

INAUGURAL – DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich – Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht – Karls – Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Diplom – Chemiker Sebastian Seibold

aus Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:

27. Juli 2007

Halogenfrei flammgeschützte Epoxidharzsysteme auf der Basis von Präformulierungen

Gutachter:

Prof. Dr. Manfred Döring

Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2004 bis Juni 2007 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Döring im Forschungszentrum Karlsruhe am Institut für Technische Chemie, Bereich Chemisch-Physikalische Verfahren (ITC-CPV) in der Abteilung Molekulare Katalyse und Polymeradditive angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Manfred Döring danke ich für die interessante Themenstellung, für die persönliche Betreuung, für die wertvollen Anregungen und Diskussionen, sowie für die Bereitstellung ausgezeichneter Arbeitsbedingungen.

Ich bedanke mich besonders bei Herrn Dr. Michael Ciesielski, Herrn Dr. Ullrich Arnold, Frau Dipl.-Chem. Loubna Gharnati, und vor allem Herrn Dipl.-Chem. Alexander Schäfer für die fruchtbare Zusammenarbeit und wichtigen wissenschaftlichen Anregungen und Diskussionen, ohne die diese Arbeit in ihrer bestehenden Form nicht zustande gekommen wäre.

Ich bedanke mich bei Herrn Dr. Holger Keller und Herrn Dr. Berthold Just für die fruchtbare Zusammenarbeit und die finanzielle Unterstützung durch die Schill und Seilacher AG.

Ich danke außerdem Herrn Dr. Olaf Walter für die Messung der Röntgenstrukturen, Frau Dr. Wiebke Lohstroh für die Unterstützung bei der Thermischen-Desorptionsmassenspektrometrie, Frau Renate Will, Frau Marion Lenzner und Frau Karin Stöck für die Durchführung der DSC und TGA Messungen und Herrn Gilbert Zwick für die Anfertigung der Massenspektren.

Allen Mitarbeitern der Abteilung Technische Katalyse und Polymeradditive für die Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima.

Auch allen nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern des ITC – CPV, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sei gedankt.

Zuletzt danke ich meiner Frau Daniela und meinem Sohn Alexander dafür, dass sie mich beim Schreiben der Arbeit erduldet und unterstützt haben und meinen Eltern für den Rückhalt, den ich lange und reichlich genossen habe.

Kurzzusammenfassung

Es wurden flammgeschützte Epoxidharzsysteme auf der Basis reaktiver, phosphorhaltiger Flammschutzmittel entwickelt. Als Hauptkriterium für die Qualität der flammhemmenden Eigenschaften wurde das Erreichen der UL 94 V0 Klassifizierung gemäß DIN IEC 60695-11-10 gewählt. Darüber hinaus wurde für ausgewählte Systeme der Sauerstoffindex (LOI) ermittelt und als entscheidende Materialeigenschaft die Glasübergangstemperatur mittels DSC bestimmt.

Ein Hauptaugenmerk wurde auf die Art und Weise der Einbringung des Flammschutzmittels in das Polymer gelegt. Es wurde insbesondere die Modifizierung der Epoxidharzmonomere durch eine der Formulierung (Abmischen der Harzkomponente mit der Härterkomponente und einem entsprechenden Beschleuniger) zeitlich vorgelagerte Reaktion („Präformulierung“) als Methode der Wahl angewendet. Mittels dieser Präformulierungsreaktion gelang es die reaktiven Flammschutzmittel kovalent an die entsprechenden multifunktionellen Epoxidharze zu binden. Nach der Polymerisation wurde das Flammschutzmittel somit integraler Bestandteil des Polymernetzwerkes.

Es wurden verschiedene Polymere, die monofunktionelle, phosphorhaltige Verbindungen als Flammschutzmittel enthielten, untersucht und entsprechend ihres Brandverhaltens klassifiziert. Es konnte gezeigt werden, dass 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (**1**) und seine Derivate sehr effektive Flammschutzmittel darstellten. Epoxidharze, die mit diversen Phosphiten und Phosphaten modifiziert wurden, die nicht über eine dem 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid analoge phosphacyclische Struktur verfügten, wiesen keine ausgeprägten flammhemmenden Eigenschaften auf.

Mit steigendem Flammschutzmittelgehalt nahmen die flammhemmenden Eigenschaften der Polymere erwartungsgemäß zu, allerdings sank im Gegensatz die Glasübergangstemperatur der modifizierten Polymere. Da die Glasübergangstemperatur die maximale Einsatztemperatur der Polymere markiert, sind möglichst hohe Glasübergangstemperaturen erstrebenswert. Durch die Ermittlung der Grenzgehalte an Flammschutzmittel, bei denen die UL 94 V0 Klassifizierung gerade erreicht wurde, konnte eine allzu starke Erniedrigung der Glasübergangstemperatur verhindert werden. So konnten mit dem Härter DETDA 80 (Diethyltoluoldiamin) außerdem ein System auf Basis von DEN 438, modifiziert mit **1** erarbeitet werden, das flammhemmend ausgerüstet war und eine sehr hohe Glasübergangstemperatur von 202°C aufwies. Dieses derartig modifizierte Epoxidharzsystem

erreichte dabei die UL 94 V0 Klassifizierung ab dem niedrigen, absoluten Phosphorgehalt von 0.61%.

Neben monofunktionellen, phosphorhaltigen Flammschutzmitteln wurden auch difunktionelle Phosphorverbindungen zur Präformulierung herangezogen. Diese besaßen den Vorteil, dass sie auch mit dem zweifunktionellen Standardharz DGEBA Präformulierungen ergaben, die effektiv polymerisiert werden konnten ohne zu ungenügenden Netzwerkichten zu führen.

Als Referenzflammschutzmittel wurde das Addukt von **1** an Benzochinon (**15**) herangezogen, da es sich im asiatischen Raum in den letzten Jahren in der Leiterplattenindustrie etabliert hatte. Es konnten durch den Einsatz der Addukte von Verbindung **1** an Dialdehyde, insbesondere Terephthaldialdehyd, Alternativen zu **15** entwickelt werden, die ebenfalls präformuliert werden konnten und nach der Polymerisation vergleichbare flammgeschützte Polymerkörper lieferten. Die Kompatibilität dieser Systeme mit verschiedenen Härtern wurde erfolgreich demonstriert und die resultierenden Materialeigenschaften verglichen.

Um die unterschiedliche Effektivität der präformulierten Phosphorverbindung zu erklären, wurden **1**, **2** und **3** sowie **8** und **9** als Reinsubstanzen mittels hochauflösender Sektorfeldmassenspektroskopie untersucht. Hauptaugenmerk wurde dabei auf die Hauptzersetzungsprodukte gelegt. Im Fall von **1** und seinen Derivaten **2** und **3** konnten plausible Fragmentierungs- und Zersetzungsschemata gefunden werden. Als treibende Kraft der dabei ablaufenden Reaktionen wurde die Bildung von stabilem Dibenzofuran identifiziert. Als Nebenprodukt konnte das PO-Radikal im Massenspektrometer hochauflösend nachgewiesen werden. Aufgrund ihrer chemischen Struktur konnten **8** und **9** dieses Radikal nicht bilden. Es wurde dementsprechend bei der Zersetzung im hochauflösenden Sektorfeldmassenspektrometer nicht detektiert.

Um nicht nur die Zersetzung der molekularen Substanzen zu detektieren, wurden auch gemahlene ausgehärtete Epoxidharzproben mittels thermischer Desorptionsmassenspektrometrie untersucht. Hierzu wurden Epoxidharzmaterialien, basierend auf DDM gehärteten Präformulierungen aus DEN 438 und **1** bzw. **8** herangezogen, sowie unmodifiziertes, DDM gehärtetes DEN 438 als Blindprobe. Es gelang bei der thermischen Zersetzung dieser Polymere konkrete Pyrolysegase zu analysieren. Das **1** modifizierte Polymer setzte PO Radikale frei, während bei der Blindprobe und dem mit **8** modifizierten Harz kein PO detektiert wurde. Die PO Radikale können bei erhöhter Temperatur gasförmig aus dem pyrolysierenden Polymer austreten und in einer Radikalfängerreaktion H- und OH-

Radikale abfangen. Da diese hochreaktiven Radikale die thermische Zersetzung des Polymers in Brennstoff bewerkstelligen, zeigt die durch PO verursachte Abfangreaktion flammhemmende Wirkung. Im Gegensatz zu Verbindung **1** und seinen Derivaten, die ihre Wirkung in der Gasphase entfalten können, wirkten Verbindung **8** und vergleichbare Phosphorverbindungen ausschließlich in der kondensierten Phase.

Abstract

Flame-retardant epoxy resin systems were developed on the basis of reactive phosphorus-containing flame retardants. The main criterion selected for quality of the flame-retardant properties was compliance with the UL 94 V0 classification in accordance with DIN IEC 60695-11-10. In addition, the oxygen index was determined for the systems selected, and the glass transition temperature as the main materials property was determined by DSC. Special attention was paid to the way in which the flame retardant was introduced into the polymer. In particular, modification of the epoxy resin monomers by a reaction (“preformulation”) preceding formulation (mixing of the resin component with the curing agent component and the appropriate accelerator) was found to be the method of choice, and was applied. This preformulation reaction enabled the reactive flame retardants to be bonded covalently to the respective multifunctional epoxy resins. After polymerization, the flame retardant thus became an integral part of the polymer network.

Various polymers containing monofunctional phosphorus-containing compounds as flame retardants were studied and classified in accordance with their behavior in fire. It was shown that **1** and its derivatives represent very effective flame retardants. Polymers modified with various phosphites and phosphates, which did not have a heterocyclic structure corresponding to that of compound **1**, had no pronounced flame retardant properties.

As the content of flame retardant increased, the flame retardant properties of polymers improved, as was to be expected, but the glass transition temperature of the modified polymers dropped with increasing contents of flame retardant. As the glass transition temperature marks the maximum temperature of use of the polymers, glass transition temperatures as high as possible are desirable. Excessive lowering of the glass transition temperature was prevented by determining the limits of the contents of flame retardant at which the UL 94 V0 classification was just reached. Thus, a system based on DEN 438, modified with **1**, was produced with the DEDTA 80 curing agent, and had the very high glass transition temperature of 202°C. The epoxy resin system modified in this way achieved the UL 94 V0 classification from the extremely low phosphorus content of 0.61% on.

Besides monofunctional flame retardants containing phosphorus, also bifunctional phosphorus compounds were used for preformulation. They had the advantage of allowing also the

bifunctional DGEBA standard resin to be used for preformulations with effective polymerization capability without resulting in insufficient crosslinking densities.

Compound **15** was used as a reference flame retardant, having established itself in the manufacturing of printed circuit boards in the Asian area in recent years. Using the adducts of **1** with dialdehydes, especially terephthalic dialdehydes, allowed alternatives to **15** to be developed which also permitted preformulation and, after polymerization, furnished comparable flame-retardant polymer bodies. Compatibility with various curing agents of these systems was demonstrated successfully, and the resultant materials properties were compared.

For explanation of the different degrees of effectiveness of preformulated phosphorus compounds, **1**, **2**, and **3** as well as **8** and **9** as pure substances were studied by high-resolution sector field mass spectroscopy. The main focus was put on the main decomposition products. In the case of compound **1** and its derivatives, plausible fragmentation and decomposition schemes were derived. The prime mover in the reaction was identified to be the formation of dibenzofuran. As a secondary product, the PO radical was determined in a high-resolution sector field mass spectrometer. As a consequence of their chemical structure, **8** and **9** were unable to form this radical. Accordingly, it was not detected in decomposition in a high-resolution sector field mass spectrometer.

In order to study not only the decomposition of pure substances, also ground polymer specimens were studied by thermal desorption mass spectrometry. For this purpose, polymers based on DDM-cured preformulations of DEN 438 and **1** and **8**, respectively, were used as well as unmodified DDM-cured DEN 438. It was possible to analyze the pyrolysis gases in the thermal decomposition of these polymers. The **1**-modified polymer released PO radicals, while unmodified DEN 438, cured with DDM, and DDM-cured DEN 438 modified with **8** did not release these radicals. In a fire, the PO-radicals can leave the pyrolyzing polymer as gases and scavenge H- and OH-radicals. As these highly reactive radicals participate both in thermal decomposition of the polymer and in the flame reaction, the scavenging reaction caused by PO has a flame retardant effect. Unlike compound **1** and its derivatives, which can develop their action also in the gas phase, compound **8** and comparable phosphorus compounds act in particular within the polymer, i.e. in the condensed phase.

Wissenschaftliche Arbeiten

- Schäfer, A.; Seibold, S.; Lohstroh, W.; Walter, O.; Döring, M. "Synthesis and Properties of Flame-Retardant Epoxy Resins Based on DOPO and One of Its Analogue DPPO", Journal of Applied Polymer Science **2007**, Vol. 105(2), S. 685-696.
- Schäfer, A.; Seibold, S.; Lohstroh, W.; Walter, O.; Döring, M. "Novel Flame-Retardant Epoxy Resins based on 5,10-dihydro-phenophosphazine-10-oxide", Journal of Applied Polymer Science **2007**, eingereicht.
- Pospiech, D.; Jehnichen, D.; Komber, H.; Korwitz, A.; Janke, A.; Hoffmann, T.; Kretzschmar, B.; Reuter, U.; Döring, M.; Seibold, S.; Perez-Graterol, R.; Sandler, J.; Altstädt, V.; Bellucci, F.; Camino, G. "New polymers for tailor-made nanocomposites", Journal of Nanostructured Polymers and Nanocomposites **2007**, eingereicht.
- Seibold, S.; Arnold, U.; Döring, M. "Heterogener Katalysator und Verfahren zur Abtrennung eines heterogenen Katalysators aus einem flüssigen Produktgemisch", DE 10 2005 030 229 A1, offengelegt am 04.01.**2007**.
- Seibold, S.; Döring, M.; Keller, H.; Just, B.; "Flammfestes Epoxidharz und Verfahren zu seiner Herstellung", DE 10 2005 042 097 A1, offengelegt am 08.03.**2007**.
- Seibold, S., Döring, M.; Keller, H., Storzer, U.; Just, B. „Halogenfreie flammgeschützte Epoxidharz-Formulierungen“, Patentanmeldenummer: 10 2006 015 084.8, eingereicht.

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
APP	Ammoniumpolyphosphat
ATH	Aluminiumtrihydroxid
BDMA	Benzyl dimethylamin
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DDM	Di(p-aminodiphenyl)methan
DDS	Di(p-aminodiphenyl)sulfon
DEN 438	Dow Epoxy Novolak 438 (Handelsname)
DER 331	Dow Epoxy Resin 331 (Handelsname)
DETA	Diethylentriamin
DETDA 80	Diethyltolueldiamin (Isomerengemisch) (Handelsname)
DGEBA	Diglycidylether des Bisphenol A
DGEBF	Diglycidylether des Bisphenol F
DICY	Dicyandiamid (Handelsname)
DIN	Deutsche Industrie Norm
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DOPO	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid
EEW	Epoxy Equivalent Weight
engl.	englisch
HHPSA	Hexahydrophthalsäureanhydrid
n.b.	nicht bestimmt
n.d.	nicht detektierbar
n.k.	nicht klassifiziert
LOI	Limiting Oxygen Index
MEK	Methylethylketon
MHHPSA	Methylhexahydrophthalsäureanhydrid
NMI	N-Methylimidazol
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Spectroscopy)
PACM	Bis(p-aminocyclohexyl)methan (Handelsname)
PHS 6000 IZ 04	Phenolnovolak (Handelsname)

PSA	Phthalsäureanhydrid
s. S.	siehe Seite
Tab.	Tabelle
TETA	Triethylentetramin
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TGMDA	Tetraglycidylether des Methylendianilins
z.B.	zum Beispiel

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG	1
1.1.	Überblick	1
1.2.	Ziel und Aufbau der Arbeit	2
2.	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	4
2.1.	Epoxidharze	4
2.1.1.	Polyaddition an aliphatische Amine	6
2.1.2.	Polyaddition an aromatische Amine	8
2.1.3.	Polyaddition an Säureanhydride	9
2.1.4.	Polyaddition an Polyhydroxyverbindungen	10
2.1.5.	Anionische und kationische Homopolymerisation von Epoxidharzen	11
2.2.	Das Brandverhalten von Polymeren	14
2.3.	Übersicht über die Arten und Wirkungsweisen von Flammschutzmitteln	18
3.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	21
3.1.	Epoxidharzsysteme auf der Basis von Präformulierungen mit monofunktionellen, reaktiven und phosphorhaltigen Flammschutzmitteln	21
3.1.1.	Präformulierungen basierend auf Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid und seinen Derivaten	21
3.1.1.1.	Übersicht	21
3.1.1.2.	Darstellung von Präformulierungen	23
3.1.1.3.	Charakterisierung des Polymerisationsverhaltens von Präpolymeren	30
3.1.1.4.	Charakterisierung des Brandverhaltens	31
3.1.1.5.	Charakterisierung der Glasübergangstemperaturen	41
3.1.1.6.	Zusammenfassung	44
3.1.2.	Präformulierungen aus monofunktionellen Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid-haltigen Flammschutzmitteln als Masterbatches zur Herstellung von flammgeschützten Polymeren	45
3.1.2.1.	Übersicht	45
3.1.2.2.	Charakterisierung des Brandverhaltens	48
3.1.2.3.	Charakterisierung der Glasübergangstemperaturen	49
3.1.2.4.	Zusammenfassung	50
3.1.3.	Präformulierungen basierend auf monofunktionellen, reaktiven, Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid -freien Flammschutzmitteln	51
3.1.3.1.	Übersicht	51
3.1.3.2.	Darstellung von Präformulierungen	53
3.1.3.3.	Charakterisierung des Brandverhaltens	56
3.1.3.4.	Charakterisierung der Glasübergangstemperaturen	68
3.1.3.5.	Zusammenfassung	69

3.2.	Epoxidharzsysteme auf Basis von Präformulierungen mit difunktionellen, reaktiven, phosphorhaltigen Flammschutzmitteln	70
3.2.1.	Difunktionelle, reaktive, phosphorhaltige Flammschutzmittel auf der Basis von Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid.....	70
3.2.1.1.	Übersicht	70
3.2.1.2.	Darstellung von Präformulierungen.....	72
3.2.1.3.	Charakterisierung des Brandverhaltens.....	77
3.2.1.4.	Charakterisierung der Glasübergangstemperaturen	84
3.2.1.5.	Zusammenfassung.....	86
3.2.2.	Darstellung von Präformulierungen auf Basis difunktioneller, reaktiver, phosphorhaltiger Flammschutzmittel mittels „Ein-Topf-Verfahren“	87
3.2.2.1.	Darstellung von Präformulierungen	87
3.2.2.2.	Charakterisierung des Brandverhaltens.....	90
3.2.2.3.	Charakterisierung der Glasübergangstemperaturen	95
3.2.2.4.	Zusammenfassung.....	96
3.2.3.	Präformulierungen aus difunktionellen Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid -haltigen Flammschutzmitteln, hergestellt im „Ein-Topf-Verfahren“ als Masterbatches zur Herstellung von flammgeschützten Polymeren.....	97
3.2.3.1.	Übersicht	97
3.2.3.2.	Charakterisierung des Brandverhaltens.....	97
3.2.3.3.	Charakterisierung der Glasübergangstemperaturen	103
3.2.3.4.	Zusammenfassung.....	104
3.2.4.	Präformulierungen basierend auf difunktionellen, reaktiven, Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid -freien Flammschutzmitteln	105
3.2.4.1.	Übersicht	105
3.2.4.2.	Charakterisierung des Brandverhaltens.....	108
3.2.4.3.	Charakterisierung der Glasübergangstemperaturen	110
3.2.4.4.	Zusammenfassung.....	110
3.3.	Vergleich der phosphacyclischen Flammschutzmittel, mit additivem Aluminiumphosphinat und Phosphonsäureesteroligomeren in Epoxidharzen.....	111
3.3.1.	Übersicht	111
3.3.2.	Darstellung von Formulierungen und Polymerisation	111
3.3.3.	Charakterisierung des Brandverhaltens.....	114
3.3.4.	Charakterisierung der Glasübergangstemperaturen	116
3.3.5.	Zusammenfassung.....	116
3.4.	Beiträge zur Aufklärung des Wirkmechanismus von phosphorhaltigen Flammschutzmitteln in Epoxidharzen.....	117
3.4.1.	Massenspektrometrische Untersuchung der reinen Flammschutzmittel.....	117
3.4.2.	Analyse der Zersetzung von Flammschutzmitteln in der Polymermatrix.....	119
3.4.3.	Thermogravimetrische Analyse der Zersetzung von Polymeren	121
3.4.4.	Diskussion der Wirkmechanismen der Flammschutzmittel.....	123
3.4.5.	Zusammenfassung.....	125
4.	ZUSAMMENFASSUNG.....	126
5.	EXPERIMENTELLER TEIL	130
5.1.	Analysemethoden.....	130

5.2.	Verwendete Chemikalien, Reagenzien und Lösungsmittel.....	135
5.3.	Beschreibung der Versuche.....	136
5.3.1.	Darstellung der Flammschutzmittel	136
5.3.1.1.	10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-ol (2).....	136
5.3.1.2.	(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-yl)-methanol (3)...	137
5.3.1.3.	1-(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-yl)-ethanol (4)...	138
5.3.1.4.	2-(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-yl)-propan-2-ol (5)..	139
5.3.1.5.	(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-yl)-phenyl-methanol (6)	140
5.3.1.6.	1-(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-yl)-octan-1-ol (7)	141
5.3.1.7.	5,5-Dimethyl-2-oxo-2λ5-[1,3,2]dioxaphosphinan-2-ol (12).....	142
5.3.1.8.	5,5-Dimethyl-[1,3,2]dioxaphosphinan-2-oxid (11).....	143
5.3.1.9.	1-Phenyl-2,2-dimethyl-1,3-diol als Vorstufe für 13 und 14.....	144
5.3.1.10.	5,5-Dimethyl-4-phenyl-[1,3,2]dioxaphosphinan-2-oxid (13)	145
5.3.1.11.	5,5-Dimethyl-2-oxo-4-phenyl-2λ5-[1,3,2] dioxaphosphinan-2-ol (14) .	146
5.3.1.12.	2-(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-yl)-benzen-1,4-diol (15)	147
5.3.1.13.	2-(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-yl)-naphthalen-1,4- diol (16)	148
5.3.1.14.	2-[4-(2-Hydroxy-ethoxy)-2-(10-oxo-10H-9-oxa-10λ5- phosphaphenanthren-10-yl)-phenoxy]-ethanol (18)	149
5.3.1.15.	{4-[Hydroxy-(10-oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-yl)- methyl]-phenyl}-(10-oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-yl)- methanol (19)	150
5.3.1.16.	(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-yl)-p-tolyl-methanol (19a)	151
5.3.1.17.	1,2-Bis-(10-oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-yl)-ethan-1,2- diol (20).....	152
5.3.1.18.	({4-[(Diethoxy-phosphoryl)-hydroxy-methyl]-phenyl}-hydroxy-methyl)- phosphonsäurediethylester (21).....	153
5.3.2.	Synthese von Präpolymeren durch Präformulierung	154
5.3.3.	Formulierung und Polymerisation.....	156
6.	LITERATUR.....	159
7.	ANHANG.....	169
7.1.	Kristallographische Daten	169
7.2.	Formelverzeichnis	171
7.3.	Weiterführende Informationen.....	176

1. EINLEITUNG

1.1. Überblick

Kunststoffe sind im täglichen Leben allgegenwärtig und als integraler Bestandteil unserer industrialisierten Zivilisation unverzichtbar. Historisch und wirtschaftlich betrachtet liefert ihre Entwicklung einen entscheidenden Beitrag zum heutigen hohen Lebensstandard. Kunststoffe werden aufgrund ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften in den verschiedensten Bereichen eingesetzt und durch die Variation der Produkteigenschaften auf das jeweilige Einsatzgebiet abgestimmt.

2004 wurden weltweit 224 Millionen Tonnen Kunststoffe produziert, davon entfielen ca. 18 Millionen Tonnen auf Deutschland und erzielten einen Umsatz von ca. 21.5 Milliarden Euro¹. Epoxidharzpolymere sind duroplastische Spezialkunststoffe wovon im Jahr 2000 ca. 1.2 Millionen Tonnen weltweit produziert wurden.²

Epoxidharze sind relativ teure Polymere, die auf Grund ihrer herausragenden Materialeigenschaften vor allem als Coatings, Klebstoffe, Elektrogießharze und Verbundwerkstoffe in der Luft- und Raumfahrt und Elektro- und Elektronikindustrie Anwendung finden. Wie die meisten Polymere sind auch Epoxidharzpolymere auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung brennbar, da sie wie fast alle organischen Substanzen in einer exothermen Reaktion mit (Luft-)Sauerstoff zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert werden können.

In Deutschland sterben jährlich ca. 600 Menschen durch Brände, der wirtschaftliche Schaden durch Feuer beträgt im gleichen Zeitraum ca. 6 Milliarden Euro.³ Um dem Schadensrisiko entgegenzuwirken, fallen viele der, aus Epoxidharzen hergestellten, Produkte unter Brandschutzbestimmungen, die den Einsatz von Flammschutzmitteln verbindlich erforderlich machen. Flammschutzmittel reduzieren das Risiko der Brandentstehung und der Brandausbreitung, sie ermöglichen längere Fluchtzeiten und schützen Menschen, Sachwerte und die Umwelt. Nutzenaspekte stehen beim Einsatz von Flammschutzmitteln daher im Vordergrund. Dennoch gibt es bisweilen Bedenken gegen den Einsatz von Flammschutzmitteln, insbesondere bei halogenhaltigen Additiven hinsichtlich der Entwicklung toxischer Gase im Brandfall, deren bioakkumulative Wirkung auf Mensch und Umwelt und ihrer schwierigen Entsorgung und Recycling.⁴⁻⁶

Innerhalb der Europäischen Union wurde durch mehrere Richtlinien und Verordnungen der Einsatz halogenhaltiger Flammschutzmittel bereits erheblich eingeschränkt.^{7,8} Deshalb konzentriert sich weltweit die Suche und Entwicklung auf alternative halogenfreie

Flammschutzmittel. Da häufig weder anorganische Flammhemmer und Füllstoffe im Epoxidharz, noch intrinsisch flammgehemmte Matrixharze, wie Phenolharze und Cyanatester, den hohen mechanischen Anforderungen genügen, geht der Trend insbesondere in ausgewählten Verbundwerkstoffen und Gießharzen zu phosphorhaltigen Systemen.⁹⁻¹¹ Neben dem Erreichen der geforderten Flammschutznormen, müssen immer auch die angestrebten Materialeigenschaften (Glasübergangstemperatur, hot-wet-Verhalten, etc.) erreicht werden.

Als ein phosphorhaltiges Flammschutzmittel ist das 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) seit 1972 bekannt, kommerziell verfügbar und hat sich bereits in vielen technischen Anwendungen als Flammschutzmittel in Elektrogießharzen und Polyesterfasern bewährt. Es besitzt bei diesen Anwendungen die erforderliche flammhemmende Wirkung und bietet die Möglichkeit selbst oder als Derivat eingesetzt zu werden.¹²⁻²¹

1.2. Ziel und Aufbau der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, das Potenzial von flammgeschützten Epoxidharzsystemen auf der Basis von Präformulierungen mit reaktiven Flammschutzmitteln, die kovalent in das Polymernetzwerk eingebunden sind, aufzuzeigen, sowie Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufzustellen.

Anhand von Reinharzpolymeren wird der Einfluss unterschiedlicher phosphorhaltiger Flammschutzmittel auf das Brandverhalten und die Glasübergangstemperatur untersucht. Es werden dabei folgende Ziele verfolgt:

- Es soll geklärt werden, welche Typen an phosphorhaltigen Substanzen die flammhemmenden Eigenschaften des Epoxidharzes nachhaltig verbessern und wie diese in die Epoxidharzmatrix eingebunden sein müssen. Insbesondere auf den Unterschied zwischen **1** und seinen Derivaten auf der einen und anderen Phosphororganyle auf der anderen Seite sollen herausgearbeitet werden. Auch sollen die Grenzgehalte der Flammschutzmittel ermittelt werden, ab denen die UL 94 V0 Klassifizierung erreicht wird.
- Des Weiteren soll geklärt werden, ob und wie stark der molekulare Verteilungsgrad der Flammschutzmittel im Epoxidharzpolymer das Brandverhalten der Polymere beeinflusst.

- Darüber hinaus soll die unterschiedliche Wirksamkeit der phosphorhaltigen Verbindungen als Flammschutzmittel aufgeklärt werden. Es sollen Beiträge zu deren Pyrolyse- und Zersetzungsreaktionen und ein möglicher Flammschutzmechanismus aufgezeigt werden.

Hierzu werden in Kapitel 2 der Stand der Forschung und der Technik bezüglich Epoxidharzen und deren Polymerisationstechniken, Brandverhalten von Polymeren und Flammschutzmitteln und deren Wirkungsweisen dargelegt.

In Kapitel 3.1. bis 3.3. werden die Eigenschaften der dargestellten Epoxidharzsysteme präsentiert, verglichen und diskutiert. Hierbei wird zwischen reaktiven, monofunktionellen Flammschutzmitteln (Kap. 3.1.), reaktiven, bifunktionellen Flammschutzmitteln (Kap. 3.2.) und kommerziell verfügbaren Flammschutzmitteln (Kap. 3.3.) unterschieden.

Kapitel 3.4. stellt anhand von einigen Beispielen einen Beitrag zum Verständnis des Wirkmechanismus von phosphororganischen Flammschutzmitteln dar.

Die Ergebnisse und Erkenntnisse werden in Kapitel 4 zusammengefasst und ein kurzer Ausblick gegeben.

Kapitel 5 umfasst die Beschreibung der verwendeten Materialien und experimentellen Methoden.

Moleküle werden mit arabischen Ziffern nummeriert, Epoxidharze und Härter werden mit den Firmenbezeichnungen benannt, bzw. abgekürzt. Eine Übersicht über die Strukturformeln ist dem Formelverzeichnis im Anhang zu entnehmen.

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1. Epoxidharze

Epoxidharze bilden eine wichtige Klasse an Polymerwerkstoffen, die durch die Präsenz von mindestens zwei Dreiringssystemen (Abb. 1), die unter dem Namen „Epoxy“, „Epoxid“ oder „Oxiran“ bekannt sind, charakterisiert wird. Das Wort „Epoxy“ ist aus der griechischen Vorsilbe „ep“ und der Endung „oxy“ abgeleitet. Erstere steht für „dazwischen“, letztere ist die bekannte Kurzform von Sauerstoff.^{22,23}

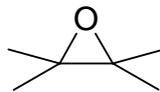


Abb. 1: Der Oxiranring – das entscheidende Strukturmerkmal für Epoxidharze.

Streng genommen bezeichnet das Wort „Epoxidharz“ nur unvernetzte Monomere und Oligomere, die Epoxidgruppen enthalten. Allerdings wird dieser Begriff in der Praxis nicht nur Monomere und Oligomere, sondern auch für polymerisierte, vernetzte Polymere verwendet.²

Wegen ihren herausragenden Eigenschaften bilden die Epoxidharze eine der vielseitigsten Klassen an Polymeren. Im Folgenden sind einige ihrer Materialeigenschaften kurz beschrieben.²⁴⁻²⁷

- a) geringe Viskosität: es gibt sowohl flüssige Epoxidharze, als auch flüssige Härter, die eine leichte Verarbeitbarkeit garantieren.
- b) Leichte Polymerisation: in Abhängigkeit vom gewählten Härter können Epoxidharze sehr schnell und einfach bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C polymerisiert werden.
- c) Epoxidharze neigen bei der Härtung nur zu einem sehr geringen Volumenverlust („Schrumpf“).
- d) Wegen der Präsenz vieler polarer Gruppen (Hydroxy- und Ethergruppen) weisen Epoxidharzpolymere eine herausragende Adhäsionskraft auf. Die Epoxidgruppen können darüber hinaus auch mit vielen OH-funktionalisierten Oberflächen direkt reagieren, man nennt sie deswegen auch „chemische Kleber“, da die Klebewirkung in diesen Fällen nicht nur durch Adhäsionskräfte, sondern auch durch kovalente Bindungen entsteht. Unterstützt wird dieser Effekt durch den geringen

Volumenverlust während der Härtung, da die Oberflächenbenetzung der Epoxidharzformulierung und der Substratoberfläche durch die Härtung nicht gestört wird. Auf die Anwendung hoher Drücke während Klebeanwendungen kann somit in der Regel verzichtet werden.

- e) Ausgehärtete Epoxidharze haben eine sehr schlechte elektrische Leitfähigkeit und sind somit ausgezeichnete Isolatoren.
- f) In Abhängigkeit vom gewählten Härter weisen Epoxidharzpolymere chemische Resistenz gegen Feuchtigkeit, Säuren und Basen auf.
- g) Epoxidharze können des Weiteren sehr vielseitig eingesetzt werden, da die Materialeigenschaften ihrer Polymeren auch durch Mischung mit anderen reaktiven Monomeren (z.B. anderen Epoxidharzen oder Cyanatestern), die Mischung mit anderen Polymeren (z.B. Elastomere) oder den Einsatz von unreaktiven Füllstoffen beeinflusst werden können.

Diese einzigartige Kombination an Eigenschaften hat den Epoxidharzen dazu verholfen, sich in folgenden Anwendungsbereichen durchzusetzen: Elektro- und Elektronikindustrie (Leiterplatten, Chipverkapselung, etc.) Flugzeug- und terrestrischer Fahrzeugbau (Kohlefaserkomposite, Lacktechnik, Klebstoffe, etc.), Windkraftanlagenbau (Verbundwerkstoffe).

Kommerziell verfügbare Epoxidharze bestehen im Allgemeinen aus einem aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Grundgerüst und können Molgewichte bis zu mehreren Tausend Gramm aufweisen. Das meistverbreitetste Epoxidharz ist der Diglycidylether des Bisphenol A (DGEBA).² In Abb. 2 sind einige wichtige Epoxidharze dargestellt. In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich DGEBA und ein glycidierter Phenolnovolak (Epoxy-Novolak) verwendet.

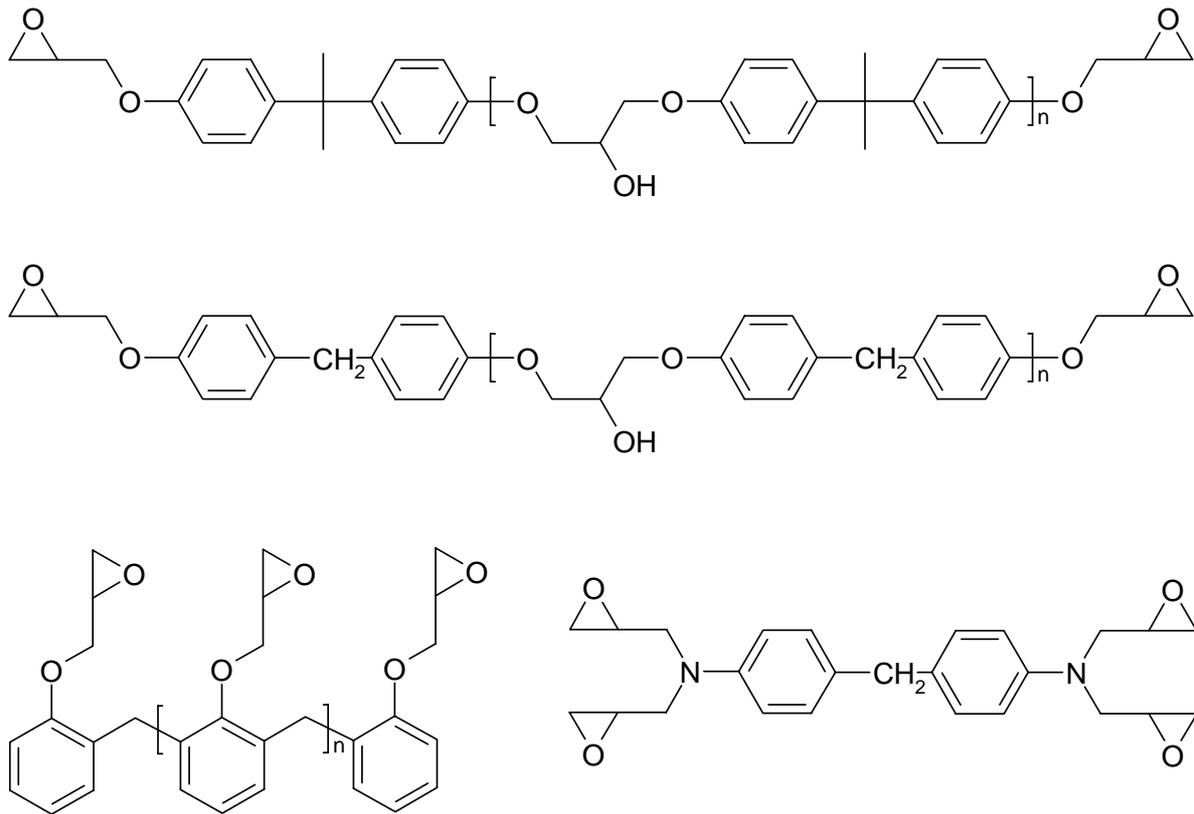


Abb. 2: Chemische Struktur wichtiger Epoxidharze: monomerer ($n = 0$) bzw. oligomerer ($n = 1 - 5$) Diglycidylether von Bisphenol A (DGEBA) (oben); monomerer ($n = 0$) bzw. oligomerer ($n = 1 - 5$) Diglycidylether von Bisphenol F (DGEBF) (mittig); Epoxynovolak ($n = 0 - 10$) (unten links); 4,4,4',4'-Tetrakisglycidylmethylenedianilin (TGMDA) (unten rechts).

Je nach Anwendungsgebiet werden die mit Epoxidharz hergestellten Polymere durch die Art ihrer Polymerisation hinsichtlich der jeweiligen Anforderungen optimiert.^{2,28,29} So haben sich in jedem Anwendungsgebiet bestimmte Härter und Härteprozesse durchgesetzt und etabliert. Im Folgenden werden die wichtigsten Klassen an Härtersystemen und ihre Anwendungsbereiche kurz beschrieben.

2.1.1. Polyaddition an aliphatische Amine

In der Lack- und Klebetechnik stehen eine Vielzahl an aliphatischen Di- und Polyaminen zur Härtung von Epoxidharzen zur Verfügung. Bekannte Vertreter dieser stellen Diethylentriamin (DETA) und Triethylentetramin (TETA) dar. Ihre Strukturformeln sind in Abb. 3 dargestellt. Diese Klasse an Härtern zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass sie als Flüssigkeiten mit geringer Viskosität leicht zu verarbeiten sind und bei relativ niedrigen Temperaturen (0° bis 40°C) härten. Cycloaliphatische Diamine, wie z.B. Isophorondiamin und Bis(p-

aminocyclohexyl)methan (PACM) werden nicht nur zur Oberflächenbehandlung (Coatings), sondern auch im Konstruktionsbereich (Verbundwerkstoffe, Klebstoffe) verwendet.

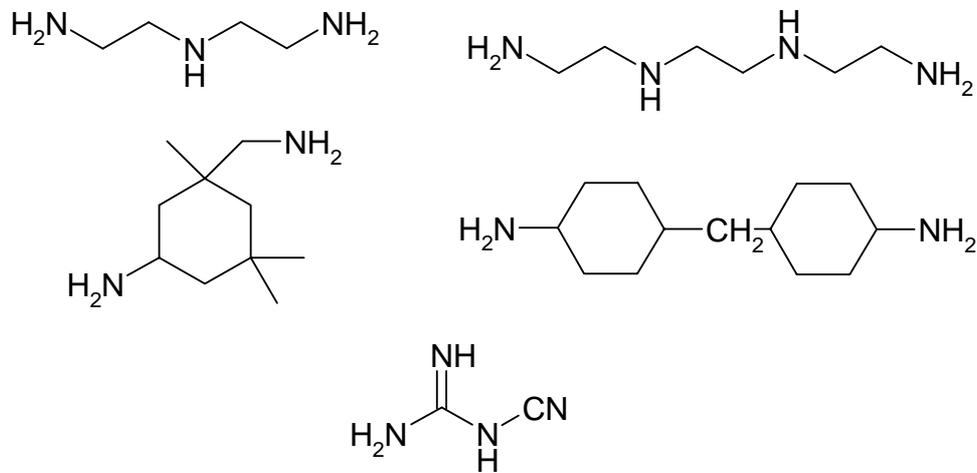


Abb. 3: Strukturformeln von Diethylentriamin (DETA) (oben links); Triethyltetramin (TETA) (oben rechts); Isophorondiamin (Mitte links); Bis(p-aminocyclohexyl)methan (PACM) (Mitte rechts); Dicyandiamid (DICY) (unten).

Das Reaktionsschema des Härtemechanismus kann Abb. 4 entnommen werden. Die primäre Aminogruppe reagiert mit einer Epoxidgruppe zu einem sekundären Amin. Dieses kann anschließend mit einem weiteren Epoxidring abreagieren. Diamine sind somit in dieser Reaktion vierfunktional.^{2,22,24}

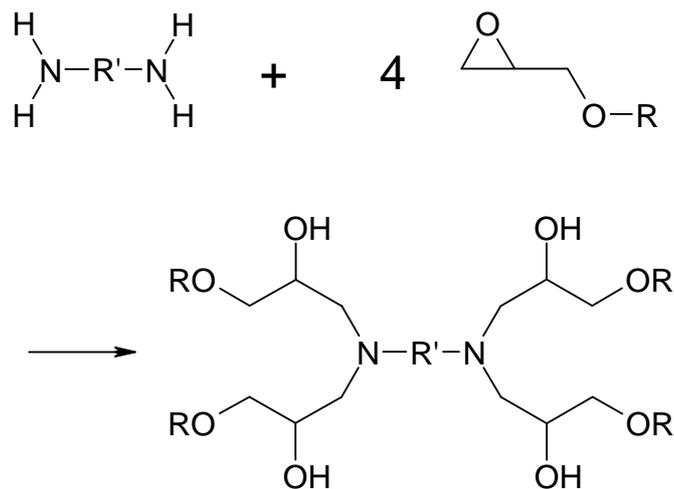


Abb. 4: Allgemeines Reaktionsschema der Härtung von Epoxidharzen mit Diaminen.

Dicyandiamid (DICY) wird in Kombination mit Beschleunigern auf Harnstoff- oder Imidazolbasis verwendet. Neben des geringen Preises dieses Härter war die Möglichkeit thermisch latente 1-Komponenten-Systeme herzustellen, ein entscheidender Grund für seine weite Verbreitung. Die Latenz von DICY-Epoxidharz-Formulierungen ist vor allem auf die Unlöslichkeit des Härter in Epoxidharzen zurückzuführen. Der Härtungsmechanismus ist bislang nicht eindeutig geklärt.^{2,30,31}

2.1.2. Polyaddition an aromatische Amine

Zur Herstellung von Bauteilen im Automobil-, Boots-, und Flugzeugbau werden vor allem aromatische Diamine verwendet. Nur dort rechtfertigt ihr relativ hoher Preis die mit ihnen erreichbaren Materialeigenschaften. Als prominenteste Vertreter wären hier Diaminodiphenylmethan (DDM) und Diaminodiphenylsulfon (DDS) zu nennen. In jüngerer Zeit wird außerdem von den Firmen Albemarle und Lonza ein Isomerengemisch bestehend aus 2,4-Diamino-3,5-diethyltoluol und 2,6-Diamino-3,5-diethyltoluol angeboten. Der Handelsname von Lonza leitet sich von Diethyltoluoldiamin ab: Lonzacure DETDA 80. Albemarle vertreibt diesen Härter unter dem Namen Ethacure 100.³² Der Härtemechanismus ähnelt dem der aliphatischen Amine. Allerdings sind aromatische Amine im Vergleich zu den aliphatischen Aminen reaktionsträger. Dies ist auf die geringere Elektronendichte am Stickstoffatom der aromatischen Aminogruppe zurückzuführen. Deswegen müssen Epoxidharzformulierungen mit aromatischen Aminen bei höheren Temperaturen (ca. 120°C bis 200°C) ausgehärtet werden.²

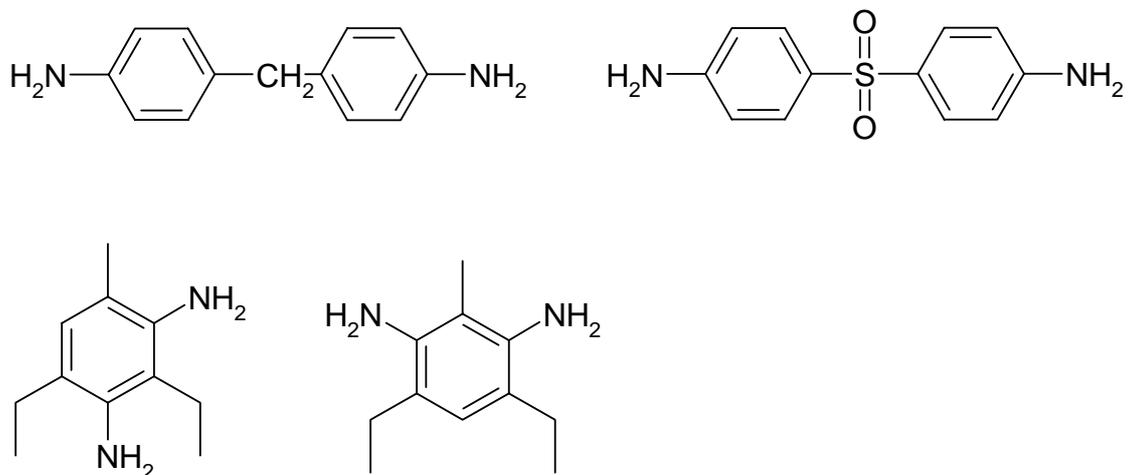


Abb. 6: Strukturformeln von Diaminodiphenylmethan (DDM) (oben links); Diaminodiphenylsulfon (DDS) (oben rechts); 2,4-Diamino-3,5-diethyltoluol und 2,6-Diamino-3,5-diethyltoluol (DETDA 80) (unten).

2.1.3. Polyaddition an Säureanhydride

In speziellen Anwendungsbereichen der Halbleiterherstellung und in Coatings haben sich u. a. Säureanhydride als Härterssysteme durchgesetzt. Phthalsäureanhydrid (PSA), Hexahydrophthalsäureanhydrid (HHPSA) und Methylhexahydrophthalsäureanhydrid (MHHPSA) sind kommerziell als Härter erhältlich (Abb. 7).

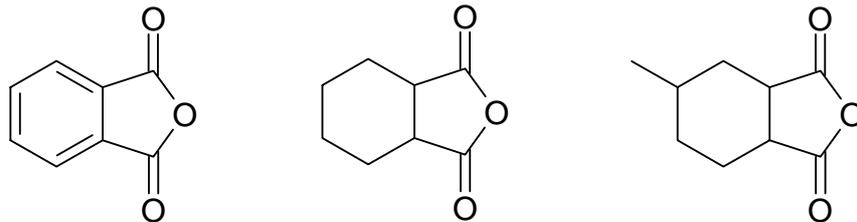


Abb. 7: Strukturformeln von Phthalsäureanhydrid (PSA), Hexahydrophthalsäureanhydrid (HHPSA) und Methylhexahydrophthalsäureanhydrid (MHHPSA) (von links nach rechts).

Da sie unterhalb von 200°C nur sehr langsam mit Epoxidharzen reagieren, ist der Einsatz von Beschleunigern erforderlich. Hierfür werden insbesondere tertiäre Amine, wie z.B. Benzoldimethylamin (BDMA) und Imidazole verwendet. Der Reaktionsmechanismus dieser Quervernetzungsreaktion ist in Abb. 8 dargestellt. Der einleitende Schritt ist hierbei die Reaktion des basischen Katalysators mit dem Anhydrid. Dabei entsteht ein Salz mit Betainstruktur, dessen Carboxylatanion mit einer Epoxidgruppe reagieren kann, was wiederum zur Bildung eines Alkoholats führt. Dieses Alkoholat seinerseits reagiert mit einem Anhydridmolekül unter Bildung eines Carboxylats. Somit entsteht eine Kettenreaktion, die schließlich zur Polymerisation des Systems führt. Das so entstandene Polymer besteht somit primär aus Polyesterbrücken.^{2.22}

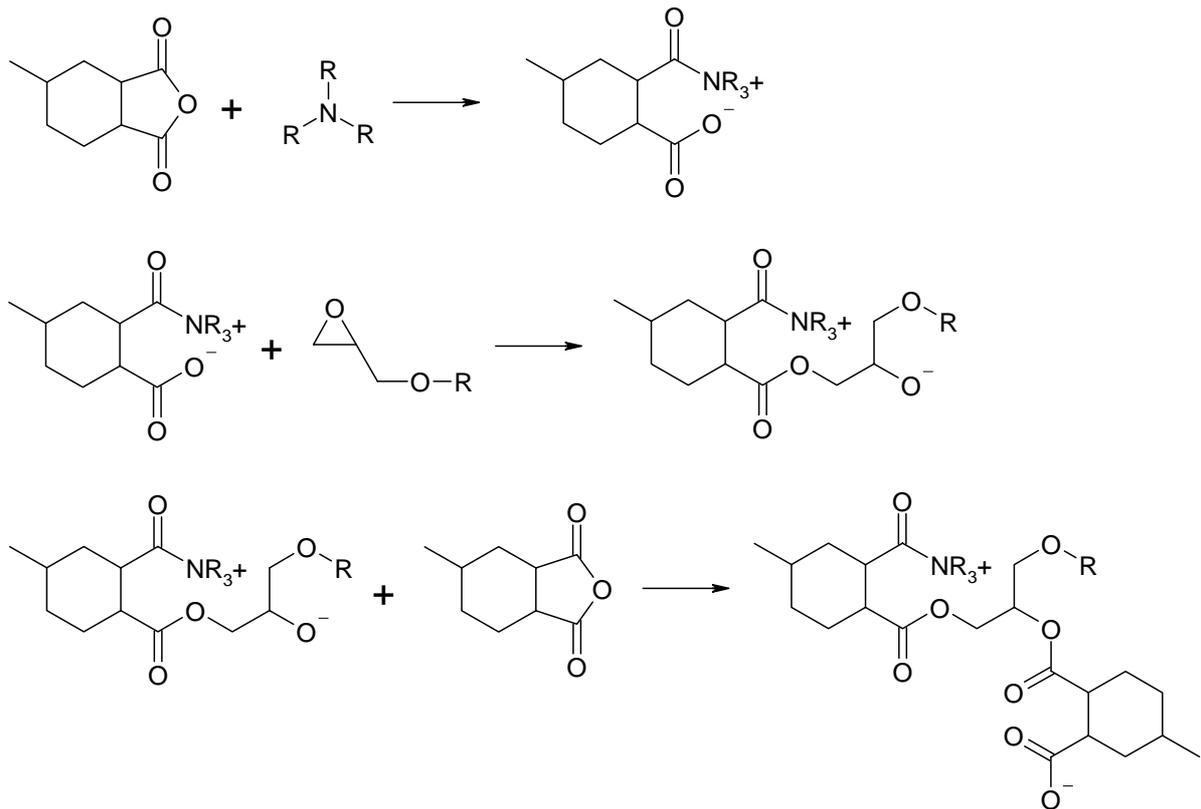


Abb. 8: Allgemeiner Reaktionsmechanismus der Quervernetzungsreaktion am Beispiel eines Glycidylethers mit Methylhexahydrophthalsäureanhydrid und einem tertiären Amin (R stellt einen nicht näher definierten organischen Rest dar).

2.1.4. Polyaddition an Polyhydroxyverbindungen

In jüngerer Zeit ist der Trend abzusehen, dass in der Leiterplattenindustrie Härtersysteme auf DICY-Basis immer häufiger durch Phenolnovolake ersetzt werden. Dies ist auf die neue Rechtslage (WEEE)⁸ zurückzuführen, da dadurch die Verwendung von bleihaltigem Lot eingeschränkt wurde. Die bleifreien Lote benötigen allerdings eine höhere Verarbeitungstemperatur, wodurch eine entsprechend höhere Glasübergangstemperaturen der Leiterplatten gefordert wird. Somit stieg die erforderliche Glasübergangstemperatur von vormals $>130^\circ\text{C}$ auf nun mehr $>170^\circ\text{C}$. Phenolnovolake ermöglichen diese hohen Glasübergangstemperaturen im Gegensatz zu DICY-Systemen.

Beide Härtersysteme erfüllen die standardisierten Vorgaben hinsichtlich der Materialeigenschaften für Leiterplatten und werden gleichzeitig dem hohen Kostendruck dieser Branche gerecht. Abb. 9 zeigt zwei exemplarische Verbindungen dieser Härtersorte. Die Polymerisation erfolgt durch Reaktion der phenolischen OH-Gruppen mit den

Epoxidharzgruppen, wobei häufig wiederum tertiäre Amine oder Imidazole als Beschleuniger eingesetzt werden.²

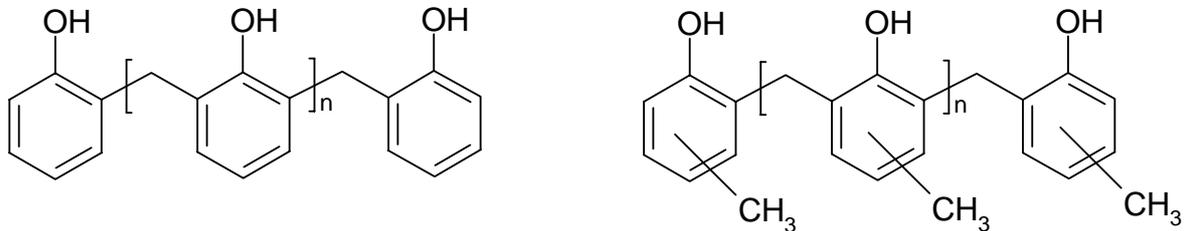


Abb. 9: Exemplarische Strukturformel eines Phenol- (links) und eines Cresolnovolaks (rechts) ($n = 0 - 20$)

2.1.5. Anionische und kationische Homopolymerisation von Epoxidharzen

Im Gegensatz zur klassischen Polyaddition entsteht bei der Homopolymerisation von Epoxidharzen das Netzwerk durch Bildung von Etherbrücken zwischen den einzelnen Epoxidharzmolekülen. Es wird zwischen anionischer und kationischer Homopolymerisation unterschieden. Bei der anionischen Homopolymerisation werden Lewis-Basen, für die kationische Lewis-Säuren als Initiatoren in Mengen normalerweise zwischen 3% und 7% eingesetzt. Abb. 10 zeigt das Reaktionsschema einer anionischen Homopolymerisation am Beispiel von Imidazol. Angenommen wird, dass im ersten Schritt die NH-Funktion des Imidazols mit einer Epoxidgruppe unter Bildung des sekundären Alkohols reagiert. In einem zweiten Schritt reagiert die zweite nucleophile Stickstoffgruppe mit einer weiteren Epoxidgruppe zu einem Alkoholat. Dieses Alkoholat reagiert in Gegenwart von Oxiranen unter Bildung von Etherbrücken und führt so zur Homopolymerisation.

Neben Imidazol und seinen Derivaten werden auch Koordinationsverbindungen als Initiatoren beschrieben.³³⁻³⁸

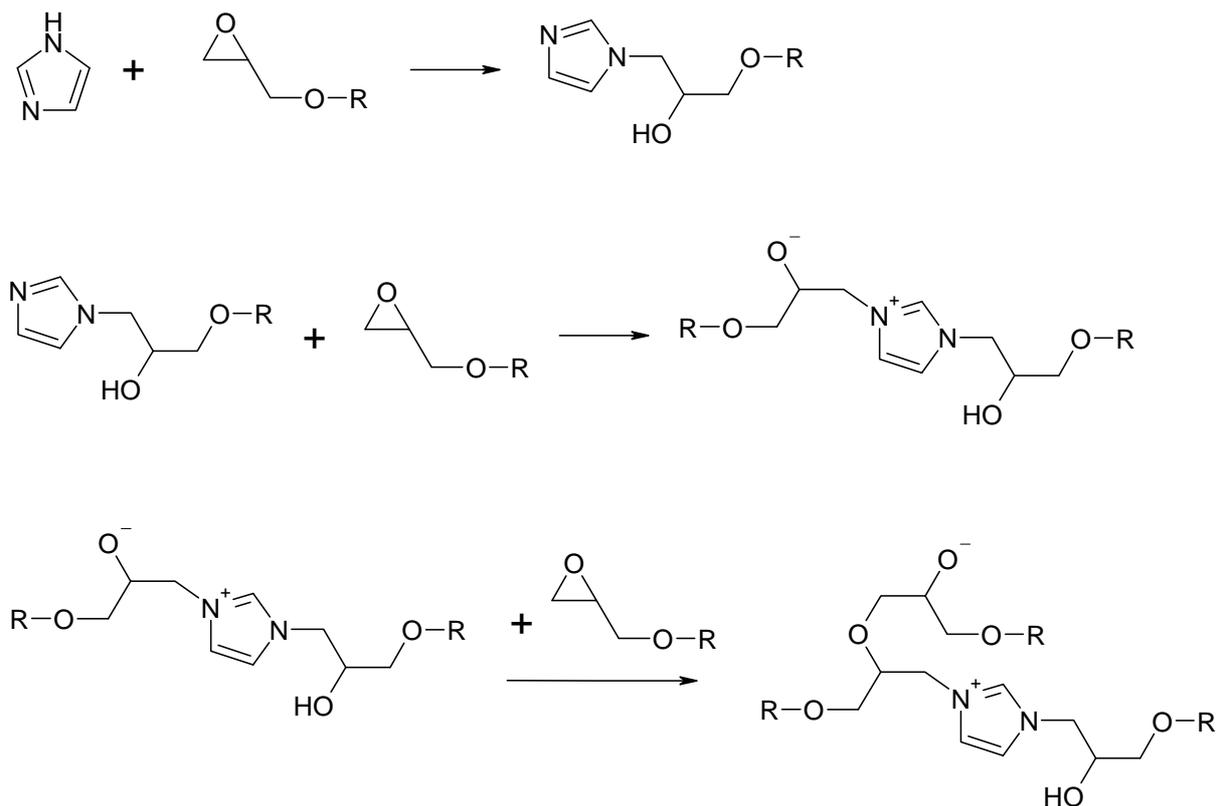


Abb. 10: Mechanismus der Vernetzungsreaktion am Beispiel der anionischen Homopolymerisation eines Glycidylethers mit Imidazol (R stellt einen nicht näher definierten organischen Rest dar).

Zur Initialisierung der kationischen Homopolymerisation von Epoxidharzen kann z.B. Bortrifluorid verwendet werden.^{2,39}

Eine breite Anwendung für kationisch gehärtete Epoxidharze stellen strahlensensitive Systeme (UV, Röntgen, e-beam) dar. Hierbei werden strahlensensitive Verbindungen, wie z.B. Diaryliodonium- und Triarylsulfoniumsalze, eingesetzt. Da das eingesetzte Gegenion dieser Salze einen nachweisbaren Einfluss auf die Effektivität des Initiators hat, wird der in Abb. 11 dargestellte Mechanismus angenommen, worin freie Protonen aus Supersäuren als aktive Spezies die Homopolymerisation initiieren. Die Polymerisation wird durch die Bestrahlung mit UV-Licht oder Elektronenstrahlen (e-beam) gestartet. Im Vergleich zur klassischen thermischen Härtung bietet die Strahlungshärtung einige Vorteile. So können z.B. thermisch induzierte Eigenspannungen am Konstruktionsteil verringert und so der Reaktionsschrumpf vermindert werden. Auch kann aufgrund kurzer Bestrahlungszeiten die Produktion mit kurzer Taktzeit, d.h. hohem Durchsatz, automatisiert werden.⁴⁰⁻⁴⁸

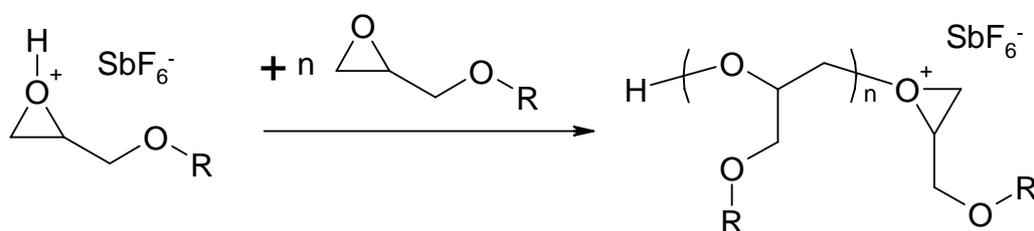
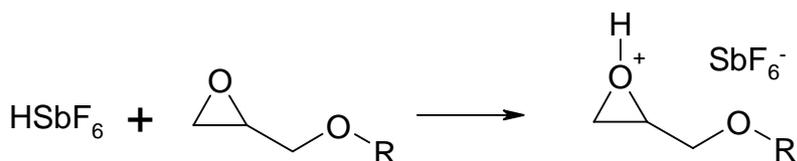
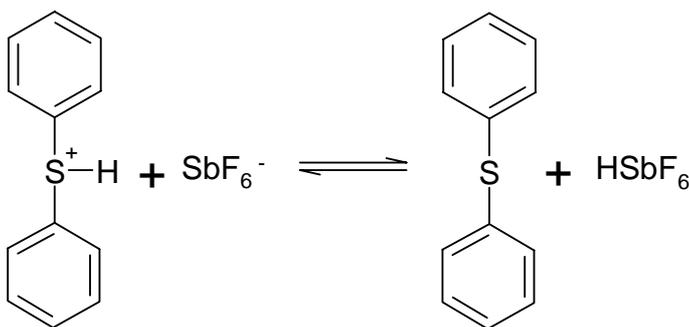
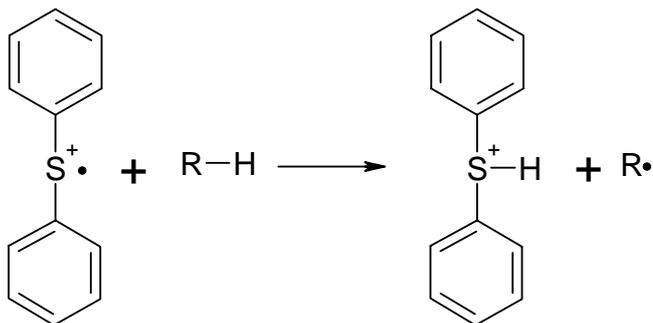
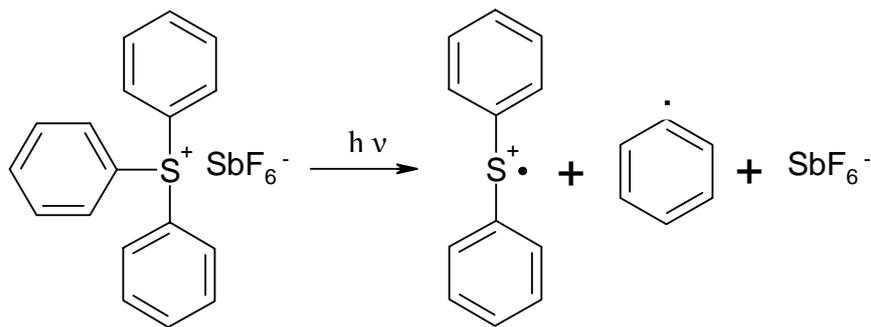


Abb. 11: Reaktionsmechanismus der strahleninduzierten Härtung eines Glycylethers mit Triphenylsulfonium Hexafluoroantimonat (R stellt einen nicht näher definierten organischen Rest dar).

2.2. Das Brandverhalten von Polymeren

Vor der Betrachtung und Beschreibung der physikalischen und chemischen Grundlagen, sollen zunächst einige Begriffe und Definitionen erläutert werden. Unter einem Brand versteht man ein sich unkontrolliert ausbreitendes Feuer, das Schaden anrichtet. Man nennt es deswegen auch „Schadfeuer“. Im Gegensatz dazu stellen kontrollierte Feuer, wie z.B. in einem Ofen, keinen Brand dar, sondern bilden die Gruppe der sogenannten „Nutzfeuer“. Als Feuer wird des Weiteren die Form der Verbrennung bezeichnet, die mit Flammbildung und Flammerscheinung verläuft. Der Ausdruck Flamme bezeichnet dabei den Bereich brennender Dämpfe und Gase, die eine meist bläuliche, gelblich bis rötlich flackernde, für den Menschen sichtbare Strahlung aussenden. Der Verbrennungsprozess ist eine Redoxreaktion, bei der in der Regel ein Stoff mit Sauerstoff als Oxidationsmittel oxidiert wird.

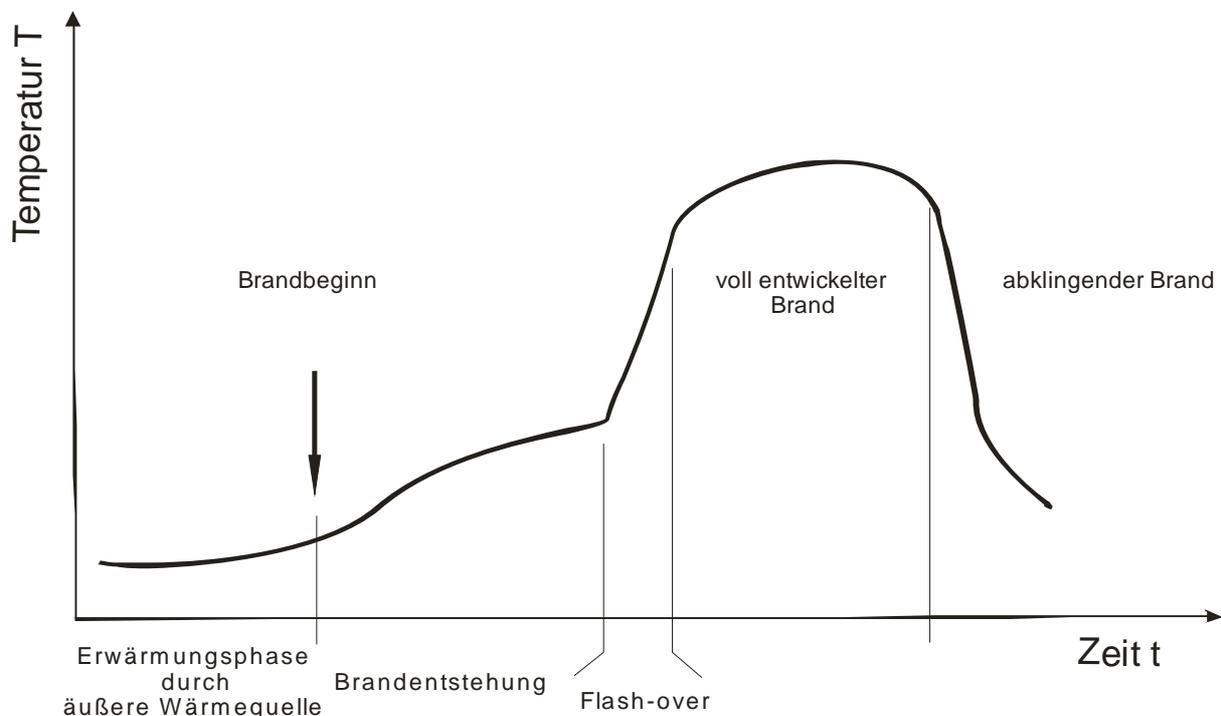


Abb. 12: Zeitlicher Ablauf eines typischen Schadfeuers.

