

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von:
Dipl.-Chem. Michael Weinert
aus Eppelheim

Tag der mündlichen Prüfung:
15. November 2019

Verbrückte Phosphorverbindungen als Flammschutzmittel in Epoxidharzen

Gutachter:

Prof. Dr. M. Döring

Prof. Dr. M. Mastalerz

Für meine Familie

Herrn Prof. Dr. Manfred Döring danke ich für die Chance und das mir entgegengebrachte Vertrauen, dieses Promotionsthema eigenverantwortlich und mit jeglichen Freiheiten zu bearbeiten. Die herausragende Betreuung sowie die fruchtbaren Gespräche werden mir in Erinnerung bleiben. Die AK-Wandertage und gemeinsamen Feiern mit den alten Karlsruher Kollegen waren immer etwas Besonderes für mich.

Dr. Michael Ciesielski möchte ich für die fachliche Unterstützung und die Hilfestellungen in zahlreichen Telefonkonferenzen danken, ebenso Lara Greine für die Korrektur des Cone-Kapitels und Hartmut Kröber für weitere Korrekturvorschläge. Bei Carolyn Fisher möchte ich mich für die Korrekturen in englischer Sprache bedanken.

Dem Fraunhofer ICT danke ich für die zur Verfügung gestellte apparative Ausstattung sowie die Finanzierung zahlreicher externer Messungen und für die Gewährung der nötigen Freizeit, um die Arbeiten durchführen zu können.

Dr. Volker Gettwert danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit, die zahlreichen genialen Ideen und die Entlastung in unseren Brandschutzprojekten.

Vor allem bedanke ich mich bei der Synthesegruppe, die mir ihr zahlreiches Laborequipment zum Teil als Dauerleihgabe auch mal sehr kurzfristig zur Verfügung stellte. Sarah Steinert für den gemeinsamen Ölwechsel der Pumpe einen Tag vor Weihnachten und die aufmunternde Zusammenarbeit. Gudrun Dornick für die immer unkomplizierte Freigabe der Rotis.

Den Mitarbeitern vom 8er danke ich für die Gewährung von Asyl auch nach der Auflösung unserer Arbeitsgruppe und für ihren technischen Sachverstand sowie deren handwerkliche Unterstützung. Besonders Hermann Popp und Bernhard Scheidt danke ich für das Zurechtsägen der Prüfkörper für die Cone-Kalorimetrie.

Den Mitgliedern der Kaffeerrunde des 80ers danke ich für die zahlreichen Diskussionen, hitzigen Debatten und die wöchentlichen Quizze.

Gunnar Kronis danke ich für die zahlreichen „letzten“ Express-DMA's und die dabei entstandenen wertvollen privaten Gespräche. Heike Schuppler und dem Umwelt Engineering Team um Dr. Bea Tübke danke ich für die flotten thermischen Analysen, Wenka Schweikert und Stefan Müller für die IR-Spektren. Lara Greiner vom Fraunhofer LBF danke ich für die letzten Cone-Messungen.

Diana Deutsch vom Institut für Katalyseforschung und -technologie (IKFT) und Dr. Christian Adam vom Institut für Nukleare Entsorgung danke ich für die NMR Unterstützung. Sigrid Silbernagel-Donath danke ich für die Einführung in die Praxis der Härtung von Epoxidharzen und für die Bereitstellung von Edelstahlformen zur Herstellung von Prüfkörpern.

Herrn Dr. Olaf Fuhr und Herrn Dr. Frank Rominger vom Institut für Nanotechnologie des KIT bzw. des Organisch-Chemisches Instituts der Universität Heidelberg danke ich sehr für das Vermessen der Einkristalle und das Lösen der Strukturen.

Natürlich möchte ich auch allen hier nicht extra namentlich genannten Mitarbeitern des ICT für ihre Unterstützung und die sehr gute Arbeitsatmosphäre danken.

Der größte Dank gebührt jedoch vor allem meiner Familie, meinen lieben Eltern, die immer für mich da waren und mich unterstützt haben, wo sie nur konnten.

Anne-Carin, Dir danke ich von ganzem Herzen für Deine unendliche Geduld. Du hast immer meine Launen ertragen und warst der Blitzableiter, wenn es mal nicht so lief.

Paul-Emil, seit Deiner Geburt bereicherst Du unser Leben durch dein sonniges Wesen auf das Wunderbarste. Du bist allzeit so gut bei Laune und schaffst es, dass sich nach einem anstrengenden Arbeitstag alle Sorgen ganz schnell wieder in Luft auflösen.

Per aspera ad astra

I. Kurzzusammenfassung

Verbindungen des Phosphors spielen eine Schlüsselrolle als Flammschutzmittel (FSM) für Polymere und Coatings, da sie aufgrund der chemischen Vielseitigkeit von Phosphor, aus Gründen der Nachhaltigkeit und nicht zuletzt einer hohen Effektivität auch bei niedrigen Beladungen zunehmend halogenierte FSM substituieren.

Das Ziel dieser Dissertation war die Entwicklung neuer phosphorbasierter FSM für Epoxidharze, die über mindestens zwei Phosphoratome mit idealerweise unterschiedlichen Substitutionsmustern verfügen, sodass wichtige Struktur-Eigenschaftsbeziehungen hergestellt werden können.

Dazu wurden vor allem Derivate des 9,10-Dihydro-10-oxa-phosphaphenanthren-10-oxids (DOPO), einem wichtigen gasphasenaktiven FSM, dargestellt.

Das erste Synthesekonzept beinhaltete zunächst die Darstellung N-phosphorylierter Iminophosphorane mittels Staudinger-Reaktion durch die Umsetzung von Phosphorylaziden mit verschiedenen trivalenten Phosphorverbindungen (Phosphine, Phosponite und Phosphite).

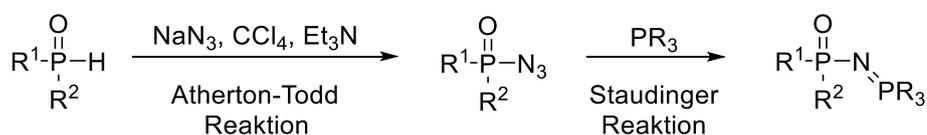


Abb. 0.1.1: Synthesestrategie der N-phosphorylierten Iminophosphorane mittels Atherton-Todd- und Staudinger-Reaktionen.

Die thermischen Stabilitäten betreffende Untersuchungen bestätigten, dass phosphinbasierte N-phosphorylierte Iminophosphorane wie z.B. DOPO-N=PPh₃ thermisch stabiler sind als deren phosphitstämmige Analoga wie z.B. DOPO-N=P(OPh)₃. Diese zunehmende thermische Stabilität spiegelt sich in den entsprechenden Winkeln und Abständen der N-phosphorylierten Iminophosphorane wider.

Das zweite Synthesekonzept hatte die Erweiterung der Staudinger-Reaktion von DOPO-N₃ mit pentavalenten Phosphorverbindungen des Typs RR'(O)P-H zum Ziel. Mit Hilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse wurden den Produkten Imidodiphosphorstrukturen (R₂(O)P-NH-P(O)R₂) zugewiesen.

In einem dritten Synthesekonzept wurden ausgehend vom Vinylphosphonsäuredimethylester (VPADME) und unterschiedlichen P-H-Verbindungen zunächst mittels Phospha-Michael-Addition Phosphonsäureester dargestellt. Diese wurden zu den ent-

sprechenden freien Phosphonsäuren hydrolysiert und anschließend in die korrespondierenden Melaminsalze überführt.

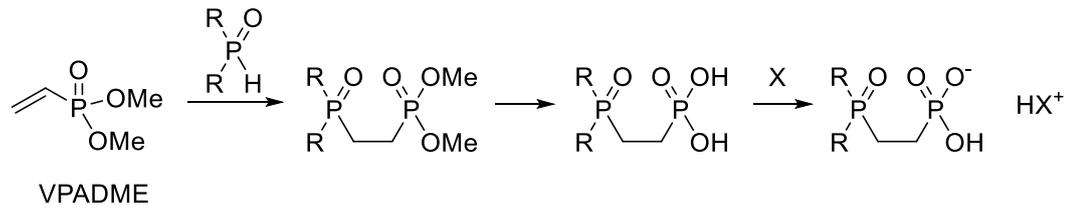


Abbildung 0.1.2: Synthesestrategie zur Darstellung ethylenverbrückter Phosphorverbindungen.

Zur Untersuchung der FSM-Wirkung wurden ausgewählte Verbindungen dieser Stoffklassen in unterschiedliche Epoxidharze eingearbeitet - einem Diglycidylether von Bisphenol A (DGEBA) und einem glycidierten Phenolnovolak (DEN 438) und jeweils mit Dicyandiamid (D) als Härter sowie Fenuron (F) als Beschleuniger ausgehärtet. Dabei wurde die Reaktivität gegenüber der Oxirangruppe eingehend untersucht. Es wurde gezeigt, dass sich alle VPADME-stämmigen ethylenverbrückten Bisphosphorverbindungen, die Iminophosphorane DOPO-N=P(OMe)₃ und DOPO-N=P(OPh)₃ sowie die Imidodiphosphorverbindung DOPO-NH-DOPO reaktiv in die Epoxidharzmatrix einarbeiten lassen.

Alle flammgeschützten Epoxidharze wurden auf ihre Materialeigenschaften und Brennbarkeit untersucht und unter Berücksichtigung der Substitutionsmuster an den Phosphoratomen bewertet. Zusätzlich wurden die Flammschutzmechanismen ausgewählter FSM in DGEBA/D/F und DEN 438/D/F mittels Cone-Kalorimetrie untersucht.

Die Flammschutztests ergaben, dass die DOPO-stämmigen N-phosphorylierten Iminophosphorane vor allem in dem Harzsystem DEN 438/D/F einen guten Flammschutz bewirken. Allen voran bewirkte DOPO-N=PPh₃ aufgrund seiner primären Gasphasenaktivität in diesem Harzsystem den besten Flammschutz, der sämtliche Referenzverbindungen übertraf. In DGEBA/D/F zeigte der ethylenverbrückte Bisphosphonsäureester (EBBPE) aufgrund seiner primären Aktivität in der kondensierten Phase sehr gute Flammschutzeigenschaften, die denen gängiger Referenzverbindungen entsprechen.

Mit dieser Arbeit wurde gezeigt, dass sich phosphororganische Verbindungen, die über mindestens zwei Phosphoratome mit unterschiedlichen Substitutionsmustern verfügen, in einer Eintopfreaktion in guten Ausbeuten herstellbar sind und sehr gute Brandschutzergebnisse in unterschiedlichen Epoxidharzen erzielen.

II. Abstract

Phosphorus compounds are playing a key role in the field of flame retardants (FRs) for polymers and coatings. The chemical versatility of phosphorus and its high effectiveness, even at low loadings, make its compounds increasingly attractive substitutes for halogenated FRs.

The goal of this project was the development of new, phosphorus based FRs for epoxy resins, containing at least two phosphorus atoms, ideally each with a different substitution pattern, so that important structure-property relationships can be generated.

For this purpose, predominantly derivatives of 9,10-dihydro-10-oxa-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO), an important FR which is active in the gas phase, were synthesized.

The first synthetic approach comprised the preparation of N-phosphorylated iminophosphoranes via the Staudinger reaction, by the reaction of phosphoryl azides with various trivalent phosphorus compounds (phosphines, phosphonites and phosphites).

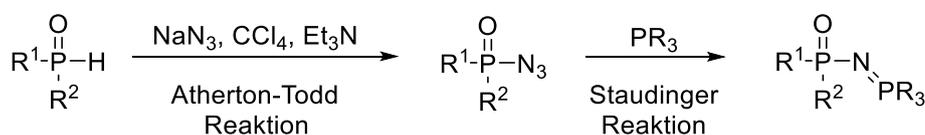


Figure 1.1: Synthesis of N-phosphorylated iminophosphoranes via Atherton-Todd- and Staudinger reactions.

Studies of thermal stabilities confirmed that phosphine-born N-phosphorylated iminophosphoranes, e.g. DOPO-N=PPh₃, are thermally more stable than their phosphite based analogs such as DOPO-N=P(OPh)₃. This increasing thermal stability is reflected in the corresponding angles and distances of the N-phosphorylated iminophosphoranes.

The second synthetic approach aimed to extend the Staudinger reaction of DOPO-N₃ with pentavalent phosphorus compounds of the type RR'(O)P-H. X-ray crystallography allowed the products to be assigned imidodiphosphorus structures (R₂(O)P-NH-P(O)R₂).

In a third approach, starting from vinylphosphonic acid dimethyl ester (VPADME) and different P-H compounds, phosphonates were synthesized via Phospha-Michael addi-

tion. These were hydrolyzed to the respective free phosphonic acids and then converted into the corresponding melamine salts.

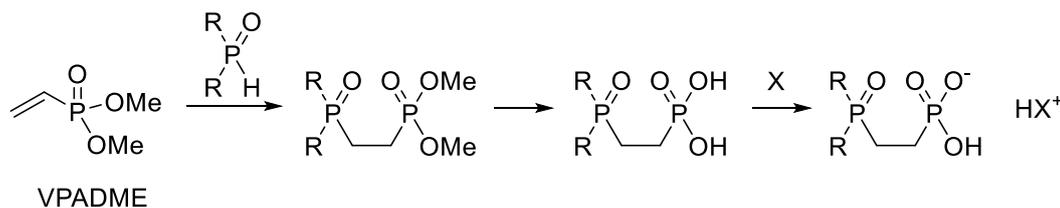


Figure 1.2: Approach for the synthesis of ethylene-bridged phosphorus compounds.

To investigate the FR effect, selected compounds of this substance class were introduced into different epoxy (EP) resins - a diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) and a novolac EP resin (DEN 438) - and each was cured with dicyandiamide (D) as a hardener and fenuron (F) as an accelerator. The reactivity to the oxirane group was examined in detail. It was shown that all VPADME-derived ethylene-bridged phosphorus compounds, the iminophosphoranes DOPO-N=P(OMe)₃ and DOPO-N=P(OPh)₃ and the imido diphosphorus compound DOPO-NH-DOPO can be incorporated into the epoxy resin matrix in a reactive manner.

All flame retardant epoxy resins were tested for their material properties as well as flammability and evaluated with reference to the substitution patterns on the phosphorus atoms. In addition, the flame retarding mechanisms of selected FRs were investigated by cone calorimetry in both EP systems DGEBA/D/F and DEN 438/D/F.

The flame retardancy tests revealed that the DOPO-derived N-phosphorylated iminophosphoranes lead to good flame retardancy, especially in DEN 438/D/F. DOPO-N=PPh₃ provided the best flame retardancy in this resin system due to its primary gas phase activity, surpassing all reference compounds. In DGEBA/D/F, the ethylene-bridged phosphonic acid ester (EBBPE), due to its primary activity in the condensed phase, showed very good flame retardancy properties, which correspond to those of conventional reference compounds.

This study has shown that organophosphorus compounds containing at least two phosphorus atoms with different substitution patterns can be prepared with good yields using a one-pot-synthesis, and that they can achieve very good fire protection results in different epoxy resins.

III. Wissenschaftliche Beiträge

Publikationen:

M. Weinert, O. Fuhr, M. Döring: "Novel N-phosphorylated iminophosphanes based on 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide"; *Arkivoc* **2018**, Part (vii), 278

Konferenzbeiträge:

Michael W. Weinert, Manfred Döring, "Ethylene bridged Bisphosphorus Compounds as Flame Retardants", *15th European Meeting on Fire Retardancy and Protection of Materials (FRPM)*, **2015**, Berlin, Deutschland, Vortragspräsentation.

D. Böhm, M. Weinert, V. Gettwert, "Evaluation of the efficiency and environmental impact of fire suppressants for forest fire fighting", *International Conference on Forest-Fires and WUI*, **2016**, Aix-en-Provence, Frankreich, Posterpräsentation.

D. Böhm, M. Weinert, V. Gettwert, S. Stegmüller, "Investigation and evaluation of flame retardants for forest fire fighting within the framework of the European project AF3", *International Conference on ForestFires and WUI*, **2016**, Aix-en-Provence, Frankreich, Posterpräsentation.

M. Weinert, V. Gettwert, "Fire protection Coatings for Wood", *2nd International Conference on the Chemistry of Construction Materials (ICCCM)*, **2016**, München, Deutschland, Posterpräsentation.

L. Weber, M. Weinert, M. Döring, "Novel N-Phosphorylated Iminophosphanes as Efficient Flame Retardants in Epoxy Resins and Composites", *17th European Meeting on Fire Retardancy and Protection of Materials (FRPM)*, **2019**, Turku, Finnland, Posterpräsentation.



IV. Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent
°	Grad (Winkel)
°C	Grad Celcius
a	Jahr
Å	Ångström (10^{-10} m)
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
APP	Ammoniumpolyphosphat
ATH	Aluminiumhydroxid
BA	Borsäure (<i>boric acid</i>)
Bu	Butanolrest
char	Thermostabiler Zersetzungsrückstand von Polymer + FSM
D	Dicyandiamid
DART	<i>Direct Analysis in Real Time</i>
DBF	Dibenzofuran
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DICY	Dicyandiamid
DMP	Dimethylphosphit
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOPO	9,10-Dihydro-10-oxa-phosphaphenanthren-10-oxid
DOPO-OH	6-Hydroxydibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-oxid
DPPO	Diphenylphosphinoxid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EA	Elementaranalyse
EBBPA	Ethylenverbrückte Bisphosphonsäure
EBBPE	Ethylenverbrückter Bisphosphonsäureester
EBPA	Ethylenverbrückte Phosphonsäure
EBPE	Ethylenverbrückter Phosphonsäureester
EE	Essigsäureethylester
EEW	Epoxid Äquivalent Gewicht (<i>Epoxy Equivalent Weight</i>)
EI	Elektronenstoßionisation
EPS	Expandiertes Polystyrol

IV. Abkürzungsverzeichnis

eq.	Äquivalent
ESI	<i>Electrospray Ionisation</i>
et al.	und andere
F	Fenuron
FSM	Flammschutzmittel
GooF	Goodness of Fit (Anpassungsgüte)
h	Stunde
HR-MS	High-resolution mass spectrometry
Hz	Hertz
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
K	Kelvin
k. A.	Keine Angabe
M.p.	Melting point
m/z	Masse/Ladung
MB	Melaminborat
MC	Melamincyanurat
Me	Methyl
MEL	Melamin
min ⁻¹	Umdrehungen pro Minute
mL	Milliliter
mmol	Millimol
mol	Mol
MPP	Melaminpolyphosphat
n.b.	nicht bestimmt
n.c.	Nicht klassifiziert (UL94-Test)
NaHMDS	Natrium-bis(trimethylsilyl)amid
nm	Nanometer
NMR	Kernresonanz (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
PA	Polyamid
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat
ppm	<i>parts per million</i>
PTFE	Polytetraflourethylen
PUR	Polyurethan

REACH	<i>Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals in Europe</i>
RoHS	<i>Restriction of Hazardous Substances</i>
RS	Resorcin
RT	Raumtemperatur
sog.	sogenannt
T ₉₈	Zersetzungstemperatur (bei 2 % Gewichtsverlust)
T _g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrie
TGMDA	Tetraglycidyl-Methylendianilin
THF	Tetrahydrofuran
TLC	Dünnschichtchromatographie (thin layer chromatography)
u.a.	unter anderem
UL	<i>Underwriters Laboratories</i>
vgl.	Vergleiche
VPA	Vinylphosphonsäure
VPADME	Vinylphosphonsäuredimethylester
W	Watt
wt%	Gewichtsprozent (<i>weight percent</i>)
wt%P	Gewichtsprozent Phosphor
XPS	Extrudierter Polystyrol-Hartschaum
λ	Wellenlänge in nm
z.B.	zum Beispiel
ZB	Zinkborat
δ	Chemische Verschiebung in ppm

V. Inhaltsverzeichnis

I. Kurzzusammenfassung	i
II. Abstract.....	iii
III. Wissenschaftliche Beiträge	vi
IV. Abkürzungsverzeichnis.....	vii
V. Inhaltsverzeichnis.....	xi
1 Einleitung.....	1
2 Kenntnisstand	5
2.1 Flammschutz von Kunststoffen	5
2.1.1 Brandverhalten von organischen Polymeren	5
2.1.2 Flammschutzmittel für Kunststoffe	7
2.1.3 Wirkungsmechanismen von Flammschutzmitteln.....	7
2.2 Epoxidharze – Chemie und Anwendungen	13
2.2.1 Darstellung der Komponenten	14
2.2.2 Härtingsregimes	15
2.2.3 Thermische Zersetzung.....	19
2.2.4 Flammschutz von Epoxidharzen	20
2.3 Phosphororganische Chemie	23
2.3.1 P-C-Bindungsknüpfung	23
2.3.2 Staudinger-Reaktion	26
2.3.3 Atherton-Todd-Reaktion.....	27
2.3.4 Vinylphosphonsäure.....	28
3 Ziele der Arbeit.....	29
4 Ergebnisse und Diskussion	31
4.1 Synthese phosphororganischer Verbindungen mit potentiellen Flammschutzeigenschaften	31
4.1.1 Synthese und Eigenschaften neuer N-phosphorylierter Iminophosphorane	31
4.1.2 Synthese und Eigenschaften von Imidodiphosphorverbindungen.....	42
4.1.3 Zinkkomplex der Verbindung DOPO-NH-DOPO.....	55

4.1.4	Thermische Eigenschaften der Imid-verbrückten Bisphosphorverbindungen	58
4.1.5	Flammschutzmittel auf Basis ethylenverbrückter Phosphorverbindungen.....	60
4.1.6	Darstellung der ethylenverbrückten Phosphonsäureester.....	61
4.1.7	Darstellung der verbrückten Phosphonsäuren.....	67
4.1.8	Darstellung phosphorhaltiger Melaminsalze	69
4.1.9	Thermische Stabilitäten der ethylenverbrückten Phosphorverbindungen.....	75
4.2	Formulierung der neuen potentiellen FSM in Epoxidharze	77
4.2.1	Ethylenverbrückte Phosphonsäureester	80
4.2.2	N-Phosphorylierte Iminophosphorane.....	81
4.2.3	Ethylenverbrückte Phosphonsäuren	83
4.2.4	Imidodiphosphorverbindungen	86
4.2.5	Melaminsalze der ethylenverbrückten Phosphonsäuren	89
4.3	Flammschutzuntersuchungen	91
4.3.1	UL94V-Test.....	93
4.3.2	Flammschutzuntersuchungen in DEN 438/D/F.....	94
4.3.3	Flammschutzuntersuchungen in DGEBA/D/F	101
4.3.4	Cone-kalorimetrische Untersuchungen	108
5	Zusammenfassung und Ausblick	121
6	Experimental Section	125
6.1	Analytical methods	125
6.2	General procedures	128
6.3	Synthesis of precursors	130
6.4	Synthesis of flame retardants.....	132
7	Kristallographische Daten	149
8	Literaturverzeichnis	169

1 Einleitung

Schon seit Jahrzehnten sind Kunststoffe nicht mehr aus unserem Leben wegzudenken.^[1] Kunststoffe sind hochmolekulare organische Verbindungen, die durch Abwandeln makromolekularer organischer Naturstoffe oder durch chemische Verknüpfung niedermolekularer Grundbausteine (Monomere) durch Polymerisationen entstehen.^[2]

Selbst Anwendungen, die zunächst nicht damit assoziiert werden, sind mittlerweile untrennbar mit ihnen verbunden. So sind kunststoffmodifizierte Mörtel oder Betone bereits seit langer Zeit Stand der Technik.^[3] Aber auch in offensichtlichen Anwendungsgebieten wie z.B. im Transportsektor, in der Elektro- und Elektronikbranche oder im Haushalt gelten Kunststoffe mittlerweile als unsubstituierbar. Allerdings besteht hinsichtlich der für die Kunststofferzeugung genutzten Rohstoffe ein Trend zur verstärkten Einbeziehung nachwachsender Alternativen zum Erdöl.^[4,5]

In Abbildung 1.1 ist die Wichtigkeit des Kunststoffmarktes anhand der global und in Europa produzierten Mengen dargestellt.^[6]

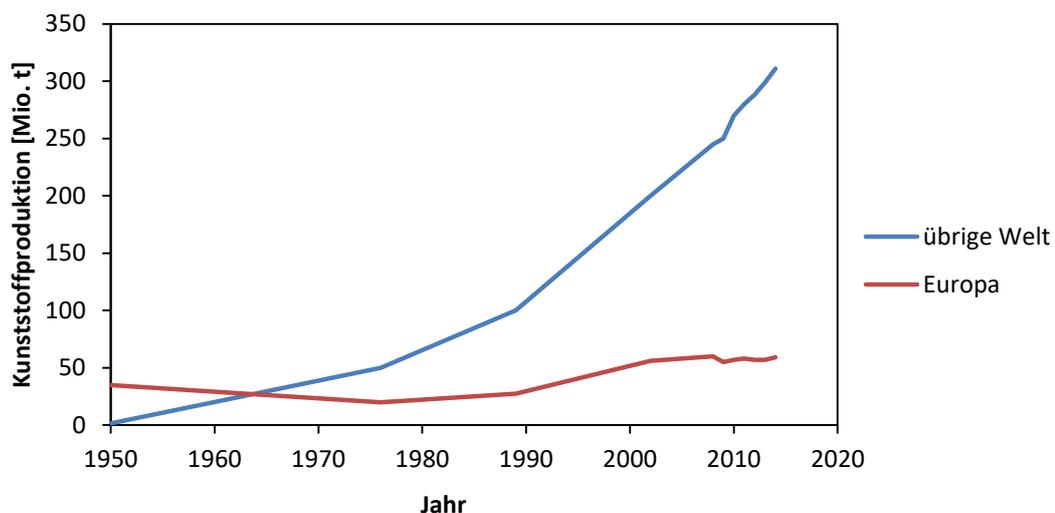


Abbildung 1.1: Globale und europäische Produktionsmenge von Kunststoffen in Mio. Tonnen.^[6]

Diese Omnipräsenz ist vor allem den zahlreichen positiven Eigenschaften der Kunststoffe zu verdanken. Die Kombination gewünschter Eigenschaften wie geringer Dichte, hoher Festigkeit, geringer Neigung zur Materialermüdung sowie ausgeprägter Resistenz gegenüber aggressiven Chemikalien und Korrosion in einem Material, das auch durch eine gute Wärmedämmung besticht und vergleichsweise günstig hergestellt werden kann, stellt heute keine unüberwindbare Hürde mehr dar.^[7] Dies ist vor allem der strukturellen Vielfalt der Monomerbausteine und den unterschiedlichen Arten ihrer Ver-

1. Einleitung

knüpfung zu verdanken, wobei hochmolekulare Ketten, in unterschiedlicher Weise verzweigte Makromoleküle oder vernetzte Systeme entstehen können.^[2] Letztere können in Abhängigkeit von der Netzwerkdichte als gummieelastische oder duromere Materialien vorliegen.

Zwar besitzen Kunststoffe viele günstige Eigenschaften, jedoch besteht bei ihrem Einsatz oft folgende Schwierigkeit, deren Überwindung eine signifikante Herausforderung darstellen kann: die leichte Entzündbarkeit bzw. Brennbarkeit der meisten Kunststoffe. Deshalb erhöht eine verstärkt kunststofflastige Bauweise unweigerlich die Brandlast. Da die meisten Kunststoffe aufgrund ihrer organischen Natur zu erheblichen Teilen aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, besitzen sie naturgemäß eine geringe Flammwidrigkeit gepaart mit einer sehr guten Brennbarkeit. So sind Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol strukturell eng mit Kraftstoffen wie z.B. Kerosin oder dem früher eingesetzten Ottokraftstoff Benzin-Benzol (Bibo) verwandt.

Um die Flammwidrigkeit von Kunststoffen zu verbessern, werden Flammenschutzmittel (FSM) eingesetzt, die wegen der vielfältigen Strukturen und Anwendungsgebiete von Kunststoff-Materialien auf unterschiedlichen Grundstrukturen und Wirkmechanismen basieren. Besonders effektiv wirken in vielen Fällen halogenhaltige, insbesondere bromhaltige FSM, von denen manche schon seit mehreren Jahrzehnten eingesetzt werden. Jedoch dürfen etablierte halogenierte Flammschutz-Additive wie z.B. Decabromdiphenylether (DECA) und Hexabromcyclododecan (HBCD) aufgrund behördlicher Regulationen nicht mehr eingesetzt werden.^[8]

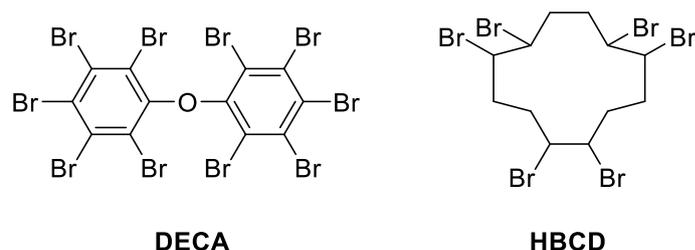


Abbildung 1.2: Halogenierte FSM: Decabromdiphenylether (DECA) darf in Europa nicht mehr eingesetzt werden, Hexabromcyclododecan (HBCD) musste bis 2017 vollständig substituiert werden.

HBCD musste bis 2017 vollständig substituiert werden und durfte bis dahin nur noch in expandiertem Polystyrol (EPS) im Baubereich eingesetzt werden.^[9]

Neue Chemikalien dürfen nur noch unter Berücksichtigung der strengen europäischen Verordnungen *Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals* (REACH) und *Restriction of Hazardous Substances* (RoHS) in Umlauf gebracht werden.^[10,11]

Vor allem die molekularen bromierten FSM gilt es hier zu substituieren, da sie meist bioakkumulativ und persistent sind sowie toxikologisch bedenkliche Eigenschaften aufweisen.^[12] In verschiedenen Untersuchungen gelang es, Spuren älterer halogenerter FSM in Vogeleiern und Fischen nachzuweisen.^[13,14] Vor allem polybromierte Diphenylether (BDE) und Biphenyle sind hier in die Kritik geraten.^[15,16] Auch im Brandfall und während des Entsorgungsprozesses verursachen diese Stoffe Probleme, da hier giftige Gase wie Bromwasserstoff entstehen.^[17]

Aus diesen Gründen ist man bestrebt, halogenfreie und ökologisch unbedenkliche Flammenschutzlösungen zu entwickeln. Hier haben vor allem anorganische FSM wie Aluminiumhydroxid (ATH) und stickstoff- und phosphorbasierte Verbindungen Bedeutung erlangt (Abbildung 1.3).

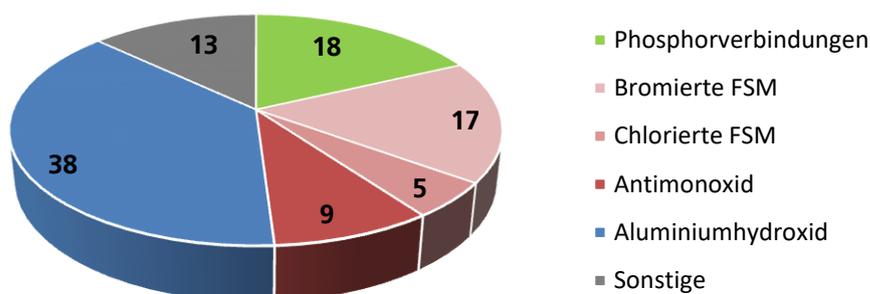


Abbildung 1.3: Globaler Verbrauch von Flammenschutzmitteln in Kunststoffen in Gewichts-%, 2017.^[18]

Bevor ein neues flammgeschütztes Polymer erfolgreich in den Markt eingeführt werden kann, muss in einem möglichst frühen Entwicklungsstadium den Forderungen eines strengen Lastenhefts (yellow card) Rechnung getragen werden (Abbildung 1.4). Besonders herausfordernd ist die Tatsache, dass ein Flammenschutzmittel nicht allein die unzähligen am Markt verfügbaren Kunststoffsysteme zu schützen vermag. Hier sind viele auf das jeweilige Polymer und dessen Verarbeitungsprozess eng abgestimmte spezifische Lösungen gefragt. Nicht zuletzt entscheidet der enorme Kostendruck über den Erfolg eines neuen FSM. Hier bietet die phosphororganische Chemie die Möglichkeit, mit nur wenigen Syntheseschritten mannigfaltige Derivatisierungen effizient durchzuführen. Durch molekulares Design lässt sich der primäre Flammenschutzmechanismus phosphororganischer Moleküle variieren, was zu deren Vielseitigkeit führt und nicht zuletzt zum aktuellen Erfolg phosphororganischer FSM und deren erfolgreicher Anpassung an das jeweilige Polymer beiträgt.^[19]

1. Einleitung

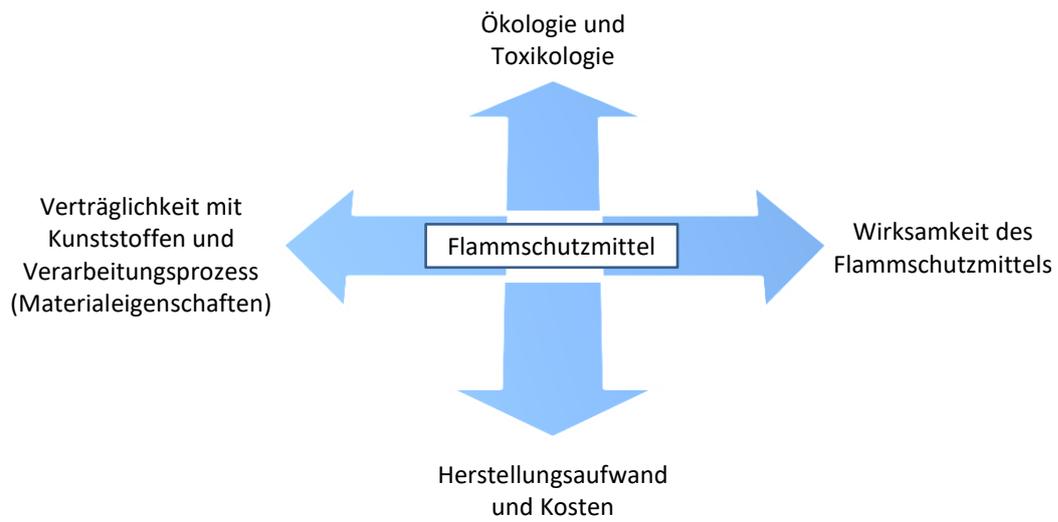


Abbildung 1.4: Anforderungen an moderne Flammschutzmittel.^[20]

2 Kenntnisstand

2.1 Flammenschutz von Kunststoffen

Aufgrund ihrer organischen Natur sind die meisten Kunststoffe brennbar.^[21] Legt man eine externe Wärmequelle an, die genügend Energie auf den Kunststoff überträgt, kommt es innerhalb kurzer Zeit zu einer Entzündung und vollständigem Abbrennen.

Da in vielen Anwendungsbereichen nicht auf den Werkstoff Kunststoff verzichtet werden kann, müssen Strategien entwickelt werden, welche die Entflammbarkeit zumindest innerhalb der Anwendungsbedingungen so weit hinabsetzen, dass eine gefahrlose Handhabung gewährleistet ist.^[22] Besondere Beachtung finden hierbei Kunststoffe, die im Elektrik- und Elektroniksektor, Transportwesen oder im Baubereich und innerhalb der menschlichen Wohnungen (interior) eingesetzt werden. In erster Linie üben die chemische Struktur des Kunststoffmaterials sowie dessen Dichte und Geometrie (z.B. Block, Schaum, Faser, Folie, usw.) maßgeblichen Einfluss auf das Brandverhalten aus. Zudem eignet sich nicht jedes Flammenschutzmittel gleich gut für einen bestimmten Kunststoff. Die Wahl des richtigen Flammenschutzmittels bzw. der Kombination mehrerer Flammenschutzmittel hängt in erster Linie von dessen Wirkmechanismus und den Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften des Kunststoffs wie z.B. die Elastizität, Festigkeit bzw. Temperaturstabilität ab.^[23] Daher ist man bestrebt, das Portfolio stets zu erweitern, sodass maßgeschneiderte Lösungen für die Optimierung eines bestimmten Kunststoffes in einer konkreten Anwendung mit einer entsprechenden Prozessführung bei der Herstellung verfügbar sind.

2.1.1 Brandverhalten von organischen Polymeren

Zunächst muss eine äußere Zündquelle so viel Energie in das Polymer eintragen, dass die zur Bindungsspaltung nötige Aktivierungsenergie erreicht wird (Abbildung 2.1). Dieser endotherme Initialschritt führt zum Bruch kovalenter Bindungen und der Bildung gasförmiger Pyrolyseprodukte (vgl. Kapitel 2.2.3 auf Seite 19). Bei Anwesenheit eines Oxidationsmittels (z.B. Sauerstoff) führt die Entzündung dieses Gasgemisches zu einem exothermen Verbrennungsprozess. Die in diesem Schritt entstehende Wärmeenergie wird zum Teil wieder an das Polymer zurückgeführt – man spricht hier von thermischer Rückkopplung – sodass weitere Pyrolysegase entstehen. Ist die im exothermen Schritt entstehende Wärme gleich oder größer der im endothermen Pyrolyseschritt benötigten, kann sich das Feuer selbst erhalten, bzw. es breitet sich aus. Sind genügend brennbare

2. Kenntnisstand

Gase und Oxidationsmittel vorhanden, kommt es schließlich zum sogenannten *flashover*, dem schlagartigen Anstieg der Temperatur auf ca. 500-600 °C und zur Ausbreitung eines Feuers. Dies führt zu einem voll entwickelten Brand, der so lange anhält, wie brennbare Gase generiert werden oder Sauerstoff vorhanden ist.^[24]

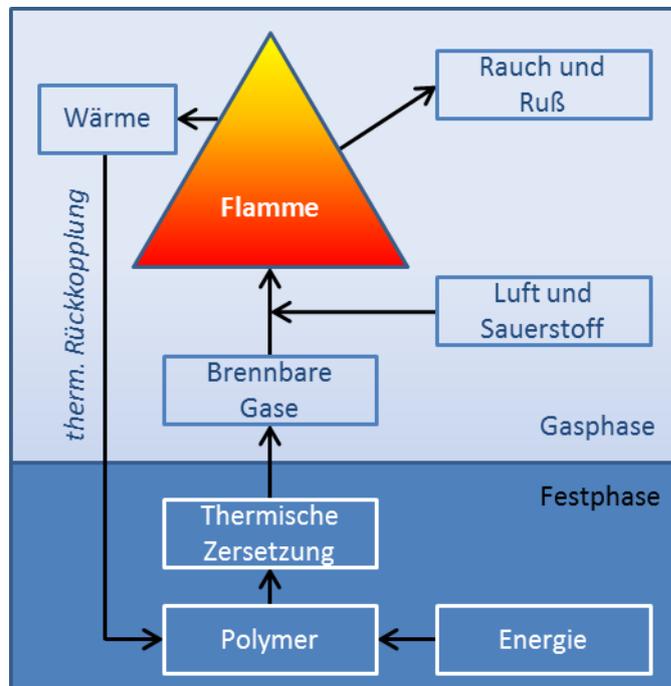
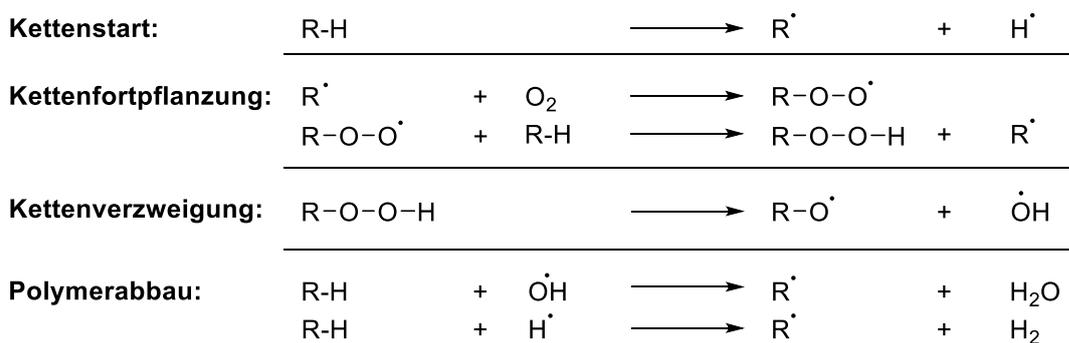


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der an einem Brand beteiligten Prozesse.^[25]

Bei der Verbrennung handelt es sich um eine in der Gasphase ablaufende Radikalkettenreaktion. Die einzelnen Schritte sind in Schema 2.1 dargestellt.^[26]



Schema 2.1: Teilschritte der bei der Verbrennung von organischen Polymeren in der Gasphase stattfindenden Radikalkettenreaktion.^{[26][27]}

Vor allem die hochenergetischen Wasserstoff- und Hydroxyl-Radikale sind einerseits für die Generierung des gasförmigen Brennstoffs aus dem Polymer und andererseits als Katalysatoren des dargestellten Verbrennungszykluses verantwortlich. Auf dem Weg vom

Kohlenwasserstoff zu dem thermodynamisch stabilen Kohlenstoffdioxid (CO_2) werden so enorme Mengen thermischer Energie freigesetzt, die der Bildung weiterer reaktiver Radikale durch thermische Rückkopplung zur Verfügung steht.

2.1.2 Flammschutzmittel für Kunststoffe

Von der Wahl des Flammschutzmittels hängt es ab, an welcher Stelle der in Abbildung 2.1 dargestellten Prozesse die Ausbreitung des Brandes unterbunden wird. Prinzipiell kann Flammschutz von Kunststoffen zunächst in der Gasphase oder in der kondensierten Phase zum Tragen kommen. Häufig ist bei Flammschutzmitteln nicht nur ein einziger Mechanismus für deren Wirkung verantwortlich. Außerdem muss auch den spezifischen Eigenschaften des zu schützenden Polymers Rechnung getragen werden. So gibt es Polymere, die effektiv nur durch vorzugsweise gasphasen-aktive FSM zu schützen sind, während in anderen Polymeren solche FSM eine optimale Wirkung erzielen, welche vorwiegend oder ausschließlich in der kondensierten Phase wirken. Zudem gibt es Kunststoffe, bei denen der beste Flammschutzeffekt mit einer Kombination aus Gasphasenaktivität und Wirkung in der kondensierten Phase erreicht werden kann. Für solche Kunststoffe werden oft Mischungen verschiedenartig wirkender Flammschutzmittel verwendet.

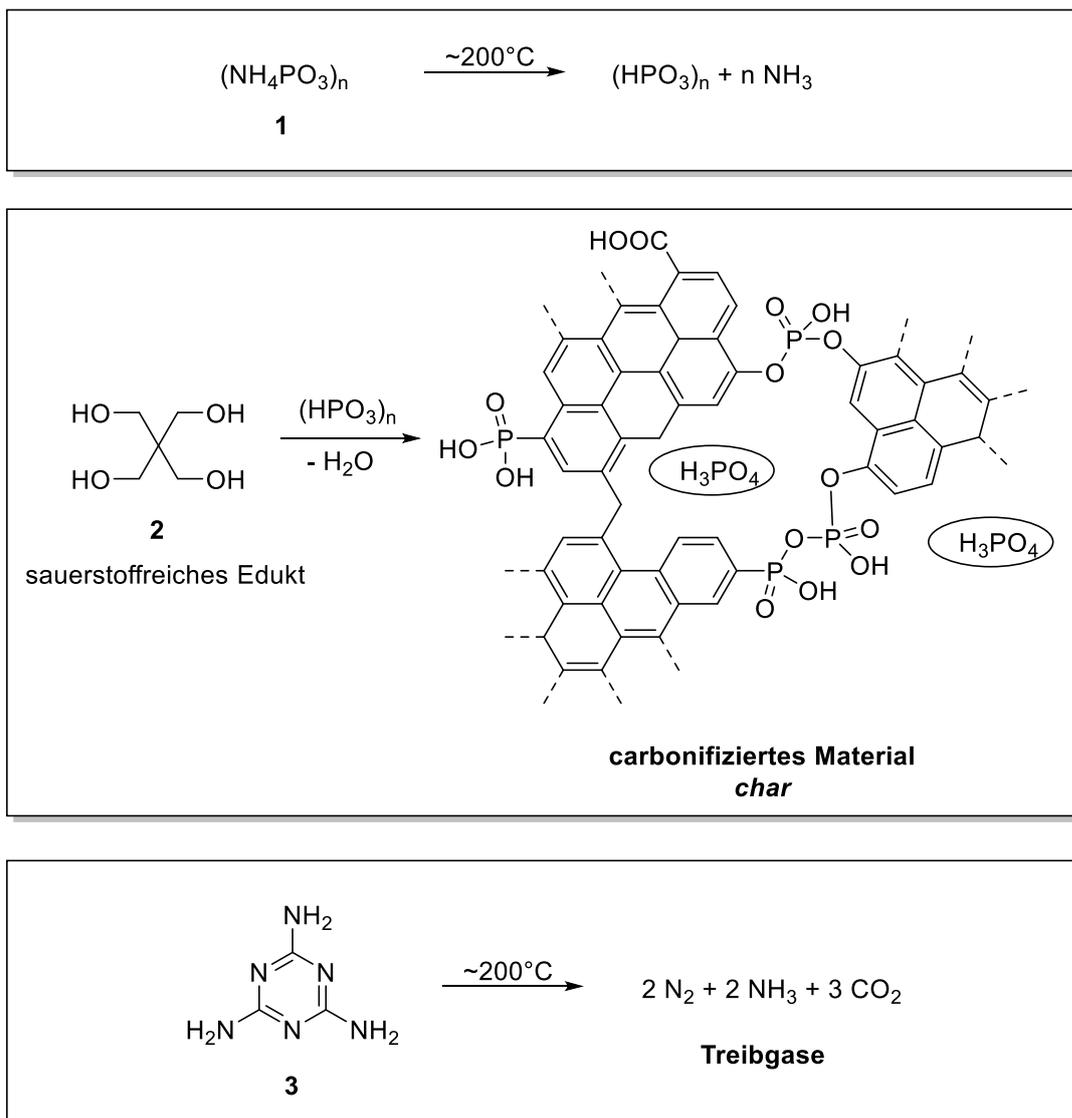
Es muss also immer im Einzelfall durch Studien entschieden werden, welches FSM optimalerweise eingesetzt werden soll.

2.1.3 Wirkungsmechanismen von Flammschutzmitteln

Ein wichtiger Wirkmechanismus von Flammschutzmitteln, welche in der kondensierten Phase aktiv sind, besteht darin, dass sie die Bildung einer Barrierschicht aus verkohltem Material (engl. *char*) fördern. Diese Sperrschicht entsteht infolge von Reaktionen der Pyrolyseprodukte des OH-reichen ausgehärteten Harzes mit Polyphosphorsäure und entfaltet in zweierlei Hinsicht isolierende Wirkung: Zum einen isoliert sie das Polymer gegen die Rückkopplung der aus der Verbrennung resultierenden Wärme und unterbindet so die Entstehung weiterer brennbarer Pyrolysegase. Zum anderen verhindert sie den weiteren Kontakt der brennbaren Gase mit dem Luftsauerstoff.

Hierbei werden die Flammschutzmittel zunächst thermohydrolytisch bzw. thermo-oxidativ in Phosphorsäure bzw. Polyphosphorsäure umgewandelt. In Schema 2.2 ist dies im oberen Kasten anhand von Ammoniumpolyphosphat (1, APP) dargestellt. Vor allem organische und anorganische phosphathaltige Flammschutzmittel eignen sich hierfür als Säurebildner.^[28-31]

2. Kenntnisstand



Schema 2.2: Bildung intumeszierter Kohlenstoffschäume am Beispiel von APP (1), Pentaerythritol (2) und Melamin (3).^[32]

Die bei der Thermolyse des FSM entstandene Phosphorsäure katalysiert die Dehydratisierung, die Carbonifizierung eines sauerstoffreichen Eduktes, wobei ein hochkondensiertes kohlenstoffreiches Material entsteht (*char*).^[32] Verwendet man zusätzlich ein Treibmittel, wie z.B. Melamin (2), welches thermisch zu Gasen zerfällt, entstehen schaumartige Barrierschichten. Dieser Vorgang wird als Intumeszenz bezeichnet und ist in Schema 2.2 anhand einer klassischen Intumeszenzmischung aus APP (1), Pentaerythritol (2) und Melamin (3) dargestellt. Optimalerweise finden Zerfall des Treibmittels und Verkohlungsreaktion im gleichen Temperaturbereich statt. Der so entstehende *char* unterdrückt die thermische Rückkopplung der Verbrennung noch effektiver.^[33] Na-

nopartikel können zur Verbesserung der Porenstruktur eingesetzt werden.^[34,35] Dogan *et al.* untersuchten in einer Studie den Effekt von Borverbindungen wie Borsäure (BA), Zinkborat (ZB) und Melaminborat (MB) auf die potenzielle Schutzwirkung Epoxidharz-basierter intumeszenter Beschichtungen. Bei Beladungen von 30 wt% eines P/N-haltigen FSM führten Anteile von 1 wt% BA oder MB zu deutlich besseren Ergebnissen, während ZB eine antagonistische Wirkung zeigte.^[36]

Magnesiumsalze wie z.B. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bewirken in Kombination mit APP eine zusätzliche Stabilisierung des *chars* durch die Bildung glasartiger $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ -Schichten an der Oberfläche.^[37]

Am Beispiel der Phosphate kann man sehr gut zeigen, dass auch die chemische Struktur des Polymers über den prädominanten Wirkmechanismus eines Flammschutzmittels entscheidet.^[38] So zeigt Triphenylphosphat im Polymerblend PC/ABS vorzugsweise Gasphasenaktivität, während es in Epoxidharzen primär in der kondensierten Phase wirkt.^[39–41]

Eine weitere Strategie, Kunststoffe flammhemend auszurüsten, stellt die Formulierung mit Metallhydroxiden, z.B. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ oder $\text{Al}(\text{OH})_3$ dar. Diese zeichnen sich in der Regel durch einen günstigen Preis sowie gute Umwelt- und toxikologische Eigenschaften aus. Metallhydroxide spalten unter Bildung der entsprechenden Oxide (MgO und Al_2O_3) endotherm Wasser ab (Schema 2.3). Aluminiumtrihydroxid (ATH) stellt hierbei das wichtigste anorganische FSM dar. Dieser Entzug von Wärmeenergie wird auch *heatsink* genannt.

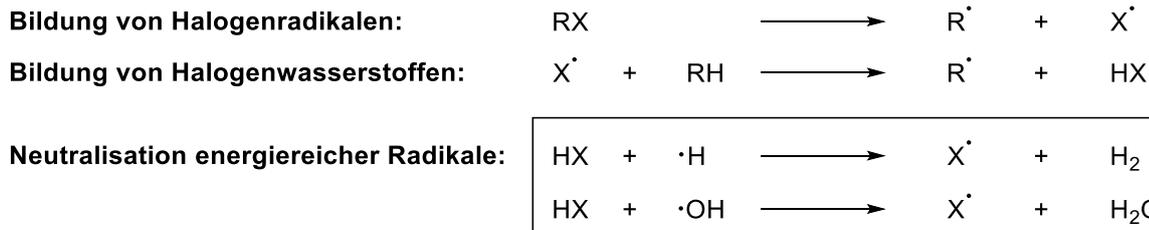


Schema 2.3: Endotherme Zersetzung von Aluminiumhydroxid.^[42]

Das bei dieser Reaktion freiwerdende Wasser verdünnt zusätzlich die Brandgase. Zumeist werden bei der Verwendung von Metallhydroxiden als FSM hohe Beladungen von 30-60% benötigt. Solche Mengen beeinflussen die Eigenschaften des Endproduktes meist negativ.^[43]

Die noch immer weit verbreiteten halogenierten FSM wirken insbesondere dadurch, dass sie pyrolytisch Radikale freisetzen, welche in der Gasphase in den Verbrennungsprozess eingreifen. Dabei werden energiereiche OH- und H-Radikale, die beim Verbrennungsprozess von entscheidender Wichtigkeit sind (siehe Schema 2.1 in Abschnitt 2.1.1), abgefangen. Diesen Prozess nennt man auch *radical scavenging* oder *flame inhibition*.^[44]

2. Kenntnisstand



Schema 2.4: Wirkmechanismus halogenerter FSM (RH = Polymer, X = Cl, Br).^[45]

Beispiele für halogenierte FSM sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Tetrabrombisphenol-A (**4**, TBBA) eignet sich vor allem als reaktives FSM für Epoxidharze, die in glasfaserverstärkten Compositen für Leiterplattenanwendungen eingesetzt werden. Chlorparaffine (**5**) werden universell in fester oder flüssiger Form in Standardthermoplasten, Elastomeren und Duroplasten verwendet. Polymerisate von pentabromierten Benzylacrylaten (**6**, Z = H) oder -methacrylaten (**6**, Z = Me) werden häufig in Polyestern wie Polybutylen-terephthalat (PBT) sowie in Polyamid PA6 verwendet.^[46] Bromierte Styrol-Butadien-Blockcopolymerer (**7**) werden als Alternative zu HBCD in expandiertem (EPS) und extrudiertem (XPS) Polystyrol verwendet. Decabromdiphenylethan (**8**) gilt als Ersatzstoff für das durch RoHS verbotene DECA, welches vor allem in PS, Polyolefinen oder Elastomeren für den nötigen Flammenschutz sorgt.

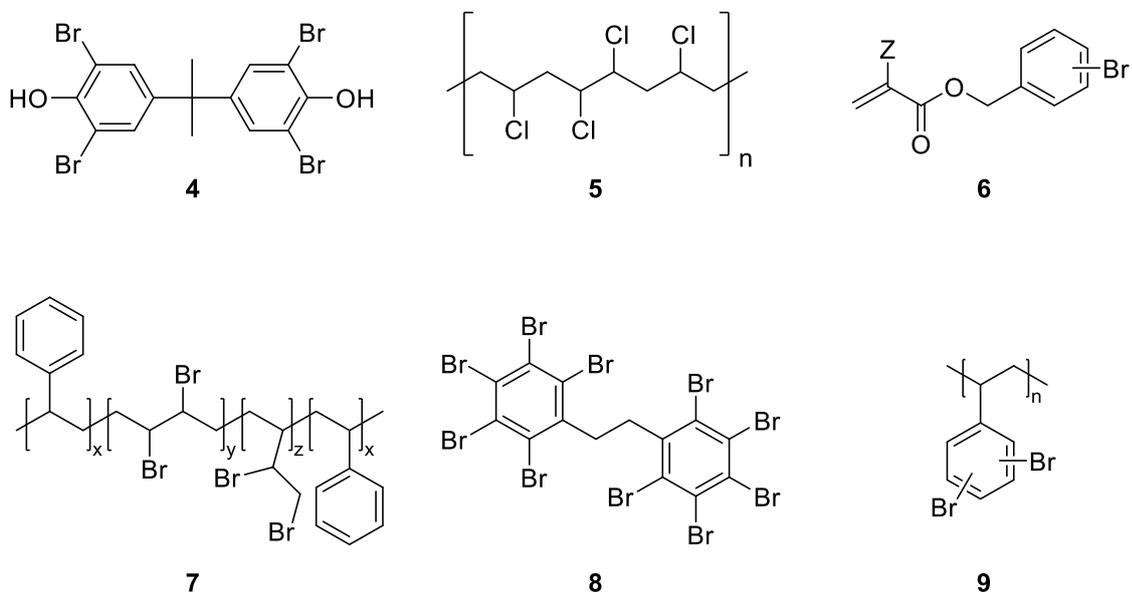
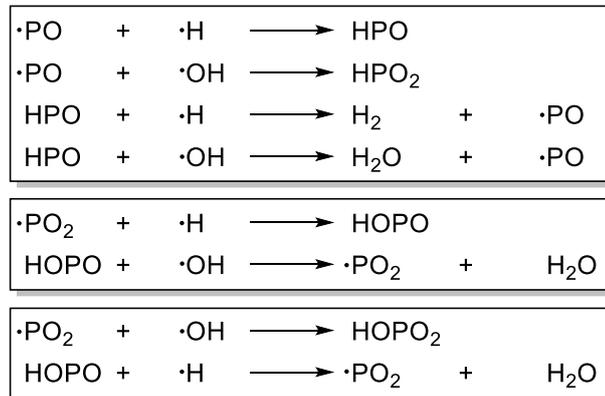


Abbildung 2.2: Beispiele für halogenierte FSM.

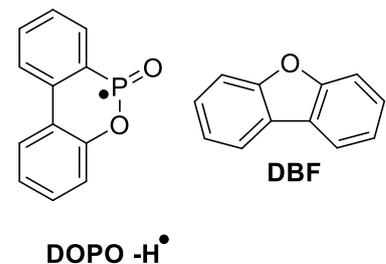
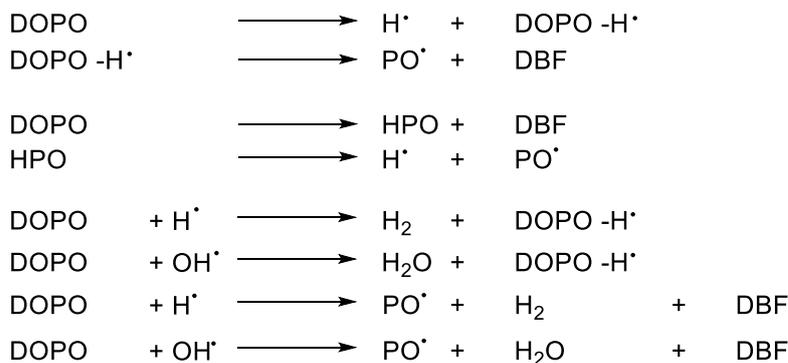
Die Beliebtheit von Phosphorverbindungen in FSM resultiert aus seiner außerordentlichen Ambivalenz bezüglich des Wirkmechanismus. In Abhängigkeit von der chemischen Umgebung am Phosphoratom können phosphororganische FSM auch Radikale bilden

und somit in der Gasphase wirken.^[23,27] Der Gasphasenmechanismus der phosphororganischen FSM ist dem eben angesprochenen Mechanismus der Halogene ähnlich. Untersuchungen zeigen, dass hier insbesondere die PO/HPO- und PO₂/HPO₂-Paare für das Abfangen der reaktiven OH- und H-Radikale bedeutungsvoll sind (siehe Schema 2.5).^[23,47]



Schema 2.5: Radikalreaktionen phosphororganischer Verbindungen.^[23,47]

Vor allem das weit verbreitete und deshalb auch sehr gut untersuchte Flammenschutzmittel 9,10-Dihydro-9-oxa-phosphaphenanthren-10-oxid (**10**, DOPO), reagiert primär nach diesem Mechanismus in der Gasphase (Schema 2.6).^[48,49]



Schema 2.6: Thermische Zersetzung von DOPO (**10**) zu PO-Radikalen und Dibenzofuran (DBF), sowie direkte Radikalreaktionen mit OH- und H-Radikalen.^[48,49]

Die Bildung des thermodynamisch stabilen Dibenzofurans (DBF) ist hier die treibende Kraft bei der Bildung von PO-Radikalen. DOPO zählt aufgrund seiner P-H-Funktionalität zu den reaktiven Flammenschutzmitteln und wird in Epoxidharzen eingesetzt. Mit dem Ziel, die Einsatzmöglichkeiten dieses FSM zu erweitern, wurden zahlreiche Derivate des DOPOs entwickelt, u.a. auch Additive mit höherer Thermostabilität als die von DOPO selbst. (vgl. Abschnitt 2.2.4).

2. Kenntnisstand

Bei geeigneten Kombinationen von zwei oder sogar mehreren FSM in einem Polymer können diese synergistisch wirken. Eine synergistische Verstärkung besteht, wenn bei jeweils gleichen Konzentrationen im Polymer jedes FSM für sich gesehen einen geringeren Effekt hervorruft als deren kombinierte Anwendung.

Für halogenhaltige FSM wird hauptsächlich Antimontrioxid (Sb_2O_3) als Synergist eingesetzt. Allein zeigt es keinen besonderen Flammschutzeffekt. Erst in Verbindung mit halogenhaltigen FSM vermag es deren Wirkung zu steigern. Hierbei reagiert es in der Gasphase und beeinflusst dort die ablaufenden Radikalkettenreaktionen. Sb_2O_3 reagiert z.B. mit HX und bildet SbX_3 sowie verschiedene Oxyhalogenide, die als Radikalfänger fungieren.^[50] Die Flammvergiftungsaktivität nimmt in der Reihenfolge $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ ab.^[1]

Auf Phosphor basierende FSM wirken vor allem mit stickstoffhaltigen Verbindungen synergistisch.^[51] Beispielhaft sind folgende Formulierungen zu nennen: Epoxidharze mit spirocyclischen Phosphazenen (**11**) sowie Triazinderivaten (**12**)^[52,53], siehe Abb. 2.3. Das von der Firma Clariant SE unter dem Namen Exolit® OP 1230 kommerzialisierte Bis(diethylphosphinato)aluminium (DEPAL, **13**) stellt einen prominenten Vertreter von in Kombination mit Melamincyanurat (MC) oder Melaminpolyphosphat (MPP) synergistisch wirkenden Metallsalzen in PA und PBT dar.^[54] Auch melaminhaltige polymere Metallphosphinate sind bekannt und eingehend untersucht worden.^[55] Nicht nur in Epoxidharzen, sondern auch in anderen Polymeren (z.B. in Polyestern und Polyamiden) wird der PN-Synergismus häufig ausgenutzt, um die Flammschutzwirkung zu verstärken.^[56-59]

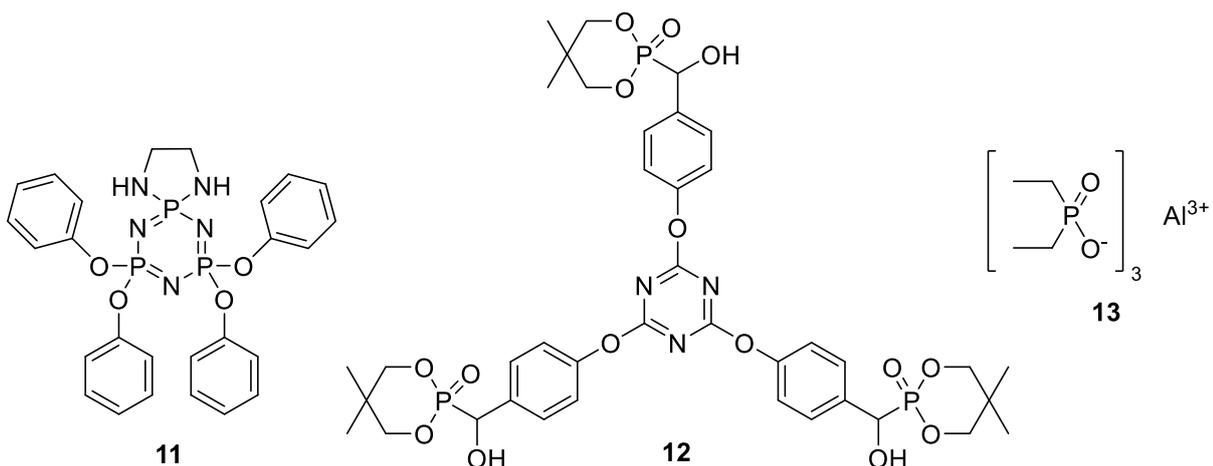


Abbildung 2.3: Beispiele für synergistisch wirkende Verbindungen.

2.2 Epoxidharze – Chemie und Anwendungen

Epoxidharze sind organische Verbindungen, die das Strukturelement der Oxirangruppe mindestens zweimal in sich tragen und nach der Härtung duromere Materialien ergeben, die oft ebenfalls als "Epoxidharze" bezeichnet werden und eine wichtige Kunststoffklasse darstellen. Der Härtungsprozess erfolgt durch Reaktion mit multifunktionalen Härtermolekülen (Polyaddition) oder durch Homopolymerisation, wobei in beiden Fällen die Oxiranringe geöffnet und die Harzmoleküle so miteinander verknüpft werden, dass ein dreidimensionales Netzwerk entsteht.^[60]

Wegen ihrer guten Materialeigenschaften, die aufgrund der baukastenartigen Kombinierbarkeit der Harz- und Härterkomponenten an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden können, sind Epoxidharzmaterialien weit verbreitete Kunststoffe, die vielfältige Anwendungen gefunden haben. Beispielsweise werden sie in Coatings, Gießharzen und Klebstoffen eingesetzt. Besondere Bedeutung hat die Verwendung von Epoxidharzen als Polymermatrix von Faserverbundwerkstoffen für Leichtbauanwendungen erlangt, die oft auch als *Composite* bezeichnet werden. Glasfaserverstärkte Epoxidharze besitzen große Wichtigkeit als Material für Leiterplatten, während Kohlenstofffaserverstärkte Epoxidharze unentbehrliche Konstruktionswerkstoffe u. a. für Flugzeuge, Helikopter, Raumfahrzeuge und Sportwagen geworden sind. Zudem werden faserverstärkte Epoxidharze in großem Umfang in Windkraftanlagen eingesetzt. Um die Anforderungen der jeweiligen Anwendungen zu erfüllen, können den Epoxidharzen FSM, Beschleuniger, Pigmente, Zähmodifizier, Füllstoffe (Kreide, Kaolin, Silica ...) oder andere Additive hinzugefügt werden.^[61-64]

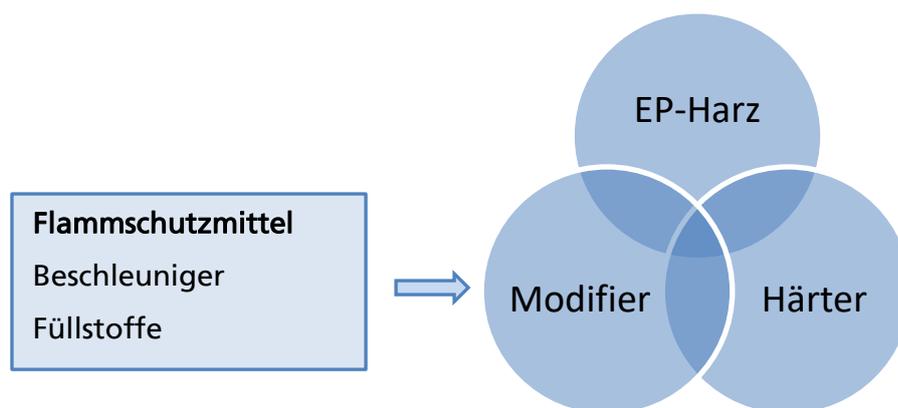
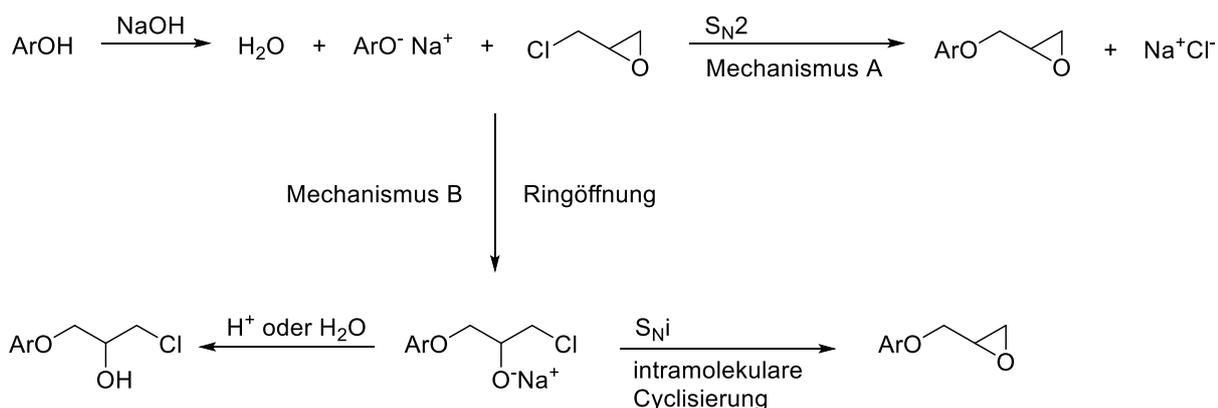


Abbildung 2.4: Kunststoffsystem auf Epoxidharzbasis.^[65]

2.2.1 Darstellung der Komponenten

Die Synthese von Epoxidharz-Monomeren kann im Prinzip über drei verschiedene Syntheserouten erfolgen: durch Umsetzung von Epichlorhydrin im Halogenhydrin-Verfahren, durch die Direktoxidierung von C=C-Doppelbindungen oder durch Copolymerisation von Monomeren mit Vinyl- oder Methacryl-Doppelbindungen und Glycidylmethacrylat.^[66]

Die meisten heutzutage kommerziell verwendeten Epoxidharze werden im Halogenhydrinverfahren hergestellt, wofür bereits 1938 von P. Castan (Gebrüder de Trey AG, Zürich) ein Patent eingereicht wurde.^[67] Der Mechanismus der Kondensationsreaktion zwischen Phenolen und 1-Chlor-2,3-epoxypropan (Epichlorhydrin) ist in Schema 2.7 dargestellt.



Schema 2.7: Mechanismus der O-Glycidylierung von Phenolen im Halogenhydrin-Verfahren.^[66]

Hierbei wird Epichlorhydrin in signifikantem Überschuss in wässriger NaOH-Lösung eingesetzt. Die Reaktion zwischen dem Phenolat-Ion (ArO^-) und Epichlorhydrin läuft über zwei kompetitive Mechanismen ab. Zum einen erfolgt eine einstufige nukleophile Substitution ($\text{S}_{\text{N}}2$) mit Spaltung der C-Cl-Bindung. Zum anderen findet die Reaktion über einen zweistufigen Mechanismus statt, der ausgehend von einer durch ArO^- induzierten Oxiran-Ringöffnung am Epichlorhydrin über eine intramolekulare Cyclisierung (S_{Ni}) des korrespondierenden Alkoholats verläuft.^[68,69]

Bis heute wurde eine Vielzahl verschiedener Epoxidharze dargestellt. Beispiele hierfür sind in Abbildung 2.5 aufgeführt. Davon am häufigsten und im größten Umfang eingesetzt werden der Diglycidylether des Bisphenols A (DGEBA, $n = 0$) sowie DGEBA-Oligomere (DGEBA, $n \geq 1$). Für anspruchsvolle Anwendungszwecke haben Epoxyphenol-

novolake Bedeutung erlangt und für Spezialanwendungen wurden verschiedene Epoxidharze kommerzialisiert, u. a. das für Flugzeuge und Helikopter wichtige Tetraglycidyl-Methyldianilin (TGMDA).^[70]

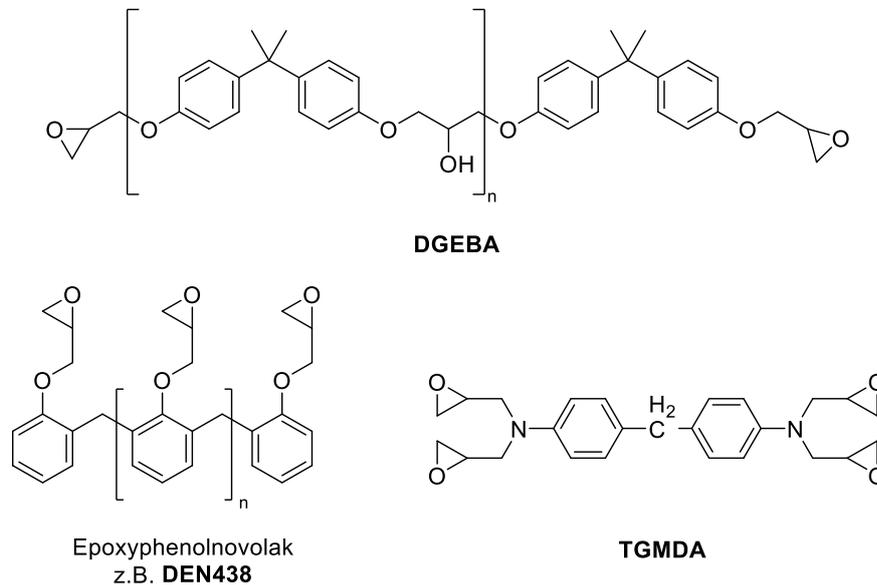
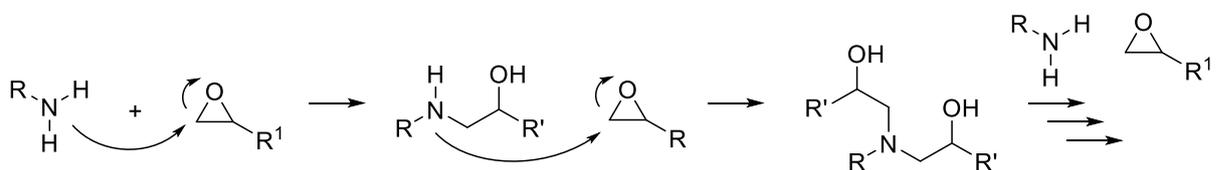


Abbildung 2.5: Häufig verwendete Epoxidharztypen DGEBA ($n = 0$), der Epoxyphenolnovolak DEN 438 und TGMDA.

Neuerdings ist man auch bestrebt, Epoxidharze biobasiert aus regenerativen Quellen zu erschließen.^[71,72]

2.2.2 Härtungsregimes

Die Vernetzung der Harze erfolgt vorwiegend mittels Polyaddition durch Zugabe eines Härter. Auch eine Härtung mittels Homopolymerisation ist möglich, jedoch von geringerer Bedeutung. In Schema 2.8 ist die aminische Härtung schematisch dargestellt.^[73]



Schema 2.8: Härtung von Epoxidharzen durch Polyaddition mit Aminen.

Sowohl aromatische, aliphatische als auch cycloaliphatische Diamine bzw. Polyamine eignen sich für die aminische Härtung (Beispiele siehe Abb. 2.6). Weit verbreitet sind unter anderem 4,4'-Diaminodiphenylsulfon (**14**), ein aromatischer Härter, das cycloaliphatische Isophorondiamin (**15**) sowie aliphatisches Triethylentetramin (TETA, **16**).

2. Kenntnisstand

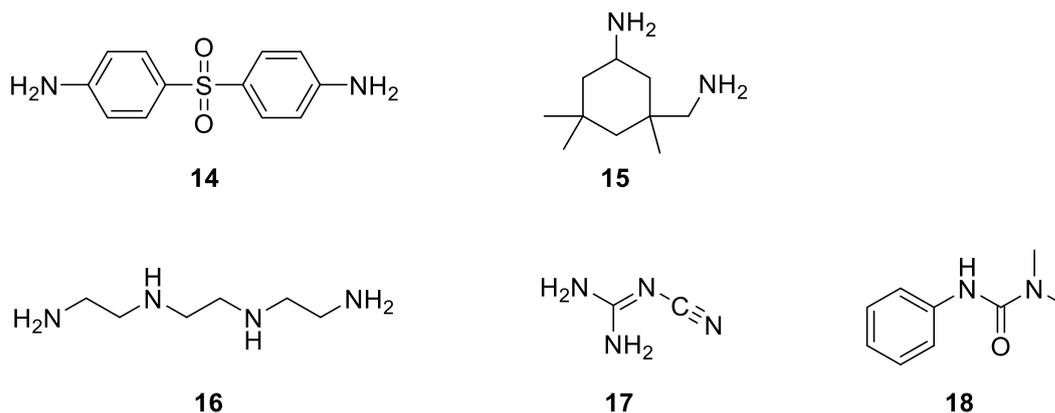
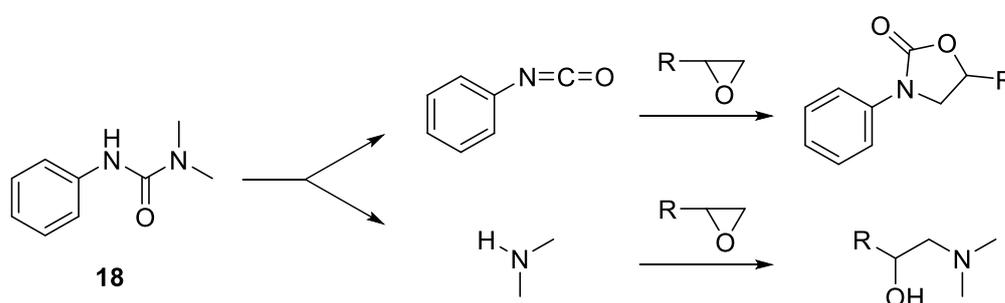


Abbildung 2.6: Aminische Härter für Epoxidharze: 4,4'-Diaminodiphenylsulfon (**14**), Isophorondiamin (**15**), Triethylentetramin (**16**) und DICY (**17**) sowie der Beschleuniger Fenuron (**18**).

