd wider – sowohl bezüglich der absoluten Mengen wie auch das Verhältnis zwischen CO und CO₂ betreffend. Oft sind die Abweichungen extrem, teils erreicht sogar der eigentlich gut ventilierte Feuersprung eher die für den schlecht ventilierten Brand angegebenen Kohlenoxidausbeuten, während der schlecht ventilierte Vollbrand teils hinter diesen zurückbleibt. Die Werte des gut belüfteten Brandes werden praktisch nie erreicht, auch ist vielen Brandgütern eine Freisetzung von 2,54 g CO₂/g schon aufgrund des Kohlenstoffanteils kaum möglich. Hingegen wird die CO-Ausbeute, abhängig vom Brandgut, häufig übertroffen.

Eine Besonderheit ist das Verhältnis von CO und HCN (15:1) beim unterventilierten Brand der Acrylnitrilcopolymeren, dies ähnelt Annahmen der Literatur (13:1 [81]). Schon bei anderen Bedingungen ist ein solches Verhältnis jedoch nicht nachweisbar.

Eine interessante und der Hypothese widersprechende Erkenntnis aus den vorliegenden Versuchen ist, dass ein Vergleich zwischen Peptiden wie Glycylglycylglycin und verschiedenen Polyamiden zeigt, dass trotz gleicher Bindungssituation (unabhängig vom AS- oder AASS-Typ, sowie von Zusätzen) keine Vergleichbarkeit etwa bezüglich der Ausbeuten, Umwandlungsraten etc. gefunden werden kann. Dies zeigt sich darüber hinaus sowohl unter Bedingungen des Schwelbrandes, als auch bei unterventilierten Vollbränden. Auch eine Vergleichbarkeit zu polymeren Naturstoffen ist, über alle untersuchten Brandphasen hinweg betrachtet, weder bei PA noch monomeren Naturstoffen bzw. Aminosäuren gegeben. Letzteres kann auch dadurch erklärt werden, dass nur selten eine Rückbildung der Monomere erfolgt und daher deren Zersetzung bei polymeren Naturstoffen nicht auftritt. Eines der wenigen Kennzeichen der „Verwandtschaft“ ist die Bildung von Brandfolgeprodukten der Klasse 38.4 bei Cystein und stickstoffhaltigen Naturstoffpolymeren – dies ist ein Beispiel für brandgut- bzw. brandgutklassentypische Brandfolgeprodukte.

Auch die Betrachtung entstehender, organischer Spezies zeigt deutliche Unterschiede – während bei Peptiden und darauf basierenden Naturstoffen Pyridin vorkommt zeigen sich bei Polyamiden häufig aromatische Verbindungen variabler Größe. Ebenfalls sind die Ausbeuten an Aceto- und Benzonitril bei den Kunststoffen deutlich höher.

Somit kann angenommen werden, dass funktionelle Gruppen und Bindungssituationen nur einen begrenzten Einfluss auf die Entstehung von Brandfolgeprodukten haben. Hingegen bestimmen Kettenlängen, Anteile an unterschiedlichen Brandgutatomten und die generellen, sich hieraus ergebenden physikalischen und chemischen Eigenschaften des Gesamtbrandguts ebenfalls maßgeblich das Brandverhalten auch stickstoffhaltiger Brandgüter.

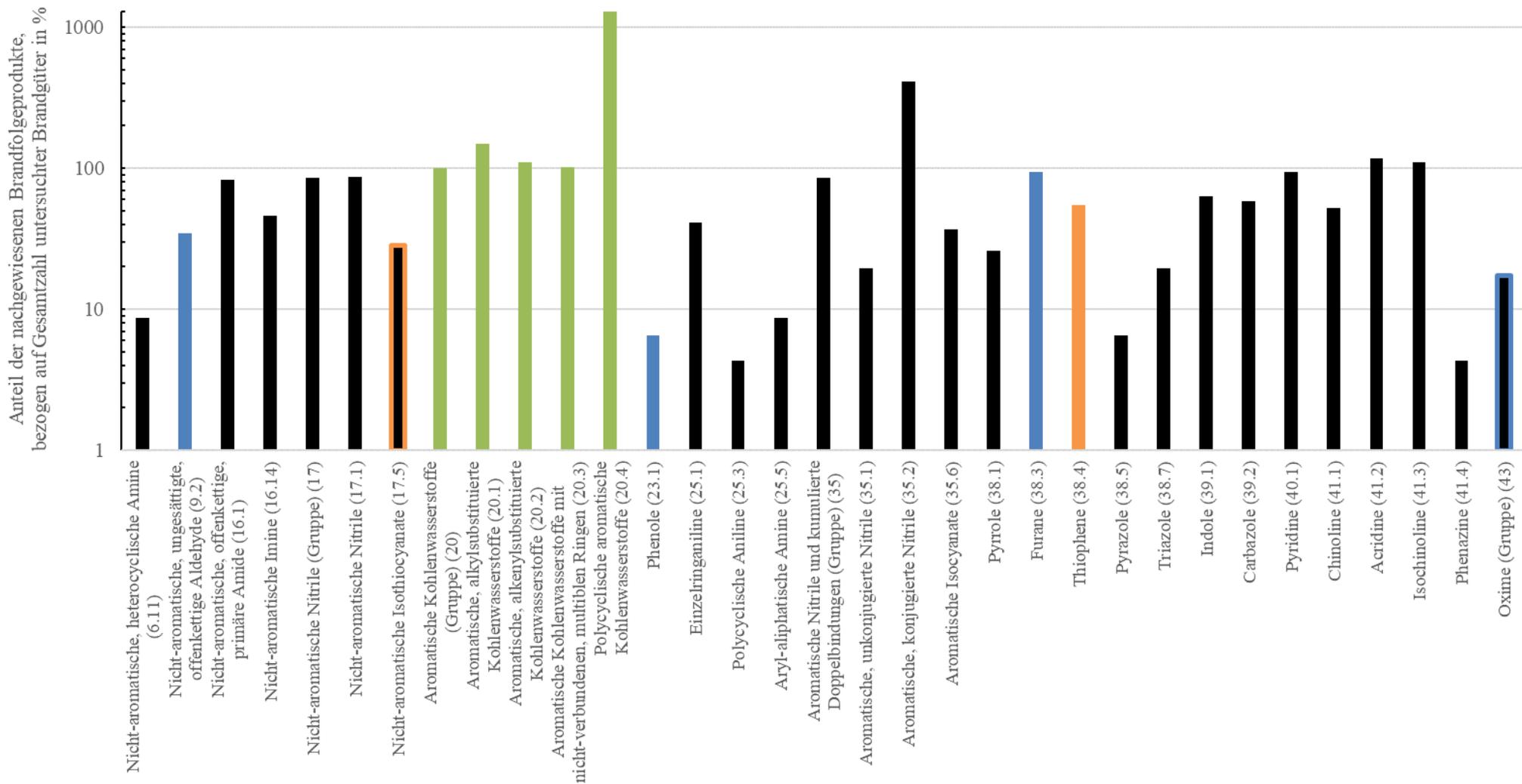


Abbildung 8.5: Verteilung (logarithmische Skalierung) der Aldrich Strukturklassen der Brandfolgeprodukte der stickstoffhaltigen, polymeren Brandgüter (grün markiert: reine Kohlenwasserstoffverbindungen, blau markiert: sauerstoffhaltige Verbindungen, schwarz markiert: stickstoffhaltige Verbindungen, orange markiert: schwefelhaltige Verbindungen)

Bei der Gesamtbetrachtung der organischen Brandfolgeprodukte stickstoffhaltiger Brandgüter zeigen sich bestimmte Trends, wird die Häufigkeit des Auftretens von Verbindungen, welche bestimmten Aldrich Strukturklassen zugerechnet werden können, betrachtet.

Die häufigste Verbindungsklasse ist mit Abstand jene der PAK, welche bereits gemäß der Literatur [6] als brandrauchtypisch angenommen werden kann. Dies resultiert, neben den Brandgutzerzsetzungspfaden, einerseits aus den spezifischen, die Bildung dieser vielfältigen Brandfolgeproduktklasse fördernden Bedingungen des unterventilierten Vollbrands, andererseits aber auch aus den Limitationen der Probenahme. Durch das Adsorbieren der Organik an Silikat werden leichtsiedende Verbindungen weitgehend diskriminiert, was durch das analytische Fenster der reversed phase-GC-MS unterstützt wird. Bei dieser Analytik werden kleine Moleküle nahe des Lösemittelsignals eluiert und können somit nicht erfasst werden.

Beachtenswert ist, dass zwar eine Vielzahl an PAKs, nicht jedoch zwingend von jeder dieser Einzelverbindungen größere Ausbeuten auftreten. Die Häufung bei geringer individueller Quantität kann so weit gehen, dass durch Überlagerungen und Signale in der Nähe der Nachweisgrenze nur bedingt der Einzelvertreter bzw. die Anzahl dessen aromatischer Ringe bestimmt werden kann.

Auch treten aromatische, konjugierte Nitrile häufig – also für die Klasse der stickstoffhaltigen Brandgüter typisch – auf. Interessant ist, dass Amine oder Heterocyclen im Vergleich deutlich seltener auftreten. Somit scheint Cyanid eine ausgeprägtere Neigung zur Entstehung bzw. zur Bindung an cyclische Strukturen oder zur Bildung/zum Einbau während des Stufenwachstums von Aromaten aufzuweisen. Da Cyanid eine Ähnlichkeit zu Halogeniden unterstellt wird, könnte eine ähnliche Bildungsweise entsprechend halogensubstituierter Aromaten angenommen werden.

Bei diesen häufigen Klassen gilt grundsätzlich, dass meist alle Derivate nachgewiesen werden können, wenn das Hauptmolekül der Klasse vorkommt – also (besonders häufig) (Carbo)Nitril-, aber auch beispielsweise Methyl-, Ethyl-Derivate. Eine Ausnahme bildet Anthracen, wo oft nur 9-Ethenyl-Anthracen als zusätzliche Verbindung auftritt.

Viele Strukturklassen treten im Mittel nur mit einem Vertreter auf. Ihre Anwesenheit kann bei fast allen Brandgütern angenommen werden, jedoch tritt nur eine kleine Zahl an Verbindungen auf. In wenigen Fällen treten auch bei einigen Brandgütern bestimmte Strukturklassen vielfach auf, bei anderen Brandgütern wiederum selten oder nicht. Ein Beispiel für ersteres sind die aromatischen, alkyl- und alkenylsubstituierten Kohlenwasserstoffe (Klassen 20.1, 20.2; brandrauchtypisch). Die Klasse 20.3 kommt praktisch nur mit dem Vertreter Biphenyl – in seltenen Fällen begleitet von dessen Methyl- und Ethylderivaten – vor, wie auch die Klasse 17.1 mit dem prominenten Vertreter Acetonitril. Acridin und Acenaphthen sind ebenfalls fast immer präsent, allerdings in geringen Mengen, ebenfalls kann Phenanthren oft nachgewiesen werden. Weiterhin trifft ähnliches auf alle typischen PAKs mitsamt methylierten und ethylierten Derivaten, sowie Benzochinolin zu. Furane oder Pyridine kommen hingegen bei einigen Brandgütern seltener vor, bei anderen wiederum gehäuft.

Zuletzt gibt es auch einige Strukturklassen, die nur selten bzw. bei einzelnen Brandgütern auftreten. Diese zeigen in der Abbildung 8.5 Anteile bezüglich ihres Vorkommens unter 50 %, oft sogar deutlich unter 10 %. Gleichzeitig sind diese Stoffe oft nicht eindeutig nur einem Brandgut zuzuordnen.

Grundsätzlich sind nur wenige Brandfolgeprodukte wirklich spezifisch, meist ist nur eine Abstufung nach Ausbeuten bzw. Häufigkeiten möglich. Im Bereich geringer Mengen ist eine Differenzierung vom Untergrund trotz einer optimierten Methode schwierig, sodass bei signifikant höheren Brandgutmassen oder abweichenden Brandverhältnissen teils auch mit dem Nachweis

von Brandfolgeprodukten zu rechnen ist, die nach dieser Untersuchung bei der jeweiligen Brandgutgruppe nicht vorkommen.

Im Folgenden sind der Übersicht halber die vorkommenden Strukturklassen nach Aldrich-Index mit typischen, hierunter fallenden Brandfolgeprodukten gelistet.