Bei der makroskopischen Beschreibung eines Brandes stellt man fest, dass sich der zeitliche Verlauf eines Brandes in mehrere Phasen gliedern lässt. In Abb. 12 wird die Temperatur eines brennbaren Materials als Funktion der Zeit dargestellt. In der ersten Phase findet die Erwärmung und thermische Zersetzung (Pyrolyse) des Brennmaterials durch eine äußere Wärmequelle (Feuer) statt. Bei der Pyrolyse des Brennmaterials werden kovalente Bindungen gespalten und sie stellt somit einen endothermen Vorgang dar. Die freigesetzten brennbaren Pyrolyseprodukte treten aus dem Brennmaterial aus und mischen sich mit dem Sauerstoff der

Atmosphäre. Dieses Gemisch wird entweder beim Erreichen der Entflammungstemperatur (FIT = flash-ignition temperature) durch eine Fremdflamme oder durch Selbstentzündung beim Überschreiten der Entzündungstemperatur (SIT = self-ignition temperature) zum Brennen gebracht (Brandbeginn). Die Verbrennungsreaktion stellt einen exothermen Prozess dar, der wiederum die Energie zum Aufrechterhalten der endothermen Pyrolysereaktion liefert (Abb. 13). Durch dieses positive Feedback beginnt das Feuer sich langsam auszubreiten (Phase 2). Die Temperatur des Materials steigt in Folge dessen weiter an, bis es zu einer schlagartigen Erhöhung der Geschwindigkeit der Brandausbreitung kommt. Es kommt zum sogenannten Feuerübersprung („flash-over“, Phase 3) und ein voll entwickelter Brand (Phase 4) entsteht. In der letzten Phase klingt der Brand, z.B. durch Brennstoff- oder Sauerstoffmangel, wieder ab, was zum Abkühlen der Brandstelle führt.⁴⁶⁻⁴⁹

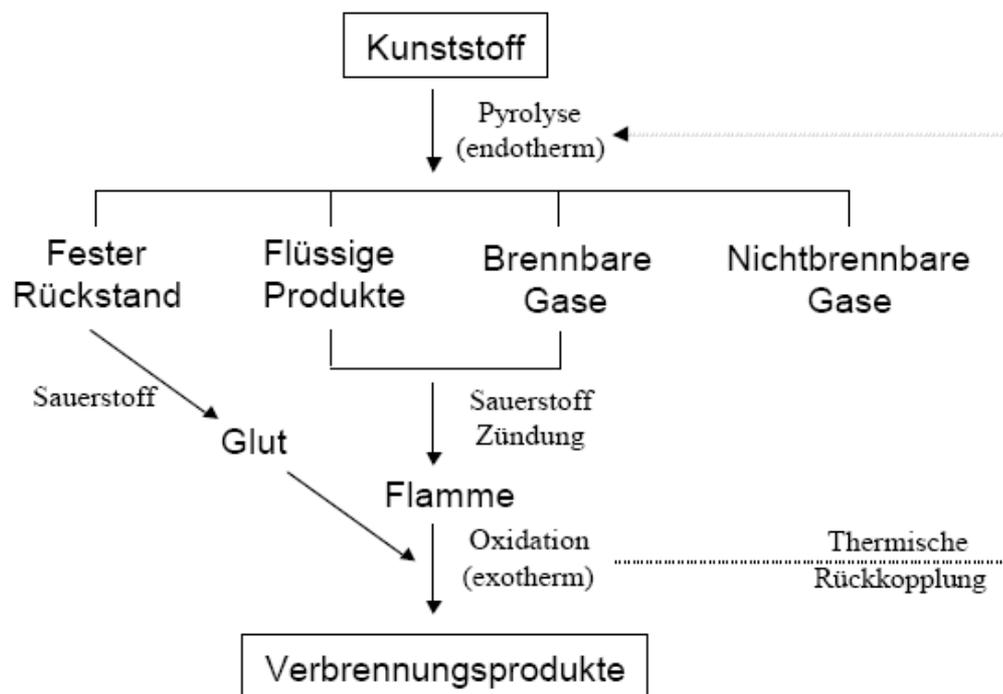


Abb. 13: Schematische Darstellung des Pyrolyse- und Verbrennungsprozesses.⁵⁰

Diese Beschreibung wurde auch von der International Organisation for Standardisation (ISO) herangezogen um Brandtypen im Wesentlichen durch die Parameter Wärmezufuhr zum Brennmaterial, Temperatur und Brennstoff / Sauerstoff Verhältnis zu klassifizieren und zu drei Feuertypen mit verschiedenen Varianten zusammenzufassen (Tab. 1).⁵¹

Tab. 1: Schematische Einteilung in Brandtypen gemäß ISO 19706.⁵¹

Brandtyp	Subtyp	Wärmezufuhr [kW/m ²]	Temperatur [°C]	Brennstoff / Sauerstoff Verhältnis
Zersetzung ohne Flammentwicklung	a) Glimmbrand	-	25 bis 85	-
	b) oxidative Zersetzung durch externe Wärmequelle	-	durch externe Wärmequelle festgelegt	< 1
	c) pyrolytische Zersetzung durch externe Wärmequelle	-	durch externe Wärmequelle festgelegt	>> 1
Entstehungsbrände		0 bis 60	50 bis 500	< 1
Vollentwickelte Brände	a) Schwelbrand	0 bis 30	50 bis 500	> 1
	b) oxidativer Abbrand	50 bis 150	> 600	> 1

Voraussetzung für die Entstehung eines Feuers ist die Anwesenheit folgender drei Komponenten: Brennstoff, Sauerstoff und Energie. Ohne diese kann kein Verbrennungsprozess stattfinden. Das sogenannte Feuer-Dreieck nach H. W. Emmons (Abb. 14) stellt das Zusammenspiel dieser sehr anschaulich dar. Brennstoff- und Sauerstoffangebot, sowie Wärmezufuhr stellen somit die brandbestimmenden Parameter bei einem realen Brand dar, welche wiederum von einer Vielzahl an Variablen und Umweltbedingungen beeinflusst werden.⁴⁶ Deswegen ist es meistens nicht möglich einen Brand quantitativ zu beschreiben oder seinen Verlauf genau vorherzusagen. Zum Zeitpunkt der Brandentstehung hängt das Brandverhalten insbesondere von der Art des Brennmaterials ab. Es ist deswegen sinnvoll das Brandverhalten von brennbaren Stoffen im Labormaßstab zu Brandbeginn mit definierten Bedingungen (Probekörpergeometrie, Ventilation, Wärmeeintrag, Sauerstoffgehalt der Atmosphäre) zu charakterisieren. In Kapitel 5 werden die verwendeten Methoden und Verfahren eingehend vorgestellt und beschrieben.

Mikroskopisch gesehen ist die Pyrolysereaktion von entscheidender Bedeutung. Bei der thermischen Zersetzung von polymeren Materialien werden kovalente Bindungen gespalten. Somit variieren die Zersetzungstemperaturen mit Art und Zusammensetzung der Polymere. Die thermische Zersetzung erfolgt meist über eine Radikalkettenreaktion, bei der die Bildung von Hydroperoxidgruppen eine entscheidende Rolle spielt, da diese zur Bildung von Hydroxyradikalen und Wasserstoffatomen führen können. Letztere sind sehr reaktive Spezies, die die Zersetzung des Polymers vorantreiben (Abb. 15).⁵²⁻⁵⁴

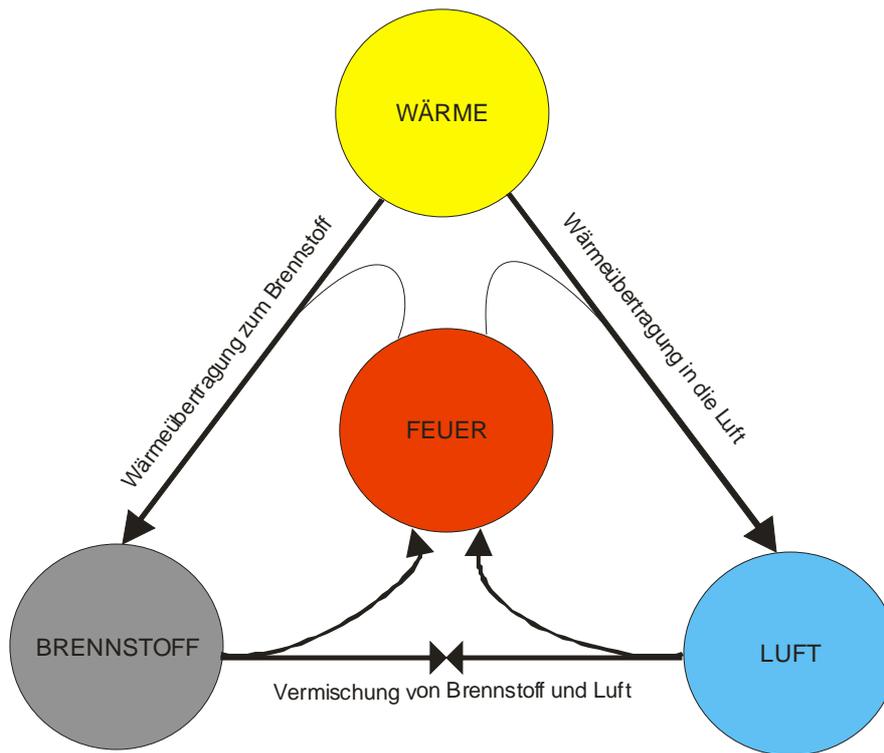


Abb. 14: Feuerdreieck nach H. W. Emmons.

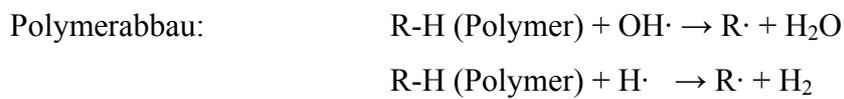
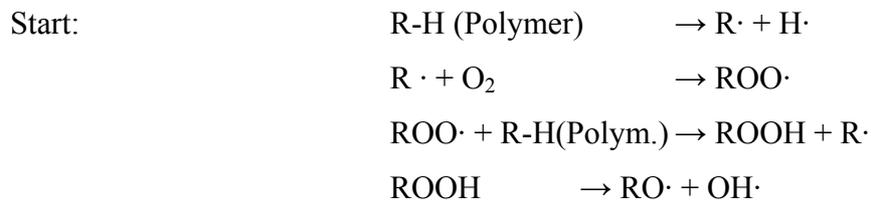


Abb. 15: Bildung von H- und OH-Radikalen während der Pyrolyse und der Verbrennung.

2.3. Übersicht über die Arten und Wirkungsweisen von Flammenschutzmitteln

Flammenschutzmittel sollen den Verbrennungsprozess von Polymeren hemmen und im Idealfall vollständig unterbinden. Ein Flammenschutzmittel kann dabei die Entflammbarkeit, die Entzündbarkeit oder die Flammausbreitung beeinflussen. Je nach Art und Beschaffenheit können Flammenschutzmittel physikalisch und/oder chemisch in der Fest- oder Gasphase wirksam werden. Die verschiedenen Wirkungsweisen eines Flammenschutzmittels erfolgen nicht sequenziell, sondern sind als komplexe Vorgänge zu verstehen, in denen viele Einzelprozesse parallel ablaufen, wobei häufig ein bestimmter Prozess dominiert. Welchen Wirkmechanismus ein Flammenschutzmittel dabei hauptsächlich entfaltet, kann nicht pauschal zugeordnet werden, da die Wirkung des Flammenschutzmittels nicht nur von ihm selbst, sondern auch vom chemischen Aufbau des Polymers und den Brandbedingungen abhängig ist.

Entscheidend für alle Flammenschutzmittel ist aber, dass sie entweder die thermische Rückkopplung, das Ausgasen von Brennstoff aus dem Polymer, das Eindringen reaktiver Radikale in das Polymer, oder die Verbrennungsreaktion selbst hemmen.^{10,55}

Zu den Flammenschutzmitteln mit physikalischer Wirkung gehören Substanzen, die den Brennstoff im Brandfalle verdünnen. Diese Wirkung kann zum einen in der Festphase entfaltet werden. Hierbei soll durch inerte Füllstoffe (z.B. Schichtsilikate) eine Barrierschicht für den Brennstoff- oder Wärmetransport gebildet werden. Signifikante Effekte werden allerdings erst bei sehr hohen Füllgraden beobachtet, da lediglich brennbares Polymermaterial durch nicht brennbares Material ersetzt wird. Eine vergleichbare Wirkung kann in der Gasphase über dem brennbaren Polymer erzielt werden, wenn ein Flammenschutzmittel gasförmige unbrennbare Stoffe freisetzt (z.B. CO₂, H₂O), die die Oxidationsreaktion des Brennstoffs verdünnen und somit verlangsamen. Auch wird hierbei die thermische Rückkopplung gemindert.⁵⁶

Ein weiterer physikalischer Effekt ist die Kühlung des sich zersetzenden Polymers durch Flammenschutzmittel, die endotherme Reaktionen oder Prozesse auslösen. So setzen Aluminiumtrihydroxid (ATH) oder Magnesiumhydroxid bei thermischer Zersetzung Wasser in einer endothermen Reaktion frei (Abb. 16). Parallel dazu kommt der oben beschriebene Effekt der Verdünnung.⁵⁷

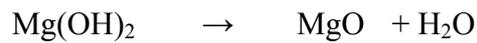


Abb. 16: Mechanismus der Wasserabspaltung der Flammenschutzmittel Aluminiumhydroxid und Magnesiumhydroxid bei thermischer Beanspruchung

Eine der wichtigsten chemischen Wirkungen von Flammenschutzmitteln ist die Bildung von unbrennbaren Schichten und Barrieren an der Oberfläche des zu schützenden Materials. Diese Barriere soll den Luftzutritt, das Austreten von brennbaren Pyrolysegasen und vor allem aber das thermische Feedback hemmen. Ammoniumpolyphosphat (APP) und viele Ester und Salze phosphorhaltiger Säuren können auf diese Art und Weise wirken. Dabei wird thermisch die Bildung von Pyro- und Polyphosphorsäuren im pyrolysierten Polymer initiiert. Diese katalysieren die sogenannte Carbonifizierung des kohlenstoffhaltigen Polymers durch Wasserabspaltung. Voraussetzung hierfür ist, dass sich das Polymer im passenden Temperaturbereich (ca. 300°C) zersetzt und die Phosphorspezies an die Oberfläche des Polymers diffundieren können.⁵⁸⁻⁶²

Ein Spezialfall dieses Wirkmechanismus stellen sogenannte „intumeszente“ Flammenschutzmittel dar. Dabei wird eine voluminöse, isolierende Schutzschicht durch Carbonifizierung und gleichzeitiges Aufblähen ausgebildet. Um diesen Effekt zu erzielen, benötigt man neben der erwähnten Säurequelle (z.B. APP), einen Kohlenstofflieferanten (z.B. Polyalkohole) und ein zusätzliches Treibmittel (z.B. Melamin). Dabei müssen die drei aktiven Spezies so aufeinander abgestimmt sein, dass das APP zuerst Phosphorsäure abspaltet (<280°C), die die Polyalkohole verestert. Diese Polyester carbonifizieren ab einer Temperatur von ca. 280°C. Im letzten Schritt zersetzt sich das Treibmittel Melamin in einem Temperaturbereich von 280 bis 350°C und liefert dabei größere Mengen nicht brennbarer Gase, die die entstandene Kohleschicht aufblähen.^{3,63}

Flammenschutzmittel können auch als Radikalfänger in der Gasphase die Oxidationsreaktion des Brennstoffes hemmen, was wiederum zu einer Verminderung der thermischen Rückkopplung führt. Im Idealfall wird auf diese Weise die Wärmefreisetzung soweit verringert, dass das brennende Polymer von selbst erlischt. Typische Vertreter dieser Klasse von Flammenschutzmitteln sind halogenhaltige Kohlenwasserstoffe. Insbesondere eine Vielzahl chlor- und bromorganischer Verbindungen ist kommerziell verfügbar. Ihr Einsatz wird allerdings zunehmend durch gesetzliche Beschränkungen aufgrund deren bioakkumulativen und toxischen Wirkungen eingeschränkt.^{7,8} Die Flammenschutzwirkung ist auf die Bildung von Halogenwasserstoff bei der thermischen Zersetzung der Halogenkohlenwasserstoffe zurückzuführen. Halogenwasserstoffe können in einer Kettenreaktion mit H- oder OH-

Radikalen reagieren (Abb. 17). Diese beiden Radikale sind dafür bekannt, dass sie die Abbaureaktion von Polymeren verursachen. Der bei der Abfangreaktion verbrauchte Halogenwasserstoff kann durch die Umsetzung mit Polymeren regeneriert werden.^{6,64,65}

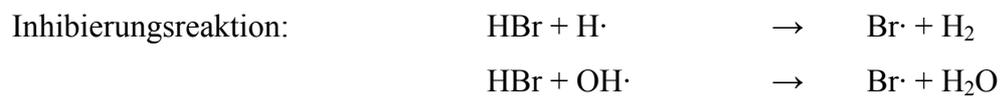


Abb. 17: Mechanismus der FlammSchutzwirkung von halogenhaltigen FlammSchutzmitteln am Beispiel eines Bromorganyls.

3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1. Epoxidharzsysteme auf der Basis von Präformulierungen mit monofunktionellen, reaktiven und phosphorhaltigen Flammschutzmitteln

3.1.1. Präformulierungen basierend auf Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid und seinen Derivaten

3.1.1.1. Übersicht

Seit 1972 erstmals ein phosphazyklischer Phosphinsäureester in einem Patent beschrieben wurde¹², ist eine Vielzahl an Derivaten und deren Anwendung als Flammschutzmittel beschrieben worden.^{10,12,52,66,67} Bei diesem Phosphinsäureester handelt es sich um 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) **1** (Abb. 18 und 19). Beschrieben wurde z.B. die Oxidation mittels Wasserstoffperoxid zu 10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-ol (**2**), oder die Addition an Formaldehyd, Aceton, Acetaldehyd, Benzaldehyd.⁶⁸ Erstmals gelang im Rahmen dieser Arbeit die Umsetzung mit Octanal (Abb. 18). Benzophenon erwies sich als zu unreaktiv um mit **1** zu reagieren. Darüber hinaus gelang es **1**, **2** und **3** zu kristallisieren, so dass deren Struktur mittels Röntgenbeugung untersucht werden konnte. Abb. 19 und Abb. 20 zeigen die entsprechenden Kristallstrukturen. Die Strukturdaten sind dem Anhang zu entnehmen.

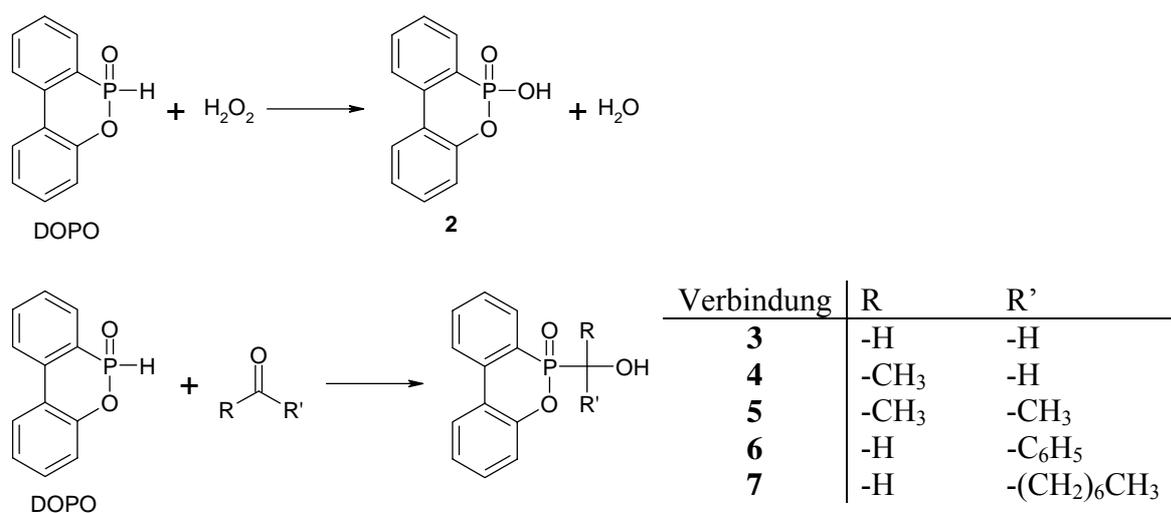


Abb. 18: Schematische Darstellung der Synthese der monofunktionellen, reaktiven, phosphorhaltigen Flammschutzmittel.

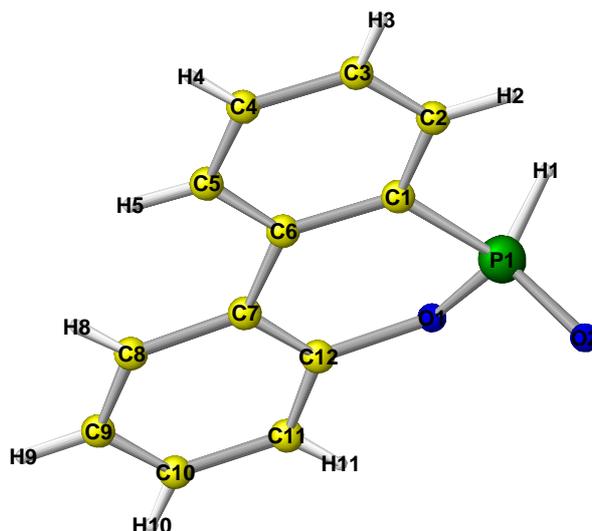


Abb. 19: Ansicht der Molekülstruktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: P(1)-O(2) 1.4894, P(1)-C(6) 1.783, O(1)-C(1) 1.380, C(4)-C(7) 1.505, C(5)-C(6) 1.406, P(1)-H(1P) 1.270; Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(2)-P(1)-C(6) 115.78, O(2)-P(1)-C(6) 115.78, O(1)-C(1)-C(6) 124.82, C(5)-C(6)-P(1) 120.19, C(1)-O(1)-C(1') 121.8.

Obwohl **1** seit 1972 bekannt ist¹², wurde bis dato keine Strukturuntersuchung dieser Verbindung mittels Röntgenbeugung veröffentlicht. Man erkennt eindeutig, dass sich **1** vom Phenanthren ableitet.

Wie man Abb. 17 entnehmen kann, bleibt das Grundgerüst von **1** nach der Oxidation mit Wasserstoffperoxid (**2**) und der Addition von Formaldehyd (**3**) erhalten. Nach diesen Reaktionen stehen allerdings OH-Gruppen für weitere Reaktionen zur Verfügung.

Die Bindungslänge, des Sauerstoffatoms, das formal durch eine Doppelbindung an das Phosphoratom gebunden ist, variiert innerhalb der 3 Derivate am auffallensten. So ist die P(1)-O(2)-Bindung in **1** 1.4894 Å bzw. die P(1)-O(4)-Bindung in **3** 1.4821 Å lang, während die entsprechende Bindung (P(1)-O(3)) in **2** eine Länge von 1.7743 Å aufweist.

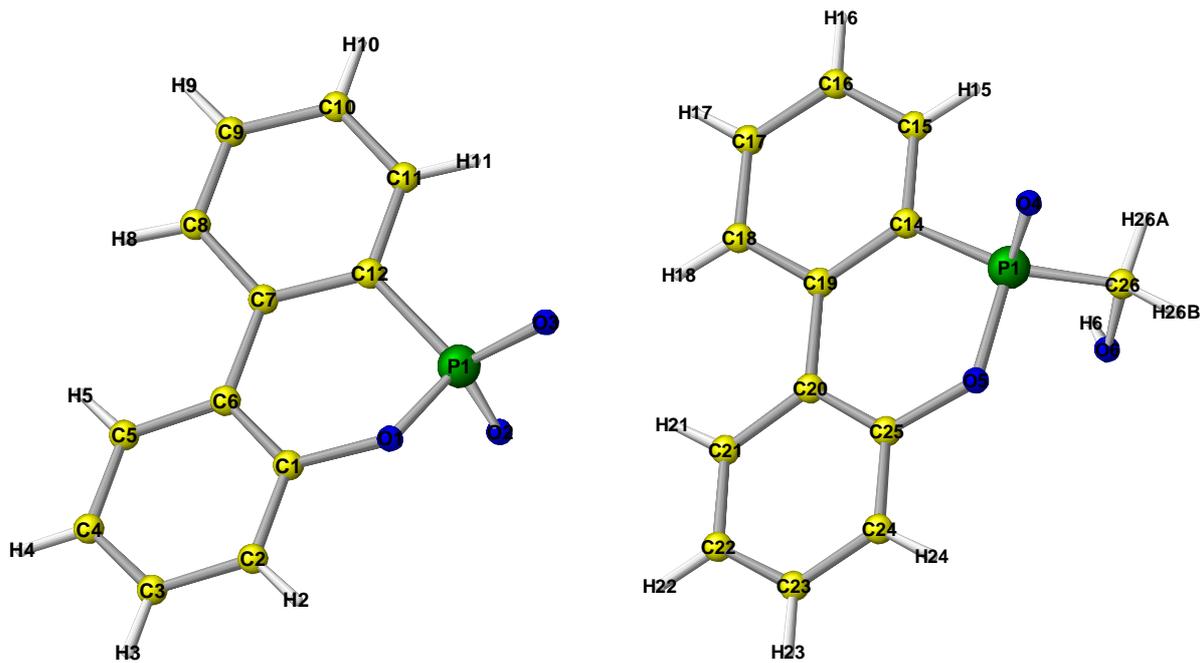


Abb. 20: Ansicht der Molekülstruktur von **2** (links) und **3** (rechts) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen von **2** [Å]: P(1)-O(1) 1.5889, P(1)-O(2) 1.4799, P(1)-O(3) 1.7743, P(1)-C(12) 1.5431, O(1)-C(1) 1.3988; Ausgewählte Bindungswinkel von **2** [°]: O(1)-P(1)-O(3) 110.0, O(1)-P(1)-C(12) 103.7, O(1)-P(1)-O(2) 107.6, O(3)-P(1)-C(12) 114.2, O(3)-P(1)-O(2) 111.5, C(12)-P(1)-O(2) 109.4. Ausgewählte Bindungslängen von **3** [Å]: P(1)-O(4) 1.4821, P(1)-O(5) 1.5861, P(1)-C(14) 1.7766, P(1)-C(26) 1.7826, O(5)-C(25) 1.3861, C(26)-O(6) 1.4175; Ausgewählte Bindungswinkel von **3** [°]: O(4)-P(1)-O(5) 113.2, O(5)-P(1)-C(14) 103.6, C(14)-P(1)-C(26) 110.4, C(26)-P(1)-O(4) 111.4, P(1)-C(26)-O(6) 113.1.

3.1.1.2. Darstellung von Präformulierungen

Die Abmischung eines Epoxidharzes mit einem Härter (und gegebenenfalls Beschleuniger) nennt man Formulierung. Entsprechend wird die Reaktion eines reaktiven Flammenschutzmittels mit dem Epoxidharz „Präformulierung“ genannt, da diese zeitlich vor der Formulierung stattfindet. Auch werden in der Technik derart modifizierte Monomere oder Oligomere „Präpolymere“ genannt. Abb. 21 gibt diese Vorgehensweise schematisch wieder.

Verbindung **1** konnte mittels eines geeigneten lewis-basischen Katalysators, wie z. B. Triethanolamin oder Triphenylphosphin, mit einem Oxiranring eines Epoxidharzes zur Reaktion gebracht werden. Die Darstellung derartiger Präpolymere ist für reaktive Flammenschutzmittel und verschiedene Epoxidharze mit diversen Katalysatoren und unterschiedlichen Reaktionsbedingungen in der Literatur beschrieben.^{52,66,69-85}

Auf diese Weise konnte das Flammschutzmittel **1** kovalent an ein multifunktionelles Epoxidharz gebunden werden und ist nach dem Aushärten integraler Bestandteil des Polymernetzwerkes.

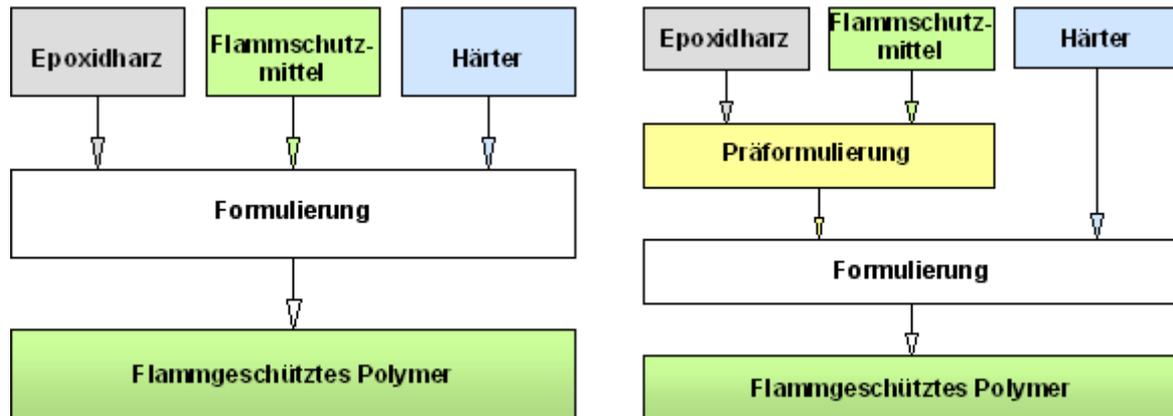


Abb. 21: Schematische Darstellung der Verarbeitung der einzelnen Komponenten zu einem flammgeschützten Polymer. Links: additives Flammschutzmittel, das bei der Härterzugabe (Formulierung) eingebracht wird. Rechts: das reaktive Flammschutzmittel wird vor der Härterzugabe in einer chemischen Reaktion vor der Härterzugabe an die Harzkomponente gebunden.

Die Reaktion von **1** mit Epoxidharzen ist bekannt^{52,66} und Präpolymere dieser Art werden z.B. von der Firma Schill und Seilacher „Struktol“ AG unter dem Namen „Polydis VP 3735“ vertrieben.^{86,87}

Analog dazu konnten auch Alkoholgruppen unter Einsatz eines geeigneten Katalysators, wie z.B. Triphenylphosphin oder Triethanolamin, mit Epoxidgruppen zur Reaktion gebracht werden. Für die Verbindungen **3** bis **5** waren derartige Reaktionen bereits literaturbekannt.⁶⁶

Auf diese Art und Weise konnten **1** und die Verbindungen **2** bis **7** kovalent an Epoxidharze gebunden werden. Da bei dieser Reaktion eine Epoxidgruppe abreagiert, lag es nahe nur höherfunktionelle Epoxidharze zu verwenden. Die Firma DOW vermarktet einen glycidierten Phenolnovolak (Epoxy-novolak) unter dem Handelsnamen DOW 438.^{88,89} Dieser hat eine mittlere Funktionalität von 3.6, so dass nach der Reaktion mit den monofunktionalen Flammschutzmitteln eine gut polymerisierbare Epoxidharzmasse erhalten wurde. Exemplarisch wurde außerdem **1** mit einem bifunktionellen Epoxidharz zur Reaktion gebracht. Dabei handelte es sich um, das von der DOW erhältliche, DGEBA (Handelsname DER 331).^{88,90}

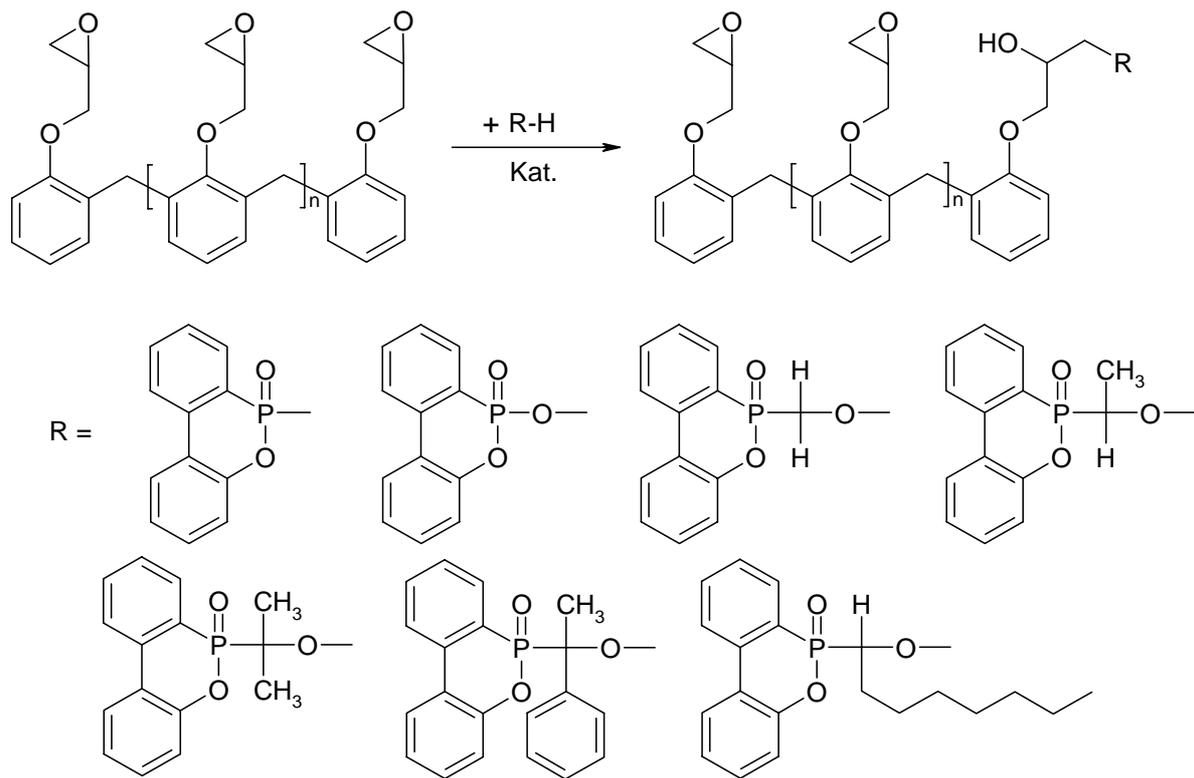


Abb. 22: Reaktionsschema des Flammschutzmittels **1** und seiner Derivate mit Epoxynovolak (DEN 438) zur Darstellung von Präformulierungen.

Jede dieser Präformulierungen wurde mit verschiedenen Gehalten an Flammschutzmittel hergestellt. Die Präpolymere basierend auf **1** und DEN 438 wurden bis zu einem absoluten Phosphorgehalt von 5.22% dargestellt. Das entsprach einem Flammschutzmittelgehalt von 36.4%. Statistisch gesehen wurde die mittlere Funktionalität des Epoxynovolaks auf diese Weise von 3.6 auf 2.0 reduziert. Die Serien basierend auf den Verbindungen **2** bis **7** und DEN 438 wurden bis zu einem maximalen Phosphorgehalt von 2.0% synthetisiert (Tab. 2 bis 9).

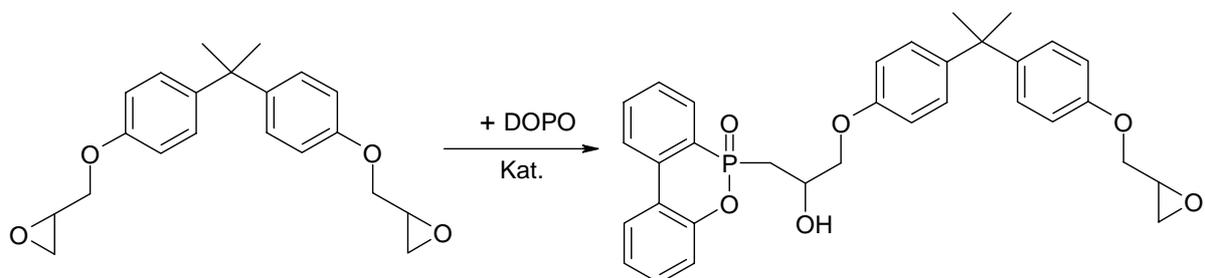


Abb. 23: Reaktion des Flammschutzmittels **1** mit DGEBA (DER 311) zur Darstellung von Präformulierungen.

Tab. 2: Übersicht über die dargestellten Präformulierungen basierend auf DEN 438 und 1.

DEN 438		1		Triethanolamin		Phosphor-	Flammschutz-	EEW	EEW
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	gehalt	mittelgehalt	titriert	berechnet
						[%]	[%]	[g]	[g]
100.0	100.0%	0.0	0.0%	0.0	0.0%	0.00%	0.0%	179	179
100.0	96.4%	3.6	3.5%	0.1	0.1%	0.50%	3.5%	191	191
100.0	94.7%	5.5	5.2%	0.1	0.1%	0.75%	5.2%	199	198
100.0	93.6%	6.7	6.3%	0.1	0.1%	0.90%	6.3%	200	202
100.0	92.9%	7.5	7.0%	0.1	0.1%	1.00%	7.0%	203	205
100.0	92.2%	8.3	7.7%	0.1	0.1%	1.10%	7.7%	209	208
100.0	91.5%	9.1	8.4%	0.1	0.1%	1.20%	8.4%	211	212
100.0	91.2%	9.5	8.7%	0.1	0.1%	1.25%	8.7%	215	213
100.0	89.5%	11.7	10.4%	0.1	0.1%	1.50%	10.5%	222	222
100.0	86.0%	16.2	13.9%	0.1	0.1%	2.00%	13.9%	243	240
100.0	82.5%	21.1	17.4%	0.1	0.1%	2.50%	17.5%	263	263
100.0	79.0%	26.5	20.9%	0.1	0.1%	3.00%	21.0%	311	290
100.0	75.5%	32.3	24.4%	0.1	0.1%	3.50%	24.4%	342	324
100.0	72.0%	38.7	27.9%	0.1	0.1%	4.00%	27.9%	363	366
100.0	68.5%	45.7	31.4%	0.1	0.1%	4.50%	31.4%	428	421
100.0	63.5%	57.2	36.4%	0.2	0.1%	5.22%	36.4%	565	536

Tab. 3: Übersicht über die dargestellten Präformulierungen basierend auf DEN 438 und 2.

DEN 438		2		Triethanolamin		Phosphor-	Flammschutz-	EEW	EEW
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	gehalt	mittelgehalt	titriert	berechnet
						[%]	[%]	[g]	[g]
100.0	100.0%	0.00	0.0%	0.0	0.0%	0.00%	0.0%	179	179
100.0	96.2%	3.9	3.7%	0.1	0.1%	0.50%	3.7%	193	192
100.0	94.3%	6.0	5.6%	0.1	0.1%	0.75%	5.6%	199	199
100.0	92.4%	8.1	7.5%	0.1	0.1%	1.00%	7.5%	208	207
100.0	90.6%	10.3	9.3%	0.1	0.1%	1.25%	9.3%	217	215
100.0	88.7%	12.7	11.2%	0.1	0.1%	1.50%	11.2%	231	224
100.0	84.9%	17.6	15.0%	0.1	0.1%	2.00%	15.0%	251	244

Tab. 4: Übersicht über die dargestellten Präformulierungen basierend auf DEN 438 und 3.

DEN 438		3		Triethanolamin		Phosphor-	Flammschutz-	EEW	EEW
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	gehalt	mittelgehalt	titriert	berechnet
						[%]	[%]	[g]	[g]
100.0	100.0%	0.0	0.0%	0.0	0.0%	0.00%	0.0%	179	179
100.0	95.9%	4.1	4.0%	0.1	0.1%	0.50%	4.0%	193	192
100.0	94.0%	6.3	5.9%	0.1	0.1%	0.75%	5.9%	202	200
100.0	92.0%	8.6	7.9%	0.1	0.1%	1.00%	7.9%	208	208
100.0	90.0%	11.0	9.9%	0.1	0.1%	1.25%	9.9%	220	216
100.0	88.0%	13.5	11.9%	0.1	0.1%	1.50%	11.9%	231	226
100.0	84.0%	18.9	15.9%	0.1	0.1%	2.00%	15.9%	249	247

Tab. 5: Übersicht über die dargestellten Präformulierungen basierend auf DEN 438 und 4.

DEN 438		4		Triethanolamin		Phosphor- gehalt	Flammschutz- mittelgehalt	EEW titriert	EEW berechnet
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[%]	[%]	[g]	[g]
100.0	100.0%	0.0	0.0%	0.0	0.0%	0.00%	0.0%	179	179
100.0	95.7%	4.4	4.2%	0.1	0.1%	0.50%	4.2%	195	193
100.0	93.6%	6.7	6.3%	0.1	0.1%	0.75%	6.3%	202	200
100.0	91.5%	9.2	8.4%	0.1	0.1%	1.00%	8.4%	215	209
100.0	89.4%	11.7	10.5%	0.1	0.1%	1.25%	10.5%	222	218
100.0	87.3%	14.4	12.6%	0.1	0.1%	1.50%	12.6%	239	228
100.0	83.1%	20.2	16.8%	0.1	0.1%	2.00%	16.8%	271	250

Tab. 6: Übersicht über die dargestellten Präformulierungen basierend auf DEN 438 und 5.

DEN 438		5		Triethanolamin		Phosphor- gehalt	Flammschutz- mittelgehalt	EEW titriert	EEW berechnet
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[%]	[%]	[g]	[g]
100.0	100.0%	0.0	0.0%	0.0	0.0%	0.00%	0.0%	179	179
100.0	95.5%	4.6	4.4%	0.1	0.1%	0.50%	4.4%	197	193
100.0	93.3%	7.1	6.6%	0.1	0.1%	0.75%	6.6%	202	201
100.0	91.1%	9.7	8.8%	0.1	0.1%	1.00%	8.8%	214	210
100.0	88.9%	12.4	11.0%	0.1	0.1%	1.25%	11.0%	220	219
100.0	86.7%	15.3	13.2%	0.1	0.1%	1.50%	13.2%	236	229
100.0	82.2%	21.5	17.7%	0.1	0.1%	2.00%	17.7%	268	253

Tab. 7: Übersicht über die dargestellten Präformulierungen basierend auf DEN 438 und 6.

DEN 438		6		Triethanolamin		Phosphor- gehalt	Flammschutz- mittelgehalt	EEW titriert	EEW berechnet
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[%]	[%]	[g]	[g]
100.0	100.0%	0.0	0.0%	0.0	0.0%	0.00%	0.0%	179	179
100.0	94.7%	5.5	5.2%	0.1	0.1%	0.50%	5.2%	195	195
100.0	92.1%	8.5	7.8%	0.1	0.1%	0.75%	7.8%	205	204
100.0	89.5%	11.6	10.4%	0.1	0.1%	1.00%	10.4%	218	214
100.0	86.9%	14.9	13.0%	0.1	0.1%	1.25%	13.0%	229	225
100.0	84.3%	18.5	15.6%	0.1	0.1%	1.50%	15.6%	246	237
100.0	79.1%	26.2	20.8%	0.1	0.1%	2.00%	20.8%	281	265

Tab. 8: Übersicht über die dargestellten Präformulierungen basierend auf DEN 438 und 7.

DEN 438		7		Triethanolamin		Phosphor- gehalt	Flammschutz- mittelgehalt	EEW titriert	EEW berechnet
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[%]	[%]	[g]	[g]
100.0	100.0%	0.0	0.0%	0.0	0.0%	0.00%	0.0%	179	179
100.0	94.4%	5.9	5.5%	0.1	0.1%	0.50%	5.5%	202	196
100.0	91.6%	9.1	8.3%	0.1	0.1%	0.75%	8.3%	209	205
100.0	88.8%	12.5	11.1%	0.1	0.1%	1.00%	11.1%	221	216
100.0	86.0%	16.1	13.9%	0.1	0.1%	1.25%	13.9%	233	227
100.0	83.3%	20.0	16.7%	0.1	0.1%	1.50%	16.7%	241	240
100.0	77.7%	28.5	22.2%	0.1	0.1%	2.00%	22.2%	287	270

Tab. 9: Übersicht über die dargestellten Präformulierungen basierend auf DER 331 (DGEBA) und 1.

DER 331		1		Triethanolamin		Phosphor- gehalt	Flammschutz- mittelgehalt	EEW titriert	EEW berechnet
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[%]	[%]	[g]	[g]
100.0	100.0%	0.0	0.0%	0.0	0.0%	0.00%	0.0%	182	182
100.0	92.9%	7.5	7.0%	0.1	0.1%	1.00%	7.0%	212	209
100.0	86.0%	16.2	13.9%	0.1	0.1%	2.00%	13.9%	259	245
100.0	82.5%	21.1	17.4%	0.1	0.1%	2.50%	17.4%	277	268
100.0	79.0%	26.4	20.9%	0.1	0.1%	3.00%	20.9%	320	296
100.0	75.5%	32.3	24.4%	0.1	0.1%	3.50%	24.4%	351	331
100.0	72.1%	38.6	27.8%	0.1	0.1%	3.99%	27.8%	414	374

Das Epoxidäquivalentgewicht EEW (engl.: Epoxy Equivalent Weight) gibt an, in welcher Masse Epoxidharz, bzw. Präpolymer, exakt 1.0 mol Epoxidgruppen vorhanden ist. Je niedriger das EEW liegt, desto mehr Epoxidgruppen sind in einem Gramm der Epoxidharzmasse enthalten.²³ Der eingesetzte Epoxynovolak DEN 438 hatte ein EEW von 179 g, das verwendete DGEBA (DER 331) hatte ein EEW von 182 g. Von allen synthetisierten Präformulierungen wurde das EEW mittels Titration (Kap. 5) bestimmt. Die Tab. 2 bis 9 zeigen neben der genauen prozentualen Zusammensetzung der dargestellten phosphazyklen-haltigen Epoxidharze auch deren berechnetes und titriertes EEW. Durch die Reaktion der phosphorhaltigen Flammschutzmittel mit den Epoxidgruppen, nahm deren Konzentration in den Präformulierungen ab. Dies wird durch das mit der Phosphorkonzentration steigende berechnete EEW deutlich. Abb. 24 zeigt exemplarisch den Verlauf der berechneten und titrierten EEWs für die Serie an Präpolymeren aus 1 und DEN 438 auf. Man erkennt, dass das tatsächliche EEW teilweise höher lag, als es rechnerisch der Fall sein dürfte. Dies ist durch einen Verbrauch von Epoxidgruppen während der Synthese der Präpolymeren zu erklären. Die eingesetzten Katalysatoren beschleunigten als Lewis-Basen

nicht nur die Reaktion der Flammschutzmittel mit dem Epoxidharz, sondern führen auch teilweise zu deren Homopolymerisation. Am deutlichsten ist dieser Effekt bei hohen Phosphorkonzentrationen zu beobachten, da die Katalysatorkonzentration bei 0.1% der Masse des Basisharzes und des Flammschutzmittels lag und somit die Katalysatorkonzentration bezogen auf die Harzkomponente dann am größten war. Das titrierte EEW wurde herangezogen, um jeweils die stöchiometrischen Mengen an Härter für die Polymerisationsreaktion zu berechnen.

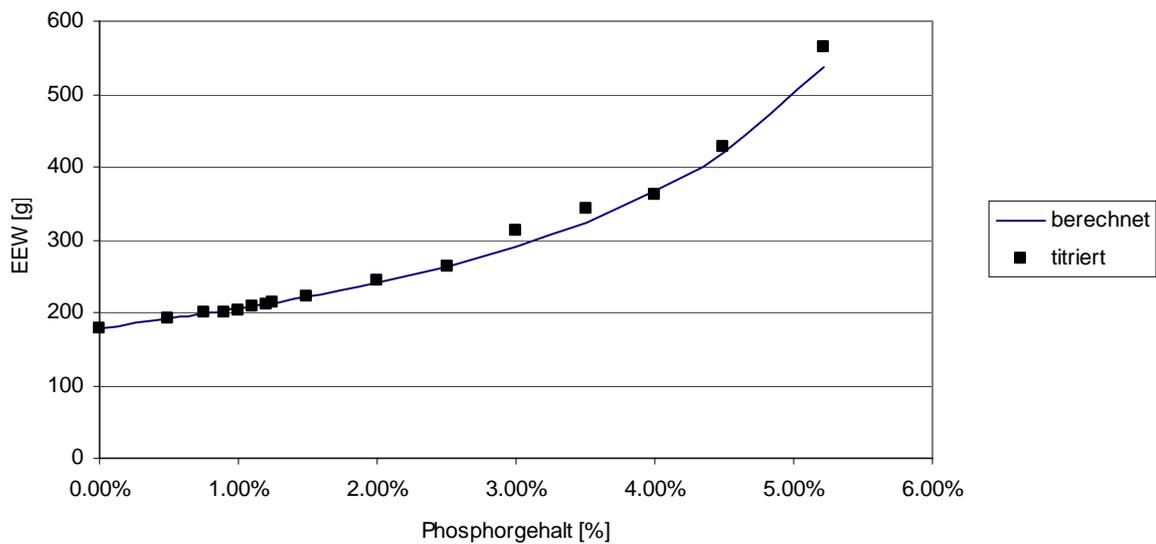


Abb. 24: Graphische Darstellung der mit dem Phosphorgehalt steigenden Epoxidäquivalentgewichte (EEW) am Beispiel der Präformulierungsserie basierend auf DEN 438 und 1.

Durch die Reaktion der Flammschutzmittel mit dem Epoxynovolak und der beschriebenen Konkurrenzreaktion erhöhte sich die Viskosität der dargestellten Präformulierungen signifikant. DEN 438 zeigte bei Raumtemperatur eine sehr zähflüssige Konsistenz, die dargestellten Präpolymere waren ausnahmslos fest.

3.1.1.3. Charakterisierung des Polymerisationsverhaltens von Präpolymeren

Die Gelzeit bei einer definierten Temperatur gibt die Zeitspanne an, innerhalb der die fertige Harzformulierung, sich noch in zähflüssigem Zustand befindet und somit verarbeitbar ist. Für technische Anwendungen ist die Gelzeit daher eine relevante Kenngröße für Formulierungen. Die Gelzeiten wurden mittels eines Geltimers der Firma H.Sauer Laborbedarf (Kap. 5) bestimmt.

Die dargestellten Präformulierungen besaßen eine signifikant höhere Viskosität als das verwendete Basisharz DEN 438. Am Beispiel des Härters DETDA 80 wurden die Gelzeiten für drei Harzformulierungen bestimmt. Zum einen für das reine DEN 438 formuliert mit DETDA 80, zum anderen zwei Präformulierungen mit 0.75% und 3.00% Phosphor (DEN 438 und 1). Durch die Härterzugabe reduzierte sich der Phosphorgehalt auf 0.61% bzw. 2.63% in der Endformulierung. Tab. 10 gibt die Topfzeiten bei verschiedenen Temperaturen an.

Tab. 10: Gelzeiten verschiedener Epoxidharzformulierungen in Abhängigkeit von der Temperatur.

	Gelzeit bei			
	120 °C	140 °C	160 °C	180 °C
DEN - DETDA 80	4100 s	2000 s	1000 s	700 s
DEN - 1 (0.61%P) - DETDA 80	2400 s	1300 s	750 s	500 s
DEN - 1 (2.63%P) - DETDA 80	1100 s	800 s	600 s	-

Man erkennt, dass die Härtingsreaktion der aromatischen Amine (DETDA 80) mit dem Epoxynovolak wie die meisten chemischen Reaktionen temperaturabhängig war. Bei 120 °C konnte man eine Formulierung aus reinem DEN 438 und DETDA 80 68 min lang verarbeiten, bevor die Viskosität signifikant anstieg. Bei 140 °C dauerte es nur noch 33 min bis zum Erreichen dieses Zustands. Diese Zeit halbierte sich bei einer Temperaturerhöhung auf 160 °C. Bei 180 °C konnte diese Abmischung nur noch knapp 12 min lang verformt werden. Die Formulierungen auf Präpolymerbasis überschritten die Zeit bis zur ihrer Verarbeitbarkeitsgrenze innerhalb wesentlich kürzerer Zeit. So betrug die Gelzeit dieser Formulierungen bei 140 °C nur 21.7 min (0.61 %P) bzw. 13.3 min (2.63 %P). Die Bestimmung der Gelzeit lässt allerdings nur bedingt eine Aussage über die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation zu. Die kürzeren Gelzeiten der Formulierungen auf Präpolymerbasis beruhen vermutlich nicht auf einer schnelleren Härtung, sondern darauf,

dass ihre Viskosität schon von Beginn an höher war. Dadurch erreichten diese Formulierungen bereits nach relativ kurzer Zeit die kritische Viskositätsgrenze und waren somit nicht mehr zu verarbeiten.

3.1.1.4. Charakterisierung des Brandverhaltens

Die dargestellten Präpolymere wurden mit den in Kapitel 2 und 5 beschriebenen Härtern gemischt („formuliert“) und anschließend ausgehärtet. Durch die Härterzugabe verringerte sich jeweils der Phosphorgehalt der Präformulierung. In diesem Kapitel werden zunächst jeweils tabellarisch die genauen Zusammensetzungen der Reinharzplatten, die Ergebnisse der Flammschutztests und die Glasübergangstemperaturen präsentiert und anschließend diskutiert.

Zur Charakterisierung des Brandverhaltens wurden der UL 94 Vertikalbrandtest⁹⁴ (s.S. 133) und der Sauerstoffindex (engl. „limiting oxygen index“, LOI)⁹⁵ (s.S. 131) herangezogen. Beide Flammschutztests sind nicht miteinander vergleichbar. Bei dem UL 94 Test wird aufgrund der Nachbrenndauern bis zum (selbstständigen) Erlischen der Polymerprüfkörper nach einer Beflammung mit definiertem Energieeintrag eine Klassifizierung vergeben (UL 94 V0, V1, V2 oder n.k.). Beim LOI hingegen wird ein Prüfkörper in einer künstlichen Sauerstoff-Stickstoff-Mischung ohne definierte Flamme entzündet. Entscheidend ist der Sauerstoffgehalt, bei dem der Prüfkörper nicht erlischt.

a) Härtung mit Dicyandiamid/Fenuron

Tab. 11: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **1** gehärtet mit DICY/Fenuron.

Präformulierung	EEW	DEN 438	1	DICY	Fenuron	Phosphor- gehalt	Glasübergangs- temperatur	LOI	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]		7 mm
92.6%	179	92.6%	0.0%	5.6%	1.9%	0.00%	182	28.6	n.k.
92.6%	191	89.4%	3.2%	5.6%	1.9%	0.46%	174	31.7	n.k.
92.6%	199	87.8%	4.8%	5.6%	1.9%	0.70%	172	32.9	V1
92.6%	203	86.8%	5.8%	5.6%	1.9%	0.93%	160	35.5	V1
92.6%	215	86.1%	6.5%	5.6%	1.9%	1.16%	158	37.2	V0
92.6%	222	85.5%	7.1%	5.6%	1.9%	1.39%	154	37.9	V0
92.6%	243	84.8%	7.8%	5.6%	1.9%	1.85%	146	39.3	V0

Tab. 12: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **2** gehärtet mit DICY/Fenuron.

Präformulierung	EEW	DEN 438	2	DICY	Fenuron	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	LOI	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]		7 mm
92.6%	179	92.6%	0.0%	5.6%	1.9%	0.00%	182	28.6	n.k.
92.6%	193	89.1%	3.5%	5.6%	1.9%	0.46%	180	31.3	n.k.
92.6%	199	87.4%	5.2%	5.6%	1.9%	0.69%	178	32.5	n.k.
92.6%	208	85.7%	6.9%	5.6%	1.9%	0.93%	175	34.1	V1
92.6%	217	83.9%	8.7%	5.6%	1.9%	1.16%	173	34.4	V0
92.6%	231	82.2%	10.4%	5.6%	1.9%	1.39%	170	34.7	V0
92.6%	251	78.7%	13.9%	5.6%	1.9%	1.85%	156	34.9	V0

Tab. 13: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **3** gehärtet mit DICY/Fenuron.

Präformulierung	EEW	DEN 438	3	DICY	Fenuron	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	LOI	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]		7 mm
92.6%	179	92.6%	0.0%	5.6%	1.9%	0.00%	182	28.6	n.k.
92.6%	193	88.9%	3.7%	5.6%	1.9%	0.46%	171	30.0	n.k.
92.6%	202	87.1%	5.5%	5.6%	1.9%	0.69%	170	32.8	V1
92.6%	208	85.2%	7.3%	5.6%	1.9%	0.93%	165	34.6	V1
92.6%	220	83.4%	9.2%	5.6%	1.9%	1.16%	159	35.4	V0
92.6%	231	81.6%	11.0%	5.6%	1.9%	1.39%	158	35.7	V0
92.6%	249	77.9%	14.7%	5.6%	1.9%	1.85%	154	37.4	V0

Präpolymere, basierend auf DEN 438 modifiziert mit **1**, **2** und **3**, wurden mit dem Härter DICY und dem Harnstoffderivat Fenuron als Beschleuniger ausgehärtet. Es wurden jeweils 6.0 Teile DICY und 2.0 Teile Fenuron auf 100 Teile Präformulierung verwendet, um eine typische Formulierung zu erhalten.⁹¹⁻⁹³ Dabei blieb das entsprechende Epoxidäquivalentgewicht unberücksichtigt. Es wurden Reinharzplatten hergestellt, die konstant aus 5.6% DICY und 1.9% Fenuron bestanden. Jede Platte enthielt somit 92.6% Präformulierung als Harzkomponente. Der Flammschutzmittelgehalt wurde variiert (Tab. 11 bis 13), wodurch sich die Platten in ihrer Zusammensetzung unterschieden.

DICY/Fenuron gehärtetes, unmodifiziertes DEN 438 brannte unter den Bedingungen des UL 94 Vertikalbrandtests intensiv und erlosch nicht, solange noch brennbares Material vorhanden war. Durch die Präformulierung dieses Epoxidharzes mit **1**, **2** und **3** gelang es Reinharzplatten mit einer Stärke von (7 ± 1) mm anzufertigen, die selbstlöschende Eigenschaften zeigten und die Kriterien für eine Klassifizierung UL 94 V0 erfüllten. Wegen der unterschiedlichen molaren Masse der drei Flammschutzmittel, benötigte man trotz identischem Phosphorgehalt, unterschiedliche Mengen an Flammschutzmittel. Das gehärtete Epoxidharz basierend auf den Präpolymeren aus **1** und DEN 438 enthielt 6.5% **1**, während der entsprechende Probekörper,

basierend auf **2**, 6.9% Verbindung **2** enthielt. Die Platte basierend auf der Präformulierung aus **3** und DEN 438 enthielt 9.2% der Verbindung **3**.

Die untersuchten Messreihen wiesen im UL 94 Test ein nahezu identisches Brandverhalten auf. Die einzige Ausnahme bildete die Probe bestehend aus den Präpolymeren basierend auf **2** und DEN 438 mit einer Phosphorkonzentration von 0.69%, da diese im Gegensatz zu den entsprechenden Proben der anderen beiden Serien nicht V1 klassifiziert wurde, sondern keine Klassifizierung erreichte. Alle getesteten Serien erreichten ab einem Phosphorgehalt von 1.16% die beste Flammenschutzklassifizierung UL 94 V0.

Man kann daher davon ausgehen, dass sich alle drei Flammenschutzmittel in dieser Polymermatrix (Präpolymer: DEN 438, phosphazyklisches Derivat / DICY/Fenuron) sehr ähnlich verhielten und praktisch die gleiche Effektivität in diesem Test besaßen.

Neben der Klassifizierung gemäß UL 94 ⁹⁴ wurde auch der Sauerstoffindex LOI ⁹⁵ für die gehärteten Epoxidharze bestimmt. Das reine DEN 438, gehärtet mit DICY/Fenuron, erreichte einen Sauerstoffindex von 28.6. Mit steigender Phosphorkonzentration nahm dieser Wert stetig zu. Beim niedrigsten Phosphorgehalt von 1.16% mit UL 94 V0 Klassifizierung lagen die Sauerstoffindices bei 37.2 (**1**), 34.4 (**2**) und 35.4 (**3**). Dieser Unterschied wird deutlicher, wenn man die Proben mit dem höchsten untersuchten Phosphorgehalt vergleicht. Bei 1.85% Phosphor im Epoxidharz betragen die Sauerstoffindices 39.3 (**1**), 34.9 (**2**) und 37.4 (**3**). Die 1-modifizierten Polymere erreichten den höchsten LOI-Wert, gefolgt von den Präformulierungen basierend auf DEN 438 und **3**. Der Sauerstoffindex der Polymere, die aus Präformulierungen mit **2** erhalten wurden, stieg relativ schnell auf 34.1 und erreichte damit ein Plateau zwischen 34 und 35.

b) Härtung mit Diethyltoluoldiamin

Tab. 14: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **1** gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DEN 438 1		DETTA 80	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	LOI	UL 94	
		aus der Präformulierung						Tg (DSC) [°C]	4 mm
[%]	[g]	[%]	[%]	[%]	[%]	[°C]			
80.1%	179	80.1%	0.0%	19.9%	0.00%	226	27.6	V1	V1
81.1%	191	78.3%	2.8%	18.9%	0.41%	211	30.3	V1	V1
81.7%	199	77.4%	4.3%	18.3%	0.61%	202	32.9	V0	V0
81.8%	200	76.6%	5.1%	18.2%	0.74%	n.d.	n.b.	V0	n.b.
82.0%	203	76.3%	5.7%	18.0%	0.82%	196	36.8	V0	V0
82.4%	209	76.1%	6.3%	17.6%	0.91%	n.d.	n.b.	V0	n.b.
82.6%	211	75.7%	6.9%	17.4%	0.99%	n.d.	n.b.	V0	n.b.
82.9%	215	75.6%	7.2%	17.2%	1.04%	188	37.9	V0	V0
83.3%	222	74.6%	8.7%	16.7%	1.25%	175	39.0	V0	V0
84.5%	243	72.7%	11.8%	15.5%	1.69%	166	40.1	V0	V0
85.5%	263	70.6%	14.9%	14.5%	2.14%	n.d.	n.b.	V0	n.b.
87.5%	311	69.1%	18.3%	12.5%	2.63%	n.d.	n.b.	V0	n.b.
88.5%	342	66.9%	21.6%	11.5%	3.10%	124	n.b.	V0	n.b.
89.1%	363	64.2%	24.9%	10.9%	3.57%	n.d.	n.b.	V0	n.b.
90.6%	428	62.1%	28.4%	9.4%	4.08%	111	n.b.	V0	n.b.
92.7%	565	58.9%	33.7%	7.3%	4.84%	104	n.b.	V0	n.b.

Tab. 15: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **2** gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DEN 438	DETDA 80		Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	LOI	UL 94	
			aus der Präformulierung					Tg (DSC) [°C]	7 mm
[%]	[g]	[%]	[%]	[%]	[%]	[°C]			
80.1%	179	80.1%	0.0%	19.9%	0.00%	226	27.6	V1	V1
81.1%	191	78.1%	3.0%	18.9%	0.41%	209	30.0	V1	V1
81.7%	199	77.1%	4.6%	18.3%	0.61%	199	33.2	V0	V0
82.0%	203	75.9%	6.1%	18.0%	0.82%	191	36.1	V0	V0
82.9%	215	75.1%	7.7%	17.2%	1.04%	179	38.1	V0	V0
83.3%	222	73.9%	9.4%	16.7%	1.25%	170	38.5	V0	V0
84.5%	243	71.9%	12.6%	15.5%	1.69%	163	39.1	V0	V0

Tab. 16: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **3** gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DEN 438 3		DETTA 80	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	LOI	UL 94	
		aus der Präformulierung						Tg (DSC) [°C]	4 mm
[%]	[g]	[%]	[%]	[%]	[%]	[°C]			
80.1%	179	80.1%	0.0%	19.9%	0.00%	226	27.6	V1	V1
81.3%	193	78.0%	3.2%	18.8%	0.41%	198	28.1	V1	V1
81.9%	202	77.1%	4.9%	18.1%	0.61%	188	32.3	V0	V0
82.4%	208	75.8%	6.5%	17.6%	0.82%	182	36.1	V0	V0
83.2%	220	74.9%	8.2%	16.8%	1.04%	176	37.1	V0	V0
83.8%	231	73.9%	10.0%	16.2%	1.26%	174	38.4	V0	V0
84.8%	249	71.4%	13.5%	15.2%	1.70%	159	39.8	V0	V0

Tab. 17: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **4** gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DEN 438	4	DETTA 80	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm
80.1%	179	80.1%	0.0%	19.9%	0.00%	226	V1
81.4%	195	78.0%	3.4%	18.6%	0.41%	197	V1
81.9%	202	76.8%	5.2%	18.1%	0.61%	185	V0
82.9%	215	75.9%	6.9%	17.2%	0.83%	179	V0
83.3%	222	74.6%	8.7%	16.7%	1.04%	173	V0
84.3%	239	73.7%	10.6%	15.7%	1.26%	169	V0
85.9%	271	71.5%	14.4%	14.1%	1.72%	162	V0

Tab. 18: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **5** gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DEN 438	5	DETTA 80	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm
80.1%	179	80.1%	0.0%	19.9%	0.00%	226	V1
81.6%	197	78.0%	3.6%	18.4%	0.41%	197	V1
81.9%	202	76.5%	5.4%	18.1%	0.61%	184	V1
82.8%	214	75.5%	7.3%	17.2%	0.83%	178	V0
83.2%	220	74.0%	9.2%	16.8%	1.04%	172	V0
84.1%	236	73.0%	11.2%	15.9%	1.26%	167	V0
85.8%	268	70.6%	15.2%	14.3%	1.71%	162	V0

Tab. 19: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **6** gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DEN 438	6	DETTA 80	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm
80.1%	179	80.1%	0.0%	19.9%	0.00%	226	V1
81.4%	195	77.2%	4.2%	18.6%	0.41%	200	V1
82.2%	205	75.7%	6.4%	17.9%	0.62%	192	V0
83.0%	218	74.4%	8.6%	17.0%	0.83%	186	V0
83.7%	229	72.8%	10.9%	16.3%	1.05%	181	V0
84.7%	246	71.5%	13.2%	15.3%	1.27%	174	V0
86.3%	281	68.4%	17.9%	13.7%	1.73%	168	V0

Tab. 20: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **7** gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DEN 438	7	DETTA 80	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm
80.1%	179	80.1%	0.0%	19.9%	0.00%	226	V1
81.9%	202	77.4%	4.5%	18.1%	0.41%	197	n.k.
82.4%	209	75.6%	6.9%	17.6%	0.62%	191	V1
83.2%	221	74.0%	9.2%	16.8%	0.83%	183	V1
84.0%	233	72.3%	11.6%	16.0%	1.05%	175	V1
84.4%	241	70.3%	14.1%	15.6%	1.27%	165	V0
86.6%	287	67.4%	19.2%	13.4%	1.73%	159	V0

Tab. 21: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DER 331 und **1** gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DER 331	1	DETD A 80	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	LOI	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]		7 mm
80.4%	182	80.4%	0.0%	19.6%	0.00%	189	22.6	n.k.
82.7%	212	76.9%	5.8%	17.4%	0.83%	145	26.1	n.k.
85.3%	259	73.4%	11.9%	14.7%	1.71%	139	26.8	n.k.
86.2%	277	71.1%	15.0%	13.9%	2.15%	n.d.	27.7	V1
87.8%	320	69.4%	18.3%	12.2%	2.63%	118	28.9	V0
88.7%	351	67.1%	21.6%	11.3%	3.11%	111	30.5	V0
90.3%	414	65.2%	25.1%	9.7%	3.61%	n.d.	31.0	V0

Neben DICY/Fenuron wurden auch mit dem Härter DETDA 80 Reinharzplatten hergestellt. Die Zusammensetzung der hergestellten Epoxidharze und die Ergebnisse der Charakterisierung ihres Brandverhaltens sind in den Tabellen 14 bis 21 dargestellt.

Da aminische Härter im Gegensatz zu DICY/Fenuron nicht einfach prozentual bezüglich der verwendeten Harzmasse verwendet wurden, sondern stöchiometrisch eingesetzt wurden, variierten die Zusammensetzungen und Phosphorgehalte der entsprechenden Platten.² DETDA 80 ist vierfunktionell gegenüber Epoxidharzen, da jede Aminogruppe mit zwei Epoxidharzgruppen reagieren kann.^{2,22-25}

Platten aus reinem DETDA 80-gehärteten DEN 438 erreichte im UL 94 Vertikalbrandtest die Klassifizierung V1, was auf die herausragenden Brandschutzeigenschaften dieses Härters hinwies.