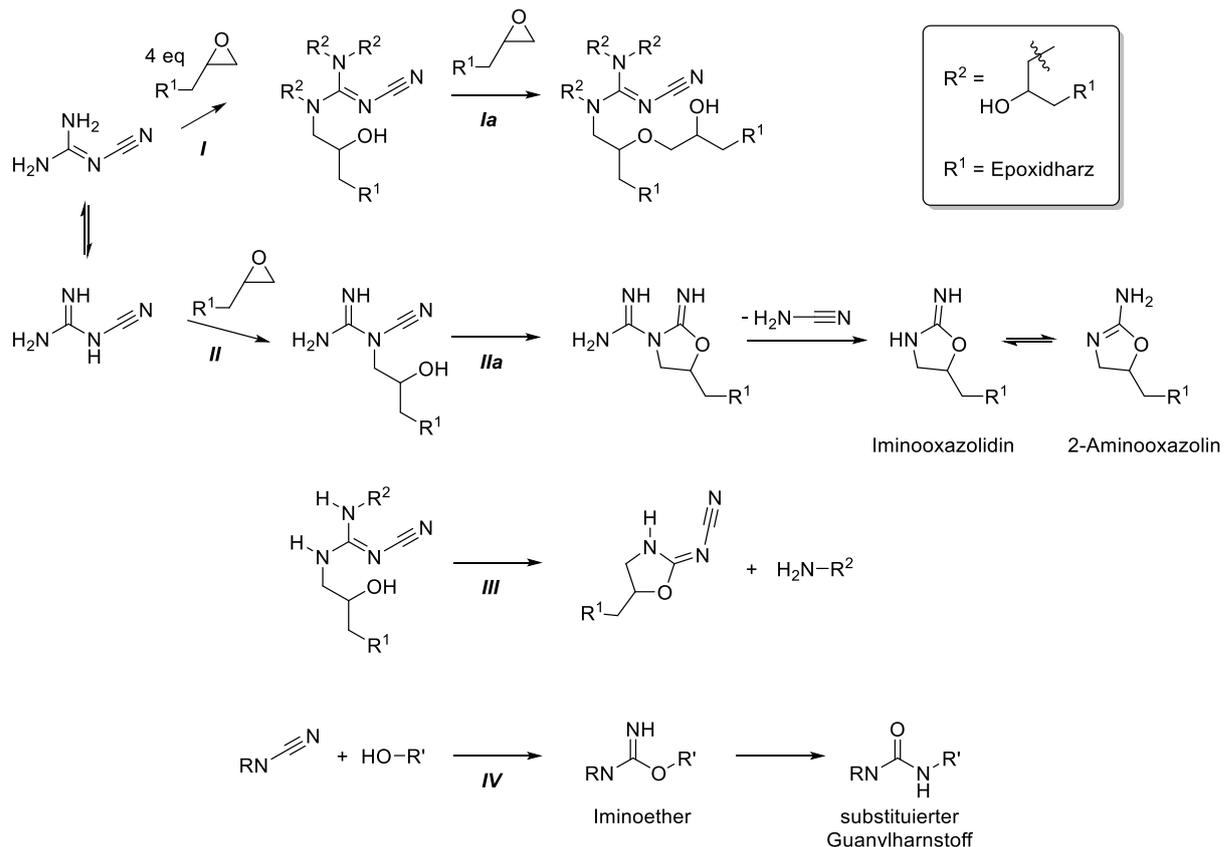
Dicyandiamid (DICY, **17**) wird häufig in Kombination mit als Beschleuniger wirkenden Harnstoffderivaten wie z.B. dem 1,1-Dimethyl-3-phenylharnstoff (Fenuron, **18**) als Härterssystem eingesetzt. Diese Härtung verläuft nach einem deutlich komplexeren Mechanismus als die im vorigen Abschnitt beschriebene aminische Härtung. Die Initialisierung der Härtung beginnt mit dem Zerfall des Fenurons (**18**) bei Temperaturen von über 150 °C nach dem in Schema 2.9 dargestellten Reaktionspfad. Zunächst dissoziiert **18** in Phenylisocyanat und Dimethylamin.^[74] Die Isocyanateinheit reagiert mit Epoxidgruppen zu 1,3-Oxazolidin-2-onen, welche inert in der Polymermatrix verbleiben. Untersuchungen zeigen, dass Dimethylamin eines der reaktivsten Amine für diese Reaktion ist und mit einer Epoxidgruppe nach der oben beschriebenen aminischen Härtung zu einem β -Aminoalkohol reagiert.^[75] Dieser kann aufgrund seiner Basizität DICY (**17**) deprotonieren und so dessen Nucleophilie steigern, was die Reaktion mit weiteren Epoxidgruppen beschleunigt.^[76,77]



Schema 2.9: Initialisierungsschritte der mit DICY und Fenuron durchgeführten Epoxidharzhärtung.^[74]

Zunächst werden offenkettige Produkte gebildet (Reaktion I + II).^[78,79] Ab Temperaturen von über 170 °C kann die Bildung von Ethern (Reaktion Ia) stattfinden, wobei die zuvor

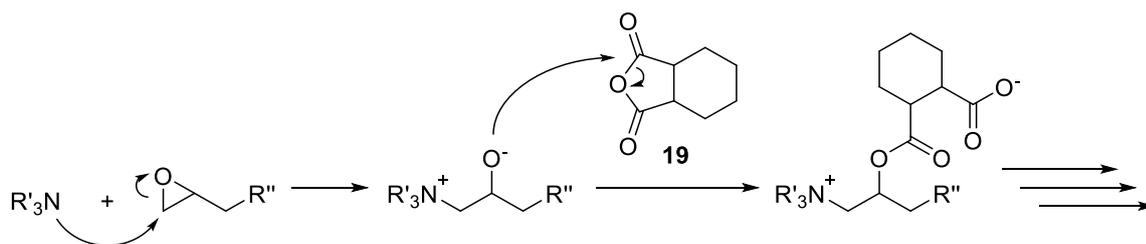
gebildeten OH-Gruppen mit den Oxirangruppen reagieren.^[79] Daneben finden auch Cyclisierungsreaktionen statt. Bei Temperaturen ab 150 °C wird 2-Aminooxazolin bzw. dessen Tautomer Iminooxazolidin gebildet (Reaktion IIa).^[80] Ab 170 °C findet eine weitere Cyclisierungsreaktion statt, die zur Bildung von Oxazolidinon-Derivaten führt (Reaktion III).^[81] Bei diesen Temperaturen können auch die Cyanogruppen an der Vernetzungsreaktion gemäß Reaktion VI teilnehmen (Reaktion IV).^[82]



Schema 2.10: Wirkung von DICY in der Härtung von Epoxidharzen.^[78-82]

Des Weiteren werden Epoxidharze mit Anhydriden wie z.B. Hexahydrophthalsäureanhydrid (19), Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid, u.a. gehärtet. Häufig werden tertiäre Amine für die Initiierung der anhydridischen Härtung eingesetzt (Schema 2.11).^[83,84] Dieser Härtungsprozess startet mit der Addition des Initiators an einen Oxiranring, welcher dadurch geöffnet wird, wobei ein negativ geladener Sauerstoff resultiert. Letzterer addiert an das Anhydrid – wiederum unter Ringöffnung - wobei ein Carboxylation entsteht. Das Carboxylation addiert sich dann an einen weiteren Oxiranring unter Ringöffnung und Erhalt der negativen Ladung. Somit handelt es sich bei diesem Härtungsprozess um eine lebende anionische Polymerisation, bei der alle aktiven Ketten unter gleichen Bedingungen wachsen und es weder Kettenabbruch- noch Kettenübertragungsreaktionen gibt.

2. Kenntnisstand



Schema 2.11: Anhydridische Härtung eines Epoxidharzes mittels Hexahydrophthalsäureanhydrid (**19**) initiiert durch ein tertiäres Amin.^[83]

Da der Härter integraler Bestandteil des polymeren Netzwerkes wird, beeinflusst dessen Auswahl maßgeblich die Materialeigenschaften des gehärteten Duromers.^[85,86] Ferner müssen Harz und Härter im richtigen stöchiometrischen Verhältnis zueinander vorliegen. Ist dies nicht der Fall, können verbleibende nicht reagierte Teile von Harz oder Härter zu negativer Beeinflussung der Materialeigenschaften (Klebrigkeit, mangelnde Härte, niedrige Glasübergangstemperatur) führen.

Um die benötigte Menge an Härter zu berechnen, ist zunächst die Bestimmung des Epoxid-Äquivalent-Gewichtes (EEW, *epoxy equivalent weight*) notwendig. Das EEW gibt die Masse eines Epoxidharzes an, in der ein Mol Epoxid-Gruppen enthalten sind. Es kann prinzipiell durch Titration mit HCl in zahlreichen Lösungsmitteln bestimmt werden. Aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit dieser Umsetzung sind mehr als 15 Minuten bis zur Gleichgewichtseinstellung erforderlich, sodass überschüssiges HCl rücktitriert werden muss.^[87] Als weitaus praktikabler hat sich die Titration mit HBr erwiesen, die unter Wasserausschluss in Eisessig durchgeführt wird, wobei Kristallviolett als Indikator verwendet wird.^[88,89]

In den letzten 20 Jahren hat auch die Strahlungshärtung enorm an Bedeutung gewonnen. Sie bringt verglichen mit den traditionellen Härtungsmethoden einige Vorteile mit sich, wie geringe Materialkosten, niedrige Energiekosten durch Härtung bei Raumtemperatur sowie eine geringe Umweltbelastung durch lösungsmittelfreie Formulierungen.^[90]

In Abbildung 2.7 sind mit dem Triarylsulfoniumsalz **20** und dem Diaryliodonium-Salz **21** zwei typische Beispiele für kationische Photoinitiatoren angegeben.^[91]

Das in einen angeregten Singulett-Zustand angeregte Diaryliodonium-Salz zerfällt homolytisch, wobei kationische und radikalische Fragmente gebildet werden. Die hierbei gebildeten Arylkationen und Aryliod-Radikalkationen sind hochreaktiv und können mit Monomereinheiten zu protischen Säuren reagieren, welche die eigentlichen Initiatoren der kationischen Polymerisation sind.

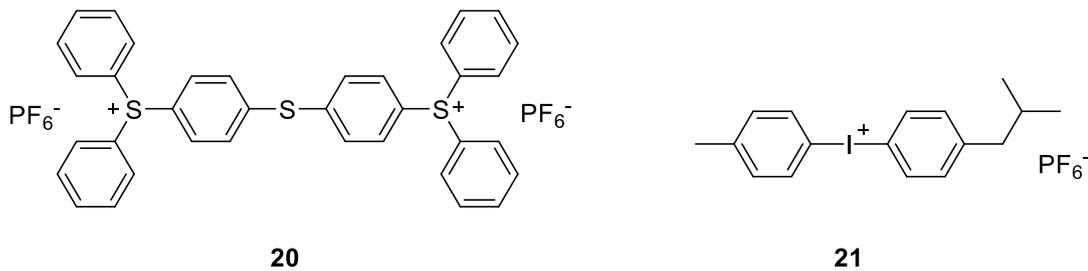
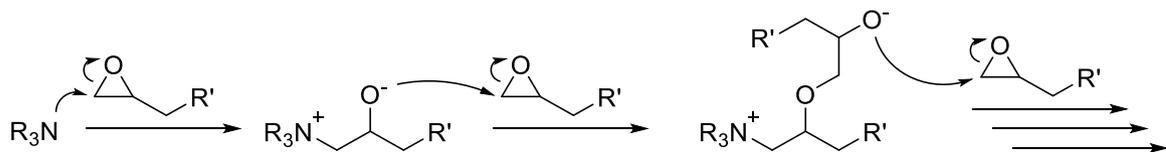
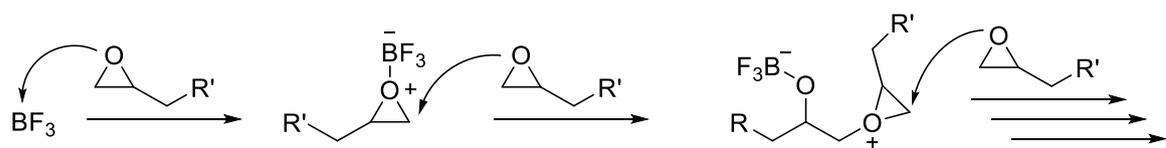


Abbildung 2.7: Beispiele für Photoinitiatoren: zur kationischen Photoinitiation ein Triarylsulfoniumsalz (**20**) sowie ein Diaryliodonium-Salz (**21**).

Verwendet man als Initiatoren Lewis-Säuren (z.B. Bortrihalogenide, $[\text{Ph}_3\text{S}]\text{SbF}_6$, $[\text{Ph}_2\text{I}]\text{SbF}_6$ u.a.) oder Lewis-Basen (z.B. tertiäre Amine, Imidazole, Triethanolamin, Guanidine u.a.) kann dies zu einer kationischen respektive einer anionischen Homopolymerisation führen (Schema 2.12 und 2.13).



Schema 2.12: Anionische Homopolymerisation von Epoxidharzen durch ein tertiäres Amin (NR_3) als Lewis-Base.

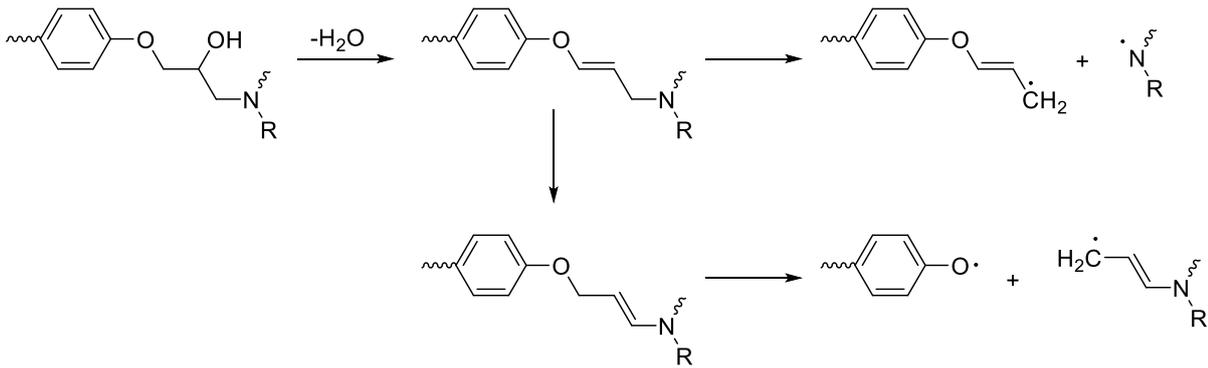


Schema 2.13: Kationische Homopolymerisation von Epoxidharzen durch die Lewis-Säure BF_3 .

2.2.3 Thermische Zersetzung

In Schema 2.14 sind Teilschritte der Zersetzung eines mit Aminen gehärteten Epoxidharzes dargestellt.^[73,92] Die thermische Zersetzung der ausgehärteten Epoxidharze setzt abhängig von der Struktur von Harz und Härter sowie den zugegebenen Additiven bei Temperaturen von 300-400 °C ein.^[93] Im ersten Schritt des Zersetzungsprozesses werden die sekundären OH-Gruppen dehydratisiert (Schema 2.14). Im weiteren Verlauf entstehen kurzkettinge Pyrolyseprodukte, die als Brennstoff für den Verbrennungsprozess dienen.^[93,94]

2. Kenntnisstand



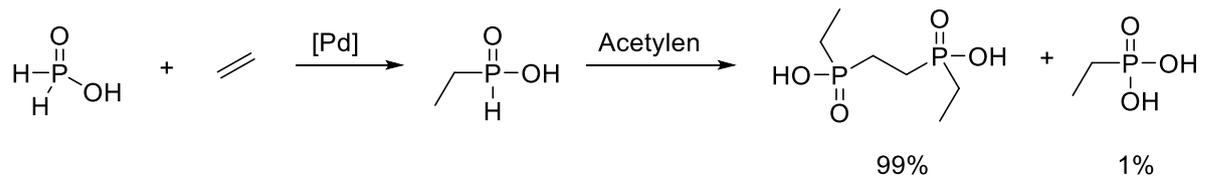
Schema 2.14: Thermische Zersetzung von Epoxidharzen.^[92,94]

2.2.4 Flammschutz von Epoxidharzen

Im Jahr 2006 trat die europäische Verordnung *RoHS* (engl. *Regulation of Hazardous Substances*) in Kraft. Gemäß der 2013 aktualisierten *RoHS*-Verordnung, wurde zum einen Blei im Lötprozess bei der Herstellung von Leiterplatten, zum anderen bromierte Dibenzyle und Diphenylether verboten.^[10,95] Da die Leiterplatten beim bleifreien Löten deutlich höheren Temperaturen ausgesetzt werden, steigt das Risiko eines Inbrandsetzens der Leiterplatten dabei deutlich. Aufgrund dieser Problematik wurden zahlreiche Forschungsprojekte für die Entwicklung neuer FSM und Harzsystemen mit erhöhter Glasübergangstemperatur auf den Weg gebracht. Auch ein Ersetzen des für Epoxidharze immer noch dominierenden TBBPA durch halogenfreie FSM wird angestrebt.

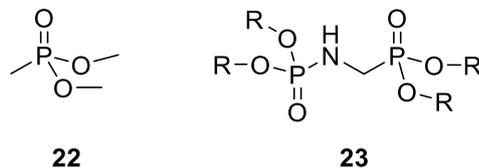
Wie bereits erwähnt wurde, können Phosphorverbindungen eine Alternative zu den bromhaltigen FSM sein. Ebenfalls erwähnt wurde DOPO als phosphorhaltiges FSM für Epoxidharze. DOPO und einige seiner Derivate finden als FSM für Epoxidharze kommerzielle Anwendung. Des Weiteren werden Derivate der Phosphin- und Phosphonsäure hinsichtlich ihrer Eignung als FSM für Epoxidharze untersucht bzw. finden inzwischen kommerzielle Anwendung.

Im Jahr 2012 meldete die *Clariant SE* ein Patent an, welches ein bereits von diesem Unternehmen gehaltenes Patent zur Herstellung von Diphosphin- und Alkylphosphonsäuren und ihrer Verwendung in Epoxidharzen erweitert.^[96-99] Die Herstellung der Diphosphin- und Alkylphosphonsäuren erfolgt mittels eines zweistufigen Prozesses: Zunächst wird Ethylen palladiumkatalysiert an Phosphinsäure addiert. Im zweiten Syntheseschritt wird die so erhaltene Ethylphosphinsäure im molekularen Verhältnis 2:1 an Acetylen addiert. Die in Schema 2.15 dargestellte Ethylenbis(ethylphosphinsäure) wurde unter dem Handelsnamen Exolit® EP 200 kommerzialisiert und eignet sich als Flammschutzmittel für Epoxidharze.



Schema 2.15: Herstellungsverfahren für Diphosphin- und Alkylphosphonsäuren ausgehend von Phosphinsäure.^[96-98]

Es wurden bereits auch Ester der Phosphonsäure, wie z.B. Dimethylmethylphosphonat **22**, die seit über 40 Jahren für den Flammschutz von Textilien eingesetzt werden, sowie stickstoffhaltige Phosphoramidomethylphosphonate der allgemeinen Struktur **23**, deren Eignung für PP und andere Kunststoffe bekannt ist, hinsichtlich ihrer Flammschutzeigenschaften für Epoxidharze untersucht.^[100-102]



Bei deren Einsatz in Epoxidharzen wurde jedoch meist ein nachteiliger Effekt auf die Glasübergangstemperatur T_g festgestellt.

Generell haben reaktive Zusätze, die vor der Härtung mit den Oxiran-Gruppen reagieren den Nachteil, dass sie deren Anteil verringern. Dies führt im ausgehärteten Polymer zu einem niedrigeren Vernetzungsgrad und zu einer geringeren Glasübergangstemperatur.^[103] Deshalb wurden in den letzten Jahren viele bifunktionelle FSM – u.a. DOPO-Derivate - synthetisiert und in verschiedenen Harzsystemen untersucht (Abbildung 2.8). Nicht zuletzt, weil sich DOPO als effizienter Baustein in FSM erwiesen hat (vgl. Kapitel 2.1.3).

Ein solches bifunktionelles DOPO-Derivat ist das Additionsprodukt von DOPO und 1,4-Benzochinon, das üblicherweise als DOPO-HQ (**24**) bezeichnet wird und dessen verbrückende Wirkung in Harzen als Ursache des geringen Einflusses auf die Glasübergangstemperatur angesehen wird.^[104] Durch den formalen Austausch von Bromid im TBBPA erhält man Tetrakis(DOPO-methyl)bisphenol A (**25**), welches von der *ID Biochem Inc.* und der *Dow Global Technologies Inc.* patentrechtlich geschützt ist.^[105,106] DOPO₂-TDA (**26**) sowie DDPO₂-TDA (**27**) sind ebenfalls Verbindungen, die verbrückend in das Polymerrückgrat eingebaut werden können, und stellen eine Alternative zu DOPO-HQ (**24**) und TBBPA (**25**) dar.^[48,107]

2. Kenntnisstand

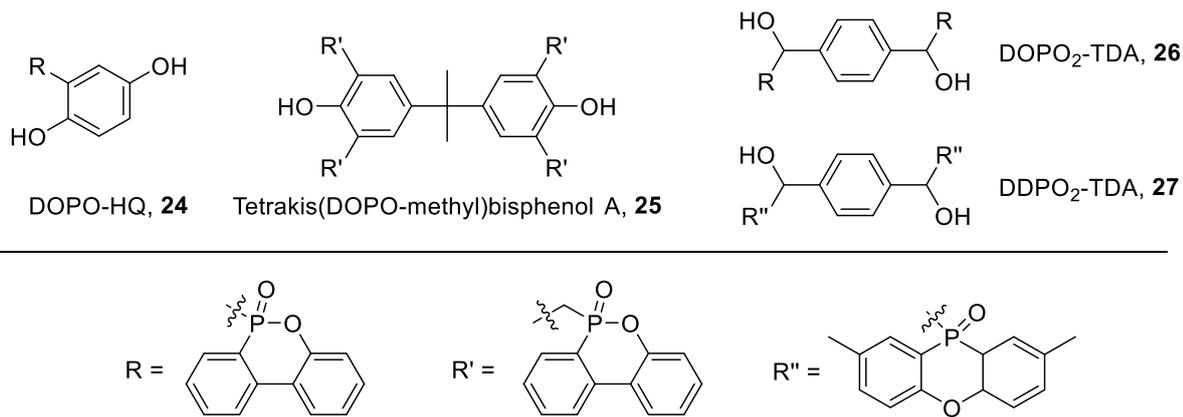


Abbildung 2.8: Beispiele für bifunktionelle phosphororganische Flammschutzmittel.

Bei der in Abbildung 2.9 dargestellten Verbindung EPICLON® HFC-X (**28**) der japanischen Firma DIC Corporation handelt es sich wie auch bei Fyrol PMP (**29**) der israelischen Firma ICL-IP um oligomere Härter, die zudem als FSM wirken.^[108] Untersuchungen dazu sowie hinsichtlich des Wirkmechanismus und der Aushärtungskinetik wurden in der Literatur beschrieben.^[109,110] Beide FSM werden vorwiegend in E&E-Anwendungen eingesetzt. Vor allem EPICLON® HFC-X zeichnet sich durch gute thermische Stabilität aus, weswegen es vor allem für Leiterplatten geeignet ist.

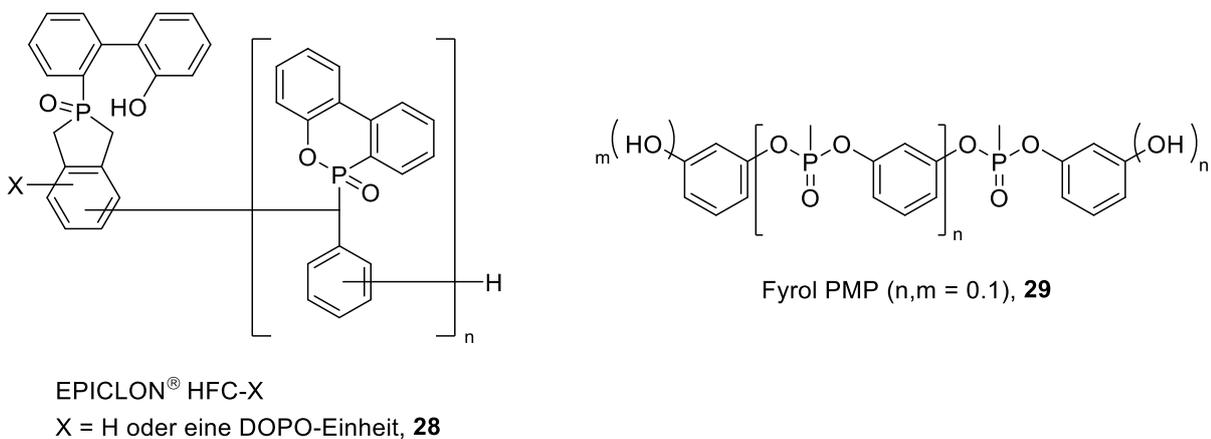


Abbildung 2.9: Die zwei kommerziellen Härter mit intrinsischem Flammschutz EPICLON® HFC-X (**28**) und Fyrol PMP (**29**).

Weitere Derivate des DOPO, die als Härter und gleichzeitig als FSM fungieren, sind ebenfalls literaturbekannt.^[111–113]

Wie bei Fyrol® PMP ist auch bei salzartigen FSM wie Exolit® OP 930 der Firma Clariant SE der Einfluss auf die T_g gering.^[114,115]

2.3 Phosphororganische Chemie

Der 1669 durch den Alchemisten Henning Brand auf der Suche nach dem „Stein der Weisen“ entdeckte Phosphor kommt aufgrund seiner großen Affinität zu Sauerstoff nicht in freiem Zustand in der Lithosphäre vor, sondern praktisch nur in Form von über 200 verschiedenen Phosphat-Mineralien.^[116] Die industriell wichtigsten Vertreter sind die Calciumphosphate, die sog. Apatite, welche die chemische Zusammensetzung $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ haben. Eines der weltweit größten Abbaugelände von Apatit befindet sich in Marokko. Mit ca. 90 % der jährlichen Produktion geht der mit Abstand größte Teil zur Düngemittelproduktion in den Agrarsektor. Aufgrund der zunehmenden Eutrophierung der Gewässer infolge von Überdüngung nehmen auch Forschungsvorhaben zu, die eine Rückgewinnung der Phosphate aus den Abwässern anstreben, welche aber momentan noch eine untergeordnete Rolle spielt.^[117] Die globalen Phosphatreserven wurden 2012 auf 67 Mrd. t geschätzt, was bei einer momentanen Jahresförderung von 67 Mio. t eine dynamische Reichweite von > 320 Jahre ergibt.^[118] In der Biosphäre enthalten vor allem die Zähne und Knochen der Wirbeltiere Phosphor in Form von Hydroxylapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$.^[119] Weiterhin spielen Phosphorverbindungen eine essentielle Rolle in lebenden Organismen. So besteht das Rückgrat der Desoxyribonukleinsäure (DNA) aus alternierenden Desoxyribose- und Phosphorsäure-Untereinheiten. In Form von Adenosintriphosphat (ATP) ist Phosphor integraler Bestandteil dieses universellen physiologischen Energieträgers.^[120]

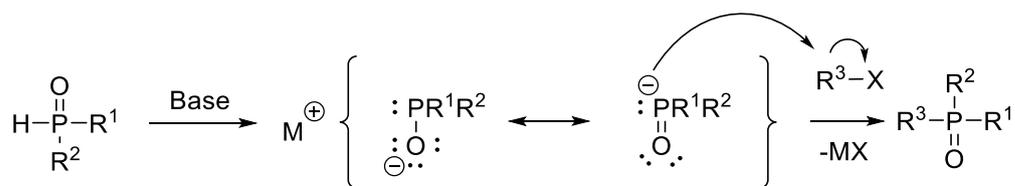
In die phosphororganische Chemie findet Phosphor fast ausschließlich über PCl_3 und PCl_5 Eintritt. PCl_3 wird aus weißem Phosphor und Chlor gewonnen.^[121]

Phosphororganische Verbindungen sind in der Medizin Bestandteil von verschiedenen Medikamenten gegen Tumorerkrankungen, Viren bzw. Bakterien. Zudem werden phosphororganische Verbindungen u.a. als Sequestriermittel, Pestizide, Kunststoff-Stabilisatoren, Hochleistungsschmiermittel sowie in der homogenen Katalyse als Liganden verwendet.^[122–124]

2.3.1 P-C-Bindungsknüpfung

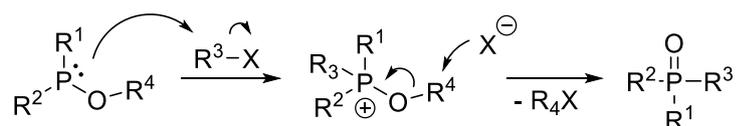
Die Michaelis-Becker-Reaktion stellt eine Möglichkeit dar, P-C-Knüpfungen zwischen primären Halogenalkanen und P-H-aciden Verbindungen in Anwesenheit einer Base herzustellen. Der Mechanismus dieser Reaktion ist in Schema 2.16 dargestellt.^[125]

2. Kenntnisstand



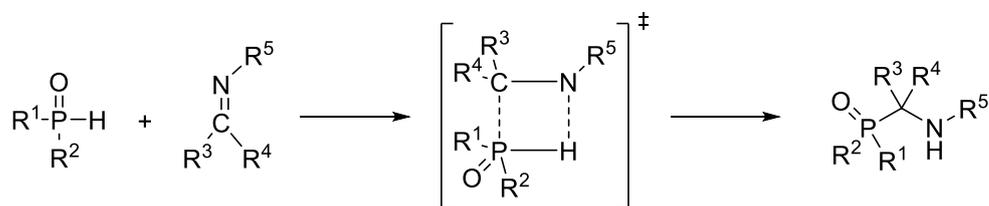
Schema 2.16: Mechanismus der Michaelis-Becker-Reaktion.^[125]

Alternativ können Halogenalkane mit dreibindigen Phosphorverbindungen wie z.B. Phosphiniten, Phosponiten oder Phosphiten umgesetzt werden. Hierbei entsteht durch eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion intermediär ein quartäres Phosphoniumsalz, welches sich durch den nukleophilen Angriff des Gegenions an die Alkoxygruppe unter Abspaltung eines Alkylhalogenids in die stabilere fünfbindige Phosphorverbindung umlagert. In Schema 2.17 ist die sogenannte Arbuzov-Reaktion dargestellt.^[126] Neben Alkylhalogeniden eignen sich auch Alkylsulfonate, Alkyltosylate, Natriumiodid und in einigen Fällen auch Lewis-Säuren als Katalysatoren für die Arbuzov-Reaktion.



Schema 2.17: Mechanismus der Arbuzov-Reaktion.^[125,126]

Eine weitere Möglichkeit der P-C-Bindungsknüpfung stellen die Hydrophosphorylierungen von P-H-Verbindungen wie z.B. Phosphinaten, Phosponaten oder Phosphinoxiden an Imine oder Carbonylfunktionen dar, welche als Pudovik- oder der mit ihr verwandten Abramov-Reaktion in der Literatur beschrieben sind (Schema 2.18).^[127,128]

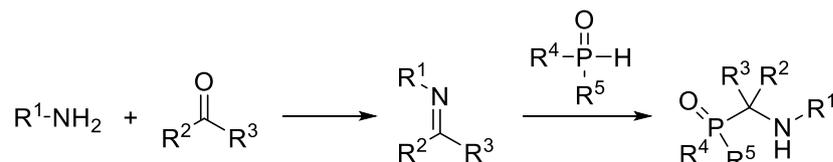


Schema 2.18: Die Pudovik-Reaktion mit Iminen mit cyclischem Übergangszustand.^[128]

Sobanov *et al.* postulierten aufgrund auffallend hoher Aktivierungsentropien, die sie durch mechanistische Untersuchungen erhielten, einen viergliedrigen, cyclischen Übergangszustand für die Pudovik-Reaktion.^[129] Dieser entsteht durch die Verschiebung der Ladungsdichte, nachdem sich die P-H-Bindung entsprechend ihrer Polarität an die unge-

sättigte Verbindung angeordnet hat. Die entropische Barriere resultiert aufgrund der reduzierten Teilchenzahl in diesem Übergangszustand.

Einen bedeutenden Fortschritt brachte die Kabachnik-Fields-Reaktion.^[130,131] In dieser Eintopf-Drei-Komponenten-Reaktion wird das *in-situ* gebildete Imin direkt von der phosphororganischen Verbindung nukleophil angegriffen (Schema 2.19).^[132] Abhängig von der Reaktivität der eingesetzten Substrate können jedoch Nebenreaktionen mit der Carbonylfunktion in Form der Pudovik-Reaktion am Keton auftreten.



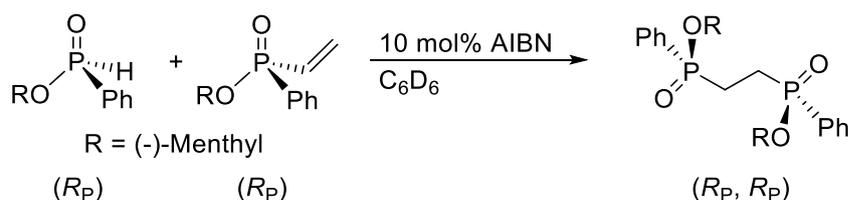
Schema 2.19: Kabachnik-Fields-Reaktion.^[130,131]

Symmetrische Bisphosphonate sind ebenfalls mittels Arbuzov-Reaktion aus Trimethylphosphit und 1,2-Dibromethan zugänglich.^[133–137] Phospha-Michael-Additionen zur Synthese ethylenverbrückter Bisphosphorverbindungen wurden schon vor längerer Zeit durchgeführt: Pudovik berichtete über Natriummethanolat-katalysierte Additionen von Dialkylphosphiten und deren Analogen an Vinylphosphonsäurediethylester und strukturell verwandte Verbindungen.^[128,138]

Eine weitere Möglichkeit, P-C-Bindungen zu knüpfen, stellt die Phospha-Michael-Addition dar, wie sie bei der Reaktion von [P]-H-Verbindungen mit Acrylaten angewendet wird.^[139] Diese Reaktion wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Herstellung ethylenverbrückter Phosphorverbindungen genutzt.

Phospha-Michael-Additionen sind auch mittels Mikrowellensynthese ohne Lösungsmittel und Katalysator realisierbar, wie Stockland am Beispiel zahlreicher Additionen von DOPO und Diphenylphosphinoxid (DPPO) an verschiedene Michael-Akzeptoren zeigte. Jedoch beschränkten sich diese Versuche auf Ansätze im Mikromaßstab.^[140]

Han publizierte 2005 die stereospezifische durch Azobis(isobutyronitril) (AIBN) initiierte radikalische Addition von Phosphonaten an C=C-Doppelbindungen (Schema 2.20).^[141]



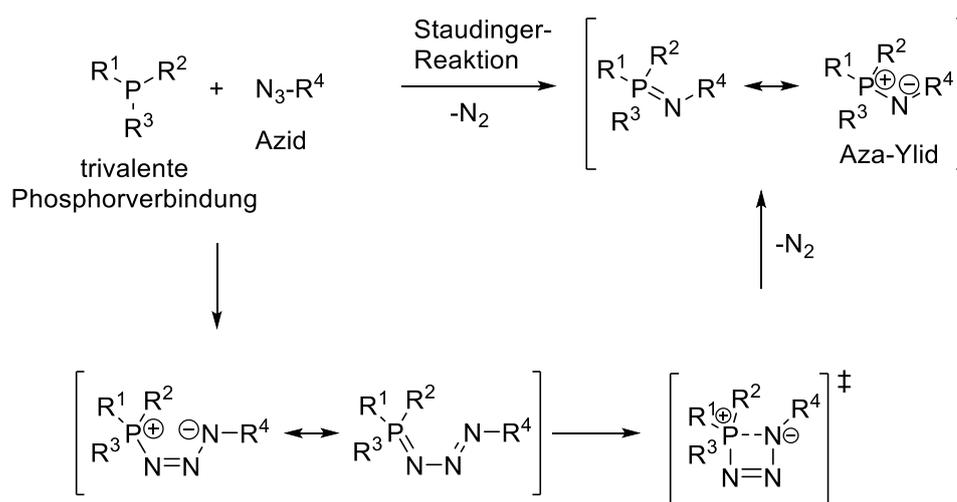
Schema 2.20: Stereospezifische radikalische Addition von Phosphonaten an C=C-Doppelbindungen.^[141]

2. Kenntnisstand

In neueren Arbeiten berichteten Han *et al.* über mittels Trimethylphosphin katalysierte Additionen von [P]-H-Verbindungen an Vinylphosphonsäuren mit ebenfalls sehr guten Ausbeuten.^[142]

2.3.2 Staudinger-Reaktion

Die Staudinger-Reaktion zwischen trivalenten Phosphorverbindungen und organischen Aziden wurde zuerst von Staudinger und Meyer im Jahr 1919 beschrieben, nachdem sie bereits zuvor tertiäre Phosphine mit aliphatischen Diazoverbindungen erfolgreich umgesetzt hatten.^[143,144] Als Reaktionspartner haben sich zahlreiche Verbindungen als geeignet erwiesen. Fast alle symmetrischen und asymmetrischen trivalenten Phosphorverbindungen können eingesetzt werden. Gleiches gilt für die Azidkomponente. Jegliche Alkyl- und Arylazide können als Substrat ebenso wie Azidborane, Arensulfonyl-, Nitrosyl-, Cyan-, Acyl- oder Phosphorylazide dienen.^[145,146]



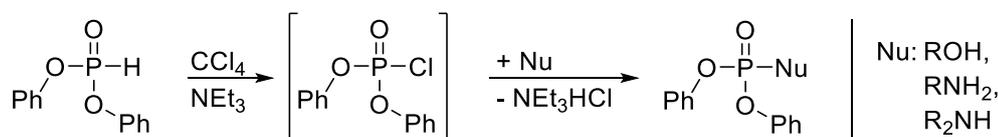
Schema 2.21: Mechanismus der Staudinger Reaktion.^[145,146]

Die Initiierung der Reaktion geschieht durch den nukleophilen Angriff des trivalenten Phosphors an das terminale Stickstoffatom des Azides, was unter Retention des Phosphorzentrums zum Phosphazid führt (Schema 2.21). Die Ausgangsverbindungen reagieren umso bereitwilliger, je elektronenreicher die Phosphorverbindung und elektronenärmer das Azid ist. Sterische Eigenschaften spielen eine untergeordnete Rolle hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit.^[145,146]

Anschließend findet eine Stabilisierung des Phosphazides durch die Bildung eines viergliedrigen Übergangszustandes statt. Die darauffolgende N₂-Freisetzung führt zu dem Iminophosphoran.

2.3.3 Atherton-Todd-Reaktion

Auf der Suche nach einfachen Methoden Phosphoratome in organischen Verbindungen unter milden Bedingungen mit Heteroatomen zu verknüpfen, entwickelten F. R. Atherton und A. R. Todd eine Synthesemethode, mit der P-H-acide Verbindungen (z.B. Diphenylphosphit) durch Einsatz stöchiometrischer Mengen einer Base in Phosphoramidate überführt werden können, wobei Tetrachlormethan als Oxidationsmittel wirkt.^[147] Der exakte Mechanismus der sog. Atherton-Todd-Reaktion ist trotz zahlreicher Forschungsbemühungen noch nicht vollständig aufgeklärt. Gesichert ist jedoch, dass im Verlauf des Prozesses eine Redox-Reaktion stattfindet, bei der ein Chloratom des Tetrachlorkohlenstoffs übertragen wird, wobei Intermediate mit Phosphor-Chlor-Bindungen sowie Chloroform entstehen.^[148,149] Atherton und Todd konnten in den 40er Jahren des 20. Jahrhunderts auf diese Weise entsprechende chlorierte Phosphorverbindungen nachweisen.^[150] Der letzte Schritt des Prozesses beinhaltet eine nukleophile Substitution des Chlorids durch primäre, sekundäre Amine oder Alkohole, welcher dann zu Phosphoramidaten bzw. Estern führt (Schema 2.22). Bei der Atherton-Todd-Reaktion sind stöchiometrische Mengen einer Base erforderlich.



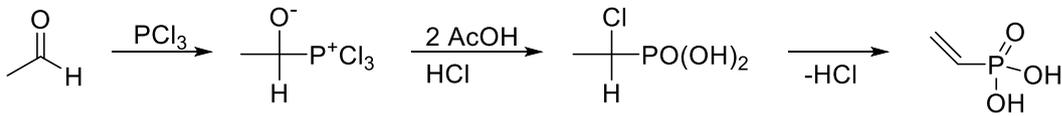
Schema 2.22: Die oxidative Kupplung eines nucleophilen Alkohols oder Amins (Nu) mit einer P-H-aciden Verbindung, z.B. Diphenylphosphit in der Atherton-Todd-Reaktion.

Seit der Erstbeschreibung wurde die Reaktion stets weiterentwickelt. So ist auch die nukleophile Substitution mit Alkoholen zu Phosphaten möglich.^[151] Das vor allem aus Umweltaspekten kritisch zu betrachtende Tetrachlormethan kann auch durch Trichlorbrommethan oder Jodoform substituiert werden.^[152,153]

Außerdem kann die Chlorierung auch mit den Chlorierungsreagenzien Sulfurylchlorid (SO_2Cl_2) oder Trichlorisocyanursäure durchgeführt werden.^[154]

2.3.4 Vinylphosphonsäure

Der Monomerbaustein Vinylphosphonsäure (VPA) wird hauptsächlich aus den gut zugänglichen Chemikalien Phosphortrichlorid (PCl_3) und Acetaldehyd hergestellt (Schema 2.23).^[155–157]



Schema 2.23: Darstellung von VPA ausgehend von PCl_3 und Acetaldehyd.^[155]

Vinylphosphonsäure (VPA) wird vor allem für die Produktion von Poly-VPA (pVPA) benötigt. pVPA besitzt neben der Hauptkette noch die funktionelle Phosphonatgruppe, welche Zugang zu zahlreichen Derivaten bietet. Aufgrund ihrer antikorrosiven Eigenschaft wird pVPA vorwiegend in Wasserboilersystemen verwendet. Aber auch als Polymerelektrolyt in Membranen von Brennstoffzellen, Zahnfüllungen sowie für Hydrogele zur gezielten Wirkstofffreigabe im Organismus wird sie eingesetzt.^[158]

Duquesne *et al.* haben Vinylacetat/Butylacrylat-Copolymerisate mit dem Dimethylester der VPA flammhemmend ausgestattet. Hier wurde unter anderem ein sehr hoher Anteil an *char* festgestellt, was auf einen Mechanismus in der kondensierten Phase hinweist.^[159]

Des Weiteren wurde VPA in Anwesenheit eines Quervernetzungsadditives sowie eines Photoinitiators radikalisch zu einem Coating auf glasfaserverstärkten Epoxidharz-Compositen polymerisiert, wodurch eine Reduktion des Wärmetransports durch das Composite nachgewiesen werden konnte.^[160]

3 Ziele der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung effizienter Synthesen für neue halogenfreie Flammschutzmittel, deren Moleküle über mindestens zwei Phosphoratome mit idealerweise unterschiedlichem Substitutionsmuster verfügen, und die anschließende Testung dieser Substanzen. Die beiden Phosphoratome sollten über Stickstoffatome oder Ethylenbrücken miteinander verknüpft sein. Die neuen Bisphosphorverbindungen sollten eine hohe Flammschutzeffizienz besitzen und u.a. für Epoxidharze geeignet sein.

9,10-Dihydro-10-oxa-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) ist als effizientes FSM bekannt, das jedoch aufgrund seiner Monofunktionalität und seiner moderaten Temperaturbeständigkeit nur einen eingeschränkten Einsatz z.B. in Epoxiden findet. Deshalb bestand eine wichtige Aufgabe darin, thermostabile verbrückte Phosphorverbindungen zu synthetisieren, bei denen mindestens eines der beiden Phosphorzentren auf DOPO basiert. Anhand strukturverwandter Verbindungen sollten Struktur-Eigenschaftsbeziehungen ermittelt werden, die für zukünftige Optimierungen von hohem Interesse sind. Dies sollte durch Variation der entsprechenden Reaktionspartner realisiert werden. Im Anschluss an die Synthesen galt es, die neuen Verbindungen hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität zu charakterisieren und deren Reaktivität gegenüber der Oxirangruppe zu untersuchen.

Für die wichtige Untersuchung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen sollten Verbindungen mit unterschiedlich substituierten Phosphoratomen in zwei verschiedene Epoxidharz-Systeme, einem Epoxyphenolnovolak-System sowie einem Diglycidylether des Bisphenol-A (DGEBA), eingearbeitet werden.

Alle flammgeschützten Epoxidharz-Systeme sollten auf ihre Brennbarkeit untersucht (UL94V-Test) werden. Des Weiteren sollte der Einfluss der Flammschutzmittel auf die Glasübergangstemperatur sowie die thermische Stabilität, welche wichtige Materialeigenschaften der Epoxidharzmaterialien sind, mittels DMA bzw. TGA untersucht werden. Die Wirkung der Phosphorverbindungen sollte hierbei unter Berücksichtigung der Substitutionsmuster an den Phosphoratomen bewertet werden. Für ein tiefergehendes Verständnis von der Wirkungsweise der FSM sollten ausgewählte Verbindungen in diesen Epoxidharz-Systemen Cone-kalorimetrischen Messungen unterzogen werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Synthese phosphororganischer Verbindungen mit potentiellen FlammSchutzeigenschaften

Zu Beginn werden die Synthesen der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten phosphorhaltigen FlammSchutzmittel vorgestellt. Der Schwerpunkt lag hierbei auf verbrückten Verbindungen, die zwei Phosphoratome enthalten, wovon jedes eine unterschiedliche chemische Umgebung aufweist. Damit sollen gemischte Systeme hinsichtlich ihres potentiellen FlammSchutzmechanismus hergestellt werden.

Im Vordergrund standen möglichst atomökonomische Synthesen, da dies eine Grundvoraussetzung für eine spätere industrielle Anwendung ist. Primär wurde die Anwendung in Epoxidharzen getestet.

4.1.1 Synthese und Eigenschaften neuer N-phosphorylierter Iminophosphorane

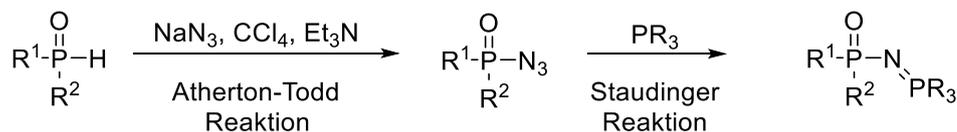
Iminophosphorane besitzen die allgemeine Struktur $R_3P=NR'$ und werden vor allem als Liganden in der homogenen Katalyse eingesetzt.^[161] N-thiophosphorylierte ($R' = -P(S)R''_2$) und N-phosphorylierte Iminophosphorane ($R = -P(O)R''_2$) sind als Intermediate bei der Synthese von phosphorbasierten Dendrimeren beschrieben.^[162] Ferner gibt es einige wenige Beispiele für deren Untersuchung hinsichtlich einer Verwendung als FSM in Polymeren wie z.B. N-(thio)phosphorylierte Iminophosphorane mit $R = R''_2 = C_6H_5$ ^[163] und heterocyclische Iminophosphorane.^[163–166]

Strategisch gesehen stellt die Staudinger-Reaktion einen attraktiven Syntheseweg mit hohen Ausbeuten zu Iminophosphoranen dar, die im Fall der N-phosphorylierten Iminophosphorane zwei unterschiedlich substituierte Phosphoratome enthalten.

In dieser Reaktion wurden verschiedene organische Azide und insbesondere Phosphorylazide eingesetzt, die leicht aus den korrespondierenden Phosphorchloriden zugänglich sind.^[146,167–169] Es sind auch lösungsmittel- und katalysatorfreie Mikrowellensynthesen oder Synthesen, die sich der Phasentransferkatalyse bedienen, bekannt.^[170,171] Kürzlich wurde die direkte Azidierung von Phosphiten unter modifizierten Atherton-Todd-Bedingungen beschrieben, in der die Chloride nur als Intermediate auftreten.^[172] Riesel *et al.* kombinierten beide Reaktionen, die Atherton-Todd- und die Staudinger-Reaktion, in einer Eintopfreaktion.^[173]

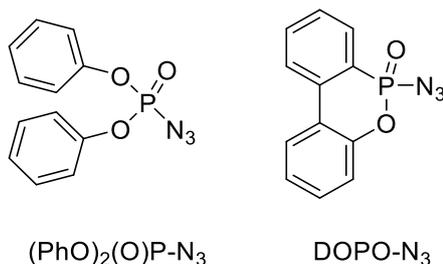
4. Ergebnisse und Diskussion

Aufgrund dieser Erkenntnisse sollten mithilfe der in Schema 4.1 dargestellten Synthesestrategie N-phosphorylierte Iminophosphorane mit unterschiedlicher chemischer Umgebung an den Phosphoratomen dargestellt werden. Die zu den verschiedenen Derivaten führende Reaktion ist die Staudinger-Reaktion eines pentavalenten Phosphor-Azides mit trivalenten phosphororganischen Verbindungen.^[144]



Schema 4.1: Reaktionssequenz aus Atherton-Todd-Reaktion und nachfolgender Staudinger-Reaktion der Phosphorazide mit trivalenten phosphororganischen Verbindungen.

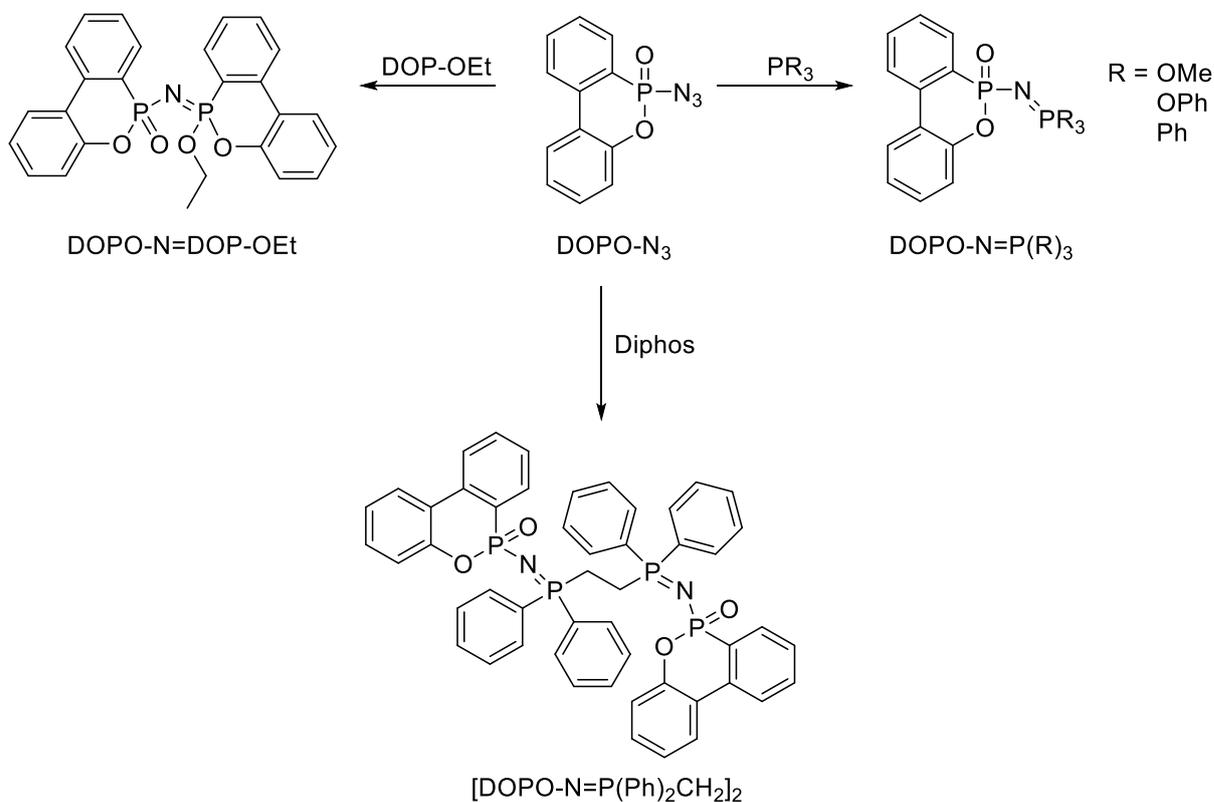
Die für diese Reaktion im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Phosphorazide sind das kommerziell erhältliche Diphenylphosphorylazid und das eigens für diesen Zweck hergestellte bisher noch nicht in der Literatur beschriebene DOPO-N₃.



Die Synthese von DOPO-N₃ erfolgte analog der literaturbekannten Atherton-Todd-Reaktion durch nucleophile Substitution der *in situ* gebildeten Phosphorchloride bei milden Reaktionsbedingungen ausgehend von DOPO mit einer Rohausbeute von 95%. Die Substanz wurde als leicht gelbliches Öl erhalten.^[172] In diesem speziellen Fall kann Triethylamin als Hilfsbase in katalytischer Menge eingesetzt werden, da NaCl aus der Reaktionslösung als Feststoff ausfällt. Bezogen auf DOPO haben sich 10 mol-% Triethylamin als ausreichend erwiesen. NaCl sowie überschüssiges NaN₃ können nach Beendigung der Reaktion abfiltriert werden. Der Rückstand entspricht nahezu vollständig der theoretisch erwarteten Menge an NaCl sowie überschüssigem NaN₃. Die Isolierung der spektroskopisch reinen Verbindung kann jedoch aufgrund des hohen Siedepunktes und der niedrigen Zersetzungstemperatur nicht destillativ erfolgen. Stattdessen wurde mittels Säulenchromatographie (EE/Hexan_{60:40}; Silikagel) das reine DOPO-N₃ erhalten. Die Reinausbeute beträgt 92%. Für die Folgereaktionen hat es sich als ausreichend erwiesen, das Rohprodukt über Silicagel zu filtrieren und weitere Nebenprodukte mit NaHCO₃/H₂O zu extrahieren.

Die Umsetzung der phosphororganischen Azide mit Triphenylphosphin zu den entsprechenden Triphenylphosphazenen erfolgte unter klassischen Staudinger-Bedingungen. Es wurde das Triphenylphosphin in Lösung vorgelegt und das ebenfalls in Lösung vorliegende phosphororganische Azid unter Eiskühlung und starkem Rühren langsam hinzugegeben. Mittels FTIR-Spektroskopie wurde die mit zunehmendem Reaktionsfortschritt abnehmende Intensität der Azid-Bande ($\nu_{\text{Azid}} = 2146 \text{ cm}^{-1}$) verfolgt. Dabei konnte beobachtet werden, dass die Staudinger-Reaktion mit Triphenylphosphin deutlich bereitwilliger verlief als mit dem deutlich weniger nukleophilen Triphenylphosphit. Bei letzterem war eine Reaktionszeit von 27 h bei 80 °C notwendig, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen.

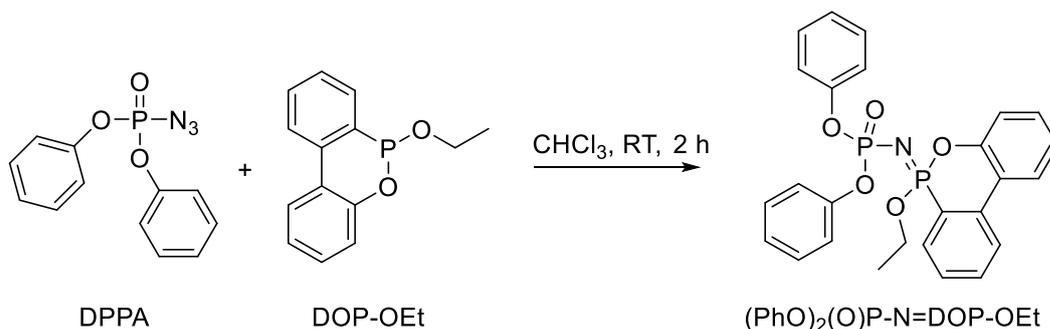
Insgesamt wurden auf diesem Weg folgende in Schema 4.2 aufgeführte auf DOPO- N_3 basierende Verbindungen dargestellt.



Schema 4.2: Synthesen der auf DOPO basierenden N-phosphorylierten Iminophosphorane mit Hilfe der Staudinger-Reaktion.

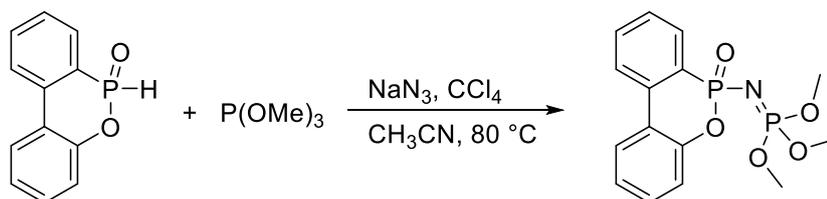
Zusätzlich wurden Diphenylphosphorylazid und DOP-OEt in das entsprechende N-phosphorylierte Iminophosphoran überführt (Schema 4.3).

4. Ergebnisse und Diskussion



Schema 4.3: Synthese von $\text{Ph}_2(\text{O})\text{P-N}=\text{DOP-OEt}$ aus DPPA und DOP-OEt mit Hilfe der Staudinger-Reaktion.

Exemplarisch wurde $\text{DOPO-N}=\text{P}(\text{OMe})_3$ ebenfalls durch Kombination der Atherton-Todd- und der Staudinger-Reaktion in einer Eintopfreaktion dargestellt (Schema 4.4). Diese Art der Reaktionsführung wurde bereits von Riesel *et al.* an anderen Verbindungen publiziert.^[173] Vorteilhaft ist in diesem Fall neben einer Zeitersparnis wegen des Wegfalls der Aufarbeitung des Azides, dessen geringe Konzentration während des Syntheseprozesses. Außerdem wird die Verwendung von Triethylamin als Katalysator obsolet, da diese Funktion nun das Phosphit übernimmt.



Schema 4.4: Eintopfsynthese von $\text{DOPO-N}=\text{P}(\text{OMe})_3$.

Die Ausbeute betrug hier nur 76%, während die sequenzielle Reaktion mit zwischenzeitiger Isolierung des DOPO-N_3 nahezu quantitativ bezogen auf DOPO verläuft.

Alle Produkte wurden mittels HRMS und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die ^1H -NMR-Spektren weisen die für DOPO-substituierte Verbindungen typische Signale auf, während in den ^{31}P -NMR-Spektren die über den verbrückenden Stickstoff verlaufenden $^2J_{\text{pp}}$ -Kopplungen sichtbar sind.^[162] Eine Ausnahme stellt hier das ^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{DOPO-N}=\text{P}(\text{OMe})_3$ dar, das aufgrund eines zufälligen Zusammenfalls der Signale nur ein Singulett zeigt.

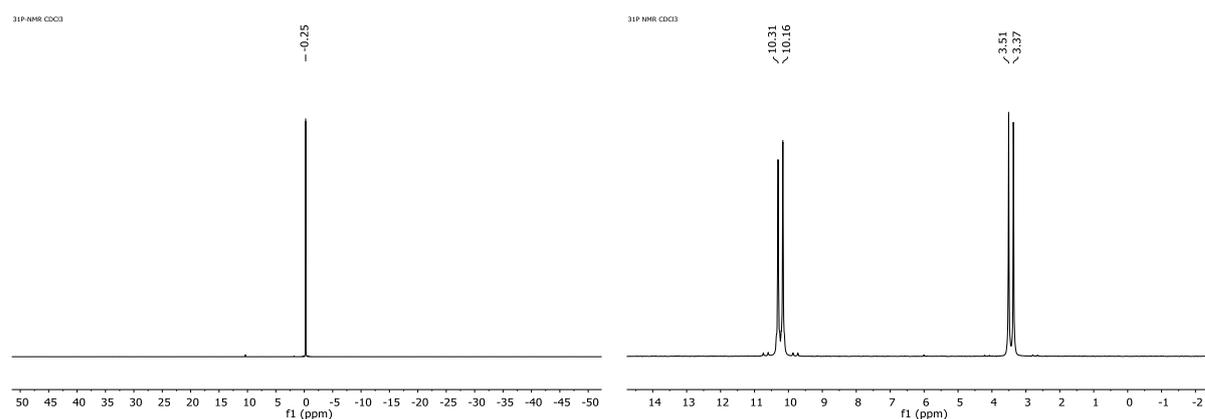


Abbildung 4.1: ^{31}P -NMR-Spektren von DOPO-N=P(OMe)_3 (links) und DOPO-N=PPh_3 (rechts); aufgenommen in CDCl_3 .

Durch Umkristallisation aus Isopropanol wurden von den N-phosphorylierten Iminophosphoranen DOPO-N=P(OPh)_3 , DOPO-N=PPh_3 und $[\text{DOPO-N=PPh}_2\text{CH}_2]_2$ Einkristalle erhalten, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Die so erhaltenen Bindungsparameter sind für einen Strukturvergleich in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Tabelle 4.1: Strukturvergleich der neuen N-phosphorylierten Iminophosphorane mit den literaturbekannten Verbindungen Ph-N=PPh_3 , $(\text{PhO})_2(\text{O})\text{P-N=P(OPh)}_3$ und $[(\text{PhO})_2(\text{O})\text{P-N=PPh}_2\text{cp}]_2\text{Fe}$.

Verbindung	Bindungswinkel [°]		Bindungslänge [Å]			
	P-N-C	P1-N-P2	P1-N	N-C	P2-N	P2-C
Ph-N=PPh_3 ^[174]	130.4(3)			1.330(5)	1.602(3)	1.803(3) 1.806(3) 1.808(3)
DOPO-N=P(OPh)_3		131.0(3)	1.604(4)		1.528(4)	
$(\text{PhO})_2(\text{O})\text{P-N=P(OPh)}_3$ ^[175]		133.9(3)	1.596(4)		1.525(4)	
$[(\text{PhO})_2(\text{O})\text{P-N=PPh}_2\text{cp}]_2\text{Fe}$ ^[162]		134.4(1)	1.624(2)		1.569(2)	1.871(2) 1.949(2) 1.797(2)
DOPO-N=PPh_3		142.50(15)	1.581(2)		1.558(2)	1.803(2) 1.806(2) 1.796(2)
$[\text{DOPO-N=PPh}_2\text{CH}_2]_2$		145.7(3)	1.560(3)		1.555(3)	1.800(4) 1.800(4) 1.799(4)

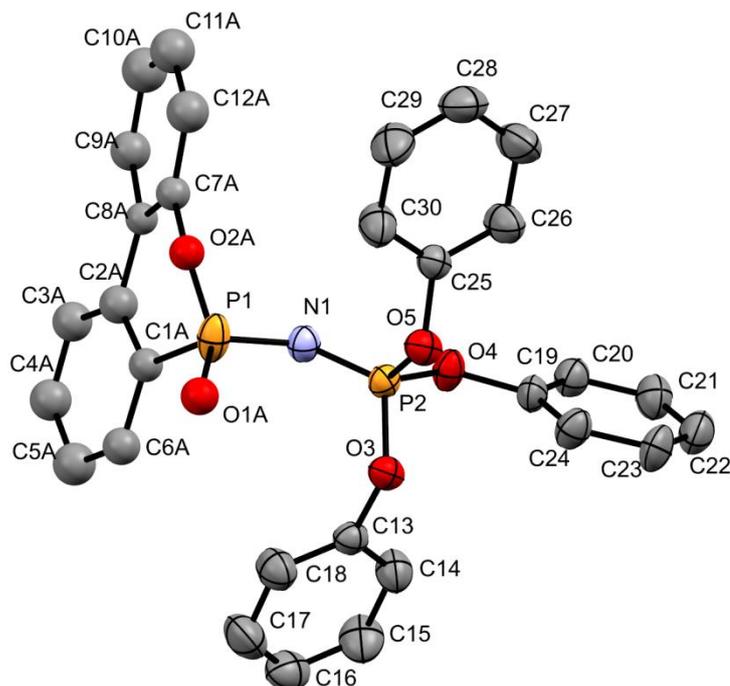


Abbildung 4.2: Molekülstruktur von DOPO-N=P(OPh)₃. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen.

Die Molekülstruktur von DOPO-N=P(OPh)₃ ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die beiden über ein Stickstoffatom verbundenen Phosphoratome spannen einen Winkel von 131.0(3)° auf. Das Phosphoratom P1 ist Teil der chiralen DOPO-Einheit, die statistisch fehlgeordnet ist, während P2 über P-O-C-Bindungen mit drei Phenoxygruppen verbunden ist. Die P-N-Bindungslängen sind deutlich zu unterscheiden, nämlich 1.604(4) Å bei P1-N und 1.528(4) Å bei P2-N.

Die Molekülstruktur von DOPO-N=PPh₃ beinhaltet die gleiche Iminophosphoran-Struktureinheit wie DOPO-N=P(OPh)₃. Der P-N-P-Winkel ist hier mit 142.50(15)° um knapp 10° auch gegenüber der Referenzverbindung (PhO)₂(O)P-N=P(OPh)₃ gestreckt.^[175] Die P-N-Bindungslängen konvergieren und betragen 1.581(2) Å in der DOPO-Einheit und 1.558(2) Å in der Phenyleinheit.

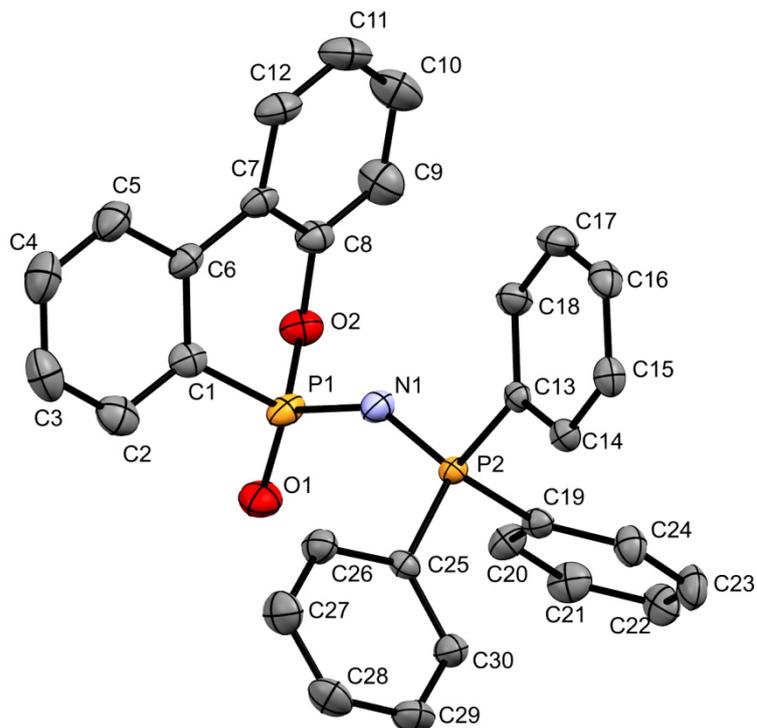


Abbildung 4.3: Molekülstruktur von DOPO-N=PPh₃. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen.

Die asymmetrische Einheit der Einkristalle von [DOPO-N=PPh₂-CH₂]₂ beinhaltet ein halbes Iminophosphoran-Molekül und ein Molekül Isopropanol. Verglichen mit den anderen N-phosphorylierten Iminophosphoranen ist hier der P-N-P-Winkel mit 145.7(3)° am stärksten gestreckt und die P1-N-Bindungslänge ist mit 1.560(3) Å die kürzeste der untersuchten Verbindungen. Außerdem ist diese nun annähernd gleich lang wie die P2-N-Bindung mit 1.555(3) Å.

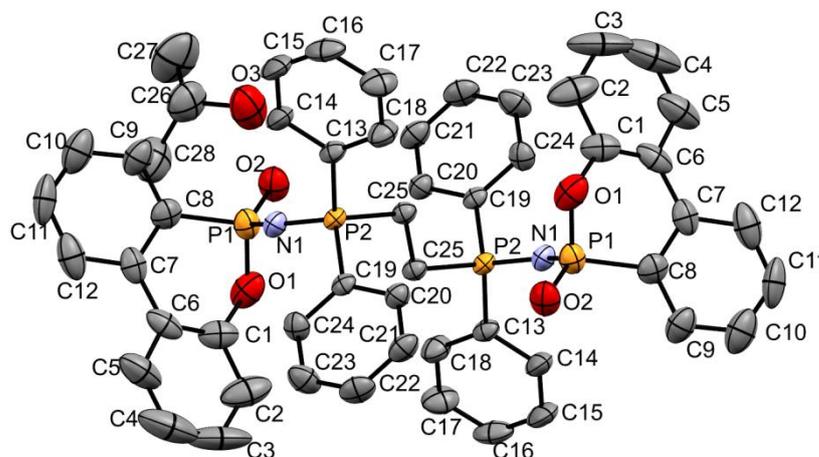


Abbildung 4.4: Molekülstruktur von [DOPO-N=PPh₂-CH₂]₂ und Isopropanol. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen.

Aufgrund dieser Ergebnisse lässt sich ein Zusammenhang zwischen den P-N-Bindungslängen und des P-N-P-Winkels herstellen, wie dies schon für Derivate des Hexaphenoxycyclotriphosphazens $[\text{NP}(\text{OPh})_2]_3$ und Ph-N=PPh_3 erfolgte. Dort gehen größere P-N-P-Winkel mit kürzeren P-N-Bindungen einher.^[174,176]

Bei der Betrachtung beider P-N-Bindungen in einem Molekül stellt man fest, dass die Phenoxygruppen in DOPO-N=P(OPh)_3 und $(\text{PhO})_2(\text{O})\text{P-N=P(OPh)}_3$ von kleineren P-N-P-Winkeln begleitet sind und P-N-Bindungslängen von deutlich unterschiedlicher Länge hervorrufen als die durch einen Kohlenstoff verknüpften Einheiten in DOPO-N=PPh_3 und $[\text{DOPO-N=PPh}_2\text{-CH}_2]_2$. Bei letzteren sind die P-N-Bindungslängen annähernd gleich und die P-N-P-Winkel deutlich gestreckt.

Außerdem sind die P-C-Bindungslängen in $[\text{DOPO-N=PPh}_2\text{-CH}_2]_2$ unabhängig vom Substituenten (Phenyl oder Ethylen) 1.800(4) Å lang. Bei $[(\text{PhO})_2(\text{O})\text{P-N=PPh}_2\text{cp}]_2\text{Fe}$ führt die Ferrocen-Einheit zu verschiedenen langen P-C-Bindungslängen, die von 1.797(2) Å bis 1.949(2) Å reichen, wobei die Bindung mit Ferrocen die kürzeste ist.^[162]

Thermische Stabilität der N-phosphorylierten Iminophosphorane

Die potenziellen Einsatzmöglichkeiten eines FSMs werden maßgeblich von dessen thermischer Stabilität bestimmt. So darf sich ein FSM nicht unterhalb der Verarbeitungstemperatur des zu schützenden Polymers zersetzen. Andererseits wirkt sich eine zu hohe thermische Stabilität ebenfalls negativ auf einen erfolgreichen Einsatz aus, da ein FSM nicht wirksam wird, wenn es sich bei wesentlich höheren Temperaturen als die Polymermatrix zersetzt.

Die Temperatur, bei der noch 98% der ursprünglichen Probemasse vorhanden waren, wurde für die weiteren Betrachtungen als Zersetzungstemperatur T_{98} definiert. Als Kenngröße für den thermostabilen Rückstand wurde der bei 700 °C verbliebene prozentuale Massenanteil festgelegt.

Die TGA-Kurven der neu synthetisierten N-phosphorylierten Iminophosphorane unterscheiden sich wie in Abbildung 4.5 dargestellt untereinander zum Teil beträchtlich. Als Vergleichssubstanz wurde ein bereits als FSM verwendetes Phosphazens $[\text{NP}(\text{OPh})_2]_x$ herangezogen, welches aus einem Gemisch cyclischer und polymerer Strukturen besteht.

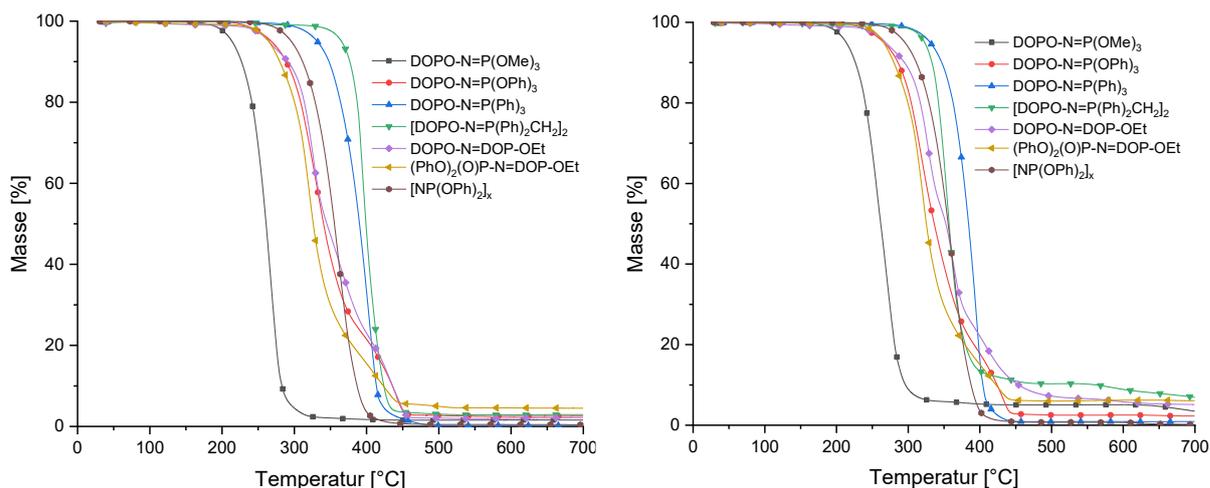


Abbildung 4.5: TGA-Kurven der neuen N-phosphorylierten Iminophosphorane sowie die Vergleichskurve von $[NP(OPh)_2]_x$; aufgenommen unter N_2 (links) und Luft (rechts).

Die beiden phosphitstämmigen Verbindungen $DOPO-N=P(OMe)_3$ und $DOPO-N=P(OPh)_3$ sind von den hier untersuchten neuen Iminophosphoranen die am wenigsten stabilen Verbindungen, wie auch die in Tabelle 4.2 aufgeführten Zersetzungsparameter zeigen.

Die Massenabnahme von $DOPO-N=P(OMe)_3$ beginnt schon bei $200\text{ }^\circ\text{C}$, während $DOPO-N=DOP-OEt$, $(Ph_2O)(O)P-N=DOP-OEt$ und $DOPO-N=P(OPh)_3$ eine nahezu identische T_{98} bei etwa $245\text{ }^\circ\text{C}$ haben. Zum Vergleich: die Zersetzung des Phosphazens $[NP(OPh)_2]_x$ beginnt bei $278\text{ }^\circ\text{C}$. Die Phosphin-stämmigen Verbindungen $DOPO-N=PPh_3$ und $[DOPO-N=PPh_2CH_2]_2$ sind die stabilsten unter den hier untersuchten N-phosphorylierten Iminophosphoranen. Deren Zersetzung (T_{98}) beginnt bei $311\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $316\text{ }^\circ\text{C}$. Unter Luft zeigen diese Verbindungen ein sehr ähnliches thermisches Zersetzungsverhalten.

Diese Ergebnisse sprechen für eine Abhängigkeit der thermischen Stabilität der Verbindungen von der chemischen Umgebung der Phosphoratome. Die N-phosphorylierten Iminophosphorane mit P-C-Bindungen (z.B. Ph) sind stabiler als solche mit P-O-Bindungen (z.B. OPh), was auch bei einem Vergleich der Zersetzungen von Triphenylphosphat und Triphenylphosphinoxid zu beobachten ist.^[177]

Verglichen mit den Bindungsparametern aus den Molekülstrukturen (Tabelle 4.1) ist eine Korrelation der thermischen Stabilität mit den P1-N-P2-Winkeln und P-N-Bindungslängen ersichtlich. Die zunehmende Linearität (größere P1-N-P2-Winkel) geht einher mit der Angleichung der P-N-Bindungslängen, was eine zunehmende Resonanzstabilisierung begünstigt.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.2: TGA-Daten der neuen N-phosphorylierten Iminophosphorane im Vergleich mit $[\text{NP}(\text{OPh})_2]_x$; aufgenommen unter N_2 .

