

INAUGURAL – DISSERTATION

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

vorgelegt von
Diplom – Chemiker Alexander Schäfer
aus Mannheim
Tag der mündlichen Prüfung:
07. Februar 2008

Gasphasenaktive phosphacyclische
Flammschutzmittel
und deren
Wirkmechanismen

Gutachter:

Prof. Dr. Manfred Döring

Prof. Dr. A. Stephen K. Hashmi

Fortschritt ist die Verwirklichung von Utopien.

Oskar Wilde

Krisen meistert man am besten,

indem man ihnen zuvorkommt

Walt Whitman

Der eine wartet bis die Zeit sich wandelt,
der andere packt sie kräftig an und handelt.

Dante Alighieri

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2005 bis Dezember 2007 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Manfred Döring im Forschungszentrum Karlsruhe am Institut für Technische Chemie, Bereich Chemisch-Physikalische Verfahren (ITC-CPV) in der Abteilung Molekulare Katalyse und Polymeradditive angefertigt.

Meinem Doktorvater 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. Ullrich Arnold, Herrn Dr. Uwe Storzer, Frau Dipl.-Chem. Loubna Gharnati, Frau Dipl.-Ing. Miriam Niemann, und vor allem Herrn Dipl.-Chem. Sebastian Seibold für die fruchtbare Zusammenarbeit und wichtigen wissenschaftlichen Anregungen und Diskussionen, ohne die diese Arbeit in ihrer bestehenden Form nicht zustande gekommen wäre. Sebastian Seibold gebührt ebenfalls Dank für die Durchführung der Titrations der EEW-Werte. Des Weiteren möchte ich „Bald“-Dipl.-Chem. Torsten Kaltschmitt für seine tatkräftige Unterstützung im Kampf mit den Microsoft-Office-Programmen wie auch die musikalische Bürobegleitung während des Anfertigens dieser Arbeit danken.

Der „Paderborner Mafia“ Dr. Mario Kröger und Dr. Jan Diederichs sowie Herrn Harald Bautz danke ich für das Schaffen eines angenehmen Arbeitsklimas im Labor.

Herrn Dr. Michael Ciesielski möchte ich für sein immer offenes Ohr bei der Erörterung und Diskussion von Problemstellungen der organischen Synthese danken, sowie für die Bereitstellung der Verbindungen DOPAL-3-Propyl und DOPAM-3-Propyl.

Für die hilfsbereite und stets kompetente Unterstützung und Betreuung in der NMR-Spektroskopie danke ich Dr. Thomas Zevaco und Dr. Stephan Pitter.

Ich bedanke mich bei Herrn Dr. Markus Allmendinger, Frau Dr. Andrea Eisenhardt, Herrn Dr. Maarten Staal und Frau Dr. Claudia Mettlach für die Zusammenarbeit und die finanzielle Unterstützung durch die BASF AG.

Ich danke außerdem Herrn Dr. Olaf Walter für die Messung der Röntgenstrukturen, Frau Dr. Wiebke Lohstroh für die Durchführung der Messungen der Thermischen-Desorptionsmassenspektrometrie und Frau Dr. Daniela Merz für die Unterstützung bei den TG-FT-IR-Messungen. Frau Renate Will und Frau Marion Lenzner danke ich für die Durchführung der DSC- und TGA-Messungen und Herrn Gilbert Zwick für die geduldige Anfertigung der Massenspektren und seine jederzeit verfügbare Unterstützung bei Spektrenauswertungen und „Sägeprozeduren“ jeglicher Art. Herrn Dr. Klaus Jay danke ich für die Bereitstellung der „Bombenrohr“-Apparatur sowie seinen tatkräftigen Rat. Frau Sigrid Silbernagel-Donath danke ich für die Durchführung der GPC-Analysen und Frau Olga Kamerzel für die Durchführung der Elementaranalysen.

An Sarah Essig geht mein Dank für ihre tatkräftige Unterstützung bei der Organisation des Betriebsunterrichtes des ITC-CPVs.

Zu Dank verpflichtet bin ich ebenfalls Frau Annerose Wünschel für die liebevolle und sehr „geschmack“-volle Ausrichtung unserer arbeitskreisinternen Weihnachtsfeiern.

Frau Maike Schröder danke ich für die immer zuvorkommende und tatkräftige Unterstützung im Kampf mit den Fremdsprachen.

Herrn Dipl.-Chem. Markus Freyer danke ich für alle interessanten und spannenden Diskussionen zu wissenschaftlichen und nicht-wissenschaftlichen Themen.

„Mr.“ Fengwen Fan danke ich für die erstaunlichen und interessanten Einblicke in die chinesischen Arbeitstechniken und Problemlösungsverfahren.

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 Olga für ihre Unterstützung, und meinen Eltern für den Rückhalt, den ich lange genossen habe.

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

Alexander Schäfer
Eggenstein-Leopoldshafen, den 06. Dezember 2007

I. Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Synthese neuer phosphorhaltiger Flammschutzmittel, den Tests auf ihre Flammschutzwirkung sowie mit der Untersuchung ihrer Flammschutzeffizienz und ihres Wirkmechanismus in ausgewählten Epoxidharzen. Die phosphacyclischen Verbindungen 2,8-Dimethylphenoxaphosphin-10-oxid (DPPO) und 5,10-Dihydro-phenophosphazin-10-oxid (DPPA) wurden hergestellt und in bislang unbekannte Derivate überführt. Hierbei kamen neue Syntheserouten zum Einsatz. Die so erhaltenen Verbindungen wurden auf ihre Flammschutzwirkung getestet, wobei Kunststofftestmatrices aus verschiedenen Epoxidharz/Härter-Kombinationen verwendet wurden. Das Einbringen der Substanzen in die Polymere erfolgte je nach Verbindungseigenschaften als reaktives Flammschutzmittel durch kovalentes Einbinden in das Polymer oder durch rein additive Zugabe. Zur Bestimmung der Flammschutzeffizienz wurde der UL94-V-Test gemäß DIN IEC 60695-11-10 gewählt und als Vergleichssubstanz das kommerziell erhältliche Flammschutzmittel 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) und seine synthetisierten Derivate herangezogen. Hauptaugenmerk lag jeweils auf der Bestimmung des kleinsten Phosphorgehaltes, der zum Erreichen der V0-Klassifizierung benötigt wird. Zudem wurden die Kunststoffproben mit Hilfe der Glasübergangstemperatur und durch Bestimmung ihres Sauerstoffindex (*LOI*) charakterisiert.

Hierbei zeigte sich, dass alle phosphacyclischen Verbindungen eine vergleichbare Flammschutzeffizienz in den verwendeten Epoxidharzen aufweisen. Abhängig von der Wahl des Härters und des Epoxidharzes konnten in bestimmten Fällen V0-Wertungen für kovalent eingebundene Systeme mit einem Phosphorgehalt von weit unter 1.0% (0.6 – 0.8%) erzielt werden, wogegen die additiven Systeme meist Phosphorgehalte von mehr als 1.5% benötigten.

Mit DPPO, (2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-methanol (DPPO-Form) und 2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-ol (DPPO-OH) wurden monofunktionelle Flammschutzmittel erhalten, die durch eine Präformulierungsreaktion kovalent in das Epoxidharz eingebracht werden können. Die synthetisierten Verbindungen DPPA, (2,8-Dimethylphenoxaphosphin-10-yl)-{4-[(2,8-dimethylphenoxaphosphin-10-yl)-hydroxy-methyl]-phenyl}-methanol (DPPO₂-

TDA) und 2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-benzen-1,4-diol (DPPO-HQ) stellen bifunktionale Flammschutzmittel dar, die ebenfalls bei kovalentem Einbringen in das Epoxidharz gute Flammschutzwirkung zeigen. Auch konnte ein aminischer Härter auf DPPO-Basis synthetisiert werden, der eine gute Flammschutzeffizienz im verwendeten Epoxidharz - dem Tetraglycidylether des Methylendianilins (TGMDA) - zeigt.

Additive Flammschutzmittel konnten in Form von Oligomeren erhalten werden, die auf Basis von DPPO oder DOPO auf der einen und Pentaerythrit oder 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)isocyanursäure (THIS) auf der anderen Seite gute Flammschutzergebnisse in Epoxidharzen ergaben. Die THIS-Oligomere stellen hierbei Derivate mit außerordentlicher thermischer Stabilität von bis zu 330°C dar. Als allgemeine Tendenzen in den Materialeigenschaften der Epoxidharzproben zeigte sich mit steigendem Flammschutzmittelgehalt eine kontinuierliche Verbesserung der Brandresistenz der Kunststoffproben bei gleichzeitiger Verringerung der Glasübergangstemperatur. Diese diametrale Abhängigkeit konnte für die reaktiven Flammschutzmittel im Bereich der untersuchten Phosphorkonzentrationen mittels linearer Regressionen erfasst werden. Die erhaltenen Gleichungen stellen eine Möglichkeit dar, mit deren Hilfe Materialeigenschaften in Abhängigkeit des eingesetzten Harzes, Härters und Flammschutzmittels vorausberechnet werden können.

Ein Vergleich mit nicht-phosphacyclischen Verbindungen – wie Diethylphosphit und Diphenylphosphat -, die alle im Bereich der untersuchten Phosphorkonzentrationen keinerlei Flammschutzwirkung zeigten, ergab einen Zusammenhang zwischen der Struktur der untersuchten Verbindungen und der Flammschutzwirkung in Epoxidharzen. Während die nicht-phosphacyclischen Verbindungen keinerlei Flammschutzwirkung in den verwendeten Epoxidharzen zeigten, lieferten alle phosphacyclischen Verbindungen in den verwendeten Konzentrationen gute Flammschutzergebnisse. Dies offenbart das heterocyclische, von zwei aromatischen Kernen umgebene Strukturcharakteristikum in DOPO, DPPO und DPPA als das maßgebliche Strukturelement für eine ausgewiesene Flammschutzwirkung in Epoxidharzen.

Basierend auf diesen Ergebnissen folgten Studien zum Wirkmechanismus phosphacyclischer Flammschutzmittel. DOPO wurde thermisch pyrolysiert und die Zersetzungsprodukte analysiert. Die Fragmentierungsmuster der phosphacyclischen

Verbindungen wurden mit Hilfe der hochauflösenden TOF- und Sektorfeld-Massenspektrometrie aufgeklärt. Des Weiteren wurden Zersetzungsversuche mit DOPO in einer Thermowaage durchgeführt und die Zersetzungsprodukte mit Hilfe eines Infrarotspektrometers *in situ* untersucht. Ebenfalls wurden phosphorhaltige Epoxidharzproben mit Hilfe der thermischen Desorptions-Massenspektrometrie untersucht und ihre Pyrolyseprodukte analysiert. Alle Untersuchungsergebnisse offenbaren eine FlammSchutzwirkung für die phosphacyclischen Verbindungen in Epoxidharz, die hauptsächlich über die Gasphase stattfindet. Dagegen wurde bei den nicht-phosphacyclischen Verbindungen überwiegend eine Festphasenwirkung festgestellt. Diese Phosphorverbindungen ergaben den größten Pyrolyserückstand. Das gilt für die thermische Zersetzung unter Stickstoff als auch unter Luft. Allerdings erwies sich der Festphasenmechanismus für den FlammSchutz der untersuchten Epoxidharze als ineffizient.

Durch thermische Desorptions-Massenspektrometrie konnte das PO-Radikal als das entscheidende Pyrolyseprodukt für die Gasphasenwirkung phosphacyclischer FlammSchutzmittel in Epoxidharzen identifiziert werden. Dieses Radikal kann im Brandfall in die Gasphase austreten und kann dort als Radikalfänger wirken, der H- und OH-Radikale – hochreaktive Teilchen, die sowohl das Polymer zersetzen als auch in der Flammreaktion wirken - abfängt und somit als „Flammgift“ wirkt. Die Bildung der PO-Radikale aus phosphacyclischen Verbindungen wird begünstigt durch die parallele Bildung der thermodynamisch sehr stabilen Dibenzofurane (DOPO, DPPO) oder Carbazole (DPPA). Da dieser thermodynamisch favorisierte Zersetzungsweg den offenkettigen phosphorhaltigen Verbindungen nicht offen steht, können diese Verbindungen primär nur über die Festphase wirken. Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Untersuchungen zur Wirkung von DOPO auf verschiedene chemische Umgebungsmatrizen (Terephthalsäuredimethylester und Tetraethylenglykoldimethylether) durchgeführt. DOPO wirkt einerseits bei Temperaturen von 260°C unter Argon als Oxidationsmittel und andererseits als saurer Katalysator – möglicherweise durch Bildung von DOPO-OH – für Zersetzungsreaktionen, Umesterungen und Umetherungen.

Auch wurden im Rahmen dieser Arbeit neue Routen zur Derivatisierung entwickelt. Es gelang hierbei die erfolgreiche Durchführung einer palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktion von DPPO mit β -Bromstyrol; DOPO reagiert unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht. Weiterhin gelang es, DPPO und DOPO

unter Einsatz von CuI und Ethylendiamin als Katalysatorsystem an Phenylacetylen zu addieren. Auch die Oxidation von 10-Propoxy-10H-9-oxa-10-phosphaphenanthren (DOPAL-3-propyl) und (9-Oxa-10-phospha-phenanthren-10-yl)-propylamin (DOPAM-3-propyl) mit *tert.*-Butylhydroperoxid (TBHP) konnte durchgeführt werden; zusätzlich wurde letzteres erfolgreich mit Schwefel umgesetzt. Alle erhaltenen Derivate erwiesen sich als wirksame additive Flammschutzmittel für Epoxidharze. Ebenfalls konnten neue Ester von DOPO-OH durch Umsetzung mit Orthoameisensäuretriestern erhalten werden. Diese Esterderivate von DOPO-OH zeigten gute Wirkung als additive Flammschutzmittel in Epoxidharzen, wobei mit dem Methylester ein DOPO-Derivat synthetisiert werden konnte, das unter Normalbedingungen in Form eines metastabilen, zähflüssigen Zustands gelagert werden kann, der erst nach Lagerzeiten von bis zu 4 Wochen in einen kristallinen Zustand übergeht.

II. Abstract

This thesis deals with the synthesis of new phosphorus-containing flame retardants, the tests for their flame-retarding efficiencies as well as with the investigation of their modes of action and mechanisms in selected epoxy resins. The phosphacyclic compounds of 2,8-dimethyl-phenoxaphosphine-10-oxide (DPPO) and 5,10-dihydro-phenophosphazine-10-oxide (DPPA) were synthesized and so far unknown derivatives of them were formed by using new synthesis routes. The thus obtained compounds were tested for their flame-retarding efficiencies by incorporation into the backbone of various thermosets formed from different combinations of epoxy resins and hardeners. The incorporation method was chosen depending on the compound properties by covalent linking of reactive flame retardants or pure addition. The flame-retarding efficiency was determined by the UL94-V test according to DIN IEC 60695-11-10. The commercially available flame retardant 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphapheneanthrene-10-oxide (DOPO) and its synthesized derivatives were used as reference substances. Particular attention was paid to the determination of the lowest phosphorus content necessary to achieve a V0 rating for the first time. Additionally, the thermoset samples were characterized by determining of their glass transition temperature and lowest oxygen index (*LOI*).

The tests revealed that all phosphacyclic compounds exhibit a similar flame-retarding efficiency in the epoxy resins used. Depending on the hardener and epoxy resin applied, a V0 rating of the covalently incorporated systems was achieved in special cases with a phosphorus content lower than 1% (0.6 - 0.8%). The additives mostly needed phosphorus contents of more than 1.5%.

DPPO, (2,8-dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphine-10-yl)-methanol (DPPO-Form), and 2,8-dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphine-10-ol (DPPO-OH) represent monofunctional flame retardants that may be covalently incorporated into the epoxy resin by the fusion process. The synthesized compounds of DPPA, (2,8-dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxa-phosphine – 10 - yl) - {4 - [(2,8 – dimethyl – 10 – oxo - 10H – 10 λ^5 -phen-oxaphosphine-10yl)-hydroxymethyl]-phenyl}-methanol (DPPO₂-TDA), and 2-(2,8-dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphine-10-yl)-benzene-1,4-diol (DPPO-HQ) are bifunctional flame retardants that also show a high flame retardancy when incorporated covalently into the epoxy resin. The synthesis of

a hardener using DPPO-HQ as starting material was performed successfully. Tests in tetraglycidyl methylenedianiline (TGMDA) as epoxy matrix confirmed a good flame retardancy of the synthesized thermosets.

Additive flame retardants were synthesized successfully as oligomers by using DPPO or DOPO on the one hand and pentaerythritol or 1,3,5-tris(2-hydroxyethyl)cyanuric acid (THIS) on the other. These additives showed a good flame-retarding efficiency in cured epoxy resins. The THIS oligomers represent derivatives of high thermal stability up to 330°C. In general, flame retardancy is improved with a decreasing glass transition temperature and increasing content of flame retardants. This diametric dependence of the reactive flame retardants at low phosphorus loadings was acquired by linear regression. The equations obtained allow to calculate the material properties as a function of the hardener, epoxy resin, and flame retardant used.

Comparison to non-phosphacyclic compounds like diethylphosphite and diphenylphosphate that did not show any flame retarding efficiency at the phosphorus concentrations studied revealed a correlation between the structure of the compounds used and the flame-retarding efficiency in the epoxy resins. While the non-phosphacyclic compounds had no flame-retarding effect at all, the phosphacyclic compounds were good flame retardants at the concentrations used. Hence, the heterocyclic phosphorus-containing structure surrounded by two aromatic nuclei is decisive for the flame-retarding effect observed in the tested epoxy resins.

Based on these results, the mode of action of phosphacyclic flame retardants was studied. DOPO was pyrolyzed in a heated bomb tube and the decomposition products were analyzed. The fragmentation schemes of the phosphacyclic compounds were determined by means of high-resolution TOF and sector field mass spectroscopy. Furthermore, decomposition experiments of DOPO were performed by thermogravimetry and the decomposition products were investigated *in situ* by IR-spectroscopy. In addition, cured phosphorus-containing epoxy resins were decomposed by thermal desorption mass spectroscopy and selected products were monitored and detected. All research results allow the conclusion to be drawn that the phosphacyclic flame retardants in epoxy resins are active in the gas phase. Non-phosphacyclic compounds, by contrast, act mainly via charring. Thermosets containing non-phosphacyclic compounds yielded the highest amount of pyrolysis

residues under nitrogen and air. This charring mechanism, however, is inefficient for the flame-retardancy of the applied and tested epoxy resins.

According to thermal desorption mass spectroscopy, the PO radical is the crucial pyrolysis product for the gas phase activity of phosphacyclic flame retardants in epoxy resins. During a fire, this radical may act in the gas phase as a scavenger of H and OH radicals – highly reactive molecules that are responsible for the decomposition of the polymer and sustaining the fire – and, thus, as a “flame poison”. The formation of PO radicals from phosphacyclic compounds is favored by the parallel generation of the thermodynamically stable dibenzofurans (DOPO, DPPO) and carbazole (DPPA). As non-phosphacyclic compounds cannot be decomposed in this way, they can act only via a charring mechanism. Decomposition experiments of DOPO were performed in various chemical environments (dimethylterephthalate and tetraethyleneglycoldimethylether) in order to understand the influence DOPO has on them. On the one hand, DOPO was found to act as an oxidant at temperatures of 260°C under argon. On the other hand, it acts as an acid catalyst - possibly by formation of DOPO-OH - for decomposition reactions, transesterifications, and transformations of ethers.

Within the framework of this thesis, new routes were developed to synthesize new derivatives of phosphacyclic compounds. Palladium-catalyzed cross-coupling reaction of DPPO with β -bromostyrene met with success; DOPO does not react under the reaction conditions selected. It was also succeeded in adding DPPO and DOPO to phenylacetylene using CuI and ethyl diamine as a catalyst system. Moreover, 10-propoxy-10H-9-oxa-10-phosphapheneanthrene (DOPAL-3-propyl) and (9-oxa-10-phosphapheneanthren-10-yl)-propylamine (DOPAM-3-propyl) were oxidized with *tert*-butylhydroperoxide (TBHP). Additionally, the latter was converted successfully with sulfur. All derivatives synthesised proved to be effective additive flame retardants for epoxy resins. New esters were obtained from DOPO-OH by conversion with trialkoxymethanes. These ester derivatives of DOPO-OH showed a good efficiency as additive flame retardants in epoxy resins, with the methylester being a DOPO derivative that can be stored under standard conditions in a metastable, viscous form. Crystallization often starts first after a storage time of up to 4 weeks.

III. Wissenschaftliche Arbeiten

Im Zusammenhang mit der hier vorliegenden Arbeit sind folgende wissenschaftliche Arbeiten entstanden:

- 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.
- Seibold, S.; Schäfer, A.; Lohstroh, W.; Walter, O.; Döring, M. "Phosphorus-containing terephthaldialdehyde adducts – structure determination and their application as flame retardants in epoxy resins", Journal of Applied Polymer Science, im Druck.
- Schäfer A.; Seibold S.; Lohstroh W.; Walter O.; Döring M. "Novel high T_G -flame retardancy approach for epoxy resins", Polymer Degradation and Stability, im Druck.
- Ciesielski M.; Schäfer A.; Döring M. "Highly effective DOPO-based flame retardants for RTM epoxy resins", Polymer for Advanced Technologies, 2008, eingereicht.
- Patent mit BASF, Einreichungsdatum: 24.04.2007
EP-Anmeldenummer: Anmeldeaktenzeichen 07107003.1.
- Teilnahme an der Flammschutztagung "FRPM07" in Bolton, England:
Vortrag zum Thema "Efficiency and Mode of Action of Heterocyclic Phosphorus-containing Flame Retardants in Epoxy Resins", 05.07.2007.

IV. Inhaltsverzeichnis

I.	Kurzzusammenfassung	I
II.	Abstract	V
III.	Wissenschaftliche Arbeiten	VIII
IV.	Inhaltsverzeichnis	IX
V.	Abkürzungsverzeichnis	XIII
1	Einleitung	1
1.1	Überblick	1
1.2	Ziele dieser Arbeit	5
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Brandverhalten von Polymeren	7
2.2	Wirkweisen von Flammschutzmitteln	12
2.3	Epoxidharze	17
2.4	Charakterisierung des Brandverhaltens	24
3	Ergebnisse und Diskussion	26
3.1	Neue phosphacyclische Flammschutzmittel.....	27
3.1.1	DOPO-analoge, phosphacyclische und alternative Verbindungen als reaktive Flammschutzmittel für Epoxidharze.....	27
3.1.1.1	Synthese monofunktionaler phosphacyclischer Verbindungen	27
3.1.1.2	Synthese bifunktionaler DPPO-Derivate	31
3.1.1.3	Darstellung eines aminischen Härterers auf DPPO-HQ-Basis (10).....	36
3.1.1.4	Präformulierung von Epoxidharzen.....	39
3.1.1.5	Brandverhalten und Materialeigenschaften der flammhemmend modifizierten..... Epoxidharzmassen.....	50
3.1.1.6	Epoxidharzmassen mit dem diamminischen Härter auf DPPO-Basis (10).....	74
3.1.1.7	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.....	75
3.1.2	Flammhemmende, oligomere Additive auf Basis von phosphacyclischen und offenkettigen Verbindungen.....	78
3.1.2.1	Synthese hochmolekularer, phosphorhaltiger Verbindungen	79
3.1.2.2	Brandverhalten und Materialeigenschaften von Duromeren mit hochmolekularen phosphorhaltigen Additiven.....	87
3.1.2.3	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.....	91
3.1.3	Zusammenfassung und Folgerung.....	92

3.2	Untersuchungen zu Wirkweise und Wirkmechanismus phosphacyclischer Flammenschutzmittel in Epoxidharzen sowie deren chemisches Verhalten bei erhöhten Temperaturen	92
3.2.1	Einleitung	92
3.2.2	Untersuchungen zum Wirkmechanismus phosphacyclischer Flammenschutzmittel	95
3.2.2.1	Thermische Zersetzung von DOPO	95
3.2.2.2	TOF-massenspektrometrische Messungen von phosphacyclischen Flammenschutzmitteln	100
3.2.2.3	Massenspektrometrische Sektorfeldmessungen von phosphacyclischen Flammenschutzmitteln	103
3.2.2.4	TG-FTIR-Messungen phosphacyclischer Verbindungen	107
3.2.2.5	Thermische-Desorptions-Massenspektroskopie (TD-MS) ^{101,102,103}	117
3.2.2.6	Untersuchung der Rückstandsbildung	127
3.2.2.7	TD-MS-Untersuchungen von Epoxidharzproben, flammgeschützt mit bifunktionellen TDA-Addukten	129
3.2.3	Untersuchungen zum Einfluss von DOPO auf seine chemische Umgebung.....	130
3.3	Neue Reaktionen von DOPO, DPPO und ihren Derivaten	137
3.3.1	Metallorganisch-katalysierte Umsetzungen von DOPO und DPPO	137
3.3.1.1	Umsetzungen mit β -Bromstyrol.....	137
3.3.1.2	Addition an Phenylacetylen.....	139
3.3.2	Oxidationsversuche und Umaminierungen von DOPO-Derivaten	140
3.3.3	Synthese und Flammschutztests von DOPO-OH-Estern	146
3.3.4	Synthese eines siebengliedrigen DOPO-Analogons	147
4	Zusammenfassung	149
5	Experimenteller Teil	154
5.1	Analysemethoden.....	154
5.2	Verwendete Chemikalien, Reagenzien und Lösungsmittel	160
5.3	Synthesevorschriften.....	163
5.3.1	2,8-Dimethyl-phenoxaphosphin-10-oxid (DPPO) (1).....	163
5.3.2	2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-ol (DPPO – OH) (2).....	165
5.3.3	(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-methanol (DPPO-Form) (3)	167
5.3.4	5,10-Dihydro-phenophosphazin-10-oxid (DPPA) (4).....	169
5.3.5	Di- <i>para</i> -Tolylsulfid (5).....	171
5.3.6	2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-benzen-1,4-diol (DPPO-HQ) (6)	172
5.3.7	(2,8-Dimethyl-phenoxaphosphin-10-yl)-{4-[(2,8-dimethylphenoxaphosphin-10-yl)-hydroxy-methyl]-phenyl}-methanol (DPPO ₂ -TDA) (7)	174
5.3.8	(2,8-Dimethyl-phenoxaphosphin-10-yl)- <i>para</i> -tolyl-methanol (DPPO-TA) (8)	176

5.3.9	2-[2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-4-hydroxy-phenoxy]-1-(3-nitrophenyl)-ethanon (9).....	177
5.3.10	2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-benzen-1,4-diol-di-(3-aminobenzoessäure)ester (10).....	179
5.3.11	3-Nitrobenzoessäure-2-(2,8-dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-4-hydroxy-phenylester (11)	181
5.3.12	({4-[(Diethoxy-phosphoryl)-hydroxy-methyl]-phenyl}-hydroxy-methyl)-phosphonsäurediethylester (DEPP ₂ -TDA) (12)	182
5.3.13	3-(10-Oxo-10H-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)propylsäure-methyl-ester (13)	184
5.3.14	3-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)propylsäure-methylester ..	186
5.3.15	3-(Diethoxy-phosphoryl)-propionsäuremethylester (15)'	188
5.3.16	Poly-(DOPO-Ac-THIS) (18)	189
5.3.17	Poly-(DPPO-Ac-THIS) (19).....	191
5.3.18	DOPO-Pentaery-Oligomer (20)	193
5.3.19	DPPO-Pentaery-Oligomer (21).....	195
5.3.20	Dipenta-Acry-DOPO _{5,5} (22).....	196
5.3.21	Dipenta-Acry-DPPO _{5,5} (23)	198
5.3.22	Dipenta-Acry-DEPP _{5,5} (24)	199
5.3.23	10-(Biphenyl-2-yloxy)-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (26)	200
5.3.24	10-Oxo-10H-9-oxa-10 λ^5 -phospha-phenanthren-10-ol (DOPO-OH) (27).....	202
5.3.25	2,8-Dimethyl-10-styryl-phenoxaphosphin-10-oxid (28).....	204
5.3.26	10-Styryl-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (29)	205
5.3.27	10-Chloro-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (DOPO-Cl) (30).....	206
5.3.28	(10-Oxo-10H-9-oxa-10 λ^5 -phospha-phenanthren-10-yl)-propylamin (DOPAMOX) (31)	207
5.3.29	10-Propoxy-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (DOPALOX) (32)	209
5.3.30	Propyl-(10-thioxo-10H-9-oxa-10 λ^5 -phospha-phenanthren-10-yl)amin (33).....	211
5.3.31	Synthese von 34	213
5.3.32	10H-Phenothiazin-5-oxid (35)'	214
5.3.33	Dibenzo[1,2]oxathiin-6-oxid (36).....	216
5.3.34	10-Ethoxy-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (37)	218
5.3.35	10-Methoxy-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (38)	220
5.3.36	2-Phenoxyphenol (39)	222
5.3.37	2-Phenoxybenzaldehyd (40)	224
5.4	Synthesevorschrift für Präpolymere ("Präformulierungsverfahren")	225
5.5	Formulierung und Polymerisation von Epoxidharzen und Präpolymeren .	226
5.5.1	Härtung mit Dicyandiamid (DICY)/Fenuron	226
5.5.2	Härtung mit Di(<i>para</i> -aminodiphenyl)ethan (DDM)	227
5.5.3	Härtung mit Bis(<i>p</i> -aminocyclohexyl)ethan (PACM)	227
5.5.4	Härtung mit Diethyltoluoldiamin (DETDA 80)	228
5.5.5	Härtung mit Di(<i>para</i> -aminodiphenyl)sulfon (DDS)	228
6	Kristallographische Daten	229

6.1	Röntgenstrukturdaten.....	229
6.2	Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse	229
6.2.1	2,8-Dimethyl-phenoxaphosphin-10-oxid * HCl (DPPO*HCl)*(1*HCl).....	229
6.2.2	5,10-Dihydro-phenophosphazin-10-oxid (DPPA) (4).....	231
6.2.3	2,8-Dimethyl-phenoxaphosphin-10-oxid (DPPO) (1).....	232
6.2.4	2-Phenoxyphenol (39)	234
6.2.5	10-(biphenyl-2-yloxy)-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (26).....	236
6.2.6	10-Oxo-10H-9-oxa-10 λ^5 -phospha-phenanthren-10-ol (DOPO-OH) (27).....	238
6.2.7	Dibenzo[1,2]oxathiin-6-oxid (36).....	239
6.2.8	10H-Phenothiazin-5-oxid (35).....	241
6.2.9	Di- <i>para</i> -Tolylsulfid (5)	243
6.2.10	10-(phenoxy)-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (25)	244
6.2.11	(10-Oxo-10H-9-oxa-10 λ^5 -phospha-phenanthren-10-yl)-propylamin (DOPAMOX) (31)	246
6.2.12	10-Chloro-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (DOPO-Cl) (30).....	248
6.2.13	10-Ethoxy-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (37)	250
6.2.14	3-Nitro-benzoesäure-2-(2,8-dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-4-hydroxy-phenyl ester (11)	252
6.2.15	2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-benzen-1,4-diol	
	(DPPO-HQ) (6)	254
6.2.16	2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-benzen-1,4-diol-di-(3-nitrobenzoesäure)ester (9)	256
6.2.17	2-(10-Oxo-10H-9-oxa-10 λ^5 -phospha-phenanthren-10-yl)-benzen-1,4-diol	
	(DOPO-HQ) (45).....	258
6.2.18	(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-p-tolylmethanol	
	(DPPO-TA) (8)	260
6.2.19	2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-benzen-1,4-diol-di-(3-amino-benzoesäure)ester (10).....	262
6.2.20	(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-methanol (DPPO-Form) (3)	264
6.2.21	9-Oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (DOPO) (42).....	266
6.2.22	3-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)propionsäure-methylester	268
6.2.23	Propyl-(10-thioxo-10H-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)aminester (33)	270
6.3	Weiterführende Informationen.....	272
7	Anhang	273
7.1	Strukturverzeichnis.....	273
7.1.1	Moleküle.....	273
7.1.2	Eingesetzte Harze und Härter	281
7.2	Literaturverzeichnis	283

V. Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström-Einheit mit $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
APP	Ammoniumpolyphosphat
ATH	Aluminiumtrihydroxid
ber.	Berechnet
CCDC	Cambridge Crystallographic Database Centre
CDCl_3	deutertes Chloroform
d	Tag
d_6 -DMSO	deutertes Dimethylsulfoxid
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DDM	Di(<i>para</i> -aminodiphenyl)methan
DDS	Di(<i>para</i> -aminodiphenyl)sulfon
DEPP	Diethylphosphit
DEPP ₂ -TDA	({4-[(Diethoxy-phosphoryl)-hydroxy-methyl]-phenyl}-hydroxy-methyl)-phosphonsäurediethylester
DETDA 80	Diethyltolueldiamin (Isomerengemisch) (Handelsname)
DGEBA	Diglycidylether des Bisphenol A
DEN 438	Dow Epoxy Novolak 438 (Handelsname)
DER 331	Dow Epoxy Resin 331 (Handelsname von DGEBA)
DICY	Dicyandiamid (Handelsname)
DIN	Deutsche Industrie Norm
DMAA	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOPAL-3-propyl	10-Propoxy-10H-9-oxa-10-phosphaphenanthren
DOPALOX	10-Propoxy-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid
DOPAM-3-propyl	(9-Oxa-10-phospha-phenanthren-10-yl)-propylamin
DOPAMOX	(10-Oxo-10H-9-oxa-10 λ^5 -phospha-phenanthren-10-yl)propylamin
DOPO	9-Oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid
DOPO-CH ₂ OH	(10-Oxo-10H-9-oxa-10 λ^5 -phospha-phenanthren-10-yl)-methanol
DOPO-Cl	10-Chloro-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid
DPPA	5H-Phenophosphazin-10-oxid

DPPO	2,8-Dimethyl-phenoxaphosphin-10-oxid
DPPO-CH ₂ OH	(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10λ ⁵ -phenoxaphosphin-10-yl)-methanol
DPPO-Form	(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10λ ⁵ -phenoxaphosphin-10-yl)-methanol
DPPO-HQ	2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10λ ⁵ -phenoxaphosphin-10-yl)-benzen-1,4-diol
DPPO-OH	2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10λ ⁵ -phenoxaphosphin-10-ol
DPPO-TA	(2,8-Dimethyl-phenoxaphosphin-10-yl)- <i>para</i> -tolyl-methanol
DPPO ₂ -TDA	(2,8-Dimethyl-phenoxaphosphin-10-yl)-{4-[(2,8-dimethylphenoxaphosphin-10-yl)-hydroxy-methyl]-phenyl}-methanol
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EEW	Epoxy Equivalent Weight
Eng.	Englisch
Et	Ethylrest
FSM	Flammschutzmittel
FT	Fourier-Transformation
FT-IR	Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie
gef.	Gefunden
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
h	Stunden
HR-MS	Hochaufgelöste TOF-Massenspektrometrie
IR	Infrarotspektroskopie
ISO	International Organisation for Standardisation
J	Kopplungskonstante in [Hz]
Kap.	Siehe Kapitel
Kat	Katalysator
Lit.	Vergleichswert aus der Literatur / Datenback (Beilstein Cross-Fire der Bibliothek der Universität Heidelberg)
LM	Lösungsmittel
LOI	<i>limiting oxygen index</i>
<i>m</i> -CPBA	<i>meta</i> - Chlorperbenzoesäure
mDa	milli-Dalton
Me	Methylrest

min	Minuten
MS	Massenspektrometrie
n. b.	nicht bestimmbar
n. k.	nicht klassifizierbar
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PACM	Bis(<i>p</i> -aminocyclohexyl)methan (Isomerengemisch) (Handelsname)
Ph	Phenylrest
ppm	parts per million
<i>p</i> -TSS	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
RA	relative Absorption
RT	Raumtemperatur = 25 °C
s	Sekunden
s. S.	siehe Seite
TA	Tolylaldehyd
TBD	1,5,7-Triazabicyclo[4,4,0]dec-5-en
TBHP	<i>tert.</i> -Butylhydroperoxid
TD-MS	Thermische Desorptions-Massenspektrometrie
TEGDME	Tetraethylenglykoldimethylether
<i>Tert.</i>	Tertiär
TGMDA	Tetraglycidylether des Methylendianilins
THIS	1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)isocyanursäure
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TDA	Terephthaldialdehyd
TOF	time of flight
u/amu	unit / atomic mass unit (atomare Masseneinheit)

1 Einleitung

1.1 Überblick

Feuer fasziniert alle Lebewesen unseres Planeten. Während Tiere panikartig fliehen, getrieben von Urängsten und Instinkten, gelang es dem Menschen - in einem seiner wohl wichtigsten Entwicklungsschritte - Feuer zu kontrollieren und sich zu Nutzen zu machen. Ohne die Erzeugung, die Bewahrung und das kontrollierte Einsetzen der Macht des Feuers wäre die Entwicklung unserer heutigen Gesellschaft unmöglich gewesen. Die entscheidende Stellung des Feuers und seine Wertschätzung spiegeln sich auch in Mythologie und Kunst wieder. Schon in der griechischen Antike wird das Feuer als göttliche Gabe angesehen, deren Erlangung erst durch den Verrat des Prometheus, des „Vorausdenkenden“, am Gottvater Zeus möglich wurde (Abbildung 1.1).¹



Abbildung 1.1 Prometheus bringt den Menschen das Feuer. (Jan Crossiers, 17. Jh.)