1-modifizierte Polymerprobekörper auf Basis von DEN 438 und DETDA 80 mit einer Dicke von (4 ± 1) mm erreichten die Klassifizierung UL 94 V0 ab einem Phosphorgehalt von 0.61% in der Formulierung. Das entsprach einem Phosphorgehalt von 0.75% in der Präformulierung. Sowohl Platten aus DETDA 80-gehärteten Präpolymeren basierend auf **2**, als auch Systeme mit **3**, **4** und **6** erreichten diese Klassifizierung ab einem Phosphorgehalt von 0.61%. Präformulierungen, die mit **5** modifiziert wurden, benötigten 0.83% Phosphor, um diese Klassifizierung zu erreichen. Eine deutlich geringere flammhemmende Wirkung besaßen Polymerprüfkörper basierend auf Präpolymeren aus DEN 438 und **7**, gehärtet mit DETDA 80. Diese wurden erst ab einem Phosphorgehalt von 1.27% UL 94 V0 klassifiziert. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in der aliphatischen Kohlenstoffkette dieses FlammSchutzmittels, die das Brandverhalten nachteilig beeinflusst. Aliphatische Kohlenwasserstoffe besitzen eine höhere Verbrennungsenthalpie als die entsprechenden aromatischen Verbindungen.⁴⁷ FlammSchutzmittel **7** bringt somit neben dem flammhemmenden Phosphazyklus auch eine eher brandfördernde, aliphatische Seitenkette in den überwiegend aromatischen Epoxylnovolak. Auch kann diese Seitenkette störend auf den Härungsprozess und die

dreidimensionale Vernetzung des Epoxidharzes wirken. Für Polymere, basierend auf Präpolymeren aus **1** und **2**, gehärtet mit DETDA 80, wurden ausserdem Probekörper mit einer Dicke von (7 ± 1) mm angefertigt. Dieser Stärkeunterschied von 3 mm führte in diesen Systemen zu keinem erkennbaren Unterschied im Brandverhalten gemäß UL 94 Vertikaltest. Der Sauerstoffindex wurde nur für die Testserien basierend auf **1**, **2** und **3** bestimmt. Das reine DEN 438 gehärtet mit DETDA 80 hatte einen Sauerstoffindex von 27.6. Durch die Modifizierung mit den drei genannten Flammschutzmitteln erhöhte sich dieser stetig mit zunehmendem Phosphorgehalt. Bei einem Phosphorgehalt von 0.61% besaßen alle drei entsprechenden Harzplatten einen Sauerstoffindex von 32 bis 33 (Tab. 14 bis 16). Bei weiterer Erhöhung des Flammschutzmittelgehalts stieg der LOI auf Werte von ca. 40 bei einem Phosphorgehalt von 1.7%.

c) Härtung mit Di(p-aminodiphenylen)methan

Neben DETDA 80 wurde auch Di(p-aminodiphenylen)methan (DDM) als aromatisches Amin zum Härten der Präformulierungen verwendet. Die Ergebnisse sind den Tab. 22 bis 25 zu entnehmen.

Tab. 22: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **1** gehärtet mit DDM.

Präformulierung	EEW	DEN 438 1		DDM	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	LOI	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]		7 mm
78.3%	179	78.3%	0.0%	21.7%	0.00%	218	26.5	n.k.
79.4%	191	76.6%	2.8%	20.6%	0.40%	203	28.2	V1
80.1%	199	75.9%	4.2%	19.9%	0.60%	195	29.3	V1
80.4%	203	74.9%	5.6%	19.5%	0.80%	186	31.5	V0
81.3%	215	74.6%	7.0%	18.5%	1.02%	184	32.8	V0
81.8%	222	73.8%	8.3%	17.8%	1.23%	180	33.4	V0
83.1%	243	72.8%	11.0%	16.2%	1.66%	176	35.7	V0

Tab. 23: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **2** gehärtet mit DDM.

Präformulierung	EEW	DEN 438 2		DDM	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	LOI	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]		7 mm
78.3%	179	78.3%	0.0%	21.7%	0.00%	218	26.5	n.k.
79.4%	191	76.4%	3.0%	20.6%	0.40%	202	27.9	n.k.
80.1%	199	75.6%	4.5%	19.9%	0.60%	194	31.2	V1
80.4%	203	74.4%	6.0%	19.6%	0.80%	188	31.6	V0
81.3%	215	73.7%	7.6%	18.7%	1.02%	186	32.1	V0
81.8%	222	72.6%	9.2%	18.2%	1.23%	185	32.8	V0
83.1%	243	70.6%	12.4%	16.9%	1.66%	175	33.9	V0

Tab. 24: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **3** gehärtet mit DDM.

Präformulierung [%]	EEW [g]	DEN 438 aus der Präformulierung	3	DDM [%]	Phosphor- gehalt [%]	Glasübergangs- temperatur Tg (DSC) [°C]	LOI	UL 94 7 mm
78.3%	179	78.3%	0.0%	21.7%	0.00%	218	26.5	n.k.
79.6%	193	76.4%	3.2%	20.4%	0.40%	193	28.7	V1
80.3%	202	75.5%	4.8%	19.7%	0.60%	188	31.1	V1
80.8%	208	74.4%	6.4%	19.2%	0.81%	183	33.5	V0
81.6%	220	73.5%	8.1%	18.4%	1.02%	181	34.7	V0
82.4%	231	72.5%	9.8%	17.7%	1.23%	174	36.1	V0
83.4%	249	70.2%	13.2%	16.6%	1.67%	164	39.2	V0

Tab. 25: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DER 331 und **1** gehärtet mit DDM.

Präformulierung [%]	EEW [g]	DER 331 aus der Präformulierung	1	DDM [%]	Phosphor- gehalt [%]	Glasübergangs- temperatur Tg (DSC) [°C]	LOI	UL 94 7 mm
78.6%	182	78.6%	0.0%	21.4%	0.00%	184	24.7	n.k.
81.1%	212	75.4%	5.6%	18.9%	0.81%	n.d.	25.4	n.k.
84.0%	259	72.2%	11.7%	16.1%	1.68%	134	26.2	n.k.
84.8%	277	70.0%	14.8%	15.2%	2.12%	117	26.9	V1
86.6%	320	68.5%	18.1%	13.4%	2.60%	111	28.6	V0
87.6%	351	66.3%	21.4%	12.4%	3.07%	108	30.0	V0
89.3%	414	64.4%	24.9%	10.7%	3.57%	n.d.	30.2	V0

Reines DEN 438, gehärtet mit DDM, erreichte im UL 94 Vertikalbrenntest keine Klassifizierung. Durch den Einsatz von Präpolymeren, auf Basis von **1**, **2** und **3**, konnten Epoxidharzpolymere dargestellt werden, die ab einem Phosphorgehalt von 0.8% die Klassifizierung UL 94 V0 erreichten. Präformulierungen, die **1** und **3** enthielten, erfüllten die Kriterien für eine UL 94 V1 Klassifizierung ab einem Phosphorgehalt von 0.4%. Präformulierungen auf Basis von **2** benötigten dagegen 0.6% Phosphor um diese Einstufung zu erreichen.

Obwohl im UL 94 Brandschutztest alle drei Flammenschutzmittel eine nahezu identische Wirkung zeigten, konnten im Sauerstoffindex einige kleine Unterschiede deutlich gemacht werden. Die gehärteten Epoxidharze, die durch **3** flammhemmend ausgerüstet wurden, zeigten bei Verwendung dieses Härter den höchsten Sauerstoffindex bei vergleichbaren Phosphorgehalten. Bei dem höchsten getesteten Phosphorgehalt (1.7%) betrug dieser 39.2 für **3**, während **1** einen Sauerstoffindex von 35.7 erreichte. Die Polymere, die mit **2** modifiziert wurden besaßen einen Sauerstoffindex von 33.9 bei diesem Phosphorgehalt.

d) Härtung mit Bis(p-aminocyclohexyl)methan

Tab. 26: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **1** gehärtet mit PACM.

Präformulierung	EEW	DEN 438 1		PACM	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	LOI	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]		7 mm
77.3%	179	77.3%	0.0%	22.7%	0.00%	203	22.0	n.k.
78.4%	191	75.7%	2.7%	21.6%	0.39%	186	24.3	n.k.
79.1%	199	75.0%	4.1%	20.9%	0.59%	183	25.1	n.k.
79.5%	203	74.0%	5.5%	20.4%	0.79%	178	25.9	n.k.
80.4%	215	73.7%	6.9%	19.4%	1.00%	175	26.7	n.k.
80.9%	222	73.0%	8.2%	18.7%	1.21%	171	27.9	n.k.
82.2%	243	72.1%	10.9%	17.0%	1.64%	159	30.0	V0

Tab. 27: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **2** gehärtet mit PACM.

Präformulierung	EEW	DEN 438 2		PACM	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	LOI	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC)		7 mm
77.3%	179	77.3%	0.0%	22.7%	0.00%	203	22.0	n.k.
78.4%	191	75.5%	2.9%	21.6%	0.39%	191	25.7	n.k.
79.1%	199	74.7%	4.4%	20.9%	0.59%	186	28.1	n.k.
79.5%	203	73.5%	5.9%	20.6%	0.79%	185	29.2	n.k.
80.4%	215	72.8%	7.5%	19.6%	1.00%	181	30.2	V1
80.9%	222	71.8%	9.1%	19.1%	1.21%	176	30.8	V1
82.2%	243	69.9%	12.3%	17.8%	1.64%	170	31.1	V0

Tab. 28: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **3** gehärtet mit PACM.

Präformulierung	EEW	DEN 438 3		PACM	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	LOI	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC)		7 mm
77.3%	179	77.3%	0.0%	22.7%	0.00%	203	22.0	n.k.
78.6%	193	75.5%	3.1%	21.4%	0.39%	181	24.8	n.k.
79.4%	202	74.6%	4.7%	20.6%	0.60%	177	26.5	n.k.
79.8%	208	73.5%	6.3%	20.2%	0.80%	175	28.5	n.k.
80.7%	220	72.7%	8.0%	19.3%	1.01%	167	29.6	n.k.
81.5%	231	71.8%	9.7%	18.5%	1.22%	164	30.3	V0
82.6%	249	69.5%	13.1%	17.4%	1.65%	157	31.5	V0

Tab. 29: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DER 331 und **1** gehärtet mit PACM.

Präformulierung	EEW	DER 331 1		PACM	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	7 mm
77.6%	182	77.6%	0.0%	22.4%	0.00%	n.d.	n.k.
80.2%	212	74.6%	5.6%	19.9%	0.80%	149	n.k.
83.1%	259	71.5%	11.6%	16.9%	1.66%	143	n.k.
84.1%	277	69.4%	14.6%	15.9%	2.10%	133	n.k.
85.9%	320	67.9%	18.0%	14.1%	2.58%	125	n.k.
87.0%	351	65.8%	21.2%	13.0%	3.04%	121	V1
88.7%	414	64.0%	24.7%	11.3%	3.55%	110	V0

Bis(p-aminocyclohexyl)methan (PACM) ist ein zykloliphatisches Diamin, dessen Isomerenzusammensetzung so gewählt wurde, dass es bei Raumtemperatur flüssig war. Mit aliphatischen Härtern hergestellte Epoxidharzplatten benötigten einen deutlich höheren Anteil an Flammenschutzmittel, als aromatische Diamine (z.B. DDM), um eine vergleichbare flammhemmende Wirkung zu besitzen.⁴⁷ So wurden 1.64% Phosphor aus **1** oder **2** im PACM-gehärteten Polymer benötigt, um die UL 94 V0 Klassifizierung zu erzielen. Lediglich Präpolymere basierend auf DEN 438 und **3** erfüllten die Kriterien für diese Einstufung bereits ab 1.22% Phosphor.

Die gemessenen Sauerstoffindices lagen deutlich niedriger, als bei den zuvor beschriebenen Epoxidharzen, gehärtet mit aromatischen Aminen, mit entsprechendem Phosphorgehalt. Polymere auf Basis von Präformulierungen aus DEN 438 und **1** mit einem Phosphorgehalt von 1.65% hatten einen Sauerstoffindex von 30.0, wenn sie mit PACM gehärtet wurden. Dieselbe Präformulierung, gehärtet mit DETDA 80, besaß einen Phosphorgehalt von 1.69% und hatte einen LOI von 40.1 (Tab. 14). Dasselbe System, gehärtet mit DDM und einem Phosphorgehalt von 1.66% zeigte einen Sauerstoffindex von 35.7 (Tab. 22). Bei den Polymeren auf Basis von **2** und **3** verhielt es sich entsprechend.

Die Präformulierungen mit den höchsten getesteten Phosphorgehalten führten zu LOI-Werten ≥ 30 : 30.0 für **1**, 31.2 für **2** und 31.5 für **3**.

Verbindung **1** als monofunktionelles Flammenschutzmittel wurde auch mit einem zweifunktionellen Epoxidharz (DGEBA) präformuliert. Tab. 21, 25 und 29 geben die Ergebnisse derartiger Präformulierungen, gehärtet mit DETDA 80, DDM und PACM wieder. Man erkennt, dass bei diesen Polymeren signifikant höhere Mengen Flammenschutzmittel notwendig waren, verglichen mit dem Epoxynovolak, um die Klassifizierung UL 94 V0 zu erreichen. So erreichte innerhalb der DETDA 80 gehärteten Präformulierungsserie die Polymere erst ab einem Phosphorgehalt von 2.63% diese Klassifizierung. Für die DDM gehärteten Präpolymere wurde etwa die gleiche Menge Flammenschutzmittel benötigt, für PACM-gehärtete Systeme 3.55%. Bei allen drei Präformulierungsserien trat, unabhängig vom Härter, zu dem bei den Phosphorgehalten 1.7% und 2.1% vereinzelt das Phänomen auf, dass die Polymerprüfkörper während der Beflammungsphasen im UL 94 Test tropften. Es führte allerdings in keinem Falle zum Entzünden der Zellstofffasern unterhalb der Prüfkörper, was zu einer Abstufung in die UL 94 V2 Klassifizierung geführt hätte. Dieses Phänomen sollte bei Duomeren nicht auftreten und deutet auf eine unvollständige Härtung hin.

Dieses Brandverhalten ist zum einen auf den niedrigeren Vernetzungsgrad (siehe auch Kap. 3.1.1.5.) dieser Polymere, sowie den höheren Aliphatenanteil des Basisharzes zurückzuführen.⁴⁷

3.1.1.5. Charakterisierung der Glasübergangstemperaturen

Die Glasübergangstemperaturen die mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) bestimmt wurden, sind den Tab. 11 bis 29 in Kapitel 3.1.1.4. zu entnehmen.⁹⁶

Unmodifiziertes DICY/Fenuron gehärtetes DEN 438 besaß eine Glasübergangstemperatur von 182 °C, d.h. dieses Polymer ist nur unterhalb dieser Temperatur einsetzbar, da es oberhalb dieser Temperatur erweichte und seine mechanischen Materialeigenschaften verliert. Man erkennt, dass die Glasübergangstemperaturen innerhalb der präsentierten Serien mit steigendem Flammschutzmittelgehalt fielen. Die UL 94 V0 klassifizierten Epoxidharze, auf Basis von **1** und **3** (Phosphorgehalt 1.16%), gehärtet mit DICY/Fenuron, hatten eine Glasübergangstemperatur von 158°C, bzw. 159°C. Das entsprechende Polymer bestehend aus Präpolymeren aus DEN 438 und **2** erreichte eine Glasübergangstemperatur von 173 °C. DICY wurde bislang als typischer Härter in Prepreg-Verfahren zur Leiterplattenherstellung verwendet.² In diesen Anwendungen wurden Glasübergangstemperaturen von über 170 °C gefordert. Präformulierungen bestehend aus **1** und **3** erfüllten dieses Kriterium nicht. Da bei industriellen Anwendungen allerdings nicht nur die genannten Vierkomponentensysteme (Basisharz DEN 438, Flammschutzmittel, Härter DICY, Beschleuniger Fenuron) verwendet werden, sondern neben den Glasfasern und Lösungsmitteln (verfahrensbedingt notwendig), meistens als Zusatzstoffe auch noch Tenside zur Vermeidung von Blasenbildung und Lufteinschlüssen oder andere Additive eingesetzt werden, sollte auch die Glasübergangstemperatur von 173 °C (DEN 438 modifiziert mit **2**) nicht ausreichen, um die Anforderungen zu erfüllen.

Am Beispiel der Präpolymere basierend auf DEN 438 und **1**, gehärtet mit DETDA 80, ist der Verlauf der Glasübergangstemperaturen mit steigendem Phosphorgehalt graphisch dargestellt (Abb. 25). Man erkennt, dass bei niedrigen Phosphorgehalten die Glasübergangstemperaturen linear mit dem Phosphorgehalt abnahmen und ab einem Phosphorgehalt von ca. 2% näherte sich die Glasübergangstemperatur dem Wert 100°C asymptotisch an. Für geringe Phosphorkonzentrationen (< 2%) verlief der Abfall der Glasübergangstemperaturen durch die Einbringung des Flammschutzmittels linear. In Tab. 30 sind die mittels Microsoft EXCEL

2002 ermittelten Tangenten (lineare Regression) zusammengefasst. Mit ihrer Hilfe kann man die Glasübergangstemperaturen bei niedrigen Phosphorgehalten berechnen.

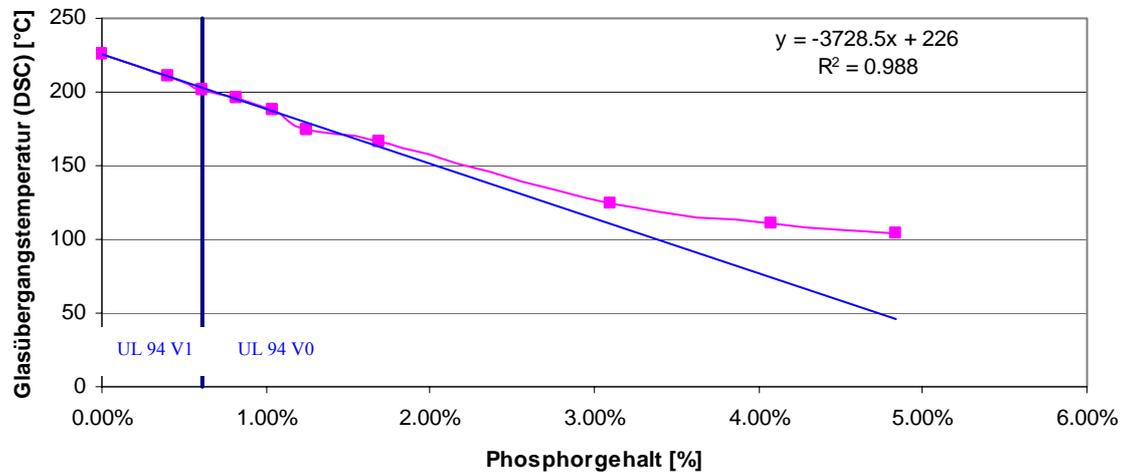


Abb. 25: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Phosphorgehalt am Beispiel der Polymerreihe bestehend aus DETDA 80-gehärteten Präformulierungen aus DEN 438 und **1**. Die UL 94 Klassifizierungsgrenze ist durch die blaue Linie gekennzeichnet.

Tab. 30: Zusammenstellung der linearen Regressionen zwischen Glasübergangstemperatur und Phosphorgehalt (< 2%) der Polymererien basierend auf Präformulierungen mit **1** und seinen Derivaten.

DEN 438 modifiziert mit	Härter			
	DICY / Fenuron	DETDA 80	DDM	PACM
1	$T_g = 182^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]^a$	$T_g = 226^\circ\text{C} - 37^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	$T_g = 218^\circ\text{C} - 30^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	$T_g = 203^\circ\text{C} - 28^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$
2	$T_g = 182^\circ\text{C} - 10^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	$T_g = 226^\circ\text{C} - 41^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	$T_g = 218^\circ\text{C} - 29^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	$T_g = 203^\circ\text{C} - 22^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$
3	$T_g = 182^\circ\text{C} - 17^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	$T_g = 226^\circ\text{C} - 45^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	$T_g = 218^\circ\text{C} - 37^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	$T_g = 203^\circ\text{C} - 32^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$
4	-	$T_g = 226^\circ\text{C} - 46^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	-	-
5	-	$T_g = 226^\circ\text{C} - 46^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	-	-
6	-	$T_g = 226^\circ\text{C} - 40^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	-	-
7	-	$T_g = 226^\circ\text{C} - 46^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	-	-

^a Formel zur Berechnung der Glasübergangstemperatur; mit T_g = Glasübergangstemperatur, [%P] = Phosphorgehalt in %.

Unmodifiziertes DEN 438, gehärtet mit DETDA 80 erreichte eine Glasübergangstemperatur von 226°C. Die modifizierten Harze, die UL 94 V0 klassifiziert wurden, zeigten unterschiedliche Glasübergangstemperaturen: Die Präpolymere auf **1**-Basis benötigten 0.61% Phosphor, um die Einstufungskriterien zu erfüllen. Die zugehörige Glasübergangstemperatur

lag bei 202°C. Die Präformulierung auf Basis des oxidierten **1** (**2**) benötigte denselben Phosphorgehalt und erreichte eine Glasübergangstemperatur von 199°C. Die Präpolymere auf Basis der Aldehyd- und Ketonaddukte, gehärtet mit DETDA 80, hatten niedrigere Glasübergangstemperaturen. Flammgeschützte Polymere, modifiziert mit **3** und **4** erreichten 188°C bzw. 185°C. Die DETDA 80-gehärteten Präpolymere auf Basis von DEN 438 und **5** benötigten 0.83% Phosphor um die V0 Klassifizierung zu erhalten. Aus diesem Grund lag die entsprechende Glasübergangstemperatur auch nur bei 178°C. Eine Ausnahme innerhalb der Aldehydaddukte von Verbindung **1** bildet Flammenschutzmittel **6**, da die DETDA 80-gehärtete Präformulierung mit 0.61% Phosphor (UL 94 V0) eine Glasübergangstemperatur von 192°C besaß. Die DETDA 80-gehärtete Präformulierung auf Basis von DEN 438 und **7** besaß eine Glasübergangstemperatur von 165°C bei einem Phosphorgehalt von 1.27%. Bei diesem Phosphorgehalt wurde die UL 94 V0 Klassifizierung erreicht.

DDM als aromatisches Diamin ist ebenso wie DETDA 80 für Hochleistungsprodukte geeignet. Die Glasübergangstemperatur für das unmodifizierte DEN 438 lag bei 218 °C. Wie auch bei den vorherigen Serien, fiel die Glasübergangstemperatur erwartungsgemäß mit steigendem Phosphor- bzw. Flammenschutzmittelgehalt ab. Der Phosphorgehalt der V0-klassifizierten Polymere betrug ca. 0.8%. Verwendet wurden die Präformulierungen, die die Flammenschutzmittel **1**, **2** und **3**, enthielten. Die Glasübergangstemperaturen lagen bei 186°C (**1**), 188°C (**2**) und 183°C (**3**).

Die Glasübergangstemperatur für Epoxidharzpolymere bestehend aus reinem DEN 438 und PACM wurde bestimmt und betrug 203°C. Durch die Verwendung von Präformulierungen konnten diese flammhemmend ausgerüstet werden. Entsprechend gehärtete Präpolymere basierend auf **1** und DEN 438 erfüllten die Kriterien für eine Klassifizierung UL 94 V0 bei einem Phosphorgehalt von 1.64%. Die Glasübergangstemperatur betrug 159°C. Dieser Phosphorgehalt war nötig, um Epoxidharze auf Basis von Präpolymeren aus DEN 438 und **2** UL 94 V0 zu klassifizieren. Diese Polymere erreichten allerdings eine um 11°C höhere Glasübergangstemperatur (170°C). Wurde **3** verwendet um flammgeschützte Epoxidharzpolymere herzustellen, waren nur 1.22% Phosphor notwendig. Der Glasübergang lag hier bei 164°C.

Durch die kovalente Bindung der monofunktionellen Flammenschutzmittel an die Monomeren, wurden diese während der Polymerisation nicht nur von der Polymermatrix umschlossen, sondern waren Bestandteil des dreidimensionalen Polymernetzwerkes. Durch die Präformulierungsreaktion wurden Epoxidgruppen verbraucht, was zu einem ansteigenden EEW der Präpolymere führte. Da bei diesen Präpolymeren deswegen auch weniger

Epoxidharzgruppen zur Polymerisation zur Verfügung standen, war der Vernetzungsgrad der Präpolymere niedriger als mit unmodifiziertem Epoxidharz und sank mit steigendem Phosphorgehalt. Je höher der Vernetzungsgrad der Epoxidharzpolymere, desto höher war die makroskopisch beobachtete Glasübergangstemperatur. So sank die Glasübergangstemperatur innerhalb jeder gemessenen Serie mit steigendem Flammschutzmittelgehalt.

Dieser Effekt ist besonders an den Polymeren bestehend aus DGEBA und **1** zu erkennen. Hier fallen die Glasübergangstemperaturen mit steigendem Phosphorgehalt sehr schnell ab. Während der Charakterisierung des Brandverhaltens gab es Hinweise (Abtropfen) auf einen niedrigen Vernetzungsgrad. Epoxidharze als Duomere sollten definitionsgemäß als Duomere mit einem dreidimensionalen Raumnetzwerk bei Temperaturerhöhung nicht schmelzen. Auch bei der Pyrolyse bzw. Verbrennung ist dieser Effekt normalerweise nicht zu beobachten. Hier wird deutlich, dass das **1** durch die kovalente Bindung an das zweifunktionelle DGEBA ein Präpolymer bildet, das nur noch eine funktionelle Epoxidgruppe aufwies. Diese einfunktionellen Harzbestandteile hemmen die Quervernetzung während der Polymerisation, so dass kein optimales dreidimensionales Netzwerk entstehen kann.⁹⁷

3.1.1.6. Zusammenfassung

Es wurden umfassende Untersuchungen über die Verwendung von **1** und seinen Derivaten als flammhemmende Phosphorverbindungen für Epoxidharzpolymere auf Basis von Präformulierungen durchgeführt. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag in der Feststellung der Grenzgehalte (Phosphor- bzw. Flammschutzmittelgehalte), um festzustellen, ab welchem Phosphorgehalt die UL 94 V0 Klassifizierung erreicht wurde. Die benötigte Flammschutzmittelmenge hing insbesondere von der Wahl des verwendeten Härter ab. Die geringsten Phosphorgehalte wurden für Härter auf der Basis aromatischer Diamine, wie DETDA 80 und DDM, benötigt. Wurde DICY in Kombination mit Fenuron als Beschleuniger eingesetzt, so benötigte man fast die doppelte Menge an Flammschutzmittel. Epoxynovolak, modifiziert mit **1** und seinen Derivaten, gehärtet mit einem aliphatischen Diamin (PACM) benötigte im Vergleich zu den vorstehend beschriebenen Systemen die höchsten Flammschutzmittelgehalte.

Die Untersuchungen zeigten auch, dass **1**, sein Addukt mit Formaldehyd (**3**) und seine oxidierte Form (**2**), praktisch dieselbe Effektivität im UL 94 Flammschutztest entfalteten. Eine Ausnahme zeigte sich beim verwendeten Härter PACM, mit dem **2** effektiver war als die

beiden anderen Flammschutzmittel. Man kann daher davon ausgehen, dass es keine wesentliche Rolle spielt, ob **1** direkt an das Polymernetzwerk über eine P – C – Bindung gebunden ist oder ob es über eine P – O – C – Bindung oder über eine P – C – O – C -Brücke an das Polymer gebunden ist.

Es zeigte sich auch, dass durch die niedrigen Phosphorgehalte die hohen Glasübergangstemperaturen des unmodifizierten DEN 438 nur geringfügig abgesenkt wurden. So erreichte unmodifiziertes DEN 438, gehärtet mit DETDA 80, eine Glasübergangstemperatur von 226°C. Durch den Einsatz von Präpolymeren auf Basis von **1** konnte dieses System flammhemmend ausgerüstet werden und die Glasübergangstemperatur sank durch die geringe verwendete Flammschutzmittel-konzentration nur auf 202°C ab. Bei den anderen Harz / Härter – Systemen verhielt es sich ähnlich. Bei den Härtern DICY/Fenuron, DDM und PACM erwiesen sich die Polymere auf Basis von DEN 438, modifiziert mit **2**, als die Präpolymere, die die geringste Senkung der Glasübergangstemperatur aufwiesen. DETDA 80, als Härter, bildete hier eine Ausnahme, da **1** hier günstigere Ergebnisse erzielte als **2**.

Diese Ergebnisse waren Bestandteil einer Patentanmeldung⁹⁸ und wurden im „Journal of Applied Polymer Science“ veröffentlicht⁹⁷.

Ein Vergleich der beschriebenen Systeme basierend auf **1** und seinen Derivaten mit anderen phosphorhaltigen Präpolymeren ist Kapitel 3.1.3. zu entnehmen.

3.1.2. Präformulierungen aus monofunktionellen Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid-haltigen Flammschutzmitteln als Masterbatches zur Herstellung von flammgeschützten Polymeren

3.1.2.1. Übersicht

Technisch können die oben beschriebenen Präformulierungen direkt eingesetzt werden. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit Präformulierungen mit hohen Phosphorgehalten herzustellen (Masterbatch-Variante) und vor der Verwendung mit dem ursprünglichen Basisharz oder einem anderen Epoxidharz zu verdünnen. Auf diese Weise konnten Verdünnungsserien mit einem entsprechenden Flammschutzmittel- bzw. Phosphorgehalt dargestellt werden, die ihrerseits mit dem aminischen Härter DETDA 80 polymerisiert wurden. Hierzu wurde eine entsprechende Menge Präpolymer (Festharz) mit einem Phosphorgehalt von mindestens 4.00% aufgeschmolzen und unter stetigem Rühren ein

unmodifiziertes Epoxidharz (DEN 438 oder DER 331) zugegeben und solange unter Erwärmen gerührt, bis die Präformulierung und das Harz homogen vermengt waren. Diese Epoxidharzmasse wurde wie in Kap. 5 beschrieben polymerisiert. Diese Vorgehensweise ist schematisch in Abb. 26 dargestellt.

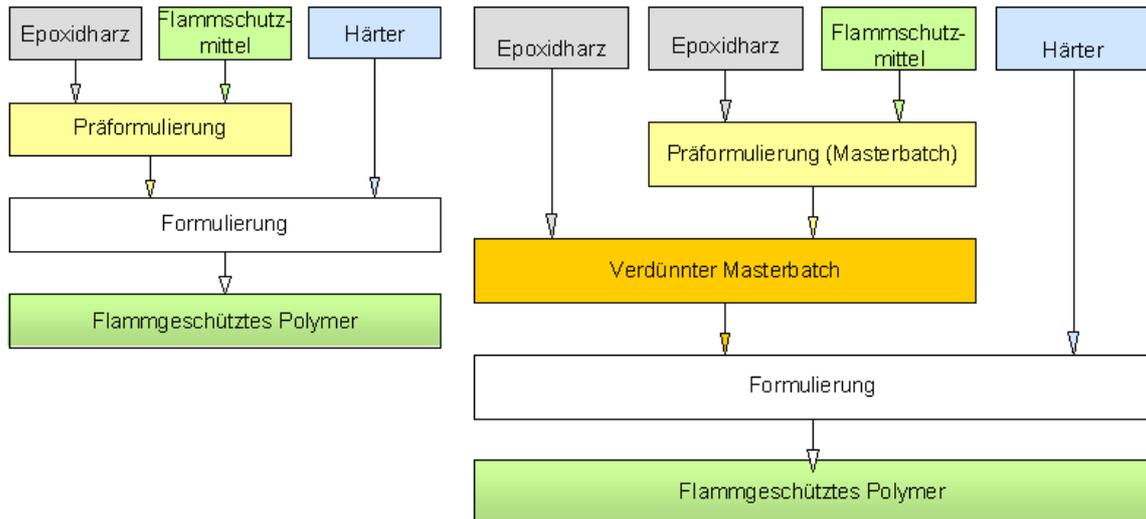


Abb. 26: Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses eines Polymers durch (links) direkte Härtung der Präformulierung und (rechts) Verdünnung einer Präformulierung und anschließende Polymerisation (Masterbatch).

Tab. 31: Zusammensetzung und Charakterisierung der Polymere basierend auf der Verdünnung einer Präformulierung basierend auf DEN 438 und **1** mit einem Phosphorgehalt von 4.00% mit DGEBA (DER 331).

Präformulierung (Masterbatch)	DEN 438	1 (aus dem Masterbatch)	DGEBA (Verdünner)	Phosphorgehalt (Verdünnung)	EEW berechnet [g]	DETDA 80 [%]	Phosphorgehalt (Polymer)	UL 94 4 mm	Glasübergang T _g (DSC) [°C]
0.0%	0.0%	0.0%	80.4%	0.00%	182	19.6%	0.00%	n.k.	189
10.2%	7.3%	2.8%	71.2%	0.50%	194	18.7%	0.41%	n.k.	n.d.
20.6%	14.8%	5.7%	61.8%	1.00%	208	17.6%	0.82%	V1	156
31.3%	22.5%	8.7%	52.2%	1.50%	224	16.6%	1.25%	V1	143
42.3%	30.4%	11.8%	42.3%	2.00%	242	15.5%	1.69%	V0	134
53.5%	38.5%	14.9%	32.1%	2.50%	264	14.4%	2.14%	V0	n.d.
89.2%	64.2%	24.9%	0.0%	4.00%	363	10.9%	3.56%	V0	n.d.

Tab 32: Zusammensetzung und Charakterisierung der Polymere basierend auf der Verdünnung einer Präformulierung basierend auf DEN 438 und **1** mit einem Phosphorgehalt von 5.22% mit DGEBA (DER 331).

Präformulierung	DEN 438	1	DGEBA	Phosphorgehalt	EEW berechnet	DETDA 80	Phosphorgehalt	UL 94	Glasübergang
(Masterbatch)	(aus dem Masterbatch)		(Verdünner)	(Verdünnung)	[g]	[%]	(Polymer)	4mm	T _g (DSC) [°C]
0.0%	0.0%	0.0%	80.4%	0.00%	182	19.6%	0.00%	n.k.	189
7.8%	5.0%	2.8%	73.6%	0.50%	195	18.6%	0.41%	n.k.	149
15.8%	10.0%	5.7%	66.7%	1.00%	209	17.5%	0.82%	V1	141
24.0%	15.3%	8.7%	59.6%	1.50%	226	16.5%	1.25%	V1	n.d.
32.4%	20.6%	11.8%	52.3%	2.00%	246	15.3%	1.69%	V0	129
41.1%	26.1%	15.0%	44.7%	2.50%	270	14.2%	2.15%	V0	123
50.0%	31.8%	18.2%	37.0%	3.00%	298	13.0%	2.61%	V0	n.d.
92.8%	58.9%	33.8%	0.0%	5.22%	565	7.3%	4.84%	V0	n.d.

Tab 33: Zusammensetzung und Charakterisierung der Polymere basierend auf der Verdünnung einer Präformulierung basierend auf DEN 438 und **1** mit einem Phosphorgehalt von 4.00% mit Epoxynovolak (DEN 438).

Präformulierung	DEN 438	1	DEN 438	Phosphorgehalt	EEW berechnet	DETDA 80	Phosphorgehalt	UL 94	Glasübergang
(Masterbatch)	(aus dem Masterbatch)		(Verdünner)	(Verdünnung)	[g]	[%]	(Polymer)	4 mm	T _g (DSC) [°C]
0.0%	0.0%	0.0%	80.1%	0.00%	179	19.9%	0.00%	V1	226
10.1%	7.3%	2.8%	71.0%	0.50%	191	18.9%	0.41%	V1	n.d.
19.2%	13.8%	5.4%	62.8%	0.94%	203	18.0%	0.77%	V1	185
31.2%	22.5%	8.7%	52.0%	1.50%	221	16.8%	1.25%	V1	177
41.2%	29.6%	11.5%	43.1%	1.95%	238	15.8%	1.65%	V0	162
65.0%	46.8%	18.1%	21.7%	3.00%	289	13.4%	2.60%	V0	n.d.
70.4%	50.7%	19.6%	16.8%	3.23%	303	12.8%	2.82%	V0	n.d.
89.2%	64.2%	24.9%	0.0%	4.00%	363	10.9%	3.56%	V0	118

Durch die Verdünnung der Präformulierungen auf Basis von DEN 438 und **1** mit DGEBA und anschließender Härtung mit DETDA 80, wurden Polymere erhalten, deren Materialeigenschaften nicht nur durch den unterschiedlichen Flammenschutzmittelgehalt determiniert wurden, sondern innerhalb der beiden Serien wurde auch eine Änderung der Materialeigenschaften auf Grund des Zusammenspiels der unterschiedlichen Epoxidharzkomponenten erwartet.

Wie man Tab. 31 entnehmen kann, begann die Verdünnungsserie der Präpolymere basierend auf Epoxynovolak und **1** (4.00% Phosphor) mit DGEBA mit einer Polymerprobe aus reinem DGEBA, gehärtet mit DETDA 80. Mit steigendem Phosphorgehalt nahm das Verhältnis von Präformulierung zu Verdünner (DGEBA) stetig zu. Dadurch hatten innerhalb dieser Serie die Polymere mit einem höheren Phosphorgehalt auch einen höheren Anteil an DEN 438. Die Probe mit dem höchsten Phosphorgehalt innerhalb dieser Serie bestand aus der unverdünnten Präformulierung mit 4.00% Phosphor. Dieser reduzierte sich durch die Härterzugabe auf

3.56%. Dieses Polymer enthielt als Harzkomponente nur noch DEN 438 und kein DGEBA mehr. Epoxidharzmassen aus DEN 438 und DETDA 80 besaßen bessere Flammsehutzigenschaften und höhere Glasübergangstemperaturen, als Polymere auf Basis von DGEBA und DETDA 80 aufgrund der höheren Funktionalität und der daraus resultierenden höheren Vernetzung.

3.1.2.2. Charakterisierung des Brandverhaltens

Es wurden 2 Verdünnungsreihen mit DGEBA als Verdüner durchgeführt: zum einen wurden Präpolymere basierend auf DEN 438 und **1** mit einem Phosphorgehalt von 4.00%, und zum anderen entsprechende Präpolymere mit einem Phosphorgehalt von 5.22% verwendet. Diese wurden jeweils mit DETDA 80 ausgehärtet. In beiden Fällen konnte ab einem Phosphorgehalt von 1.69% die Klassifizierung UL 94 V0 bei einer Probenkörperdicke von (4 ± 1) mm erreicht werden. Da die beiden Konzentrate unterschiedliche Phosphorkonzentrationen aufwiesen, unterschieden sich beide Polymere in ihrer Zusammensetzung. Das Polymer basierend auf der Präformulierung mit 4.00% Phosphor bestand zu 42% aus DGEBA und zu 30% modifiziertem Epoxynovolak, während die Polymere basierend auf dem 5.22%igen Konzentrat zu 52% aus DGEBA und zu 21% aus modifiziertem DEN 438 bestanden. Da sich die beiden Polymere in ihrem Brandverhalten nicht signifikant unterschieden, wäre somit ein Masterbatch mit 5.22% Phosphor ökonomischer als ein Masterbatch mit niedrigerem Phosphorgehalt. Ein Phosphorgehalt höher als 5.22% wurde nicht gewählt, da Präpolymere mit solchen Phosphorgehalten statistisch eine Epoxidfunktionalität von < 2 hätten und somit den in Kap. 3.1.2.3. dargestellten Effekten, ausgelöst durch schlechte Quervernetzung und niedrige Vernetzungsgrade, unterliegen sollten.

Neben DGEBA als Verdüner für Masterbatch-Anwendungen wurde auch die Präformulierung aus DEN 438 und **1** mit einem Phosphorgehalt von 4.00% mit DEN 438 verdünnt. Polymere, dargestellt durch die Härtung dieser Verdünnungen mit DETDA 80, erreichten die UL 94 V0 Klassifizierung ab einem Phosphorgehalt von 1.65%. Dieses Polymer bestand zu 11.5% aus **1**, zu 15.8% aus DETDA 80 und zu 72.7% aus Epoxynovolakharz. Letzterer setzte sich allerdings aus 41.2% **1**-modifiziertem Epoxynovolak und 43.1% DEN 438 zusammen. Vergleicht man diese Ergebnisse, mit den Epoxidharzmassen, bestehend aus Präformulierungen auf DEN 438 und **1** Basis, die direkt mit DETDA 80 gehärtet wurden (Tab. 14), stellt man fest, dass sich die Eduktverhältnisse der entsprechenden Polymere nahezu glichen, aber bei der Masterbatch-Anwendung ein signifikant höherer Phosphorgehalt benötigt wurde, um diese Klassifizierung zu erreichen.

DEN 438 besteht aus einem glycidierten Phenol-Formaldehydharz-Oligomeren mit einer durchschnittlichen Kettenlänge die 3.6 Einheiten umfasst. Für die folgende Ausführung, die die Messergebnisse zu erklären versucht, sei eine Kettenlänge von 4 Einheiten (Abb. 2 mit $n = 2$) angenommen. Dieser glycidierter Novolak besitzt somit 4 Epoxidgruppen und eine theoretische molare Masse von $636.75 \text{ g mol}^{-1}$. Bleibt eine statistische Produktverteilung unberücksichtigt und wird eine vollständige Reaktion des **1** mit den Epoxidharzgruppen des Novolaks angenommen, so bestünde eine Präformulierung basierend auf 100 g Novolak und 38.7 g **1** mit 4.00% Phosphor zu mindestens 12% aus Epoxy-Phenol-Formaldehyd-Oligomer, das mit mehr als einem Molekül **1** reagiert haben müsste. Werden derartige Präpolymere mit reinem, unmodifizierten DEN 438 verdünnt, so sind die Flammschutzmoleküle punktuell konzentrierter verteilt, als in einer Präformulierung mit niedrigerem Phosphorgehalt. Würde in obiger Berechnung eine statistische Produktverteilung während der Präformulierungsreaktion, die auch drei- und vierfache Addition zuließe, angenommen, so wäre diese inhomogene Verteilung auf molekularer Ebene noch ausgeprägter. Diese ungleichmäßige Verteilung der Verbindung **1** innerhalb der, aus diesen Präformulierungen und Masterbatch-Verdünnungen dargestellten, Polymere führt zu einem unterschiedlichen Brandverhalten, obwohl die Zusammensetzung formal nahezu identisch ist. Dies kann auf eine Inselbildung zurückzuführen, die Bereiche mit hohem und Bereiche mit niedrigem Flammschutzmittelanteil enthalten. Diese unmodifizierten Bereiche im Epoxidharz machen höhere Phosphor- bzw. Flammenschutzmittelgehalte notwendig, um dieselbe Klassifizierung im UL 94 Vertikalbrandtest zu erreichen.

3.1.2.3. Charakterisierung der Glasübergangstemperaturen

Die Glasübergangstemperaturen der Masterbatch-Serien wurden mittels DSC bestimmt.⁹⁶ Die Glasübergangstemperatur von unmodifiziertem DGEBA (DER 331) lag bei 189°C . Durch die Masterbatchverdünnungen mit DGEBA erhielt man Polymere, die sowohl DEN 438, als auch DGEBA enthielten. Es konnten so flammgeschützte (UL 94 V0) Epoxidharzpolymere mit einem Phosphorgehalt von ungefähr 1.7% hergestellt werden, deren Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit des DGEBA-Anteils variierte. So hatten die Polymere basierend auf der Verdünnung der Präformulierung aus DEN 438 und **1** mit einem Phosphorgehalt von 4.00% mit DGEBA, gehärtet mit DETDA 80, eine Glasübergangstemperatur von 134°C . Das entsprechende Polymer, basierend auf der Verdünnung der Präpolymere mit 5.22% Phosphor und anschließender Polyaddition mit DETDA 80, hatte eine Glasübergangstemperatur von

129°C. Das flammfeste Epoxidharz, das durch die Verdünnung einer Präformulierung mit 4.00% Phosphor mit DEN 438 erhalten wurde, hatte seine Glasumwandlung nach der Härtung mit DETDA 80 bei 162°C und hatte einen Gesamtphosphorgehalt von 1.65%. Die Glasübergangstemperatur des Präpolymers, das direkt mit DETDA 80 gehärtet wurde, und einen Phosphorgehalt von 1.69% hatte, lag bei 166°C. Der Verdünnungsschritt während der Masterbatchanwendung hatte einen Einfluss auf den Verteilungsgrad der Flammschutzmittel innerhalb des Polymers, allerdings blieb die Gesamtkonzentration der Epoxidgruppen vergleichbar. So hatten die Präpolymere basierend auf DEN 438 und **1** mit einem Phosphorgehalt von 2.00% (führt nach der Härterzugabe zu einem Phosphorgehalt von 1.69%) ein EEW von 243 g. Die entsprechende Verdünnung der Präformulierung mit 4.00% Phosphor mit DEN 438 hatte ein EEW von 238 g. Der Verteilungsgrad der Epoxidharzgruppen schien keinen signifikanten Einfluss auf die Glasübergangstemperaturen zu haben.

3.1.2.4. Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass Präpolymere, auf Basis von DEN 438 und **1**, mit hohen Flammschutzmittelgehalten prinzipiell geeignet waren, um mit DEGBA oder Epoxynovolaken verdünnt zu werden. Die so erhaltenen Polymere erfüllten allerdings die Kriterien für die UL 94 V0 Klassifizierung erst bei signifikant höheren Phosphorkonzentrationen, als die entsprechenden Präformulierungen, die unverdünnt mit DETDA 80 gehärtet wurden. Eine plausible Begründung hierfür wurde mit dem Verteilungsgrad des Flammschutzmittels innerhalb der Polymere beschrieben. Da in gleichem Maße der Verteilungsgrad der Epoxidharzgruppen variierte, wurden die Glasübergangstemperaturen der Polymere, basierend auf gehärteten Masterbatchverdünnungen und direkt polymerisierten Präformulierungen, bestimmt. Hierbei hat der Verteilungsgrad der Epoxidgruppen keinen signifikanten Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der Glasumwandlung.

3.1.3. Präformulierungen basierend auf monofunktionellen, reaktiven, Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid -freien Flammschutzmitteln

Neben den in Kapitel 3.1. präsentierten Epoxidharzsystemen, deren flammhemmende Eigenschaften auf dem Flammschutzmittel Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (**1**) und seinen Derivaten beruhte, wurden auch Epoxidharzpolymere dargestellt, die durch die Verwendung anderer phosphacyclischer Verbindungen flammhemmende Eigenschaften erhalten sollten. Kapitel 3.1.3.1. gibt eine Übersicht über die verwendeten Phosphororganyle. In Kapitel 3.1.3.2. wird deren kovalente Bindung an Epoxidharze beschrieben. Die Charakterisierung ihres Brandverhaltens und ihrer Glasübergangstemperaturen wird in Kapitel 3.1.3.3. und 3.1.3.4. beschrieben.

3.1.3.1. Übersicht

1 und seine Addukten mit Carbonylverbindungen stellen Phosphinsäureester dar. Verbindung **2**, das Oxidationsprodukt von **1**, gehört zur Gruppe der Phosphonsäureester. Als nicht-phosphacyclische Systeme wurden Diphenylphosphit (**8**), Diphenylphosphat (**9**) und Diethylphosphit (**10**) herangezogen. Es wurden weiterhin auch vier phosphacyclische Verbindungen verwendet: 5,5-Dimethyl-[1,3,2]dioxaphosphinan-2-oxid (**11**), 5,5-Dimethyl-2-oxo-2λ5-[1,3,2]dioxaphosphinan-2-ol (**12**), 5,5-Dimethyl-4-phenyl-[1,3,2]dioxaphosphinan-2-oxid (**13**) und 5,5-Dimethyl-2-oxo-4-phenyl-2λ5-[1,3,2] dioxaphosphinan-2-ol (**14**). Bei diesen handelt es sich um zyklische Phosphonsäurediester und deren oxidierten Phosphorsäurediester. Der Syntheseweg ist in Abb. 27 und 28 veranschaulicht.

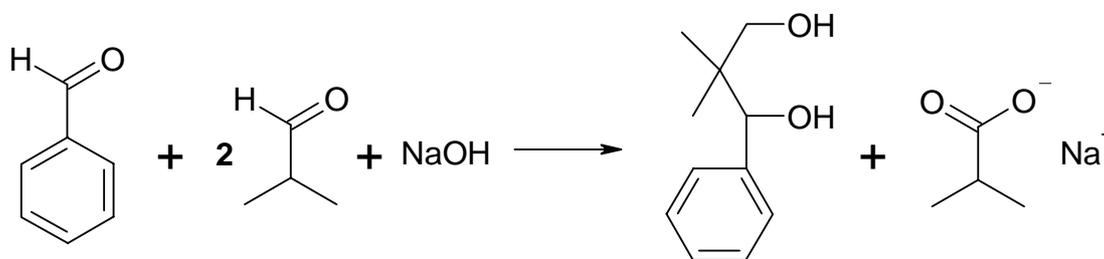


Abb. 27: Syntheseweg von 1-Phenyl-2,2-dimethyl-1,3-diol.

Für die Synthese von **13** und **14** wurde 1-Phenyl-2,2-dimethyl-1,3-diol als Zwischenprodukt hergestellt. Dies gelang durch die Anwendung einer Aldol-Cannizarro-Reaktion in guter Ausbeute. Die genaue Synthesevorschrift ist Kap. 5 zu entnehmen.

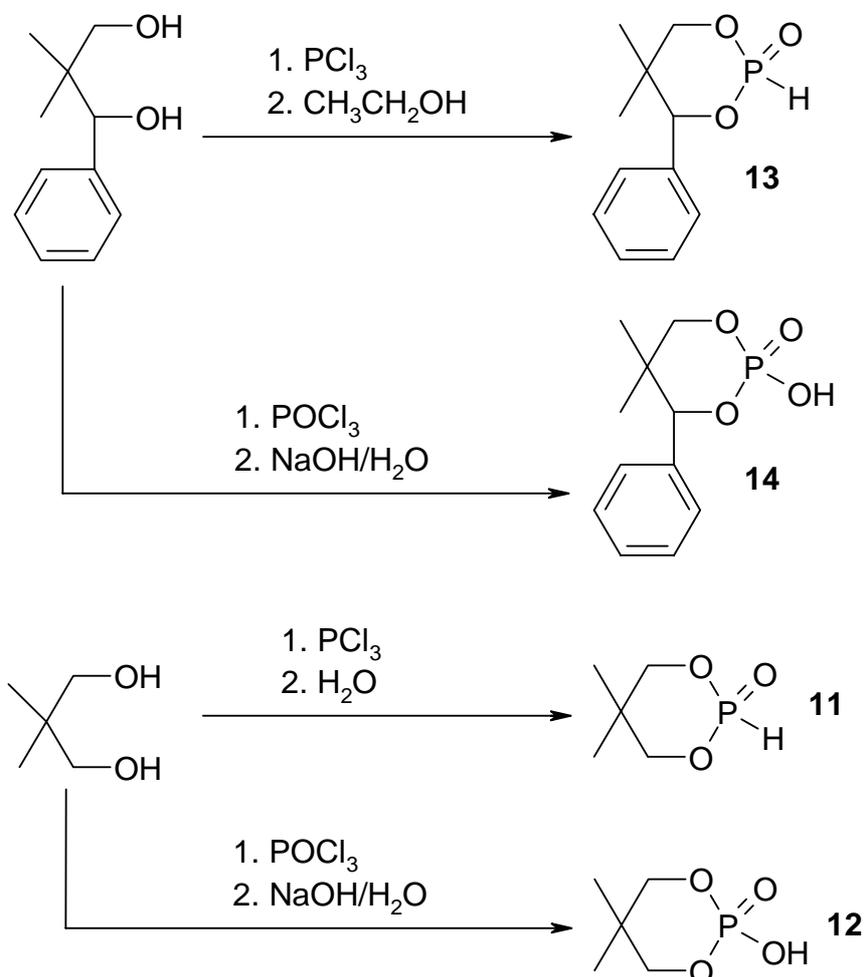


Abb. 28: Schematische Synthesewege von **11**, **12**, **13** und **14**.

Die Synthese der phosphacyclischen Verbindungen, die ebenfalls durch die Reaktion mit den Epoxidgruppen der Basisharze, als Flammschutzmittel eingesetzt wurden erfolgte nach den in Abb. 28 dargestellten Synthesewegen. Die Synthese von **11** und **13** erfolgte durch die Umsetzung der beiden Dirole mit Phosphortrichlorid und anschließender Umlagerung in wässriger / alkoholischer Lösung. Zur Synthese der Verbindungen **12** und **14** wurden die Dirole mit Phosphoroxychlorid umgesetzt und anschließend mit wässriger Natriumlauge hydrolysiert. Die genauen Synthesevorschriften sind Kap. 5 zu entnehmen.^{99,100}

3.1.3.2. Darstellung von Präformulierungen

Die in Kapitel 3.1. genannten phosphorhaltigen Verbindungen wurden als reaktive, monofunktionelle Flammschutzmittel für Epoxidharzsysteme getestet. Hierzu wurden sie jeweils kovalent an Oxirangruppen eines Epoxidharzes gebunden. Da diese monofunktionellen Verbindungen durch diese Reaktion jeweils eine Epoxidgruppe verbrauchen wurde insbesondere Epoxynovolak (DEN 438) verwendet, da dessen mittlere Funktionalität mit 3.6 größer als 2 war. So konnten die in Kap. 3.1.2.2. beschriebenen, nachteiligen Effekte eines monofunktionellen Flammschutzmittels auf ein zweifunktionelles Epoxidharz (DGEBA) umgangen werden.

Analog zu **1** und seinen Derivaten wurden die Verbindungen **8** bis **14** mittels Triethanolamin als Katalysator kovalent an DEN 438 gebunden, um so die entsprechenden Präpolymere zu erhalten. Abb. 29 gibt ein systematisches Reaktionsschema über die Darstellung dieser Präformulierungen.

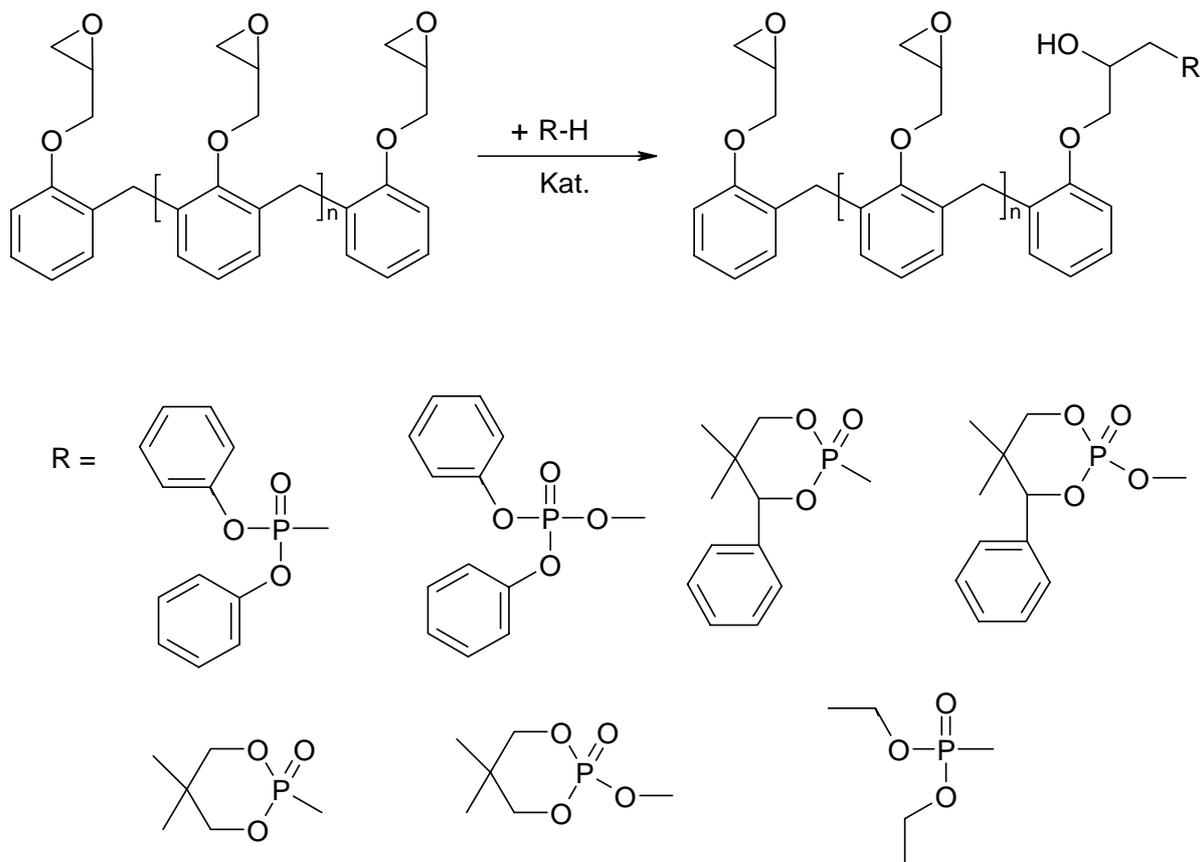


Abb. 29: Reaktionsschema der **1**-freien Flammschutzmittel mit Epoxynovolak (DEN 438, $n = 1.6$) zur Darstellung von Präformulierungen.

Die Präformulierungen basierend auf DEN 438 und **8 9, 11 und 12** waren nur bis zu einem Phosphorgehalt von ca. 2.0% gut verarbeitbar. Bei höheren Phosphorgehalten lag die Schmelztemperatur der Präformulierungen zu hoch, um diese mit den verwendeten Härtern formulieren zu können.

In den Tab. 34 bis 40 werden die genauen Zusammensetzungen der **1**-freien Präpolymere präsentiert. Diese Präformulierungen wurden gemäß Kap. 5 formuliert und ausgehärtet.

Tab. 34: Übersicht über die dargestellten Präformulierungen basierend auf DEN 438 und **8**.

DEN 438		8		Triethanolamin		Phosphor-	Flammschutz-	EEW	EEW
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	gehalt	mittelgehalt	titriert	berechnet
						[%]	[%]	[g]	[g]
100.0	100.0%	0.0	0.0%	0.0	0.0%	0.00%	0.0%	179	179
100.0	96.1%	3.9	3.8%	0.1	0.1%	0.50%	3.8%	191	192
100.0	94.2%	6.0	5.7%	0.1	0.1%	0.75%	5.7%	196	199
100.0	92.4%	8.2	7.6%	0.1	0.1%	1.00%	7.6%	210	207
100.0	90.5%	10.4	9.4%	0.1	0.1%	1.25%	9.4%	215	215
100.0	88.6%	12.8	11.3%	0.1	0.1%	1.50%	11.3%	228	224
100.0	84.8%	17.8	15.1%	0.1	0.1%	2.00%	15.1%	247	245

Tab. 35: Übersicht über die dargestellten Präformulierungen basierend auf DEN 438 und **9**.

DEN 438		9		Triethanolamin		Phosphor-	Flammschutz-	EEW	EEW
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	gehalt	mittelgehalt	titriert	berechnet
						[%]	[%]	[g]	[g]
100.0	100.0%	0.0	0.0%	0.0	0.0%	0.00%	0.0%	179	179
100.0	95.9%	4.2	4.0%	0.1	0.1%	0.50%	4.0%	194	193
100.0	93.9%	6.4	6.0%	0.1	0.1%	0.75%	6.0%	200	200
100.0	91.8%	8.8	8.1%	0.1	0.1%	1.00%	8.1%	209	208
100.0	89.8%	11.2	10.1%	0.1	0.1%	1.25%	10.1%	221	217
100.0	87.8%	13.8	12.1%	0.1	0.1%	1.50%	12.1%	229	227
100.0	83.8%	19.2	16.1%	0.1	0.1%	2.00%	16.1%	251	248

Tab. 36: Übersicht über die dargestellten Präformulierungen basierend auf DEN 438 und **10**.

DEN 438		10		Triethanolamin		Phosphor-	Flammschutz-	EEW	EEW
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	gehalt	mittelgehalt	titriert	berechnet
						[%]	[%]	[g]	[g]
100.0	100.0%	0.0	0.0%	0.0	0.0%	0.00%	0.0%	179	179
100.0	95.5%	4.7	4.4%	0.1	0.1%	1.00%	4.4%	196	194
100.0	91.0%	9.8	8.9%	0.1	0.1%	2.00%	8.9%	213	211
100.0	88.8%	12.5	11.1%	0.1	0.1%	2.50%	11.1%	226	221
100.0	86.6%	15.4	13.3%	0.1	0.1%	3.00%	13.3%	232	231
100.0	84.3%	18.5	15.6%	0.1	0.1%	3.50%	15.6%	249	243
100.0	82.1%	21.7	17.8%	0.1	0.1%	4.00%	17.8%	268	256

Tab. 37: Übersicht über die dargestellten Präformulierungen basierend auf DEN 438 und **11**.

DEN 438		11		Triethanolamin		Phosphor-	Flammschutz-	EEW	EEW
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	gehalt	mittelgehalt	titriert	berechnet
						[%]	[%]	[g]	[g]
100.0	100.0%	0.0	0.0%	0.0	0.0%	0.00%	0.0%	179	179
100.0	97.5%	2.5	2.4%	0.1	0.1%	0.50%	2.4%	186	187
100.0	96.3%	3.8	3.6%	0.1	0.1%	0.75%	3.6%	193	191
100.0	95.1%	5.1	4.8%	0.1	0.1%	1.00%	4.8%	198	195
100.0	93.9%	6.4	6.0%	0.1	0.1%	1.25%	6.0%	205	199
100.0	92.6%	7.8	7.3%	0.1	0.1%	1.50%	7.3%	209	204
100.0	90.2%	10.7	9.7%	0.1	0.1%	2.00%	9.7%	221	213

Tab. 38: Übersicht über die dargestellten Präformulierungen basierend auf DEN 438 und **12**.

DEN 438		12		Triethanolamin		Phosphor-	Flammschutz-	EEW	EEW
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	gehalt	mittelgehalt	titriert	berechnet
						[%]	[%]	[g]	[g]
100.0	100.0%	0.0	0.0%	0.0	0.0%	0.00%	0.0%	179	179
100.0	97.2%	2.8	2.7%	0.1	0.1%	0.50%	2.7%	188	187
100.0	95.9%	4.2	4.0%	0.1	0.1%	0.75%	4.0%	194	191
100.0	94.5%	5.7	5.4%	0.1	0.1%	1.00%	5.4%	193	195
100.0	93.2%	7.2	6.7%	0.1	0.1%	1.25%	6.7%	205	200
100.0	91.9%	8.7	8.0%	0.1	0.1%	1.50%	8.0%	207	205
100.0	89.2%	12.0	10.7%	0.1	0.1%	2.00%	10.7%	219	215

Tab. 39: Übersicht über die dargestellten Präformulierungen basierend auf DEN 438 und **13**.

DEN 438		13		Triethanolamin		Phosphor-	Flammschutz-	EEW	EEW
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	gehalt	mittelgehalt	titriert	berechnet
						[%]	[%]	[g]	[g]
100.0	100.0%	0.0	0.0%	0.0	0.0%	0.00%	0.0%	179	179
100.0	96.3%	3.8	3.6%	0.1	0.1%	0.50%	3.6%	191	190
100.0	92.6%	7.9	7.3%	0.1	0.1%	1.00%	7.3%	206	202
100.0	89.0%	12.3	10.9%	0.1	0.1%	1.50%	10.9%	218	216
100.0	85.3%	17.1	14.6%	0.1	0.1%	2.00%	14.6%	233	232
100.0	81.7%	22.3	18.2%	0.1	0.1%	2.50%	18.2%	247	250
100.0	78.1%	28.0	21.8%	0.1	0.1%	3.00%	21.8%	277	272

Tab. 40: Übersicht über die dargestellten Präformulierungen basierend auf DEN 438 und **14**.

DEN 438		14		Triethanolamin		Phosphor- gehalt	Flammschutz- mittelgehalt	EEW titriert	EEW berechnet
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[%]	[%]	[g]	[g]
100.0	100.0%	0.0	0.0%	0.0	0.0%	0.00%	0.0%	179	179
100.0	96.0%	4.1	3.9%	0.1	0.1%	0.50%	3.9%	194	191
100.0	92.1%	8.5	7.8%	0.1	0.1%	1.00%	7.8%	209	204
100.0	88.2%	13.3	11.7%	0.1	0.1%	1.50%	11.7%	217	219
100.0	84.3%	18.5	15.6%	0.1	0.1%	2.00%	15.6%	236	237
100.0	80.4%	24.3	19.5%	0.1	0.1%	2.50%	19.5%	258	257
100.0	76.5%	30.6	23.4%	0.1	0.1%	3.00%	23.4%	281	282

3.1.3.3. Charakterisierung des Brandverhaltens

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Charakterisierung des Brandverhaltens der Polymere aus den in Kapitel 3.1.3.2. beschriebenen Präpolymeren in Abhängigkeit des verwendeten Härters tabellarisch aufgelistet und anschließend diskutiert.

a) Härtung mit Dicyandiamid /Fenuron

Tab. 41: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **8** gehärtet mit DICY/Fenuron.

Präformulierung	EEW	DEN 438	8	DICY	Fenuron	Phosphor- gehalt	Glasübergangs- temperatur	UL 94	LOI
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	7 mm	
92.6%	179	92.6%	0.0%	5.6%	1.9%	0.00%	182	n.k.	28.6
92.6%	191	89.1%	3.5%	5.6%	1.9%	0.46%	n.d.	n.k.	27.4
92.6%	196	87.4%	5.2%	5.6%	1.9%	0.69%	175	n.k.	27.1
92.6%	210	85.6%	7.0%	5.6%	1.9%	0.93%	167	n.k.	26.9
92.6%	215	83.9%	8.7%	5.6%	1.9%	1.16%	164	n.k.	27.0
92.6%	228	82.1%	10.5%	5.6%	1.9%	1.39%	160	n.k.	27.2
92.6%	247	78.6%	14.0%	5.6%	1.9%	1.85%	149	n.k.	28.1

Tab. 42: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **9** gehärtet mit DICY/Fenuron.

Präformulierung	EEW	DEN 438	9	DICY	Fenuron	Phosphor- gehalt	Glasübergangs- temperatur	UL 94	LOI
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	7 mm	
92.6%	179	92.6%	0.0%	5.6%	1.9%	0.00%	182	n.k.	28.6
92.6%	194	88.9%	3.7%	5.6%	1.9%	0.46%	175	n.k.	28.2
92.6%	200	87.0%	5.6%	5.6%	1.9%	0.69%	167	n.k.	27.7
92.6%	209	85.1%	7.5%	5.6%	1.9%	0.93%	161	n.k.	27.3
92.6%	221	83.3%	9.3%	5.6%	1.9%	1.16%	156	n.k.	26.5
92.6%	229	81.4%	11.2%	5.6%	1.9%	1.39%	151	n.k.	26.6
92.6%	251	77.7%	14.9%	5.6%	1.9%	1.85%	143	n.k.	27.1

Tab. 43: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **10** gehärtet mit DICY/Fenuron.

Präformulierung	EEW	DEN 438	10	DICY	Fenuron	Phosphor- gehalt	Glasübergangs- temperatur	UL 94	LOI
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	7 mm	
92.6%	179	92.6%	0.0%	5.6%	1.9%	0.00%	182	n.k.	28.6
92.6%	196	88.5%	4.1%	5.6%	1.9%	0.93%	177	n.k.	27.9
92.6%	213	84.4%	8.2%	5.6%	1.9%	1.85%	165	n.k.	27.4
92.6%	226	82.3%	10.3%	5.6%	1.9%	2.31%	163	n.k.	26.7
92.6%	232	80.2%	12.4%	5.6%	1.9%	2.78%	157	n.k.	26.1
92.6%	249	78.2%	14.4%	5.6%	1.9%	3.24%	151	n.k.	26.9
92.6%	268	76.1%	16.5%	5.6%	1.9%	3.70%	n.d.	n.k.	27.5

Tab. 44: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **11** gehärtet mit DICY/Fenuron.

Präformulierung	EEW	DEN 438	11	DICY	Fenuron	Phosphor- gehalt	Glasübergangs- temperatur	LOI	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]		7 mm
92.6%	179	92.6%	0.0%	5.6%	1.9%	0.00%	182	28.6	n.k.
92.6%	186	90.4%	2.2%	5.6%	1.9%	0.46%	172	27.2	n.k.
92.6%	193	89.2%	3.4%	5.6%	1.9%	0.70%	n.d.	27.1	n.k.
92.6%	198	88.1%	4.5%	5.6%	1.9%	0.93%	168	26.5	n.k.
92.6%	205	87.0%	5.6%	5.6%	1.9%	1.16%	162	27.3	n.k.
92.6%	209	85.9%	6.7%	5.6%	1.9%	1.39%	n.d.	27.5	n.k.
92.6%	221	83.6%	9.0%	5.6%	1.9%	1.85%	n.d.	27.9	n.k.

Tab. 45: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **12** gehärtet mit DICY/Fenuron.

Präformulierung	EEW	DEN 438	12	DICY	Fenuron	Phosphor- gehalt	Glasübergangs- temperatur	LOI	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]		7 mm
92.6%	179	92.6%	0.0%	5.6%	1.9%	0.00%	182	28.6	n.k.
92.6%	188	90.1%	2.5%	5.6%	1.9%	0.46%	172	28.5	n.k.
92.6%	194	88.9%	3.7%	5.6%	1.9%	0.69%	171	27.9	n.k.
92.6%	193	87.6%	5.0%	5.6%	1.9%	0.93%	n.d.	27.3	n.k.
92.6%	205	86.4%	6.2%	5.6%	1.9%	1.16%	167	26.1	n.k.
92.6%	207	85.2%	7.4%	5.6%	1.9%	1.39%	n.d.	26.4	n.k.
92.6%	219	82.7%	9.9%	5.6%	1.9%	1.85%	165	26.8	n.k.