Tabelle 8.1: Hauptsächliche organische Brandfolgeprodukte des unterventilierten Brandes stickstoffhaltiger Polymere mit Zuordnung der Aldrich Strukturklassen

Aldrich Strukturklasse	Beispielhafte, besonders häufige Brandfolgeprodukte
Nicht-aromatische, heterocyclische Amine (6.11)	2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidon
Nicht-aromatische, ungesättigte, offenkettige Aldehyde (9.2)	Methacrolein
Nicht-aromatische, offenkettige, primäre Amide (16.1)	Oleamid
Nicht-aromatische Imine (16.14)	2-Imino-4-methylpentannitril
Nicht-aromatische Nitrile (Gruppe) (17)	Isobutyronitril, Butennitril, 2,4-Pentandinitril, Pyridincarbonitril, Pyrrolcarbonitril, Benzolpropannitril, Phenylbenzonnitril, Anthracencarbonitril, 3-phenyl-2-Propennitril, Pyridincarbonitril, Isochinolincarbonitril, Naphthalin(di)carbonitril, 1H-Indol-5-carbonitril, Benzoldicarbonitrile
Nicht-aromatische Nitrile (17.1)	Acetocyanohydrin
Nicht-aromatische Isothiocyanate (17.5)	Crotonylisothiocyanat
Aromatische Kohlenwasserstoffe (Gruppe) (20)	Benzol
Aromatische, alkylsubstituierte Kohlenwasserstoffe (20.1)	Ethylbenzol, Xylol, Toluol
Aromatische, alkenylsubstituierte Kohlenwasserstoffe (20.2)	Phenylacetylen, Styrol
Aromatische Kohlenwasserstoffe mit nicht-verbundenen, multiblen Ringen (20.3)	Biphenyl und dessen Methyl- und Ethylderivate
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (20.4)	1H-Benzo[b]fluoren, Acenaphthylen, Anthracen und seine Methyl-, Ethenyl- und Propyl-Derivate, 9-ethenyl-Anthracen, Benzo[a]anthracen, Benzo[c]acridin, Benzo[c]phenanthren, Benzo[e]pyren, Benzo[j]/[b]/[k]fluoranthren, Benzo[ghi]fluoranthren, Chrysen, Fluoranthren, Fluoren, Inden, Methylnaphthalin, Naphthacen, Naphthalin und seine Derivate (Methyl-, Ethyl-, Phenyl-, Binaphthalin), Perylen, Phenanthren und seine Methyl-derivate, Pyren, Triphenylen
Phenole (23.1)	p-Cresol, Phenol
Einzelringaniline (25.1)	Anilin, Aminotoluol
Polycyclische Aniline (25.3)	2-Naphthalinamin, Diphenylamin
Aryl-aliphatische Amine (25.5)	N-Phenylacetamid
Aromatische Nitrile und kumulierte Doppelbindungen (Gruppe) (35)	siehe 17 (Listung beispielhaft, Zuordnung erfolgte aufgrund jeweils zutreffenden Merkmals)
Aromatische, unkonjugierte Nitrile (35.1)	(Amino-)Benzo(tw. dicarbo)nitril, Phenylacetonnitril

Aromatische, konjugierte Nitrile (35.2)	Benzonitril und seine Derivate (Methyl-, p-Phenyl-, Benzylnitril), Dicyanobenzol, Dicyanotoluol, 9-(Cyanomethylen)fluoren, Naphthalin-carbonitril
Aromatische Isocyanate (35.6)	Isocyanate (z.B. Benzene, 1-isocyano-2-methyl-, Isocyanatobenzol, 3-Ethylphenylisocyanat)
Pyrrole (38.1)	Pyrrol
Furane (38.3)	Methylfuran
Thiophene (38.4)	Thiophen, Benzo[b/c]thiophen, Thiophencarbonitril
Pyrazole (38.5)	3,4,4,5-Tetramethylpyrazol
Triazole (38.7)	1H-1,2,4-Triazol
Indole (39.1)	Indol
Carbazole (39.2)	Carbazol und z.B. Methylderivate
Pyridine (40.1)	Pyridin und z.B. 2-Phenylderivate
Chinoline (41.1)	Benzo[f]/[h]chinolin, Cyanochinolin
Acridine (41.2)	Acridin
Isochinoline (41.3)	Isochinolin, Phenanthridin
Phenazine (41.4)	Phenazin
Oxime (Gruppe) (43)	4-[(E)-1-Phenylethylidenamino]oxychromen-2-on

8.4 Sicherheitstechnische Beurteilung der Brandgutrisiken

In diesem Kapitel werden die brandgutspezifisch ermittelbaren Daten zu den für eine Brandgefahrenanalyse nach Abbildung 4.8 zu berücksichtigenden Faktoren betrachtet. Diese müssen jedoch für eine konkrete Beurteilung durch weitere Faktoren, welche nicht materialspezifisch sind oder der Zündgefahr eines spezifischen Szenarios entspringen, ergänzt werden.

Bei der Gegenüberstellung der gemittelten Toxizitätsindices der Brandgutgruppen dieser Arbeit, also der aus den Ausbeuten der hauptsächlichlichen Brandfolgeprodukten nach NES 713 berechneten Daten, kann für die meisten Brandgüter festgestellt werden, dass die höchste Toxizität pro Masseneinheit verbrannten Materials im simulierten unterventilierten Vollbrand auftritt. Die Gegenüberstellung der verschiedenen Brandphasen ist im Folgenden abgebildet:

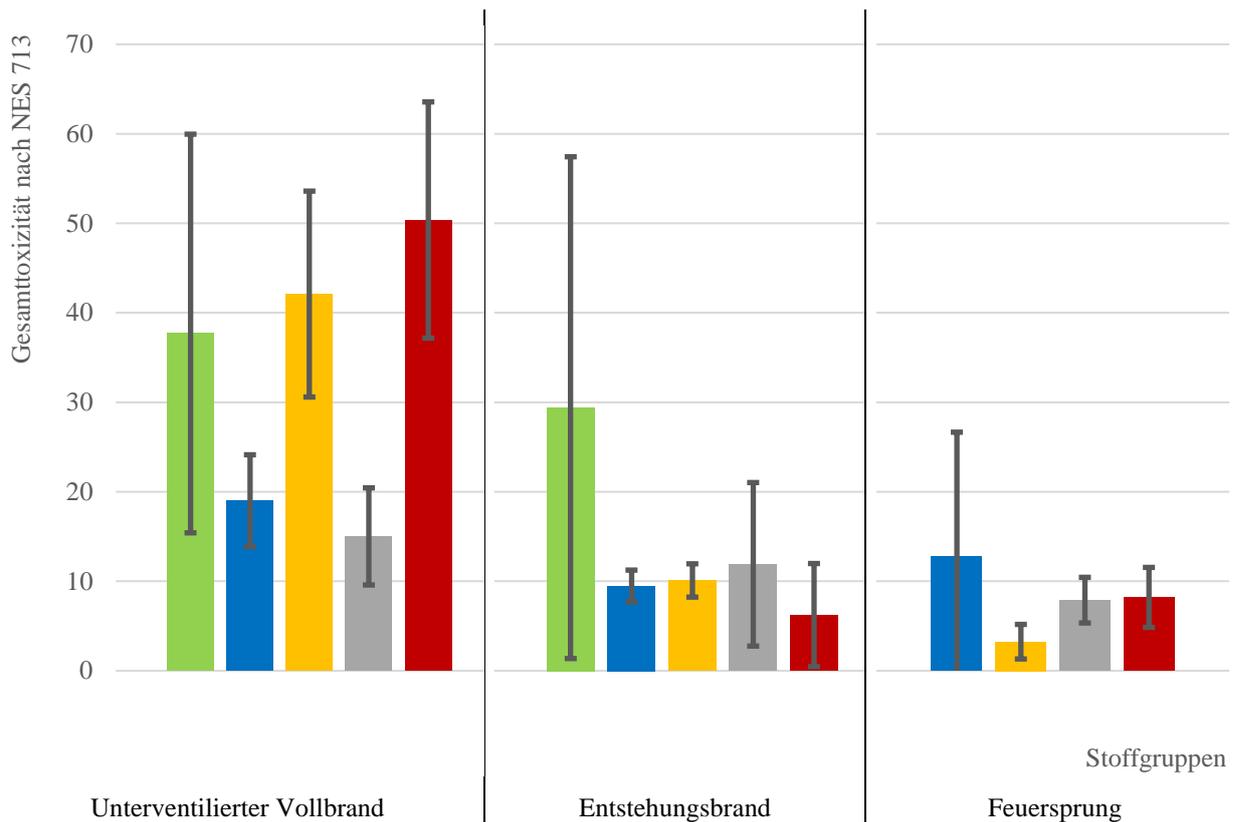


Abbildung 8.6: Vergleich der Brandgastoxizitäten, unterschieden nach Brandgutgruppen und Brandzuständen (Grün: Aminosäuren, Peptide und kleine, stickstoffhaltige Moleküle; blau: polymere Naturstoffe; gelb: Polyamide; grau: PUR und PIR; rot: acrylnitrilbasierte Polymere), mit Angabe der erwartbaren Streuung innerhalb dieser Gruppe in absteigender Folge der Brandphasentoxizität

Hierbei fallen verschiedene Trends auf. Während des Entstehungsbrandes geht im Mittel ein ungewöhnlich großes Risiko von kleinen stickstoffhaltigen Molekülen aus, natürliche und künstliche Polymere sind sämtlich im Bereich eines Toxizitätsindex von 10. Polymere Naturstoffe und Polyamide zeigen hierbei nur eine geringe Schwankungsbreite. Acrylnitrilbasierte Polymere sind teils ungewöhnlich untoxisch. Dies verhält sich im unterventilierten Vollbrand entgegengesetzt. Hier zeigt diese Brandgutgruppe die höchste Toxizität. Polyamide und Aminosäuren, Peptide und Nucleotide zeigen ebenfalls mit gemittelten Indices um die 40 außergewöhnlich hohe Werte. Beim Feuersprung liegen die Werte bei PA, PUR/PIR und auch bei polymeren Naturstoffen – soweit Federn mit ihrem ungewöhnlich hohen Toxizitätspotential unberücksichtigt bleiben – niedriger als in den anderen Brandphasen. Acrylnitrilbasierte Polymere liegen hier im gleichen Bereich wie beim Entstehungsbrand. Kleinere Moleküle ließen sich diesbezüglich nicht untersuchen, sie stellen jedoch im angenommenen Szenario des Cone-Kalorimeters ohnehin kein passendes oder normkonformes Brandgut dar.

Verglichen mit Daten und Aussagen der Literatur (Tab. A.6) zeigt sich hier einerseits eine starke Streuung innerhalb der Literaturdaten und abgeleiteten Aussagen, andererseits sind viele der dort getroffenen Aussagen nicht deckungsgleich mit Untersuchungsergebnissen dieser Arbeit. So sollen Wolle und Seide einige der toxischsten Brandgüter im Entstehungsbrand darstellen, während von PA hier ein geringeres Risiko ausgehen soll [9]. Nach eigenen Untersuchungen ist die Toxizität dieser Brandgüter jedoch beim simulierten Entstehungsbrand nahezu gleich und stets im Bereich von 10 ± 2 (NES 713).

Auffällig beim Vergleich mit Literaturdaten zur Toxizität bzw. den aus Literaturangaben errechneten Toxizitäten (vgl. Abbildung 4.10 bzw. Tabelle A.6) ist, dass teils deutliche Abweichungen zu den selbst ermittelten Daten auftreten. Die Toxizitätsdaten der acrylnitrilhaltigen Copolymere sind in der Literatur geringfügig höher als jene, die bei Entstehungsbrand und Feuersprung errechnet werden, die registrierten Versuchsdaten während des unterventilierten Vollbrandes sind über 300 % höher als die Literatur vermuten lässt, sodass aus Literaturdaten eine deutliche Unterschätzung der Gefährdung resultieren würde. Für diese Brandphase liegt nur PAN gemäß der Literatur korrekt oder sogar zu hoch. Die Polyamide hingegen werden aus Literaturdaten nur beim unterventilierten Vollbrand korrekt dargestellt, während die Literatur dieser Gruppe in besser ventilerten Brandphasen eine zu hohe Toxizität zuordnet. PUR und PIR werden zumindest in der Größenordnung durch die Literatur mit den ermittelten Daten übereinstimmend abgebildet. Auch die Naturstoffe sind in der Literatur inkorrekt dargestellt, wie bereits in Kapitel 6.2.4 dargelegt. Dies ist besonders insofern kritisch, als dass oft hieraus bestehende Wohntextilien (z.B. Wolldecken, Daunenfüllungen) schon im Schwelbrand (z.B. durch Zigaretten, Kerzen) nach Ergebnissen dieser Arbeit ein hohes Risiko trotz geringer am Brand beteiligter Masse darstellen. Leder ist hierbei als weniger kritisch anzusehen.

Stets sind die stickstoffhaltigen, anorganischen Gifte für die Toxizität bestimmend – CO erhöht zwar den Toxizitätswert ebenfalls, jedoch sind NH_3 und vor allem HCN durchgehend, anders als in der Literatur [62] angenommen, dominierend. NH_3 ist nach Ergebnissen dieser Arbeit in der Literatur deutlich unterschätzt, da es bei raumbrandüblichem Sauerstoffangebot (im Gegensatz zu Aussagen der Literatur [81]) sowohl in toxischen Mengen auftritt als auch aufgrund reizender Eigenschaften fluchtbehindernd wirkt. Da die letztgenannten Gase bei den meisten Brandgütern im Feuersprung vermindert gebildet werden erklärt sich somit auch die hier geringere Brandguttoxizität. Der Literatur teils widersprechend ist die nur sehr geringe Abhängigkeit der HCN-Ausbeuten vom Sauerstoffangebot – nur bei vollständig fehlendem Sauerstoffangebot in der TGA verändert sich die HCN-Menge, schon bei 1-2 Vol.% Sauerstoffanteil in der Atmosphäre tritt praktisch keine Abhängigkeit der Ausbeute mehr auf. Stickoxide werden im Labor nur geringfügig nachgewiesen, sodass diese Spezies praktisch keinen Einfluss auf die Toxizität nehmen. Bei Großbrandversuchen liegen die Werte bei den meisten Brandgütern geringfügig höher, jedoch weiterhin in der gleichen Größenordnung (ca. 1,5 – 7,5 mg NO /g Brandgut, 0,03 – 0,6 mg NO_2 /g Brandgut, 0,2 – 2,4 mg N_2O /g Brandgut). Dies korrespondiert mit den hierbei auch ungewöhnlich niedrigen CO-Ausbeuten, das Szenario ist somit hier ungewöhnlich gut ventiliert; trotzdem sind bei Brandgütern wie PUR und Copolymeren des Acrylnitrils die Rauchdichten passend zu den Versuchsdaten ungewöhnlich hoch. Die errechnete Toxizität liegt auch unter diesen ungewöhnlich günstigen Bedingungen über dem kritischen Wert von 1.

Das gemeinsame Auftreten von CO und HCN erhöht das tödliche Risiko um das Zehnfache, zusätzliche inhalative Noxen aus der Gruppe der Reizgase bedrohen den Patienten nach seiner Rettung noch mit mehrstündiger Verzögerung durch ein toxisches Lungenödem – dies wird durch die fluchtbehindernde Wirkung von HCN und somit längere Exposition begünstigt, auch wenn eine Atemdepression auftritt. [222] Damit geht von stickstoffhaltigen Brandgütern eine ungewöhnlich hohe Gefährdung aus.