Doch so sehr die kontrollierte Nutzung des Feuers unsere Entwicklung vorangetrieben hat, so besitzt es doch auch seine bedrohlichen Formen, wie es Christian Morgensterns Flamme in seinem Gedicht „Die Flamme“ uns wissen lässt:

*"So sterben zu müssen -
auf einer elenden Kerze!
tatenlos, ruhmlos*

*im Atemchen
eines Menschleins
zu enden! ...
Diese Kraft,
die ihr alle nicht kennt -
diese grenzenlose Kraft!
Ihr Nichtse! ...“*

Christian Morgenstern „Die Flamme“²

Diese Urgewalt, die dem unkontrollierten Feuer innewohnt, schlägt sich in kalten Fakten für das Jahr 2000 nieder.³ So starben allein in Deutschland 600 Menschen durch Brände, 6000 wurden schwer verletzt. 75% aller Todesopfer starben in ihren Privatwohnungen, wobei in Rauchvergiftungen die Haupttodesursache zu finden war. Die wirtschaftlichen Schäden bezifferten sich auf:

- Wirtschaftlicher Schaden = ca. 6 000 Mio. €
- Versicherungsaufwand = 1 500 Mio. €
- Ca. 100 000 Schadensfälle.
- Etwa 200 davon hatten einen Schadensumfang von über einer Mio. €
- Laufende Aufwendungen für die Feuerwehren etwa 4000 Mio. €

Neben der Beherrschung des Feuers stellte die Entwicklung von Kunststoffen einen anderen wichtigen Entwicklungsschritt dar. Kunststoffe sind als Bestandteil unseres heutigen Alltages unentbehrlich und haben, wie es für das Auftreten eines neuen Werkstoffes üblich ist, im vergangenen Jahrhundert die Welt geprägt. Die Entdeckung neuer polymerer Materialien mit ihren spezifischen Eigenschaften führte zur Entwicklung neuer Produkte, die wiederum den technologischen Fortschritt auf ganz individuelle Art vorantrieben und Entwicklungsingenieuren neue Perspektiven zur Umsetzung ihrer Ideen eröffnet haben. Kunststoffe sind sehr innovative Werkstoffe. Viele technische Fortschritte in Luft- und Raumfahrt, im Automobil- und Flugzeugbau oder in der Elektro- und Kommunikationstechnik sind ohne den gezielten Einsatz neuer Werkstoffe nicht mehr denkbar. Im Jahr 2006 wurden in

Deutschland 18,5 Millionen Tonnen Kunststoff produziert und hiermit ein Umsatz von 22,2 Milliarden Euro erzielt.⁴

Ein Teil dieser Menge entfällt auf Epoxidharzpolymere. Sie sind den Spezialkunststoffen zuzuordnen und im Jahr 2000 betrug ihr Produktionsvolumen ca. 1,2 Millionen Tonnen weltweit.⁵ Epoxidharze sind teure Kunststoffe, die sich durch eine Summe von herausragenden Materialeigenschaften auszeichnen und dadurch ihren relativ hohen Preis rechtfertigen. Aufgrund ihrer hohen Materialbeständigkeit sowie physikalischen und chemischen Eigenschaften (hohe Härte und Abriebsfestigkeit, hohe chemische Beständigkeit, hohe Adhäsionsfähigkeit, thermische Beständigkeit, geringer Schwund beim Härten, gute elektrischen Eigenschaften) sind ihre Einsatzgebiete groß. Sie werden als Coatings, Klebstoffe, Elektrogießharze und Verbundwerkstoffe (composites) beispielsweise im Baugewerbe (z. B. Industriefußböden, Betonbeschichtungen), in der Luft- und Raumfahrt sowie in der Elektro- und Elektronikindustrie genutzt.⁵ Etwas exotischer stellt sich ihr Einsatz als Trägermaterial in der Kunst, wie sie beispielsweise Tamara Quint schafft, dar.

Trotz all dieser Vorteile bleibt Epoxidharzen der Nachteil ihrer Brennbarkeit erhalten. Wie fast alle Kunststoffe reagieren sie in einer exothermen Reaktion mit Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid und Wasser. Dieser nahezu allen Kunststoffen zugrunde liegende Nachteil stellt eine materialimmanente, latente Gefahr für Mensch und Umwelt dar. Um dieser Bedrohung im Alltag zu begegnen, unterliegen viele aus Epoxidharz hergestellte Produkte gesetzlichen Brandschutzverordnungen, die einen Einsatz von Flammenschutzmitteln unumgänglich machen. Der Einsatz von Flammenschutzmitteln erhöht die Sicherheit von Mensch, Sachmitteln und Umwelt, indem sie das Risiko einer Brandentstehung und Ausbreitung minimieren und durch eine Verlängerung der Fluchtzeiten Opferzahlen verringern. Halogenierte Verbindungen, wie besonders Tetrabrombisphenol A (TBBPA) oder Decabromdiphenylether (Deca) (Abbildung 1.2), sind als bevorzugte Flammenschutzmittel für Epoxidharze im Einsatz.

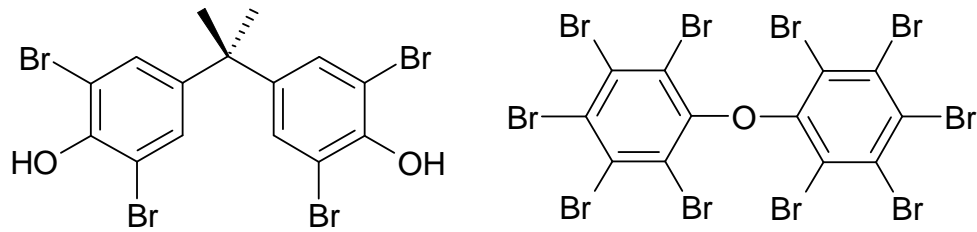


Abbildung 1.2 Tetrabromobisphenol A (links) und Decabromodiphenylether (rechts)

Allerdings bergen sie, neben dem Vorteil der hohen FlammSchutzwirkung, mehrere gravierende Nachteile. Halogenhaltige FlammSchutzmittel entwickeln im Brandfall toxische Rauchgase (HBr, HCl) und verkleinern somit den Überlebensraum betroffener Lebewesen. Bestimmte bromierte Derivate sind persistent und wirken bioakkumulativ auf Mensch und Umwelt und ihre Entsorgung und ihr Recycling gestalten sich schwierig.⁶⁻⁸

Diese Nachteile berücksichtigend wurde der Einsatz halogener FlammSchutzmittel durch mehrere gesetzliche Bestimmungen der europäischen Union stark eingeschränkt.^{9,10} Im Zuge dessen begann eine intensive Suche und Entwicklung von alternativen, halogenfreien FlammSchutzmitteln weltweit. Da sowohl FlammSchutzsysteme, die auf anorganischen Füllstoffen basieren, wie auch intrinsisch flammgeschützte Harze, wie Phenolharze oder Cyanatester, häufig nicht in Epoxidharzen, bzw. nicht als Ersatz für Epoxidharze eingesetzt werden können, rückten phosphorhaltige FlammSchutzmittel immer verstärkter in den Fokus.¹¹⁻¹³ Hierbei sind sowohl Prozessparameter als auch die Materialeigenschaften der erhaltenen Duromere von entscheidender Bedeutung für Produktion und Einsatzgebiet.

1972 wurde 9-Oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (DOPO) (Abbildung 1.3), eine phosphacyclische Verbindung, beschrieben, die sich wie viele ihrer Derivate als exzellentes FlammSchutzmittel für Epoxidharzmassen und Polyesterfasern bewährt hat.¹⁴⁻¹⁸

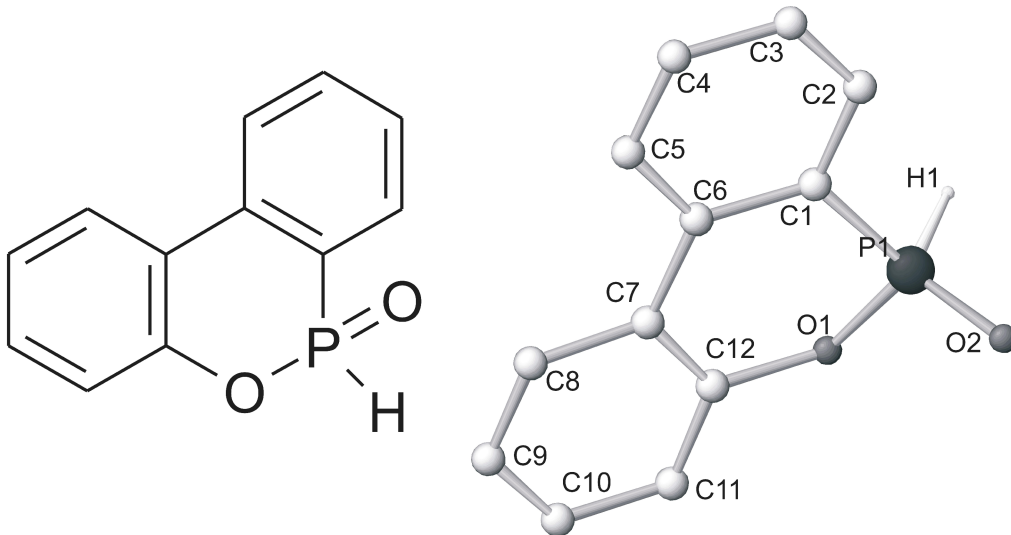


Abbildung 1.3 9-Oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (DOPO): Strukturformel (links) und Röntgenstruktur (rechts): ausgewählte Bindungslängen [pm]: C1-P1, 178.4; C1-C2, 138.2; O2-P1, 147.4; P1-O1, 154.9; O1-C12, 141.1; C6-C7, 148.1; C4-C5, 136.2; ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1-P1-O1, 105.3; P1-O1-C12, 125.1; C8-C7-C6, 122.7; C6-C1-C2, 120.8; O2-P1-O1, 112.2 (siehe auch Kapitel 6, Abschnitt 6.2.21)

DOPO und einige Derivate sind kommerziell erhältlich. Ihr relativ geringer Einfluss auf die Materialeigenschaften der Duromere - beispielsweise im Vergleich zu anorganischen Füllern - erlaubt ihren Einsatz als Flammschutzmittel in einem weit gefächerten Einsatzgebiet.¹⁹⁻²⁸

1.2 Ziele dieser Arbeit

Die Ziele dieser Arbeit lassen sich generell von der hohen Flammschutzeffizienz des DOPO in Epoxidharzen ableiten. Es lassen sich folgende Ziele formulieren:

- ∅ Synthese weiterer phosphacyclischer Verbindungen - ähnlich dem DOPO – und deren Überführung in Derivate zum Erhalt neuer potentieller reaktiver und additiver Flammschutzmittel für Epoxidharze.
- ∅ Test der erhaltenen phosphacyclischen Verbindungen auf ihre Flammschutzeffizienz in verschiedenen Epoxidharzsystemen (Variation des Epoxidharzmonomers und des Härters) und ein Vergleich mit kommerziellem DOPO sowie mit anderen nicht-phosphacyclischen Verbindungen. Ebenfalls sollen die Glasübergangstemperaturen der

erhaltenen Polymere als materialcharakteristische Größe bestimmt werden.

- ∅ Ermittlung des Grenzphosphorgehaltes aus jeder synthetisierten Verbindungen, der zum Erhalt einer V0-Klassifizierung für die untersuchten Duromersysteme benötigt wird.
- ∅ Untersuchungen zum Wirkmechanismus von DOPO und anderen phosphacyclischen Flammenschutzmitteln.
- ∅ Untersuchungen des Einflusses von DOPO auf seine chemische Umgebung bei erhöhten Temperaturen.
- ∅ Beschreiten neuer Derivatisierungsrouten für phosphacyclische Flammenschutzmittel.

Hierzu werden in Kapitel 2 die theoretischen Grundlagen zum Brandverhalten von Polymeren sowie die verschiedenen Flammenschutzmechanismen erläutert. Ebenfalls werden die theoretischen Grundlagen zum Thema Epoxidharze und deren Polymerisationstechniken dargestellt. In Kapitel 3 werden Synthesen verschiedener phosphacyclischer Verbindungen präsentiert, ihre synthetisierten Derivate vorgestellt, sowie ihre Eigenschaften als reaktive und additive Flammenschutzmittel in Epoxidharzen diskutiert (Kapitel 3.1). Es folgen Untersuchungen zum Wirkmechanismus phosphacyclischer Flammenschutzsysteme (Kapitel 3.2) und Untersuchungen des Einflusses von DOPO auf seine chemische Umgebung bei erhöhter Temperatur (Kapitel 3.2.3). Kapitel 3 schließt mit der Präsentation neuer Derivatisierungsrouten für phosphacyclische Flammenschutzmittel (Kapitel 3.3). Kapitel 4 gibt eine Zusammenfassung der gewonnenen Ergebnisse und Erkenntnisse.

In Kapitel 5 werden apparative Methoden und Synthesevorschriften im Detail beschrieben. Auch enthalten ist eine Liste der Bezugsquellen der eingesetzten Chemikalien. Kapitel 6 stellt die erhaltenen Daten der Röntgenstrukturanalyse zusammen.

Spezielle Moleküle werden im Folgenden mit arabischen Ziffern nummeriert, Epoxidharze und Härter werden mit den Firmenbezeichnungen abgekürzt. Die Strukturen der Verbindungen sind dem Formelverzeichnis in Kapitel 7.1, die Literatur Kapitel 7.2 zu entnehmen. Ein Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen steht der Arbeit voran.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Brandverhalten von Polymeren

Aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung sind die meisten Polymere entflammbar. Bei Zufuhr der nötigen Aktivierungsenergie reagieren ihre Pyrolyseprodukte letztendlich mit Sauerstoff aus der Umgebungsatmosphäre in einem exothermen Prozess zu Kohlenstoffdioxid und Wasser. Von einem „Schadbrand“ spricht man hierbei, wenn dieser Vorgang sich unkontrolliert ausbreitet; er sozusagen Schaden anrichtet. Findet stattdessen die Verbrennung, wie im Falle eines Ofenfeuers, in einem kontrollierten Rahmen statt, handelt es sich um ein „Nutzfeuer“. Der typische Verlauf eines „Schadfeuers“ ist in Abbildung 2.1 dargestellt.²⁹

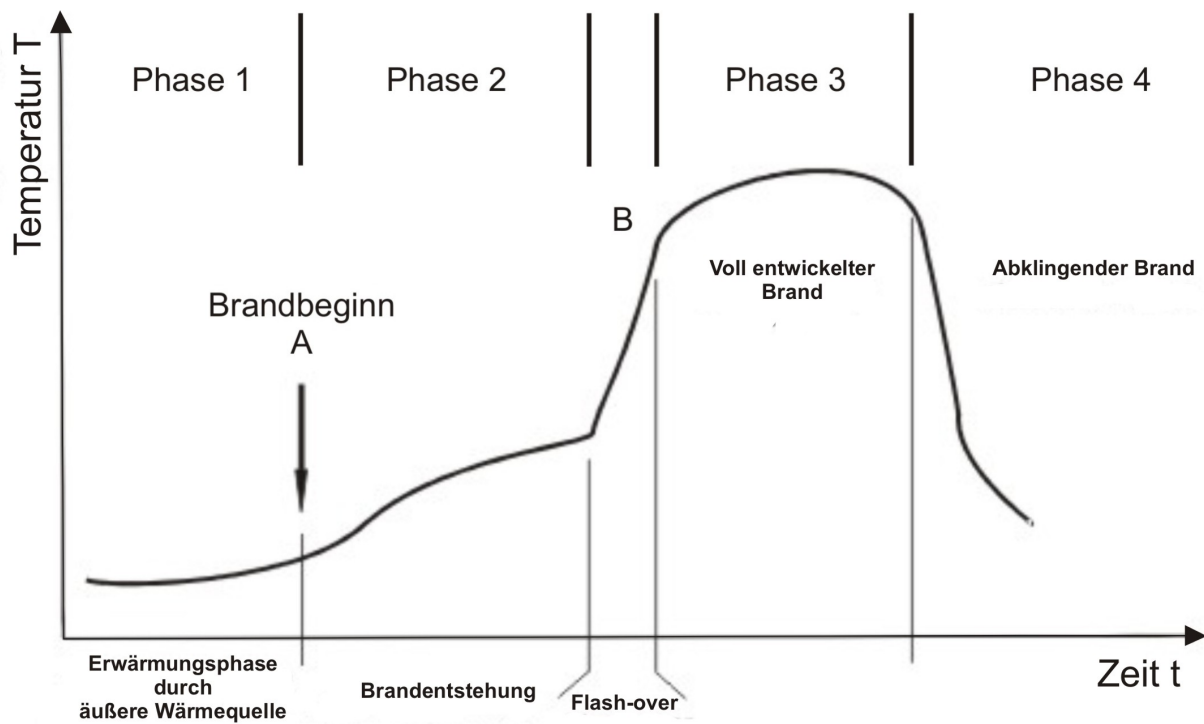


Abbildung 2.1 Schematische Darstellung des zeitlichen Ablaufes eines Schadfeuers

In Abbildung 2.1 ist der Verlauf der Temperatur T in Abhängigkeit von der Zeit t aufgetragen. Formal werden verschiedene Phasen des Schadenfeuers unterschieden. Am Anfang steht die „Erwärmungsphase“ (Phase 1). Hierbei wirkt auf das Polymer

eine äußere Wärmequelle ein. Diese Wärmequelle ist so intensiv, dass es unter Spaltung kovalenter Bindungen des polymeren Netzwerkes zur Bildung gasförmiger Pyrolyseprodukte kommt. Es handelt sich hierbei um einen endothermen Vorgang. Die benötigte Energie liefert die externe Wärmequelle. Die gebildeten, gasförmigen Pyrolyseprodukte treten an die Polymeroberfläche und vermischen sich dort mit dem Oxidationsmittel Sauerstoff. Dieses entstandene Gasgemisch entzündet sich entweder bei Erreichen seiner Entzündungstemperatur selbst (SIT = self ignition temperature) oder wird durch eine externe Quelle (Fremdflamme) bei Erreichen seiner Entflammungstemperatur (FIT = flash ignition temperature) entflammt (Brandbeginn A). Diese nun eingesetzte Verbrennung im Gasraum über dem Polymer stellt einen exothermen Vorgang dar. Es kommt zu einer thermischen Rückkopplung mit der Polymeroberfläche, wodurch wiederum die Pyrolyse des Polymers vorangetrieben wird („verstärkendes Feedback“). Durch dieses Feedback beginnt sich das Feuer auszubreiten (Brandentstehung, Phase 2), und es kommt zu einer signifikanten Erhöhung der Temperatur sowohl im Gasraum über dem Polymer als auch im Kunststoff selbst. Wird eine bestimmte Temperatur überschritten, führt dies zu einer schlagartigen Erhöhung der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Brandes, dem sog. „Flash-over“ (B). Der Brand hat sich voll entwickelt (Phase 3). Den Schluss eines Brandes bildet sein Erlöschen (Phase 4) im Zuge von Brennstoff- oder Sauerstoffmangel, oder durch Verringerung seiner Temperatur durch Entzug von Wärme (Kühlung).³⁰⁻³²

Schematisch lassen sich die Vorgänge eines Brandes vereinfacht wie in Abbildung 2.2 darstellen.³³

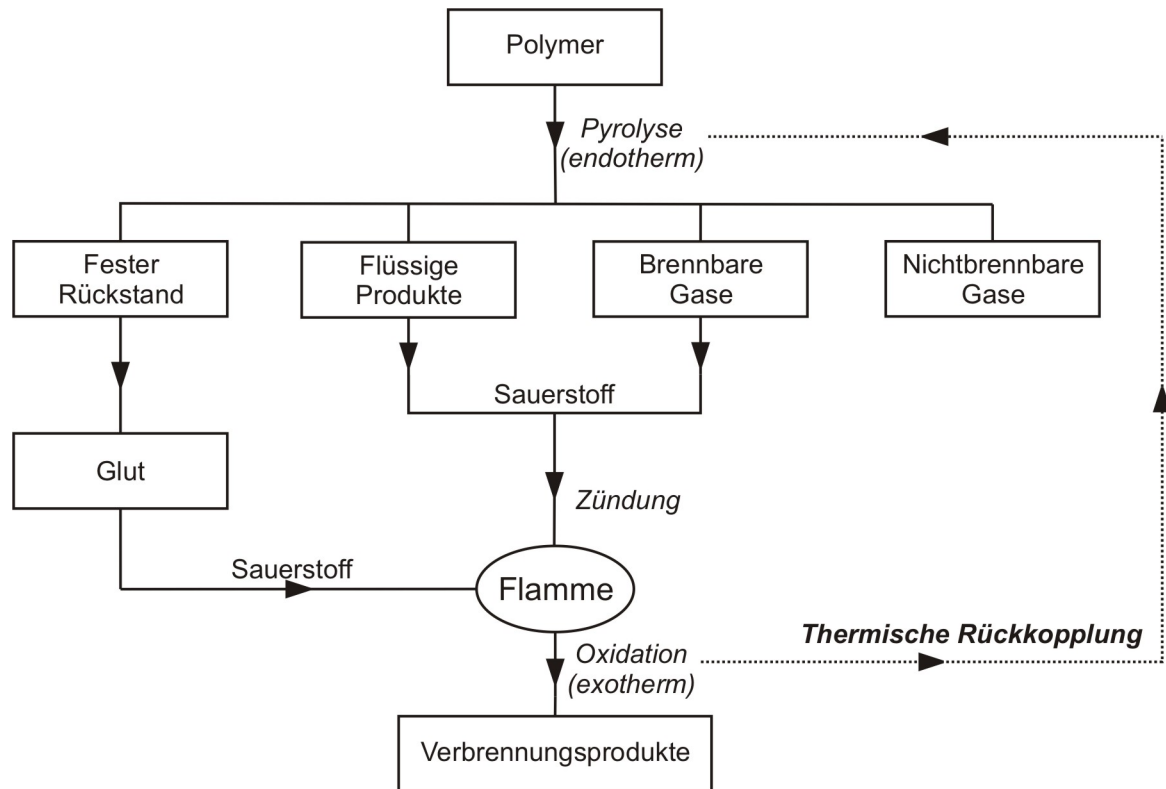


Abbildung 2.2 Schematische Darstellung der Pyrolyse- und Verbrennungsprozesse während eines Brandes²⁸

Auf Grundlage dieser theoretischen Betrachtungen eines Feuers nahm die Internationale Organisation für Normung (International Organisation for Standardisation, ISO) folgende Einteilung der verschiedenen Brandtypen in Abhängigkeit der Parameter Temperatur, Wärmezufuhr zum Brennstoff und Verhältnis Brennstoff/Sauerstoff vor. Daraus leiteten sich drei verschiedene Brandtypen ab, wie aus Tabelle 2.1 ersehen werden kann.³⁴

Brandtyp	Subtyp	Parameter		
		Wärmezufuhr [kW/m ²]	Temperatur [°C]	Verhältnis Brennstoff/ Sauerstoff
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

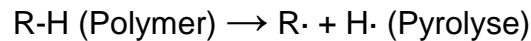
Tabelle 2.1 Brandtypen gemäß ISO 19706

Trotz der verständlichen Einteilung eines Brandes in seine formal zeitlich abgegrenzten Phasen, der Einteilung verschiedener Brände nach Brandtypen und dem erfolgreichen Einsatz moderner Software^{35,36} ist die Voraussage des genauen Ablaufes eines bestimmten Brandes nahezu unmöglich. Zu viele Parameter (Temperatur, Menge und Beschaffenheit des Brennstoffs, Menge an Sauerstoff, dessen Temperatur und Fluss etc.) sind zu berücksichtigen und miteinander in Abhängigkeit zu betrachten. Aus dieser Tatsache und dem Sachverhalt, dass Brandschutztests in der Erforschung von Werkstoffen und Flammenschutzmitteln unverzichtbar sind, leiten sich Testvorgehensweisen ab, denen allen zugrunde liegt, dass sie ein auf seine Entflammbarkeit zu untersuchendes Material unter klar definierten Bedingungen erproben. Diese klar definierten Versuchsbedingungen werden beispielsweise durch die Eichung der externen Wärmequelle, der Vorgabe einer definierten Probekörpergeometrie, durch Einstellen einer bestimmten Sauerstoff-Stickstoff-Atmosphäre und Ventilation im Probenraum erreicht. Eine exakte Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten Flammenschutztests (UL94-V-Test und Bestimmung des *limiting-oxygen-index*) ist Kapitel 5.1 zu entnehmen.

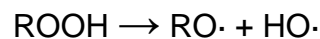
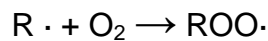
Wird die Ebene der makroskopischen Beschreibung eines Feuers verlassen und begibt man sich auf die Ebene der mikroskopischen Vorgänge, so lässt sich ein Feuer vereinfacht als ein Zusammenspiel aus Radikalkettenreaktionen zwischen

Brennstoff und Sauerstoff mit thermisch induzierten Spaltungen von kovalenten Bindungen im Brennstoff durch Pyrolyse und Umsetzung der gebildeten Radikale mit Sauerstoff beschreiben. Um die Verbrennung eines Polymers in einer Sauerstoffatmosphäre zu veranschaulichen, werden dem Vorgang folgende Reaktionsschritte zugrunde gelegt (Abbildung 2.3).³⁷⁻³⁹

Kettenstart durch Energieeintrag:



Kettenfortgang:



Polymerabbau:

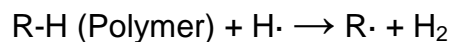
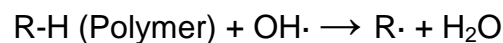


Abbildung 2.3 Teilreaktionsschritte während eines Polymerbrandes

Thermodynamisch stellen alle Kunststoffe metastabile Systeme dar, da sie in einer Sauerstoffatmosphäre sofort unter Bildung von CO_2 und H_2O verbrennen müssten. Dies wird durch die hohe Aktivierungsenergie verhindert, die zur Umsetzung der Polymere benötigt wird. Somit beginnt die thermische Zersetzung eines Polymers mit einer externen Energiezufuhr („Kettenstart durch Energieeintrag“). Dieser Energieeintrag führt zu Brüchen von kovalenten Bindungen im polymeren Netzwerk unter Bildung von Radikalen. Diese Radikale können nun ihrerseits zum Polymerabbau beitragen oder mit dem Diradikal Sauerstoff reagieren, woran sich die Bildung des Hydroperoxids (ROOH) anschließt. Dieses Hydroperoxid zerfällt in ein RO--Radikal und ein Hydroxylradikal („Kettenfortgang“). Hydroxylradikale sind, neben Wasserstoffradikalen, von entscheidender Bedeutung, da ihnen eine Hauptverantwortung beim Polymerabbau zukommt, und beide damit die zentralen Teilchen zum Aufrechterhalten des Brandes sind. Der genaue Ablauf der

Flammreaktionen hängt von Art des Polymers, der Reaktionstemperatur, dem Mischungsverhältnis Oxidationsmittel/Brennstoff, dem Wärmefluss etc. ab.

2.2 Wirkweisen von Flammenschutzmitteln

Theoretisch lässt sich ein Brand als ein Zusammenspiel dreier Variablen beschreiben. Diese sind Energie (Wärme), Brennstoff (z. B. Pyrolyseprodukte eines Polymers) und Oxidationsmittel (Luft). Veranschaulicht wiedergegeben ist dieses Zusammenspiel im sog. „Feuerdreieck“ nach H. W. Emmons (Abbildung 2.4).⁴⁰



Abbildung 2.4 „Feuerdreieck“ nach H. W. Emmons

Ein effektives Flammenschutzmittel greift in eine oder mehrere Stellen dieses Dreiecks ein, hemmt den Verbrennungsprozess und unterbindet ihn im besten Fall. Das Flammenschutzmittel kann hierbei als reaktive Komponente kovalent in das Polymer eingebunden oder als additive Substanz zum Polymer zugesetzt werden. Der Eingriff in den Verbrennungsprozess kann auf verschiedene Weise über Gas- oder Festphase geschehen, wobei es zu Beeinflussungen in den verschiedenen Phasen und Zonen der Verbrennungsprozesse (Pyrolyse, Zündung, Flammreaktionen, thermisches Feedback) kommt. Bei der Betrachtung des Wirkmechanismus von Flammenschutzmitteln sind einzelne Effekte nicht getrennt zu beobachten; hierfür sind die Vorgänge zu komplex. Allerdings können einzelnen Flammenschutzmitteln bestimmte „Wirkungsschwerpunkte“ zugesprochen werden, über die sie ihre

Hauptwirkung erzielen. Im Folgenden werden die einzelnen Wirkmechanismen vorgestellt, wobei nach Wirkung über Gas- oder Festphase (kondensierte Phase) unterschieden wird (Abbildung 2.5):

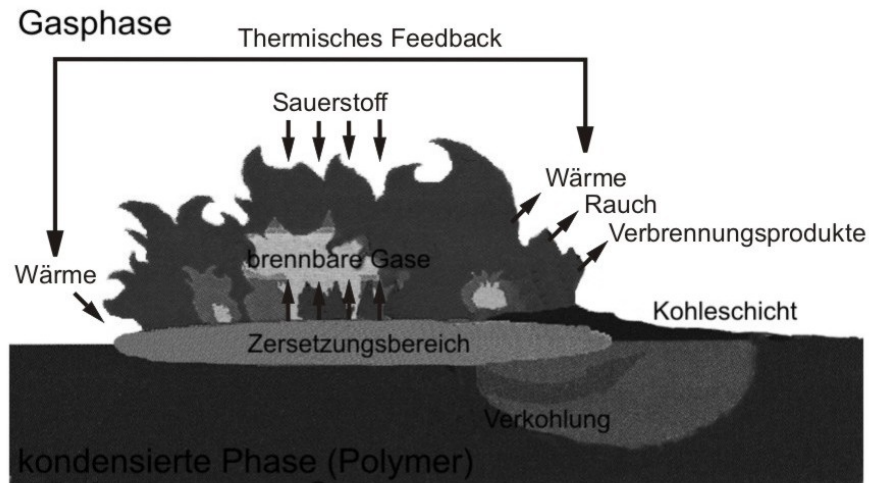


Abbildung 2.5 Zonen und Vorgänge während eines Polymerbrandes⁴¹

a) Verdünnung des Brennstoffes

Durch Zugabe von nicht entflammaren Füllstoffen (wie Schichtsilikaten) wird der Brennstoff verdünnt. Dieser inerte Füllstoff hemmt durch Bildung von Barrierschichten Stoff- und Wärmetransport. Er wirkt auf rein physikalische Weise über die Festphase. Ein Nachteil dieser Methode liegt in den hohen Füllgraden, die zum Erzielen einer FlammSchutzwirkung nötig sind. Eine vergleichbare Methode ist die Verwendung von Substanzen, die, neben der Wirkung als inerter Füllstoff, bei Erwärmung in einer endothermen Reaktion nichtbrennbare Substanzen freisetzen. Diese speziellen Füllstoffe können beispielsweise Basen sein, wie Magnesiumhydroxid oder Aluminiumhydroxid (Abbildung 2.6).^{42,43}

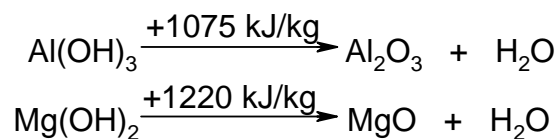


Abbildung 2.6 Endothermes Freisetzen von Wasser aus Hydroxiden

Einerseits wirken die hierbei gebildeten Oxide (MgO , Al_2O_3) als inerte Füllmaterialien, andererseits handelt es sich bei der Freisetzung von Wasser um einen endothermen Vorgang, der die Pyrolysezone kühlt (Störung des thermischen Feedbacks) und durch das gebildete Wasser die brennbaren Gase in der Gasphase verdünnt.

b) Bildung von Barrierschichten (*Charring*)

Die Bildung einer Barrierschicht stellt einen alternativen Weg des Flammsschutzes dar. Hierbei bilden die zugesetzten Flammsschutzmittel im Brandfall Säuren an der Polymeroberfläche, die als Katalysator für die Carbonifizierung - einem Vorgang der Wasserabspaltung bei gleichzeitiger Verkohlung des Polymers - dienen. Ein bekannter Vertreter dieser Klasse von Flammsschutzmittel ist Ammoniumpolyphosphat (Abbildung 2.7).⁴⁴⁻⁴⁷

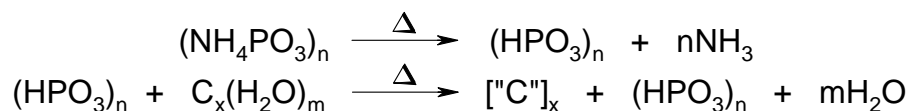


Abbildung 2.7 Thermische Zersetzung von Ammoniumpolyphosphat zur Säure (oben) und dessen Wirkung als Katalysator für die Carbonifizierung (unten)

Durch die Bildung einer Barriere werden der Luftzutritt gehemmt, das Austreten von brennbaren Pyrolysegasen verhindert und vor allem das thermische Feedback unterbunden. Auch Phosphorsäureester, Phosphonsäure- und Phosphinsäurederivate sind dieser Klasse zuzuordnen. Da die Carbonifizierungsreaktion eines Polymers erst in einem Temperaturbereich über 300°C einsetzt, stellt eine passende Temperaturbeständigkeit des Polymers eine wichtige Voraussetzung für das Auftreten dieses Wirkmechanismus dar. Des Weiteren muss es den Katalysatormolekülen möglich sein, an die Polymeroberfläche zu diffundieren.⁴⁸

c) Intumeszente Schichten

Intumescenz stellt einen Spezialfall der Barrierebildung dar. Intumeszent flammgeschützte Polymere wirken durch eine voluminöse, isolierende Barriere, indem sie eine Schutzschicht durch Carbonifizierung bei gleichzeitigem Aufblähen bilden. Ihr Wirkmechanismus gleicht dem der „Charring“-Flammsschutzmittel,

allerdings wird bei der Intumeszenz das thermische Feedback stärker unterdrückt. Erreicht wird dieser Effekt durch ein Gemisch aus einer Säurequelle (z. B. Ammoniumpolyphosphat), einem Kohlenstofflieferanten (Polyalkohole wie z. B. Stärke oder Pentaerythrit) und einem Treibmittel (z. B. Melamin). Um den Effekt der Intumeszenz zu erzielen, müssen alle drei Komponenten exakt aufeinander abgestimmt sein. In einem ersten Schritt bildet sich eine Säure aus einer Säurequelle, die daraufhin bei einer Temperatur von ca. 280°C die Polyalkoholkomponente verethert. Die gebildeten Polyether carbonifizieren in einem Temperaturbereich von 280–350°C. Den Abschluss der intumeszenten Schichtbildung bildet die Zersetzung des Treibmittels unter Bildung nicht brennbarer Gase bei gleichzeitigem Aufblähen der „Kohleschicht“.⁴⁹⁻⁵²

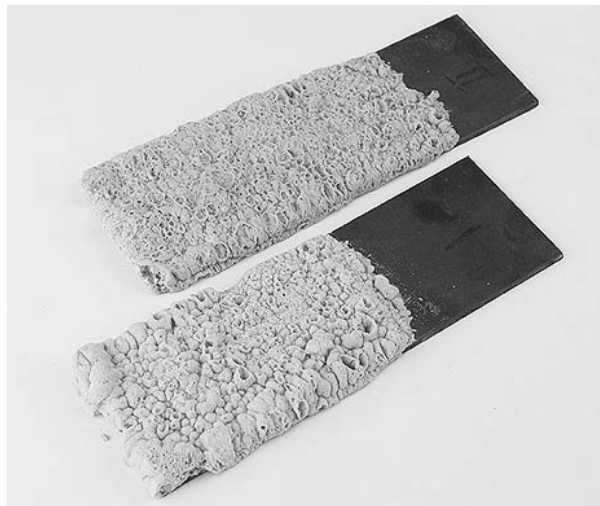


Abbildung 2.8 Wirkweise eines intumeszenten Flammenschutzmittels auf einer Stahloberfläche⁵³

Intensiven Einsatz finden intumeszente Flammenschutzmittel in Anstrichen für Holz- und Stahlträger (Abbildung 2.8).⁴⁴⁻⁴⁸

d) Wirkung über die Gasphase

Hierbei wird durch das Eingreifen von Radikalfängern die Radikalkettenreaktion und somit der Polymerabbau während des Verbrennungsprozesses gestoppt. Bekannt für ihre Wirkung über die Gasphase sind halogenierte Flammenschutzmittel wie z. B. Tetrabrombisphenol A (TBBPA), Chlorphosphorsäurealkylester, Hexabromcyclododekan, Dibromneopentylglykol, Chlorparaffine und Decabromdiphenylether.

Ihre Wirkung beruht auf der Eigenschaft von Halogenwasserstoff, energiereiche Radikale wie Wasserstoff- und Hydroxylradikale, abzufangen und dem Verbrennungsprozess zu entziehen. Die Wirkweise ist in Abbildung 2.9 dargestellt.

