

Polymerwerkstoffe mit Brandschutzausrüstung – Verhalten in der Thermoanalyse

Dr. Samuel Affolter, Interstaatliche Hochschule für Technik NTB, CH-9471 Buchs;
www.polymeric.ch (Autor)

Dr. Axel Ritter, EMPA, CH-9014 St. Gallen
www.empa.sg (Kooperationspartner, Coautor)

Dr. Manfred Schmid, Inspire irpd, CH-9014 St. Gallen
www.inspire.ethz.ch/irpd (Kooperationspartner, Coautor)

Einleitung

Polymerwerkstoffe bestehen aus organischen Makromolekülen und je nach Anforderungsprofil einer Reihe von funktionellen Additiven. Als kohlenstoff- und wasserstoffhaltige Materialien sind diese in der Regel gut brennbar. Je nach Anwendungsgebiet (z.B. in der Bauindustrie, in der Elektrotechnik oder im Verkehrswesen) werden aber aus Sicherheitsgründen hohe brandschutztechnische Anforderungen gestellt, welche durch das Polymer-Basismaterial selbst oft nicht erfüllt werden können. Geeignete Flammenschutzmittel [1] ermöglichen jedoch, dass selbst mit üblicherweise leicht brennbaren Massenkunststoffen wie ABS oder Polyolefinen (PE, PP) ein ausreichender Brandschutz erreicht werden kann.

Um einen Brand zu erzeugen, müssen drei Voraussetzungen erfüllt sein: eine Brennstoffquelle, eine Sauerstoffquelle und genügend Aktivierungsenergie. Ist ein Brand einmal in Gang, so laufen komplexe, meist radikalische Abbauprozesse (Pyrolyse- und Oxidationsreaktionen) ab, die in der Regel exothermer Natur sind. Aus dieser Sicht können Flammenschutzmittel folgende Aufgaben übernehmen:

- Vernichtung der freiwerdenden, exothermen Verbrennungsenergie durch gleichzeitig ablaufende endotherme chemische Reaktionen, was zur Kühlung des Systems beiträgt
- Einwirkung in die radikalischen und oxidativen Abbauprozesse
- Aufbau einer schwer oder nicht mehr brennbaren, häufig geschäumten Kruste als Schutzschicht, z.B. durch Verkohlung oder Bildung anorganischer, glasartiger Stoffe
- Verdrängung oder Elimination (durch chemische Reaktion) von umgebendem Sauerstoff bzw. Verdünnung des Gemisches von brennbaren Gasen und Sauerstoff

Als Flammenschutzmittel werden heute auch Kombinationen verschiedener Chemikalien eingesetzt um hier synergistische Effekte zu erzielen.

Für die Untersuchung des Brandverhaltens gibt es eine Reihe genormter Untersuchungsverfahren [1]. Es handelt sich dabei einerseits um Verfahren zur Ermittlung von Materialkennwerten (z.B. der Limited Oxygen Index (LOI) nach ISO 4598 oder die Cone-Kalorimetrie, nach ISO 5660) oder andererseits um branchenspezifische Verfahren (z.B. Bunsenbrennertest nach UL 94 oder Glühdrahttest nach IEC 60695 für die Elektrotechnik). Diese Messverfahren erlauben meist einen praxisnahen Einblick in das Brandverhalten der zu untersuchenden Materialien bzw. Bauteile und sind daher häufig in deren Anforderungsprofilen spezifiziert.

Schwieriger wird die Charakterisierung eines Materials hinsichtlich Brandverhalten nach den gängigen Normen, wenn entweder wenig Material oder Material in ungeeigneter Geometrie zur Verfügung steht. Eine für solche Situationen geeignete Methode ist die Mikroverbrennungskalorimetrie (Pyrolysis Combustion Flow Calorimetry, PCFC) nach Lyon [2]. Hierbei wird eine kleine Materialprobe (bis 50 mg) mit wenigen °C/s unter Inertgas pyrolysiert, dann werden die Pyrolysegase mit Sauerstoff vermischt und in einem Verbrennungsofen vollständig verbrannt; über die dauernde Messung des Sauerstoffgehaltes nach dem Verbrennungsofen können Kenndaten wie die spezifische Wärmefreisetzungsrate η_c , die Selbstentzündungstemperatur T_c und die Verbrennungswärme Q_c bestimmt werden. Abbildung 1 zeigt den apparativen Aufbau und Abbildung 2 eine typische Messkurve. Es konnte gezeigt werden, dass einige Ergebnisse dieser Methode mit anderen Brandtestverfahren recht gut korrelieren. Zum Beispiel konnte zwischen der Wärmeflussrate η_c aus PCFC und dem LOI ein akzeptabler mathematischer Zusammenhang gefunden werden [3].

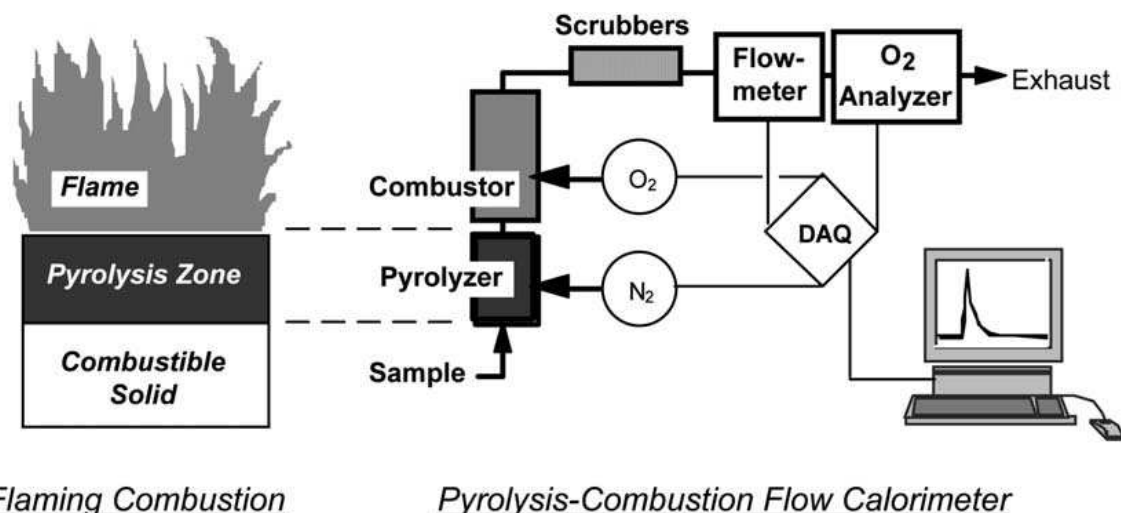


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines Pyrolysis Combustion Flow Calorimetry, PCFC nach Lyon im Vergleich zu einem Abbrand, Original aus [2]