Für eine Beurteilung der tatsächlichen Toxizitätsgefahr bei einem realen Brand reicht eine auf Toxizitätspotenzialen basierende Materialklassifizierung jedoch nicht aus, da weder Brandsituation (z.B. die Geometrie des Brandobjektes, Bespannung mit Stoffen, Zutrittsmöglichkeiten Sauerstoff), Wechselwirkungen, noch die verbrannten Materialmengen berücksichtigt werden. Die Gefährdung durch toxische Rauchgase während eines Brandes hängt nicht nur vom toxischen Potenzial der am Brand beteiligten Produkte ab, sondern wächst mit zunehmender Erzeugungsgeschwindigkeit und Menge der Rauchgase. Auch längere Expositionszeiten durch verringerte Fluchtgeschwindigkeiten sind bedeutsam. Aus diesem Grund müssen weitere

Parameter berücksichtigt werden, die – wie die Brandfolgeprodukttoxizität selbst – sowohl materialspezifischen als auch szenarioabhängigen Einflüssen unterliegen [223] [224]. Beispielsweise zeigt zwar die Entstehungsbrandphase gemäß den vorliegenden Untersuchungen eine teils dem bekanntermaßen kritischen unterventilierten Vollbrand vergleichbare Toxizität, jedoch sind die umgesetzten Brandgutmassen bei einem typischen Brand stark unterschiedlich verteilt – sodass die Phase des Feuersprungs trotz vergleichbar geringer Brandguttoxizität im Kontext des Gesamtbrandes nicht nur für die Ausbreitung des Brandes bestimmend, sondern auch für die Toxizität und Fluchtbehinderung durch Verrauchung in frühen Brandphasen oftmals relevant ist. Dies setzt sich bis zum üblichen Eintreffzeitpunkt der Feuerwehr fort. Erst im Bereich dieses Zeitpunkts ist, eine frühzeitige Entdeckung vorausgesetzt, mit dem Übergang in den unterventilierten Vollbrand mit zwar verringerten Abbrandraten, jedoch höheren Brandgastoxizitäten zu rechnen, sodass der Eingriff der Feuerwehr oft innerhalb der ersten Minuten dieser besonders toxischen Phase geschehen muss.

Die Rußausbeuten der stickstoffhaltigen Brandgüter, welche nur beim Feuersprung ermittelt wurden, unterscheiden sich dabei maßgeblich – hier wird erstmals klar deutlich, dass von praktisch allen Kunststoffen eine deutlich höhere Gefährdung als von Naturstoffen ausgehen kann. Die acrylnitrilbasierten Polymere, vorrangig die extrem rußlastigen Copolymere, stechen dabei besonders hervor. Auch PUR und PIR liegen im Bereich der dreifachen Rußausbeuten verglichen mit Naturstoffen, somit resultieren geringe Brandgutmengen dieser Stoffe bereits in einer enormen Verrauchung und entsprechender Fluchtbehinderung. Dies entspricht den Angaben der Literatur [134]. Auch kann der Ruß als Vehikel für toxische Stoffe zur Inkorporation und zur Verschleppung von Kontaminationen führen. Dieser Effekt kann durch ein Rechenmodell kaum ausreichend erfasst werden, somit kann hierin ein Grund für die hohe postulierte Toxizität bzw. Gefährdung von Kunststoffen im Brandfall gesehen werden.

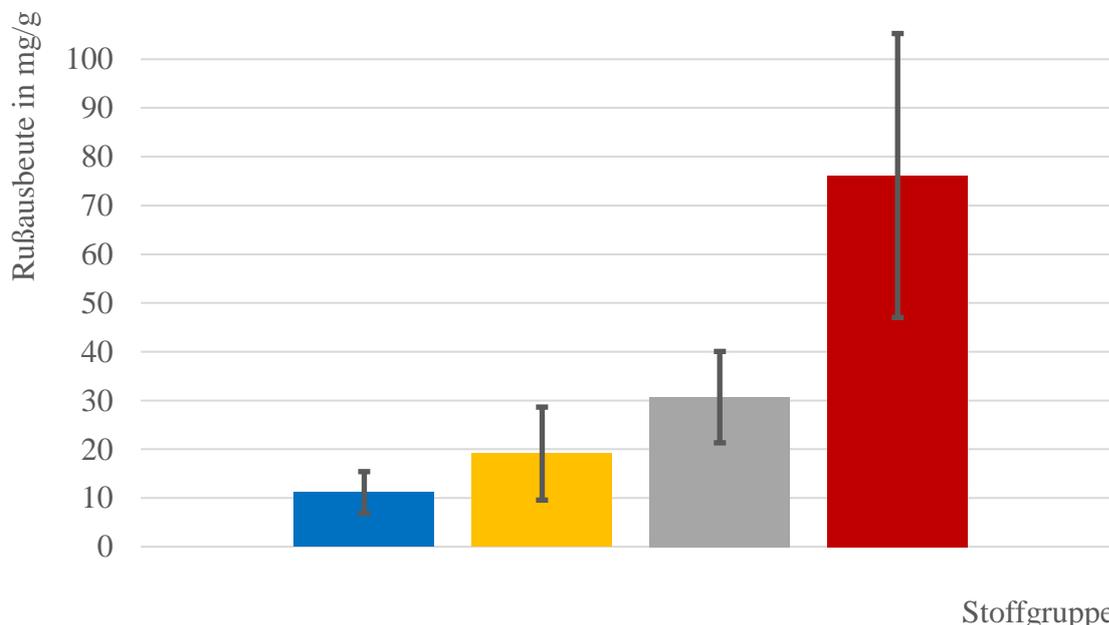


Abbildung 8.7: Vergleich der Rußausbeuten, unterschieden nach Brandgutgruppen (Blau: Naturstoffe; gelb: Polyamide; grau: PUR und PIR; rot: acrylnitrilbasierte Polymere)

Weiterhin findet in den errechneten Toxizitäten der Einfluss eher chronisch wirkender Stoffe wie Acridin und Benzol weitgehend keine Berücksichtigung. Diese Stoffe werden, wie in Kapitel 8.3 aufgeführt, jedoch in Mengen und mit großer Varianz emittiert und wirken beispielsweise kanzerogen und genotoxisch; gerade die PAK (vgl. Tabelle A.5), PANK und vergleichbare Stoffe wirken teils ungewöhnlich stark [71] – und können an Ruß gebunden, hiermit verteilt und inhaliert bzw. dermal aufgenommen werden. Sowohl Wirkung (vgl. Kapitel 4.2.2) als

auch das spezifische Szenario mehrfacher, durch Kontamination oder berufliche Tätigkeit hervorgerufener, Exposition bietet für diese Stoffe noch weitergehendes Forschungspotenzial.

Die Unterschiedlichkeit des Brandverhaltens der betrachteten Brandgüter führt somit zu einer erhöhten Komplexität bei der Betrachtung der Brandguttoxizität, zumal auch das Brandverhalten selbst – etwa das Zündverhalten (in folgender Abbildung über den FIGRA gegenübergestellt), die PHRR und die Gesamtwärmefreisetzung – eigene Risiken, etwa die Zündung weiteren Materials, den raschen Abbrand und auch Wärme im Brandraum, nach sich ziehen.

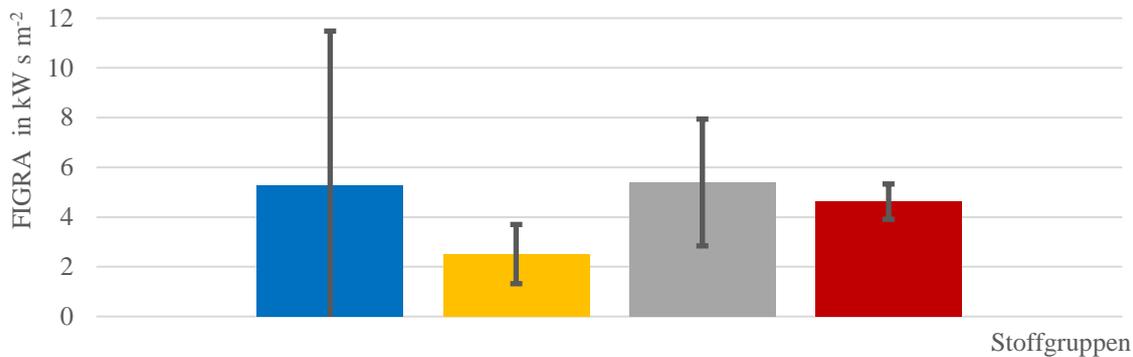


Abbildung 8.8: Vergleich des FIGRA, unterschieden nach Brandgutgruppen (Blau: Naturstoffe; gelb: Polyamide; grau: PUR und PIR; rot: acrylnitrilbasierte Polymere)

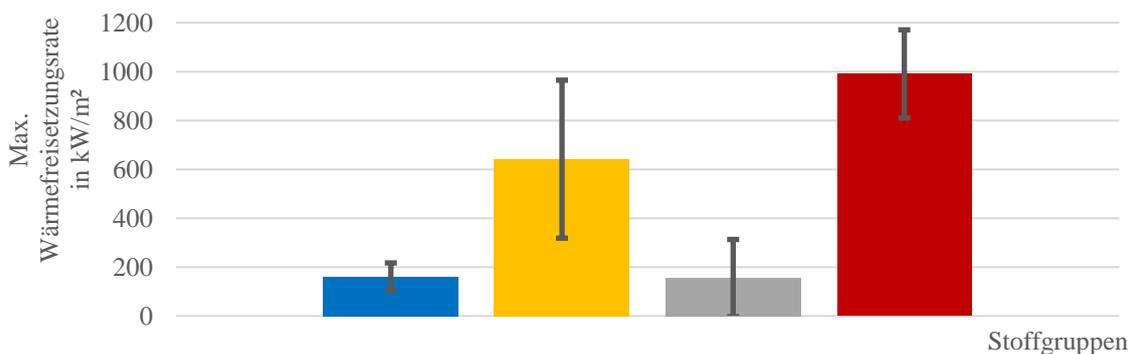


Abbildung 8.9: Vergleich der PHRR, unterschieden nach Brandgutgruppen (Blau: Naturstoffe; gelb: Polyamide; grau: PUR und PIR; rot: acrylnitrilbasierte Polymere)

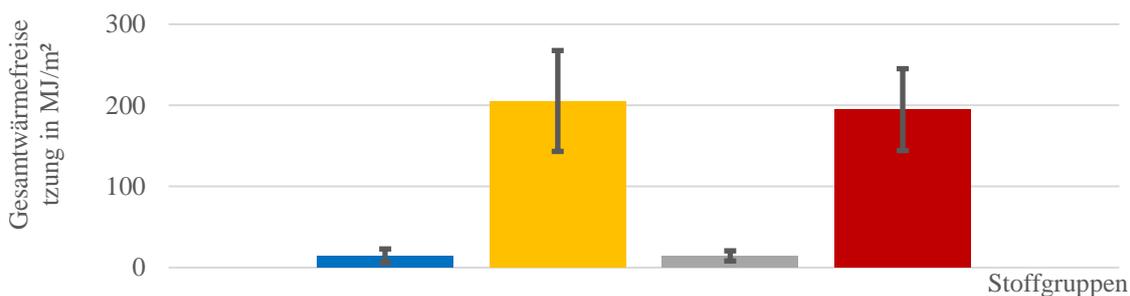


Abbildung 8.10: Vergleich des THR, unterschieden nach Brandgutgruppen (Blau: Naturstoffe; gelb: Polyamide; grau: PUR und PIR; rot: acrylnitrilbasierte Polymere)

Hierdurch sind verschiedene Trends – welche aufgrund der Mittelung der betrachteten Brandgüter und der resultierenden brandgutgruppeninternen Streuung nur allgemeiner Natur sein können – erkennbar. Naturstoffe, PIR und PUR zeigen vergleichsweise hohe FIGRA-Werte, jedoch einen geringen PHRR und THR. Sie zünden also eher schnell und erreichen früh die maximale Wärmefreisetzung, erzielen jedoch insgesamt nur geringe Werte pro m², was auch mit der niedrigen Dichte dieser Brandgüter zusammenhängt. Die Thermoplasten der PA und

acrylnitrilbasierten Polymere ähneln sich bei PHRR und THR stark. PA neigt zu einer langsameren Zündung.

Insgesamt zeigen die das Brandverhalten charakterisierenden Daten, wird der Faktor der unterschiedlichen Dichte berücksichtigt, ein recht ähnliches Verhalten aller stickstoffhaltigen, polymeren Brandgüter. Beispielsweise die PHRR wird durch Flammschutzmittel effektiv verringert, sodass die Wirkung hier klar erkennbar ist. Gleichzeitig zeigen flammschutzmittelhaltige Polymere, entgegen herkömmlicher Annahmen, bei den simulierten Brandumgebungen nur selten signifikant höhere Toxizitäten – oftmals fällt sie sogar eher niedrig aus. Daher ist ein Flammschutz der Brandgüter anzustreben, da hierdurch auch die Abbrandrate und somit die Freisetzungsrate von toxischen Brandfolgeprodukten verringert wird.

8.5 Reflexion der Zielsetzung dieser Arbeit

Vor dem Hintergrund der gewonnenen und in Ergebnissen und Diskussion, auch vor dem Hintergrund der Literatur, dargelegten Erkenntnisse können die eingangs im Kapitel 3.2 aufgestellten Hypothesen bewertet werden. Generell wurden neue, teils den Literaturangaben entgegengesetzte Erkenntnisse zum Zusammenhang zwischen der Bindungssituation in stickstoffhaltigen Brandgutklassen und ihrem Thermolyseverhalten bzw. entstehenden Brandfolgeprodukten generiert. Primär ließen sich Freisetzungsraten bzw. Auftreten von Einzelsubstanzen und Substanzklassen bei realitätsnahen Brandbedingungen eines simulierten Raumbrandes ermitteln, sowie hieraus Zersetzungspfade ableiten.

Die Hypothese der grundsätzlich erhöhten Gefährdung durch Kunststoffe, basierend auf einigen Literaturstellen, wird anhand der notwendigerweise nur stichprobenartig gewählten Brandgüter und simulierten Brandsituationen innerhalb dieser Arbeit, sowie durch einige Literaturberichte, weitgehend falsifiziert. Teils zeigen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen künstlichen und natürlichen Brandgütern, oftmals bestehen eher Abhängigkeiten von Faktoren wie der Brandsituation, ob ein Kunststoff oder Naturstoff eine größere Gefährdung darstellt. Die Brandtoxizität selbst ist nur in Einzelfällen sowie unter bestimmten Bedingungen signifikant unterschiedlich, das Brandverhalten (z.B. HRR, PHRR, THR) und die Rauchentwicklung sind eher (soweit in den Brandphasen bestimmbar) als unterscheidende Merkmale anzusehen.