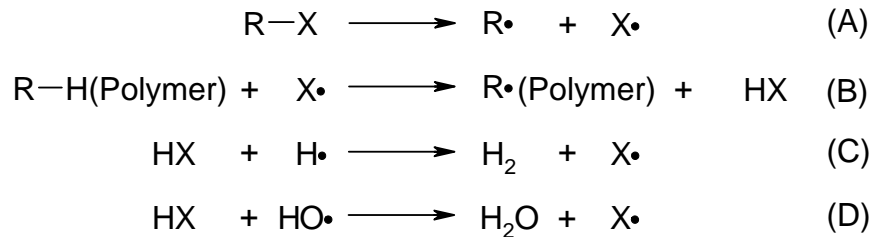


Abbildung 2.9 Mechanismus der Wirkung halogenhaltiger Flammschutzmittel über die Gasphase (R = organischer Rest des Flammschutzmittels, R(Polymer) = organischer Rest des Polymers, X = Cl, Br)

In einem ersten Schritt findet die thermische Zersetzung des Flammschutzmittels statt, wobei Halogenradikale entstehen (A). Hieran schließt sich die Bildung von Halogenwasserstoff durch Reaktion eines Halogenradikals mit einem Wasserstoffdonor aus der Umgebung an (B). Dieser gebildete Halogenwasserstoff reagiert in der Gasphase mit Wasserstoffradikalen (C) oder Hydroxylradikalen (D) und entzieht sie somit der Flammreaktion. Die Rückbildung des Halogenwasserstoffs findet über Route (B) statt.^{54,55}

Die Gasphasenwirkung halogener Flammschutzmittel kann durch Zugabe von Antimonoxid (Sb_2O_3) als Synergist verstärkt werden. Durch Bildung von flüchtigen Antimonhalogeniden wird das Halogenid effektiver in den Gasraum transportiert.^{30,31,56,57} Im Falle der Chloride dient das aus Sb_2O_3 gebildete SbOCl als Reservoir für flüchtiges SbCl_3 (Abbildung 2.10).⁵⁸⁻⁶⁶

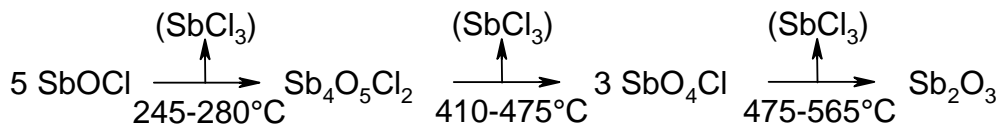


Abbildung 2.10 SbOCl als Reservoir für SbCl_3 ^{30,31}

In den meisten Fällen ist die Wirkweise eines Flammschutzmittels auf eine Kombination dieser Wirkmechanismen zurückzuführen.

2.3 Epoxidharze

Epoxidharze stellen eine wichtige Gruppe der duromeren Kunststoffe dar. Sie werden durch Reaktion aus mindestens zwei niedermolekularen Komponenten, dem Harzmonomer und dem Härter, oder durch Homopolymerisation mehrerer Harzmonomermoleküle untereinander gebildet.

Die Harzmonomere sind multifunktionale Verbindungen, deren zentrale chemische und namensgebende funktionelle Gruppe die Epoxy- bzw. Oxiranfunktion ist (Abbildung 2.11).⁶⁷⁻⁷⁰

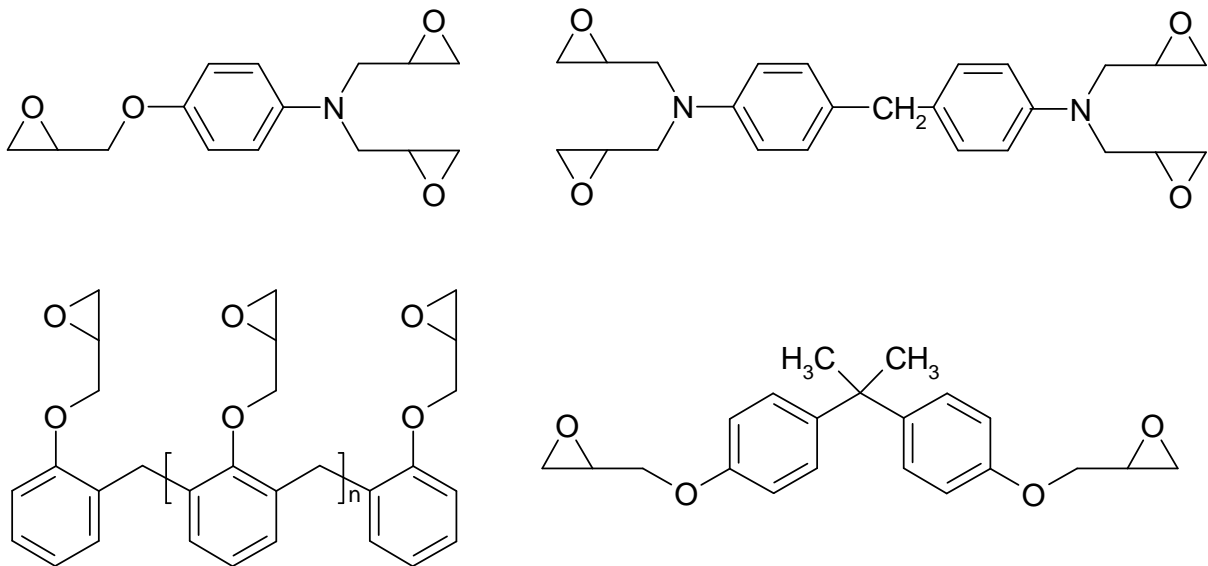


Abbildung 2.11 Epoxidharzmonomere (links oben: Triglycidyl-*para*-Aminophenol (TGPAP); oben rechts: 4,4,4',4'-Tetraglycidylmethylenediamin (TGMDA); links unten; glycidierter Novolak; rechts unten: Diglycidylether des Bisphenol A (DGEBA), n entspricht einem harzspezifischen Oligomerisierungsgrad)

Bei DGEBA handelt es sich um das kommerziell am meisten verbreitete Epoxidharz.^{4,5}

Eine weit verbreitete Gruppe von Härtern stellen die Amine dar, die sich in aromatische (Abbildung 2.12) und aliphatische (Abbildung 2.13) unterteilen lassen.

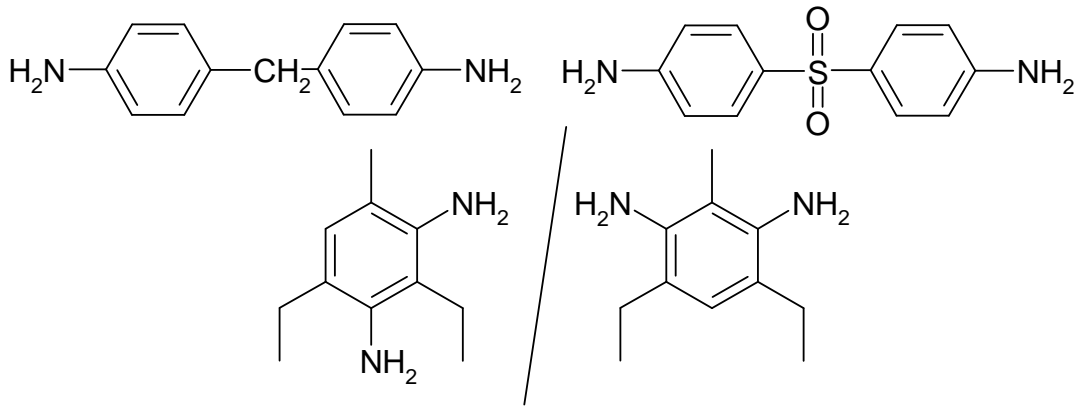


Abbildung 2.12 Aromatische Härter (oben links: **Diaminodiphenylmethan** (DDM), oben rechts: **Diaminodiphenylsulfon** (DDS), unten: Isomere des **Diethyltolylidiamins** (DETDA 80))

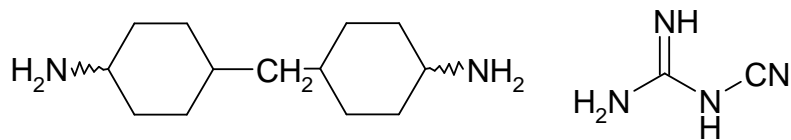


Abbildung 2.13 Aliphatische Härter (links: Bis(*para*-aminocyclohexyl)methan (PACM), rechts: **Dicyandiamid** (DICY))

Durch Reaktion der Harzmonomermoleküle mit stöchiometrischen Mengen an Härtermolekülen (Oxirangruppen zu NH-Einheiten = 1 zu 1) werden hoch vernetzte Polymere erhalten. Ihre Materialeigenschaften sind hierbei vom gewählten Härter- und Epoxidharzmonomersystem abhängig.

Generell gilt für Epoxidharze, dass sie eine einzigartige Kombination an Materialeigenschaften auf sich vereinigen:

- a) Niedrige Viskosität: Die Existenz sowohl flüssiger Epoxidharzmonomere, als auch flüssiger Härter garantiert eine leichte Verarbeitbarkeit.
- b) Verschiedene Polymerisationsvarianten: Die Vernetzung der Edukte hin zum polymerisierten Produkt benötigt eine bestimmte Aktivierungsenergie. Dieser Energieeintrag kann auf verschiedene Weise erfolgen: durch Wärme, Elektronenstrahl (e-Beam) oder Licht (UV). Die benötigte Energiemenge hängt von der gewählten Epoxidharzmonomer/Härter-Kombination ab. So benötigen Formulierungen aromatischer Härter im Vergleich zu aliphatischen

Härten höhere Temperaturen während des Härteprozesses, da aromatische Aminogruppen auf Grund ihrer direkten Position an einem konjugierten System über eine geringere Nukleophilie verfügen als aliphatische Aminogruppen.

c) Epoxidharze neigen bei der Härtung nur zu einem geringen Volumenverlust („Reaktionsschrumpf“).

d) Reine, nicht dotierte und ausgehärtete Epoxidharze zeigen eine sehr niedrige elektrische Leitfähigkeit. Dies macht sie zu guten Isolatoren.

e) Abhängig vom gewählten Härter sind Epoxidharzpolymere resistent gegen Chemikalien (z. B. Säuren und Basen) und Feuchtigkeit.

f) Die Präsenz vieler polarer Gruppen (Hydroxy- und Etherbindungen) auf festen Oberflächen (z. B. Glas, Metall, Holz) führt zu einer Reaktion mit Epoxidharzen. Dies prädestiniert sie für den Einsatz als Coatings, Verbundwerkstoffen und Klebstoffe, wobei durch chemische Reaktionen der Epoxidgruppen mit Hydroxygruppen der Oberfläche des Einsatzortes besonders belastungsfähige Klebflächen erhalten werden können.

Diese Kombination aus Eigenschaften entsteht hauptsächlich durch den hohen Vernetzungsgrad im ausgehärteten Polymer. Die im Rahmen dieser Arbeit neben der Entflammbarkeit der Kunststoffe untersuchte Materialeigenschaft ist die Glasübergangstemperatur. Auf Grund ihres Einsatzes in der Leiterplattenindustrie müssen Epoxidharzpolymere eine gewisse Wärmebeständigkeit aufweisen, bevor der Eintrag von Wärme zu einem Verlassen des hartelastischen Glaszustandes und somit zum Verlust der Materialeigenschaften führt (sog. „Glasübergangstemperatur“). Gerade der gesetzlich vorgeschriebene Einsatz von bleifreiem Lot⁷¹ in der Leiterplattentechnik startete eine intensive Forschung nach temperaturbeständigeren Thermoplasten, da bleifreie Lote eine wesentlich höhere Verarbeitungstemperatur besitzen. Die erforderlichen Glasübergangstemperaturen sind von vormals >130°C auf >170°C gestiegen.

In Abhängigkeit des Anwendungsgebiets der hergestellten Polymere wird die Art ihrer Polymerisation bezüglich ihrer jeweiligen Anforderungen optimiert.^{5,72,73} So haben sich bestimmte Härter und Härteprozesse durchgesetzt und etabliert. Im

Folgenden werden die wichtigsten Klassen an Härtersystemen, Härteprozeduren und ihre Anwendungsbereiche kurz beschrieben.

a) Neben ihrer Verwendung im Bereich der Hochleistungsanwendungen (Composites) haben multifunktionelle Amine in ihrer Funktion als Härter eine zentrale Bedeutung bei der Herstellung von Gießharzen, Coatings (z. B. Lacken) und Klebstoffen.⁷⁴ Abbildung 2.14 stellt schematisch die Reaktion der aminischen Härtung zwischen einem Diamin und dem Epoxidharzmonomer dar.

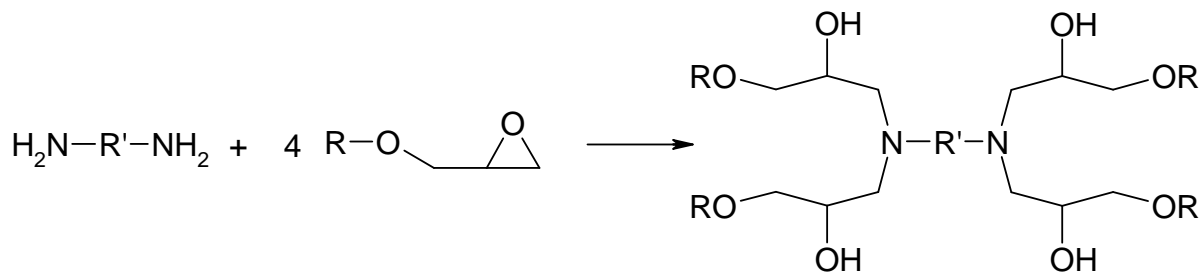


Abbildung 2.14 Schematische Darstellung der aminischen Härtung⁵⁴ (R = organischer Rest des Epoxidharzmonomers, R' = organischer Rest des Härterers)

Die primären Aminogruppen addieren unter Ringöffnung des Epoxids und die gebildeten sekundären Aminogruppen reagieren auf gleiche Weise. So findet sukzessive der Aufbau des polymeren Netzwerkes statt.⁵⁶ Es handelt sich hierbei um eine klassische, stufenweise Polyaddition. Das theoretisch ideale Verhältnis zwischen NH-Einheit und Epoxidgruppe beträgt hierbei unter Ausschluss einer möglichen Homopolymerisation eins zu eins.^{5,75}

Die Eigenschaften und Herstellungswege des Duromers können durch Wahl eines geeigneten Amins dem jeweiligen Einsatzgebiet des Polymers angepasst werden. So zeichnen sich Diethylentriamin und Triethylentetramin dadurch aus, dass sie als Flüssigkeiten mit geringer Viskosität leicht zu verarbeiten sind und bei niedrigen Temperaturen (0 bis 40°C) mit dem Epoxidharzmonomeren reagieren und aushärten. Cycloaliphatische Amine wie Isophorondiamin und Bis(p-aminocyclohexyl)methan (PACM) kommen als Härter in Oberflächenbehandlungen (Coatings) in Verbundstoffen und Klebstoffen zum Einsatz (Abbildung 2.15). Der Einsatz aromatischer Amine ermöglicht das Erreichen hoher Glasübergangstemperaturen (>180°C).

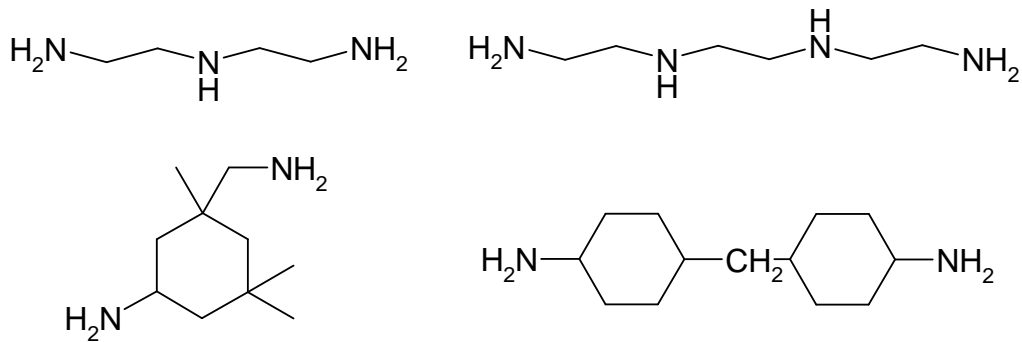


Abbildung 2.15 Diethylentriamin (oben links), Triethylentetramin (oben rechts), Isophorondiamin (unten links) und PACM (unten rechts)

b) Im Gegensatz zur stufenweisen Polyaddition zwischen einem Amin und den Epoxidharzmonomeren besteht das bei der Homopolymerisation gebildete polymere Netzwerk aus Etherbrücken, die sich zwischen einzelnen Epoxidharzmonomeren ausbilden. Es wird in Abhängigkeit vom Reaktionsmechanismus zwischen kationischer und anionischer Homopolymerisation unterschieden. Die anionische Variante wird durch Lewis-Basen, die kationische durch Lewis-Säuren eingeleitet. Typische Lewis-Basen sind Imidazole (Abbildung 2.16).

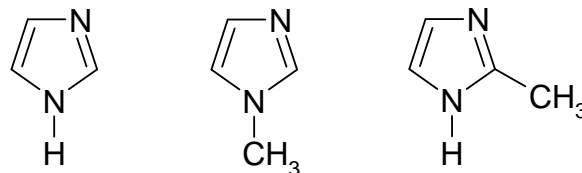


Abbildung 2.16 Initiatoren der anionischen Homopolymerisation: Imidazol (links), 1-Methylimidazol (mittig), 2-Methylimidazol (rechts)

Neben Imidazolen sind auch Koordinationsverbindungen als Initiatoren für die anionische Homopolymerisation beschrieben.⁷⁴⁻⁷⁹

Die Homopolymerisation wird eingeleitet durch Addition zweier Epoxidharzmonomere an ein Imidazolmolekül unter Bildung eines Alkoholats (Abbildung 2.17).

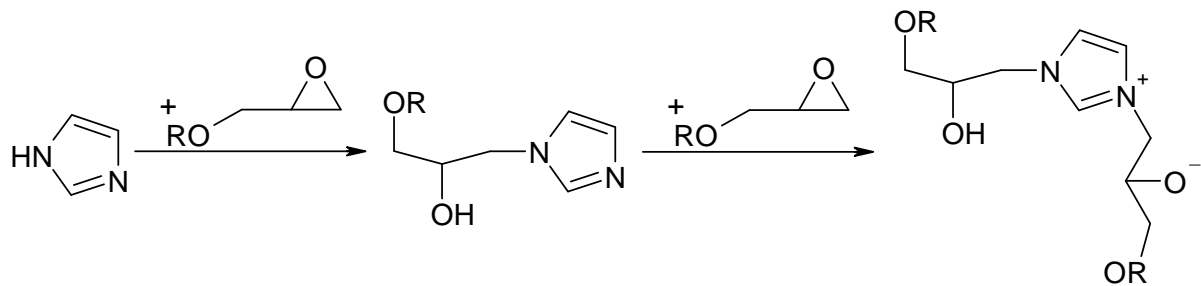


Abbildung 2.17 Bildung des Alkoholats (rechts) durch zweifache Addition eines Epoxidharzmonomers an Imidazol (R = organischer Rest)

Dieses Alkoholat stellt das Kettenstartmolekül für die sich anschließende Homopolymerisation der Epoxidharzmonomere unter Ausbildung eines polymeren Netzwerkes (Abbildung 2.18) dar.⁷⁴

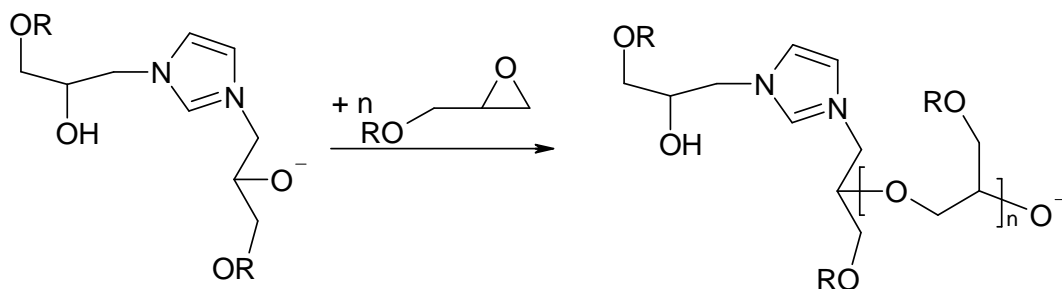


Abbildung 2.18 Mechanismus der anionischen Homopolymerisation (R = organischer Rest)⁷⁴

Der Netzwerkaufbau findet durch Addition von Epoxidharzmonomeren an die Alkoholatgruppe statt.

Bei der kationischen Homopolymerisation findet der Kettenaufbau über eine positiv geladene Spezies statt. Als Initiator werden Lewis-Säuren wie beispielsweise Bortrifluorid verwendet.^{5,82} Das Kettenstartmolekül bildet sich hierbei durch Koordination der Lewissäure an den Sauerstoff der Epoxidgruppe. Diese aktivierte Epoxidgruppe wird im darauf folgenden Schritt durch einen nukleophilen Angriff einer weiteren Oxirangruppe unter Ausbildung einer Etherbrücke geöffnet. Auf diese Weise bildet sich schrittweise ein polymeres Netzwerk aus (Abbildung 2.19).

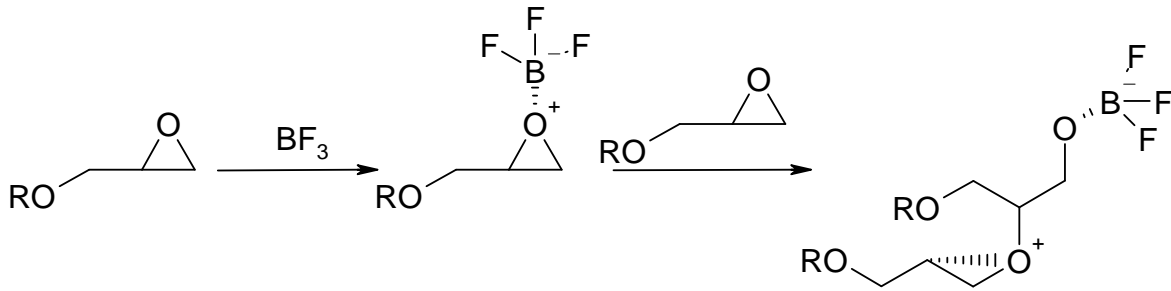


Abbildung 2.19 Mechanismus der kationischen Homopolymerisation (R = organischer Rest)⁵⁹

Aminofunktionalisierte Epoxidharze können nicht eingesetzt werden, da nukleophile Zentren die Reaktion unterbinden.

Ein wichtiges Anwendungsgebiet der kationischen Homopolymerisation ist die Strahlenvernetzung. Hierbei werden zur Initiierung der kationischen Härtingsreaktion von Epoxidharzen photosensitive Verbindungen (Abbildung 2.20) eingesetzt, die bei Einwirkung von Strahlung (UV, Röntgen, e-Beam) in der Lage sind, sog. „Supersäuren“ zu bilden (Abbildung 2.21).^{83,84}

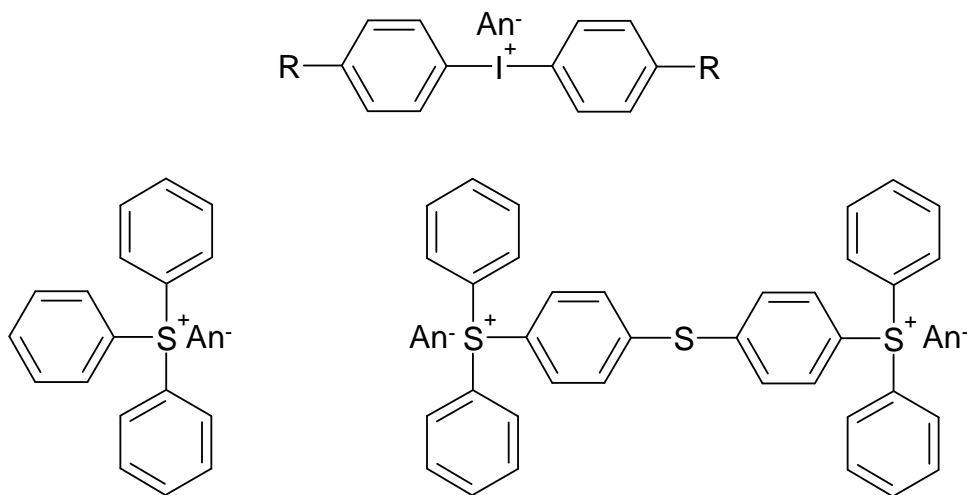


Abbildung 2.20 Photosensitive kationische Initiatoren: Diaryliodonium- (oben) und Triarylsulfoniumsalze (unten) (An^- = Anion)

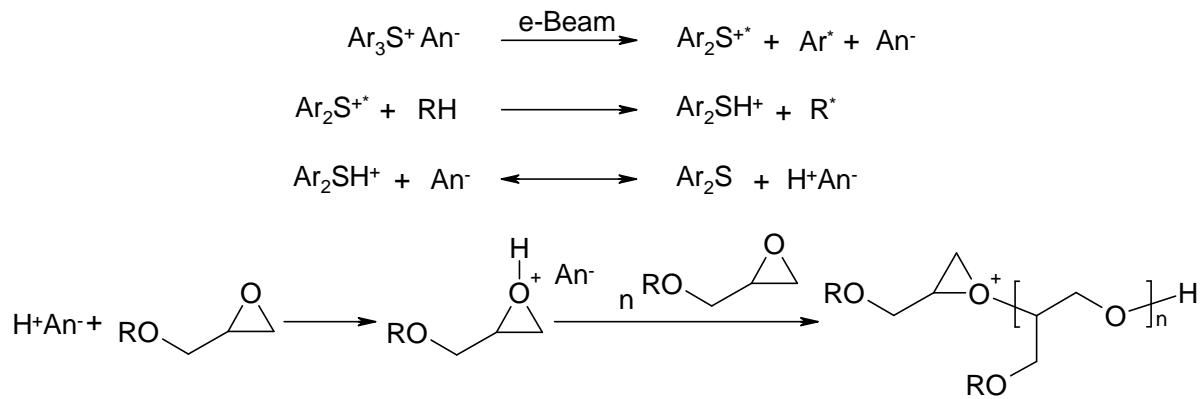


Abbildung 2.21 Kationischer Härtingsmechanismus: Bildung der „Supersäure“ (oben) und anschließende Homopolymerisation (unten) (R = organischer Rest, An^- = Anion, z. B. SbF_6^- , Ar = aromatischer Rest, \bullet = Radikalelektron)

Die Vorteile der kationischen Homopolymerisation durch Bestrahlung gegenüber der klassischen thermischen Härtung sind vielfältig.^{85,86,87} So sind Bauteile bei der Bestrahlung einer wesentlich geringeren thermischen Belastung ausgesetzt. Dies führt zu einer geringeren Eigenspannung und somit zu einem verbesserten Ermüdungsverhalten des Bauteils. Der „Reaktionsschrumpf“ ist bei der durch Strahlung initiierten Härtung ebenfalls geringer.^{88,89} Die sehr kurze Härtungszeit ermöglicht eine signifikante Erhöhung in der Produktionsgeschwindigkeit von Bauteilen, beispielsweise in der Automobilindustrie.⁹⁰⁻⁹³

2.4 Charakterisierung des Brandverhaltens

Um das Brandverhalten von Materialien zu charakterisieren sind verschiedene Tests entwickelt worden. Da das Brandverhalten einer Probe von unzähligen Variablen und Umwelteinflüssen, wie Wärmezufuhr, Brennstoff- und Sauerstoffangebot, Temperatur, abhängt, und der genaue Brandverlauf demnach nicht prognostiziert werden kann, ist allen Tests zu eigen, dass sie durch im Vorfeld klar definierte Versuchsbedingungen und Aufbauten eine immer wieder reproduzierbare Versuchsanordnung garantieren. Bei einem Test können unter anderem vorgegeben sein: Probekörpergeometrie, Ventilation, Wärmeeintrag, Sauerstoffgehalt der Umgebung, Beflammungszeit.

Allgemein lassen sich Flammstutztests unterteilen in „forced“ und „unforced“ Verbrennungen. Im Falle der gezwungenen Verbrennungstests wird der zu testenden Kunststoffprobe unter klar definierten Bedingungen ohne Unterbrechung Energie

zugeführt. Im Gegensatz dazu stehen die ungezwungenen Verbrennungstests. Hier wird der Kunststoffprobe zu Beginn thermische Energie zugeführt und der Verbrennungsvorgang unter klar definierten Bedingungen verfolgt. Tabelle 2.2 können einige Flammstutztests entnommen werden.

„forced“ Verbrennung	„unforced“ Verbrennung
<ul style="list-style-type: none"> • CONE-Calorimetrie^{94,95} • „Glow-Wire“-Test^{96,97,98} • „California“ – Test¹⁰⁰ 	<ul style="list-style-type: none"> • UL94 V-Test⁹¹ • Bestimmung des <i>limiting oxygen index (LOI)</i>^{91,99}

Tabelle 2.2 „Gezwungene“ und „ungezwungene“ Flammstutztests

Die Klassifizierung des Brandverhaltens erfolgt an Hand testspezifischer Normen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich „unforced“ Flammstutztests zur Charakterisierung des Brandverhaltens eingesetzt. Näheres zu ihrer Durchführung kann Kapitel 5.1 entnommen werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

Ein Ziel dieser vorliegenden Arbeit liegt in der Synthese neuer phosphacyclischer Verbindungen, deren kovalent-reaktives oder rein additives Einbringen in ein Polymer (duroplastisches Epoxidharz), und anschließenden Tests auf ihre Flammenschutzwirkung. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Flammenschutztests handelt es sich um den bereits erwähnten und beschriebenen UL94-V-Test sowie die Bestimmung des *limiting oxygen index (LOI)* (Kapitel 2.4 und 5.1). Ebenfalls sollten die erhaltenen Kunststoffe auf ihre Härtings- und Materialeigenschaften mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht werden. Entscheidende letztere Größe ist hierbei die zu bestimmende Glasübergangstemperatur.

Hierzu wurden mehrer Wege beschritten:

- Synthese neuer, phosphacyclischer, dem DOPO analoge Verbindungen, deren Derivatisierung und reaktiv-kovalentes Einbringen in ein Epoxidharz. Die erhaltenen Kunststoffproben werden auf ihre Entflammbarkeit getestet und mit Proben verglichen, die mit dem kommerziell verfügbaren DOPO und alternativen, nicht-phosphacyclischen Phosphorverbindungen flammgeschützt sind (Kapitel 3.1.1);
- Synthese DOPO- und DPPO-basierender, oligomerer Derivate und deren Einsatz als rein additives Flammenschutzmittel in Epoxidharzen. Weiterhin ein Vergleich dieser Additive mit alternativen Phosphorverbindungen auf ihre Flammschutzeffizienz in Epoxidharzen (Kapitel 3.1.2).

Des Weiteren wurden Untersuchungen zur Wirkweise phosphacyclischer Flammenschutzmittel in Epoxidharzen durchgeführt. Ziel war die Erlangung eines tieferen Verständnisses ihrer Flammschutzmechanismen (Kapitel 3.2)

Ein abschließendes Ziel dieser vorliegenden Arbeit war die Synthese neuer DOPO-haltiger Flammschutzderivate und die Erforschung neuer Derivatisierungsmöglichkeiten von DOPO und DPPO in der organischen Synthese (Kapitel 3.3).

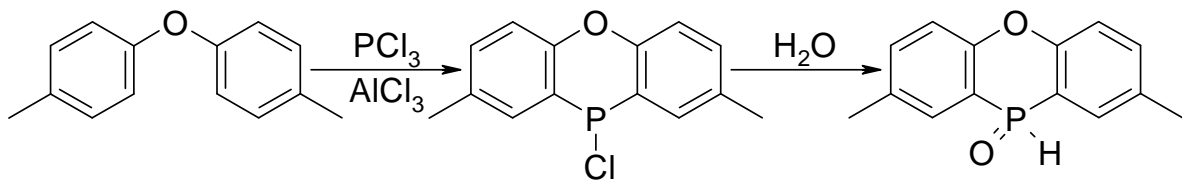
3.1 Neue phosphacyclische Flammenschutzmittel

3.1.1 DOPO-analoga, phosphacyclische und alternative Verbindungen als reaktive Flammenschutzmittel für Epoxidharze

3.1.1.1 Synthese monofunktionaler phosphacyclischer Verbindungen

Unter monofunktionalen reaktiven Additiven werden Verbindungen verstanden, die bei ihrem Einbringen in das Epoxidharz über nur eine funktionelle Gruppe verfügen, welche in der Lage ist mit den Oxirangruppen der Harzes zu reagieren. Die kovalente Anbindung erfolgt durch eine Addition einer funktionellen Gruppe an die Epoxidgruppe bei gleichzeitiger Ringöffnung.

2,8-Dimethyl-phenoxaphosphin-10-oxid **1** (DPPO) kann in einer zweistufigen Synthese ausgehend von *para*-Ditolylether durch Umsetzung mit PCl_3 in Gegenwart von wasserfreiem AlCl_3 und anschließender Reaktion mit Wasser erhalten werden (Schema 3.1).¹⁰¹



Schema 3.1 Synthese von DPPO (**1**)

DPPO wird hierbei in einer Ausbeute von bis zu 91%, bezogen auf den eingesetzten *para*-Ditolylether, erhalten. Dieses Phosphinoxid ist in seiner Grundstruktur, bestehend aus oppositionell verknüpften, sechsgliedrigen Ringen, dem Anthracen ähnlich (Abbildung 3.1), wogegen der cyclische Phosphinsäureester DOPO (Abbildung 1.3) ein dem Phenanthren ähnliches Grundgerüst besitzt.

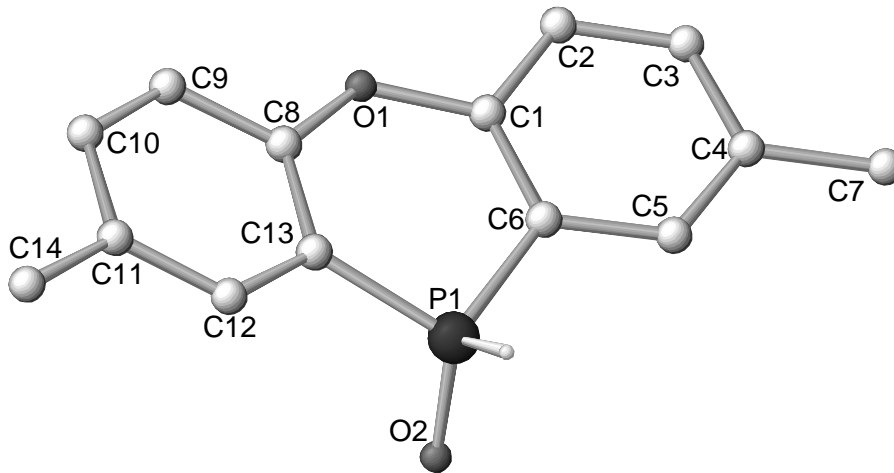
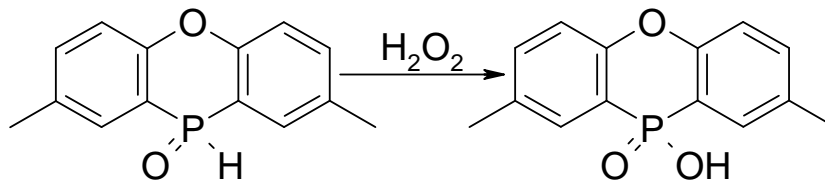


Abbildung 3.1 Struktur von DPPO (1): ausgewählte Bindungslängen [pm]: C7-C4-C5, 121.6; O2-P1-C6, 115.8; P1-C13-C8, 121.4; C8-O1-C1, 121.8; C6-C1-C2, 120.4; C6-C1-O1, 124.8; ausgewählte Bindungswinkel [°]: C7-C4, 150.5; C4-C5, 138.6; C6-P1, 178.4; P1-O2, 148.9; O1-C1, 138.0; C1-C6, 138.6; C2-C1, 139.4

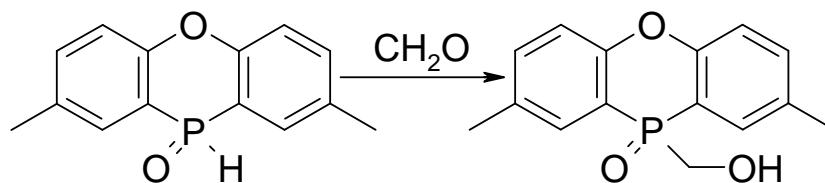
Die DSC-Analyse der Reinsubstanz ergibt einen Schmelzpunkt von 155°C und eine Zersetzungstemperatur von 295°C. Der Phosphorgehalt dieser Verbindung liegt bei 12.7% und mit der P-H-Bindung steht sowohl die Möglichkeit zur kovalenten Verknüpfung mit einem Epoxidharzmonomer offen, wie auch mehrere Derivatisierungsmöglichkeiten durch sich anschließende Syntheseschritte. Eine dieser Möglichkeiten liegt in der Oxidation des Phosphorzentrums. Die Oxidation von DPPO zum 2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-ol (**2**) (DPPO-OH) erfolgt unter Einsatz von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel in Ethanol (Schema 3.2).¹⁰¹



Schema 3.2 Synthese von DPPO-OH (**2**)

Das DPPO-OH wird hierbei in einer Ausbeute von 77% erhalten und besitzt auf Grund seines höheren molekularen Gewichtes im Vergleich zu DPPO einen etwas niedrigeren Phosphorgehalt von 11.9%. Die Zersetzungstemperatur beträgt 245°C. Das reaktive Zentrum bei der Umsetzung mit Epoxidharzen ist die OH-Gruppe am Phosphoratom.