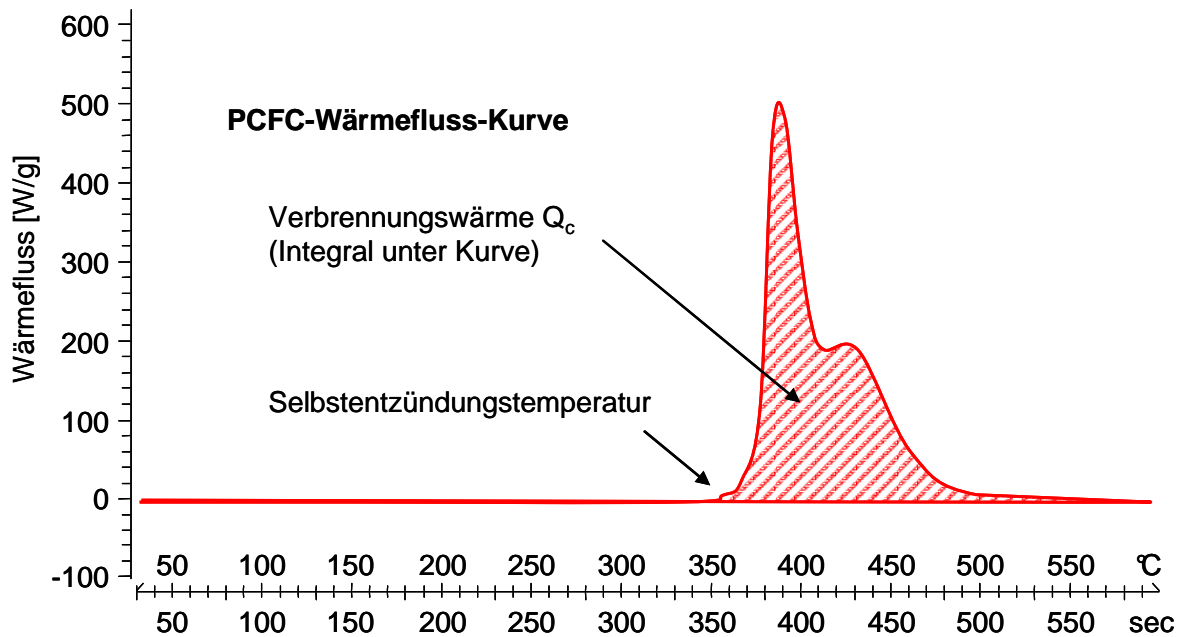


Abbildung 2: PCFC-Wärmeflusskurve eines Epoxid-Harzes; Aufheizrate 1°C/sec [4]

Als Alternative zu PCFC, welche zwar brandtechnisch relevante Informationen an kleinen Proben liefern kann, eignen sich insbesondere bei Schadensanalysen auch chemisch-analytische Methoden, die ergänzend Informationen über die Inhaltstoffe oder wärmeinduzierte Abbauprodukte geben können. Hierbei stehen insbesondere thermoanalytische oder pyrolytische Methoden im Vordergrund, die allenfalls noch mit anderen spektrometrischen Analysetechniken gekoppelt sein können. Die hier vorliegende Arbeit fokussiert vor allem auf Thermoanalyse-Methoden.

Thermoanalyse an flammgeschützten Polymerwerkstoffen

Flammgeschützte Polymerwerkstoffe können je nach Zusammensetzung anhand der dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK, DSC) und/oder mittels Thermogravimetrie (TGA) untersucht werden. Beide Verfahren erlauben den Zugang zu brandschutztechnisch interessanten Daten.

Die DSC ermöglicht die Erfassung kalorimetrisch relevanter Daten, so zum Beispiel:

- Bestimmung des Zersetzungsbeginns in sauerstoffhaltiger Atmosphäre; diese Reaktion kann je nach Rezeptur des Werkstoffes exotherm oder endotherm sein
- Charakterisierung energieverbrauchender (endothermer) Zerfallsprozesse von Additiven, z.B. Wasserabspaltung aus Metallhydroxiden

Auf der anderen Seite erlaubt die TGA durch Anwendung eines geeigneten Heizprogrammes und Wahl verschiedener Gase u.a. die Bestimmung folgender Parameter:

- Bestimmung der groben Zusammensetzung von Polymerwerkstoffen (evtl. unter Zuhilfenahme weiterer chemischer Analyseverfahren)
- Analyse leicht flüchtiger Reaktionsprodukte; z.B. Wasser aus Metallhydroxiden oder HBr aus bromierten Flammschutzmitteln
- Beobachtung der Verkohlung bzw. der Bildung von glasartigen Krusten, insbesondere des Verkohlungs-Verhaltens mancher Rezepturen
- Charakterisierung der Kinetik von Abbaureaktionen in Abhängigkeit definierter Messparameter

Bei der Beurteilung des Zersetzungsverhaltens gibt das gleichzeitig messbare simultane Differenz-Thermoanalyse-Signal SDTA (Messung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Umgebung) Einblick in die energetischen Verhältnisse der TGA-Prozesse (ähnlich wie die DSC).