Verbindung	Stickstoff			Luft		
	T_{98} [°C]	T_{max} [°C]	residue _{700 °C} [wt%]	T_{98} [°C]	T_{max} [°C]	residue _{700 °C} [wt%]
DOPO-N=P(OMe) ₃	200	267	1.6	200	270	3.5
DOPO-N=P(OPh) ₃	246	333	2.7	243	319	2.3
DOPO-N=PPh ₃	311	403	0.2	286	395	0.9
[DOPO-NPPh ₂ CH ₂] ₂	316	370	2.8	309	355	7.0
DOPO-N=DOP-OEt	241	325	2.2	248	327	5.1
(Ph ₂ O)(O)P-N=DOP-OEt	244	321	4.6	250	320	6.1
$[\text{NP}(\text{OPh})_2]_x$	278	362	0.4	278	362	0.2

Die mit 0.2-4.6 wt% unter Stickstoff bzw. 0.2-7.0 wt% unter Luft sehr geringen Mengen thermostabiler Rückstände der N-phosphorylierten Iminophosphorane bei 700 °C sind ein Hinweis auf einen guten Übergang dieser Verbindungen in die Gasphase, was eine Grundvoraussetzung für eine effiziente Gasphasenaktivität von FSM darstellt.^[23]

Hydrolysebeständigkeit

Aufgrund der Nucleophilie des Stickstoffatoms ist bekannt, dass auf organischen Aziden basierende Iminophosphorane leicht unter Bildung primärer Amine und Phosphinoxiden hydrolysiert werden können, was allgemein als Staudinger-Reduktion bekannt ist.^[178,179]

Aus diesem Grund wurde die Hydrolysierbarkeit der neu hergestellten N-phosphorylierten Iminophosphorane in einem einfachen NMR-Experiment am Beispiel von DOPO-N=P(OPh)₃ und DOPO-N=PPh₃ untersucht. Dazu wurden beide Verbindungen jeweils in Methanol-d₄ gelöst und mit Wasser bzw. 0.1 M HCl versetzt.

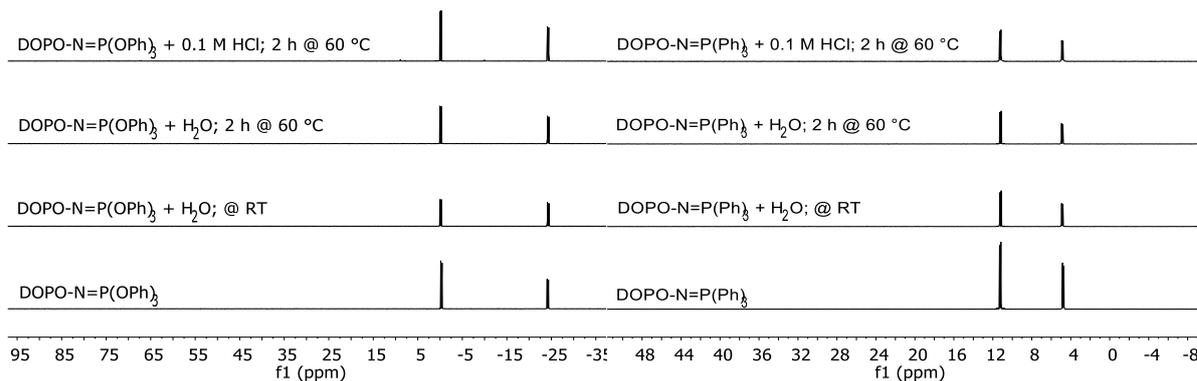
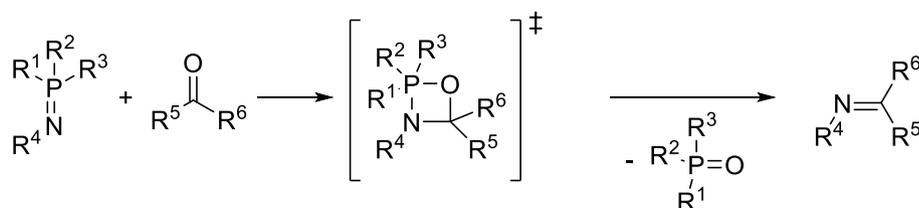


Abbildung 4.6: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{DOPO-N}=\text{P}(\text{OPh})_3$ (links) und $\text{DOPO-N}=\text{PPh}_3$ (rechts) während der Versuche zur Hydrolysebeständigkeit; in Methanol- d_4 aufgenommen.

Selbst nach 2 h bei 60 °C konnten keine Hydrolyseprodukte detektiert werden. Dieser Befund ist konsistent mit Experimenten mit Verbindungen der generellen Struktur $\text{Ar}_2\text{P}(\text{O})\text{N}=\text{PR}_3$, die ebenfalls beständig gegenüber Hydrolyse sind.^[169]

Aza-Wittig-Reaktion

Für gewöhnlich gehen Iminophosphorane in neutralen Lösungsmitteln ohne die Verwendung von Katalysatoren bereits bei milden Temperaturen und mit hohen Ausbeuten die Aza-Wittig-Reaktion ein (Schema 4.5).^[180] Bei dieser zur N=C-Bindungsknüpfung synthesechemisch bedeutensamen Reaktion entstehen aus Iminophosphoranen und Carbonylverbindungen Imine.



Schema 4.5: Aza-Wittig-Reaktion eines Iminophosphoranes mit einer Carbonylverbindung.

In der Literatur wurde beschrieben, dass perfluorierte Iminophosphorane aufgrund ihrer geringen Nucleophilie keine Aza-Wittig Reaktion eingehen.^[181]

Dieses Verhalten wurde im NMR-Maßstab exemplarisch für die beiden N-phosphorylierten Iminophosphorane $\text{DOPO-N}=\text{P}(\text{OPh})_3$ und $\text{DOPO-N}=\text{PPh}_3$ getestet. Dazu wurden diese in CDCl_3 gelöst und mit einer äquimolaren Menge *p*-Tolualdehyd versetzt. Nach 48 h bei Raumtemperatur konnten keine Veränderungen im ^{31}P -NMR Spektrum beobachtet werden. In einem weiteren Schritt wurden die Reaktionsbedingungen verschärft, indem die Reaktion in THF bei 60 °C für 18 h durchgeführt wurde. Aufgrund der deutlich schlechteren Löslichkeit von $\text{DOPO-N}=\text{PPh}_3$ in THF konnte

lediglich DOPO-N=P(OPh)₃ diesen Bedingungen unterzogen werden. Auch hier konnte keine Veränderung im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet werden.

Reaktivität gegenüber Epoxidharzen

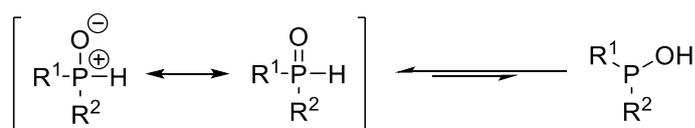
Da die N-phosphorylierten Iminophosphorane unter dem Aspekt als potenzielle FSM in Epoxidharzen hergestellt wurden, ist ein Verständnis über deren Verhalten während der Aushärtung von großem Interesse. Auf die Untersuchungen zu diesem Sachverhalt wird in Kapitel 4.2 näher eingegangen.

4.1.2 Synthese und Eigenschaften von Imidodiphosphorverbindungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit DOPO-N₃ eine Verbindung synthetisiert, welche sich sehr gut für die Staudinger-Reaktion eignet und so neue N-verbrückte Phosphorverbindungen zugänglich macht, welche unterschiedliche chemische Umgebungen an beiden Phosphoratomen besitzen können und eine sehr gut einstellbare Flammwirkung in ausgewählten Epoxidharzsystemen aufweisen.

Mit den im Folgenden beschriebenen Versuchen wurde der synthesechemische Anwendungsbereich von DOPO-N₃ vergrößert.

In vorangegangenen Studien wurde das in Schema 4.6 dargestellte Tautomerengleichgewicht von Phosphinoxiden und verwandten Verbindungen mit den entsprechenden Hydroxyphosphinen, deren Phosphoratome dreibindig sind, intensiv theoretisch und experimentell untersucht.^[182,183]

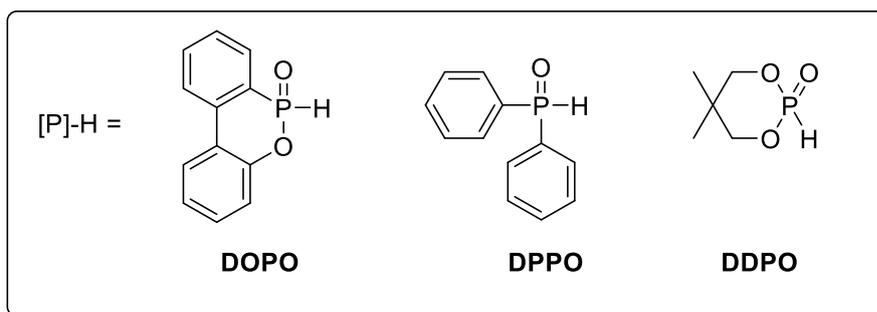
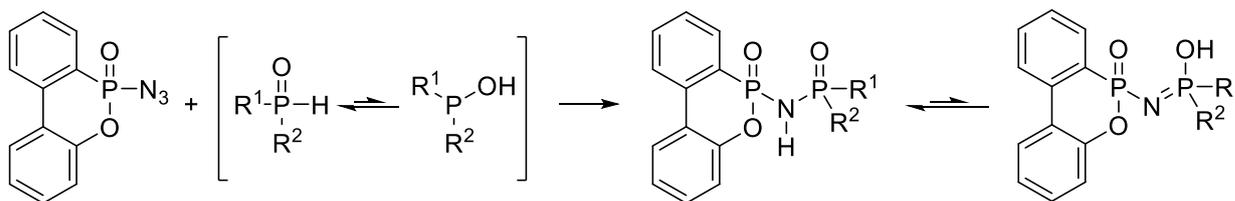


Schema 4.6: Phosphinoxid-Hydroxyphosphin-Tautomerie.

Thermodynamisch wird die dreibindige Hydroxyphosphin-Form durch Elektronendonoren destabilisiert, während Elektronen-Akzeptoren stabilisierend wirken. Daneben können auch durch Substituenten bewirkte sterische Effekte eine Rolle hinsichtlich der Gleichgewichtslage spielen.^[184]

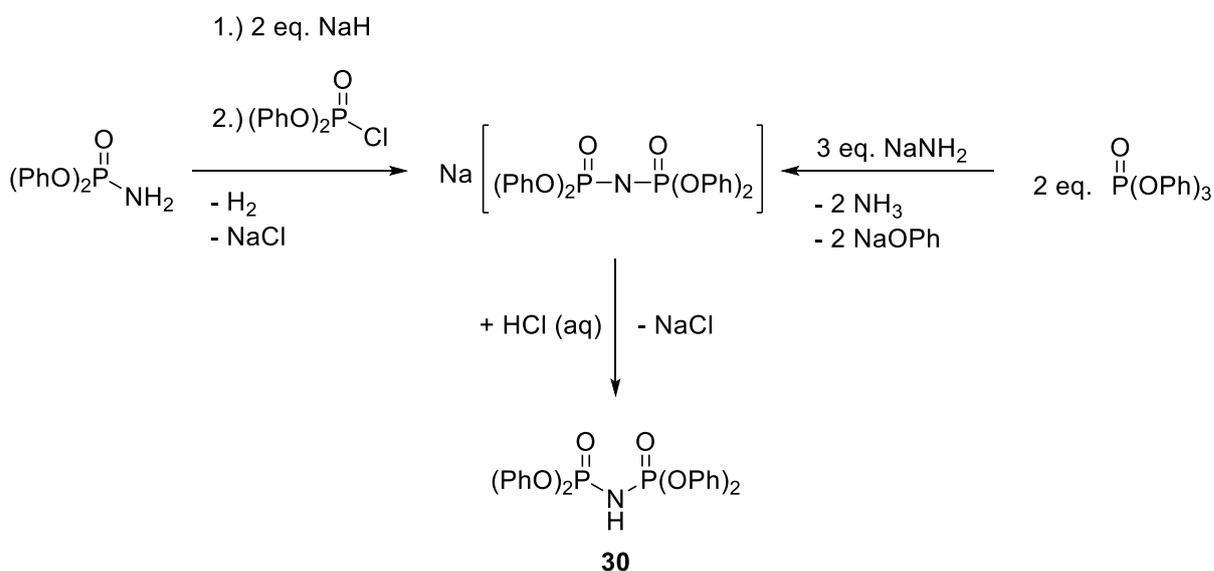
Basierend auf dieser Tautomerie und der damit verbundenen Existenz wenigstens kleiner Mengen an Hydroxyphosphinen sollten letztere mit DOPO-N₃ entsprechend der Staudinger-Reaktion reagieren können. Aus dieser Annahme resultierte die Idee, DOPO-N₃ jeweils mit DOPO, DPPO und DDPO gemäß Schema 4.7 umzusetzen, wobei das

Ziel darin bestand, reaktive Stickstoff-verbrückte Bisphosphorverbindungen zu synthetisieren.



Schema 4.7: Umsetzung von DOPO-N₃ mit [P]-H-Verbindungen.

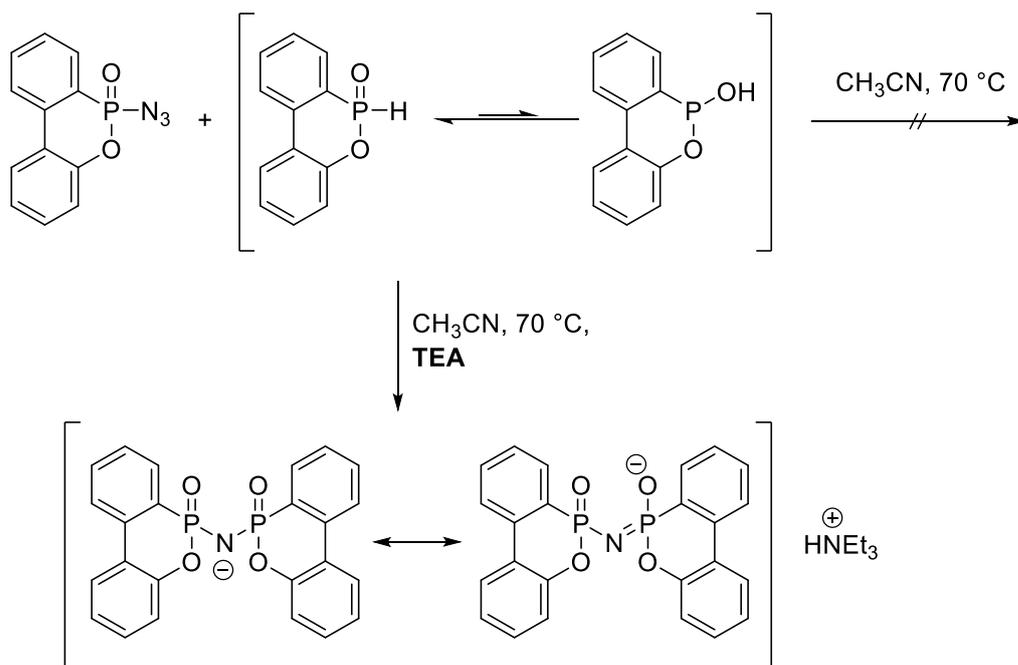
Derartige verbrückte Bisphosphorverbindungen wurden bisher zum einen durch die Umsetzung von Diarylestern der Amidophosphorsäure mit einer sehr starken Base (z.B. NaH), anschließender Reaktion mit einem Diarylchlorophosphat und saurer Aufarbeitung dargestellt (Schema 4.8).^[185] Zum anderen besteht eine weitere Synthesemöglichkeit in der Reaktion von 2 eq. Triphenylphosphat mit 3 eq. NaNH₂ und anschließender saurer Aufarbeitung. Dabei entstehen neben der entsprechenden symmetrisch substituierten Bisphosphorverbindung noch NH₃ und Natriumphenolat.^[186]



Schema 4.8: Darstellung *N*-verbrückter Phosphorverbindungen am Beispiel von [(PhO)₂(O)P]₂NH (**30**).^[185,186]

4. Ergebnisse und Diskussion

Die prinzipielle Durchführbarkeit dieser alternativen Syntheseroute wurde zunächst anhand der Reaktion von DOPO-N₃ und DOPO gezeigt. Dazu wurden DOPO und DOPO-N₃ analog zur Herstellung der N-phosphorylierten Iminophosphorane in Acetonitril bei 70 °C umgesetzt (Schema 4.9). Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC verfolgt, wobei jedoch auch nach 24 h kein Umsatz beobachtet wurde. Offensichtlich liegt unter diesen Bedingungen das Tautomerengleichgewicht soweit auf der Seite von DOPO, dass keine Reaktion mit dem DOPO-N₃ stattfand.



Schema 4.9: Staudinger-Reaktion zwischen DOPO-N₃ und DOPO.

Tautomerengleichgewichte können durch die Zugabe von Basen, die zusätzliche Wasserstoffbrücken ausbilden, beeinflusst werden (vgl. Keto-Enol-Tautomerie). Deshalb wurde die gewünschte Reaktion in Gegenwart einer Base durchgeführt. Bei tropfenweiser Zugabe von Triethylamin setzte eine lebhafte N₂-Entwicklung ein, die innerhalb einer Stunde abgeschlossen war. Nach Beendigung der Staudinger-Reaktion wurde das Lösungsmittel entfernt und der leicht gelbliche Feststoff mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt neben den zwei Peaks der Zielverbindung [DOPO-N-DOPO]HNEt₃ auch einen Nebenproduktpeak mit einer chemischen Verschiebung von 4.16 ppm. Dieser Peak kann dem TEA-Salz von 6-Hydroxydibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinin-6-oxid (DOPO-OH) zugeordnet werden, welches durch Oxidation des DOPOs durch Luftsauerstoff entstanden ist. Das kleine Signal bei 15.86 ppm wird von überschüssigem DOPO hervorgerufen.

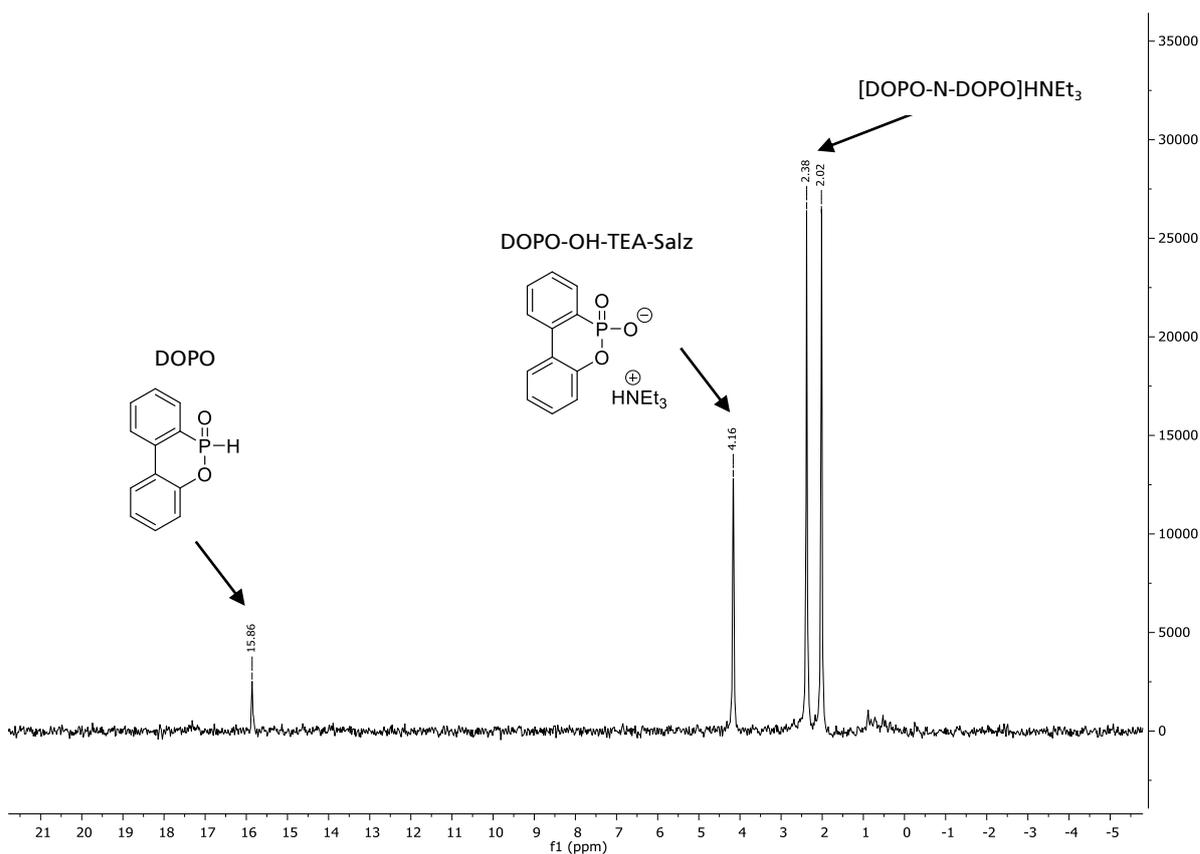


Abbildung 4.7: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR des Triethylammoniumsalzes $[\text{DOPO-N-DOPO}]\text{HNEt}_3$ mit Nebenprodukt bzw. Ausgangsstoff; gemessen in CDCl_3 .

Das Rohprodukt wurde mit 1,4-Dioxan ausgekocht. Dann wurde filtriert und anschließend bei ca. 12 mbar und 130 °C getrocknet. Der so erhaltene farblose Feststoff wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht (Lösungsmittel DMSO-d_6). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt, dass das Nebenprodukt und DOPO vollständig entfernt wurden. Im ^1H -NMR-Spektrum sind neben Spuren von Wasser und 1,4-Dioxan ausschließlich die Peaks der Zielverbindung vorhanden. Das Produkt wurde entsprechend Schema 4.9 als TEA-Salz isoliert, besitzt also aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der direkt benachbarten $\text{P}=\text{O}$ -Gruppen deutlich saure Eigenschaften.

4. Ergebnisse und Diskussion

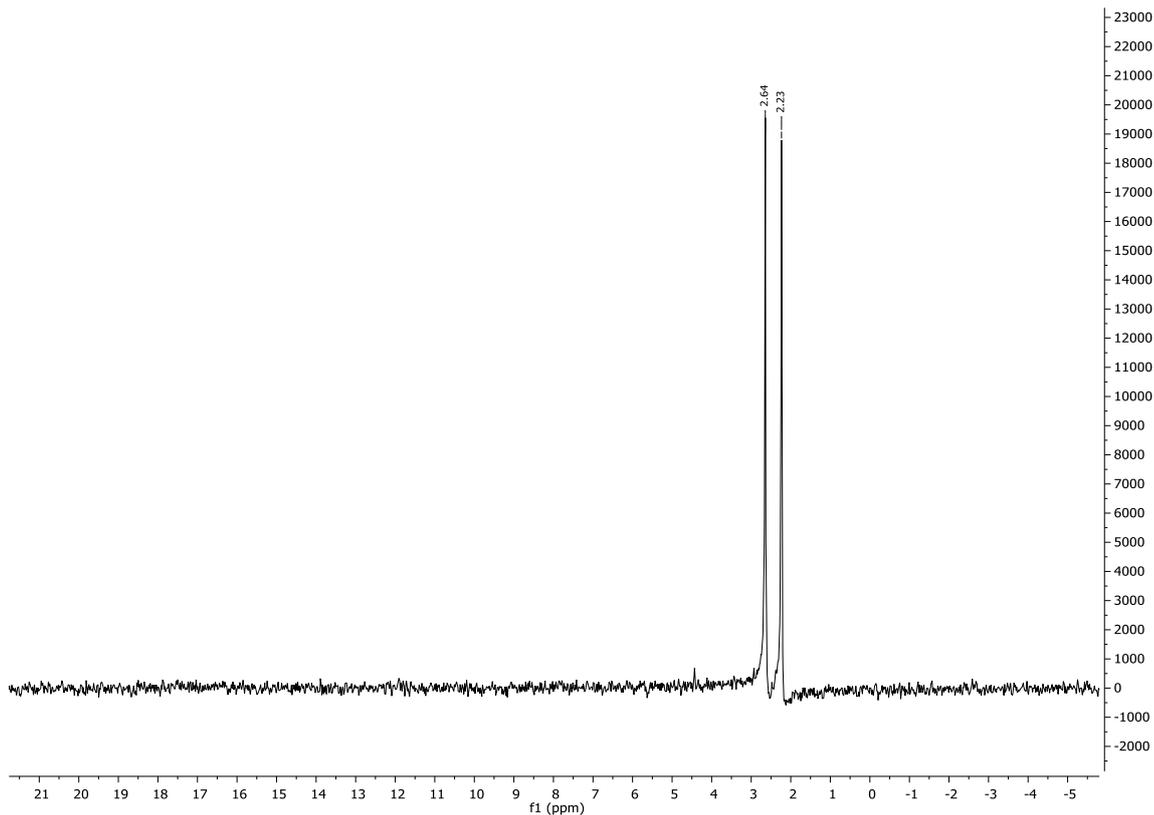


Abbildung 4.8: $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des spektroskopisch reinen Triethylammoniumsalzes [DO-PO-N-DOPO]HNEt₃ in DMSO-d₆.

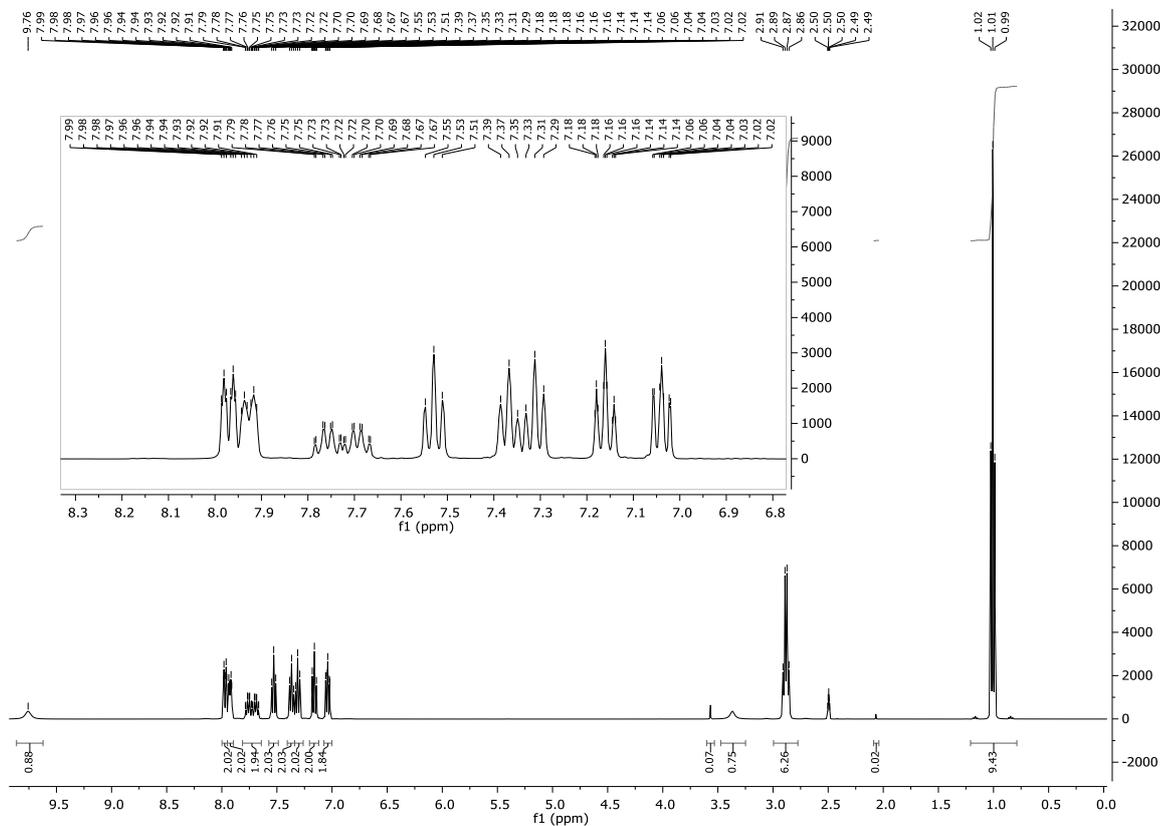


Abbildung 4.9: ^1H -NMR-Spektrum des spektroskopisch reinen Triethylammoniumsalzes [DO-PO-N-DOPO]HNEt₃ in DMSO-d₆.

Um die Verbindung DOPO-NH-DOPO aus dem TEA-Salz freizusetzen, wurde dieses in Chloroform gelöst und 0.1 M wässrige HCl zugesetzt. Anschließend wurde so lange mit H₂O gewaschen, bis mittels AgNO₃ kein Chlorid mehr in dem Waschwasser nachgewiesen werden konnte. Das Waschen mit Wasser diente dem vollständigen Entfernen des Triethylammoniumchlorids sowie überschüssiger Salzsäure. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ wurde die Lösung eingeeengt. Nach Zugabe von Petrolether und Lagern über Nacht wurde die freie Verbindung DOPO-NH-DOPO in kristalliner Form erhalten. Die Umkristallisation aus *i*-Propanol lieferte Einkristalle, die eine vollständige Aufklärung der Struktur von DOPO-NH-DOPO mittels Röntgenstrukturanalyse ermöglichten. Die so erhaltene Molekülstruktur wird weiter unten diskutiert. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (Abbildung 4.10) beobachtet man die Anwesenheit eines Dupletts mit ²J_{P-N-P} = 32.7 Hz. Hervorgerufen wird dieses Kopplungsmuster durch Anisotropie der beiden Phosphoratome. Dies wurde auch bei verwandten Tetraarylestern der μ -Imidodiphosphorsäure beschrieben.^[185]

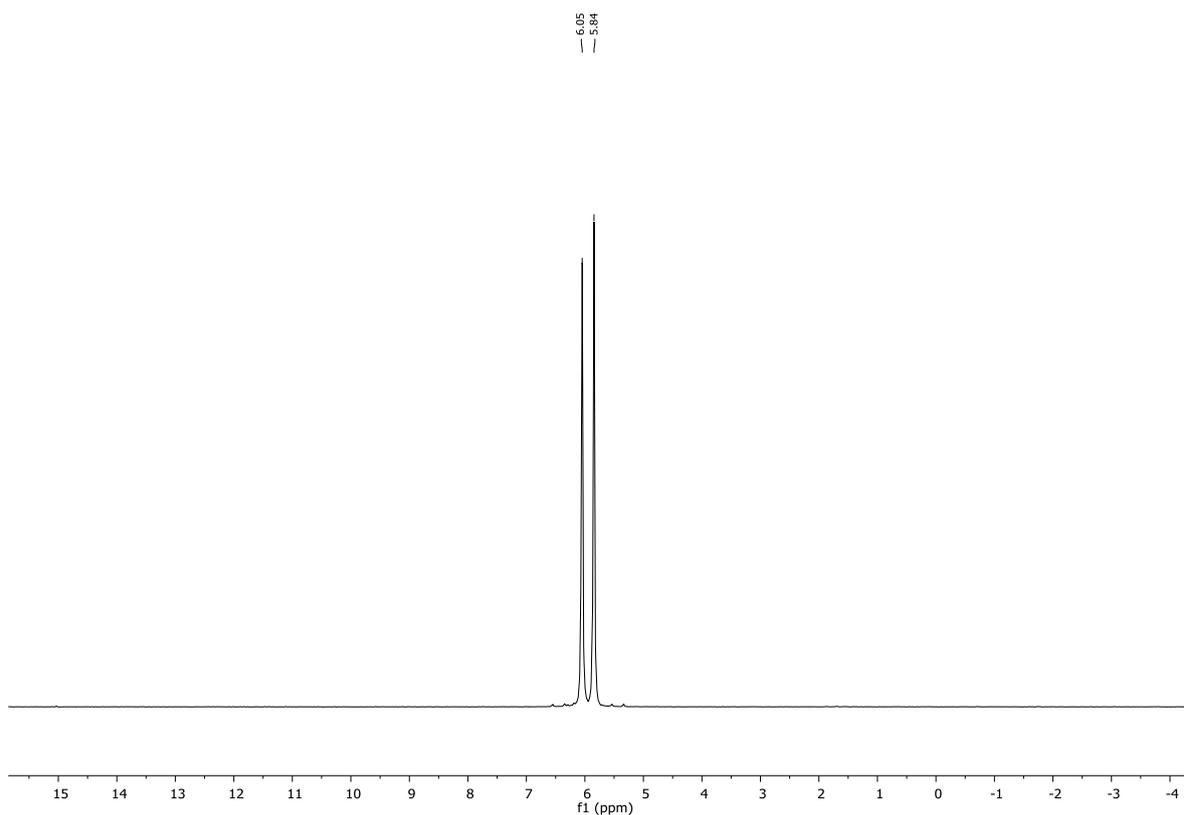


Abbildung 4.10 ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Verbindung DOPO-NH-DOPO (aufgenommen in DMSO-d₆).

4. Ergebnisse und Diskussion

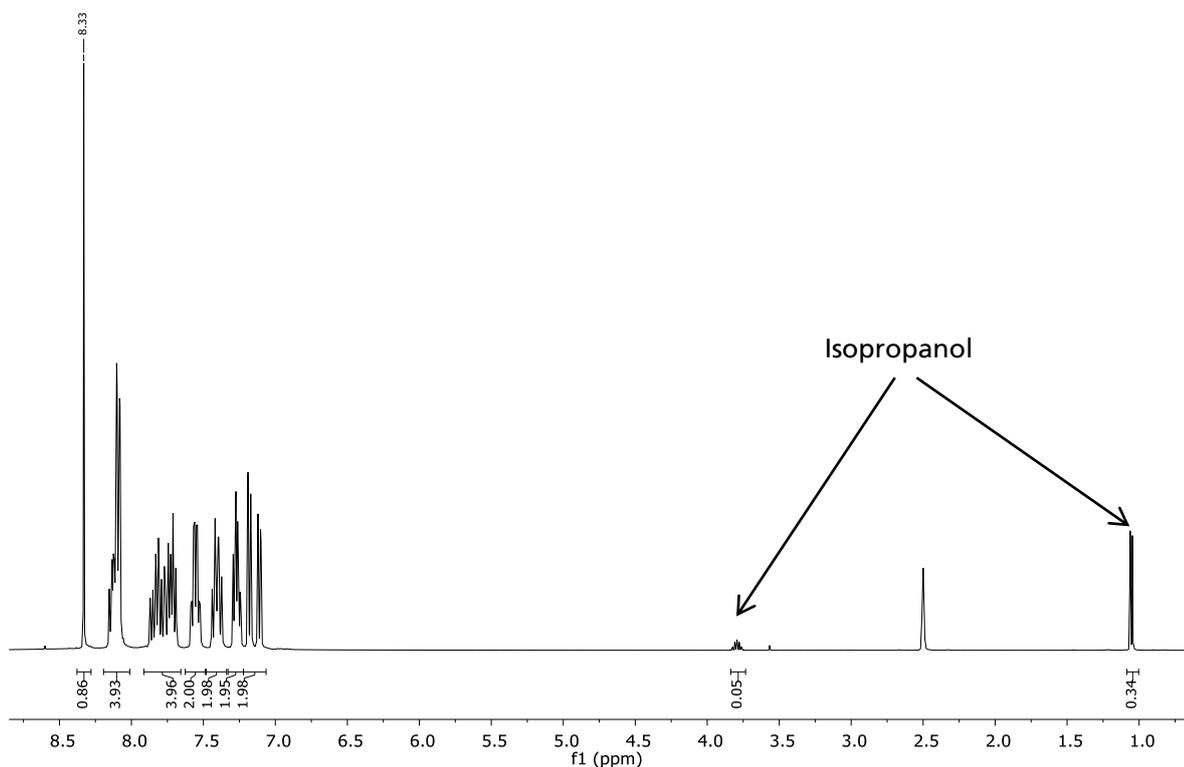


Abbildung 4.11: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung DOPO-NH-DOPO (aufgenommen in DMSO-d_6).

Auf dem gleichen Weg wurde versucht, aus DOPO- N_3 und dem Phosphit DPPO die entsprechende Stickstoff-verbrückte Bisphosphorverbindung herzustellen. Zwar wurden mittels HRMS Ionen mit m/z 430.0770 detektiert, was dem Molekülion $[\text{M-H}]^-$ mit einem berechneten m/z 430.0767 entspricht. Allerdings wurden auch Ionen mit m/z 231.0216 und m/z 217.0423 gefunden, welche den Hydrolyseprodukten DOPO- O^- (m/z 231.0217) und dem Anion der Diphenylphosphinsäure DPPO- O^- (m/z 217.0424) zugeordnet werden können. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in Abbildung 4.12 bestätigt die Existenz dieser drei Verbindungen und die offensichtliche Hydrolyselabilität von DOPO-NH-DPPO.

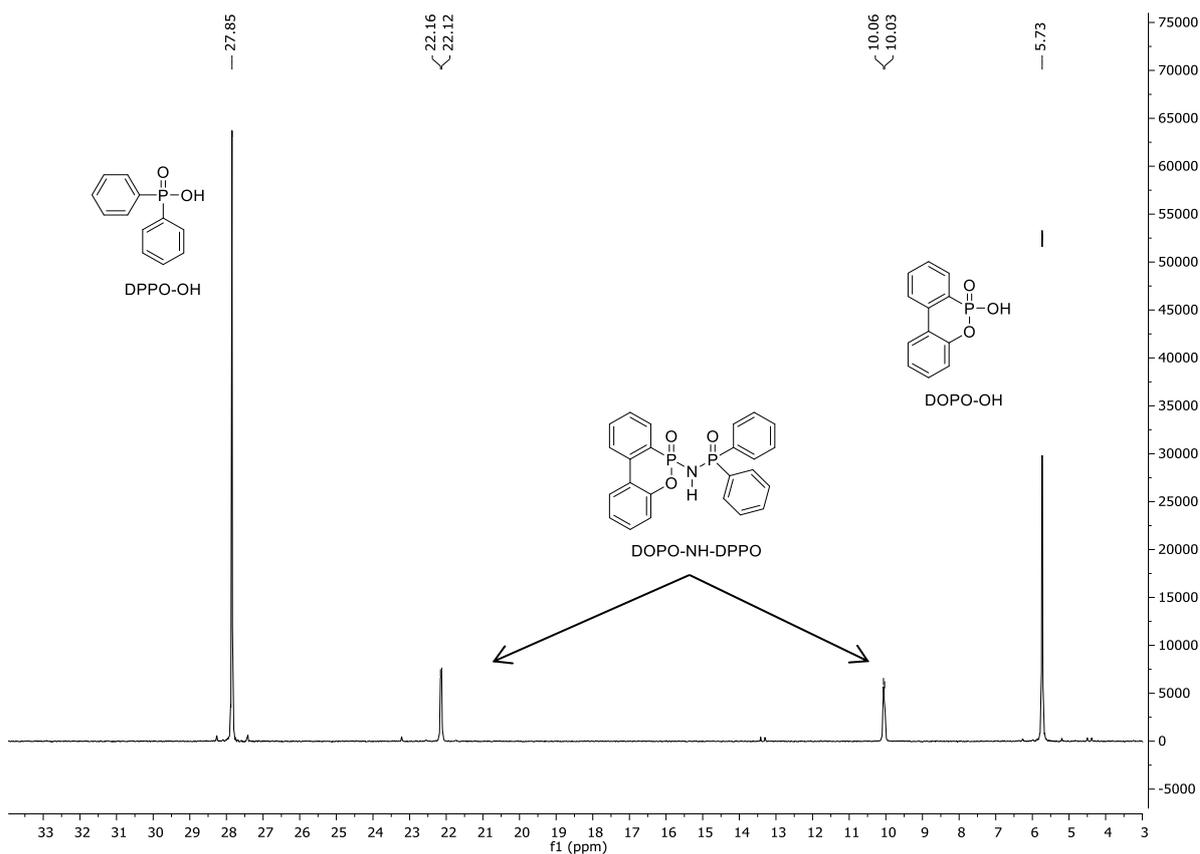


Abbildung 4.12: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung DOPO-NH-DPPO mit Nebenprodukten (aufgenommen in DMSO-d_6).

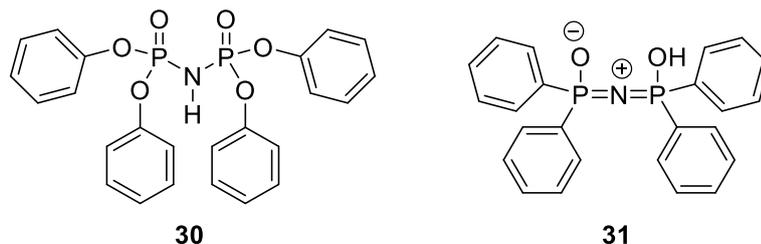
Die Röntgenstrukturanalyse von DOPO-NH-DPPO erlaubt eine vollständige Aufklärung der Struktur, die im Folgenden mit den Molekülstrukturen von DOPO-NH-DOPO sowie den verwandten literaturbekannten Verbindungen **30** und **31** diskutiert wird. Der Diskussion liegen die in Tabelle 4.3 aufgeführten Strukturparameter zugrunde.

Tabelle 4.3: Ausgewählte Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in ° für DOPO-NH-DOPO, DOPO-NH-DPPO und die Referenzverbindungen **30** und **31**. Weitere Details zu den Kristallstrukturen sind in Kapitel 7 aufgeführt.

Bindung Winkel	Verbindungen			
	DOPO-NH-DOPO	DOPO-NH-DPPO	30 ^[187]	31 ^[188]
P1-N	1.646(0)	1.641(3)	1.653(6)	1.535(1)
P2-N	1.658(8)	1.665(3)	1.639(6)	1.535(1)
P1-O2	1.4571(16)	1.479(2) ^a	1.448(4)	1.519(2)
P2-O4/O3	1.4731(16)	1.464(3) ^b	1.474(5)	1.519(2)
N-H1...O4	2.08	1.80	1.87	-
P-N-P	130.58(12)	130.2(2)	130.0(3)	180

^a) DOPO-Einheit, ^b) DPPO-Einheit

4. Ergebnisse und Diskussion



Bei der in Abbildung 4.13 dargestellten Molekülstruktur von DOPO-NH-DOPO, ließ sich die Lage des NH-Wasserstoffatoms eindeutig durch die Strukturanalyse festlegen und anschließend verfeinern. Damit konnte bewiesen werden, dass diese Verbindung im Einkristall in der Amid-Struktur vorliegt und nicht als Iminophosphoran.

Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Verbindung aufgrund eines Wasserstoffbrückenpaars im Einkristall analog zu Tetraarylestern der μ -Imidodiphosphorsäure als Dimer vorliegt.^[185]

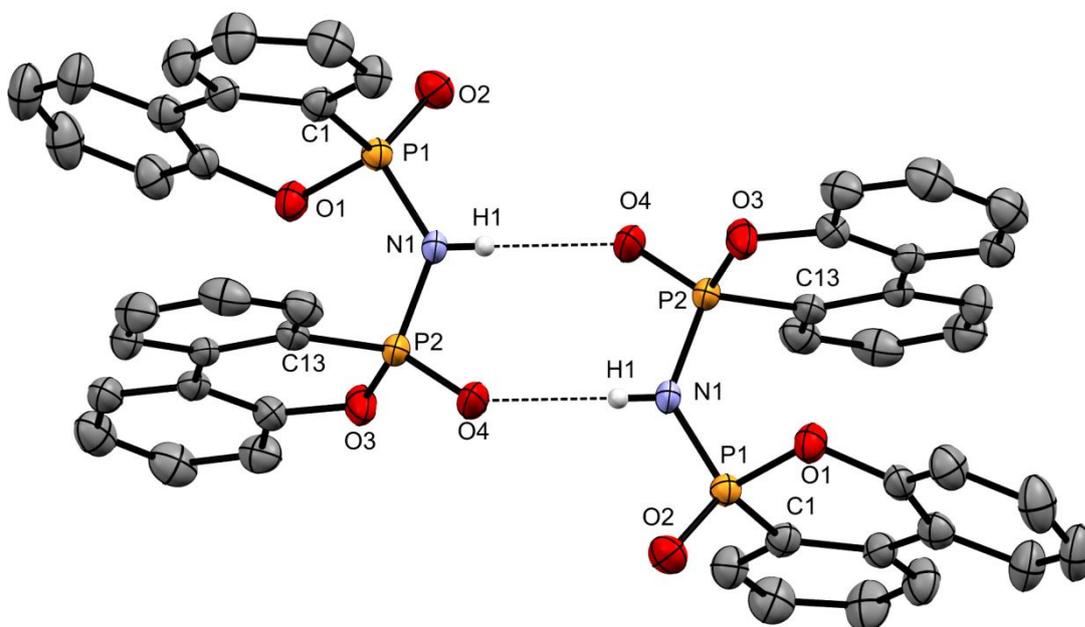


Abbildung 4.13: Molekülstruktur des Dimers von DOPO-NH-DOPO.

Das Sauerstoffatom O4 nimmt an einer intermolekularen N-H1...O4-Wasserstoffbrückenbindung teil, während das Sauerstoffatom O2 keine Wasserstoffbrückenbindung ausbildet. Daher unterscheiden sich die jeweiligen Paare von Abständen und Winkeln in den beiden DOPO-Gruppen (Tabelle 4.3). Die Länge der P2-O4-Bindung beträgt 1.4731(16) Å und ist somit größer als die der P1-O2-Bindung mit 1.4571(16) Å. Der Torsionswinkel der beiden aromatischen Ringe in der DOPO-Einheit des Atoms P2 beträgt 11.59°, während die beiden Ringe in der DOPO-Einheit des Atoms P1 mit 19.02° deutlich stärker von der Planarität abweichen. Das Molekül enthält im Kristall somit kein Symmetrieelement.

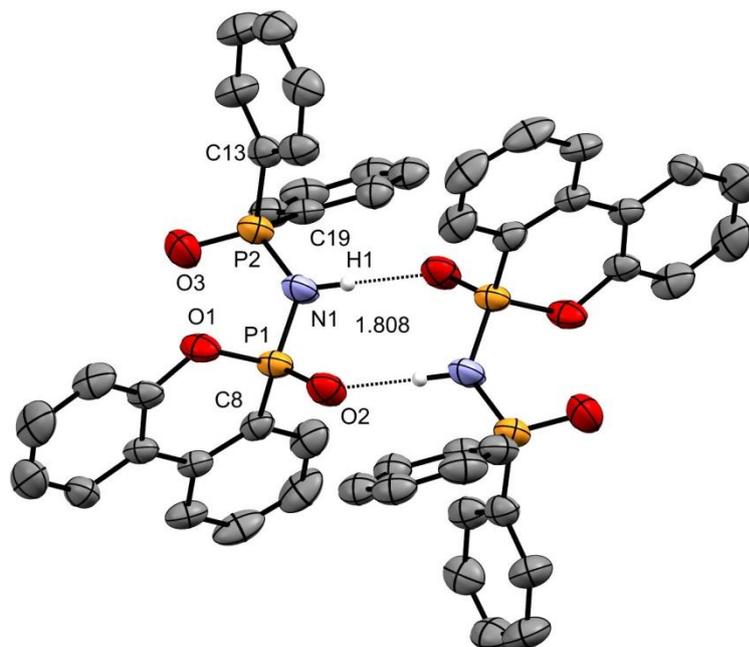
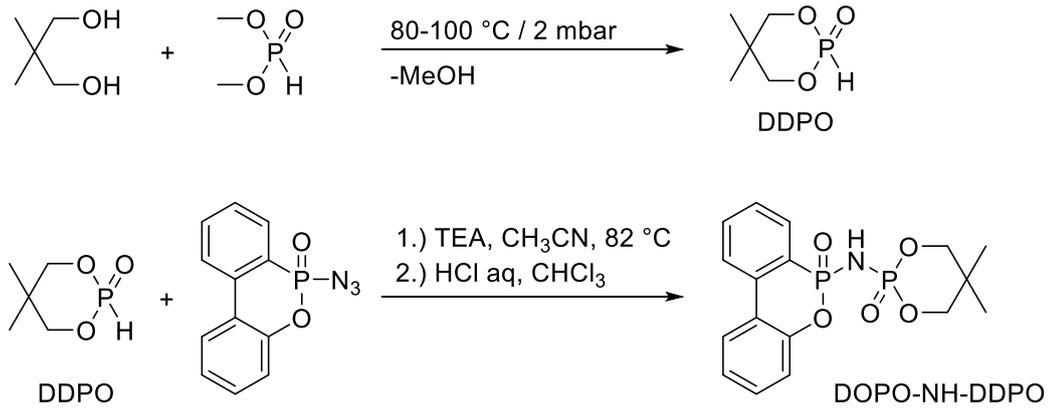


Abbildung 4.15: Molekülstruktur des Dimers von DOPO-NH-DPPO.

Die P-N-P-Winkel betragen bei DOPO-NH-DOPO 130.6° und bei DOPO-NH-DPPO 130.2° und liegen somit im Bereich der referenzierten Tetraarylester der μ -Imidodiphosphorsäure (Tabelle 4.3).^[185] Die gefundenen Winkel variieren kaum mit der Art der Verbindung und sprechen für eine sp^2 -Hybridisierung am Stickstoff. Auffallend ist die lineare Anordnung von exakt 180° bei Verbindung **31**.^[188] Diese grundverschiedene Struktur resultiert aus der Bildung eines unterschiedlichen Wasserstoffbrücken-Systems. **31** liegt im Kristall als Hydroxyphosphazen vor, das kettenförmige Makromoleküle über völlig symmetrische $O\cdots H\cdots O$ -Wasserstoffbrücken bildet. Ferner legen die dort gefundenen äquidistanten P-N-Abstände eine hohe Bindungsordnung nahe, die mit jeweils $1.535(1) \text{ \AA}$ denen zweier Doppelbindungen entspricht.^[188]

Bei DOPO-NH-DOPO und DOPO-NH-DPPO sind die P-N-Abstände deutlich länger (siehe Tabelle 4.3) und entsprechen eher P-N-Einfachbindungen, wie sie bei den Tetraaryleestern der μ -Imidodiphosphorsäure und anderen P-N-Verbindungen gefunden wurden.^[185,193]

Des Weiteren wurde die Staudingerreaktion von DOPO- N_3 und DDPO, welches zunächst nach einer literaturbekannten Synthesevorschrift aus Neopentylglykol und Dimethylphosphit durch Umesterung dargestellt worden war, in analoger Weise erfolgreich durchgeführt (Schema 4.10).^[194]



Schema 4.10: Darstellung von DDPO aus Neopentylglykol und Dimethylphosphit sowie die anschließende Staudinger-Reaktion mit DOPO-N₃ zu DOPO-NH-DDPO.

Die Umkristallisation aus *i*-Propanol lieferte DOPO-NH-DDPO als farblosen Feststoff mit einer Ausbeute von 56%, bezogen auf DOPO-N₃. In Abbildung 4.16 ist das in DMSO-d₆ aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum von DOPO-NH-DDPO dargestellt. Es sind die für die DOPO-Einheit charakteristischen Signale im Aromatenbereich sichtbar sowie stereochemisch bedingt je zwei Multipletts und Singulets für die DDPO-Einheit. Im ³¹P-NMR-Spektrum sind Signale bei 7.36 ppm und -7.96 ppm mit einer ²J_{P-N-P}-Kopplung von 5 Hz vorhanden, die im Bereich strukturverwandter μ -Imidodiphosphorsäuren liegen.^[185]

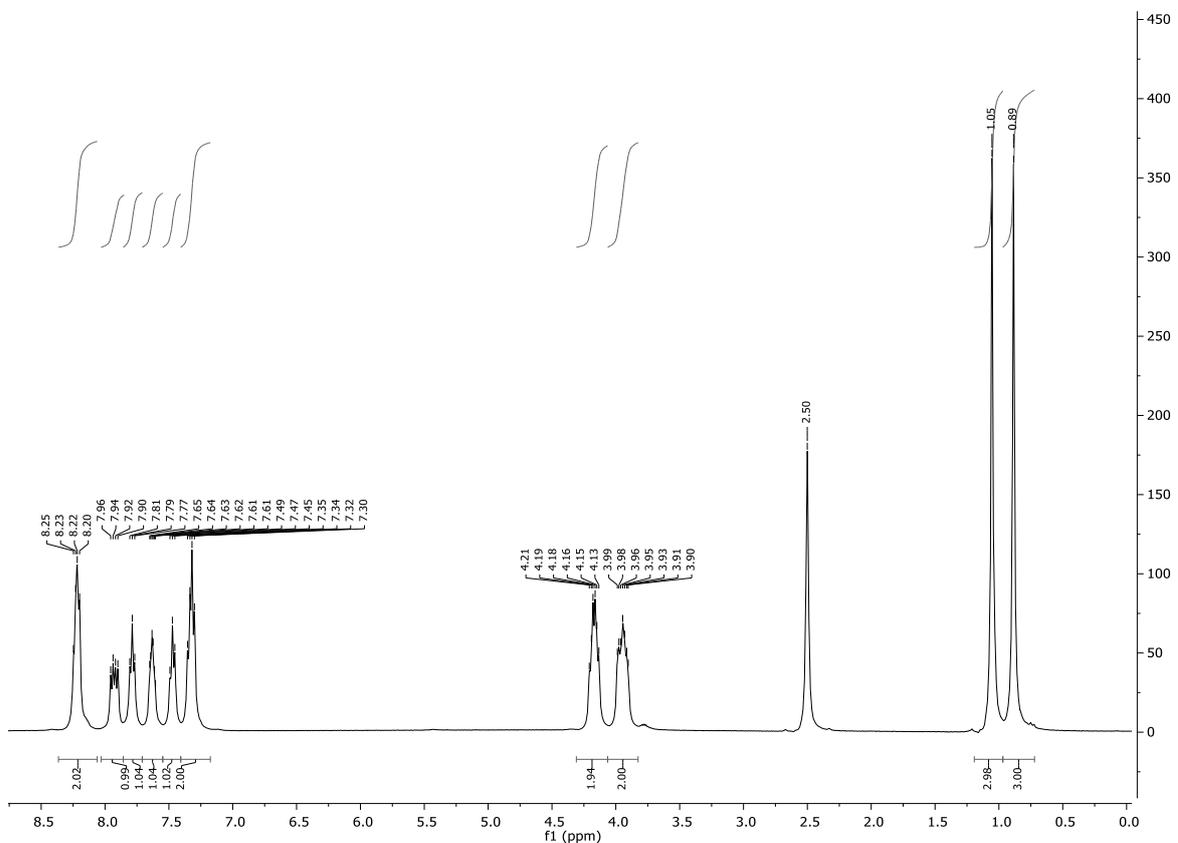


Abbildung 4.16: ¹H-NMR-Spektrum von DOPO-NH-DDPO; aufgenommen in DMSO-d₆.

4. Ergebnisse und Diskussion

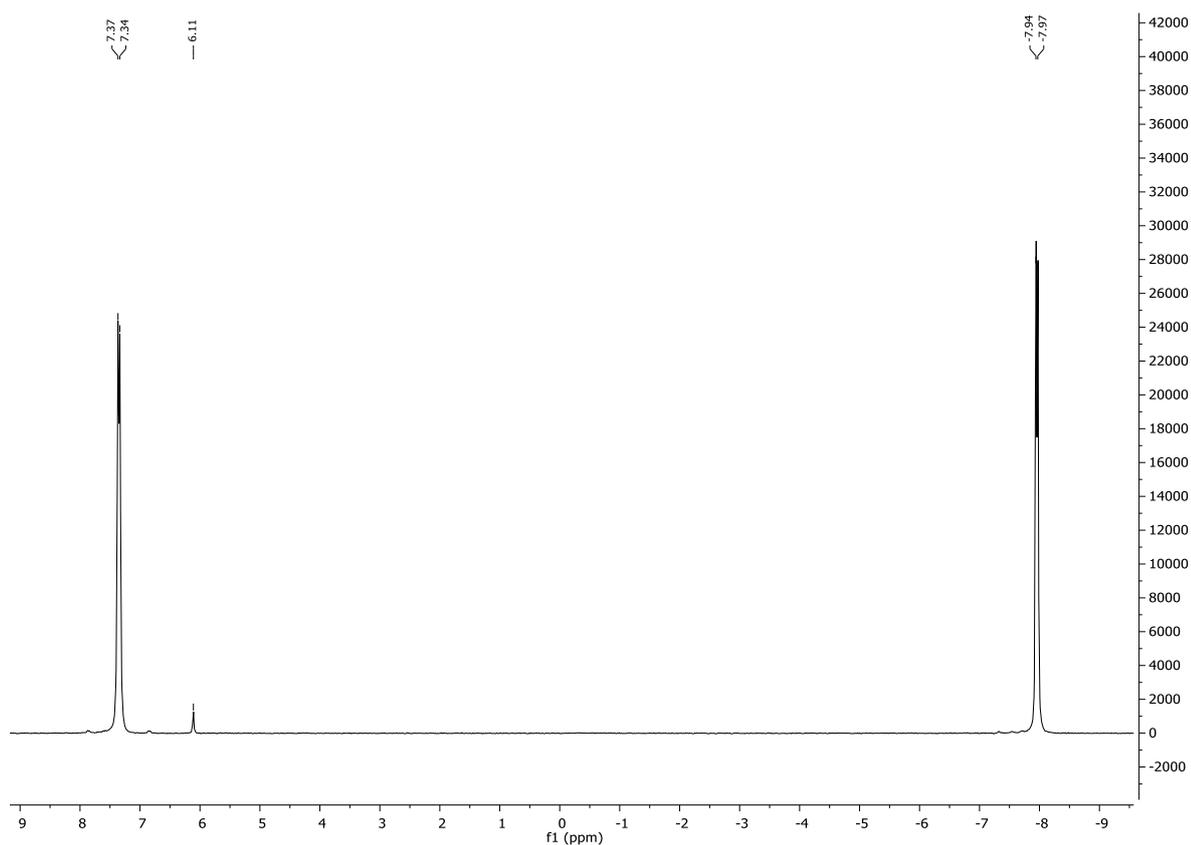


Abbildung 4.17: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von DOPO-NH-DDPO; aufgenommen in DMSO- d_6 .

Mittels DART-HRMS konnten Molekülfragmente m/z 378.0665 nachgewiesen werden, was der deprotonierten Form von DOPO-NH-DDPO entspricht.

In Abbildung 4.18 sind die entscheidenden Abschnitte der FTIR-Spektren der Verbindungen DOPO-NH-DOPO, DOPO-NH-DDPO sowie des Iminophosphorans DOPO-N=P(OPh)₃ dargestellt. Vergleicht man diese FTIR-Spektren, können bei DOPO-NH-DOPO und DOPO-NH-DDPO die durch die Struktureinheit P₂NH hervorgerufenen asymmetrischen Schwingungen bei ca. 950 cm⁻¹ identifiziert werden.^[195] Gleiches gilt für die N-H-Schwingung bei 2695 cm⁻¹. Die Signale der Phosphazenen-Schwingungen, die bei etwa 1250 cm⁻¹ zu erwarten sind, lassen sich nicht eindeutig identifizieren.^[196] Zum Vergleich ist das Spektrum des Iminophosphorans DOPO-N=P(OPh)₃ dargestellt, in dessen Struktur kein P₂NH- Strukturelement vorhanden ist.

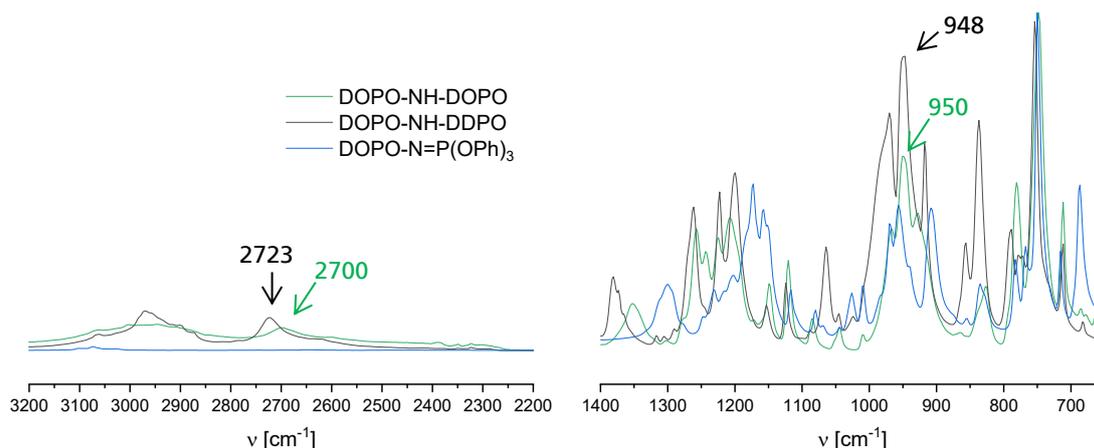


Abbildung 4.18: Vergleich der FTIR-Spektren von DOPO-NH-DOPO, DOPO-NH-DDPO und dem des Imino-phosphorans DOPO-N=P(OPh)₃.

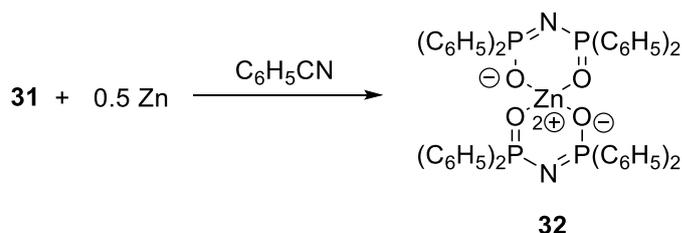
4.1.3 Zinkkomplex der Verbindung DOPO-NH-DOPO

Phosphorhaltige Zn- und Al-Salze, wie z.B. *Tris*(diethylphosphinat)aluminium, haben aufgrund ihrer guten Flammschutzwirkung und des geringen Einflusses auf die Materialeigenschaften vor allem in Polyamiden (PA) und Polybutylenterephthalat (PBT) als Flammschutzadditive Anwendung erlangt.^[197–199]

Die Darstellung der Koordinationsverbindung $[\text{Zn}(\text{DOPO})_2]_n$ mittels Reaktion von DOPO mit einem Zinksalz in Gegenwart einer Base wurde bereits 2006 veröffentlicht.^[200]

Anionen des Typs $[\text{R}_2\text{P}(\text{X})\text{NP}(\text{Y})\text{R}'_2]^-$ (X, Y = O, S, Se, Te und R, R' = Alkyl/Aryl) besitzen eine große Vielseitigkeit bezüglich ihrer Koordinationsfähigkeit an verschiedene Metalle. Sie koordinieren in der Regel über beide Chalcogen-Atome an das Metallzentrum, was zu sechsgliedrigen MXYP₂N Chelatringen führt. Unter diesem Gesichtspunkt können diese Verbindungen als phosphororganische Analoga zu β-Diketonen bzw. Dibenzoylimiden betrachtet werden.^[201] Zwar gibt es auch supramolekulare Assoziationen dieser Ligandenklasse, jedoch wurde mit Zink bisher ausschließlich der monomere verzerrt tetraedrische Komplex **32** mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt.^[202,203] Die Synthese dieses Komplexes erfolgte durch Umsetzung der Tetraphenylimidodiphosphinsäure **31** mit Zinkstaub in siedendem Benzonitril (Schema 4.11).^[204]

4. Ergebnisse und Diskussion



Schema 4.11: Darstellung eines Tetraphenylimidodiphosphinsäure-Chelatkomplexes.^[203,204]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob aus DOPO-NH-DOPO ebenfalls ein Zink-Komplex synthetisiert werden kann. Hierzu wurde DOPO-NH-DOPO in Methanol gelöst, dann NaOH zwecks Deprotonierung zugesetzt, ehe eine Lösung von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Methanol hinzugefügt wurde. Es fiel sofort ein farbloser Feststoff aus, der nach Waschen mit Methanol bei 150 °C im Vakuum getrocknet wurde.

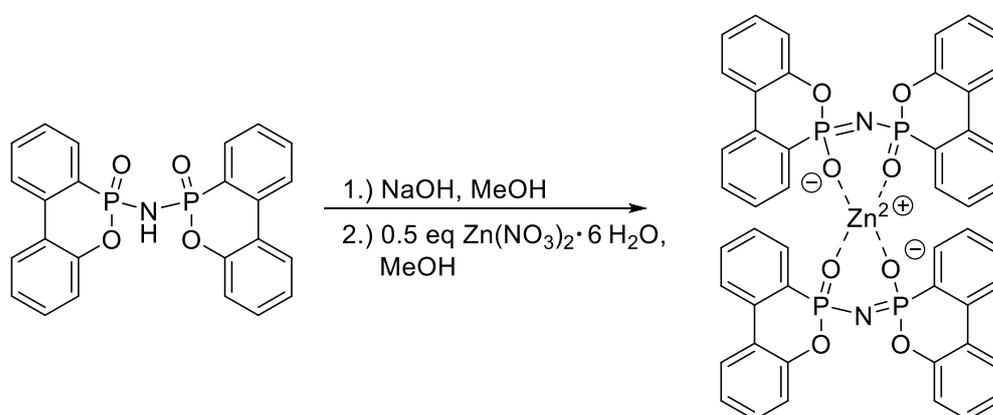


Abbildung 4.19: Synthese einer Zn-Koordinationsverbindung aus DOPO-NH-DOPO.

Weder *in situ* noch durch Umkristallisationsversuche konnten Einkristalle gewonnen werden, sodass die Molekülstruktur der Verbindung nicht aufgeklärt werden konnte. Mittels FTIR konnte das Verschwinden der P_2NH -Schwingung bei 950 cm^{-1} und der NH-Schwingung bei 2700 cm^{-1} im Produkt nachgewiesen werden.^[196]

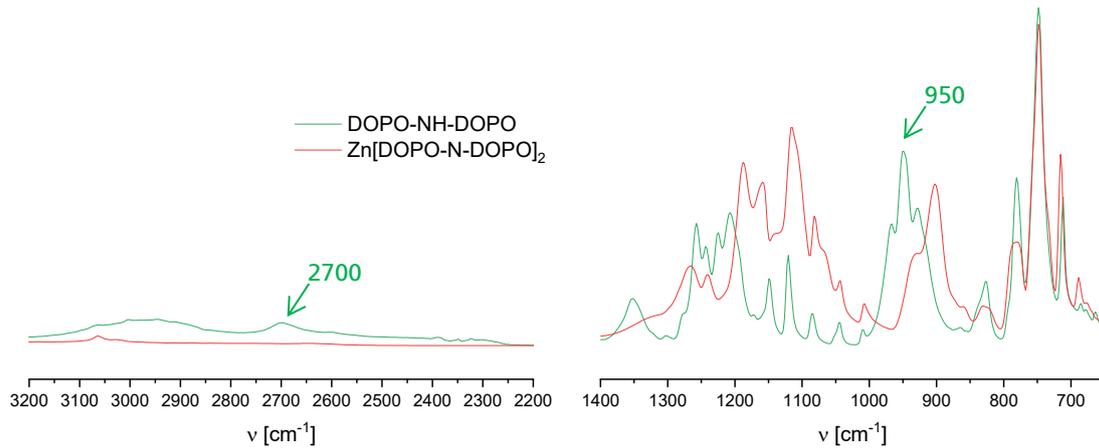


Abbildung 4.20: Vergleich der FTIR-Spektren von DOPO-NH-DOPO und $\text{Zn}[\text{DOPO-N-DOPO}]_2$.

Auch die in Abbildung 4.21 und Abbildung 4.22 aufgeführten NMR-Spektren zeigen die Entstehung des Zinkkomplexes. Beim Übergang vom freien Liganden hin zu der Koordinationsverbindung ist das Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes von 5.94 ppm nach 8.99 ppm geringfügig hochfeldverschoben. Das steht im Gegensatz zu der Koordinationsverbindung $\text{Zn}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{S})\text{Pr}_2]_2$ bei der eine signifikante Signalverschiebung hin zu einer niedrigeren Frequenz ausgehend vom freien Liganden aufgrund von Deprotonierung bzw. Komplexbildung zu beobachten ist.^[205]

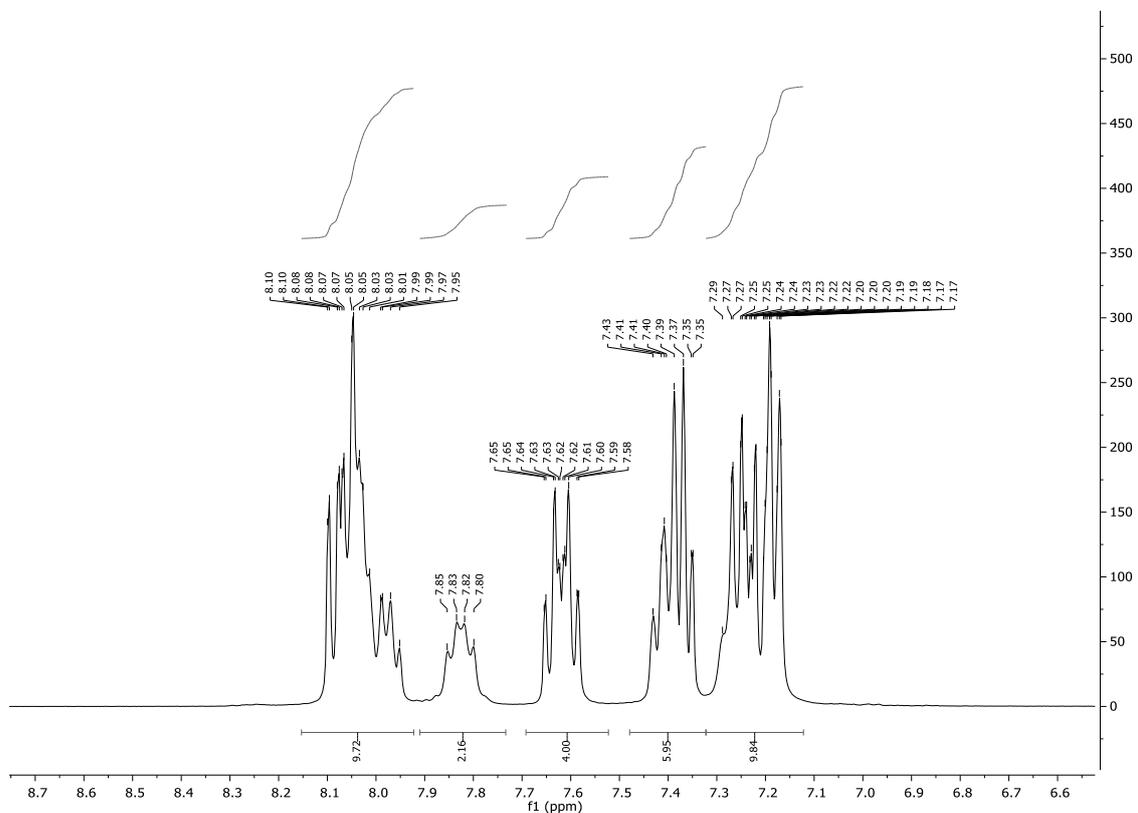


Abbildung 4.21 ^1H -NMR-Spektrum der Zn-Koordinationsverbindung von DOPO-NH-DOPO; aufgenommen in DMSO-d_6 .

4. Ergebnisse und Diskussion

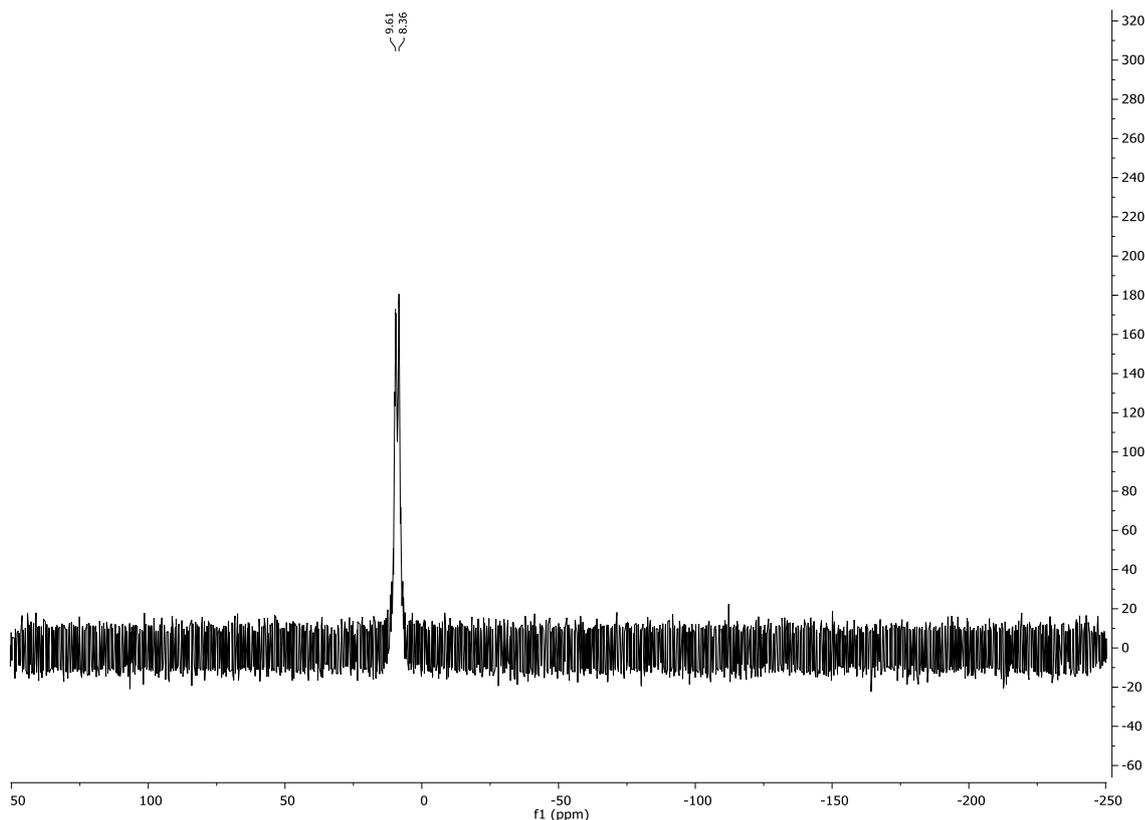


Abbildung 4.22: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Zn-Koordinationsverbindung von DOPO-NH-DOPO; aufgenommen in DMSO-d_6 .

Mithilfe hochauflöser Massenspektrometrie (ESI-HRMS) wurden Ionen mit m/z 975.0325 detektiert, die dem Ion $[\text{M}+\text{Na}]^+$ mit einem berechneten m/z 975.0293 zugeordnet werden konnten. Dies spricht für die Existenz eines Chelatkomplexes mit zwei bidentaten Liganden und Zn^{2+} als Zentralion analog zu **32**.^[203,204] Die Ergebnisse der Elementaranalyse (Tabelle 4.4) deuten auf die berechnete elementare Zusammensetzung hin.

Tabelle 4.4: Ergebnisse der Elementaranalyse des Zn-Salzes von DOPO-NH-DOPO.

	C [%]	H [%]	N [%]	P [%]	Zn [%]
Berechnet	60.43	3.38	2.94	12.99	6.85
gefunden	58.96	3.15	3.04	10.98	8.06

4.1.4 Thermische Eigenschaften der Imid-verbrückten Bisphosphorverbindungen

Da für einen Einsatz als FSM und die Einarbeitung in die zu schützenden Kunststoffe die thermische Stabilität von besonderem Interesse ist, wurden die Verbindungen mittels TGA untersucht. Tabelle 4.5 zeigt die ermittelten Zersetzungsparameter der Verbindungen, während in Abbildung 4.23 die TGA-Kurven dargestellt sind. Der Zink-Komplex ist

thermisch um mehr als 100 K stabiler als die freie Verbindung DOPO-NH-DOPO. Im Vergleich ist das als Koordinationspolymer vorliegende $[\text{Zn}(\text{DOPO-O})_2]_x$ mit einem Zersetzungsbeginn von $T_{98} = 544 \text{ °C}$ noch einmal mehr als 130 K stabiler.^[192] Der Zersetzungsbeginn von DOPO-NH-DDPO bei 261 °C ist typisch für DDPO-Derivate.^[65]

Tabelle 4.5: TGA-Daten von DOPO-NH-DOPO und des Zinksalzes $\text{Zn}[\text{DOPO-N-DOPO}]_2$; aufgenommen unter N_2 .