Des Weiteren kann durch Addition von Formaldehyd an die P-H-Bindung des DPPO (Schema 3.3) ein weiteres Derivat erhalten werden: das (2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-methanol **3** (DPPO-Form) (Abbildung 3.3).¹⁰¹



Schema 3.3 Synthese von DPPO-Form (**3**)

Das, in einer Ausbeute von 82% bezogen auf das eingesetzte DPPO, erhaltene DPPO-Form stellt ein Derivat des DPPO dar, welches als potentielle, reaktive Ankerstelle zum Epoxidharz eine Methylolgruppe besitzt. Das DPPO-Form besitzt einen Phosphorgehalt von 11.3%, und seine Zersetzung setzt bereits bei 180°C unter Eliminierung von Formaldehyd ein.

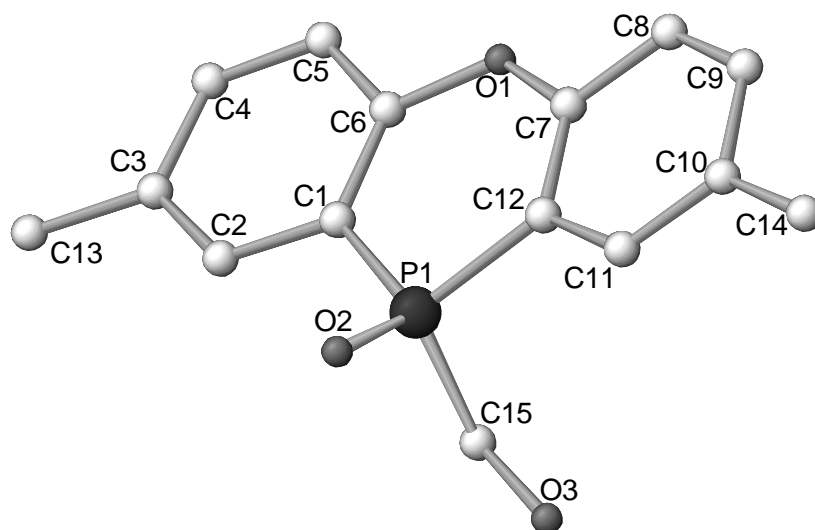
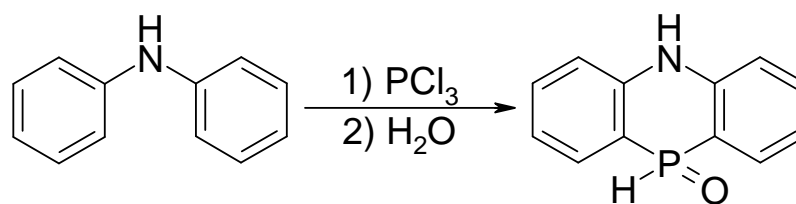


Abbildung 3.2 Struktur von DPPO-Form (**3**): ausgewählte Bindungslängen [pm]: O2-P1, 149.0; P1-C15, 181.1; C15-O3, 141.5; P1-C1, 177.4; C13-C3, 149.9; C1-C6, 139.3; C6-O1, 137.6; ausgewählte Bindungswinkel [°]: O2-P1-C15, 112.7; P1-C15-O3, 108.7; C15-P1-C1, 107.1; O2-P1-C1, 114.5; P1-C1-C6, 122.2; O1-C6-C1, 125.2; C1-C6-C5, 120.3

Eine weitere phosphacyclische Substanz ist das 5,10-Dihydro-phenophosphazin-10-oxid **4** (DPPA) (Schema 3.4).¹⁰²



Schema 3.4 Synthese von DPPA (4)

DPPA wird durch Umsetzung von Diphenylamin mit PCl_3 bei erhöhten Temperaturen (bis 220°C) und anschließender Umsetzung mit Wasser in DMSO in mäßigen Ausbeuten (66%, Reinheit $>90\%$) erhalten. Es ist wie das DPPO in seiner Grundstruktur dem Anthracen ähnlich und trägt im Gegensatz zu DPPO eine zusätzliche Aminofunktionalität im zentralen Ring (Abbildung 3.3). Sein Schmelzpunkt konnte bei 215°C bestimmt werden, und die Zersetzung setzt bei 297°C ein. Auf Grund seiner schlechten Löslichkeit in nahezu allen üblichen organischen Lösungsmitteln wurde von weiteren Versuchen der Derivatisierung dieses Grundkörpers abgesehen.

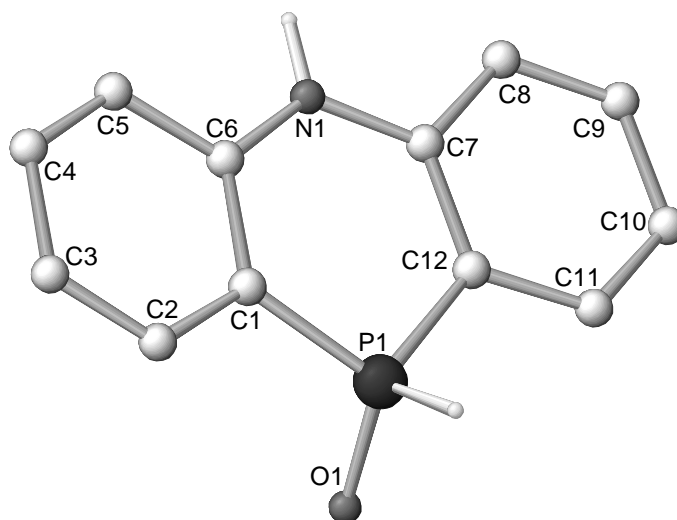
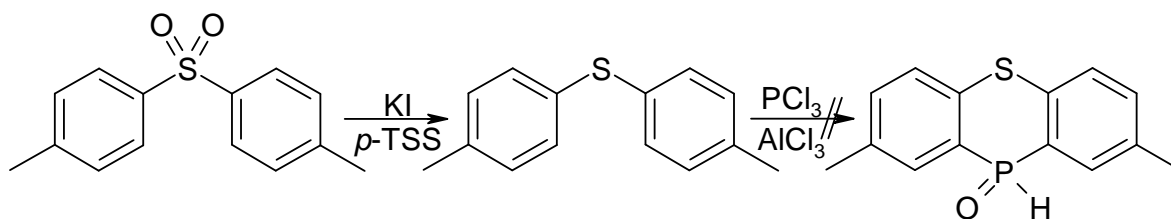


Abbildung 3.3 Struktur von DPPA (4): ausgewählte Bindungslängen [pm]: O1-P1, 149.1; P1-C1, 176.5; C1-C6, 140.6; C1-C2, 141.2; N1-C6, 137.5; ausgewählte Bindungswinkel [°]: O1-P1-C1, 115.6; P1-C1-C6, 121.6; C2-C1-C6, 118.9; C1-C6-N1, 123.1; C1-P1-C12, 103.3

Bedingt durch die Präsenz sowohl einer P-H-Gruppe als auch einer Aminofunktionalität kann DPPA als bifunktionelle Verbindung aufgefasst werden.

Dies ist abhängig von den jeweiligen Reaktionsbedingungen, die bei Verarbeitung dieser Substanz mit den Epoxidharzen vorherrschen.

Die Synthese eines DPPO-analogen Schwefelderivates in einer Zweistufensynthese ausgehend von Di-*p*-tolylsulfoxid zu Di-*p*-tolylsulfid **5** und einer folgenden Umsetzung mit PCl_3 in Gegenwart von Aluminiumchlorid war nicht möglich (Reaktionsschema 3.1).

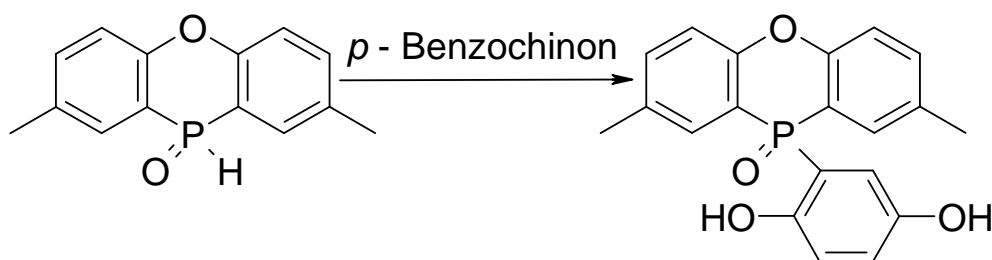


Reaktionsschema 3.1 Mislungene Synthese eines DPPO-Schwefelanalogs

3.1.1.2 Synthese bifunktioneller DPPO-Derivate

Neben den monofunktionellen phosphacyclischen Substanzen wurden auch bifunktionelle Derivate des DPPO synthetisiert. Unter bifunktionellen Derivaten werden Verbindungen verstanden, welche zwei Reaktionszentren für Umsetzungen mit den Epoxidharzmonomeren besitzen.

Die Reaktion der P-H-Bindung des DPPO an *p*-Benzochinon in einer der Michael-Addition ähnlichen Reaktion erfolgt bereitwillig bei 80 bis 100°C (Schema 3.5).



Schema 3.5 Synthese von DPPO-HQ (**6**)

2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-benzen-1,4-diol (DPPO-HQ) **6** wird in Ausbeuten von bis zu 70% erhalten. Es stellt mit seinen beiden Hydroxylgruppen ein bifunktionelles Derivat dar (Abbildung 3.4, links). In diesem Strukturmerkmal gleicht es dem kommerziell verfügbaren 2-(10-Oxo-10H-9-oxa-10 λ^5 -

phosphaphenanthren-10-yl)-benzen-1,4-diol (DOPO-HQ) (Abbildung 3.4, rechts, Phosphorgehalt: 9.5%). DPPO-HQ besitzt einen Phosphorgehalt von 8.8%.

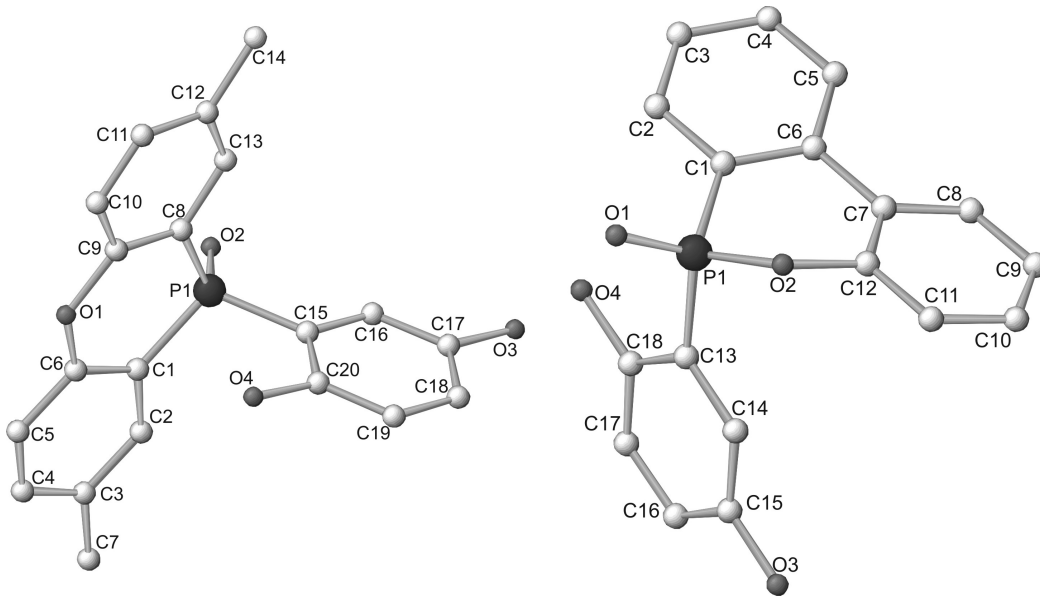
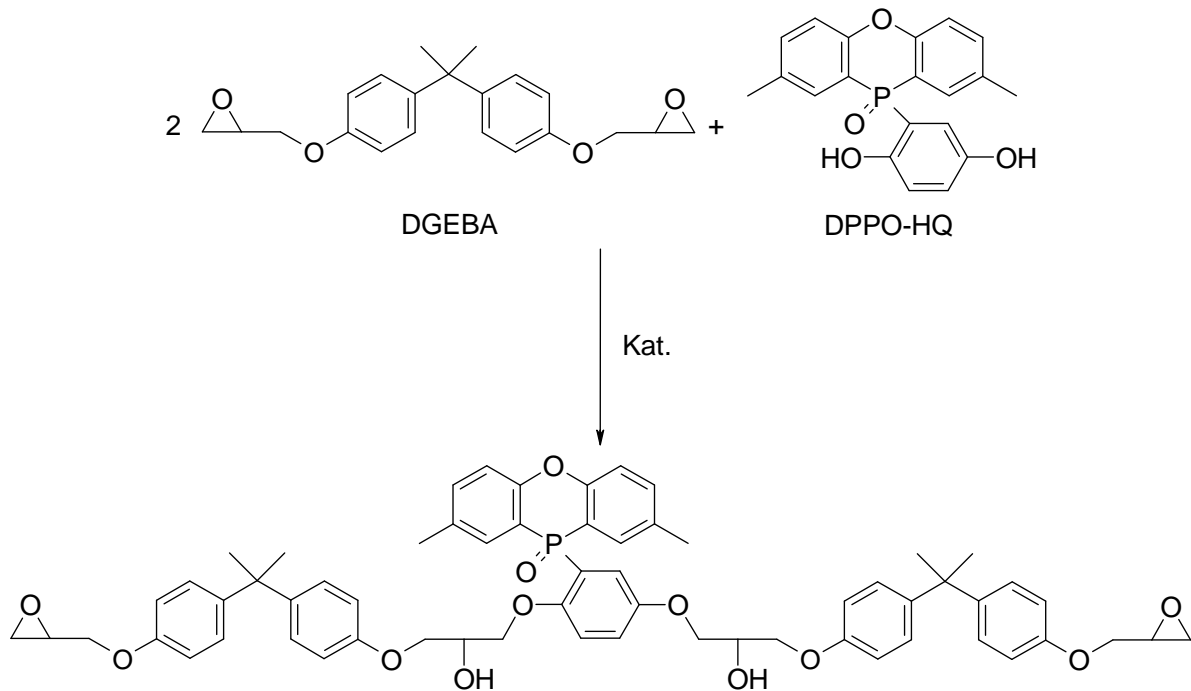


Abbildung 3.4 Struktur von DPPO-HQ (**6**) (links: ausgewählte Bindungslängen [pm]: O4-C20, 136.3; C20-C19, 139.0; C17-O3, 137.2; P1-C15, 179.2; O2-P1, 150.9; C1-P1, 177.6; O1-C6, 137.1; C6-C1, 139.7; ausgewählte Bindungswinkel [°]: C16-C17-O3, 123.1; C15-C20-O4, 117.7; C15-P1-O2, 110.1; C1-P1-C15, 108.4; P1-C1-C2, 119.6; O1-C6-C1, 125.2) und DOPO-HQ (rechts: ausgewählte Bindungslängen [pm]: O1-P1, 147.3; P1-C13, 179.5; P1-O2, 160.0; C12-O2, 140.6; P1-C1, 177.2; C1-C6, 140.6; C13-C14, 139.6; C15-O3, 138.1; C18-O4, 136.6; ausgewählte Bindungswinkel [°]: C13-P1-O1, 113.0; P1-O2-C12, 119.4; C13-P1-O2, 103.6; C13-C14-C15, 120.7; P1-C1-C6, 119.0; C6-C1-C2, 120.4, siehe auch Kapitel 6, Abschnitt 6.2.17)

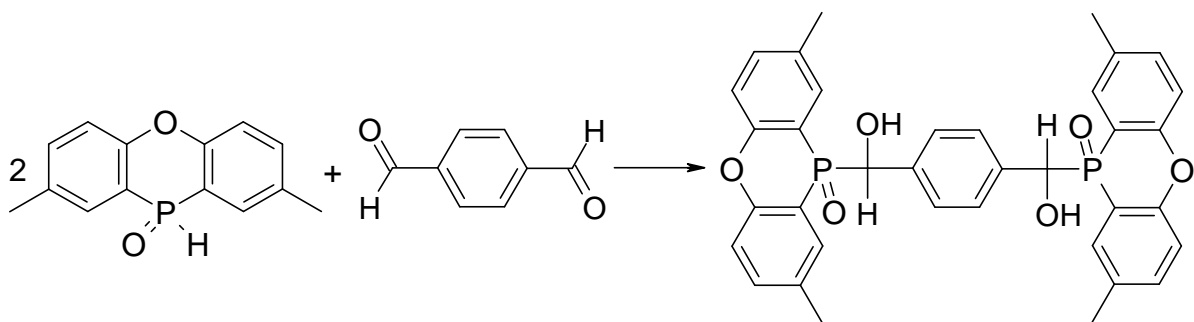
Die Präsenz zweier reaktiver Gruppen im Molekül hat zur Folge, dass es im Gegensatz zu seinen monofunktionellen Pendants bei Umsetzungen mit Epoxidharzen nicht zu einem Verbrauch von Epoxidgruppen bei gleichzeitig unterlassener Bildung eines höhermolekularen bifunktionellen Epoxidharzmonomeres kommt, das an der Ausbildung eines polymeren Netzwerkes teilnehmen kann. Vor allem bei Verwendung von reaktiven Komponenten in bifunktionellen Epoxidharzen, wie DGEBA, ist dies von entscheidender Bedeutung. Die stöchiometrische Addition einer monofunktionellen reaktiven Spezies an eine Epoxidgruppe des DGEBA führt zu einem Epoxidharzmonomer, welches nicht mehr in der Lage ist, quervernetzen. Eine niedrigere Netzwerkdicke führt allerdings zu einer unerwünschten Beeinträchtigung der Materialeigenschaften der Duomere (mangelnde Härte, niedrige Glasübergangstemperaturen). Dies kann durch den

Einsatz bifunktionaler Moleküle vermindert werden. Die Reaktion einer bifunktionalen Verbindung mit zwei Molekülen DGEBA führt formal zu einem neuen bifunktionalen Epoxidharzmonomer, welches sich am Aufbau eines polymeren Netzwerkes beteiligen kann (Schema 3.6).



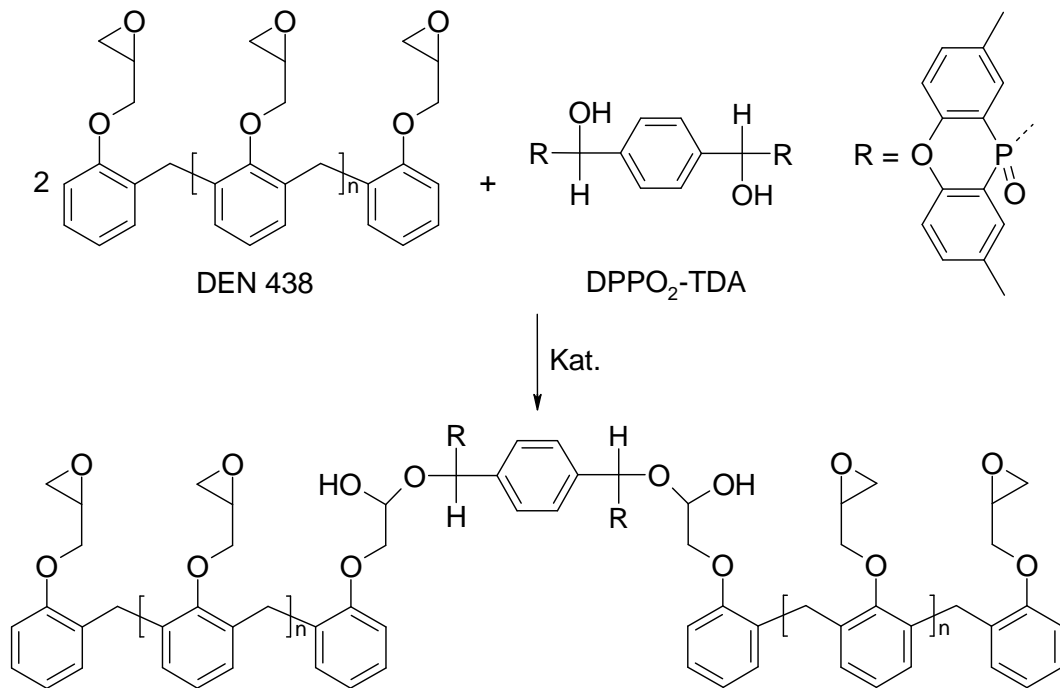
Schema 3.6 Bildung eines zur Netzwerkentwicklung fähigen Epoxidharzmonomers aus 2 Molekülen DGEBA und DPPO-HQ (Kat.: Triethanolamin)

Eine weitere Möglichkeit ein bifunktionelles Derivat auf DPPO-Basis zu erhalten stellt die Umsetzung von 2 Teilen DPPO mit Terephthaldialdehyd (TDA) dar (Schema 3.7).¹⁰³



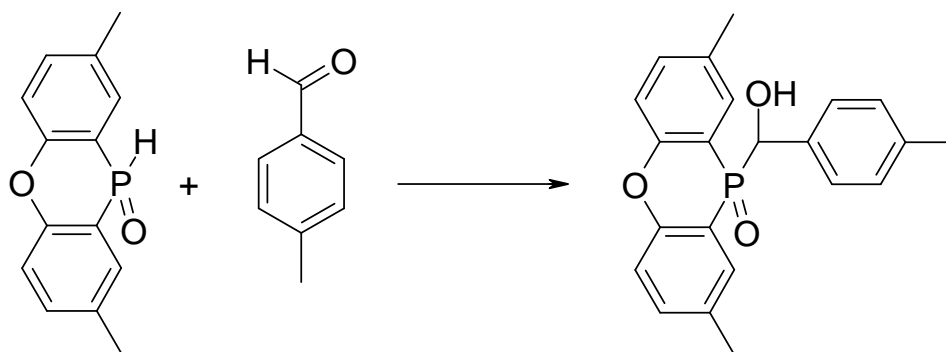
Schema 3.7 Synthese von (2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-{4 - [(2,8 - dimethyl - 10 - oxo - 10H - 10 λ^5 - phenoxaphosphin - 10 - yl) - hydroxymethyl]phenyl}-methanol (DPPO₂-TDA) (7)

Es wird in einer Ausbeute von 89% erhalten und besitzt einen Phosphorgehalt von 10.0%. Das DPPO₂-TDA stellt mit seinen zwei Hydroxylgruppen, welche durch Addition der P-H-Bindungen an die Carbonylgruppen gebildet werden, zwei Reaktionszentren zur Verfügung, und führt somit bei Reaktion mit Epoxidharzmonomeren zu einer geringeren Beeinträchtigung des letztendlich gebildeten Netzwerkes (Schema 3.8).



Schema 3.8 Einbindung von DPPO₂-TDA in DEN 438 ($n = 1.6$), (Kat.: Triethanolamin)¹⁰³

Bei der massenspektrometrischen Untersuchung dieser Substanz stellte sich heraus, dass der Molpeak nicht beobachtet wurde. Anstatt des erwarteten Fragmentierungsmusters können nur die Edukte (TDA und DPPO) detektiert werden. Somit wurde ein alternativer Weg zur erweiterten analytischen Erfassung und Strukturaufklärung gewählt. Da DPPO₂-TDA aus keinerlei Lösungsmittel in kristalliner Form erhalten werden konnte, wurde eine Vergleichssubstanz synthetisiert. Hierzu wurde das Addukt aus DPPO und Tolylaldehyd (TA), das DPPO-TA (**8**), dargestellt (Schema 3.9) und röntgendiffraktometrisch erfasst (Abbildung 3.5).



Schema 3.9 Synthese von DPPO-TA (**8**)

Die benötigten Kristalle des DPPO-TA konnten aus einer Lösungsmittelmischung von Wasser in DMSO erhalten werden.

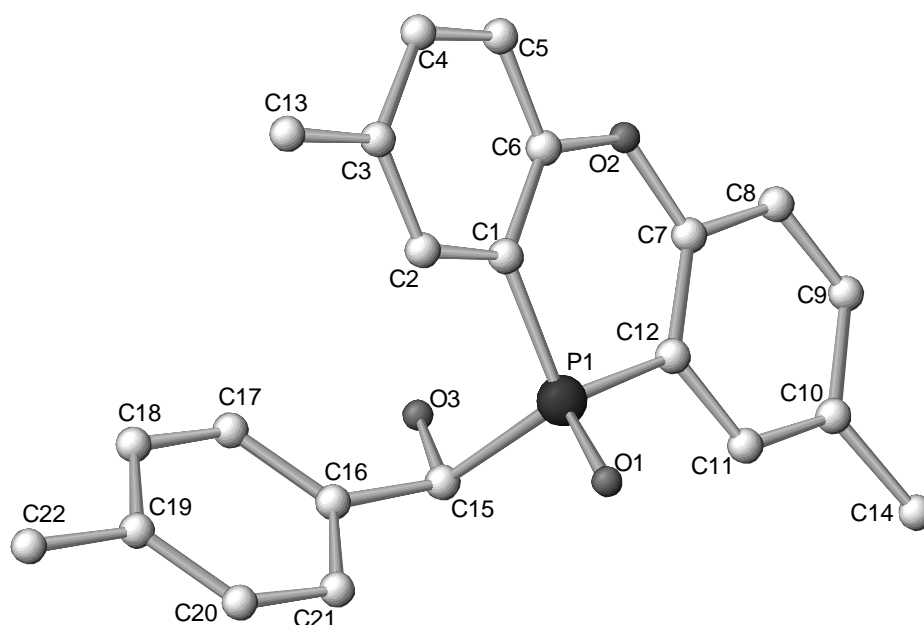


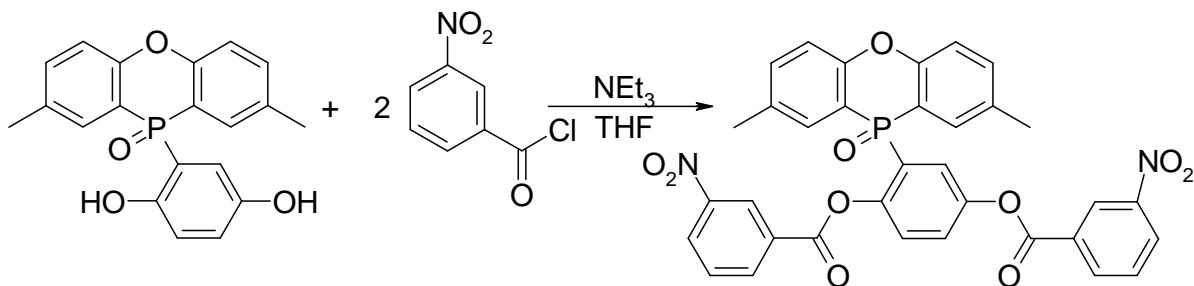
Abbildung 3.5 Struktur von DPPO-TA (**8**); ausgewählte Bindungslängen [pm]: O3-C15, 141.3; C15-C16, 151.7; C16-C21, 139.3; C19-C22, 151.6; P1-O1, 149.5; C15-P1, 183.3; C1-P1, 178.3; O2-C6, 137.2; C6-C1, 138.6; C1-C2; 140.6; ausgewählte Bindungswinkel [°]: O3-C15-P1, 107.4; C16-C15-O3, 114.7; C17-C16-C21, 118.5; C15-P1-O1, 108.3; C1-P1-C12, 101.6; O2-C6-C1, 125.8; C1-C2-C3, 121.7

Die Bindungsverhältnisse können nun durch Vergleich der ^{31}P -NMR-Signale geklärt werden. Für beide Verbindungen wird ein einziges Resonanzsignal bei 9.7 ppm gefunden. Somit ist bewiesen, dass es sich bei DPPO₂-TDA um die gesuchte bifunktionelle Verbindung handelt, welche allerdings unter den Messbedingungen der EI-Massenspektrometrie nicht stabil ist.

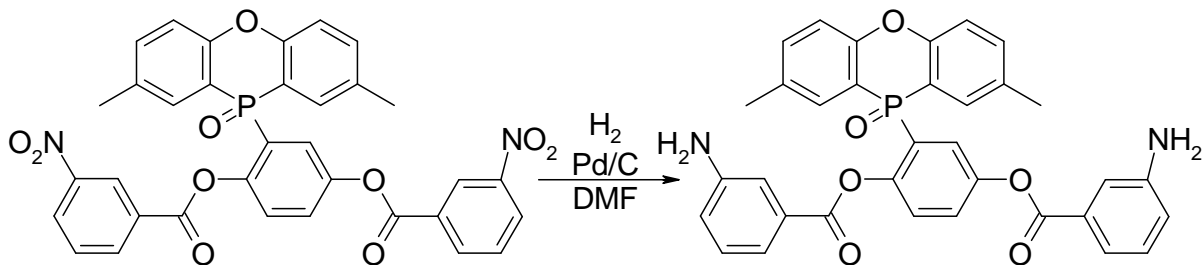
3.1.1.3 Darstellung eines aminischen Härters auf DPPO-HQ-Basis (**10**)

Eine weitere Möglichkeit eine phosphacyclische Verbindung in ein Epoxidharz einzubringen, liegt im Einsatz eines Härters, welcher bereits die phosphorhaltige Verbindung in sich trägt.

Die Synthese eines solchen Härters **10** gelingt erfolgreich in zwei Stufen ausgehend vom DPPO-HQ. Hierzu wird zuerst das DPPO-HQ an beiden Hydroxylgruppen mit *meta*-Nitrobenzoesäurechlorid zu **9** verestert (Schema 3.10, Abbildung 3.6), und in einem darauf folgenden Schritt werden die Nitrogruppen hydriert (Schema 3.11, Abbildung 3.7).



Schema 3.10 Veresterung von DPPO-HQ mit *meta*-Nitrobenzoesäurechlorid zu **9**



Schema 3.11 Hydrierung zum diaminischen Härter **10**

Die so erhaltene Verbindung enthält 5.2% Phosphor, und kann wie alle üblichen diaminischen Härter mit Epoxidharzen auspolymerisieren.

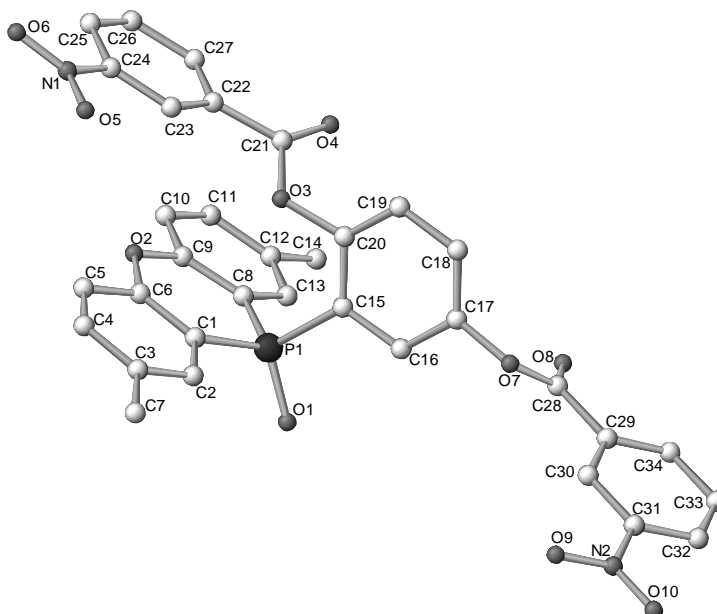


Abbildung 3.6 Struktur von **9**: ausgewählte Bindungslängen [pm]: O1-P1, 149.0; P1-C8, 176.3; P1-C15, 180.3; C15-C20, 140.5; C17-O7, 139.9; O7-C28, 134.9; C28-O8, 117.4; N2-C31, 146.2; N2-O9, 122.1; C20-O3, 141.0; C21-O4, 119.1; C21-C22, 150.4; ausgewählte Bindungswinkel [°]: O6-N1-O5, 123.8; C22-C21-O4, 125.9; C21-O3-C20, 117.5; C20-C15-P1, 123.7; O1-P1-C15, 108.2; P1-C1-C2, 119.3; C15-C16-C17, 118.9; C1-C2-C3, 121.4; C6-O2-C9, 122.1.

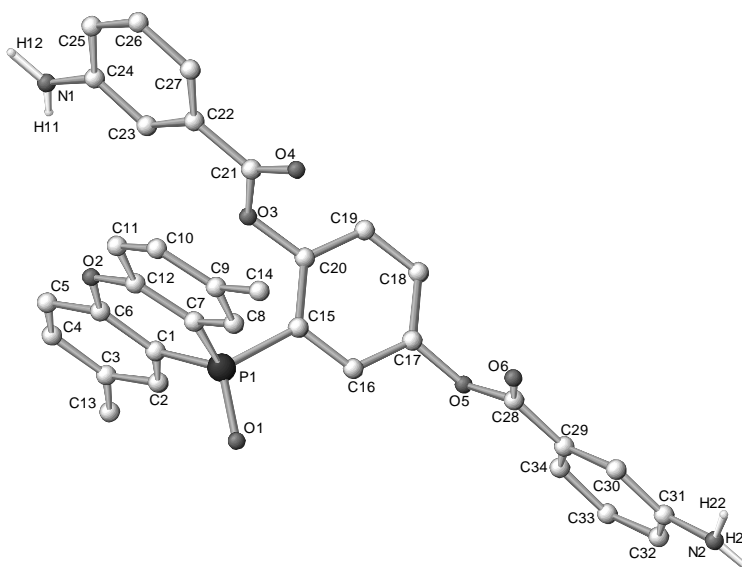
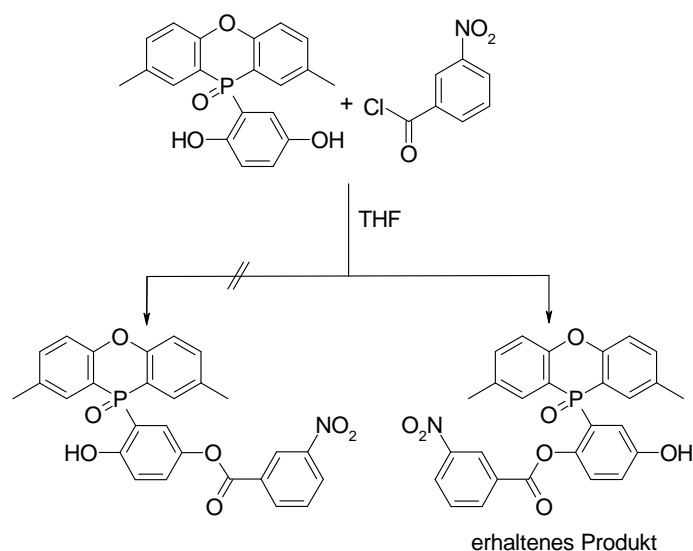


Abbildung 3.7 Struktur des diaminische Härter **10**: ausgewählte Bindungslängen [pm]: H11-N1, 77.4; N1-C24, 138.2; C22-C21, 147.7; C21-O3, 138.7; O3-C20, 139.3; C17-O5, 140.2; C15-P1, 181.2; P1-O1, 148.7; P1-C1, 177.3; C1-C2, 140.0; C2-C3, 138.8; C3-C13, 152.3; ausgewählte Bindungswinkel [°]: P1-C15-C7, 35.7; P1-C1-C6, 122.5; C6-O2-C12, 122.8; C1-C2-C3, 122.1; P1-C15-C16, 118.0; C16-C17-O5, 118.1; O5-C28-O6, 121.2; C28-C29-C34, 122.0; N2-C31-C32, 120.1.

Von entscheidender Bedeutung bei der Synthese der Dinitroverbindung **9** ist das ausreichende Zugewesen von Base, hier Triethylamin. Bei mangelnder Basenkonzentration oder vollkommener Abwesenheit stoppt die Veresterung auf der Stufe der einfachen Umsetzung (Schema 3.12), und es wird in einer Ausbeute von 68% die in *ortho*-Position stehende Hydroxylgruppe verestert (Abbildung 3.8).