Anhand gekoppelter Analysenverfahren wie z.B. TGA-MS (Kopplung mit Massenspektrometrie) oder TGA-FTIR (Kopplung mit IR-Spektrometrie) lassen sich neben thermisch-physikalischen Effekte auch wertvolle Hinweise über gebildete Abbauprodukte in aerober (unter Luft) und anaerober (unter Stickstoff) Atmosphäre ermitteln. Diese Methoden sowie die Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie Pyr-GC-MS (quasi als Flash-TGA-MS-Methode) bzw. Evolved-Gas-Analysis Methoden (EGA) werden heute insbesondere bei Neuentwicklungen beigezogen, weil sie zusätzlich die Aufklärung von Reaktionsmechanismen erlauben und eine erste Beurteilung der Toxizität der Abbau- und Verbrennungsprodukte zulassen [5].

Die mit thermoanalytischen Untersuchungen ermittelten Ergebnisse erlauben jedoch meist keinen direkten Rückschluss auf andere brandschutztechnische Messergebnisse. Sie geben jedoch klare Hinweise auf die Materialbeschaffenheit und ermöglichen oft einfach zu realisierende Qualitätskontrollen. Eigene Erfahrungen bestätigen, dass thermoanalytische Verfahren manchmal sogar wirtschaftlicher und gleichzeitig ausreichend signifikant in der Aussage sein können, als Ergebnisse aus aufwändigen brandschutztechnischen Prüfverfahren.

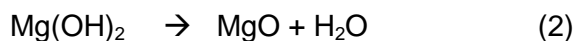
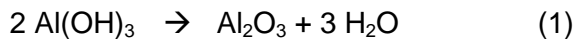
In den nachfolgenden Kapiteln wird auf das spezifische Verhalten einzelner Flammschutzsysteme mit ungekoppelten Thermoanalyse-Methoden eingegangen. Dies soll im Folgenden an drei Beispielen exemplarisch vorgestellt werden:

1. Aluminiumhydroxid in Polyolefinen, Magnesiumhydroxid in Polyamid
2. bromierte Flammschutzmittel in Polyethylen
3. Phosphor in Polyamid

Es wird dabei aufgezeigt, welche für einen Brandschutz wirksamen Prozesse mit thermoanalytischen Untersuchungsverfahren abgebildet werden können.

Metallhydroxide

Metallhydroxide wie Aluminiumhydroxid (auch: Aluminiumtrihydrat, ATH) oder Magnesiumhydroxid (auch: Magnesiumdihydrat, MDH) spalten im Brandfall in einem endothermen Prozess Wasser ab (Reaktionsgleichung (1) und (2)). Der endotherme Umwandlungsprozess benötigt je nach Quelle des ATH oder MDH zwischen 1000 und 1300 J/g. Die Reaktion läuft bei ATH ab ca. 200°C, bei MDH ab ca. 300°C ab. ATH wird daher oft in Materialien mit Verarbeitungstemperaturen unter 220°C, eingesetzt, während MDH höhere Temperaturen bis 300°C zulässt.



ATH und MDH als Flammenschutzmittel in Polymerwerkstoffen wirken durch das gebildete Wasser kühlend und zusammen mit dem gebildeten Metalloxid oft verkohlend und krustenbildend. Zudem wird das Gemisch aus brennbaren Gasen und Sauerstoff durch Wasserdampf verdünnt. Metallhydroxide sind jedoch nur in hohen Dosierungen (bis 30-60% der Gesamtmasse) gut wirksam, was die anderen physikalischen Eigenschaften solcher Werkstoffe natürlich stark negativ beeinflussen kann.

Die beschriebenen Prozesse lassen sich anhand thermoanalytischen Verfahren charakterisieren. Die DSC-Analyse in Abbildung 3 zeigt die endothermen Abbauprozesse von ATH und MDH als Reinstoffe. Die Abspaltung von Wasser und die geringe Carbonisierung (Russbildung) sind anhand der TGA zu erkennen (Abbildung 4).

Ist in einer Rezeptur neben dem Polymer praktisch nur ATH oder MDH enthalten, kann deren Gehalt auf drei Arten quantitativ bestimmt werden:

- a) Dehydratisierungsenergie ΔH mit DSC
- b) Gewichtsverlust von Wasser in der TGA (1. Abbaustufe)
- c) Ascherückstand mit TGA

Dabei sind absolute Messunsicherheiten u_c (entspricht einem 99.7% Vertrauensintervall) von etwa 5 % einzukalkulieren [7].

Die Bestimmung von ATH und MDH mit thermoanalytischen Methoden ist allerdings je nach Rezeptur des Polymerwerkstoffes störungsanfällig [7]. Werden der ATH- oder MDH-Gehalt über den Abbau von Wasser bestimmt (a) & (b), so können andere flüchtige Substanzen wie Weichmacher oder Abbauprodukte des Polymeren selbst (z.B. Essigsäure aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren (E/VAc)) zu unbrauchbaren Ergebnissen führen. Die Bestimmungen via Ascherückstand (c) wird durch thermisch inerte Füllstoffe gestört.