Tab. 46: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **13** gehärtet mit DICY/Fenuron.

Präformulierung	EEW	DEN 438	13	DICY	Fenuron	Phosphor- gehalt	Glasübergangs- temperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	7 mm
92.6%	179	92.6%	0.0%	5.6%	1.9%	0.00%	182	n.k.
92.6%	191	89.2%	3.4%	5.6%	1.9%	0.46%	n.d.	n.k.
92.6%	206	85.8%	6.7%	5.6%	1.9%	0.93%	n.d.	n.k.
92.6%	218	82.5%	10.1%	5.6%	1.9%	1.39%	167	n.k.
92.6%	233	79.1%	13.5%	5.6%	1.9%	1.85%	163	n.k.
92.6%	247	75.7%	16.9%	5.6%	1.9%	2.31%	155	n.k.
92.6%	277	72.3%	20.2%	5.6%	1.9%	2.78%	148	n.k.

Tab. 47: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **14** gehärtet mit DICY/Fenuron.

Präformulierung	EEW	DEN 438	14	DICY	Fenuron	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	7 mm
92.6%	179	92.6%	0.0%	5.6%	1.9%	0.00%	182	n.k.
92.6%	194	89.0%	3.6%	5.6%	1.9%	0.46%	179	n.k.
92.6%	209	85.4%	7.2%	5.6%	1.9%	0.93%	172	n.k.
92.6%	217	81.8%	10.8%	5.6%	1.9%	1.39%	165	n.k.
92.6%	236	78.1%	14.5%	5.6%	1.9%	1.85%	n.d.	n.k.
92.6%	258	74.5%	18.1%	5.6%	1.9%	2.31%	n.d.	n.k.
92.6%	281	70.9%	21.7%	5.6%	1.9%	2.78%	141	n.k.

Reines DEN 438, gehärtet mit DICY/Fenuron, erfüllt nicht die Kriterien für eine Klassifizierung gemäß UL 94. Präpolymere auf Basis der Phosphorverbindungen **8**, **9**, **11** und **12** und DEN 438, gehärtet mit diesem Härterssystem erfüllen diese Kriterien ebenso wenig bei Phosphorgehalten bis zu 1.85%. Bei diesen Systemen war ein höherer Flammenschutzmittelgehalt nicht realisierbar, da Präpolymere auf Basis dieser Phosphorverbindungen nur bis zum einem Phosphorgehalt von ca. 2.0% verarbeitbar waren. Präformulierungen auf Basis des glycidierten Novolaks und **10** unterlagen nicht diesem Phänomen, erreichten aber nach der Polymerisation auch keine Klassifizierung (bei Phosphorgehalten bis 3.70%), sondern verbrannten vollständig. Duromere auf Basis von DEN 438 und **13**, bzw. **14**, zeigten ein ähnliches Brandverhalten und erhielten entsprechend keine Klassifizierung.

Abb. 30 stellt die Abhängigkeit der Sauerstoffindices vom Phosphorgehalt der DICY/Fenuron gehärteten Präformulierungen auf Basis des mit **8**, **9**, **10**, **11** und **12** modifizierten DEN 438 graphisch dar. Man erkennt, dass bei geringen Phosphorgehalten der Sauerstoffindex zunächst fiel und die Polymere basierend auf diesen Präformulierungen besser brannten als das unmodifizierte DEN 438, gehärtet mit DICY/Fenuron. Da die kovalent gebundenen Phosphorverbindungen die Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes behinderten, sank nicht nur die Glasübergangstemperatur mit steigendem Phosphorgehalt. Durch die geringere Quervernetzung erhöhte sich die Brennbarkeit des Polymermaterials, was zu sinkenden LOI-Werten führte. Mit steigenden Flammenschutzmittelkonzentrationen nahm der LOI-Wert wieder zu. Hier zeigt sich, dass die eingesetzten Phosphorverbindungen einen flammhemmenden Effekt besaßen, da trotz weiterer Abnahme des Vernetzungsgrades die Entflammbarkeit des Polymers abnahm.

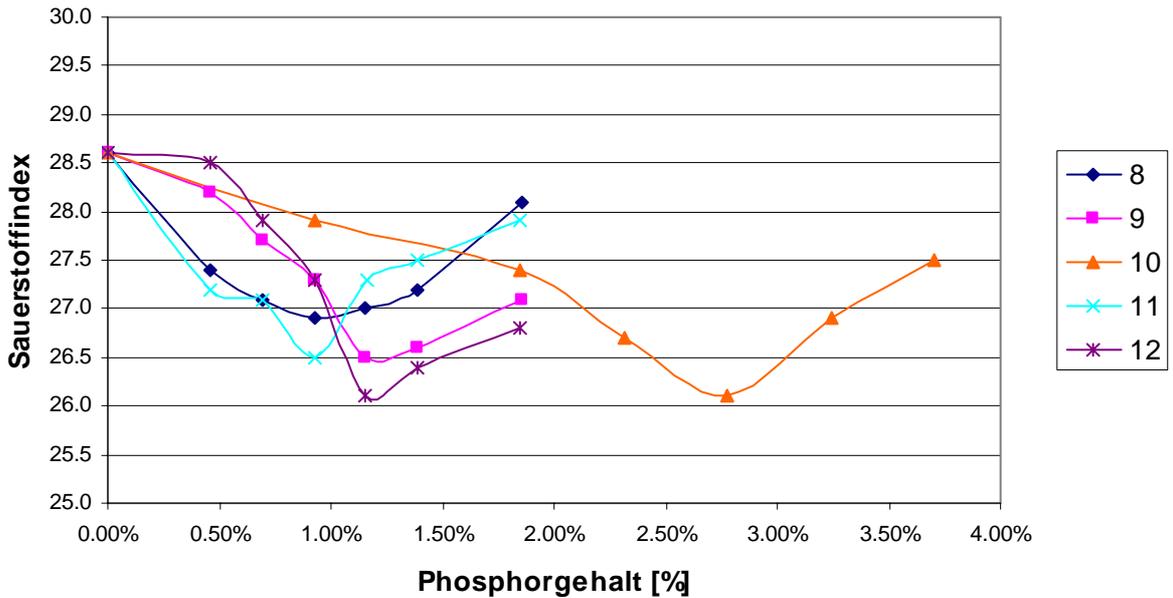


Abb. 30: Graphische Darstellung des Verlaufs der Sauerstoffindices mit steigendem Phosphorgehalt für die Polymererien, basierend auf DICY/Fenuron-gehärteten Präformulierungen aus DEN 438 und **8, 9, 10, 11** und **12**.

Man erkennt aus Abb. 30, dass das LOI-Maximum bei den Polymeren basierend auf den Präformulierungen aus DEN 438 und den Phosphaten **9** und **12** um ca. einen Prozentpunkt niedriger lag, als bei den entsprechenden phosphithaltigen Polymeren. Obwohl nach den Elektronegativitäten nach Allred und Rochow¹⁰¹, sich die Oxidationszahlen der untersuchten Phosphite (**8, 10** und **11**) denen der Phosphate (**9** und **12**) gleichen, unterscheiden sie sich in der chemischen Umgebung des Phosphoratoms. Die Phosphoratomme in Phosphaten sind von vier Sauerstoffatomen umgeben, während die in Phosphiten nur von drei Sauerstoffatomen und einem Wasserstoffatom, bzw. nach der Präformulierungsreaktion von drei Sauerstoffatomen und einem Kohlenstoffatom umgeben sind. Die unterschiedlichen FlammSchutzeffekte von Phosphinaten, Phosphonaten und Phosphaten sind beschrieben.¹⁰² In diesen Studien wurde gezeigt, dass dieselbe Menge Phosphonate innerhalb der identischen Polymermatrix zu einem höheren LOI führte als die entsprechende Menge an Phosphat. Dieser Effekt wird auch bei den Polymeren mit Verbindung **8** und ihrer oxidierten Form **9**, bzw. **11** und **12** beobachtet, da bei den Polymeren mit den Phosphaten das Minimum einen Sauerstoffprozentpunkt niedriger lag. Allerdings bleibt festzuhalten, dass die LOI-Werte der Epoxidharzmassen, die **9** und **11** als FlammSchutzmittel enthielten, bei niedrigen Phosphorgehalten deutlich schneller sanken als dies bei den entsprechenden phosphathaltigen Duromeren der Fall war.

Epoxidharzmassen auf Basis von DEN 438 und Diethylphosphit (**10**) besaßen offensichtlich ein abweichendes Verhalten, da das Minimum der LOI-Werte hier erst bei ca. 2.5% Phosphor auftrat. Auch hier stieg der LOI mit höheren Phosphorkonzentrationen wieder an, erreichte aber bis 3.70% nicht den LOI des unmodifizierten, DICY/Fenuron gehärteten, DEN 438.

b) Härtung mit Diethyltoluoldiamin

Tab. 48: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **8** gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DEN 438 8		DETTA 80	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94	LOI
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	7 mm	
80.1%	179	80.1%	0.0%	19.9%	0.00%	226	V1	27.6
81.1%	191	78.0%	3.1%	18.9%	0.41%	n.d.	n.k.	26.7
81.5%	196	76.9%	4.6%	18.5%	0.61%	189	n.k.	26.1
82.5%	210	76.3%	6.2%	17.5%	0.82%	181	n.k.	25.8
82.9%	215	75.0%	7.8%	17.2%	1.04%	172	n.k.	25.6
83.7%	228	74.2%	9.5%	16.3%	1.25%	159	n.k.	25.7
84.7%	247	71.9%	12.8%	15.3%	1.69%	147	n.k.	26.1

Tab. 49: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **9** gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DEN 438 9		DETTA 80	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94	LOI
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	7 mm	
80.1%	179	80.1%	0.0%	19.9%	0.00%	226	V1	27.6
81.3%	194	78.0%	3.3%	18.7%	0.41%	192	n.k.	27.1
81.8%	200	76.8%	4.9%	18.2%	0.61%	185	n.k.	26.8
82.4%	209	75.8%	6.6%	17.6%	0.82%	179	n.k.	26.4
83.2%	221	74.8%	8.4%	16.8%	1.04%	171	n.k.	25.9
83.7%	229	73.6%	10.1%	16.3%	1.26%	n.d.	n.k.	26.1
84.9%	251	71.2%	13.7%	15.1%	1.70%	148	n.k.	26.2

Tab. 50: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **10** gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DEN 438 10		DETTA 80	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94	LOI
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	7 mm	
80.1%	179	80.1%	0.0%	19.9%	0.00%	226	V1	27.6
81.5%	196	77.9%	3.6%	18.5%	0.81%	197	n.k.	22.1
82.7%	213	75.3%	7.4%	17.3%	1.65%	183	n.k.	23.0
83.5%	226	74.2%	9.3%	16.5%	2.09%	171	n.k.	23.7
83.9%	232	72.7%	11.2%	16.1%	2.52%	161	n.k.	24.1
84.8%	249	71.6%	13.2%	15.2%	2.97%	n.d.	n.k.	24.6
85.8%	268	70.5%	15.3%	14.3%	3.43%	143	n.k.	26.1

Tab. 51: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **11** gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DEN 438 11		DETTA 80	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94	LOI
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	7 mm	
80.1%	179	80.1%	0.0%	19.9%	0.00%	226	V1	27.6
80.7%	186	78.7%	2.0%	19.3%	0.40%	209	n.k.	27.4
81.3%	193	78.3%	3.0%	18.8%	0.61%	199	n.k.	26.3
81.6%	198	77.7%	3.9%	18.4%	0.82%	195	n.k.	25.9
82.2%	205	77.2%	5.0%	17.9%	1.03%	186	n.k.	25.8
82.4%	209	76.4%	6.0%	17.6%	1.24%	175	n.k.	26.1
83.2%	221	75.2%	8.1%	16.8%	1.66%	171	n.k.	26.9

Tab. 52: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **12** gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DEN 438 12		DETTA 80	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94	LOI
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	7 mm	
80.1%	179	80.1%	0.0%	19.9%	0.00%	226	V1	27.6
80.9%	188	78.7%	2.2%	19.2%	0.40%	192	n.k.	27.1
81.3%	194	78.1%	3.3%	18.7%	0.61%	193	n.k.	26.5
81.3%	193	76.9%	4.4%	18.8%	0.81%	182	n.k.	26.3
82.2%	205	76.7%	5.5%	17.9%	1.03%	181	n.k.	26.1
82.3%	207	75.7%	6.6%	17.7%	1.23%	171	n.k.	26.2
83.1%	219	74.2%	8.9%	16.9%	1.66%	149	n.k.	27.0

Tab. 53: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **13** gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DEN 438 13		DETTA 80	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	7 mm
80.1%	179	80.1%	0.0%	19.9%	0.00%	226	V1
81.1%	191	78.1%	3.0%	18.9%	0.41%	211	n.k.
82.2%	206	76.2%	6.0%	17.8%	0.82%	202	n.k.
83.0%	218	74.0%	9.1%	17.0%	1.25%	194	n.k.
84.0%	233	71.7%	12.2%	16.0%	1.68%	186	n.k.
84.7%	247	69.3%	15.4%	15.3%	2.12%	n.d.	n.k.
86.2%	277	67.3%	18.8%	13.9%	2.58%	n.d.	n.k.

Tab. 54: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **14** gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DEN 438 14		DETTA 80	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	7 mm
80.1%	179	80.1%	0.0%	19.9%	0.00%	226	V1
81.3%	194	78.2%	3.2%	18.7%	0.41%	208	n.k.
82.4%	209	76.0%	6.4%	17.6%	0.82%	197	n.k.
83.0%	217	73.3%	9.7%	17.0%	1.24%	183	n.k.
84.1%	236	71.0%	13.1%	15.9%	1.68%	174	n.k.
85.3%	258	68.6%	16.6%	14.7%	2.13%	167	n.k.
86.3%	281	66.1%	20.2%	13.7%	2.59%	151	n.k.

Das unmodifizierte DEN 438, gehärtet durch Polyaddition mit DETDA 80, erreichte bei einer Probenkörperstärke von (7 ± 1) mm die UL 94 V1 Klassifizierung. Durch die Modifizierung dieses Epoxidharzes mit den Phosphorverbindungen, die nicht auf **1** basierten, konnte nach der Härtung mit DETDA 80 diese Klassifizierung nicht mehr erreicht werden.

Betrachtet man die Sauerstoffindices der Polymere, dargestellt durch die Polyaddition obiger Präpolymere mit DETDA 80, so ist ersichtlich, dass auch bei Verwendung dieses Härter die Sauerstoffindices der Polymere bei geringen Phosphorkonzentrationen sanken. Das Minimum lag hier bei allen untersuchten Polymeren bei ca. 1.0% Phosphor. Befand sich Verbindung **10** im Polymernetzwerk, so sank der LOI um mehr als 5 Prozentpunkte. In allen untersuchten Serien stieg der LOI bei höheren Phosphorkonzentrationen wieder an, erreichte aber innerhalb der untersuchten Flammenschutzmittelgehalte in keinem Falle den Ausgangswert (unmodifiziertes DEN 438, gehärtet mit DETDA 80: LOI 27.6). Bei Verwendung von DETDA 80 konnte bei den Sauerstoffindices kein signifikanter Trend bezüglich der chemischen Umgebung des Phosphoratoms innerhalb des Flammenschutzmittels erkannt werden.

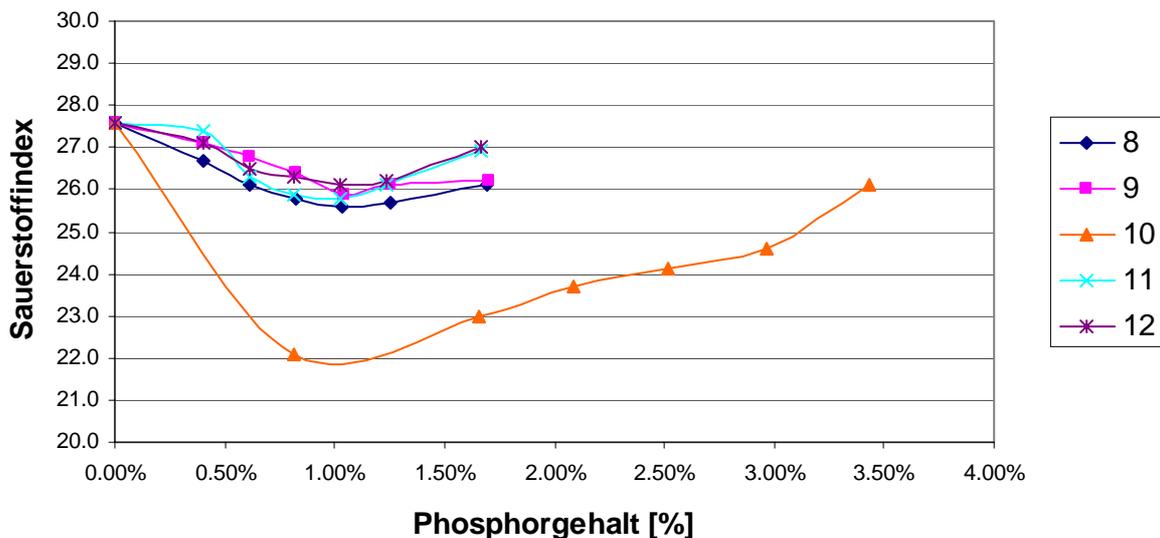


Abb. 31: Graphische Darstellung des Verlaufes der Sauerstoffindices mit steigendem Phosphorgehalt für die Polymererien, basierend auf DETDA 80-gehärteten Präformulierungen aus DEN 438 und **8, 9, 10, 11** und **12**.

c) Härtung mit Di(p-aminodiphenyl)ethan

Tab. 55: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **8** gehärtet mit DDM.

Präformulierung	EEW	DEN 438	8	DDM	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94	LOI
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	7 mm	
78.3%	179	78.3%	0.0%	21.7%	0.00%	218	n.k.	26.5
79.4%	191	76.4%	3.0%	20.6%	0.40%	191	n.k.	25.4
79.8%	196	75.3%	4.5%	20.2%	0.60%	187	n.k.	24.9
80.9%	210	74.8%	6.1%	19.1%	0.81%	180	n.k.	24.3
81.3%	215	73.6%	7.7%	18.7%	1.02%	175	n.k.	23.4
82.2%	228	72.8%	9.3%	17.9%	1.23%	171	n.k.	24.8
83.3%	247	70.7%	12.6%	16.7%	1.67%	159	n.k.	26.1

Tab. 56: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **9** gehärtet mit DDM.

Präformulierung	EEW	DEN 438	9	DDM	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94	LOI
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	7 mm	
78.3%	179	78.3%	0.0%	21.7%	0.00%	218	n.k.	26.5
79.7%	194	76.4%	3.2%	20.3%	0.40%	192	n.k.	26.1
80.2%	200	75.3%	4.8%	19.9%	0.60%	185	n.k.	25.5
80.9%	209	74.3%	6.5%	19.2%	0.81%	179	n.k.	24.2
81.7%	221	73.5%	8.2%	18.3%	1.02%	171	n.k.	25.8
82.2%	229	72.3%	9.9%	17.8%	1.23%	150	n.k.	26.4
83.5%	251	70.0%	13.5%	16.5%	1.67%	135	n.k.	27.3

Tab. 57: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **10** gehärtet mit DDM.

Präformulierung	EEW	DEN 438	10	DDM	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94	LOI
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	7 mm	
78.3%	179	78.3%	0.0%	21.7%	0.00%	218	n.k.	26.5
79.8%	196	76.3%	3.6%	20.2%	0.80%	n.d.	n.k.	23.2
81.1%	213	73.9%	7.2%	18.9%	1.62%	191	n.k.	23.8
82.0%	226	72.9%	9.1%	18.0%	2.05%	188	n.k.	24.5
82.4%	232	71.4%	11.0%	17.6%	2.47%	176	n.k.	25.1
83.4%	249	70.4%	13.0%	16.6%	2.92%	162	n.k.	25.6
84.4%	268	69.4%	15.0%	15.6%	3.38%	154	n.k.	25.9

Wurden Präformulierungen, basierend auf Epoxynovolak und den Verbindungen **8** oder **9**, mit DDM gehärtet, konnte bei Phosphorgehalten bis 1.67% keinerlei flammhemmende Wirkung im UL 94 Vertikalbrandtest festgestellt werden und kein derartiges Polymer erhielt eine Klassifizierung. Analog verhielten sich Polymere, die aus DDM-gehärteten Präpolymeren basierend auf DEN 438 und **10** bestanden, in diesem Brandtest, obwohl hier höhere Phosphorkonzentrationen herangezogen wurden.

Von diesen Serien wurden ebenfalls die Sauerstoffindices bestimmt. Abb. 32 gibt den Verlauf der Sauerstoffindices mit steigendem Phosphorgehalt wieder. Man erkennt, dass der LOI innerhalb der drei untersuchten Serien bei Phosphorgehalten kleiner 1.0% Phosphor in Abhängigkeit des verwendeten Flammenschutzmittels um zwei bis drei Prozentpunkte fiel, um dann mit zunehmenden Phosphorgehalten langsam wieder anzusteigen. Bemerkenswert ist, dass bei DDM-gehärteten Präpolymeren sich die Effektivität der verwendeten Phosphorpezies bezüglich ihrer chemischen Umgebung änderte. So erreichten Polymere basierend auf DEN 438, modifiziert mit **9** und polyaddiert an DDM, bei einem Phosphorgehalt von 1.67% einen LOI, der höher war als der des unmodifizierten DEN 438, gehärtet mit DDM. Polymere, die das entsprechende Phosphonat **8** enthielten, besaßen bei diesem Phosphorgehalt von 1.67% einen LOI von 26.1 und erreichten somit nicht mehr den LOI des unmodifizierten und DDM gehärteten DEN 438 (LOI = 26.5).

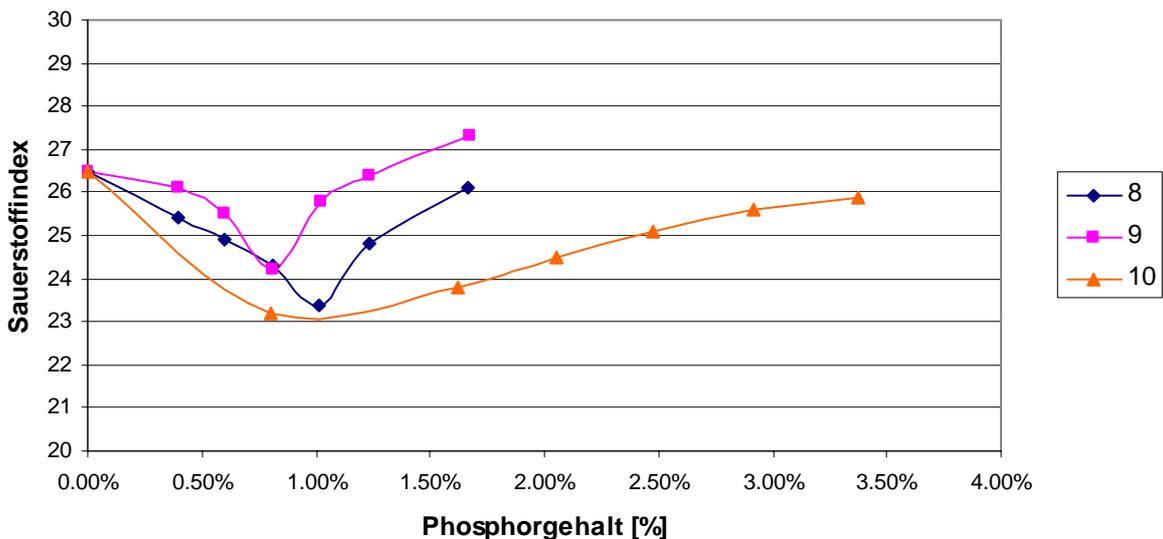


Abb. 32: Graphische Darstellung der Verläufe der Sauerstoffindices mit steigendem Phosphorgehalt für die Polymererien, basierend auf DDM gehärteten Präformulierungen aus DEN 438 und **8, 9, 10, 11** und **12**.

d) Härtung mit Bis(p-aminocyclohexyl)methan

Tab. 58: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **8** gehärtet mit PACM.

Präformulierung	EEW	DEN 438 8		PACM	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94	LOI
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	7 mm	
77.3%	179	77.3%	0.0%	22.7%	0.00%	203	n.k	22.0
78.4%	191	75.5%	3.0%	21.6%	0.39%	n.d.	n.k	21.4
78.9%	196	74.4%	4.5%	21.1%	0.59%	188	n.k	20.4
80.0%	210	73.9%	6.0%	20.0%	0.80%	181	n.k	19.8
80.4%	215	72.8%	7.6%	19.6%	1.00%	171	n.k	19.9
81.3%	228	72.1%	9.2%	18.7%	1.22%	167	n.k	20.3
82.5%	247	70.0%	12.4%	17.5%	1.65%	n.d.	n.k	20.3

Tab. 59: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **9** gehärtet mit PACM.

Präformulierung	EEW	DEN 438 9		PACM	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94	LOI
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	7 mm	
77.3%	179	77.3%	0.0%	22.7%	0.00%	203	n.k	22.0
78.7%	194	75.7%	3.0%	21.3%	0.39%	193	n.k	20.8
79.2%	200	74.7%	4.5%	20.8%	0.59%	185	n.k	19.7
79.9%	209	73.9%	6.0%	20.1%	0.80%	183	n.k	19.4
80.8%	221	73.2%	7.6%	19.2%	1.01%	172	n.k	18.9
81.3%	229	72.1%	9.2%	18.7%	1.22%	161	n.k	18.7
82.7%	251	70.2%	12.5%	17.3%	1.65%	148	n.k	19.1

Tab. 60: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **10** gehärtet mit PACM.

Präformulierung	EEW	DEN 438 10		PACM	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94	LOI
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	7 mm	
77.3%	179	77.3%	0.0%	22.7%	0.00%	203	n.k.	22.0
78.9%	196	75.3%	3.5%	21.1%	0.79%	202	n.k.	19.2
80.2%	213	73.1%	7.1%	19.8%	1.60%	190	n.k.	18.5
81.1%	226	72.1%	9.0%	18.9%	2.03%	176	n.k.	18.1
81.5%	232	70.6%	10.9%	18.5%	2.45%	171	n.k.	18.6
82.6%	249	69.7%	12.9%	17.4%	2.89%	170	n.k.	19.2
83.6%	268	68.7%	14.9%	16.4%	3.34%	163	n.k.	19.9

Tab. 61: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **11** gehärtet mit PACM.

Präformulierung	EEW	DEN 438	11	PACM	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94	LOI
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	7 mm	
77.3%	179	77.3%	0.0%	22.7%	0.00%	203	n.k.	22.0
78.0%	186	76.1%	1.9%	22.0%	0.39%	172	n.k.	21.8
78.6%	193	75.7%	2.9%	21.4%	0.59%	n.d.	n.k.	21.3
79.0%	198	75.2%	3.8%	21.0%	0.79%	172	n.k.	19.9
79.6%	205	74.8%	4.8%	20.4%	1.00%	168	n.k.	19.9
79.9%	209	74.1%	5.8%	20.1%	1.20%	162	n.k.	20.4
80.8%	221	73.0%	7.8%	19.2%	1.62%	n.d.	n.k.	20.9

Tab. 62: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **12** gehärtet mit PACM.

Präformulierung	EEW	DEN 438	12	PACM	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94	LOI
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	7 mm	
77.3%	179	77.3%	0.0%	22.7%	0.00%	203	n.k.	22.0
78.2%	188	76.1%	2.1%	21.8%	0.39%	182	n.k.	21.5
78.7%	194	75.5%	3.2%	21.3%	0.59%	172	n.k.	20.8
78.6%	193	74.4%	4.2%	21.4%	0.79%	171	n.k.	20.5
79.6%	205	74.3%	5.3%	20.4%	0.99%	n.d.	n.k.	20.7
79.8%	207	73.3%	6.4%	20.2%	1.20%	167	n.k.	21.1
80.7%	219	72.0%	8.6%	19.4%	1.61%	165	n.k.	21.4

Tab. 63: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **13** gehärtet mit PACM.

Präformulierung	EEW	DEN 438	13	PACM	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	7 mm
77.3%	179	77.3%	0.0%	22.7%	0.00%	203	n.k.
78.4%	191	75.6%	2.8%	21.6%	0.38%	189	n.k.
79.7%	206	74.2%	5.4%	20.4%	0.74%	n.d.	n.k.
80.6%	218	72.5%	7.9%	19.6%	1.09%	n.d.	n.k.
81.6%	233	70.9%	10.3%	18.7%	1.42%	166	n.k.
82.5%	247	69.3%	12.6%	18.0%	1.73%	n.d.	n.k.
84.1%	277	68.4%	15.0%	16.6%	2.05%	142	n.k.

Tab. 64: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **14** gehärtet mit PACM.

Präformulierung	EEW	DEN 438	14	PACM	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC)	
77.3%	179	77.3%	0.0%	22.7%	0.00%	203	n.k.
78.7%	194	75.6%	3.1%	21.3%	0.39%	195	n.k.
79.9%	209	73.7%	6.2%	20.1%	0.80%	184	n.k.
80.5%	217	71.1%	9.4%	19.5%	1.21%	179	n.k.
81.8%	236	69.0%	12.8%	18.2%	1.64%	173	n.k.
83.1%	258	66.9%	16.2%	16.9%	2.08%	167	n.k.
84.3%	281	64.5%	19.7%	15.8%	2.53%	157	n.k.

Die beschriebenen Präpolymere wurden ebenso mit dem Härter PACM zur Reaktion gebracht. Da es sich hierbei um ein aliphatisches Diamin handelt, verbrannten Polymere basierend auf diesem Härter und unmodifiziertem DEN 438 ohne selbst zu erlöschen. Dies entsprach den Erwartungen, da Präformulierungen, die mit dem aromatischen Amin DDM gehärtet wurden, ebenfalls bei vergleichbaren Flammschutzmittelgehalten keine Klassifizierung erreichten (Tab. 55 bis 57). Sie erhielten somit keine Klassifizierung gemäß dem UL 94 Test und besaßen einen Sauerstoffindex von nur 22.0. Verwendete man **1** und seine Derivate, um den Epoxynovolak DEN 438 zu modifizieren und anschließend mit PACM zu härten, so waren Phosphorgehalte von ca. 1.6% notwendig, um die Kriterien für die V0 Klassifizierung zu erfüllen.

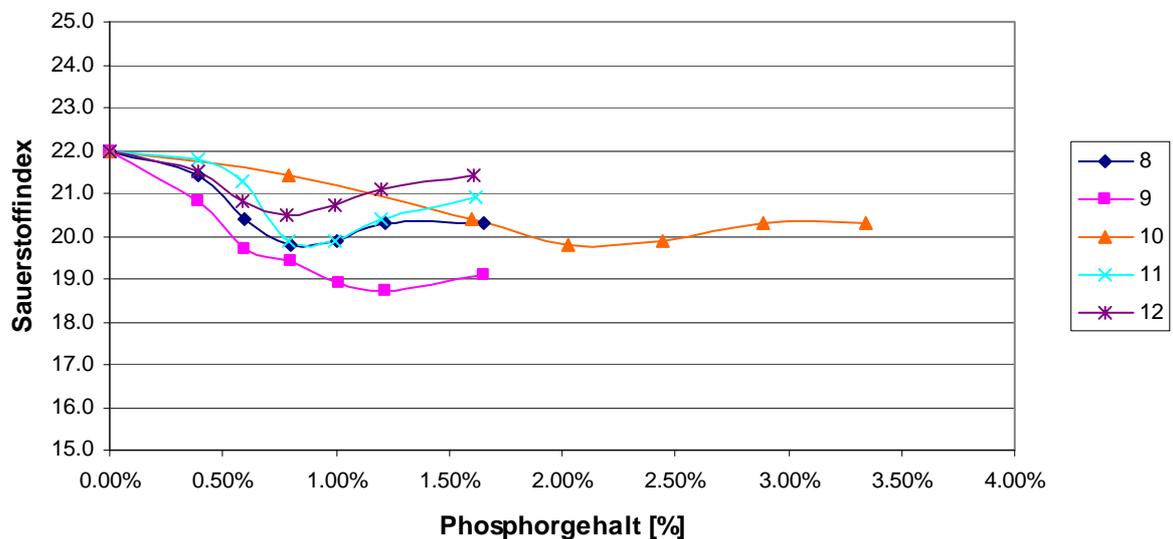


Abb. 33: Graphische Darstellung des Verlaufes der Sauerstoffindices mit steigendem Phosphorgehalt für die Polymererien, basierend auf PACM gehärteten Präformulierungen aus DEN 438 und **8, 9, 10, 11** und **12**.

Abb. 33 zeigt für Polymere, die auf PACM-gehärteten Präpolymeren aus **8, 9, 10, 11** und **12**, sowie DEN 438 basierten, die Abhängigkeit des LOI vom Phosphorgehalt. Man erkennt, dass die Inkorporation dieser Phosphorverbindungen wiederum zu einer Abnahme des LOI führte. Das LOI – Minimum der Polymere, die **10** enthielten, lag bei ca. 2.0%, während es bei den anderen kovalent gebundenen Additiven bei ca. 0.8% bis 1.2% lag. Der zuvor diskutierte Unterschied zwischen eingebundenen Phosphaten und Phosphonaten konnte bei diesem Härterssystem nicht eindeutig bestätigt werden. So scheint zwar das Phosphonat **8** deutlich effektiver als das entsprechende Phosphat **9** zu sein, aber Polymere, die das Phosphonat **11**

enthielten hatten bei Phosphorkonzentrationen über 1.0% einen geringeren LOI, als Polymere die **12** enthielten.

3.1.3.4. Charakterisierung der Glasübergangstemperaturen

Von den in Kapitel 3.1.3.3. beschriebenen Epoxidharzmassen wurden die Glasübergangstemperaturen mittels DSC bestimmt. Wie man Tab. 34 bis Tab. 64 entnehmen kann sinken die Glasübergangstemperaturen mit steigendem Flammschutzmittel- bzw. Phosphorgehalt. Ursache hierfür war die in Kapitel 3.1.1.5. diskutierte Reduzierung der Epoxidharzgruppen durch die Addition einer P – H-aktiven Verbindung an einen Oxiranring. Dies führte zu einer niedrigeren Vernetzungsdichte und somit zu niedrigeren Glasübergangstemperaturen.

Abb. 34 zeigt exemplarisch die lineare Abhängigkeit der Glasübergangstemperaturen von steigendem Phosphorgehalt für Epoxidharzmassen aus Präpolymeren aus DEN 438 und **10**, polyaddiert mit diversen Härtern. Man erkennt, dass die Glasübergangstemperatur innerhalb dieser Phosphorkonzentrationen linear fiel. Tab. 65 gibt die Steigungen der Ausgleichsgeraden an. Diese wurden mittels MS EXCEL 2002 ermittelt. Diese lineare Abhängigkeit wurde nur für geringe Phosphorkonzentrationen (0.0 – 4.0%) festgestellt.

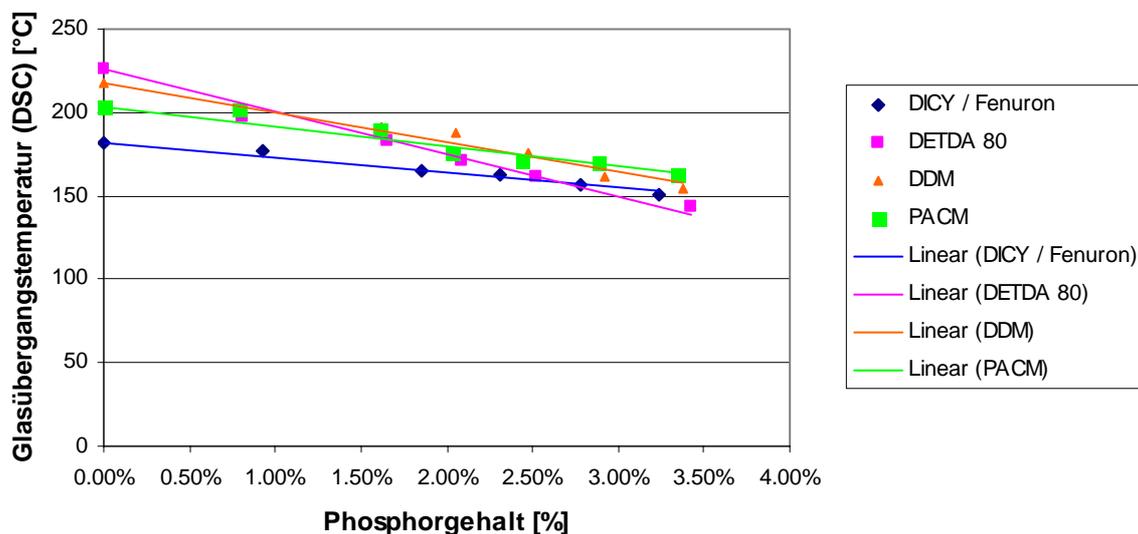


Abb. 34: Graphische Darstellung der Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Phosphorgehalt für die Polymereris, basierend auf DEN 438 und **10**, gehärtet mit DICY/Fenuron, DETDA 80, DDM und PACM.

Tab. 65: Zusammenstellung der linearen Regressionen der Polymererien basierend auf Präformulierungen mit den Flammschutzmittel **8, 9, 10, 11, 12, 13** und **14**.

DEN 438 modifiziert mit	Härter			
	DICY / Fenuron	DETA 80	DDM	PACM
8	$T_g = 182^\circ\text{C} - 16^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]^a$	$T_g = 226^\circ\text{C} - 51^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	$T_g = 218^\circ\text{C} - 40^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	$T_g = 203^\circ\text{C} - 29^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$
9	$T_g = 182^\circ\text{C} - 22^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	$T_g = 226^\circ\text{C} - 52^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	$T_g = 218^\circ\text{C} - 51^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	$T_g = 203^\circ\text{C} - 32^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$
10	$T_g = 182^\circ\text{C} - 9^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	$T_g = 226^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	$T_g = 218^\circ\text{C} - 18^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	$T_g = 203^\circ\text{C} - 12^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$
11	$T_g = 182^\circ\text{C} - 17^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	$T_g = 226^\circ\text{C} - 37^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	-	$T_g = 203^\circ\text{C} - 38^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$
12	$T_g = 182^\circ\text{C} - 11^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	$T_g = 226^\circ\text{C} - 48^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	-	$T_g = 203^\circ\text{C} - 30^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$
13	$T_g = 182^\circ\text{C} - 12^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	$T_g = 226^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	-	$T_g = 203^\circ\text{C} - 29^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$
14	$T_g = 182^\circ\text{C} - 14^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	$T_g = 226^\circ\text{C} - 30^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$	-	$T_g = 203^\circ\text{C} - 18^\circ\text{C \%}^{-1} [\%P]$

^a Formel zur Berechnung der Glasübergangstemperatur; mit T_g = Glasübergangstemperatur, [%P] = Phosphorgehalt in %.

3.1.3.5. Zusammenfassung

Es wurden verschiedene P – H-aktive Verbindungen in Analogie zu den **1**-haltigen Flammschutzmitteln an Epoxynovolak addiert. Diese Präpolymere wurden mit verschiedenen Härtersystemen zu flammgeschützten Duromeren ausgehärtet. Keines der dargestellten Polymere erreichte in den angegebenen Verarbeitungsgrenzen eine UL 94 V0 Klassifizierung. Der Verlauf des Sauerstoffindexes innerhalb einer Serie mit steigendem Phosphorgehalt zeigte sogar, dass die Polymere mit geringen Phosphorgehalten (>2.0%) leichter entflammbar waren, als unmodifiziertes Basisharz (DEN 438). Dies wurde auf die geringere Vernetzungsdichte der Polymere mit steigendem Phosphorgehalt zurückgeführt. Bei Epoxidharzmassen mit höheren Phosphorgehalten stieg der LOI üblicherweise wieder an, erreichte aber fast nie den Vergleichswert der Blindprobe.

Die Glasübergangstemperaturen der Polymere basierend auf Präformulierungen aus DEN 438 und diesen Phosphorverbindungen zeigten das erwartete Verhalten für monofunktionelle, reaktive Additive. Durch die Reaktion der Phosphorverbindungen mit den Epoxidgruppen, wird der Gehalt letzterer in den Präpolymeren gesenkt und entsprechend führte das zu niedrigeren Vernetzungsdichten in den ausgehärteten Polymeren.

In Kapitel 3.4. werden Versuche beschrieben, die eine Erklärung das unterschiedliche Brandverhalten der phosphor-modifizierten Epoxidharzmassen geben.

3.2. Epoxidharzsysteme auf Basis von Präformulierungen mit difunktionellen, reaktiven, phosphorhaltigen Flammschutzmitteln

3.2.1. Difunktionelle, reaktive, phosphorhaltige Flammschutzmittel auf der Basis von Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid

3.2.1.1. Übersicht

Neben den monofunktionellen phosphorhaltigen Flammschutzmitteln, die in Kapitel 3.1. beschrieben wurden, waren auch difunktionelle Flammschutzmittel, die zur Präformulierung geeignet waren, Gegenstand der Untersuchung. Das bekannteste difunktionale und im asiatischen Raum großtechnisch produzierte Flammschutzmittel für Epoxidharzmassen in der Leiterplattenindustrie auf Basis von Verbindung **1** ist 2-(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-yl)-benzen-1,4-diol (**15**), das Addukt von **1** an Benzochinon.¹⁰³⁻¹⁰⁵ Analog dazu ist das Addukt von Verbindung **1** an Naphthochinon (**16**) beschrieben.^{105,106} Diese Systeme repräsentieren den Stand der Technik und daher werden in den folgenden Ausführungen Epoxidharzmassen, die **15** enthalten, als Vergleichssysteme herangezogen.

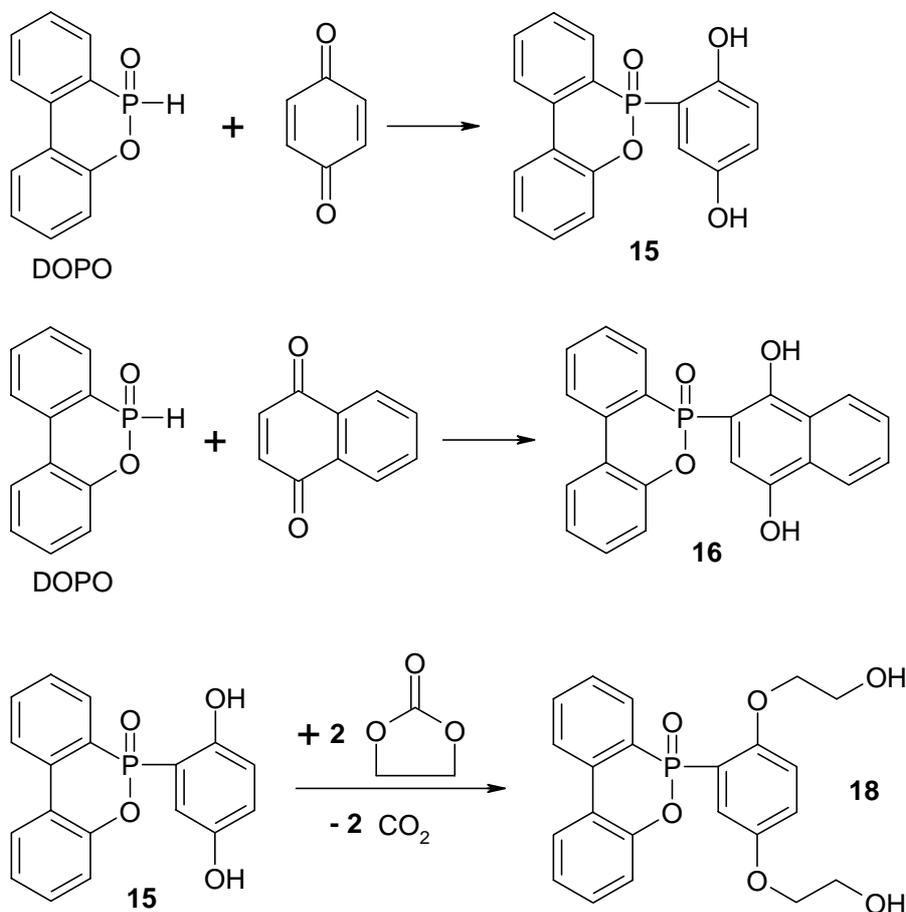


Abb. 35: Schematische Darstellung der Synthesen der Flammschutzmittel **15**, **16** und **18**.

Neben diesen beiden Flammschutzmitteln wurden auch weitere bekannte Phosphorverbindungen in Epoxidharze eingebracht. So wurde auch das Addukt aus Verbindung **1** und Itaconsäure (**17**)^{107,108} und der Glykolether des Adduktes von Verbindung **1** an Benzochinon (**18**)^{109,110} untersucht. Darüber hinaus wurden erstmalig das Diaddukt von Verbindung **1** an Terephthaldialdehyd (**19**)¹¹¹ und das Diaddukt von Verbindung **1** an Glyoxal (**20**) zur Synthese von Präpolymeren verwendet. Abb. 35 und 36 geben die Synthesewege der verwendeten Flammschutzmittel **15**, **16**, **18**, **19** und **20** wieder, während die genauen Synthesevorschriften Kap. 5 entnommen werden können.

Benzochinon und Naphthochinon reagieren in einer sehr exothermen Reaktion in fast allen organischen Lösungsmitteln mit **1**. Die Produkte **15** und **16** fallen entweder direkt oder nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels aus der Reaktionsmischung aus. **15** kann durch die Veretherung mit Ethylencarbonat zu dem entsprechenden Diglykolether umgesetzt werden (**18**).

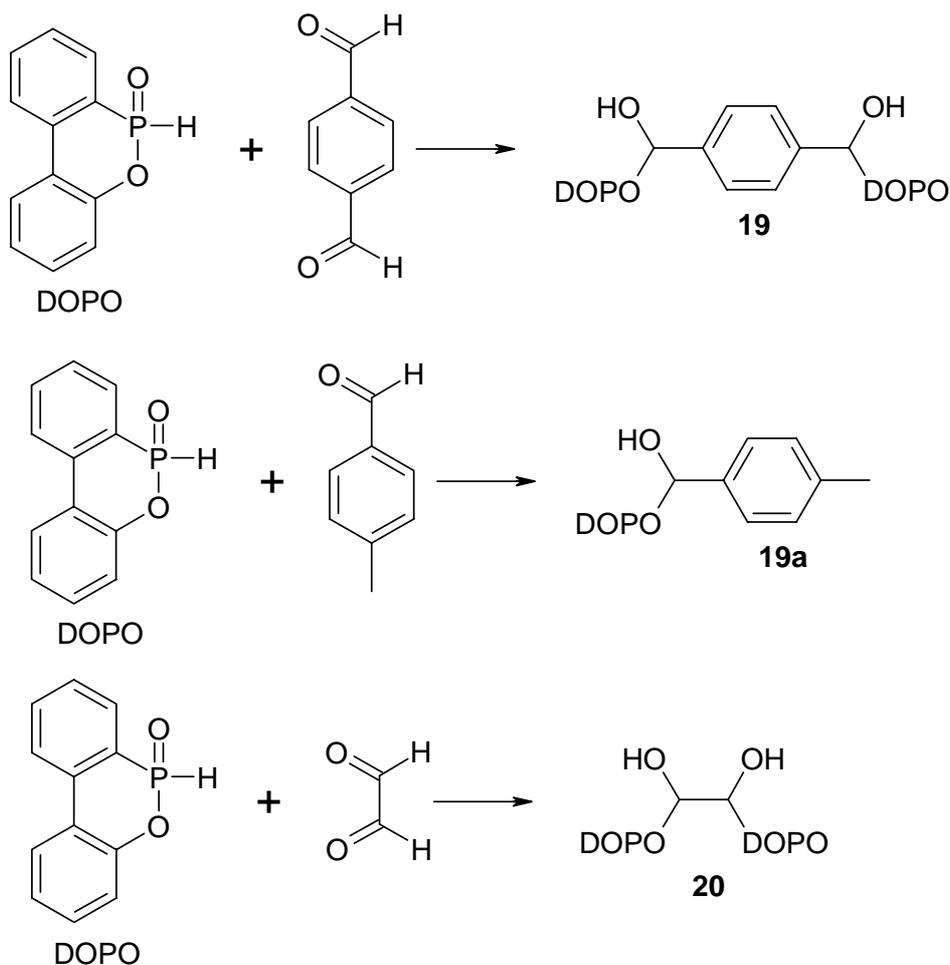


Abb. 36: Schematische Darstellung der Synthesen der Flammschutzmittel **19** und **20**, sowie der Modells substanz **19a**.

Um die Struktur des Adduktes von Verbindung **1** an Terephthaldialdehyd (**19**) einwandfrei zu klären, wurde **1** an p-Tolylaldehyd addiert (**19a**) und diese Modellsubstanz mittels Röntgenbeugung charakterisiert. Abb. 37 zeigt die Molekülansicht, die Kristalldaten sind dem Anhang zu entnehmen. Man erkennt, dass durch die Addition des P – H-aktiven Flammschutzmittels eine Hydroxyfunktion gebildet wurde.

Ähnliche Bindungsverhältnisse zeigten sich bei Verbindung **3**, dem Addukt von **1** an Formaldehyd.

Auf Grund der vergleichbaren NMR-Spektren kann man davon ausgehen, dass **19** in den Bindungsverhältnissen **19a** entsprach.

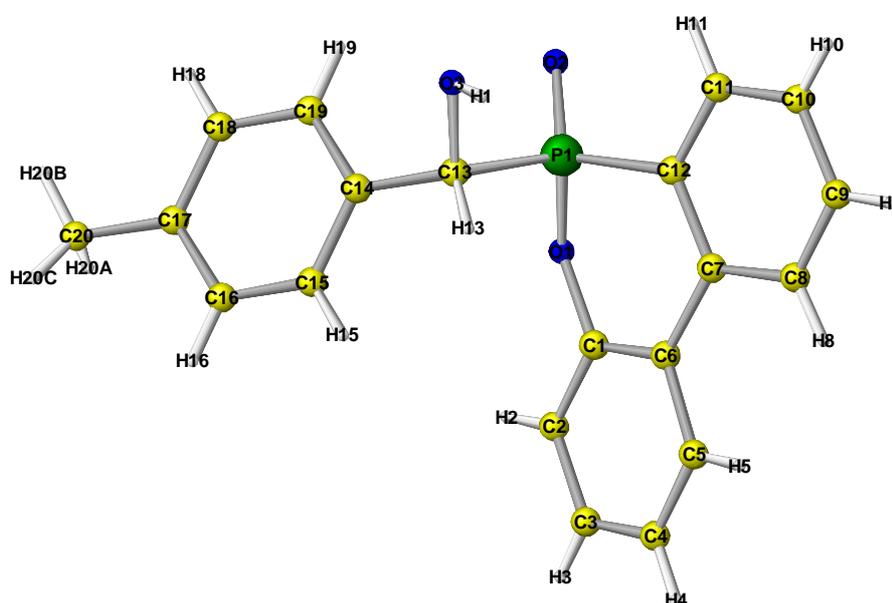


Abb. 37: Ansicht der Molekülstruktur von **19a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: P(1)-C(12) 1.7748, P(1)-O(2) 1.4769, P(1)-O(1) 1.6011, C(1)-O(1) 1.3936, P(1)-C(13) 1.8267, C(13)-H(13) 0.9541, C(13)-O(3) 1.4235, O(3)-H(1) 0.8370, C(13)-C(14) 1.5096; ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(2)-P(1)-C(13) 112.87, O(3)-C(13)-H(13) 110.1, C(13)-O(3)-H(1) 105.7, P(1)-C(13)-C(14) 112.10.

3.2.1.2. Darstellung von Präformulierungen

Durch die Wirkung eines geeigneten Katalysator (0.1 – 1.0%), wie z. B. Triethanolamin oder Triphenylphosphin, konnten Verbindungen mit Hydroxy- oder Carbonsäuregruppen mit Epoxidgruppen zur Reaktion gebracht werden. Difunktionelle Phosphorverbindungen können auf diese Weise an zwei Epoxidharzmoleküle gebunden werden und diese somit verbrücken.

Abb. 38 zeigt schematisch Präpolymere auf Basis bifunktioneller Flammschutzmittel und DGEBA oder Epoxynovolak.^{103-105,107}

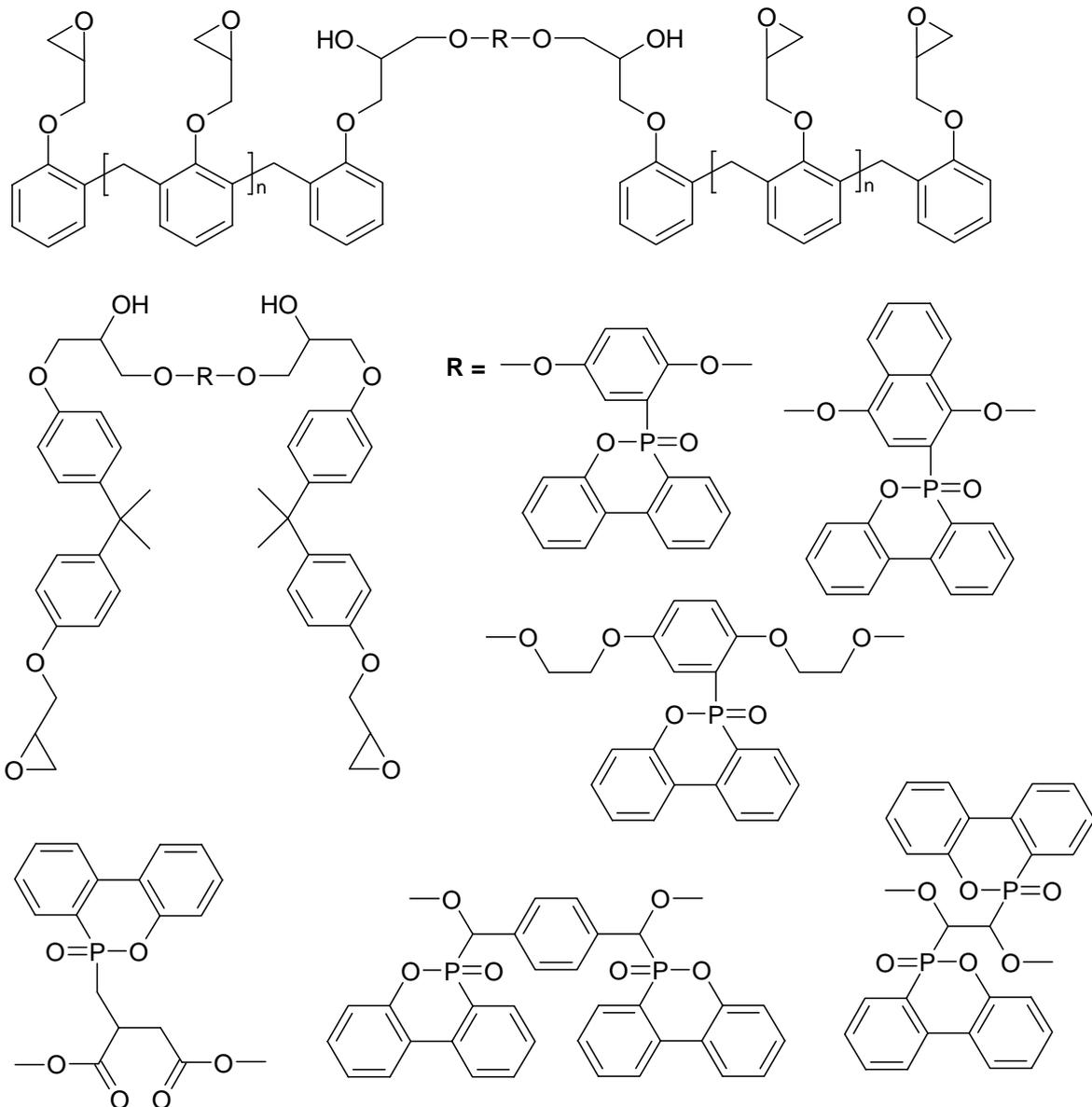


Abb. 38: Schematische Darstellung von Präpolymeren aus DGEBA und DEN 438 und bifunktionellen hydroxy- und carboxyterminierten Flammschutzmitteln ($n = 1.6$).

Der Einsatz difunktioneller Flammschutzmittel ermöglichte, dass jeweils eine Epoxidgruppe von zwei Epoxidharzmolekülen mit den Hydroxy- bzw. Carbonsäuregruppen des Flammschutzmittels reagieren konnten. Dadurch entstanden immer Präpolymermoleküle mit mehreren Oxiranringen. Im Gegensatz zu Präpolymeren auf Basis von monofunktionellen Flammschutzmitteln bildeten sich bei Verwendung von DGEBA als Basisharz keine

monofunktionellen Präpolymermoleküle, die zu schlechter Vernetzung führten. Tab. 66 bis 71 sind die Zusammensetzungen, sowie die titrierten und rechnerischen EEWs der Präformulierungen auf Basis von DEN 438 zu entnehmen.

Tab. 66: Übersicht über die dargestellten Präformulierungen basierend auf DEN 438 und **15**.

DEN 438		15		Triphenylphosphin		Phosphorgehalt	Flammschutzmittelgehalt	EEW titriert	EEW berechnet
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[% P]	[%]	[g]	[g]
100.0	100.0%	0.0	0.0%	0.0	0.00%	0.00%	0.0%	179	179
100.0	94.7%	5.5	5.2%	0.1	0.10%	0.50%	5.2%	214	201
100.0	92.1%	8.5	7.8%	0.1	0.10%	0.75%	7.8%	238	215
100.0	89.5%	11.7	10.4%	0.1	0.10%	1.00%	10.4%	260	230
100.0	86.8%	15.0	13.1%	0.1	0.10%	1.25%	13.1%	274	247
100.0	84.2%	18.6	15.7%	0.1	0.10%	1.50%	15.7%	304	267

Tab. 67: Übersicht über die dargestellten Präformulierungen basierend auf DEN 438 und **16**.

DEN 438		16		Triethanolamin		Phosphorgehalt	Flammschutzmittelgehalt	EEW titriert	EEW berechnet
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[%]	[%]	[g]	[g]
100.0	100.0%	0.00	0.0%	0.0	0.0%	0.00%	0.0%	179	179
100.0	93.9%	6.42	6.0%	0.1	0.1%	0.50%	6.0%	219	203
100.0	90.9%	9.95	9.0%	0.1	0.1%	0.75%	9.1%	242	218
100.0	87.8%	13.72	12.1%	0.1	0.1%	1.00%	12.1%	267	235
100.0	84.8%	17.76	15.1%	0.1	0.1%	1.25%	15.1%	288	254
100.0	81.8%	22.10	18.1%	0.1	0.1%	1.50%	18.1%	316	277

Tab. 68: Übersicht über die dargestellten Präformulierungen basierend auf DEN 438 und **17**.

DEN 438		17		Triethanolamin		Phosphorgehalt	Flammschutzmittelgehalt	EEW titriert	EEW berechnet
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[%]	[%]	[g]	[g]
100.0	100.0%	0	0.0%	0	0.0%	0.00%	0.0%	179	179
100.0	94.3%	5.9	5.6%	0.1	0.1%	0.50%	5.6%	204	202
100.0	88.7%	12.6	11.2%	0.1	0.1%	1.00%	11.2%	238	232
100.0	83.2%	20.1	16.7%	0.1	0.1%	1.50%	16.7%	281	272
100.0	77.6%	28.7	22.3%	0.1	0.1%	2.00%	22.3%	335	328
100.0	72.0%	38.7	27.9%	0.1	0.1%	2.50%	27.9%	429	414
100.0	66.5%	50.3	33.4%	0.2	0.1%	3.00%	33.5%	587	562

Tab. 69: Übersicht über die dargestellten Präformulierungen basierend auf DEN 438 und **18**.

DEN 438		18		Triethanolamin		Phosphorgehalt	Flammschutzmittelgehalt	EEW titriert	EEW berechnet
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[%]	[%]	[g]	[g]
100.0	100.0%	0.0	0.0%	0.0	0.0%	0.00%	0.0%	179	179
100.0	93.3%	7.1	6.6%	0.1	0.1%	0.50%	6.7%	223	205
100.0	89.9%	11.1	10.0%	0.1	0.1%	0.75%	10.0%	259	220
100.0	86.6%	15.3	13.3%	0.1	0.1%	1.00%	13.3%	274	238
100.0	83.3%	19.9	16.6%	0.1	0.1%	1.25%	16.6%	301	260
100.0	80.0%	24.9	19.9%	0.1	0.1%	1.50%	20.0%	336	286

Tab. 70: Übersicht über die dargestellten Präformulierungen basierend auf DEN 438 und **19**.

DEN 438		19		Triethanolamin		Phosphorgehalt	Flammschutzmittelgehalt	EEW titriert	EEW berechnet
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[%]	[%]	[g]	[g]
100.0	100.0%	0.00	0.0%	0.0	0.0%	0.00%	0.0%	179	179
100.0	95.3%	4.8	4.6%	0.1	0.1%	0.50%	4.6%	203	194
100.0	93.5%	6.8	6.4%	0.1	0.1%	0.70%	6.4%	206	200
100.0	92.6%	7.9	7.3%	0.1	0.1%	0.80%	7.3%	204	203
100.0	91.7%	9.0	8.2%	0.1	0.1%	0.90%	8.2%	214	207
100.0	90.8%	10.1	9.1%	0.1	0.1%	1.00%	9.1%	227	211
100.0	86.2%	15.9	13.7%	0.1	0.1%	1.50%	13.7%	230	231
100.0	81.7%	22.3	18.2%	0.1	0.1%	2.00%	18.3%	257	255
100.0	77.1%	29.6	22.8%	0.1	0.1%	2.50%	22.8%	264	286
100.0	72.5%	37.7	27.4%	0.1	0.1%	3.00%	27.4%	318	324

Tab. 71: Übersicht über die dargestellten Präformulierungen basierend auf DEN 438 und **20**.

DEN 438		20		Triethanolamin		Phosphorgehalt	Flammschutzmittelgehalt	EEW titriert	EEW berechnet
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[%]	[%]	[g]	[g]
100.0	100.0%	0.0	0.0%	0.0	0.0%	0.00%	0.0%	179	179
100.0	96.0%	4.1	3.9%	0.1	0.1%	0.50%	3.9%	189	192
100.0	94.0%	6.3	5.9%	0.1	0.1%	0.75%	5.9%	206	200
100.0	92.0%	8.6	7.9%	0.1	0.1%	1.00%	7.9%	211	208
100.0	90.0%	11.0	9.9%	0.1	0.1%	1.25%	9.9%	218	216
100.0	88.1%	13.4	11.8%	0.1	0.1%	1.49%	11.8%	235	225
100.0	84.1%	18.8	15.8%	0.1	0.1%	2.00%	15.8%	244	247

Die Tabellen 66, 67, 69 und 71 ist zu entnehmen, dass bei den verwendeten Flammschutzmitteln **15**, **16**, **18** und **20** bereits bei sehr geringen Flammschutzmittelgehalten die Verarbeitungsgrenze erreicht wurde, da die Präpolymere selbst bei 180 °C eine zu hohe Viskosität besaßen, um sie mit den verwendeten Härtern und den zugehörigen Beschleunigern formulieren zu können. Bei den Präformulierungen lag dieser Flammschutzmittelgehalt bei 15.7% (**15**), 18.1% (**16**), 20.0% (**18**) und 15.8% (**19**). Dies entsprach einem Phosphorgehalt

von 1.5% bei den Präpolymeren basierend auf DEN 438 und **15**, **16**, bzw. **18**. Einzig bei den Präpolymeren aus Epoxynovolak und **19** konnte ein Phosphorgehalt von 3.0% erreicht werden. Dies ist allerdings auf den mit 12.7% vergleichsweise hohen Phosphorgehalt der Phosphorverbindung **19** zurückzuführen.

Analog zu diesen Präformulierungen auf Basis von Epoxynovolak gelang es außerdem Präpolymere mit DGEBA (DER 331) als Basisharz darzustellen. Eine Übersicht über die dargestellten Serien mit **15** und **19** als Flammschutzmittel geben Tab. 72 bis Tab. 73.

Tab. 72: Übersicht über die dargestellten Präformulierungen basierend auf DGEBA und **15**.

DER 331		15		Triphenylphosphin		Phosphorgehalt	Flammschutzmittelgehalt	EEW titriert	EEW berechnet
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[% P]	[%]	[g]	[g]
100.0	100.0%	0.0	0.0%	0.0	0.00%	0.00%	0.0%	182	182
100.0	89.4%	11.7	10.5%	0.1	0.10%	1.00%	10.5%	237	234
100.0	79.0%	26.4	20.9%	0.1	0.10%	2.00%	20.9%	333	327
100.0	74.1%	34.9	25.8%	0.1	0.10%	2.47%	25.8%	419	404
100.0	68.6%	45.7	31.3%	0.1	0.10%	3.00%	31.3%	562	546

Tab. 73: Übersicht über die dargestellten Präformulierungen basierend auf DGEBA und **19**.

DER 331		19		Triethanolamin		Phosphorgehalt	Flammschutzmittelgehalt	EEW titriert	EEW berechnet
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[% P]	[%]	[g]	[g]
100.0	100.0%	0.0	0.0%	0.0	0.0%	0.00%	0.0%	182	182
100.0	90.7%	10.1	9.2%	0.1	0.1%	1.00%	9.2%	214	215
100.0	81.7%	22.3	18.2%	0.1	0.1%	2.00%	18.2%	267	260
100.0	77.1%	29.6	22.8%	0.1	0.1%	2.50%	22.8%	299	292
100.0	72.5%	37.7	27.4%	0.1	0.1%	3.00%	27.4%	341	331
100.0	68.0%	47.0	31.9%	0.1	0.1%	3.50%	31.9%	393	384
100.0	63.4%	57.5	36.5%	0.2	0.1%	4.00%	36.5%	472	455
100.0	54.3%	84.0	45.6%	0.2	0.1%	5.00%	45.6%	758	729

Wurde DGEBA als Basisharz herangezogen, um Präformulierungen mit den phosphorhaltigen Flammschutzmitteln **15** und **19** darzustellen, wurden höhere Phosphorgehalte erreicht, als mit DEN 438. So konnten Präpolymere aus DER 331 und **15** bis zu einem Phosphorgehalt von 3.00% aufgeschmolzen und verarbeitet werden, während entsprechende Präpolymere aus DEN 438 und **15** nur bis zu 1.50% aufschmelzbar waren ohne zu denaturieren.

Die Epoxidäquivalentgewichte der dargestellten Präformulierungen wurden berechnet und maßanalytisch bestimmt. Das EEW verhielt sich innerhalb der Serien analog zu den in Kap. 3.1. beschriebenen Präformulierungen und stieg mit zunehmendem Flammschutzmittelgehalt.

Auch wurden Hinweise auf die in Kap. 3.1.1.2. beschriebene Nebenreaktion (Homooligomerisierung) gefunden.

3.2.1.3. Charakterisierung des Brandverhaltens

Die dargestellten Präpolymere wurden mit den in Kapitel 5 beschriebenen Härtern gemischt („formuliert“) und anschließend polymerisiert. Durch die Härterzugabe verringerte sich jeweils der Phosphorgehalt der Präformulierung. Im folgenden Kapitel werden zuerst jeweils tabellarisch die genauen Zusammensetzungen der Reinharzplatten, die Ergebnisse der Flammstutztests und die Glasübergangstemperaturen präsentiert und anschließend diskutiert.

a) Härtung mit Dicyandiamid /Fenuron

Tab. 74: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **15** gehärtet mit DICY/Fenuron.

Präformulierung	EEW	DEN 438	15	DICY	Fenuron	Phosphor- gehalt	Glasübergangs- temperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm
92.6%	179	92.6%	0.0%	5.6%	1.9%	0.00%	182	n.k.
92.6%	214	87.8%	4.8%	5.6%	1.9%	0.46%	n.d.	n.k.
92.6%	238	85.3%	7.3%	5.6%	1.9%	0.69%	173	n.k.
92.6%	260	82.9%	9.7%	5.6%	1.9%	0.93%	169	n.k.
92.6%	274	80.5%	12.1%	5.6%	1.9%	1.16%	n.d.	n.k.
92.6%	304	78.1%	14.5%	5.6%	1.9%	1.39%	161	V0

Tab. 75: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **19** gehärtet mit DICY/Fenuron.