Auch bestätigen sich somit Teile der eigenen Hypothesen – die Gefährdung hängt insbesondere von der Brandsituation und sekundär dem sich aus brandgutspezifischen Eigenschaften (z.B. Stickstoffgehalt, Brandgutklasse) ergebenden Potentialen zur Bildung toxischer Brandfolgeprodukte ab. Weniger klar kann einzelnen Zersetzungsreaktionen oder direkt aus der Bindung in Polymeren auf die Gefährdung geschlossen werden. Hierdurch ist die Annahme legitim, dass zumindest die Hypothese der Literatur als falsifiziert anzusehen ist und bis zur Feststellung gegenteiliger Hinweise vorläufig die vorgeschlagene Theorie anwendbar ist.

Die Annahme zu entstehenden stickstoffhaltigen Brandfolgeprodukten und deren Relevanz in den Brandphasen Entstehungsbrand und (unterventilierter) Vollbrand bestätigt sich. NO_x spielen unter Realbrandbedingungen nur eine sehr geringe Rolle, hingegen sind HCN und NH_3 oft maßgeblich und anteilig betrachtet für den größten Teil der vom Brandgut ausgehenden akuten Toxizität verantwortlich. Nitrile, stickstoffhaltige Heterocyclen bzw. PANK und – in geringerem Ausmaß – Amine, Amide und Aniline entstehen im Gegensatz zu Nitroverbindungen regelmäßig und sind oftmals literaturbekannte, teils stark wirkende CMR-Stoffe.

Die Hypothese eines Zusammenhangs zwischen Monomeren bzw. verschiedenen Brandguteigenschaften und dem Brandverhalten bzw. den Emissionen eines Brandguts kann vor dem Hintergrund vorliegender Daten nicht belegt werden. Mögliche Regelmäßigkeiten bestehen nur in einzelnen Situationen und werden meist von den Brandbedingungen überlagert.

9 Fazit

Werden verschiedene stickstoffhaltige Brandgüter unter simulierten Brandzuständen wie Entstehungsbrand, Feuersprung und unterventiliertem Vollbrand betrachtet, so zeigen sich Unterschiede im Brandverhalten und dem Spektrum bzw. den Ausbeuten an verschiedenen Brandfolgeprodukten. Insgesamt dominieren toxische Brandfolgeprodukte wie HCN, NH₃ und CO insbesondere im unterventilierten Vollbrand, aber auch im Entstehungsbrand. Auch chronisch toxisch wirkende Stoffe entstehen hierbei vermehrt und sind in Teilen für das jeweilige Brandgut bzw. die Brandgutgruppe spezifisch. Produkte vollständiger Oxidation entstehen vornehmlich beim Feuersprung oder zum Beginn des Entstehungsbrandes. Deren Ausbeuten und Freisetzungsraten sind in dieser Arbeit aufgeführt und für weitergehende Betrachtungen und numerische Simulationen nutzbar. Hieraus lassen sich Aussagen zur sicherheitstechnischen Beurteilung ableiten – diese unterscheidet sich jedoch sowohl bezüglich der Toxizität während verschiedener Brandphasen als auch bezüglich des Zündungs- und physikalischen Brandverhaltens.

Mit Hilfe von Literaturdaten und eigenen Experimenten können einige Verhaltensweisen bzw. Zersetzungspfade stickstoffhaltiger Brandgüter nachvollzogen werden, wobei sich nur in wenigen Fällen Gesetzmäßigkeiten über die gesamte Brandgutkohorte dieser Arbeit hinweg zeigen. Vielmehr sind Bindungssituation, Art der stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen, sowie ggf. Additive für die Thermolyse entscheidend. Insbesondere bei den kleinen stickstoffhaltigen Molekülen und den darauf basierenden natürlichen Brandgütern können auch individuelle Zersetzungsreaktionen, welche primär unter pyrolytischen Bedingungen das Zersetzungsverhalten bestimmen, hergeleitet werden. Jedoch korrespondieren die Verhaltensweisen der Monomere nicht mit jenen der darauf basierenden Polymere, noch bestehen größere Ähnlichkeiten zwischen ähnlich aufgebauten Brandgütern natürlichen und künstlichen Ursprungs. Weiterhin auffällig ist die Diskrepanz zwischen Ausbeuten und postulierten Zersetzungspfaden der Literatur – auch, jedoch in geringerem Ausmaß, jenen unter thermooxidativen Bedingungen – und tatsächlich nachweisbaren Verbindungen, ermittelten Ausbeuten und dem Thermolyseverhalten. Ein Beispiel hierzu ist der gänzlich ausbleibende Nachweis von Caprolactam bei PA.

Durch die realitätsnäheren Bedingungen der Thermooxidation kommt es – verglichen zur in der Literatur häufig untersuchten Pyrolyse – vermehrt zu weiteren Reaktionen u.a. mit Radikalen, sodass hier sprunghaft die Anzahl möglicher Abläufe ansteigt und eine Nachverfolgung auf der molekularen Ebene nicht möglich ist. Bei der Brandentstehungsphase dominieren eher Brandgutspezifika, im Vollbrand werden vermehrt brandphasen- und brandgutgruppenspezifische Brandfolgeprodukte gebildet. Hier zählen eher Anteile an Atomen wie Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff im Molekül als deren spezifische Bindungssituation, mit wenigen, bei den jeweiligen Brandgutgruppen herausgehobenen Unterschieden. Beim Feuersprung ist die Oxidation weitgehend vollständig, nur durch Untersuchung des Rußes könnten gegebenenfalls spezifische, organische Brandfolgeprodukte festgestellt werden. Aufgrund der weitgehend vollständigen Umsetzung ist hier kaum ein Rückschluss auf Reaktionspfade möglich.

Aus allen Daten geht hervor, dass vor allem ein signifikanter Unterschied zwischen den Verhaltensweisen kleiner Moleküle und der Polymere besteht, weniger zwischen künstlichen und natürlichen Brandgütern. Peptide wie Glycylglycin ermöglichen das Studium des Übergangs zwischen den unterschiedlichen Arten.

9.1 Ausblick

Aus den Untersuchungen dieser Arbeit ergibt sich die Notwendigkeit zukünftiger, weiterer Versuchsreihen. Näher betrachtet werden sollten hierbei die Brandrückstände und die partikulären Emissionen stickstoffhaltiger Brandgüter verschiedener Brandzustände – hierzu wären beispielsweise Elementaranalysen, Flüssigextraktion und anschließende Vermessung mittels chromatographisch-massenspektrometrischer Methoden denkbar. Erste diesbezügliche Untersuchungen mittels Flüssigchromatographie aus Brandfolgeprodukten des simulierten unterventilierten Vollbrands zeigen Hinweise auf unterschiedliche, hochmolekulare PAK und PANK. Da Rauch sowohl für die chronische Toxizität wie auch die Umweltbelastung Auswirkungen zeigt und auch als Trägersubstanz für eine Vielzahl von kanzerogenen Stoffen dient könnten die Untersuchungen sowohl beim Umgang mit Kontaminationen, als auch bei der Einschätzung von Löschabwässern hilfreich sein.

Auch apparative Weiterentwicklungen bieten ein hohes Potential. Einerseits bietet die Erzeugung von Brandfolgeprodukten im Labormaßstab weiterhin Möglichkeiten zur Verbesserung – oftmals sind Brandgutmengen für die Untersuchungen von Spurenkomponenten ebenso limitierend wie die fehlende Möglichkeit zur externen Zündung (z.B. Zündfunken) vergleichbar eines Cone-Kalorimeters. Hierzu könnten Makro-TGA (mit Probemassen > 5g) entsprechend modifiziert werden. Da zur Erzeugung von Brandfolgeprodukten eine exakte Temperaturkontrolle unwesentlicher ist kann dieser Nachteil größerer Proben gegebenenfalls akzeptiert werden. Auch die Zudosierung von Wasser oder CO, CO₂ und anderen Brandfolgeprodukten in das Reaktionsgas können weitere Möglichkeiten zur Untersuchung bieten. Der vollständige Austausch des Intergases Stickstoff durch beispielsweise Argon böte die Möglichkeit zur Untersuchung der N₂-Entwicklung und somit einer vollständigeren Untersuchung des Stickstoffinventars. Mikroskopische Untersuchungen (z.B. mittels temperaturbeständiger Endoskope) oder gar ATR-IR- und RAMAN-Untersuchungen der festen Phase („in-line“) während der Zersetzung bieten weiteren Einblick in spezielles Brandgutverhalten (z.B. Intumeszenz) oder die Zersetzungspfade. Probenahmen zu einzeln ansteuerbaren Temperaturbereichen wie in dieser Arbeit angewandt sind vergleichsweise wenig zeitaufgelöst, auch wenn bereits hier eine hohe Aussagekraft generiert werden konnte. Potential bietet ebenfalls EGA-GC/MS, also eine massenspektrometrische Messung nach Vortrennung. Hier wird die Überlagerung deutlich reduziert und die Nachweisgrenze in der Regel stark verbessert. Entsprechende Kopplungssysteme, welche jedoch bei hoher Messfrequenz geringere Trennleistungen oder nur wenige Messungen nach Adsorption ermöglichen, sind kommerziell erhältlich.

Die sichere, temperaturstabile Zwischenlagerung der Brandfolgeprodukte nach Erzeugung (z.B. in einer aus inertem Material bestehenden, auf 180-200 °C temperierten Kammer mit Umwälzung) kann sowohl für die Probenahme für chromatographische Systeme unabhängig vom Brandexperiment selbst genutzt werden, als auch zur Erprobung weiterer mobiler Messtechnik (z.B. Prüfröhrchen, GC-PID, mobile GC-MS) dienen. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit in Verbindung mit der VCI-Verbrennungsapparatur experimentell genutzt – hierzu wurden größere Probemengen durch wiederholten Einwurf verbrannt und anschließend in eine beheizbare, emaillierte Stahlkammer mit Ventilator, Silikondichtungen und verschließbarer Probenahmeöffnung eingeleitet. Wiederholte Probenahmen über eine Dauer von ca. 10 Minuten nach Erzeugung und Durchmischung zeigten bei mittel- und schwerflüchtiger Organik, BTEX (Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol), NH₃ und HCN, sowie Kohlenoxiden mögliche Fehler im Bereich der messtechnischen Abweichung des Verfahrens. Überlagerungen aufgrund geringer Trennkapazitäten ließen sich durch weitere Sensoren bzw. PIDs (Photoionisationsdetektoren) mit abweichender Ionisationsenergie kompensieren, indem das unterschiedliche Ansprechver-

halten rechnerisch ausgewertet und vorkalibrierten Analyten zugeordnet wird. Dies bietet ebenfalls ein hohes Potential zur Kopplung mit SPME, wie bereits für die TGA-EGA literaturbekannt. Diese langzeitige Exposition ist ebenfalls geeignet, um eingespannte Textilproben mit Brandgasen vergleichbar eines realen Feuerwehreinsatzes zu beaufschlagen. Anschließend können z.B. Dekontaminations- und Waschverfahren auf ihre Extraktionsfähigkeit hin untersucht werden. Durch Weiterentwicklung der apparativen Gegebenheiten kann auch eine Vielzahl weiterer Erprobungen – etwa der Effekt quellenferner thermischer Aufbereitung von Brandfolgeprodukten auf deren Zusammensetzung – studiert werden. Eine solche Atmosphäre wäre, analog zu Verfahren vergangener Toxizitätsuntersuchungen, auch zur Exposition weiterer Bioassays ähnlich der Leuchtbakterien, jedoch mit erhöhter Aussagekraft für den Menschen (z.B. Lungengewebe, ggf. mit künstlicher Filterung analog des Atemapparates) geeignet. Weitere Informationen hierzu können auch der Bachelorthesis von Fabian Müller entnommen werden, in welcher diese Apparatur zur Kontamination von Feuerwehruniformteilen genutzt wurde.

10 Anhänge

10.1 Versuchsdaten

Die Versuchsdaten sind digital im Anhang in nach Brandphase und Brandgutgruppe geordneter Form enthalten.

10.2 Vorarbeiten

Zum dargelegten Promotionsvorhaben wurden bereits verschiedene Vorarbeiten veröffentlicht oder wurden zur Veröffentlichung akzeptiert und werden einem internationalen Fachpublikum präsentiert. Hierbei wurde teilweise ein peer-review-Prozess durchlaufen. Diese Beiträge befassen sich mit dem Brandverhalten von Aminosäuren und Polyamiden.

- Schaberg, Alexander; Wroblowski, Robert; Goertz, Roland (2018): Comparative study of the thermal decomposition behaviour of different amino acids and peptides. In: J. Phys.: Conf. Ser. 1107, S. 32013.
- Schaberg, Alexander; Albat, Markus Alexander; Goertz, Roland (2019): Analytik des Brandverhaltens kommerzieller, stickstoffhaltiger Polymere in Abhängigkeit der Zusammensetzung und Struktur. Vortrag. 29. Deutscher Flammentag 2019. Bochum, 18.09.2019.
- Albat, Markus Alexander; Schaberg, Alexander; Goertz, Roland (2019): Thermo-oxidative behaviour of polyamides and combustion products. Poster Session. In: Interflam 2019.
- Albat, Markus Alexander; Schaberg, Alexander; Goertz, Roland (2019): Thermo-oxidative behaviour of polyamides and combustion products. Vortrag. In: Nordic Fire & Safety Days 2019.