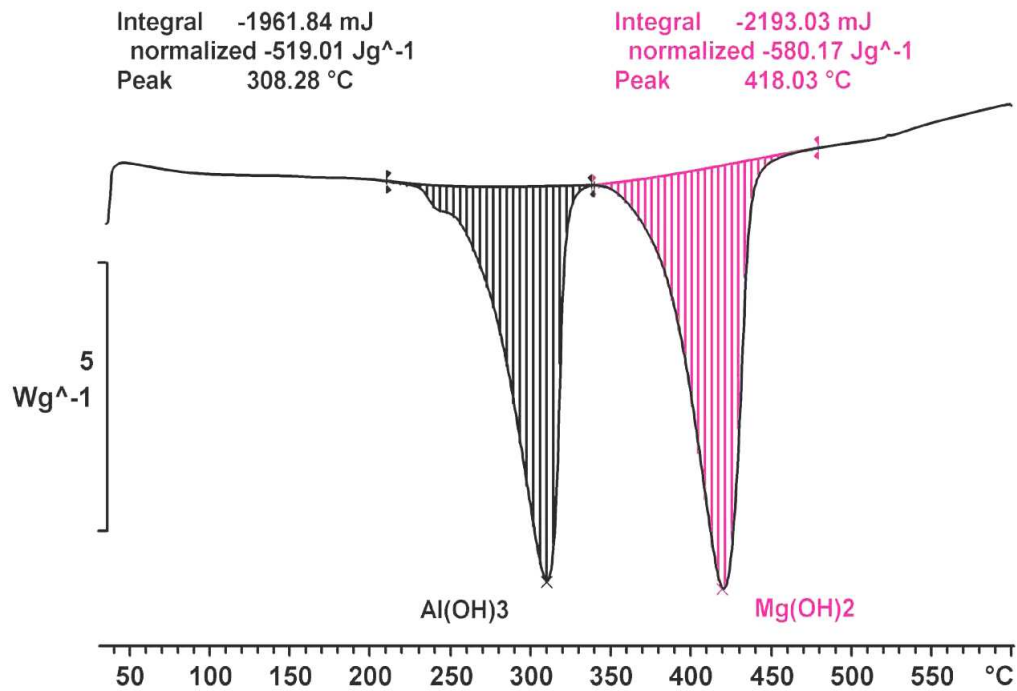


Abbildung 3: DSC-Analyse eines 1/1 Gemisches von ATH und MDH [6];
30-600°C unter Stickstoff, 30°C/min

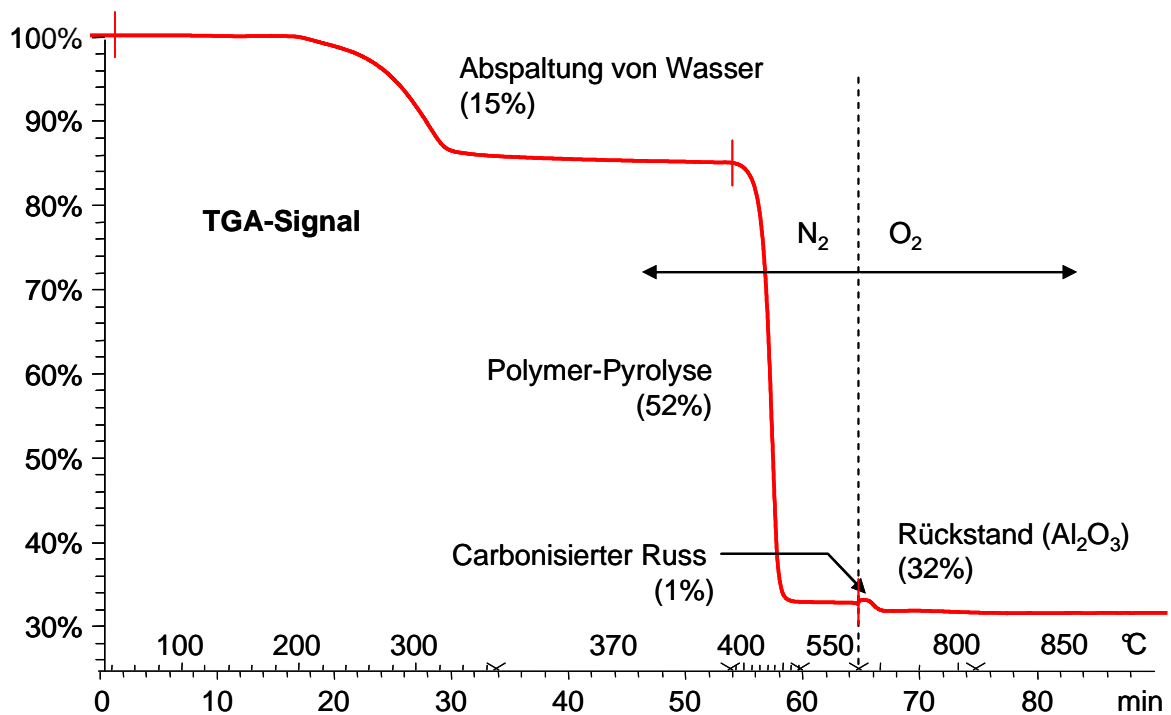


Abbildung 4: TGA-Analyse eines PE mit 50% ATH-Gehalt [7];
30-370°C unter Stickstoff, 10°C/min, 20 min Isothermphase bei 370°C;
370-550°C unter Stickstoff, 30°C/min; 550-850°C unter Sauerstoff, 30°C/min;
optimierte Methode für die Bestimmung von ATH in Polyolefinen

Für Kunststoffe mit höheren Verarbeitungstemperaturen eignen sich neben dem kostenintensiven MDH auch günstigere natürlich vorkommende Mineralien wie Hydromagnesit / Huntit, welches neben Wasser (bei ca. 280-350°C) auch Kohlendioxid (ab ca. 500°C) abspaltet, was sich eindeutig mit DSC und TGA nachweisen lässt [8].

Ein einschlägiger Nachweis der Brandschutzwirkung von Metallhydroxiden kann oft mit TGA-SDTA-Experimenten unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre erbracht werden. Abbildung 5 zeigt die Untersuchung eines PA 6-Compounds mit ca. 50% MDH. Hierbei ist zu erkennen, dass die endotherme Abspaltung von Wasser (bei ca. 390°C) die exotherme Verbrennungsreaktion im Vergleich zu PA6 ohne MDH verzögert.