Schema 3.12 Synthese des erhaltenen Monoesters **11**

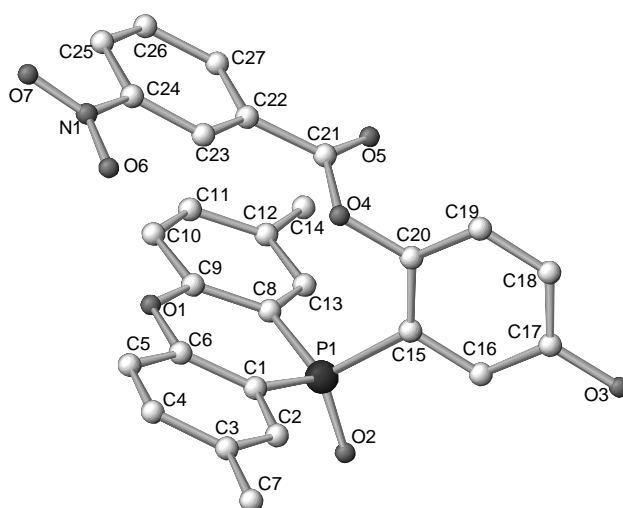
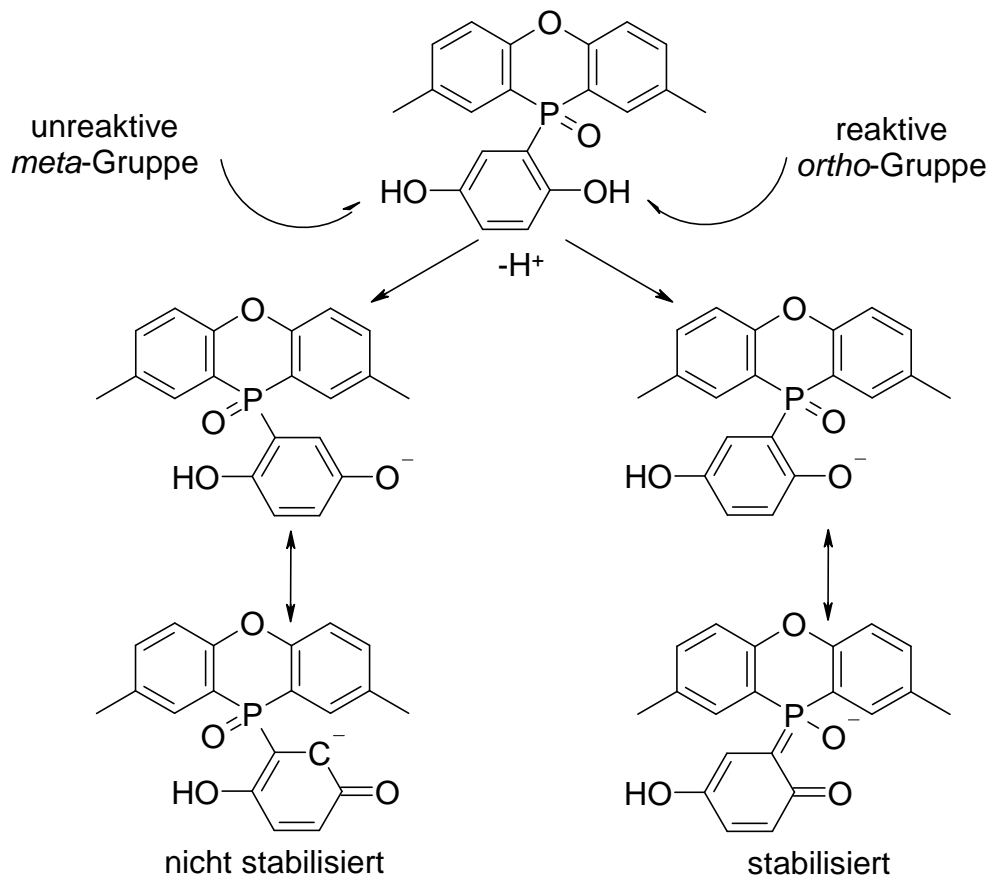


Abbildung 3.8 Struktur des erhaltenen Nitro-Monoesters **11**; ausgewählte Bindungslängen [pm]: P1-C15, 180.0; C15-C20, 138.6; C17-O3, 136.2; C20-O4, 141.3; P1-C8, 176.6; P1-O2, 149.0; C8-C13, 140.6; C21-O4, 136.8; C21-O5, 120.0; C21-C22, 148.6; C21-O5, 120.0; C22-C23, 139.1; C17-O3, 136.2; ausgewählte Bindungswinkel [°]: C22-C21-O5, 125.1; C22-C21-O4, 111.1; O4-C20-C15, 118.8; C20-C15-P1, 124.2; C1-P1-O2, 114.8; C1-C2-C3, 122.5; O7-N1-C24, 118.5; ausgewählte Torsionswinkel [°]: P1-C15-C20-O4, -1.2; C23-C22-C21-O4, 9.1; C1-P1-C15-C20, -57.9

Die Ursache für diese selektive Veresterung in Abwesenheit ausreichender Basenmenge könnte in den induktiven und mesomeren Einflüssen des P=O-Substituenten zu finden sein. Dieser übt sowohl einen –M- als auch einen –I-Effekt aus und erhöht somit die Acidität der OH-Gruppe in *ortho*-Position der P=O-Gruppe gegenüber der OH-Gruppe in *meta*-Position (Schema 3.13).



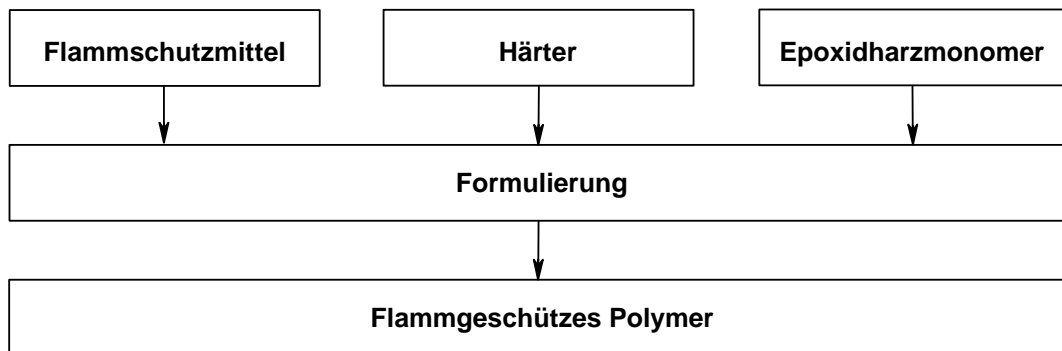
Schema 3.13 Substituenteneffekt der P=O-Gruppe auf die verschiedenen Hydroxygruppen

Dies führt zu einer gesteigerten Reaktivität der *ortho*-OH-Funktionalität gegenüber der elektrophilen Säurechloridfunktion der Nitroverbindung und es kommt zur Bildung des Produktes **11**. Durch Bereitstellen eines ausreichend basischen Reaktionsmediums kann die Bildung des Monoesters **11** verhindert werden.

3.1.1.4 Präformulierung von Epoxidharzen

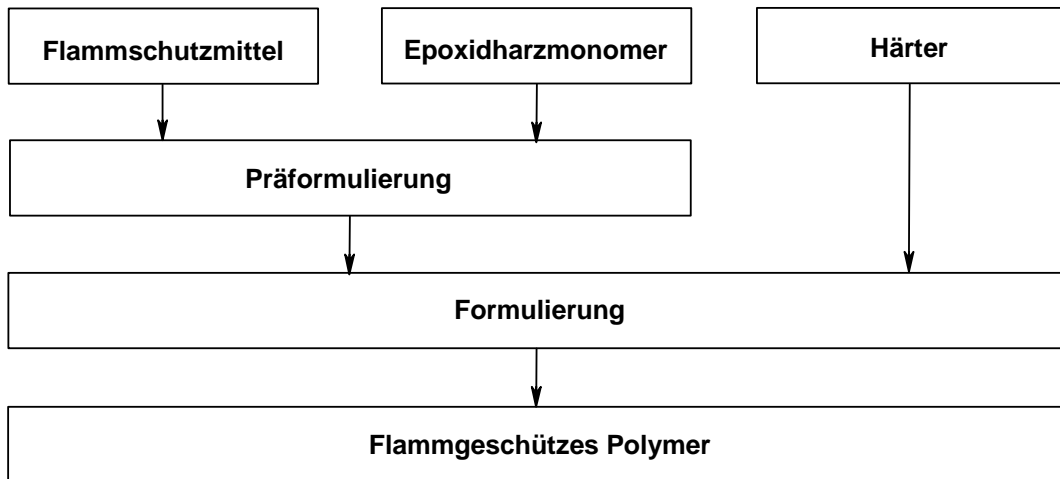
Die unter 3.1.1.1 und 3.1.1.2 dargestellten Verbindungen wurden reaktiv in duroplastische Polymere eingebracht. Als eingesetzte Kunststoffe kamen im Rahmen

dieser Arbeit Epoxidharze zum Einsatz. Das reaktive Einbringen, welches zu einer kovalenten Verknüpfung zwischen dem Polymer und der Testsubstanz führt, wurde in Form einer in der Technik üblichen Präformulierungsreaktion durchgeführt. Der Begriff „Präformulierung“ leitet sich hierbei vom typischen Vorgehen in der Epoxidharzchemie ab. Dieses Vorgehen zur Anfertigung duromerer, mit nicht-reaktiven Flammenschutzmitteln ausgestatteter Kunststoffe liegt in der Vermischung von Epoxidharzmonomeren, Härtern, Beschleunigern und gegebenenfalls Additiven oder Modifiern, wie z. B. Elastizitätsmodifiern oder Flammenschutzmitteln. Die erhaltene Mischung wird als „Formulierung“ bezeichnet. Im darauf folgenden Schritt wird mit einem entsprechenden Temperaturprogramm der Kunststoff gehärtet (Schema 3.14).



Schema 3.14 Übliches Vorgehen zur Anfertigung flammgeschützter Epoxidharze mit nicht-reaktiven Additiven

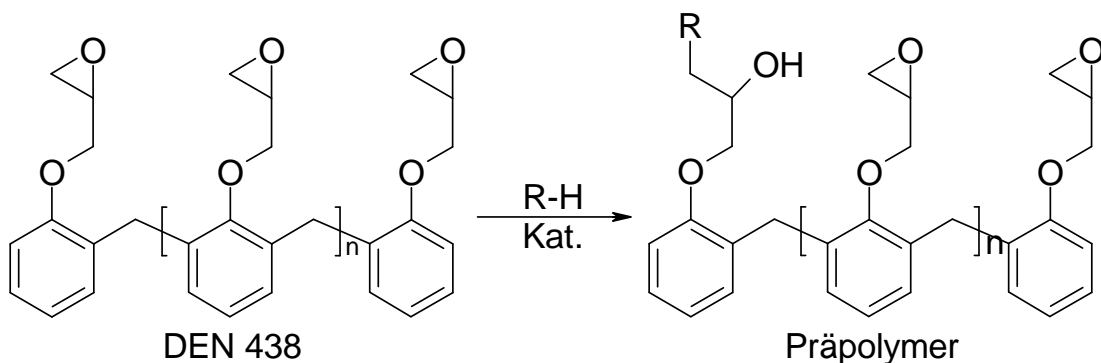
Die unter 3.1.1.1 und 3.1.1.2 aufgeführten mono- und bifunktionalen Substanzen enthalten mindestens ein reaktives Zentrum, das mit den Oxirangruppen der Epoxidharzmonomere reagieren kann. Dies macht man sich bei der Präformulierung zu Nutze. Das Epoxidharz wird vor Zugabe des Härters und/oder Beschleunigers, d. h. vor der eigentlichen Formulierung, mit der zu testenden Substanz zur Reaktion gebracht. Hierbei dienen Lewis-Basen, wie etwa Triethanolamin oder Triphenylphosphin, als Katalysatoren. Es wird die sog. „Präformulierung“ erhalten, welche in einem darauf folgenden Arbeitsschritt mit dem Härter vermischt und zum fertigen Duromer ausgehärtet wird (Schema 3.15).



Schema 3.15 Übliches Vorgehen zur Anfertigung von mit reaktiven Substanzen flammgeschützten Epoxidharzen

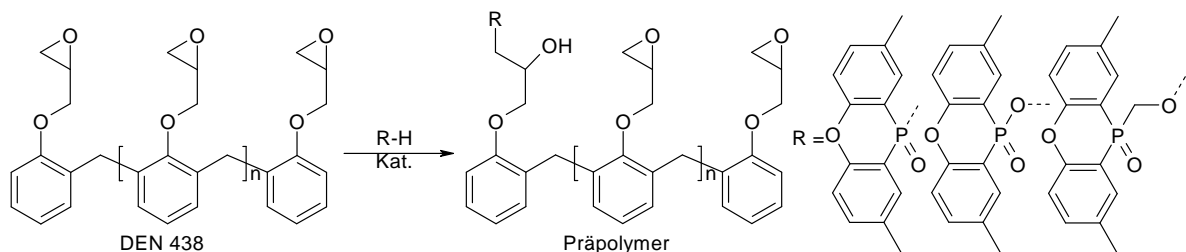
Das erhaltene Addukt aus reaktiv-angebundener Substanz und Epoxidharzkomponente wird als „Präpolymer“ bezeichnet. Mit dem kovalenten Anbinden ist der Vorteil verknüpft, dass ein Entweichen der eingebrachten Substanzen nahezu unmöglich wird. Als Nachteil ist der zusätzliche Arbeitsschritt zu nennen, der zur Anfertigung der Präformulierung, im Gegensatz zum rein additiven Vorgehen, nötig wird.

Als Epoxidharzkomponenten wurden im Rahmen dieser Arbeit größtenteils DEN 438 (Novolak-Harz) und DER 331 (DGEBA) der Firma DOW gewählt. DEN 438 ist ein Epoxynovolak und besitzt eine mittlere Funktionalität von 3.6. Er bietet somit im Gegensatz zu DGEBA die Möglichkeit auch nach Reaktion mit monofunktionellen Testsubstanzen ein gut polymerisierbares Präpolymer zu erhalten (Schema 3.16).

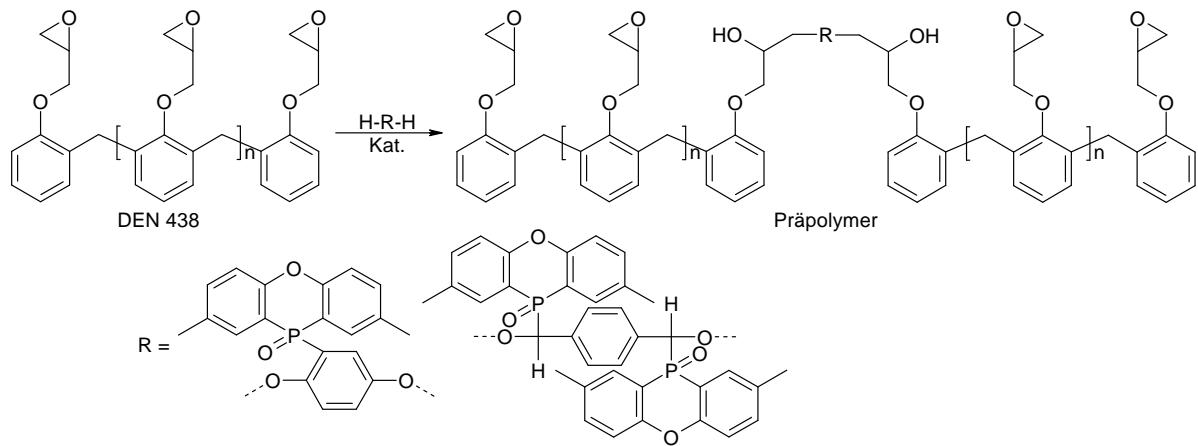


Schema 3.16 Synthese eines Präpolymers aus einer monofunktionellen Substanz und DEN 438 (R= Rest, n = 1.6)

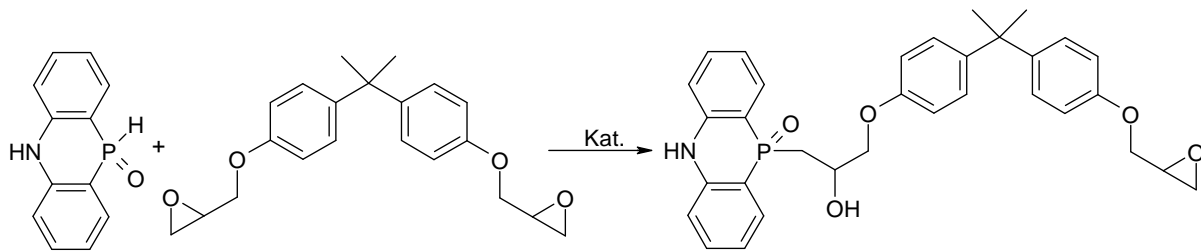
Mit dieser Vorgehensweise wurden die unter 3.1.1.1 und 3.1.1.2 präsentierten Verbindungen in DEN 438 eingebracht. Im Falle des DPPA musste DGEBA als Epoxidharzmonomer eingesetzt werden, da sich die Substanz auf Grund ihres schlechten Löslichkeitsverhaltens in DEN 438 nur darin verarbeiten ließ. Es wurden Präformulierungsserien mit steigendem Phosphorgehalt, wie in Kapitel 5.4 beschrieben, angefertigt, um aus ihnen nach Aushärtung mit ausgewählten Härtern (Kapitel 5.5) duromere Proben mit steigendem Phosphorgehalt zu erhalten. Hierbei ist zu beachten, dass sich mit steigendem Gehalt an monofunktionellen reaktiven Substanzen, die Funktionalität der Epoxidharzkomponente immer weiter reduziert. Bei einem absoluten Phosphorgehalt von 5.2% aus DPPO in einer Präformulierung mit DEN 438 beträgt die mittlere Funktionalität des Präpolymers nur noch 2.0 gegenüber dem Ausgangswert von 3.6 (Schema 3.17 – 3.20). Dies führt bei zu starker Senkung auf Grund der verminderten Netzwerkdichte zu schlechteren Materialeigenschaften. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden meist Serien mit einem Phosphorgehalt von maximal 2% angefertigt. Für DPPA in DGEBA und Diethylphosphit in DEN 438 wurde der Phosphorgehalt wegen der erhöhten Brennbarkeit der Epoxidharzmatrix einerseits und der schlechten Flammschutzwirkung andererseits auf bis zu 3.5% erhöht.



Schema 3.17 Präpolymere auf Basis von DEN 438 und monofunktionellen Substanzen **1**, **2** und **3** ($n = 1.6$) (Kat.: Triethanolamin)



Schema 3.18 Präpolymere auf Basis von DEN 438 und bifunktionellen Substanzen **6** und **7** ($n = 1.6$) (Kat.: Triethanolamin)



Schema 3.19 Synthese eines Präpolymers auf Basis von DGEBA und DPPA (Kat.: Triethanolamin)

Die erhaltenen Präformulierungen sind zur Übersicht in den folgenden Tabellen (Tabellen 3.1 – 3.12) zusammengefasst. Ebenfalls werden hier angefertigte Präformulierungen der alternativen, nicht-phosphacyclischen Phosphorverbindungen (Diethylphosphit, Diphenylphosphit, Diphenylphosphat, Phenylphosphonsäure, ({4-[(Diethoxy - phosphoryl) – hydroxy - methyl] - phenyl} – hydroxy -methyl)phosphonsäurediethylester (DEPP₂-TDA)) angeführt. In dieser Gruppe stellt Diethylphosphit eine aliphatische nicht-phosphacyclische Phosphorverbindung dar. Mit Diphenylphosphit steht ihr eine Verbindung mit aromatischen Bestandteilen zur Seite. Durch den Einsatz von Diphenylphosphat kommt eine Phosphorverbindung mit variiertes Oxidationsstufe am Phosphor zum Einsatz. Phenylphosphonsäure und DEPP₂-TDA bilden eine Untergruppe der potentiell bifunktionellen, nicht-phosphacyclischen Verbindungen.

Die Menge der zugegebenen phosphorhaltigen Substanz errechnet sich dabei in Abhängigkeit des angestrebten Phosphorgehaltes nach Gleichung 3.1:

$$m(\text{Sub.}) = \frac{m(\text{Harz}) * \%P/100}{n * 30.97\text{g/mol} * [M(\text{Sub.})]^{-1} - \%P/100}$$

Gleichung 3.1 Berechnung der zuzugebenden Substanzmenge (mit $m(\text{Sub.})$ = Zuzugebende Masse der Substanz in Gramm, $m(\text{Harz})$ = Menge an vorgelegtem Harz in Gramm, $\%P$ = angestrebter Phosphorgehalt in Prozent; n = Anzahl der Phosphoratom in der reaktiven Komponente, $M(\text{Sub.})$ = molare Masse der reaktiven Substanz in Gramm/Mol.

DEN 438	DPPO (1)	Triethanol-amin	Phosphor-gehalt	EEW (titriert)	EEW (berechnet)
[g]	[g]	[%]	[%]	[g/mol]	[g/mol]
100	0.00	0.0	0.00	179	179
100	4.10	0.1	0.50	192	192
100	6.28	0.1	0.75	198	199
100	8.55	0.1	1.00	208	207
100	10.92	0.1	1.25	219	216
100	13.40	0.1	1.50	236	225
100	18.70	0.1	2.00	259	246

Tabelle 3.1 Dargestellte Präformulierungen auf Basis von DEN 438 mit 1

DEN 438	DPPO-OH (2)	Triethanol-amin	Phosphor-gehalt	EEW (titriert)	EEW (berechnet)
[g]	[g]	[%]	[%]	[g/mol]	[g/mol]
100	0.00	0.0	0.00	179	179
100	4.38	0.1	0.50	197	193
100	6.72	0.1	0.75	205	201
100	9.16	0.1	1.00	213	209
100	11.72	0.1	1.25	231	219
100	14.41	0.1	1.50	237	229
100	20.18	0.1	2.00	268	252

Tabelle 3.2 Dargestellte Präformulierungen auf Basis von DEN 438 mit 2

DEN 438	DPPO-Form (3)	Triethanol-amin	Phosphor-gehalt	EEW (titriert)	EEW (berechnet)
[g]	[g]	[%]	[%]	[g/mol]	[g/mol]
100	0.00	0.0	0.00	179	179
100	4.63	0.1	0.50	198	194
100	7.11	0.1	0.75	202	202
100	9.71	0.1	1.00	218	211
100	12.43	0.1	1.25	232	221
100	15.30	0.1	1.50	247	232
100	21.50	0.1	2.00	271	258

Tabelle 3.3 Dargestellte Präformulierungen auf Basis von DEN 438 mit **3**

DGEBA	DPPA (4)	Triethanol-amin	Phosphor-gehalt	EEW (titriert)	EEW (berechnet) monofunktional	EEW (berechnet) bifunktional
[g]	[g]	[%]	[%]	[g/mol]	[g/mol]	[g/mol]
100	0.00	0.0	0.00	182	182	182
100	3.60	0.1	0.50	204	194	201
100	7.46	0.1	1.00	233	209	224
100	16.12	0.1	2.00	301	245	291
100	21.00	0.1	2.50	349	268	342
100	26.31	0.1	3.00	431	296	414
100	32.10	0.1	3.50	541	330	527

Tabelle 3.4 Dargestellte Präformulierungen auf Basis von DGEBA mit **4** (EEW berechnet unter Annahme von Mono- und Bifunktionalität von DPPA)

DEN 438	DPPO-HQ (6)	Triethanol-amin	Phosphor-gehalt	EEW (titriert)	EEW (berechnet) bifunktional
[g]	[g]	[%]	[%]	[g/mol]	[g/mol]
100	0.00	0.0	0.00	179	179
100	6.03	0.1	0.50	209	202
100	9.32	0.1	0.75	235	216
100	12.82	0.1	1.00	239	232
100	16.56	0.1	1.25	261	251
100	20.55	0.1	1.50	287	273
100	29.42	0.1	2.00	359	331

Tabelle 3.5 Dargestellte Präformulierungen auf Basis von DEN 438 mit **6**

DGEBA	DPPO-HQ (6)	Triethanol-amin	Phosphor-gehalt	EEW (titriert)	EEW (berechnet) bifunktional
[g]	[g]	[%]	[%]	[g/mol]	[g/mol]
100	0.00	0.0	0.00	182	182
100	6.03	0.1	0.50	210	206
100	12.82	0.1	1.00	235	237
100	20.55	0.1	1.50	289	279
100	29.42	0.1	2.00	n.b.	339
100	39.69	0.1	2.50	n.b.	431
100	51.74	0.1	3.00	n.b.	594

Tabelle 3.6 Dargestellte Präformulierungen auf Basis von DGEBA mit 6

DEN 438	DPPO ₂ -TDA (7)	Triethanol-amin	Phosphor-gehalt	EEW (titriert)	EEW (berechnet) bifunktional
[g]	[g]	[%]	[%]	[g/mol]	[g/mol]
100	0.00	0.0	0.00	179	179
100	5.30	0.1	0.50	201	194
100	8.17	0.1	0.75	217	203
100	11.20	0.1	1.00	230	213
100	14.41	0.1	1.25	n.b.	223
100	17.80	0.1	1.50	n.b.	235
100	25.23	0.1	2.00	n.b.	262

Tabelle 3.7 Dargestellte Präformulierungen auf Basis von DEN 438 mit 7

DEN 438	Diethyl-phosphit	Triethanol-amin	Phosphor-gehalt	EEW berechnet
[g]	[g]	[%]	[%]	[g/mol]
100	0.00	0.0	0.00	179
100	2.14	0.1	0.50	188
100	3.25	0.1	0.75	193
100	4.38	0.1	1.00	199
100	5.54	0.1	1.25	205
100	6.72	0.1	1.50	211
100	9.16	0.1	2.00	224
100	20.18	0.2	4.00	298

Tabelle 3.8 Dargestellte Präformulierungen auf Basis von DEN 438 mit Diethylphosphit

DEN 438	Diphenylphosphit	Triethanolamin	Phosphorgehalt	EEW berechnet
[g]	[g]	[%]	[%]	[g/mol]
100	0.00	0.0	0.00	179
100	3.93	0.1	0.50	192
100	6.01	0.1	0.75	199
100	8.17	0.1	1.00	207
100	10.43	0.1	1.25	215
100	12.78	0.1	1.50	224
100	17.80	0.1	2.00	244

Tabelle 3.9 Dargestellte Präformulierungen auf Basis von DEN 438 mit Diphenylphosphit

DEN 438	Diphenylphosphat	Triethanolamin	Phosphorgehalt	EEW berechnet
[g]	[g]	[%]	[%]	[g/mol]
100	0.00	0.0	0.00	179
100	4.21	0.1	0.50	192
100	6.44	0.1	0.75	200
100	8.78	0.1	1.00	208
100	11.22	0.1	1.25	216
100	13.78	0.1	1.50	226
100	19.25	0.1	2.00	248

Tabelle 3.10 Dargestellte Präformulierungen auf Basis von DEN 438 mit Diphenylphosphat

DEN 438	Phenylphosphonsäure	Triethanolamin	Phosphorgehalt	EEW berechnet
[g]	[g]	[%]	[%]	[g/mol]
100	0.00	0.0	0.00	179
100	4.21	0.1	0.50	206
100	6.44	0.1	0.75	223
100	8.78	0.1	1.00	243
100	11.22	0.1	1.25	267
100	13.78	0.1	1.50	296
100	19.25	0.1	2.00	379

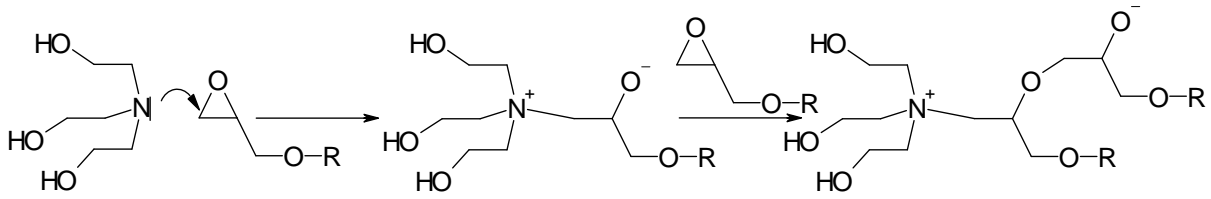
Tabelle 3.11 Dargestellte Präformulierungen auf Basis von DEN 438 mit Phenylphosphonsäure

DEN 438	DEPP ₂ -TDA	Triethanol-amin	Phosphor-gehalt	EEW berechnet
[g]	[g]	[%]	[%]	[g/mol]
100	0.00	0.0	0.00	179
100	3.28	0.1	0.50	191
100	5.01	0.1	0.75	197
100	6.79	0.1	1.00	204
100	8.64	0.1	1.25	211
100	10.55	0.1	1.50	219
100	14.58	0.1	2.00	236

Tabelle 3.12 Dargestellte Präformulierungen auf Basis von DEN 438 mit DEPP₂-TDA (12)

Der ebenfalls aufgeführte EEW-Wert (englisch für „Epoxy Equivalent Weight“) gibt die Masse an Präpolymer an, welche 1.0 mol Epoxidgruppen enthält. Dieser Wert wurde einerseits rechnerisch ermittelt, andererseits über ein Titrationsverfahren für alle mit phosphacyclischen Verbindungen synthetisierten Präformulierungen bestimmt. Die Vorschrift hierfür kann Kapitel 5.1 entnommen werden. Der EEW-Wert der eingesetzten kommerziellen Epoxidharze beträgt im Falle von DEN 438 179 g/mol und im Falle des DGEBA (DER 331) 182 g/mol.

Bei der Reaktion der eingebrachten Substanzen werden Epoxidgruppen verbraucht. Dies führt zu einer niedrigeren Anzahl an Oxirangruppen in der Präformulierung, was wiederum zu dem beobachteten Anstieg der EEW-Werte mit steigendem Phosphorgehalt führt. Somit lässt sich der generelle Trend der EEW-Werte erklären. Allerdings fällt mit steigendem Gehalt der Phosphorverbindung eine zunehmende Diskrepanz zwischen den berechneten und titrierten EEW-Werten auf. Der mit Hilfe der Titration bestimmte EEW-Wert liegt meist über dem rechnerisch ermittelten, und die Differenz steigt mit zunehmendem Phosphorgehalt. Abbildung 3.9 verdeutlicht diesen Sachverhalt an Hand der Daten zum Präpolymer dargestellt aus **1** und DEN 438. Die Ursache dieser Diskrepanz ist in der durch Lewis-Basen ebenfalls initiierten Homopolymerisation (Schema 3.20) zu finden. Diese Reaktion führt zu einem erhöhten Verbrauch an Epoxidgruppen und somit zu einem erhöhten EEW-Wert.



Schema 3.20 Initiierung der Homopolymerisation im Epoxidharz (R = organischer Rest) durch Triethanolamin

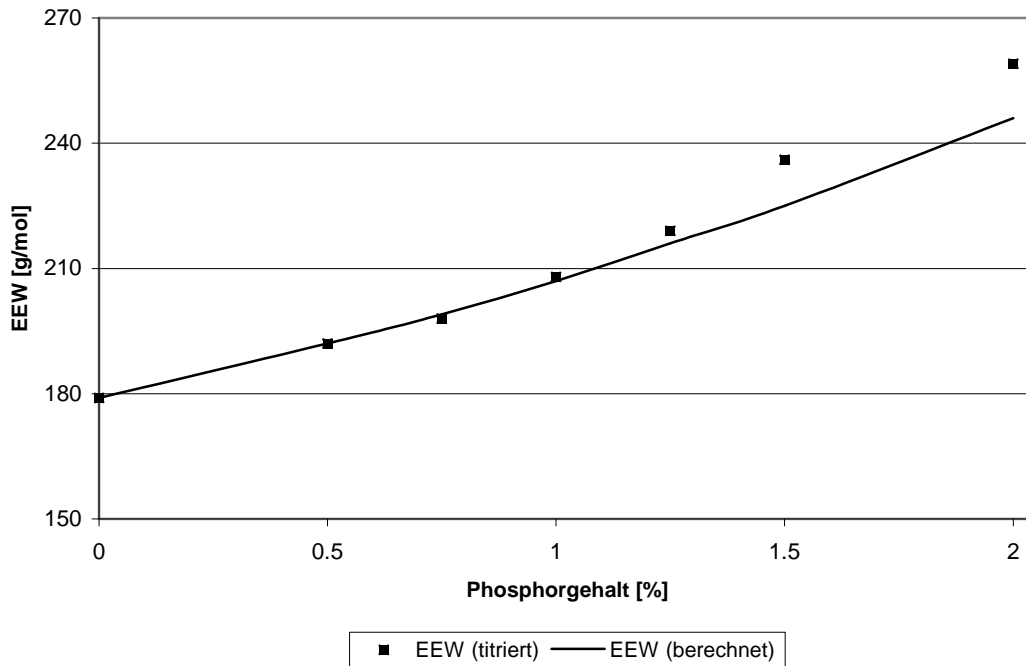


Abbildung 3.9 Verlauf der EEW-Werte des aus **1** und DEN 438 synthetisierten Präpolymers

Die steigende Differenz in den EEW-Werten mit zunehmendem Phosphorgehalt lässt sich über die sich verändernde Katalysatorkonzentration erklären. Die eingesetzte Katalysatormenge von 0.1% bezieht sich immer auf die Gesamtmasse der Präformulierung, d.h. auf die Summe der Massen aus vorgelegtem Epoxidharz und zugesetzter Phosphorverbindung. Da mit steigendem Additivgehalt auch die Menge des zugesetzten Lewis-Base-Katalysators steigt, führt dies in den Präpolymeren mit höherem Phosphorgehalt zu einer beschleunigten Homopolymerisation. Hieraus resultiert ein stärker erhöhter EEW-Wert gegenüber dem theoretisch berechneten Wert. Ein weiterer beobachtbarer Effekt ist die steigende Viskosität und damit erschwerte Verarbeitbarkeit der Präpolymere mit steigendem Anteil der

Phosphorverbindung. Im Fall der Präpolymere mit Phosphorgehalten ab 1.0% werden bei Raumtemperatur hoch zähe Substanzen (sog. „Festharze“) erhalten. Zur Ermittlung der benötigten stöchiometrischen Härtermengen wurden die durch Titration ermittelten EEW-Werte herangezogen.

3.1.1.5 Brandverhalten und Materialeigenschaften der flammhemmend modifizierten Epoxidharzmassen

Aus den in Kapitel 3.1.1.4 dargestellten Präpolymeren wurden unter Verwendung ausgewählter Härter nach der in Kapitel 5.5 beschriebenen Methode duromere Kunststoffproben hergestellt. Die hierzu benötigte Härtermenge errechnet sich nach Gleichung 3.2.

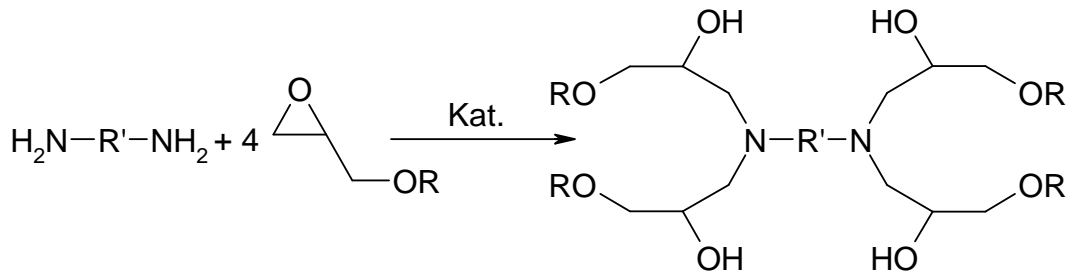
$$m(\text{Härter}) = \frac{m(\text{Prä.}) \cdot M(\text{Härter})}{\text{EEW}(\text{Prä.}) \cdot n}$$

Gleichung 3.2 Formel zur Berechnung der nötigen Härtermenge (mit $m(\text{Prä.})$ = Masse des vorgelegten Präpolymers, $M(\text{Härter})$ = molare Masse des eingesetzten Härters, $\text{EEW}(\text{Prä.})$ = EEW des vorgelegten Präpolymers, n = Anzahl der durch ein Härtermolekül verknüpften Epoxidgruppen)

Hierbei ist zu beachten, dass jede primäre Aminogruppe eines Härtermoleküls in der Lage ist, zwei Epoxidharzgruppen mit sich zu verknüpfen. Diese Tatsache wird in der Berechnung durch den Faktor n berücksichtigt. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Härter sind größtenteils aminische Härter mit zwei primären Aminogruppen. Somit ist der Faktor n gleich 4 zu setzen und Gleichung 3.2 vereinfacht sich zu Gleichung 3.3 (Schema 3.21).

$$m(\text{Härter}) = \frac{m(\text{Prä.}) \cdot M(\text{Härter})}{\text{EEW}(\text{Prä.}) \cdot 4}$$

Gleichung 3.3 Formel zur Berechnung der nötigen Härtermenge (mit $m(\text{Prä.})$ = Masse des vorgelegten Präpolymers, $M(\text{Härter})$ = molare Masse des eingesetzten Härters, $\text{EEW}(\text{Prä.})$ = EEW des vorgelegten Präpolymers)



Schema 3.21 Härtung eines Epoxidharzes mit einem diaminischen Härter (R' = organischer Rest des Härters, R = organischer Rest des Epoxidharzes)

Es kamen sowohl drei aromatische (Abbildung 3.10), wie auch zwei aliphatische (Abbildung 3.11) Härter zum Einsatz.

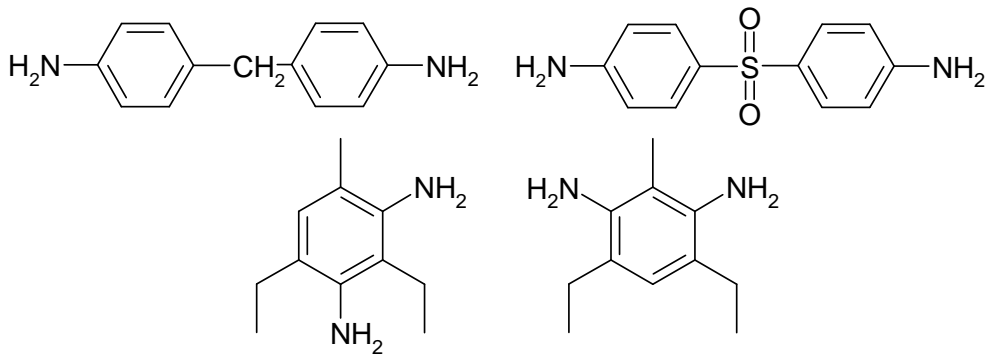


Abbildung 3.10 Aromatische Härter: Diaminodiphenylmethan (DDM, oben links), Diaminodiphenylsulfon (DDS, oben links) und DETDA 80 (Isomerengemisch, unten)

Als aromatische Diamine kamen Diaminodiphenylmethan (DDM), Diaminodiphenylsulfon (DDS) und DETDA 80 zum Einsatz. Bei DETDA 80 handelt es sich um ein kommerziell erhältliches Strukturisomerengemisch von LONZA®, welches zu 80% das 2,4- und zu 20% das 2,6-Isomer enthält.