Verbindung	T_{98} [°C]	T_{95} [°C]	T_{max} [°C]	m_{700} [%]
DOPO-NH-DOPO	294	308	353	17.3
$\text{Zn}[\text{DOPO-N-DOPO}]_2$	406	462	520	45.7
$\text{Zn}(\text{DOPO-O})_2$ ^[192]	544	564	596	64.1

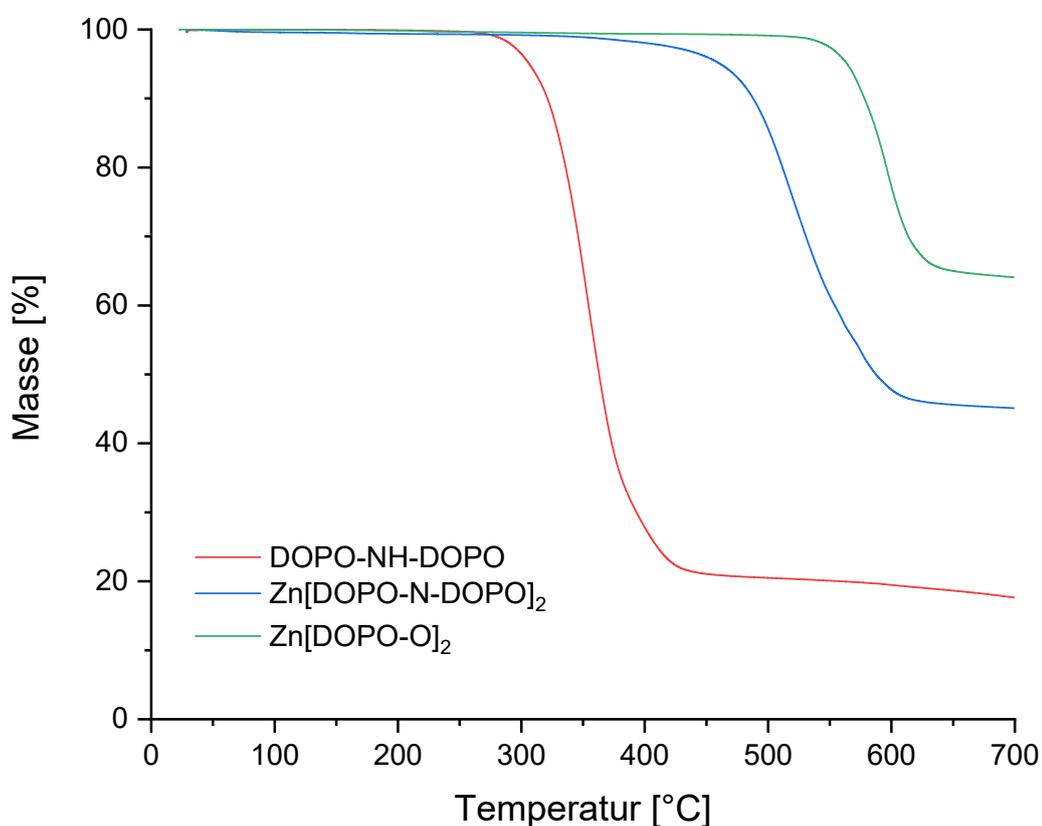
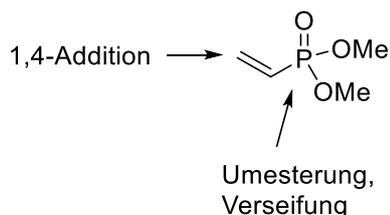


Abbildung 4.23: TGA-Kurven von DOPO-NH-DOPO, $\text{Zn}[\text{DOPO-N-DOPO}]_2$ und $\text{Zn}[\text{DOPO-O}]_2$; aufgenommen unter N_2 .

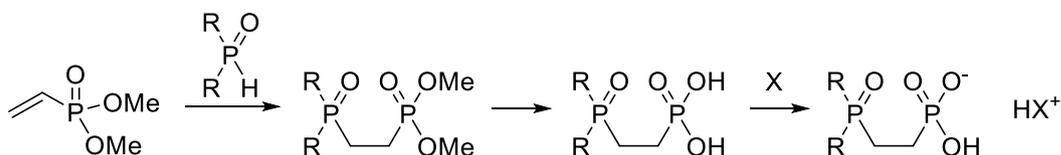
4.1.5 Flamschutzmittel auf Basis ethylenverbrückter Phosphorverbindungen

Vinylphosphonsäuredimethylester (VPADME) stellt aufgrund seiner Bifunktionalität eine attraktive Ausgangsverbindung für zahlreiche weitere phosphororganische Verbindungen dar (Schema 4.12). Die α,β -ungesättigte P=O-Verbindung bietet sich zum einen für Derivatisierungen durch eine nukleophile 1,4-Addition an (Phospha-Michael-Addition). Zum anderen ergeben sich aus der Präsenz der Phosphonsäure-Estereinheit durch Umesterung weitere Reaktionsmöglichkeiten.



Schema 4.12: Nucleophile Additionsmöglichkeiten an Vinylphosphonsäuredimethylester (VPADME).

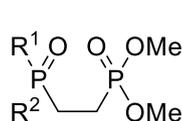
Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausgehend von VPADME stickstoffreiche Salze in drei einfachen Reaktionsschritten hergestellt (Schema 4.13). Dies geschah zunächst durch Phospha-Michael-Addition einer [P]-H-Verbindung, was zu ethylenverbrückten Bisphosphorverbindungen führte. Die darauffolgende saure Hydrolyse mit konzentrierter Salzsäure (37%ig) ergab die entsprechenden freien Phosphonsäuren, welche durch Umsetzung mit der Base Melamin die entsprechenden Salze lieferte.



Schema 4.13: Überführung von VPADME in ethylenverbrückte Phosphonsäuresalze über das Phospha-Michael-Additionsprodukt, dessen anschließender Hydrolyse zur freien Diphosphonsäure und deren Salzbildung.

Die Produkte aller drei Stufen wurden im Folgenden auf ihre Verwendbarkeit als Flamschutzmittel in Epoxidharzen getestet.

Abhängig vom Substitutionsmuster der eingesetzten P-H-Verbindungen lassen sich auch gemischte phosphororganische Verbindungen herstellen (Schema 4.14). Sind R^1 und R^2 Alkoxy- und/oder Aryloxy-Gruppen, erhält man Bisphosphonate, während Phosphinoxid-Phosphonate resultieren, wenn R^1 und R^2 Alkyl- und/oder Aryl-Gruppen sind. Ist R^1 eine Alkyl- oder Arylgruppe und R^2 ein Alkoxy- oder Aryloxysubstituent, werden Phosphinat-Phosphonate erhalten.



R^1 und R^2 = Alkoxy/Aryloxy	Bisphosphonat
R^1 = Alkoxy/Aryloxy,	Phosphinat-Phosphonat
R^2 = Alkyl/Aryl	
R^1 und R^2 = Alkyl/Aryl	Phosphanoxid-Phosphonat

Schema 4.14: Substitutionsmuster getesteter Phosphonate.

4.1.6 Darstellung der ethylenverbrückten Phosphonsäureester

Die ethylenverbrückten Phosphonsäureester DOPO-EBPE, DPPO-EBPE und EBBPE (Abbildung 4.24) wurden mittels Phospha-Michael-Addition dargestellt. Diese Reaktion hat im Vergleich zu der bekannten Syntheseroute über die Arbuzov-Reaktionen von 1,2-Dibromethan mit Trialkylphosphiten den Vorteil, dass auch unsymmetrische ethylenverbrückte Bisphosphorverbindungen zugänglich sind.^[133] Ein weiterer Vorteil der Phospha-Michael-Addition ist der Verzicht auf halogenhaltige Verbindungen, was sich als vorteilhaft im Hinblick auf einen Einsatz als FSM in Epoxidharzen für elektronische Bauteile erweist und nicht zuletzt eine atomeffiziente Alternative darstellt. Die Synthese von EBBPE gelang bereits z.B. mit der oben beschriebenen Arbuzov Reaktion^[135,137] bzw. durch eine Trimethylphosphin-katalysierte Phospha-Michael-Addition an Vinylphosphonsäure, welche kürzlich publiziert wurde.^[142] Mittels letztgenannter Synthesestrategie wurden auch DOPO-EBPE und DPPO-EBPE im Mikromaßstab hergestellt. Kristallstrukturen von diesen Verbindungen wurden bisher noch nicht publiziert. Hinweise auf deren Verwendung als FSM gibt es nur für EBBPE in Polyurethanen^[136,206] und DOPO-EBBPE in einem japanischen Patent.^[207]

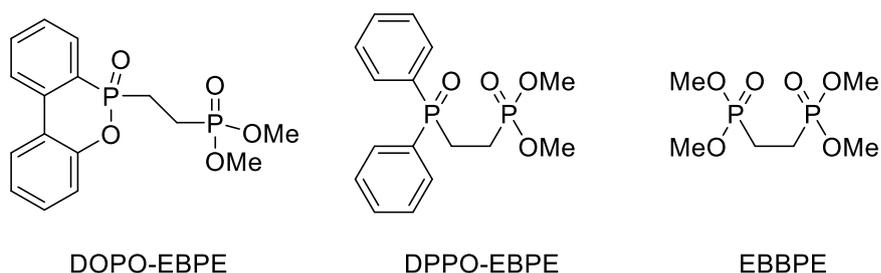


Abbildung 4.24: Dargestellte ethylenverbrückte Phosphonsäuredimethylester DOPO-EBPE, DPPO-EBPE und EBBPE.

Die Synthesen wurden unter Inertbedingungen durchgeführt. Dies war nötig, da bei der verwendeten Reaktionstemperatur die Anwesenheit von Wasser zur Hydrolyse des Dimethylesters führt.

Im ersten Syntheseversuch wurde DOPO mit VPADME in Triethylamin (NEt_3) so umgesetzt, dass die einzelnen Komponenten zunächst vorgelegt und anschließend langsam

4. Ergebnisse und Diskussion

bei steter Kontrolle der Innentemperatur erhitzt wurden. NEt_3 übernimmt hier sowohl die Rolle des Lösungsmittels als auch die des basischen Katalysators. Es wurde festgestellt, dass ab einer Innentemperatur von ca. $70\text{ }^\circ\text{C}$ die exotherme Additionsreaktion stattfindet. Sogleich wurde das Ölbad entfernt, bis die Wärmeentwicklung nachließ. Die so erhaltene Reaktionslösung wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt und im Anschluss auf RT abgekühlt. Da keine Kristallisation einsetzte, wurde die Reaktionslösung eingeeengt, und anschließend durch die Zugabe von Acetonitril das Produkt als farbloser Feststoff ausgefällt.

Untersuchungen mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigten jedoch die Anwesenheit eines in signifikanter Menge angefallenen Nebenproduktes (Abbildung 4.25).

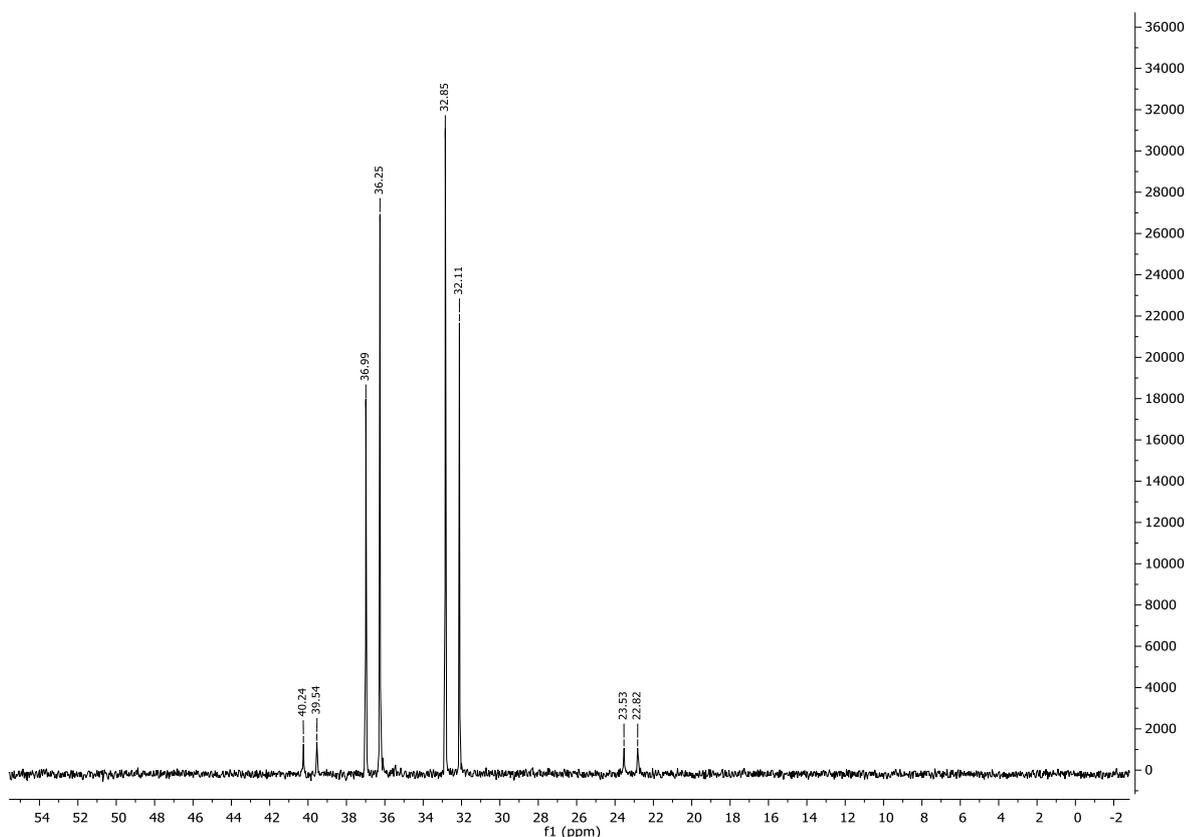


Abbildung 4.25: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von DOPO-EBPE mit Nebenprodukt.

Eine Umkristallisation aus Toluol erwies sich als zuverlässige Methode zur Produktreinigung.

Aufgrund dieses erfolgreichen Umkristallisationsversuchs wurde bei einem zweiten Syntheseversuch Toluol als Lösungsmittel verwendet. Außerdem wurde nur noch eine reduzierte Menge von 10 mol% NEt_3 (bezogen auf DOPO) eingesetzt. Mit dieser modifizierten Reaktionsführung wurde zwar die Bildung des Nebenproduktes unterbunden, doch konnte ein vollständiger Umsatz nicht mehr erreicht werden. Die Untersuchung der Re-

aktionslösung mittels Dünnschichtchromatographie (DC) zeigte, dass auch nach 5 h nicht umgesetztes DOPO vorhanden war.

Parallel wurden Versuche durchgeführt, bei denen an Stelle von NEt_3 die deutlich stärkere Base Natriumhexamethyldisilazid (NaHMDS) in trockenem Toluol eingesetzt wurde. Hierbei wurden die Reaktionskomponenten zunächst in Toluol vorgelegt und anschließend unter Eiskühlung und steter Temperaturkontrolle das in THF gelöste NaHMDS langsam hinzugegeben. Die Reaktion war stark exotherm, sodass sich das Reaktionsgemisch trotz Eisbad-Kühlung auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmte. Eine mittels DC durchgeführte Reaktionskontrolle ergab, dass DOPO nach 1 h nur noch in Spuren vorhanden war. Durch anschließende Umkristallisation aus Toluol wurde der spektroskopisch reine Phosphonsäureester DOPO-EBPE in einer Ausbeute von 97 % erhalten.

Das Protonenspektrum des umkristallisierten Produkts bestätigt eindeutig die erwartete Struktur. Wie in Abbildung 4.26 zu erkennen ist, sind beide Methoxygruppen des ursprünglichen VPADMEs erhalten geblieben. Außerdem werden die zwei Multipletts der vier Ethylenprotonen bei 1,95-2,34 ppm detektiert.

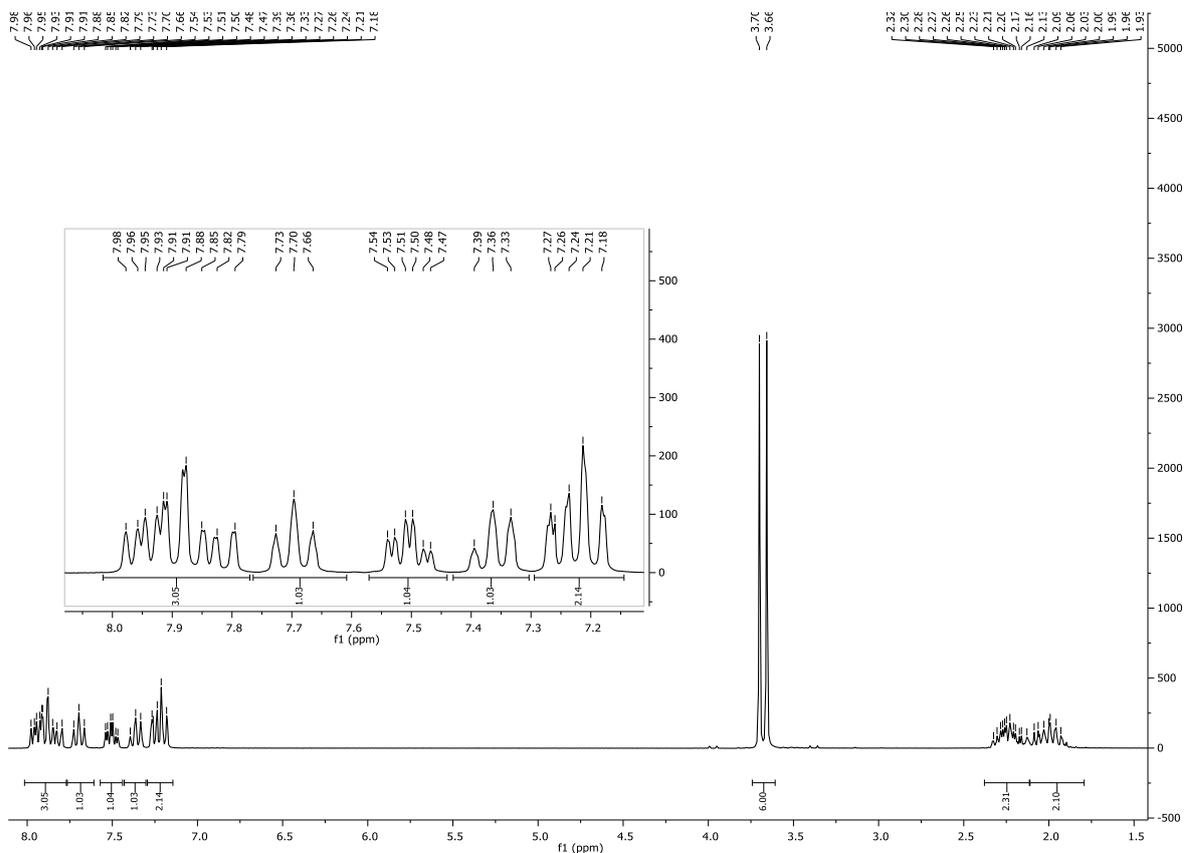


Abbildung 4.26: $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum des umkristallisierten DOPO-EBPE; aufgenommen in CDCl_3 .

4. Ergebnisse und Diskussion

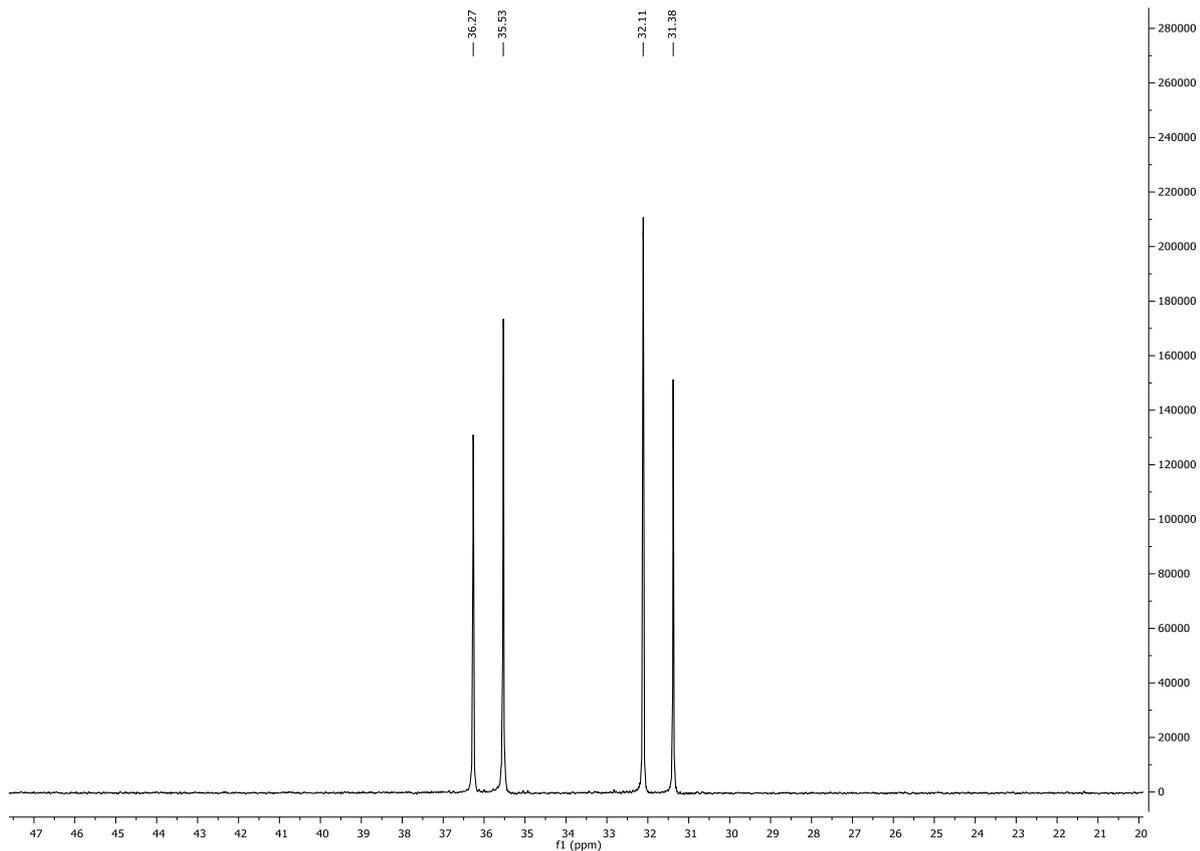


Abbildung 4.27: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des umkristallisierten DOPO-EBPE; aufgenommen in CDCl_3 .

Die Herstellung des symmetrischen Bisphosphonates EBBPE konnte in analoger Weise realisiert werden, d.h. Dimethylphosphit (DMP) wurde in Gegenwart von NaHMDS an VPADME addiert. Da sich das Bisphosphonat destillativ isolieren ließ, konnte die Synthese lösungsmittelfrei durchgeführt werden. Die Destillation erfolgte im Vakuum bei ca. $3 \cdot 10^{-2}$ mbar mit einer Ausbeute von 87 %. Bei diesem Druck beträgt die Siedetemperatur des symmetrischen Bisphosphonates 134 °C.

Im nur ^1H -entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum ergibt sich durch Kopplung mit den ^{31}P -Kernen für das AA'X-Spinsystem ein Spektrum höherer Ordnung, welches sich einer einfachen Interpretation entzieht (Abbildung 4.28). Ein zusätzlich aufgenommenes ^{13}C -NMR-Spektrum, welches ^1H - und ^{31}P -entkoppelt gemessen wurde, zeigt die beiden erwarteten Singulets.

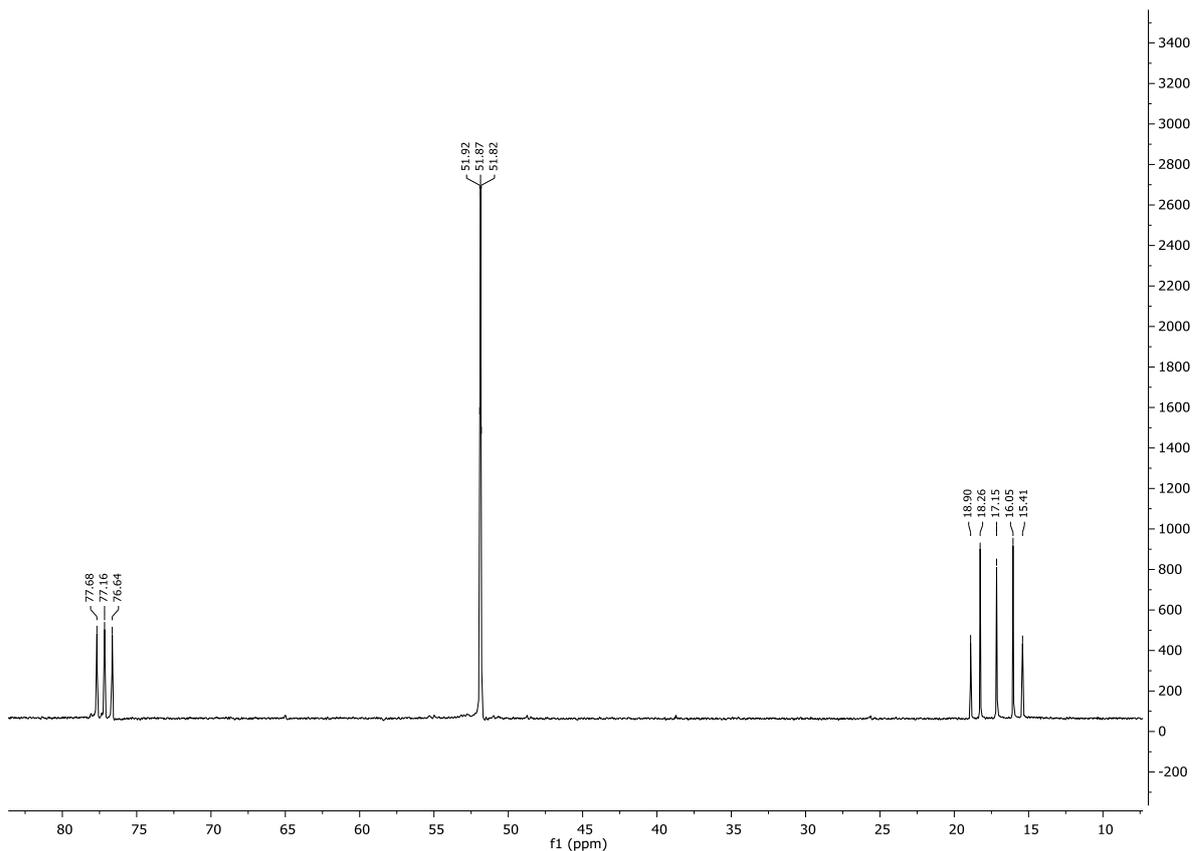


Abbildung 4.28 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des destillierten EBBPE; in CDCl_3 aufgenommen.

Darüber hinaus wurde die ethylenverbrückte Bisphosphorverbindung DPPO-EBPE, welche je einen Phosphinoxid- und einen Phosphonat-Teil trägt, durch Addition von Diphenylphosphinoxid (DPPO) an VPADME mit einer Ausbeute von 76 % hergestellt. Bei dieser Synthese wurden die gleichen Reaktionsbedingungen angewendet, wie sie bei der Addition von DOPO an VPADME ausführlich beschrieben sind.

Nach Umkristallisieren der Verbindungen DOPO-EBPE und DPPO-EBPE aus heißem Toluol konnten Einkristalle erhalten werden. Das Bisphosphonat EBBPE kristallisierte nach mehreren Wochen langsam aus dem Destillat aus. Somit konnte auch die Molekülstruktur dieser Verbindung mittels Röntgenkristallographie gelöst werden (Abbildung 4.29).

4. Ergebnisse und Diskussion

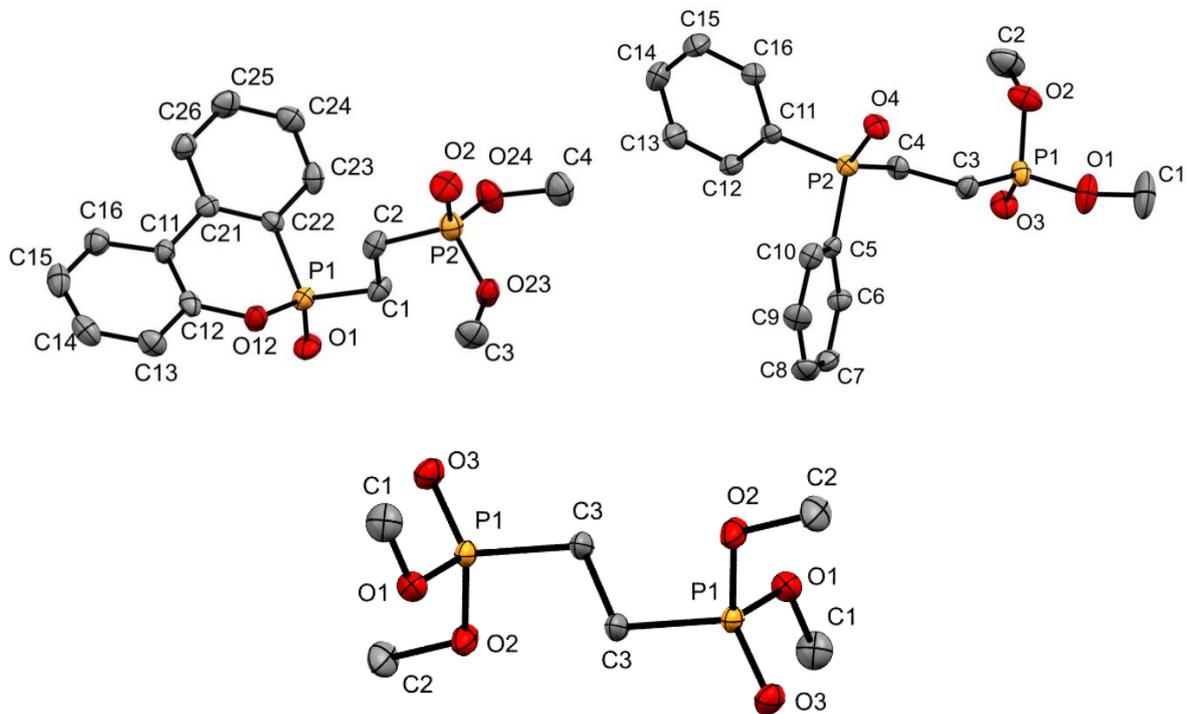


Abbildung 4.29: Molekülstrukturen der Phosphonate DOPO-EBPE, DPPO-EBPE und EBBPE.

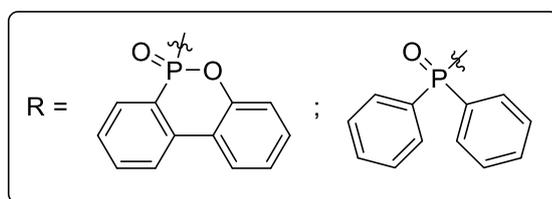
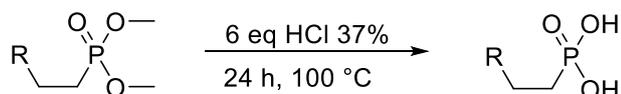
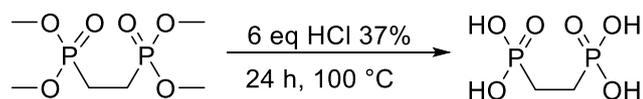
Tabelle 4.6: Bindungslängen ausgewählter Bindungen der Phosphonate EBBPE, DPPO-EBPE und DOPO-EBPE in Å. Weitere Details sind in Kapitel 7 aufgeführt.

Bindung	Bindungslänge [Å]		
	EBBPE	DOPO-EBPE	DPPO-EBPE
P-O _(P=O)	1.4659(11)	1.470(4)	1.459(2)
P-O _(Methoxy)	1.5793(12)	1.569(4)	1.564(2)
P-O _(Methoxy)	1.5739(12)	1.575(4)	1.575(2)
P-C _(Ethylen)	1.7867(15)	1.777(6)	1.781(3)
P-O _(P=O)		1.478(4)	1.480(2)
P-O _(P-O)		1.597(4)	1.804(3)
P-C _(Aryl)		1.782(6)	1.798(3)
P-C _(Ethylen)		1.798(6)	1.810(3)

Die Phospha-Michael-Addition erwies sich als attraktive Synthesemethode für die Herstellung ethylenverbrückter Bisphosphonate, deren Einarbeitung in Epoxidharze in Kapitel 4.2 näher beschrieben ist. NMR-Untersuchungen der Rohprodukte zeigten nahezu vollständige und selektive Umsetzungen.

4.1.7 Darstellung der verbrückten Phosphonsäuren

Die saure Hydrolyse der Phosphonate wurde analog einer Vorschrift von Keglevich in 6 eq. konzentrierter Salzsäure und 12-stündigem Erhitzen unter Rückfluss durchgeführt.^[208,209] Dies führte zuverlässig zu den freien Phosphonsäuren, welche in einem Präformulierungsschritt in die EP-Polymermatrix eingebaut wurden (siehe Kapitel 4.2).



Schema 4.15: Saure Hydrolyse der Phosphonate zu den freien Phosphonsäuren DOPO-EBPA, DPPO-EBPA und EBBPA.

Durch Einengen der Reaktionslösung konnten von allen drei Phosphonsäuren Einkristalle erhalten werden. Während die Verbindung DOPO-EBPA bisher gänzlich unbekannt ist, wurde das Di-Natriumsalz von DPPO-EBPA als Stabilisierungsreagenz für Pt-Nanopartikel in wässriger Lösung bereits beschrieben.^[210] Die Synthese der freien Säure wurde bisher noch nicht publiziert. EBBPA wurde schon früher strukturanalytisch untersucht und findet vor allem als Ligand in der Komplexchemie Anwendung.^[209,211,212] In Tabelle 4.7 sind die Längen der Bindungen mit Phosphorbeteiligung aufgeführt.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.7: Bindungslängen ausgewählter Bindungen der freien Phosphonsäuren in Å. Weitere Details sind in Kapitel 7 aufgeführt.

Bindung	Bindungslänge [Å]		
	EBBPA	DOPO-EBPA	DPPO-EBPA*
P1-O1 _(OH)	1.5492(13)	1.5438	1.5447
P1-O2 _(OH)	1.5410(13)	1.5555	1.5476
P1-O3 _(P=O)	1.5019(13)	1.4804	1.4841
P1-C1 _(Ethylen)	1.7827(17)	1.7952	1.7929
P2-O _(P-O)		1.5975	
P2-O _(P=O)	1.5019(13)	1.4847	1.4962
P2-C _(Ethylen)	1.7827(17)	1.7863	1.8018
P2-C _(Aryl)		1.7812	1.7962
			1.7904

*) Die angegebenen Werte sind Mittelwerte der drei in der asymmetrischen Einheit unabhängigen Moleküle.

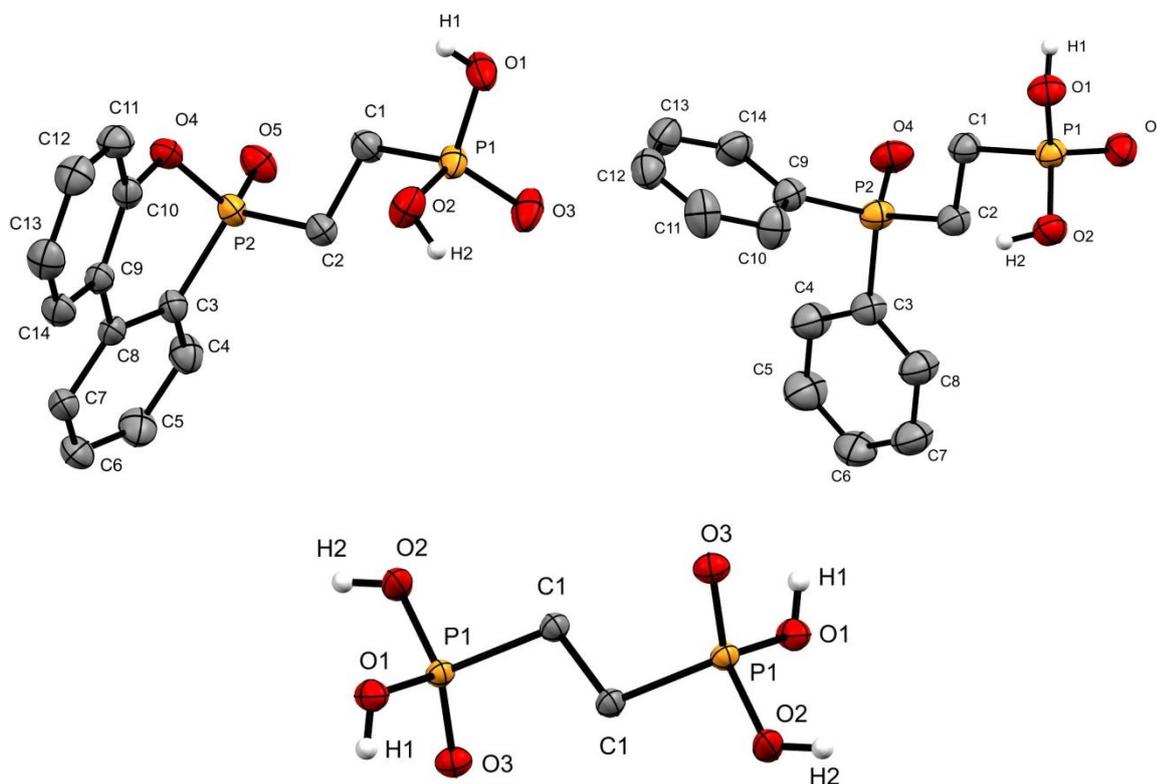


Abbildung 4.30: Molekülstrukturen der hergestellten Phosphonsäuren.

In der asymmetrischen Einheit von DPPO-EBPA befinden sich drei voneinander unabhängige Moleküle, deren Bindungsparameter sich erwartungsgemäß sehr ähnlich sind, was durch die unterschiedliche Orientierung der Phenylringe in der Packung hervorgerufen wird. Diese fehlende Ordnung macht sich trotz Vorliegen von Wasserstoffbrücken, die die einzelnen Moleküle im Kristall dreidimensional vernetzen, in einem um 45-

65 °C niedrigeren Schmelzpunkt gegenüber den beiden anderen Phosphonaten bemerkbar. Außerdem sind die Sauerstoffatome in den P=O-Einheiten im Gegensatz zu denen bei EBBPA nur in je eine Wasserstoffbrücke involviert, während sie dort jeweils zwei Wasserstoffbrücken zu benachbarten OH-Gruppen ausbilden.^[211]

Auch im Einkristall von DOPO-EBPA sind die Moleküle über je eine Wasserstoffbrücke pro P=O-Einheit und die OH-Gruppen dreidimensional miteinander vernetzt. Zusätzlich bilden die DOPO-Einheiten parallel stark versetzte Sandwich-Strukturen (π -Stacking) mit einem Abstand von 3.499 Å aus (Abbildung 4.31). Dies liegt im Bereich typischer Entfernungen parallel verschobener π -Systeme wie z.B. Benzol oder stickstoffhaltiger Aromaten (3.3-3.8 Å).^[189,190] Im Gegensatz zu dem in Abschnitt 4.1.1 diskutierten DOPO-NH-DOPO sowie den damit verglichenen Hydrochinon- bzw. Harnstoff-verbrückten DOPO-Verbindungen treten die Wechselwirkungen bei DOPO-EBPA intermolekular auf.^[191,192]

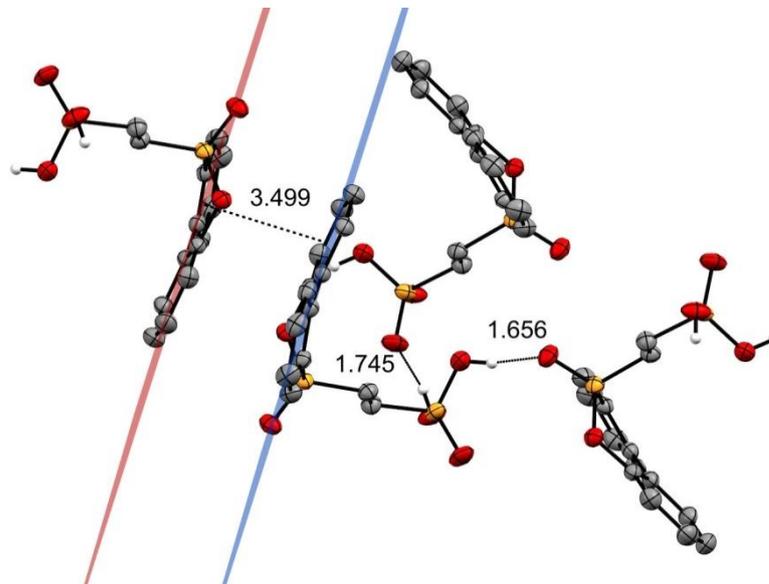


Abbildung 4.31: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von DOPO-EBPA.

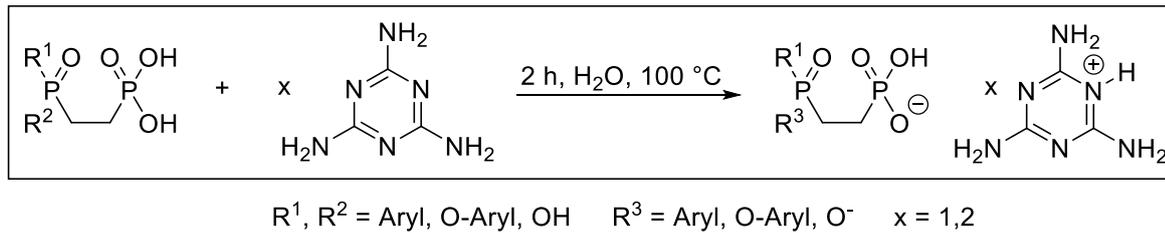
4.1.8 Darstellung phosphorhaltiger Melaminsalze

Phosphorhaltige Salze wie z.B. MPP oder DOPO-O-MEL sind aufgrund ihrer guten Flammseigenschaften sowie des geringen Einflusses auf die mechanischen Eigenschaften, wie z.B. die Glasübergangstemperatur T_g , weit verbreitete FSM (siehe Kapitel 2.2.4).

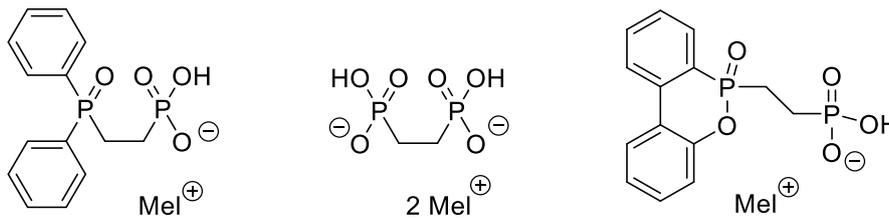
Für die Herstellung wurde zunächst Melamin in Wasser bei 95 °C gelöst. Anschließend wurde die Phosphonsäure dazugegeben und das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur fielen die Melaminsalze als

4. Ergebnisse und Diskussion

farblose Feststoffe aus, welche abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurden (Schema 4.16).^[213]



Dargestellte Melaminiumsalze



Schema 4.16: Darstellung der phosphorhaltigen Melaminsalze.

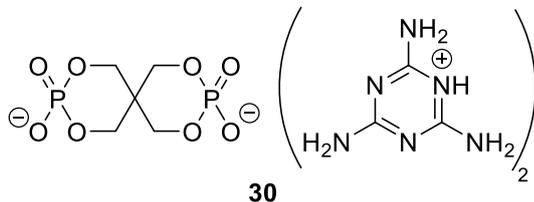
Durch Umkristallisationsversuche aus Wasser wurden Einkristalle des Melaminsalzes EBBPA-MEL erhalten.

Tabelle 4.8: Wasserstoffbrücken und weitere Abstände von EBBPA-MEL (P = Phosphonat, M = Melaminium, W = Wasser).

Nr.	Bindung	Bindungslänge [Å]	Art
1	O1-H4A(N4)	2.1056	P/M
2	O1-H5A(N5)	2.8507	P/M
3	O2-H1(N1)	1.8549	P/M
4	O2-H6B(N6)	2.4674	P/M
5	O2-H4E(O4)	1.7654	P/W
6	O3-H5A(N5)	2.2373	P/M
7	O3-H6B(N6)	2.2283	P/M
8	O3-H1A(O1)	1.6190	P/P
9	O4-H4B(N4)	2.0163	W/M
10	O4-H4E(O4)	2.8209	W/W
11	O4-H4D(C4)	2.8175	W/P*
12	N2-H5B(N5)	2.2919	M/M
13	N3-H6A(N6)	2.0836	M/M

Die Melaminiumionen der Verbindung bilden im Kristall untereinander über Wasserstoffbrücken verbundene Schichten aus (Tabelle 4.8; Nr. 12, 13 und Abbildung 4.32). Der

Abstand dieser Schichten beträgt im Mittel 3.357 Å. Dies ist typisch für deartige Salze (z.B. bei DOPO-O-MEL oder dem Spiro-Melamin-Salz **30**) und spricht für Wechselwirkungen der π -Systeme (π -stacking).^[192,213] In DOPO-O-MEL beträgt der Schichtabstand beispielsweise 3.2-3.6 Å.



Senkrecht dazu stehen die Diphosphonatanionen, die ihrerseits untereinander durch sehr starke Wasserstoffbrücken verbunden sind (Nr. 8). Im Vergleich zu Wasser besitzen die sehr kurzen und somit sehr starken Wasserstoffbrücken dort eine Länge von etwa 1.8 Å.^[214] Die Verknüpfung von Anionen und Kationen erfolgt direkt über die NH- (Nr. 3), die NH₂-Gruppe (Nr. 1, 2, 4, 6, 7) oder indirekt über Wassermoleküle (Nr. 5, 9, 10).

4. Ergebnisse und Diskussion

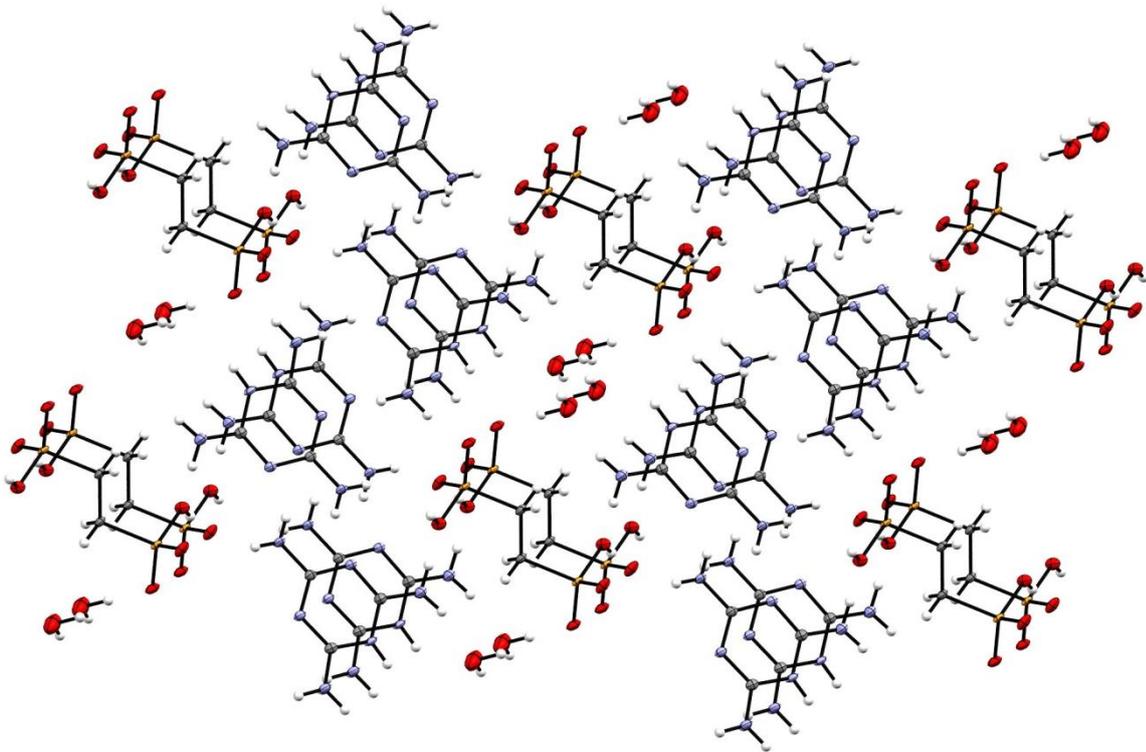
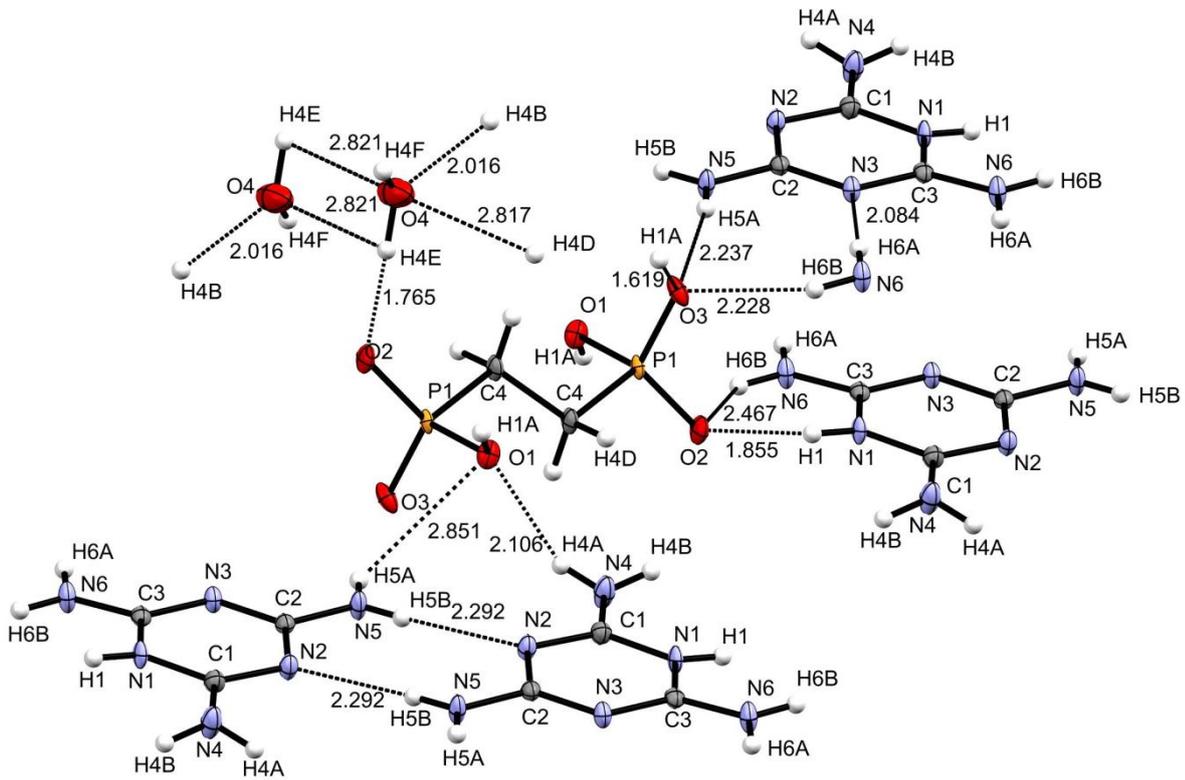


Abbildung 4.32: Ausschnitte der Kristallstruktur von EBBPA-MEL; Verdeutlichung der Wasserstoffbrücken (oben) und der Schichtstruktur (unten).

Ebenso konnten Einkristalle der Verbindung DOPO-EBPA-MEL erhalten werden. Wie bei der Kristallstruktur von EBBPA-MEL sind die Melaminiumionen in Schichten angeordnet. In der Elementarzelle befinden sich jeweils vier Phosphonat- und vier Melaminiumionen, die in zwei Strängen gegenläufig angeordnet sind (Abbildung 4.33). Im linken Strang sind die Phosphorylsauerstoffatome (O2) nach unten angeordnet, rechts verlaufen sie nach oben.

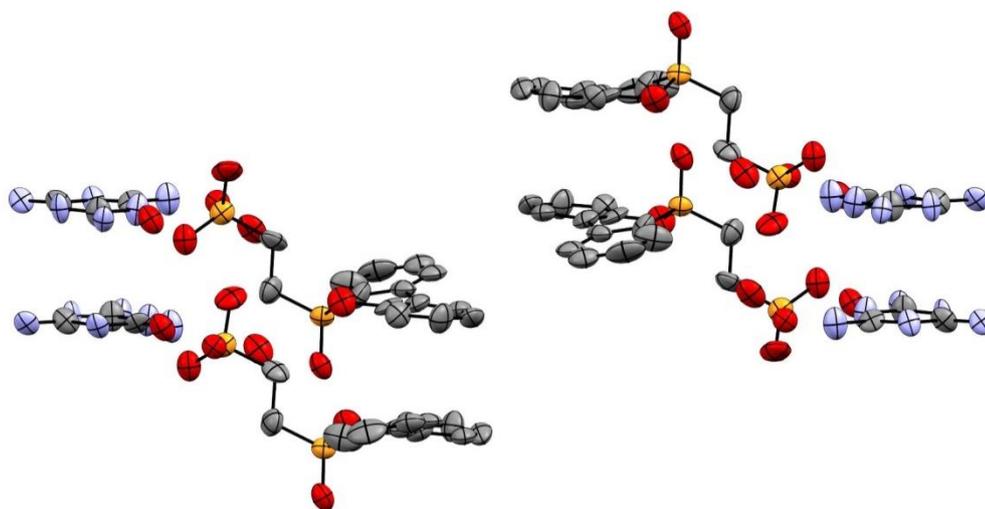


Abbildung 4.33: Elementarzelle der Molekülstruktur von DOPO-EBPA-MEL. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Der Abstand der Melaminiumschichten beträgt im Mittel 3.6 \AA und ist damit größer als bei EBBPA-MEL (3.4 \AA) und Melaminiumphenylphosphonat (3.2 \AA).^[213] Aufgrund des großen Schichtabstandes sind hier keine Wasserstoffbrücken zwischen den einzelnen Ebenen möglich. Lediglich innerhalb einer Ebene sind die Melaminiumionen über Wasserstoffbrücken (Tabelle 4.9; Nr. 11 und 12) verbunden. Im Gegensatz zum Melaminiumphenylphosphonat stehen die Phosphonationen nicht senkrecht verknüpfend zu den Melaminiumschichten, sondern sind über O4 und O5 mit H4B und H1 desselben Melaminiumions verbunden. Die Verknüpfung der Phosphonationen untereinander geschieht über eine Wasserstoffbrückenbindung des Protons H3 an der Phosphonsäureeinheit mit dem Phosphorylsauerstoff O2 der DOPO-Einheit (Nr. 1). Die Verknüpfung mit den Melaminiumionen erfolgt direkt über die Wasserstoffbrücken der NH_2 -Gruppe von Melamin (Nr. 2) und der NH-Gruppe (Nr. 5). Außerdem gibt es eine indirekte Verknüpfung über Wassermoleküle (Nr. 3, 4 und 6-10).

4. Ergebnisse und Diskussion

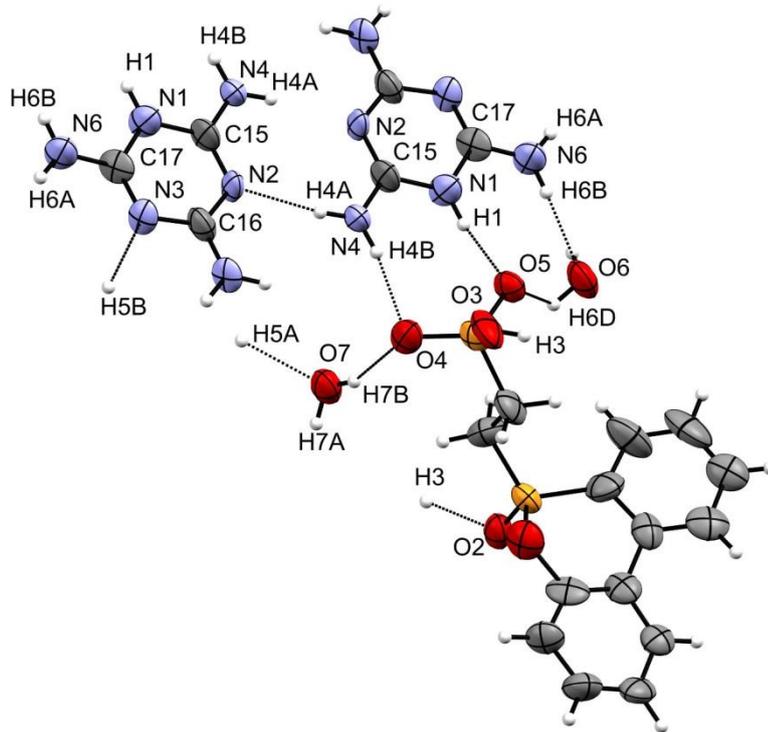


Abbildung 4.34: Ausschnitt der Kristallstruktur von DOPO-EBPA-MEL.

Tabelle 4.9: Wasserstoffbrücken und weitere Abstände von DOPO-EBPA-MEL (P = Phosphonat, M = Melaminium, W = Wasser).

Nr.	Bindung	Bindungslänge [Å]	Art
1	O2-H3(O3)	1.800	DOPO/P
2	O4-H4B(N4)	1.999	P/M
3	O4-H7A(O7)	1.886	P/W
4	O4-H7B(O7)	2.015	P/W
5	O5-H1(N1)	1.918	P/M
6	O5-H6D(O6)	2.296	P/W
7	O5-H6C(O6)	2.238	P/W
8	O6-H6B(N6)	2.105	W/M
9	O7-H6A(N6)	1.972	W/M
10	O7-H5A(N5)	2.126	W/M
11	N2-H4A(N4)	2.112	M/M
12	N3-H5B(N5)	2.116	M/M

4.1.9 Thermische Stabilitäten der ethylenverbrückten Phosphorverbindungen

Um das thermische Verhalten und die Thermostabilität der potenziellen FSM zu untersuchen, wurden die Verbindungen thermogravimetrisch charakterisiert. Die einzelnen Werte sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst.

Tabelle 4.10: Zersetzungstemperatur (T_{98}) und thermostabile Rückstände bei 700 °C der hergestellten ethylenverbrückten Bisphosphorverbindungen; aufgenommen unter N_2 ; [†]Verbindung destilliert.

Verbindung	T_{98} [°C]	Rückstand [wt%]	P-Gehalt [wt%]	N-Gehalt [wt%]
DOPO-EBPE	216.4	1.1	17.59	-
DPPO-EBPE	194.3	2.7	18.31	-
EBBPE	103.7 [†]	n.b. [†]	25.17	-
DOPO-EBPA	299.2	11.4	19.11	-
DPPO-EBPA	200.7	10.0	19.97	-
EBBPA	199.7	13.2	32.60	-
DOPO-EBPA-MEL	221.7	17.0	13.76	18.66
DPPO-EBPA-MEL	212.6	12.4	14.20	19.26
EBBPA-MEL	241.1	39.5	14.01	38.00
DOPO-O-MEL	225.1	2.1	8.64	23.46

[†]verdampft

Es ist eine Zunahme der Stabilitäten von den Estern hin zu den Säuren gleich substituierter Verbindungen erkennbar. Dieser zusätzliche Stabilitätsgewinn resultiert aus den zahlreichen Wasserstoffbrückenbindungen, die zwischen den Phosphonsäureeinheiten untereinander möglich sind. Abbildung 4.35 zeigt die unter Stickstoff gemessenen Zersetzungskurven der ethylenverbrückten Bisphosphorverbindungen.

Bei den Melaminsalzen der Phosphonsäuren trägt Melamin kaum zu einer weiteren Stabilisierung bei. Die Zersetzungstemperatur des Melaminsalzes des DOPO-Phosphonates liegt sogar mit 222 °C um 78 °C tiefer als die der freie Säure DOPO-EBPA, welche 299 °C beträgt.

Der Zerfall der DOPO- und DPPO-Derivate erfolgt über einen zweistufigen Prozess, während eine entsprechende Aussage bei EBBPE aufgrund der Flüchtigkeit dieser Verbindung nicht möglich ist, da die Massenabnahme vorwiegend oder ausschließlich auf Verdampfung beruht.

4. Ergebnisse und Diskussion

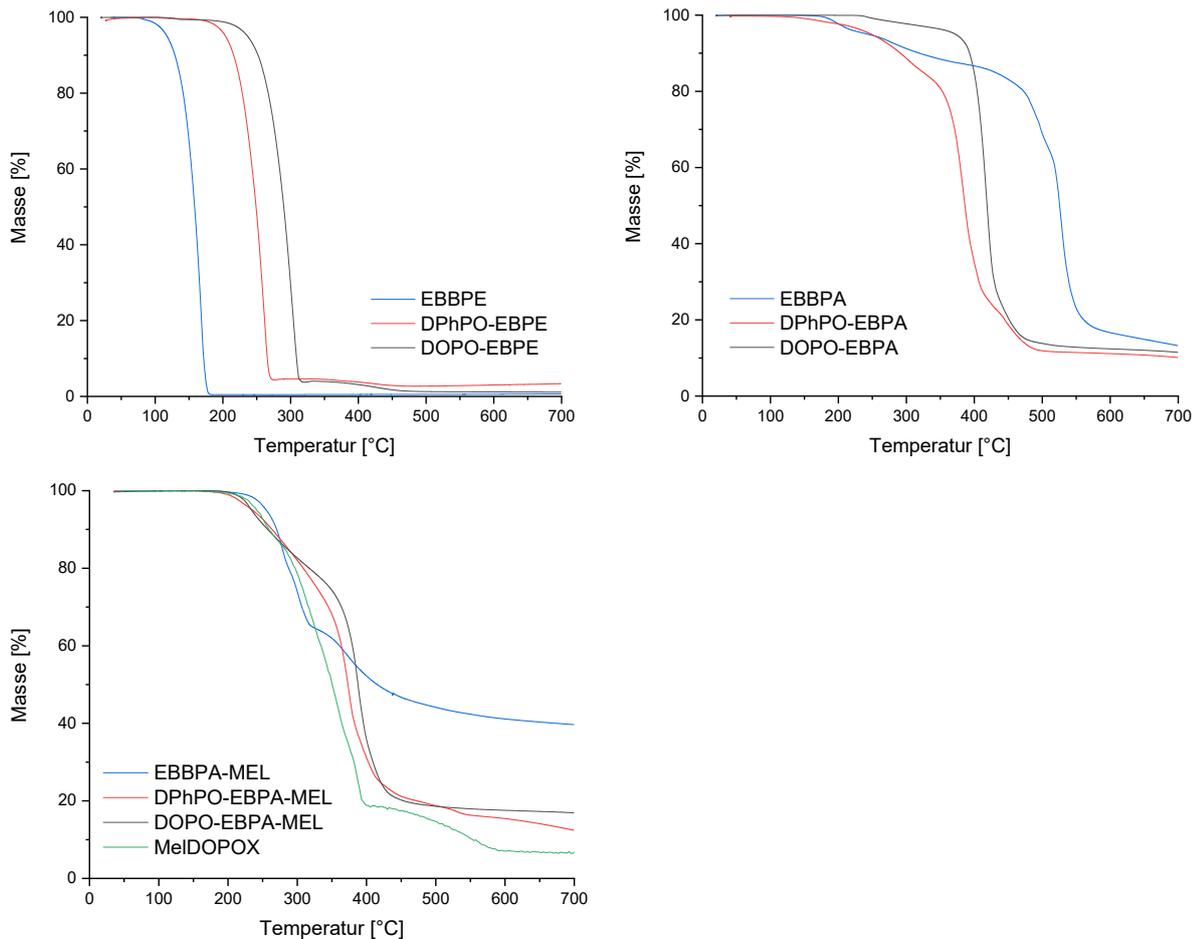


Abbildung 4.35: TGA-Kurven der ethylenverbrückten Phosphonsäureester (oben links), Phosphonsäuren (oben rechts) und deren Melaminsalze (unten). Die Messungen erfolgten unter N_2 .

Das thermische Verhalten der Phosphonsäuren stellt sich weitaus komplexer dar. Der Hauptzersetzungsprozess sind keine scharf abgegrenzten Zersetzungsschritte vorgelagert. Vermutlich ist dies der Bildung von Anhydriden geschuldet.

Bei den Zersetzungskurven der Melaminsalze fällt die Bildung ungefähr doppelt so hoher Mengen thermostabiler Rückstände des auf EBBPA basierenden Melaminsalzes im Vergleich mit den Melaminsalzen von DOPO-EBPA und DPPO-EBPA auf. Das Melaminsalz DOPO-O-MEL bildet noch weniger thermostabile Rückstände (vgl. auch Tabelle 4.10). Dies deutet auf einen Synergismus zwischen der Phosphonsäureeinheit und dem Melamin bei der Zersetzung hin.

4.2 Formulierung der neuen potentiellen FSM in Epoxidharze

Im Rahmen dieser Dissertation wurden verschiedene Techniken angewendet, um die synthetisierten FSM in die Epoxidharzsysteme einzuarbeiten.

Grundsätzlich wird zwischen unterschiedlichen Additivierungsmethoden unterschieden. Die einfachste Möglichkeit besteht in der additiven Einarbeitung nicht-reaktiver FSM, da sie kaum zusätzlichen Prozessaufwand mit sich bringt. Das entsprechende Verfahren zur Herstellung flammgeschützter Epoxidharze ist in Abbildung 4.36 schematisch dargestellt. Üblicherweise bezeichnet man in der Harzchemie die noch nicht ausgehärtete Mischung, die außer den Epoxidharzmonomeren noch Härter, Beschleuniger und ggf. FSM, Modifier (z.B. Zähmodifier) sowie weitere Additive enthalten kann, als eine Formulierung. Um das entsprechende ausgehärtete Harz zu erhalten, wird letztere mit einem auf die einzelnen Komponenten speziell abgestimmten Temperaturprogramm polymerisiert.

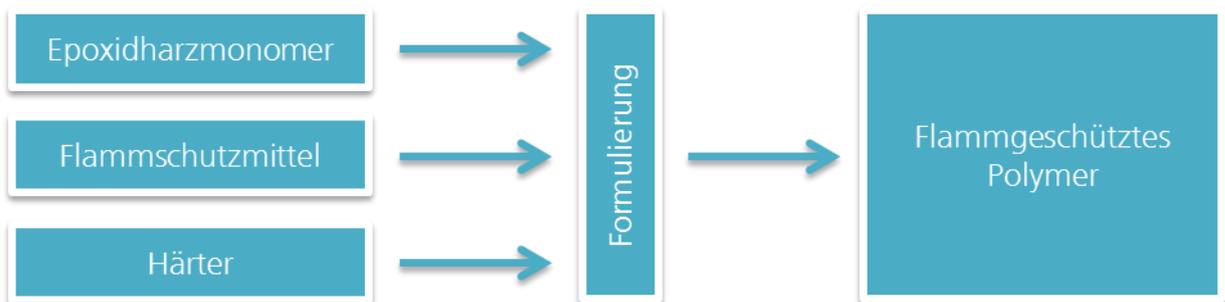


Abbildung 4.36: Standardverfahren zur Herstellung flammgeschützter Epoxidharze bei Verwendung nicht-reaktiver FSM-Additive.

Diese Methode birgt jedoch den Nachteil, dass die nicht-reaktiven Additive aufgrund mangelnder Bindung an die Polymermatrix migrieren und letztendlich mit der Zeit herausdiffundieren bzw. herausgewaschen werden können.

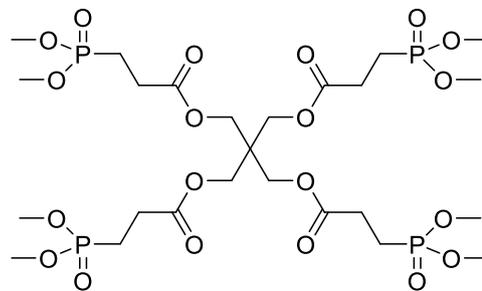
Außerdem wirken sich Additive meist negativ auf die Materialeigenschaften der Polymermatrix aus. Dies kann man mittels der Glasübergangstemperatur (T_g) quantifizieren, welche durch die in vielen Fällen als Weichmacher wirkenden Additive zum Teil drastisch reduziert wird. Wird diese überschritten, geht ein duromerer Kunststoff in einen gummiartigen Zustand über, was u.a. bei Epoxidharzen mit einer erheblichen Verschlechterung anwendungstechnisch wichtiger Materialparameter verbunden ist. Die Ursache hierfür ist die erhöhte Beweglichkeit von Atomgruppen, welche unterhalb der Glasübergangstemperatur eingefroren sind. Die T_g -Werte können durch dynamisch-mechanische Analyse (DMA), dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), Dielektrische Re-

4. Ergebnisse und Diskussion

laxationsspektroskopie oder Dilatometrie bestimmt werden.^[215] In dieser Arbeit wurden die T_g -Werte mittels DMA bestimmt.

Im Gegensatz zu den nicht-reaktiven FSM haben reaktive FSM den Vorteil, dass aufgrund ihrer kovalenten Bindung an das Polymer dieses inhärent flammgeschützt und das Problem der Migration umgangen wird.

Phosphite, wie z.B. Diethylphosphit oder Phosphonate, wie z.B. DMPAc-4-penta zeigen in Epoxidharzen mit DGEBA bzw. DEN438 als Epoxidkomponente kaum negative Einflüsse auf die T_g .^[191,216,217] Es wurden sogar Erhöhungen der T_g beobachtet, die durch während der Aushärtung ablaufende Umesterungen hervorgerufen werden. Auch in anderen Harzsystemen trat dieser Effekt auf.

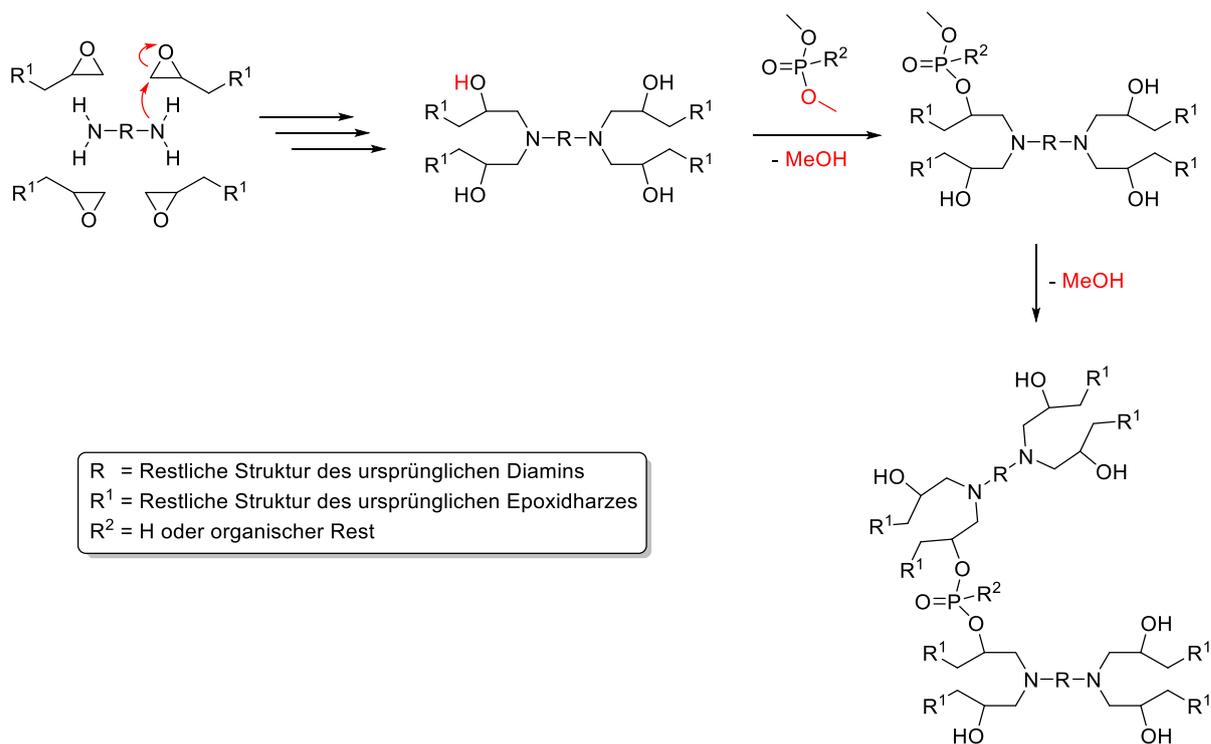


DMPAc-4-penta

Die T_g -Erhöhung wird durch eine Modifikation des Polymernetzwerks hervorgerufen (Schema 4.17). Im Härtingsprozess findet zunächst eine nukleophile Addition der Aminogruppen an die Oxirangruppen unter Ringöffnung statt. Bei dieser stufenweisen Polyaddition wird das polymere Netzwerk sukzessive aufgebaut (aminische Härtung). Dabei entstehen aus den Oxiran-Sauerstoff-Atomen sekundäre Hydroxylgruppen, welche mit dem Phosphonat oder Phosphit unter Abspaltung des jeweiligen Alkohols umestern können. Diese Umesterung führt zu einer weiteren Vernetzung.^[86]

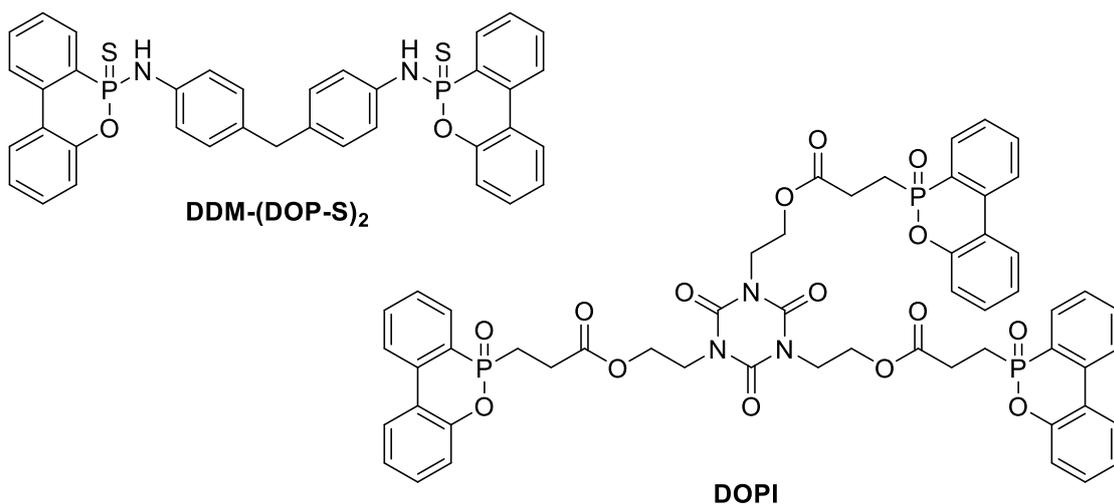
Da es sich bei dieser Reaktion um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, wird durch Erhöhung der Prozesstemperaturen auf 160-200 °C sichergestellt, dass die flüchtigen Alkohole (wie z.B. Methanol) verdampfen.

Phosphate, wie z.B. das Triphenylphosphat können bei diesen Temperaturen aufgrund ihrer Hydrolysebeständigkeit nicht umestern.^[218,219] Folglich handelt es sich hierbei ebenfalls um ein additives FSM, welches zusätzlich aufgrund seiner sphärischen Gestalt einen negativen Einfluss auf die T_g ausübt.^[48]



Schema 4.17: Aushärtung und anschließende Vernetzungsreaktion zwischen dem Epoxidharz-Polymerückgrat und Phosphonaten.

Dagegen wurde gezeigt, dass additive FSM mit stab- oder sternförmigen Strukturen wie z.B. DDM-(DOP-S)₂ oder DOPI eine signifikant geringere Erniedrigungen der T_g bewirken.^[42]



4.2.1 Ethylenverbrückte Phosphonsäureester

Zum besseren Verständnis der Einarbeitung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten ethylenverbrückten Phosphonsäureester wurden zunächst DSC-Messungen von auf DGEBA basierenden Epoxidharzformulierungen mit einem Phosphorgehalt von 2.0 wt% unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Zur Härtung diente eine Kombination aus DICY (D) und dem Beschleuniger Fenuron (F). Weitere Angaben zu DGEBA/D/F und dem zweiten für diese Arbeit relevanten EP-System DEN 438/D/F sind in den Kapiteln 2.2.1 und 2.2.2 sowie im Flammenschutzteil dieser Arbeit (Kapitel 4.3) enthalten.