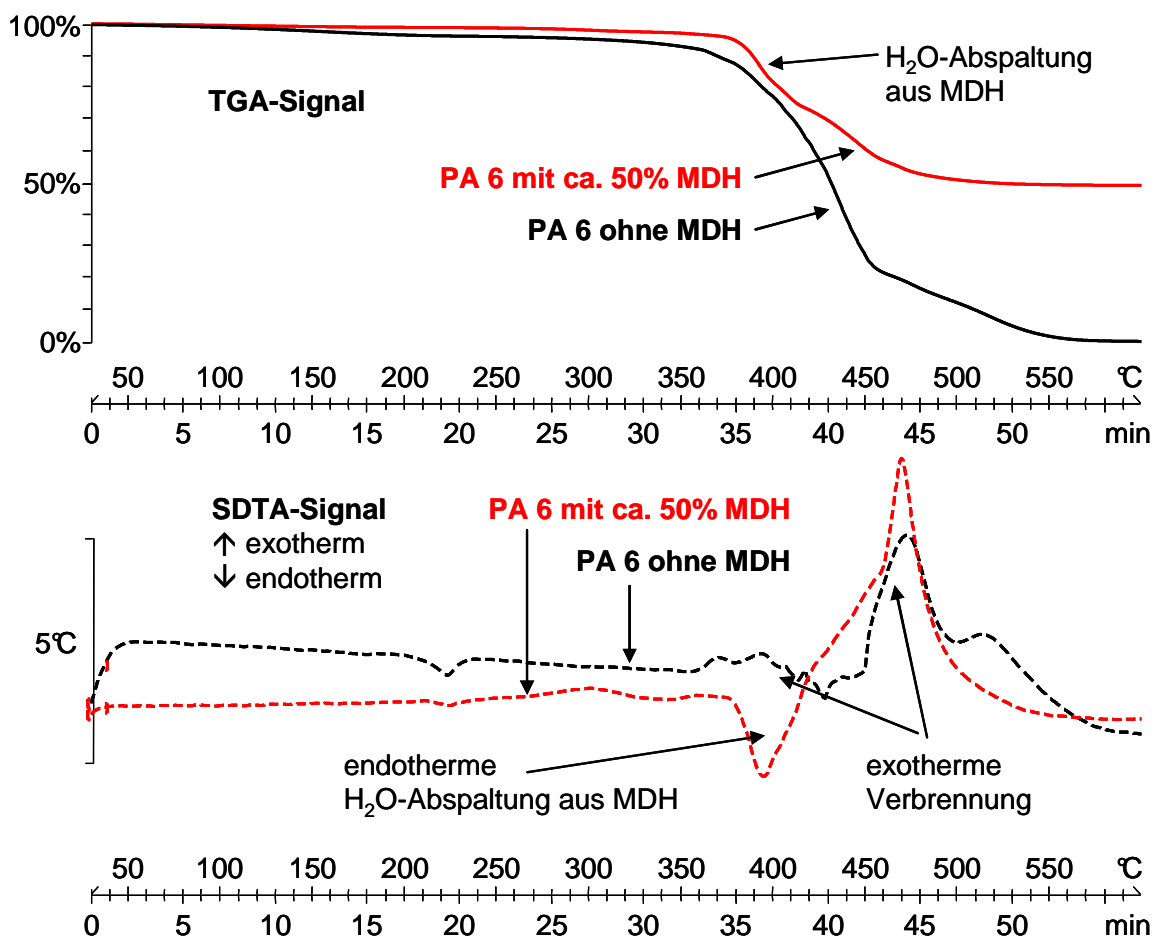


Abbildung 5: TGA-SDTA-Analyse eines PA 6 mit 10-15% Glasfasern und ca. 50% MDH-Gehalt im Vergleich mit einem PA 6 ohne MDH; 30-600°C unter Sauerstoff, 10°C/min

Bromierte Flammschutzmittel

Bromierte Flammschutzmittel inhibieren in Polymercompounds bei Dosierungen von ca. 10-15% die in der Gasphase ablaufenden Radikalkettenreaktionen bei der Verbrennung und bilden zudem in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen leichtflüchtiges HBr, das eine Verdünnung der Brandgase begünstigt. Die Performance von Polymercompounds mit bromierten Flammschutzmitteln wird meist durch das synergistisch wirkende Antimontrioxid Sb_2O_3 noch stark gesteigert [1, 5b].

Solche Polymercompounds lassen sich thermoanalytisch auf ihr Brandverhalten und die entsprechende Schutzwirkung der Additive untersuchen. Abbildung 6 zeigt das Abbauverhalten einer PE-Mischung in Gegenwart von Sauerstoff mit und ohne Flammschutzmittel. Die exotherme Verbrennungsreaktion wird durch die Anwesenheit von 16% Saytex 8010 (Struktur siehe Abbildung 7) und 8% Sb_2O_3 eindeutig verzögert. Ebenso ist ersichtlich, dass einerseits bei etwa 350°C leichtflüchtige Stoffe wie HBr abgespalten werden, und andererseits das erst bei über 650°C schmelzende bzw. bei 1425°C siedende Sb_2O_3 zu leichterflüchtigen, halogenierten Verbindungen (z.B. SbBr_3) reagiert hat und daher im Ascherückstand nicht mehr vorhanden ist.