Als aliphatische Härter wurden einerseits Dicyandiamid (DICY), in Verbindung mit dem Harnstoffderivat Fenuron als Beschleuniger, und andererseits Bis(*para*-aminocyclohexyl)methan (PACM) eingesetzt (Abbildung 3.11).

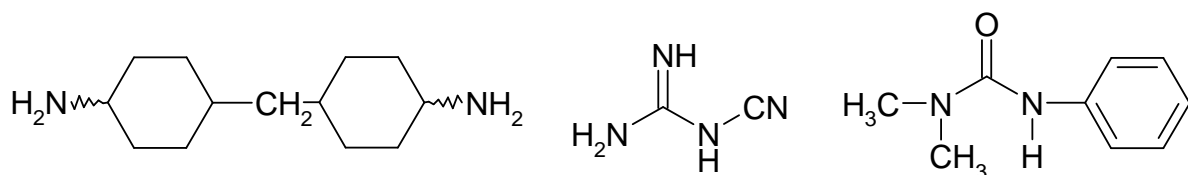


Abbildung 3.11 Aliphatische Härter: Bis(*para*-aminocyclohexyl)methan (PACM, links), Dicyandiamid (DICY, mittig) und Fenuron (rechts)

Bei PACM handelt es sich wie im Falle von DETDA 80 um ein kommerziell verfügbares Stellungsisomergemisch. Es ist eine Mischung aus Konstitutionsisomeren am Cyclohexanring. Dadurch wird erreicht, dass der Härter in flüssiger Form vertrieben werden kann. Die reinen Isomere sind bei Raumtemperatur Feststoffe.

Um die Effizienz der einzelnen in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Verbindungen in ihrer FlammSchutzwirkung zu bestimmen, kamen zwei Kriterien zum Tragen:

Einerseits wurde die kleinste Phosphorkonzentration im Präpolymer ermittelt, die für die gefertigte duomere Reinharzprobe im UL94-V-Test die Wertung V0 erbrachte. Diese Grenze wurde ebenfalls für DOPO-enhaltende Polymere bestimmt. Durch den Vergleich beider Grenzkonzentrationen lässt sich die Effizienz der synthetisierten Verbindungen im FlammSchutz festlegen. Umso niedriger die Grenzkonzentration liegt, umso höher ist die Effizienz des eingesetzten FlammSchutzmittels in Epoxidharzen.

Andererseits wurden für die Kunststoffproben die *LOI*-Werte bestimmt und ebenfalls miteinander verglichen. Umso höher der *LOI*-Wert, umso besser ist die FlammSchutzwirkung.

Da beide Tests auf Grund ihrer verschiedenen Natur nicht miteinander vergleichbar sind, werden zwei unabhängige Aussagen über die Effizienz der Verbindungen als reaktive FlammSchutzmittel erhalten.

Im Folgenden werden nun die ermittelten FlammSchutzergebnisse für die verschiedenen Härter abschnittsweise aufgeführt. Es werden tabellarisch die Phosphorgehalte der einzelnen Duomere, erhalten nach Formulierung der Präpolymere mit dem Härter und anschließender Härtung, aufgelistet, deren UL94-V-Testergebnis, *LOI*-Werte und Glasübergangstemperaturen. Daran schließt sich jeweils eine Diskussion der Ergebnisse inklusive eines Vergleichs mit DOPO-enhaltenden Polymerproben an.*

* Die DOPO-Werte wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Sebastian Seibold im Rahmen seiner Dissertation in den Jahren 2004 bis 2007 im Arbeitskreis Döring am Forschungszentrum Karlsruhe ermittelt.

a) Härtungen mit DDM

Die Härtungen der DPPO-enthaltenden DEN-438-Präpolymere (Tabelle 3.1) mit Diaminodiphenylmethan ergaben folgende Ergebnisse (Tabelle 3.13).

Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]
0.00	Keine Wertung	26.5	218
0.40	Keine Wertung	26.4	203
0.60	V0	26.6	199
0.81	V0	27.4	195
1.01	V0	27.8	192
1.23	V0	28.3	188
1.66	V0	28.9	175

Tabelle 3.13 UL94-V-Testergebnisse, LOI-Werte und Glasübergangstemperaturen der Polymere basierend auf DPPO-enthaltenden DEN 438, gehärtet mit DDM¹⁰¹

Für diese Polymere konnte die UL94-V0-Wertung erstmals bei einem Phosphorgehalt von 0.6% erreicht werden. Der entsprechende LOI-Wert beträgt 26.6 und die Glasübergangstemperatur 199°C. Für DOPO-enthaltende Präpolymere wird V0 erst ab einem Phosphorgehalt von 0.8% erreicht. Allerdings liegt ihr LOI um 4.9 höher bei 31.5. Auf Grund des höheren Gehaltes an Flammenschutzmittel liegt die Glasübergangstemperatur bei nur 186°C.

Der Einsatz von DPPO-OH in DEN 438 Proben (Tabelle 3.2), die mit DDM gehärtet wurden, ergibt folgende Resultate (Tabelle 3.14).

Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]
0.00	Keine Wertung	26.5	218
0.40	Keine Wertung	25.8	209
0.60	Keine Wertung	27.1	205
0.81	V0	27.9	196
1.02	V0	28.5	191
1.23	V0	29.2	186
1.68	V0	30.5	174

Tabelle 3.14 UL94-V-Testergebnisse, LOI-Werte und Glasübergangstemperaturen der Polymere basierend auf DPPO-OH-enthaltenden Präpolymeren, gehärtet mit DDM¹⁰¹

Für DPPO-OH wird die V0-Wertung bei einem Phosphorgehalt von 0.8% erreicht. Der dazugehörige *LOI*-Wert beträgt 27.9, und die Glasübergangstemperatur liegt bei 196°C. Die Epoxidharzprobe, die als reaktives Flammschutzmittel das oxidierte DOPO enthält, erreicht ebenfalls bei 0.8% Phosphor die angestrebte V0-Wertung, mit einem höheren *LOI* von 31.6 und einer erneut niedrigeren Glasübergangstemperatur von 188°C.

Unter Verwendung der Präpolymere, die aus DPPO-Form und DEN 438 synthetisiert (Tabelle 3.3) und mit DDM gehärtet wurden, werden die in Tabelle 3.15 aufgeführten Resultate erhalten.

Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]
0.00	Keine Wertung	26.5	218
0.40	V1	27.1	203
0.60	V0	27.9	199
0.81	V0	28.3	192
1.02	V0	28.6	187
1.23	V0	29.1	177
1.67	V0	31.1	169

Tabelle 3.15 UL94-V-Testergebnisse, *LOI*-Werte und Glasübergangstemperaturen der Polymere basierend auf DPPO-Form-enthaltenden Präpolymeren, gehärtet mit DDM¹⁰¹

Die V0-Klassifizierung wird bereits bei einem Phosphorgehalt von 0.6% erreicht, mit einem *LOI* von 27.9 und einer Glasübergangstemperatur von 199°C. (10-Oxo-10H-9-oxa-10λ⁵-phospha-phenanthren-10-yl)-methanol (DOPO-CH₂OH) enthaltende Präpolymere liefern die V0-Wertung erst bei 0.8% Phosphor mit einem höheren *LOI* von 33.5 und einer niedrigeren Glasübergangstemperatur von 188°C.

Die Verwendung von DPPA (4) als Flammschutzmittel in DEN 438 führt zu unüberwindbaren Hindernissen. Auf Grund der schlechten Löslichkeit von DPPA in DEN 438 müssen die Reaktionszeiten signifikant auf 5 Stunden erhöht werden. Ebenfalls muss die Menge des eingesetzten Katalysators um das Zehnfache auf 1% angehoben werden. Die auf diese Weise erhaltenen Präpolymere sind wegen ihrer hohen Viskosität bei 170°C nicht mehr verarbeitbar. Eine Erhöhung der Rührtemperatur führt zu einer starken Verfärbung der Epoxidharzmasse bis hin zur Zersetzung. Um trotzdem DPPA als Flammschutzmittel zu testen, wurde DEN 438 durch das bifunktionelle DGEBA ersetzt. In DGEBA gelingt die Präformulierung des

DPPA unter gewöhnlichen Reaktionsbedingungen (0.1% Katalysator, 150-160°C). Die dargestellte Präformulierung (siehe Tabelle 3.4) wurde unter Berücksichtigung der titrierten EEW-Werte mit DDM gehärtet. Die erhaltenen Kunststoffproben wurden mit Hilfe des UL94-V-Test und der *LOI*-Bestimmung auf ihr Brandverhalten untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.16 zusammengefasst.¹⁰²

Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]
0	Keine Wertung	24.7	184
0.4	Keine Wertung	25.2	168
0.82	Keine Wertung	25.7	157
1.71	Keine Wertung	26.3	149
2.18	Keine Wertung	26.7	144
2.68	Keine Wertung	27.3	138
3.2	V0	28.5	131

Tabelle 3.16 UL94-V-Testergebnisse, *LOI*-Werte und Glasübergangstemperaturen der Polymere basierend auf DPPA-enthaltenden DGEBA-Präpolymeren, gehärtet mit DDM

Im Falle von DPPA wird eine V0-Wertung erst mit einem Phosphorgehalt von 3.2% erreicht. Der zugehörige *LOI*-Wert beträgt 28.5 und die Glasübergangstemperatur konnte mit 131°C bestimmt werden. Um einen Vergleich mit DOPO-enthaltenden Proben durchführen zu können, wurden DGEBA-basierende Präformulierungen angefertigt und mit DDM gehärtet. Die zugehörigen Daten sowie die Ergebnisse der Materialtests sind in Tabelle 3.17 aufgeführt.

Präformulierung				Flamm- und Materialeigenschaften der Polymere			
DGEBA [g]	DOPO [g]	Triethanolamin [%]	Phosphorgehalt [%]	Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]
100.00	0.00	0.0	0.00	0.00	Keine Wertung	24.7	184
100.00	7.49	0.1	1.00	0.81	Keine Wertung	25.4	--
100.00	16.19	0.1	2.00	1.68	Keine Wertung	26.2	134
100.00	21.09	0.1	2.50	2.12	Keine Wertung	26.9	117
100.00	26.43	0.1	3.00	2.59	V1	28.6	111
100.00	32.25	0.1	3.50	3.06	V0	30.0	108
100.00	38.64	0.1	4.00	3.56	V0	30.2	--

Tabelle 3.17 Einwaagen der DOPO-DGEBA-Präformulierungen und UL94-V-Testergebnisse, *LOI*-Werte und Glasübergangstemperaturen der Polymere basierend auf DPPA-enthaltenden DGEBA-Präpolymeren, gehärtet mit DDM

Im Gegensatz zu DPPA wird mit DOPO eine V1-Wertung bei 2.6% Phosphor erreicht ($LOI = 28.6$, $T_g = 111^\circ\text{C}$) und der Übergang zu V0 ist mit 3.1% Phosphor ($LOI = 30.0$, $T_g = 108^\circ\text{C}$) bereits erreicht.

Im Rahmen dieser Messreihe erwies sich DPPA als ähnlich wirksam wie DOPO in der FlammSchutzeffizienz bei um etwa 20°C , teils bis zu 30°C höheren Glasübergangstemperaturen. Diese erhöhten Glasübergangstemperaturen für DPPA-Proben lassen sich unter Berücksichtigung der bestimmten EEW-Werte aus Tabelle 3.4 erklären. Wird DPPA als rein monofunktionelle, über die P-H-Bindung addierende FlammSchutzkomponente bei Berechnung der EEW-Werte aufgefasst, werden EEW-Werte erhalten, welche weit unter den titrierten liegen. Erst die Annahme der Bifunktionalität für DPPA in den Berechnungen führt zu Werten, die annähernd mit den durch Titration erhaltenen Werten übereinstimmen (Diagramm 3.1).

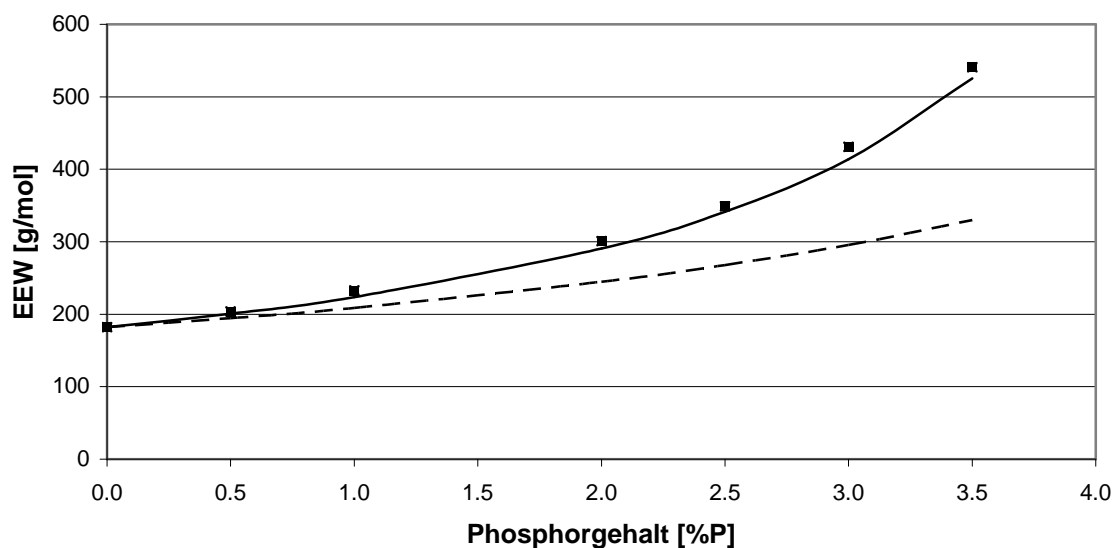


Diagramm 3.1 Vergleich der titrierten EEW-Werte mit den theoretischen Verläufen für monofunktionelle (---) und bifunktionelle (—) Komponenten

Die angenommene Bifunktionalität kann DPPA durch Verwendung der N-H-Gruppe als zweites Reaktionszentrum an ein Epoxidharzmonomermolekül erfüllen (Abbildung 3.12).

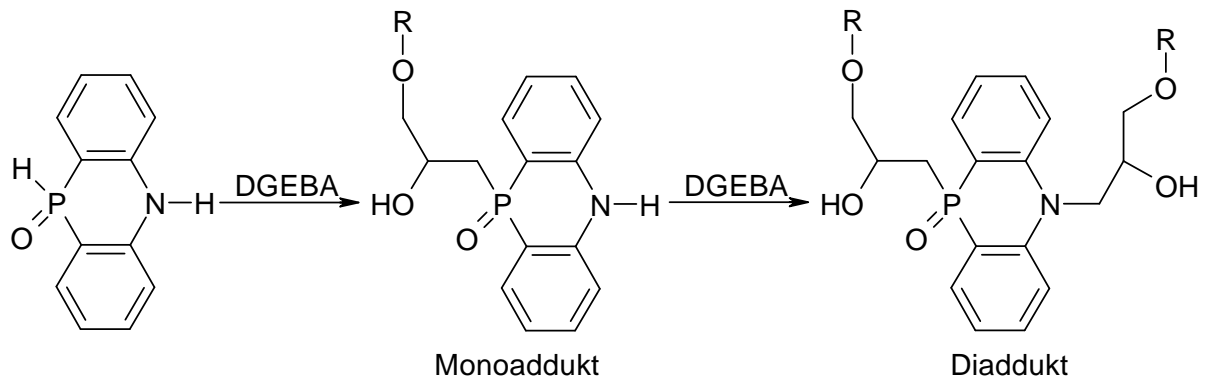


Abbildung 3.12 Mono- und Diaddukt von DPPA mit DGEBA-Monomeren (R = organischer Rest von DGEBA)

Diese doppelte Vernetzung von einem DPPA-Molekül mit zwei Epoxidharzmonomeren führt einerseits zu den titrierten EEW-Werten und andererseits lassen sich dadurch die gegenüber den DOPO-DGEBA-Proben wesentlich höheren Glasübergangstemperaturen erklären. Durch die Bildung eines Diaddukts entsteht ein Molekül, das bei der Ausbildung eines kompletten Netzwerkes bei Umsetzung mit einem Härter mitwirken kann. Dies führt zu erhöhten Glasübergangstemperaturen. Im Gegensatz hierzu hat DOPO diese Möglichkeit nicht. Es ist ein rein monofunktionelles reaktives Flammenschutzmittel. Bei stöchiometrischen Addition an DGEBA bildet sich ein monofunktionelles Molekül, welches durch keinerlei Quervernetzung am Netzwerkaufbau teilnehmen kann (Abbildung 3.13).

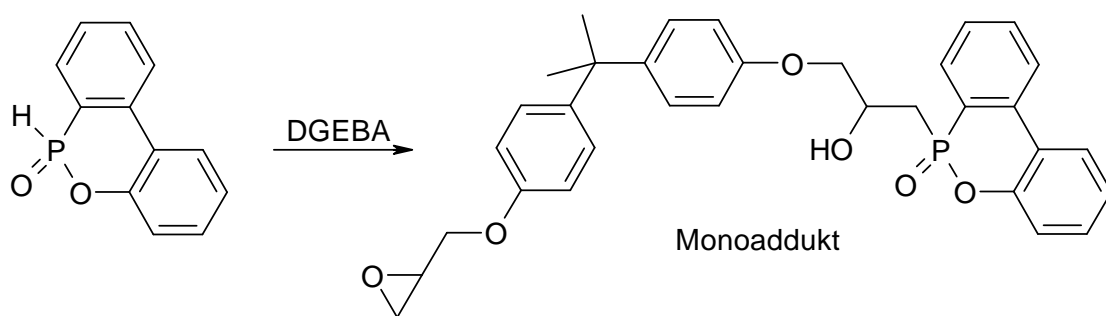


Abbildung 3.13 Monoaddukt-Bildung von DOPO mit DGEBA-Monomeren (R = organischer Rest von DGEBA)

DPPA ist somit den bifunktionell addierenden Flammenschutzmitteln zuzuordnen. Ein weiteres, potentiell-bifunktionelles Flammenschutzmittel ist das DPPO-HQ. Die Präformulierung von DEN 438 mit DPPO-HQ verläuft problemlos und die erhaltenen

Präpolymere (Tabelle 3.5) wurden ebenfalls mit DDM gehärtet. Die Ergebnisse der Material- und Flammstutztests sind in Tabelle 3.18 zusammengefasst.

Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]
0.00	Keine Wertung	26.5	218
0.41	Keine Wertung	26.6	206
0.61	V1	27.4	191
0.82	V1	29.8	196
1.03	V1	30.9	195
1.25	V0	31.6	197
1.69	V0	32.7	181

Tabelle 3.18 UL94-V-Testergebnisse, LOI-Werte und Glasübergangstemperaturen der Polymere basierend auf DPPO-HQ-enthaltenden DEN 438-Präpolymeren, gehärtet mit DDM

Eine V1-Wertung kann bereits mit einem Phosphorgehalt von 0.6% erreicht werden. Die V0-Klassifikation wird mit 1.3% Phosphor erhalten. Der LOI-Wert beträgt hier 31.6 mit einer Glasübergangstemperatur von 197°C. Wird ein Vergleich dieser Glasübergangstemperaturen der DPPO-HQ-enthaltenden Proben mit den DPPO-basierenden Kunststoffen (Tabellen 3.13 – 3.15) durchgeführt, fällt auf, dass die Glasübergangstemperaturen bei einem hohen Flammenschutzmittelgehalt (1.6-1.7%) für DPPO-HQ wie erwartet um bis zu 20°C höher liegen. Der Grund hierfür ist in der Bildung eines besseren, polymeren Netzwerkes zu suchen, welche durch die Bifunktionalität des DPPO-HQ gewährleistet ist (Abbildung 3.14).

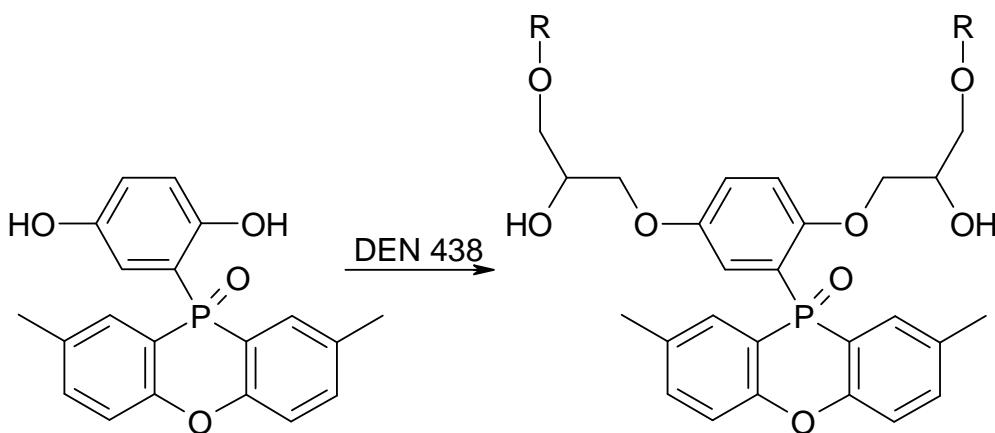


Abbildung 3.14 Diaddukt-Bildung von DPPO-HQ mit DEN 438-Monomeren (R = organischer Rest von DEN 438)

Die Vergleichswerte für DOPO-HQ-enthaltende Polymere liegen für die V0-Wertung bei 1.1% Phosphor mit einem *LOI* von 33.4 und einer Glasübergangstemperatur von 178°C.

Auch DGEBA-basierende DPPO-HQ-Proben (Tabelle 3.6) wurden angefertigt und getestet (Tabelle 3.19).

Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _G [°C]
0.00	Keine Wertung	24.7	n.b.
0.42	Keine Wertung	25.1	169
0.81	V1	25.9	143
1.37	V1	26.4	157
1.89	V0	27.1	158
2.37	V0	28.6	135
2.69	n.b.	28.7	n.b.

Tabelle 3.19 UL94-V-Testergebnisse, *LOI*-Werte und Glasübergangstemperaturen der Polymere basierend auf DPPO-HQ-enthaltenden DGEBA-Präpolymeren, gehärtet mit DDM

DPPO-HQ erreicht in DGEBA die V0-Wertung bereits mit einem Phosphorgehalt von 1.9 (*LOI* = 27.1, T_G = 158°C). Für DOPO-HQ liegen die Werte in einem vergleichbaren Bereich: V0 bei 1.8% Phosphor (*LOI* = 29.8, T_G = 150°C). Bei Vergleich der Messwerte der beiden Hydrochinon-Derivate von DOPO und DPPO in DGEBA auf der einen und DEN 438 auf der anderen Seite, fällt auf dass die V0-Wertung in DEN 438 jeweils bei niedrigeren Phosphorgehalten erreicht wird (Tabelle 3.20).

	Niedrigster Phosphorgehalt für V0 in DEN 438 [%]	Niedrigster Phosphorgehalt für V0 in DER 331 [%]	ΔP [%]
DPPO-HQ	1.30 (T _G = 197°C)	1.89 (T _G = 158°C)	0.59
DOPO-HQ	1.10 (T _G = 178°C)	1.85 (T _G = 150°C)	0.75

Tabelle 3.20 Vergleich der Phosphorgrenzkonzentrationen zum erstmaligen Erreichen der V0-Wertung von DOPO-HQ und DPPO-HQ in DDM-gehärtetem DEN 438 und DER 331

Die bessere FlammSchutzwirkung und die somit niedrigere Phosphorgrenzkonzentration für DEN 438 wird verursacht durch den höheren aromatischen Anteil in diesem Epoxidharz (Phenolharzstruktur) gegenüber DGEBA. Die erhöhte

Vernetzungsdichte von DEN 438 mit einer durchschnittlichen Ursprungsfunktionalität von 3.6 gegenüber 2.0 in DGEBA in den Reinharzen erhöht die Flammresistenz von DEN 438 ebenfalls. Dieser Vorsprung in der Funktionalität bleibt auch bei Zugabe von reaktiven Flammenschutzmitteln erhalten. Eine stärkere Vernetzung führt zu einem thermisch stabileren Polymer.

Der Einsatz von DPPO₂-TDA als Testsubstanz in DEN 438 (Tabelle 3.7) führte zu folgenden Messergebnissen (Tabelle 3.21).¹⁰³

Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _G [°C]
0	Keine Wertung	26.5	218
0.38	Keine Wertung	29.9	205
0.6	Keine Wertung	27.4	203
0.82	Keine Wertung	27.8	195
1.02	Keine Wertung	28.1	193
1.23	V1	28.4	189
1.45	V0	28.9	185

Tabelle 3.21 UL94-V-Testergebnisse, LOI-Werte und Glasübergangstemperaturen der Polymere basierend auf DPPO₂-TDA-enthaltenden DEN 438-Präpolymeren, gehärtet mit DDM

Mit dieser Substanz wird eine V1-Wertung mit einem Phosphorgehalt von 1.2% ($LOI = 28.4$, $T_G = 189^\circ\text{C}$) erreicht und die V0-Klassifizierung erfolgt bei 1.5% Phosphor ($LOI = 28.9$, $T_G = 185^\circ\text{C}$) in der Kunststoffmatrix. Ein Vergleich zwischen den Glasübergangstemperaturen der monofunktionalen Additive (DPPO, DPPO-CH₂OH, DPPO-OH) und bifunktionalen Additive (DPPO-HQ) zeigt, dass die T_Gs von DPPO₂-TDA, wie erwartet, im Bereich des DPPO-HQ liegen. DPPO₂-TDA ist somit ein reaktives Flammenschutzmittel, welches sich über seine beiden Hydroxylgruppen kovalent bei der Präformulierung an das Epoxidharz bindet.

Auch die Präformulierungen der alternativen Phosphorverbindungen (Tabellen 3.8 – 3.12) wurden mit DDM gehärtet und ihre FlammSchutzeffizienz mit Hilfe des UL94-V-Tests und der LOI-Wert-Bestimmung ermittelt (3.22 – 3.26). Die Glasübergangstemperaturen der Phenylphosphonsäure und DEPP₂-TDA-enthaltenden Proben wurden ebenfalls bestimmt.

Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]
0	Keine Wertung	26.5	n.b.
0.39	Keine Wertung	25.3	n.b.
0.6	Keine Wertung	24.6	n.b.
0.82	Keine Wertung	23.7	n.b.
1.05	Keine Wertung	24.1	n.b.
1.24	Keine Wertung	25.7	n.b.
1.69	Keine Wertung	26.8	n.b.
3.49	Keine Wertung	27.1	n.b.

Tabelle 3.22 UL94-V-Testergebnisse, *LOI*-Werte und Glasübergangstemperaturen der Polymere basierend auf Diethylphosphit-enthaltenden DEN 438-Präpolymeren, gehärtet mit DDM

Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]
0	Keine Wertung	26.5	n.b.
0.4	Keine Wertung	25.4	n.b.
0.6	Keine Wertung	24.9	n.b.
0.81	Keine Wertung	24.3	n.b.
1.02	Keine Wertung	23.4	n.b.
1.23	Keine Wertung	24.8	n.b.
1.67	Keine Wertung	26.1	n.b.

Tabelle 3.23 UL94-V-Testergebnisse, *LOI*-Werte und Glasübergangstemperaturen der Polymere basierend auf Diphenylphosphit-enthaltenden DEN 438-Präpolymeren, gehärtet mit DDM

Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]
0	Keine Wertung	26.5	n.b.
0.4	Keine Wertung	26.1	n.b.
0.6	Keine Wertung	25.5	n.b.
0.81	Keine Wertung	24.2	n.b.
1.02	Keine Wertung	25.8	n.b.
1.23	Keine Wertung	26.4	n.b.
1.67	Keine Wertung	27.3	n.b.

Tabelle 3.24 UL94-V-Testergebnisse, *LOI*-Werte und Glasübergangstemperaturen der Polymere basierend auf Diphenylphosphat-enthaltenden DEN 438-Präpolymeren, gehärtet mit DDM

Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]
0	Keine Wertung	24.7	n.b.
0.42	Keine Wertung	24.2	165
0.81	Keine Wertung	23.8	158
1.37	Keine Wertung	24.1	141
1.89	Keine Wertung	24.9	136
2.37	Keine Wertung	25.5	131
2.69	Keine Wertung	26.6	113

Tabelle 3.25 UL94-V-Testergebnisse, *LOI*-Werte und Glasübergangstemperaturen der Polymere basierend auf Phenylphosphonsäure-enthaltenden DGEBA-Präpolymeren, gehärtet mit DDM

Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]
0	Keine Wertung	26.5	218
0.38	Keine Wertung	26.3	n.b.
0.6	Keine Wertung	25.7	n.b.
0.82	Keine Wertung	25.6	191
1.02	Keine Wertung	25.4	n.b.
1.23	Keine Wertung	24.8	186
1.45	Keine Wertung	24.9	174

Tabelle 3.26 UL94-V-Testergebnisse, *LOI*-Werte und Glasübergangstemperaturen der Polymere basierend auf DEPP₂-TDA-enthaltenden DEN 438-Präpolymeren, gehärtet mit DDM

Zusammenfassend zeigen alle alternativen, nicht-phosphacyclischen Verbindungen in den angeführten Bereichen, unabhängig von ihrer Oxidationsstufe, Funktionalität oder aromatischen Anteilen (Abbildung 3.15), im UL94-V-Test keinerlei Flammschutzwirkung. Keine der angefertigten Polymerproben erreichte eine V1, geschweige denn eine V0-Wertung. Die *LOI*-Werte zeigen alle eine ungleichförmige Entwicklung. Mit niedrigen Phosphorgehalten ist in allen Fällen ein Absinken des *LOI*s zu beobachten. Dieses Absinken setzt sich bis zu einer probenspezifischen Phosphorkonzentration fort. Danach kommt es zu einem Ansteigen. Dieser Anstieg lässt auf eine beginnende Flammschutzwirkung schließen. Allerdings wurde in keinem der Fälle ein Präpolymer mit einem entsprechend hohen Phosphorgehalt erhalten, so dass eine Flammschutzwirkung im UL94-V-Test beobachtet wurde.

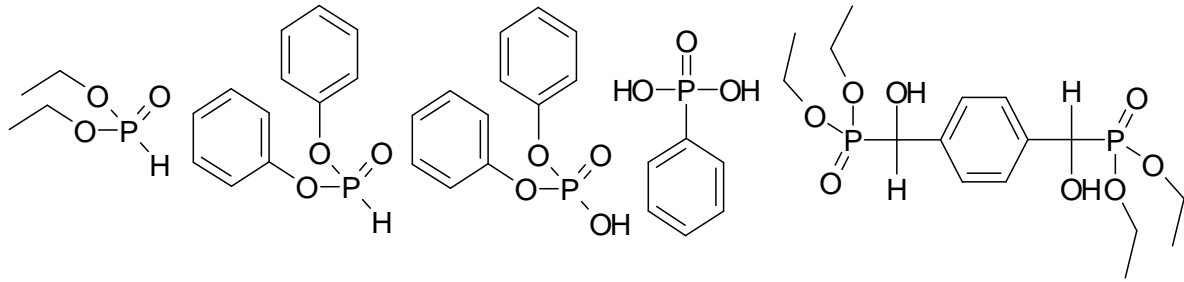


Abbildung 3.15 Im UL94-V-Test ineffiziente Verbindungen

Zu hohe Substanzmengen an Phosphorverbindungen in den Präformulierungen führten zu Präpolymeren, deren Zersetzungstemperaturen unter ihren Schmelzpunkten lagen und somit nicht mehr verarbeitet werden konnten. Im Falle des Diethylphosphits lag diese Grenze der Verarbeitbarkeit bei etwa 4% Phosphor in der Präformulierung.

Abschließend lässt sich für die mit DDM gehärteten Epoxidharzproben auf DDM-Basis zusammenfassen, dass die synthetisierten phosphacyclischen Verbindungen basierend auf DPPO und DPPA eine ähnliche Effizienz im Flammenschutz zeigen wie das kommerziell verfügbare DOPO. Alternative nicht-phosphacyclische Verbindungen zeigten dagegen keine Flammenschutzwirkung.

b) Härtungen mit DDS

Um den Einfluss eines Heteroatoms, wie z. B. Schwefel, als Bestandteil des Härterers auf den Flammenschutz zu studieren, wurden ausgewählte Präformulierungen angefertigt, mit DDS gehärtet und auf ihre Entflammbarkeit getestet (Tabelle 3.27 und 3.28). Zu Vergleichszwecken wurden auch DOPO-enhaltende Proben dargestellt (Tabelle 3.29).

Präformulierung				Flamm- und Materialeigenschaften der Polymere			
DGEBA [g]	DPPA [g]	Triethanolamin [%]	Phosphorgehalt [%]	Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]
100.00	7.45	0.1	1.00	0.81	brennt	24.7	146.1
100.00	16.10	0.1	2.00	1.68	V2	25.4	146.3
100.00	20.98	0.1	2.50	2.17	V1	26.2	147.6
100.00	26.27	0.1	3.00	2.73	V0	26.9	132.9
100.00	38.39	0.1	4.00	3.52	V0	28.6	84.5

Tabelle 3.27 Einwaagen der DPPA-DGEBA-Präformulierungen und UL94-V-Testergebnisse, *LOI*-Werte und Glasübergangstemperaturen der Polymere basierend auf DPPA-enthaltenden DGEBA-Präpolymeren, gehärtet mit DDS

Präformulierung				Flamm- und Materialeigenschaften der Polymere			
DGEBA [g]	DPPO [g]	Triethanolamin [%]	Phosphorgehalt [%]	Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]
100.00	8.54	0.1	1.00	0.81	V2	24.7	120.1
100.00	18.68	0.1	2.00	1.68	V1	25.9	118.1
100.00	24.50	0.1	2.50	2.17	V1	26.8	110.0
100.00	30.91	0.1	3.00	2.73	V0	28.5	104.1
100.00	45.95	0.1	4.00	3.52	V0	30.1	98.5

Tabelle 3.28 Einwaagen der DPPO-DGEBA-Präformulierungen und UL94-V-Testergebnisse, *LOI*-Werte und Glasübergangstemperaturen der Polymere basierend auf DPPO-enthaltenden DGEBA-Präpolymeren, gehärtet mit DDS

Präformulierung				Flamm- und Materialeigenschaften der Polymere		
DGEBA [g]	DOPO [g]	Triethanolamin [%]	Phosphorgehalt [%]	Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI
100.00	7.49	0.1	1.00	0.81	V2	26.2
100.00	16.19	0.1	2.00	1.69	V1	26.7
100.00	21.09	0.1	2.50	2.16	V0	27.5
100.00	26.43	0.1	3.00	2.72	V0	31.9
100.00	38.64	0.1	4.00	3.49	V0	34.1

Tabelle 3.29 Einwaagen der DOPO-DGEBA-Präformulierungen und UL94-V-Testergebnisse, *LOI*-Werte und Glasübergangstemperaturen der Polymere basierend auf DOPO-enthaltenden DGEBA-Präpolymeren, gehärtet mit DDS

Kommt DDS als Härter zum Einsatz, sind die Verhältnisse zwischen den Effizienzen der einzelnen phosphacyclischen Verbindungen ähnlich wie für die DDM-gehärteten Systeme. Mit allen Systemen wird ab einem bestimmten Phosphorgehalt eine V0-Wertung erreicht. Für DPPA und DPPO wird diese mit einem Phosphorgehalt von je

2.7% Phosphor erreicht ($LOI_{DPPA,V0} = 26.9$, $T_G = 146^\circ\text{C}$, $LOI_{DPPO,V0} = 28.5$, $T_G = 118^\circ\text{C}$). Das kommerziell verfügbare DOPO erreicht diese bereits bei 2.2% Phosphor. Trotzdem lässt sich auch für die DDS-gehärteten Polymerproben von einer ähnlichen Flamm-schutzeffizienz der phosphacyclischen Systeme sprechen. DPPO und DPPA können durchaus als Flamm-schutzmittel für DGEBA/DDS-basierende Duromere dienen.

c) Härtungen mit DETDA 80

Als weiterer Härter kam im Rahmen dieser Arbeit DETDA 80 zum Einsatz. DETDA 80 als Härter bringt im Gegensatz zu DDM und DDS neben seinen zwei aminischen Härtergruppen nur einen aromatischen Kern in das Polymernetzwerk ein. Ein Vorteil von DETDA 80 liegt darin, dass es - wie PACM - unter Normalbedingungen flüssig ist und somit leichter in die Präformulierung eingebracht werden kann. Für DETDA 80 wurden Polymerproben mit ausgewählten Präformulierungen dargestellt und ihre Entflammbarkeit untersucht. Als Basisharz diente hierbei DEN 438.

Die auf DPPO-basierenden Proben ergaben die in Tabelle 3.30 aufgeführten Ergebnisse.