Die Einwaagen an FSM m_{FSM} für den jeweiligen Phosphorgehalt in der späteren gewünschten Formulierung wurden mit folgender Gleichung berechnet:

$$m_{FSM} = \frac{m_{Harz} \frac{wt\%P}{100}}{\frac{n \cdot 30.97 \frac{g}{mol} - \frac{wt\%P}{100}}{M_{FSM}}}$$

Hierbei ist m_{Harz} die Menge an Harz in der aus Harz und Härter bestehenden Formulierung, $wt\%P$ stellt den gewünschten Phosphorgehalt in Prozent dar, n ist die Anzahl der Phosphoratome im FSM-Molekül und M_{FSM} die molare Masse des FSM in $\frac{g}{mol}$.

In Abbildung 4.37 sind die Kurvenverläufe von reinem DGEBA sowie die Härtungskurven der Formulierung ohne FSM und je mit den Phosphonsäureestern EBBE bzw. DOPO-EBPE dargestellt.

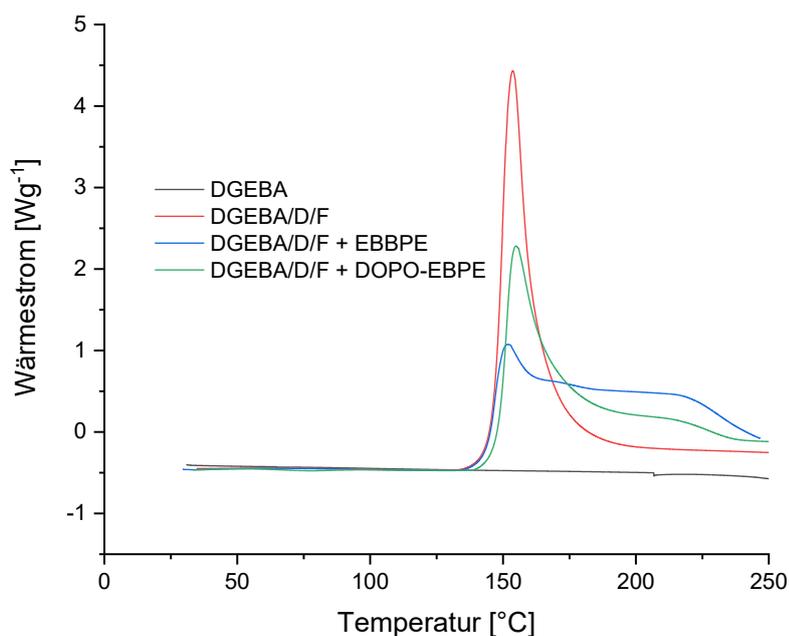


Abbildung 4.37: Verlauf der Härtung der DGEBA/D/F-Formulierung ohne und mit ethylenverbrückten Phosphonsäureestern sowie die Aufheizung von reinem DGEBA.

Die Härtung des Systems DGEBA/D/F findet bei ca. 150 °C statt. Die Phosphonsäureesterfreie Vergleichsprobe zeigt nur einen einzelnen Peak, welcher die frei werdende Reaktionswärme der Aushärtung widerspiegelt. In den Kurven der EBBPE bzw. DOPO-EBPE-modifizierten Proben sind deutliche Schultern bei höheren Temperaturen zu erkennen. Diese können der im vorigen Abschnitt beschriebenen Nachvernetzung zugeordnet werden. Der Einfluss auf die Materialeigenschaften der ausgehärteten Epoxidharzformulierungen wird anhand der Glasübergangstemperaturen in Kapitel 4.3.1 diskutiert.

4.2.2 N-Phosphorylierte Iminophosphorane

Zur Untersuchung der Reaktivität der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten N-phosphorylierten Iminophosphoranen gegenüber Epoxidharzen wurden ebenfalls DSC-Messungen von auf DGEBA basierenden Formulierungen mit einem Phosphorgehalt von 2.0 wt% unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Die Kurvenverläufe der Härtung sind in Abbildung 4.38 dargestellt.

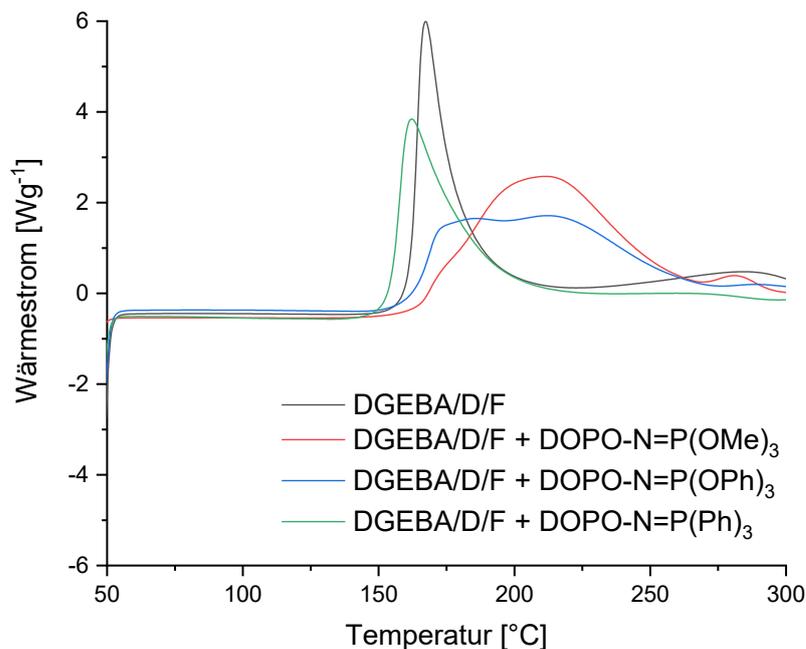


Abbildung 4.38: Verlauf der Härtung der DGEBA/D/F-Formulierung ohne und mit N-phosphorylierten Iminophosphoranen bei 20 K/min.

Es ist deutlich erkennbar, dass bei der Referenz sowie der Harzformulierung mit DOPO-N=PPh₃ ein einzelnes exothermes Signal bei etwa 165 °C auftritt. Bei den mit DOPO-N=P(OMe)₃ bzw. DOPO-N=P(OPh)₃ modifizierten Harzformulierungen treten nunmehr breitere Signale auf.

Zur weiteren Charakterisierung der Reaktion wurden die während der Härtung entstehenden Gase mittels EGA-FTIR untersucht. Dazu wurde die Härtung der Harzformulie-

4. Ergebnisse und Diskussion

rungen in der Messzelle durchgeführt und die Gasphase mittels FTIR kontinuierlich analysiert. Durch einen Vergleich der so erhaltenen Spektren mit Referenzspektren aus der Datenbank wurde die Bildung von Methanol und Phenol bei den mit DOPO-N=P(OMe)_3 bzw. DOPO-N=P(OPh)_3 modifizierten Harzformulierungen nachgewiesen, während die mit DOPO-N=PPh_3 modifizierte Harzprobe mit der Referenz übereinstimmte.

Ergänzend wurden die bis $280\text{ }^\circ\text{C}$ entstandenen Emissionsprodukte mittels Pyrolyse-GC-MS untersucht. Dazu wurden die entstandenen Gase zunächst in einer Kühlfalle gesammelt und anschließend mittels GC getrennt und im MS identifiziert.

In Abbildung 4.39 sind die Chromatogramme der zwischen $130\text{ }^\circ\text{C}$ und $200\text{ }^\circ\text{C}$ freigesetzten Emissionsprodukte dargestellt. Das Monomer DGEBA sowie durch den Zerfall des Beschleunigers Fenuron entstandenes Anilin sind in allen Proben nachweisbar. Zusätzlich wurden bei den mit DOPO-N=P(OMe)_3 bzw. DOPO-N=P(OPh)_3 modifizierten Formulierungen Methanol bzw. Phenol nachgewiesen. Die Formulierung mit DOPO-N=PPh_3 verhält sich wie die nur aus DGEBA/DICY/Fenuron bestehende Referenz.

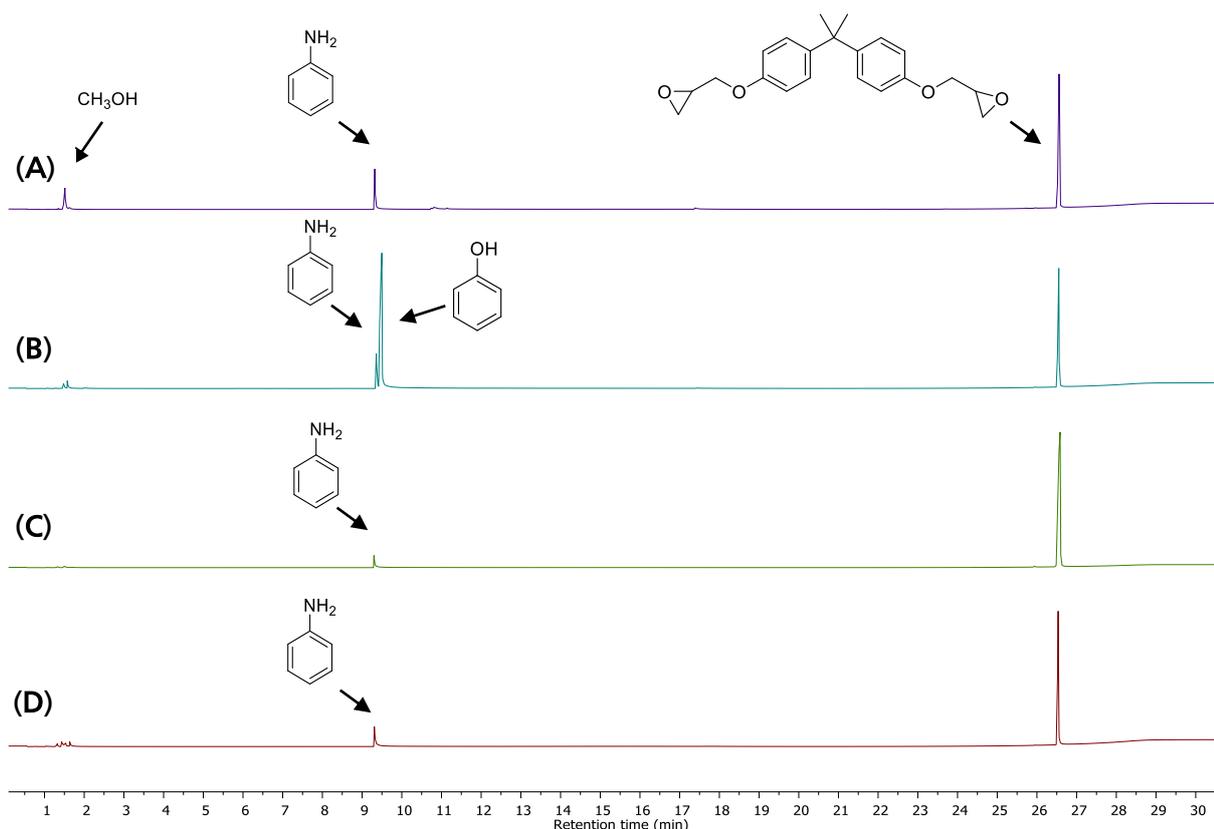


Abbildung 4.39: TIC der freigesetzten flüchtigen Stoffe aus der Härtung von DGEBA/DICY/Fenuron + DOPO-N=P(OMe)_3 (A), DGEBA/DICY/Fenuron + DOPO-N=P(OPh)_3 (B), DGEBA/DICY/Fenuron + DOPO-N=PPh_3 (C) und der Referenz DGEBA/DICY/Fenuron (D).

Die Untersuchungen zeigen, dass die N-phosphorylierten Iminophosphorane DOPO-N=P(OMe)_3 und DOPO-N=P(OPh)_3 mit den OH-Gruppen des gehärteten Harzes rea-

gieren, während DOPO-N=PPh₃ unter den angewandten Bedingungen nicht reagiert hat. Dies hat auch Konsequenzen für die Materialeigenschaften der ausgehärteten Epoxidharzformulierungen, welche anhand der Glasübergangstemperaturen in Kapitel 4.3.1 diskutiert werden.

4.2.3 Ethylenverbrückte Phosphonsäuren

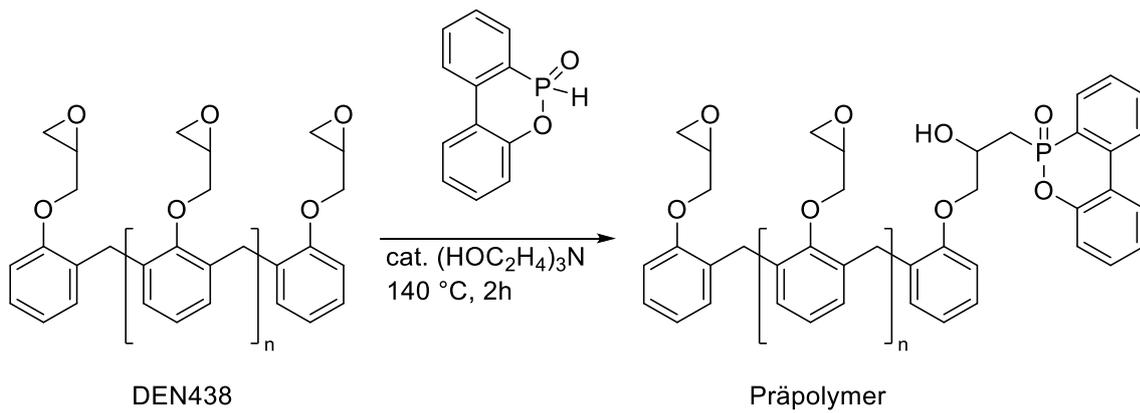
Eine weitere Möglichkeit der reaktiven Einarbeitung bedarf eines der Härtung vorgelagerten Arbeitsschrittes, der sog. Präformulierung. Dieses Verfahren wurde im Rahmen dieser Arbeit u.a. für die Einarbeitung der ethylenverbrückten Phosphonsäuren in Epoxidharze angewandt. In diesem konkreten Fall werden die Phosphonsäuren an die Oxirangruppen der Epoxidharze addiert. Diese eigentliche Präformulierung wird in einem weiteren Prozessschritt mit dem Härter nunmehr final formuliert und abschließend zum fertigen Duomer ausgehärtet. Der vollständige Prozess ist in Abbildung 4.40 dargestellt.



Abbildung 4.40: Herstellungsprozess flammgeschützter Epoxidharze mit reaktiven FSM.

Zwar bietet die kovalente Anbindung des FSM an die Epoxidharze den Vorteil, Migration aus der Kunststoffmatrix mit einhergehendem Funktionsverlust konsequent zu unterbinden, jedoch erkaufte man sich diesen Vorteil durch den zusätzlichen Prozessschritt, der im Vergleich zur Verwendung nicht-reaktiver FSM nun notwendig ist (Schema 4.18).

4. Ergebnisse und Diskussion



Schema 4.18: Präformulierung des Epoxidharzes DEN438 (R = Rest, n = 1.6) mit DOPO.^[103]

In der Vergangenheit wurden bereits zahlreiche Publikationen und Patente veröffentlicht, die sich zum Flammenschutz von Epoxidharzen der Präformulierungstechnik bedienen.^[103,220]

Im Rahmen dieser Dissertation wurde die reaktive Additivierung der Epoxidharze DEN 438 und DGEBA mit den dafür hergestellten ethylenverbrückten Phosphonsäurederivaten durchgeführt. Um im Vorfeld die optimale Prozesstemperatur für die Additionsreaktion zu bestimmen, wurden die Phosphonsäuren zunächst mit dem Harz vermischt, wobei ein Phosphorgehalt von 1.0 wt% (bezogen auf FSM und Harz) angestrebt wurde, anschließend wurden die so erhaltenen Mischungen kalorimetrisch untersucht. Wie in Abbildung 4.41 am Beispiel von DEN 438 dargestellt ist, findet die Additionsreaktion mit einem exothermen Maximum bei ca. 180-190 °C statt.

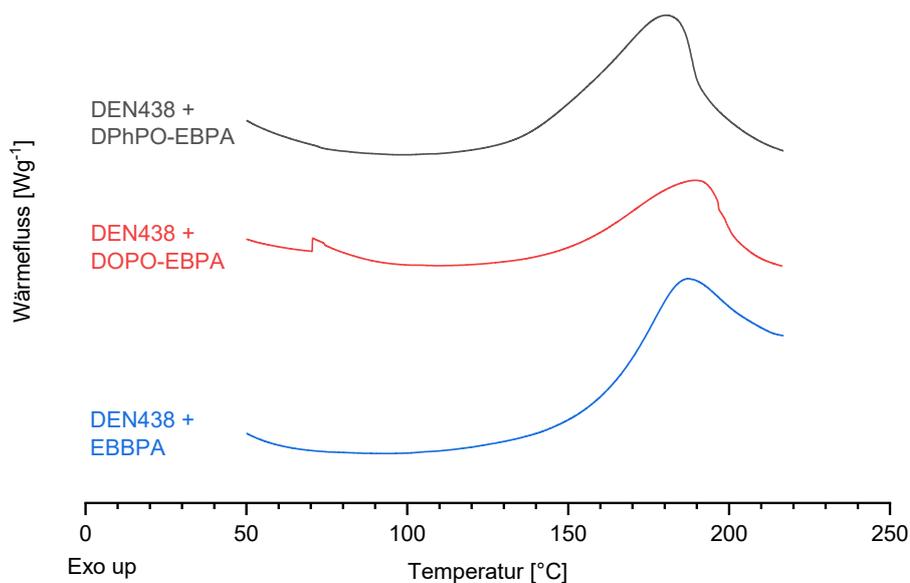


Abbildung 4.41: DSC-Kurven der Präformulierungsreaktionen von DEN 438 mit DPPO-EBPA, DOPO-EBPA und EBBPA.

Phosphonsäuren besitzen zwei OH-Gruppen, die an Epoxidgruppen addieren, was zu verbrückten Epoxidmolekülen führt (Abbildung 4.42).

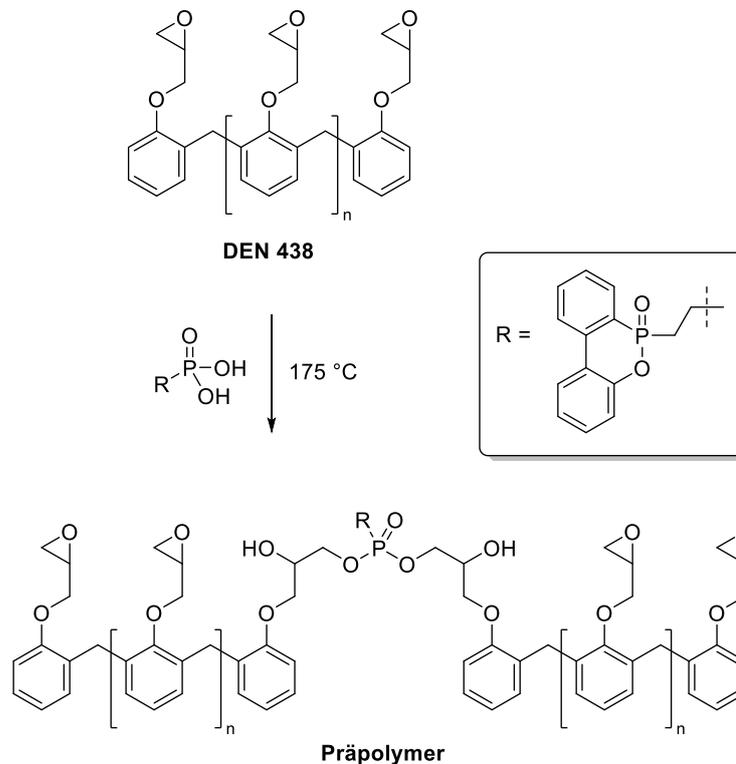


Abbildung 4.42: Herstellung von Präpolymeren des Epoxidharzes DEN 438 mit der Phosphonsäure DO-PO-EBPA; $n = 3.6$.

Bevor die Präformulierung mit dem Härter DICY und dem Beschleuniger versetzt und im Ofen ausgehärtet wurde, wurde das EEW (engl. *Epoxy Equivalent Weight*) mittels Titration mit HBr in Eisessig bestimmt, wobei Kristallviolett als Indikator diente. Die Vorschrift hierfür ist in Kapitel 6.2.4 aufgeführt. Das EEW gibt die 1,0 mol Epoxidgruppen entsprechende Masse an Präpolymer an. Die unmodifizierten Epoxidharze DEN 438 und DGEBA haben EEW-Werte von 179 g/mol bzw. 183 g/mol.

Durch die Addition der Phosphonsäuren an die Epoxidgruppen werden letztere verbraucht, was eine geringere Anzahl an Oxirangruppen in der Präformulierung zur Folge hat. Dies führt zu einem Anstieg der EEW-Werte bei steigendem Phosphorgehalt.

Abbildung 4.43 zeigt Abweichungen zwischen den berechneten EEW-Werten (durchgezogene Linien) und den durch Titration experimentell bestimmten EEW-Werten (Messpunkte) am Beispiel von DEN 438 mit den freien Phosphonsäuren EBBPA, DOPO-EBPA und DPPO-EBPA. Bei der Berechnung der EEW-Werten wurde von einer stöchiometrischen Reaktion aller OH-Gruppen mit je einer Epoxidgruppe ausgegangen. Die gestrichelten Linien geben die zu erwartenden EEW-Werte wieder, wenn davon ausgegangen wird, dass nur die Hälfte der vorhandenen OH-Gruppen an je eine Epoxidgruppe ad-

4. Ergebnisse und Diskussion

diert. Da so nach der Präformulierung mehr Epoxidgruppen erhalten bleiben, sind die EEW-Werte niedriger.

In dem hier vorliegenden Fall entsprechen die experimentell ermittelten EEW-Werte deutlich besser den berechneten Werten einer stöchiometrischen Addition aller OH-Gruppen an je eine Epoxidgruppe. Somit kann davon ausgegangen werden, dass alle OH-Gruppen einer Phosphonsäure an je eine Epoxidgruppe addieren.

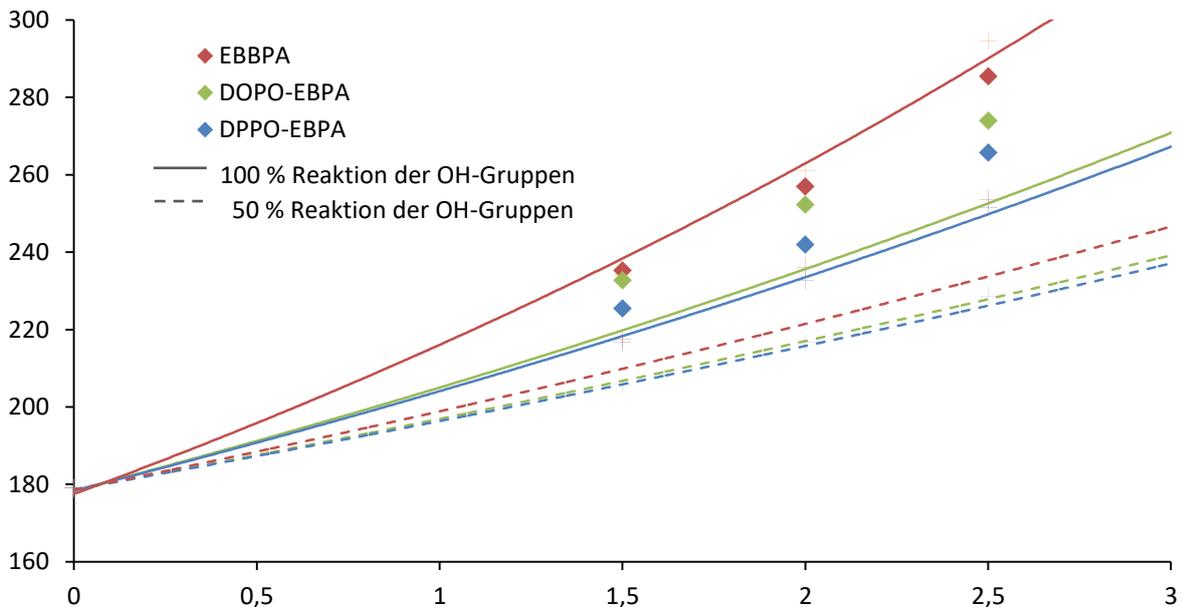


Abbildung 4.43: Abhängigkeit der EEW-Werte der erhaltenen Präpolymere vom angestrebten Phosphorgehalt am Beispiel von DEN 438 und den Phosphonsäuren EBBPA, DOPO-EBPA und DPPO-EBPA.

4.2.4 Imidodiphosphorverbindungen

Imid-verbrückte Bisphosphorverbindungen sind für ihre nucleophilen Eigenschaften bekannt.^[221] Deshalb besitzen sie, wie am Beispiel von DOPO-NH-DOPO in Abbildung 4.44 dargestellt ist, das Potential mit Epoxidharzen zu reagieren, also als reaktive FSM wirken zu können.

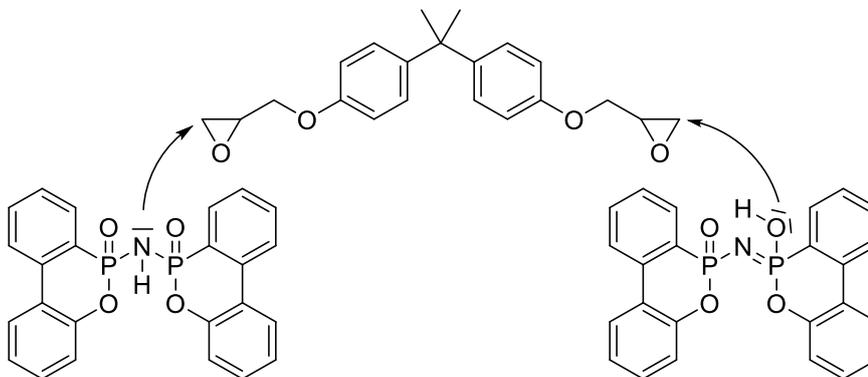


Abbildung 4.44: Mögliche Reaktionswege der Verbindung DOPO-NH-DOPO mit DGEBA.

Deshalb wurde zunächst mittels eines DSC-Versuchs geklärt, ob bei erhöhter Temperatur eine Addition an den Oxiran-Ring des DGEBA stattfindet. Dazu wurde eine Mischung von destilliertem DGEBA mit 10 wt% DOPO-NH-DOPO erhitzt und der Wärmefluss in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die in Abbildung 4.45 dargestellte DSC-Kurve zeigt eine exotherme Reaktion zwischen DOPO-NH-DOPO und DGEBA.

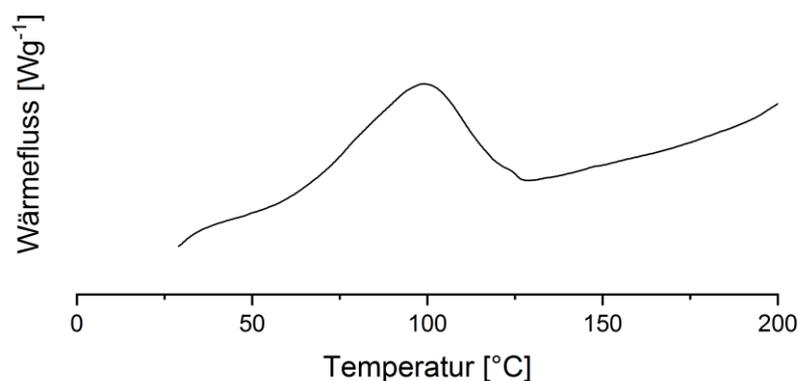


Abbildung 4.45: DSC-Kurve von DGEBA mit und ohne 10 wt% DOPO-NH-DOPO; ohne Triethanolamin.

Diese Reaktion wurde auch mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Dazu wurde destilliertes DGEBA zunächst mit 10 wt% DOPO-NH-DOPO unter Argon auf 110 $^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Einer der Reaktionsmischungen wurden 10 mol% Triethanolamin als Katalysator hinzugefügt, die andere wurde ohne Katalysator erwärmt. Nach 2 h wurde eine erste Probe entnommen. Anschließend wurde weiteres DOPO-NH-DOPO hinzugegeben, sodass ein Gesamtanteil von 20 wt% in den Schmelzen vorhanden war. Die Viskosität stieg so weit an, dass weiteres Rühren nur noch durch eine Temperaturerhöhung auf 125 $^{\circ}\text{C}$ möglich war. Nach weiteren 24 h wurden erneut Proben entnommen. Die in Abbildung 4.46 aufgeführten $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen, dass für einen vollständigen Umsatz von DOPO-NH-DOPO und DGEBA bei den angewendeten Temperaturen Triethanolamin keinen Einfluss ausübt, also nicht erforderlich ist.

4. Ergebnisse und Diskussion

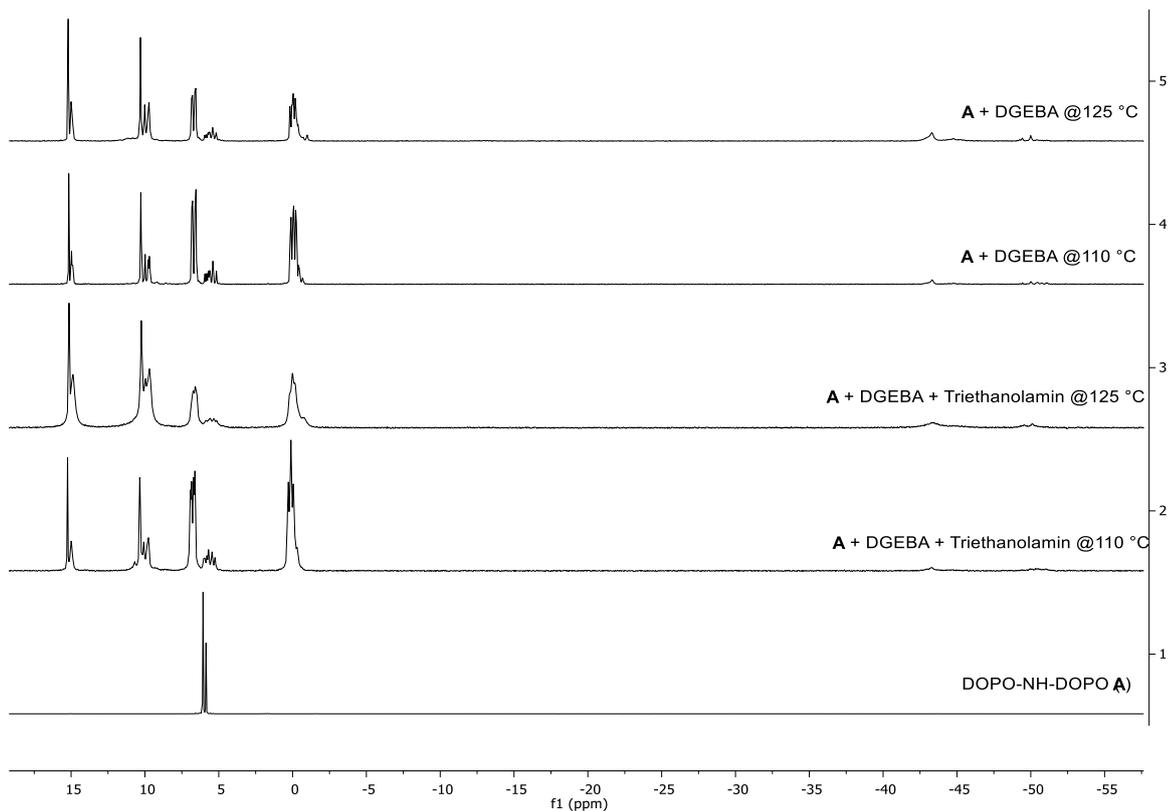


Abbildung 4.46: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Umsetzung von DOPO-NH-DOPO mit DGEBA in Ab- und Anwesenheit von Triethanolamin bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten (aufgenommen in DMSO-d_6).

Ferner legen die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren die Existenz von Produktgemischen nahe. Um das System zu vereinfachen, wurde statt des difunktionellen DGEBA der monofunktionelle Glycidylether des Phenols - 1,2-Epoxy-3-phenoxypropan - verwendet. Auch hier ist eine lösungsmittelfreie äquimolare Umsetzung aufgrund des großen Unterschiedes im Molekulargewicht der beiden Verbindungen nicht möglich.

Daraufhin wurde die Reaktion mit einem Anteil von 20 mol% (60 wt%) DOPO-NH-DOPO in 1,2-Epoxy-3-phenoxypropan bei 100 °C durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde nach 20 h mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum wurden die gleichen Signale wie bei der Reaktion mit DGEBA detektiert. Das Experiment brachte somit nicht die erhoffte Vereinfachung und bessere Interpretierbarkeit der Spektren mit sich.

Um eine äquimolare Umsetzung von DOPO-NH-DOPO und 1,2-Epoxy-3-phenoxypropan zu gewährleisten wurden die beiden Verbindungen in *N,N*-Dimethylacetamid- d_9 (DMAc-d_9) bei 130 °C in einem NMR-Röhrchen umgesetzt. Nach 20 h wurden NMR-Spektren aufgenommen. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 4.47) beobachtet man neben den Signalen von nicht umgesetztem DOPO-NH-DOPO die gleichen Signale wie

in den vorigen Abschnitten beschrieben. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (nicht abgebildet) beobachtet man die quantitative Öffnung des Oxiranrings.

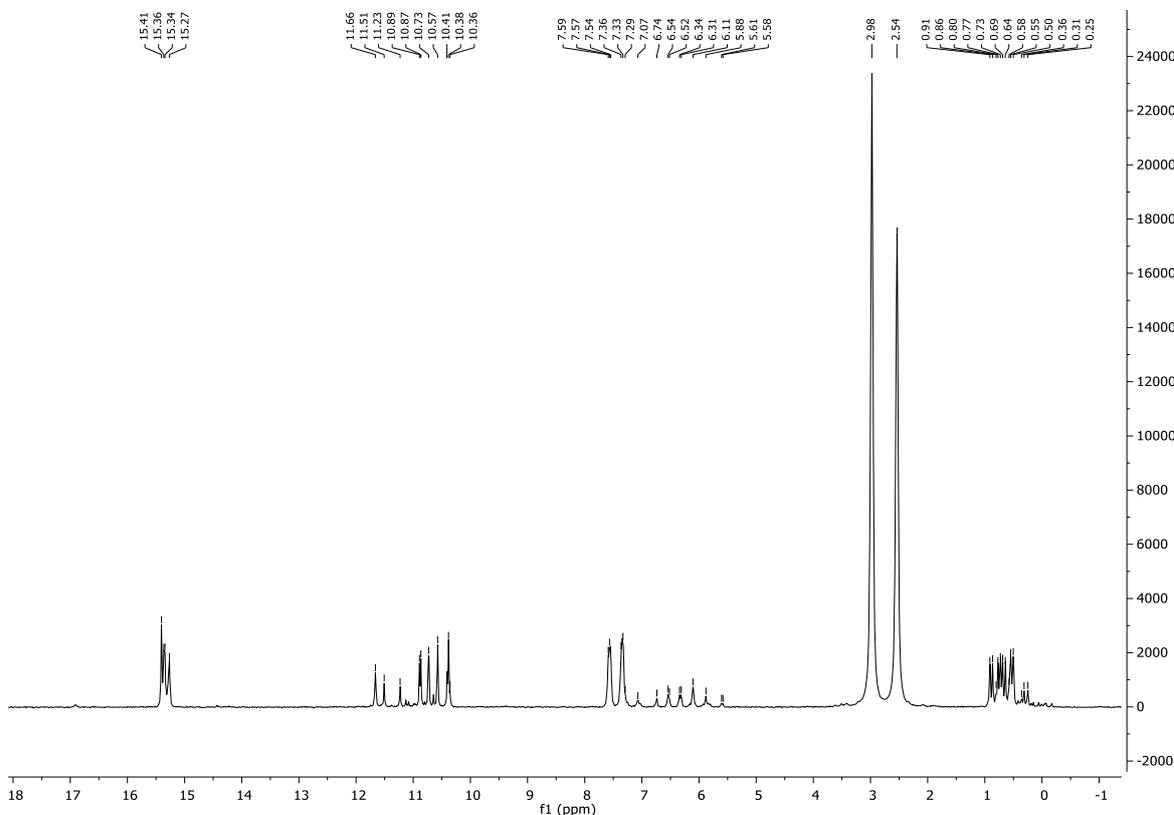


Abbildung 4.47: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum der Umsetzung von DOPO-NH-DOPO mit 1,2-Epoxy-3-phenoxypropan; aufgenommen in DMAc-d_9 .

4.2.5 Melaminsalze der ethylenverbrückten Phosphonsäuren

Im Fall der Melaminsalze ist bereits bekannt, dass die Aminogruppen des DOPO-O-MEL bei erhöhter Temperatur exotherm mit den Oxiran-Ringen des Harzes reagieren können.^[213] Aus diesem Grund wurden exemplarisch das im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Melaminiumsalz EBBPA-MEL mit einem Gehalt von 1.0 wt% Phosphor zusammen mit DEN 438 bei 80 °C vermischt und in der DSC auf ihre Reaktivität hin untersucht. Zum Vergleich wurden auch die DSC-Kurven von Mischungen aus DEN 438 mit DOPO-O-MEL bzw. Melamin aufgezeichnet.

Die in Abbildung 4.48 dargestellten DSC-Kurven zeigen, dass alle drei Verbindungen in der Lage sind, mit den Oxirangruppen zu reagieren. Jedoch sind dazu sehr hohe Temperaturen notwendig.

4. Ergebnisse und Diskussion

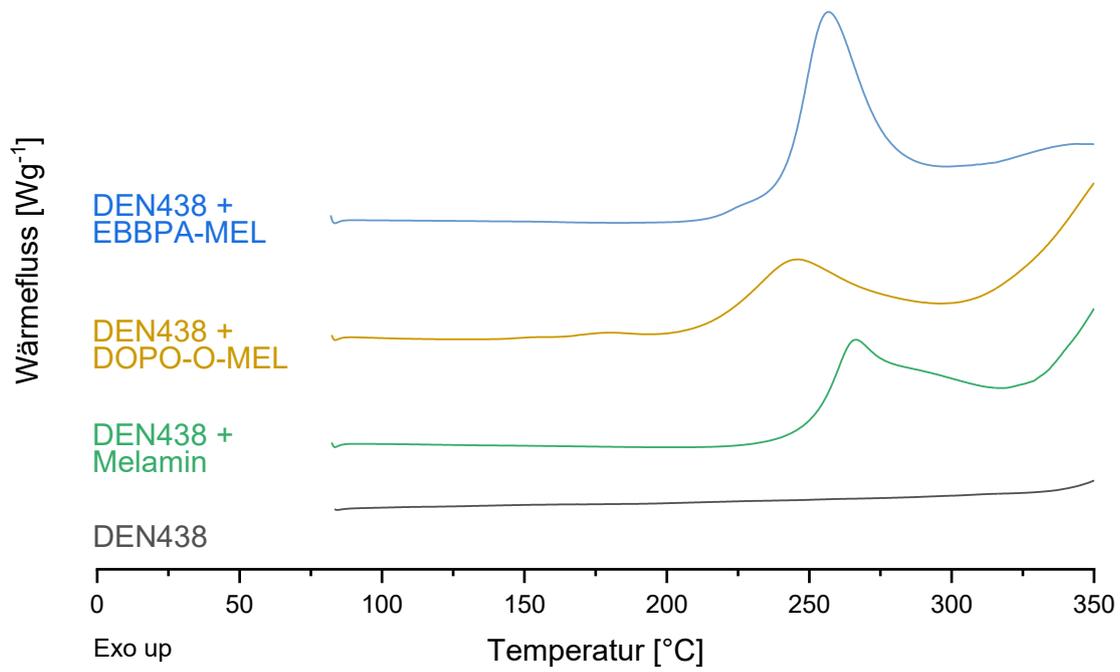


Abbildung 4.48: DSC-Kurven der Reaktion von DEN 438 mit EBBPA-MEL und den Referenzen DOPO-O-MEL sowie Melamin.

4.3 Flammenschutzuntersuchungen

Das Flammschutzpotential der im Rahmen dieser Dissertation hergestellten Verbindungen wurde in zwei verschiedenen Epoxidharz-Systemen untersucht, welche sich grundlegend in ihren Material- und Struktureigenschaften unterscheiden. Beide Systeme werden u.a. im Elektrik- und Elektroniksektor verwendet, in denen Flammschutzeigenschaften in vielen Fällen relevant sind. Die Komponenten dieser Systeme inklusive der Wirkungsweise des in beiden Fällen verwendeten Härtersystems sind bereits ausführlich in den Kapiteln 2.2.1 und 2.2.2 beschrieben worden.

Das erste System setzt sich aus dem Epoxyphenolnovolak DEN 438 sowie dem Härter Dicyandiamid (DICY) und dem Beschleuniger Fenuron zusammen, hat einen hohen Anteil aromatischer Teilstrukturen und ist hochvernetzt. Es wird in dieser Arbeit als DEN 438/D/F bezeichnet. Probekörper dieses Harzsystems brennen ohne Bildung von Tropfen ab, bleiben also formstabil. Dieses Harzsystem kann am besten mit in der Gasphase wirksamen Substanzen flammgeschützt werden. Eine gute Wirksamkeit derartiger FSM in diesem Harzsystem deutet im Umkehrschluss somit auf eine Gasphasenaktivität hin.^[42]

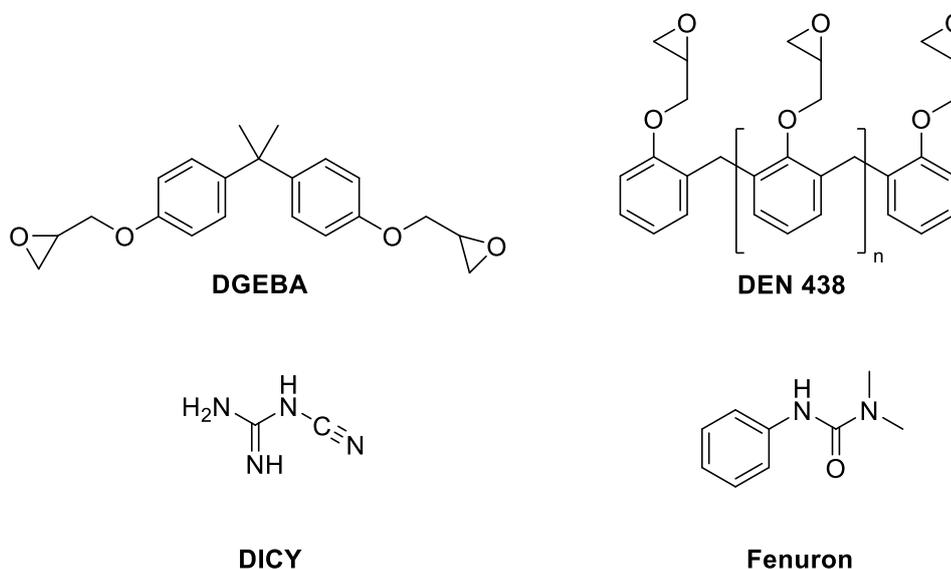


Abbildung 4.49: Der Epoxyphenolnovolak DEN 438 und das DGEBA-Epoxidharz als Epoxidharzkomponenten sowie das aus dem Härter DICY und dem Beschleuniger Fenuron bestehende Härterssystem.

Das zweite System, das zum Einsatz kam, enthält DGEBA als Epoxidharzkomponente, das zum größten Teil aus dem DGEBA-Monomer besteht und nur einen geringen Anteil an Oligomeren enthält. Es wird im Folgenden als DGEBA/D/F bezeichnet. Dieses System unterscheidet sich von dem bereits erwähnten DEN 438/D/F durch einen geringeren Anteil aromatischer Teilstrukturen, insbesondere aber darin, dass die Netzwerkdicke des

gehärteten Harzsystems geringer ist, weshalb die Prüfkörper dieses Systems tropfend abbrennen. Ein effektives Flammenschutzmittel muss hier in einem erheblichen Maße carbonifizierend (*charring*) wirken, was ausschließlich über eine Aktivität in der kondensierten Phase erreicht werden kann. Dies wurde ebenfalls durch Untersuchungen des Arbeitskreises Döring bereits belegt.^[42] DGEBA/D/F eignet sich demnach als Referenzsystem um Flammenschutzmitteln eine Aktivität in der kondensierten Phase zuzuschreiben. Somit können die neu synthetisierten Verbindungen qualitativ einem Flammenschutzmechanismus zugeordnet werden, wenn ihre Flammschutzeigenschaften in diesen beiden Epoxidharzsystemen getestet werden.

Zeigt eine Verbindung deutlich bessere Flammschutzeigenschaften in DEN 438/D/F, ist dies ein starker Hinweis auf ein vorwiegend gasphasen-aktives FSM. Zudem verstärken kondensiertphasen-aktive FSM die *char*-Bildung in Epoxidharzen bei der Thermolyse des Polymers. Die Entstehung dieser thermisch stabilen Carbonifizierungsrückstände lässt sich mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse (TGA) quantitativ untersuchen.

Bei dem UL94V-Test ist zu beachten, dass die Zuordnung in gasphasen- und kondensiertphasen-aktive FSM auf rein empirischen Beobachtungen und Untersuchungen beruht.^[222] Eine exaktere Bestimmung des vorherrschenden Flammschutzmechanismus ist mit Hilfe der Cone-Calorimetrie möglich. Deshalb wurden ausgewählte Flammenschutzmittel für eine genauere Bewertung zusätzlich mittels Cone-Calorimetrie in DGEBA/D/F bzw. DEN 438/D/F untersucht.

Die Formulierungen wurden alle mit einem einheitlichen Härtingsprogramm ausgehärtet, wobei die Endtemperatur stets 190 °C betrug (siehe auch Kapitel 6.2). Dies ist für die spätere Diskussion der Glasübergangstemperaturen T_g von Bedeutung, da die T_g -Erhöhung temperaturabhängig ist.

4.3.1 UL94V-Test

Die Untersuchungen der Flammseigenschaften wurden in Anlehnung an die Norm DIN IEC 60695-11-10 in einer UL94-Testkammer (Wazau „UL94 Test Device“) durchgeführt.^[223] Dazu wurden von jedem untersuchten Epoxidharzmaterial jeweils fünf Prüfkörper (70 mm x 13 mm x 4 mm) in vertikaler Ausrichtung über einer Bunsenbrennerflamme (50 W) positioniert.

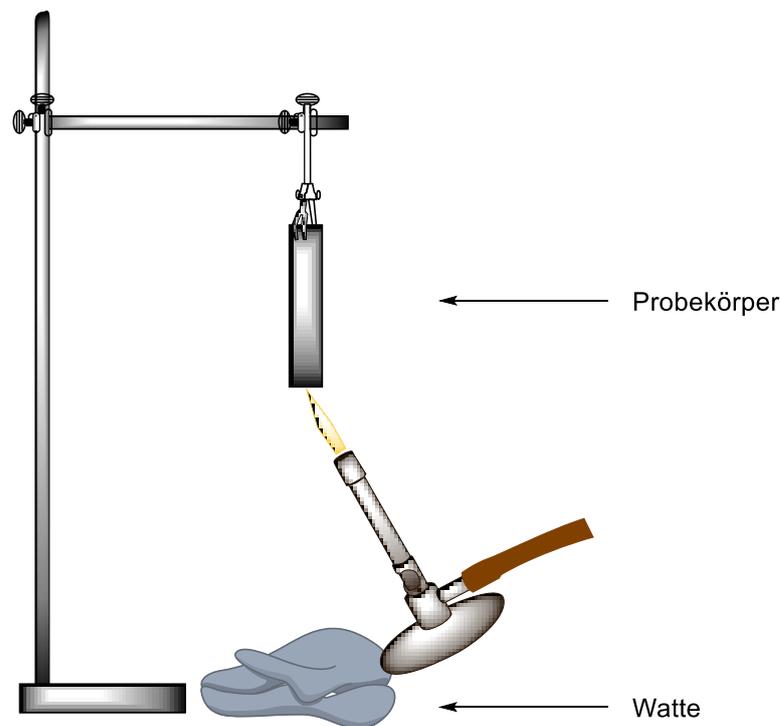


Abbildung 4.50: Schematischer Aufbau des UL94V-Test der Underwriter-Laboratories.^[223]

Zunächst wurde der Prüfkörper zehn Sekunden der Flamme ausgesetzt und anschließend die Zeit gemessen, die der Prüfkörper zur Selbstverlöschung benötigte (t_1). Trat Selbstverlöschung ein, wurde derselbe Prüfkörper sofort danach erneut zehn Sekunden der Flamme ausgesetzt. Anschließend wurde wiederum die Zeit bis zur Selbstverlöschung bestimmt (t_2). Die Gesamtbrandzeit (t_g) setzt sich aus den zehn Einzelzeiten t_1+t_2 zusammen und stellt ebenfalls eine wichtige Größe dar. Unter dem Prüfkörper wurde Watte positioniert, um brennendes Abtropfen zu detektieren. Lag die Gesamtbrandzeit über 250 s wurde die Probe als n.c. (*non classified*) gewertet. Zusätzlich führten Einzelbrandzeiten von mindestens einer Probe über 30 s für t_1 bzw. über 60 s für t_2 zu einer n.c.-Klassifizierung. Die Kriterien für die Klassifizierungen V0, V1 und V2 sind in Tabelle 4.11 aufgelistet.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.11: Kriterien für die Klassifizierung im UL94V-Test.

	V0	V1	V2
Nachbrennzeit t_1 [s]	≤ 10	≤ 30	≤ 30
Nachbrennzeit t_2 [s]	≤ 30	≤ 60	≤ 60
Gesamtbrandzeit t_g [s]	≤ 50	≤ 250	≤ 250
Brennendes Abtropfen	nicht gestattet	nicht gestattet	gestattet

Um die beste Klassifizierung V0 zu erreichen, müssen die Einzelbrandzeiten t_1 und t_2 aller Prüfkörper jeweils unter 10 bzw. 30 s liegen, während zusätzlich die Summe aller zehn Brandzeiten (t_g) unter 50 s liegen muss. Außerdem darf kein brennendes Abtropfen beobachtet werden (kein Entzünden der Watte). Die Kriterien für V1 erlauben längere Nachbrennzeiten, V2 kann auch bei brennendem Abtropfen erreicht werden.

In den letzten Jahren wurden auch Studien veröffentlicht, die dem Test mehr quantitative Aspekte verleihen, indem Massenverluste gemessen werden und vor allem bei Thermoplasten der Massenverlust durch Abtropfen charakterisiert wird.^[224–226]

4.3.2 Flammenschutzuntersuchungen in DEN 438/D/F

Die synthetisierten N-phosphorylierten Iminophosphorane und ethylenverbrückten Bisphosphorverbindungen wurden in dem zuvor beschriebenen System DEN 438/D/F, welches ohne FSM abbrennt und keine UL94V-Klassifizierung (n.c.) erreicht, auf ihre Flammschutzwirkung untersucht. Wie bereits im vorigen Abschnitt erwähnt worden ist, sollte ein FSM in dem System DEN 438/D/F umso wirksamer sein, je aktiver es in die Gasphasenreaktionen eingreift.

4.3.2.1 Flammschutzwirkung der N-phosphorylierten Iminophosphorane

Als Referenz-FSM für die N-phosphorylierten Iminophosphorane wurden neben DOPO, Triphenylphosphat ($OP(Ph)_3$), Triphenylphosphinoxid ($OPPh_3$) und dem Phosphazen $[NP(Ph)_2]_x$ die in Abbildung 4.51 dargestellten Substanzen DOPO-PEPA sowie die Resorcin-verbrückten Derivate $R-(DDPO)_2$ und $R-(DOPO)_2$ verwendet.

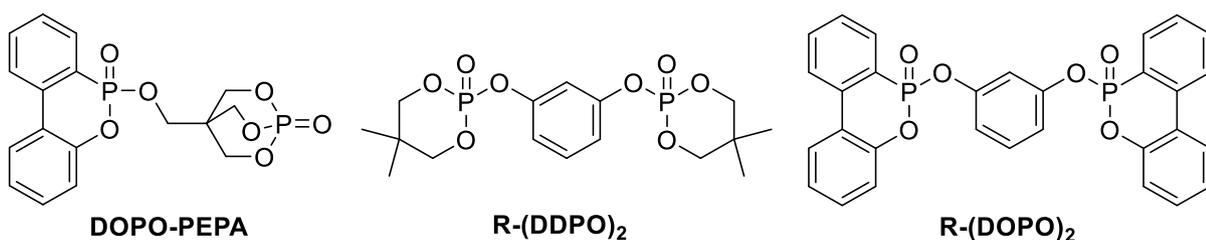


Abbildung 4.51: Referenz-FSM DOPO-PEPA, $R-(DDPO)_2$ und $R-(DOPO)_2$.

Da das kommerziell erhältliche DOPO ein reaktives FSM ist, muss es in einem separaten Präformulierungsschritt mit dem Harz verknüpft werden. Infolgedessen stehen nicht mehr alle Epoxidgruppen zur Verfügung und der Vernetzungsgrad sinkt. Dadurch sinkt die T_g im Vergleich zum reinen Harzsystem von 178 °C auf 161 °C. Auch OP(OPh)₃ und OPPh₃ erniedrigen die T_g deutlich. Der Einfluss von R-(DDPO)₂ und R-(DOPO)₂ auf die T_g ist hingegen vernachlässigbar.^[42] DOPO-PEPA stellt ein FSM dar, das zwei unterschiedlich substituierte Phosphoratome beinhaltet. Mit Ausnahme von R-(DDPO)₂ und DOPO-PEPA erreichen alle FSM mit Beladungen von maximal 1.6 wt% Phosphor die beste Klassifizierung – V0.

Tabelle 4.12: DEN 438/D/F-Referenzwerte des ungeschützten Harzsystems sowie von DEN 438/D/F-Harzproben mit den Referenz-FSM DOPO, OP(OPh)₃, OPPh₃, R(DDP-O)₂, R-(DOP-O)₂, DOPO-PEPA und [NP(OPh)₂]_x.

FSM	wt%-P	UL94V	T _g (DMA) [°C]
-	0	n.c.	178
DOPO	1.6	V0	161
OP(OPh) ₃	1.6	V0	134
OPPh ₃	1.0	V0	168
R-(DDPO) ₂ ^[42]	3.0	n.c.	-
R-(DOPO) ₂ ^[42]	1.6	V0	175*
DOPO-O-PEPA ^[227]	1.5	n.c.	187*
[NP(OPh) ₂] _x ^[228]	1.4	V0	180*

*) T_g (DSC)

Im Folgenden wurde als Standard-FSM-Beladung 1.5 wt% Phosphor für jede Formulierung festgelegt. Falls mit dieser Beladung die Klassifizierung V0 erreicht werden konnte, wurden zusätzliche Untersuchungen mit geringeren Beladungen durchgeführt (Tabelle 4.13).

Es zeigte sich, dass DOPO-N=P(OMe)₃ und DOPO-N=P(OPh)₃ mit der Standard-FSM-Beladung im Gegensatz zu DOPO keine Klassifizierung erreichten. Hingegen kann mit DOPO-N=PPh₃ und [DOPO-N=PPh₂CH₂]₂ diese Beladung sogar unterschritten werden. DOPO-N=PPh₃ erzielt mit einer Beladung von 1.0 wt%P eine V0-Klassifizierung und sogar mit 0.5 wt%P wurde noch eine V1-Klassifizierung erreicht.

Jedoch bewirkt die zunehmende Beladung eine signifikante Absenkung der T_g, da DOPO-N=PPh₃ und auch [DOPO-N=PPh₂CH₂]₂ in der Polymermatrix als nicht reaktive Additive einen deutlichen Weichmachereffekt aufweisen (siehe auch Kapitel 4.2.2). Im Gegensatz dazu bewirkt die Zugabe von DOPO-N=P(OMe)₃ mit steigender Konzentration eine

4. Ergebnisse und Diskussion

Zunahme der T_g . Dies spricht für eine reaktive Einbindung in die Polymermatrix, wie sie für Phosphonate aufgrund von Umesterungen mit den freien OH-Gruppen des Polymers und einem daraus resultierenden höheren Vernetzungsgrad bekannt ist (siehe auch Kapitel 4.2.1). Obwohl auch mit DOPO-N=P(OPh)₃ die Freisetzung von Phenol während des Härtungsprozesses nachgewiesen wurde, steigt die T_g nicht. Dies ist ein Zeichen dafür, dass die Umesterung mit DOPO-N=P(OPh)₃ schlechter abläuft als mit DOPO-N=P(OMe)₃, wobei MeOH die flüchtigere Abgangsgruppe darstellt.

Tabelle 4.13: FlammSchutzerggebnisse der N-phosphorylierten Iminophosphorane in DEN 438/D/F.

FSM	FSM [wt%]	P [wt%]	t ₁ [s]	t ₂ [s]	UL94V	T _g (DMA) [°C]	Char _{700 °C} [wt%]	T ₉₅ [°C]
-	0.0	0.0	>30	-	n.c	178	31.6	348
DOPO-N=P(OMe) ₃	8.5	1.5	9	>60	n.c.	187	37.2	308
DOPO-N=P(OPh) ₃	13.1	1.5	5	>60	n.c.	168	36.7	308
DOPO-N=PPh ₃	11.9	1.5	0	3	V-0	169	30.8	343
	7.9	1.0	0	2	V-0	171	32.8	349
	4.0	0.5	2	8	V-1	174	32.2	346
[DOPO-N=PPh ₂ CH ₂] ₂	10.4	1.5	1	5	V-0	174	32.5	344
	6.9	1.0	0	10	V-1	179	33.0	346

Die Zersetzungstemperaturen T₉₅ wurden mittels TGA bestimmt und geben die Temperatur an, bei der noch 95 wt% der ursprünglichen Einwaage vorhanden sind. Im Vergleich zum Rein-Harz werden die Zersetzungstemperaturen der Polymermatrix durch die Zugabe der FSM DOPO-N=P(OMe)₃ bzw. DOPO-N=P(OPh)₃ um 40 °C erniedrigt. Dies ist eine häufige Beobachtung, die aus einer im Vergleich mit dem Harzsystem geringeren thermischen Stabilität der FSM (z.B. 246 °C für DOPO-N=P(OPh)₃) und einem beschleunigten Abbau der Polymermatrix durch FSM-Fragmente resultiert.^[40,229] Die Einarbeitung der additiven Verbindungen DOPO-N=PPh₃ und [DOPO-N=PPh₂CH₂]₂ beeinflusst hingegen die Zersetzungstemperatur der Polymermatrix nicht. Die entsprechenden Werte liegen innerhalb des Fehlerbereichs.

Zwar wurden vor allem bei DOPO-N=P(OMe)₃ und DOPO-N=P(OPh)₃ signifikant erhöhte Werte an thermostabilen Rückständen beobachtet, jedoch blieb dies folgenlos für die FlammSchutzzeigenschaften.

Verglichen mit den Referenz-FSM kann mit DOPO-N=PPh₃ bei niedrigerer FSM-Beladung eine V0-Klassifizierung erreicht werden. Die Zugabe dieses FSM führt jedoch zu einer leichten Verschlechterung, d.h. Absenkung, der T_g .

4.3.2.2 FlammSchutzwirkung der ethylenverbrückten Bisphosphorverbindungen

Als Referenz-FSM für die ethylenverbrückten Bisphosphorverbindungen wurden neben den Ausgangsverbindungen DOPO, Diphenylphosphinoxid (DPPO) und Diethylphosphit (DEP) auch das ethylenverbrückte DiDOPO herangezogen.^[230]

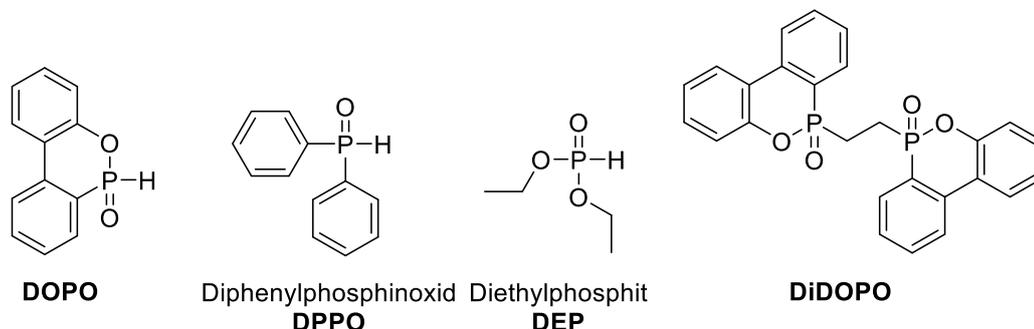


Abbildung 4.52: Referenz-FSM DOPO, Diphenylphosphinoxid (DPPO), Diethylphosphit (DEP) und DiDOPO.

Die Ergebnisse der Referenzen sind in Tabelle 4.14 zusammengefasst. Sie zeigen deutlich, dass FSM, die zur Bildung phosphorhaltiger Radikale neigen, vorteilhaft in dem Harzsystem DEN 438/D/F sind.

Tabelle 4.14: DEN 438/D/F-Referenzwerte des ungeschützten Harzsystems sowie von DEN 438/D/F-Proben mit den Referenz-FSM DOPO, DiDOPO, Diethylphosphit (DEP) und Diphenylphosphinoxid (DPPO).

FSM	FSM [wt%]	P [wt%]	t ₁ [s]	t ₂ [s]	UL94V	T _g (DMA) [°C]	Char _{700 °C} [wt%]	T ₉₅ [°C]
-	0	0			n.c.	178	31.6	348
DOPO	11.2	1.6	0	5	V0	161	31.9	330
DiDOPO	11.1	1.5	1	6	V0	183	29.4	339
	7.4	1.0	0	9	V1	182	30.2	337
DEP	5.7	1.6	>60	-	n.c.	184	38.5	312
DPPO	10.5	1.6	1	3	V0	163	32.1	333
		1.0	1	10	V1	175	32.5	332

*) T_g (DSC)

In Tabelle 4.15 sind die Ergebnisse für die FlammSchutzeigenschaften der hergestellten ethylenverbrückten Phosphonsäureester im Harzsystem DEN 438/D/F dargestellt. Generell zeigen die Ergebnisse, dass in diesem Harzsystem alle ethylenverbrückten Phosphonsäureester hinsichtlich des FlammSchutzes deutlich schlechter als die bevorzugt in der Gasphase aktiven DOPO-basierten Iminophosphorane DOPO-N=PPh₃ und [DOPO-N=PPh₂CH₂]₂ wirken. Die höchste Klassifizierung V0 kann erst mit einer Beladung von 2.0 wt%P durch DPPO-EBPE bzw. 2.5 wt%P durch DOPO-EBPE erreicht werden.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.15: Flammresultate und thermische Eigenschaften der hergestellten Dimethylphosphonate in DEN 438/D/F. Da t_1 und t_2 als Durchschnittszeiten angegeben sind, wurden wegen zu langer Einzelbrennzeiten in einigen Fällen schlechtere Klassifizierungen vergeben.

FSM	FSM [wt%]	P [wt%]	t_1 [s]	t_2 [s]	UL94V	T_g (DMA) [°C]	Char _{700 °C} [wt%]	T_{95} [°C]
-	0.0	0.0	>30	-	n.c.	178	28.4	344
DOPO-EBPE	11.4	2.0	0	>60	n.c.	188	31.9	315
	14.2	2.5	0	5	V0	183	31.9	301
DPPO-EBPE	8.2	1.5	1	>60	n.c.	187	31.5	307
	10.9	2.0	0	8	V0	185	30.0	307
	13.7	2.5	0	8	V0	180	29.3	305
EBBPE	9.9	2.5	-	-	-	187	33.3	293
	11.9	3.0	>30	-	n.c.	182	33.7	286
	13.9	3.5	0	23	V1	177	32.1	293
	15.9	4.0	0	6	V0	170	32.2	286

Erwartungsgemäß wird für das vorwiegend in der kondensierten Phase aktive EBBPE die höchste FSM-Beladung benötigt, um in diesem Harzsystem eine V0-Klassifizierung zu erzielen: Die Versuche ergaben, dass 4.0 wt% Phosphor erforderlich sind, um diese Klassifizierung zu erreichen. Da die DOPO- und DPPO-Derivate bereits bei deutlich niedrigeren Phosphorgehalten von 2.5 wt%P bzw. 2.0 wt%P die V0-Klassifizierung erreichten, können diesen beiden FSM höhere Gasphasenaktivitäten zugeschrieben werden. Diese These wird gestützt durch das praktisch sofortige Verlöschen der 2.5 wt%P enthaltenden Prüfkörper nach der ersten Beflammung, wenn die Flammenschutzmittel DOPO- oder DPPO-substituiert sind. Proben mit dem Tetramethylester EBBPE zeigten hingegen kein sofortiges Verlöschen.

Vergleicht man die thermisch stabilen Rückstände bei 700 °C, so fällt auf, dass der Einsatz von EBBPE zwar zu höheren *char*-Werten führt, jedoch diese bei weitem nicht für einen optimalen Flammenschutz dieses Harzsystems ausreichend sind. Des Weiteren wurde festgestellt, dass DOPO-Substitution zu höheren *char*-gehalten als DPPO-Substitution führt.

Die thermische Stabilität der flammgeschützten Prüfkörper wird durch die Zugabe der Phosphonsäuredimethylester um bis zu 44 °C herabgesetzt. Dies ist wieder das bekannte Verhalten, welches der Zersetzung der Phosphonatstrukturen zu Phosphor- bzw. Polyphosphorsäure und der anschließenden beschleunigten Zersetzung des Epoxidharzes zuzuschreiben ist.

Die ethylenverbrückten Phosphonsäureester wirken bei niedrigen Beladungen T_g -erhöhend, weil sie aufgrund von Umesterungen, die während des Härtingsprozesses erfolgen, die Netzwerkdicke erhöhen. Dieses Verhalten wird jedoch bei höheren Beladungen durch den Weichmachereffekt der sperrigen DOPO- und DPPO-Substituenten zunehmend wieder kompensiert. Die T_g sinkt infolgedessen mit zunehmender Beladung wieder ab. Dieses Phänomen ist für die T_g -erhöhenden Phosphonate (z.B. Dimethylmethylphosphonat) und Phosphite (z.B. Dimethylphosphit) symptomatisch.^[86]

Die UL94V-Tests ergaben, dass keiner der hier beschriebenen ethylenverbrückten Phosphonsäureester bei gleicher Beladung die FlammSchutzeffizienz der Referenz-FSM DOPO, DiDOPO bzw. DPPO erreichte. Vor allem die Referenz DiDOPO erwies sich aufgrund der beiden gasphasenaktiven DOPO-Substituenten als sehr geeignetes FSM für das System DEN 438/D/F. Die Ergebnisse zeigen, dass der Austausch einer DOPO-Einheit gegen eine in der kondensierten Phase aktive Phosphonateinheit keinen synergistischen Vorteil mit sich bringt.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden die freien ethylenverbrückten Phosphonsäuren auf deren FlammSchutzeigenschaften in DEN 438/D/F untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.16 zusammengefasst.

Tabelle 4.16: FlammSchutzeergebnisse und thermische Eigenschaften von DEN 438/D/F-Proben mit den in dieser Arbeit hergestellten Phosphonsäurederivaten; t_1 und t_2 sind als Durchschnittswerte der fünf Messungen angegeben.

FSM	FSM [wt%]	P [wt%]	t_1 [s]	t_2 [s]	UL94V	T_g (DMA) [°C]	Char _{700 °C} [wt%]	T_{95} [°C]
-	0	0	>30	-	n.c.	178	28.4	344
DOPO-EBPA	7.9	1.5	1	>60	n.c.	188	33.6	318
	10.5	2.0	0	12	V1	184	32.4	316
	13.1	2.5	0	11	V0	181	32.7	321
DPPO-EBPA	7.5	1.5	1	>60	n.c.	187	31.7	311
	10.0	2.0	0	12	V1	181	31.2	311
	12.5	2.5	0	1	V0	176	32.5	318
EBBPA	4,6	1.5	4	>60	n.c.	195	33.6	321
	6.1	2.0	1	>60	n.c.	198	37.4	315
	7.7	2.5	0	1	V0	200	36.4	320

Auch hier wurde festgestellt, dass die Substanz EBBPA, deren Moleküle zwei Phosphonsäuregruppen beinhalten, bei gleichem Phosphorgehalt schlechter abschneidet als die

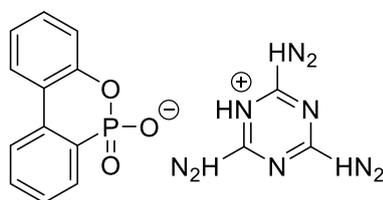
4. Ergebnisse und Diskussion

entsprechenden DOPO- bzw DPPO-substituierten ethylenverbrückten Phosphonsäuren. Jedoch unterscheidet sich die FlammSchutzwirkung der drei Phosphonsäuren untereinander weniger stark als die der entsprechenden Dimethylphosphonate. Bei gleichen Phosphorgehalten zeigten die DOPO- und die DPPO-substituierten Phosphonsäuren in diesem System den effektiveren FlammSchutz, weil sie zu Gasphasenaktivität neigende Phosphorgruppierungen besitzen. Jedoch können mit EBBPA wegen des deutlich geringeren Molekulargewichts bei gleicher FSM-Beladung höhere Phosphorgehalte realisiert werden. Die *char*-Werte sind für EBBPA erwartungsgemäß höher. Die Zersetzungstemperaturen T_{95} der phosphonsäurehaltigen Epoxidharzproben liegen deutlich höher als bei den ausgehärteten Formulierungen mit den Estern. Besonders groß ist dieser Unterschied bei Proben, die EBBPA bzw. den entsprechenden Methylester enthalten (27 °C bei einem Phosphorgehalt von 2.5 wt%).

Durch die Bisphosphonsäure EBBPA wird die T_g aufgrund der höheren Funktionalität besonders stark erhöht (Siehe auch Kapitel 4.2.3). Eine Beladung mit 2.5 wt%P führt hier zu einer T_g von 200 °C im Vergleich zu 178 °C bei der reinen DEN 438/D/F-Probe.

Analog zu den zuvor diskutierten ethylenverbrückten Phosphonsäureestern verbessert keine der ethylenverbrückten Phosphonsäuren die FlammSchutzeigenschaften im Vergleich zu den Referenz-FSM.

Schließlich wurden die Melaminsalze der ethylenverbrückten Bisphosphonsäuren in das System DEN 438/D/F eingearbeitet und hinsichtlich ihrer FlammSchutzwirkung getestet. Aus vorangegangenen Arbeiten ist bekannt, dass Melaminsalze in Kombination mit phosphorhaltigen FSM eine synergistische Wirkung entfalten.^[231] Aus diesem Grund wurde im Gegensatz zu den zuvor getesteten FSM eine Beladung von 1.5 wt%P gewählt und zusätzlich das Salz DOPO-O-MEL als Referenz verwendet.



DOPO-O-MEL

Tabelle 4.17: Flammschutzergebnisse und thermische Eigenschaften von DEN 438/D/F-Proben mit den in dieser Arbeit hergestellten Melaminsalzen; t_1 und t_2 sind als Durchschnittswerte der fünf Messungen angegeben. Die T_g wurde mittels DMA bestimmt.

FSM	FSM	P	t_1	t_2	UL94V	T_g (DMA)	Char _{700 °C}	T_{95}
	[wt%]	[wt%]	[s]	[s]		[°C]	[wt%]	[°C]
-	0	0	>30		n.c.	178	28.4	344
DOPO-O-MEL ^[231]	11.6	1.0	k.A.	k.A.	V0	174*	30+	k.A.
	8.7	0.75	k.A.	k.A.	V1	178*	30+	k.A.
DOPO-EBPA-MEL	10.9	1.5	0.2	14	V1	178	31.3	320.6
DPPO-EBPA-MEL	10.6	1.5	0	11	V1	174	31.6	315.9
EBBPA-MEL	10.8	1.5	1	>60	n.c.	178	32.5	305.2

*) T_g (DSC)

†) Rückstand bei 900 °C

Wie die in Tabelle 4.17 aufgeführten Ergebnisse belegen, schneidet im UL94-Test das vorwiegend in der kondensierten Phase aktive EBBPA-Salz in DEN 438/D/F erwartungsgemäß schlecht ab. Wurden bei der Nachbrennzeit t_1 noch kaum Unterschiede zu der DOPO- und der DPPO-Spezies festgestellt, waren diese nach der zweiten Beflammung umso gravierender. Der Test für die DOPO-Spezies ist nur eingeschränkt aussagekräftig, da einer der fünf Prüfkörper abbrannte, ein sechster jedoch wieder deutlich die Norm erreichte. Das DPPO-Derivat zeigte die beste Wirkung. Mit einer Gesamtbranddauer von 55 s für alle fünf Einzelmessungen wurde die V0-Klassifizierung nur knapp verfehlt. Der Einfluss auf die T_g ist wie bei der Referenz DOPO-O-MEL erwartungsgemäß gering.^[231]

4.3.3 Flammschutzuntersuchungen in DGEBA/D/F

Wie bereits eingangs erläutert wurde, sind für das System DGEBA/D/F FSM notwendig, die wegen der Neigung des Harzsystems zur leichteren Pyrolyse und zu einer Bildung brennender Tropfen in der kondensierten Phase wirksam sind. Außerdem werden höhere FSM-Beladungen im Vergleich zu DEN 438/D/F benötigt, weshalb die Standard-FSM-Beladung auf 2.5 wt%P festgelegt wurde. Bei Erreichen der V0-Klassifizierung wurde die Beladung in Schritten von 0.5 wt%P weiter erniedrigt.

Reaktive FSM, die mit einem Präformulierungsschritt eingearbeitet werden müssen und wie z.B. DOPO die Funktionalität des Harzes herabsetzen ohne verbrückende Gruppierungen zu bilden, sind in diesem System nicht gewünscht, da DGEBA per se weniger funktionell als DEN 438 ist und so die T_g deutlich herabgesetzt würde.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.3.3.1 Flammenschutzwirkung der N-phosphorylierten Iminophosphorane

In Tabelle 4.18 sind die Referenzwerte des ungeschützten Harzsystems sowie die Flammchutzergebnisse der Referenz-FSM DOPO, OP(OPh)₃, OPPh₃, R-(DDP-O)₂, R-(DOP-O)₂ und DOPO-PEPA zusammengestellt.

Tabelle 4.18: DGEBA/D/F-Referenzwerte des ungeschützten Harzsystems sowie von DGEBA/D/F-Proben mit den Referenz-FSM DOPO, OP(OPh)₃, OPPh₃, R-(DDPO)₂, R-(DOPO)₂ und DOPO-O-PEPA.

FSM	P [wt%]	UL94V	T _g (DMA) [°C]
-	0.0	n.c.†	133
DOPO	2.5	V2†	110
OP(OPh) ₃	1.5	V0	119
OPPh ₃	2.0	V1	112
R-(DDPO) ₂ ^[42]	2.0	V0	135*
R-(DOPO) ₂ ^[42]	2.5	n.c.	-
DOPO-O-PEPA ^[227]	2.5	V1	141*

*) T_g (DSC)

†) brennendes Abtropfen

Die Flammschutzuntersuchungen von DGEBA/D/F-Proben mit den N-phosphorylierten Iminophosphoranen zeigen erwartungsgemäß ein deutlich besseres Abschneiden der Verbindungen DOPO-N=P(OMe)₃ und DOPO-N=P(OPh)₃. Beide erreichten mit einer Beladung von 2.5 wt%P eine V0- und selbst mit 1.5 wt%P noch eine V1-Klassifizierung, was für eine gute Wirksamkeit dieser Verbindungen in der kondensierten Phase spricht. Die Aktivität in der kondensierten Phase wird auch durch die Quantifizierung der thermostabilen Rückstände deutlich, die wie in Tabelle 4.19 aufgeführt ist, mit zunehmender FSM-Beladung ansteigen. So erhöht DOPO-N=P(OPh)₃ bei einer Beladung von 2.5 wt%P den *char* von 12.1 wt% für das ungeschützte Harzsystem auf 20.0 wt%, während die Substanzen DOPO-N=PPh₃ und [DOPO-N=PPh₂CH₂]₂ nicht bzw. kaum zur Bildung thermostabiler Rückstände beitragen. Außerdem beeinflussen die beiden letzteren aufgrund ihrer höheren thermischen Stabilität (siehe Kapitel 4.1.1) die Zersetzungstemperatur des Epoxidharzsystems kaum. Hingegen wurde festgestellt, dass die aus den Phosphiten hergestellten N-phosphorylierten Iminophosphorane die Zersetzungstemperaturen senken; im Fall von DOPO-N=P(OPh)₃ um über 50 °C bei 2.5 wt%P.