Präformulierung	EEW	DEN 438	19	DICY	Fenuron	Phosphor- gehalt	Glasübergangs- temperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm
92.6%	179	92.6%	0.0%	5.6%	1.9%	0.00%	182	n.k.
92.6%	203	88.4%	4.2%	5.6%	1.9%	0.46%	179	n.k.
92.6%	206	86.7%	5.9%	5.6%	1.9%	0.65%	n.d.	n.k.
92.6%	204	85.8%	6.8%	5.6%	1.9%	0.74%	167	n.k.
92.6%	214	85.0%	7.6%	5.6%	1.9%	0.83%	166	n.k.
92.6%	227	84.1%	8.5%	5.6%	1.9%	0.93%	n.d.	V0
92.6%	230	79.9%	12.7%	5.6%	1.9%	1.39%	n.d.	V0
92.6%	257	75.7%	16.9%	5.6%	1.9%	1.85%	158	V0
92.6%	264	71.5%	21.1%	5.6%	1.9%	2.31%	n.d.	V0
92.6%	318	67.2%	25.4%	5.6%	1.9%	2.78%	n.d.	V0

Tab. 76: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **20** gehärtet mit DICY/Fenuron.

Präformulierung	EEW	DEN 438	20	DICY	Fenuron	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm
92.6%	179	92.6%	0.0%	5.6%	1.9%	0.00%	182	n.k.
92.6%	189	88.9%	3.6%	5.6%	1.9%	0.46%	175	n.k.
92.6%	206	87.1%	5.5%	5.6%	1.9%	0.69%	172	n.k.
92.6%	211	85.3%	7.3%	5.6%	1.9%	0.93%	n.d.	V1
92.6%	218	83.4%	9.2%	5.6%	1.9%	1.16%	163	V1
92.6%	235	81.6%	10.9%	5.6%	1.9%	1.38%	158	V0
92.6%	244	77.9%	14.7%	5.6%	1.9%	1.85%	154	V0

DICY wird in Verbindung mit Harnstoffderivaten oder Imidazolen als Beschleuniger insbesondere für die Herstellung von Leiterplatten für die Elektro- und Elektronikindustrie herangezogen.² Im asiatischen Raum wurden Epoxidharzsysteme mit **15** als Flammenschutzmittel in diesem Industriezweig eingesetzt.¹¹²⁻¹¹⁴ Auf Grund der zwei phenolischen Hydroxygruppen bot es sich an, dieses Flammenschutzmittel in Form von Präformulierungen zu verarbeiten. Dies ist vor allem auf die Tatsache zurückzuführen, dass **15** analog zu dem bisher verwendeten Tetrabrombisphenol A (TBBA) verarbeitet werden kann und so die Fertigungslinien leicht umzustellen waren.

Tab. 74 zeigt, dass man ab einem Phosphorgehalt von 1.39% Reinharzplatten basierend auf Präpolymeren aus **15** und DEN 438, gehärtet mit DICY und Fenuron, UL 94 V0 klassifizieren kann. In analoger Weise gelang es Präpolymere auf Basis von DEN 438 und **19** bzw. **20** mit diesem Härterssystem zu polymerisieren und Reinharzplatten darzustellen. Polymere aus DICY/Fenuron gehärteten Präpolymeren mit **19** erreichten die UL 94 V0 Klassifizierung ab einem Phosphorgehalt von 0.93%. Wie man Tab. 75 auch entnehmen kann, wurden in diesem Bereich der Phosphorgehalte sehr geringe Unterschiede in den Gehalten gewählt, um die Untergrenze für die UL 94 V0 Klassifizierung möglichst genau zu bestimmen. Bemerkenswerterweise wurden die entsprechenden Polymere mit 0.83% Phosphor nicht V1 klassifiziert, sondern brannten zu lange nach, um eine Einstufung zu erhalten. Bereits 0.1 Prozentpunkte genügten allerdings dann, um die V0 Klassifizierung zu erreichen. Die Klassifizierung des Brandverhaltens der Polymerreihe basierend auf Präformulierungen aus Epoxynovolak und **20**, gehärtet mit DICY/Fenuron ist Tab. 76 zu entnehmen. Man erkennt, dass hier ein Flammenschutzmittelgehalt von 10.9% ausreichte, um die Kriterien für eine UL 94 V0 Klassifizierung zu erfüllen. Das entsprach einem Phosphorgehalt von 1.38%. Die UL 94 V1 Klassifizierung wurde innerhalb dieser Serie ab einem Phosphorgehalt von 0.93% erreicht.

b) Härtung mit Diethyltoluoldiamin

Tab. 77: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **15** gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DEN 438	15	DETTA 80	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94	LOI
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm	
80.1%	179	80.1%	0.0%	19.9%	0.00%	226	V1	27.6
82.8%	214	79.4%	4.1%	16.5%	0.40%	205	V1	28.9
84.2%	238	79.0%	6.2%	14.8%	0.59%	199	V1	30.3
85.4%	260	78.4%	8.2%	13.4%	0.78%	197	V0	30.5
86.0%	274	77.3%	10.1%	12.6%	0.97%	184	V0	30.8
87.2%	304	76.7%	12.0%	11.2%	1.15%	181	V0	31.4

Tab. 78: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **16** gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DEN 438	16	DETTA 80	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm
80.1%	179	80.1%	0.0%	19.9%	0.00%	226	V1
83.1%	219	78.1%	5.0%	16.9%	0.42%	207	n.k.
84.5%	242	76.8%	7.6%	15.5%	0.63%	201	V1
85.7%	267	75.4%	10.3%	14.3%	0.86%	196	V1
86.6%	288	73.5%	13.1%	13.4%	1.08%	182	V0
87.7%	316	71.8%	15.9%	12.4%	1.31%	178	V0

Tab. 79: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **17** gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DEN 438	17	DETTA 80	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm
80.1%	179	80.1%	0.0%	19.9%	0.00%	226	V1
82.1%	204	77.5%	4.6%	17.9%	0.41%	202	n.k.
84.2%	238	74.8%	9.4%	15.8%	0.84%	195	n.k.
86.3%	281	71.9%	14.4%	13.7%	1.29%	186	n.k.
88.3%	335	68.6%	19.7%	11.7%	1.76%	174	n.k.
90.6%	429	65.3%	25.3%	9.4%	2.26%	169	V0
93.0%	587	61.8%	31.1%	7.1%	2.79%	160	V0

Tab. 80: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **18** gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DEN 438	18	DETTA 80	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm
80.1%	179	80.1%	0.0%	19.9%	0.00%	226	V1
83.1%	219	77.6%	5.5%	16.9%	0.42%	198	n.k.
84.5%	242	76.0%	8.4%	15.5%	0.63%	192	n.k.
85.7%	267	74.3%	11.4%	14.3%	0.86%	185	n.k.
86.6%	288	72.2%	14.4%	13.4%	1.08%	176	V1
87.7%	316	70.2%	17.5%	12.4%	1.31%	162	V0

Tab. 81: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **19** gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DEN 438 19		DETD A 80	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm
80.1%	179	80.1%	0.0%	19.9%	0.00%	226	V1
82.0%	203	78.3%	3.7%	18.0%	0.41%	206	n.k.
82.2%	206	77.0%	5.3%	17.8%	0.58%	199	n.k.
82.1%	204	76.1%	6.0%	17.9%	0.66%	196	V1
82.8%	214	76.0%	6.8%	17.2%	0.74%	188	V1
83.6%	227	76.0%	7.6%	16.4%	0.84%	182	V0
83.8%	230	72.3%	11.5%	16.2%	1.26%	176	V0
85.2%	257	69.7%	15.6%	14.8%	1.70%	171	V0
85.6%	264	66.0%	19.5%	14.4%	2.14%	165	V0
87.7%	318	63.7%	24.0%	12.3%	2.63%	155	V0

Tab. 82: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **20** gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DEN 438 20		DETD A 80	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm
80.1%	179	80.1%	0.0%	19.9%	0.00%	226	V1
80.9%	189	77.7%	3.2%	19.1%	0.40%	200	n.k.
82.2%	206	77.3%	4.9%	17.8%	0.62%	195	n.k.
82.6%	211	76.0%	6.5%	17.4%	0.83%	188	n.k.
83.0%	218	74.8%	8.2%	17.0%	1.04%	177	V1
84.1%	235	74.1%	9.9%	15.9%	1.26%	172	V0
84.6%	244	71.2%	13.4%	15.4%	1.69%	163	V0

DETD A 80 als aromatisches Diamin wurde als Härter für alle Präformulierungen basierend auf DEN 438 und bifunktionellen **1**-haltigen Flammenschutzmitteln (Verbindungen **15** bis **20**) herangezogen. Es zeigte sich, dass diese Präformulierungen mit diesem Härter kompatibel waren und entsprechend (4 ± 1) mm starke Prüfkörper für den UL 94 Test hergestellt werden konnten. Die Ergebnisse sind Tab. 77 bis 82 zu entnehmen. Polymere aus DETDA 80 gehärteten Präpolymeren des DEN 438 und **15** erreichten die UL 94 Klassifizierung bereits mit einem Phosphorgehalt von 0.78%. Bemerkenswertweise führten sehr geringe Phosphorgehalte (z.B. 0.40%) in dieser Polymerart zu einer UL 94 V1 Klassifizierung, ebenso wie das unmodifizierte, DETDA 80 gehärtete DEN 438. Präformulierungen, die das Addukt von **1** an Naphthochinon (**16**) und DEN 438 enthielten, erreichten nach Polyaddition mit DETDA 80 die UL 94 V0 Einstufung ab einem Phosphorgehalt von 1.08%.

Präpolymere, basierend auf dem Phosphororganyl **17** wiesen nach der Präformulierungsreaktion Esterbrücken zum Epoxynovolak auf, da es sich bei diesem Flammschutzmittel formal um eine Dicarbonsäure handelt. Diese Polymere erfüllten ab einem

Phosphorgehalt von 2.26% die UL 94 V0 Klassifizierung, was einem Flammenschutzmittelgehalt von 25.3% entsprach.

Durch die Umsetzung mit Ethylencarbonat konnte **15** in **18** überführt werden. Präpolymere auf Basis von DEN 438 und **18** konnten mit DETDA 80 gehärtet werden (Tab. 82). Die so dargestellten Polymere erreichten die UL94 V0 Klassifizierung ab einem Phosphorgehalt von 1.31%.

Präformulierungen basierend auf DEN 438 und Verbindung **19** bzw. **20** konnten mit DETDA 80 gehärtet werden. Bei einer Stärke von (4 ± 1) mm erreichten Polymere modifiziert mit **19** ab einem Phosphorgehalt von 0.84% die UL 94 V0 Klassifizierung. Bei Epoxidharzduromeren basierend auf DETDA 80-gehärteten Präpolymeren aus DEN 438 und **20** wurde diese beste Klassifizierung ab einem Phosphorgehalt von 1.26% vergeben.

Epoxidharzmassen, basierend auf DETDA 80-gehärteten Präpolymeren aus DEN 438 und dem monofunktionellen **1**, erreichten die UL 94 V0 Klassifizierung bereits ab 0.61%.

Neben den Systemen basierend auf Epoxynovolak als Basisharz, wurde auch das bifunktionelle Epoxidharz DGEBA als Edukt für die Synthese von Präpolymeren verwendet. Diese Präformulierungen wurden mit DETDA 80 polymerisiert (Tab. 83 und 84).

Tab. 83: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DGEBA und **15** gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DEN 438	15	DETTA 80	Phosphor- gehalt	Glasübergangs- temperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm
80.4%	182	80.4%	0.0%	19.6%	0.00%	189	n.k.
84.2%	237	75.4%	8.8%	15.8%	0.84%	171	n.k.
88.2%	333	69.8%	18.4%	11.8%	1.76%	158	n.k.
90.4%	419	67.0%	23.4%	9.6%	2.24%	151	V1
92.7%	562	63.6%	29.1%	7.3%	2.78%	n.d.	V0

Tab. 84: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DGEBA und **19** gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DGEBA	19	DETTA 80	Phosphor- gehalt	Glasübergangs- temperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm
80.4%	182	80.4%	0.0%	19.6%	0.00%	189	n.k.
82.8%	214	75.2%	7.6%	17.2%	0.73%	171	n.k.
85.7%	267	70.1%	15.6%	14.3%	1.50%	149	n.k.
87.0%	299	67.2%	19.9%	13.0%	1.90%	n.d.	V1
88.5%	341	64.2%	24.2%	11.6%	2.32%	135	V0
89.8%	393	61.1%	28.7%	10.2%	2.75%	n.d.	V0
91.4%	472	58.0%	33.4%	8.6%	3.19%	n.d.	V0
94.5%	758	51.3%	43.1%	5.6%	4.13%	n.d.	V0

Polymere basierend auf DER 331 und **15**, die durch die Polyaddition vernetzt wurden, erreichten die UL 94 V0 Klassifizierung ab einem Phosphorgehalt von 2.78%. Dies entsprach einem Phosphorgehalt von 3.00% in der Präformulierung, der sich aber durch die Härterzugabe entsprechend verringerte. Ebenso wurde eine Präformulierungsserie aufgestellt, die aus DGEBA und **19** bestand. Nach der Polymerisation mit DETDA 80 zeigte sich, dass diesen Polymeren die UL 94 V0 Klassifizierung ab einem Phosphorgehalt von 2.32% zugeteilt werden kann. Dies entsprach einem Phosphorgehalt von 2.50% in der, diesen Polymeren zu Grunde liegenden, Präformulierung. Hier wird erwartungsgemäß der Unterschied der beiden verwendeten Basisharze deutlich. Entsprechende Epoxidharzmassen basierend auf DEN 438 erreichten die UL 94 V0 Klassifizierung ab einem Phosphorgehalt von 1.31% (**15**) bzw. 0.84% (**19**).

c) Härtung mit Di(p-aminodiphenyl)ethan

Tab. 85: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **15** gehärtet mit DDM.

Präformulierung [%]	EEW [g]	DEN 438 aus der Präformulierung	15	DDM [%]	Phosphor- gehalt [%]	Glasübergangs- temperatur Tg (DSC) [°C]	UL 94 4 mm	LOI
78.3%	179	78.3%	0.0%	21.7%	0.00%	218	n.k.	26.5
81.2%	214	77.0%	4.2%	18.8%	0.41%	211	V1	29.0
82.8%	238	76.3%	6.5%	17.2%	0.62%	198	V0	31.4
84.0%	260	75.2%	8.8%	16.0%	0.84%	184	V0	31.5
84.7%	274	73.6%	11.1%	15.3%	1.06%	178	V0	33.4
86.0%	304	72.5%	13.5%	14.0%	1.29%	159	V0	33.5

Tab. 86: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **19** gehärtet mit DDM.

Präformulierung [%]	EEW [g]	DEN 438 aus der Präformulierung	19	DDM [%]	Phosphor- gehalt [%]	Glasübergangs- temperatur Tg (DSC) [°C]	UL 94 4 mm
47.5%	179	47.5%	0.0%	52.5%	0.00%	218	n.k.
51.0%	206	47.7%	3.3%	49.0%	0.36%	208	n.k.
53.7%	230	46.4%	7.4%	46.3%	0.81%	199	V1
56.5%	257	46.1%	10.3%	43.5%	1.13%	181	V0
57.1%	264	44.1%	13.0%	42.9%	1.43%	177	V0
61.6%	318	44.7%	16.9%	38.4%	1.85%	174	V0

Neben DETDA 80 als Härter aus der Gruppe der aromatischen Amine wurde auch DDM als aromatisches Diamin, das zur Vernetzung geeignet war, angewandt, um Reinharzplatten herzustellen. Eine Blindprobe aus unmodifiziertem DEN 438, gehärtet mit DDM, brannte, solange brennbares Material vorhanden war, vollständig ab ohne von selbst zu erlöschen. Es

wurde dementsprechend nicht gemäß UL 94 Test klassifiziert. Wurden Präpolymere basierend auf DEN 438 und **15** mit diesem Härter polymerisiert, konnte die UL 94 V1 Klassifizierung bereits ab einem Phosphorgehalt von 0.41% und die V0 Klassifizierung ab einem Phosphorgehalt von 0.62% erreicht werden. Wurde analog DEN 438 mit **19** modifiziert und diese Präformulierungen mit DDM gehärtet, konnten die Kriterien für die UL 94 V0 Klassifizierung ab einem Phosphorgehalt von 1.13% erfüllt werden. Die Brandeigenschaften für eine UL 94 V1 Klassifizierung besaßen diese Polymere ab einem Phosphorgehalt von 0.81%.

Epoxidharzmassen, basierend auf DEN 438, modifiziert mit **1** und gehärtet mit DDM, erreichte die UL 94 V0 Klassifizierung ab einem Phosphorgehalt von 0.80%.

d) Härtung mit Phenolnovolak

Tab. 87: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **15** gehärtet mit PHS 6000 IZ 04.

Präformulierung [%]	EEW [g]	DEN 438 aus der Präformulierung	15	6000 IZ 04 [%]	NMI [%]	Phosphor- gehalt [%]	Glasübergangs- temperatur Tg (DSC) [°C]	UL 94 4 mm
65.0%	179	65.0%	0.0%	34.5%	0.5%	0.00%	188	brennt
68.9%	214	65.3%	3.6%	30.6%	0.5%	0.34%	n.d.	V1
71.1%	238	65.5%	5.6%	28.4%	0.5%	0.53%	177	V1
72.9%	260	65.3%	7.6%	26.6%	0.5%	0.73%	171	V0
73.9%	274	64.2%	9.7%	25.6%	0.5%	0.92%	n.d.	V0
75.8%	304	63.9%	11.9%	23.7%	0.5%	1.14%	n.d.	V0

Tab. 88: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **19** gehärtet mit PHS 6000 IZ 04.

Präformulierung [%]	EEW [g]	DEN 438 aus der Präformulierung	19	6000 IZ 04 [%]	NMI [%]	Phosphor- gehalt [%]	Glasübergangs- temperatur Tg (DSC) [°C]	UL 94 4 mm
65.0%	179	65.0%	0.0%	34.5%	0.5%	0.00%	188	n.k.
67.8%	203	64.7%	3.1%	31.7%	0.5%	0.34%	n.d.	n.k.
68.1%	206	63.7%	4.4%	31.4%	0.5%	0.48%	n.d.	n.k.
67.9%	204	62.9%	5.0%	31.6%	0.5%	0.54%	181	n.k.
68.9%	214	63.2%	5.7%	30.6%	0.5%	0.62%	178	n.k.
70.2%	227	63.7%	6.4%	29.4%	0.5%	0.70%	175	n.k.
70.4%	230	60.8%	9.6%	29.1%	0.5%	1.06%	163	n.k.
72.7%	257	59.4%	13.3%	26.9%	0.5%	1.45%	157	V0
73.2%	264	56.5%	16.7%	26.3%	0.5%	1.83%	n.d.	V0
76.6%	318	55.6%	21.0%	22.9%	0.5%	2.30%	141	V0

Zur Herstellung von Reinharzplatten wurden neben auf DICY basierenden Härterssystemen auch Systeme mit Phenolnovolak als Härter verwendet. Diese Phenol-Formaldehyd-Oligomere wurde mittels N-Methylimidazol als Beschleuniger mit den Epoxidgruppen der

Präpolymere zur Polyaddition gebracht. Es konnten so duomere Prüfkörper hergestellt werden. Präformulierungen basierend auf DEN 438 und **15**, gehärtet mit PHS 6000 IZ 04, erhielten die UL 94 V0 Einstufung ab einem Phosphorgehalt von 0.62%. Wurden Präpolymere aus Epoxynovolak und **19** mit diesem Härtersystem polymerisiert, so konnte diese Klassifizierung ab einem Phosphorgehalt von 1.13% erreicht werden.

3.2.1.4. Charakterisierung der Glasübergangstemperaturen

Die Glasübergangstemperaturen der dargestellten Polymere wurden mittels DSC bestimmt. Diese Messwerte sind Tab. 66 bis 88 zu entnehmen. Die Glasübergangstemperatur von unmodifiziertem DEN 438 hing insbesondere von der Wahl des Härters und dem Flammschutzmittelgehalt ab. Reines DEN 438, welches mit DICY und Fenuron polymerisiert wurde, besaß eine Glasübergangstemperatur von 182°C. Wurde DEN 438 durch Inkorporierung von **15** bzw. **19** oder **20** flammhemmend modifiziert, so entstand ein Präpolymer, das aus zwei, durch das Flammschutzmittel verbrückte, Epoxynovolakmoleküle aufgebaut war (Abb. 38). Im Gegensatz zu monofunktionellen Flammschutzmitteln (Kap. 3.1.) führte das nicht zum ersatzlosen Verbrauch von Epoxidharzgruppen, da das entstandene Präpolymer selbst bei Verwendung eines zweifunktionellen Basisharzes (DGEBA) immer noch genügend Epoxidharzgruppen für eine Polymerisation besaß.

Allerdings waren alle untersuchten difunktionellen Flammschutzmittel hydroxy- bzw. carboxylterminiert. Diese beiden funktionellen Gruppen konnten im Gegensatz zu Amingruppen nur einfach mit Epoxidgruppen reagieren, was dazu führte, dass die Epoxidgruppen, die die Flammschutzmittel kovalent banden, nicht zur Vernetzung zur Verfügung standen. Dies führte dazu, dass auch der Einsatz difunktioneller Flammschutzmittel zu einem Sinken der Glasübergangstemperatur mit steigendem Phosphorgehalt führte. So sank die Glasübergangstemperatur des reinen, DICY/Fenuron gehärteten DEN 438 bei 182°C. Die V0 klassifizierten Polymere auf Basis von Präformulierungen aus DEN 438 und **15** bzw. **20** hatten eine Glasumwandlung bei 161°C bzw. 158°C. Die Glasumwandlungstemperatur der Präformulierung aus DEN 438 und **19**, gehärtet mit DICY/Fenuron, die UL V0 klassifiziert wurde (0.93% Phosphor) konnte nicht bestimmt werden, sollte aber knapp unter 166°C liegen (0.83% Phosphor).

Ein Polymer, das durch Polyaddition von unmodifiziertem DEN 438 mit DETDA 80 erhalten wurde, erreichte eine Glasübergangstemperatur von 226°C. Durch den Einsatz von Präpolymeren konnte dieses Polymer in seiner flammhemmenden Eigenschaft so verbessert werden, dass es UL 94 V0 klassifiziert wurde. Wurden Präformulierungen auf Basis von DEN

438 und **15** verwendet, waren 0.78% Phosphor notwendig, um diese Klassifizierung zu erhalten. Dieses Polymer hatte eine Glasübergangstemperatur von 197°C. Wurde stattdessen **16** kovalent in das Polymernetzwerk eingebunden, so waren 1.08% Phosphor notwendig und die Glasumwandlung fand bei 182°C statt. Die UL 94 V0 klassifizierten Polymere basierend auf DETDA 80 gehärteten Präpolymeren aus DEN 438 und **17** hatte eine Glasübergangstemperatur von 169°C. Das entsprechend flammgeschützte Polymer, basierend auf DEN 438, DETDA 80 und **18**, zeigte bei 162°C in der DSC-Kurve eine Glasumwandlung. Wurden **19** bzw. **20** verwendet um Präpolymere darzustellen, die mit diesem Härter polymerisiert wurden, so lag die Glasübergangstemperatur der flammgeschützten Polymere bei 182°C bzw. 172°C.

Wurde DDM als aromatisches Amin zur Härtung von DEN 438 verwendet, lag die Glasübergangstemperatur dieses Duromers bei 218°C. Wurden Präformulierungen aus DEN 438 und **15** bzw. **19** verwendet, um nach der Polyaddition mit DDM, flammgeschützte Polymere zu erhalten, so hatten diese eine Glasübergangstemperatur von 198°C bzw. 181°C.

Der Phenolnovolak PHS 6000 IZ 04 erreichte nach der Polyaddition an unmodifiziertes DEN 438 eine Glasübergangstemperatur von 188°C. Die Hydroxygruppen des Phenolnovolaks besaßen nicht die Fähigkeit mit mehreren Epoxidgruppen zu reagieren, wie es die aminischen Härter vermochten. Da der eingesetzte Phenolnovolak allerdings eine mittlere Funktionalität von $9 \cdot 10^{15}$ hatte, erhielt man nach der Polymerisation ein dreidimensional vernetztes Duromer. Die zur Präformulierung eingesetzten Flammschutzmittel **15** und **19** waren nur bifunktionell, was dazu führte, dass mit steigendem Gehalt an Flammschutzmittel die Vernetzungsdichte in den Polymeren sank. Dies führte wiederum zu einer mit steigendem Phosphorgehalt sinkenden Glasübergangstemperatur.

Polymere basierend auf **15** und **19**, die DGEBA als Basisharz hatten, zeigten ebenfalls den zuvor beobachteten Zusammenhang zwischen Flammschutzmittelgehalt und Glasübergangstemperatur. Unmodifiziertes DGEBA, das mit DETDA 80 gehärtet wurde, besaß bei 189°C einen Glasübergang, der mittels DSC registriert werden konnte. Durch die Modifizierung dieses Glycidylethers sank die Glasübergangstemperatur. Die UL 94 V0 klassifizierten Polymere der entsprechenden Serien hatten Glasübergangstemperaturen von bis zu 150°C (**15**) bzw. bis zu 135°C (**19**). Hier zeigte sich der Vorteil der difunktionellen Flammschutzmittel gegenüber monofunktionellen. DGEBA, modifiziert mit **1** und gehärtet mit DETDA 80 hatte bei einem Phosphorgehalt von 2.63% (UL 94 V0 klassifiziert) eine Glasübergangstemperatur von nur 118°C.

3.2.1.5. Zusammenfassung

Es gelang auf der Basis der Flammenschutzmittel **19** und **20**, die zwei Fragmente von **1** pro Molekül enthielten, Präformulierungen mit diversen Phosphorgehalten zu synthetisieren. Diese wurden auf ihre Kompatibilität mit verschiedenen Härtern getestet. Es gelang Reinharzplatten aus Polymeren auf Grundlage dieser Präpolymere und den Härtersystemen DICY/Fenuron, DETDA 80, DDM und PHS 6000 IZ 04 herzustellen. Insbesondere die Epoxidharzmassen basierend auf DEN 438 und **19** wurden mit flammgeschützten Polymeren basierend auf Präformulierungen aus DEN 438 und **15** verglichen, da Verbindung **15** sich als geeignetes kommerzielles Referenzsystem erwies. Nach der Polymerisation dieser Präformulierungen wurden die so erhaltenen Polymere auf ihr Brandverhalten und ihre Glasübergangstemperatur hin untersucht. Es zeigte sich, dass die Polymere, die Flammenschutzmittel **15** und **19** kovalent gebunden enthielten, sich nur geringfügig unterschieden. Polymere basierend auf einer DICY/Fenuron-gehärteten Präformulierung aus DEN 438 und **15** erfüllten die Kriterien der UL 94 V0 Klassifizierung ab einem Phosphorgehalt von 1.39% und hatten eine Glasübergangstemperatur von 161°C. Entsprechende Polymere basierend auf Präpolymeren aus DEN 438 und **19** erfüllten diese Flammstufung ab Phosphorgehalten von 0.93% und hatten eine Glasübergangstemperatur von ca. 165°C. Wurde DETDA 80 als Härter verwendet, benötigten beide Polymersorten ca. 0.8% Phosphor um diese Klassifizierung zu erreichen. Sie unterschieden sich allerdings in ihrem thermischen Verhalten. Die DETDA 80-gehärteten Präpolymere aus DEN 438 und **19** hatten eine um 15°C niedriger liegende Glasumwandlungstemperatur als Polymere, die aus DETDA 80 und mit **15** modifiziertem DEN 438 bestanden. Auch bei Verwendung des Härtersystems aus Phenolnovolak (PHS 6000 IZ 04 der Firma Hexion) und NMI wurden geringe Unterschiede festgestellt. So erfüllten Polymere basierend auf DEN 438, modifiziert mit **19** und gehärtet mit diesen Phenolnovolak, die Kriterien für eine UL 94 V0 Klassifizierung ab einem Phosphorgehalt von 1.45 %. Entsprechende Polymere, die durch die Inkorporation von **15** in das Polymernetzwerk flammhemmend modifiziert wurden (UL 94 V0), benötigten 0.73% Phosphor aus diesem Flammenschutzmittel um diese Klassifizierung zu erreichen. Die Glasübergangstemperaturen lagen bei 171°C (PHS 6000 IZ 04 gehärtete Präformulierungen aus DEN 438 und **15**) und 157°C (PHS 6000 IZ 04 gehärtete Präformulierungen aus DEN 438 und **19**).

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde die Herstellung und Verwendung der Präformulierungen basierend auf **19** und **20** patentrechtlich gesichert, da diese ein potentieller Ersatz für Präpolymere basierend auf **15** sein können.¹¹⁶

3.2.2. Darstellung von Präformulierungen auf Basis difunktioneller, reaktiver, phosphorhaltiger Flammenschutzmittel mittels „Ein-Topf-Verfahren“

3.2.2.1. Darstellung von Präformulierungen

Im Experimentellen Teil dieser Arbeit werden für die Präformulierungen basierend auf **15** und **19**, sowie DEN 438 alternative Syntheserouten beschrieben: Hierzu wurde das eingesetzte Flammenschutzmittel (**15** und **19**) nicht in einer separaten Reaktion vor der Präformulierungsreaktion synthetisiert und anschließend präformuliert, sondern die Reaktion des **1** mit Benzochinon bzw. Terephthaldialdehyd fand während der Präformulierungsreaktion selbst statt. Beide Verfahren werden im Folgenden „Ein-Topf-Verfahren“ und „in-situ-Verfahren“ genannt.

Im Falle der Präpolymere basierend auf DEN 438 und **15** wurde das Basisharz DEN 438 gemeinsam mit Flammenschutzmittel **1** und dem Präformulierungskatalysator Triphenylphosphin in einem Kolben vorgelegt und mit Toluol und Cyclohexan als Lösungsmittel verdünnt. In eine Extraktionshülse über diesem Kolben wurde die entsprechende Menge Benzochinon vorgelegt. Beim Erwärmen kondensierte das Lösungsmittelgemisch oberhalb der Hülse und löste das Benzochinon, das auf diese Weise langsam in den Reaktionskolben eingebracht wurde. Auf diese Weise wurde erreicht, dass in einer relativ konstanten Rate Benzochinon zugeben wurde, was die extrem exotherme Reaktion der Addition des **1** an das Benzochinon kontrollierbar machte, und zum anderen verhinderte, dass unlösliche Verunreinigungen des Benzochinons in die Präformulierung eingetragen wurden, die ihrerseits zu dunkelbraunen bis schwarzen Verfärbungen der Präpolymeren führen könnten. So addierte sich **1** in der Präformulierungsmischung an das Benzochinon zu **15**, welches anschließend mit dem Epoxynovolak zu Präpolymeren reagierte. Nach Beendigung der Reaktionen wurde das Lösungsmittelgemisch destillativ entfernt und die Präpolymere konnten gehärtet werden.

Auch die Präformulierungen aus DEN 438 bzw. DER 331 und **19** konnten in einer „Ein-Topf-Reaktion“ dargestellt werden. Hierzu wurde das Basisharz gemeinsam mit dem Terephthaldialdehyd und dem Präformulierungskatalysator Triethanolamin vorgelegt und bei

140 °C ein Äquivalent **1** zugegeben. Dieses konnte so mit einer Carbonylgruppe des Terephthaldialdehyds reagieren und die, durch diese Reaktion gebildete, Hydroxygruppe wiederum mit der Epoxidgruppe des Epoxynovolaks bzw. DGEBA. Nach dem Ablaufen dieser Reaktion wurde ein weiteres Äquivalent **1** zugesetzt, dass wiederum mit einer Aldehydgruppe reagieren konnte und die gebildete Hydroxygruppe mit einem Oxiranring eines Basisharzmoleküls. Diese Reaktion wurde ebenso wie die zuvor beschriebenen Präformulierungen mit den zuvor explizit synthetisierten Flammenschutzmitteln auch ohne Lösungsmiteinsatz durchgeführt. Tab. 89 bis 91 geben die Zusammensetzung der derart hergestellten Präformulierungen, sowie deren Epoxidäquivalentgewichte an.

Tab. 89: Übersicht über die mittels „Ein-Topf-Verfahren“ dargestellten Präformulierungen basierend auf DEN 438 und **15**.

DEN 438		1		Benzochinon		Triphenylphosphin		Phosphorgehalt	Flammenschutzmittelgehalt	EEW titriert	EEW berechnet
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[%]	[%]	[g]	[g]
100.0	99.9%	0.0	0.0%	0.0	0.0%	0.1	0.1%	0.00%	0.0%	179	179
100.0	94.6%	3.7	3.5%	1.9	1.8%	0.1	0.1%	0.50%	5.3%	215	202
100.0	89.4%	7.8	7.0%	4.0	3.5%	0.1	0.1%	1.00%	10.5%	224	231
100.0	84.1%	12.4	10.4%	6.3	5.3%	0.1	0.1%	1.50%	15.8%	226	269
100.0	78.9%	17.6	13.9%	9.0	7.1%	0.1	0.1%	2.00%	21.0%	240	323
100.0	73.8%	23.6	17.4%	11.8	8.7%	0.1	0.1%	2.50%	26.1%	232	398

Tab. 90: Übersicht über die mittels „Ein-Topf-Verfahren“ dargestellten Präformulierungen basierend auf DEN 438 und **19**.

DEN 438		1		Terephthaldialdehyd		Triethanolamin		Phosphorgehalt	Flammenschutzmittelgehalt	EEW titriert	EEW berechnet
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[%]	[%]	[g]	[g]
100.0	99.9%	0.0	0.0%	0.0	0.0%	0.1	0.1%	0.00%	0.0%	179	179
100.0	95.3%	3.7	3.5%	1.1	1.1%	0.1	0.1%	0.50%	4.6%	184	194
100.0	93.5%	5.2	4.9%	1.6	1.5%	0.1	0.1%	0.70%	6.4%	192	200
100.0	92.5%	6.1	5.7%	1.9	1.8%	0.1	0.1%	0.81%	7.4%	199	204
100.0	91.7%	6.9	6.3%	2.1	1.9%	0.1	0.1%	0.90%	8.2%	187	207
100.0	90.8%	7.7	7.0%	2.4	2.2%	0.1	0.1%	1.00%	9.1%	199	211
100.0	88.5%	9.9	8.7%	3.1	2.7%	0.1	0.1%	1.25%	11.4%	214	220
100.0	86.2%	12.1	10.5%	3.8	3.2%	0.1	0.1%	1.50%	13.7%	219	231
100.0	81.6%	17.1	13.9%	5.3	4.3%	0.1	0.1%	2.00%	18.3%	214	255
100.0	77.1%	22.6	17.4%	7.0	5.4%	0.1	0.1%	2.50%	22.8%	223	286
100.0	72.5%	28.9	20.9%	9.0	6.5%	0.1	0.1%	3.00%	27.4%	267	325
100.0	63.4%	44.0	27.9%	13.7	8.7%	0.2	0.1%	4.00%	36.5%	300	445
100.0	54.2%	64.3	34.9%	20.0	10.8%	0.2	0.1%	5.00%	45.7%	354	707

Tab. 91: Übersicht über die mittels „Ein-Topf-Verfahren“ dargestellten Präformulierungen basierend auf DER 331 und **19**.

DGEBA		1		Terephthal-dialdehyd		Triphenyl-phosphin		Phosphor-gehalt	Flammschutz-mittelgehalt	EEW titriert	EEW berechnet
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[%]	[%]	[g]	[g]
100.0	99.9%	0.0	0.0%	0.0	0.0%	0.1	0.1%	0.00%	0.00%	182	182
100.0	95.3%	3.7	3.5%	1.1	1.1%	0.1	0.1%	0.50%	4.56%	206	197
100.0	93.5%	5.2	4.9%	1.6	1.5%	0.1	0.1%	0.70%	6.40%	210	204
100.0	91.7%	6.8	6.3%	2.1	1.9%	0.1	0.1%	0.90%	8.21%	215	211
100.0	90.8%	7.7	7.0%	2.4	2.2%	0.1	0.1%	1.00%	9.12%	223	214
100.0	89.9%	8.5	7.7%	2.6	2.4%	0.1	0.1%	1.10%	10.05%	220	218
100.0	88.0%	10.3	9.1%	3.2	2.8%	0.1	0.1%	1.30%	11.88%	226	226
100.0	86.2%	12.1	10.5%	3.8	3.2%	0.1	0.1%	1.50%	13.70%	227	235
100.0	83.9%	14.5	12.2%	4.5	3.8%	0.1	0.1%	1.75%	15.99%	238	247
100.0	81.6%	17.1	13.9%	5.3	4.3%	0.1	0.1%	2.00%	18.28%	246	260
100.0	77.1%	22.6	17.4%	7.0	5.4%	0.1	0.1%	2.50%	22.84%	265	292
100.0	72.5%	28.9	20.9%	9.0	6.5%	0.1	0.1%	3.00%	27.41%	280	332
100.0	67.9%	35.9	24.4%	11.2	7.6%	0.1	0.1%	3.50%	31.97%	294	384
100.0	54.2%	64.3	34.9%	20.0	10.8%	0.2	0.1%	5.00%	45.68%	420	733

Man erkennt, dass bei den „in-situ“-Verfahren zur Darstellung der Präpolymeren die titrierten Epoxidäquivalentgewichte signifikant geringer waren, als sie rechnerisch sein sollten. Die Präpolymere wurden daher mittels ^{31}P – NMR untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass die Präpolymermischung basierend auf DEN 438 und **15**, tatsächlich ausschließlich aus **15** und an DEN 438 gebundenem **15** bestand. Eine direkte Reaktion von **1** mit dem Epoxidharz erfolgte in Anwesenheit von Triphenylphosphin und einer Reaktionstemperatur von 110°C nicht. Die stark exotherme Addition von Verbindung **1** an Benzochinon verläuft bei diesen Reaktionsbedingungen (110°C) wesentlich schneller als die Addition an die Epoxidgruppen. Diese niedrigere Reaktionstemperatur war vermutlich verantwortlich für die unvollständige Reaktion von **15** an den Epoxynovolak. Auch durch eine Verlängerung der Reaktionszeit konnte keine vollständige Reaktion erreicht werden. Dies erklärt die niedrigen EEW's der Präformulierungen.

Die Untersuchung mittels ^{31}P – NMR der in-situ-Präformulierung, basierend auf DEN 438 und **19**, zeigte, dass diese Präformulierungen zu ca. 90% aus **19**, das mit DEN 438 reagiert hatte, bestand. Ca. 10% von Verbindung **1** reagierte direkt mit den Epoxidgruppen des Epoxynovolaks. Auch konnte **19** nachgewiesen werden, dass in DEN 438 nur gelöst, bzw. dispergiert worden war und nicht mit den Epoxidgruppen reagiert hatte. Analoges wurde für die Präformulierungen basierend auf **19** und DER 331 festgestellt. Hier zeigt sich, dass die Reaktion von **1** mit Carbonylgruppen langsamer verläuft, als mit Benzochinon.

3.2.2.2. Charakterisierung des Brandverhaltens

Die dargestellten Präpolymere wurden mit den in Kapitel 5 beschriebenen Härtern formuliert und anschließend polymerisiert. Durch die Härterzugabe verringerte sich jeweils der Phosphorgehalt der Präformulierung. Im folgenden Kapitel werden zuerst jeweils tabellarisch die genauen Zusammensetzungen der Reinharzplatten, die Ergebnisse der Flammschutztests und die Glasübergangstemperaturen präsentiert und im Folgenden diskutiert.

a) Härtung mit Dicyandiamid/Fenuron

Tab. 92: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **19** („Ein-Topf-Verfahren“) gehärtet mit DICY/Fenuron.

Präformulierung	EEW	DICY	Fenuron	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94
[%]	[g]	[%]	[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm
92.6%	179	5.6%	1.9%	0.00%	182	n.k.
92.6%	184	5.6%	1.9%	0.46%	n.d.	V1
92.6%	192	5.6%	1.9%	0.65%	n.d.	V1
92.6%	199	5.6%	1.9%	0.75%	n.d.	V1
92.6%	187	5.6%	1.9%	0.83%	178	V0
92.6%	199	5.6%	1.9%	0.93%	181	V0
92.6%	214	5.6%	1.9%	1.16%	n.d.	V0
92.6%	219	5.6%	1.9%	1.39%	175	V0
92.6%	214	5.6%	1.9%	1.85%	169	V0
92.6%	223	5.6%	1.9%	2.32%	168	V0
92.6%	267	5.6%	1.9%	2.78%	163	V0
92.6%	300	5.6%	1.9%	3.71%	152	V0
92.6%	354	5.6%	1.9%	4.63%	144	V0

Tab. 93: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DER 331 und **19** („Ein-Topf-Verfahren“) gehärtet mit DICY/Fenuron.

Präformulierung	EEW	DICY	Fenuron	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94
[%]	[g]	[%]	[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm
92.6%	182	5.6%	1.9%	0.00%	n.b.	n.k.
92.6%	206	5.6%	1.9%	0.46%	n.d.	n.k.
92.6%	210	5.6%	1.9%	0.65%	n.d.	n.k.
92.6%	215	5.6%	1.9%	0.83%	159	n.k.
92.6%	223	5.6%	1.9%	0.93%	152	n.k.
92.6%	220	5.6%	1.9%	1.02%	n.d.	n.k.
92.6%	226	5.6%	1.9%	1.20%	n.d.	n.k.
92.6%	227	5.6%	1.9%	1.39%	n.d.	V1
92.6%	238	5.6%	1.9%	1.62%	142	V1
92.6%	246	5.6%	1.9%	1.85%	n.d.	V1
92.6%	265	5.6%	1.9%	2.32%	n.d.	V1
92.6%	280	5.6%	1.9%	2.78%	n.d.	V1
92.6%	294	5.6%	1.9%	3.24%	n.d.	V0
92.6%	420	5.6%	1.9%	4.63%	n.d.	V0

DICY/Fenuron-gehärtete Präformulierungen, die gemäß dem „in-situ“-Verfahren basierend auf DEN 438 und **19** hergestellt wurden, wurden ab einem Phosphorgehalt von 0.46% UL 94 V1 und ab 0.83% UL 94 V0 klassifiziert. Die Präpolymere basierend auf den DEN 438 und **19**, welches vorher explizit synthetisiert wurde, und anschließend mit DICY/Fenuron gehärtet wurde benötigte 0.93% Phosphor, um die UL 94 V0 Klassifizierung zu erreichen. Die Polymere, die durch Polymerisation der Präpolymere aus DER 331 und **19** („Ein-Topf-Verfahren“) mit DICY/Fenuron hergestellt wurden, erfüllten die Prüfkriterien für die UL 94 V0 Klassifizierung erst ab einem Phosphorgehalt von 2.32%.

b) Härtung mit Diethyltoluoldiamin

Tab. 94: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **15** („Ein-Topf-Verfahren“) gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DEN 438 15		DETTDA 80		Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[g]	[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm
80.1%	179	80.1%	0.0%	19.9%	19.9%	0.00%	226	V1
82.9%	215	78.5%	4.4%	17.2%	17.2%	0.42%	n.d.	n.k.
83.4%	224	74.6%	8.8%	16.6%	16.6%	0.84%	146	V0
83.5%	226	70.3%	13.2%	16.5%	16.5%	1.26%	139	V0
84.4%	240	66.6%	17.7%	15.7%	15.7%	1.70%	n.d.	V0
83.9%	232	62.0%	21.9%	16.1%	16.1%	2.10%	132	V0

Tab. 95: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **19** („Ein-Topf-Verfahren“) gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DEN 438 19		DETTDA 80		Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[g]	[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm
80.1%	179	80.1%	0.0%	12.4	19.9%	0.00%	226	V1
80.5%	184	76.8%	3.7%	12.1	19.5%	0.40%	n.d.	V1
81.2%	192	76.0%	5.2%	11.6	18.8%	0.57%	208	V1
81.7%	199	75.6%	6.1%	11.2	18.3%	0.66%	n.d.	V1
80.8%	187	74.1%	6.6%	11.9	19.2%	0.73%	202	V0
81.7%	199	74.2%	7.5%	11.2	18.3%	0.82%	199	V0
82.8%	214	73.3%	9.5%	10.4	17.2%	1.04%	197	V0
83.1%	219	71.7%	11.4%	10.2	16.9%	1.25%	189	V0
82.8%	214	67.6%	15.1%	10.4	17.2%	1.66%	181	V0
83.4%	223	64.3%	19.1%	10.0	16.6%	2.09%	174	V0
85.7%	267	62.2%	23.5%	8.3	14.3%	2.58%	167	V0
87.1%	300	55.2%	31.9%	7.4	12.9%	3.49%	153	V0
88.8%	354	48.2%	40.6%	6.3	11.2%	4.45%	146	V0

Tab. 96: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DER 331 und **19** („Ein-Topf-Verfahren“) gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DER 331	19	DETDA 80	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm
80.4%	182	80.3%	0.0%	19.7%	0.00%	n.d.	n.k.
82.2%	206	78.5%	3.8%	17.8%	0.41%	165	n.k.
82.5%	210	77.2%	5.3%	17.5%	0.58%	167	n.k.
82.9%	215	76.0%	6.8%	17.2%	0.75%	159	n.k.
83.4%	223	75.7%	7.6%	16.6%	0.83%	n.d.	n.k.
83.2%	220	74.8%	8.4%	16.8%	0.92%	161	n.k.
83.5%	226	73.6%	9.9%	16.5%	1.09%	151	n.k.
83.6%	227	72.1%	11.5%	16.4%	1.26%	n.d.	n.k.
84.2%	238	70.8%	13.5%	15.8%	1.48%	n.d.	n.k.
84.7%	246	69.2%	15.5%	15.3%	1.70%	148	n.k.
85.6%	265	66.0%	19.6%	14.4%	2.14%	142	n.k.
86.3%	280	62.6%	23.7%	13.7%	2.59%	133	V0
86.9%	294	59.0%	27.8%	13.2%	3.04%	128	V0
90.4%	420	49.1%	41.3%	9.6%	4.53%	123	V0

Neben DICY/Fenuron wurde wiederum DETDA 80 für die Herstellung von Reinharzplatten verwendet. Wurden, durch „in-situ-Verfahren“ hergestellte Präpolymere an dieses Diamin polyaddiert, und dem Flammschutztest UL 94 unterzogen, so zeigte sich, dass gehärtete Präpolymere auf Basis von DEN 438 und **15** ab einem Phosphorgehalt von 0.84% die UL 94 V0 Klassifizierung erreichten. Dieser Flammschutzmittelgehalt entsprach dem Gehalt an Flammschutzmittel, das die Polymere, basierend auf DETDA 80 gehärteten Präpolymeren aus DEN 438 und **15**, das vor der Präformulierungsreaktion separat hergestellt wurde, brauchten, um diese Klassifizierung zu erreichen (0.78%). Auch die beiden Polymere, die auf DEN 438 und **19** bestanden, aber auf den zwei beschriebenen Synthesewegen hergestellt wurden, zeigten nur geringfügige Unterschiede im Brandverhalten. Das Präpolymer, das aus DEN 438 und **19** hergestellt wurde, erfüllte die Kriterien für die UL 94 V0 Klassifizierung nach der Polyaddition an DETDA 80 ab einem Phosphorgehalt von 0.84%. Innerhalb der Polymerreihe der entsprechenden „in-situ“ hergestellten und DETDA 80 gehärteten Präformulierungen erreichte das Polymer mit 0.73% Phosphor diese Einstufung. Wie zuvor beobachtet, benötigten Polymere basierend auf DER 331 als Basisharz deutlich höhere Flammschutzmittelgehalte, um die UL 94 V0 Klassifizierung zu erreichen. Polymere basierend auf DETDA 80-gehärteten Präpolymeren, die gemäß dem „Ein-Topf-Verfahren“ aus DER 331 und **19** hergestellt wurden, wurden ab einem Phosphorgehalt von 2.59% UL 94 V0 eingestuft.

c) Härtung mit Methylhexahydrophthalsäureanhydrid

Tab. 97: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **19** („Ein-Topf-Verfahren“) gehärtet mit MHHPSA/NMI.

Präformulierung	EEW	DEN 438	20	MHHPSA	NMI	Phosphor- gehalt	Glasübergangs- temperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm
54.2%	179	53.9%	0.0%	45.6%	0.5%	0.00%	202	n.k.
54.9%	184	52.1%	2.5%	44.9%	0.5%	0.27%	188	n.k.
55.9%	192	52.1%	3.6%	43.9%	0.5%	0.39%	184	n.k.
56.8%	199	52.3%	4.2%	43.0%	0.5%	0.46%	n.d.	n.k.
55.3%	187	50.5%	4.5%	44.5%	0.5%	0.49%	182	n.k.
56.8%	199	51.4%	5.2%	43.0%	0.5%	0.57%	n.d.	n.k.
58.6%	214	51.6%	6.7%	41.2%	0.5%	0.73%	179	n.k.
59.2%	219	50.8%	8.1%	40.7%	0.5%	0.88%	178	V1
58.6%	214	47.6%	10.7%	41.2%	0.5%	1.17%	178	V1
59.6%	223	45.7%	13.6%	40.2%	0.5%	1.48%	165	V1
63.8%	267	46.1%	17.4%	36.0%	0.5%	1.91%	161	V1
66.5%	300	41.9%	24.2%	33.4%	0.5%	2.65%	153	V0
70.1%	354	37.8%	31.9%	29.8%	0.5%	3.49%	139	V0

Tab. 98: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DER 331 und **19** („Ein-Topf-Verfahren“) gehärtet mit MHHPSA/NMI.

Präformulierung	EEW	DER 331	20	MHHPSA	NMI	Phosphor- gehalt	Glasübergangs- temperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm
54.6%	182	54.3%	0.0%	45.2%	0.5%	0.00%	n.d.	n.k.
57.7%	206	54.7%	2.6%	42.1%	0.5%	0.29%	161	n.k.
58.1%	210	54.1%	3.7%	41.7%	0.5%	0.41%	161	n.k.
58.7%	215	53.6%	4.8%	41.1%	0.5%	0.53%	159	n.k.
59.6%	223	53.9%	5.4%	40.2%	0.5%	0.59%	n.d.	n.k.
59.3%	220	53.0%	5.9%	40.6%	0.5%	0.65%	152	n.k.
59.9%	226	52.5%	7.1%	39.9%	0.5%	0.78%	156	n.k.
60.0%	227	51.5%	8.2%	39.8%	0.5%	0.90%	154	n.k.
61.2%	238	51.1%	9.7%	38.7%	0.5%	1.07%	144	n.k.
61.9%	246	50.3%	11.3%	37.9%	0.5%	1.23%	142	n.k.
63.7%	265	48.9%	14.5%	36.2%	0.5%	1.59%	144	n.k.
64.9%	280	46.9%	17.7%	34.9%	0.5%	1.94%	146	n.k.
66.0%	294	44.7%	21.0%	33.8%	0.5%	2.30%	138	n.k.
73.5%	420	39.7%	33.4%	26.4%	0.5%	3.66%	118	V0

Wie in Kap. 2 und 5 beschrieben, können auch Carbonsäureanhydride verwendet werden, um Epoxidharze zu dreidimensional auszuhärten. Als Härter wurde Methylhexahydrophthalsäureanhydrid (MHHPSA) in Kombination mit NMI verwendet. Wurden Präpolymere, die aus DEN 438 und **19** in dem beschriebenen „Ein-Topf-Verfahren“ gewonnen wurden, durch Polyaddition mit Säureanhydrid gehärtet, so konnte die UL 94 V0 Klassifizierung erst ab einem Phosphorgehalt von 2.65% erreicht werden. Dies ist auf den hohen Anteil an Sauerstoff in Kombination mit gesättigtem Kohlenstoff im Härter

zurückzuführen.⁴⁷ Ein noch höherer Flammschutzmittelgehalt war nötig, um Polymere flammfest (UL 94 V0) auszurüsten, die auf DGEBA als Basisharz beruhten und mit MHHPSA polymerisiert wurden. Mit diesem Anhydrid gehärtete Präpolymere auf Basis von DER 331 und **19** („In-situ“-Verfahren) benötigten 3.66% Phosphor um die Kriterien für die UL 94 V0 Klassifizierung zu erfüllen.

d) Härtung mit Phenolnovolak

Tab. 99: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **19** („Ein-Topf-Verfahren“) gehärtet mit PHS 6000 IZ 04/NMI.

Präformulierung	EEW	DEN 438	19	6000 IZ 04	NMI	Phosphor- gehalt	Glasübergangs- temperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm
65.0%	179	65.0%	0.0%	34.5%	0.5%	0.00%	188	n.k.
65.6%	184	62.6%	3.0%	33.9%	0.5%	0.33%	n.d.	V1
66.6%	192	62.3%	4.3%	32.9%	0.5%	0.47%	n.d.	V1
67.4%	199	62.3%	5.0%	32.2%	0.5%	0.55%	176	V1
66.0%	187	60.6%	5.4%	33.5%	0.5%	0.59%	177	V1
67.4%	199	61.2%	6.1%	32.2%	0.5%	0.67%	171	V0
68.9%	214	61.0%	7.9%	30.6%	0.5%	0.86%	n.d.	V0
69.4%	219	59.9%	9.5%	30.1%	0.5%	1.04%	n.d.	V0
68.9%	214	56.3%	12.6%	30.6%	0.5%	1.38%	n.d.	V0
69.8%	223	53.8%	16.0%	29.7%	0.5%	1.75%	n.d.	V0
73.4%	267	53.2%	20.1%	26.1%	0.5%	2.21%	n.d.	V0
75.6%	300	47.9%	27.6%	23.9%	0.5%	3.03%	n.d.	V0
78.5%	354	42.6%	35.9%	21.1%	0.5%	3.93%	n.d.	V0

Tab. 100: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DER 331 und **19** („Ein-Topf-Verfahren“) gehärtet mit PHS 6000 IZ 04/NMI.

Präformulierung	EEW	DER 331	19	6000 IZ 04	NMI	Phosphor- gehalt	Glasübergangs- temperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm
65.4%	182	65.4%	0.0%	34.1%	0.5%	0.00%	n.d.	n.k.
68.1%	206	65.0%	3.1%	31.4%	0.5%	0.34%	165	n.k.
68.5%	210	64.1%	4.4%	31.0%	0.5%	0.48%	n.d.	n.k.
69.0%	215	63.3%	5.7%	30.5%	0.5%	0.62%	n.d.	n.k.
69.8%	223	63.4%	6.4%	29.7%	0.5%	0.70%	158	n.k.
69.5%	220	62.5%	7.0%	30.0%	0.5%	0.77%	157	n.k.
70.1%	226	61.7%	8.3%	29.5%	0.5%	0.91%	149	n.k.
70.2%	227	60.5%	9.6%	29.4%	0.5%	1.05%	n.d.	n.k.
71.1%	238	59.7%	11.4%	28.4%	0.5%	1.25%	n.d.	n.k.
71.8%	246	58.6%	13.1%	27.7%	0.5%	1.44%	n.d.	n.k.
73.3%	265	56.5%	16.7%	26.3%	0.5%	1.83%	122	n.k.
74.3%	280	53.9%	20.4%	25.2%	0.5%	2.23%	n.d.	V1
75.2%	294	51.1%	24.1%	24.3%	0.5%	2.64%	n.d.	V0
81.2%	420	44.0%	37.1%	18.4%	0.5%	4.06%	n.d.	V0

Präpolymere, die durch das „Ein-Topf-Verfahren“ aus Epoxynovolak und **19** hergestellt wurden, wurden mit dem Phenolnovolak PHS 6000 IZ 04 gehärtet und entsprechende Prüfkörper dem UL 94 Flammstutztest unterzogen. Es wurde festgestellt, dass diese Polymere ab einem Phosphorgehalt von 0.67% die UL 94 V0 Klassifizierung erreichen. Das entsprechende Polymer, das aus denselben Bestandteilen aufgebaut war, aber nicht mittels des „In-situ“-Verfahrens hergestellt wurde, benötigte 0.73% Phosphor um die Erfordernisse für diese Einstufung zu erfüllen. Das Brandverhalten der Polymere basierend auf DGEBA und **19**, gehärtet mit PHS 6000 IZ 04, verhielt sich ähnlich. Innerhalb der Präformulierungsreihe, die mittels „Ein-Topf-Verfahren“ synthetisiert wurde, erreichte das Polymer mit 2.64% Phosphor erstmalig die UL 94 V0 Klassifizierung, während bei der Präformulierung aus separat synthetisiertem **19**, 2.75% Phosphor für die gleichen flammhemmenden Eigenschaften (UL 94 V0) notwendig waren.

3.2.2.3. Charakterisierung der Glasübergangstemperaturen

Die mittels DSC bestimmten Glasübergangstemperaturen werden in Tab. 92 bis 100 gemeinsam mit den Ergebnissen der Flammstutztests präsentiert. Wie bereits bei den Präpolymeren, die durch die Präformulierung mit den zuvor separat synthetisierten Flammstutzmitteln, (Kap. 3.2.1.) wurde auch innerhalb dieser Serien der typische, mit steigendem Flammstutzmittelgehalt sinkende Verlauf der Glasübergangstemperaturen beobachtet. Polymere, basierend auf Präpolymeren aus DEN 438 und **19** („in-situ“-Verfahren), gehärtet mit DICY/Fenuron erreichten eine Glasübergangstemperatur von 178°C bei einem Phosphorgehalt von 0.83%. Bei diesem Phosphorgehalt handelt es sich um das Minimum, das zum Erfüllen der Anforderungen für die UL 94 V0 Klassifizierung notwendig war. Durch die Modifizierung des Epoxynovolaks sank die Glasübergangstemperatur somit von ursprünglich 182°C um nur 4°C. Auch liegt dieser Wert deutlich über der Glasübergangstemperatur der entsprechenden UL 94 V0 klassifizierten Polymere, die mittels direkter Synthese hergestellt wurden (ca. 165°C).

Vergleicht man die Polymere, die durch die Polyaddition von DETDA 80 und Präpolymeren aus DEN 438 und **15** gemäß den beiden beschriebenen Präformulierungsverfahren synthetisiert wurden, so erkennt man, dass in diesem Fall zwar fast identische Flammstutzmittelgehalte erforderlich waren, um die UL 94 V0 Klassifizierung zu erreichen (0.84% „Ein-Topf-Verfahren“, bzw. 0.78% Standardverfahren), aber sich die Glasübergangstemperaturen dieser beiden Polymeren signifikant unterschieden: 146°C („in-

situ“-Verfahren) und 197°C (separate Synthese von **15** vor der Präformulierung). Ausschließlich bei diesen Epoxidharzmassen waren die Glasübergangstemperaturen der mittels „Ein-Topf-Verfahren“ hergestellten Präpolymere höher, als die der Präpolymere, die durch separate Synthese dargestellt wurden. DETDA 80 gehärtete Polymere, basierend auf DEN 438 und **19** („Ein-Topf-Verfahren“), besaßen Glasübergangstemperaturen von 202°C bei einem Phosphorgehalt von 0.73%. Die entsprechenden Polymere, deren zu Grunde liegende Präpolymere durch den separaten Syntheseweg dargestellt wurden, hatten eine um 20°C niedrigere Glasübergangstemperatur.

Polymere, basierend auf mittels „Ein-Topf-Verfahren“ hergestellten Präpolymeren aus DEN 438 und **19**, benötigten bei der anhydridischen Härtung mit MHHPA einen Phosphorgehalt von 2.65% um die UL 94 V0 Klassifizierung zu erfüllen. Wurde der Phenolnovolak PHS 6000 IZ 04 verwendet, war für dieselbe Einstufung ein Phosphorgehalt von nur 0.67% notwendig. Dennoch lag die Glasübergangstemperatur des Polymers, das mit MHHPA gehärtet wurde, bei 178°C und somit um 7°C höher, als das Polymer, das durch die Polyaddition an den Phenolnovolak hergestellt wurde.

3.2.2.4. Zusammenfassung

Neben dem bereits diskutierten Präformulierungsverfahren, bei dem das Flammenschutzmittel direkt an das verwendete Basisharz (Epoxynovolak oder DGEBA) addiert wird, wurde außerdem ein Verfahren entwickelt, bei dem ein difunktionelles Flammenschutzmittel vor der Präformulierung im Epoxidharz selbst als Lösungsmittel aus den Edukten **1** und Benzochinon bzw. Terephthaldialdehyd synthetisiert wird und danach direkt an das Harz addiert wird. Obwohl beide Verfahren zu unterschiedlichen Präformulierungen führten und sich in ihrer Zusammensetzung unterschieden, wurden ähnliche Phosphorgehalte benötigt, um die UL 94 V0 Klassifizierung zu erreichen. Dies korreliert mit den Ergebnissen aus Kap. 3.1.1., wo gezeigt wurde, dass es nur eine untergeordnete Rolle spielt, ob das Fragment von **1** direkt an das Oxiran-Kohlenstoffatom gebunden ist, oder über eine -CH₂-O- Brücke an dasselbe geknüpft ist. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Präformulierungen, die durch die „Ein-Topf-Variante“ synthetisiert wurden, mit gängigen Härtersystemen kompatibel sind und flammgehemmte (UL 94 V0) Epoxidharzmassen dargestellt werden können.

3.2.3. Präformulierungen aus difunktionellen Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid -haltigen Flammschutzmitteln, hergestellt im „Ein-Topf-Verfahren“ als Masterbatches zur Herstellung von flammgeschützten Polymeren

3.2.3.1. Übersicht

Eine mögliche technische Anwendung für die neuartigen Präpolymere auf Basis von **19** als Flammschutzmittelkomponente und DGEBA bzw. Epoxynovolak als Basisharz wäre der Einsatz als Konzentrat (Masterbatch), das mit dem Basisharz verdünnt wird und anschließend formuliert und gehärtet wird. Hierzu wurden die in Kapitel 3.2.2. beschriebenen Präformulierungen aus DEN 438 und **19** mit einem Phosphorgehalt von 4.00% und 5.00%, sowie aus DGEBA und **19** mit einem Phosphorgehalt von 5.00%, mit dem jeweiligen Basisharz der Präformulierung stufenweise verdünnt, so dass man eine Verdünnungsreihe mit verschiedenen Flammschutzmittelgehalten erhielt. Das Konzentrat (Masterbatch) wurde mit dem jeweiligen Basisharz erhitzt und solange verrührt, bis die Harzmischung homogen war. Diese konnte gemäß den in Kap. 5 beschriebenen Methoden formuliert und thermisch gehärtet werden.

3.2.3.2. Charakterisierung des Brandverhaltens

Die dargestellten Präpolymere wurden mit den in Kapitel 5 beschriebenen Härtern gemischt und anschließend gehärtet. Zuerst werden jeweils tabellarisch die genauen Zusammensetzungen der Reinharzplatten, die Ergebnisse der Flammschutztests und die Glasübergangstemperaturen präsentiert und anschließend diskutiert.

a) Härtung mit Diethyltoluoldiamin

Tab. 101: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **19** (Masterbatch 4.00% verdünnt mit DEN 438) gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	DEN 438	Phosphor- gehalt	EEW berechnet	DETTA 80	Phosphor- gehalt	Glasübergangs- temperatur	UL 94
Masterbatch	(Verdünner)	(Verdünnung)	[g]	[%]	(Polymer)	(DSC) [°C]	4mm
0.0%	80.1%	0.00%	179	19.9%	0.00%	226	V1
10.0%	70.9%	0.50%	188	19.1%	0.40%	214	V1
15.3%	66.1%	0.75%	194	18.7%	0.61%	208	V1
20.2%	61.5%	0.99%	199	18.3%	0.81%	195	V0
25.3%	56.8%	1.23%	204	17.9%	1.01%	191	V0
31.0%	51.6%	1.50%	211	17.4%	1.24%	190	V0
36.3%	46.7%	1.75%	217	17.0%	1.45%	179	V0
40.8%	42.6%	1.96%	223	16.6%	1.63%	176	V0
52.7%	31.6%	2.50%	239	15.7%	2.11%	168	V0
63.9%	21.3%	3.00%	257	14.8%	2.56%	155	V0
87.1%	0.0%	4.00%	300	12.9%	3.48%	153	V0

Tab. 102: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **19** (Masterbatch 5.00% verdünnt mit DEN 438) gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	DEN 438	Phosphor- gehalt	EEW berechnet	DETTA 80	Phosphor- gehalt	Glasübergangs- temperatur	UL 94
Masterbatch	(Verdünner)	(Verdünnung)	[g]	[%]	(Polymer)	(DSC) [°C]	4mm
0.0%	80.1%	0.00%	179	19.9%	0.00%	226	V1
8.1%	72.8%	0.50%	188	19.1%	0.40%	208	V1
11.4%	69.8%	0.70%	192	18.8%	0.57%	205	V1
13.0%	68.4%	0.80%	194	18.6%	0.65%	n.d.	V1
14.7%	66.9%	0.90%	196	18.5%	0.73%	n.d.	V1
16.3%	65.4%	1.00%	199	18.3%	0.82%	194	V1
20.5%	61.6%	1.25%	204	17.9%	1.03%	191	V0
24.8%	57.8%	1.50%	210	17.5%	1.24%	184	V0
29.0%	53.9%	1.75%	216	17.1%	1.45%	181	V0
33.4%	50.0%	2.00%	223	16.6%	1.67%	172	V0
41.6%	42.6%	2.47%	237	15.8%	2.08%	166	V0
51.1%	34.0%	3.00%	254	14.9%	2.55%	156	V0
88.8%	0.0%	5.00%	354	11.2%	4.44%	146	V0

Tab. 103: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DER 331 und **19** (Masterbatch 5.00% verdünnt mit DEN 438) gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	DER 331	Phosphorgehalt	EEW berechnet	DETD A 80	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94
Masterbatch	(Verdünner)	(Verdünnung)	[g]	[%]	(Polymer)	(DSC) [°C]	4mm
0.0%	80.4%	0.00%	182	19.6%	0.00%	n.b.	n.k.
8.1%	73.1%	0.50%	193	18.7%	0.41%	n.d.	n.k.
12.3%	69.5%	0.75%	199	18.3%	0.61%	168	n.k.
16.4%	65.7%	1.00%	205	17.8%	0.82%	168	n.k.
20.7%	62.0%	1.25%	212	17.3%	1.03%	167	n.k.
24.9%	58.2%	1.50%	219	16.9%	1.25%	153	n.k.
29.3%	54.4%	1.75%	227	16.4%	1.46%	151	n.k.
33.6%	50.5%	2.00%	235	15.9%	1.68%	150	n.k.
38.1%	46.5%	2.25%	244	15.4%	1.90%	146	n.k.
42.5%	42.5%	2.50%	254	14.9%	2.13%	137	n.k.
51.7%	34.4%	3.00%	276	13.9%	2.58%	138	n.k.
90.4%	0.0%	5.00%	420	9.6%	4.52%	123	V0

Epoxidharzmassen, die durch die Verdünnung der Präformulierung („Ein-Topf-Verfahren“) aus DEN 438 und **19** mit einem Phosphorgehalt von 4.00% und die anschließende Polyaddition an DETDA 80 hergestellt wurden, erreichten ab einem Phosphorgehalt von 0.81% die UL 94 V0 Klassifizierung. Wurde die entsprechende Präformulierung mit 5.00% Phosphorgehalt diesem Masterbatchverfahren unterzogen und analog gehärtet, konnte diese Klassifizierung erst ab einem Phosphorgehalt von 1.03% vergeben werden. Entsprechende Polymere, die nicht diesem Verdünnungsschritt unterzogen wurden (Kap. 3.2.1.), wurden ab einem Phosphorgehalt von 0.73% UL 94 V0 klassifiziert. Das Phänomen, dass zurückverdünnte Präpolymere einen höheren Flammenschutzmittelgehalt benötigen, wurde bereits in Kap. 3.1.2. diskutiert. Bemerkenswerter Weise fällt dieser Effekt bei Polymeren, basierend auf DETDA 80-gehärteten Präformulierungen aus **1** und DEN 438, deutlich ausgeprägter aus, als bei den an dieser Stelle beschriebenen Epoxidharzmassen, basierend auf DETDA 80-gehärteten Präpolymeren aus **19** und DEN 438.

Wurde die Präformulierung mit einem Phosphorgehalt von 5.00% basierend auf DER 331 und **19** als Masterbatch mit DER 331 verdünnt und mit DETDA 80 gehärtet, so konnte innerhalb der Verdünnungsreihe bis zu einem Phosphorgehalt von 2.58% keine UL 94 Klassifizierung erreicht werden. Bei der Charakterisierung der Polymere basierend auf DETDA 80 und den unverdünnten Präpolymeren aus DER 331 und **19**, konnte festgestellt werden, dass die Kriterien für die UL 94 V0 Klassifizierung erst ab einem Phosphorgehalt von 2.59% erfüllt wurden. Auch hier trat somit die verdünnungsbedingte Verschlechterung der flammhemmenden Eigenschaften auf.

b) Härtung mit Methylhexahydrophthalsäureanhydrid

Tab. 104: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **19** (Masterbatch 4.00% verdünnt mit DEN 438) gehärtet mit MHHPSA/NMI.