Phosphor- gehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T_G [°C]
0.00	V1	27.6	226
0.41	V1	30.1	200
0.61	V0	30.9	196
0.82	V0	31.1	183
1.03	V0	32.1	176
1.25	V0	33.5	170
1.69	V0	34.5	145

Tabelle 3.30 UL94-V-Testergebnisse, LOI-Werte und Glasübergangstemperaturen der Polymere basierend auf DPPO-enthaltenden Präpolymeren, gehärtet mit DETDA 80

Im Gegensatz zu den mit DDM und DDS gehärteten DEN 438-Polymeren erreichen die mit DETDA 80 gehärtete Proben bereits ohne Zusatz irgendeines Additivs eine V1-Wertung. DPPO lieferte in DEN 438/DETTDA 80 bei 0.6% Phosphor erstmals die V0-Wertung. Diese Wertung wird von DOPO ebenfalls ab dem gleichen Phosphorgehalt erreicht. Im Vergleich zu der DPPO-DEN 438-DDM-Probe (Tabelle

3.13), welche erstmals V0 liefert, ist der *LOI*-Wert um 4.3 höher. Generell liegen die erreichten *LOI*-Werte bei gleichem Phosphorgehalt etwas höher mit DETDA 80 als mit DDM als Härter.

Für Proben, die DPPO-OH oder DPPO-Form als reaktives Additiv enthalten, werden ähnliche Resultate erhalten (Tabelle 3.31).

DPPO-OH				DPPO-Form			
Phosphor- gehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]	Phosphor- gehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]
0.00	V1	27.6	226	0.00	V1	27.6	226
0.41	V1	28.8	196	0.41	V1	29.0	206
0.61	V0	32.8	187	0.61	V0	33.2	198
0.82	V0	33.7	181	0.82	V0	34.1	n.b.
1.04	V0	34.8	171	1.04	V0	34.9	174
1.25	V0	35.2	170	1.26	V0	35.5	165
1.69	V0	37.1	n.b.	1.70	V0	36.5	163

Tabelle 3.31 UL94-V-Testergebnisse, *LOI*-Werte und Glasübergangstemperaturen der Polymere basierend auf DPPO-OH-(links) und DPPO-Form-enthaltenden (rechts) Präpolymeren, gehärtet mit DETDA 80

Auch für diese beiden Substanzen wird die V0-Wertung erstmals bei 0.60% Phosphor erreicht. Die *LOI*-Werte liegen bei ca. 33. Im Falle des DPPO-OH beträgt die zugehörige Glasübergangstemperatur 187°C. Bei Einsatz von DPPO-Form liegt sie um 11°C höher bei 198°C. Vergleichsmessungen mit den entsprechenden DOPO-OH und DOPO-Form enthaltenen Proben ergaben ebenfalls eine V0-Wertung erst bei 0.6% Phosphor. Die T_g's dieser DOPO-Proben liegen auch zwischen 190 und 198°C.

Bei Einsatz alternativer Phosphorverbindungen wie Diphenylphosphit, Diphenylphosphat und Diethylphosphit als reaktive Additive wird im UL94-V-Test für diese Epoxidharzproben ein überraschendes Ergebnis erhalten. Obwohl die Reinharzprobe mit einer V1-Wertung startet, führt die Zugabe von diesen Additiven zu einer Verschlechterung der UL94-V-Wertung (Tabelle 3.32).

Diphenylphosphit		Diphenylphosphat		Diethylphosphit	
Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung
0.00	V1	0.00	V1	0.00	V1
0.40	Keine Wertung	0.40	Keine Wertung	0.80	Keine Wertung
0.60	Keine Wertung	0.60	Keine Wertung	1.65	Keine Wertung
0.81	Keine Wertung	0.81	Keine Wertung	2.08	Keine Wertung
1.02	Keine Wertung	1.02	Keine Wertung	2.52	Keine Wertung
1.23	Keine Wertung	1.23	Keine Wertung	2.97	Keine Wertung
1.67	Keine Wertung	1.67	Keine Wertung	3.44	Keine Wertung

Tabelle 3.32 UL94-V-Testergebnisse der Polymere basierend Diphenylphosphit-, Diphenylphosphat- und Diethylphosphat-enthaltenden Präpolymeren, gehärtet mit DETDA 80

Auch Präpolymere, die das bifunktionelle DPPO-HQ enthalten, wurden mit DETDA 80 gehärtet und auf ihre Entflammbarkeit untersucht. Als Epoxidharzmonomere kamen sowohl DEN 438 als auch DGEBA zum Einsatz. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.33 zusammengefasst.

DPPO-HQ in DEN 438				DPPO-HQ in DGEBA			
Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _G [°C]	Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _G [°C]
0.00	V1	27.6	226	0.00	Keine Wertung	22.6	189
0.41	V1	28.1	198	0.42	Keine Wertung	22.9	180
0.61	V1	28.8	194	0.81	Keine Wertung	23.5	168
0.82	V1	29.5	190	1.37	Keine Wertung	24.4	158
1.03	V1	29.9	188	1.89	Keine Wertung	24.9	151
1.25	V1	30.1	183	2.37	V1	25.7	150
1.69	V0	30.8	160	2.69	V0	26.1	n.b.

Tabelle 3.33 UL94-V-Testergebnisse, LOI-Werte und Glasübergangstemperaturen der einerseits auf DEN 438 und andererseits auf DGEBA basierenden Polymere mit DPPO-HQ, gehärtet mit DETDA 80

Das bifunktionelle DPPO-HQ zeigt für DETDA 80 in DEN 438 eine V0-Wertung erst bei 1.7% Phosphor ($LOI = 30.8$, $T_G = 160$). Im Gegensatz dazu kamen die reaktiven monofunktionellen Additive bereits bei 0.6% Phosphor zu dieser Wertung (Tabelle 3.30 und 3.31). Im DGEBA wird erneut eine höhere Phosphorkonzentration benötigt: DPPO-HQ erreicht die V0-Wertung mit 2.7% Phosphor. Das analoge DOPO-HQ liefert für diese Harzmischungen die V0-Wertung bei 1.3% Phosphor in DEN 438 und

bei 2.7% Phosphor in DGEBA. Somit lässt sich zusammenfassend feststellen, dass DPPO-HQ in seiner flammhemmenden Effizienz dem DOPO-HQ gleichzusetzen ist. Es wurde ebenfalls eine Versuchsserie mit einer alternativen Phosphorverbindung, der Phenylphosphonsäure, durchgeführt. Als Basisharz wurde DGEBA gewählt, da Phenylphosphonsäure hier möglicherweise als bifunktionelle Komponente wirken kann (Abbildung 3.16).

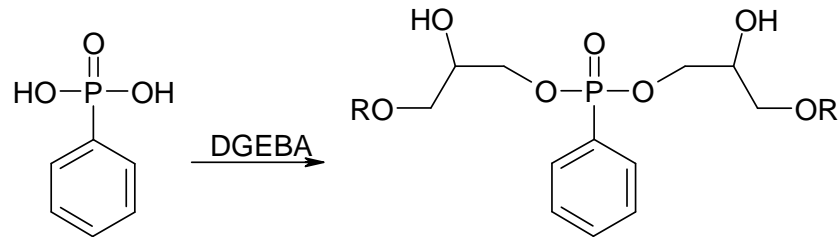


Abbildung 3.16 Phenylphosphonsäure als mögliche bifunktionelle Komponente in DGEBA (R = Organischer Rest von DGEBA)

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.34 zusammengestellt.

Phenylphosphonsäure in DGEBA			
Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]
0	Keine Wertung	22.6	189
0.42	Keine Wertung	22.1	154
0.81	Keine Wertung	22.8	156
1.37	Keine Wertung	23.5	130
1.89	Keine Wertung	24.1	126
2.37	Keine Wertung	25.3	122
2.69	Keine Wertung	25.8	101

Tabelle 3.34 UL94-V-Testergebnisse, LOI-Werte und Glasübergangstemperaturen der auf DGEBA basierenden Polymere mit Phenylphosphonsäure (gehärtet mit DETDA 80)

Erneut wurde keinerlei UL94-V-Klassifizierung erreicht, auch nicht bei einem Phosphorgehalt von 2.7%. Mit dieser Verbindung ist ebenfalls das anfängliche Absinken der LOI-Werte bei niedrigen Phosphorgehalten zu beobachten, welches sich bei steigendem Flammschutzmittelanteil aufhebt. Die sehr niedrigen Glasübergangstemperaturen sprechen ebenfalls gegen einen erfolgreichen Einsatz der Phenylphosphonsäure in der Präformulierung als bifunktionelle Komponente.

Abschließend muss für die DETDA 80-gehärteten Proben im Vergleich mit den DDM-gehärteten Proben festgestellt werden, dass die getesteten Substanzen von Seiten des UL94-V-Tests zu nahezu den gleichen Ergebnissen führten. In der Regel ist bei beiden Härtern eine ähnliche Phosphorkonzentration aus den Flammschutzmittel nötig um eine V0-Klassifizierung zu erreichen. Die DETDA 80-Proben zeigen allerdings fast durchgehend höhere *LOI*-Werte als die vergleichbaren DDM-Proben. Die DPPO-basierenden Substanzen erwiesen sich auch hier ähnlich effizient wie DOPO-Derivate.

d) Härtungen mit PACM

Als ein Vertreter der aliphatischen Härter wurde PACM verwendet. PACM ist ein Stellungsisomerengemisch, dessen Zusammensetzung so gewählt wurde, dass es unter Normalbedingungen flüssig ist. Formal stellt PACM die hydrierte Form von DDM dar. Dies wurde zum Anlass genommen, aus ausgewählten Präformulierungen Duromerproben mit diesem Härter anzufertigen und deren Entflammbarkeit sowie ihre Materialeigenschaften zu untersuchen. Es ist bekannt, dass Epoxidharzproben aliphatischer Härter schwieriger flammhemmend auszurüsten sind.⁷² Somit sollten die unter 3.1.1 synthetisierten Verbindungen auf ihre Einsatzmöglichkeit als Flammschutzmittel in PACM-gehärteten Proben getestet und mit DOPO-Analoga verglichen werden.

Die Ergebnisse der DPPO-enthaltenden Proben sind in Tabelle 3.35 zusammengestellt.

Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]
0.00	Keine Wertung	22.0	203
0.41	Keine Wertung	25.6	194
0.61	Keine Wertung	27.4	187
0.82	Keine Wertung	29.5	185
1.03	V1	29.7	183
1.25	V1	30.1	177
1.69	V0	30.8	169

Tabelle 3.35 UL94-V-Testergebnisse, *LOI*-Werte und Glasübergangstemperaturen der auf DEN 438 basierenden Polymere mit DPPO, gehärtet mit PACM

DPPO ist wie DOPO in der Lage, für DEN 438/PACM-basierende Epoxidharzproben eine V0-Wertung mit einem Phosphorgehalt von 1.7% zu erzielen. Der LOI-Wert beträgt 30.8 und die Glasübergangstemperatur liegt bei 169°C. Für DDM-gehärtete Proben lag dieser Wert, wie erwartet, wesentlich niedriger bei 0.6% (siehe Tabelle 3.13).

Die entsprechenden Resultate für das oxidierte DPPO, das DPPO-OH, sind in Tabelle 3.36 aufgeführt.

Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]
0.00	Keine Wertung	22.0	203
0.41	Keine Wertung	25.1	199
0.61	Keine Wertung	27.8	196
0.82	Keine Wertung	28.0	186
1.03	V1	28.8	182
1.25	V1	29.1	181
1.69	V0	30.8	171

Tabelle 3.36 UL94-V-Testergebnisse, LOI-Werte und Glasübergangstemperaturen der auf DEN 438 basierenden Polymere mit DPPO-OH (gehärtet mit PACM)

DPPO-OH zeigt wie DPPO eine V0-Wertung erst ab einem Phosphorgehalt von 1.7%. Die Effizienz von DOPO-OH ist gleich. Auch DOPO-OH ergibt erst ab Phosphorgehalten von 1.7% eine V0-Wertung. Werden erneut die Härterssysteme untereinander verglichen, zeigt sich, dass für das DDM-basierende System (Tabelle 3.14) ein wesentlich niedriger Phosphorgehalt von 0.8% zum Erreichen der V0-Wertung benötigt wird.

DPPO-Form wurde ebenfalls auf seine Flamm-schutzeffizienz für PACM-gehärtete Systeme untersucht (Tabelle 3.37).

Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]
0.00	Keine Wertung	22.0	203
0.41	Keine Wertung	25.5	197
0.61	Keine Wertung	26.4	189
0.82	Keine Wertung	28.9	186
1.03	Keine Wertung	29.7	180
1.25	V1	30.2	174
1.69	V1	30.5	158

Tabelle 3.37 UL94-V-Testergebnisse, LOI-Werte und Glasübergangstemperaturen der auf DEN 438 basierenden Polymere mit DPPO-Form (gehärtet mit PACM)

Mit DPPO-Form konnte für keinen getesteten Phosphorgehalt eine V0-Wertung erzielt werden. Trotz eines hohen *LOI* von 30.5 konnte selbst mit einem Phosphorgehalt von 1.7% nur eine V1-Klassifizierung erreicht werden. Ein Vergleich mit dem analogen DOPO-Derivat (DOPO-Form) zeigt eine höhere Flamm-schutzeffizienz desselben. Für DOPO-Form wurde ab einem Phosphorgehalt von 1.3% eine V0-Klassifizierung ermittelt.

Darüber hinaus wurde DPPO₂-TDA auf seine Flamm-schutzeffizienz in PACM gehärteten Epoxidharzproben getestet (Tabelle 3.38).

Phosphor- gehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]
0.00	Keine Wertung	22.0	203
0.38	Keine Wertung	22.9	199
0.60	Keine Wertung	24.3	197
0.82	Keine Wertung	25.2	194
1.02	Keine Wertung	26.0	189
1.24	Keine Wertung	26.8	184
1.45	Keine Wertung	26.9	176
1.69	V0	27.2	161

Tabelle 3.38 UL94-V-Testergebnisse, *LOI*-Werte und Glasübergangstemperaturen der auf DEN 438 basierenden Polymere mit DPPO₂-TDA (gehärtet mit PACM)

DPPO₂-TDA zeigt ab einem Phosphorgehalt von 1.7% eine V0-Wertung. DOPO₂-TDA erreicht diese ab einem Gehalt von 1.5% Phosphor. Wird der Vergleich zwischen den PACM-Resultaten und den DDM-Ergebnissen (Tabelle 3.21) aufgestellt, zeigt sich erneut, dass für Epoxidharzprobe, die mit einem aromatischen Härter gehärtet wurden, ein geringerer Flamm-schutzmittelgehalt für das Erzielen einer V0-Klassifizierung benötigt wird. Mit DPPO₂-TDA wird nur ein Phosphorgehalt von 1.5% in DDM-basierenden Proben zum Erzielen der V0-Klassifizierung benötigt. Auch alternative Phosphorverbindungen wurden auf ihre Möglichkeit hin getestet, PACM-basierende Proben flamm-zuschützen (Tabelle 3.39).

Diphenylphosphit		Diphenylphosphat		Diethylphosphit	
Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung
0.00	Keine Wertung	0.00	Keine Wertung	0.00	Keine Wertung
0.40	Keine Wertung	0.40	Keine Wertung	0.80	Keine Wertung
0.60	Keine Wertung	0.60	Keine Wertung	1.65	Keine Wertung
0.81	Keine Wertung	0.81	Keine Wertung	2.08	Keine Wertung
1.02	Keine Wertung	1.02	Keine Wertung	2.52	Keine Wertung
1.23	Keine Wertung	1.23	Keine Wertung	2.97	Keine Wertung
1.67	Keine Wertung	1.67	Keine Wertung	3.44	Keine Wertung

Tabelle 3.39 UL94-V-Testergebnisse der auf DEN 438 basierenden Polymere mit Diphenylphosphit (links), Diphenylphosphat (mittig) und Diethylphosphit (rechts) (gehärtet mit PACM)

Erneut zeigt keine der alternativen Phosphorverbindungen eine FlammSchutzwirkung.

Zusammenfassend lässt sich für die PACM-basierenden Proben feststellen, dass DPPO und seine Derivate eine ähnliche FlammSchutzwirkung in dieser DuromerMatrix zeigen wie DOPO-basierende Systeme. Die alternativen, offenkettigen Phosphorverbindungen sind erneut ineffizient in ihrer FlammSchutzwirkung.

e) Härtungen mit DICY/Fenuron

Als weiterer Härter wurde DICY getestet und als Beschleuniger wurde der Formulierung Fenuron zugesetzt. Zur Herstellung von Leiterplatten in der Elektronikindustrie werden neben Fenuron auch Imidazole als Beschleuniger eingesetzt. Um die Effizienz der unter 3.1.1 synthetisierten Verbindungen zu testen, wurden ausgewählte Präformulierungen mit DICY/Fenuron gehärtet und auf ihr Brandverhalten getestet.

Die Ergebnisse für DPPO sind in Tabelle 3.40 aufgeführt.

Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]
0.00	Keine Wertung	28.6	182
0.41	Keine Wertung	28.7	171
0.61	Keine Wertung	28.8	169
0.82	Keine Wertung	29.5	158
1.03	V1	29.7	164
1.25	V1	30.1	166
1.69	V0	31.2	160

Tabelle 3.40 UL94-V-Testergebnisse, LOI-Werte und Glasübergangstemperaturen der auf DEN 438 basierenden Polymere mit DPPO, gehärtet mit DICY/Fenuron

DPPO zeigt eine V0-Wertung ab einem Phosphorgehalt von 1.7%. Mit DOPO gelingt dies bereits mit einem Phosphorgehalt von 1.0%.

Die Ergebnisse für auf DPPO-OH und DPPO-Form basierende Proben sind in Tabelle 3.41 zusammengefasst.

DPPO-OH				DPPO-Form			
Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]	Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]
0.00	Keine Wertung	28.6	182	0.00	Keine Wertung	28.6	182
0.41	Keine Wertung	28.1	179	0.41	Keine Wertung	28.8	168
0.61	Keine Wertung	28.6	169	0.61	Keine Wertung	30.6	161
0.82	Keine Wertung	29.1	178	0.82	V1	31.5	164
1.03	Keine Wertung	29.2	176	1.03	V0	32.3	154
1.25	Keine Wertung	29.9	173	1.25	V0	32.5	155
1.69	V1	30.2	167	1.69	V0	33.4	147

Tabelle 3.41 UL94-V-Testergebnisse, LOI-Werte und Glasübergangstemperaturen der auf DEN 438 basierenden Polymere mit DPPO-OH und DPPO-Form (gehärtet mit DICY/Fenuron)

Das oxidierte DPPO erreichte selbst mit einem Phosphorgehalt von 1.7% keine V0-Wertung. Dies war für das entsprechende DOPO-Derivat bereits mit einem Phosphorgehalt von 1.3% möglich. Im Falle des Formaldehydaddukts von DPPO konnte eine V0-Wertung bereits mit einem Phosphorgehalt von 1.0% erreicht werden. Es besitzt somit die gleiche Effizienz wie DOPO-Form, das ebenfalls ab einem Phosphorgehalt von 1.0% die V0-Wertung erzielt.

Auch alternative Phosphorverbindungen, wie Diphenylphosphit, Diphenylphosphat und Diethylphosphit, wurden für das DICY/Fenuron-System getestet (Tabelle 3.42).

Diphenylphosphit		Diphenylphosphat		Diethylphosphit	
Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung
0.00	Keine Wertung	0.00	Keine Wertung	0.00	Keine Wertung
0.40	Keine Wertung	0.40	Keine Wertung	0.80	Keine Wertung
0.60	Keine Wertung	0.60	Keine Wertung	1.65	Keine Wertung
0.81	Keine Wertung	0.81	Keine Wertung	2.08	Keine Wertung
1.02	Keine Wertung	1.02	Keine Wertung	2.52	Keine Wertung
1.23	Keine Wertung	1.23	Keine Wertung	2.97	Keine Wertung
1.67	Keine Wertung	1.67	Keine Wertung	3.44	Keine Wertung

Tabelle 3.42 UL94-V-Testergebnisse der auf DEN 438 basierenden Polymere mit Diphenylphosphit (links), Diphenylphosphat (mittig) und Diethylphosphit (rechts) (gehärtet mit DICY/Fenuron)

Erneut ist für die alternativen Phosphorverbindungen keinerlei nennenswerte FlammSchutzwirkung erkennbar.

Somit lässt sich für das DICY/Fenuron/DEN438-System zusammenfassen, dass sowohl mit DPPO als auch mit seinen Derivaten (ausgenommen DPPO-OH) eine V0-Wertung erreichbar ist, ähnlich den DOPO-basierenden Formulierungen. Weiterhin zeigen die alternativen, offenkettigen Phosphorverbindungen erneut keinerlei nennenswerten FlammSchutz.

3.1.1.6 Epoxidharzmassen mit dem diaminischen Härter auf DPPO-Basis (10)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Härter **10** (Schema 3.11) synthetisiert und mit einem Epoxidharz auf Basis von tetraglycidierem DDM (TGMDA) (Abbildung 3.17) umgesetzt.

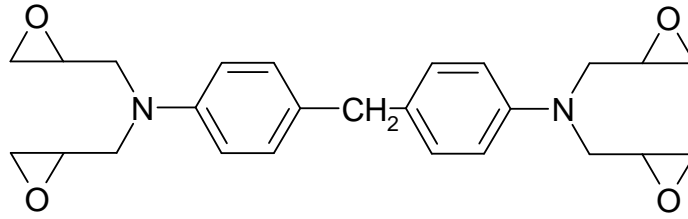


Abbildung 3.17 Struktur von TGMDA

Die im Verhältnis Amino- zu Epoxidgruppe von 1 zu 2 formulierten Proben wurden mit Hilfe eines speziellen Temperaturprogramms (1h bei 100°C, 1h bei 140°C, 5h bei 180°C) im Umluftofen ausgehärtet. Sie erzielten eine V_0 -Wertung und besaßen einen LOI -Wert von 35.1. Ihre Glasübergangstemperatur lag bei 234°C. Der DPPO basierende Härter liefert somit gute Flammresultate im eingesetzten Epoxidharz.

3.1.1.7 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse für das reaktive Einbringen der synthetisierten Derivate in Epoxidharze und der Untersuchung der Materialeigenschaften und Entflammbarkeit der erhaltenen Duromerproben lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Ø DPPO, seine Derivate, sowie DPPA erweisen sich als gleichwertige Flammschutzmittel gegenüber dem kommerziell verfügbaren DOPO.
- Ø Die untersuchten nicht-phosphacyclischen, alternativen Verbindungen zeigen im Bereich bis 4% Phosphor (absolut) im UL94-V-Test keinerlei Flammwirkung.
- Ø Wie erwartet ist die V_0 -Wertung für Epoxidharzproben, welche auf aromatischen Härtern basieren, mit einem geringen Flammschutzmittelgehalt erreichbar als für Proben, die mit aliphatischen Verbindungen gehärtet werden.
- Ø Es zeigt sich ein charakteristischer Verlauf der Glasübergangstemperaturen für alle Epoxidharzproben, die das Flammschutzmittel reaktiv-kovalent über

Addition an eine Epoxidharzgruppe enthalten. Mit steigendem Phosphorgehalt, und somit mit steigendem Flammschutzmittelgehalt, nimmt die Glasübergangstemperatur kontinuierlich ab. Dies ist auf das mit steigendem Anteil an Fremdkomponenten immer schlechter ausgebildete Polymernetzwerk zurückzuführen. Für viele hier untersuchten Kunststoffserien ist dieser T_G -Abfall für die eingesetzten Phosphorkonzentrationen (kleiner 2% P) nahezu linear. Exemplarisch wurde dies im Folgenden an Hand von DPPO dargestellt (Abbildung 3.18).

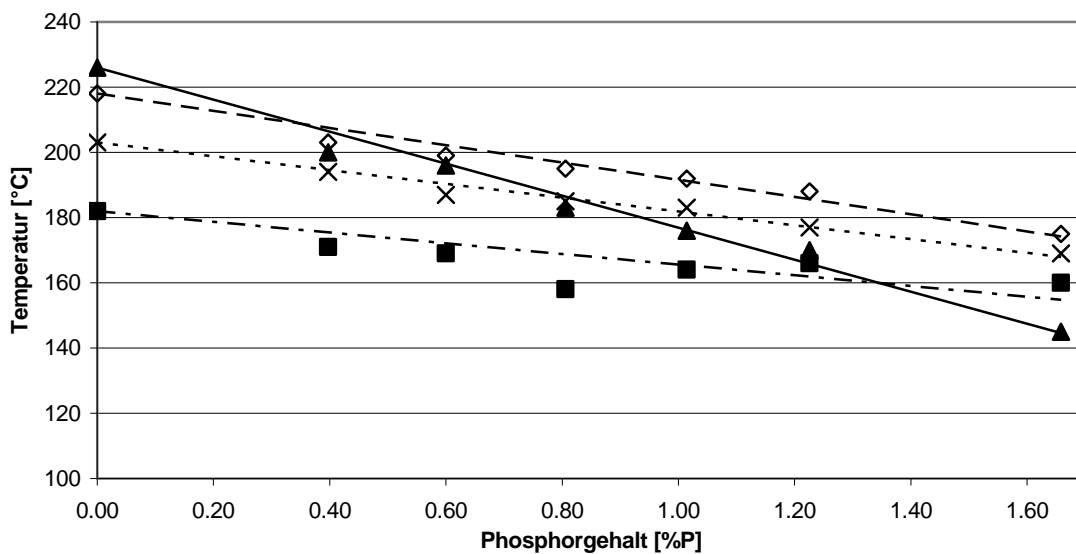


Abbildung 3.18 Glasübergangstemperaturen der DPPO-basierenden DEN 438-Polymere für die verschiedenen Härter, in Abhängigkeit des Phosphorgehaltes, und ihre angepassten linearen Regressionskurven (\blacktriangle = DETDA 80, \blacklozenge = DDM, \times = PACM, \blacksquare = DICY/Fenuron)

Diese Darstellung der T_G -Verläufe führt zu einer weiteren Aussage. Durch das Anpassen einer linearen Regression an die Messpunkte (Abbildung 3.18) kann der Kurvenverlauf für diesen Bereich mathematisch beschrieben werden und es werden somit Gleichungen erhalten, mit deren Hilfe die Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit des Phosphorgehaltes für den jeweiligen Härter berechnet werden kann (Tabelle 3.43).

DEN 438 präformuliert mit	Eingesetzte Härter			
	DICY/Fenuron	PACM	DETDA 80	DDM
DPPO	$T_G = 182^\circ\text{C} - 16^\circ\text{C}\%^{-1}[\%P]$	$T_G = 203^\circ\text{C} - 21^\circ\text{C}\%^{-1}[\%P]$	$T_G = 226^\circ\text{C} - 49^\circ\text{C}\%^{-1}[\%P]$	$T_G = 218^\circ\text{C} - 26^\circ\text{C}\%^{-1}[\%P]$
DPPO-OH	$T_G = 182^\circ\text{C} - 8^\circ\text{C}\%^{-1}[\%P]$	$T_G = 203^\circ\text{C} - 19^\circ\text{C}\%^{-1}[\%P]$	$T_G = 226^\circ\text{C} - 88^\circ\text{C}\%^{-1}[\%P]$	$T_G = 218^\circ\text{C} - 26^\circ\text{C}\%^{-1}[\%P]$
DPPO-FORM	$T_G = 182^\circ\text{C} - 23^\circ\text{C}\%^{-1}[\%P]$	$T_G = 203^\circ\text{C} - 24^\circ\text{C}\%^{-1}[\%P]$	$T_G = 226^\circ\text{C} - 44^\circ\text{C}\%^{-1}[\%P]$	$T_G = 218^\circ\text{C} - 31^\circ\text{C}\%^{-1}[\%P]$
DPPO-HQ	-	-	$T_G = 226^\circ\text{C} - 40^\circ\text{C}\%^{-1}[\%P]$	$T_G = 218^\circ\text{C} - 23^\circ\text{C}\%^{-1}[\%P]$
DPPO ₂ -TDA	-	$T_G = 203^\circ\text{C} - 15^\circ\text{C}\%^{-1}[\%P]$	-	$T_G = 218^\circ\text{C} - 24^\circ\text{C}\%^{-1}[\%P]$

Tabelle 3.43 Übersicht über die linearen Regressionen der Polymere basierend auf DEN 438, DPPO und seinen Derivaten in Abhängigkeit der verwendeten Härter für niedrige Phosphorgehalte (< 2%P, mit T_G = erreichte Glasübergangstemperatur bei einem Phosphorgehalt von [%]P, [%]P = Phosphorgehalt in %)

Die linearen Regressionen besitzen alle die Form einer normalen Geradengleichung (Abbildung 3.19).

$$y(x) = m \cdot x + b$$

Abbildung 3.19 Geradengleichung mit $y(x)$ = Funktionswert y von x , m = Steigung, b = Ordinatenabschnitt

Im Falle der linearen Regressionen stellt b die Glasübergangstemperatur der Reinharzproben dar, die ohne Zugabe einer phosphorhaltigen Fremdschubstanz erreicht wird. Die Steigung m lässt sich als eine Einflussgröße der Phosphorverbindung interpretieren. Sie gibt die Verminderung der Glasübergangstemperatur in °C pro Prozent zugesetztem Phosphor an. Besitzt die Steigung einen stark negativen Wert, so hat das eingesetzte reaktive Flammschutzmittel einen starken Einfluss auf die Bildung des polymeren Netzwerks der ausgewählten Harz-Härter-Kombination. Im Falle der hier vorgestellten Regressionen ist die Epoxidharzkomponente immer DEN 438. Die Flammschutzmittel und Härtersysteme wurden variiert. Für DICY/Fenuron zeigt sich, dass durch Wahl der Phosphorverbindung der T_G -Verlauf stark beeinflusst wird. Den geringsten Einfluss besitzt das DPPO-OH ($m = -8^\circ\text{C}\%^{-1}$), den stärksten unmodifiziertes DPPO ($m = -23^\circ\text{C}\%^{-1}$). Für PACM und DDM scheint die Fremdschubstanz den T_G -Verlauf nur gering zu beeinflussen. Im Falle des DDM zeigt nur das Formaldehydaddukt des DPPO einen verstärkten Einfluss mit $m = -31^\circ\text{C}\%^{-1}$. Für DETDA 80 zeigt das oxidierte DPPO-OH gegensätzlich zu den DICY-Systemen den stärksten T_G -senkenden Einfluss mit $-88^\circ\text{C}\%^{-1}$. Die restlichen Flammschutzmittel

zeigen für DETDA 80 einen ähnlichen Verlauf mit ungefähr $m = -44^{\circ}\text{C}\%^{-1}$. Die bifunktionellen Systeme liegen im Bezug auf diese Einflussgröße für alle Härter im Bereich der monofunktionellen Additive.

Basierend auf diesen Betrachtungen kann die Steigungsgröße über alle Flammschutzmittel gemittelt werden. Es wird daraufhin eine Form der linearen Regression erhalten, welche unabhängig von der Phosphorverbindung angibt, wie sensibel jedes Härterssystem auf die hier angewendeten Flammschutzmittel mit dem Verlauf seiner Glasübergangstemperatur reagiert (Tabelle 3.44).

Eingesetzte Härter			
DICY/Fenuron	PACM	DETD 80	DDM
$T_G = 182^{\circ}\text{C} - 16^{\circ}\text{C}\%^{-1}[\%P]$	$T_G = 203^{\circ}\text{C} - 20^{\circ}\text{C}\%^{-1}[\%P]$	$T_G = 226^{\circ}\text{C} - 55^{\circ}\text{C}\%^{-1}[\%P]$	$T_G = 218^{\circ}\text{C} - 26^{\circ}\text{C}\%^{-1}[\%P]$

Tabelle 3.44 Übersicht über die gemittelten linearen Regressionen der Polymere basierend auf DEN 438, DPPO und seinen Derivaten in Abhängigkeit der verwendeten Härter für niedrige Phosphorgehalte ($< 2\%P$, mit T_G = erreichte Glasübergangstemperatur bei einem Phosphorgehalt von $[\%]P$, $[\%]P$ = Phosphorgehalt in %)

Die Betrachtung der Steigungen der gemittelten linearen Regressionen zeigt, dass der Einfluss der Flammschutzmittel auf den Verlauf der Glasübergangstemperaturen für DICY/Fenuron am geringsten ist, PACM und DDM ungefähr gleiche Sensibilität zeigen und DETDA 80 mit Abstand am stärksten auf die Zugabe reagiert.

3.1.2 Flammhemmende, oligomere Additive auf Basis von phosphacyclischen und offenkettigen Verbindungen

Neben der Möglichkeit, Polymere durch kovalentes Einbinden eines Flammschutzmittels flammhemmend auszurüsten, existiert die Alternative der Zugabe eines Flammschutzmittels als reines Additiv in die Formulierung. Hierbei wird die Verbindung nicht mit der Epoxidharzmatrix verknüpft, sondern mit der Formulierung vor dem Aushärten vermischt und ist nach der Fertigstellung des Polymers in die Netzwerkmatrix eingebettet. Ein Vorteil dieser Art der Zusetzung des Flammschutzmittels liegt im Entfallen eines Arbeitsschrittes, dem Präformulieren. Allerdings sind an die so einsetzbaren Verbindungen bestimmte Anforderungen geknüpft. Um die Verarbeitbarkeit der Formulierung zu gewährleisten, muss sich das

Additiv im Epoxidharz lösen oder gut dispergieren lassen. Die Verbindung darf sich während des Härteprozesses weder zersetzen noch darf sie ausgasen. Auch muss sie im Polymer so gut eingebettet sein, dass ein Ausbluten der Substanz aus dem Kunststoff unterbunden ist. Es käme sonst zu einem fortschreitenden Verlust des Flammsschutzes. Eine Möglichkeit, diese Kriterien zu erfüllen, liegt in der Synthese thermisch stabiler, höhermolekularer Verbindungen, die einerseits im Epoxidharz während der Formulierung löslich sind, und andererseits Ausgasen und Ausbluten durch ihr hohes Molekulargewicht und ihre Molekülgröße verhindern.

Im folgenden Kapitel werden Synthesen einiger oligomerer Verbindungen auf Basis ausgewählter Phosphorverbindungen vorgestellt, ihr Einbringen in Polymere beschrieben und die zugehörigen Ergebnisse der Flammsschutztests präsentiert.

3.1.2.1 Synthese hochmolekularer, phosphorhaltiger Verbindungen

a) Auf Basis von 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)isocyanursäure (THIS)

Es wurden höhermolekulare, phosphorhaltige Verbindungen in einer Zweistufensynthese erhalten. In einem ersten Schritt wurden Acrylsäuremethylesteraddukte von phosphorhaltigen Verbindungen einer Umesterung mit mehrfunktionellen Alkoholen unterzogen (Abbildung 3.20), und anschließend verethert (Abbildung 3.21).

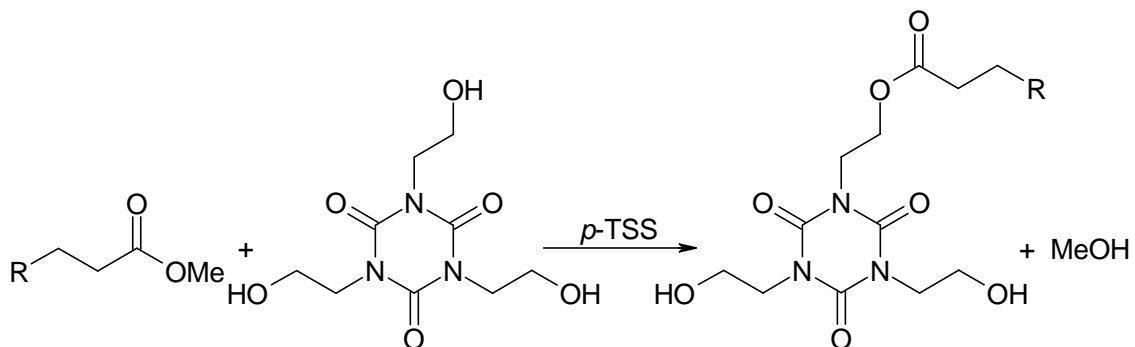


Abbildung 3.20 Säurekatalysierte Umesterung von phosphorhaltigen Acrylsäuremethylesteraddukten (*p*-TSS = *para*-Toluolsulfonsäure, R = organischer phosphorhaltiger Rest)

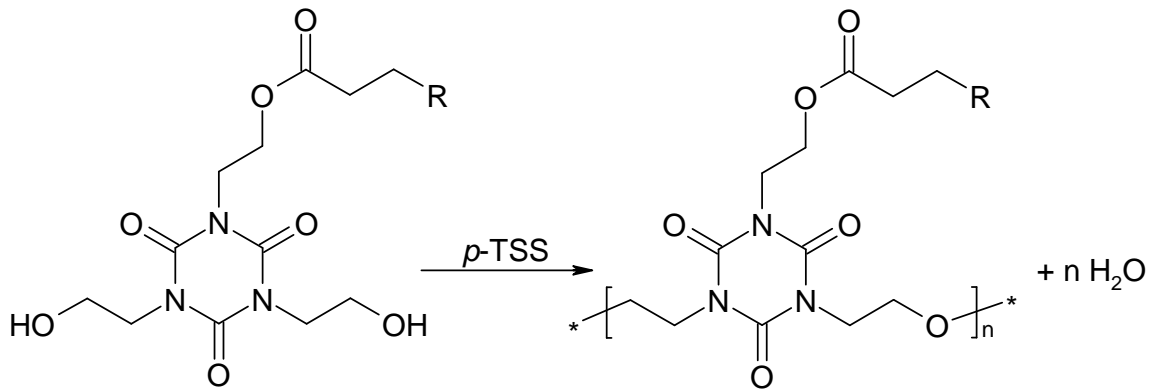


Abbildung 3.21 Säurekatalysierte Oligomerisierung (*p*-TSS = *para*-Toluolsulfonsäure, R = organischer phosphorhaltiger Rest)

Beide Reaktionsschritte werden durch Säuren katalysiert. Der Verlauf der Reaktion lässt sich über die vorherrschende Reaktionstemperatur steuern. Bei einer substratabhängigen Temperatur von 165°C bis 170°C findet fast ausschließlich die Umesterung statt. Deren Fortschritt kann durch Quantifizierung des Destillats an Methanol beobachtet werden. Durch Einsatz eines leichten überstöchiometrischen Eduktverhältnisses zu Gunsten des Acrylsäuremethylesteraddukts wird erreicht, dass sich höhermolekulare unvernetzte Substanzen bilden, die auf Grund ihrer unvernetzten Form in Epoxidharzen löslich sind. Der sich anschließende Schritt der Oligomerisierung findet bei Temperaturen bis zu 210°C statt. Um den Einsatz dieser Substanzen auch in säureempfindlichen Polymeren - wie Polyamiden - zu ermöglichen, ohne dass es bei deren Verarbeitung unter erhöhten Temperaturen (z.B. Extrusionsprozessen) zu Kettenabbaureaktionen kommt, wird die eingesetzte Katalysatormenge gegen Ende durch Zugabe einer stöchiometrischen Menge an Base (Natriummethanolat) neutralisiert.