Tabelle 4.19: Flammresultate und thermische Eigenschaften von N-phosphorylierte Iminophosphorane enthaltenden DGEBA/D/F-Proben.

FSM	FSM [wt%]	P [wt%]	t ₁ [s]	t ₂ [s]	UL94 V	T _g (DMA) [°C]	T ₉₅ [°C]	Char _{700 °C} [wt%]
-		0	>30	-	n.c.	133	344	12.1
DOPO-N=P(OMe) ₃	14.3	2.5	6	3	V0	147	300	19.6
	11.4	2.0	4	12	V1	146	303	18.9
	8.6	1.5	7	8	V1	148	307	18.8
DOPO-N=P(OPh) ₃	21.8	2.5	3	3	V0	117	286	20.0
	17.4	2.0	5	5	V1	126	298	19.5
	13.1	1.5	8	2	V1	131	301	19.4
DOPO-N=PPh ₃	19.8	2.5	2	>60	n.c.	115	342	11.7
	15.9	2.0	24	>60	n.c.	119	341	11.9
[DOPO-N=PPh ₂ CH ₂] ₂	17.3	2.5	>30	-	n.c.	124	335	12.5

Bei den T_g -Werten fällt auf, dass unter Berücksichtigung einer maximalen Härtungstemperatur von 190 °C für alle Formulierungen DOPO-N=P(OMe)₃ bei einer Beladung von 2.5 wt%P eine verglichen mit dem Rein-Harz um 14 °C signifikant erhöhte T_g bewirkt. Wie auch schon bei dem System DEN 438/D/F festgestellt wurde, ist der Einfluss von DOPO-N=P(OPh)₃ auf die T_g dagegen eher negativ. Eine Beladung von 1.5 wt%P führt allerdings noch zu keiner merklichen Absenkung der T_g .

Verglichen mit dem Referenzsystem R-(DDPO)₂ muss mit DOPO-N=P(OMe)₃ zwar ein um 0.5 wt%P höherer Phosphorgehalt und um ca. 1 wt% höhere FSM-Beladung hingenommen werden, um noch die beste Klassifizierung im UL94V-Test zu erreichen, jedoch sind mit dem N-phosphorylierten Iminophosphoran höhere T_g -Werte möglich. Gleiches gilt für die Referenz OP(OPh)₃, das bereits mit 1.5 wt%P eine V0-Klassifizierung erzielt, jedoch eine signifikante Erniedrigung der T_g auf 119 °C bewirkt.

4.3.3.2 Flammwirkung der ethylenverbrückten Bisphosphorverbindungen

Die für die Bewertung der ethylenverbrückten Bisphosphorverbindungen herangezogenen Referenzwerte sind in Tabelle 4.20 zusammengefasst. Analog zu den N-phosphorylierten Iminophosphoranen wurde auch hier von einer Beladung mit 2.5 wt%P ausgegangen.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.20: DGEBA/D/F-Referenzwerte des Reinharzsystems sowie von DGEBA/D/F-Proben mit den Referenz-FSM DiDOPO, Diethylphosphit und Diphenylphosphinoxid.

FSM	P [wt%]	UL94V	T _g (DMA) [°C]
-	0	n.c.	133
DiDOPO	2.5	n.c.	138
DEP	2.5	n.c.	146
DPPO	2.5	V1	114
	2.0	n.c.	121

Die Ergebnisse der Flammenschutzuntersuchungen von DGEBA/D/F-Proben mit den ethylenverbrückten Phosphonsäureestern sind in Tabelle 4.21 zusammengefasst. Erwartungsgemäß schnitt EBBPE aufgrund der primären Wirkung in der kondensierten Phase am besten ab. Mit 1.5 wt%P kann noch eine V1-Klassifizierung erzielt werden, während die Derivate von DOPO und DPPO auch bei höheren Beladungen von bis zu 3.0 wt%P keine Klassifizierung bewirken können. Für eine bevorzugte Aktivität in der kondensierten Phase von EBBPE spricht auch die Entstehung deutlich größerer Mengen von *char*. Bei einer EBBPE-Zugabe entsprechend 2.0 wt%P werden 21 wt% *char* erreicht, während die DOPO- und DPPO-Derivate bei gleicher Beladung nur 17 wt% bzw. 18 wt% erreichen.

Die Zersetzungstemperaturen werden durch alle ethylenverbrückten Phosphonsäureester gleichermaßen um 30-40 °C herabgesetzt. Dieses bekannte Phänomen wurde mit denselben Verbindungen bereits in dem Harzsystem DEN 438/D/F beobachtet und anhand dessen erläutert.

Ebenfalls bekannt ist das Auftreten höherer T_g -Werte im Vergleich zu dem reinen Harzsystem. Durch zusätzliche Vernetzungen aufgrund von Umesterungen entsteht eine höhere Netzwerkdicke und damit einhergehend wird eine höhere T_g gemessen.

Tabelle 4.21: Flammresultate der ethylenverbrückten Phosphonsäureester in DGEBA/D/F.

FSM	FSM [wt%]	P [wt%]	t ₁ [s]	t ₂ [s]	UL94V	T _g (DMA) [°C]	Char _{700 °C} [wt%]	T ₉₅ [°C]
-	0	0	>30	-	n.c.	133	12.1	344
EBBPE	4.0	1.0	>30	-	n.c.	149	19.9	313
	6.0	1.5	11	4	V1	n.b.	19.5	310
	8.0	2.0	2	2	V0	151	21.3	299
DOPO-EBPE	5.7	1.0	>30	-	n.c.	147	16.3	319
	11.4	2.0	>30	-	n.c.	149	17.2	311
	17.1	3.0	>30	-	n.c.	145	17.6	302
DPPO-EBPE	10.9	2.0	>30	-	n.c.	148	18.1	314
	16.4	3.0	>30	-	n.c.	149	17.0	300

Die ethylenverbrückten Phosphonsäuren wurden über einen zuvor durchgeführten Präformulierungsschritt in das Epoxidharz eingebracht, das anschließend mit dem aus DICY/Fenuron bestehenden System bei maximal 190 °C ausgehärtet wurde. Bei EBBPA stellten 2.0 wt%P die obere Grenze dar, bei der die Präformulierung unterhalb der Härtungstemperatur von DGEBA/D/F (110-130 °C) gerade noch ausreichend niedrigviskos war, um sie im Dispergierer flüssig zu prozessieren. Mit dem DOPO- und DPPO-Derivat konnte hingegen noch ein Phosphorgehalt von 3.0 wt% realisiert werden.

Die Flammresultate ergaben erwartungsgemäß ähnliche Resultate hinsichtlich Flammresultate, Zersetzungsbeginn und der Bildung von *char* wie bei den zuvor diskutierten Phosphonsäureestern (Tabelle 4.22). Die Verwendung der freien Säuren anstatt der entsprechenden Methylester bringt somit keine Vorteile mit sich. Nachteilig ist bei Verwendung der Säuren, dass mit der zuvor durchzuführenden Präformulierung ein zusätzlicher Verarbeitungsschritt notwendig ist, und dass vor allem im Fall von EBBPA aufgrund der in diesem Temperaturbereich ablaufenden Härtung durch DICY/Fenuron bereits mit einer Beladung von 2.0 wt%P die obere Anwendungsgrenze erreicht ist.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.22: Flammschutzergebnisse der ethylenverbrückten Phosphonsäuren in DGEBA/D/F.

FSM	FSM [wt%]	P [wt%]	t ₁ [s]	t ₂ [s]	UL94V	T _g (DMA) [°C]	Char _{700 °C} [wt%]	T ₉₅ [°C]
-			>30	-	n.c.	133	12.1	344
EBBPA	6.1	2.0	>30	-	n.c.	142	18.2	313
DPPO-EBPA	10.0	2.0	>30	-	n.c.	140	18.0	307
	15.0	3.0	9	25	V1	138	19.9	305
DOPO-EBPA	5.2	1.0	37	11	n.c.	146	16.6	314
	10.5	2.0	21	6	V1	143	18.4	309
	15.7	3.0	8	15	V1	140	18.5	306

Die mit den Melaminsalzen der ethylenverbrückten Phosphonsäuren erhaltenen Flammschutzergebnisse wurden, wie dies auch zuvor bei dem System DEN 438/D/F erfolgte, mit dem Referenz-FSM DOPO-O-MEL verglichen (Tabelle 4.23).^[231]

EBBPA-MEL-haltige Proben erreichten mit 2.5 wt%P eine V0-Klassifizierung. Proben mit einer Beladung entsprechend 2.0 wt%P verfehlten nur knapp die höchste Klassifizierung und wurden aufgrund der Summe aller Nachbrennzeiten von 60 s (50 s sind für V0 erlaubt) mit V1 bewertet.

Tabelle 4.23: Flammschutzergebnisse der Melaminsalze der ethylenverbrückten Phosphonsäuren in DGEBA/D/F.

FSM	FSM [wt%]	P [wt%]	t ₁ [s]	t ₂ [s]	UL94	T _g (DMA) [°C]	Char ₇₀₀ [wt%]	T ₉₅ [°C]
-	-	-	>30	-	n.c.	133	12.1	344
DOPO-O-MEL ^[231]	28.9	2.5	k.A.	k.A.	V0	137*	12†	k.A.
	26.0	2.25	k.A.	k.A.	V1	138*	12†	k.A.
EBBPA-MEL	18.0	2.5	1	1	V0	146*	17.7	259
	14.4	2.0	4	8	V1	146*	16.7	266
DPPO-EBPA-MEL	17.6	2.5	2	13	V1	142	15.8	282
	14.1	2.0	5	>30	n.c.	141	16.2	288
	10.6	1.5	>30	-	n.c.	142	15.4	305
DOPO-EBPA-MEL	18.2	2.5	11	10	V1	147	16.1	285
	14.5	2.0	>30	-	n.c.	148	15.7	301

*) T_g(DSC)

†) bei 900 °C

Die DOPO- und DPPO-Derivate erreichen auch mit der vorher festgelegten Startkonzentration von 2.5 wt%P nur eine V1-Klassifizierung. Ein brennendes Abtropfen wurde bei der Verwendung aller getesteten Verbindungen nicht festgestellt.

Wie die Verwendung der Ester und freien Phosphonsäuren führte auch die Zugabe der Phosphonsäuresalze zu einer T_g -Erhöhung im Vergleich zu reinem DGEBA/D/F, was auch hier auf eine zusätzliche Vernetzung hinweist. Von DOPO-O-MEL ist bereits bekannt, dass die Aminogruppen in der Lage sind, bei erhöhter Temperatur exotherm mit den Oxiran-Ringen des Harzes zu reagieren.^[213] Außerdem können durch die eingearbeiteten Salze zusätzliche Wasserstoffbrücken gebildet werden, was ebenfalls zu einer Erhöhung der Netzwerkdichte beitragen kann.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass gemäß UL94-Test die N-phosphorylierten Iminophosphorane in DEN 438/D/F besser wirken als die ethylenverbrückten Bisphosphorverbindungen. Vor allem DOPO-N=PPh₃ erreicht bei einer Beladung von nur 1.0 wt%P eine V0-Klassifizierung. Dies ist nicht nur die niedrigste Phosphorkonzentration, sondern bezüglich der FSM-Menge (7.9 wt%) auch die geringste Beladung, mit der im System DEN 438/D/F eine V0-Klassifizierung erreicht wurde. Die T_g wird nur geringfügig um 7 °C herabgesetzt. In DGEBA/D/F bewirkt das in der kondensierten Phase aktive Bisphosphonat EBBPE den besten Flammenschutz. Bei einer Beladung von nur 8.0 wt%, was 2.0 wt%P entspricht, wurde eine V0-Klassifizierung erreicht. Zudem wurde festgestellt, dass dieses FSM aufgrund einer durch Nachvernetzungen größeren Netzwerkdichte die T_g um 22 °C auf 151 °C im Vergleich zum reinen Harzsystem bei einer maximalen Härtungstemperatur von 190 °C erhöht.

4.3.4 Cone-kalorimetrische Untersuchungen

Um die Wirkung der Flammschutzmittel auf den Zersetzungsprozess besser erklären zu können, wurden Cone-kalorimetrische Untersuchungen gemäß der Norm ISO 5660-1:2015-03 durchgeführt. Es wurden je drei Prüfkörper (100 mm x 100 mm x 6 mm) mit einer Wärmestromdichte von 35 kW/m² untersucht, wodurch das Szenario eines Entstehungsbrandes abgebildet wird.^[232]

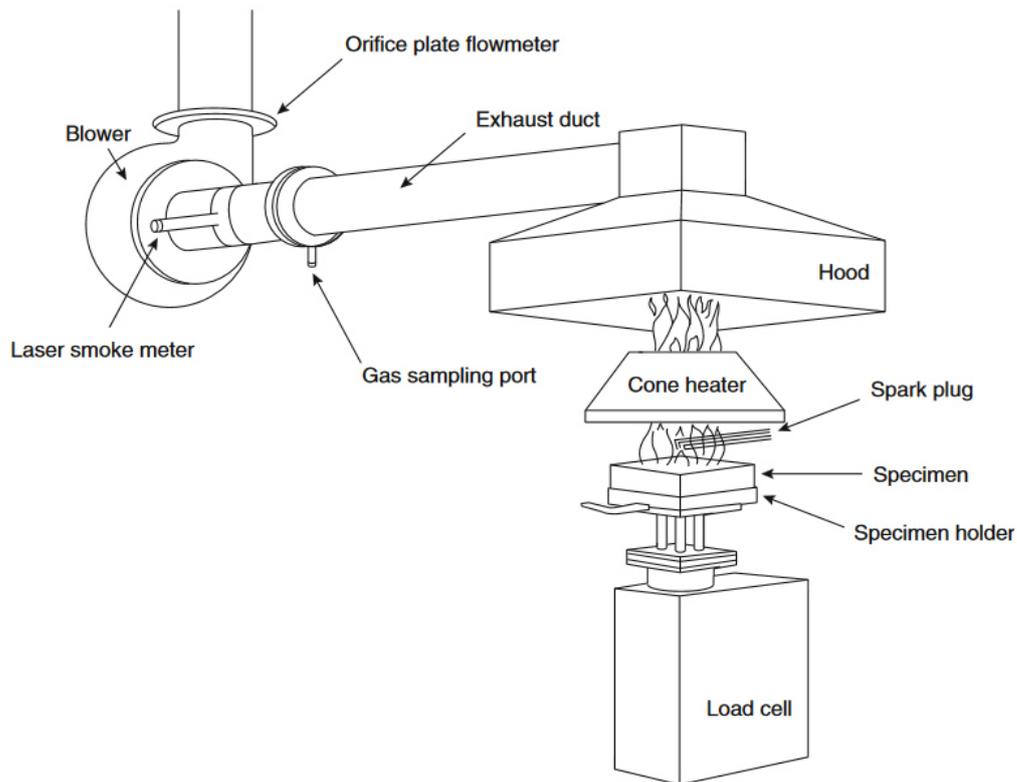


Abbildung 4.53: Schematischer Aufbau des Cone-Kalorimeters.^[233]

Der schematische Aufbau eines Cone-Kalorimeters ist in Abbildung 4.53 dargestellt. Im Gegensatz zu dem UL94-Test handelt es sich bei der Cone-Kalorimetrie um die Untersuchung eines erzwungenen Verbrennungsprozesses. Die Methode basiert auf der Tatsache, dass die Wärmeentwicklung während der Zersetzung von Materialien in den meisten Fällen direkt proportional zu dem Sauerstoffverbrauch ist (13.1 kJ/g O₂ mit einer Genauigkeit von ± 5 %).^[234] Der Probekörper wird einem kontrollierten Wärmestrom ausgesetzt, während der Gasfluss und seine Sauerstoffkonzentration sowie die Massenabnahme des Prüfkörpers gemessen werden (Abbildung 4.53). Zusätzlich kann die Konzentration zahlreicher Verbrennungsgase wie z.B. CO und CO₂ sowie die Rauchfreisetzung gemessen werden. Dadurch können mit einem Experiment zahlreiche Parameter simultan bestimmt werden.

Die wichtigsten dieser Parameter sind im Folgenden aufgeführt und werden anhand der im Rahmen dieser Arbeit an FSM-haltigen DGEBA/D/F- und DEN 438/D/F-Proben durchgeführten Messungen detailliert erläutert.

- T_{ig} Zeit bis zur Entzündung (*engl. time of ignition*)
- HRR Wärmefreisetzungsrate (*engl. heat release rate*)
- PHRR Maximum der Wärmefreisetzungsrate (*engl. peak of heat release rate*)
- av-HRR Mittlere Wärmefreisetzungsrate
- THR Totale Wärmeentwicklung (*engl. total heat release*)
- TSR Totale Rauchentwicklung (*engl. total smoke release*):
- av-EHC Mittlere effektive Verbrennungswärme (*engl. average effective heat of combustion*)
- av-COY Auf den Massenverlust normierter CO-Gehalt im Abgasstrom
- av-CO₂Y Auf den Massenverlust normierter CO₂-Gehalt im Abgasstrom

4.3.4.1 N-phosphorylierte Iminophosphorane

Die N-phosphorylierten Iminophosphorane DOPO-N=P(OPh)₃ und DOPO-N=PPh₃ wurden wegen ihrer unterschiedlichen Substituenten am zweiten Phosphoratom (Substituenten mit P-C- bzw. P-O-Bindung) für die Cone-kalorimetrischen Untersuchungen ausgewählt und so in die Systeme DGEBA/D/F sowie DEN 438/D/F eingearbeitet und ausgehärtet, dass sich ein Phosphorgehalt von je 2.5 wt% ergibt. Zum Vergleich wurden Prüfkörper mit den FSM DOPO, Triphenylphosphinoxid (OPPh₃) und Triphenylphosphat (OP(OPh)₃) untersucht, wobei ebenfalls eine Phosphorbeladung von je 2.5 wt% eingestellt wurde. Auch die FSM-freien EP-Systeme wurden zu diesem Zweck untersucht.

Das reine DGEBA/D/F-System entzündet sich nach 95 s und entwickelt eine THR von 147 MJ/m² (Tabelle 4.24). Die HRR steigt mit der Entzündung zunächst stark an und erreicht dann nach einem weiteren Anstieg ein Maximum (PHRR) bei 879 kW/m² (Abbildung 4.54). Solch ein Kurvenverlauf wurde von Scharrel et al. als typisch für wenig verkohlende Systeme (gasphasenaktiv) beschrieben.^[232] Diese Beobachtung korreliert mit den geringen Mengen thermostabiler Rückstände aus den TGA-Messungen des vorigen Kapitels.

Bei den flammgeschützten DGEBA/D/F-Systemen zeigten sich in Abhängigkeit des jeweils verwendeten FSM deutliche Unterschiede im Kurvenverlauf. Auffällig ist zunächst die deutlich reduzierte T_{ig} nach Zusatz von OP(OPh)₃ bzw. DOPO-N=P(OPh)₃. Diese wird von ursprünglich 95 s deutlich auf 70 bzw. 66 s herabgesetzt, was mit Hilfe des sauren

4. Ergebnisse und Diskussion

Charakters der Zersetzungsprodukte dieser FSM zu erklären ist, welche die Zersetzung der EP-Matrix beschleunigen.^[235] Die FSM OPPh₃ und DOPO dagegen setzten die T_{ig} weniger stark herab. DOPO-N=PPh₃ ergab keine Beeinflussung der T_{ig}.

Aus den Kurvenverläufen der HRR geht hervor, dass sich die Proben mit OP(OPh)₃ bzw. DOPO-N=P(OPh)₃ in einem weiteren Punkt deutlich von den übrigen unterscheiden. Die PHRR ist bei allen flammgeschützten Systemen zwar deutlich niedriger als bei dem ungeschützten System. Mit OP(OPh)₃ bzw. DOPO-N=P(OPh)₃ jedoch ist diese im Gegensatz zu den anderen Systemen schon bei der Entzündung erreicht, die HRR flacht dann aufgrund einer ausgeprägten Krustenbildung rasch wieder ab. Dieses Verhalten ist typisch für charbildende Systeme.^[232] Nach dem Aufplatzen des *chars* steigt die HRR zwischenzeitlich wieder an, wie die beiden Kurvenverläufe zeigen.

Tabelle 4.24: Zusammenfassung der Ergebnisse Cone-kalorimetrischer Messungen von DGEBA/D/F-Proben mit den N-phosphorylierten Iminophosphoranen DOPO-N=P(OPh)₃ und DOPO-N=PPh₃; Vergleichswerte für Proben mit DOPO, OP(OPh)₃ und OPPh₃; Phosphorgehalt jeweils 2.5 wt%; Strahlungsintensität 35 kW/m²; Die Summenparameter THR und TSR wurden bis zum Verlöschen der Flamme bestimmt.

FSM	T _{ig} [s]	PHRR [kW/m ²]	av-HRR [kW/m ²]	av-EHC [MJ/kg]	THR [MJ/m ²]	TSR [m ² /m ²]	av-COY [kg/kg]	av-CO ₂ Y [kg/kg]
-	95	879	326	22.5	147	5720	0.06	1.62
DOPO	83	531	163	15.7	96	7700	0.13	1.03
OP(OPh) ₃	70	340	102	20.2	117	4600	0.12	1.43
OPPh ₃	88	349	161	14.9	98	10310	0.14	0.96
DOPO-N=P(OPh) ₃	66	418	76	21.6	116	4000	0.11	1.46
DOPO-N=PPh ₃	96	427	148	15.9	98	8530	0.15	1.03

Konsequenterweise sind die durchschnittlichen Wärmefreisetzungsraten (av-HRR) bei diesen beiden Proben mit 31 % bzw. 23 % im Vergleich zu der des reinen DGEBA/D/F am geringsten.

Gänzlich unterschiedlich war das Brandverhalten der mit DOPO-N=PPh₃ bzw. DOPO oder OPPh₃ modifizierten Systeme. Die HRR geht nach der Entzündung nicht wie vorher beschrieben in ein Plateau über, sondern mündet stattdessen direkt in das Peakmaximum aufgrund der fehlenden Fähigkeit, eine schützende Verkohlungs-schicht zu bilden. Dies spiegelt sich auch in der höheren av-HRR wider, die im Fall von DOPO-N=PPh₃ mit 45 % des Referenzwertes näher bei der av-HRR der mit OPPh₃ oder DOPO modifizierten Systeme liegt, die beide 50 % des Referenzwertes erreichen.

Die Gesamtwärmeentwicklung (THR) beträgt für das reine DGEBA/D/F 147 MJ/m². Auch hier lassen sich die getesteten FSM in zwei Kategorien einteilen. Die FSM OP(OPh)₃ und

DOPO-N=P(OPh)₃ senken die THR auf 117 bzw. 116 MJ/m² und somit weniger stark als die übrigen FSM, die eine Reduktion auf 96-98 MJ/m² bewirken.

Mit Hilfe der durchschnittlichen effektiven Verbrennungswärme (av-EHC), welche aus dem Verhältnis von av-HRR und dem durchschnittlichen Massenverlust erhalten wird, kann der Verbrennungsgrad von Zersetzungsprodukten in der Gasphase ausgedrückt werden.^[235] Sie sinkt mit zunehmender Gasphasenaktivität des FSM.^[236] Die Cone-Untersuchungen ergaben, dass die FSM OP(OPh)₃ und DOPO-N=P(OPh)₃ die av-EHC um nur 10 % bzw. 4 % senken, während die übrigen FSM Reduzierungen zwischen 29 % und 34 % aufgrund von Flammvergiftung bewirken.

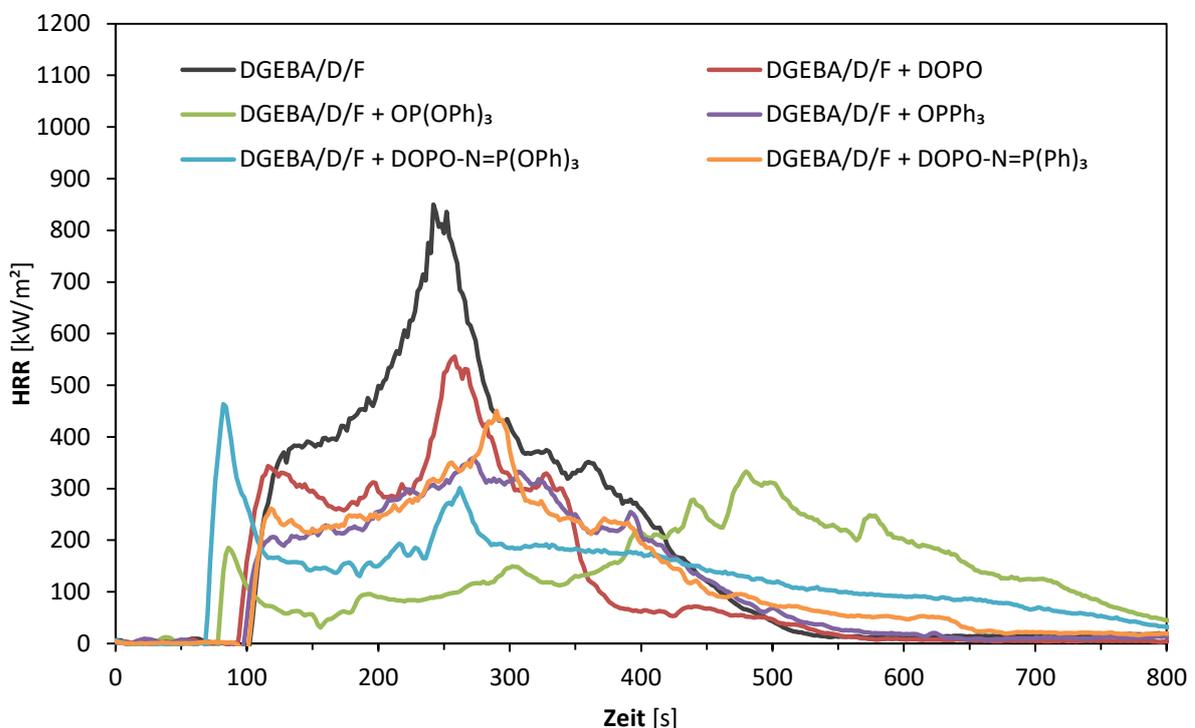


Abbildung 4.54: Zeitlicher Verlauf der Wärmefreisetzungsrate (HRR) von DGEBA/D/F-Proben mit den N-phosphorylierten Iminophosphoranen DOPO-N=P(OPh)₃ und DOPO-N=PPh₃; im Vergleich mit DOPO, OP(OPh)₃ und OPPh₃ in DGEBA/D/F; Phosphorgehalt jeweils 2.5 wt%; Strahlungsintensität 35 kW/m².

Des Weiteren ergeben auch die Werte für die totale Rauchentwicklung (TSR) weitere Indizien, die für eine Gasphasenaktivität von DOPO-N=PPh₃ sprechen. Aus Abbildung 4.55 ist ersichtlich, dass die TSR für DOPO-N=PPh₃ sowie OPPh₃ und DOPO im Vergleich zu der Probe ohne FSM höher sind, während Proben mit den FSM OP(OPh)₃ und DOPO-N=P(OPh)₃ weniger Rauch freisetzen.

Die ausgeprägte Reduktion der av-EHC und der simultane Anstieg der TSR erklären auch die Änderung der CO- bzw. CO₂-Emission.^[237,238] Aus Tabelle 4.24 geht hervor, dass die FSM enthaltenden Proben höhere av-COY-Werte und niedrigere av-CO₂Y-Werte als die reine DGEBA/D/F-Probe generierten. Dazu kommt, dass die CO₂Y-Werte von Proben

4. Ergebnisse und Diskussion

mit OPPh_3 , DOPO und DOPO-N=PPh_3 deutlich niedriger sind als von solchen mit OP(OPh)_3 und DOPO-N=P(OPh)_3 . Die COY-Werte verhalten sich folgerichtig invers. Dies zeigt eine signifikantere Wirkung von DOPO-N=PPh_3 in der Gasphase, da die Entstehung von weniger CO_2 und gleichzeitig mehr CO ein Nachweis für eine unvollständigere Verbrennung ist.

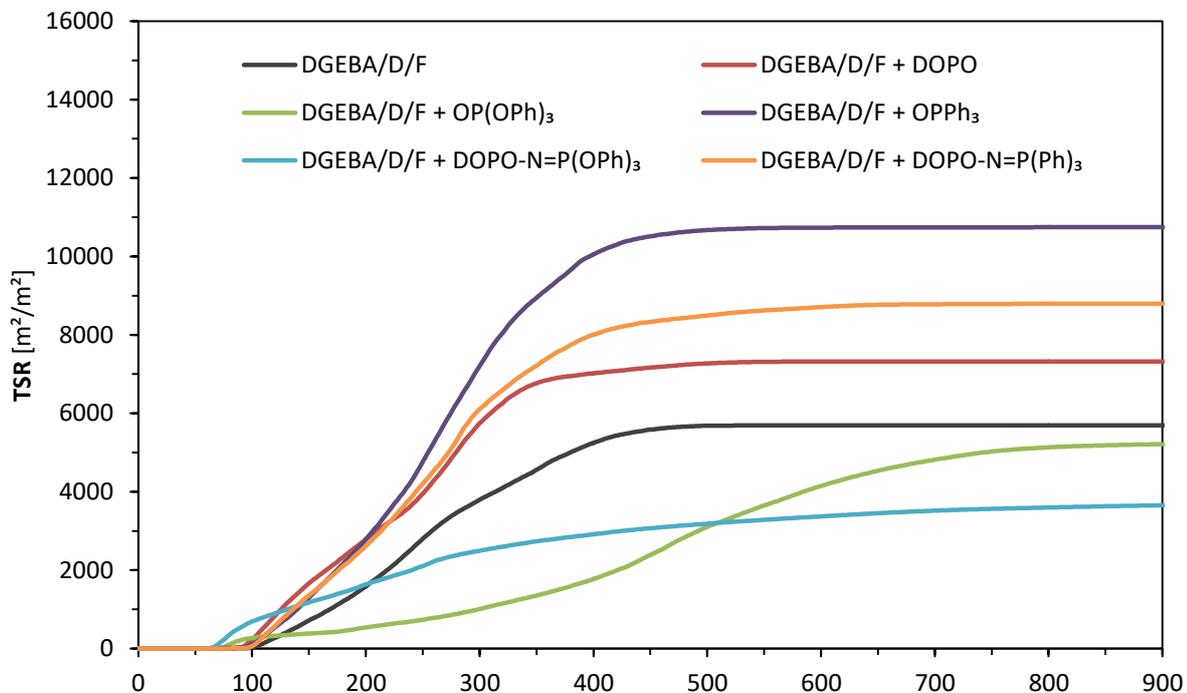


Abbildung 4.55: Zeitlicher Verlauf der totalen Rauchentwicklung (TSR) von DGEBA/D/F-Proben mit den N-phosphorylierten Iminophosphoranen DOPO-N=P(OPh)_3 und DOPO-N=PPh_3 ; im Vergleich mit DOPO, OP(OPh)_3 und OPPh_3 in DGEBA/D/F; Phosphorgehalt jeweils 2.5 wt%; Strahlungsintensität 35 kW/m^2 .

Die für das Harzsystem DEN 438/D/F erhaltene Messwerte sind in Tabelle 4.25 zusammengefasst. Die Zeit bis zur Entzündung T_{ig} betreffend, bewirken OP(OPh)_3 und DOPO-N=P(OPh)_3 analog zu dem DGEBA/D/F-System eine frühere Zersetzung des Harzes.

Ungeschütztes DEN 438/D/F hat die höchste PHRR (603 kW/m^2). Mit Hilfe von DOPO-N=P(OPh)_3 wird diese auf 57 % des Referenzwertes gesenkt, ähnlich wie mit OP(OPh)_3 , das eine Absenkung auf 60 % bewirkt (siehe auch Abbildung 4.56). Mit DOPO-N=PPh_3 erfolgt eine weitere Erniedrigung der PHRR auf 41 % des Referenzwertes in analoger Weise zu OPPh_3 , was eine Absenkung auf 49 % des Referenzwertes bewirkt. Auch bei den durchschnittlichen Wärmefreisetzungsraten (av-HRR) ist diese Zweiteilung offensichtlich. DEN 438/D/F-Proben mit DOPO-N=PPh_3 bzw. OPPh_3 einerseits und OP(OPh)_3 bzw. DOPO-N=P(OPh)_3 andererseits sind sich mit 85 % bzw. 68 % des Referenzwertes sehr ähnlich.

Tabelle 4.25: Zusammenfassung der Ergebnisse Cone-kalorimetrischer Messungen von DEN 438/D/F-Proben mit den N-phosphorylierten Iminophosphoranen DOPO-N=P(OPh)_3 und DOPO-N=PPh_3 ; Vergleichswerte für Proben mit DOPO , OP(OPh)_3 und OPPh_3 ; Phosphorgehalt jeweils 2.5 wt%; Strahlungsintensität 35 kW/m²; Die Summenparameter THR und TSR wurden bis 1790 s bestimmt.

FSM	T_{ig} [s]	PHRR [kW/m ²]	av-HRR [kW/m ²]	av-EHC [MJ/kg]	THR [MJ/m ²]	TSR [m ² /m ²]	av-COY [kg/kg]	av-CO ₂ Y [kg/kg]
-	125	603	94	24.2	156	2910	0.19	2.35
DOPO	99	433	62	17.3	105	5330	0.29	1.75
OP(OPh)_3	71	364	64	20.5	110	3750	0.20	2.08
OPPh_3	94	293	82	19.7	139	6840	0.34	1.65
DOPO- N=P(OPh)_3	77	343	64	20.4	110	3780	0.20	1.97
DOPO-N= PPh_3	98	249	79	19.9	133	5060	0.32	1.73

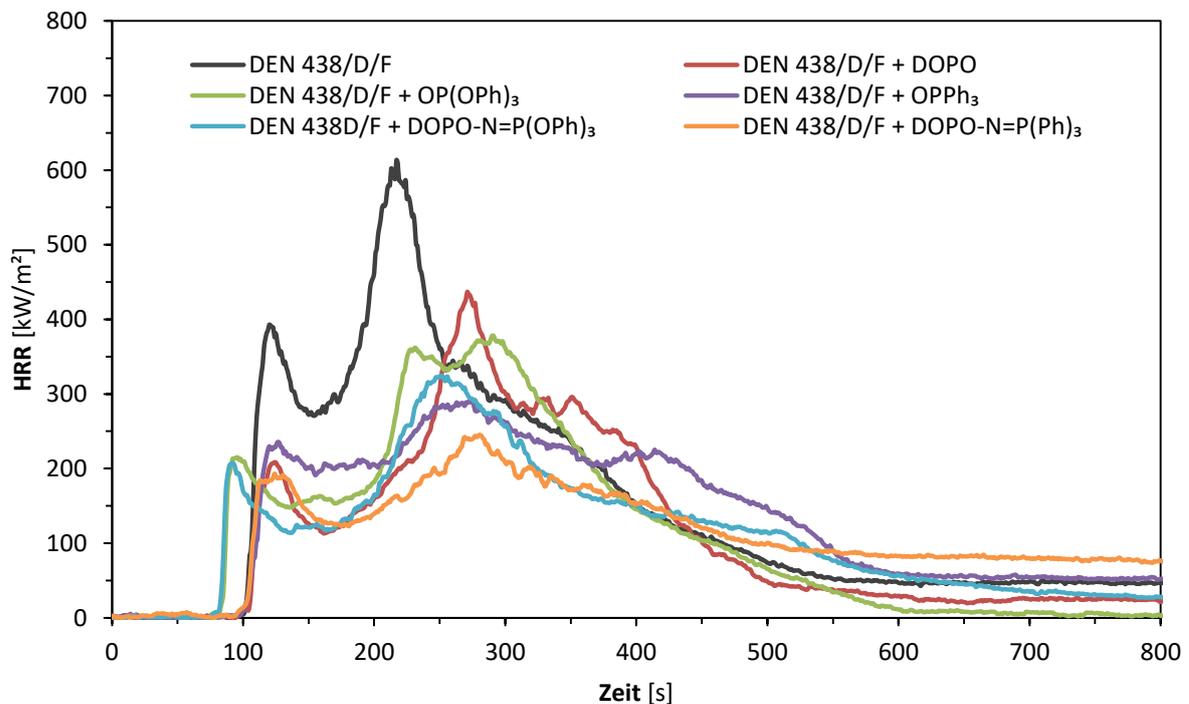


Abbildung 4.56: Zeitlicher Verlauf der Wärmefreisetzungsrate (HRR) von DEN 438/D/F-Proben mit den N-phosphorylierten Iminophosphoranen DOPO-N=P(OPh)_3 und DOPO-N=PPh_3 (Proben **2e** und **2f**); im Vergleich mit DOPO (**2b**), OP(OPh)_3 und OPPh_3 in DEN 438/D/F; Phosphorgehalt jeweils 2.5 wt%; Strahlungsintensität 35 kW/m².

Die Gesamtwärmeentwicklungen THR bei Verwendung von OPPh_3 bzw. DOPO-N=PPh_3 sind mit 139 bzw. 133 MJ/m² sehr hoch. Außerdem haben diese Proben mit durchschnittlich 1310 bzw. 1550 s die mit Abstand längste Branddauer. Bei einem bereits fortgeschrittenen Brand sind die gebildeten Radikale offensichtlich nicht effektiv genug, um ein Selbstverlöschen zu bewirken. Bei Verwendung von DOPO , OP(OPh)_3 oder DOPO-N=P(OPh)_3 beträgt die THR lediglich 105-110 MJ/m². DOPO bewirkt mit durch-

4. Ergebnisse und Diskussion

schnittlich 509 s die kürzesten Brandzeiten gefolgt von $\text{OP}(\text{OPh})_3$ und $\text{DOPO-N}=\text{P}(\text{OPh})_3$ mit 635 bzw. 837 s. Die durchschnittlichen effektiven Verbrennungswärmen (av-EHC), ein Maß für die Gasphasenaktivität, sind bei der Verwendung von $\text{OP}(\text{OPh})_3$ und $\text{DOPO-N}=\text{P}(\text{OPh})_3$ auf einem ähnlichen Niveau von 20.5 bzw. 20.4 MJ/kg. OPPh_3 bzw. $\text{DOPO-N}=\text{PPh}_3$ bewirken mit 19.7 bzw. 19.9 MJ/kg eine niedrigere av-EHC, während DOPO eine Erniedrigung auf 17.3 MJ/kg bewirkt. Ein weiterer wichtiger Parameter für die Gasphasenaktivität stellt die totale Rauchentwicklung (TSR) dar. Alle FSM bewirken eine höhere Rauchentwicklung als das reine Harz (siehe auch Abbildung 4.57). Bei den flammgeschützten Harzen bewirken $\text{OP}(\text{OPh})_3$ und $\text{DOPO-N}=\text{P}(\text{OPh})_3$ je die geringste Rauchfreisetzung, während hingegen die Verwendung von $\text{DOPO-N}=\text{PPh}_3$ bzw. DOPO, vor allem jedoch von OPPh_3 hohe Rauchfreisetzungen bewirken.

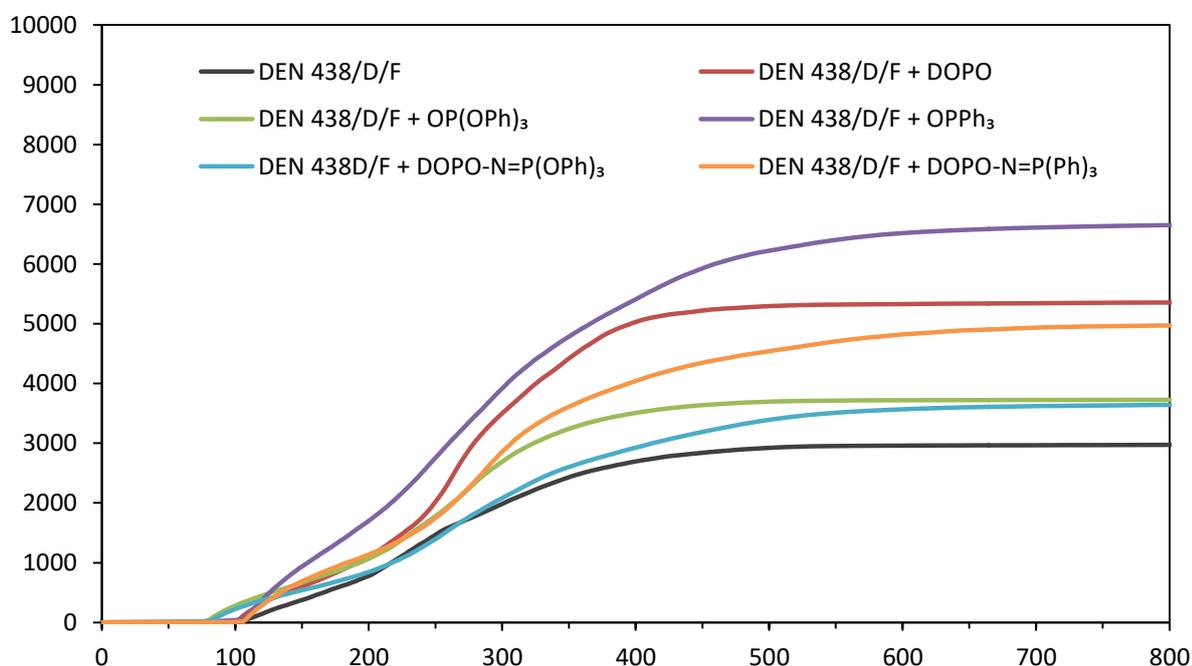


Abbildung 4.57: Zeitlicher Verlauf der totalen Rauchentwicklung (TSR) von DEN 438/D/F-Proben mit den N-phosphorylierten Iminophosphoranen $\text{DOPO-N}=\text{P}(\text{OPh})_3$ und $\text{DOPO-N}=\text{PPh}_3$ (Proben **2e** und **2f**); im Vergleich mit DOPO (**2b**), $\text{OP}(\text{OPh})_3$ und OPPh_3 in DEN 438/D/F; Phosphorgehalt jeweils 2.5 wt%; Strahlungssintensität 35 kW/m².

Dies spiegelt sich auch in den CO - bzw. CO_2 -Emissionen wider. Die stark erhöhten CO - und gleichzeitig erniedrigten CO_2 -Werte bei der Verwendung von OPPh_3 bzw. $\text{DOPO-N}=\text{PPh}_3$ sind ein Nachweis für eine unvollständigere Verbrennung und eine ausgeprägtere Wirkung dieser FSM in der Gasphase.

Die Cone-kalorimetrischen Untersuchungen der N-phosphorylierten Iminophosphorane zeigten eindeutig, dass $\text{DOPO-N}=\text{PPh}_3$ aufgrund der niedrigen EHC, der hohen TSR und einer niedrigen CO_2 -Produktion vorwiegend in der Gasphase aktiv ist, während sich DO-

PO-N=P(OPh)₃ völlig konträr verhält und daher hauptsächlich in der kondensierten Phase aktiv ist, was nicht zuletzt auch aus der hohen Menge an *char* zu schließen ist. Das ist auch schlüssig, da DOPO-N=PPh₃ Phosphor mit P-C-Bindungen enthält, wogegen DOPO-N=P(OPh)₃ P-O-Bindungen beinhaltet. Desweiteren können die Ergebnisse der eigenen und bereits aus der Literatur bekannten UL94V-Tests bestätigt werden, wonach DGEBA/D/F besser durch in der kondensierten Phase aktive FSM geschützt werden kann, während in der Gasphase aktive FSM in DEN 438/D/F vorteilhaft sind.^[42]

4.3.4.2 Ethylenverbrückte Bisphosphorverbindungen

Die ethylenverbrückten Bisphosphorverbindungen DOPO-EBPE, EBBPE und DPPO-EBPE wurden ebenfalls in die EP-Systeme DGEBA/D/F sowie DEN 438/D/F mit einem Phosphorgehalt von je 2.5 wt% eingearbeitet und mittels Cone-Kalorimeter untersucht.

Zunächst werden die Ergebnisse der ethylenverbrückten Bisphosphorverbindungen in dem EP-System DGEBA/D/F diskutiert und mit DOPO sowie dem reinen EP-Harz verglichen.

Wie Tabelle 4.26 zu entnehmen ist, ist die Zeit bis zur Entzündung T_{ig} bei den je mit DOPO-EBPE, EBBPE und DPPO-EBPE versetzten Proben mit ca. 78 s signifikant kürzer als die der reinen DGEBA/D/F-Probe, die erst nach 95 s entzündet wurde. Die nur DOPO enthaltende Probe liegt mit einer T_{ig} von 83 s dazwischen. Bemerkenswert ist hier, dass T_{ig} vom Substitutionsmuster der Phosphonate unabhängig ist.

Tabelle 4.26: Zusammenfassung der Ergebnisse Cone-kalorimetrischer Messungen von DGEBA/D/F-Proben mit den ethylenverbrückten Bisphosphorverbindungen EBBPE (**1g**), DOPO-EBPE (**1h**) und DPPO-EBPE (**1i**) sowie Vergleichswerte mit DOPO (**1b**); Phosphorgehalt jeweils 2.5 wt%; Strahlungsintensität 35 kW/m²; Die Summenparameter THR und TSR wurden bis zum Verlöschen der Flamme bestimmt.

FSM	T_{ig} [s]	PHRR [kW/m ²]	av-HRR [kW/m ²]	av-EHC [MJ/kg]	THR [MJ/m ²]	TSR [m ² /m ²]	av-COY [kg/kg]	av-CO ₂ Y [kg/kg]
-	95	879	326	22.5	147	5720	0.06	1.62
DOPO	83	531	163	15.7	96	7700	0.13	1.03
EBBPE	77	268	38	13.4	59	2160	0.07	0.99
DOPO-EBPE	78	404	162	19.6	119	6290	0.09	1.37
DPPO-EBPE	78	336	119	22.2	117	4380	0.11	1.43

Die Kurvenverläufe der HRR in Abbildung 4.58 zeigen für die mit den ethylenverbrückten Bisphosphorverbindungen modifizierten Harzplatten ein sehr ähnliches Brandverhalten, das sich von der mit DOPO modifizierten sowie der reinen DGEBA/D/F-Probe unterscheidet. Die Kurven zeigen, dass die ethylenverbrückten Bisphosphorverbindungen

4. Ergebnisse und Diskussion

zwar eine raschere Entzündung bewirken, aber die Wärmefreisetzung aufgrund der Bildung einer schützenden Kohlenstoffschicht rasch wieder erniedrigen. Dieser Effekt ist bei Proben mit EBBPE besonders ausgeprägt. Sie quollen stark auf und bildeten dabei eine sehr gut isolierende Schutzschicht. Nach dem Erreichen der PHRR (nach etwa 2.5 min) wurden nur noch kleine Flammen auf der Oberfläche festgestellt, die nach etwa 4 min sogar gänzlich verloschen. Vereinzelt kam es zu einem Aufbrechen des *chars* und der Entzündung von entweichenden Gasen, die sich unter der verkrusteten Oberfläche gebildet hatten. Dies führte zu erneuten kurzzeitigen Anstiegen der HRR.

Die PHRR wird durch die Modifizierung mit DOPO-EBPE bzw. DPPO-EBPE um 54 % bzw. 62 % reduziert und mit EBBPE sogar um 70 %. Mit Letzerem ist die durchschnittliche Wärmefreisetzungsrate *av-HRR* aufgrund der Entstehung der sehr gut isolierenden *chars* mit nur 28 kW/m² sogar um 88 % geringer als bei der reinen DGEBA/D/F-Probe. DOPO-EBPE und EBBPE bewirken je eine um 50 % niedrigere und DPPO-EBPE eine um 63 % niedrigere *av-HRR*.

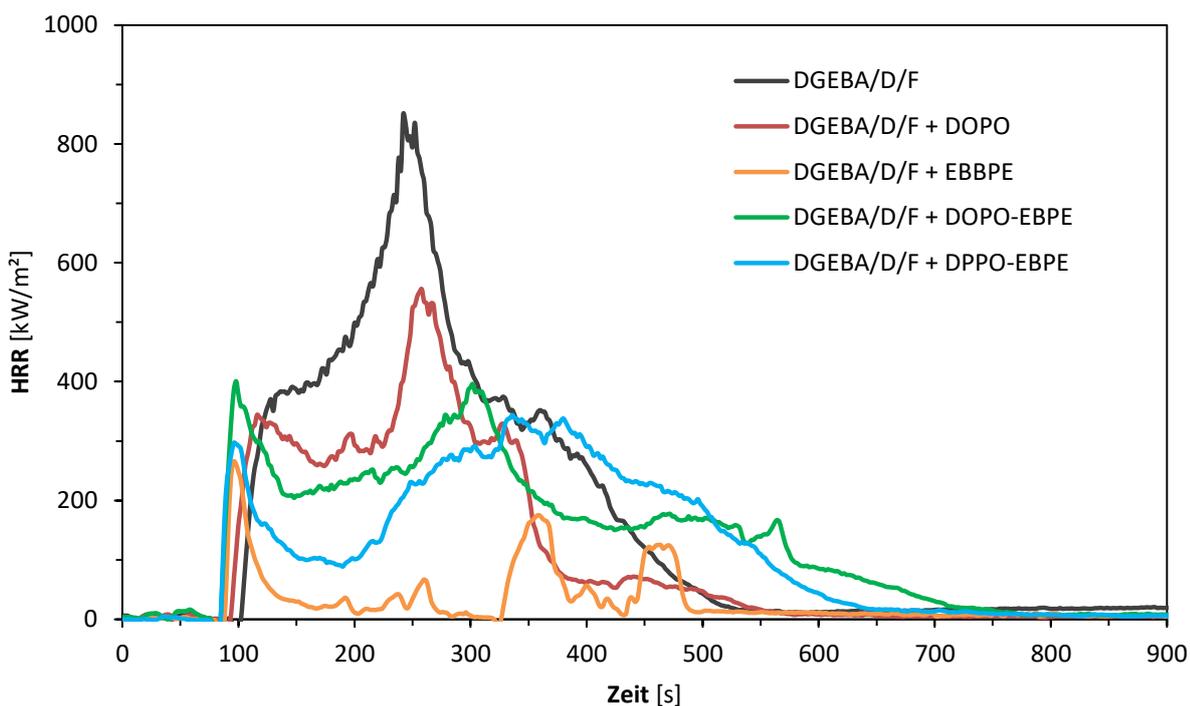


Abbildung 4.58: Wärmefreisetzungsrate (HRR) von DGEBA/D/F-Proben mit den ethylenverbrückten Bisphosphorverbindungen EBBPE (1g), DOPO-EBPE (1h) und DPPO-EBPE (1i) sowie der Vergleichswert mit DOPO (1b); Phosphorgehalt jeweils 2.5 wt%; Strahlungsintensität 35 kW/m².

Die Gesamtwärmeentwicklung (THR) beträgt für das reine DGEBA/D/F 147 MJ/m². Im Vergleich der FSM enthaltenden Proben sticht EBBPE mit einer extrem geringen THR von 59 MJ/m² hervor. Wie im UL94V-Test zeigt es auch hier die besten Flammseigenschaften. Die THR der mit DOPO-EBPE und DPPO-EBPE modifizierten Prüfkörper be-

tragen 119 MJ/m^2 bzw. 117 MJ/m^2 und liegen nur wenig über der THR von DOPO mit 96 MJ/m^2 .

Der zeitliche Verlauf der totalen Rauchentwicklung ist in Abbildung 4.59 dargestellt und zeigt, dass die Verwendung von DOPO und DOPO-EBPE zu einer im Vergleich zu dem unmodifizierten DGEBA/D/F ($5720 \text{ m}^2/\text{m}^2$) zu einer erhöhten Rauchproduktion führen (7700 bzw. $6290 \text{ m}^2/\text{m}^2$). In Kombination mit den deutlich erhöhten CO-Werten spricht dies für eine Aktivität dieser FSM in der Gasphase.

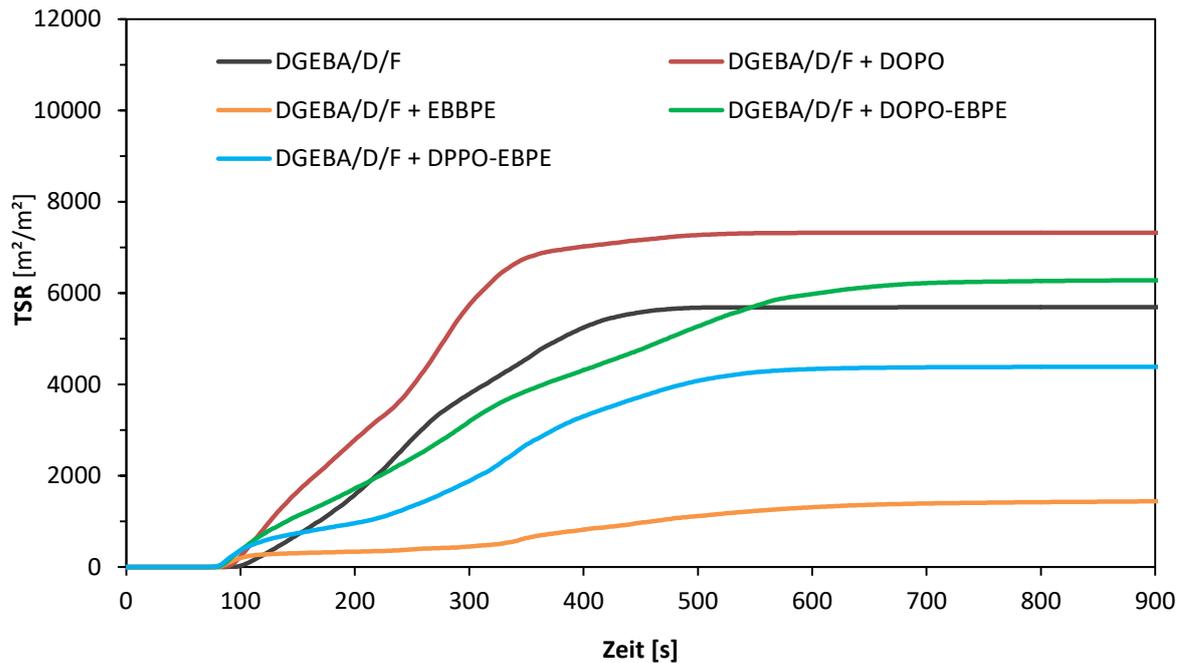


Abbildung 4.59: Totale Rauchentwicklung (TSR) der DGEBA/D/F-Proben mit den ethylenverbrückten Bisphosphorverbindungen EBBPE (**1g**), DOPO-EBPE (**1h**), und DPPO-EBPE (**1i**) sowie der Vergleichswert mit DOPO (**1b**); Phosphorgehalt jeweils 2.5 wt%; Strahlungsintensität 35 kW/m^2 .

Bei DPPO-EBPE ist die TSR mit $4380 \text{ m}^2/\text{m}^2$ im Vergleich zur reinen DGEBA/D/F-Probe leicht reduziert und zusätzlich ist ein Anstieg des *chars* von 16.3 wt% auf 18.1 wt% zu verzeichnen (vgl. Tabelle 4.21). Dies deutet auf einen zusätzlichen Effekt von DPPO-EBPE in der kondensierten Phase hin. Diese These wird durch die mit 22.2 MJ/kg im Vergleich zu DOPO und DOPO-EBPE (15.7 bzw. 19.6 MJ/kg) sehr hohe av-EHC gestützt. Der ungewöhnlich niedrige Wert von 13.4 MJ/kg für EBBPE ist nicht vergleichbar, da die Massenabnahme, die in die Berechnung von av-EHC eingeht, aufgrund der sehr starken Aufquellung und dem daraus resultierenden Kontakt mit dem Heizkegel nach ca. 5 min nicht mehr korrekt gemessen werden konnte.

Wie bei den modifizierten DGEBA/D/F-Prüfkörpern variiert die Zeit bis zur Entzündung T_{ig} unter den modifizierten DEN 438/D/F-Prüfkörpern kaum (Tabelle 4.27). Beträgt diese

4. Ergebnisse und Diskussion

für reines DEN 438/D/F nach 125 s, sind es bei den mit den verbrückten Bisphosphorverbindungen modifizierten Prüfkörpern 87-99 s.

Tabelle 4.27: Zusammenfassung der Ergebnisse Cone-kalorimetrischer Messungen von DEN 438/D/F-Proben mit den ethylenverbrückten Bisphosphorverbindungen EBBPE (**1g**), DOPO-EBPE (**1h**) und DPPO-EBPE (**1i**) sowie der Vergleichswert mit DOPO (**1b**); Phosphorgehalt jeweils 2.5 wt%; Strahlungsintensität 35 kW/m²; Die Summenparameter THR und TSR wurden bis 1790 s bestimmt.

	T _{ig} [s]	PHRR [kW/m ²]	av-HRR [kW/m ²]	av-EHC [MJ/kg]	THR [MJ/m ²]	TSR [m ² /m ²]	av-COY [kg/kg]	av-CO ₂ Y [kg/kg]
-	125	603	94	24.2	156	2910	0.19	2.35
DOPO	99	433	62	17.3	105	5330	0.29	1.75
EBBPE	90	398	68	23.6	116	2640	0.16	2.16
DOPO-EBPE	87	308	78	20.1	108	3710	0.21	1.93
DPPO-EBPE	95	321	64	19.8	108	3880	0.22	2.03

Die maximale Wärmefreisetzungsrate (PHRR) kann durch DOPO-EBPE und DPPO-EBPE auf 51 bzw. 53 % des Ausgangswertes von reinem DEN 438/D/F gesenkt werden (Abbildung 4.60). Das Bisphosphonat EBBPE bewirkt eine Reduktion auf 66 %.

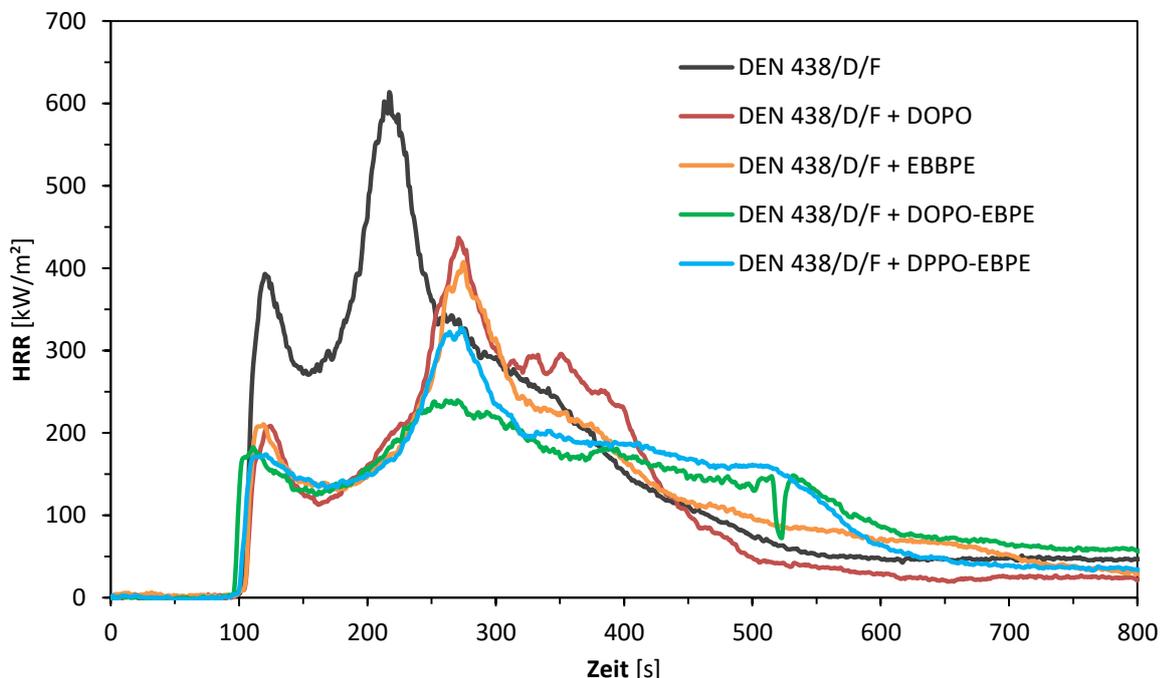


Abbildung 4.60: Wärmefreisetzungsrate (HRR) von DEN 438/D/F-Proben mit den ethylenverbrückten Bisphosphorverbindungen EBBPE (**2g**), DOPO-EBPE (**2h**) und DPPO-EBPE (**2i**) sowie der Vergleichswert mit DOPO (**2b**); Phosphorgehalt jeweils 2.5 wt%; Strahlungsintensität 35 kW/m².

Die Gesamtwärmefreisetzung (THR) sinkt mit DOPO-EBPE bzw. DPPO-EBPE und DOPO von 156 MJ/m² für reines DEN 438/D/F auf 105-108 MJ/m². EBBPE reduziert die THR le-

diglich auf 116 MJ/m^2 . Auch bei Betrachtung der durchschnittlichen effektiven Verbrennungswärme (av-EHC) unterscheidet sich das mit EBBPE modifizierte Harzsystem von den mit DOPO-EBPE bzw. DPPO-EBPE modifizierten Proben. Letztere bewirken eine deutliche Reduktion von 24.2 MJ/kg auf 20.1 bzw. 19.8 MJ/kg während EBBPE mit 23.6 MJ/kg kaum eine Änderung hervorruft. Dies ist ein Zeichen für einen geringen Verbrennungsgrad der Zersetzungsprodukte in der Gasphase bei den DOPO-EBPE bzw. DPPO-EBPE modifizierten Proben. Dies spiegelt sich auch in den Werten für die CO- bzw. CO_2 -Freisetzung sowie der Rauchfreisetzung (TSR) wider. DOPO-EBPE und DPPO-EBPE sowie das gasphasenaktive DOPO bewirken eine starke Rauchentwicklung (Abbildung 4.61) und hohe CO-Werte. In DEN 438/D/F führt EBBPE hingegen zu einer geringeren Rauchfreisetzung als reines DEN 438/D/F sowie zu niedrigeren CO- bzw. höheren CO_2 -Werten, was insgesamt für eine geringere Aktivität in der Gasphase spricht.

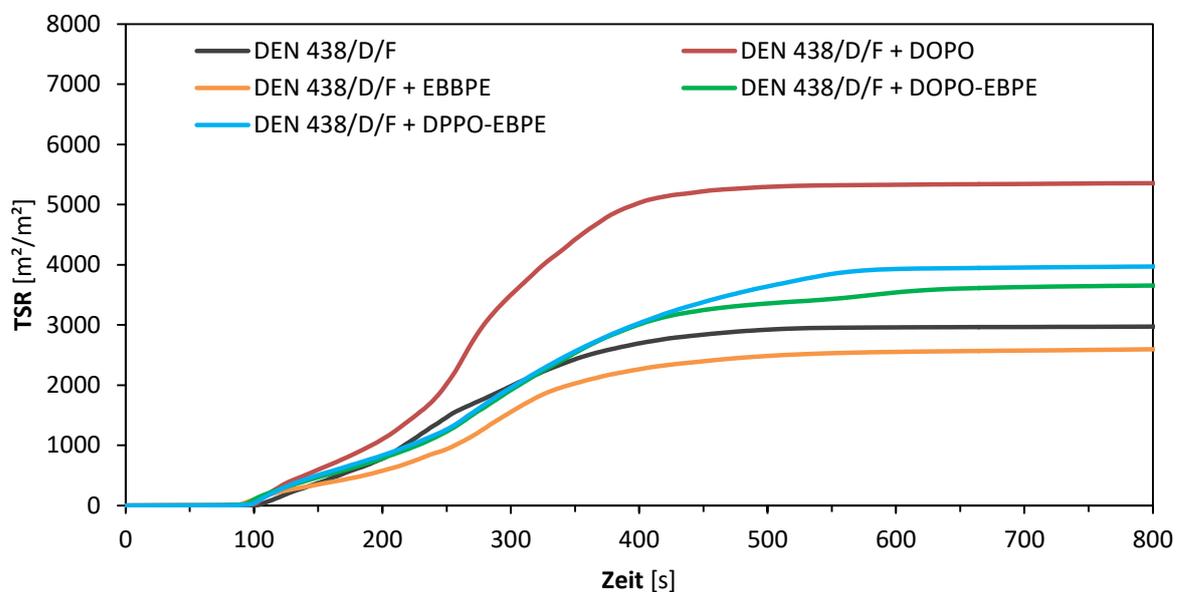


Abbildung 4.61: Totale Rauchentwicklung (TSR) der DEN 438/D/F-Proben mit den ethylenverbrückten Bisphosphorverbindungen EBBPE (**2g**), DOPO-EBPE (**2h**), und DPPO-EBPE (**2i**) sowie der Vergleichswert mit DOPO (**2b**); Phosphorgehalt jeweils 2.5 wt%; Strahlungsintensität 35 kW/m^2 .

Abschließend lässt sich festhalten, dass die Ergebnisse der Cone-kalorimetrischen Untersuchungen die aus dem UL94V-Test erhaltenen Erkenntnisse bestätigen und mit diesen gut korrelieren. Das Iminophosphoran $\text{DOPO-N}=\text{P}(\text{OPh})_3$ führt zu einer ausgesprochenen Bildung von *char* und wirkt in DGEBA/D/F in beiden Tests besser als $\text{DOPO-N}=\text{PPh}_3$, während in DEN 438/D/F ein umgekehrter Effekt zu beobachten ist.

Unter den ethylenverbrückten Phosphonsäureestern wird DGEBA/D/F durch EBBPE mit Abstand am besten flammhemmend modifiziert. Prüfkörper mit diesem FSM schneiden sowohl im UL94V-Test als auch im Cone-Kalorimeter besser ab als jene mit den gemisch-

4. Ergebnisse und Diskussion

ten Bisphosphorverbindungen DOPO-EBPE oder DPPO-EBPE. In DEN 438/D/F sind letztere dem EBBPE überlegen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden Synthesewege zur Erzeugung phosphororganischer Verbindungen aufgezeigt, die mindestens zwei über Stickstoff- oder Ethylenbrücken miteinander verknüpfte Phosphoratome enthalten und als reaktive oder additive Flammschutzmittel in Epoxidharzen geeignet sind. Vorzugsweise enthalten diese Verbindungen Phosphoratome mit unterschiedlicher chemischer Umgebung, so dass Struktur-Eigenschafts-Beziehungen hinsichtlich des Einflusses des Substitutionsmusters auf die Flammschutz- und ausgewählte Materialeigenschaften der mit diesen Substanzen modifizierten Epoxidharze untersucht werden konnten.

Zunächst wurde 9,10-Dihydro-10-oxa-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) in einer modifizierten Atherton-Todd-Reaktion in das bisher nicht in der Literatur beschriebene Phosphorylazid DOPO-N₃ überführt.

Im Folgenden erwies sich die Staudinger-Reaktion als ein vielseitiger Reaktionsweg zur Synthese von N-phosphorylierten Iminophosphoranen, über welchen ausgehend von DOPO-N₃ bzw. Diphenylphosphorylazid mittels Reaktion mit trivalenten Phosphorverbindungen sechs an den Phosphoratomen unterschiedlich substituierte potentielle Flammschutzmittel hergestellt wurden. Die Versuche zeigten, dass diese Synthesestrategie eine zielgerichtete Darstellung potentieller Flammschutzmittel mit maßgeschneiderten Strukturparametern erlaubt, die an die jeweiligen Anforderungen eines konkreten Polymers angepasst sind. Somit eröffnet sich die Möglichkeit, Struktur-Eigenschaftsbeziehungen festzustellen, die für zukünftige Entwicklungen wichtig sind. Ein Vergleich der Bindungsparameter in den Molekülstrukturen von DOPO-N=P(OPh)₃, DOPO-N=PPh₃ und [DOPO-N=PPh₂CH₂]₂ mit bereits literaturbekannten Iminophosphoranen zeigte folgenden Zusammenhang zwischen der Größe der P1-N-P2-Winkel und den P-N-Bindungslängen: Es ist mit zunehmenden Winkeln eine fortschreitende Assimilierung der beiden P-N-Bindungslängen zu beobachten.

Hinsichtlich der thermischen Stabilität wurde bestätigt, dass kohlenstoffsubstituierte N-phosphorylierte Iminophosphorane wie z.B. DOPO-N=PPh₃ thermisch stabiler sind als deren P-O-substituierten Analoga wie z.B. DOPO-N=P(OPh)₃. Diese Korrelation geht einher mit größeren P1-N-P2-Winkeln und einer damit verbundenen zunehmenden Angleichung der P-N-Bindungslängen, was durch einen zunehmenden Grad an Delokalisierung der Elektronen und damit einer zunehmenden thermischen Stabilisierung des Moleküls zu erklären ist.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen gelang es, das Anwendungsspektrum des Phosphorylazides DOPO-N₃ auf die Reaktion mit den pentavalenten Phosphorverbindungen DOPO, Diphenylphosphinoxid (DPPO) und 5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaphosphinan-2-oxid (DDPO) zu Imidodiphosphorverbindungen zu erweitern. Hierbei stellte sich heraus, dass die Reaktion erst unter modifizierten Staudingerbedingungen ablief, d.h. die Verwendung einer Hilfsbase erwies sich als notwendig. Hinweise aus der Literatur legen eine Verschiebung des Tautomerengleichgewichts bei Anwesenheit einer Hilfsbase hin zu der entsprechenden trivalenten Spezies nahe. Auf diese Weise wurden die Imidodiphosphorverbindungen DOPO-NH-DOPO sowie DOPO-NH-DDPO erfolgreich hergestellt. Im Fall von DOPO-NH-DOPO ergab die Röntgenkristallstrukturanalyse eindeutig das Vorliegen einer NH-Funktion.

Des Weiteren wurde gezeigt, dass sich DOPO-NH-DOPO mittels NaOH in Methanol deprotonieren und anschließend mit Zn(NO₃)₂ zu einem Zinksalz umsetzen lässt. Die analytischen Daten dieses Zinksalzes legen das Vorliegen des einkernigen Zinkkomplexes Zn[DOPO-N-DOPO]₂ nahe.

Thermogravimetrische Analysen ergaben eine zunehmende thermische Stabilität in der Reihenfolge DOPO-NH-DDPO < DOPO-NH-DOPO < Zn[DOPO-N-DOPO]₂.

Weitere asymmetrisch substituierte Bisphosphorverbindungen wurden mit Hilfe der Phospha-Michael-Addition von DOPO, Diphenylphosphinoxid (DPPO) und Dimethylphosphit an Vinylphosphonsäuredimethylester dargestellt. Die zunächst erhaltenen ethylenverbrückten Phosphonsäureester wurden zu den freien Phosphonsäuren hydrolysiert und diese anschließend zu Melaminsalzen umgesetzt. Mit Ausnahme des Melaminsalzes von DPPO-EBPA wurden die Molekülstrukturen aller ethylenverbrückter Bisphosphorverbindungen mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Die thermischen Eigenschaften dieser neun Verbindungen wurden eingehend untersucht.

Die Reaktivität der dargestellten Bisphosphorverbindungen gegenüber Epoxidharzen und Harz/Härter-Systemen wurde kalorimetrisch mit dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht und in einigen Fällen ergänzende Untersuchungen mittels py-GC-MS, EGA-FTIR und NMR durchgeführt. Bei diesen Untersuchungen wurde festgestellt, dass einige der in dieser Arbeit synthetisierten Substanzen reaktiv in Epoxidharzsysteme eingearbeitet werden können (z.B. alle ethylenverbrückten Bisphosphorverbindungen, die Iminophosphorane DOPO-N=P(OMe)₃ und DOPO-N=P(OPh)₃ sowie die Imidodiphosphorverbindung DOPO-NH-DOPO).

Die Untersuchung und die Klassifizierung des Flammverhalten der Verbindungen erfolgten zunächst anhand des UL94V-Tests der Underwriter Laboratories. Hierzu wurden die Verbindungen in folgende strukturell sehr unterschiedliche Epoxidharzsysteme eingearbeitet: DGEBA/D/F und DEN 438/D/F.

Aus vorherigen Studien war bereits bekannt, dass für einen effektiven Flammschutz des Systems DGEBA/D/F Flammenschutzmittel mit ausgeprägter Wirkung in der kondensierten Phase erforderlich sind, wogegen im System DEN 438/D/F vorwiegend gasphasenaktive Flammenschutzmittel notwendig sind. Die UL94V-Brandtests dieser Arbeit bestätigten prinzipiell diesen Zusammenhang. Sie ergaben, dass die DOPO-stämmigen N-phosphorylierten Iminophosphorane vor allem in dem Harzsystem DEN 438/D/F einen ausgezeichneten Flammschutz bewirken. Allen voran erreichte DOPO-N=PPh₃ aufgrund seiner primären Gasphasenaktivität bei einer Beladung von nur 1.0 wt%P (7.9 wt% FSM) die wichtige V0-Klassifizierung und zeigte somit in diesem Harzsystem eine bessere Flammwirkung als sämtliche Referenzverbindungen. Lediglich für die in einem zusätzlichen Präformulierungsschritt einzuarbeitende EBBPA wurde eine noch geringere Gesamtbeladung von 7.7 wt% benötigt, was jedoch aufgrund ihrer vergleichsweise sehr geringen molekularen Masse einem mit 2.5 wt% wesentlich höheren Phosphoranteil entspricht. Der ebenfalls sehr phosphorreiche EBBPE lieferte in DGEBA bei einer Beladung von nur 2.0 wt%P (8.0 wt% FSM) aufgrund seiner primären Aktivität in der kondensierten Phase eine V0-Klassifizierung. Hinsichtlich des Flammschutzes schneidet hier das beste N-phosphorylierte Iminophosphoran DOPO-N=P(OMe)₃ mit einer zum Erreichen der V0-Klassifizierung notwendigen Grenzbeladung von 2.5 wt%P (14.3 wt% FSM) etwas schlechter als die Referenz R-(DDP-O)₂ mit 2.0 wt%P bzw. 13.1 wt% FSM ab.

Einen tieferen Einblick in den Wirkmechanismus ergaben Cone-kalorimetrische Untersuchungen, die an beiden Harz-Systemen DGEBA/D/F und DEN 438/D/F durchgeführt wurden. Das Iminophosphoran DOPO-N=P(OPh)₃ bewirkte eine ausgesprochen starke Bildung von *char*, DOPO-N=PPh₃ zeichnete sich erwartungsgemäß durch eine höhere Gasphasenaktivität aus. Des Weiteren ergaben die Cone-Untersuchungen, dass von den ethylenverbrückten Phosphonsäureestern das Brandverhalten des Systems DGEBA/D/F durch EBBPE aufgrund der dominanten Aktivität in der kondensierten Phase mit Abstand am günstigsten beeinflusst wird. In DEN 438/D/F wirkten DOPO-EBPE und DPPO-EBPE besser.

Hinsichtlich der Beeinflussung der Materialeigenschaften durch die Flammenschutzmittel wurde deren Wirkung auf die Glasübergangstemperatur und die thermische Stabilität

der Epoxidharze untersucht. Es wurde festgestellt, dass von den N-phosphorylierten Iminophosphoranen vor allem DOPO-N=P(OMe)₃ die Glasübergangstemperatur (T_g) positiv beeinflusst. Bei der niedrigsten für eine V0-Klassifizierung ausreichenden Phosphorkonzentration (2.5 wt%) ist diese im Vergleich zum unmodifizierten DGEBA/D/F-System um 14 °C höher (147 °C). Dies ist ein Vorteil gegenüber der Referenz R-(DDP-O)₂, die eine T_g von 135 °C bei der V0-Grenzkonzentration bewirkt. Noch höhere T_g -Werte sind bei Verwendung von EBBPE erreichbar (151 °C bei 2.0 wt%P). Allerdings wurde festgestellt, dass die T_g -erhöhenden Flammschutzmittel die thermische Stabilität des DGEBA/D/F-Systems herabsetzen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit legen den Grundstein für eine Fortführung in Richtung angewandte Forschung, aber auch für weitere Grundlagenuntersuchungen. Dies betrifft vor allem die vielversprechenden Ergebnisse hinsichtlich des Flammschutzes und ausgewählter Materialeigenschaften, die mit N-phosphorylierten Iminophosphoranen erzielt wurden. Ausgehend von den gewonnenen Erkenntnissen sollten weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse synthetisiert werden und diese nicht nur in Epoxidharzen sondern auch in anderen Kunststoffen wie z.B. Polyurethanen getestet werden. Auch von den Imidodiphosphorverbindungen lassen sich noch vielfältige Derivate inkl. oligomerer Verbindungen darstellen. Es besteht somit weiterer Forschungsbedarf auf diesem Arbeitsgebiet.