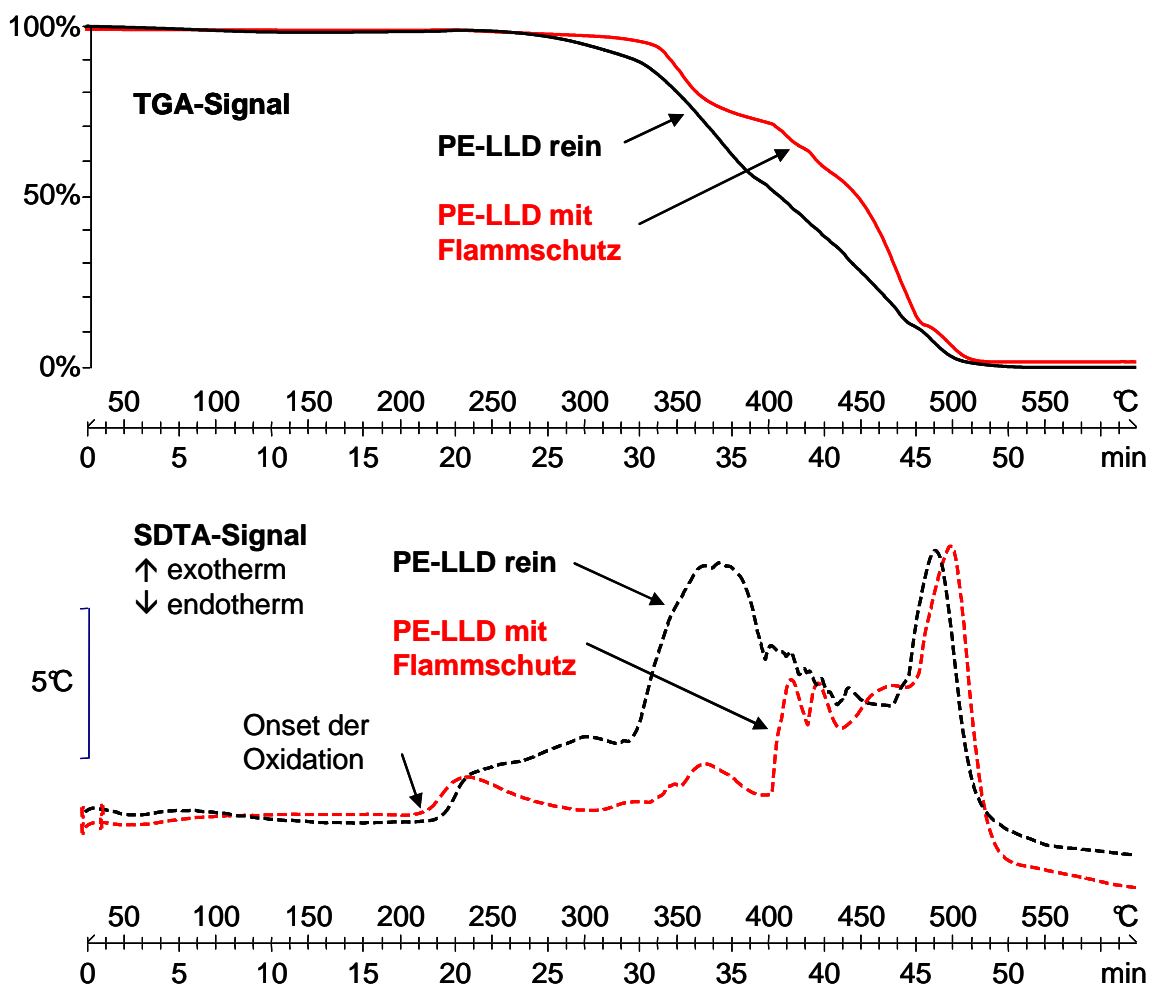


Abbildung 6: TGA-Analyse eines PE-LLD mit ca.16% Saytex 8010 und ca. 8% Sb_2O_3 im Vergleich mit dem reinen PE-LLD; 30-600°C unter Sauerstoff, 10°C/min

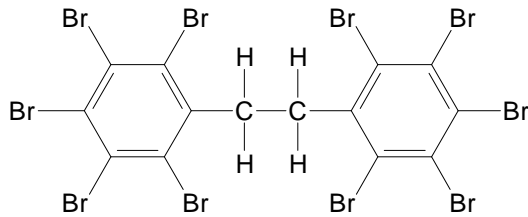


Abbildung 7: Struktur von Saytex 8010, 1,2-Bispentabromophenyl-Ethan

Mehr als Hinweise auf das Brandverhalten lassen sich jedoch meistens weder aus TGA-SDTA- noch aus DSC-Messungen ermitteln. Zum Beispiel werden quantitative Analysen mit TGA meist verunmöglicht, weil verschiedene Abbauprozesse gleichzeitig ablaufen und nur selten eindeutig zugeordnet werden können.

Beim Brand von Polymercompounds mit halogenhaltigen Flammenschutzmittel entsteht in Gegenwart von Feuchtigkeit die stark korrosiv wirkende Bromsäure (HBr). Bei diversen bromierten Flammenschutzmitteln konnte darüber hinaus bei Brandversuchen geringe Mengen an hochgiftige Dioxine nachgewiesen werden. Hauptsächlich aus diesen beiden Gründen wird der Einsatz von halogenierten Flammenschutzmitteln vermieden oder ist sogar gesetzlich verboten [9]. Die hohe Wirksamkeit dieser Stoffe, die oft gute Verträglichkeit mit den Polymeren sowie die eher niedrigen Kosten sind aber Gründe, weshalb sie weltweit immer noch stark verbreitet sind.

Phosphorhaltige Flammenschutzmittel

Elementarer roter Phosphor wird insbesondere bei sauerstoffhaltigen Polymeren wie z.B. Polyamid PA eingesetzt. Die Dosierung beträgt für PA üblicherweise 7-8% [1]. Phosphor entfaltet seine Wirkung bei einem Brand vor allem in kondensierter Phase, er reduziert den lokalen Gehalt an Sauerstoff durch Oxidation und fördert die Bildung einer schwer brennbaren, kohleartigen Kruste. Ebenfalls ist eine geringere Bildung flüchtiger Stoffe sowie eine geringere Wärmeentwicklung beobachtbar [5a, 10].

Mit TGA lassen sich einige dieser Effekte nachweisen. Hierzu wurden zwei verschiedene glasfaserhaltige (25%) PA 66-Compounds mit (7%) und ohne phosphorhaltigen Flammenschutz unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Tabelle 1 fasst die beiden unterschiedlichen Messverfahren zusammen. Der wesentliche Unterscheid der beiden Methoden besteht darin, dass die Rampe bis 600°C einmal unter Stickstoff und ein mal unter Sauerstoff gefahren wurde.