11 Literaturverzeichnis

- [1] Troitzsch, Jürgen (1982): *Brandverhalten von Kunststoffen. Grundlagen-Vorschr. - Prüfverfahren*. München, Wien: Hanser.
- [2] Suchmaschine für Einzelergebnisse: Referat 14 - Vereinigung zur Förderung des Deutschen Brandschutzes e.V (2020). Online verfügbar unter <https://www.vfdb.de/themen/statistiken>, zuletzt aktualisiert am 18.03.2020, zuletzt geprüft am 18.03.2020.
- [3] Stec, Anna A. (2017): Fire toxicity – The elephant in the room? In: *Fire Safety Journal* 91, S. 79–90. DOI: 10.1016/j.firesaf.2017.05.003.
- [4] Stec, Anna; Hull, Richard (2010): *Fire toxicity*. Oxford: CRC Press. Online verfügbar unter <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10654024>.
- [5] Marquis, Damien M.; Hermouet, Fabien; Guillaume, Éric (2017): Effects of reduced oxygen environment on the reaction to fire of a poly(urethane-isocyanurate) foam. In: *Fire Mater.* 41 (3), S. 245–274. DOI: 10.1002/fam.2378.
- [6] Goertz, Roland (1997): *Analytik und Systematisierung der organischen Brandrauchinhaltsstoffe*.
- [7] Alarie, Yves (2002): Toxicity of fire smoke. In: *Critical reviews in toxicology* 32 (4), S. 259–289. DOI: 10.1080/20024091064246.
- [8] *Fire Engineering: Firefighter Training and Fire Service News, Rescue* (2005): *FLASHOVER AND BACKDRAFT: A PRIMER*. Unter Mitarbeit von C. Flatley. Online verfügbar unter <http://www.fireengineering.com/articles/2005/03/flashover-and-backdraft-a-primer.html>, zuletzt aktualisiert am 02.08.2017, zuletzt geprüft am 02.08.2017.
- [9] Hilado, Carlos J.; Huttlinger, Patricia A. (1981): Toxic hazards from common materials. In: *Fire Technol* 17 (3), S. 177–182. DOI: 10.1007/BF02473094.
- [10] Cornish, H. H.; Hahn, K. J.; Barth, M. L. (1975): Experimental toxicology of pyrolysis and combustion hazards. In: *Environmental health perspectives* 11, S. 191–196. DOI: 10.1289/ehp.7511191.
- [11] Prager, F. H.; Kimmerle, G.; Maertins, T.; Mann, M.; Pauluhn, J. (1994): Toxicity of the combustion and decomposition products of polyurethanes. In: *Fire Mater.* 18 (2), S. 107–119. DOI: 10.1002/fam.810180207.
- [12] Schütze Dich vor den „Toxic Twins“ CO und HCN: Allein gefährlich – zusammen sogar tödlich (2020). Online verfügbar unter https://www.draeger.com/de_ch/Fire-Services/Hot-Topics/Toxic-Twins, zuletzt aktualisiert am 28.03.2020, zuletzt geprüft am 28.03.2020.
- [13] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. (2018): *Brandschutz Vokabular (ISO 13943 2017)*. Berlin.
- [14] Drysdale, Dougal (2011): *An introduction to fire dynamics*. 3rd ed. Hoboken, N.J: Wiley. Online verfügbar unter <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781119975465>.
- [15] Demidow, P. G. (1956): *Die Verbrennung*, VEB Verlag Technik Berlin.
- [16] Bengtsson, L.-G. (2001): *Enclosure Fires*. Swedish Rescue Services Agency.
- [17] Roth, Lutz; Weller, Ursula; Weller-Schäferbarthold, Ursula (1990): *Chemie-Brände. Brandtabellen, Fallbeispiele, Risiken und Vorsorgemaßnahmen*. Landsberg/Lech: ecomed Verl.-Ges.
- [18] Schmiermund, Torsten (2019): *Das Chemiewissen für die Feuerwehr*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [19] Marquis, Damien (2010): *Caractérisation et modélisation multi-échelle du comportement au feu d'un composite pour son utilisation en construction navale*. Thèse de doctorat, Université de Nantes, Ecole des Mines de Nantes.
- [20] Grand, Arthur F.; Wilkie, Charles A. (Hg.) (2000): *Fire retardancy of polymeric materials*. New York: Dekker. Online verfügbar unter <http://www.loc.gov/catdir/enhancements/fy0647/00027950-d.html>.
- [21] Lyon, Richard E.; Marc, L. Janssens (2005): *Polymer Flammability*. Technical Report DOT/FAA/AR-05/14. Washington, DC.

- [22] Deutsche Forschungsgemeinschaft (2018): MAK- und BAT-Werte-Liste 2018. Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Bonn: Wiley-VCH. Online verfügbar unter <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527818396>.
- [23] Hagemann, Philipp (2015): Verhalten der Halogene Fluor, Chlor und Brom bei Verbrennungsprozessen am Beispiel von halogenierten Kunststoffen. Dissertation. Shaker Verlag GmbH.
- [24] Hurley, Morgan J.; Gottuk, Daniel T.; Hall Jr., John R. (Hg.) (2016): SFPE Handbook of Fire Protection Engineering. 3 Bände. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4939-2565-0>.
- [25] Siemens Aktiengesellschaft (2012): Brandschutz-Wegweiser. Technischer Brandschutz und Brandschutzsysteme. Erlangen: Publicis Publ.
- [26] Wirth, Ingo (Hg.) (2021): Kriminalistik-Lexikon. 5., neu bearb. Aufl. Heidelberg: C.F. Müller (Juris Zusatzmodul Justiz Strafrecht, 20). Online verfügbar unter <https://www.juris.de/perma?d=samson-SHJRhjrI-krimiT0000>.
- [27] Leitfaden Ingenieurmethoden des Brandschutzes : vfdb TB 04-01.
- [28] Maclovio, Herrera Salinas (2000): Untersuchung flüchtiger Verbindungen bei der thermischen Zersetzung von stickstoffhaltigen Polymerwerkstoffen.
- [29] Forell, Burkhard (2009): Einteilung, Quellterme und Bewertung der akuten Toxizität von Brandrauch. In: Tagungsband zur 58. vfdb Jahresfachtagung 2009, 25. bis 27. Mai, Mannheim. S. 308-335. Online verfügbar unter https://www.researchgate.net/profile/Burkhard_Forell/publication/310844557_Einteilung_Quellterme_und_Bewertung_der_akuten_Toxizitaet_von_Brandrauch/links/583a02f108ae3a74b49ea3a6/Einteilung-Quellterme-und-Bewertung-der-akuten-Toxizitaet-von-Brandrauch.pdf.
- [30] Warnatz, Jürgen; Maas, Ulrich; Dibble, Robert W. (1997): Verbrennung. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [31] Purser, David A. (2016): Toxic Combustion Product Yields as a Function of Equivalence Ratio and Flame Retardants in Under-Ventilated Fires: Bench-Large-Scale Comparisons. In: *Polymers* 8 (9). DOI: 10.3390/polym8090330.
- [32] Sistovaris, N.; Asshauer, J.; Jeske, V.; Schuster, F. (1989): Combustion processes in laboratory devices - fire simulations using the lambda' concept - extent of formation of hydrocyanic acid and aromatic compounds. In: *Fresenius Z Anal Chem* 334, S. 221–225.
- [33] Wittbecker, F.-W. (2000): Zur szenarioabhängigen Ermittlung und Beurteilung des brandtechnologischen Materialverhaltens, Schriftenreihe Baustofftechnologie und Brandschutz, Heft 9, Bergische Universität Wuppertal
- [34] Dr. Zuzana Giertlová (2013): Vorlesung Konzeptioneller Brandschutz, Technische Universität München
- [35] Brandablauf und Energieumsatz in der Bauphysik (2020). Online verfügbar unter <https://enbau-online.ch/bauphysik/8-3-brandablauf-und-energieumsatz/>, zuletzt aktualisiert am 03.10.2020, zuletzt geprüft am 03.10.2020.
- [36] Dehaan, John D. (2011): Kirk's fire investigation. [Place of publication not identified]: Appleton & Lange.
- [37] Richter, Hans (1999): Brandsimulation durch Mikroverbrennung. Unter Mitarbeit von M. Bahadir. Online verfügbar unter https://publikationsserver.tu-braunschweig.de/receive/dbbs_mods_00001039.
- [38] Scharfel, B.; Hull, T. R. (2007): Development of fire-retarded materials—Interpretation of cone calorimeter data. In: *Fire Mater.* 31 (5), S. 327–354. DOI: 10.1002/fam.949.
- [39] Gann, Richard G.; Babrauskas, Vytenis; Grayson, Stephen J.; Marsh, Nathan D. (2011): Hazards of combustion products: Toxicity, opacity, corrosivity, and heat release: The experts' views on capability and issues. In: *Fire Mater.* 35 (2), S. 115–127. DOI: 10.1002/fam.1043.
- [40] vfdb Vereinigung zur Förderung des Deutschen Brandschutzes e.V (2009): Schadstoffe bei Bränden. vfdb 10/03: 2009-05 (02). Köln: VdS Schadenverhütung Verlag.
- [41] Babrauskas, Vytenis (2016): Heat Release Rates. In: Morgan J. Hurley, Daniel T. Gottuk und John R. Hall Jr. (Hg.): SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, Bd. 1. 3 Bände, S. 799–904.
- [42] Lentini, John J. (2013): Indicators of Trouble. Online verfügbar unter <http://www.firescientist.com/>. <http://www.firescientist.com/Documents/IndicatorsOfTrouble.pdf>, zuletzt geprüft am 06.02.2023.

- [43] Junod, Thomas L.: Gaseous Emissions and Toxic Hazards Associated with Plastics in Fire Situations - A Literature Review (NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION CLEVELAND OH LEWIS RESEARCH CENTER, NASA-E-8549). Online verfügbar unter <https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a305577.pdf>.
- [44] Blagojevic, Milan; Pesic, Dusica (2011): A new curve for temperature-time relationship in compartment fire. In: *Therm sci* 15 (2), S. 339–352. DOI: 10.2298/TSCI100927021B.
- [45] Karlsson, Björn; Quintiere, James G. (2000): Enclosure fire dynamics. Boca Raton, Fla.: CRC Press (Environmental and energy engineering series). Online verfügbar unter <http://www.loc.gov/catdir/enhancements/fy0646/99032642-d.html>.
- [46] Wilk, E., Kotthoff, I. (2012): Der Brand in Räumen Teil 1. *vfdB-Zeitschrift für Forschung Technik und Management im Brandschutz* 4/2012, Ebner Verlag GmbH & Co KG.
- [47] Joos, Franz (2006): Technische Verbrennung. *Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen* : mit 65 Tabellen. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [48] Herrera, M.; Matuschek, G.; Kettrup, A. (2001): Main products and kinetics of the thermal degradation of polyamides. In: *Chemosphere* 42 (5-7), S. 601–607. DOI: 10.1016/S0045-6535(00)00233-2.
- [49] Bräutigam, Andreas (2003): Einflüsse der Brandgutzusammensetzung und der Verbrennungsbedingungen auf die Entstehung mittel- und schwerflüchtiger organischer Brandrauchinhaltsstoffe. Online verfügbar unter <https://hss-opus.ub.rub.de/opus4/files/3225/diss.pdf>.
- [50] Schnabel, Wolfram (1981): Polymer degradation. Principles and practical applications. Reprint 1992. München: Hanser.
- [51] Rogaume, Thomas (2018): Thermal decomposition of solid fuels. Objectives, challenges and modelling. In: *Journal of Physics Conference Series* 1107 (2), S. 22001. DOI: 10.1088/1742-6596/1107/2/022001.
- [52] Troitzsch, Jürgen (Hg.) (2004): *Plastics flammability handbook. Principles, regulations, testing and approval*. 3. ed. Munich: Hanser.
- [53] Briehl, Horst (2021): *Chemie der Werkstoffe*. 4., überarbeitete und erweiterte Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum (Lehrbuch).
- [54] *Fire retardancy of polymeric materials* (2010). 2. ed. Boca Raton, Fla.: CRC Press.
- [55] Erik Dümichen (2016): Einsatz neuer thermoanalytischer Verfahren zur Untersuchung thermischer und thermo-oxidativer Degradationsmechanismen sowie dem Netzwerkaufbau von Polymeren. Berlin. Online verfügbar unter <https://pdfs.semanticscholar.org/e9e1/ba80ac0f7571a06152859cfc495dc3f29d7.pdf>.
- [56] *Menges Werkstoffkunde Kunststoffe* (2011). 6., überarb. und aktualis. Aufl. München: Hanser.
- [57] Chattopadhyay, D. K.; Webster, Dean C. (2009): Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. In: *Progress in Polymer Science* 34 (10), S. 1068–1133. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.06.002.
- [58] Luo, Yu-Ran (2007): *Comprehensive handbook of chemical bond energies*. Boca Raton, Fla: Taylor & Francis. Online verfügbar unter <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10167295>.
- [59] Stec, Anna A.; Hull, T. Richard (2011): Assessment of the fire toxicity of building insulation materials. In: *Energy and Buildings* 43 (2-3), S. 498–506. DOI: 10.1016/j.enbuild.2010.10.015.
- [60] Bussenius, Siegfried (1996): *Wissenschaftliche Grundlagen des Brand- und Explosionsschutzes*. Stuttgart: Kohlhammer (Brand- und Explosionsschutz, 1).
- [61] NIST Chemistry WebBook (2020). Online verfügbar unter <https://webbook.nist.gov/chemistry/>, zuletzt aktualisiert am 03.05.2020, zuletzt geprüft am 03.10.2020.
- [62] Simonson, Margaret; Tuovinen, Heimo; Emanuelsson, Viktor (2000): Formation of Hydrogen Cyanide in Fires. *BRANDFORSK Project* 510-991.
- [63] Goertz, Roland; Gregel, Rüdiger (1997): Untersuchungen zur Charakterisierung von Brandrauch. In: *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.* 9 (6), S. 361–368. DOI: 10.1007/BF02938888.
- [64] Lange C. (2019): *BrandSchutz*, 73, S. 877-889.
- [65] U. S. Environmental Protection Agency: Acute Exposure Guideline Levels (AeGL) – Definitionen. <http://www.epa.gov/oppt/aegl/pubs/define.htm>, zuletzt aufgerufen am 22.03.2015.