Präformulierung	DEN 438	Phosphor- gehalt	EEW berechnet	MHHPSA	NMI	Phosphor- gehalt	Glasübergangs- temperatur	UL 94
Masterbatch	(Verdünner)	(Verdünnung)	[g]	[%]	[%]	(Polymer)	(DSC) [°C]	4mm
0.0%	53.9%	0.00%	179	45.6%	0.5%	0.00%	202	n.k.
6.9%	48.4%	0.50%	188	44.3%	0.5%	0.28%	197	n.k.
10.5%	45.4%	0.75%	194	43.6%	0.5%	0.42%	195	n.k.
13.9%	42.6%	0.99%	199	43.0%	0.5%	0.56%	190	n.k.
17.7%	39.5%	1.23%	204	42.3%	0.5%	0.71%	187	n.k.
21.7%	36.2%	1.50%	211	41.5%	0.5%	0.87%	189	n.k.
25.7%	33.0%	1.75%	217	40.8%	0.5%	1.03%	186	n.k.
29.0%	30.3%	1.96%	223	40.2%	0.5%	1.17%	178	n.k.
38.1%	22.9%	2.50%	239	38.5%	0.5%	1.53%	174	n.k.
46.9%	15.7%	3.00%	257	36.9%	0.5%	1.89%	161	n.k.
66.2%	0.0%	4.00%	300	33.3%	0.5%	2.66%	153	V0

Tab. 105: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **19** (Masterbatch 5.00% verdünnt mit DEN 438) gehärtet mit MHHPSA/NMI.

Präformulierung	DEN 438	Phosphor- gehalt	EEW berechnet	MHHPSA	NMI	Phosphor- gehalt	Glasübergangs- temperatur	UL 94
Masterbatch	(Verdünner)	(Verdünnung)	[g]	[%]	[%]	(Polymer)	(DSC) [°C]	4mm
0.0%	53.9%	0.00%	179	45.6%	0.5%	0.00%	202	n.k.
5.5%	49.7%	0.50%	188	44.3%	0.5%	0.28%	n.d.	n.k.
7.8%	47.9%	0.70%	192	43.8%	0.5%	0.39%	n.d.	n.k.
9.0%	47.0%	0.80%	194	43.5%	0.5%	0.45%	n.d.	n.k.
9.5%	46.6%	0.85%	195	43.4%	0.5%	0.48%	192	n.k.
11.3%	45.2%	1.00%	199	43.0%	0.5%	0.57%	187	n.k.
14.3%	42.9%	1.25%	204	42.3%	0.5%	0.72%	184	n.k.
17.4%	40.5%	1.50%	210	41.6%	0.5%	0.87%	n.d.	n.k.
20.5%	38.1%	1.75%	216	40.9%	0.5%	1.03%	n.d.	n.k.
23.7%	35.6%	2.00%	223	40.2%	0.5%	1.19%	178	n.k.
30.4%	30.4%	2.50%	238	38.7%	0.5%	1.53%	n.d.	n.k.
37.5%	25.0%	3.00%	255	37.1%	0.5%	1.88%	n.d.	n.k.
69.7%	0.0%	5.00%	354	29.8%	0.5%	3.50%	139	V0

Tab. 106: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DER 331 und **19** (Masterbatch 5.00% verdünnt mit DEN 438) gehärtet mit MHHPSA/NMI.

Präformulierung	DER 331	Phosphorgehalt	EEW berechnet	MHHPSA	NMI	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94
Masterbatch	(Verdünner)	(Verdünnung)	[g]	[%]	[%]	(Polymer)	(DSC) [°C]	4mm
0.0%	54.4%	0.00%	182	45.2%	0.5%	0.00%	n.d.	n.k.
5.6%	50.2%	0.50%	193	43.7%	0.5%	0.28%	n.d.	n.k.
8.5%	48.1%	0.75%	199	43.0%	0.5%	0.43%	161	n.k.
11.5%	45.8%	1.00%	205	42.2%	0.5%	0.58%	159	n.k.
14.5%	43.6%	1.25%	212	41.4%	0.5%	0.73%	159	n.k.
17.7%	41.2%	1.50%	219	40.6%	0.5%	0.89%	151	n.k.
20.9%	38.8%	1.75%	227	39.8%	0.5%	1.05%	n.d.	n.k.
24.2%	36.4%	2.00%	235	38.9%	0.5%	1.22%	148	n.k.
27.7%	33.8%	2.25%	244	38.0%	0.5%	1.39%	148	n.k.
31.2%	31.2%	2.50%	254	37.1%	0.5%	1.57%	123	n.k.
38.6%	25.7%	3.00%	276	35.2%	0.5%	1.94%	n.d.	n.k.
73.2%	0.0%	5.00%	420	26.3%	0.5%	3.68%	118	V0

Wurden die Präpolymere mit einem Phosphorgehalt von 4.00% und 5.00% basierend auf DEN 438 und **19** mit DEN 438 verdünnt, so betrug der maximale Phosphorgehalt der Verdünnungen 3.00%. Durch die Zugabe des Säureanhydrids und des Beschleunigers (NMI) reduzierte sich dieser auf 1.88%. Dieser Flammenschutzmittelgehalt war nicht ausreichend, um die Polymere ausreichend für eine UL 94 Klassifizierung flammhemmend auszurüsten. Auch die Polymere, die aus den entsprechenden unverdünnten Präformulierungen dargestellt wurden, erreichten die UL 94 V0 Klassifizierung erst ab einem Phosphorgehalt von 2.65%, bzw. die UL 94 V1 Klassifizierung ab 0.88%.

Wurde DER 331 als Basisharz und Verdünner verwendet, so wurde ein analoges Verhalten gefunden. Durch die Verdünnung wurde ein maximaler Phosphorgehalt von 1.94% erreicht. Ohne Berücksichtigung des Verdünnungseffekts wäre allerdings ein Phosphorgehalt von ca. 3.7% notwendig gewesen, um die Kriterien für eine UL 94 V0 Klassifizierung zu erreichen, da Polymere, die aus den entsprechenden unverdünnten Präformulierungen und diesem Härter synthetisiert wurden, erst ab einem Phosphorgehalt von 3.66% den Anforderungen für UL 94 V0 Klassifizierung entsprachen.

c) Härtung mit Phenolnovolak

Tab. 107: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **19** (Masterbatch 4.00% verdünnt mit DEN 438) gehärtet mit PHS 6000 IZ 04/NMI.

Präformulierung	DEN 438	Phosphor- gehalt	EEW berechnet	PHS 6000 IZ 04	NMI	Phosphor- gehalt	Glasübergangs- temperatur	UL 94
Masterbatch	(Verdünner)	(Verdünnung)	[g]	[%]	[%]	(Polymer)	(DSC) [°C]	4mm
0.0%	65.0%	0.00%	179	34.5%	0.5%	0.00%	188	n.k.
8.2%	57.9%	0.50%	188	33.3%	0.5%	0.33%	182	V1
12.5%	54.2%	0.75%	194	32.7%	0.5%	0.50%	n.d.	V1
16.6%	50.7%	0.99%	199	32.2%	0.5%	0.67%	n.d.	V1
21.0%	47.0%	1.23%	204	31.6%	0.5%	0.84%	164	V0
25.7%	42.9%	1.50%	211	30.9%	0.5%	1.03%	161	V0
30.3%	39.0%	1.75%	217	30.3%	0.5%	1.22%	n.d.	V0
34.1%	35.6%	1.96%	223	29.7%	0.5%	1.37%	n.d.	V0
44.5%	26.7%	2.50%	239	28.3%	0.5%	1.79%	n.d.	V0
54.5%	18.2%	3.00%	257	26.9%	0.5%	2.19%	n.d.	V0
75.6%	0.0%	4.00%	300	23.9%	0.5%	3.04%	n.d.	V0

Tab. 108: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **19** (Masterbatch 5.00% verdünnt mit DEN 438) gehärtet mit PHS 6000 IZ 04/NMI.

Präformulierung	DEN 438	Phosphor- gehalt	EEW berechnet	PHS 6000 IZ 04	NMI	Phosphor- gehalt	Glasübergangs- temperatur	UL 94
Masterbatch	(Verdünner)	(Verdünnung)	[g]	[%]	[%]	(Polymer)	(DSC) [°C]	4mm
0.0%	65.0%	0.00%	179	34.5%	0.5%	0.00%	188	n.k.
6.6%	59.5%	0.50%	188	33.4%	0.5%	0.33%	n.d.	n.k.
9.3%	57.3%	0.70%	192	32.9%	0.5%	0.47%	n.d.	n.k.
10.7%	56.1%	0.80%	194	32.7%	0.5%	0.54%	n.d.	V1
12.1%	55.0%	0.90%	196	32.4%	0.5%	0.61%	174	V1
13.5%	53.9%	1.00%	199	32.2%	0.5%	0.68%	172	V1
16.6%	51.2%	1.22%	204	31.6%	0.5%	0.84%	166	V0
20.6%	48.0%	1.50%	210	31.0%	0.5%	1.03%	n.d.	V0
24.2%	45.0%	1.75%	216	30.3%	0.5%	1.22%	n.d.	V0
27.9%	41.9%	2.00%	223	29.7%	0.5%	1.40%	147	V0
35.6%	35.6%	2.50%	238	28.4%	0.5%	1.79%	n.d.	V0
43.5%	29.0%	3.00%	254	27.0%	0.5%	2.19%	n.d.	V0
78.5%	0.0%	5.00%	354	21.0%	0.5%	3.94%	n.d.	V0

Tab. 109: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DER 331 und **19** (Masterbatch 5.00% verdünnt mit DEN 438) gehärtet mit PHS 6000 IZ 04/NMI.

Präformulierung	DER 331	Phosphor- gehalt	EEW berechnet	PHS 6000 IZ 04	NMI	Phosphor- gehalt	Glasübergangs- temperatur	UL 94
Masterbatch	(Verdünner)	(Verdünnung)	[g]	[%]	[%]	(Polymer)	(DSC) [°C]	4mm
0.0%	65.4%	0.00%	182	34.1%	0.5%	0.00%	n.d.	n.k.
6.7%	60.0%	0.50%	193	32.8%	0.5%	0.34%	n.d.	n.k.
10.1%	57.3%	0.75%	199	32.2%	0.5%	0.51%	157	n.k.
13.6%	54.4%	1.00%	205	31.5%	0.5%	0.68%	152	n.k.
17.2%	51.5%	1.25%	212	30.8%	0.5%	0.86%	n.d.	n.k.
20.8%	48.6%	1.50%	219	30.1%	0.5%	1.05%	n.d.	n.k.
24.6%	45.6%	1.75%	227	29.3%	0.5%	1.23%	143	n.k.
28.3%	42.5%	2.00%	235	28.6%	0.5%	1.42%	n.d.	n.k.
32.2%	39.4%	2.25%	244	27.8%	0.5%	1.62%	n.d.	n.k.
36.2%	36.2%	2.50%	254	27.1%	0.5%	1.82%	n.d.	n.k.
44.4%	29.6%	3.00%	276	25.5%	0.5%	2.23%	n.d.	n.k.
81.2%	0.0%	5.00%	420	18.3%	0.5%	4.08%	n.d.	V0

Neben den genannten Härtern wurde auch der Phenolnovolak PHS 6000 IZ 04 als Härter für verdünnte Präpolymere verwendet. Wurden die Präpolymere aus DEN 438 und **19** mit einem Phosphorgehalt von 4.00% verdünnt und anschließend gehärtet, so lag der Minimalgehalt an Phosphor für eine UL 94 V0 Klassifizierung bei 0.84%. Wurde die entsprechende Präformulierung mit 5.00% als Masterbatch verwendet, war derselbe Phosphorgehalt zum Erreichen dieser Einstufung notwendig.

Der maximale Phosphorgehalt innerhalb der Verdünnungsreihen der Präpolymere aus DER 331 und **19** lag bei 3.00% vor und bei 2.23% nach der Formulierung mit dem Phenolnovolak. Da Polymere basierend auf PHS 6000 IZ 04-gehärteten Präformulierungen (unverdünnt) basierend auf DEN 438 und **19** ab einem Phosphorgehalt von 2.64% die UL 94 V0 Klassifizierung erhielten, wurden die Polymere dieser Verdünnungsreihe nicht derartig klassifiziert.

3.2.3.3. Charakterisierung der Glasübergangstemperaturen

Die Epoxidharzmassen, die durch die Masterbatchverdünnung der Präformulierungen aus DEN 438 und **19**, bzw. DER 331 und **19** gewonnen wurden, wurden wie beschrieben mit verschiedenen Härtern polymerisiert und ihre Glasübergangstemperaturen wurden mittels DSC bestimmt. Die Glasübergangstemperaturen sind in den Tab. 101 bis 109 enthalten. Man erkennt, dass die Glasübergangstemperaturen mit steigendem Phosphorgehalt sinken, da durch die Präformulierungsreaktion Oxirangruppen verbraucht wurden und somit die

Vernetzungsdichte abnahm (vgl. Kap. 3.1.1.5.). DETDA 80 gehärtete Polymere, basierend auf den verdünnten Präpolymeren aus DEN 438 und **19**, hatten, bei dem für die UL 94 V0 Klassifizierung niedrigsten notwendigen Phosphorgehalt, eine Glasübergangstemperatur von 195°C, wenn als Konzentrat die vierprozentige Präformulierung verwendet wurde. Diente die fünfprozentige Präformulierung als Masterbatch, so lag die Glasübergangstemperatur bei 191°C. Polymere, die durch die Härtung der Präformulierung aus DEN 438 und **19** mit DETDA 80 gewonnen wurden und einem Phosphorgehalt von 0.73% in der Formulierung aufwiesen, erreichten die V0 Klassifizierung und besaßen auf Grund des geringen Flammenschutzmittelgehalts eine höhere Glasübergangstemperatur (202°C).

Die Polymere, die durch die Reaktion mit MHHPSA polymerisiert wurden, hatten vergleichbare Glasübergangstemperaturen bei den entsprechenden Phosphorgehalten, unabhängig davon, ob sie aus einem verdünnten Konzentrat oder einer Präformulierung mit dem entsprechenden Phosphorgehalt dargestellt wurden.

Wurden Präpolymere, basierend auf DEN 438 und **19**, mit Phosphorgehalten von 4.00% und 5.00% verdünnt und mit dem Phenolnovolak PHS 6000 IZ 04 gehärtet, so wurde die UL 94 V0 Klassifizierung erstmalig bei einem Phosphorgehalt von 0.84% erreicht. Diese Polymere hatten eine Glasübergangstemperatur von 164°C (4.00% Masterbatch) und 166°C (5.00% Masterbatch). Wurden Polymere durch unverdünnte Präpolymere basierend auf DEN 438 und **19** mit diesem Härter dargestellt, so erreichten sie die UL 94 V0 Einstufung bereits ab einem Phosphorgehalt von 0.67%. Diese Polymere hatten eine Glasübergangstemperatur von 171°C. Dieser Unterschied ist auf die unterschiedlichen Flammenschutzmittelgehalte zurückzuführen.

3.2.3.4. Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass Präpolymere mit hohen Flammenschutzmittelgehalten, die mittels des beschriebenen „Ein-Topf-Verfahrens“ aus DEN 438 bzw. DGEBA und **19** synthetisiert wurden, prinzipiell mit dem verwendeten Basisharz verdünnt werden können und diese Verdünnungen mit anhydridischen, aminischen und phenolischen Härtern kompatibel und aushärtbar sind. Durch thermisches Aushärten konnten Reinharzplatten dargestellt werden. Diese benötigten im Vergleich zu den Polymeren, die aus den entsprechenden unverdünnten Präpolymeren angefertigt wurden, höhere Phosphorgehalte, um die UL 94 V0 Klassifizierung zu erreichen. Dieser Effekt wurde bereits bei Masterbatchanwendungen von Präformulierungen basierend auf monofunktionellen Flammenschutzmitteln beobachtet (Kap. 3.1.2.)

3.2.4. Präformulierungen basierend auf difunktionellen, reaktiven, Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid -freien Flammschutzmitteln

3.2.4.1. Übersicht

Neben den in Kap. 3.2.1. genannten difunktionellen Flammschutzmitteln, die durch die Reaktion von **1** mit Dialdehyden, Benzochinon und vergleichbaren Verbindungen synthetisiert wurden, wurden auch difunktionelle Flammschutzmittel, die nicht auf **1** und seinen Derivaten aufbauten zur Darstellung von Präformulierungen herangezogen. Als Phosphorverbindungen wurden das Addukt von 2 Äquivalenten Diethylphosphit (**10**) an Terephthaldialdehyd (**21**)¹¹⁷, sowie Phenylphosphonsäure (**22**)^{78,79} und Phenylphosphorsäure (**23**) herangezogen. Diese drei Verbindungen konnten durch Einsatz eines geeigneten Katalysators (z.B. Triethanolamin, 0.1% - 0.5%) mit den Oxirangruppen von Epoxidharzen zur Reaktion gebracht werden und somit Präformulierungen synthetisiert werden. Abb. 39 gibt die Reaktionen schematisch wieder.

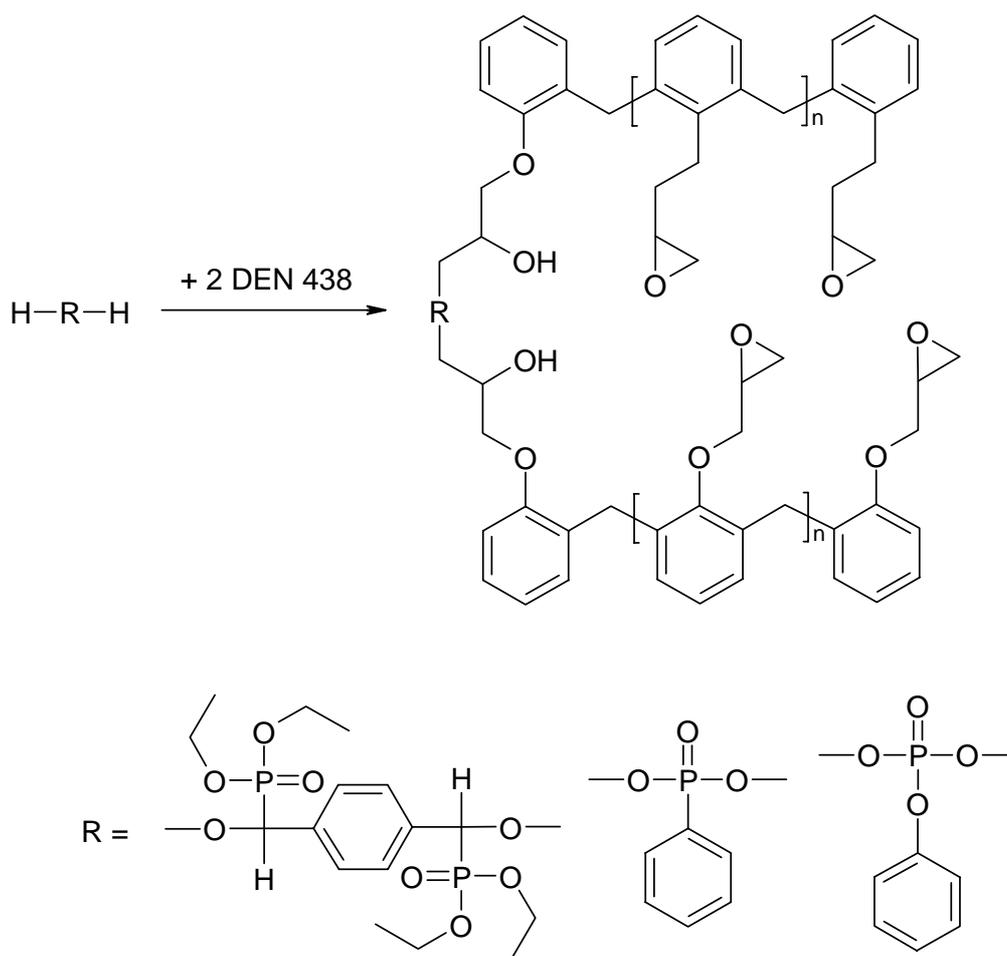


Abb. 39: Schematische Darstellung der Präformulierungen basierend auf DEN 438 und **21**, **22** und **23** ($n = 1.6$).

Wegen der schlechten Löslichkeit von **22** und **23** in dem Epoxynovolak (DEN 438) konnten aus diesen beiden Edukten nur Präformulierungen bis zu Phosphorgehalten von 1.50% (**22**) und 2.01% (**23**) synthetisiert werden. Für die Synthese der Präpolymere basierend auf DEN 438 und **23** war außerdem die Verwendung von Toluol als Lösungsmittel erforderlich. In den Tab. 110 bis 113 werden die Zusammensetzungen und die Epoxidäquivalentgewichte der dargestellten Präpolymere präsentiert.

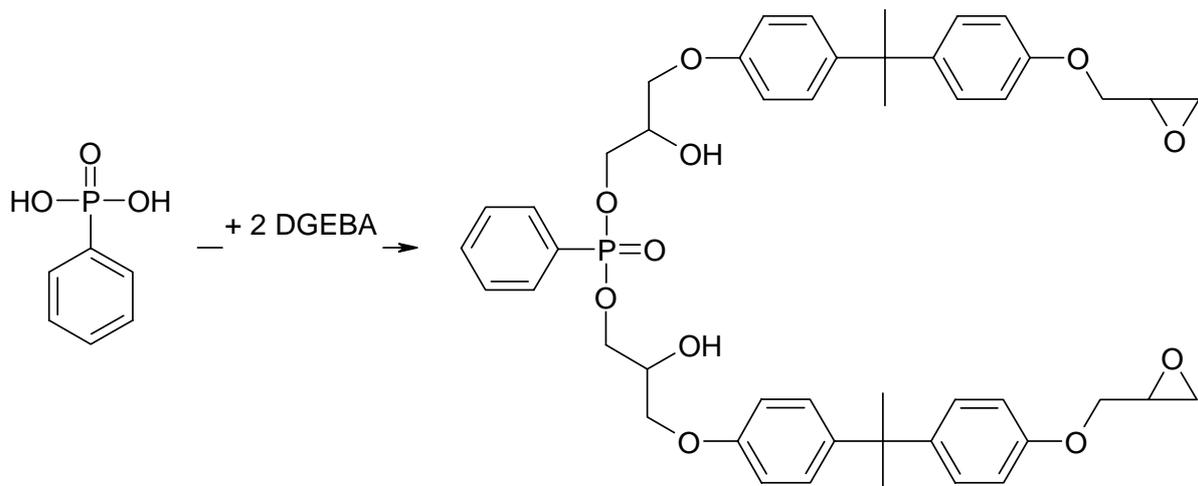


Abb. 40: Schematische Darstellung der Präformulierungen basierend auf DER 331 und **22**.

Tab. 110: Übersicht über die dargestellten Präformulierungen basierend auf DEN 438 und **21**.

DEN 438		21		Triethanolamin		Phosphor- gehalt	Flammschutz- mittelgehalt	EEW titriert	EEW berechnet
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[%]	[%]	[g]	[g]
100.0	100.0%	0.0	0.0%	0.0	0.0%	0.00%	0.00	179	179
100.0	96.6%	3.4	3.3%	0.1	0.1%	0.50%	3.29	203	191
100.0	93.3%	7.1	6.6%	0.1	0.1%	1.00%	6.63	216	205
100.0	90.0%	11.0	9.9%	0.1	0.1%	1.50%	9.91	229	220
100.0	86.7%	15.2	13.2%	0.1	0.1%	1.99%	13.19	247	238
100.0	83.4%	19.8	16.5%	0.1	0.1%	2.50%	16.53	264	260
100.0	80.1%	24.7	19.8%	0.1	0.1%	2.99%	19.81	302	285

Tab. 111: Übersicht über die dargestellten Präformulierungen basierend auf DEN 438 und **22**.

DEN 438		22		Triphenylphosphin		Phosphorgehalt	Flammschutzmittelgehalt	EEW titriert	EEW berechnet
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[% P]	[%]	[g]	[g]
100.0	100.0%	0.00	0.00%	0.0	0.00%	0.00%	0.00	179	179
100.0	97.3%	2.62	2.55%	0.1	0.10%	0.50%	2.55	223	195
100.0	94.8%	5.37	5.09%	0.1	0.10%	1.00%	5.10	276	215
100.0	92.3%	8.28	7.64%	0.1	0.10%	1.50%	7.65	307	239

Tab. 112: Übersicht über die dargestellten Präformulierungen basierend auf DEN 438 und **23**.

DEN 438		23		Triphenylphosphin		Phosphorgehalt	Flammschutzmittelgehalt	EEW titriert	EEW berechnet
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[%]	[%]	[g]	[g]
100.0	100.0%	0	0.00%	0.0	0.00%	0.00%	0.00	179	179
100.0	97.1%	2.9	2.82%	0.1	0.10%	0.50%	0.00	220	196
100.0	94.2%	6.0	5.65%	0.1	0.10%	1.01%	5.66	245	217
100.0	91.5%	9.2	8.42%	0.1	0.10%	1.50%	8.42	313	241
100.0	88.6%	12.7	11.26%	0.1	0.10%	2.01%	11.27	309	273

Tab. 113: Übersicht über die dargestellten Präformulierungen basierend auf DER 331 und **22**.

DER 331		22		Triphenylphosphin		Phosphorgehalt	Flammschutzmittelgehalt	EEW titriert	EEW berechnet
[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[% P]	[%]	[g]	[g]
100.0	99.9%	0.0	0.0%	0.1	0.1%	0.00%	0.0%	182	182
100.0	97.4%	2.6	2.5%	0.1	0.1%	0.50%	2.5%	195	199
100.0	94.8%	5.4	5.1%	0.1	0.1%	1.00%	5.1%	221	219
100.0	89.7%	11.4	10.2%	0.1	0.1%	2.01%	10.2%	274	275
100.0	87.1%	14.7	12.8%	0.1	0.1%	2.51%	12.8%	326	316
100.0	84.6%	18.1	15.3%	0.1	0.1%	3.01%	15.3%	387	370
100.0	79.5%	25.6	20.4%	0.1	0.1%	4.00%	20.4%	582	559

Die Epoxidäquivalentgewichte stiegen innerhalb der dargestellten Untersuchungsreihen mit steigendem Phosphorgehalt. Dies ist auf die Reaktion der OH-Gruppen mit den Epoxidharzgruppen während der Präformulierungsreaktion zurückzuführen. Man erkennt, dass insbesondere bei hohen Phosphorgehalten die tatsächlichen Epoxidäquivalentgewichte höher waren als die theoretisch zu erwartenden. Dies ist auf die in Kap. 3.1.1.2. diskutierte Konkurrenzreaktion zurückzuführen.

3.2.4.2. Charakterisierung des Brandverhaltens

Die dargestellten Präpolymere wurden mit den in Kapitel 5 beschriebenen Härtern formuliert und anschließend ausgehärtet. Im folgenden Kapitel werden zuerst jeweils tabellarisch die genauen Zusammensetzungen der Reinharzplatten, die Ergebnisse der Flammstutztests und die Glasübergangstemperaturen präsentiert und im Folgenden diskutiert.

Tab. 114: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **21** gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DEN 438	21	DETD A 80	Phosphor- gehalt	Glasübergangs- temperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm
80.1%	179	80.1%	0.0%	19.9%	0.00%	226	V1
82.0%	203	79.3%	2.7%	18.0%	0.41%	n.d.	n.k.
82.9%	216	77.4%	5.5%	17.1%	0.83%	205	n.k.
83.7%	229	75.4%	8.3%	16.3%	1.25%	196	n.k.
84.7%	247	73.5%	11.2%	15.3%	1.69%	n.d.	n.k.
85.6%	264	71.4%	14.1%	14.4%	2.14%	n.d.	n.k.
87.2%	302	69.9%	17.3%	12.9%	2.61%	n.d.	n.k.

Tab. 115: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **22** gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DEN 438	22	DETD A 80	Phosphor- gehalt	Glasübergangs- temperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm
80.1%	179	80.1%	0.0%	19.9%	0.00%	226	V1
83.4%	223	81.2%	2.1%	16.6%	0.42%	n.d.	n.k.
86.1%	276	81.7%	4.4%	13.9%	0.86%	160	n.k.
87.3%	307	80.7%	6.7%	12.7%	1.31%	132	n.k.

Tab. 116: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **23** gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DEN 438	23	DETD A 80	Phosphor- gehalt	Glasübergangs- temperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm
80.1%	179	80.1%	0.0%	19.9%	0.00%	226	V1
83.2%	220	80.8%	2.3%	16.8%	0.42%	n.d.	n.k.
84.6%	245	79.8%	4.8%	15.4%	0.85%	n.d.	n.k.
87.6%	313	80.2%	7.4%	12.5%	1.31%	120	V2
87.4%	309	77.6%	9.8%	12.6%	1.75%	93	V2

Tab. 117: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DER 331 und **22** gehärtet mit DETDA 80.

Präformulierung	EEW	DER 331	22	DETDA 80	Phosphorgehalt	Glasübergangstemperatur	UL 94
[%]	[g]	aus der Präformulierung		[%]	[%]	Tg (DSC) [°C]	4 mm
80.4%	182	80.3%	0.0%	19.7%	0.00%	n.b.	n.k.
81.4%	195	79.3%	2.1%	18.6%	0.41%	n.b.	n.k.
83.2%	221	79.0%	4.3%	16.8%	0.84%	n.b.	n.k.
86.0%	274	77.2%	8.8%	14.0%	1.73%	n.b.	n.k.
88.0%	326	76.7%	11.3%	12.0%	2.21%	n.b.	n.k.
89.7%	387	75.9%	13.8%	10.3%	2.70%	n.b.	V0
92.9%	582	73.9%	19.0%	7.1%	3.72%	n.b.	V0

Präpolymere basierend auf DEN 438 und **21** brannten im UL 94 Flammstest, nach der Polymerisation mit DETDA, bis zu einem Phosphorgehalt von 2.61% mehr als 30 s lang nach und wurden daher nicht klassifiziert. Dieses Ergebnis korreliert mit den Erfahrungen, die mit den DETDA 80-gehärteten Präpolymeren basierend auf DEN 438 und **10** aus Kap. 3.1.3. gemacht wurden. Da letztere bis zu einem Phosphorgehalt von 3.43% ebenfalls keine UL 94 V-Klassifizierung erreichten. Da es sich bei **21** um ein Derivat von **10** handelte, wird deutlich, dass die Modifizierung nicht zu einer Verbesserung der flammhemmenden Eigenschaften der resultierenden Polymere führt.

Wurden Polymere aus DEN 438 und **22** unter den definierten Bedingungen des UL 94 Tests entzündet, waren die gemessenen Nachbrenndauern zu groß, um eine Klassifizierung bis zu einem Phosphorgehalt von 1.31% zu erreichen. Wurde dasselbe Flammstutzmittel an DGEBA kovalent gebunden und das resultierende Präpolymer mit DETDA 80 gehärtet, so wurden die Kriterien für die UL 94 V0 Klassifizierung ab einem Phosphorgehalt von 2.70% erfüllt. Da die Präformulierungen mit dem Epoxynovolak als Basisharz nur bis zu einem Phosphorgehalt von 1.50% verarbeitbar waren, konnte die UL 94 V0 Klassifizierung nicht erreicht werden, obwohl es nahe lag, dass Polymere dieser Art bei höheren Phosphorgehalten diese Einstufung erreicht hätten, da Polymere auf Basis des Epoxynovolaks generell bei niedrigeren Flammstutzgehalten ausreichend flammhemmend (UL 94 V0) ausgerüstet waren, als Polymere auf DER 331 Basis.

Wurde die oxidierte Form von **22** (**23**) kovalent an DEN 438 gebunden und anschließend mit DETDA 80 gehärtet, so konnte bis zu einem Phosphorgehalt von 0.85% keine Einstufung erreicht werden. Unmodifiziertes DEN 438 erhielt nach der Polymerisation mit DETDA 80 die UL 94 V1 Klassifizierung. Die Inkorporation von **23** in dieses Polymernetzwerk führte daher bei diesen niedrigen Flammstutzgehalten zu einer Verschlechterung der flammhemmenden Eigenschaften. Ab einem Phosphorgehalt von 1.31% erreichten Polymere aus DETDA 80-gehärteten Präformulierungen basierend auf DEN 438 und **23** die UL 94 V2

Klassifizierung. Die UL 94 V0 Klassifizierung wurde allerdings bis zu einem Phosphorgehalt von 1.75% nicht erreicht. Höhere Flammschutzmittelgehalte in den Präpolymeren konnten nicht verarbeitet werden.

3.2.4.3. Charakterisierung der Glasübergangstemperaturen

Die Glasübergangstemperaturen der DETDA 80-gehärteten Präpolymereserien, basierend auf difunktionellen **1**-freien Flammschutzmittel und DEN 438 bzw. DER 331, zeigten den typisch sinkenden Verlauf mit steigendem Phosphorgehalt. Dieses Phänomen wurde detailliert in Kap. 3.1.1.5. diskutiert.

3.2.4.4. Zusammenfassung

Es gelang eine difunktionelle phosphorhaltige Verbindung (**21**) durch die Addition von 2 Äquivalenten von **10** an Terephthaldialdehyd zu synthetisieren. Verbindung **21** stellt somit eine analoge Verbindung zu **19** und **20** dar. Als nicht-zyklisches Phosphorverbindung konnte **21** in einer Präformulierungsreaktion kovalent an Epoxynovolak und DGEBA gebunden werden. Nach der Härtung mit DETDA 80 erwiesen sich die resultierenden Epoxidharzplatten allerdings als nicht flammgeschützt (bei Phosphorgehalten <2.6%). Im Gegensatz dazu erreichten DETDA 80 gehärtete Polymere, basierend auf DEN 438 und **19** bzw. **20**, die UL 94 V0 Klassifizierung ab einem Phosphorgehalt von 0.84% bzw. 1.26%. Dies korreliert mit den Ergebnissen aus Kap. 3.1. da auch bei den monofunktionellen Flammschutzmitteln ein deutlicher Effektivitätsunterschied zwischen den Flammschutzmitteln auf Basis von **1**-haltigen und **1**-freien Phosphorverbindungen festzustellen war.

Ebenso konnten die Hydroxygruppen von **22** und **23** mit Epoxidgruppen zur Reaktion gebracht werden und Präformulierungen synthetisiert werden. Nach der Polymerisation mit DETDA 80 zeigten beide Verbindungen eine geringe flammhemmende Wirkung (keine UL 94 V-Wertung bis 2% Phosphor) in den aus diesen Präformulierungen dargestellten Polymeren. Limitierend wirkte sich hier insbesondere das kleine Verarbeitbarkeitsfenster von Phosphorgehalten bis 1.50% (**22**) und bis 2.01% (**23**) aus.

3.3. Vergleich der phosphacyclischen Flammschutzmittel, mit additivem Aluminiumphosphinat und Phosphonsäureesteroligomeren in Epoxidharzen

3.3.1. Übersicht

Um die Wirksamkeit der Flammschutzmittel auf Basis von **1** im Epoxidharzbereich zu bewerten wurden zwei kommerziell erhältliche Flammschutzmittel in die Untersuchungen einbezogen (Abb. 18). Als Referenzmaterialien wurde Exolit OP 935 (**24**)⁵⁹ der Firma Clariant GmbH und Fyrol PMP (**25**)¹¹⁸ der Firma Supresta GmbH & Co. KG untersucht. Die Strukturformeln der beiden Verbindungen sind in Abb. 41 dargestellt. Während **1** und seine funktionellen Derivate reaktiv in Epoxidharze reagiert werden und somit integrativer Bestandteil des Polymernetzwerkes sind, wird **24** als Additiv zugefügt. Verbindung **25** kann sowohl ein additives, als auch integratives Flammschutzmittel darstellen.

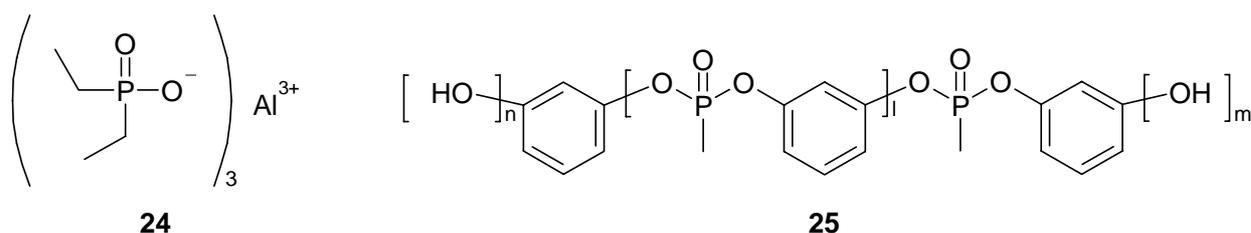


Abb. 41: Molekülstruktur der verwendeten unreaktiven Flammschutzmittel Exolit OP 935 (**24**) und Fyrol PMP (**25**); $l = 7 - 12$, $n, m = 0, 1$.

3.3.2. Darstellung von Formulierungen und Polymerisation

Die beiden Verbindungen wurden mit DEN 438 und den verwendeten Härtern (DICY/Fenuron, DDM, PACM und PHS 6000 IZ 04) homogen vermischt und diese Formulierungen anschließend gemäß den in Kap. 5 beschriebenen Temperaturprogrammen (den jeweiligen Härtern entsprechend) ausgehärtet. Die Polymerplatten wurden in die entsprechende Prüfkörperform gesägt und das Brandverhalten mittels UL 94 Vertikalbrandtest und der Sauerstoffindex bestimmt. Darüber hinaus wurde die Glasübergangstemperatur der Platten durch DSC-Messungen analysiert. Die Zusammensetzungen der Polymere, sowie die Messergebnisse sind in den Tab. 120 bis 127 zusammengefasst.

Tab. 118: Zusammensetzung und Charakterisierung der Polymere auf der Basis von DEN 438 und **24** gehärtet mit DICY/Fenuron.

DEN 438	24	DICY	Fenuron	Phosphor- gehalt	UL 94	LOI	Glasübergangs- temperatur
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	4 mm		Tg (DSC) [°C]
92.6%	0.0%	5.6%	1.9%	0.00%	n.k.	28.6	182
88.6%	4.0%	5.6%	1.9%	0.93%	n.k.	28.1	188
86.6%	6.0%	5.6%	1.9%	1.39%	n.k.	29.9	169
84.5%	8.1%	5.6%	1.9%	1.85%	n.k.	30.4	167
82.5%	10.1%	5.6%	1.9%	2.31%	V1	31.1	168
80.5%	12.1%	5.6%	1.9%	2.78%	V1	31.7	164
78.5%	14.1%	5.6%	1.9%	3.24%	V0	32.2	167
76.5%	16.1%	5.6%	1.9%	3.70%	V0	33.0	169

Tab. 119: Zusammensetzung und Charakterisierung der Polymere auf der Basis von DEN 438 und **24** gehärtet mit DDM.

DEN 438	24	DDM	Phosphor- gehalt	UL 94	LOI	Glasübergangs- temperatur
[%]	[%]	[%]	[%]	4 mm		Tg (DSC) [°C]
78.3%	0.0%	21.7%	0.00%	n.k.	26.5	218
75.6%	3.4%	20.9%	0.79%	n.k.	26.9	n.d.
74.3%	5.2%	20.5%	1.19%	V1	27.5	n.d.
72.9%	6.9%	20.2%	1.60%	V0	27.8	165
71.5%	8.7%	19.8%	2.01%	V0	28.4	166
70.1%	10.5%	19.4%	2.42%	V0	29.1	166
68.7%	12.3%	19.0%	2.84%	V0	30.2	165
67.2%	14.2%	18.6%	3.26%	V0	31.5	167

Tab. 120: Zusammensetzung und Charakterisierung der Polymere auf der Basis von DEN 438 und **24** gehärtet mit PACM.

DEN 438	24	PACM	Phosphor- gehalt	UL 94	LOI	Glasübergangs- temperatur
[%]	[%]	[%]	[%]	4 mm		Tg (DSC) [°C]
77.3%	0.0%	22.7%	0.00%	n.k.	22.0	203
74.7%	3.4%	21.9%	0.78%	n.k.	22.4	n.d.
73.4%	5.1%	21.5%	1.18%	n.k.	22.7	178
72.0%	6.9%	21.1%	1.58%	V1	23.4	168
70.7%	8.6%	20.7%	1.98%	V1	24.1	164
69.3%	10.4%	20.3%	2.39%	V0	24.6	166
67.9%	12.2%	19.9%	2.80%	V0	25.2	168
66.5%	14.0%	19.5%	3.22%	V0	26.1	n.d.

Tab. 121: Zusammensetzung und Charakterisierung der Polymere auf der Basis von DEN 438 und **24** gehärtet mit PHS 6000 IZ 04.

DEN 438	24	6000 IZ 04	NMI	Phosphor- gehalt	UL 94	LOI	Glasübergangs- temperatur
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	4 mm		Tg (DSC) [°C]
65.0%	0.0%	34.5%	0.5%	0.00%	n.k.	26.7	188
63.1%	2.9%	33.5%	0.5%	0.66%	V0	24.3	n.d.
62.2%	4.3%	33.0%	0.5%	1.00%	V0	24.8	171
61.2%	5.8%	32.5%	0.5%	1.34%	V0	25.2	168
60.2%	7.3%	32.0%	0.5%	1.69%	V0	25.8	166
59.2%	8.9%	31.4%	0.5%	2.04%	V0	26.1	167
58.2%	10.4%	30.9%	0.4%	2.40%	V0	26.9	166

Tab. 122: Zusammensetzung und Charakterisierung der Polymere auf der Basis von DEN 438 und **25** gehärtet mit DICY/Fenuron.

DEN 438	25	DICY	Fenuron	Phosphor- gehalt	UL 94	LOI	Glasübergangs- temperatur
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	4 mm		Tg (DSC) [°C]
92.6%	0.0%	5.6%	1.9%	0.00%	n.k.	28.6	182
85.9%	6.7%	5.6%	1.9%	0.93%	n.k.	28.9	n.d.
79.2%	13.4%	5.6%	1.9%	1.85%	n.k.	29.5	173
75.8%	16.8%	5.6%	1.9%	2.31%	n.k.	29.7	n.d.
72.4%	20.2%	5.6%	1.9%	2.78%	V1	30.4	n.d.
69.1%	23.5%	5.6%	1.9%	3.24%	V0	30.8	165
65.7%	26.9%	5.6%	1.9%	3.70%	V0	31.5	149

Tab. 123: Zusammensetzung und Charakterisierung der Präpolymere auf der Basis von DEN 438 und **25** gehärtet mit DDM.

DEN 438	25	DDM	Phosphor- gehalt	UL 94	LOI	Glasübergangs- temperatur
[%]	[%]	[%]	[%]	4 mm		Tg (DSC) [°C]
78.3%	0.0%	21.7%	0.00%	n.k.	26.5	218
73.8%	5.8%	20.4%	0.80%	n.k.	26.9	n.d.
71.5%	8.7%	19.8%	1.20%	n.k.	28.4	210
69.1%	11.7%	19.1%	1.62%	V1	28.8	209
66.7%	14.8%	18.5%	2.04%	V0	29.3	208
64.3%	17.9%	17.8%	2.47%	V0	29.5	n.d.
61.8%	21.1%	17.1%	2.90%	V0	30.0	207
59.3%	24.3%	16.4%	3.34%	V0	31.1	206

Tab. 124: Zusammensetzung und Charakterisierung der Polymere auf der Basis von DEN 438 und **25** gehärtet mit PACM.

DEN 438	25	PACM	Phosphor- gehalt	UL 94	LOI	Glasübergangs- temperatur
[%]	[%]	[%]	[%]	4 mm		Tg (DSC) [°C]
77.3%	0.0%	22.7%	0.00%	n.k.	22.0	203
72.9%	5.7%	21.4%	0.79%	n.k.	22.4	200
70.6%	8.6%	20.7%	1.19%	n.k.	23.0	195
68.3%	11.6%	20.0%	1.60%	V1	23.6	197
66.0%	14.6%	19.4%	2.02%	V1	23.9	161
63.6%	17.7%	18.7%	2.44%	V0	24.5	158
61.2%	20.8%	18.0%	2.87%	V0	25.3	165
58.7%	24.0%	17.2%	3.31%	V0	26.4	n.d.

Tab. 125: Zusammensetzung und Charakterisierung der Polymere auf der Basis von DEN 438 und **25** gehärtet mit PHS 6000 IZ 04.

DEN 438	25	6000 IZ 04	NMI	Phosphorgehalt	UL 94	LOI	Glasübergangstemperatur
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	4 mm		Tg (DSC) [°C]
65.0%	0.0%	34.5%	0.5%	0.00%	n.k.	26.7	188
61.9%	4.8%	32.8%	0.5%	0.67%	V0	26.8	174
58.6%	9.9%	31.1%	0.4%	1.37%	V0	27.1	166
56.8%	12.6%	30.1%	0.4%	1.74%	V0	27.5	161
55.1%	15.3%	29.2%	0.4%	2.11%	V0	27.7	149
53.2%	18.1%	28.2%	0.4%	2.50%	V0	28.2	144

3.3.3. Charakterisierung des Brandverhaltens

Um die Polymermatrix, die durch die Reaktion des Epoxynovolaks DEN 438 mit DICY und Fenuron aufgebaut wird, flammhemmend (UL 94 V0) auszurüsten, wurden die Flammschutzmittel **24** und **25** in diese Matrix eingebracht. Um die UL 94 V0 Klassifizierung zu erreichen, waren jeweils ein Phosphorgehalt von 3.24% beim Einsatz der beiden Flammschutzmittel notwendig. Um diesen Phosphorgehalt zu erreichen, war ein Flammschutzmittelgehalt von 14.1% an Flammschutzmittel **24**, bzw. 23.5% an Flammschutzmittel **25** notwendig. Dieser Unterschied ist auf die unterschiedlichen Phosphorgehalte der beiden Flammschutzmittel zurückzuführen. So enthält **24** insgesamt 23.8% Phosphor und knapp 6.9% Aluminium, während **25** einen Phosphoranteil von 13.8% aufweist.

Wurden **1**, oder seine monofunktionellen, reaktiven Derivate **2** und **3** zur Herstellung von Präpolymeren verwendet und eine entsprechende Polymermatrix durch die Polymerisation mit DICY/Fenuron aufgebaut, so war bei der Anwendung aller drei genannten Flammschutzmittel jeweils ein Phosphorgehalt von mindestens 1.16% notwendig, um die UL 94 V0 Klassifizierung zu erreichen. Dies entsprach Flammschutzmittelgehalten von 6.5% (**1**), 8.7% (**2**) und 9.2% (**3**) (Kap. 3.1.1.). Der Einsatz von Präformulierungen, die auf difunktionellen, reaktiven Flammschutzmitteln, wie **15** und **19**, basierten, um diese Polymerspezies flammhemmend (UL 94 V0) zu modifizieren, benötigte einen minimalen Phosphorgehalt von 1.39% (**15**) und 0.93% (**19**). Das entsprach Flammschutzmittelgehalten von 14.5 (**15**), bzw. 8.5% (**19**) (Kap. 3.2.1.). Man erkennt, dass innerhalb dieser Polymermatrix die auf **1** basierenden Systeme eindeutig effektiver waren, da sie sowohl geringere Phosphorgehalte, als auch geringere Flammschutzmittelgehalten benötigten, um die Kriterien für eine UL 94 V0 Klassifizierung zu erfüllen.

Polymere, die durch die Härtung von DEN 438 mit DDM hergestellt wurden, erfüllten die Anforderungen für eine UL 94 Klassifizierung nicht, da Prüfkörper aus diesem Material nach der Beflammung so lange nachbrannten, wie brennbares Material vorhanden war. Um diese Polymermatrix flammhemmend auszurüsten, wurden die bereits genannten Flammschutzadditive **24** und **25** herangezogen. Werden diese Polymeradditive dem Polymer zugesetzt, so wird die UL 94 V0 Klassifizierung ab einem Phosphorgehalt von 1.60% (**24**), bzw. 2.04% (**25**) erreicht. Hierbei entsprach dies Flammschutzmittelgehalten von 6.9% (**24**) und 14.8% (**25**).

Flammschutzmittel **24** zeigte somit innerhalb dieser Polymermatrix eine vergleichbare Effektivität wie die auf **1** basierenden Präpolymere, die in diese Matrix kovalent eingebunden waren. Wurden **1**, **2**, **3** oder **15** in dieses Polymernetzwerk eingearbeitet, so wurde die UL 94 V0 Klassifizierung ab einem Phosphorgehalt von 0.8% (**1**, **2** und **3**), bzw. 0.62% (**15**) erreicht. Dies entsprach Flammschutzmittelgehalten von 5.6% (**1**), 6.0% (**2**) und 6.4% (**3**) (Kap 3.1.1.). Wurde **19** kovalent in die Polymermatrix aus DDM-gehärteten DEN 438 eingearbeitet, so war ein Flammschutzmittelgehalt von 10.3% notwendig (Kap 3.2.1.). Dies entsprach einem Phosphorgehalt von 1.13%. Der Phosphorgehalt zum erstmaligen Erreichen der UL 94 V0 Klassifizierung war somit zwar niedriger als im Falle des Additivs **24**, aber durch den hohen Phosphorgehalt von **24**, war bei dem Additiv eine geringe Menge an Flammschutzmittel für die UL 94 V0 Klassifizierung notwendig.

Wurde PACM verwendet, um durch die Polyaddition mit DEN 438 eine duromere Polymermatrix darzustellen, so konnte diese ebenfalls durch die Additive **24** und **25** und Präpolymere, basierend auf **1**, **2** und **3**, flammhemmend modifiziert werden. Hierbei zeigte sich, dass bei Einsatz der Präformulierungen ein Phosphorgehalt von 1.64% (**1** und **2**), bzw. 1.22% (**3**), dem geringsten notwendigen Flammschutzmittelgehalt (10.9% für **1**, 12.3% für **2** und 9.7% für **3**) zum Erreichen der UL 94 V0 Klassifizierung entsprach. Erfolgte die Modifizierung des Brandverhaltens durch die Zugabe von **24** und **25**, so wurde die UL 94 V0 Klassifizierung erst ab einem Phosphorgehalt von 2.39% (**24**) bzw. 2.44% (**25**) erreicht. Dies entsprach Flammschutzmittelgehalten von 10.4% (**24**) und 17.7% (**25**).

Die Polymermatrix, die durch die NMI beschleunigte Polyaddition eines Phenolnovolaks (PHS 6000 IZ 04) mit einem Epoxynovolak (DEN 438) aufgebaut wird, konnte durch sehr geringe Mengen dieser Flammschutzmittel flammgeschützt werden. So wurden die Anforderungen der UL 94 V0 Einstufung bereits bei einem Anteil von 2.9% **24** bzw. 4.8% **25** am Gesamtpolymer erfüllt. Dies entsprach einer Phosphorkonzentration von knapp 0.7%. Wurde die entsprechende Polymermatrix durch die hydroxyterminierten Flammschutzmittel

15 und **19** modifiziert, so konnte diese Klassifizierung ab Flammschutzmittelgehalten von 7.6% (**15**) und 13.3% (**19**) realisiert werden. Dies entsprach Phosphorgehalten von 0.73% (**15**), bzw. 1.45% (**19**). Bei dieser Polymermatrix zeigten alle hier eingesetzten Flammschutzmittel eine ähnliche Effizienz.

3.3.4. Charakterisierung der Glasübergangstemperaturen

Verbindung **24** zeigt in der Polymermatrix zwischen 160°C und 170°C einen Fest-Fest-Phasenübergang.¹¹⁹ Dieser wird im DSC ebenso als Stufe in der Enthalpiekurve erfasst. Dieser Phasenübergang stört somit die Detektion der Glasübergänge. Man kann deswegen davon ausgehen, dass die meisten Glasübergangstemperaturen, die in Tab. 118 bis 121 angegeben sind, diesen Phasenübergang darstellen und nicht die Glasübergangstemperatur des Werkstoffes.

Verbindung **25** erwies sich insbesondere in den DDM und PACM gehärteten Systemen als Additiv, das die Glasübergangstemperatur mit steigendem Flammschutzmittelgehalt nur sehr langsam sinken ließ. Additive Flammschutzmittel reduzierten, im Gegensatz zu den reaktiven Flammschutzmitteln, die Anzahl der Epoxidgruppen vor der Polymerisation nicht. Es standen daher alle Oxirangruppen zur Vernetzung mit den jeweiligen Härtern zur Verfügung. Eine mögliche Erklärung ist die Tatsache, durch die Verdünnung des Epoxynovolaks die Vernetzungsdichte im Vergleich zu reinem, unmodifiziertem DEN 438 sank.

Es soll hier insbesondere auf das flammgeschützte (UL 94 V0 klassifizierte) Polymer, bestehend aus DEN 438 und **25**, gehärtet mit DDM, hingewiesen werden, das trotz eines Phosphorgehaltes von 2.04% eine Glasübergangstemperatur von 208°C aufwies.

3.3.5. Zusammenfassung

Neben den in Kap. 3.1. und 3.2. präsentierten **1**-haltigen Epoxidharzsystemen konnten auch Epoxidharzduomere hergestellt werden, die durch die Zugabe eines Aluminiumphosphinats und eines oligomeren Phosphonsäureesters flammhemmend ausgerüstet waren. Hierbei wurde das Flammschutzmittel vor der Polymerisation im Harz dispergiert und nicht durch eine chemische Reaktion gebunden. Es konnte gezeigt werden, dass die kommerziellen Produkte **24** und **25** nur bei der Verwendung von PHS 6000 IZ 04 eine vergleichbare Effektivität zu den auf **1** basierenden Systemen hatten. Es soll an dieser Stelle auch darauf hingewiesen

werden, dass neben dem Brandverhalten und der Glasübergangstemperatur auch weitere Materialeigenschaften, wie z.B. Bruchmechanik, Zugverhalten, Wasseraufnahme der Epoxidharze von entscheidender Bedeutung sind. Additive verschlechtern diese Materialparameter häufig stärker, als kovalent gebundene Flammschutzmittel.⁵³

3.4. Beiträge zur Aufklärung des Wirkmechanismus von phosphorhaltigen Flammschutzmitteln in Epoxidharzen

Wie in den Kapiteln 3.1. und 3.2. beschrieben, trat ein signifikanter Unterschied im Brandverhalten von Epoxidharzpolymeren, die verschiedene phosphorhaltige Flammschutzmittel enthielten, auf. Wurden Präpolymere mit **1** und seinen Derivaten modifiziert, erhielt man nach der Polymerisation dieser, in Abhängigkeit der verwendeten Härter, flammgeschützte Epoxidharzmasse, deren Reinharzplatten die UL 94 V0 Klassifizierung bereits bei niedrigen Phosphorgehalten erreichten. Exemplarisch, sei an dieser Stelle auf Polymere, basierend auf einer DETDA 80 gehärteten Präformulierung aus DEN 438 und **1** verwiesen, die die Kriterien für diese Klassifizierung ab einem Phosphorgehalt von nur 0.61% erfüllten. Epoxidharzmassen, basierend auf demselben Basisharz und demselben Härter, modifiziert mit Phosphorverbindungen, die nicht die Strukturmerkmale von Molekül **1** enthielten, erwiesen sich selbst bei hohen Phosphorgehalten als nahezu nicht flammgehemmt. Exemplarisch seien hier auf Polymere basierend auf DETDA 80 gehärteten Präpolymeren aus DEN 438 und **10** genannt, die bei einem Phosphorgehalt von 3.43% keine Klassifizierung gemäß UL 94 Vertikalflammtestes erreichten, sondern verbrannten und nicht selbsterloschen. Um diese makroskopisch beobachtbaren Effekte erklären zu können, wurden zum einen die reinen Flammschutzmittel und zum anderen die Polymere, worin die Flammschutzmittel kovalent gebunden waren, analysiert. Hauptaugenmerk wurde hierbei auf die thermische Zersetzung und die resultierenden Pyrolyseprodukte gelegt.

3.4.1. Massenspektrometrische Untersuchung der reinen Flammschutzmittel

Als monofunktionelle Flammschutzmittel wurden zum einen **1**, **2** und **3**, sowie **8** und **9** mittels hochauflösender Sektorfeldmassenspektrometrie untersucht. Hierzu wurde ein VG Autospec der Firma Micromass Co. UK Ltd. herangezogen. Vorteil dieses Massenspektrometers war es, auch sehr kleine Moleküle mit Massen von 2 u hochauflösend zu detektieren. Neben den

Man erkennt, dass das Addukt aus **1** und Formaldehyd (Verbindung **3**) während der Zersetzung im Massenspektrometer in seine Edukte **1** und Formaldehyd zerfallen kann. Als primäres Zersetzungsprodukt von **1** wurde das Radikal **26** mit einer rechnerischen Molmasse von 215.0261 u gefunden, dass sich im Massenspektrometer durch die homolytische Spaltung der P – H Bindung bilden kann. Dieser Schritt war unabhängig davon, ob das **1** direkt eingesetzt wurde, oder ob es erst aus **3** gebildet wurde. Die direkte, einstufige Bildung des Radikals **26** aus **3** konnte nicht ausgeschlossen werden, wird allerdings auf Grund der Reversibilität der Addition von Aldehyden und Ketonen an **1** nicht als Hauptabbauweg in Betracht gezogen.

Die oxidierte Form von **1** (Verbindung **2**) bildete im ersten Zersetzungsschritt ebenfalls das Radikal **26**, was auf eine homolytische Spaltung der P – O Bindung hinwies. Dieses Radikal zerfällt unter Bildung des stabilen Dibenzofurans (**27**) und eines PO-Radikals. Die Bildung des Dibenzofurans sollte die Triebkraft der Reaktion darstellen, die als Nebenprodukt ein PO-Radikal liefert. Dieses Radikal mit einer berechneten Molmasse von 46.9686 u wurde bei der Zersetzung von **1** und seinen beiden Derivaten **2** und **3** im Massenspektrometer nachgewiesen. Wurden Verbindung **8** und **9** als Reinsubstanzen im hochauflösenden Sektorfeldmassenspektrometer zersetzt konnte kein PO detektiert werden.

Es sei angemerkt, dass die Zersetzung im Massenspektrometer nur bedingt Aussagen über die thermische Zersetzung der Flammschutzmittel bei einem Schadfeuer zulässt. Während der Fragmentierung der Moleküle im Massenspektrometer herrschte Hochvakuum (10^{-7} hPa), das Flammschutzmittel lag rein vor und war nicht in eine Polymermatrix eingebunden und die Moleküle werden durch beschleunigte Elektronen mit einer Energie von 30 eV fragmentiert. Bei einem realen Feuer dagegen herrscht Normaldruck, das Flammschutzmittel ist in dem Fall Bestandteil des Polymers und die Zersetzung wird thermisch eingeleitet. Die Fragmentierung im Massenspektrometer stellt daher nur ein Indiz über den möglichen Wirkmechanismus der Flammschutzmittel dar.

3.4.2. Analyse der Zersetzung von Flammschutzmitteln in der Polymermatrix

Neben der Untersuchung der reinen Flammschutzmittel mittels hochauflösender Sektorfeldmassenspektrometrie wurden auch Polymere auf ihr Verhalten unter thermischer Beanspruchung untersucht. Hierzu wurde thermische Desorptionsmassenspektrometrie herangezogen. Der detaillierte Versuchsaufbau ist Kap. 5 zu entnehmen. Der Vorteil dieser Versuchsanordnung lag darin, dass Polymere thermisch zersetzt wurden und die Pyrolysegase

räumlich getrennt mittels eines Massenspektrometers detektiert wurden. Es wurden folgende Polymere untersucht:

- a) Epoxidharzmassen aus DEN 438, gehärtet mit DDM, als Blindprobe (DEN 438-DDM)
- b) Epoxidharzmassen basierend auf einer Präformulierung aus DEN 438 und **1**, gehärtet mit DDM (Phosphorgehalt: 1.66%) (**1**-DEN 438-DDM)
- c) Epoxidharzmassen basierend auf einer Präformulierung aus DEN 438 und **8**, gehärtet mit DDM (Phosphorgehalt: 1.66%) (**8**-DEN 438-DDM)

Es wurde gezielt nach PO-Radikalen gesucht, in dem die Masse 47 u detektiert wurde. Abb. 43 gibt den Verlauf der korrigierten Intensität der Masse 47 u mit steigender Temperatur wider.

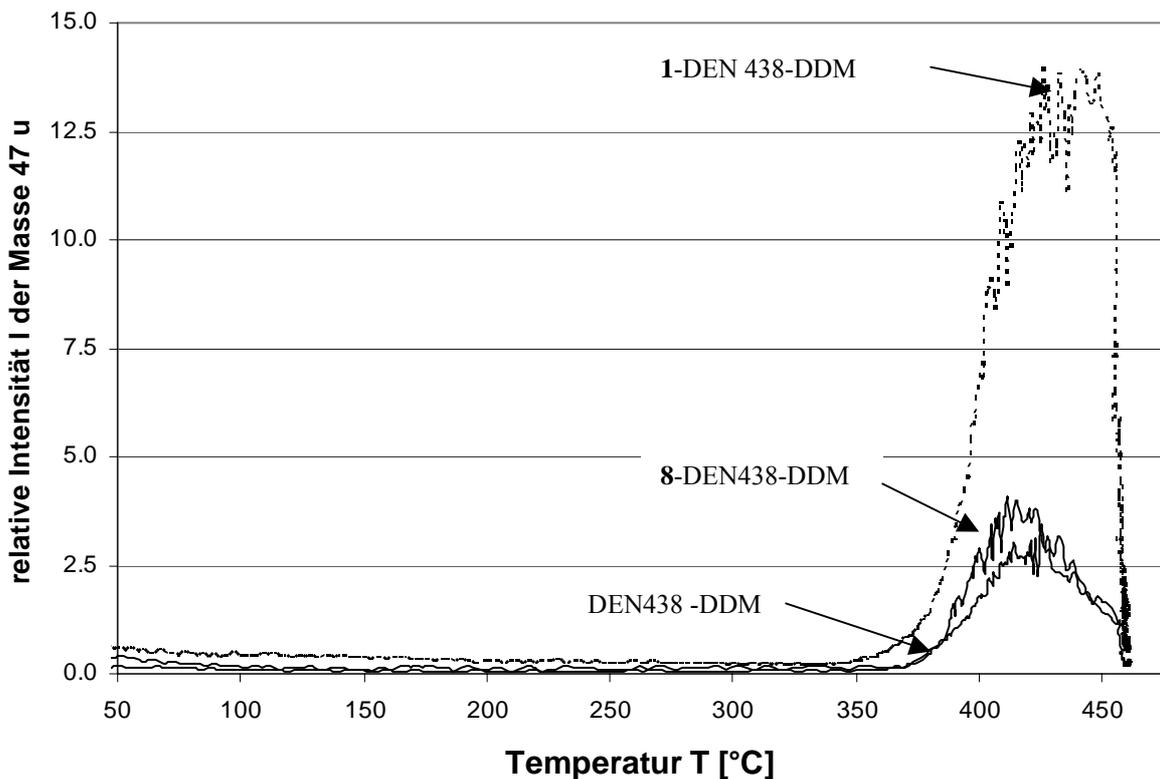


Abb. 43: Graphische Darstellung der PO-Freisetzung bei Pyrolyse während der thermischen Desorptionsmassenspektrometrie verschiedener Polymere.

Die eingesetzten Polymere ab einer Temperatur von ca. 350°C anfangen sich zu zersetzen. Durch die freiwerdenden Pyrolysegase, die primär aus Kohlendioxid (CO₂), Wasserdampf (H₂O) und Kohlenmonoxid (CO) bestanden stieg der Druck innerhalb der Pyrolysekammer. Dieser Druckanstieg führte zu einem Anstieg des „Rauschens“ bei der Signaldetektion des

Massenspektrometers. Trotz Korrektur erkennt man einen leichten Intensitätsanstieg bei allen Proben, was allerdings als gerätespezifisches „Artefakt“ anzusehen ist. Darüber hinaus erkennt man, dass bei der Pyrolyse des 1-haltigen Polymers eindeutig PO-Radikale gebildet wurden. Die erreichbare Höchsttemperatur mit dem beschriebenen Versuchsaufbau betrug 450°C. Mit dieser Methode konnte keine Aussage über die PO-Bildung bei Temperaturen über 450°C getroffen werden. Es ist auch offensichtlich, dass das Polymer, das mit der Phosphorverbindung **8** präformuliert wurde, praktisch keine PO-Radikale freisetzte. Die Kurven der Blindprobe (DEN 438-DDM) und der Probe 8-DEN438-DDM sind nahezu identisch.

Die thermische Desorptionsmassenspektrometrie entspricht den Verhältnissen während eines Schadfeuers wesentlich besser. Die Pyrolyse des Flammschutzmittels wurde hierbei in der Polymermatrix untersucht. Die Zersetzung erfolgte thermisch und die Pyrolysegase wurden im Abstand von ca. 50 cm analysiert. Genauso wie bei der Fragmentierung im hochauflösenden Sektorfeldmassenspektrometer herrschte allerdings nicht Normaldruck, sondern Hochvakuum während der Pyrolyse.

3.4.3. Thermogravimetrische Analyse der Zersetzung von Polymeren

Als weitere Analysemethode wurde die thermogravimetrische Pyrolyse eingesetzt. Hierbei werden die Polymere unter Luft- oder Stickstoffatmosphäre erhitzt und pyrolysiert. Abb. 44 und 45 zeigen die Gewichtsabnahme der Polymere während der Pyrolyse.

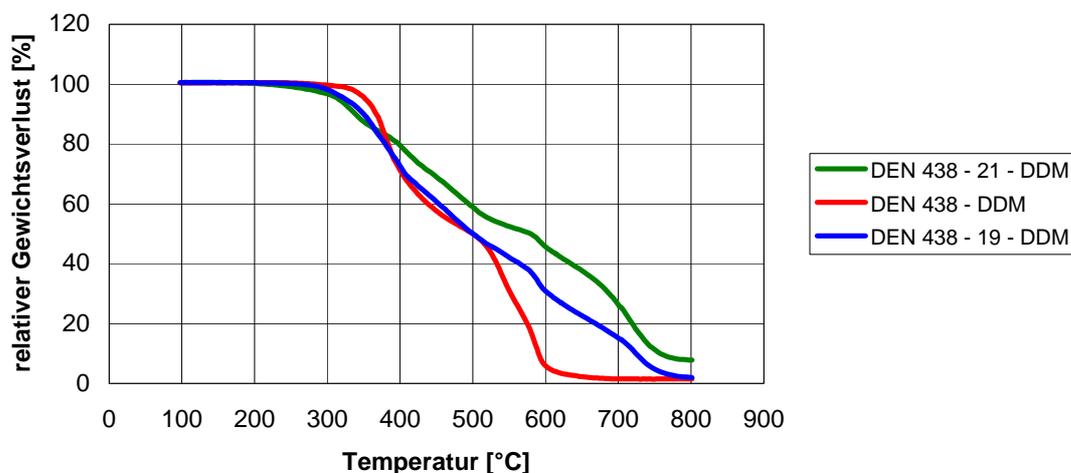


Abb. 44: Thermogravimetrische Untersuchung der Pyrolyse verschiedener Epoxidharzpolymere unter Luftatmosphäre.