Tabelle 1: TGA-Messbedingungen:

TGA-Methode 1	TGA-Methode 2
1. Heizrampe: 30-600°C, 10°C/min, N ₂	1. Heizrampe: 30-600°C, 10°C/min, O ₂
2. Heizrampe: 600-850°C, 30°C/min, O ₂	

Mit TGA-Methode 1 konnte festgestellt werden, dass das flammgeschützte PA 66 (PA-F) gegenüber dem ungeschützten PA 66 (PA-N) deutlich verzögert (bei höheren Abbautemperaturen) und zweistufig abgebaut wird (siehe Abbildung 8). Unter Stickstoff carbonisiert allerdings PA-F im Vergleich zu PA-N kaum (ca. 1%). Erst bei der Anwendung der TGA-Methode 2 unter Sauerstoff lässt sich ein deutlich geringerer Anteil an verdampf- bzw. verbrennbaren Produkten sowie die Bildung grösserer Mengen einer kohleartigen Kruste deutlich erkennen (Abbildung 9). Der Abbau von PA-F beginnt zwar früher als beim PA-N, führt aber rasch zu einem schwarzen Produkt, das selbst bei 600°C nicht vollständig verbrennt: Der Rückstand beträgt etwa 44%. Bei einem Glasfaseranteil von 25% entspricht das ca. 19% eines neu gebildeten, krustenartigen Produktes. Erst eine nachträgliche Veraschung bei 850°C führt dazu, dass auch diese kohleartigen Produkte grösstenteils verbrannt werden. Tabelle 2 fasst die Ergebnisse unter Anwendung der Methode 2 zusammen. Die Ergebnisse belegen das eingangs dieses Kapitels beschriebene Verhalten der mit Phosphor flammgeschützten Polymercompounds. Ähnliche Ergebnisse wurden bereits teilweise in [10,11] beschrieben.

Tabelle 2: Abbauverhalten der PA 66-Compounds unter Anwendung der TGA-Methode 2, 30-600°C unter Sauerstoff, 10°C/min

Name	PA-F	PA-N
1. Reaktionsstufe	ab 250-510°C Verlust: 47%	350-470°C Verlust: 58%
2. Reaktionsstufe	510-600°C Verlust: 9%	470-600°C Verlust: 16%
Rückstand bei 600°C	Gehalt: 44% Farbe: schwarz	Gehalt: 26% Farbe: weiss
Asche bei 850°C	Gehalt: 29% Farbe: prakt. weiss	Gehalt: 26% Farbe: weiss

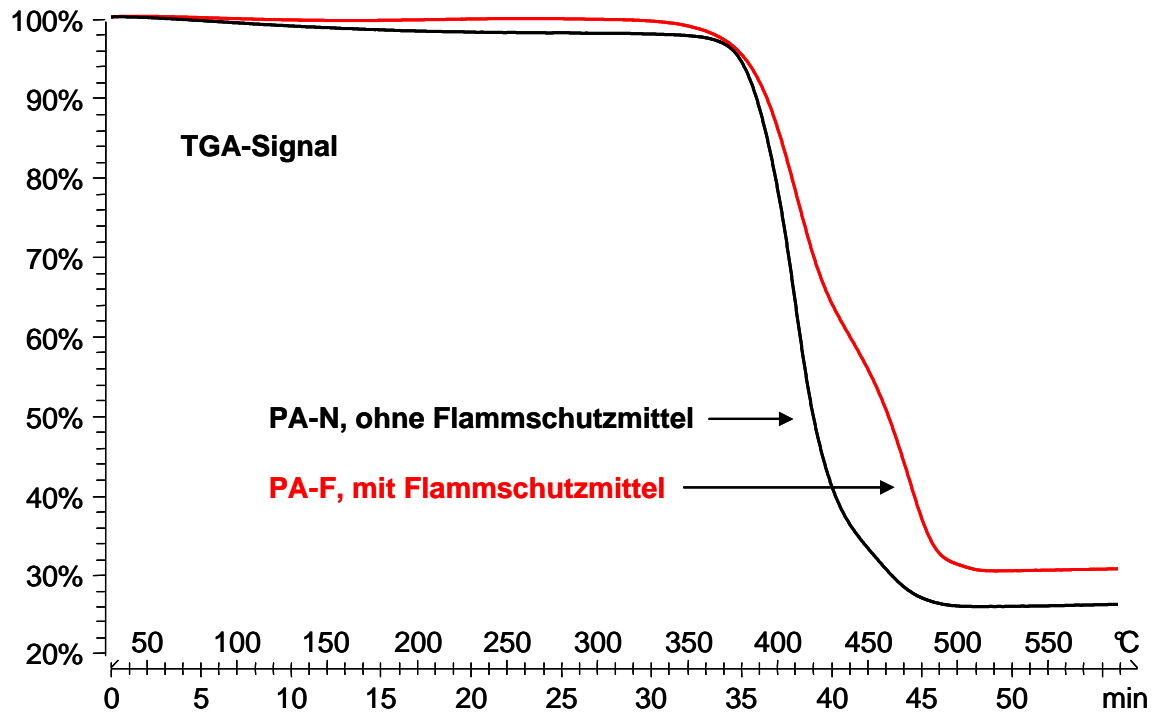


Abbildung 8: TGA-Kurvenverläufe von PA-F und PA-N, 30-600°C unter Stickstoff, 10°C/min