- [66] US EPA (2014): Carbon monoxide Results - AEGL Program | US EPA. Online verfügbar unter <https://www.epa.gov/aegl/carbon-monoxide-results-aegl-program>, zuletzt aktualisiert am 05.07.2022, zuletzt geprüft am 05.02.2023.
- [67] NES 713, 2012: Defence Standard 02-713: Determination Of The Toxicity Index Of The Products Of Combustion From Small Specimens Of Materials.
- [68] NES 713, 2000: Defence Standard 02-713: Determination Of The Toxicity Index Of The Products Of Combustion From Small Specimens Of Materials.
- [69] Fire Safety Aspects of Polymeric Materials. Volume 3. Smoke and Toxicity (Combustion Toxicology of Polymers) (2020). Online verfügbar unter <https://ntrl.ntis.gov/NTRL/dashboard/searchResults/titleDetail/ADA114699.xhtml>, zuletzt aktualisiert am 21.03.2020, zuletzt geprüft am 21.03.2020.
- [70] Lohs, Karlheinz; Elstner, Peter (2009): Fachlexikon Toxikologie. 4., überarb. Aufl. Berlin: Springer. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/b138937>.
- [71] Fuhrmann, Günter Fred (2006): Toxikologie für Naturwissenschaftler. Einführung in die Theoretische und Spezielle Toxikologie. Wiesbaden: B. G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8351-9010-8>.
- [72] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (2016): Merkblatt T 055: Gaswarneinrichtungen und -geräte für den Explosionsschutz, Antworten auf häufig gestellte Fragen, Berlin. Online verfügbar unter: www.dguv.de/publikationen, S. 18
- [73] Zuber, Herbert; Ziegler, Klaus; Zahn, Helmut (1957): Notizen: Über den Cystingehalt von Seidenfibroin und Sehnenkollagen. In: Zeitschrift für Naturforschung B 12 (11), S. 734–735. DOI: 10.1515/znb-1957-1116.
- [74] Bansemer, Björn (2004): Ein Modell zur szenarioabhängigen Beurteilung der Rauchgastoxizität. Zugl.: Wuppertal, Univ., Diss., 2003. 1. Aufl. Berlin: Pro BUSINESS.
- [75] Gottuk, Daniel T.; Lattimer, Brian Y. (2016): Effect of Combustion Conditions on Species Production. In: Morgan J. Hurley, Daniel T. Gottuk und John R. Hall Jr. (Hg.): SFPE Handbook of Fire Protection Engineering. 3 Bände, S. 486–528.
- [76] Bußmann, B. (1988): Beurteilung des Brandgeschehens bei Gebäudebränden durch Charakterisierung des Rauchgasstromes Inst. für Bauforschung, RWTH, Aachen.
- [78] Kurzweil, Peter (2013): Toxikologie und Gefahrstoffe. Gifte - Wirkungen - Arbeitssicherheit. 1. Aufl. Haan: Europa-Lehrmittel (Europa-Fachbuchreihe für naturwissenschaftliche und technische Berufe).
- [78] Tsuchiya, Y. (1994): Co/co2 Ratios In Fire. In: Fire Saf. Sci. 4, S. 515–526. DOI: 10.3801/IAFSS.FSS.4-515.
- [79] Wiberg, Egon; Wiberg, Nils; Fischer, Gerd (2007): Lehrbuch der anorganischen Chemie. 102., stark umgearbeitete und verbesserte Auflage. Berlin, New York: Walter de Gruyter.
- [80] Wakefield, J. C. (2010): A Toxicological Review of the Products of Combustion. In: GOV.UK, 01.02.2010. Online verfügbar unter <https://www.gov.uk/government/publications/combustion-products-a-toxicological-review>, zuletzt geprüft am 23.03.2020.
- [81] Kommission für Anlagensicherheit beim Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (2017): KAS-43 - Empfehlungen zur Ermittlung der Mengen gefährlicher Stoffe bei außer Kontrolle geratenen Prozessen. Online verfügbar unter http://uo.f1f37a1bf7b548e2bdb62f666ac0ec20.bodycote-enr.zeta-sw.com/recht/t_regeln/kas/43_ges.htm.
- [82] Wang, Xin; Ren, Qiangqiang; Li, Linna; Li, Shiyuan; Lu, Qinggang (2016): TG–MS analysis of nitrogen transformation during combustion of biomass with municipal sewage sludge. In: J Therm Anal Calorim 123 (3), S. 2061–2068. DOI: 10.1007/s10973-015-4712-z.
- [83] DDBST GmbH (2020): Entropy of Benzene from Dortmund Data Bank. Online verfügbar unter http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/ETP_C31.php, zuletzt aktualisiert am 03.10.2020, zuletzt geprüft am 03.10.2020.
- [84] Frenklach, Michael (2002): Reaction mechanism of soot formation in flames. In: Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (11), S. 2028–2037. DOI: 10.1039/b110045a.

- [85] Abdel-Shafy, Hussein I.; Mansour, Mona S.M. (2016): A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. In: *Egyptian Journal of Petroleum* 25 (1), S. 107–123. DOI: 10.1016/j.ejpe.2015.03.011.
- [86] Andersson, Jan T. (2019): Neue Aromaten auf die Überwachungsliste. In: *Nachr. Chem.* 67 (9), S. 38–41. DOI: 10.1002/nadc.20194088695.
- [87] Habermehl, Gerhard G. K.; Hammann, Peter E.; Krebs, Hans Christoph; Ternes, Waldemar (2008): *Naturstoffchemie. Eine Einführung.* 3., vollst. überarb. und erw. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer (Springer-Lehrbuch). Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-73733-9>.
- [88] D. Dipl. Phys. Hu (2001): „Modellierung und Modellentwicklung der Rußbildung bei hohem Druck in vorgemischten Verbrennungssystemen“, Universität Stuttgart.
- [89] McKenna, Sean Thomas; Hull, Terence Richard (2016): The fire toxicity of polyurethane foams. In: *Fire Sci Rev* 5 (1). DOI: 10.1186/s40038-016-0012-3.
- [90] Wilhelm, M.; Matuschek, G.; Kettrup, A. (2000): Determination of basic nitrogen-containing polynuclear aromatic hydrocarbons formed during thermal degradation of polymers by high-performance liquid chromatography–fluorescence detection. In: *Journal of Chromatography A* 878 (2), S. 171–181. DOI: 10.1016/S0021-9673(00)00266-1.
- [91] Yamamoto, K. (1975): Acute toxicity of the combustion products from various kinds of fibers. In: *Zeitschrift für Rechtsmedizin. Journal of legal medicine* 76 (1), S. 11–26. DOI: 10.1007/bf02116793.
- [92] Weinges, Klaus (1991): *Naturstoffchemie. Mikrobielle, pflanzliche und tierische Naturstoffe.* 2. Auflage. Von P. Nuhn. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1990. 723 S., geb. DM 98.00 - ISBN 3-7776-0473-9. In: *Angew. Chem.* 103 (3), S. 347–348. DOI: 10.1002/ange.19911030338.
- [93] Hodgkin, J. H.; Galbraith, M. N.; Chong, Y. K. (1983): Combustion products from burning wool fabric. In: *Fire Mater.* 7 (4), S. 210–215. DOI: 10.1002/fam.810070409.
- [94] Horn, Florian (2020): *Biochemie des Menschen. Das Lehrbuch für das Medizinstudium.* 8., überarbeitete und erweiterte Auflage.
- [95] Yablokov, V. Ya.; Smel'tsova, I. L.; Zelyaev, I. A.; Mitrofanova, S. V. (2009): Studies of the rates of thermal decomposition of glycine, alanine, and serine. In: *Russ J Gen Chem* 79 (8), S. 1704–1706. DOI: 10.1134/S1070363209080209.
- [96] Lien, Y. C.; Nawas, W. W. (1974): THERMAL DECOMPOSITION OF SOME AMINO ACIDS. Valine, Leucine and Isoleucine. In: *J Food Science* 39 (5), S. 911–913. DOI: 10.1111/j.1365-2621.1974.tb07274.x.
- [97] Hansson, K. (2003): Pyrolysis of poly-L-leucine under combustion-like conditions. In: *Fuel* 82 (6), S. 653–660. DOI: 10.1016/S0016-2361(02)00357-5.
- [98] Ratcliff, M. A.; Medley, E. E.; Simmonds, P. G. (1974): Pyrolysis of amino acids. Mechanistic considerations. In: *The Journal of organic chemistry* 39 (11), S. 1481–1490. DOI: 10.1021/jo00924a007.
- [99] Richmond-Aylor, Amy; Bell, Suzanne; Callery, Patrick; Morris, Keith (2007): Thermal degradation analysis of amino acids in fingerprint residue by pyrolysis GC-MS to develop new latent fingerprint developing reagents. In: *Journal of forensic sciences* 52 (2), S. 380–382. DOI: 10.1111/j.1556-4029.2007.00384.x.
- [100] Schaberg, Alexander; Wroblowski, Robert; Goertz, Roland (2018): Comparative study of the thermal decomposition behaviour of different amino acids and peptides. In: *Journal of Physics Conference Series* 1107, S. 32013. DOI: 10.1088/1742-6596/1107/3/032013.
- [101] Sergei V Levchik; Edward D Weil; Menachem Lewin (1999): Thermal decomposition of aliphatic nylons. In: *Polymer International* 48 (7), S. 532–557. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0126(199907)48:7<532::AID-PI214>3.0.CO;2-R.
- [102] Li, Jie; Wang, Zhiyong; Yang, Xi; Hu, Ling; Liu, Yuwen; Wang, Cunxin (2007): Evaluate the pyrolysis pathway of glycine and glycyglycine by TG–FTIR. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 80 (1), S. 247–253. DOI: 10.1016/j.jaap.2007.03.001.
- [103] Alongi, Jenny; Cuttica, Fabio; Di Blasio, Alessandro; Carosio, Federico; Malucelli, Giulio (2014): Intumescent features of nucleic acids and proteins. In: *Thermochimica Acta* 591, S. 31–39. DOI: 10.1016/j.tca.2014.06.020.

- [104] Tuovinen, Heimo; Blomqvist, Per; Saric, Fikret (2004): Modelling of hydrogen cyanide formation in room fires. In: *Fire Safety Journal* 39 (8), S. 737–755. DOI: 10.1016/j.firesaf.2004.07.003.
- [105] Martens, J. (1983): Aminosäuren, Peptide, Proteine. Von H.-D. Jakubke und H. Jeschkeit. Verlag Chemie, Weinheim - Deerfield Beach, Florida - Basel 1982. 505 S., 116 Abb., 39 Tab., DM 76, -. In: *Chemie in unserer Zeit* 17 (2), S. 66. DOI: 10.1002/ciuz.19830170209.
- [106] Berg, Jeremy M.; Tymoczko, John L.; Stryer, Lubert; Gatto, Gregory J. (2014): *Biochemie*. 7. Auflage, korrigierter Nachdruck. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum (Lehrbuch).
- [107] Kasarda, D. D.; Black, D. R. (1968): Thermal degradation of proteins studied by mass spectrometry. In: *Biopolymers* 6 (7), S. 1001–1004. DOI: 10.1002/bip.1968.360060712.
- [108] Bradbury, J. H.; Peters, D. E. (1972): The Chemical Composition of Wool. In: *Textile Research Journal* 42 (8), S. 471–474. DOI: 10.1177/004051757204200807.
- [109] Ward, W. H.; Binkley, C. H.; Snell, N. S. (1955): Amino Acid Composition of Normal Wools, Wool Fractions, Mohair, Feather, and Feather Fractions. In: *Textile Research Journal* 25 (4), S. 314–325. DOI: 10.1177/004051755502500403.
- [110] Zahn, Helmut; Wortmann, Franz-Josef; Höcker, Hartwig (1997): *Chemie und Aufbau der Wolle*. In: *Chemie in unserer Zeit* 31 (6), S. 280–290. DOI: 10.1002/ciuz.19970310604.
- [111] Corfield, M. C.; Robson, A. (1955): The amino acid composition of wool. In: *The Biochemical journal* 59 (1), S. 62–68. DOI: 10.1042/bj0590062.
- [112] Arun Gupta; Nuruldiyanah Binti Kamarudin; Chua Yeo; Gek Kee; Mohd Yunus (2012): Extraction of Keratin Protein from Chicken Feather. In: *J. Chem. Chem. Eng.* 6. Online verfügbar unter https://www.researchgate.net/profile/Arun_Gupta8/publication/257653646_Extraction_of_Keratin_Protein_from_Chicken_Feather/links/59522acdaca272a343db1f61/Extraction-of-Keratin-Protein-from-Chicken-Feather.pdf.
- [113] McCasland, Wm.E.; Richardson, L. R. (1966): Methods for Determining the Nutritive Value of Feather Meals. In: *Poultry Science* 45 (6), S. 1231–1236. DOI: 10.3382/ps.0451231.
- [114] Lexikon - RÖMPP, Thieme (2023). Online verfügbar unter <https://roempp.thieme.de/home/keywordoftheweek>, zuletzt aktualisiert am 05.02.2023, zuletzt geprüft am 05.02.2023.
- [115] Spearman, R. I. (1966): The keratinization of epidermal scales, feathers and hairs. In: *Biological reviews of the Cambridge Philosophical Society* 41 (1), S. 59–96. DOI: 10.1111/j.1469-185X.1966.tb01538.x.
- [116] Fraser, R. D. Bruce; Parry, David A. D. (2008): Molecular packing in the feather keratin filament. In: *Journal of structural biology* 162 (1), S. 1–13. DOI: 10.1016/j.jsb.2008.01.011.
- [117] Resh, Vincent H.; Cardé, Ring T. (Hg.) (2009): *Encyclopedia of insects*. 2. ed. Amsterdam: Academic Press.
- [118] Albrecht, U.: Dreidimensionale Struktur von Proteinen (Voet Kapitel 7). Yumpu.com, zuletzt aktualisiert am 06.02.2023, zuletzt geprüft am 06.02.2023.
- [119] Rath, Hermann (1963): *Lehrbuch der Textilchemie*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [120] Andersson, Marlene; Johansson, Jan; Rising, Anna (2016): Silk Spinning in Silkworms and Spiders. In: *IJMS* 17 (8), S. 1290. DOI: 10.3390/ijms17081290.
- [121] Plastics Europe, "Plastics - the Facts 2019. An analysis of European plastics production, demand and waste data", online verfügbar unter <https://www.plasticseurope.org/de/resources/publications/1804-plastics-facts-2019>, zuletzt geprüft am: 29.12.2019.
- [122] Löbbecke, Klaus (2008): *Die Chemiefaserindustrie am Standort Deutschland. Struktur, Standortbedingungen und Entwicklungsperspektiven bis 2020*. Düsseldorf: Hans-Böckler-Stiftung (Edition der Hans-Böckler-Stiftung, Unternehmensmitbestimmung und Unternehmenssteuerung Wirtschaft und Finanzen, 227). Online verfügbar unter <http://hdl.handle.net/10419/116452>.
- [123] Domininghaus, Hans; Elsner, Peter; Eyerer, Peter; Hirth, Thomas (2012): *Kunststoffe. Eigenschaften und Anwendungen*. 8., neu bearb. und erw. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer (VDI-Buch). Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-16173-5>.
- [124] Braun, Emil; Levin, Barbara C. (1987): Nylons: A review of the literature on products of combustion and toxicity. In: *Fire Mater.* 11 (2), S. 71–88. DOI: 10.1002/fam.810110204.