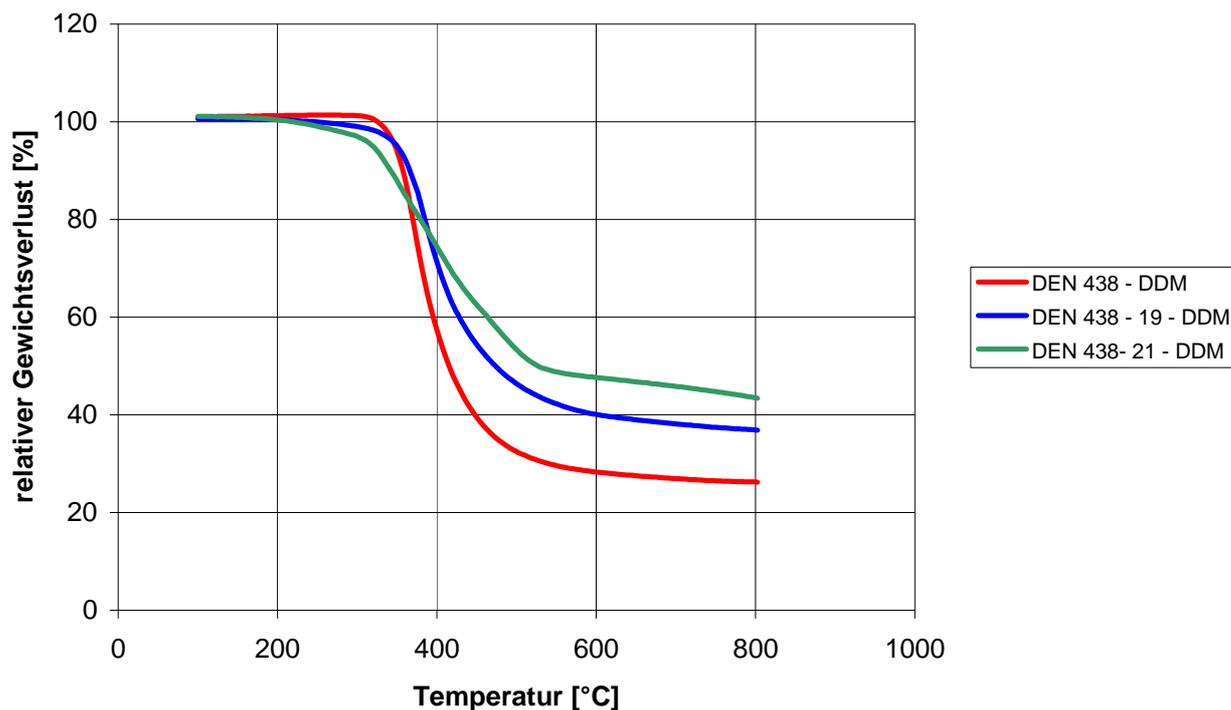


Abb. 45: Thermogravimetrische Untersuchung der Pyrolyse verschiedener Epoxidharzpolymere unter Stickstoffatmosphäre.

Werden DDM-gehärtete Polymere in Anwesenheit von Luftsauerstoff erhitzt, so beginnen sie sich ab einer Temperatur von ca. 350°C zu zersetzen, was man an der Gewichtsabnahme erkennen kann. Entscheidend für die flammhemmende Wirkung in der Festphase ist die Bildung von Carbonifizierungsprodukten (charring). Hierbei zersetzt sich die Epoxidharzmasse nicht zu gasförmigen Produkten, wie Kohlendioxid, Kohlenmonoxid oder Wasser, sondern bilden polykondensierte aromatische bis kohleartige Carbonifizierungsprodukte.

Zur quantitativen Bestimmung dieser Produkte wurde der Pyrolyserückstand bei 800°C ermittelt unter Luftatmosphäre. Wurde unmodifiziertes DEN 438, gehärtet mit DDM, pyrolysiert, so erhielt man einen Rückstand von 1.5% der Ausgangsmasse. War diese Polymermatrix mit **19** oder **21** modifiziert, so wurden 2.2% bzw. 7.6% der Einwaagen als Rückstand erhalten. Man erkennt, dass die kovalente Bindung eines **1**-haltigen Flammenschutzmittels (**19**) die Ausbeute an Carbonifizierungsprodukten gegenüber dem unmodifizierten Polymer nur gering erhöht. Im Gegensatz dazu liefert die Probe DEN 438-**21**-DDM wesentlich weniger char.

Wurde die Pyrolyse unter Inertgasbedingungen durchgeführt, ergab sich ein ähnliches Bild. Das unmodifizierte DEN 438, polymerisiert mit DDM, führte zu 26.9% Pyrolyseprodukten.

Durch die Inkorporation von Flammschutzmitteln konnte diese Ausbeute deutlich erhöht werden. DDM gehärtetes DEN 438, modifiziert mit **19**, führte zu einem Rückstand von 29.8%. Wurde statt diesem **1**-haltigen Flammschutzmittel **21** eingesetzt, betrug die Menge an Carbonifizierungsprodukten sogar 45.8%.

3.4.4. Diskussion der Wirkmechanismen der Flammschutzmittel

Die Messergebnisse der Zersetzung der reinen Flammschutzmittel **1**, **2** und **3** einerseits und **8** und **9** andererseits im hochauflösenden Sektorfeldmassenspektrometer, sowie die Ergebnisse der Untersuchung der Pyrolysegase der Polymere, die mit **1** und **8** modifiziert wurden, mittels thermischer Desorptionsmassenspektrometrie erklären das unterschiedliche Brandverhalten der Polymere, die mit **1** und seinen Derivaten modifiziert wurden im Vergleich zu den Polymeren, die mit den anderen getesteten Phosphorverbindungen modifiziert wurden. So wurden z.B. Polymere basierend auf Präpolymeren aus DEN 438 und **1**, gehärtet mit DETDA 80, ab einem Phosphorgehalt von 0.61% UL 94 V0 klassifiziert, während entsprechende Polymere, die statt mit **1** mit dem Phosphororganyl **10** modifiziert wurden, keine UL 94 Klassifizierung bei Phosphorgehalten bis zu 3.43% erreichten. Dieses unterschiedliche Brandverhalten kann über das unterschiedliche Pyrolyseverhalten und somit über unterschiedliche Wirkungsweisen erklärt werden: **1** und seine Derivate setzten bei der thermischen Zersetzung PO-Radikale frei. Die treibende Kraft dieser Reaktion war der Zerfall der Radikale **26** zu Dibenzofuran unter der Abspaltung von PO-Radikalen.

Die Phosphorverbindungen **9**, **10** und **11** hatten auf Grund ihrer Struktur nicht die Möglichkeit PO-Radikale freizusetzen, da sich bei ihrer Pyrolyse kein vergleichbarer Zersetzungsweg bot. Diese Phosphorverbindungen reagierten in der Polymermatrix aus Epoxynovolak und DGEBA, sowie den untersuchten Härtern hauptsächlich nach dem in Kap. 2.3. beschriebenen Mechanismus des „Charring“. Dieser Mechanismus lief in der Festphase ab. Hierbei wird bei thermischer Beanspruchung des Polymermaterials die Bildung von Poly- und Pyrophosphorsäuren initiiert. Diese Säuren katalysieren die Carbonifizierung. Gestützt wird diese Aussage insbesondere von den thermogravimetrischen Untersuchungen der Pyrolyse, da hier DEN 438, das mit **21** modifiziert und mit DDM gehärtet wurde, eindeutig wesentlich mehr Carbonifizierungsprodukte lieferte. Während der Einsatz von **1**-haltigen Flammschutzmitteln (**19**) nur geringfügig mehr Carbonifizierungsprodukte lieferte, als das unmodifizierte Polymer.

Wurden Epoxidharzpolymere, die **1** oder seine Derivate enthielten, thermisch zersetzt, so wurden PO-Radikale freigesetzt, die das Polymer gasförmig verlassen konnten. Diese Spezies können in einem Gasphasenmechanismus Radikale abfangen (Scavening-Mechanismus).¹²⁰⁻

123

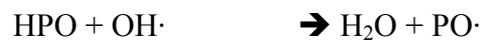
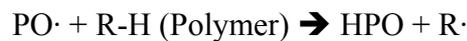


Abb. 46: Reaktionsschema der Radikalreaktionen des PO-Radikals, das zur flammhemmenden Wirkung führt.

Das PO-Radikal kann mit Hydroxyradikalen, Wasserstoffradikalen oder der Polymermatrix reagieren. Hierbei bildet sich HPO bzw. HPO₂. HPO kann in einer weiteren Reaktion zum einen mit einem Wasserstoffradikal reagieren und Diwasserstoff bilden. Dabei wird das PO-Radikal zurückgebildet, das erneut zum Abfangen der Radikale (OH· und H·) zur Verfügung steht, die sonst die Verbrennung aufrechterhalten würden, da sie an der Spaltung der Polymermatrix in Brennstoff während der Pyrolyse beteiligt sind. Zum anderen kann es mit einem weiteren Hydroxyradikal reagieren und ebenfalls ein PO-Radikal und Wasser bilden.

Bislang sind keinerlei Ergebnisse oder Studien über die Lebensdauer oder die Anzahl der Rekombinationszyklen der PO-Radikale verfügbar.

Verbindung **1** und seine Derivate können somit in geeigneter Polymermatrix genauso wie die halogenhaltigen Flammenschutzmittel in der Gasphase ihre flammhemmende Wirkung entfalten, dies jedoch wesentlich effektiver, da man einen Bromgehalt von ca. 5% (aus TBBA) benötigt, um eine Polymermatrix bestehend aus DEN 438 und PHS 6000 IZ 04 flammhemmend auszurüsten. Dieselbe Polymermatrix konnte mit 0.73% Phosphor (aus **15**) bzw. 1.45% (aus **19**) flammgeschützt werden (UL 94 V0).

3.4.5. Zusammenfassung

Es gelang sowohl mittels Fragmentierung im hochauflösenden Sektorfeldmassenspektrometer, als auch mittels thermischer Desorptionsspektrometrie entscheidende Hinweise auf die Bildung von flüchtigen, reaktiven Phosphorspezies während der Zersetzung von Flammschutzmitteln auf **1**-Basis und Polymeren, die dieselben Flammschutzmittel enthalten, zu finden. Das PO-Radikal konnte bei der Zersetzung in beiden Fällen nachgewiesen werden. Gestützt auf die Erkenntnisse der Fragmentierungsmuster der Zersetzung von **1** und seinen Derivaten im Massenspektrometer konnte ein Zersetzungsschema (Abb. 42) für **1**, **2** und **3** aufgestellt werden, welches einen Gasphasenmechanismus widerspiegelt. Dieses korreliert gut mit DFT-Rechnungen, die bereits veröffentlicht wurden.¹²⁴ Als Triebkraft der PO-Bildung wurde die Bildung des thermodynamisch stabilen Dibenzofurans identifiziert.

Phosphorverbindungen, wie z.B. **8**, **9** und **10**, die auf Grund ihrer Struktur nicht PO als Zersetzungsnebenprodukt bilden konnten, erwiesen sich im Rahmen dieser Arbeit als relativ ineffektive Flammschutzmittel. Für sie konnte kein vergleichbarer Zersetzungsweg aufgestellt und keine PO-Radikale während der Pyrolyse nachgewiesen werden. Thermogravimetrische Analysen erlauben die Aussage, dass letztere in einem Festphasenmechanismus ihre Wirkung entfalten. Dieser ist dadurch gekennzeichnet, dass bei der Pyrolyse des Polymermaterials die Bildung von Poly- und Pyrophosphorsäuren initiiert wird, die wiederum die Carbonifizierung der Epoxidharzmasse vorantreiben.

Man kann deswegen davon ausgehen, dass Epoxidharzpolymere, die **1** und seine Derivate enthielten, nicht nur im Polymer selbst, sondern auch in der Gasphase ihre flammhemmende Wirkung entfalten. Neben diesen Flammschutzmitteln existieren auch Phosphorverbindungen, die hauptsächlich im Polymer, d.h. in der Festphase durch Charring (Vgl. Kap. 2.3.) flammhemmend wirken. Die Untersuchungen weisen darauf hin, dass **1** und seine Derivate in der getesteten Matrix (Epoxidharzpolymer) im Vertikalbrandtest gemäß UL 94 und im Sauerstoffindex eine weitaus bessere flammschützende Wirkung zeigen.

4. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden flammgeschützte Epoxidharzsysteme auf der Basis reaktiver, phosphorhaltiger Flammschutzmittel entwickelt. Als Hauptkriterium für die Qualität der flammhemmenden Eigenschaften wurde das Erreichen der UL 94 V0 Klassifizierung gemäß DIN IEC 60695-11-10 gewählt. Darüber hinaus wurde für ausgewählte Systeme der Sauerstoffindex ermittelt und als entscheidende Materialeigenschaft die Glasübergangstemperatur mittels DSC bestimmt.

Das Hauptaugenmerk wurde auf die Art und Weise der chemischen Einbringung des Flammschutzmittels in das Polymer gelegt. Es wurde insbesondere die Modifizierung der Epoxidharzmonomere durch eine der Formulierung (Abmischen der Harzkomponente mit der Härterkomponente und dem entsprechenden Beschleuniger) zeitlich vorgelagerte Reaktion („Präformulierung“) als Methode der Wahl angewendet. Mittels dieser Präformulierungsreaktion gelang es die reaktiven Flammschutzmittel an die entsprechenden multifunktionellen Epoxidharze zu addieren. Nach der Polymerisation wurde das Flammschutzmittel somit integraler Bestandteil des Polymernetzwerks.

Es wurden verschiedene Polymere, die monofunktionelle, phosphorhaltige Verbindungen als Flammschutzmittel enthielten, untersucht und entsprechend ihres Brandverhaltens klassifiziert. Es konnte gezeigt werden, dass **1** und seine Derivate sehr effektive Flammschutzmittel darstellten, während Polymere, die mit unterschiedlichen Phosphiten und Phosphaten wie Verbindungen **8** bis **14** modifiziert wurden, keine ausgeprägten flammhemmenden Eigenschaften aufwiesen. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass es für das makroskopisch beobachtbare Brandverhalten (UL 94, LOI) eine untergeordnete Rolle spielte, ob Verbindung **1** direkt über eine P – C – Bindung an das Epoxidharzmonomer gebunden war, oder ob es über eine –CH₂–O– Brücke wie bei **3**, oder über eine Sauerstoffbrücke wie bei **2** mit dem Monomer verknüpft war.

Mit steigendem Flammschutzmittelgehalt nahmen die flammhemmenden Eigenschaften der Polymere erwartungsgemäß zu, allerdings sank die Glasübergangstemperatur der modifizierten Polymere. Da die Glasübergangstemperatur die maximale Einsatztemperatur der Polymere markiert, sind möglichst hohe Glasübergangstemperaturen erstrebenswert. Durch die Ermittlung der Grenzgehalte an Flammschutzmittel, bei denen die UL 94 V0 Klassifizierung gerade erreicht wurde, konnte eine allzu starke Erniedrigung der Glasübergangstemperatur verhindert werden. So konnten mit dem Härter DEDTA 80 außerdem Systeme auf Basis von DEN 438, modifiziert mit **1** bzw. **2** gewonnen werden, die

flammschutzmittelhaltig ausgerüstet waren und die sehr hohen Glasübergangstemperaturen von 202 °C bzw. 199 °C aufwiesen. Beide derartig modifizierte Epoxidharzsysteme erreichten dabei die UL 94 V0 Klassifizierung ab dem ausgesprochen niedrigen Phosphorgehalt von 0.61%. Für alle untersuchten Systeme wurde außerdem mittels linearer Regression der Zusammenhang zwischen Phosphorgehalt und Glasübergangstemperatur ausgearbeitet und tabellarisch zusammengefasst.

Eine technische Anwendung stellt die Verdünnung von Präformulierungen mit hohem Flammenschutzmittelgehalt mit unmodifiziertem Epoxidharz dar. Dieses Verfahren wird auch „Masterbatch“-Anwendung genannt. Man erhält so Epoxidharzmassen, die mit den entsprechenden Härtern formuliert und polymerisiert werden können. Das sehr effektive System, basierend auf Präformulierungen aus DEN 438 und **1**, wurde mit Phosphorgehalten von 4.00% und 5.00% als Masterbatch herangezogen. Bei der folgenden Charakterisierung der entsprechenden Polymere wurde festgestellt, dass sich das Brandverhalten signifikant änderte. Durch die Masterbatchanwendung waren nunmehr ein Phosphorgehalt von 1.65% notwendig, um das System, bestehend aus Präpolymeren aus DEN 438 und **1**, verdünnt mit DEN 438 und gehärtet mit DETDA 80, UL 94 V0 zu klassifizieren. Wurden die entsprechenden Präformulierungen mit DETDA 80 direkt gehärtet waren zum Erreichen dieser Klassifizierung nur 0.61% erforderlich. Als Ursache für diesen Effekt wurde der mikroskopische Verteilungsgrad der Flammschutzmoleküle innerhalb des Polymers identifiziert und diskutiert.

Neben den monofunktionellen, phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln wurden auch difunktionelle Phosphorverbindungen zur Präformulierung herangezogen. Diese besaßen den Vorteil, dass sie auch mit dem zweifunktionellen Standardharz DGEBA Präformulierungen ergaben, die effektiv polymerisiert werden konnten ohne zu ungenügenden Vernetzungsdichten zu führen.

Als Referenzflammenschutzmittel wurde Verbindung **15**, das Addukt von **1** an Benzochinon, herangezogen, da es sich in den letzten Jahren in vielen Anwendungen (z.B. Leiterplattenherstellung) etabliert hatte. Es konnten durch den Einsatz der Addukte von Verbindung **1** an Dialdehyde, insbesondere Terephthaldialdehyd, Alternativen zu **15** entwickelt werden, die ebenfalls präformuliert werden konnten und nach der Polymerisation vergleichbare flammgeschützte Polymerkörper lieferten. Die Kompatibilität dieser Systeme mit verschiedenen Härtern wurde erfolgreich demonstriert und die resultierenden Materialeigenschaften verglichen.

Neben der Herstellung von Präformulierungen aus den Epoxidharzen und den zuvor synthetisierten Flammenschutzmitteln, wurden außerdem zwei Herstellungsverfahren entwickelt, bei denen das Flammenschutzmittel durch die Reaktion von **1** mit Benzochinon (**15**) bzw. von **1** mit Terephthaldialdehyd (**19**), direkt im Epoxidharz erfolgte und sofort mit diesem reagierte. Im Falle der Präformulierung mit DGEBA bzw. DEN 438 und **19** gelang es so, trotz uneinheitlicher Produktzusammensetzung, ein alternatives Verfahren zu entwickeln, welches, nach der Härtung, Polymere mit vergleichbarem Brandverhalten lieferte.

Präformulierungen basierend auf DEN 438 und **19** wurden darüber hinaus auch der Masterbatchanwendung unterzogen. Auch hier konnte beobachtet werden, dass die Polymere, die durch die Verdünnung der Masterbatchkonzentrate und anschließender Polymerisation hergestellt wurden, höhere Flammenschutzmittelgehalte benötigten, als Polymere, die diesem Verfahren nicht unterzogen wurden, um die UL 94 V0 Klassifizierung zu erreichen. Dieser Effekt war allerdings bei diesem System deutlich schwächer ausgeprägt, als bei dem zuvor untersuchten Masterbatchsystem basierend auf DEN 438 und **1**. Polymere, basierend auf DEN 438 und **19**, gehärtet mit DETDA 80 erreichten die UL 94 V0 Einstufung ab einem Phosphorgehalt von 0.84%. Wurde eine Präformulierung aus DEN 438 und **19** mit DEN 438 verdünnt und analog mit DETDA 80 polymerisiert waren 1.03% zum Erfüllen der Kriterien für diese Klassifizierung erforderlich.

Neben diesen flammgeschützten Epoxidharzsystemen auf der Basis von Derivaten von Verbindung **1**, wurden auch difunktionelle Flammenschutzmittel, die nicht dieses Molekülfragment enthielten, zur Darstellung von Präpolymeren verwendet. Derartig modifizierte Polymere zeigten bei vergleichbaren Phosphorgehalten eindeutig schlechtere flammhemmende Eigenschaften. Erschwerend wirkte sich hier häufig ein sehr kleines Verarbeitungsfenster der Präformulierungen aus, da die Viskosität der Präformulierungen mit difunktionellen Phosphorverbindungen mit steigenden Flammenschutzmittelgehalten sehr schnell anstieg und eine Formulierung mit den Härtern nicht mehr ermöglichte.

Um die Effektivität der reaktiven Flammenschutzmittel und der daraus resultierenden Präformulierungen mit bestehenden, kommerziell verfügbaren und etablierten Systemen vergleichen zu können, wurden Exolit OP 935 (**24**) der Firma Clariant AG und Fyrol PMP (**25**) der Firma Supresta GmbH & Co. KG untersucht. Sie wurden bei der Formulierung in der Mischung aus Epoxidharz und Härter homogen dispergiert bzw. gelöst. Es zeigte sich, dass die flammgeschützten Epoxidharzsysteme basierend auf DEN 438 und **1** und seinen Derivaten bei niedrigeren Phosphorgehalten die UL 94 V0 Klassifizierung erreichten, als

Epoxidharzpolymere, die **25** enthielten. Wurde Verbindung **24** in die Epoxidharzmasse eingebracht, so zeigten diese Polymerreinharzplatten in Abhängigkeit vom verwendeten Härter vergleichbare Brandeigenschaften, wie die Epoxidharzsysteme, die mit **1** und seinen Derivaten modifiziert wurden.

Um die unterschiedliche Effektivität der präformulierten Phosphorverbindungen erklären zu können, wurden **1**, **2** und **3** sowie **8** und **9** als Reinsubstanzen mittels hochauflösender Sektorfeldmassenspektrometrie untersucht. Hauptaugenmerk wurde dabei auf die Hauptzersetzungsprodukte gelegt. Im Fall von **1** und seinen Derivaten konnten plausible Fragmentierungs- und Zersetzungsschemata aufgestellt werden. Als treibende Kraft der dabei ablaufenden Reaktion wurde die Bildung von Dibenzofuran identifiziert. Als weiteres Produkt konnte das PO-Radikal im Massenspektrometer hochauflösend nachgewiesen werden. Aufgrund ihrer chemischen Struktur konnten **8** und **9** dieses Radikal nicht bilden. Es wurde dementsprechend bei der Zersetzung im hochauflösenden Sektorfeldmassenspektrometer nicht detektiert.

Um nicht nur die Zersetzung der Reinsubstanzen zu untersuchen, wurden darüber hinaus auch gemahlene Polymerproben mittels thermischer Desorptionsmassenspektrometrie untersucht. Hierzu wurden Polymere basierend auf DDM gehärteten Präformulierungen aus DEN 438 und **1** bzw. **8** herangezogen, sowie eine Blindprobe (DDM-gehärtetes DEN 438). Es gelang bei der thermischen Zersetzung dieser Polymere die Pyrolysegase zu analysieren. Das **1**-modifizierte Polymer setzte PO Radikale frei, während unmodifiziertes DEN 438, gehärtet mit DDM, und DDM gehärtetes DEN 438, modifiziert mit **8**, diese nicht abgaben. Die PO Radikale können in einem Brandfall aus dem pyrolysierenden Polymer austreten und in einer Radikalfängerreaktion H- und OH-Radikale rekombinieren. Da diese hochreaktiven Radikale sowohl an der thermischen Zersetzung des Polymers, als auch an der Flammreaktion beteiligt sind, zeigt die durch PO verursachte Radikalabfangreaktion flammhemmende Wirkung. Im Gegensatz zu **1** und seinen Derivaten, die ihre Wirkung auch in der Gasphase entfalten konnten, wirkten Verbindung **8** und vergleichbare Phosphorverbindungen insbesondere im Polymer selbst, d.h. in der kondensierten Phase. Hierbei wirken sie wahrscheinlich gemäß dem in der Literatur (Kap. 2) beschriebenen Charring-Mechanismus.

5. EXPERIMENTELLER TEIL

5.1. Analysemethoden

Bestimmung der Epoxid Äquivalent Gewichte (epoxy equivalent weight; EEW):

Zur Bestimmung der EEWs wurde das „Wasserstoffbromid-Essigsäure-Verfahren“ angewendet.²³ Das Verfahren beruht auf der Addition von Wasserstoffbromid an den Oxiran Ring (Abb. 47).

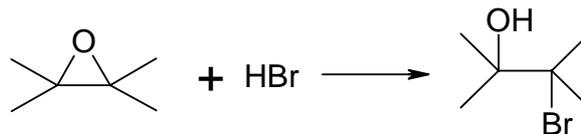


Abb. 47: Das Titrationsverfahren zur Bestimmung des EEW beruht auf der Addition von Bromwasserstoff an den Oxiranring.

Als Titrant diente eine 0.1 molare Wasserstoffbromidlösung in Essigsäure.

Zur Titerbestimmung wurden 120 bis 180 mg Kaliumhydrogenphthalat auf 0.1 mg genau eingewogen und in 40 mL Eisessig gelöst. Diese Lösung wurde mit dem Titranten titriert, wobei Kristallviolett als Indikator herangezogen wurde. Der Farbumschlag von violett nach hellgrün gibt das Erreichen des Endpunktes der Titration an.

Zur Bestimmung des EEW einer Epoxidharzmasse wurden ca. 0.5 g des Harzes auf 0.1 mg genau eingewogen und in 20 mL Chloroform und 20 mL Eisessig aufgelöst. Diese Lösung wurde mit dem Titranten titriert, wobei Kristallviolett als Indikator herangezogen wurde. Der Farbumschlag von violett nach hellgrün gibt das Erreichen des Endpunktes der Titration an.

Bestimmung der Gelzeiten:

Zur Bestimmung der Gel- bzw. Topfzeiten wurde ein Geltimer der Firma H. Sauer Laborbedarf, Reutlingen, verwendet (Modell: Gelnorm RVN). Es wurden die relativen Viskositäten in Abhängigkeit der Zeit bei 120°C, 140°C, 160°C und 180°C bestimmt.

Differential-Scanning-Calorimetrie (DSC):

Zur Bestimmung von Schmelzpunkten und Glasübergangstemperaturen wurde ein dynamischer Differenzkalorimeter (engl. Differential Scanning Calorimeter, DSC) der Firma Mettler – Toledo (Modell: DSC 822[°]) verwendet. Die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen erfolgte gemäß DIN 53765 mit einer Heizrate von 20 K s⁻¹.⁹⁶

Massenspektrometrie:

Hochauflösende Sektorfeld-Massenspektrometrie wurde mit einem VG Autospec der Firma Micromass Co. UK Ltd. durchgeführt. Die verwendete Ionisationsenergie betrug 30 eV. Die Kalibrierung erfolgte mit Perfluorokerosin.

NMR-Spektroskopie:

Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer AC-250 ($^1\text{H-NMR}$: 250 MHz; $^{13}\text{C-NMR}$: 62 MHz) der Firma Bruker bzw. einem Varian-Unity-Spektrometer des Typs INOVA A-400 ($^1\text{H-NMR}$: 400 MHz; $^{13}\text{C-NMR}$: 101 MHz) bei 25°C aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ werden in ppm relativ zum internen Standard Tetramethylsilan (TMS) bzw. relativ zum Lösungsmittelsignal angegeben: $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$ (^1H : $\delta = 7.25$ ppm; ^{13}C : $\delta = 77.0$ ppm), DMSO-d_6 (^1H : $\delta = 2.50$ ppm; ^{13}C : $\delta = 39.43$ ppm). Allgemein werden die Daten der NMR-Spektren in folgendem Format angegeben: δ [ppm] (Multiplizität, Integral). Die Signalformen tragen die üblichen Abkürzungen: s – Singulett, d – Duplett, t – Triplett, q – Quartett, m – Multiplett.

Röntgendiffraktometrie:

Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Siemens-SMART-1000-CCD-Diffraktometer mit Mo-K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$, Graphit-Monochromator) bei 200 K durchgeführt. Die erhaltenen Daten wurden einer Lorentz- und Polarisationskorrektur unterzogen. Die experimentelle Absorptionskorrektur erfolgte mit SADABS.¹²⁵ Zur Strukturlösung und –verfeinerung wurde SHELX-97¹²⁶ verwendet. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen.

Sauerstoffindex:

Als Parameter zur Charakterisierung des Brandverhaltens wurde der Sauerstoffindex (engl. „limiting oxygen index“ LOI) mittels einer FTT LOI der Firma Fire Testing Technologies Ltd, East Grinstead, UK, bestimmt. Die Messungen erfolgten gemäß DIN EN ISO 4589-2.⁹⁵ Das Gerät (Abb. 48) bestand aus einem vertikal ausgerichteten Zylinder, in dem sich die Probe befand. Am unteren Ende befand sich der Gaseinlass, der eine variable Stickstoff/Sauerstoff-Mischung zuließ. Durch das obere, offene Ende des Zylinders wurde die Probe entzündet. Die Auswertung erfolgte gemäß DIN EN ISO 4589-2.⁹⁵ Die Probekörper hatten folgende Abmessung: 70 x 6.5 x 3 mm.

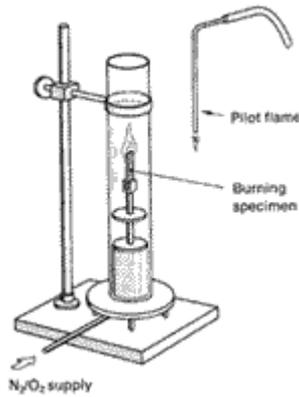


Abb. 48: Schematische Darstellung eines LOI – Gerätes.⁴⁹

Thermische-Desorptions-Massenspektrometrie:

Bei der Thermischen-Desorptions-Massenspektrometrie wurde eine geringe Menge an Polymer (5-10 mg) im Hochvakuum pyrolysiert und währenddessen die freiwerdenden Pyrolysegase analysiert. Abb. 49 gibt den Versuchsaufbau schematisch wieder. Der Probenhalter war aus Edelstahl, er wurde über ein manuelles Einlassventil mit dem Vakuumsystem verbunden. Das gesamte System wurde über eine Drehschieber-Vorpumpe und eine Turbomolekularpumpe auf einen Druck von etwa 10^{-8} mbar gepumpt. Der Analysator war ein Quadrupolmassenspektrometer HAL IV RGA 201 der Firma HIDEN Analyticals Ltd., UK. Der Abstand zwischen Probenhalterung und Massenspektrometer betrug ca. 50 cm. Das Heizsystem war ein Kupferbecher der über eine Widerstandsheizung beheizt wurde und den Probenhalter mit direktem Kontakt umschloss. Thermoelemente maßen die Temperatur am Heizbecher.

Die Polymerproben wurden nach der Evakuierung der Anlage ausgehend von der Raumtemperatur mit einer Heizrate von 10 °C min^{-1} bis auf 460 °C erhitzt. Die Ergebnisse wurden mit der ebenfalls gemessenen Masse 11 u korrigiert, um den Einfluss des Druckanstieges während der Pyrolyse zu kompensieren.

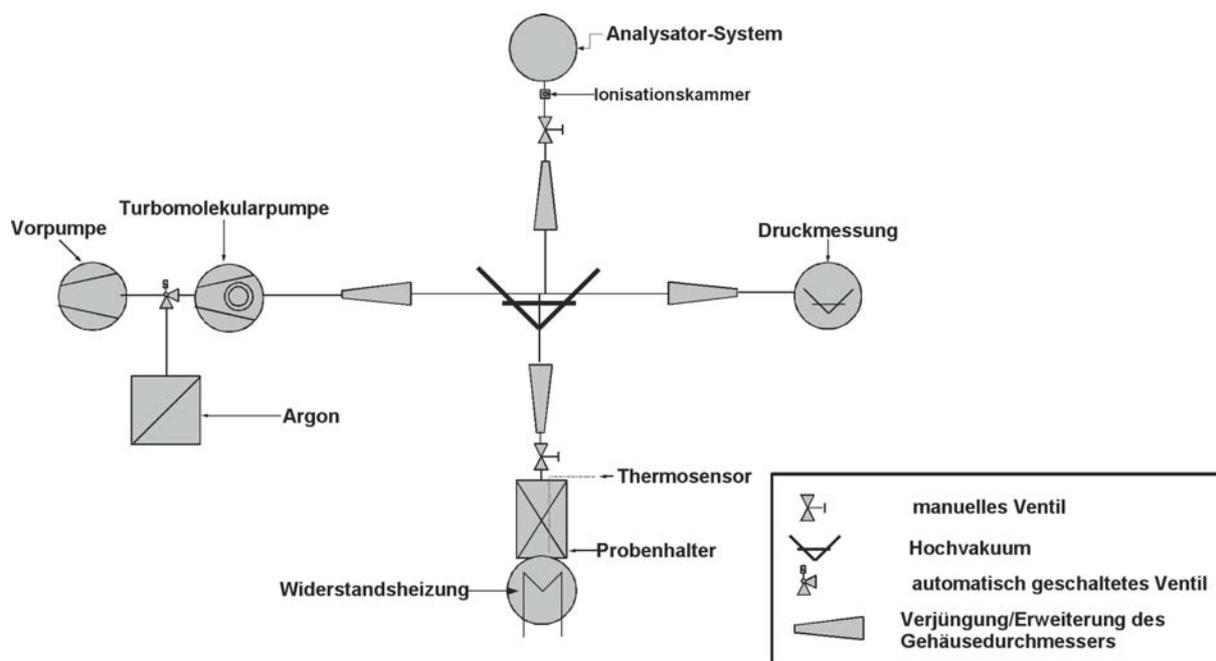


Abb. 49: Schematischer Aufbau eines Thermischen-Desorptionsmassenspektrometers

Thermogravimetrie (TGA):

Thermogravimetrische Analysen wurden mit einer Thermowaage der Firma Mettler Toledo (Modell: TGA/SDTA 851[°]) durchgeführt. Die Heizrate betrug 10 K s^{-1} . Die Einwaage betrug 15-20 mg gemahlenes Polymer.

UL 94 Brandschutztest:

Als Parameter zur Charakterisierung des Brandverhaltens wurden Polymerprüfkörper gemäß DIN IEC 60695-11-10 klassifiziert.⁹⁴ Verwendet wurde eine UL 94 Brandtestkammer der Firma ATLAS (Modell: Brandtestkammer HVUL 2). Die Abmessung der Probekörper war: Länge: 130mm, Breite: 13 mm, Dicke: 4 mm oder 7 mm.

Hierzu wurden jeweils 5 Prüfkörper nacheinander folgendem Verfahren unterzogen: Die Prüfkörper wurden mit einer kalibrierten 50 W Flamme für 10 s beflammt (Abb. 50). Anschließend wurde die Zeit gestoppt, die der Prüfkörper nachbrannte (t_1). Direkt im Anschluß daran wurde der Prüfkörper erneut für 10 s beflammt. Die Nachbrenndauer nach der zweiten Beflammung (t_2) wurde ebenfalls gemessen. Als weiteres Kriterium wurde das Abtropfverhalten des brennenden Polymermaterials beobachtet. Ein Stück Baumwolle (Zellstoff) unterhalb des Prüfkörpers diente als Parameter, ob Prüfkörper „brennend“ oder „nicht brennend“ abtropften.

Tab. 126 ermöglichte die Klassifizierung der Prüfkörper. Neben den drei Klassifizierungen V0, V1 und V2 existiert für brennbare Stoffe faktisch auch die Einstufung „nicht klassifiziert“ (n.k.).

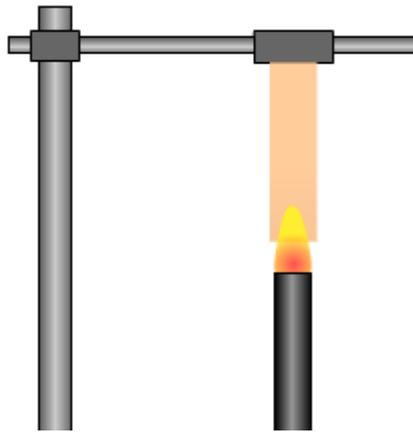


Abb. 50: Schematische Darstellung des UL 94 Vertikalbrandtestes.

Tab. 126: Klassifizierungsschema des UL 94 Vertikalbrandtestes.⁹⁴

Kriterien	V0	V1	V2
Nachbrenndauer eines Prüfkörpers ($t_1 + t_2$)	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
Gesamtnachbrenndauer einer Serie	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
Nachbrenndauer + Nachglimmdauer eines Prüfkörpers ($t_1 + t_2$)	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s
Brannte der Prüfkörper bis zur Halterung?	nein	nein	nein
Wurde die Baumwollwatte durch brennende Teilchen oder Tropfen entzündet?	nein	nein	ja

5.2. Verwendete Chemikalien, Reagenzien und Lösungsmittel

Tab. 127 gibt Auskunft über die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel, die ohne weitere Aufbereitung und Reinigung eingesetzt wurden.

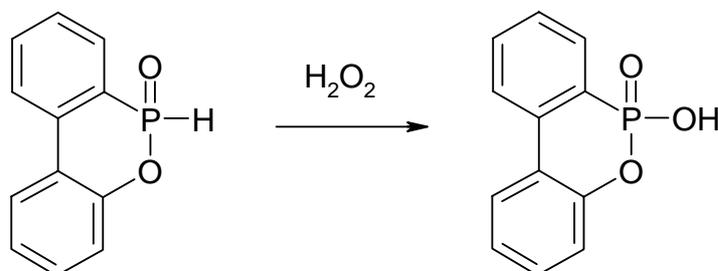
Tab. 127: Übersicht über die eingesetzten Chemikalien und deren Hersteller bzw. Lieferanten.

Chemikalie	Hersteller/Lieferant	Chemikalie	Hersteller/Lieferant
Acetaldehyd	Aldrich	Glyoxal (40%)	Aldrich
Aceton	VWR	Hexan	VWR
Acetonitril	VWR	Isobutyraldehyd	Aldrich
Benzaldehyd	Aldrich	Kaliumiodid	Aldrich
Benzochinon	Aldrich	Kaliumhydrogenphthalat	VWR
Benzol	VWR	Kristallviolett	VWR
Chloroform	VWR	MHHPSA	Duroplast-Chemie
Cyclohexan	VWR	Naphthochinon	Aldrich
DABCO	Aldrich	Natriumhydroxid	Aldrich
DDM	Aldrich	Natriumsulfat	Aldrich
DEN 438	DOW AG	Neopentylglycol	Aldrich
DER 331	DOW AG	N-Methylimidazol	Aldrich
DETA 80	Lonza	Octanaldehyd	Aldrich
Diethylether	VWR	PACM	Air Products, Inc.
Diethylphosphit	Aldrich	Phenylphosphonsäure	Aldrich
Dimethylacetamid	Aldrich	Phenylphosphorsäure	Aldrich
Diphenylphosphat	Aldrich	Phosphoroxchlorid	Aldrich
Diphenylphosphit	Aldrich	Phosphortrichlorid	Aldrich
DMF	VWR	PHS 6000 IZ 04	Bakelite GmbH
DMSO	VWR	p-Tolylaldehyd	Aldrich
DOPO (1)	Schill und Seilacher AG	Salzsäure (konz.)	VWR
Dyhard 100S (DICY)	Degussa AG	Terephthaldialdehyd	Aldrich
Dyhard UR 300 (Fenuron)	Degussa AG	Tetrahydrofuran	VWR
Eisessig	VWR	Toluol	VWR
Ethanol	VWR	Triethanolamin	VWR
Ethylacetat	VWR	Triphenylphosphin	VWR
Ethylencarbonat	Aldrich	Wasserstoffbromid in Essigsäure	VWR
Formaldehydlösung (30%)	Aldrich	Wasserstoffperoxid	Aldrich

5.3. Beschreibung der Versuche

5.3.1. Darstellung der Flammschutzmittel

5.3.1.1. 10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-ol (**2**)



216.17 g/mol

C₁₂H₉PO₂

232.03 g/mol

C₁₂H₉PO₃

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur:⁹⁷

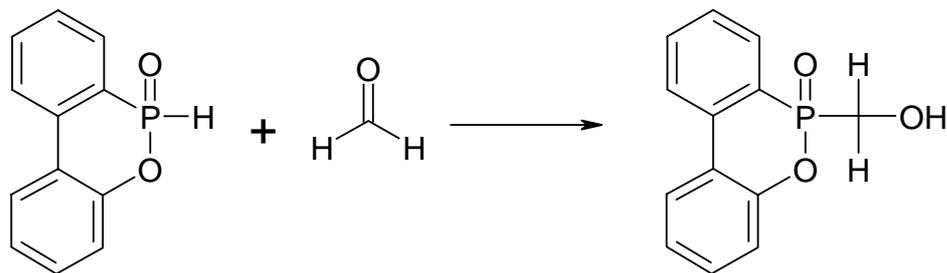
216.2 g (1.0 mol) 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (**1**) wurden in 800 mL Ethanol bei 65 °C gelöst. Anschließend wurden unter kräftigem Rühren 250 mL einer Wasserstoffperoxidlösung (30 % Wasserstoffperoxid in Wasser) in einem Zeitraum von 30 min zugetropft. Während der Zugabe wurde ein intensive Gasfreisetzung, sowie eine Farbänderung der Reaktionsmischung von farblos nach hellgelb beobachtet. Nach der Zugabe wurde noch für weitere 12 h bei 80°C refluxiert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch durch Destillation aufkonzentriert, was zum Ausfallen des Produkts führte. Dieses wurde abfiltriert, intensiv mit Ethanol gewaschen und für 24 h bei 120°C im Vakuum (15 hPa) getrocknet. Die Ausbeute betrug 91 % (bezogen auf **1**).

¹H-NMR (DMSO-d₆): 7.21 ppm (t, 2H); 7.36 ppm (m, 1H); 7.50 ppm (m, 1H); 7.65 – 7.85 ppm (m, 2H); 8.06 (m, 2H); 10.77 ppm (s, 1H).

³¹P-NMR (DMSO-d₆): 7.2 ppm (s).

HRMS: gefunden: 232.0267 u; berechnet: 232.0289 u.

5.3.1.2. (10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-yl)-methanol (**3**)



216.17 g/mol

30.03 g/mol

246.04 g/mol

C₁₂H₉PO₂

CH₂O

C₁₃H₁₁PO₃

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur.⁶⁸

216.2 g (1.0 mol) 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (**1**) wurden in 650 mL Ethanol bei 65 °C gelöst. Anschließend wurden unter kräftigem Rühren 89.0 g (1.1 mol) einer Formalinlösung (37 % Formaldehyd in Wasser) in einem Zeitraum von 30 min zugetropft. Nach der Zugabe wurde noch für weitere 6 h bei 80°C refluxiert. Beim Abkühlen der Reaktionsmischung fiel ein weißer Feststoff aus. Der Niederschlag wurde abgesaugt und für 24 h bei 120°C im Vakuum (15 hPa) getrocknet. Die Ausbeute betrug 86 %.

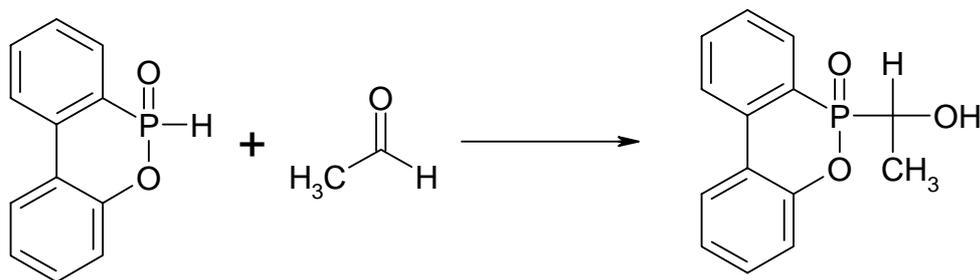
¹H-NMR (DMSO-d₆): 4.26 ppm (m, 2H); 5.56 ppm (t, 1H); 7.26 ppm (m, 2H); 7.45 ppm (t, 1H); 7.62 (t, 1H); 7.78 ppm (m, 1H); 8.05 ppm (m, 1H); 8.19 ppm (m, 2H).

³¹P-NMR (DMSO-d₆): 32.8 ppm (s).

Schmelzpunkt (DSC): 171 °C.

HRMS: gefunden: 246.0461 u; berechnet: 246.0446 u.

5.3.1.3. 1-(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-yl)-ethanol (4)



216.17 g/mol

44.05 g/mol

260.23 g/mol

C₁₂H₉PO₂

C₂H₄O

C₁₄H₁₃PO₃

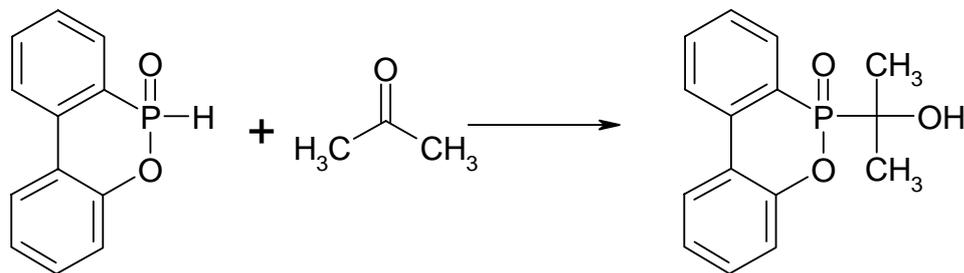
Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur.⁶⁸

216.2 g (1.0 mol) 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (1) wurden in 350 mL THF bei 60 °C gelöst. Anschließend wurden unter kräftigem Rühren 48.5 g (1.1 mol) Acetaldehyd in einem Zeitraum von 30 min zugetropft. Nach der Zugabe wurde noch für weitere 12 h bei 65°C refluxiert. Beim Abkühlen der Reaktionsmischung fiel ein weißer Feststoff aus. Der Niederschlag wurde abgesaugt und für 24 h bei 120°C im Vakuum (15 hPa) getrocknet. Die Ausbeute betrug 73 %.

¹H-NMR (DMSO-d₆): 1.42 ppm (m, 3H); 4.22 ppm (m, 1H); 4.43 ppm (m, 1H); 7.24 ppm (m, 2H); 7.36 ppm (t, 1H); 7.51 ppm (m, 1H); 7.70 ppm (t, 1H); 7.95 ppm (m, 2H); 8.07 ppm (m, 1 H).

³¹P-NMR (DMSO-d₆): 34.7 ppm (d).

5.3.1.4. 2-(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-yl)-propan-2-ol (**5**)



216.17 g/mol

58.08 g/mol

274.25 g/mol

C₁₂H₉PO₂

C₃H₆O

C₁₅H₁₅PO₃

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur.⁶⁸

216.2 g (1.0 mol) 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (**1**) werden in 200.0 g (3.4 mol) Aceton bei 70 °C gelöst. Nach 3 h bildet sich ein weißer voluminöser Niederschlag. Die Reaktion wird durch weiteres Refluxieren bei 70 °C für 5 h vervollständigt und der Feststoff nach Abkühlen auf Raumtemperatur abgesaugt und für 24 h bei 120°C im Vakuum (15 hPa) getrocknet. Die Ausbeute betrug 82 % (bezogen auf **1**).

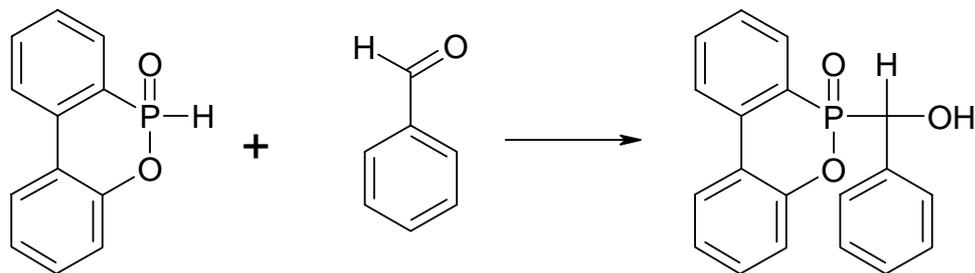
¹H-NMR (DMSO-d₆): 1.13 ppm (dd, 6H); 3.60 ppm (s, 1H); 7.15 ppm (m, 2H); 7.30 ppm (t, 1H); 7.45 ppm (m, 1H); 7.64 ppm (t, 1H); 7.87 ppm (m, 2H); 8.07 ppm (m, 1H).

³¹P-NMR (DMSO-d₆): 36.9 ppm (s).

Schmelzpunkt (DSC): 180°C.

HRMS: gefunden: 322.0799 u; berechnet: 322.0759 u.

5.3.1.5. (10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-yl)-phenyl-methanol (**6**)



216.17 g/mol
C₁₂H₉PO₂

106.13 g/mol
C₇H₆O

322.30 g/mol
C₁₉H₁₅PO₃

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur.⁶⁸

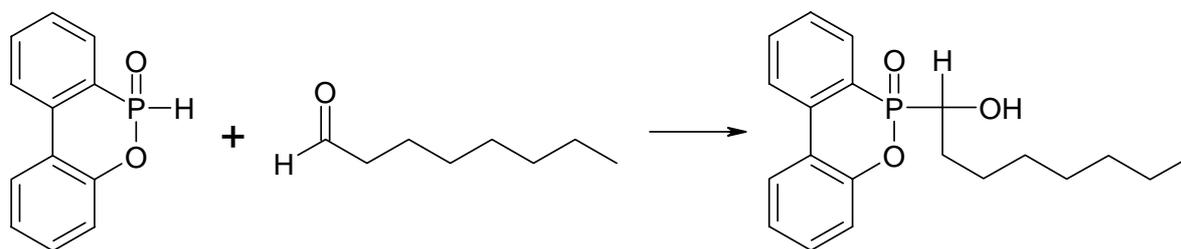
216.2 g (1.0 mol) 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (**1**) wurden in 600 mL Ethanol bei 65 °C gelöst. Anschließend wurden unter kräftigem Rühren 116.7 g (1.1 mol) Benzaldehyd in einem Zeitraum von 30 min zugetropft. Nach der Zugabe wurde noch für weitere 24 h bei 80°C refluxiert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch durch Destillation aufkonzentriert, was zum Ausfallen des Produkts führte. Dieses wurde abfiltriert, intensiv mit Ethanol gewaschen und für 24 h bei 120°C im Vakuum (15 hPa) getrocknet. Die Ausbeute betrug 69 % (bezogen auf **1**).

¹H-NMR (DMSO-d₆): 3.11 ppm (s, 1H); 5.27 ppm (d, 1H); 7.23 ppm (m, 2H); 7.29 ppm (m, 5H); 7.35 ppm (m, 1H); 7.48 (m, 1H), 7.70 ppm (m, 1H); 7.76 ppm (m, 1H), 7.92 ppm (m, 1H), 8.04 ppm (m, 1H).

³¹P-NMR (DSMO-d₆): 32.5 ppm (d).

Schmelzpunkt (DSC): 194°C.

5.3.1.6. 1-(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-yl)-octan-1-ol (**7**)



216.17 g/mol

128.22 g/mol

344.39 g/mol

C₁₂H₉PO₂

C₈H₁₆O

C₂₀H₂₅PO₃

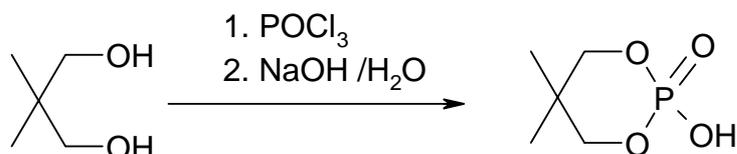
Die Synthese wurde wie folgt durchgeführt:

216.2 g (1.0 mol) 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (**1**) wurden in 600 mL Ethanol bei 65 °C gelöst. Anschließend wurden unter kräftigem Rühren 128.2 g (1.0 mol) Octanal zugegeben. Nach der Zugabe wurde noch für weitere 24 h bei 80°C refluxiert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch durch Destillation aufkonzentriert, was zum Ausfallen des Produkts führte. Dieses wurde abfiltriert, intensiv mit Ethanol gewaschen und für 24 h bei 120°C im Vakuum (15 hPa) getrocknet. Die Ausbeute betrug 39 % (bezogen auf **1**).

¹H-NMR (DMSO-d₆): 0.85 ppm (m, 3H); 1.23 ppm (m, 12H); 4.04 ppm (m, 1H); 4.24 ppm (m, 1H); 7.24 – 7.37 ppm (m, 3H); 7.50 (m, 1H), 7.71 ppm (t, 1H); 8.01 ppm (m, 3H).

³¹P-NMR (DSMO-d₆): 34.35 ppm (d).

5.3.1.7. 5,5-Dimethyl-2-oxo-2λ5-[1,3,2]dioxaphosphinan-2-ol (**12**)



104.15 g mol⁻¹

C₅H₁₂O₂

166.11 g mol⁻¹

C₅H₁₁PO₄

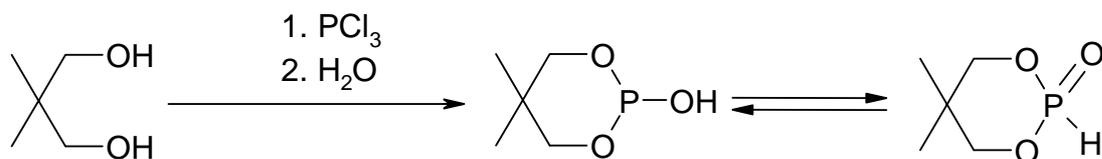
Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur.⁹⁹

Phosphoroxchlorid (153.3 g, 1.0 mol) in 250 mL Benzol wurden langsam bei 20 °C zu einer Lösung aus 1,3-Neopentylidol (150.1g, 1.0 mol) in 250 mL Benzol getropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch für 1 h bei Raumtemperatur und drei weitere Stunden bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde das Benzol destillativ entfernt und eine ca. 90 °C heiße Lösung aus 120 g NaOH in 900 mL Wasser unter intensivem Rühren zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h refluxiert und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit konz. Salzsäure neutralisiert, was zum Ausfallen des Produktes führte. Dieses wurde abfiltriert, mit Wasser und Diethylether gewaschen und für 12 h bei 15 hPa und 100 °C getrocknet. Die Ausbeute betrug 71%.

¹H-NMR (CDCl₃): 0.98 ppm (s, 3H); 1.31 ppm (s, 3H); 4.04 ppm (m, 2H); 4.12 ppm (m, 2H); 5.68 und 8.37 ppm (d, 1 P-H).

³¹P-NMR (CDCl₃): -2.18 ppm (s).

5.3.1.8. 5,5-Dimethyl-[1,3,2]dioxaphosphinan-2-oxid (**11**)



104.15 g mol⁻¹

C₅H₁₂O₂

150.12 g mol⁻¹

C₅H₁₁PO₃

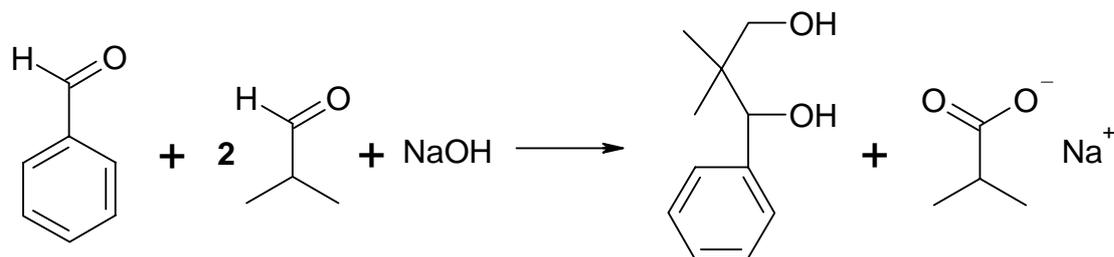
Die Synthese wurde wie folgt durchgeführt:

2,2-Dimethyl-1,3-propanediol (Neopentylglykol) (104.3 g, 1.0 mol) wurde unter Argonatmosphäre in 750 mL Benzol gelöst und mittels Eisbad auf 0°C gekühlt. Anschließend wurden innerhalb von 1 h 137.33 g Phosphortrichlorid (1.0 mol) langsam unter Kühlung zugetropft. Nach der Zugabe wurde die Kühlung entfernt und die Reaktionsmischung für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 18 mL Wasser (1.0 mol) langsam zugetropft und für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt und man erhielt einen weißen Feststoff. Dieser wird aus Diethylether umkristallisiert, abfiltriert, mit Diethylether und Hexan gewaschen und für 24 h bei 60 °C und 15 hPa getrocknet. Die Ausbeute betrug 78%.

¹H-NMR (CDCl₃): 0.95 ppm (s, 3H); 1.26 ppm (s, 3H); 3.96 ppm (m, 2H); 4.03 ppm (m, 2H); 5.55 und 8.26 ppm (d, 1 P-H).

³¹P-NMR (CDCl₃): 4.22 ppm (s).

5.3.1.9. 1-Phenyl-2,2-dimethyl-1,3-diol als Vorstufe für **13** und **14**



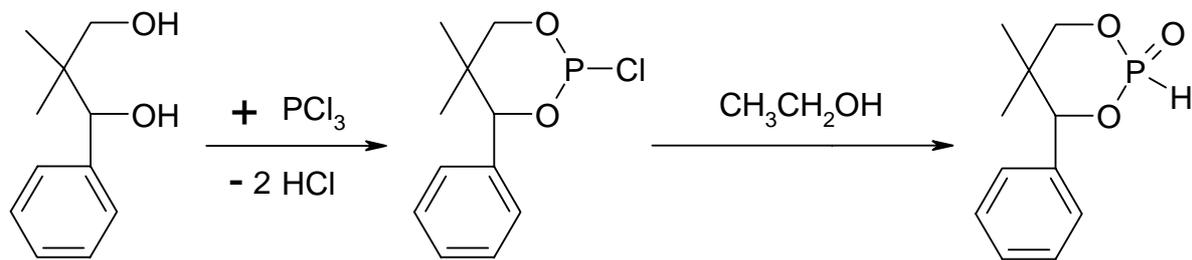
106.13 g/mol	72.11 g/mol	40.04 g/mol	180.25 g/mol	110.14 g/mol
C ₇ H ₆ O	C ₄ H ₈ O	NaOH	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	C ₄ H ₇ O ₂ Na

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur:^{98,99}

Benzaldehyd (106.1 g, 1.0 mol) und 144.2 g Isobutyraldehyd (2.0 mol) wurden innig vermischt. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung aus 40.0 g Natriumhydroxid und 900 mL Ethanol, langsam zugegeben. Sofort trat eine exotherme Reaktion ein. Sobald die Temperatur der Reaktionsmischung 50 °C überschritt, wurde sie mittels eines Wasserbades gekühlt. Nach der Zugabe der Natriumhydroxidlösung wird die Reaktionsmischung noch für 4 h auf 60 °C erhitzt und anschließend das Lösungsmittel destillativ entfernt. Zur Aufarbeitung des Produktes wird die Reaktionsmischung mit 1 L Wasser vermischt und anschließend viermal mit 300 mL Chloroform ausgeschüttelt, um das Nebenprodukt Isobutyrsäure abzutrennen. Die organische Phase wird einmal mit Wasser (300 mL) gewaschen und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abtrennen des Natriumsulfats wird das Chloroform abdestilliert und das Rohprodukt aus Toluol / Hexan (1:1) umkristallisiert, abfiltriert, mit Hexan gewaschen und für 12 h bei 15 hPa bei 70°C getrocknet. Die Ausbeute betrug 81%.

¹H-NMR (DMSO-d₆): 0.64 ppm (s, 3H); 0.79 ppm (s, 3H); 3.12 ppm (m, 1H); 3.27 ppm (m, 1H); 4.47 ppm (d, 1H); 4.57 ppm (t, 1H); 5.10 ppm (d, 1H); 7.17 ppm bis 7.29 ppm (m, 5H).

5.3.1.10. 5,5-Dimethyl-4-phenyl-[1,3,2]dioxaphosphinan-2-oxid (**13**)



180.25 g/mol

C₁₁H₁₆O₂

244.66 g/mol

C₁₁H₁₄PO₂Cl

226.21 g/mol

C₁₁H₁₅PO₃

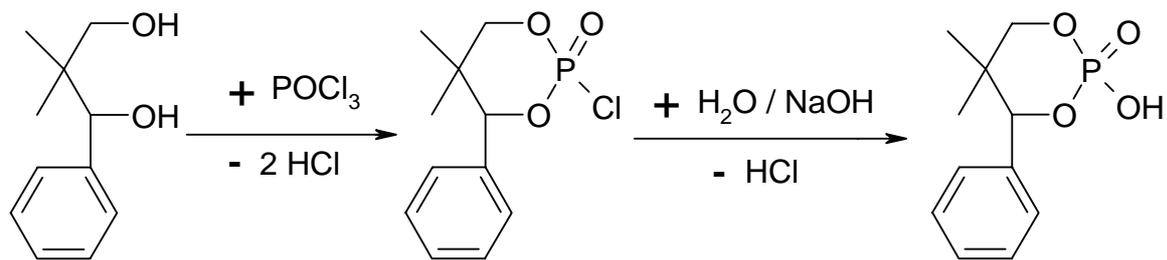
Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur:⁹⁹

1-Phenyl-2,2-dimethyl-1,3-diol (180.3 g, 1.0 mol) wurden unter Argonatmosphäre in 750 mL Benzol gelöst und mittels Eisbad auf 0°C gekühlt. Anschließend wurden innerhalb von 1 h 137.33 g Phosphortrichlorid (1.0 mol) langsam unter Kühlung zugetropft. Nach der Zugabe wurde die Kühlung entfernt und die Reaktionsmischung für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 100 mL Ethanol langsam zugetropft und für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt und man erhielt einen weißen Feststoff. Dieser wird aus Diethylether umkristallisiert, abfiltriert, mit Diethylether und Hexan gewaschen und für 24 h bei 60 °C und 15 hPa getrocknet. Die Ausbeute betrug 74%.

¹H-NMR (CDCl₃): 0.82 ppm (s, 3H); 1.09 ppm (s, 3H); 4.02 ppm (dd, 1H); 4.23 ppm (dd, 1H); 5.17 ppm (s, 1H); 7.36 ppm (m, 5H). 5.70 ppm und 8.37 ppm(d, P-H).

³¹P-NMR (CDCl₃): 4.991 ppm (s).

5.3.1.11. 5,5-Dimethyl-2-oxo-4-phenyl-2λ5-[1,3,2] dioxaphosphinan-2-ol (**14**)



180.25 g/mol

C₁₁H₁₆O₂

260.66 g/mol

C₁₁H₁₄PO₃Cl

242.21 g/mol

C₁₁H₁₅PO₄

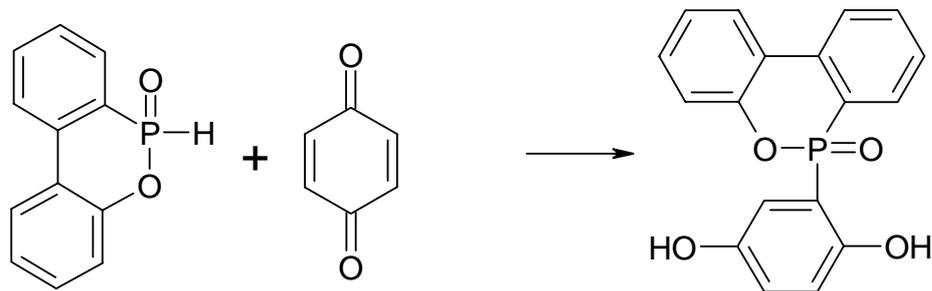
Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur:⁹⁹

Phosphoroxchlorid (153.3 g, 1.0 mol) in 250 mL Benzol wurden langsam bei 20 °C zu einer Lösung aus 1-Phenyl-2,2-dimethyl-1,3-diol in 250 mL Benzol getropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch für 1 h bei Raumtemperatur und drei weitere Stunden bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde das Benzol destillativ entfernt und eine ca. 90 °C heiße Lösung aus 120 g NaOH in 900 mL Wasser unter intensivem Rühren zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h refluxiert und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit konz. Salzsäure neutralisiert, was zum Ausfallen des Produktes führte. Dieses wurde abfiltriert, mit Wasser und Diethylether gewaschen und für 12 h bei 15 hPa und 100 °C getrocknet. Die Ausbeute betrug 67%.

¹H-NMR (CDCl₃): 0.68 ppm (s, 3H); 0.87 ppm (s, 3H); 3.88 ppm (m, 1H); 4.16 ppm (d, 1H); 5.24 ppm (s, 1H); 7.31 ppm bis 7.38 ppm (m, 5H).

³¹P-NMR (CDCl₃): - 5.76 ppm (s)

5.3.1.12. 2-(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-yl)-benzen-1,4-diol (**15**)



216.17 g/mol

108.10 g/mol

324.28 g/mol

C₁₂H₉PO₂

C₆H₄O₂

C₁₈H₁₃PO₄

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur.^{73,77,78,103-106}

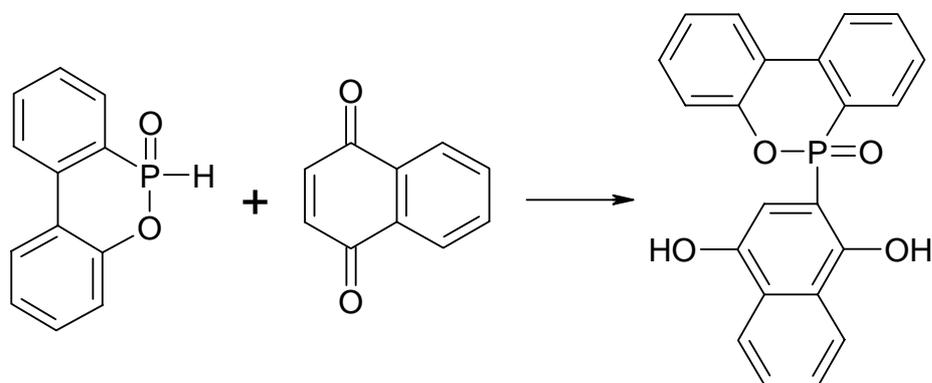
216.2 g (1.0 mol) 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (**1**) wurden in 700 mL Toluol suspendiert und auf 80°C erhitzt. Im Temperaturbereich von 50°C bis 60°C löste sich **1** rückstandsfrei im Lösungsmittel. Danach wurden 108.10g (1.0 mol) Benzochinon langsam in kleinen Portionen zugegeben. Durch die Zugabe färbte sich die Lösung gelblich bis ockerfarben. Es trat eine stark exotherme Reaktion ein. Nach der letzten Benzochinonzugabe wurde noch für weitere 4 Stunden refluxiert (110°C), dabei fiel ein weißer bis cremefarbener Feststoff aus. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Das Rohprodukt wurde in einer DMF : Ethylacetat (1 : 2) – Lösung umkristallisiert und im Vakuum (15 hPa) bei 140 °C für 24 h getrocknet. Die Ausbeute betrug 92 %.

¹H-NMR (DMSO-d₆): 6.72 ppm (t, 1H) 6.94 ppm (m, 1H); 7.19 ppm (m, 1H); 7.20 to 7.36 ppm (m, 2H); 7.39 to 7.50 ppm (m, 2H); 7.66 to 7.79 ppm (m, 2H); 8.10 to 8.21 ppm (m, 2H).

³¹P-NMR (DMSO-d₆): 21.4 ppm (s).

Schmelzpunkt (DSC): 255°C - 256°C.

5.3.1.13. 2-(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-yl)-naphthalen-1,4-diol
(16)



216.17 g/mol
C₁₂H₉PO₂

158.16 g/mol
C₁₀H₆O₂

374.34 g/mol
C₂₂H₁₅PO₄

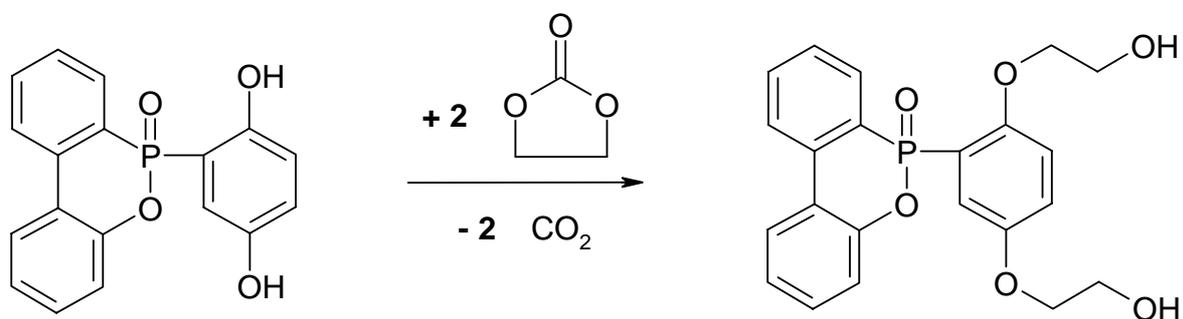
Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur:^{73,77,78,103-106}

216.2 g (1.0 mol) 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (**1**) wurden in 700 mL Toluol suspendiert und auf 80°C erhitzt. Im Temperaturbereich von 50°C bis 60°C löste sich **1** rückstandsfrei im Lösungsmittel. Danach wurden 158.2g (1.0 mol) Naphthochinon langsam in kleinen Portionen zugegeben. Durch die Zugabe färbte sich die Lösung gelblich bis ockerfarben. Es trat eine stark exotherme Reaktion ein. Nach der letzten Naphthochinonzugabe wurde noch für weitere 4 Stunden refluxiert (110°C), dabei fiel ein weißer bis cremefarbener Feststoff aus. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Das Rohprodukt wurde in einer DMF : Ethylacetat (1 : 2) – Lösung umkristallisiert und im Vakuum (15 hPa) bei 140 °C für 24 h getrocknet. Die Ausbeute betrug 62 %.