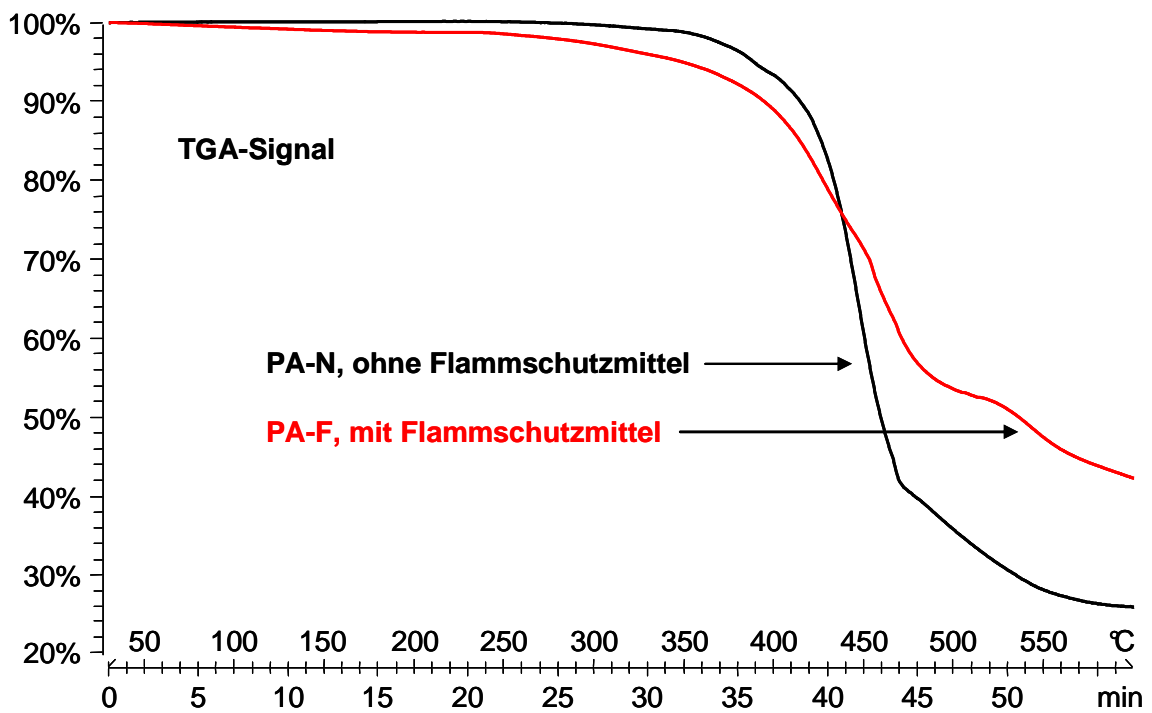


Abbildung 9: TGA-Kurvenverläufe von PA-F und PA-N, 30-600°C unter Sauerstoff, 10°C/min

Schlussfolgerungen und Ausblick

Die vorliegenden Daten zeigen anschaulich, dass mit thermoanalytischen Methoden wie TGA und DSC nützliche Informationen über die Mechanismen und die Wirkung von Flammenschutzmitteln in Polymerwerkstoffen erhalten werden können. Dies ist insbesondere bei Schadensanalysen und auch für die Werkstoffentwicklung hilfreich. Allerdings liegen bisher wenige Untersuchungen vor, die eine direkte Korrelation von thermoanalytischen Daten mit brandschutztechnischen Prüfungen oder realem Brandverhalten erlauben. Morgan et al [4] beschreibt zum Beispiel Vergleiche zwischen TGA-Ergebnissen und PCFC-Untersuchungen an unterschiedlich flammgeschützten Epoxidharz-Formulierungen: Die abgeleiteten TGA-Kurve und die Wärmeflusskurve sehen sehr ähnlich aus, und die Ergebnisse beider Methoden können in akzeptabler Weise korreliert werden.

Geplant sind weitere Arbeiten an unterschiedlichen Materialien, um insbesondere konkretere Zusammenhänge zwischen Ergebnissen aus der Mikroverbrennungskalorimetrie PCFC und thermoanalytischer Methoden zu finden. Dabei liegt der Schwerpunkt auf neu formulierten, flammgeschützten Polymerwerkstoffen für Faseranwendungen und für Materialien für Rapid Manufacturing.

Quellenverzeichnis

- [1] P.F. Ranken, 12. Flame Retardants, in *H. Zweifel (Editor), Plastics Additives Handbook*, Carl Hanser Verlag, München, 5th Edition (2001), S. 681-698
- [2] R.E. Lyon, R.N. Walters, *Pyrolysis combustion flow calorimetry*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71 (2004), S. 27–46
- [3] Fire Testing Technology Ltd., *The Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter (PCFC)*, www.fire-testing.com/html/instruments/faamicrocal.pdf, Stand vom 31.08.2009
- [4] A.B. Morgan, M. Galaska, *Microcombustion calorimetry as a tool for screening flame retardancy in epoxy*, *Polym. Adv. Technol.* 19 (2008), S. 530-546
- [5] Publikationsbeispiele zum Thema TGA-MS, TGA-FTIR von Flammschutzmitteln:
- U. Braun, *Wirkungsmechanismen von Rotem Phosphor als Flammschutzmittel in Thermoplasten*; BAM Berlin (2005), Dissertationsreihe 10
 - E. Jakab, Md. A. Uddin, T. Bhaskar, Y. Sakata, *Thermal decomposition of flame-retarded high-impact polystyrene*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 68-69 (August 2003), S. 83-99
 - J. Bozi, Z. Czégény, E. Mészáros, M. Blazsó, *Thermal decomposition of flame retarded polycarbonates*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 79 (Mai 2007), S. 337-345
 - B.N. Jang, C.A. Wilkie, *A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate*, *Polym. Degrad. Stab.* 86 (2004), S. 419-430
- [6] J.E.K. Schawe, *Collected Applications Thermal Analysis, Elastomers*, Mettler-Toledo Analytical, Vol 2 (2002), S. 153-159
- [7] S. Affolter, M. Schmid, A. Ritter, *Ringversuche an polymeren Werkstoffen 2004*, EMPA St. Gallen und NTB Buchs (2004); nicht veröffentlichte Ergebnisse
- [8] G.N. Georiades, B.J. Larsson, C. Pust, *Huntite-hydromagnesite production and applications*, Konferenz-Einzelbericht in *IM Ind. Minerals*, 12th Ind. Minerals Internat. Congress, Worcester Park (1996), S. 57-60
- [9] - RoHS-Richtlinie (Richtlinie 2002/95/EG vom 27. Januar 2003 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten)
- WEEE-Richtlinie (Richtlinie 2002/96/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 27. Januar 2003 über Elektro- und Elektronik-Altgeräte)
- [10] B. Schartel, R. Kunze, D. Neubert, *Red Phosphorus-controlled Decomposition for Fire Retardant PA 66*, *J. Appl. Polymer Sci.*, 83 (2002), Heft 10, S. 2060-2071
- [11] I.A. Abu Isa, S.W. Jodeh, *Thermal properties of automotive polymers III, thermal characteristics and flammability of fire retardant polymers*, *Mat. Res. Innovat.*, 4 (2001), Heft 2/3, S. 135-143