- [125] Pielichowski, Krzysztof; Njuguna, James (2005): Thermal degradation of polymeric materials. Shawbury: Rapra Technology. Online verfügbar unter <http://lib.myilibrary.com/detail.asp?id=82358>.
- [126] Felde, Natalia (2005): Gassensor-Detektionsmechanismen für Schwelgase von PA-Granulat und PET-Fasern. Gießen.
- [127] Dümichen, Erik; Eisentraut, Paul; Bannick, Claus Gerhard; Barthel, Anne-Kathrin; Senz, Rainer; Braun, Ulrike (2017): Fast identification of microplastics in complex environmental samples by a thermal degradation method. In: *Chemosphere* 174, S. 572–584. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.010.
- [128] Dümichen, E.; Braun, U.; Senz, R.; Fabian, G.; Sturm, H. (2014): Assessment of a new method for the analysis of decomposition gases of polymers by a combining thermogravimetric solid-phase extraction and thermal desorption gas chromatography mass spectrometry. In: *Journal of chromatography. A* 1354, S. 117–128. DOI: 10.1016/j.chroma.2014.05.057.
- [129] Herrera, M.; Wilhelm, M.; Matuschek, G.; Kettrup, A. (2001): Thermoanalytical and pyrolysis studies of nitrogen containing polymers. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58-59, S. 173–188. DOI: 10.1016/S0165-2370(00)00193-5.
- [130] Nielsen, M.; Jurasek, P.; Hayashi, J.; Furimsky, E. (1995): Formation of toxic gases during pyrolysis of polyacrylonitrile and nylons. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 35 (1), S. 43–51. DOI: 10.1016/0165-2370(95)00898-O.
- [131] Herrera, M.; Matuschek, G.; Kettrup, A. (2000): Thermal Degradation Studies of Some Aliphatic Polyamides Using Hyphenated Techniques (TG-MS, TG-FTIR). In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 59 (1/2), S. 385–394. DOI: 10.1023/A:1010177105297.
- [132] Weil, Edward D.; Levchik, Sergei V. (2016): Flame retardants for plastics and textiles. Practical applications. 2nd edition. Munich, Cincinnati: Hanser Publishers. Online verfügbar unter <http://www.sciencedirect.com/science/book/9781569905784>.
- [133] Zhao, Hongfang; Nam, Paul Ki-souk; Richards, Von L.; Lekakh, Simon N. (2019): Thermal Decomposition Studies of EPS Foam, Polyurethane Foam, and Epoxy Resin (SLA) as Patterns for Investment Casting; Analysis of Hydrogen Cyanide (HCN) from Thermal Degradation of Polyurethane Foam. In: *Inter Metalcast* 13 (1), S. 18–25. DOI: 10.1007/s40962-018-0240-5.
- [134] Singh, Harpal; Jain, A. K. (2008): Ignition, combustion, toxicity, and fire retardancy of polyurethane foams: A comprehensive review. In: *J. Appl. Polym. Sci., NA-NA*. DOI: 10.1002/app.29131.
- [135] Uhlig, Konrad (2006): Polyurethan-Taschenbuch. Mit 34 Tabellen. 3. Aufl. München: Hanser.
- [136] Dipl. Ing. Mayer, F. (2008): Wie entsteht ein Polyurethanschaum? – Grundlagen der PUR-Schaumherstellung-. In: *FSK Magazin Polyurethan*, S. 4-7.
- [137] Abts, Georg (2014): Kunststoff-Wissen für Einsteiger. 2., aktualisierte Aufl. München: Hanser.
- [138] Günther, Martin; Lorenzetti, Alessandra; Schartel, Bernhard (2018): Fire Phenomena of Rigid Polyurethane Foams. In: *Polymers* 10 (10). DOI: 10.3390/polym10101166.
- [139] Leisewitz, André; Kruse, Hermann; Schramm, Engelbert (2001): Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel. Band I: Ergebnisse und zusammenfassende Übersicht. Hg. v. Umweltbundesamt. Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit.
- [140] Du, Mingyang; He, Chunze; Zhou, Canhui (2018): Flame Retardant Effect of Isocyanate Trimer on Polyisocyanurate Foam. In: *JPSE* 1 (1). DOI: 10.24294/jpse.v1i1.320.
- [141] Levchik, Sergei V.; Weil, Edward D. (2004): Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes—a review of the recent literature. In: *Polym. Int.* 53 (11), S. 1585–1610. DOI: 10.1002/pi.1314.
- [142] Leppkes, Reinhard (2003): Polyurethane. Werkstoff mit vielen Gesichtern. 5., überarb. Aufl. Landsberg/Lech: Verl. Moderne Industrie (Die Bibliothek der Technik, 91).
- [143] Terrill, J. B.; Montgomery, R. R.; Reinhardt, C. F. (1978): Toxic gases from fires. In: *Science (New York, N.Y.)* 200 (4348), S. 1343–1347. DOI: 10.1126/science.208143.
- [144] Kulesza, Kamil; Pielichowski, Krzysztof (2006): Thermal decomposition of bisphenol A-based polyetherurethanes blown with pentane. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 76 (1-2), S. 249–253. DOI: 10.1016/j.jaap.2005.12.003.

- [145] Lucas Bustamante Valencia (2009): Experimental and numerical investigation of the thermal decomposition of materials at three scales: application to polyether polyurethane foam used in upholstered furniture.
- [146] Jiao, Lingling; Xiao, Huahua; Wang, Qingsong; Sun, Jinhua (2013): Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TG-FTIR-MS. In: *Polymer Degradation and Stability* 98 (12), S. 2687–2696. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.032.
- [147] Woolley, W. D.; Raftery, M. M. (1975): Smoke and toxicity hazards of plastics in fires. In: *Journal of Hazardous Materials* 1 (3), S. 215–222. DOI: 10.1016/0304-3894(75)80014-8.
- [148] Herrera, M.; Matuschek, G.; Kettrup, A. (2002): Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI. In: *Polymer Degradation and Stability* 78 (2), S. 323–331. DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00181-7.
- [149] Koltzenburg, Sebastian; Maskos, Michael; Nuyken, Oskar; Mülhaupt, Rolf (2014): *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*. Berlin: Springer Spektrum. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-34773-3>.
- [150] Sánchez-Soto, P. J.; Avilés, M. A.; del Río, J. C.; Ginés, J. M.; Pascual, J.; Pérez-Rodríguez, J. L. (2001): Thermal study of the effect of several solvents on polymerization of acrylonitrile and their subsequent pyrolysis. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58-59, S. 155–172. DOI: 10.1016/S0165-2370(00)00203-5.
- [151] Maul, Jürgen; Frushour, Bruce G.; Kontoff, Jeffrey R.; Eichenauer, Herbert; Ott, Karl-Heinz; Schade, Christian (2003): *Polystyrene and Styrene Copolymers*. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*: Wiley.
- [152] Ineos Styrolution, SICHERHEITSDATENBLATT gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH) und Verordnung (EU) Nr. 2015/830. Terluran® ABS Granulate, Natural Materialnummer TER003, 2019.
- [153] Ineos Styrolution, SICHERHEITSDATENBLATT gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH) und Verordnung (EU) Nr. 2015/830. Luran® SAN Granulate Transparent Materialnummer LUR028, 2019.
- [154] Ineos Styrolution, SICHERHEITSDATENBLATT gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH) und Verordnung (EU) Nr. 2015/830. Novodur® ABS Granulat Materialnummer ABS005, 2019.
- [155] Castaldi, Marco J.; Kwon, Eilhann (2005): Thermo-Gravimetric Analysis (TGA) of Combustion and Gasification of Styrene-Butadiene Copolymer (SBR). In: 13th North American Waste-to-Energy Conference. 13th Annual North American Waste-to-Energy Conference. Orlando, Florida, USA, 23.05.2005 - 25.05.2005: ASMEDC, S. 19–27.
- [156] Atreya, Arvind (1998): Ignition of fires. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 356 (1748), S. 2787–2813. DOI: 10.1098/rsta.1998.0298.
- [157] BS ISO TR 9122-4:1996-12-15 Toxizitätsprüfungen von (flüchtigen) Zersetzungsprodukten bei Brandenden. Brandmodell (Prüfofen und Zersetzungsprüfgeräete im Labormassstab) Englischer Titel Toxicity testing of fire effluents. The fire model (furnaces and combustion apparatus used in small-scale testing) Ausgabedatum 1996-12-15
- [158] Babrauskas, Vytenis; Levin, Barbara C.; Gann, Richard G.; Paabo, Maya; Harris, Richard H.; Peacock, Richard D.; Yusa, Shyuitsu (1992): Toxic potency measurement for fire hazard analysis. In: *Fire Technol* 28 (2), S. 163–167. DOI: 10.1007/BF01857942.
- [159] Peeters, Kelly; Ursič, Matija; Tavzes, Črtomir; Knez, Friderik (2021): Review: The Use of Bench-Scale Tests to Determine Toxic Organic Compounds in Fire Effluents and to Subsequently Estimate Their Impact on the Environment. In: *Fire Technol* 57 (2), S. 625–656. DOI: 10.1007/s10694-020-01065-y.
- [160] ISO 19706:2011 (2020). Online verfügbar unter <https://www.iso.org/standard/56864.html>, zuletzt aktualisiert am 24.03.2020, zuletzt geprüft am 24.03.2020.
- [161] DIN 4102-1:1998-05, Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen_- Teil_1: Baustoffe; Begriffe, Anforderungen und Prüfungen.
- [162] Bachmann, U.; Derakshani, N.; Drobig, M. et al. (2016): Empfehlungen für die Probenahme zur Gefahrenabwehr im Bevölkerungsschutz – Zur Analytik von chemischen, biologischen und radioaktiven Kontaminationen. Deutschland, Forschung im Bevölkerungsschutz Band 5, Bundesamt für Bevölkerungsschutz und Katastrophenhilfe, Bonn.

- [163] Lombardi, G. (1980): For Better Thermal Analysis, 2nd ed. International Confederation for Thermal Analysis (ICTA)
- [164] DIN 51006:2005-07, Thermische Analyse (TA)_ - Thermogravimetrie (TG)_ - Grundlagen.
- [165] Haines, Peter; Laye, Peter G.; Warrington, S. B.; Group, Thermal Methods; Heal, G. Roger; Price, Duncan M.; Wilson, Richard (2002): Principles of Thermal Analysis and Calorimetry. Cambridge: Royal Society of Chemistry (RSC Paperbacks, v.29). Online verfügbar unter <https://ebookcentral.proquest.com/lib/gbv/detail.action?docID=1186035>.
- [166] Koch, Erhard (1990): Methoden der Thermischen Analyse. Von W. F. Hemminger und H. K. Cammenga. Springer, Berlin 1989. XVI, 299 S., geb. DM 198.00. — ISBN 3-540-15049-8. In: Angew. Chem. 102 (9), S. 1105. DOI: 10.1002/ange.19901020939.
- [167] DIN 51005:2022-03, Thermische Analyse_(TA)_ - Begriffe; Text Deutsch und Englisch.
- [168] DIN 51007:2019-04, Thermische Analyse_(TA)_ - Differenz-Thermoanalyse_(DTA) und Dynamische Differenzkalorimetrie_(DSC)_ - Allgemeine Grundlagen.
- [169] Brown, Michael E. (2004): Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers (Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry, 1).
- [170] Mettler Toledo GmbH (2013): Bedienungsanleitung - Thermal Analysis Excellence TGA/DSC 1.
- [171] Moser, Jonathan (2019): Masterthesis. Brandtechnologische Charakterisierung von Automobilbränden, Bergische Universität Wuppertal.
- [172] Babrauskas, V. (2002): Ignition of Wood: A Review of the State of the Art. In: Journal of Fire Protection Engineering 12 (3), S. 163–189. DOI: 10.1177/10423910260620482.
- [173] Gunkel, S. (2013): Bachelorthesis. Ermittlung der unterschiedlichen Einflüsse bei Verbrennungs- und Zündprozessen eines Feststoffes, Bergische Universität Wuppertal.
- [174] Materazzi, S.; Vecchio, S. (2011): Evolved Gas Analysis by Mass Spectrometry. In: Applied Spectroscopy Reviews 46 (4), S. 261–340. DOI: 10.1080/05704928.2011.565533.
- [175] Marsanich, Katia; Barontini, Federica; Cozzani, Valerio; Petarca, Luigi (2002): Advanced pulse calibration techniques for the quantitative analysis of TG–FTIR data. In: Thermochemica Acta 390 (1-2), S. 153–168. DOI: 10.1016/S0040-6031(02)00114-4.
- [176] Babrauskas, Vytenis (2016): The Cone Calorimeter. In: Morgan J. Hurley, Daniel T. Gottuk und John R. Hall Jr. (Hg.): SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, Bd. 1. 3 Bände, S. 952–980.
- [177] ISO 5660-1 - 2015-03 - Beuth.de (2020). Online verfügbar unter <https://www.beuth.de/de/norm/iso-5660-1/233235671>, zuletzt aktualisiert am 03.08.2020, zuletzt geprüft am 03.08.2020.
- [178] Twilley, William H.; Babrauskas, Vytenis (1988): User's guide for the cone calorimeter. NBS Special Publication 745.
- [179] Babrauskas, Vytenis (1984): Development of the cone calorimeter? A bench-scale heat release rate apparatus based on oxygen consumption. In: Fire Mater. 8 (2), S. 81–95. DOI: 10.1002/fam.810080206.
- [180] Thornton, W. M. (1917): XV. The relation of oxygen to the heat of combustion of organic compounds. In: The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 33 (194), S. 196–203. DOI: 10.1080/14786440208635627.
- [181] Beyler, C.; Croce, P.; Dubay, C.; Johnson, P.; McNamee, M. (2017): Oxygen consumption calorimetry, William Parker: 2016 DiNenno Prize. In: Fire Sci Rev 6 (1). DOI: 10.1186/s40038-016-0016-z.
- [182] Huggett, Clayton (1980): Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements. In: Fire Mater. 4 (2), S. 61–65. DOI: 10.1002/fam.810040202.
- [183] Parker, W. (1977): Investigation of the Fire Environment in the ASTM E 84 Tunnel Test. Final Report., NIST Interagency/Internal Report (NISTIR), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (Accessed February 7, 2023).
- [184] Steckler, Kenneth D. (2001): Estimation of Rate of Heat Release by Means of Oxygen Consumption Measurements. Verfügbar unter: „<https://nistdigitalarchives.contentdm.oclc.org/digital/collection/p15421coll5/id/1626>“. Zugriff am: 03.01.2019.