6 Experimental Section

6.1 Analytical methods

DOPO was provided by Metadynea Austria GmbH formerly known as Krens Chemie Chemical Services AG (KCCS). VPADME was kindly provided by BASF SE. DGEBA (Epilox®A18-00; EEW = 183 g/eq) was produced by LEUNA-Harze GmbH and purchased from Epoxidharze Weigel, Raschau. D.E.N.® 438 (EEW = 179 g/eq) was produced by DOW Chemical Co. Dicyandiamide (DICY, DYHARD® 100SF) and fenuron (DYHARD® UR 300) were supplied by AlzChem AG and used as received. Polyphosphazene [NP(OPh)₂]_x (SPB®-100) was supplied by Hebron S.A. 6-Ethoxy-6*H*-dibenzo[*c, e*][1,2]-oxaphosphinine (DOP-OEt) was synthesized according to the literature.^[239] Deuterated solvents for NMR spectroscopy were obtained from Deutero GmbH. All other chemicals were purchased from common commercial sources (VWR, Alfa Aesar, Merck and Sigma Aldrich) and used without further purification unless stated otherwise.

Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

NMR experiments were performed on a Bruker Avance 250 spectrometer (250 MHz) as well as NanoBay 300 (300 MHz). The measurements were carried out employing 0.5 ml of deuterated solvent at 26 °C. Chemical shifts were determined by reference to residual solvent peaks and are reported in ppm.^[240] *J*-coupling constants are expressed in Hz. The spin-spin coupling is expressed as: s for singlet; d for doublet; t for triplet; q for quartet; p for pentet and m for multiplet. All ³¹P-NMR spectra were measured proton decoupled. ¹³C-NMR spectra were measured proton decoupled and phosphorus coupled.

¹H-NMR spectra were measured phosphorus coupled. The evaluation was done with the software MestReNova 10.0.2.

Melting points

Melting points are uncorrected and were measured with a Büchi B-540 unless otherwise stated.

FT-IR spectra (IR)

IR-Spectra were recorded with a Nicolet SX™ 5 spectrometer (Diamond ATR cell).

High resolution mass spectrometry (HR-MS)

High resolved masses were determined with a ApexQe FT-ICR mass spectrometer and the ionization methods ESI and DART or a JEOL AccuTOF GCx with EI as ionization method.

Elemental analysis (EA)

Elemental analysis was performed using a Thermo Flash EA from Thermo Fisher Scientific.

Differential scanning calorimetry (DSC)

For calorimetric measurements a TA Instruments Q 1000 was used. 5-20 mg of the desired reaction mixture (e.g. preformulation) were weighted into an alumina pan. The heating rate was 10 K/min under nitrogen atmosphere.^[241]

Thermogravimetric analysis (TGA)

The mass loss versus temperature was recorded with a TA Instrument Q 5000 under nitrogen atmosphere and a heating rate of 10 K/min.^[241] The decomposition temperature for the flame retardants was defined at 2% (T_{98}) mass loss. The epoxy formulations were allowed to lose 5% (T_{95}) weight.

Dynamic mechanical analysis (DMA)

In order to determine the glass transition temperature T_g of the epoxy resins a Rheometric Scientific ARES was used. The specimen's dimensions were 10 x 47 x 3 mm³. The frequency of oscillation was 1 Hz and the temperature ramp rate was 2 K/min. The maximum value of $\tan(\delta)$ was used to determine T_g .

Crystal structure analyses (XRD)

Single crystal X-ray diffraction data were collected at low temperature on a STOE IPDS II/IPDS2T/STADI VARI diffractometer with monochromated Mo K-alpha radiation (0.71073 Å). Structure solution and refinement against F2 were carried out using shelxs and shelxl software.^[242] Refinement was performed with anisotropic temperature factors for all non-hydrogen atoms (disordered atoms were refined isotropically); hydrogen atoms were calculated on idealized positions.

Ortep-3 Version 2014.1 was used for visualization.^[243] Supplementary data is given in the crystal structure results section 7.

UL94V-Test

Vertical burning classification (UL-94 V-0, V-1, V-2) was determined according to DIN IEC 60695-11-10 in a UL94 test chamber (Wazau „UL94 Test Device“) with a 50 W flame.^[223] The samples' dimensions were 70 x 13 x 4 mm³.

Cone Calorimetry

Fire behavior was investigated using a FFT dual cone calorimeter (UK) according to ISO 5660-1:2015-03 and an external heat flux of 35 kW/m² was applied. The specimen's dimensions were 100 x 100 x 6 mm³.

6.2 General procedures

6.2.1 Formulation and curing conditions for Epoxy Resins

In case of DEN 438, the resin was preheated in an oven at 80 °C until it became liquid. 100 parts of the resin were weighted and the desired amount of flame retardant was added. The mixture was mixed at 80 °C for DGEBA and 90 °C for DEN 438 in a Dissolver DISPERMAT from VMA-Getzmann GmbH at 6000 min⁻¹ in vacuum for 20 min in order to degas the resin. Afterwards 6 parts DICY (Dyhard 100S) as a curing agent followed by 2 parts Fenuron (Dyhard UR 300) as a curing accelerator was mixed in the resin mixture with the same method for another 5 min. The formulation was then transferred into an aluminium mould and cured with an increasing temperature starting from 100 °C up to 130 °C within 3 h followed by further curing at 130 °C for 1 h. Then temperature was raised up to 190 °C within 30 min and held for 2 h before the samples were allowed to cool down slowly to RT in order to avoid cracking.

6.2.2 Formulation and curing conditions for preformulated Resins with D/F

The preformulated resin (100 parts resin + FSM) and according to the EEW proportional reduced amount of both 6 parts of DICY (Dyhard 100S) as a curing agent and 2 parts Fenuron (Dyhard UR 300) were weighted and mixed at 70-90 °C until homogenous in a Dissolver DISPERMAT from VMA-Getzmann GmbH at 6000 min⁻¹ in vacuum. The formulation was then transferred into an aluminium mould and cured with an increasing temperature starting from 100 °C up to 130 °C within 3 h followed by further curing at 130 °C for 1 h. Then temperature was raised up to 190 °C within 30 min and held for 2 h before the samples were allowed to cool down slowly to RT in order to avoid cracking.

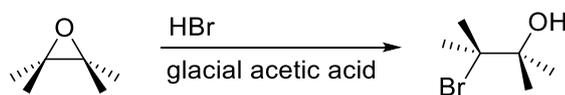
6.2.3 Preformulation of Epoxy Resins

The reactive additives were incorporated into the epoxy resins according to literature known procedures.^[104,244]

A round bottom flask was charged with 100 g of the epoxide monomer (DGEBA, DEN 438) and heated to 100 °C. In order to remove volatile impurities vacuum was applied for 1 h. After venting the resin was heated to 170-185 °C before the desired amount of flame retardant was added gradually to avoid lumps. The preformulation was carried out for 2 h at 170-185 °C. Finally, the still hot prepolymer was bottled. Once cooled, they mostly can be stored as solid resins.

6.2.4 Determination of epoxy equivalent weights (EEW) for preformulated epoxy resins

In order to determine the EEW 0.1 N hydrobromic acid in glacial acetic acid was used to react with the oxirane group in an addition reaction (Scheme 6.1).^[89]

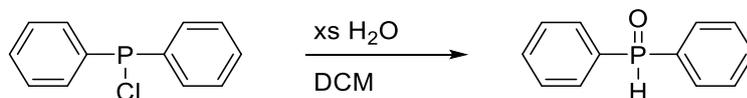


Scheme 6.1: Principle of EEW's determination with hydrobromic acid.

Methyl violet was used as indicator. To standardize the titrant 150.0 mg potassium acid phthalate were weighted analytically into a 50 mL Erlenmeyer flask and dissolved in 40 mL glacial acetic acid. The sample was then titrated with 0.1 N HBr solution to a green color using three drops of 0.1 M methyl violet indicator in glacial acetic acid. The color of the solution changed from purple to dark, then light blue until obtaining the final green color. This was done three times to calculate an average titer value.

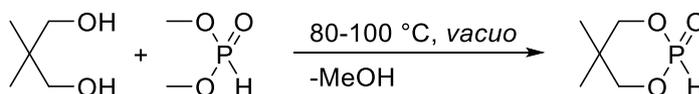
To determine the EEW of a preformulated epoxy resin 500.0 mg of the neat or preformulated resin were weighted analytical and dissolved in 20 mL chloroform and 20 mL glacial acetic acid. If necessary the sample was heated gently to achieve a solution. The sample then was titrated with 0.1 N HBr solution to a green color using three drops of 0.1 M methyl violet indicator in glacial acetic acid. The solution changed from purple to dark, then light blue until obtaining the final green color. This was done three times to calculate an average titer value.

6.3 Synthesis of precursors

6.3.1 Diphenylphosphine oxide, (DPPO)^[245]

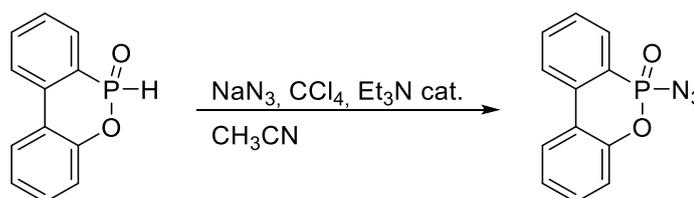
Chlorodiphenylphosphine (99.50 g, 450 mmol) was diluted in 300 mL DCM and cooled with a NaCl freezing mixture to 0 °C. Then 100 mL H₂O were added dropwise without exceeding 0 °C before the reaction solution was stirred for 15 h at 50 °C oil bath temperature. Afterwards the reaction mixture was allowed to cool down to RT and 200 mL of a saturated NaCl solution in water were added. The organic layer was separated and washed with water (3x50 mL), dried over MgSO₄, filtered. Then the DCM was removed in vacuum to obtain DPPO as a white powder (77.39 g, 383 mmol, 85 %).

M.p.: 56 °C; ³¹P-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ 22.19 ppm; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ 8.04 (d, J_{PH} = 480.0 Hz, 1H), 7.79-7.26 (m, 10H) ppm; **HR-MS** (EI) calc. for [C₁₂H₁₁OP] 202.0548, found 202.0468 [M]⁺.

6.3.2 5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaphosphinan-2-oxid, (DDPO)^[194]

A solution of dimethyl phosphite (440 g, 4.00 mol) and neopentyl glycol (417 g, 4.00 mol) was heated for 24 h at 120 °C under argon atmosphere. Evolving methanol was continuously removed. Subsequently, methanol was removed by distillation for three more hours at 100 °C and 2 mbar. The crude product was distilled at 3*10⁻³ mbar to yield a colorless solid (480 g, 3.20 mol, 80 %).

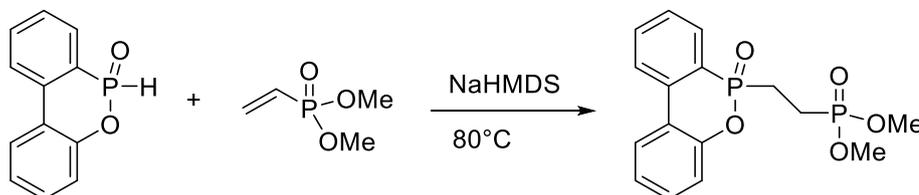
M.p.: 53 °C; ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 3.53 ppm; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ 6.66 (d, J = 674.5 Hz, 1H), 4.06 - 3.55 (m, 4H), 1.00 (s, 3H), 0.65 (s, 3H) ppm; ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ 75.43 (d, J = 5.6 Hz, 2C), 31.37 (d, J = 6.4 Hz, 1C), 21.01 (s, 1C), 19.53 (s, 1C) ppm.

6.3.3 6-Azidodibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinin-6-oxide (DOPO-N₃)

Under argon atmosphere, DOPO (86.5 g, 0.4 mol), NaN₃ (39.0 g, 0.6 mol), CCl₄ (92.3 g, 0.6 mol) and 1000 mL acetonitrile were introduced into a flame-dried three-necked round-bottom flask fitted with a condenser, KPG stirrer, septum and a thermometer. Triethylamine (4.0 g, 40 mmol) was added slowly under vigorous stirring. The temperature was maintained below 25 °C. When thin layer chromatography showed complete conversion of DOPO, the suspension was filtered and the filtrate was concentrated in vacuum. The concentrate was diluted with CHCl₃ and washed three times with saturated aqueous NaHCO₃ solution and three times with water. Removal of the solvent gave the crude azide as a pale yellow oil (146.6 g, 0.6 mol, 95%). Column chromatography with EE/hexane (60:40) on silica gel gave the spectroscopically pure product.

³¹P-NMR (CDCl₃, 101.22 MHz): δ 10.38 (s) ppm; ¹H-NMR (300.38 MHz, CDCl₃): δ 7.65 (ddd, *J* 15.3 Hz, *J* 7.5 Hz, *J* 1.2 Hz, 1H), 7.55-7.64 (m, 2H), 7.30 (t, *J* 7.8 Hz, 1H), 7.13 (ddt, *J* 7.5 Hz, *J* 3.6 Hz, *J* 0.3 Hz, 1H), 6.98 (tt, *J* 7.8 Hz, *J* 1.2 Hz, 1H), 6.87-6.83 (m, 2H) ppm; ¹³C-NMR (75.53 MHz, CDCl₃): δ 148.0 (d, ²*J* 9.1 Hz, 1 C), 135.5 (d, ²*J* 6.8 Hz, 1 C), 133.6 (d, ³*J* 2.3 Hz, 1 C), 130.1 (s, 1 C), 129.1 (d, ³*J* 9.8 Hz, 1 C), 127.8 (d, ⁴*J* 15.9 Hz, 1 C), 124.6 (s, C₄), 124.5 (s, 1 C), 123.4 (d, ²*J* 12.1 Hz, 1 C), 120.8 (d, ³*J* 12.1 Hz, 1 C), 120.7 (d, ¹*J* 167.9 Hz, 1 C), 119.2 (d, ³*J* 6.8 Hz, 1 C) ppm; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3068 (w, C_{aryl}-H), 2146 (vs, N₃), 1608 (m, C_{aryl}-C_{aryl}), 1595 (m, C_{aryl}-C_{aryl}), 1583 (m, C_{aryl}-C_{aryl}), 1561 (m, C_{aryl}-C_{aryl}), 1476 (m, C_{aryl}-C_{aryl}), 1449 (C_{aryl}-C_{aryl}), 1431 (P-C_{aryl}), 1258 (s, P=O), 1193 (s, N₃), 1151 (m, C_{aryl}-H), 1117 (m, C_{aryl}-H), 924 (s, C_{aryl}-H), 792 (m, C_{aryl}-H), 746 (vs, C_{aryl}-H), 731 (vs, C_{aryl}-H), 714 (s, C_{aryl}-H) cm⁻¹; HR-MS (DART pos.) calc. for [C₁₂H₈N₃O₂P + H]⁺ 258.0427, found 258.0427 [M+H]⁺.

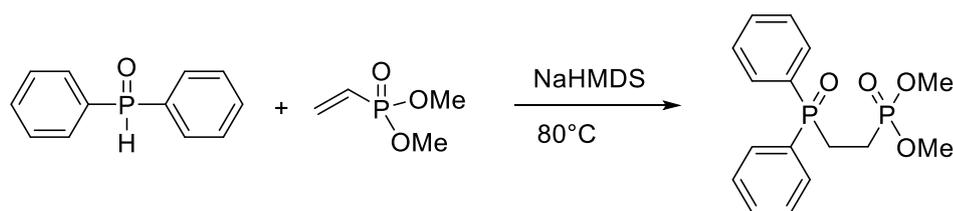
6.4 Synthesis of flame retardants

6.4.1 Dimethyl (2-(6-oxidodibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinin-6-yl)ethyl)phosphonate, (DOPO-EBPE)

DOPO (129.71 g, 600.0 mmol), vinylphosphonic acid dimethylester (81.65 g, 600.0 mmol) and dry toluene (180 mL) were charged under argon atmosphere in a flame dried three necked round bottom flask fitted with a condenser, KPG stirrer and septum. A solution of 40 % NaHMDS in THF (10 mL) was added dropwise at 70 °C until the reaction mixture became a clear solution. It then was heated for another 3 h at 90 °C before allowed to slowly cool down to RT overnight. The crude product was filtered and washed with cold dry toluene to yield the spectroscopical pure colorless DOPO-EBPE (204.31 g, 580.0 mmol, 97 %.).

M.p.: 136 °C; **³¹P-NMR** (CDCl₃, 101 MHz): δ 35.90 (d, 1 P, J = 74.4 Hz), 31.75 (d, 1 P, J = 74.3 Hz); **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ 8.00-7.78 (m, 1H), 7.70 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.50 (td, J = 7.5, 3.0 Hz, 1H), 7.36 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.29-7.15 (m, 1H), 3.68 (d, J = 10.8 Hz, 1H), 2.37-2.15 (m, 1H), 2.10-1.86 (m, 1H) ppm; **¹³C-NMR** (62.88 MHz, CDCl₃): δ 149.03 (d, J = 8.1 Hz), 135.90 (d, J = 6.1 Hz), 133.73 (d, J = 2.3 Hz), 130.88 (s), 130.14 (d, J = 10.7 Hz), 128.69 (d, J = 13.2 Hz), 125.14 (d, J = 25.1 Hz), 124.44 (d, J = 2.0 Hz), 124.12 (d, J = 9.6 Hz), 122.53 (d, J = 1.9 Hz), 122.09 (d, J = 10.8 Hz), 120.43 (d, J = 6.1 Hz), 52.76 (d, J = 6.6 Hz), 21.96 (dd, J = 96.9, 4.9 Hz), 17.19 (dd, J = 143.7, 3.6 Hz) ppm; **IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3073 (w, C_{aryl}-H) 2999 (w, C_{aryl}-H), 2850 (w, C_{alkyl}-H), 1606 (w, C_{aryl}=C_{aryl}), 1479 (m, CH₃ asym.), 1450 (m, CH₂ sym.), 1415 (m, CH₃ sym.), 1241 (s, P=O), 1026 (s, P-O-C asym.), 922 (s, P-O), 802 (s, P-O-C sym.), 761 (vs, C_{aryl}-H out of plane), 716 (m, P-C str.) cm⁻¹; **EA** calc. for C₁₆H₁₈O₅P₂: C 54.55, H 5.15, O 22.71. Found: C 54.40, H 5.03, O 21.75; **HR-MS** (EI) calc. for [C₁₆H₁₈O₅P₂] 352.0630, found 352.0612 [M]⁺.

6.4.2 Dimethyl (2-(diphenylphosphoryl)ethyl)phosphonate, (DPPO-EBPE)

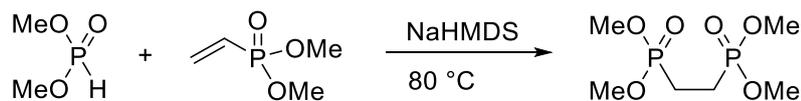


Diphenylphosphine oxide (170.81 g, 844.8 mmol) and vinylphosphonic acid dimethylester (114.97, 844.8 mmol) were charged under argon atmosphere in a flame dried three necked round bottom flask fitted with a condenser, KPG stirrer and septum. A solution of 40 % NaHMDS in THF (10 mL) was added dropwise at 70 °C and stirred for 2 h. After some time a white precipitation was formed and it was stirred for another 1 h at 100 °C before the reaction mixture was allowed to slowly cool down to RT overnight. The crude product was filtered and washed with cold dry toluene to yield the spectroscopical pure colorless DPPO-EBPE (217.42 g, 642.7 mmol, 76 %).

M.p.: 113 °C; ³¹P-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ 32.92 (d, J = 65.8 Hz), 31.76 (d, J = 65.8 Hz) ppm; ¹H-NMR (300.38 MHz, CDCl₃): δ 7.67 - 7.33 (m, 10H), 7.48 - 7.31 (m, 3H), 3.60 (d, J = 10.7 Hz, 3H), 2.48 - 2.33 (m, 2H), 1.89 (m, 1H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 75.53 MHz) δ 132.02 (d, J = 2.6 Hz), 131.59 (dd, J = 92.9, 7.2 Hz), 130.64 (d, J = 9.0 Hz), 128.73 (d, J = 11.2 Hz), 52.51 (d, J = 6.3 Hz), 22.80 (d, J = 66.0 Hz), 16.60 (dd, J = 133.3, 7.0 Hz) ppm; IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3055 (w, C_{aryl}-H), 2947 (w, C_{alkyl}-H), 2922 (w, C_{alkyl}-H), 2852 (w, C_{alkyl}-H), 1592 (w, C_{aryl}=C_{aryl}), 1489 (w, O-CH₃), 1438 (m, C_{alkyl}), 1422 (m, P-Ar, ring in plane str.), 1273 (w, =CH in plane def.), 1233 (s, P=O str.), 1200 (vs, P=O str.) 1184 (vs, P-OCH₃ CH₃ rock.), 1124 (s, P-Ar), 1027 (vs, POCH₃ asym. POC def.), 1004 (s, C_{Aryl}-H, in plane def.), 827 (m, POC, sym. str.), 812 (s, C_{Aryl}-H, out of plane vib.), 776 (vs, C-C, skeleton vib. rock) 718 (s, P-C str.) cm⁻¹; EA calc. for C₁₆H₂₀O₄P₂: C 56.81, H 5.96, O 18.92. Found: C 57.81, H 5.79, O 18.19; HR-MS (DART pos) calc. for [C₁₆H₂₀O₄P₂+H]⁺ 339.0910, found [M+H]⁺ 339.0915.

6. Experimental Section

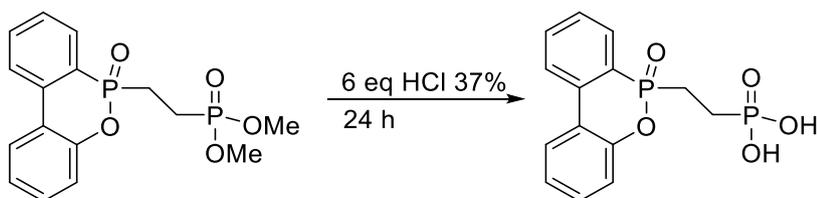
6.4.3 Tetramethyl ethane-1,2-diylbis(phosphonate), (EBBPE)



Dimethylphosphite (110.05 g, 1 mol) and vinylphosphonic acid dimethylester (136.03 g, 1 mol) were charged under argon atmosphere in a flame dried three necked round bottom flask fitted with a condenser, thermometer and septum. A solution of 40 % NaHMDS in THF (6 mL) was added dropwise at 4 °C under vigorous stirring. The reaction mixture then was heated at 80 °C for 4 h. The desired colorless compound was purified by vacuum distillation as a colorless liquid that crystallized in the fridge after some days (214.14 g, 0.87 mol, 87 %).

M.p.: 33 °C; ³¹P-NMR (DMSO-d₆, 121.49 MHz): δ 32.07 ppm; ¹H-NMR (300.13 MHz, DMSO-d₆): 3.68-3.61 (m, 12 H), 1.88-1.85 (m, 4 H) ppm; ¹³C{¹H, ³¹P}-NMR (DMSO-d₆, 75.48 MHz) δ 52.16 (s, 4C), 17.16 (s, 2C) ppm; IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 2959 (w, CH₃, sym. str.), 2855 (w, CH₂ sym. str.), 1462 (w, CH₃ asym. def.), 1230 (m, P=O), 1019 (vs, P-O-C asym.), 908 (s, P-O-C sym.), 713 (m, P-C) cm⁻¹; HR-MS (DART pos) calc. for [C₆H₁₆O₆P₂+H]⁺ 247.0495, found [M+H]⁺ 247.0498.

6.4.4 (2-(6-oxidodibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinin-6-yl)ethyl)phosphonic acid, (DOPO-EBPA)^[208]

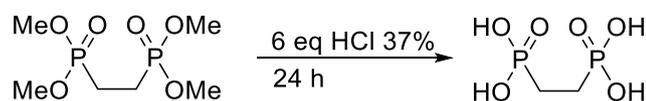


DOPO-EBPE (176.13 g, 0.5 mol) was charged in a round bottom flask equipped with a KPG stirrer and a condenser. Then 500 mL concentrated hydrochloric acid were added and the reaction mixture was refluxed for 24 h. Evolving gaseous HCl was absorbed with a washing flask. The solution was then narrowed in vacuum and the product precipitated as a white solid which was recrystallized from water and dried at 110 °C in vacuum over night (85.92 g, 0.3 mol, 53 %).

M.p.: 233.57 °C, ³¹P-NMR (CDCl₃, 121.59 MHz): δ 36.60 (d, 1 P, J = 73.0 Hz), 22.86 (d, 1 P, J = 74.2 Hz) ppm; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ 8.26-8.18 (m, 2 H), 7.97-7.90 (m, 1 H), 7.86-7.80 (m, 1 H), 7.67-7.62 (m, 1 H), 7.52-7.46 (m, 1 H), 7.37-7.32 (m, 1 H) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 75.53 MHz): δ 148.64 (d, $J = 8.3$ Hz, 1C), 134.87 (d, $J = 5.7$ Hz, 1C), 133.75 (d, $J = 2.1$ Hz, 1C), 131.04 (s, 1C), 129.96 (d, $J = 11.6$ Hz, 1C), 128.95 (d, $J = 13.3$ Hz, 1C), 125.91 (s, 1C), 125.01 (s, 1C), 124.56 (d, $J = 9.1$ Hz, 1C), 123.87 (d, $J = 118.6$ Hz, 1C), 121.87 (d, $J = 10.7$ Hz, 1C), 120.20 (d, $J = 5.7$ Hz, 1C), 21.99 (dd, $J = 97.9, 4.6$ Hz), 20.14 (dd, $J = 136.9, 5.5$ Hz) ppm; **IR** (ATR) $\tilde{\nu} = 3065$ (w, $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-H}$), 2960, 2941, 2920 (w, $\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-H}$), 2266 (w br, (O)P-OH), 1607, 1595, 1581 (w, $\text{C}_{\text{aryl}}=\text{C}_{\text{aryl}}$), 1476, 1447, 1431 (m, CH_2), 1413 (m, P- CH_2R , CH_2 def.), 1206 (s, (O)PO-H), 1186 (s, P=O str.), 1118 (s, P=O str.), 999 (s), 937 (s), 919 (s), 783, (vs), 756 (vs, $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-H}$ out of plane), 737 (vs, CH_2) cm^{-1} ; **EA** calc. for $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{P}_2$: C 51.87, H 4.35, O 24.67. Found: C 51.75, H 4.47, O 23.16; **HR-MS** (ESI neg) calc. for $[\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{P}_2]^-$ 323.02382, found 323.02427 $[\text{M-H}]^-$.

6.4.5 Ethane-1,2-bis(phosphonic acid), (EBBPA)

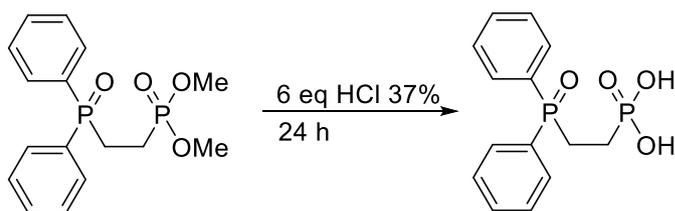


EBBPE (141.7 g, 576 mmol) was charged in a round bottom flask equipped with a KPG stirrer and a condenser. Then 1600 mL concentrated hydrochloric acid were added and the reaction mixture was refluxed for 24 h. Evolving gaseous HCl was absorbed with a washing flask. The solution was then narrowed in vacuum and the product precipitated as a white solid which was recrystallized from water and dried at 110 °C in vacuum over night (101.74 g, 535 mmol, 93 %).

M.p. (DSC): 214 °C; $^{31}\text{P-NMR}$ (DMSO- d_6 , 121.49 MHz): δ 26.21 ppm; $^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, DMSO- d_6): δ 11.38 (s, 4H, OH), 1.70-1.68 (m, 4H, CH_2) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$ (DMSO- d_6 , 75.48 MHz): δ 21.31 (s, 2 C) ppm; **IR** (ATR) $\tilde{\nu} = 2942$ (w, $\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-H}$), 2685 (vbr, hydrogen bond), 2259 (br, P-OH), 1408 (m, CH_2 scissoring), 1129 (m, P=O), 1012 (s, P=O), 926 (vs, P-O), 753 (vs, P-C str.), 707 (s, CH_2 rocking) cm^{-1} ; **EA** calc. for $\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_6\text{P}_2$: C 12.64, H 4.24, O 50.52. Found: C 12.71, H 4.44, O 51.34; **HR-MS** (ESI neg) calc. for $[\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_6\text{P}_2\text{-H}]^-$ 188.9722, found 188.9724 $[\text{M-H}]^-$.

6. Experimental Section

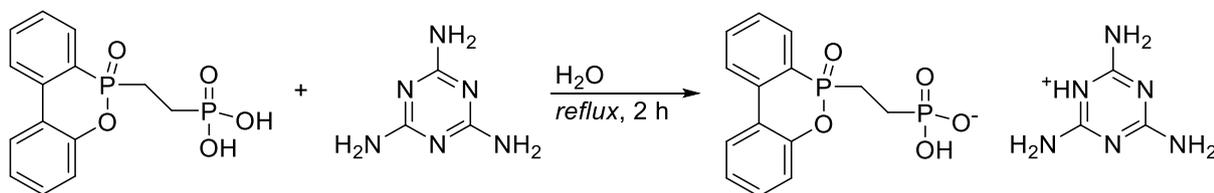
6.4.6 (2-(diphenylphosphoryl)ethyl)phosphonic acid, (DPPO-EBPA)



DPPO-EBPE (210.47 g, 621 mmol) was charged in a round bottom flask equipped with a KPG stirrer and a condenser. Then 1600 mL concentrated hydrochloric acid were added and the reaction mixture was refluxed for 24 h. Evolving gaseous HCl was absorbed with a washing flask. The solution then was narrowed in vacuum and the product precipitated as a white solid after digestion with acetone. Recrystallization from water gave a colorless solid (136.78 g, 441 mmol; 71 %).

M.p.: 169 °C, $^{31}\text{P-NMR}$ (DMSO- d_6 , 121.60 MHz): δ 31.10 (d, $J = 62.1$ Hz, 1P), 24.09 (d, $J = 61.9$ Hz, 1P) ppm; $^1\text{H-NMR}$ (300.38 MHz, DMSO- d_6): δ 10.51 (s, 2H), 7.88-7.71 (m, 4H), 7.62-7.48 (m, 6H), 2.60-2.39 (m, 2H), 1.73-1.46 (m, 2H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.54 MHz, DMSO- d_6): δ 132.74 (d, $J = 97.2$ Hz), 131.89 (d, $J = 2.6$ Hz), 130.51 (d, $J = 9.3$ Hz), 128.83 (d, $J = 11.4$ Hz), 22.98 (dd, $J = 70.8, 4.6$ Hz), 19.67 (dd, $J = 137.0, 4.5$ Hz) ppm; **IR** (ATR) $\tilde{\nu} = 3056$ (w, $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-H}$), 2925 (w, $\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-H}$), 2513 (vbr, hydrogen bond), 2218 (br, P-OH), 1658 (br, OH), 1439 (m, C=C ring in plane), 1416 (w, CH_2 sym. def.), 1122 (m, P-Ph), 988 (vs, P=O), 940 (vs, P-O), 744 (vs, $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-H}$ out of plane), 690 (vs, CH_2) cm^{-1} ; **EA** calc. for $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{P}_2$: C 54.20, H 5.20, O 20.63. Found: C 54.47, H 5.02, O 20.00; **HR-MS** (ESI $^-$) calc. for $[\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}_2]^-$ 309.0451, found 309.0449 [M-H] $^-$.

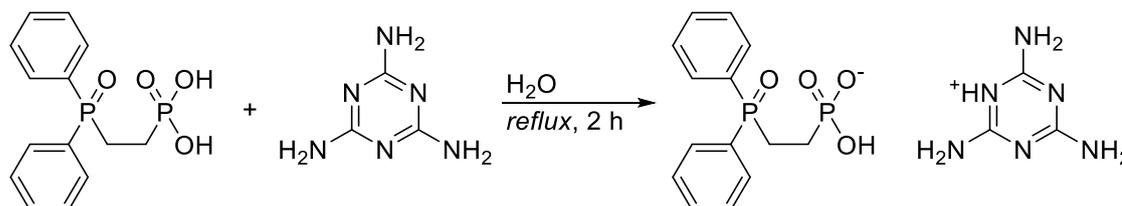
6.4.7 2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium hydrogen (2-(6-oxidodibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinin-6-yl)ethyl)phosphonate, (DOPO-EBPA-MEL)



Melamine (20.16 g, 160 mmol) were dissolved in 500 mL deionized water at 95 °C. Under vigorous stirring 51.84 g (160 mmol) of DOPO-EBPA were added. The reaction mixture was then refluxed for 2 h and subsequently cooled slowly to *rt*. The colorless precipitate was filtered and dried at 110 °C in vacuum over night to yield the colorless melamine salt DOPO-EBPA-MEL (64.60 g, 143 mmol, 90 %).

³¹P-NMR (DMSO-d₆, 161.97 MHz): δ 37.72 (d, J = 72 Hz), 21.28 (d, J = 72 Hz) ppm; **¹H-NMR** (400.13 MHz, DMSO-d₆): δ 8.21 (dd, J = 8.2, 4.6 Hz, 1H), 8.16 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 7.89 (ddd, J = 12.6, 7.6, 1.4 Hz, 1H), 7.79 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.60 (td, J = 7.4, 2.8 Hz, 1H), 7.49-7.42 (m, 1H), 7.30 (d, J = 9.6 Hz, 8H), 2.33-2.11 (m, 2H), 1.64-1.26 (m, 2H) ppm; **¹³C{¹H}-NMR** (100.62 MHz, DMSO-d₆): δ 161.98 (s, 3C), 148.68 (d, J = 8.4 Hz; 1C), 134.73 (d, J = 5.5 Hz, 1C), 133.49 (s, 1C), 130.88 (s, 1C), 129.81 (d, J = 11.7 Hz, 1C), 128.78 (d, J = 13.1 Hz, 1C), 125.78 (s, 1C), 124.81 (s, 1C), 124.40 (d, J = 8.8 Hz, 1C), 124.11 (d, J = 117.7 Hz, 1C), 121.82 (d, J = 10.6 Hz, 1C), 120.09 (d, J = 5.6 Hz, 1C), 22.70 (dd, J = 97.3, 4.4 Hz, 1C), 20.84 (dd, J = 134.8, 5.7 Hz, 1C) ppm; **IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3326 (m, N-H), 3109 (m), 2324 (w), 1653 (s b, (P)O-H), 1556 (m, C=N), 1476 (m), 1431 (m, C=C ring in plane), 1200 (s, P=O), 1145 (s), 1118 (s), 1043 (s), 908 (s, P-O), 751 (vs, C_{aryl}-H out of plane) cm⁻¹; **EA** calc. for C₁₇H₂₀N₆O₅P₂: C 45.34, H 4.48, N18.66, O 17.76. Found: C 45.13, H 4.35, N 18.42, O 17.48; **HR-MS** (ESI neg, DMSO/MeOH) calc. for [C₁₄H₁₃O₅P₂]⁻ 323.0244, found 323.0247 [M]⁻.

6.4.8 Melaminsalz von DPPO-Phosphonat (DPPO-EBPA-MEL)

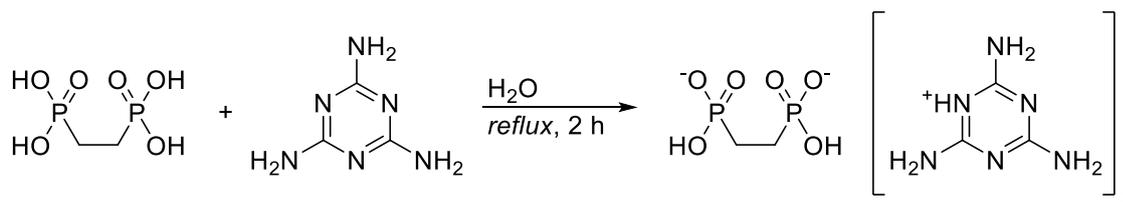


Melamine (25.22 g, 200 mmol) were dissolved in 650 mL deionized water at 95 °C. Under vigorous stirring 62.05 g (200 mmol) of the DPPO-EBPA were added. The reaction mixture then was refluxed for 2 h until it was cooled slowly to *rt*. The colorless precipitate was filtered and dried at 110 °C in vacuum over night to yield the colorless melamine salt DPPO-EBPA-MEL (73.70 g, 143 mmol, 84 %).

³¹P-NMR (DMSO-d₆, 101.22 MHz): δ 31.93 (d, J = 62 Hz), 22.90 (d, J = 62 Hz) ppm; **¹H-NMR** (250.03 MHz, DMSO-d₆): δ 7.80-7.72 (m, 4H), 7.56-7.47 (m, 6H), 7.12 (s, 7 H) ppm; **¹³C{¹H}-NMR** (62.88 MHz, DMSO-d₆): δ 162.95 (s, 3C), 133.24 (d, J = 96.2 Hz, 2C), 131.71 (s, 2C), 130.49 (d, J = 9.1 Hz, 4C), 128.77 (d, J = 11.2 Hz, 4C) ppm; **IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3325 (m, N-H), 3075 (m), 1650 (m b, (P)O-H), 1547 (m, C=N), 1505 (m), 1470 (m), 1437 (m, C=C ring in plane), 1121 (s, P=O), 1046 (s), 997 (s, PO₃⁻), 909 (s, P-O), 741 (vs, C_{aryl}-H out of plane), 692 (vs, CH₂) cm⁻¹; **EA** calc. for C₁₇H₂₂N₆O₄P₂: C 46.79, H 5.08, N19.26, O 14.67. Found: C 46.37, H 5.12, N 21.19, O 15.14; **HR-MS** (ESI, MeOH) calc. for [C₁₄H₁₅O₄P₂]⁻ 309.04456, found 309.04513 [M]⁻.

6. Experimental Section

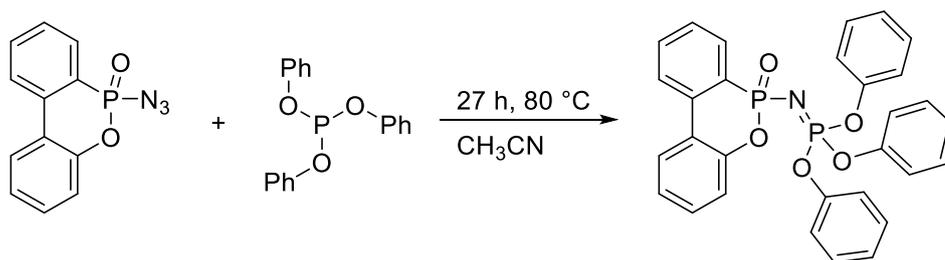
6.4.9 2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium ethane-1,2-diylbis(hydrogen phosphonate), (EBBPA-MEL)



Melamine (25.22 g, 200 mmol) were dissolved in 650 mL deionized water at 95 °C. Under vigorous stirring 62.05 g (200 mmol) of EBBPA were added. The reaction mixture was then refluxed for 2 h until it was cooled slowly to *rt*. The colorless precipitate was filtered and dried at 110 °C in vacuum over night to yield of the colorless melamine salt EBBPA-MEL (73.70 g, 143 mmol, 98 %).

$^{31}\text{P-NMR}$ (DMSO- d_6 , 161.97 MHz,): δ 24.01 (s, 2P) ppm; $^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, DMSO- d_6): δ 6.78 (s, 12 H), 1.64 (s, 4 H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.62 MHz, DMSO- d_6) δ 164.06 (s, 6C), 21.48 (s, 2C) ppm; IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3368 (m, N-H), 3270 (m, N-H), 3075 (m), 2698 (m), 2352 (m), 1671 (s, (P)O-H), 1646 (s, C=N), 1603 (s), 1504 (m, C=N), 1479 (m, C=C ring in plane), 1422 (m, CH₂), 1347 (m), 1162 (s, P=O), 1102 (m), 1041(m), 993 (vs, PO₃⁻), 888 (s, PCH₂), 864 (vs), 747 (vs, C_{aryl}-H out of plane), 680 (vs, CH₂) cm⁻¹; EA calc. for C₈H₂₀N₁₂O₆P₂: C 21.73, H 4.56, N 38.00. Found: C 22.08, H 4.91, N 38.22.

6.4.10 Triphenyl (6-oxidodibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinin-6-yl)phosphorimidate, (DOPO-N=P(OPh)₃)

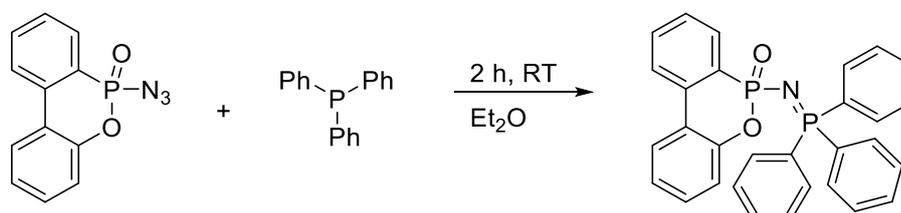


A flame-dried three-necked round-bottom flask fitted with a thermometer and a pressure-equalizing dropping funnel was filled under argon counterflow with a solution of DOPO-N₃ (5.1 g, 20.7 mmol) in 40 mL acetonitrile, and triphenylphosphite (6.4 g, 20.7 mmol) was added. The reaction mixture was heated for 27 h at 80 °C. The solvent was subsequently removed in vacuum. In parallel the crude product solidified as a colorless amorphous substance (11.24 g) which was recrystallized from isopropyl alcohol and con-

clusively dried at 80 °C and 15 mbar to yield the pure DOPO-N=P(OPh)₃ as colorless crystals (6.7 g, 12.4 mmol, 60%).

M.p.: 99 °C; ³¹P-NMR (CDCl₃, 121.60 MHz): δ -1.96 (d, *J* 45.0 Hz, 1P), -25.20 (d, *J* 45.0 Hz, 1P); ¹H-NMR (300.38 MHz, CDCl₃): δ 7.76-7.71 (m, 2H), 7.58 (dd, *J* 15.0 Hz, *J* 9.0 Hz, 1H), 7.48 (t, *J* 6.0 Hz, 1H), 7.28-7.06 (m, 18H), 6.97 (d, *J* 9.0 Hz, 1H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (75.53 MHz, CDCl₃): δ 150.51 (d, *J* 7.6 Hz, C₁), 149.99 (d, *J* 8.8 Hz, C₁₃), 135.41 (d, *J* 6.7 Hz, C₇), 131.29 (d, *J* 2.5 Hz, C₁₀), 129.75 (d, *J* 1.0 Hz, C₁₅), 129.50 (s, C₃), 128.93 (dd, *J* 175.5, 6.8 Hz, C₁₂), 128.74 (d, *J* 9.4 Hz, C₈), 127.53 (d, *J* 15.0 Hz, C₉), 125.81 (d, *J* 1.5 Hz, C₁₆), 124.87 (d, *J* 1.2 Hz, C₅), 123.91-123.19 (m, C₄, C₆, C₁₁), 120.41-120.21 (m, C₂), 120.26 (d, *J* 5.1 Hz, C₁₄) ppm; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3074 (w, C_{aryl}-H), 1586 (m, C_{aryl}-C_{aryl}), 1485 (m, P=N), 1300 (m, P=O), 1173 (O-C_{aryl}), 1117 (P-C_{DOPO}), 957 (s, P-O-C_{aryl}), 835 (P-O-C_{aryl}), 783 (m, C_{aryl}-H), 767 (m, C_{aryl}-H), 750 (vs, C_{aryl}-H), 715 (m, C_{aryl}-H) cm⁻¹; EA calc. for C₃₀H₂₃NO₅P₂: C 66.79, H 4.30, N 2.60, O 14.83; found: C 66.81, H 3.95, N 2.51, O 14.85; HR-MS (DART pos.) calc. for [C₃₀H₂₃NO₅P₂ + H]⁺ 540.1124; found: 540.1129 [M+H]⁺.

6.4.11 6-((Triphenyl-λ⁵-phosphanylidene)amino)dibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinine 6-oxide, (DOPO-N=PPh₃)



A flame-dried three-necked round-bottom flask fitted with a thermometer and a pressure-equalizing dropping funnel was filled under argon counterflow with triphenylphosphane (15.7 g, 60 mmol) in 100 mL diethyl ether. A solution of DOPO-N₃ (15.4 g, 60 mmol) in 100 mL diethyl ether was added slowly under vigorous stirring while maintaining a temperature of 5 °C. The temperature was then allowed to rise to RT. After 2 h the colorless precipitate was filtered and washed with diethyl ether before it was dried in vacuum. The crude product was recrystallized from isopropyl alcohol and conclusively dried at 80 °C and 15 mbar to yield colorless crystals (28.3 g, 58 mmol, 96 %).

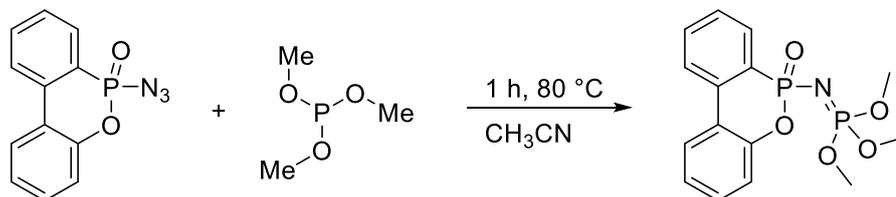
M.p.: 228 °C; ³¹P-NMR (CDCl₃, 121.60 MHz): δ 10.23 (d, *J* 17.2 Hz), 3.43 (d, *J* 17.2 Hz); ¹H-NMR (300.38 MHz, CDCl₃): δ 7.77-7.60 (m, 3H), 7.59-7.25 (m, 16H), 7.24-7.12 (m, 2H), 7.12-7.00 (m, 1H), 6.92 (d, *J* 7.7 Hz, 1H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (75.53 MHz, CDCl₃): δ 151.31

6. Experimental Section

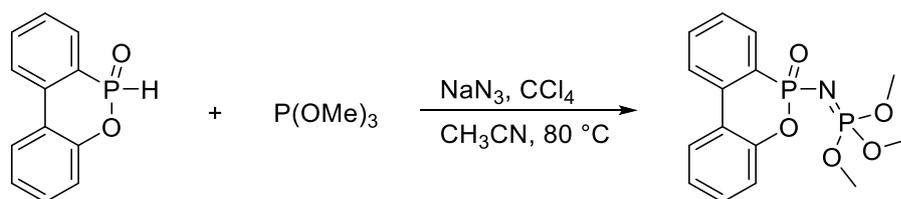
(d, J 7.5 Hz, 1 C), 135.38 (d, J 6.5 Hz, 1 C), 132.33 (d, J 11.1 Hz, 1 C), 132.19 (d, J 2.9 Hz, 1 C), 130.57 (d, J 2.5 Hz, 1 C), 129.74-128.42 (dd, J 4.4 Hz, 1 C), 129.50 (dd, J 106.4, 3.3 Hz, 1 C), 129.25 (s, 1 C), 128.70-128.50 (m, 1 C), 128.50 (d, J 13.0 Hz, 1 C), 127.42 (d, J 14.5 Hz, 1 C), 124.87 (d, J 1.4 Hz, 1 C), 124.17 (d, J 12.0 Hz, 1 C), 123.41 (d, J = 11.1 Hz, 1 C), 123.09 (s, 1 C), 120.43 (d, J 5.9 Hz, 1 C) ppm; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3081 (w, C_{aryl}-H), 3051 (w, C_{aryl}-H), 3033 (w, C_{aryl}-H), 2994 (w, C_{aryl}-H), 1927 (w, C_{aryl}-H), 1889 (w, C_{aryl}-H), 1810 (w, C_{aryl}-H), 1601 (m, C_{aryl}=C_{aryl}), 1593 (m, C_{aryl}=C_{aryl}), 1577 (m, C_{aryl}=C_{aryl}), 1559 (m, C_{aryl}=C_{aryl}), 1471 (m, P=N), 1437 (m, P-C_{aryl}), 1427 (m, P-C_{aryl}), 1308 (m, P=O), 1114 (s, P-Ph), 1077 (m, C_{aryl}-H), 1039 (m, P-N), 877 (C_{aryl}-H), 742 (vs, C_{aryl}-H), 736 (vs, C_{aryl}-H), 718 (vs, C_{aryl}-H), 686 (vs, C_{aryl}-H) cm⁻¹; EA calc. for C₃₀H₂₃NO₂P₂: C 73.32, H 4.72, N 2.85, O 6.51. Found: C 73.49, H 4.84, N 3.00, O 6.34. HR-MS (DART pos.) calc. for [C₃₀H₂₃NO₂P₂ + H]⁺ 492.1277, found 492.1274 [M+H]⁺.

6.4.12 Trimethyl (6-oxidodibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinin-6-yl)phosphorimidate, (DOPO-N=P(OMe)₃)

(A) Via 6-azidodibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinine-6-oxide (DOPO-N₃)



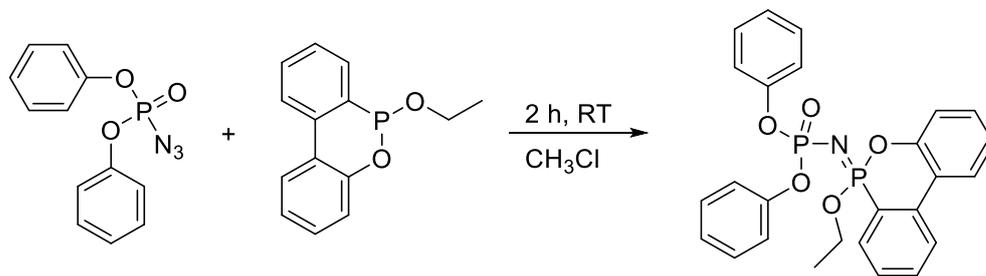
A flame-dried three-necked round-bottom flask fitted with a thermometer and a septum was filled with a solution of trimethylphosphite (2.5 g, 20.0 mmol) in 30 mL CH₂Cl₂, and DOPO-N₃ (5.1 g, 20.0 mmol) in 100 mL CH₂Cl₂ was added dropwise at 2 °C. Upon completion the reaction mixture was heated to RT for 24 h. The solvent was subsequently removed in vacuum. Column chromatography through silica gel (EtOAc/MeOH 90:10) on silica gel yielded the pure product as colorless oil (6.9 g, 19.8 mmol, 99 %).

(B) One-pot synthesis

In a flame-dried three-necked round-bottom flask fitted with a condenser, KPG stirrer, septum and a thermometer DOPO (64.8 g, 0.3 mol), trimethylphosphite (37.2 g, 0.3 mol) and NaN_3 (29.3 g, 0.45 mol) were suspended in acetonitrile (100 mL). At a temperature of 80 °C CCl_4 (46.14 g, 0.30 mol) was added dropwise over 60 minutes. When the N_2 formation stopped, 1 mL of trimethylphosphite was added and IR spectroscopy was used to determine whether the azide was entirely converted ($\tilde{\nu}_{\text{azide}} = 2146 \text{ cm}^{-1}$). The solvent and CHCl_3 were then removed. The crude product was dissolved in CHCl_3 and the solution was washed with water three times and dried over MgSO_4 before the solvent was removed once again (80.5 g, 0.2 mmol, 76 %).

^{31}P -NMR (121.60 MHz, CDCl_3): δ -0.25 ppm; ^1H -NMR (300.38 MHz, CDCl_3): δ 7.45 (ddd, J 14.2, 7.3, 1.1 Hz, 1H), 7.37-7.24 (m, J 14.4, 9.5, 5.1 Hz, 2H), 7.00 (t, J 7.2 Hz, 1H), 6.90 (t, J 6.9 Hz, 1H), 6.77 (t, J 7.2 Hz, 1H), 6.70-6.54 (m, 2H), 3.15-3.03 (m, 9H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.53 MHz, CDCl_3): δ 149.89-149.52 (m, 1 C), 134.44-133.89 (dd, J 3.5, 3.5 Hz, 1 C), 130.33 (s, 1 C), 128.69 (dd, J 185.5, 3.6 Hz, 1 C), 128.56 (s, 1 C), 127.33 (dd, J 4.6, 4.6 Hz, 1 C), 126.61 (dd, J 8.5, 6.3 Hz, 1 C), 124.00 (s, 1 C), 122.75-122.60 (m, 3 C), 119.07 (dd, J 3.0, 3.0 Hz, 1 C), 53.74 (dd, J 3.0, 3.0 Hz, 1 C) ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2957$ (w, $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-H}$), 2855 (w, $\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-H}$), 1606 (w, $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-C}_{\text{aryl}}$), 1596 (w, $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-C}_{\text{aryl}}$), 1581 (w, $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-C}_{\text{aryl}}$), 1561 (w, $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-C}_{\text{aryl}}$), 1476 (m, P=N), 1431 (m, P- C_{aryl}), 1201 (s, P=O), 1027 (vs, P-O-Me), 899 (s, $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-H}$), 781 (s, $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-H}$), 753 (s, $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-H}$), 719 (s, $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-H}$), 692 (s, $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-H}$) cm^{-1} . EA calc. for $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_5\text{P}_2$: C 51.00, H 4.85, N 3.97, O 22.65. Found: C 51.21, H 4.75, N 4.09, O 22.1. HR-MS (DART pos.) calc. for $[\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_5\text{P}_2 + \text{H}]^+$ 354.0655, found 354.0652 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

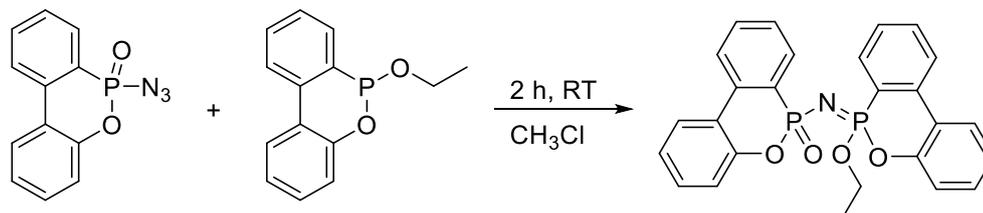
6.4.13 Diphenyl (6-ethoxy-6H-6λ⁵-dibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinin-6-ylidene)phosphoramidate ((PhO)₂(O)P-N=DOP-OEt)



In a flame-dried three-necked round-bottom flask fitted with a condenser, septum and a thermometer, 6-ethoxy-6H-dibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinine (11.4 g, 46.5 mmol) was dissolved in dry CH₂Cl₂ (24 mL) under argon atmosphere. Diphenylphosphoryl azide (12.8 g, 46.5 mmol) was subsequently added under vigorous stirring at room temperature. When no further N₂ evolved the solvent was removed in vacuum to yield 22.9 g of the desired crude product. For further purification 1.5 g of the crude product was processed by column chromatography on silica gel (EtOAc/petroleum ether 80:20) to yield the spectroscopically pure compound as colorless oil (1.5 g, 3.0 mmol, 98%).

³¹P-NMR (121.60 MHz, CDCl₃): δ 6.33 (d, *J* 61.7 Hz, 1P), -12.83 (d, *J* 61.9 Hz, 1P) ppm. ¹H-NMR (300.38 MHz, CDCl₃): δ 7.85-7.64 (m, 3H), 7.49 (ddt, *J* 8.6, 7.5, 1.3 Hz, 1H), 7.35-6.80 (m, 14H), 4.01 (dq, *J* 9.8, 7.0 Hz, 2H), 1.00 (t, *J* 7.1 Hz, 3H) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (75.53 MHz, CDCl₃): δ 151.52 (dd, *J* 7.6, 1.3 Hz, 1 C), 148.51 (d, *J* 7.7 Hz, 1 C), 135.90 (d, *J* 7.6 Hz, 1 C), 133.55 (d, *J* 2.5 Hz, 1 C), 130.14 (s, 1 C), 129.97 (d, *J* 10.5 Hz, 1 C), 128.86 (d, *J* 1.8 Hz, 1 C), 127.86 (d, *J* 16.2 Hz, 1 C), 124.86 (s, 1 C), 124.68 (s, 1 C), 123.69-123.49 (m, 2 C), 121.54 (d, *J* 12.5 Hz, 1 C), 120.44 (dd, *J* 182.3, 2.4 Hz, 1 C), 120.12 (dd, *J* 5.1, 1.6 Hz, 1 C), 119.39 (d, *J* 7.0 Hz, 1 C), 63.81 (d, *J* 7.6 Hz, 1 C), 15.42 (d, *J* 6.4 Hz, 1 C) ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3066 (w, C_{aryl}-H), 2983 (w, C_{alkyl}-H), 2929 (w, C_{alkyl}-H), 1594 (m, C_{aryl}-H/C_{aryl}=C_{aryl}), 1488 (m, P=N, str.), 1449, 1431, 1373, 1339 (m, C_{alkyl}-H), 1254 (m, C_{alkyl}-C_{alkyl}), 1188 (vs, P=O), 1119 (m, C_{aryl}-O), 1024 (s, P-O-C), 949, 911, 898, 833, 800, 753 (vs, C_{aryl}-H) cm⁻¹; EA calc. for C₂₆H₂₃NO₅P₂: C 63.55, H 4.72, N 2.85, O 16.28. Found: C 63.88, H 4.43, N 2.71, O 15.82; HR-MS (DART pos) calc. for [C₂₆H₂₃NO₅P₂+H]⁺ 492.1124, found 492.1116 [M+H]⁺.

6.4.14 6-((6-Ethoxy-6H-6λ5-dibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinin-6-ylidene)amino)dibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinine 6-oxide, (DOPO-N=DOP-OEt)

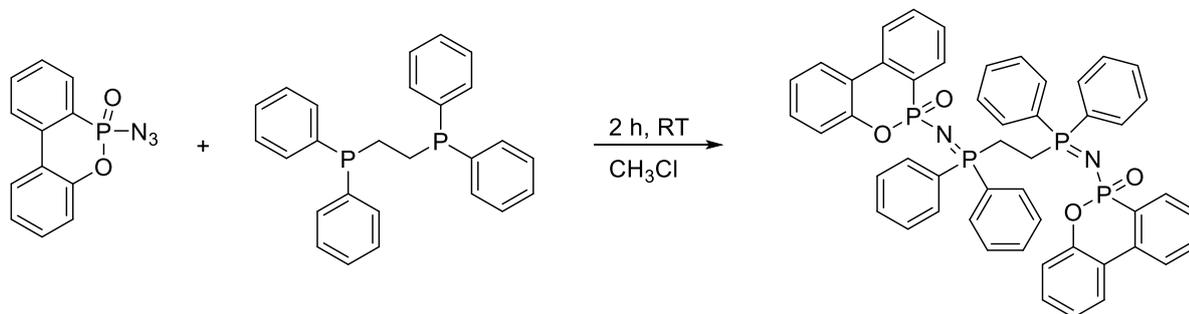


In a flame dried three necked round bottom flask fitted with a condenser, septum and a thermometer 6-ethoxy-6*H*-dibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinine (10.8 g, 44.2 mmol) was dissolved in dry CH₂Cl₂ (24 ml) under argon atmosphere. DOPO-N₃ (11.4 g, 44.2 mmol) was added subsequently under vigorous stirring at room temperature. When no further N₂ evolved the solvent was removed in vacuum to yield 20.8 g of the desired crude product. For further purification 1.5 g of the crude was processed by column chromatography EE/MeOH 20:1 on silicagel to yield the spectroscopically pure compound as a colorless solid (1.4 g, 3.1 mmol, 99%).

³¹P-NMR (121.60 MHz, CDCl₃): δ 4.47 (d, *J* 37.2 Hz, 1P), 0.06 (dd, *J* 37.2, 13.6 Hz, 1P) ppm. ¹H-NMR (300.38 MHz, CDCl₃): δ 7.83 (dddd, *J* 13.7, 11.8, 7.5, 1.5 Hz, 1H), 7.70-7.48 (m, 5H), 7.40 (td, *J* 7.7, 1.4 Hz, 1H), 7.36-7.29 (m, 1H), 7.25-7.08 (m, 3H), 7.07-6.79 (m, 5H), 4.13-3.89 (m, 2H), 0.97 (t, *J* 7.1 Hz, 3H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (75.53 MHz, CDCl₃): δ 150.31 (dd, *J* 7.4, 4.5 Hz, 1 C), 148.55 (dd, *J* 7.8, 2.7 Hz, 1 C), 135.82 (d, *J* 7.7 Hz, 1 C), 135.07 (d, *J* 6.7 Hz, 1 C), 133.38 (dd, *J* 2.8, 2.8 Hz, 1 C), 131.00 (dd, *J* 2.2, 2.2 Hz, 1 C), 130.09 (s, 1 C), 129.95 (dd, *J* 10.6, 4.1 Hz, 1 C), 129.16 (s, 1 C), 128.74 (dd, *J* 9.2, 2.5 Hz, 1 C), 127.85 (dd, *J* 16.2, 3.6 Hz, 1 C), 127.32 (d, *J* 14.7 Hz, 1 C), 124.79-124.54 (m, 3 C), 123.57-123.12 (m, 3 C), 121.81 (dd, *J* 15.0, 1.8 Hz, 1 C), 121.44 (dd, *J* 12.5, 2.6 Hz, 1 C), 120.00 (dd, *J* 7.8, 6.1 Hz, 1 C), 119.44 (dd, *J* 6.9, 2.9 Hz, 1 C), 64.11 (dd, *J* 7.7, 7.7 Hz, 1 C), 15.54 (d, *J* 6.6 Hz, 1 C) ppm; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3064 (w, C_{aryl}-H), 2983 (w, C_{alkyl}-H), 2928 (w, C_{alkyl}-H), 1607, 1596, 1582, 1561 (w, C_{aryl}-H/C_{aryl}=C_{aryl}), 1476 (m, P=N, str.), 1447, 1431, 1371, 1314 (m, C_{alkyl}-H), 1228 (m, C_{alkyl}-C_{alkyl}), 1190 (vs, P=O), 1117 (m, C_{aryl}-O), 1023 (s, P-O-C), 938 (m), 891 (m), 828 (m), 799 (m), 750 (vs, C_{aryl}-H) cm⁻¹; EA calc. for C₂₆H₂₁NO₄P₂: C 65.97, H 4.47, N 2.96, O 13.52. Found: C 66.36, H 4.22, N 2.88, O 12.59; HR-MS (DART pos) calc. for [C₂₆H₂₁NO₄P₂+H]⁺ 474.1019, found 474.1017 [M+H]⁺.

6. Experimental Section

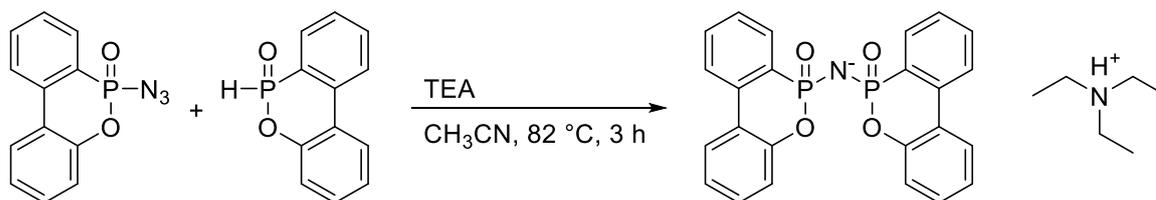
6.4.15 6,6'-((Ethane-1,2-diylbis(diphenyl- λ^5 -phosphanylylidene))bis(azanylylidene))bis(dibenzo[*c,e*][1,2]-oxaphosphinine 6-oxide), ([DOPO-N=PPh₂CH₂]₂)



A flame-dried three-necked round-bottom flask fitted with a thermometer septum and a condenser was filled under argon counterflow with 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane (19.9 g, 0.1 mol) in 75 mL CHCl₃. A solution of DOPO-N₃ (25.7 g, 0.05 mol) in 50 mL CHCl₃ was added slowly under vigorous stirring while maintaining a temperature below 15 °C. The temperature was then allowed to rise to RT. After 2 h the colorless precipitate was filtered, digested with isopropyl alcohol and conclusively dried at 80 °C and 15 mbar to yield the spectroscopically pure product (39.0 g, 0.05 mol, 91 %).

M.p.: 274 °C; ³¹P-NMR (121.60 MHz): δ 16.63-16.52 (m, 2P), 5.58-5.41 (m, 2P) ppm; ¹H-NMR (300.38 MHz, CDCl₃): δ 7.95-7.67 (m, 14H), 7.61-7.51 (m, 2H), 7.50-7.27 (m, 14H), 7.25-7.11 (m, 4H), 6.90 (ddd, *J* 10.6, 7.8, 1.3 Hz, 1H), 3.32-3.03 (m, 2H) ppm; ¹³C-NMR (75.53 MHz, CDCl₃): δ 151.41 (d, *J* 7.4 Hz, 1 C), 135.72 (d, *J* 6.8 Hz, 1 C), 132.34 (d, *J* 6.2 Hz, 1 C), 131.65-130.94 (m, 1 C), 129.58 (s, 1 C), 129.34-128.89 (m, 1 C), 128.74 (d, *J* 9.0 Hz, 1 C), 127.79 (d, *J* 14.7 Hz, 1 C), 125.27 (s, 1 C), 124.32 (dd, *J* 12.2, 2.6 Hz, 1 C), 123.90 (d, *J* 11.9 Hz, 1 C), 123.55 (s, 1 C), 120.46 (dd, *J* 5.8, 2.0 Hz, 1 C), 23.36-22.25 (m, 1 C) ppm; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3053 (w, C_{aryl}-H), 2950 (w, C_{alkyl}-H), 2909 (w, C_{alkyl}-H), 1606, 1594, 1582, 1560 (w, C_{aryl}=C_{aryl}), 1475 (m, CH₂, scissor vib.), 1438, 1429 (m, =C_{aryl}-H and C_{aryl}=C_{aryl} str.), 1292 (s, P=N), 1194 (vs, P=O), 1117, 1080, 1045, 1026, 1005, 997 (m, =C_{aryl}-H in-plane def.), 885 (s, P-C), 814, 777, 751, 743, 719, 692 (s, C_{aryl}-H out-of plane) cm⁻¹; EA calc. for C₅₀H₄₀N₂O₄P₄: C 70.09, H 4.71, N 3.27, O 7.47. Found: C 69.83, H 4.53, N 3.27, O 6.96, HR-MS (DART pos) calc. for [C₅₀H₄₀N₂O₄P₂+H]⁺ 857.2011, found 857.1981 [M+H]⁺.

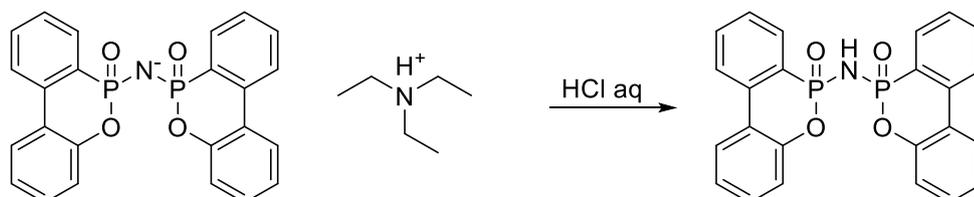
6.4.16 triethylammonium bis(6-oxidodibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinin-6-yl)amide, (DOPO-N-DOPO · NHEt₃)



DOPO (107.58 g, 497.65 mmol) and triethylamine (50.36 g, 498 mmol) were dissolved under argon atmosphere in a three necked round bottom flask fitted with a condenser, KPG stirrer and septum in dry CH₃CN. Then subsequently a solution of DOPO-azide (127.99 g, 498 mmol) in CH₃CN was added dropwise at 70 °C and stirred until no more N₂ evolved. The reaction mixture was concentrated and the product was filtered and washed with dioxane to yield the colorless compound DOPO-N-DOPO·NHEt₃ (193.11 g, 353.33 mmol 71 %).

³¹P-NMR (DMSO-d₆, 161.98 MHz): δ 2.19 (s), 1.76 (s) ppm; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 9.76 (s, 1H), 7.97 (dt, J = 7.9, 2.1 Hz, 1H), 7.93 (dt, J = 8.3, 2.5 Hz, 1H), 7.73 (dq, J = 25.3, 7.3, 1.4 Hz, 1H), 7.53 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.34 (dt, J = 22.5, 7.5 Hz, 3H), 7.16 (tt, J = 7.5, 1.3 Hz, 1H), 7.04 (ddd, J = 7.8, 6.1, 1.3 Hz, 1H), 2.88 (q, J = 7.3 Hz, 6H), 1.01 (t, J = 7.3 Hz, 9H) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): 151.24 (t, J = 3.0 Hz, 2 C), 134.53 (t, J = 3.1 Hz, 2 C), 132.41 (dt, J = 174.1, 3.1 Hz, 2 C), 130.21 (s, 2 C), 129.33 (d, J = 2.1 Hz, 2 C), 128.57 (t, J = 4.8 Hz, 1 C), 128.40 (t, J = 4.6 Hz, 1 C), 127.23 (td, J = 7.2, 3.5 Hz, 2 C), 125.03 (d, J = 2.2 Hz, 2 C), 123.76 (q, J = 5.9 Hz, 2 C), 123.40 (td, J = 5.2, 2.6 Hz, 2 C), 122.87 (s, 2 C), 120.02 (q, J = 2.5 Hz, 2 C), 45.28 (s, 3 C), 8.30 (s, 3 C) ppm; HR-MS (DART pos) calc. for [C₂₄H₁₇NO₄P₂+H]⁺ 446.0706, found 446.0704.

6.4.17 6,6'-azanediylbis(dibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinine 6-oxide), (DOPO-NH-DOPO)



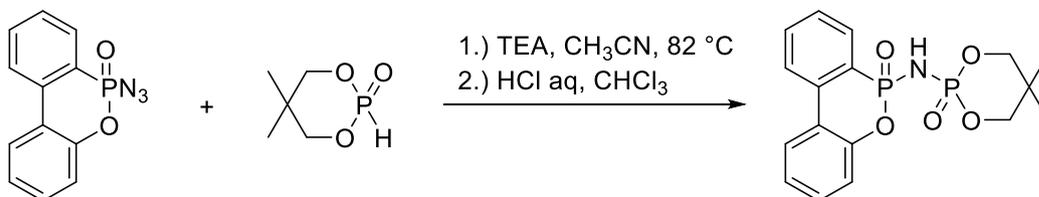
DOPO-N-DOPO·NHEt₃ (178.40 g, 326 mmol) was solved in chloroform and washed three times with 0.1N aqueous hydrochloric acid and subsequently washed another three times with H₂O. The organic solution was concentrated in vacuum and the colorless

6. Experimental Section

product was filtered and washed with H₂O before it was dried at 120 °C (143.73 g, 323 mmol, 99 %).

M.p.: 232 °C; ³¹P-NMR (121.60 MHz, CDCl₃): δ 5.90, 5.70 ppm; ¹H-NMR (300.38 MHz, CDCl₃): δ 8.32 (s, 1H), 8.18 - 8.05 (m, 4H), 7.90 - 7.67 (m, 4H), 7.62 - 7.50 (m, 2H), 7.44 - 7.37 (m, 2H), 7.29 - 7.24 (m, 2H), 7.17 (dd, J = 8.1, 1.2 Hz, 1H), 7.10 (dd, J = 8.1, 1.2 Hz, 1H) ppm; ¹³C-NMR (75.53 MHz, CDCl₃): δ 148.93 (d, J = 7.3 Hz, 1 C), 148.84 (d, J = 7.9 Hz, 1 C), 135.07 (d, J = 7.3 Hz, 2 C), 133.24 - 132.82 (m, 2 C), 130.41 (d, J = 2.9 Hz, 2 C), 129.88 (d, J = 9.9 Hz, 1 C), 129.71 (d, J = 9.6 Hz, 1 C), 128.38 (d, J = 14.8 Hz, 2 C), 125.33 (d, J = 3.0 Hz, 2 C), 124.92 (d, J = 164 Hz, 1 C), 124.69 (d, J = 160.0 Hz, 1 C), 124.53 (d, J = 3.8 Hz, 2 C), 123.81 (d, J = 7.8 Hz, 1 C), 123.75 (d, J = 11.6 Hz, 1 C), 121.45 (d, J = 11.8 Hz, 1 C), 121.32 (d, J = 11.9 Hz, 1 C), 119.87 (d, J = 6.9 Hz, 2 C) ppm; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3050 (w, C_{aryl}-H), 2947 (w, N-H), 2700 (w, H-bridge), 1609 (w, C_{aryl}=C_{aryl}), 1597 (w, C_{aryl}=C_{aryl}) 1585 (w, C_{aryl}=C_{aryl}), 1561 (w, C_{aryl}=C_{aryl}), 1478 (m, N-H), 1448 (m, P-C_{aryl}), 1431 (m, P=N), 1352 (m), 1257 (s, P=O), 1207 (s,), 1149 (s, P=O), 1121 (m, P-NH), 950 (vs, C_{aryl}-P-O), 781 (vs, C_{aryl}-H), 750 (vs, C_{aryl}-H) cm⁻¹; HR-MS (DART pos) calc. for [C₂₄H₁₇NO₄P₂+H]⁺ 446.0706, found 446.0709 [M+H]⁺.

6.4.18 6-((5,5-dimethyl-2-oxido-1,3,2-dioxaphosphinan-2-yl)amino)dibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinine-6-oxide, (DOPO-NH-DDPO)

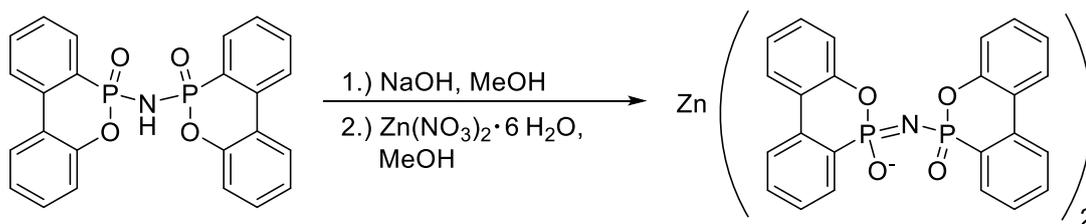


In a three necked round bottom flask fitted with a condenser, KPG stirrer and septum DDPO (10.29 g, 40 mmol) and triethylamine (4.05 g, 40 mmol) were dissolved under argon atmosphere in dry CH₃CN. Then subsequently a solution of DOPO-azide (10.29 g, 40 mmol) in dry CH₃CN was added dropwise at 70 °C and refluxed. After no more N₂ evolved the solvent was removed and the crude product was solved in chloroform to be treated with 0.1M aqueous hydrochloric acid. The organic layer then was washed with H₂O three times before the solvent was removed. Recrystallization from *i*-propanol gave the pure colorless product (8.50 g, 22.4 mmol, 56 %).