¹H-NMR (DMSO-d₆): 6.72 ppm (t, 1H) 6.94 ppm (m, 1H); 7.15 ppm (m, 1H); 7.20 bis 7.95 ppm (m, 10H); 8.10 bis 8.21 ppm (m, 2H).

³¹P-NMR (DMSO-d₆): 21.7 ppm (s).

5.3.1.14. 2-[4-(2-Hydroxy-ethoxy)-2-(10-oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-yl)-phenoxy]-ethanol (**18**)



324.28 g/mol

C₁₈H₁₄PO₄

412.38 g/mol

C₂₂H₂₁PO₆

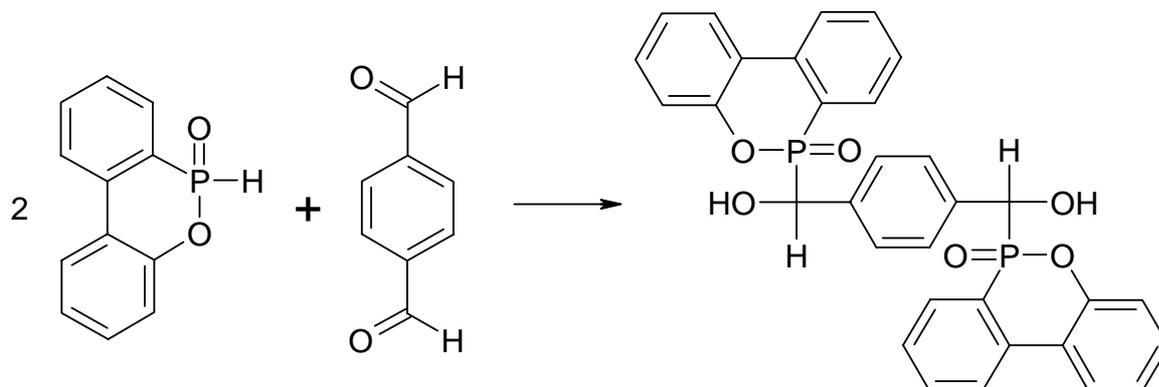
Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur.^{109,110}

324.3 g (1.0 mol) **15**, 264.2 mol Ethylencarbonat und 4.0g Kaliumiodid wurden in 600 mL Dimethylacetamid suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 14 h unter Argonathmosphäre und ständigem Rühren auf 160 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden der Reaktionsmischung 2 L destilliertes Wasser zugegeben und für weitere 24 h gerührt. Während dieser Zeit fiel das Rohprodukt aus. Der Niederschlag wurde abgesaugt aus Ethanol/DMF (5:1) umkristallisiert. Danach wurde das Produkt für 24 h bei 120°C im Vakuum (15 hPa) getrocknet. Die Ausbeute betrug 72 %.

¹H-NMR (DMSO-d₆): 2.95 ppm (m, 2H); 3.36 ppm (m, 2H) 3.71 ppm (m, 2H); 3.98 ppm (m, 2H); 4.48 ppm (t, 1H); 4.89 ppm (t, 1H); 7.02 ppm (m, 1H); 7.20 ppm (m, 1H); 7.32 ppm (m, 2H); 7.46 ppm (m, 3H); 7.75 ppm (2H, m); 8.24 ppm (2H, m).

³¹P-NMR (DMSO-d₆): 21.7 ppm (s).

5.3.1.15. {4-[Hydroxy-(10-oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-yl)-methyl]-phenyl}-(10-oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-yl)-methanol (**19**)



216.17 g/mol

C₁₂H₉PO₂

134.14 g/mol

C₈H₆O₂

566.48 g/mol

C₃₂H₂₄P₂O₆

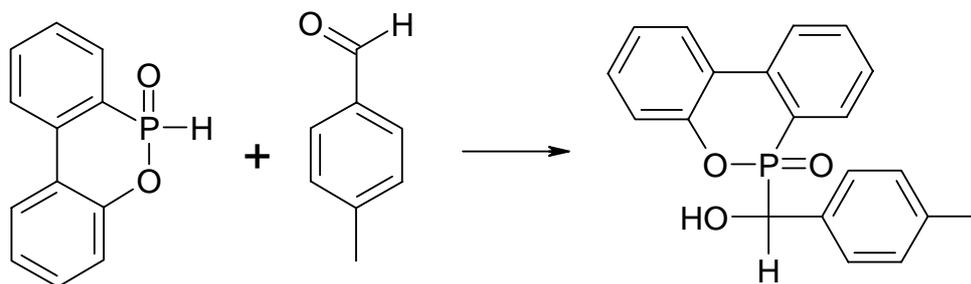
Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur.¹¹¹

216.2 g (1.0 mol) 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (**1**) wurden in 600 mL Toluol suspendiert und auf 110°C erhitzt. Im Temperaturbereich von 50°C bis 60°C löste sich **1** rückstandsfrei im Lösungsmittel. Danach wurden 72.1 g (0.5 mol) Terephthaldialdehyd langsam in kleinen Portionen zugegeben. Direkt nach der Zugabe begann ein weißer voluminöser Niederschlag auszufallen. Nach der letzten Zugabe wurde noch für weitere 4 Stunden refluxiert (110°C). Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Toluol gewaschen und für 24 h bei 120°C im Vakuum (15 hPa) getrocknet. Die Ausbeute betrug 93%.

¹H-NMR (DMSO-d₆): 5.33 ppm (m, 2H) 6.32 ppm (m, 2H); 7.21 to 7.60 ppm (m, 12H); 7.72 ppm (m, 1H); 7.88 ppm (m, 2H); 7.96 ppm (m, 1H); 8.25 ppm (m, 4H).

³¹P-NMR (DMSO-d₆): 31.9 ppm (s).

5.3.1.16. (10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-yl)-p-tolyl-methanol (**19a**)



216.17 g/mol

120.15 g/mol

366.33 g/mol

C₁₂H₉PO₂

C₈H₈O

C₂₀H₁₇PO₃

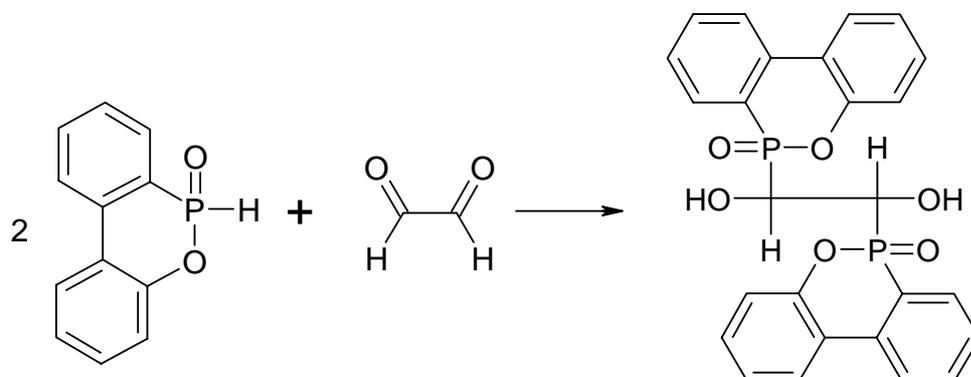
Die Synthese wurde wie folgt durchgeführt:

216.2 g (1.0 mol) 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (**1**) wurden in 600 mL Toluol suspendiert und auf 110°C erhitzt. Im Temperaturbereich von 50°C bis 60°C löste sich **1** rückstandsfrei im Lösungsmittel. Danach wurden 60.1 g (0.5 mol) p-Tolylaldehyd langsam zugetropft und für 4 Stunden refluxiert (110°C). Anschließend wurde die Reaktionsmischung durch destillatives Entfernen des Lösungsmittels aufkonzentriert, was zur Bildung eines Niederschlages führte. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem Toluol gewaschen. Der Feststoff wurde aus DMSO/Wasser umkristallisiert, abfiltriert und für 24 h bei 100°C im Vakuum (15 hPa) getrocknet. Die Ausbeute betrug 87%.

¹H-NMR (DMSO-d₆): 2.265 ppm (s, 3H); 5.210 ppm (dd, 1H); 6.315 ppm (m, 1H); 7.262 to 7.113 ppm (m, 5H); 7.426 ppm (m, 2H); 7.607 ppm (m, 1H); 7.778 ppm (m, 1H); 7.957 ppm (m, 1H); 8.175 ppm (m, 2H).

³¹P-NMR (DMSO-d₆): 32.207 ppm (s).

5.3.1.17. 1,2-Bis-(10-oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-yl)-ethan-1,2-diol
(20)



216.17 g/mol

C₁₂H₉PO₂

58.08 g/mol

C₂H₂O₂

490.42 g/mol

C₂₆H₂₀P₂O₆

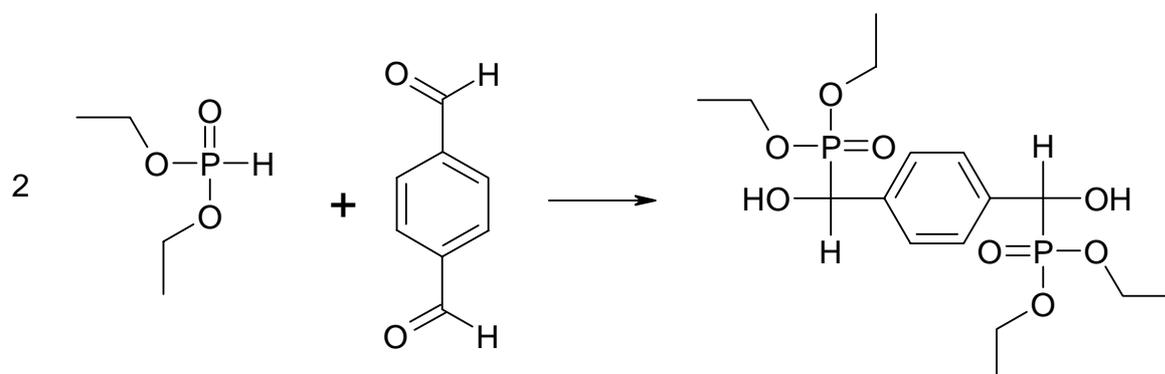
Die Synthese wurde wie folgt durchgeführt:

216.2 g (1.0 mol) 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (**1**) wurden in 600 mL Ethanol suspendiert und auf 70°C erhitzt. Im Temperaturbereich von 50°C bis 60°C löste sich **1** rückstandsfrei im Lösungsmittel. Danach wurden 72.6 g (0.5 mol) einer 40 %igen wässrigen Lösung von Glyoxal langsam zugetropft. Direkt nach der Zugabe begann ein weißer voluminöser Niederschlag auszufallen. Nach der letzten Zugabe wurde noch für weitere 4 Stunden refluxiert (80°C). Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Toluol gewaschen und für 24 h bei 120°C im Vakuum (15 hPa) getrocknet. Die Ausbeute betrug 82%.

¹H-NMR (DMSO-d₆): 5.44 ppm (m, 2H) 6.36 ppm (m, 2H); 7.11 bis 7.68 ppm (m, 6H); 7.75 ppm (m, 2H); 7.89 ppm (m, 4H); 8.03 ppm (m, 4H);.

³¹P-NMR (DMSO-d₆): 34.2 ppm (s).

5.3.1.18. ({4-[(Diethoxy-phosphoryl)-hydroxy-methyl]-phenyl}-hydroxy-methyl)-phosphonsäurediethylester (**21**)



138.10 g/mol

$C_4H_{11}PO_3$

134.14 g/mol

$C_8H_6O_2$

410.34 g/mol

$C_{16}H_{28}P_2O_8$

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur.¹¹⁷

138.1 g (1.0 mol) Diethylphosphit, 72.1 g (0.5 mol) Terephthalaldehyd und 11.0 g (0.1 mol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) wurden in 400 mL Acetonitril suspendiert. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur intensiv für 12 h gerührt. Nach kurzer Zeit löste sich die Suspension auf. Innerhalb von 2 h bildete sich ein weißer Niederschlag. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Acetonitril und Diethylether gewaschen. Die Ausbeute betrug 71%.

1H -NMR (DMSO- d_6): 1.16 ppm (m, 12H); 3.96 ppm (m, 8H); 4.92 ppm (dd, 2H); 6.18 ppm (dd, 2H); 7.38 ppm (s, 4H).

^{31}P -NMR (DMSO- d_6): 22.97 ppm (s).

HRMS: gefunden: 410.1332 u; berechnet: 410.1259 u.

5.3.2. Synthese von Präpolymeren durch Präformulierung

a) Allgemeine Vorschrift:

Angelehnt an die Literatur wurde folgende Vorgehensweise erarbeitet:^{103-105,107}

Es wurden 100 g Epoxidharz (DGEBA oder DEN 438) in einem Rundkolben vorgelegt und auf 100°C erhitzt. Das dünnflüssige Epoxidharz wurde anschließend unter Ölpumpenvakuum (10^{-2} hPa) für 1 h entgast und getrocknet. Danach wurde das Harz auf 120 °C erwärmt und so viel des entsprechenden Flammschutzmittels zugeben, so dass eine zuvor kalkulierte Phosphorkonzentration im fertigen Produkt vorlag. Die Formel zur Berechnung der Menge an Flammschutzmittel ist Abb. 51 zu entnehmen. Nach der Zugabe wurde noch der für das Flammschutzmittel passende Katalysator zugegeben und die Temperatur auf die Präformulierungstemperatur erhöht. Diese wurde für die entsprechende Reaktionszeit gehalten. Die spezifischen Daten sind Tab. 128 zu entnehmen. Das fertige Produkt wurde nach Beendigung der Reaktion heiß abgefüllt, da es sich meist um bei Raumtemperatur feste Harze handelte (sogenannte „Festharze“).

Tab. 128: Spezifikationen der Präformulierungsreaktionen.

Flammschutzmittel	Katalysator	Katalysatorkonzentration [% (m/m)]	Präformulierungstemperatur [°C]	Reaktionszeit [h]
1	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	0.10%	140	1
2	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	0.10%	160	1
3	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	0.10%	160	1
4	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	0.10%	160	2
5	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	0.10%	160	2
6	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	0.10%	160	2
7	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	0.10%	160	2
8	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	0.10%	160	2
9	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	0.10%	160	2
10	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	0.10%	160	2
11	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	0.10%	160	2
12	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	0.10%	160	2
13	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	0.10%	160	2
14	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	0.10%	160	2
15	P(Ph) ₃	0.10%	160	1
16	P(Ph) ₃	0.10%	160	1
17	P(Ph) ₃	0.10%	160	1
18	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	0.10%	160	2
19	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	0.50%	160	2
20	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	0.50%	160	2
21	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	0.50%	160	2
22	P(Ph) ₃	0.50%	160	1
23	P(Ph) ₃	0.50%	160	6

$$m(\text{FSM}) = \frac{m(\text{Harz}) \times \%P}{\frac{30.97 \text{ g mol}^{-1}}{M(\text{FSM})} - \%P}$$

mit	m (FSM)	Masse des Flammschutzmittels
	m (Harz)	Masse des vorgelegten Epoxidharzes
	%P	angestrebter Phosphorgehalt in der Präformulierung, dividiert durch 100 (z.B.: 3.0% = 0.03)
	M (FSM)	Molare Masse des Flammschutzmittels

Abb. 51: Formel zur Berechnung der Menge an Flammschutzmittel, das präformuliert werden muss, um einen festgelegten Phosphorgehalt zu erreichen.

b) In-situ-Verfahren zur Darstellung von Präpolymeren basierend auf DEN 438 und **15**:

Es wurden die entsprechenden Mengen an Epoxidharz, **1** und Triphenylphosphin in einem Rundkolben vorgelegt und mit Toluol und Cyclohexan (90:10) als Lösungsmittel versetzt. Die Reaktionsmischung wurde mittels eines Magnetrührers gerührt. Auf den Rundkolben wurde eine Filterhülse aufgesetzt, die die entsprechende Menge an Benzochinon enthielt. Darauf wiederum ein Rückflusskühler. Durch Erhitzen verdampfte das Lösungsmittel, wobei sich das niedriger siedende Cyclohexan in der Gasphase anreicherte und beim Zurücktropfen in die Filterhülse das Benzochinon nach und nach herauslöst. So wurde ständig eine geringe Menge an Benzochinon in die Reaktionsmischung eingebracht, die mit Verbindung **1** zu Flammschutzmittel **15** reagierte und dann mit dem Epoxidharz reagierte. Die Reaktionstemperatur betrug hierbei 110 °C, die Reaktionszeit 2 h. Das Lösungsmittel wurde nach der Reaktion destillativ entfernt.

c) In-situ-Verfahren zur Darstellung von Präpolymeren basierend auf DEN 438 bzw. DGEBA und **19**:

Wegen der extremen Unlöslichkeit von **19** wurde folgendes In-situ-Verfahren entwickelt. Das Epoxidharz (100.0g) wurde in einem Kolben vorgelegt und wie oben beschrieben entgast und getrocknet. Anschließend wurde die entsprechende Menge Terephthaldialdehyd und Triethanolamin als Katalysator (0.1 %) zugegeben und auf 120 °C erhitzt. Dann wurde ein Äquivalent **1** zugesetzt. Kurz nach der Zugabe verfärbte sich die Reaktionsmischung hellgelb, die Temperatur wurde danach auf 160 °C erhöht. Nach 30 min Reaktionszeit wurde erneut ein

Äquivalent **1** zugeben und die Reaktionsmischung für weitere 1.5 h bei 160 °C gehalten. Abschließend wurde die Präformulierung heiß umgefüllt.

5.3.3. Formulierung und Polymerisation

Im Folgenden werden das Abmischen des Epoxidharzes bzw. der Präformulierung mit den verwendeten Härtern und Beschleunigern beschrieben.

a) Dicyandiamid/Fenuron

Verwendet wurde micronisiertes Dyhard 100S (Dicyandiamid) der Firma Degussa AG. Als Beschleuniger für die Härtung wurde Fenuron verwendet (Dyhard UR 300, Degussa AG). Die Strukturformeln der beiden Verbindungen sind in Abb. 3 dargestellt. Zum Härten wurden zu 100 Teilen Epoxidharzmasse 6 Teile DICY und 2 Teile Fenuron gegeben und mit Hilfe eines SpeedMixers der Firma Hauschild bei 3000 Umdrehungen pro Minute für 1 Minute homogenisiert. Festharze wurden zuvor durch Erhitzen verflüssigt.

Anschließend wurde in Aluminiumformen der Kantenlänge 7 cm auf 3 cm oder Teflonformen der Kantenlängen 15 cm auf 10 cm auf 4 mm in einem Umluftofen ausgehärtet. Die Aluminiumformen waren offen, die Teflonformen geschlossen. Die Härtung erfolgte für 1 h bei 120 °C, 1 h bei 130 °C und 2 h bei 200 °C. Die so dargestellten Harzplatten wurden nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur den Formen entnommen und konnten dann mit einer Säge in die entsprechende Form gebracht werden.

b) Diethyltoluoldiamin (DETDA 80)

DETDA 80 ist ein Isomerengemisch, das zu ca. 80 % aus 2,4-Diamino-3,5-Diethyltoluol und zu ca. 20 % aus 2,6-Diamino-3,5-Diethyltoluol besteht. Die Strukturformeln der beiden Isomeren sind in Abb. 6 dargestellt. DETDA 80 wurde in einem Verhältnis von 0.50 Aminogruppen pro Epoxidgruppe eingesetzt. Die Epoxidharzmassen wurden thermisch verflüssigt und mit dem flüssigen Härter solange verrührt, bis eine homogene Mischung vorlag. Die Härtung erfolgte in den unter a) beschriebenen Formen bei 140 °C für 2 h und 200 °C für 2 h. Die so dargestellten Harzplatten wurden nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur den Formen entnommen und konnten dann mit einer Säge in die entsprechende Form gebracht werden.

c) Di(p-aminodiphenylen)methan (DDM)

Die Strukturformel von p-Diaminodiphenylmethylen ist in Abb. 6 dargestellt. DDM wurde in einem Verhältnis von 0.50 Aminogruppen pro Epoxidgruppe eingesetzt. Die Epoxidharzmassen wurden thermisch verflüssigt und mit dem bei ca. 50 °C schmelzenden Härter solange verrührt, bis eine homogene Mischung vorlag. Die Härtung erfolgte in den unter a) beschriebenen Formen bei 140 °C für 2 h und 200 °C für 2 h. Die so dargestellten Harzplatten wurden nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur den Formen entnommen und konnten dann mit einer Säge in die entsprechende Form gebracht werden.

d) Bis(p-aminocyclohexyl)methan (PACM)

Die Strukturformel von Bis-para-aminocyclohexylmethan (Methylenbiscyclohexanamin) (PACM) ist in Abb. 3 dargestellt. PACM wurde in einem Verhältnis von 0.50 Aminogruppen pro Epoxidgruppe eingesetzt. Die Epoxidharzmassen wurden thermisch verflüssigt und mit dem flüssigen Härter solange verrührt, bis eine homogene Mischung vorlag. Die Härtung erfolgte in den unter a) beschriebenen Formen bei 90 °C für 2 h und 200 °C für 2 h. Die so dargestellten Harzplatten wurden nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur den Formen entnommen und konnten dann mit einer Säge in die entsprechende Form gebracht werden.

e) Methylhexahydrophthalsäureanhydrid (MHHPA)

Methylhexahydrophthalsäureanhydrid wurde, wie allgemein üblich, unterstöchiometrisch eingesetzt, so dass auf 1 Äquivalent Epoxidgruppen 0.9 Äquivalente Säureanhydrid kamen. Die Polymerisationsreaktion wurde außerdem durch den Einsatz von N-Methylimidazol (NMI) (0.5% bezogen auf die Masse des Harzes und des Härters) beschleunigt. Die Strukturformeln der beiden Verbindungen sind Abb. 7 zu entnehmen. Die Epoxidharzmassen wurden thermisch verflüssigt und mit dem flüssigen Härter solange verrührt, bis eine homogene Mischung vorlag. Die Härtung erfolgte in den unter a) beschriebenen Formen bei 150 °C für 4 h und 180 °C für 2 h. Die so dargestellten Harzplatten wurden nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur den Formen entnommen und konnten dann mit einer Säge in die entsprechende Form gebracht werden.

f) Phenolnovolak (PHS 6000 IZ 04)

Die Epoxidharze bzw. Präformulierungen wurden mit dem Phenolnovolak PHS 6000 IZ 04 so vermischt, dass pro 1.0 Epoxidharzgruppen der Harzkomponente genau 0.9 Hydroxygruppen des Phenolnovolaks vorhanden waren. Diese Mischung wurde bei 120 °C aufgeschmolzen und solange mechanisch gerührt, bis eine homogene Mischung vorlag. Zu dieser flüssigen Mischung wurden 0.5 % NMI als Beschleuniger gegeben und die Formulierung mittels eines SpeedMixers der Firma Hauschild bei 3000 Umdrehungen pro Minute für 1 Minute homogenisiert. Die Härtung erfolgte in den unter a) beschriebenen Formen bei 140 °C für 2 h und 200 °C für 2 h. Die so dargestellten Harzplatten wurden nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur den Formen entnommen und konnten dann mit einer Säge in die entsprechende Form gebracht werden.

6. LITERATUR

- [1] Homepage von *PlasticsEurope* Deutschland e.V. (vormals Verband Kunststoff-erzeugende Industrie e.V.), <http://www.vke.de/de/markt/produktion/index.php>, **2007**.
- [2] Pham, H. Q.; Marks, M. J. „Epoxy Resins“ in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (online-version), Wiley-Interscience, Weinheim, **2005**.
- [3] Homepage der Clariant GmbH, http://www.flammschutz-online.de/facts/frame_facts.htm, **2007**.
- [4] Lindberg, P.; Sellström, U., Häggberg, L.; de Wit, C.; „Higher Brominated Diphenyl Ethers and Hexabromocyclododecane Found in Eggs of Peregrine Falcons (*Falco peregrinus*) Breeding in Sweden“, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, Vol. 38, 93-96.
- [5] de Wit, C.; Alaei, M.; Muir, D. „Brominated flame retardants in the Arctic – an overview of spatial and temporal trends“, *Organohalogen Compounds* **2004**, Vol. 66, 3764-3769.
- [6] Weil, E.; Levchik, S. „A Review of Current Flame Retardant Systems for Epoxy Resins“ *J. Fire Sci.* **2004**, Vol. 22, 25-40.
- [7] EU-Richtlinie 2002/95/EG „Richtlinie zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten“, **2003**.
- [8] EU-Richtlinie 2002/96/EG „Richtlinie über Elektro- und Elektronik-Altgeräte“, **2003**.
- [9] Wolf, R.; Kaul, B.; „Plastics, Additives“ in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (online-version), Wiley-Interscience, Weinheim, **2005**.
- [10] Lu, S.-Y.; Hamerton, I. „Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers“, *Progr. Polym. Sci.* **2002**, Vol. 27, S. 1661–1712.
- [11] Ehrenstein, G.; Kabelka, J. “Reinforced Plastics” in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (online-version), Wiley-Interscience, Weinheim, **2005**.
- [12] Saito, T. “Cyclic organophosphorus compounds and process for making them”, US 3702878, **1972**.
- [13] Just, B.; Dittrich, U.; Keller, H.; Döring, M.; Ahlmann, M.; Storzer, U. „Phosphinat-Komplexverbindungen und deren Verwendung als Flammschutzmittel“, DE 10 2004 049 614 A1, **2006**.

- [14] Artner, J.; Ciesielski, M.; Ahlmann, M.; Walter, O.; Döring, M. „A Novel and Efficient Synthesis of Trivalent 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide Derivatives“, Vorabveröffentlichung **2006**.
- [15] Just, B.; Döring, M.; Ciesielski, M. “Verfahren zur Herstellung von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-organyl-oxyphosphaphenanthren-10-oxid oder -thion und an den Phenylgruppen substituierten Derivativen desselben“, EP 1 506 968 A1, **2005**.
- [16] Shigeru, O.; Shigeo, S. „Phosphorus-containing epoxy compound and preparation thereof“, JP 60161993, **1985**.
- [17] Wang, C.S.; Shieh, J.Y.; Lin, C.Y.; Hsieh, W.J. “Phosphorus-containing cured benzoxazine resins and preparation thereof“, US 2006/0149023 A1, **2006**.
- [18] Shunzan, U.; Seietsu, S. “Hardening agent including phosphorus and flame retardant hardened epoxy resin using the same”, JP 2001220427 A, **2001**.
- [19] Hiroshi, S. “Method for producing organic cyclic phosphorus compound”, JP 2006028102 A, **2006**.
- [20] Saito, T.; Ibaragi, O.; Ohishi, H.; Moriyama, S. “Flammschutzmittel, Verfahren zu deren Herstellung und flammhemmende Kunstharzmassen“, DE 3010375 C2, **1980**.
- [21] Saito, T.; Oishi, H.; Hirayama, T. “Formation of cyclic organic phosphorus compound” JP 60042391 A, **1985**.
- [22] Muskopf, J. W.; McCollister, S.B. “Epoxy Resins”; Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Weinheim: VCH, **1987**; Vol. A9.
- [23] Lee, H.; Neville, K. “Handbook of Epoxy Resins”, McGraw-Hill Book, Inc.: New York, **1967**.
- [24] Ellis, B. (ed.): “Chemistry and Technology of Epoxy Resins”, Blackie Academic & Professional: London, **1993**.
- [25] May, C. A.; Tanaka, Y. (eds.): “Epoxy Resins Chemistry and Technology”, 2nd Ed., Marcel Dekker, Inc.: New York, **1988**.
- [26] Sedlacek, B.; Kahovec J. (eds.): „Crosslinked Epoxies“, Walter de Gruyter: Berlin, **1987**.
- [27] Lin S.-C.; Pearce, E. M.; “High Performance Thermosets. Chemistry, Properties, Applications”, Hanser Publisher, München, **1994**.

- [28] Ilschner, B.; Lees, J.; Ashok, D.; McCullough, R. „Composite Materials“ in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (online-version), Wiley-Interscience, Weinheim, **2005**.
- [29] Schönthaler, W. „Thermosets“ in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (online-version), Wiley-Interscience, Weinheim, **2005**.
- [30] Günther, T; Hammer, B. „Curing of epoxy resins with dicyandiamide and urons“, J. Appl. Polym. Sci. **1993**, Vol. 50, S. 1453-1459.
- [31] Chapman, N. B.; Parker, R. E.; Issacs, J. “The mechanism of epoxide reactions. Part I. The reactions of 1 : 2-epoxyethylbenzene, 1 : 2-epoxy-3-phenylpropane, and 1 : 2-epoxy-3-phenoxypropane with some secondary amines” J. Chem. Soc. **1959**, Vol. 2, S. 1925-1934.
- [32] Produktinformation ETHACURE 100, Albermale Corporation, Baton Rouge, Louisiana, US. Online verfügbar: http://www.albemarle.com/TDS/Curatives/SC7003L_ETHACURE_100.pdf , **2007**.
- [33] Hamerton, I.; Howlin, B. J.; Jepson, P. “Metals and coordination compounds as modifiers for epoxy resins”, Coordination Chem. Rev. **2002**, Vol. 224, S. 67-85.
- [34] Böttcher, A. “Untersuchungen zur Umsetzung von Glycidylethern mit imidazolhaltigen Metallkomplexen”, Dissertation **1990**, Technische Hochschule Leuna-Merseburg.
- [35] Böttcher, A.; Döring, M.; Zehrfeld, J. „Verfahren zur Herstellung von Metallkomplexen mit hoher Koordinationszahl und deren Verwendung“, EP 0589166 B1, **1993**.
- [36] Böttcher, A.; Döring, M.; Zehrfeld, J. „Verfahren zur Herstellung von Metallneutralkomplexen mit hoher Koordinationszahl in einem kontinuierlichen Verfahren und deren Verwendung“, EP 0589167 B1, **1993**.
- [37] Böttcher, A.; Döring, M.; Zehrfeld, J. „Verfahren zur Herstellung von Metallneutralkomplexen mit hoher Koordinationszahl und deren Verwendung“, DE 4231622 C2, **1992**.
- [38] Böttcher, A.; Döring, M.; Zehrfeld, J. „Verfahren zur Herstellung von Metallkomplexen mit hoher Koordinationszahl und deren Verwendung“, DE 4231680 A1, **1992**.

- [39] Gardziella, A.; Pilato, L. A.; Knop, A. "Phenolic Resins Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology, 2. Auflage, Springer – Verlag, Berlin **1999**.
- [40] Schmidt, H.; Menning, M.; Jonschker, G.; Gerhard, V.; Winkler, R.-P. „Klebstoffe für optische und optoelektronische Anwendungen“, EP 0819151 B1, **1996**.
- [41] Janke, C.; Norris, R.; Yarborough, K.; Havens, S.; Lopata, V. "Critical parameters for electron beam curing of cationic epoxies and property comparison of electron beam cured cationic epoxies versus thermal cured resins and composites", Vorabveröffentlichung.
- [42] Yağci, Y.; Reetz, I. "Externally stimulated initiator systems for cationic polymerisation", Progr. Polym. Sci. **1998**, Vol. 23, S. 1485 – 1538.
- [43] Godman, D.; Palmese, G. "Curing and Bonding of Composites using Electron Beam Processing", Vorabveröffentlichung, Handbook of Polymer Blends and Composites, Kulshreshtha, A.; Vasile, C.; (Herausgeber), Rapra Technology Ltd., Shropshire, UK.
- [44] Raghavan, J. "Evolution of Cure, Mechanical Properties and Residual Stress During E-Beam Curing of a Polymer Composite", Proceedings of the 46th International SAMPE Symposium **2001**, S. 2090 – 2102.
- [45] Burgess, J. B.; Hayes, B.; Seferis, J. "Second Phase Toughening of Electron Beam Cured Epoxies", Proceedings of the 32nd International Technical SAMPE Conference **2000**, S. 744 – 756.
- [46] Troitzsch, J. "Brandverhalten von Kunststoffen", Carl Hauser Verlag, München, **1981**.
- [47] van Krevelen, D. W. „Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials“, Polymer **1975**, Vol. 16, S. 615 – 620.
- [48] van Krevelen, D. W. "New developments in the field of flame-resistant fibres", Angewandte Makromolekulare Chemie **1972**, Vol. 22, S. 133.
- [49] Troitzsch, J. Int. Plastics Flammability Handbook, Carl Hanser Verlag, München, **1990**.
- [50] Hilado, C. Flammability Handbook for Plastics, Technomic Verlag, Connecticut, **1982**.
- [51] International Organization for Standardization, "Guidelines for assessing the fire threat to people", ISO 19706, **2006**.

- [52] Levchik, S.; Weil, E. „Thermal decomposition, combustion, and flame retardancy of epoxy resins – a review of the recent literature.“, Polym. Intern. **2004**, Vol. 53, S. 1901 – 1929.
- [53] Lengsfeld, H. “Entwicklung flammhemmend ausgerüsteter Epoxidharzsysteme auf Basis neuer latenter Kombinationsverbindungen”, Dissertation **2004**, Universität Bayreuth.
- [54] Braun, U. „Wirkungsmechanismen von Rotem Phosphor als Flammenschutzmittel in Thermoplasten“, Dissertation **2005**, Freie Universität Berlin.
- [55] Irvine, D. J.; McCluskey, J. A.; Robinson, I. M. “Fire hazards and some common polymers”, Polymer Degradation and Stability **2000**, Vol. 67 – 3, S. 383 – 396.
- [56] Elias, H.-G. “Makromoleküle“, Band 2, 5. Auflage, Hüthig und Wepf Verlag, Basel, **1992**, Kapitel 12.5.5, S. 369 – 372.
- [57] Schmidt, R.; Amberg, M. „Halogenfreier Flammenschutz mit Magnesiumhydroxid“, Kunststoffe **1998**, Vol. 88 – 11, S. 2058 – 2061.
- [58] von Gentzkow, W. „Werkstoffe für die Informationsverarbeitung“, DGM, Frankfurt, **1997**.
- [59] Clariant AG. „Produktübersicht Exolit“, <http://www.exolit.com>, **2006**.
- [60] DeJaeger, R.; Gleria, M. „Poly(organophosphazene)s and related compounds: synthesis, properties, and applications“, Prog. Polym. Sci. **1998**, Vol. 23 – 2, S. 179 – 279.
- [61] Petreus, O.; Popescu, F.; Cascaval, C. “Action of some organophosphorus compounds on a diglycidylether-bisphenol-A epoxy resin”, Angewandte Makromolekulare Chemie **1994**, Vol. 222, S. 13 – 23.
- [62] Weil, E. D.; Zhu, W.; Patel, N.; Mukhopadhyay, S. M. „A systems approach to flame retardancy and comments on mode of action“, Polym. Degrad. Stab. **1996**, Vol. 54, S. 125 – 136.
- [63] LeBras, G.; Camino, S.; Bourbigot, S.; Delobel, R. “Fire Retardancy of Polymers – The Use of Intumescence”, RSC, Cambridge, **1998**.
- [64] Smith, R.; Utevsikii, L.; Muskatel, M., Finberg, L.; Scheinert, Y.; Georlette, P. „The beneficial effects of brominated flame retardancy in polymeric systems“, Fuel and Metallurgical Journals Ltd. **1996**, Vol. 16 – 2, S. 49 – 52.

- [65] Hastie, J. W. "Molecular Basis of Flame Inhibition", Journal of Research of the National Bureau of Standardization – A. Physics and Chemistry **1973**, Vol. 77A, S. 733- 754.
- [66] Bauer, M. „Verwendung hydroxylgruppenhaltiger Phosphinate als und zur Herstellung von Flammschutzmitteln, die sich zur Einbindung in Polymerharze eignen, damit hergestellte neue Phosphinate mit organisch polymerisierbaren Gruppen sowie flammgeschützte Polymerharze“, EP 1 544 227 A1, **2005**.
- [67] Jain, P.; Choudhary, V.; Varma, I. „Flame retarding epoxies with phosphorus“, J. Macromol. Sci. – Polymer Reviews **2002**, C42(2), S. 139-183.
- [68] Yamada, Y., Yasuda, H., Saito, T. „A Novel Synthesis of 6-Hydroxyalkyl- and 6-Hydroxyaralkyl-6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin 6-Oxides[1]“, J. Heterocyclic Chem. **1990**, Vol. 27, S.845-850.
- [69] Hsiue, G.-H., Liu, Y.-L.; Tsiao, J. „Phosphorus-Containing Epoxy Resins for Flame Retardancy V: Synergistic Effect of Phosphorus-Silicon on Flame Retardancy“, J. Appl. Polym. Sci. **2000**, Vol. 78, S. 1-7.
- [70] Wu, C.; Liu, Y.; Chiu, Y. „Epoxy resins possessing flame retardant elements from silicon incorporated epoxy compounds cured with phosphorus or nitrogen containing curing agents“, Polymer **2002**, Vol. 43, S. 4277-4284.
- [71] Hörold, S. „Phosphormodifizierte Epoxidharzmischungen aus Epoxidharzen, phosphorhaltigen Verbindungen und einem Härter, ein Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung“, DE 196 13 067 C2, **1997**.
- [72] Hörold, S.; Schmitz, H.-P. „Verfahren zur Herstellung phosphormodifizierter Epoxidharze“, DE 196 13 066 A1, **1997**.
- [73] Wang, C.-S.; Lee, M.-C. „Synthesis and properties of epoxy resins containing 2-(6-oxid-6H-dibenz(c,e)(1,2) oxaphosphorin-6-yl) 1,4-benzenediol (II)“, Polymer **2000**, Vol. 41, S. 3631-3638.
- [74] Alcon, M.; Ribera, G.; Galia, M.; Cadiz, V. „Advanced Flame-Retardant Epoxy Resins from Phosphorus-Containing Diol“, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **2005**, Vol. 43, S. 3510-3515.
- [75] Lin, C.; Wang, C. „Novel phosphorus-containing epoxy resins. Part I: Synthesis and properties“, Polymer **2001**, Vol. 42, S. 1869-1878.
- [76] Wang, C.; Lin, C. „Novel phosphorus-containing epoxy resins. Part II: curing kinetics“, Polymer **2000**, Vol. 41, S. 8579-8586.

- [77] Rwei, S.-P.; Kao, S.-C.; Liou, G.-S., Cheng, K.-C.; Guo, W. „Curing and pyrolysis of epoxy resins containing 2-(6-oxid-6H-dibenz(c,e)(1,2)oxaphosphorin-6-yl)-1,4-naphthalenediol or bisphenol S, Colloid Polym. Sci. **2003**, Vol. 281, S. 407-415.
- [78] Liu, Y.; Chiu, Y.; Wu, C. „Preparation of Silicon-/Phosphorous-Containing Epoxy Resins from the Fusion Process to Bring a Synergistic Effect on Improving the Resins' Thermal Stability and Flame Retardancy“, J. Appl. Polym. Sci. **2003**, Vol. 87, S. 404-411.
- [79] Liu, Y.; Chiu, Y.; Wu, C. „ERRATUM - Preparation of Silicon-/Phosphorous-Containing Epoxy Resins from the Fusion Process to Bring a Synergistic Effect on Improving the Resins' Thermal Stability and Flame Retardancy“, J. Appl. Polym. Sci. **2003**, Vol. 87, S. 1868.
- [80] Liu, Y.-L.; Chang, G.-P. „Novel Approach to Preparing Epoxy/Polyhedral Oligometric Silsesquioxane Hybrid Materials Possessing High Mass Fractions of Polyhedral Oligometric Silsesquioxane and Good Homogeneity“, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **2006**, Vol. 44, S. 1869-1876.
- [81] Liu, Y.-L.; Chang, G.-P.; Wu, C.-S. „Halogen-Free Flame Retardant Epoxy Resins from Hybrids of Phosphorus- or Silicon-Containing Epoxies with an Amine Resin“ J. Appl. Polym. Sci. **2006**, Vol. 102, S. 1071-1077.
- [82] Liu, Y.-L. „Phosphorus-Containing Epoxy Resins from a Novel Synthesis Route“, J. Appl. Polym. Sci. **2002**, Vol. 83, S. 1697-1701.
- [83] Shunzan, O.; Seietsu, S.; Keigen, R. „Phosphorus-containing flame-retardant curing agent, epoxy resin, advanced epoxy resin, and cured epoxy resin“, JP 2003105058 A, **2003**.
- [84] Tomohiro, K.; Tetsuya, Y.; Masanori, F. „Adhesive composition for semiconductor device and coverlay film using it, adhesive sheet and copper-clad polyimide film using it“, JP 2004086271, **2005**.
- [85] Takehiro, I.; Kamio, Y., Mitsutoshi, K. „Epoxy resin composition, preprag and laminated plate“, JP 2001261791 A, **2001**.
- [86] Homepage der Schill und Seilacher „Struktol“ Aktiengesellschaft, Hamburg, <http://www.struktol.de/de/produkte/polydis/index.htm>, **2007**.
- [87] mündliche Mitteilung Dr. B. Just, Schill und Seilacher „Struktol“ Aktiengesellschaft, Hamburg, 21.09.**2005**.

- [88] Homepage der DOW AG, <http://epoxy.dow.com/epoxy/products/index.htm>, **2007**.
- [89] Produktdatenblatt DEN 438, DOW AG, **2007**.
- [90] Produktdatenblatt DER 331, DOW AG, **2007**.
- [91] Homepage der Degussa AG, http://www.degussa-bk.com/bk2/product_finder/tmp_productDetail.asp, **2007**.
- [92] Homepage der Degussa AG, http://www.degussa-bk.com/bk2/product_finder/tmp_productDetail.asp, **2007**.
- [93] mündliche Mitteilung, Dr. A. Weier, AlzChem Trostberg GmbH, **2005**.
- [94] Deutsches Institut für Normung e.V. DIN IEC 60695-11-10; Berlin: Beuth Verlag **1999**.
- [95] Deutsches Institut für Normung e.V. DIN EN ISO 4589-2; Berlin: Beuth Verlag **1999**.
- [96] Deutsches Institut für Normung e.V. DIN 53765; Berlin: Beuth Verlag **1994**.
- [97] Schäfer, A.; Seibold, S.; Lohstroh, W.; Walter, O.; Döring, M. "Synthesis and Properties of Flame-Retardant Epoxy Resins Based on DOPO and One of Its Analogue DPPO", J. Appl. Polym. Sci. **2007**, Vol 105, S. 685-696.
- [98] Seibold, S.; Döring, M.; Just, B.; Keller, H. Flammfestes Epoxidharz und Verfahren zu seiner Herstellung", DE 10 2005 042 097 A1, **2007**.
- [99] ten Hoeve, W.; Wynberg, H. „The Design of Resolving Agents. Chiral Cyclic Phosphoric Acids“, J. Org. Chem. **1985**, Vol. 50, S. 4508-4514.
- [100] Hulst, R.; Zijlstra, R.; de Vries, K; Feringa, B. „(S)-2H-2-oxo-5,5-dimethyl-4(R)-phenyl-1,3,2-dioxaphosphorinane, a New Reagent for the Enantiomeric Excess Determination of Unprotected Amino Acids using ³¹P NMR“, Tetrahedron: Asymmetry **1994**, Vol. 5(9), S. 1701-1710.
- [101] Hollemann, A.; Wiberg, E.; Wiberg, N. „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, 101. Auflage, Walter de Gruyter: Berlin, New York **1995**.
- [102] Braun, U.; Balabanovich, A.; Schartel, B.; Knoll, U.; Artner, J.; Ciesielski, M.; Döring, M.; Perez, R.; Sandler, J.; Alstädt, V.; Hoffmann, T.; Pospiech, D. „Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and the fire behavior of flame-retarded epoxy resin composites“, Polymer **2006**, Vol. 47, S. 8495-8508.

- [103] Shieh, J.-Y.; Wang, C.-S. „Effect of the Organophosphate Structure on the Physikal and Flame-Retardant Properties of an Epoxy Resin“, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **2002**, Vol. 40, S. 369-378.
- [104] Lligadas, G.; Ronda, J.; Galia, M.; Cadiz, V. „Synthesis and Properties of Thermosetting Polymers from a Phosphorous-Containing Fatty Acid Derivative“, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **2006**, Vol. 44, S. 5630-5644.
- [105] Wang, C.S.; Shieh, J.Y. „Phosphorus-containing dihydric phenol or naphthol-advanced epoxy resin cured“, US 6291626 B1, **2001**.
- [106] Wang, C.S.; Lin, C. „Synthesis and Properties of Phosphorus Containing Advanced Epoxy Resins“, J. Appl. Polym. Sci. **2000**, Vol. 75, S. 429-436.
- [107] Lin, C.; Wu, C.; Wang, C. „Synthesis and Properties of Phosphorus-Containing Advanced Epoxy Resins. II“, J. Appl. Polym. Sci. **2000**, Vol. 78, S. 228-235.
- [108] Bauer, M.; Just, B. „Prepolymers containing phosphororganic compounds and uses thereof“, US 2006/0223921 A1, **2006**.
- [109] Wang, C.-S.; Lin, C.; Chen, C. „Synthesis and Properties of Phosphorus-Containing Polyesters Derived from 2-(6-Oxido-6H-dibenz<c,e><1,2>oxaphosphorin-6-yl-1,4-hydroxyethoxy phenylene“, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **1998**, Vol. 36, S. 3051-3061.
- [110] Wang, C.-S.; Lin, C. „Synthesis and properties of phosphorus-containing PEN and PBN copolyesters“, Poylmer **1999**, Vol. 40, S. 747-757.
- [111] Liu, Y.-L.; Wu, C.; Hsu, K.; Chang, T. „Flame-Retardant Epoxy Resins from o-Cresol Novolac Epoxy Cured with a Phosphorus-Containing Aralkyl Novolac“, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **2002**, Vol. 40, S. 2329-2339.
- [112] Homepage der Kunshan Chinaup Chemical CO., Ltd., <http://www.quantec-group.com/english/index.asp?type=Products&id=34>, **2007**.
- [113] mündliche Mitteilungen Herr Welter, Quantec GmbH, Warburg, Dezember **2006**.
- [114] Produktkatalog Kunshan Chinaup Chemical CO., Ltd. „Green Products and Clean Technologies“, Taichung, Taiwan, R.O.C. **2007**.
- [115] Produktinformation Bakelite AG “Harze und Harzsysteme für Leiterplatten-Basismaterial und Elektrolamine“, **2005**.

- [116] Seibold, S.; Döring M.; Storzer, U.; Keller, H.; Just, B. „Halogenfreie flammgeschützte Epoxidharz-Formulierungen“, Anmeldenummer: 10 2006 015 084.8, **2006**.
- [117] Moszner, N.; Zeuner, F.; Fischer, U; Rheinberger, V. „Synthesis and radical polymerisation of hydrolytically stable acrylic phosphonic acids“, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, Vol. 200, S. 1062-1067.
- [118] Levchik, S.; Piotrowski, A.; Weil, E.; Yao, Q. „New Developments in flame retardancy of epoxy resins“, *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, Vol. 88, S. 57-62.
- [119] mündliche Mitteilung Dr. Mathias Dietz, Clariant GmbH, Februar **2007**.
- [120] Hastie, J. „Molecular Basis of Flame Inhibition“, *JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry* **1973**, Vol. 77A, No. o.
- [121] Granzow, A.; Cannelongo, J. „The Effect of Red Phosphorus on the Flammability of Poly(ethylene Terephthalate)“, *J. Appl. Polym. Sci.* **1976**, Vol. 20, S. 689-701.
- [122] Annakutty, K.; Kishore, K. “Synthesis and Properties of Flame Retardant Polyphosphate Esters – A Review”, *J. Sci. Ind. Res.* **1989**, Vol. 48, S. 479-493.
- [123] Hergenrother, P.; Thompson, C.; Smith Jr, J.; Connell, J.; Hinkley, J.; Lyon, R.; Moulton, R. „Flame Retardant aircraft epoxy resins containing phosphorus“, *Polymer* **2005**, Vol. 46, S. 5012-5024.
- [124] Döring, M. 16th BCC Conference on Flame Retardancy **2005**, 16, S. 83.
- [125] SADABS, Siemens Area Detector Absorption Correction Program, **1997**.
- [126] SHELX 97, Sheldrick G., University of Göttingen; Göttingen: **1997**.

7. ANHANG

7.1. Kristallographische Daten

Tab. 129: Kristallographische Daten der Verbindungen **1** und **2**

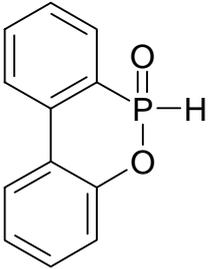
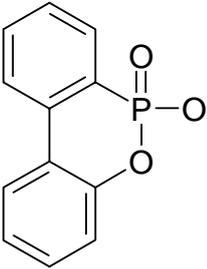
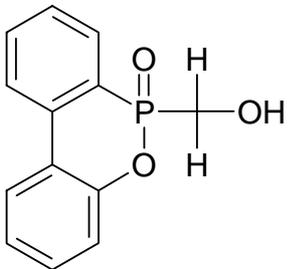
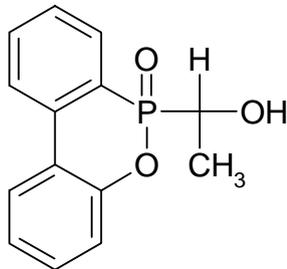
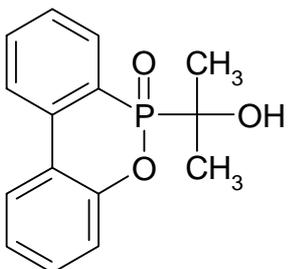
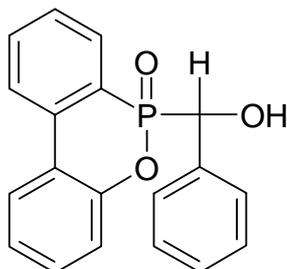
Mo - K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)		1	2
Summenformel		C ₁₂ H ₉ O ₂ P ₁	C ₁₂ H ₈ O ₃ P ₁
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]		216.16	231.15
Kristallabmessung [mm ³]		0.3 x 0.3 x 0.1	0.3 x 0.4 x 0.2
Kristallsystem		orthorombisch	orthorombisch
Raumgruppe		P2(1)2(1)2(1) (Nr. 19)	Pca2(1) (Nr. 29)
Temperatur [K]		200(2)	200(2)
Gitterparameter	a [Å]	4.6074(17)	15.3536(15)
	b [Å]	12.889(5)	4.7577(4)
	c [Å]	16.465(6)	13.6328(13)
	α [°]	90	90
	β [°]	90	90
	γ [°]	90	90
	Zellvolumen V [Å ³]	977.8(6)	995.85(16)
Formeleinheit Z		4	4
Dichte (ber.) ρ [g cm ⁻³]		1.468	1.542
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]		0.253	0.261
Reflexe beob. / unabh.		10260 / 2389	8726 / 2195
Θ – Bereich [°]		2.01 - 28.58	2.65 - 28.28
Reflexe / Restraints / Parameter		2389 / 0 / 141	2195 / 1 / 146
R1 [I > 2 σ (I)]		0.0756	0.0466
w R2		0.1970	0.0926
Restelektronendichte [e Å ⁻³]		0.957 und -0.459	0.307 und -0.258
CDCC Nr.		617871	-

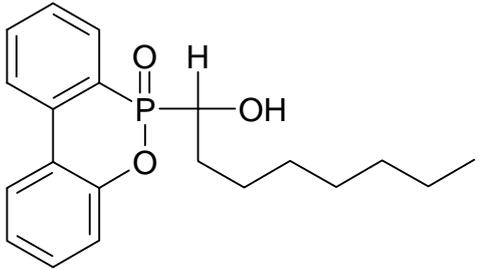
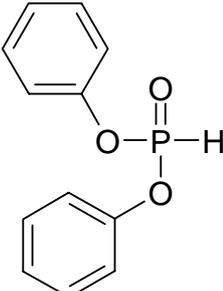
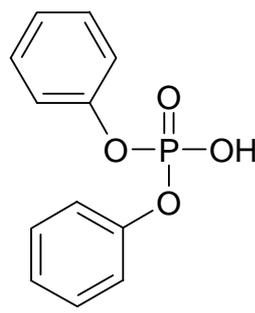
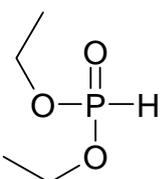
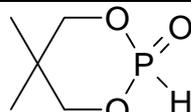
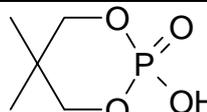
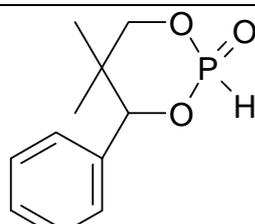
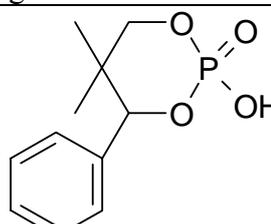
Tab. 130: Kristallographische Daten der Verbindungen **3** und **19a**

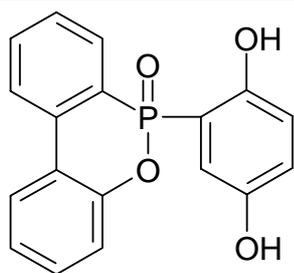
Mo - K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)		3	19a
Summenformel		C ₂₆ H ₂₂ O ₆ P ₂	C ₂₀ H ₁₇ O ₃ P ₁
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]		492.38	336.31
Kristallabmessung [mm ³]		1.0 x 1.0 x 0.6	0.3 x 0.3 x 0.3
Kristallsystem		orthorombisch	orthorombisch
Raumgruppe		Pna2(1) (Nr. 33)	P2(1)2(1)2(1) (Nr. 19)
Temperatur [K]		200(2)	200(2)
Gitterparameter	a [\AA]	10.7845(15)	17.409(2)
	b [\AA]	11.4857(17)	4.9166(7)
	c [\AA]	18.219(3)	19.270(3)
	α [$^\circ$]	90	90
	β [$^\circ$]	90	90
	γ [$^\circ$]	90	90
	Zellvolumen V [\AA^3]	2256.7(6)	1649.4(4)
Formeleinheit Z		4	4
Dichte (ber.) ρ [g cm ⁻³]		1.449	1.354
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]		0.235	0.181
Reflexe beob. / unabh.		25865 / 5533	19532 / 4065
Θ – Bereich [$^\circ$]		2.10 - 28.29	1.58 - 28.34
Reflexe / Restraints / Parameter		5533 / 1 / 319	4065 / 0 / 223
R1 [I > 2 σ (I)]		0.0399	0.0312
w R2		0.0651	0.0824
Restelektronendichte [e \AA^{-3}]		0.225 und -0.430	0.205 und -0.213
CDCC Nr.		-	-

7.2. Formelverzeichnis

a) Moleküle

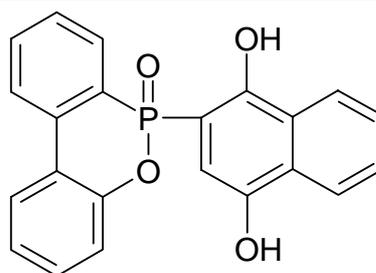
 <p style="text-align: center;">Verbindung 1 (DOPO)</p> <p>9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid $M = 216.17 \text{ g mol}^{-1} / P = 14.33 \%$</p>	 <p style="text-align: center;">Verbindung 2</p> <p>10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phospha-phenanthren-10-ol $M = 232.18 \text{ g mol}^{-1} / P = 13.34 \%$</p>
 <p style="text-align: center;">Verbindung 3</p> <p>(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phospha-phenanthren-10-yl)-methanol $M = 246.20 \text{ g mol}^{-1} / P = 12.58 \%$</p>	 <p style="text-align: center;">Verbindung 4</p> <p>1-(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phospha-phenanthren-10-yl)-ethanol $M = 260.23 \text{ g mol}^{-1} / P = 11.90 \%$</p>
 <p style="text-align: center;">Verbindung 5</p> <p>2-(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phospha-phenanthren-10-yl)-propan-2-ol $M = 274.26 \text{ g mol}^{-1} / P = 11.29 \%$</p>	 <p style="text-align: center;">Verbindung 6</p> <p>(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phospha-phenanthren-10-yl)-phenyl-methanol $M = 322.20 \text{ g mol}^{-1} / P = 9.61 \%$</p>

 <p style="text-align: center;">Verbindung 7</p> <p>1-(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phospha-phenanthren-10-yl)-octan-1-ol $M = 344.39 \text{ g mol}^{-1} / P = 8.99 \%$</p>	 <p style="text-align: center;">Verbindung 8</p> <p>Diphenylphosphit $M = 234.19 \text{ g mol}^{-1} / P = 13.23 \%$</p>
 <p style="text-align: center;">Verbindung 9</p> <p>Diphenylphosphat $M = 250.19 \text{ g mol}^{-1} / P = 12.38 \%$</p>	 <p style="text-align: center;">Verbindung 10</p> <p>Diethylphosphit $M = 138.10 \text{ g mol}^{-1} / P = 22.43 \%$</p>
 <p style="text-align: center;">Verbindung 11</p> <p>5,5-Dimethyl-[1,3,2]dioxaphosphinan-2-oxid $M = 150.12 \text{ g mol}^{-1} / P = 20.63 \%$</p>	 <p style="text-align: center;">Verbindung 12</p> <p>5,5-Dimethyl-2-oxo-2λ5-[1,3,2]dioxaphosphinan-2-ol $M = 166.11 \text{ g mol}^{-1} / P = 18.65 \%$</p>
 <p style="text-align: center;">Verbindung 13</p> <p>5,5-Dimethyl-4-phenyl-[1,3,2]dioxaphosphinan-2-oxid $M = 226.21 \text{ g mol}^{-1} / P = 13.69 \%$</p>	 <p style="text-align: center;">Verbindung 14</p> <p>5,5-Dimethyl-2-oxo-4-phenyl-2λ5-[1,3,2]dioxaphosphinan-2-ol $M = 242.21 \text{ g mol}^{-1} / P = 12.79 \%$</p>



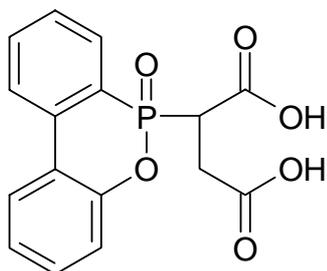
Verbindung 15

2-(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phospha-phenanthren-10-yl)-benzen-1,4-diol
 $M = 324.28 \text{ g mol}^{-1} / P = 9.55 \%$



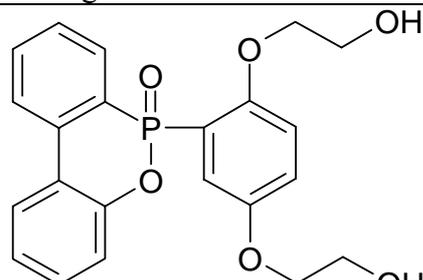
Verbindung 16

2-(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phospha-phenanthren-10-yl)-naphthalen-1,4-diol
 $M = 374.34 \text{ g mol}^{-1} / P = 8.27 \%$



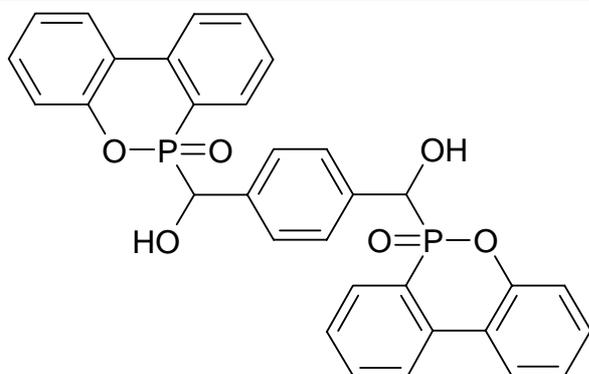
Verbindung 17

2-(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phospha-phenanthren-10-yl)-succinsäure
 $M = 332.25 \text{ g mol}^{-1} / P = 9.32 \%$



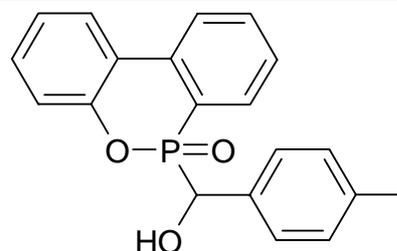
Verbindung 18

2-[4-(2-Hydroxy-ethoxy)-2-(10-oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-yl)-phenoxy]-ethanol
 $M = 412.38 \text{ g mol}^{-1} / P = 7.51 \%$



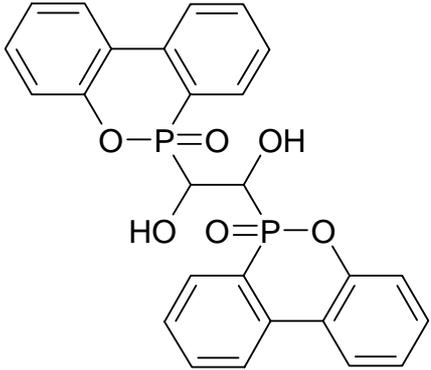
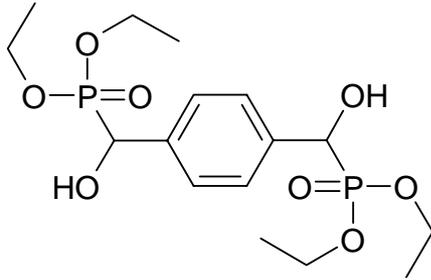
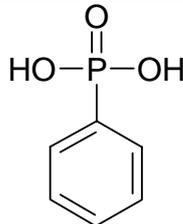
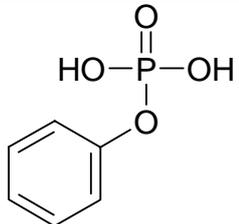
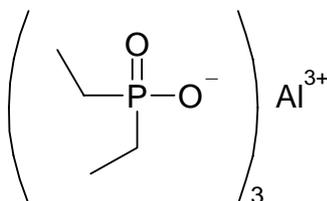
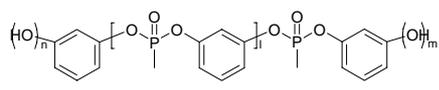
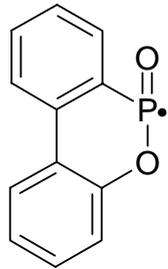
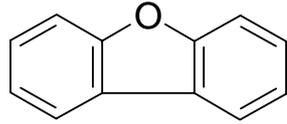
Verbindung 19

{4-[Hydroxy-(10-oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-yl)-methyl]-phenyl}-(10-oxo-10H-9-oxa-10λ5-phosphaphenanthren-10-yl)-methanol
 $M = 566.49 \text{ g mol}^{-1} / P = 10.94 \%$

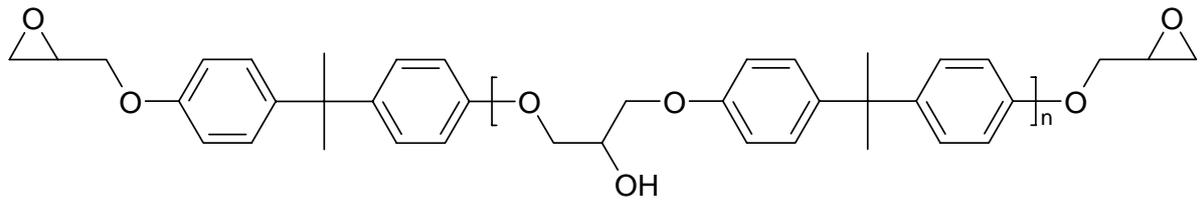


Verbindung 19a

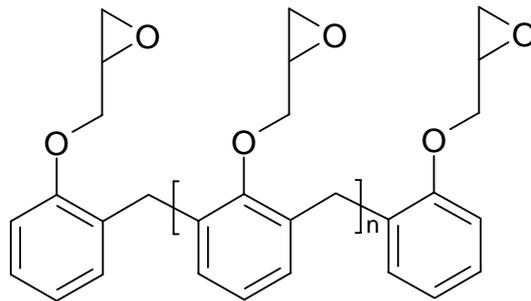
(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ5-phospha-phenanthren-10-yl)-p-tolyl-methanol
 $M = 336.33 \text{ g mol}^{-1} / P = 9.21 \%$

 <p style="text-align: center;">Verbindung 20</p> <p>1,2-Bis-(10-oxo-10H-9-oxa-10λ5-phospha-phenanthren-10-yl)-ethan-1,2-diol $M = 490.39 \text{ g mol}^{-1} / P = 12.63 \%$</p>	 <p style="text-align: center;">Verbindung 21</p> <p>({4-[(Diethoxy-phosphoryl)-hydroxy-methyl]-phenyl}-hydroxy-methyl)-phosphonsäurediethylester $M = 410.34 \text{ g mol}^{-1} / P = 15.10 \%$</p>
 <p style="text-align: center;">Verbindung 22</p> <p>Phenylphosphonsäure $M = 158.09 \text{ g mol}^{-1} / P = 19.59 \%$</p>	 <p style="text-align: center;">Verbindung 23</p> <p>Phenylphosphorsäure $M = 174.09 \text{ g mol}^{-1} / P = 17.79 \%$</p>
 <p style="text-align: center;">Verbindung 24</p> <p>Exolit OP 935 Aluminium tris(diethylphosphinat) $M = 390.28 \text{ g mol}^{-1} / P = 23.81 \%; Al: 6.91\%$</p>	 <p style="text-align: center;">Verbindung 25</p> <p>Fyrol PMP $M = 1400 - 2000 \text{ g mol}^{-1}$</p>
 <p style="text-align: center;">Verbindung 26</p> <p>$M = 215.17 \text{ g mol}^{-1}$</p>	 <p style="text-align: center;">Verbindung 27</p> <p>Dibenzofuran $M = 168.06 \text{ g mol}^{-1}$</p>

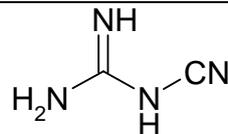
b) Epoxidharze und Härter



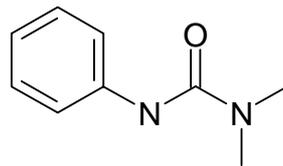
Diglycidylether des Bisphenol A (DGEBA)
Dow Epoxy Resin 331 (DER 331)
 $n = 0-5$; EEW = 182 g



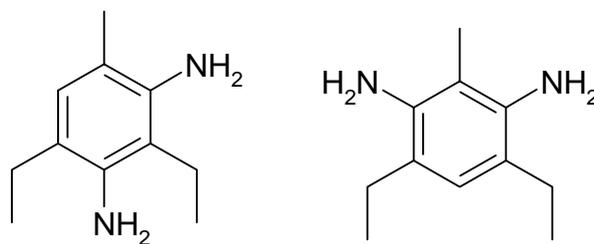
Epoxynovolak (glycidierter Phenolnovolak)
Dow Epoxy Novolak 438 (DEN 438)
 $n = 3.6$; EEW = 179 g



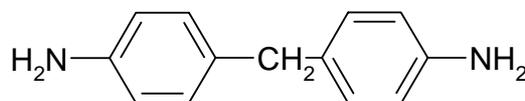
Dicyandiamid (DICY)
Dyhard 100S



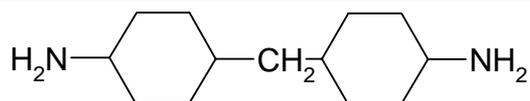
Fenuron
Dyhard UR 300



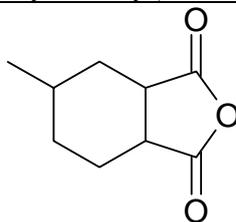
DETDA 80
Diethyltolueldiamin (Isomergemisch)



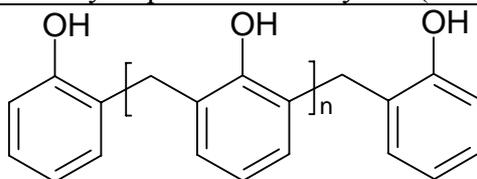
Di(p-aminodiphenylen)methan (DDM)



Bis(p-aminocyclohexyl)methan (PACM)



Methylhexahydrophthalsäureanhydrid (MHHPSA)



Phenolnovolak
PHS 6000 IZ 04
n = 9.5

7.3. Weiterführende Informationen

Die Kristallstrukturdaten von **1** wurde im Cambridge Crystallographic Database Centre (CCDC) unter der Nummer 617871 hinterlegt.

Kostenlose Kopien der Daten können mittels folgender Kontaktdaten erhalten werden:

The Director
CCDC
12 Union Road
Cambridge CB2 1EZ
United Kingdom

Email: deposit@ccdc.cam.ac.uk

Fax: +44-1223-336033

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.

Sebastian Seibold

Eggenstein-Leopoldshafen, am 15. Juni 2007