- [185] Hauk, Armin; Sklorz, Martin; Bergmann, Gabricle; Hutzing, Otto (1995): Analytik und Toxizitätstests an Verbrennungsprodukten von Kunststoffen. In: UWSF - Z Umweltchem Ökotox 7 (2), S. 68–73. DOI: 10.1007/BF02938770.
- [186] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. (2015): DIN EN ISO 13927. Kunststoffe – Einfache Prüfung der Wärmefreisetzung unter Anwendung eines kegelförmigen Strahlungsheizkörpers und einer Thermosäule als Detektor. Berlin: Beuth Verlag GmbH.
- [187] International Organization for Standardization (2014) Reaction to fire tests - Mass loss measurement (BS ISO 17554:2014)
- [188] Fa. WAZAU (2018): „Betriebsanleitung Cone Calorimeter ISO 5660-1 (Entwurf)“. Berlin.
- [189] Jessie (Yih-Pying) Hou (2011): Distribution Curves for Interior Furnishings on CO₂, CO, HCN, Soot and Heat of Combustion. Christchurch, New Zealand.
- [190] Robbins, A. P.; Wade, C. A. (2008): Soot Yield Values for Modelling Purposes – Residential Occupancies. BRANZ. Porirua, New Zealand (185).
- [191] Merz, W.; Neu, H.-J.; Kuck, M.; Winkler, K.; Gorbach, S.; Muffler, H. (1986): Ein Verfahren zur Erzeugung und analytischen Charakterisierung von Brandgasen. In: Z. Anal. Chem. 325 (5), S. 449–460. DOI: 10.1007/BF00489134.
- [192] Wichmann, Hubertus; Richter, Hans; Bahadir, Müfit (1999): Die chemisch-analytische Untersuchung von Bränden. In: CHEMKON 6 (3), S. 124–129. DOI: 10.1002/ckon.19990060305.
- [193] Denig, R. (1988): Brandsimulation durch Mikroverbrennung. In: Z. Anal. Chem. 330 (2), S. 116–119. DOI: 10.1007/BF00470719.
- [194] Theisen, J.; Funke, W.; Hamm, S. (1991): Untersuchung der möglichen Umweltgefährdung beim Brand von Kunststoffen. Forschungsbericht 10409222. Münster, 1991.
- [195] Hamm, S.; Theisen, J. (1991): Weiterführende Untersuchung zur Bildung von Polybromierten Dioxinen und Furanen bei der Thermischen Belastung Flammgeschützter Kunststoffe und Textilien. (11).
- [196] Dr. Bruno Lange GmbH & Co. KG. (2008): Möglichkeiten und Grenzen der Untersuchung gefärbter Proben im Leuchtbakterientest.
- [197] Hach Lange Group (2023): LUMISTox Präsentation. Online verfügbar unter https://waterqualitygroup.my.salesforce.com/sfc/p/#i0000000c0fJ/a/3q000000nCAq/EpzDq7.93PSYs_cFg8WhcTXm94f5fSxOYJHFzvfWSJ0, zuletzt aktualisiert am 09.02.2023, zuletzt geprüft am 09.02.2023.
- [198] Steinhausen, M.; Brüggemann-Priesshoff, H.; Gehrke, T.; Kießling, M.; Nies, E.: Beurteilung der Toxizität luftgetragener Stoffe am Arbeitsplatz mittels Leuchtbakterientest. Teil 2: Kritische Bilanz.
- [199] Stock, Boris; Wallasch, Karl-Heinz (2008): Das Fire Dynamics Simulator Handbuch. Brandsimulationen mit FDS. Unter Mitarbeit von Karl Wallasch. 1. Aufl. Norderstedt: Books on Demand.
- [200] Liu, Chaoqun (Hg.) (2012): Advances in Modeling of Fluid Dynamics. Erscheinungsort nicht ermittelbar: IntechOpen. Online verfügbar unter <https://directory.doabooks.org/handle/20.500.12854/66278>.
- [201] McGrattan, Kevin B.; Forney, Glenn P. (2017): Fire dynamics simulator (version 6). Gaithersburg, MD.
- [202] Fire-Simulation - Ihr Partner für Simulationsmodelle im Brandschutz - Brandsimulation (2023). Online verfügbar unter <https://www.fire-simulation.at/index.php/brandsimulation#allgemein>, zuletzt aktualisiert am 07.02.2023, zuletzt geprüft am 07.02.2023.
- [203] Gerlinger, Peter (2005): Numerische Verbrennungssimulation. Effiziente numerische Simulation turbulenter Verbrennung. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/3-540-27535-5>.
- [204] Schweizer, Anton: Formelsammlung und Berechnungsprogramme Anlagenbau. Wärmeleitfähigkeit verschiedener Materialien. <https://www.schweizer-fn.de/stoff/wleitisolierung/wleitisolierung.php>, Abruf: 21.20.2018
- [205] Köcker, Heinz Meier zu; Weger, Friedrich (1980): Abgasreinigung durch thermische Verbrennung (Stickstoffhaltige, Halogenhaltige Schadstoffe). In: Staub Reinhaltung der Luft (40).
- [206] Gross, Jürgen H. (2013): Massenspektrometrie. Ein Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8274-2981-0>.

- [207] Becidan, Michaël; Skreiberg, Øyvind; Hustad, Johan E. (2007): NO_x and N₂O Precursors (NH₃ and HCN) in Pyrolysis of Biomass Residues. In: *Energy Fuels* 21 (2), S. 1173–1180. DOI: 10.1021/ef060426k.
- [208] Binder, K. (Hg.) (1982): Zusammensetzung der Brandgase organischer Materialien im Wohnungsbau. Toxizitäts-Studie. Wien: Facultas-Verl. (Schriftenreihe Chemie Kunststoffe aktuell, 5).
- [209] Herrera, M.; Matuschek, G.; Kettrup, A. (2000): Comparative studies of polymers using TA–MS, macro TA–MS and TA–FTIR. In: *Thermochimica Acta* 361 (1-2), S. 69–76. DOI: 10.1016/S0040-6031(00)00548-7.
- [210] Kröcher, O.; Elsener, M. (2009): Hydrolysis and oxidation of gaseous HCN over heterogeneous catalysts. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 92 (1-2), S. 75–89. DOI: 10.1016/j.apcatb.2009.07.021.
- [211] Schartel, Bernhard (2023): Flame Retardant Polyurethane: An Old, an Actual, and a Future Challenge. Online verfügbar unter <https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/year/2019/docId/48557>, zuletzt aktualisiert am 24.08.2023, zuletzt geprüft am 24.08.2023.
- [212] Guillaume, Eric; Fateh, Talal; Schillinger, Renaud; Chiva, Roman; Ukleja, Sebastian (2018): Study of fire behaviour of facade mock-ups equipped with aluminium composite material-based claddings, using intermediate-scale test method. In: *Fire Mater.* 42 (5), S. 561–577. DOI: 10.1002/fam.2635.
- [213] ISO 5657:1997-12 (1997). Reaction to fire tests — Ignitability of building products using a radiant heat source. Online verfügbar unter <https://www.beuth.de/de/norm/iso-5657/5227629>, zuletzt geprüft am 06.02.2023.
- [214] Kim, Byoung-Hyoun; Yoon, Keongyeon; Moon, Dong Cheul (2012): Thermal degradation behavior of rigid and soft polyurethanes based on methylene diphenyl diisocyanate using evolved gas analysis-(gas chromatography)–mass spectrometry. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 98, S. 236–241. DOI: 10.1016/j.jaap.2012.09.010.
- [215] Ortner, Jens (1995): Beurteilung von Kunststoffbränden. bei einer Störung des bestimmungsgemäßen Betriebs entstehende Stoffe nach den Anhängen II - IV der 12. BImSchV. München: Bayerisches Landesamt für Umweltschutz. Online verfügbar unter <https://opacplus.bsb-muenchen.de/search?id=10702141&View=default&db=100>.
- [216] Datenbank des C&L-Verzeichnisses (2023). Online verfügbar unter <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/111384>, zuletzt aktualisiert am 06.02.2023, zuletzt geprüft am 06.02.2023.
- [217] D. Perović, P. Van Hees, D. Madsen, O. Rios, S. la Mendola, L. Gren, J. Pagels & W. Malmberg (2019): Experiences with smoke particle size distribution measurements. Nordic Fire & Safety Days 2019. Kopenhagen, 20.08.2019.
- [218] Speitel, Louise C. (2002): Fourier Transform Infrared Analysis of Combustion Gases. In: *Journal of Fire Sciences* 20 (5), S. 349–371. DOI: 10.1177/0734904102020005484.
- [219] Hach Lange GmbH. Arbeitsvorschrift LCK 315. DOC312.72.94064.
- [220] Petajan, J. H.; Voorhees, K. J.; Packham, S. C.; Baldwin, R. C.; Einhorn, I. N.; Grunnet, M. L. et al. (1975): Extreme toxicity from combustion products of a fire-retarded polyurethane foam. In: *Science (New York, N.Y.)* 187 (4178), S. 742–744. DOI: 10.1126/science.1114319.
- [221] Dauderer, Max (1997): Klinische Toxikologie. Landsberg/Lech: ecomed (Schadstoffinformationen).
- [222] Spörri, Richard (2004): Rauchgasintoxikation: Diagnose und Therapie. In: *Rettenngsmedizin* (4), S. 46–51.
- [223] F.-W. Wittbecker: Ein integraler Ansatz zur Berechnung der akut toxischen Wirkung natürlicher Brände, *Bauphysik*, 5/1994
- [224] M. Mann, W. Pump, F.-W. Wittbecker: Zur Abschätzung der akuten Toxizität im Brandfall, *vfdB-Zeitschrift für Forschung, Technik und Management im Brandschutz*, 4/1995
- [226] Fuchs, Martin; Eriksson, Rune (2007): Brandverlauf und Phänomene der Brandausbreitung bei Gebäudebränden. *BrandSchutz*. 61. Jg., 2.

12 Lebenslauf und Danksagung

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Zu guter Letzt spreche ich allen Personen meinen herzlichen Dank aus, die mich während der Anfertigung dieser Dissertation unterstützt und begleitet haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer, Herrn Prof. Dr. Goertz, für seine anhaltende Unterstützung, fachliche Anleitung und die wertvollen Anregungen. Auch für die Erweiterung meines Horizontes, den Blick in die vielfältige Welt des Brandschutzes und der Fragestellungen der chemischen Sicherheit sowie das spannende Thema bleibt mir nur zu danken.

Ebenso danke ich den weiteren Prüfern und Mitgliedern der Prüfungskommission, Herrn Priv. Doz. Dr. Klenk, Herrn Prof. Dr. Kirsch und Herrn Prof. Dr. Pieper.

Ein herzliches Dankeschön geht auch an die findige Laborantin des Lehrstuhls, Frau Henseleit, für ihre Unterstützung im Labor sowie bei der Organisation und Materialbeschaffung. Ebenso danke ich den weiteren technischen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Fachgruppe Chemie und Biologie für ihre tatkräftige Unterstützung und die Lösung zahlreicher Herausforderungen, die während der experimentellen Arbeiten auftraten.

Auch möchte ich mich bei den weiteren (ehemaligen) Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls bedanken, insbesondere bei Frau Rommeswinkel, Herrn Ladzinski und Herrn Haffner. Sie waren immer offen für anregende Gespräche, der resultierende Austausch von Ideen hat meine Arbeit stets bereichert. Darüber hinaus standen sie mir mit ihrer Unterstützung bei wissenschaftlichen Fragestellungen zur Seite.

Ein weiterer Dank gilt den Studierenden der Sicherheitstechnik und Chemie, die ich bei ihren wissenschaftlichen Projekten begleiten durfte. Die Zusammenarbeit war nicht nur fachlich bereichernd, sondern auch menschlich eine Freude.

Ich möchte mich zudem bei den Unternehmen bedanken, die mir Proben zur Verfügung stellten und somit einen wichtigen Beitrag zu meinen Untersuchungen leisteten. Besonders danke ich der Covestro Deutschland AG und Herrn Dr. Albach für die Möglichkeit, passende Polyisocyanurate zu synthetisieren und zu untersuchen. Ebenso danke ich ausdrücklich für die bereitgestellten Vor-Ort-Analysegeräte der Drägerwerk AG & Co. KGaA. Diese Hilfestellungen waren entscheidend für das Zustandekommen vieler zentraler Experimente und trugen maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit bei.

Abschließend möchte ich meiner Familie und meinen Freunden für ihre unerschütterliche Unterstützung danken. Besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich fortwährend ermutigt und mir den Rücken gestärkt haben, sowie Katharina Puchwein, meiner stets duldsamen Frau, die mir in der langen und oft anstrengenden Schaffensphase zur Seite stand. Allen Weggefährten und insbesondere dem engsten Kreis danke ich für ihre aufmunternden Worte und Unterstützung – sei es durch praktische Hilfe oder durch das Korrekturlesen meiner Texte. Dies war für mich von unschätzbarem Wert.

Ohne sie wäre diese Dissertation nicht in ihrer vorliegenden Form entstanden.