M.p.: 248.6 °C; ³¹P-NMR (161.97 MHz, DMSO-d₆): δ 7.35 (d, J = 4.9 Hz), -7.96 (d, J = 5.0 Hz) ppm; ¹H-NMR (400.13 MHz, DMSO-d₆): δ 8.29 - 8.17 (m, 2H), 7.93 (dd, J = 14.9, 7.6

Hz, 1H), 7.79 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.63 (td, $J = 7.4, 3.1$ Hz, 1H), 7.47 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.39 – 7.26 (m, 2H), 4.21 – 4.13 (m, 2H), 3.99–3.90 (m, 2H), 1.05 (s, 3H), 0.89 (s, 3H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (100.63 MHz, DMSO-d_6): δ 149.00 (d, $J = 7.3$ Hz, 1 C), 135.21 (d, $J = 7.0$ Hz, 1 C), 133.20 (1 C), 130.62 (1 C), 129.76 (d, $J = 9.9$ Hz, 1 C), 128.58 (d, $J = 14.9$ Hz, 1 C), 125.55 (1 C), 125.16 (d, $J = 164.0$ Hz, 1 C), 124.72 (1 C), 123.99 (d, $J = 11.3$ Hz, 1 C), 121.65 (d, $J = 12.0$ Hz, 1 C), 120.13 (d, $J = 6.7$ Hz, 1 C), 76.71 (d, $J = 4.5$ Hz, 1 C), 31.67 (d, $J = 6.1$ Hz, 1 C), 25.54 (1 C), 21.06 (1 C), 20.04 (1 C) ppm; IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3050$ (w), 1609 (w), 1597 (w), 1585 (w), 1561 (w), 1478 (m), 1448 (m), 1431 (m), 1352 (m), 1257 (s), 1243 (s), 1225 (s), 1207 (s), 1149 (m), 1121 (m), 1085 (w), 1044 (w), 967 (s), 950 (vs), 928 (s), 827 (m), 781 (s), 750 (vs), 712 (s) cm^{-1} ; HR-MS (DART neg) calc. for $[\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{P}_2\text{-H}]^-$ 378.0666, found 378.0665 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

6.4.19 zinc(II) 6-((6-oxidodibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinin-6-yl)imino)-6H-6 λ^5 -dibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinin-6-olate, (Zn[DOPO-N-DOPO]₂)



DOPO-NH-DOPO (11.13 g, 25.00 mmol) was solved in methanol and subsequently NaOH (1.00 g, 25.00 mmol) was added. Then a solution of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in methanol was added. A colorless solid immediately precipitated which was collected, washed with H_2O and dried at 70°C for 48 h (18.60 g, 19.5 mmol, 78 %).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, DMSO-d_6): δ 9.61, 8.36 ppm; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ 8.13 – 7.92 (m, 10H), 7.82 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.69 – 7.54 (m, 4H), 7.47 – 7.33 (m, 6H), 7.31 – 7.13 (m, 10H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO-d_6): δ 150.36 (s, 4 C), 134.74 (dt, $J = 6.7, 3.3$ Hz, 4 C), 131.39 (d, $J = 4.8$ Hz, 4 C), 129.92 (d, $J = 6.8$ Hz, 4 C), 129.57 (d, $J = 180.1$ Hz, 4 C), 129.45 (t, $J = 4.5$ Hz, 4 C), 129.07 (t, $J = 4.5$ Hz, 4 C), 127.63 (dt, $J = 14.2, 7.4$ Hz, 4 C), 125.32 (d, $J = 4.8$ Hz, 4 C), 123.68 (d, $J = 9.7$ Hz, 4 C), 123.14 (dt, $J = 12.3, 5.9$ Hz, 4 C), 120.12 (s, 4 C) ppm; IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3063$ (w), 1607 (w), 1597 (w), 1582 (w), 1561 (w), 1477 (m), 1447 (m), 1432 (m), 1266 (m), 1241 (m), 1187 (s), 1159 (s), 1116 (s), 1081 (s), 1044 (m), 1008 (m), 902 (s), 780 (m), 148 (vs), 715 (s), 688 (m) cm^{-1} ; EA calc. for $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_4\text{Zn}$: C 60.43, H 3.38, N 2.94, P 12.99, Zn 6.85. Found: C 58.96, H 3.15, N 3.04, P 10.98, Zn 8.06; HR-MS (ESI pos) calc. for $[\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_4\text{Zn} + \text{Na}]^+$ 975.0293, found 975.0325 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

7 Kristallographische Daten

Die Einkristallstrukturanalysen wurden von Dr. Olaf Fuhr am Institut für Nanotechnologie (INT) am Campus Nord des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) durchgeführt. Es wurden die Diffraktometer STOE IPDS II, STOE IPDS 2T und STOE STADIVARI eingesetzt, wobei die Röntgenbeugung am Einkristall unter Verwendung von MoK_α -Strahlung ($\lambda_1 = 0,71073 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator) bei Temperaturen zwischen 120 und 180 K gemessen wurde. Lorentz- und Polarisierungseffekte wurden bei allen Messdaten korrigiert. Die Strukturauflösung sowie die Verfeinerung erfolgten mit ShelXS, ShelXL, Olex2 und mit STOE X-Area.^[242,246] Die Verfeinerung der Schweratome erfolgte anisotrop nach einer full-matrix-least-squares-Technik. Die Wasserstoffatome wurden teilweise isotrop verfeinert, teilweise an berechneten Positionen in das Molekül eingefügt. Die Standardabweichungen der Messungen werden in Klammern angegeben. Die graphische Darstellung der Strukturdaten erfolgte mit Mercury 3.10.^[247]

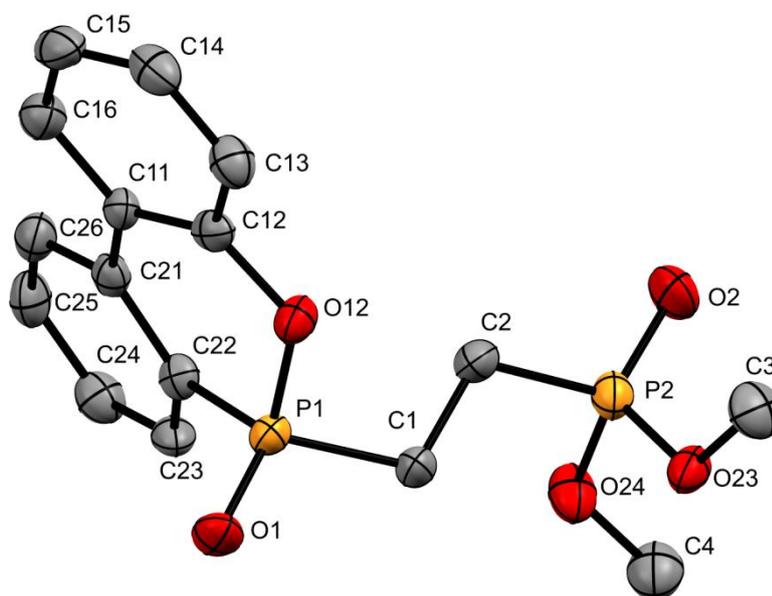
7.1 Dimethyl (2-(6-oxidodibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinin-6-yl)ethyl)phosphonat, (DOPO-EBPE)

Tabelle 7.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Dimethyl (2-(6-oxidodibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinin-6-yl)ethyl)phosphonat (DOPO-EBPE).

Diffraktometer	STOE StadiVari		
Summenformel	$C_{16}H_{18}O_5P_2$		
Formelmasse	352.26 g/mol		
Farbe	Farblos		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	$P 2_1/c$		
Gitterkonstanten	$a = 11.0922(8)$	$b = 15.0133(12)$	$c = 9.4028(7)$
	$\alpha = 90.0^\circ$	$\beta = 111.145(5)^\circ$	$\gamma = 90.0^\circ$
Volumen	$1460.4(2) \text{ \AA}^3$		
Z	4		
Dichte (berechnet)	1.474 g/cm^{-3}		
Temperatur	180.15 K		
Absorptionskoeffizient μ	0.316 mm^{-1}		
$F(000)$	672		
Kristallgröße	$0.330 \times 0.100 \times 0.070 \text{ mm}^3$		
θ Range	$2.391^\circ \leq \theta \leq 26.045^\circ$		

Indexbereiche	$-13 \leq h \leq 12, -18 \leq k \leq 18, -9 \leq l \leq 11$	
Gemessene Reflexe	6662	
Unabhängige Reflexe	2821 [R(int) = 0.0244]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	2267	
Parameter	246	
Goof on F^2	1.009	
Restelektronendichte	0.485 und $-0.296 \text{ e}/\text{\AA}^3$	
Güteparameter $R(I > 2\sigma(I))$	$R = 0.0308$	$wR_2 = 0.0787$
Güteparameter $R(\text{alle Daten})$	$R = 0.0415$	$wR_2 = 0.0821$

7.2 Dimethyl (2-(diphenylphosphoryl)ethyl)phosphonat, (DPPO-EBPE)

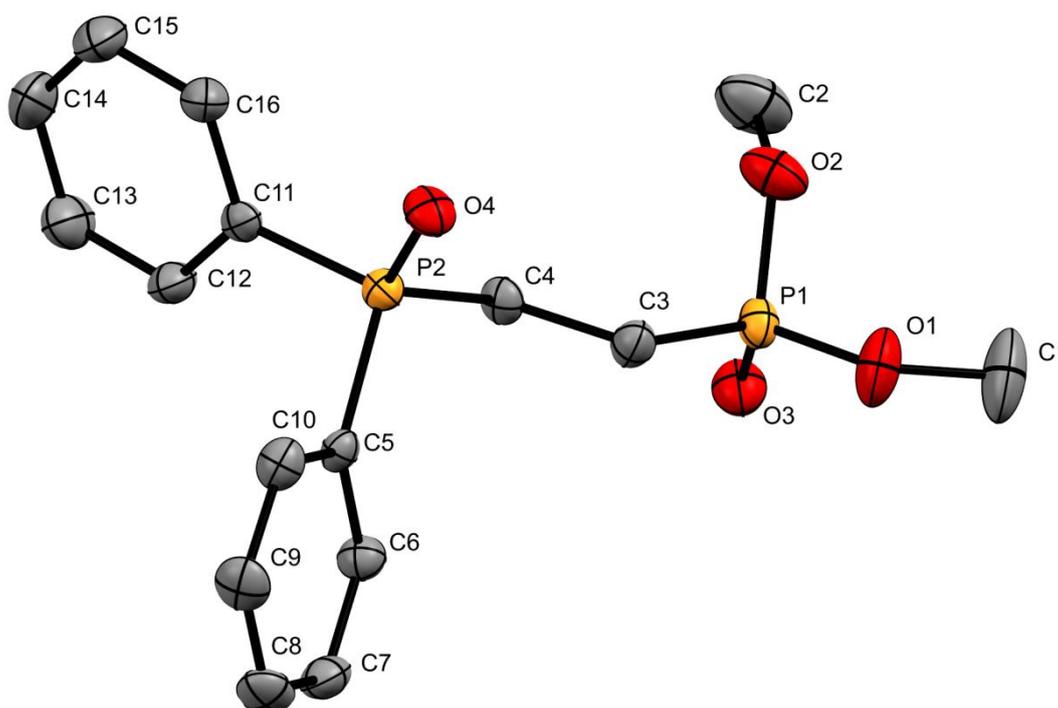


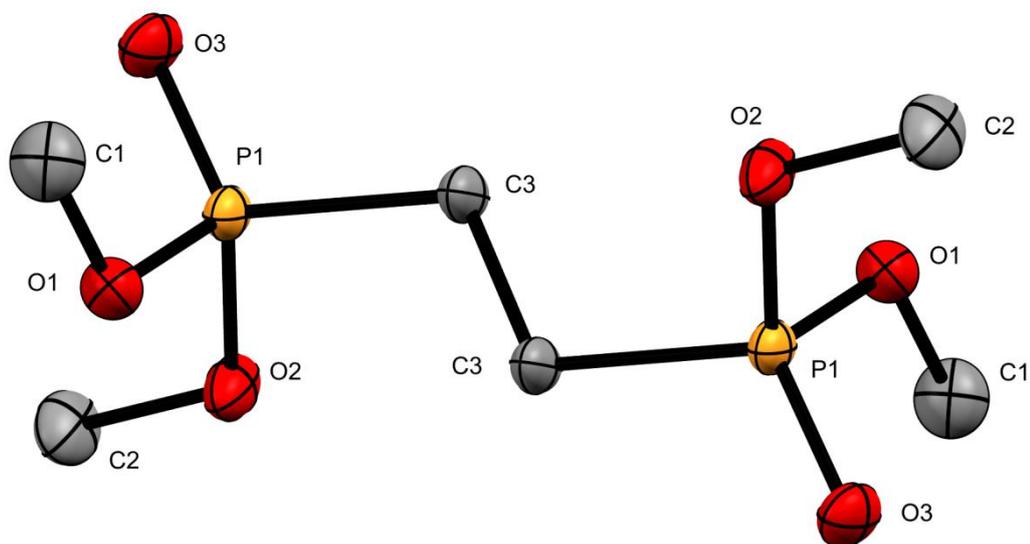
Tabelle 7.2: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Dimethyl (2-(diphenylphosphoryl)ethyl)phosphonat (DPPO-EBPE).

Diffraktometer	Stoe IPDS 2T
Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{P}_2$
Formelmasse	338.26
Farbe	Farblos

7. Kristallographische Daten

Kristallsystem	Triklin		
Raumgruppe	$P\bar{1}$		
Gitterkonstanten	$a = 8.1939(6)$	$b = 10.8194(9)$	$c = 11.4029(9)$
	$\alpha = 102.761(7)^\circ$	$\beta = 109.696(6)^\circ$	$\gamma = 107.506(6)^\circ$
Volumen	847.20(12) Å ³		
Z	2		
Dichte (berechnet)	1.326 g/cm ³		
Temperatur	180.15 K		
Absorptionskoeffizient μ	0.271 mm ⁻¹		
$F(000)$	356		
Kristallgröße	0.26 x 0.21 x 0.13 mm ³		
Θ Range	2.35° ≤ Θ ≤ 25.97°		
Indexbereiche	-9 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 9, -13 ≤ l ≤ 13		
Gemessene Reflexe	6059		
Unabhängige Reflexe	3115		
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	2005		
Parameter	202		
GooF on F^2	0.980		
Restelektronendichte	-0.286 und 0.275 e/Å ³		
Güteparameter R ($I > 2\sigma(I)$)	$R = 0.0428$	$wR_2 = 0.0818$	
Güteparameter R (alle Daten)	$R = 0.0836$	$wR_2 = 0.0948$	

7.3 Tetramethylethan-1,2-diylbis(phosphonat), (EBBPE)

**Tabelle 7.3:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Tetramethylethan-1,2-diylbis(phosphonat) (EBBPE).

Diffraktometer	STOE IPDS 2T		
Summenformel	$C_6H_{16}O_6P_2$		
Formelmasse	246.13		
Farbe	Farblos		
Kristallsystem	Triklin		
Raumgruppe	$P \bar{1}$		
Gitterkonstanten	$a = 6.0485(9)$	$b = 6.4830(9)$	$c = 7.9999(11)$
	$\alpha = 94.977(12)^\circ$	$\beta = 104.084(11)^\circ$	$\gamma = 111.640(11)^\circ$
Volumen	277.35 \AA^3		
Z	1		
Dichte (berechnet)	1.474 g/cm^3		
Temperatur	180.15 K		
Absorptionskoeffizient μ	0.394 mm^{-1}		
$F(000)$	130		
Kristallgröße	$0.31 \times 0.28 \times 0.27 \text{ mm}^3$		
Θ Range	$2.677^\circ \leq \Theta \leq 25.585^\circ$		
Indexbereiche	$-7 \leq h \leq 7, -7 \leq k \leq 7, -9 \leq l \leq 9$		
Gemessene Reflexe	2264		

Gitterkonstanten	$a = 11.0922(8)$	$b = 15.0133(12)$	$c = 9.4028(7)$
	$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 111.145(5)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	1460.4(2) Å ³		
Z	4		
Dichte (berechnet)	1.474 g/cm ³		
Temperatur	180.15 K		
Absorptionskoeffizient μ	0.316 mm ⁻¹		
$F(000)$	672		
Kristallgröße	0.330 × 0.100 × 0.070 mm ³		
Θ Range	2.391° ≤ Θ ≤ 26.045°		
Indexbereiche	-13 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 18, -9 ≤ l ≤ 11		
Gemessene Reflexe	6662		
Unabhängige Reflexe	2821		
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	2267		
Parameter	246		
Goof on F^2	1.009		
Restelektronendichte	0.485 und -0.296 e/Å ³		
Güteparameter R ($I > 2\sigma(I)$)	$R = 0.0308$	$wR_2 = 0.0787$	
Güteparameter R (alle Daten)	$R = 0.0415$	$wR_2 = 0.0821$	

7.5 (2-(Diphenylphosphoryl)ethyl)phosphonsäure, (DPPO-EBPA)

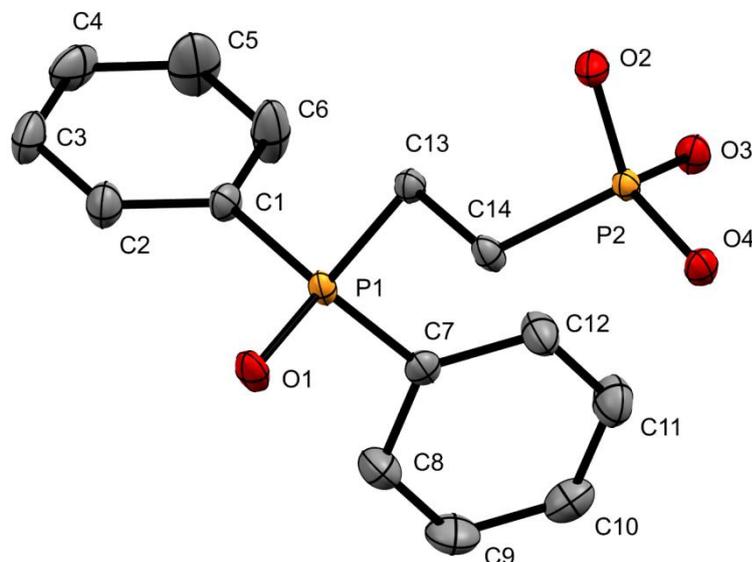


Tabelle 7.5: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für (2-(Diphenylphosphoryl)ethyl)phosphonsäure (DPPO-EBPA).

Diffraktometer	STOE IPDS 2T		
Summenformel	$C_{14}H_{16}O_4P_2$		
Formelmasse	310.21 g/mol		
Farbe	Farblos		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	$P 2/c$		
Gitterkonstanten	$a = 24.289(4)$	$b = 5.8990(5)$	$c = 21.507(3)$
	$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 102.334(11)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3010.4(7) \text{ \AA}^3$		
Z	8		
Dichte (berechnet)	1.369 g/cm^{-3}		
Temperatur	180.15 K		
Absorptionskoeffizient μ	0.298 mm^{-1}		
$F(000)$	1296.0		
Kristallgröße	$0.35 \times 0.247 \times 0.19 \text{ mm}^3$		
θ Range	$4.598^\circ \leq \theta \leq 51.272^\circ$		
Indexbereiche	$-28 \leq h \leq 29, -7 \leq k \leq 6, -26 \leq l \leq 26$		
Gemessene Reflexe	6851		
Unabhängige Reflexe	2799		

Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	2463	
Parameter	190	
Goof on F^2	1.035	
Restelektronendichte	0.42 und -0.30 e/Å ³	
Güteparameter R ($I > 2\sigma(I)$)	$R = 0.0281$	$wR_2 = 0.0736$
Güteparameter R (alle Daten)	$R = 0.0337$	$wR_2 = 0.0760$

7.6 Ethan-1,2-bis(phosphonsäure) (EBBPA)

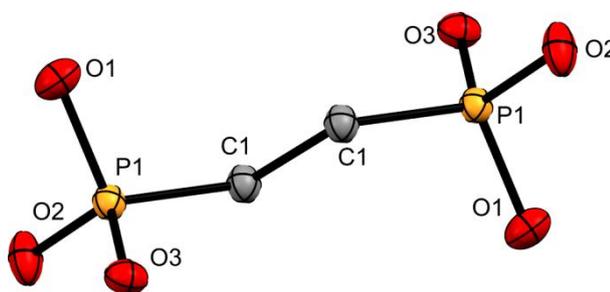


Tabelle 7.6: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Ethan-1,2-bis(phosphonsäure) (EBBPA).

Diffraktometer	Stoe StadiVari		
Summenformel	$C_2H_8O_6P_2$		
Formelmasse	190.02 g/mol		
Farbe	Farblos		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	$P 2_1/c$		
Gitterkonstanten	$a = 5.8668(6)$	$b = 5.2328(5)$	$c = 11.5094(14)$
	$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 100.563(9)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$347.35(7) \text{ \AA}^3$		
Z	2		
Dichte (berechnet)	1.817 g/cm^{-3}		
Temperatur	180.15 K		
Absorptionskoeffizient μ	0.601 mm^{-1}		
$F(000)$	196		
Kristallgröße	$0.230 \times 0.200 \times 0.19 \text{ mm}^3$		

7. Kristallographische Daten

Θ Range	3.53° ≤ Θ ≤ 31.59°	
Indexbereiche	-7 ≤ h ≤ 7, -6 ≤ k ≤ 6, -14 ≤ l ≤ 13	
Gemessene Reflexe	1573	
Unabhängige Reflexe	659	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ (I))	645	
Parameter	62	
Goof on F ²	1.072	
Restelektronendichte	0.349 und -0.387 e/Å ³	
Güteparameter R (I > 2σ (I))	R = 0.0287	wR ₂ = 0.0767
Güteparameter R (alle Daten)	R = 0.0293	wR ₂ = 0.0771

7.7 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin-1-ium ethan-1,2-diylbis(hydrogenphosphonat) (EBBPA-MEL)

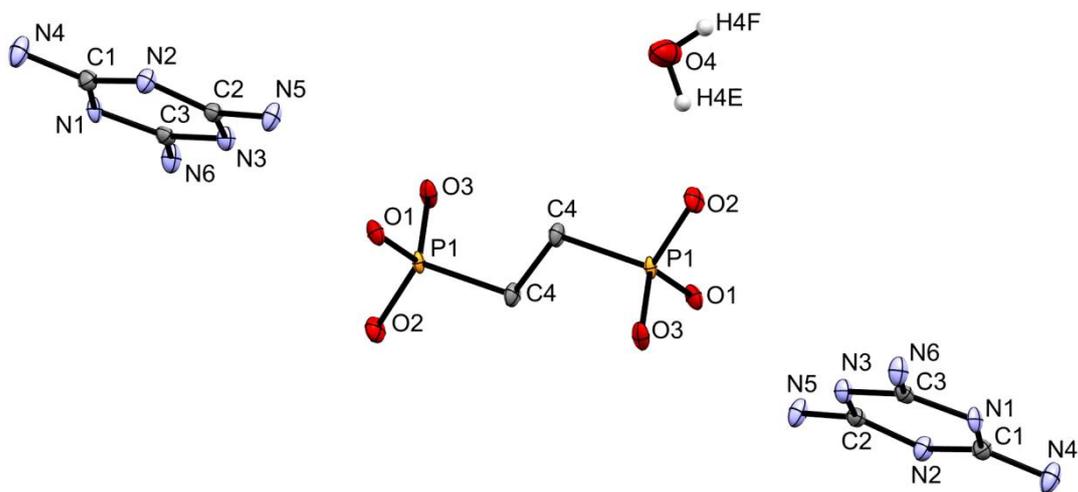


Tabelle 7.7: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin-1-ium ethan-1,2-diylbis(hydrogenphosphonat) (EBBPA-MEL).

Diffraktometer	STOE IPDS 2T
Summenformel	C ₈ H ₂₄ N ₁₂ O ₈ P ₂
Formelmasse	478.33 g/mol
Farbe	Farblos
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$

Gitterkonstanten	$a = 4.5341(5)$	$b = 8.9851(10)$	$c = 12.4449(13)$
	$\alpha = 80.076(9)^\circ$	$\beta = 87.969(8)^\circ$	$\gamma = 77.268(9)^\circ$
Volumen	487.13(9) Å ³		
Z	1		
Dichte (berechnet)	1.631 g/cm ³		
Temperatur	180.15 K		
Absorptionskoeffizient μ	0.292 mm ⁻¹		
$F(000)$	250		
Kristallgröße	0.420 × 0.07 × 0.06 mm ³		
Θ Range	2.358° ≤ Θ ≤ 25.611°		
Indexbereiche	-4 ≤ h ≤ 5, -10 ≤ k ≤ 10, -15 ≤ l ≤ 15		
Gemessene Reflexe	3673		
Unabhängige Reflexe	1816		
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	1585		
Parameter	185		
Goof on F^2	1.035		
Restelektronendichte	0.440 und -0.391 e/Å ³		
Güteparameter R ($I > 2\sigma(I)$)	$R = 0.0303$	$wR_2 = 0.0777$	
Güteparameter R (alle Daten)	$R = 0.0364$	$wR_2 = 0.0804$	

7.8 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin-1-ium hydrogen (2-(6-oxidodibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-yl)ethyl)phosphonat (DOPO-EBPA-MEL)

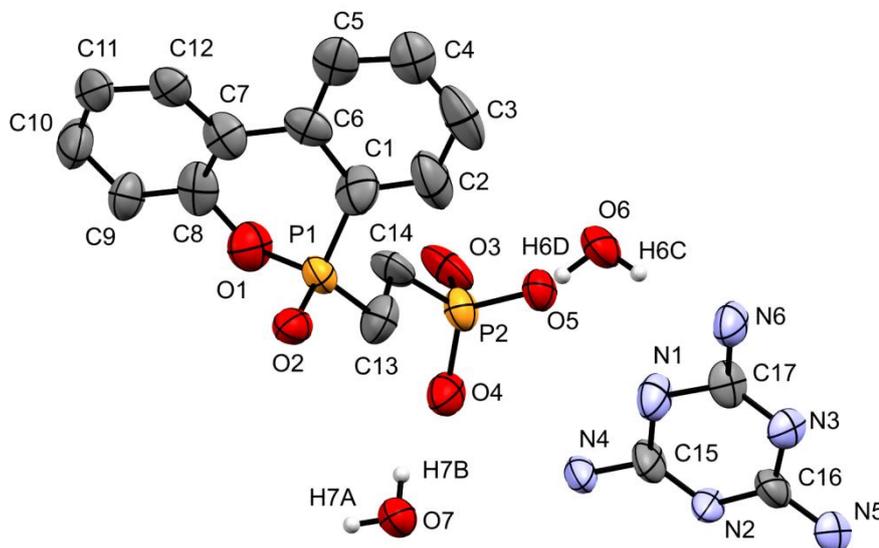


Tabelle 7.8: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin-1-ium hydrogen (2-(6-oxidodibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-yl)ethyl)phosphonat (DOPO-EBPA-MEL).

Diffraktometer	STOE IPDS 2T		
Summenformel	$C_{17}H_{24}N_6O_7P_2$		
Formelmasse	486.36		
Farbe	Farblos		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	$P 2_1/c$		
Gitterkonstanten	$a = 28.371(4)$	$b = 10.5501(18)$	$c = 7.2049(9)$
	$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 94.81(1)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	2148.94 \AA^3		
Z	4		
Dichte (berechnet)	1.503 g/cm^{-3}		
Temperatur	180.15 K		
Absorptionskoeffizient μ	0.256 mm^{-1}		
$F(000)$	1016.0		
Kristallgröße	$0.2 \times 0.123 \times 0.01 \text{ mm}^3$		
θ Range	$2.882^\circ \leq \theta \leq 48.74^\circ$		
Indexbereiche	$-32 \leq h \leq 32, -12 \leq k \leq 10, -8 \leq l \leq 7$		
Gemessene Reflexe	10980		

Unabhängige Reflexe	3502	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	1362	
Parameter	296	
Goof on F^2	1.232	
Restelektronendichte	1.38 und $-0.85 \text{ e}/\text{\AA}^3$	
Güteparameter $R(I > 2\sigma(I))$	$R = 0.1944$	$wR_2 = 0.4288$
Güteparameter $R(\text{alle Daten})$	$R = 0.2977$	$wR_2 = 0.4760$

7.9 Triphenyl (6-oxidodibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinin-6-yl)phosphorimidat, (DOPO-N=P(OPh)₃)

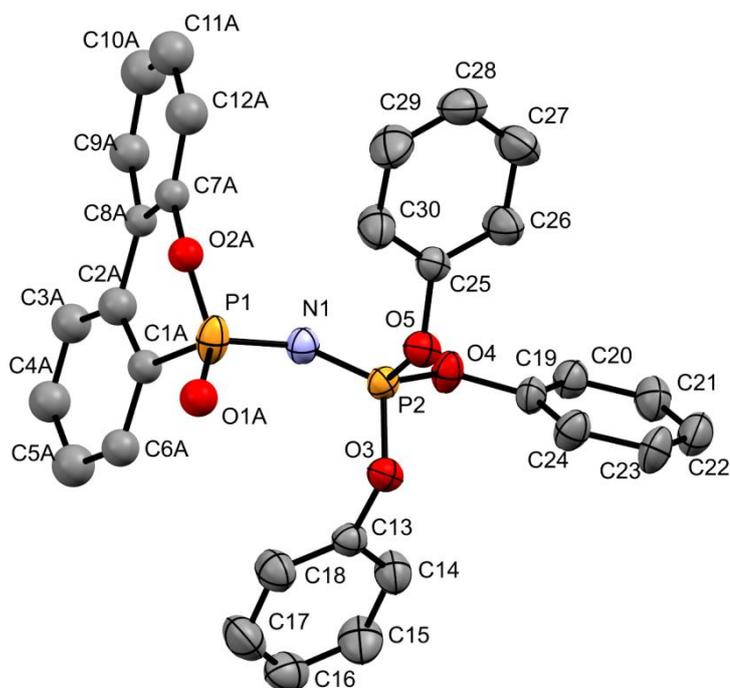


Tabelle 7.9: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Triphenyl (6-oxidodibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinin-6-yl)phosphorimidat (DOPO-N=P(OPh)₃).

Diffraktometer	STOE IPDS 2T
Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{NO}_5\text{P}_2$
Formelmasse	539.43
Farbe	Farblos
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$

7. Kristallographische Daten

Gitterkonstanten	$a = 14.748(3)$	$b = 9.0863(8)$	$c = 19.621(3)$
	$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 102.174(12)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2570.3(6) \text{ \AA}^3$		
Z	4		
Dichte (berechnet)	1.394 g/cm^{-3}		
Temperatur	180.15 K		
Absorptionskoeffizient μ	0.212 mm^{-1}		
$F(000)$	1120.0		
Kristallgröße	$0.37 \times 0.26 \times 0.24 \text{ mm}^3$		
Θ Range	$4.248^\circ \leq \Theta \leq 51.996^\circ$		
Indexbereiche	$-18 \leq h \leq 18, -11 \leq k \leq 11, -24 \leq l \leq 24$		
Gemessene Reflexe	13946		
Unabhängige Reflexe	5082		
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	3975		
Parameter	331		
Goof on F^2	1.151		
Restelektronendichte	0.99 und -1.16 e/\AA^3		
Güteparameter R ($I > 2\sigma(I)$)	$R = 0.0874$	$wR_2 = 0.2711$	
Güteparameter R (alle Daten)	$R = 0.1054$	$wR_2 = 0.2798$	

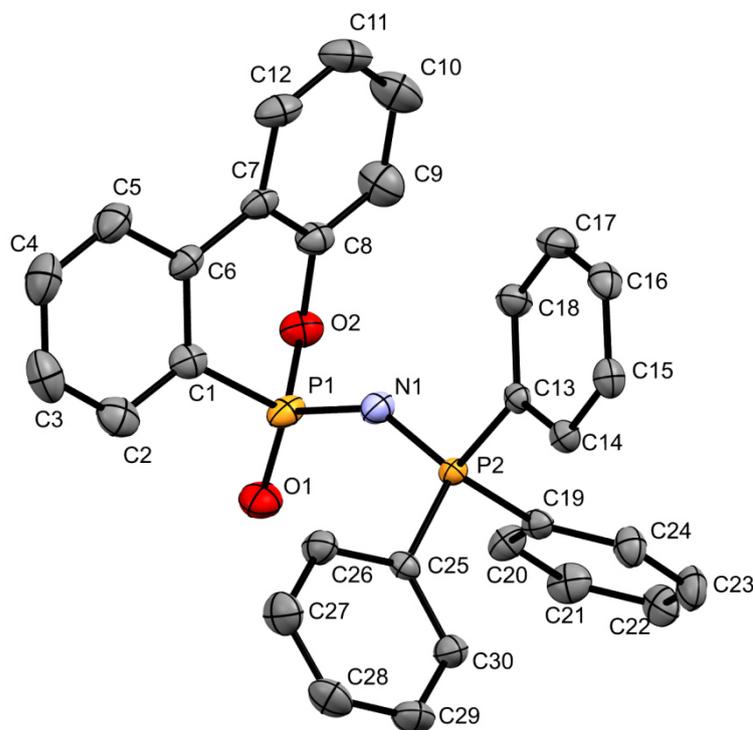
7.10 6-((Triphenyl- λ^5 -phosphanylidene)amino)dibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinine-6-oxid, (DOPO-N=PPh₃)

Tabelle 7.10: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 6-((Triphenyl- λ^5 -phosphanylidene)amino)-dibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinine-6-oxid (DOPO-N=PPh₃).

Diffraktometer	STOE IPDS 2T		
Summenformel	C ₃₀ H ₂₃ NO ₂ P ₂		
Formelmasse	491.43		
Farbe	Farblos		
Kristallsystem	Triklin		
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$		
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 8.9017(5)	<i>b</i> = 10.4666(6)	<i>c</i> = 14.0434(8)
	α = 88.854(5)°	β = 85.112(4)°	γ = 67.020(4)°
Volumen	1200.09(12) Å ³		
Z	2		
Dichte (berechnet)	1.360 g/cm ³		
Temperatur	180.15 K		
Absorptionskoeffizient μ	0.211 mm ⁻¹		
<i>F</i> (000)	512.0		
Kristallgröße	0.35 × 0.283 × 0.21 mm ³		
Θ Range	4.988° ≤ Θ ≤ 51.276°		

7. Kristallographische Daten

Indexbereiche	$-10 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 12, -15 \leq l \leq 17$	
Gemessene Reflexe	9159	
Unabhängige Reflexe	4459	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	4079	
Parameter	316	
GooF on F^2	1.035	
Restelektronendichte	1.79 und $-0.91 \text{ e}/\text{\AA}^3$	
Güteparameter $R(I > 2\sigma(I))$	$R = 0.0540$	$wR_2 = 0.1259$
Güteparameter $R(\text{alle Daten})$	$R = 0.0578$	$wR_2 = 0.1281$

7.11 6,6'-((Ethan-1,2-diylbis(diphenyl- λ^5 -phosphanyliden))-bis(azanylyliden))bis(dibenzo[*c,e*][1,2]-oxaphosphinin-6-oxid) ([DOPO-N=PPh₂CH₂]₂)

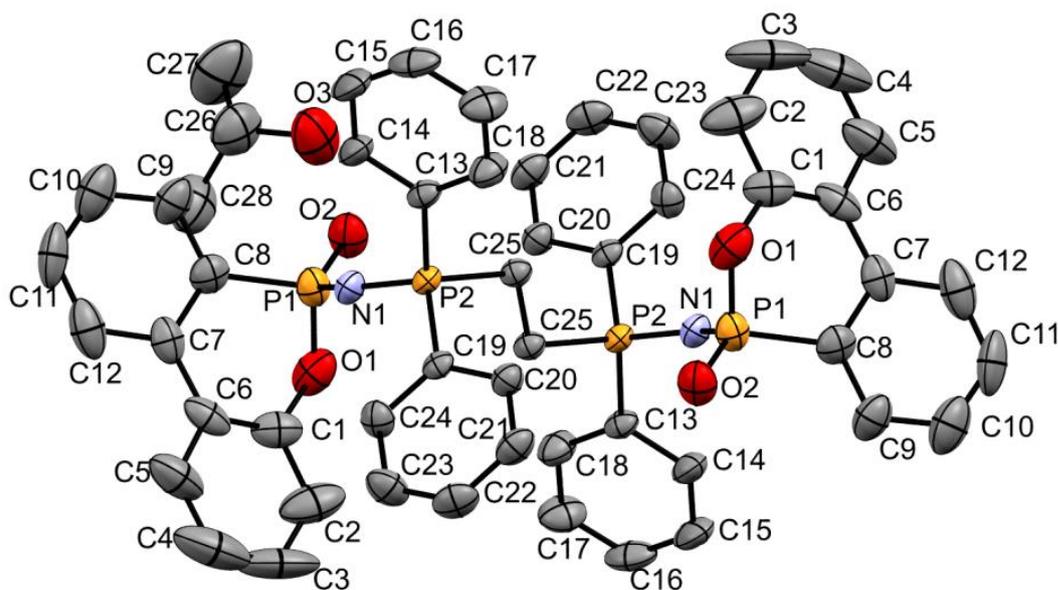


Tabelle 7.11: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 6,6'-((Ethan-1,2-diylbis(diphenyl- λ^5 -phosphanyliden))-bis(azanylyliden))bis(dibenzo[*c,e*][1,2]-oxaphosphinin-6-oxid) ([DOPO-N=PPh₂CH₂]₂).

Diffraktometer	STOE IPDS 2T
Summenformel	$C_{56}H_{56}N_2O_6P_4$
Formelmasse	976.90
Farbe	Farblos
Kristallsystem	Orthorombisch
Raumgruppe	Pbc_a

7. Kristallographische Daten

Gitterkonstanten	$a = 9.3639(4)$	$b = 20.6288(14)$	$c = 25.7559(14)$
	$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$4975.2(5) \text{ \AA}^3$		
Z	4		
Dichte (berechnet)	1.304 g/cm^3		
Temperatur	180.15 K		
Absorptionskoeffizient μ	0.205 mm^{-1}		
$F(000)$	2056.0		
Kristallgröße	$0.38 \times 0.12 \times 0.11 \text{ mm}^3$		
Θ Range	$5.032^\circ \leq \Theta \leq 51.992^\circ$		
Indexbereiche	$-11 \leq h \leq 9, -21 \leq k \leq 25, -31 \leq l \leq 28$		
Gemessene Reflexe	16406		
Unabhängige Reflexe	4881		
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	2520		
Parameter	310		
Goof on F^2	0.894		
Restelektronendichte	0.87 und -0.62 e/\AA^3		
Güteparameter R ($I > 2\sigma(I)$)	$R = 0.0673$	$wR_2 = 0.1639$	
Güteparameter R (alle Daten)	$R = 0.1355$	$wR_2 = 0.1875$	

7.12 6,6'-Azanediylbis(dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-oxid), (DO-PO-NH-DOPO)

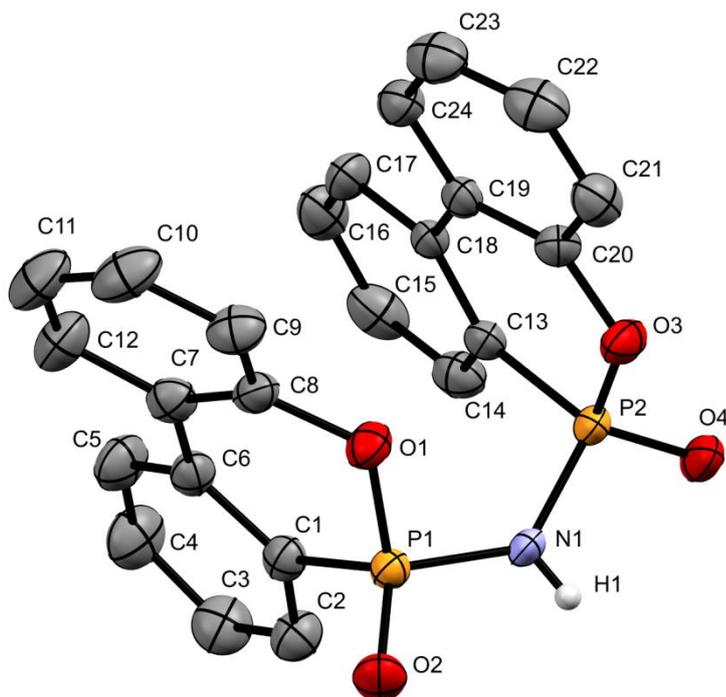
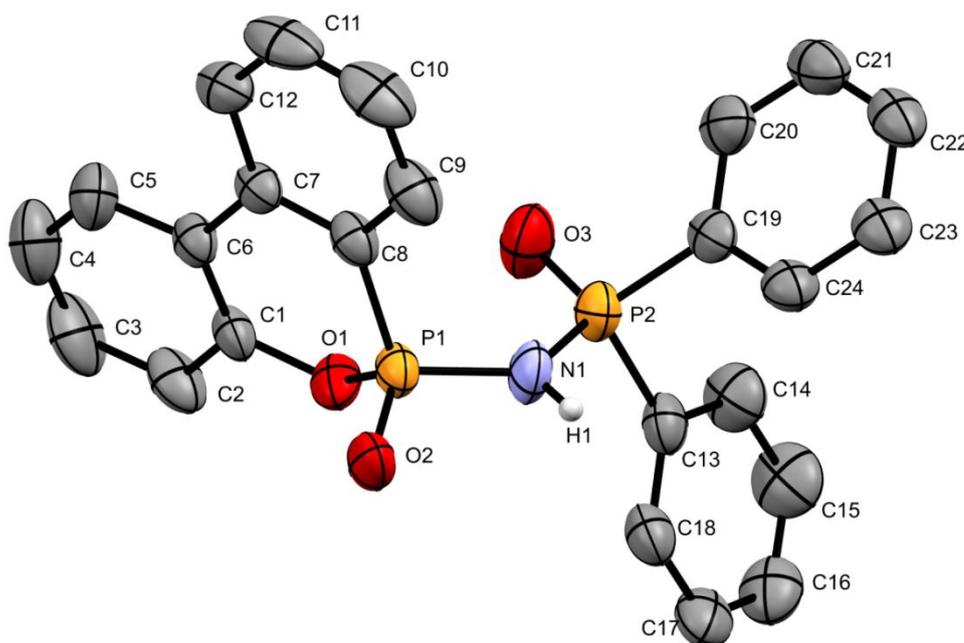


Tabelle 7.12: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 6,6'-Azanediylbis(dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-oxid) (DOPO-NH-DOPO).

Diffraktometer	STOE IPDS 2T		
Summenformel	$C_{24}H_{17}NO_4P_2$		
Formelmasse	445.32		
Farbe	Farblos		
Kristallsystem	Orthorombisch		
Raumgruppe	$P b c a$		
Gitterkonstanten	$a = 15.5440(5)$	$b = 13.7055(4)$	$c = 18.7987(7)$
	$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$4004.8(2) \text{ \AA}^3$		
Z	8		
Dichte (berechnet)	1.477 g/cm^{-3}		
Temperatur	180.15 K		
Absorptionskoeffizient μ	0.251 mm^{-1}		

$F(000)$	1840.0	
Kristallgröße	$0.32 \times 0.3 \times 0.28 \text{ mm}^3$	
Θ Range	$4.334^\circ \leq \Theta \leq 53.622^\circ$	
Indexbereiche	$-17 \leq h \leq 19, -17 \leq k \leq 17, -23 \leq l \leq 23$	
Gemessene Reflexe	35005	
Unabhängige Reflexe	4248	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	3204	
Parameter	348	
Goof on F^2	1.026	
Restelektronendichte	0.87 und $-0.62 \text{ e}/\text{\AA}^3$	
Güteparameter $R(I > 2\sigma(I))$	$R = 0.0398$	$wR_2 = 0.0964$
Güteparameter $R(\text{alle Daten})$	$R = 0.0590$	$wR_2 = 0.1035$

7.13 *N*-(6-oxidodibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinin-6-yl)-*P,P*-diphenylphosphinsäureamid, (DOPO-NH-DPPO)



7. Kristallographische Daten

Tabelle 7.13: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *N*-(6-oxidodibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinin-6-yl)-*P,P*-diphenylphosphinsäureamid (DOPO-NH-DPPO).

Diffraktometer	STOE IPDS 2T		
Summenformel	$C_{24}H_{17}NO_4P_2$		
Formelmasse	431.34		
Farbe	Farblos		
Kristallsystem	Triklin		
Raumgruppe	$P\bar{1}$		
Gitterkonstanten	$a = 8.6769(8)$	$b = 10.2292(7)$	$c = 11.9908(12)$
	$\alpha = 80.721(7)^\circ$	$\beta = 83.260(8)^\circ$	$\gamma = 77.540(6)^\circ$
Volumen	$1021.84(16) \text{ \AA}^3$		
Z	2		
Dichte (berechnet)	1.402 g/cm^{-3}		
Temperatur	180.15 K		
Absorptionskoeffizient μ	0.240 mm^{-1}		
$F(000)$	448.0		
Kristallgröße	$0.38 \times 0.23 \times 0.1 \text{ mm}^3$		
Θ Range	$4.826^\circ \leq \Theta \leq 53.724^\circ$		
Indexbereiche	$-10 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 12, -15 \leq l \leq 15$		
Gemessene Reflexe	8486		
Unabhängige Reflexe	4256		
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	2633		
Parameter	348		
Goof on F^2	0.926		
Restelektronendichte	$0.48 \text{ und } -0.89 \text{ e/\AA}^3$		
Güteparameter $R(I > 2\sigma(I))$	$R = 0.0613$	$wR_2 = 0.1523$	
Güteparameter R (alle Daten)	$R = 0.0994$	$wR_2 = 0.1742$	

8 Literaturverzeichnis

- [1] C. Klinkowski, B. Burk, F. Bärmann, M. Döring, *Chemie unserer Zeit* **2015**, *49*, 96–105.
- [2] H. Domininghaus, P. Eyerer, P. Elsner, T. Hirth, *Kunststoffe: Eigenschaften Und Anwendungen*, Springer Berlin Heidelberg, **2004**.
- [3] Y. Ohama, *Sekiyu to Sekiyu Kagaku* **1967**, *11*, 40-46,98.
- [4] D. K. Schneiderman, M. E. Vanderlaan, A. M. Mannion, T. R. Panthani, D. C. Batiste, J. Z. Wang, F. S. Bates, C. W. Macosko, M. A. Hillmyer, *ACS Macro Lett.* **2016**, 515–518.
- [5] C. D. Tran, J. Chen, J. K. Keum, A. K. Naskar, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 2677–2685.
- [6] Statista-GmbH, "Weltweite und europäische Produktionsmenge von Kunststoff in den Jahren von 1950 bis 2014," can be found under <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/167099/umfrage/weltproduktion-von-kunststoff-seit-1950/>, **2014**.
- [7] H. G. Elias, *Polymere: Von Monomeren Und Makromolekülen Zu Werkstoffen*, Hüthig & Wepf, **1996**.
- [8] ECHA, "Candidate List of Substances of Very High Concern for authorisation," can be found under <http://echa.europa.eu/en/candidate-list-table>, **2016**.
- [9] *Amtsblatt Der Europäischen Union: C231*, **2013**.
- [10] *Off. J. Eur. Union* **2011**, 88–110.
- [11] *Off. J. Eur. Union* **2006**, 3–280.
- [12] S. Burreau, Y. Zebühr, D. Broman, R. Ishaq, *Sci. Total Environ.* **2006**, *366*, 659–672.
- [13] M. Remberger, J. Sternbeck, A. Palm, L. Kaj, K. Strömberg, E. Brorström-Lundén, *Chemosphere* **2004**, *54*, 9–21.
- [14] N. V Heeb, W. B. Schweizer, M. Kohler, A. C. Gerecke, *Chemosphere* **2005**, *61*, 65–73.
- [15] Toxicological Profile for Polybrominated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), US Department of Health and Human Services: GA, USA, **2004**.
- [16] L. G. Costa, G. Giordano, *Neurotoxicology* **2007**, *28*, 1047–1067.
- [17] A. A. Stec, T. R. Hull, *Fire Toxicity*, Elsevier Science, **2010**.
- [18] *IHS Markit*, **2017**.
- [19] M. M. Velencoso, A. Battig, J. C. Markwart, B. Schartel, F. R. Wurm, *Angew.*

- Chemie Int. Ed.* **2018**, *57*, 10450–10467.
- [20] A. Beard, "Flammschutz-Online," can be found under www.flameretardants-online.com, **2016**.
- [21] E. D. Weil, S. Levchik, *J. Fire Sci.* **2004**, *22*, 25–40.
- [22] A. W. G. d'Albani, L. L. de Kluiver, A. C. J. de Korte, R. A. P. van Herpen, R. Weewer, H. J. H. Brouwers, *Fire Mater.* **2017**, *41*, 779–796.
- [23] B. Schartel, *Materials (Basel)*. **2010**, *3*, 4710–4745.
- [24] H. W. Emmons, *Sci. Am.* **1974**, *231*, 21–27.
- [25] S. Wagner, M. Rakotomalala, M. Döring, "Besserer Flammschutz bei Leiterplatten mit modifizierten Faserverbundkunststoffen," can be found under <http://www.maschinenmarkt.vogel.de/compositesworld/articles/327828/>, **2011**.
- [26] Z. E. Jolles, G. I. Jolles, *Plast. Polym.* **1972**, *40*, 319–325.
- [27] C. A. Wilkie, A. B. Morgan, *Fire Retardancy of Polymeric Materials, Second Edition*, CRC Press, **2009**.
- [28] Z. Wang, E. Han, W. Ke, *Corros. Sci.* **2007**, *49*, 2237–2253.
- [29] M. Jimenez, S. Duquesne, S. Bourbigot, *Surf. Coatings Technol.* **2006**, *201*, 979–987.
- [30] G. Camino, L. Costa, G. Martinasso, *Polym. Degrad. Stab.* **1989**, *23*, 359–376.
- [31] H. L. Vandersall, *J. Fire Flammabl.* **1971**, *2*, 97–140.
- [32] S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, P. Bréant, J. Trémillon, *Carbon N. Y.* **1995**, *33*, 283–294.
- [33] A. Hörold, B. Schartel, V. Trappe, V. Gettwert, M. Korzen, *J. Reinf. Plast. Compos.* **2015**, *34*, 2029–2044.
- [34] J. Alongi, Z. Han, S. Bourbigot, *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *51*, 28–73.
- [35] M. S. S. Martins, B. Schartel, F. D. Magalhães, C. M. C. Pereira, *Fire Mater.* **2016**, *41*, 111–130.
- [36] S. M. Unlu, U. Tayfun, B. Yildirim, M. Dogan, *Fire Mater.* **2016**, *41*, 17–28.
- [37] S. Bourbigot, S. Duquesne, Z. Sébih, S. Ségura, R. Delobel, in *Fire Polym. IV*, American Chemical Society, **2005**, pp. 16–200.
- [38] B. Schartel, B. Perret, B. Dittrich, M. Ciesielski, J. Kraemer, P. Mueller, V. Altstaedt, L. Zang, M. Doering, *Macromol. Mater. Eng.* **2016**, *301*, 9–35.
- [39] K. H. Pawlowski, B. Schartel, *Polym. Int.* **2007**, *56*, 1404–1414.
- [40] U. Braun, A. I. Balabanovich, B. Schartel, U. Knoll, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, R. Perez, J. K. W. Sandler, V. Altstädt, et al., *Polymer (Guildf)*. **2006**, *47*, 8495–8508.
- [41] P. M. Hergenrother, C. M. Thompson, J. G. Smith Jr, J. W. Connell, J. A. Hinkley, R.

- E. Lyon, R. Moulton, *Polymer (Guildf)*. **2005**, *46*, 5012–5024.
- [42] M. Rakotomalala, S. Wagner, M. Döring, *Materials (Basel)*. **2010**, *3*, 4300–4327.
- [43] S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Leeuwendal, K. K. Shen, D. Schubert, *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *64*, 419–425.
- [44] M. Lewin, E. D. Weil, in *Fire Retard. Mater.*, Woodhead Publishing, **2001**, pp. 31–68.
- [45] S. Bocchini, G. Camino, in *Fire Retard. Polym. Mater. (2nd Ed.)*, CRC Press, **2010**, pp. 75–105.
- [46] Y. Ohmura, S. Maruyama, S. Shigemoto, *Polyester Resin Composition*, **1983**, DE3233332.
- [47] T. M. Jayaweera, C. F. Melius, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, O. P. Korobeinichev, V. M. Shvartsberg, A. G. Shmakov, I. V Rybitskaya, H. J. Curran, *Combust. Flame* **2005**, *140*, 103–115.
- [48] M. Ciesielski, J. Diederichs, M. Döring, A. Schäfer, in *Fire Polym. V*, American Chemical Society, **2009**, pp. 11–174.
- [49] A. Schäfer, Dissertation: Gasphasenaktive Phosphacyclische Flammenschutzmittel Und Deren Wirkmechanismen, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2008**.
- [50] A.-R. Mahdavian, J. Morshedian, M. Rezaie, *Iran. Polym. J.* **2004**, *13*, 219–224.
- [51] L. Gu, C. Chai, Y. Luo, *J. Polym. Res.* **2016**, *23*, 1–10.
- [52] J. Sun, X. Wang, D. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4047–4061.
- [53] G. You, Z. Cheng, H. Peng, H. He, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 41079.
- [54] S. Knop, M. Sicken, S. Hoerold, *Preparation of Flame Protection Agent.*, **2005**, EP1498448.
- [55] P. Müller, B. Schartel, *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 43549.
- [56] S. Gaan, G. Sun, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *78*, 371–377.
- [57] H. Horacek, R. Grabner, *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, *54*, 205–215.
- [58] W. Wu, X. Zhen, C. Q. Yang, *J. Fire Sci.* **2004**, *22*, 11–23.
- [59] T.-M. Nguyen, S. Chang, B. Condon, R. Slopek, E. Graves, M. Yoshioka-Tarver, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 4715–4724.
- [60] B. Ellis, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Springer Netherlands, **2012**.
- [61] A. Gergely, I. Bertóti, T. Török, É. Pfeifer, E. Kálmán, *Prog. Org. Coatings* **2013**, *76*, 17–32.
- [62] C. May, *Epoxy Resins: Chemistry and Technology, Second Edition*, Taylor & Francis, **1987**.
- [63] A. Toldy, B. Szolnoki, G. Marosi, *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96*, 371–376.
- [64] E. D. Weil, *J. Fire Sci.* **2011**, *29*, 259–296.

- [65] S. Wagner, Dissertation: Novel Phosphorus Based Flame Retardants for Engineering Plastics and Epoxies, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2011**.
- [66] R. Auvergne, S. Caillol, G. David, B. Boutevin, J.-P. Pascault, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1082–1115.
- [67] P. Castan, *Artificial Resin Capable of Hardening.*, **1940**, CH211116.
- [68] Y. M. Beasley, V. Petrow, O. Stephenson, *J. Pharm. Pharmacol.* **1958**, *10*, 47–59.
- [69] W. Bradley, J. Forrest, O. Stephenson, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1589–1598.
- [70] N. R. Paluvai, S. Mohanty, S. K. Nayak, *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2014**, *53*, 1723–1758.
- [71] J. Datta, M. Włoch, *Polym. Bull.* **2014**, *71*, 3035–3049.
- [72] S. Ma, T. Li, X. Liu, J. Zhu, *Polym. Int.* **2016**, *65*, 164–173.
- [73] E. C. Leisegang, A. M. Stephen, J. C. Paterson-Jones, *J. Appl. Polym. Sci.* **1970**, *14*, 1961–1981.
- [74] T. Güthner, B. Hammer, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *50*, 1453–1459.
- [75] J. Barwich, D. Guse, H. Brockmann, *Adhaesion* **1989**, *33*, 27–30.
- [76] N. Poisson, A. Maazouz, H. Sautereau, M. Taha, X. Gambert, *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *69*, 2487–2497.
- [77] P. Son, C. D. Weber, *J. Appl. Polym. Sci.* **1973**, *17*, 1305–1313.
- [78] D. Fata, W. Possart, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99*, 2726–2736.
- [79] M. Gundjian, K. C. Cole, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *75*, 1458–1473.
- [80] M. D. Gilbert, N. S. Schneider, W. J. MacKnight, *Macromolecules* **1991**, *24*, 360–369.
- [81] S. A. Zahir, *Adv. Org. Coatings Sci. Technol. Ser.* **1982**, *4*, 83–102.
- [82] T. F. Saunders, M. F. Levy, J. F. Serino, *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* **1967**, *5*, 1609–1617.
- [83] V. Trappe, W. Burchard, B. Steinmann, *Makromol. Chemie. Macromol. Symp.* **1991**, *45*, 63–74.
- [84] F.-L. Jin, X. Li, S.-J. Park, *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *29*, 1–11.
- [85] F. González Garcia, M. E. Leyva, M. G. Oliveira, A. A. A. De Queiroz, A. Z. Simões, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *117*, 2213–2219.
- [86] L. Zang, Dissertation: Schnellhärtende, Prozessangepasste Epoxidharzformulierungen Für Verbundwerkstoffe, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2013**.
- [87] R. R. Jay, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 667–668.
- [88] A. J. Durbetaki, *Anal. Chem.* **1956**, *28*, 2000–2001.
- [89] ASTM D1652-11e1, *Standard Test Method for Epoxy Content of Epoxy Resins*,

- ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.
- [90] M. Sangermano, N. Razza, J. V. Crivello, *Macromol. Mater. Eng.* **2014**, 299, 775–793.
- [91] C. Decker, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 1067–1093.
- [92] L.-H. Lee, *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.* **1965**, 3, 859–882.
- [93] J. Vogt, *Thermochim. Acta* **1985**, 85, 411–414.
- [94] D. P. Bishop, D. A. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.* **1970**, 14, 205–223.
- [95] *Off. J. Eur. Union* **2003**, 19–23.
- [96] F. Schneider, F. Osterod, H. Bauer, M. Sicken, *Mixtures of Diphosphinic Acids and Alkylphosphonic Acids as Additives, Controlling Thermal Expansion Coefficients of Polymers for Manufacturing of Printed Boards in Microelectronics.*, **2013**, WO2013087178.
- [97] F. Schneider, F. Osterod, H. Bauer, M. Sicken, *Mixtures of Dialkyl Phosphinic Acids Used as a Fireproofing Agent or as a Crosslinker.*, **2013**, WO2013087179.
- [98] F. Schneider, F. Osterod, H. Bauer, M. Sicken, *Mixtures of at Least One Dialkylphosphinic Acid with at Least One Other Dialkylphosphinic Acid That Is Different Therefrom, Method for Production Thereof, and Use Thereof.*, **2013**, WO2013091805.
- [99] H. Bauer, W. Krause, P. Staniek, *Ethanediphosphinic Acids and Salts as Flame Retardant, Photostabilizer and Antioxidant Components in Polymer Compositions.*, **2008**, WO2008043499.
- [100] G. C. Tesoro, *Amino Epoxy Phosphonates and Compositions Containing Them.*, **1969**, GB1172916.
- [101] A. S. Zerda, A. J. Lesser, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 84, 302–309.
- [102] P. Golborn, J. J. Duffy, *Dialkyl Alkyl and Cyclic Phosphoramidomethyl Phosphonates.*, **1977**, US4018560.
- [103] Y. L. Liu, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2002**, 40, 359–368.
- [104] C.-S. Wang, J.-Y. Shieh, *Phosphorus-Containing Dihydric Phenol or Naphthol-Advanced Epoxy Resin or Cured*, **2001**, US6291626.
- [105] S.-N. Kim, H.-S. Jang, S.-C. Kim, W.-H. Choi, B.-G. Lim, *Production Method of Organic Phosphorus-Based Flame Retardants with High Thermal Decomposition Temperature.*, **2010**, WO2010114302.
- [106] J. Gan, *Phosphorus-Containing Compounds Useful for Making Halogen-Free, Ignition-Resistant Polymers.*, **2005**, WO2005118604.
- [107] S. Seibold, A. Schäfer, W. Lohstroh, O. Walter, M. Döring, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 108, 264–271.

- [108] K. Hayashi, Y. Satou, T. Nakamura, *Phosphorus Atom-Containing Oligomer Compositions, Curable Epoxy Resin Compositions Containing Them as Curing Agents, Cured Products, and Printed Circuit Boards.*, **2012**, WO2012124689.
- [109] S. Levchik, M. Buczek, *Epoxy Resin Composition Containing Reactive Flame Retardant Phosphonate Oligomer and Filler.*, **2004**, WO2004044054.
- [110] T. Wu, A. M. Piotrowski, Q. Yao, S. V Levchik, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 4011–4022.
- [111] Y. L. Liu, *Polymer (Guildf)*. **2001**, *42*, 3445–3454.
- [112] J. Artner, M. Ciesielski, O. Walter, M. Döring, R. M. Perez, J. K. W. Sandler, V. Altstädt, B. Schartel, *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, *293*, 503–514.
- [113] S. M. Lee, I. K. Sung, *Phosphorus-Containing Phenol Novolac Resins for Epoxy Resin Compositions with Good Flame Retardancy and Heat Resistance.*, **2010**, WO2010114279.
- [114] S. Fuchs, T. Weiss, R. Xalter, *Melamine Phenylphosphonate-Oxaphosphorin Oxide Flame Retardant Compositions*, **2010**, WO2010063623.
- [115] S. Fuchs, T. Weiss, *Melamine Phenylphosphinate Flame Retardant Compositions.*, **2010**, WO2010057851.
- [116] F. Krafft, *Angew. Chemie* **1969**, *81*, 634–645.
- [117] H. Weigand, M. Bertau, W. Hübner, F. Bohndick, A. Bruckert, *Waste Manag.* **2013**, *33*, 540–544.
- [118] B. Friedrich, E. Rombach, F. Binz, F. Kaußen, *Anorganische Rohstoffe – Sicherung Der Rohstoffbasis von Morgen*, Temporärer ProcessNet-Arbeitskreis “Rohstoffe Und Kreislaufwirtschaft,” Frankfurt, **2015**.
- [119] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, **1995**.
- [120] D. Nelson, G. Heldmaier, B. Häcker, M. Cox, A. Held, G. Maxam, C. Schön, N. Zellerhoff, *Lehninger Biochemie*, Springer Berlin Heidelberg, **2010**.
- [121] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, **2007**.
- [122] L. Kollár, G. Keglevich, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4257–4302.
- [123] I. Stark, *Chemie unserer Zeit* **1984**, *18*, 96–106.
- [124] L. D. Quin, *A Guide to Organophosphorus Chemistry*, Wiley-Interscience, New-York, USA, **2000**.
- [125] R. Brückner, W. Zettlmeier, *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, Moderne Synthesemethoden*, Springer Berlin Heidelberg, **2014**.
- [126] A. K. Bhattacharya, G. Thyagarajan, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 415–430.
- [127] V. S. Abramov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1950**, *73*, 487–489.

- [128] A. N. Pudovik, I. V. Konovalova, *Synthesis (Stuttg)*. **1979**, 1979, 81–96.
- [129] A. A. Sobanov, A. V. Zolotukhin, I. V. Galkina, V. I. Galkin, R. A. Cherkasov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2006**, 76, 421–429.
- [130] M. I. Kabachnik, T. Y. Medved, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1952**, 83, 689–692.
- [131] E. K. Fields, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 1528–1531.
- [132] R. A. Cherkasov, V. I. Galkin, *Usp. Khim.* **1998**, 67, 940–968.
- [133] G. M. Kosolapoff, *J. Chem. Soc.* **1955**, 3092–3094.
- [134] L. C. Baldwin, M. J. Fink, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 646, 230–238.
- [135] W. P. Boyer, J. R. Mangham, *Tetraalkyl Esters of Alkane Diphosphonic Acids*, **1953**, US2634288.
- [136] Y. Cao, W. Zhang, X. Yang, J. Yang, H. Zhi, *Hwahak Konghak* **2014**, 52, 187–190.
- [137] M. A. Pudovik, S. A. Terent'eva, L. K. Kibardina, A. N. Pudovik, *Russ. J. Gen. Chem.* **2006**, 76, 714–719.
- [138] A. N. Pudovik, G. M. Denisova, *Zhurnal Obs. Khimii* **1953**, 23, 273–276.
- [139] S. Endo, T. Kashihara, A. Osako, T. Shizuki, T. Ikegami, *Organophosphorus Compounds.*, **1977**, DE2646218.
- [140] R. A. Stockland Jr., R. I. Taylor, L. E. Thompson, P. B. Patel, *Org. Lett.* **2005**, 7, 851–853.
- [141] L.-B. Han, C.-Q. Zhao, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 10121–10123.
- [142] A. Yoshimura, Y. Saga, Y. Sato, A. Ogawa, T. Chen, L.-B. B. Han, *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 3382–3384.
- [143] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 619–635.
- [144] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 635–646.
- [145] Y. G. Gololobov, I. N. Zhmurova, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1981**, 37, 437–472.
- [146] Y. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, 48, 1353–1406.
- [147] F. R. Atherton, H. T. Openshaw, A. R. Todd, *J. Chem. Soc.* **1945**, 382–385.
- [148] V. Mitova, N. Koseva, K. Troev, *RSC Adv.* **2014**, 4, 64733–64736.
- [149] E. M. Georgiev, J. Kaneti, K. Troev, D. M. Roundhill, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10964–10973.
- [150] F. R. Atherton, H. T. Openshaw, A. R. Todd, *J. Chem. Soc.* **1945**, 660–663.
- [151] S. S. Le Corre, M. Berchel, H. Couthon-Gourvès, J.-P. Haelters, P.-A. Jaffrès, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, 10, 1166–1196.
- [152] G. Mielniczak, A. Bopusinski, *Synth. Commun.* **2003**, 33, 3851–3859.
- [153] F. R. Atherton, A. R. Todd, *J. Chem. Soc.* **1947**, 674–678.
- [154] N. M. Neisius, M. Lutz, D. Rentsch, P. Hemberger, S. Gaan, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 2889–2896.

- [155] L. Macarie, G. Ilia, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 1078–1092.
- [156] M. I. Kabachnik, T. Y. Medved, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. n.d.*, *8*, 2043–2045.
- [157] R. Rabinowitz, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2975–2978.
- [158] L. Macarie, G. Ilia, *RSC Polym. Chem. Ser.* **2014**, *11*, 51–67.
- [159] S. Duquesne, J. Lefebvre, G. Seeley, G. Camino, R. Delobel, M. Le Bras, *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *85*, 883–892.
- [160] P. Luangtriratana, B. K. Kandola, J. R. Ebdon, *Prog. Org. Coatings* **2015**, *78*, 73–82.
- [161] J. García-Álvarez, S. E. García-Garrido, V. Cadierno, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 792–808.
- [162] C. Larré, B. Donnadieu, A. Caminade, J. Majoral, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 601–611.
- [163] R. Xalter, H. Herbst, C. Fleckenstein, K. Stoll, *Phosphinyliminophosphoranes as Flame Retardants for Thermoplastic Polymers*, **2013**, WO2013174791.
- [164] S. Haremza, M. Klatt, A. Koch, H. Trauth, M. Appel, *Mixtures Containing Stabilizers and Iminophosphoranes.*, **2000**, WO2000066661.
- [165] A. Gottschalk, M. Weber, A. Koch, A. Aumueller, *Flame-Retardant Thermoplastic Molding Materials and Their Use*, **1998**, DE19650563.
- [166] A. Gottschalk, M. Weber, A. Koch, A. Aumueller, *Flame-Resistant Thermoplastic Molding Materials Based on Polyarylene Ethers, and Their Use*, **1998**, DE19650370A1.
- [167] A. Micle, N. Miklášova, R. A. Varga, A. Pascariu, N. Pleșu, M. Petric, G. Ilia, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5622–5624.
- [168] R. M. Washburn, R. A. Baldwin, *Phosphoranes, Arsanes and Stibanes, and Processes for Preparing the Same*, **1965**, US3189564.
- [169] R. A. Baldwin, R. M. Washburn, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4466–4467.
- [170] E. Shi, C. Pei, *Synth. Commun.* **2005**, *35*, 669–673.
- [171] E. Shi, J. Xiao, C. Pei, J. Chen, *Synth. Commun.* **2011**, *41*, 3085–3088.
- [172] E. Shi, C. Pei, *Synthesis (Stuttg)*. **2004**, *2004*, 2995–2998.
- [173] L. Riesel, J. Steinbach, E. Herrmann, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1983**, *502*, 21–28.
- [174] E. Boehm, K. Dehnicke, J. Beck, W. Hiller, J. Straehle, A. Maurer, D. Fenske, *Zeitschrift fuer Naturforschung, B Chem. Sci.* **1988**, *43*, 138–144.
- [175] H. R. Allcock, N. M. Tollefson, R. A. Arcus, R. R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5166–5177.
- [176] W. C. Marsh, J. Trotter, *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* **1971**, 169–173.

- [177] A. R. Horrocks, P. J. Davies, B. K. Kandola, A. Alderson, *J. Fire Sci.* **2007**, *25*, 523–540.
- [178] S. Liu, K. J. Edgar, *Biomacromolecules* **2015**, *16*, 2556–2571.
- [179] E. W. Abel, S. A. Mucklejohn, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1981**, *9*, 235–266.
- [180] F. Palacios, C. Alonso, D. Aparicio, G. Rubiales, J. M. de los Santos, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 523–575.
- [181] M. Sundhoro, S. Jeon, J. Park, O. Ramström, M. Yan, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56*, 12117–12121.
- [182] J.-L. Montchamp, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 77–87.
- [183] S. S. Wesolowski, N. R. Brinkmann, E. F. Valeev, H. F. Schaefer, M. P. Repasky, W. L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* **2001**, *116*, 112–122.
- [184] B. Kurscheid, W. Wiebe, B. Neumann, H.-G. Stämmler, B. Hoge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 5523–5529.
- [185] E. Herrmann, M. Nouaman, Z. Žák, G. Großmann, G. Ohms, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1994**, *620*, 1879–1888.
- [186] M. L. Nielsen, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1760–1767.
- [187] S. Kulpe, I. Seidel, E. Herrmann, *Cryst. Res. Technol.* **1984**, *19*, 661–668.
- [188] H. Noeth, *Zeitschrift fuer Naturforschung, Tl. B Anorg. Chemie, Org. Chemie* **1982**, *37B*, 1491–1498.
- [189] C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3885–3896.
- [190] M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10887–10893.
- [191] P. Müller, Dissertation: Mehrfunktionelle Phosphorhaltige Flammschutzmittel Für Epoxidharze, **2013**.
- [192] B. Burk, Dissertation: Entwicklung Neuer Flammschutzmittel Basierend Auf Derivaten Des 9,10-Dihydro-10-Oxaphosphaphenanthren-10-Oxids, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2016**.
- [193] J. Wagner, Dissertation: Halogenfreie Flammschutzmittelmischungen Für Polystyrol-Schäume, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2012**.
- [194] K. Oussadi, V. Montembault, M. Belbachir, L. Fontaine, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *122*, 891–897.
- [195] R. Rösler, J. E. Drake, C. Silvestru, J. Yang, I. Haiduc, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 391–399.
- [196] A. Schmidpeter, H. Groeger, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3979–3991.
- [197] S. Knop, M. Sicken, S. Hörold, *Flammschutzmittel-Zubereitung*, **2005**, EP1498448A1.

- [198] U. Braun, B. Schartel, *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, *293*, 206–217.
- [199] U. Braun, B. Schartel, M. A. Fichera, C. Jäger, *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92*, 1528–1545.
- [200] M. Ahlmann, U. Dittrich, M. Döring, B. Just, H. Keller, U. Storzer, *Phosphinat-Komplexverbindungen Und Deren Verwendung Als Flammschutzmittel*, **2006**, DE 102004049614.
- [201] C. Silvestru, J. E. Drake, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 117–216.
- [202] I. Haiduc, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *158*, 325–358.
- [203] I. Stamatopoulos, P. Kyritsis, E. Ferentinos, M. Roulia, C. A. Demopoulos, A. B. Tsoupras, *Bioinorg. Chem. Appl.* **2010**, *2010*, 1–8.
- [204] A. Schmidpeter, R. Boehm, H. Groeger, *Angew. Chemie* **1964**, *76*, 860–861.
- [205] D. Cupertino, D. J. Birdsall, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Inorganica Chim. Acta* **1999**, *290*, 1–7.
- [206] R. Wiedermann, N. Adam, *Verwendung von Ethan-(1,2)-Diphosphonsäuretetramethylester (TMEDP) Bei Der Herstellung von Kunststoffen Auf Isocyanatbasis*, **1989**, EP0316737.
- [207] T. Ilzuka, T. Yamazaki, T. Takahashi, *Flame-Retardant Resin Composition*, **2017**, WO2017119304.
- [208] G. Keglevich, A. Grün, A. Bölcskei, L. Drahos, M. Kraszni, G. T. Balogh, *Heteroat. Chem.* **2012**, *23*, 574–582.
- [209] T. Tian, W. Yang, H. Wang, S. Dang, Z. M. Sun, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8288–8290.
- [210] M. Richter, A. Karschin, B. Spingler, P. C. Kunz, W. Meyer-Zaika, W. Klaui, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 3407–3413.
- [211] E. Gebert, A. H. Reis, M. E. Druyan, S. W. Peterson, G. W. Mason, D. F. Peppard, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 471–475.
- [212] K. P. Rao, K. Vidyasagar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 813–819.
- [213] C. Heinzmann, Diplomarbeit: Phosphorhaltige Organische Salze Als Flammschutzmittel in Epoxidharzen, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2011**.
- [214] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, **1997**.
- [215] H.-G. Elias, **2001**, XXXIV, 673 S.
- [216] P. Müller, Y. Bykov, M. Döring, *Polym. Adv. Technol.* **2013**, *24*, 834–840.
- [217] M. Henningsen, A. Kaffee, J.-F. Stumbe, M. Doering, A. Schmidt, L. Zang, V. Altstaedt, J. Kraemer, *Production of Hardened Epoxy Resins Having Flame-Retarding Phosphonates*, **2012**, WO2012168174.
- [218] Z. A. Shabarova, A. A. Bogdanov, *Advanced Organic Chemistry of Nucleic Acids*,

- John Wiley & Sons, **2008**.
- [219] K. Utaloff, Dissertation: Neue Harzsysteme Für Faserverbundwerkstoffe, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2017**.
- [220] S. Hörold, *Phosphormodifizierte Epoxidharzmischungen Aus Epoxidharzen, Phosphorhaltigen Verbindungen Und Einem Härter*, **1996**, DE19613067.
- [221] J. Yang, J. E. Drake, S. Hernandez-Ortega, R. Rösler, C. Silvestru, *Polyhedron* **1997**, *16*, 4061–4071.
- [222] P. Joseph, S. Tretsiakova-McNally, R. Zhang, *Macromol. Symp.* **2016**, *362*, 105–118.
- [223] UL94, *ASTM D3801 Standard Test Method for Measuring the Comparative Burning Characteristics of Solid Plastics in a Vertical Position*, **2010**.
- [224] R. Dupretz, G. Fontaine, S. Duquesne, S. Bourbigot, *Polym. Adv. Technol.* **2015**, *26*, 865–873.
- [225] B. K. Kandola, D. Price, G. J. Milnes, A. Da Silva, *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98*, 52–63.
- [226] Y. Wang, F. Zhang, X. Chen, Y. Jin, J. Zhang, *Fire Mater.* **2010**, *34*, 203–215.
- [227] M. Döring, *Polymeric Phosphorus Containing Flame Retardants in Epoxy Resins*, 4th International Symposium On Flame-Retardant Materials & Technologies, Changchun, China, **2016**.
- [228] M. Döring, *Flame Retardant Epoxy Resins and Composites*, 27th Annual Fire Retardant Materials Conference, Stamford (Connecticut), USA, **2016**.
- [229] Y. Li, H. Zheng, M. Xu, B. Li, T. Lai, *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 1–10.
- [230] L. Angell, Yu, M. White, Kimberly, E. Angell, Scott, G. Mack, Arthur, *DOPO Derivative Flame Retardants*, **2010**, WO2010/135398A1.
- [231] M. Doering, M. Ciesielski, C. Heinzmann, *ACS Symp. Ser.* **2012**, *1118*, 295–309.
- [232] B. Schartel, T. R. Hull, *Fire Mater.* **2007**, *31*, 327–354.
- [233] V. Babrauskas, in *SFPE Handb. Fire Prot. Eng.* (Eds.: M.J. Hurley, D. Gottuk, J.R. Hall, K. Harada, E. Kuligowski, M. Puchovsky, J. Torero, J.M. Watts, C. Wieczorek), Springer New York, New York, NY, **2016**, pp. 952–980.
- [234] C. Huggett, *Fire Mater.* **1980**, *4*, 61–65.
- [235] W. Huang, W. He, L. Long, W. Yan, M. He, S. Qin, J. Yu, *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, *148*, 26–41.
- [236] U. Braun, B. Schartel, *J. Fire Sci.* **2005**, *23*, 5–30.
- [237] L. Long, Q. Chang, W. He, Y. Xiang, S. Qin, J. Yin, J. Yu, *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, *139*, 55–66.
- [238] S. He, Y. Hu, L. Song, Y. Tang, *J. Fire Sci.* **2007**, *25*, 109–118.
- [239] S. Sprenger, M. Ciesielski, C. Kollann, M. Döring, *Verfahren Zur Herstellung von 6-*

Alkoxy-(6H)-Dibenz(c,e)(1,2)-Oxaphosphorinen, **2003**, WO03070736.

- [240] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [241] *German Institute for Standardization e.V. DIN IEC 51006*, Beuth Verlag, Berlin, **2005**.
- [242] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [243] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849–854.
- [244] C. H. Lin, C. Y. Wu, C. S. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *78*, 228–235.
- [245] V. Quint, F. Morlet-Savary, J. F. Lohier, J. Lalevée, A. C. Gaumont, S. Lakhdar, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7436–7441.
- [246] O. V Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [247] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. Van De Streek, *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 453–457.

**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema **»Verbrückte Phosphorverbindungen als Flammenschutzmittel in Epoxidharzen«** handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Ort und Datum

Michael Weinert