Die benötigten Acrylsäuremethylesteraddukte werden durch Michael-Addition der P-H-Bindung ausgewählter Substrate an Acrylsäuremethylester erhalten (Abbildung 3.22).

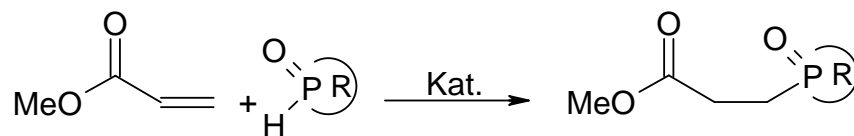


Abbildung 3.22 Addition von P-H-Substraten an Acrylsäuremethylester (Kat. = Katalysator, R = organischer Rest)

Hierbei unterscheiden sich die Reaktionsbedingungen je nach Substratgruppe gravierend. Phosphacyclische Verbindungen (DOPO und DPPO) reagieren in Toluol bei erhöhten Temperaturen (120°C) in Gegenwart von Triethylamin als Katalysator bereitwillig mit Ausbeuten größer 90% (Abbildung 3.23).

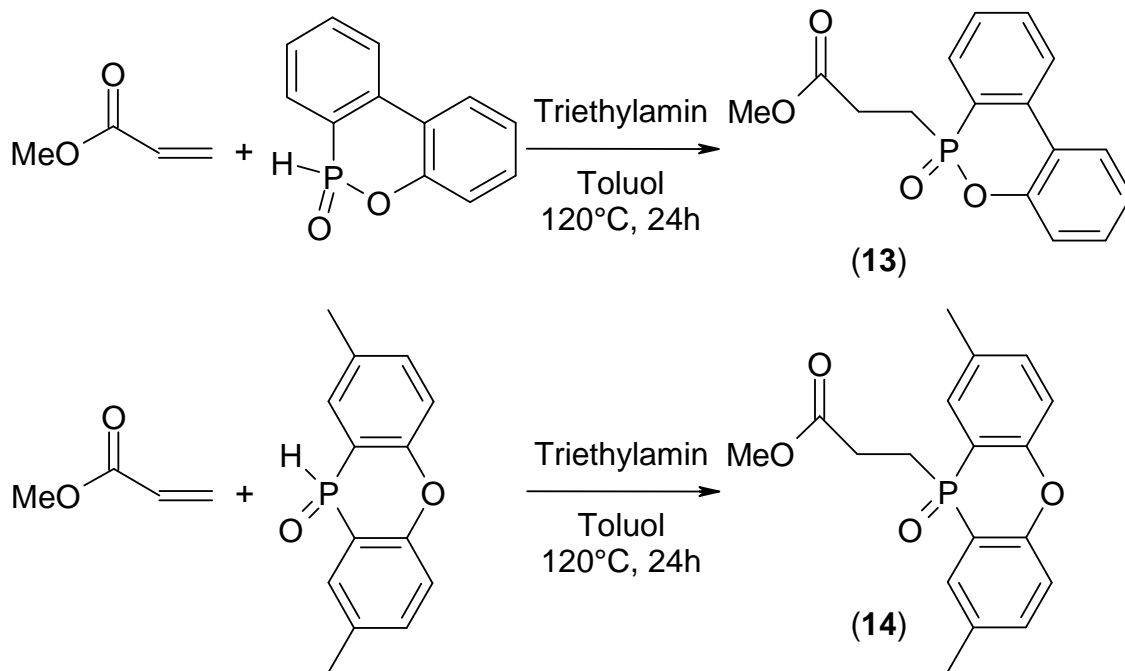


Abbildung 3.23 Addition von DOPO (oben) und DPPO (unten) an Acrylsäuremethylester zu **13** und **14**

Dieser für die phosphacyclischen Verbindungen leicht durchführbare Syntheseweg versagt bei Einsatz der alternativen, offenkettigen Phosphorverbindungen. Weder Diphenylphosphit noch Diethylphosphit können mit Hilfe dieser Syntheseroute zu den gewünschten Produkten umgesetzt werden (Abbildung 3.24).

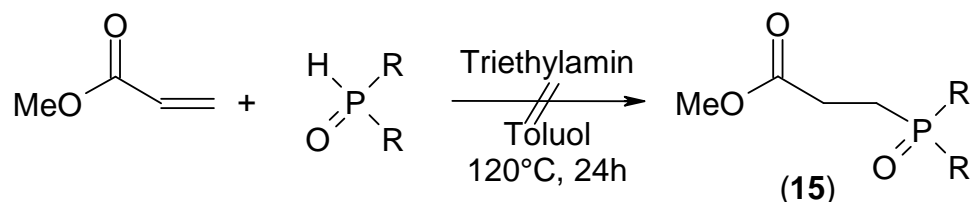


Abbildung 3.24 Versuchter Syntheseweg zur Addition von Diphenylphosphit (R = OPh) oder Diethylphosphit (R = OEt) an Acrylsäuremethylester

Um die gewünschten Produkte zu erhalten, wurde ein alternativer Syntheseweg eingeschlagen. Die Edukte wurden unter Kühlung (0°C) zusammengegeben und

unter Rühren mit 1,5,7-Triazabicyclo[4,4,0]dec-5-en (TBD) versetzt. Dies führt zwar mit Diphenylphosphit zu keinerlei Produkt, allerdings bildet Diethylphosphit das gewünschte Produkt **15** in einer Ausbeute von 77% (Abbildung 3.25).

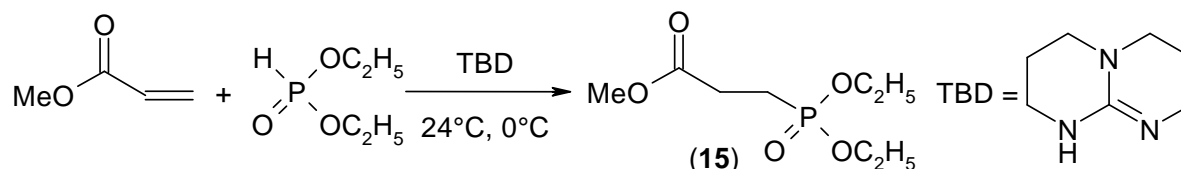


Abbildung 3.25 Addition von Diethylphosphit an Acrylsäuremethylester

Die Umsetzung dieses Diethylphosphitaddukts mit THIS scheitert allerdings. Auch der Einsatz von weiteren, literaturbekannten Phosphiten (Abbildung 3.26) führte zu keiner erfolgreichen Umsetzung zu den entsprechenden Oligomeren. Die Verbindungen **16** und **17** wurden von Herrn Sebastian Seibold zur Verfügung gestellt.¹⁰⁵⁻¹⁰⁸

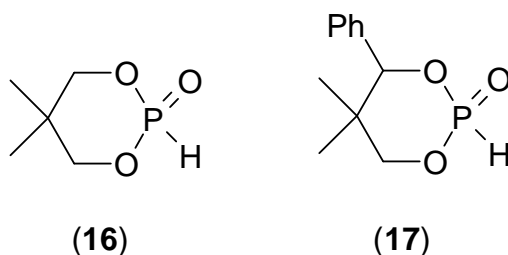


Abbildung 3.26 Weitere, literaturbekannte Phosphite

Es konnten somit im Rahmen dieser Arbeit zwei Polyether auf Basis phosphacyclischen Verbindungen (DOPO und DPPO) und THIS synthetisiert werden (Abbildung 3.21). Die erhaltenen DOPO- und DPPO-Oligomere zeichnen sich durch eine hohe Temperaturbeständigkeit aus. Im Falle des DOPO-Derivates (**18**) beträgt die Zersetzungstemperatur 305°C, im Falle des DPPO-Derivates (**19**) sogar 330°C. Ihr Phosphorgehalt liegt bei 6.0% (DOPO-Verbindung) und 5.7% (DPPO-basierend).

b) Auf Basis von Pentaerythrit

Die hohen Molekülmassen ($n = 8$ für **19**) der unter 3.1.2.1.a) synthetisierten Verbindungen werden erst durch Polykondensation zwischen den Hydroxylgruppen der Ethylseitenarme der THIS zugänglich. Eine weitere Möglichkeit der Synthese

hochmolekularer, phosphorhaltiger Substanzen liegt im Einsatz einer anderen Polyhydroxyverbindung, dem Pentaerythrit (Abbildung 3.27).

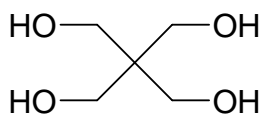


Abbildung 3.27 Pentaerythrit

Pentaerythrit besitzt vier Hydroxylgruppen. Durch Umesterung zweier Hydroxylgruppen mit entsprechenden phosphorhaltigen Komponenten wird eine bifunktionelle Verbindung erhalten (Abbildung 3.28), welche durch säurekatalysierte Polykondensation oligomerisiert werden kann (Abbildung 3.29). Die Reaktionsführung entspricht hierbei der unter 3.1.2.1.a) eingesetzten.

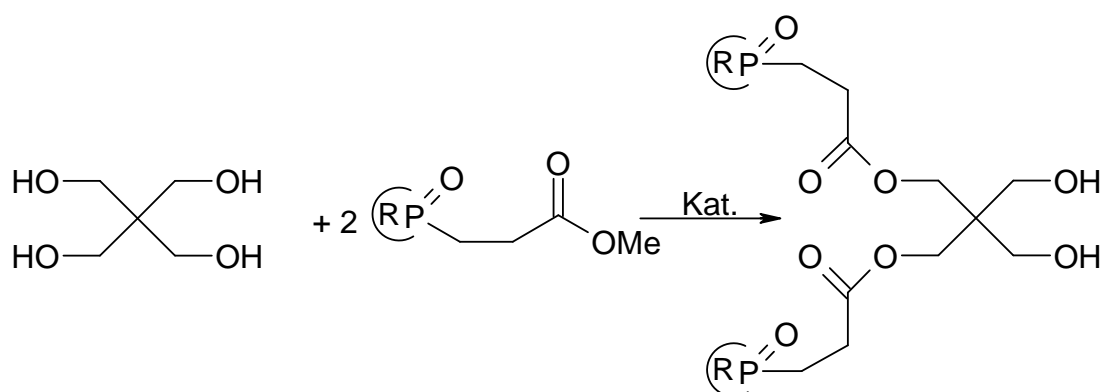


Abbildung 3.28 Kondensation von zwei Acrylsäuremethylesterderivaten an Pentaerythrit (Kat. = Katalysator, R = organischer Rest)

Im Falle der DOPO- und DPPO-Acrylsäuremethylesteraddukte führt diese Syntheseroute erfolgreich zu einem oligomeren Produkt (**20** und **21**). Die Reaktionsführung ist hierbei analog zur Synthese der THIS-Oligomeren (3.1.2.1.a)). Allerdings gelingt es auf diesem Wege nicht Produktchargen mit konstanter thermischer Stabilität zu erzeugen (Abbildung 3.29). Die Synthese eines analogen nicht-phosphacyclischen Derivates gelingt nicht (Tabelle 3.45).

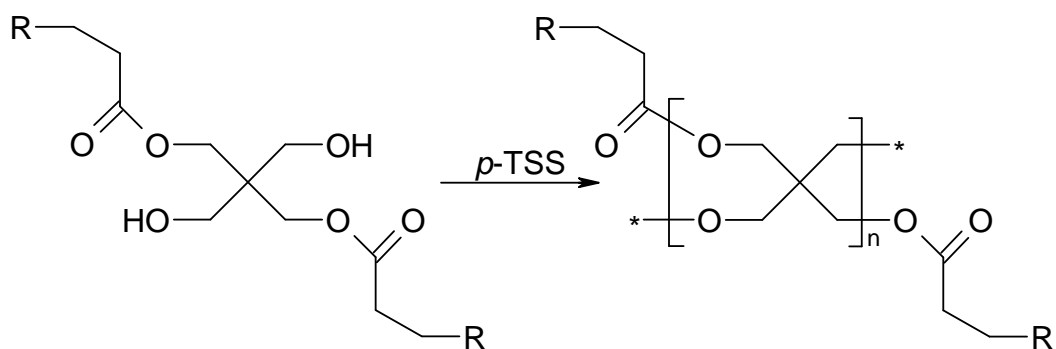


Abbildung 3.29 Polykondensationsreaktion zum Oligomer (p -TSS = *para*-Toluolsulfonsäure, R = organischer phosphorhaltiger Rest, siehe Tabelle 3.45)

Rest R	Syntheseroute
<p>(20)</p>	erfolgreich
<p>(21)</p>	erfolgreich
	misslingt
	misslingt
	misslingt
	misslingt

Tabelle 3.45 Überblick über die eingesetzten organischen Verbindungen und deren Ergebnisse in der Synthese

Ein Grund für die fehlende Einsetzbarkeit der nicht-polykondensierten aromatisch-phosphacyclischen Systeme könnte in ihrer mangelnden Stabilität gegenüber Säuren, wie *para*-Toluolsulfonsäure, bei erhöhten Temperaturen während des Polykondensationsschrittes liegen.

Alternativ lässt sich die Synthese auch modifizieren, um tetrasubstituierte Pentaerythritderivate dieser Verbindungen zu erhalten. Hierbei wird die Reaktion mit einem stöchiometrischen Verhältnis von vier zu eins zu Gunsten des Acrylsäuremethylesterderivats gegenüber Pentaerythrit durchgeführt. Die Reaktionsführung entspricht der vorgestellten Umesterungsreaktion (Abbildung 3.30).

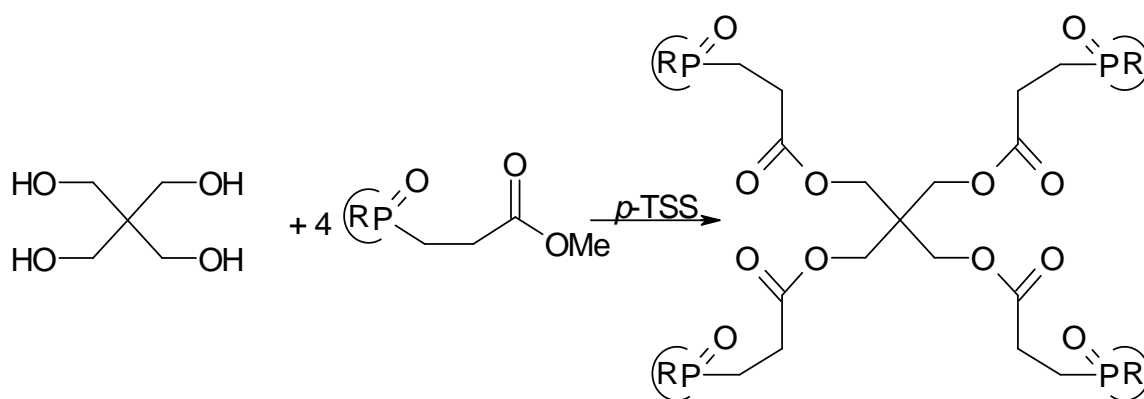


Abbildung 3.30 Umesterung phosphorhaltiger Acrylsäuremethylesterderivat mit Pentaerythrit (*p*-TSS = *para*-Toluolsulfonsäure, R = organischer Rest des DOPO- oder DPPO-Derivates)

Die auf diesem Wege erhaltenen vierfach substituierten Derivate besitzen einheitliche, reproduzierbare Zersetzungstemperaturen von jeweils 240°C. Es sind farblose Verbindungen, die sich problemlos in Epoxidharzen lösen.

c) Auf Basis von Dipentaerythritderivaten

Im Zuge der mangelnden Reproduzierbarkeit der erhaltenen, oligomeren Produktchargen, die nach der Syntheseroute in Abschnitt 3.1.2.1.b) erhalten wurden, wurde ein alternativer Syntheseweg zum Erhalt von auf Pentaerythrit basierten, phosphorhaltigen Verbindungen eingeschlagen, um Verbindungen mit höherem Molekulargewicht als die präsentierten Tetramere zu erhalten. Es kam das kommerziell verfügbare Dipentaerythritpenta-/hexaacrylat zum Einsatz. Hierbei handelt es sich um eine Mischung aus Dipentaerythritpentaacrylat und

Dipentaerythrithexaacrylat, welche formal im Mittel aus 5,5-fach substituiertem Dipentaerythrit besteht (Abbildung 3.31).

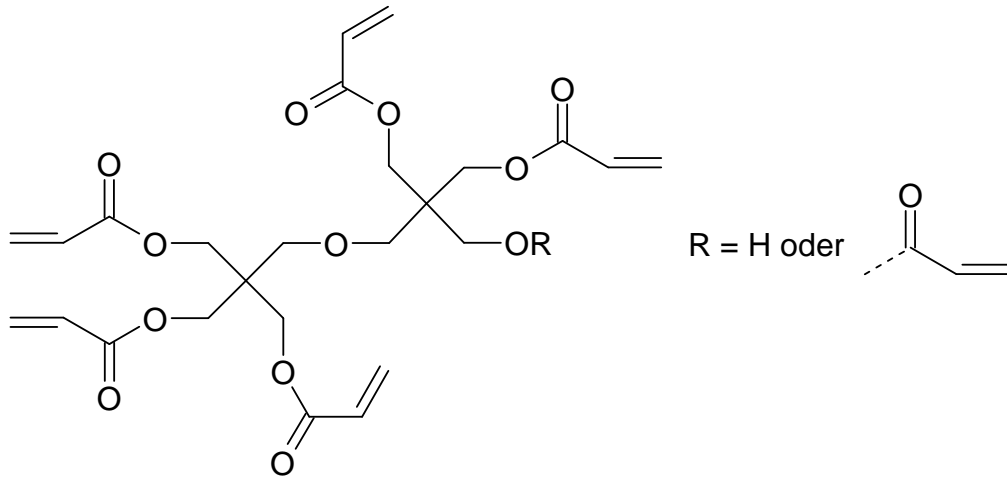


Abbildung 3.31 Dipentaerythritpenta-/hexaacrylat

Dieses Acrylat lässt sich unter Einsatz von Triethylamin mit den phosphacyclischen Verbindungen DOPO und DPPO umsetzen und es werden beide Produkte in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten (Abbildung 3.32).

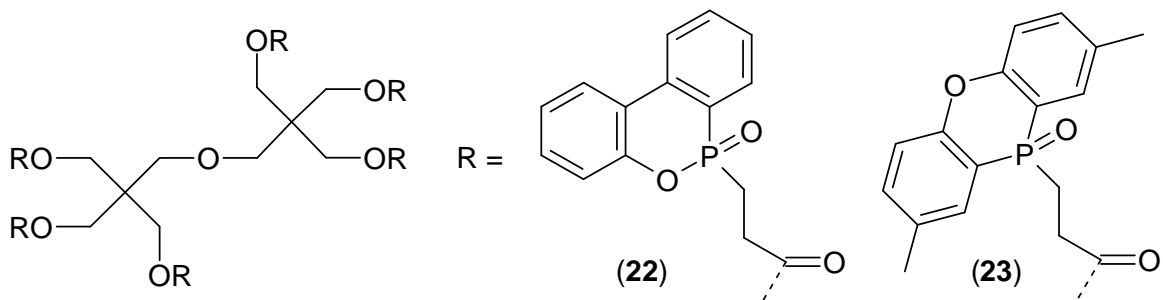


Abbildung 3.32 Dipentaerythritpenta-/hexaacrylataddukte für DOPO **22** (links) und DPPO **23** (rechts)

Auch die Umsetzung mit Diethylphosphit als phosphorhaltiger Komponente gelingt unter Einsatz von 1,5,7-Triazabicyclo[4,4,0]dec-5-en (TBD) als Katalysator (Abbildung 3.33), wobei nur mäßige Ausbeuten erreicht werden konnten.

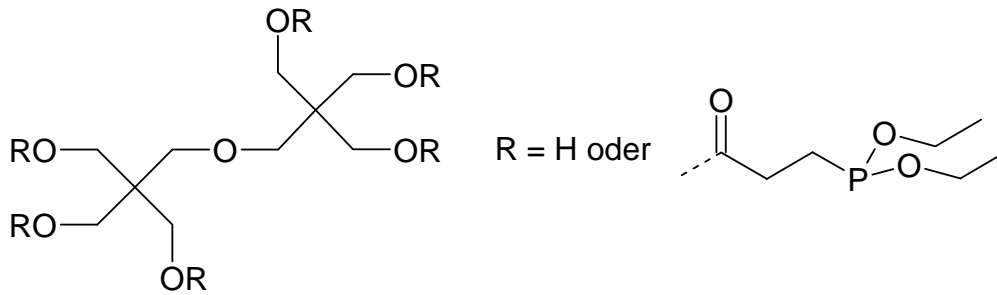


Abbildung 3.33 Synthetisiertes Additiv **24** auf Basis des nicht-phosphacyclischen Diethylphosphits

3.1.2.2 Brandverhalten und Materialeigenschaften von Duromeren mit hochmolekularen phosphorhaltigen Additiven

Um die Wirkung der unter 3.1.2.1 synthetisierten phosphorhaltigen Verbindungen zu erproben, wurde als Testmatrix mit DDM gehärtetes DEN 438 gewählt. Es wurden Serien der einzelnen Verbindungen mit ansteigendem Phosphorgehalt angefertigt und ihre Flamm-schutzeffizienz mit Hilfe des UL94-V-Tests und durch Bestimmung der *LOI*-Werte ermittelt. Als charakteristische Materialeigenschaft wurde die Glasübergangstemperatur bestimmt. Die Additivproben wurden alle nach einem standardisierten Verfahren dargestellt. Hierbei wurde die berechnete Additivmenge in die Formulierung aus Harzmonomer und Härter eingerührt. Die auf diesem Weg erhaltenen Mischungen wurden in einem Umluftofen gehärtet. Hierbei wurden die Proben jeweils für eine Stunde erst bei 120°C, dann bei 140°C gehalten, bevor sie abschließend für 2 Stunden bei 190°C nachgehärtet wurden.

a) THIS-basierte Oligomere

Die Ergebnisse der Flamm-schutztests der THIS-basierten Oligomere sind in Tabelle 3.46 für das auf DOPO basierende und in Tabelle 3.47 für das auf DPPO basierende Derivat zusammengefasst.

Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]
0.0	Keine Wertung	26.5	218
0.3	Keine Wertung	26.9	n.b.
0.6	Keine Wertung	27.2	n.b.
0.9	V1	27.8	214
1.1	V1	28.4	211
1.3	V1	28.7	n.b.
1.5	V0	28.8	n.b.
1.7	V0	29.7	210

Tabelle 3.46 UL94-V-Testergebnisse, LOI-Werte und Glasübergangstemperaturen der Polymere aus DEN 438 und DDM, flammgeschützt mit DOPO-THIS-Oligomer **18**

Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]
0.0	Keine Wertung	26.5	218
0.3	Keine Wertung	26.6	210
0.6	Keine Wertung	27.2	212
0.9	V1	27.5	202
1.1	V1	28.1	196
1.3	V1	28.6	195
1.5	V0	28.9	189
1.7	V0	29.3	182

Tabelle 3.47 UL94-V-Testergebnisse, LOI-Werte und Glasübergangstemperaturen der Polymere aus DEN 438 und DDM, flammgeschützt mit DPPO-THIS-Oligomeren **19**

Beide Additive führen ab einem Phosphorgehalt von 1.5% zu einer V0-Klassifizierung. Im Bereich zwischen 0.9% und 1.3% wird eine V1-Wertung erreicht. Die LOI-Werte steigen für beide Additive kontinuierlich an, wobei für das DOPO-Derivat ein Wert von 29.7 und für das DPPO-Derivat ein Wert von 29.3 erreicht wird. Der Abfall der Glasübergangstemperaturen mit ansteigendem Phosphorgehalt ist für diese Verbindungen, im Gegensatz zu den unter 3.1.1 präsentierten reaktiven Substanzen, weniger stark ausgeprägt. Die Ursache für diesen geringeren Abfall liegt in der Verdünnungswirkung dieser nicht-reaktiven Additive. Im Gegensatz zu reaktiv eingebrachten Verbindungen, die Epoxidharzgruppen verbrauchen und somit das Ausbilden der höchsten Netzwerkdichte verhindern, werden durch ihr Einbringen keinerlei Epoxidharzgruppen verbraucht. Ihr Einfluss auf die Netzwerkdichte liegt nur in ihrer Präsenz in der Formulierung. Sie verdünnen die reaktiven Komponenten - Monomer und Härter - als nichtreaktive Substanzen, lagern sich im sich ausbildenden Netzwerk während des Aushärtens ein und beeinflussen hierbei die

Bildung der Polymerstruktur.¹⁰⁸ Dieser Effekt ist für beide Substanzen unterschiedlich stark beobachtbar. Das auf Grund der Methylgruppen sperrigere DPPO-Oligomer hat einen starken Einfluß.

Ein Vergleich der Effizienzen in der FlammSchutzwirkung zwischen reaktiv eingebrachten, präformulierten Verbindungen (DOPO und DPPO) und ihren additiv eingebrachten THIS-Derivaten ist in Tabelle 3.48 gezeigt. Hierbei werden die Phosphorgehalte verglichen, mit denen erstmals eine V0-Wertung erreicht wird.

	Phosphorgehalt [%P] (reaktiv)	Phosphorgehalt [%P] (THIS-Additiv)
DOPO	0.81	1.50
DPPO	0.60	1.50

Tabelle 3.48 Vergleich zwischen reaktivem Einbringen von DOPO und DPPO in das Duromer und THIS-Additven. (Phosphorgehalte mit erstmaliger V0-Wertung) in DEN 438/DDM

Als Ergebnis dieses Vergleichs ist festzuhalten, dass bei Einbringen des Phosphorgehaltes über die THIS-Derivate annähernd die doppelte Menge an Phosphor zum Erreichen der V0-Wertung benötigt wird. Reaktiv eingebrachte Verbindungen erwiesen sich in diesem Vergleich als wesentlich effizienter in der FlammSchutzwirkung.

b) Auf Dipentaerythrit basierende Phosphorverbindungen

Die FlammSchutzeffizienz der Dipentaerythritderivate wurde ebenfalls unter Verwendung von DEN 438/DDM-Formulierungen getestet. Hierbei wurden neben den auf DOPO und DPPO basierenden Derivate ebenfalls das DEPP-Analogon getestet. Die Resultate der UL94-V-Tests, sowie die dazugehörigen *LOI*-Werte und *T_G*'s sind in den Tabellen 3.49, 3.50 und 3.51 zusammengefasst.

Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]
0	Keine Wertung	26.5	218
0.3	Keine Wertung	27.8	217
0.6	Keine Wertung	28.5	217
0.9	V1	29.2	n.b.
1.1	V1	29.7	210
1.3	V1	30.1	n.b.
1.5	V0	30.8	n.b.
1.7	V0	31.1	n.b.

Tabelle 3.49 UL94-V-Testergebnisse, LOI-Werte und Glasübergangstemperaturen der Polymere aus DEN 438 und DDM, flammgeschützt mit dem DOPO-basierenden Dipentaerythritderivat (22)

Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]
0	Keine Wertung	26.5	218
0.3	Keine Wertung	26.8	189
0.6	Keine Wertung	26.9	211
0.9	V1	27.6	202
1.1	V1	27.9	197
1.3	V1	28.7	195
1.5	V0	29.3	186
1.7	V0	29.8	n.b.

Tabelle 3.50 UL94-V-Testergebnisse, LOI-Werte und Glasübergangstemperaturen der Polymere aus DEN 438 und DDM, flammgeschützt mit dem DPPO-basierenden Dipentaerythritderivat (23)

Phosphorgehalt [%P]	UL 94 Wertung	LOI	T _g [°C]
0	Keine Wertung	26.5	218
0.3	Keine Wertung	26.4	216
0.6	Keine Wertung	26.6	218
0.9	Keine Wertung	26.8	214
1.1	Keine Wertung	27.3	217
1.3	Keine Wertung	27.5	217
1.5	Keine Wertung	27.6	213
1.7	Keine Wertung	27.9	218

Tabelle 3.51 UL94-V-Testergebnisse, LOI-Werte und Glasübergangstemperaturen der Polymere aus DEN 438 und DDM, flammgeschützt mit dem DEPP-basierenden Dipentaerythritderivat (24)

Wird der Vergleich der einzelnen, auf Dipentaerythrit basierenden Verbindungen angestellt, fällt erneut auf, dass die Substanzen mit einem phosphacyclischen Teil

erneut in akzeptabler Weise als Flammschutzmittel verwendet werden können. Die auf DEPP zurückzuführende Verbindung zeigt dagegen erneut keinerlei Effizienz im UL94-V-Test. Die DOPO- und DPPO-enhaltenden Substanzen zeigten dagegen beide ab einem Phosphorgehalt von 1.5% eine V0-, im Bereich von 0.9% – 1.5% eine V1-Wertung. Die nötigen Phosphorgehalte zum Erzielen einer V0-Wertung liegen im Vergleich zu den reaktiv eingebrachten Flammschutzmitteln, analog zum Fall der THIS-Oligomere, höher.

3.1.2.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Zusammenfassend lassen sich folgende Ergebnisse für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Additive festhalten:

- Ø Es konnten erfolgreich verschiedene, höhermolekulare Verbindungen mit mehreren phosphacyclischen Untereinheiten synthetisiert werden.
- Ø Die synthetisierten THIS-Oligomere sowie die höhermolekularen Dipentaerythritderivate, basierend auf den phosphacyclischen Verbindungen DOPO und DPPO, sind als additive Flammschutzmittel für Epoxidharze einsetzbar. Für das System aus DEN 438 und DDM wird ein Phosphorgehalt von mindestens 1.5% zum Erzielen der V0-Klassifizierung benötigt.
- Ø Die Effizienz der rein additiven Verbindungen liegt unter der Flammschutzwirkung der kovalent eingebrachten Systeme. Während die Additive mindestens 1.5% Phosphor benötigen, genügt für kovalent eingebrachtes DOPO bzw. DPPO in manchen Fällen bereits ein Phosphorgehalt von 0.6%.
- Ø Das auf der offenkettigen Verbindung DEPP basierende Dipentaerythritderivat zeigte im UL94-V-Test keinerlei Flammschutzeffizienz.

3.1.3 Zusammenfassung und Folgerung

Im Rahmen dieses Kapitels wurden verschiedene Möglichkeiten aufgezeigt Epoxidharzpolymere flammhemmend auszurüsten. Es wurden sowohl reaktive als auch additive Flammschutzmittel dargestellt und getestet. Die Testresultate zeigen, dass mit phosphacyclisch strukturierten Verbindungen, wie DOPO, DPPO und DPPA, grundsätzlich eine V0-Wertung im UL-94-Test erzielbar ist. Hierbei ist es irrelevant, ob die phosphacyclische Substanz in Form eines reaktiven Systems mit dem Epoxidharzpolymer präformuliert wird (Kapitel 3.1.1.5), sie als Härter eingebracht wird (Kapitel 3.1.1.6), oder in Form von Additiven der Formulierung zugesetzt wird (Kapitel 3.1.2.1). Im Falle der präformulierten, kovalent eingebundenen Systeme wurde eine V0-Wertung mit dem geringsten Phosphorgehalt erreicht, allerdings ist die Flammschutzwirkung erwartungsgemäß vom eingesetzten Härter abhängig.

Im starken Kontrast hierzu stehen alternative, nicht-phosphacyclische Substanzen. Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen, welche Phosphor als Teil eines nicht-phosphacyclisch und gleichzeitig nicht aromatisch-kondensierten Systems in sich trugen, zeigten für die hier untersuchten Epoxidharzpolymere keinerlei Wirkung in den Flammschutztests.

3.2 Untersuchungen zu Wirkweise und Wirkmechanismus phosphacyclischer Flammschutzmittel in Epoxidharzen sowie deren chemisches Verhalten bei erhöhten Temperaturen

3.2.1 Einleitung

Die verschiedenen Wirkmechanismen von Flammschutzmitteln wurden in Kapitel 2.2 kurz dargestellt. Dieser Teil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit Untersuchungen zu den Wirkmechanismen der in Kapitel 3.1 vorgestellten Verbindungen, einschließlich DOPO und seinen Derivaten. Wie in Kapitel 3.1 gezeigt werden konnte, zeichnen sich phosphacyclische Verbindungen (DPPA, DOPO und DPPO, sowie deren Derivate) durch eine exzellente Flammschutzwirkung in den eingesetzten Epoxidharzpolymeren aus. Alternative nicht-phosphacyclische

Phosphorverbindungen, wie beispielsweise Diethylphosphit oder Diphenylphosphat, zeigen dagegen keinerlei flammhemmenden Effekt in den verarbeitbaren Bereichen. Döring *et al.* präsentierten im Jahr 2006 DFT/TZVD Rechnungen, welche DOPO als Vorstufe für PO-Radikale zeigen, die bei dessen Zersetzung entstehen (Abbildung 3.34).¹⁰⁹ DOPO gilt als Präkursor von PO-Radikalen.^{110,111}

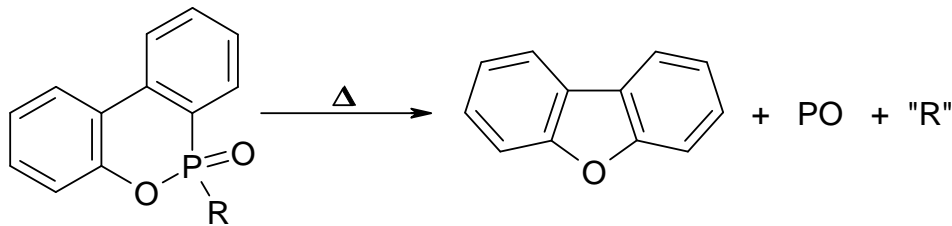


Abbildung 3.34 Thermische Zersetzung von DOPO und seinen Derivaten (R = organischer, derivatspezifischer Rest)

Analoge Zersetzungspfade lassen sich sowohl für DPPO und seine Derivate als auch für DPPA postulieren (Abbildung 3.35).

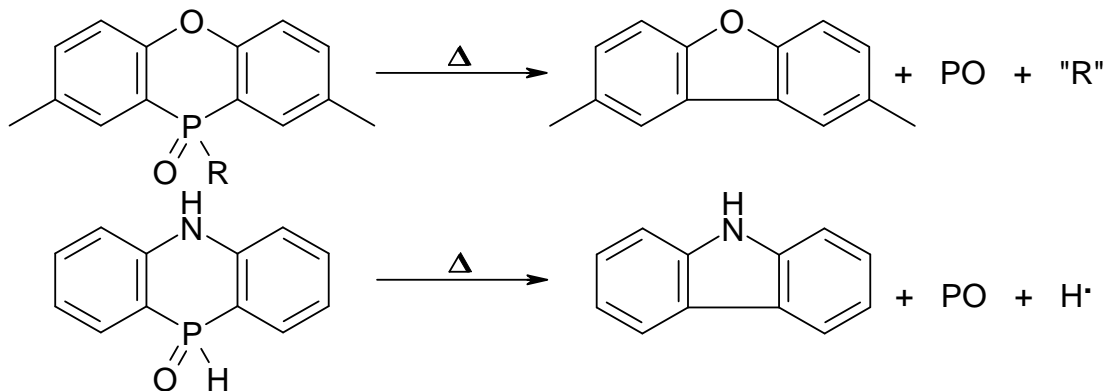


Abbildung 3.35 Analoge, thermische Zersetzungspfade von DPPA (unten) und DPPO-Derivaten (oben, R = H (für DPPO) oder organischer, derivatspezifischer Rest)

Die Triebkraft, die für diese gezielten Zersetzungen in PO-Radikale und Dibenzofurane (DOPO und DPPO), bzw. Carbazol (DPPA) verantwortlich ist, liegt in der thermodynamisch hohen Stabilität letzterer Produkte. Das PO-Radikal stellt somit nur ein Nebenprodukt dar. Dieser thermodynamisch bevorzugte Zersetzungspfad bleibt auf Grund ihrer Struktur den nicht-phosphacyclischen Verbindungen wie DEPP verwehrt. Weiterhin ist bekannt, dass HPO mit den für die Verbrennung und die Zersetzung der Polymere verantwortlichen H- und OH-Radikalen reagieren.

Da PO-Radikale als Vorstufen für HPO-Moleküle dienen können, lässt sich die in Abbildung 3.36 dargestellte Kettenreaktion als Ursache der Flammschutzwirkung phosphacyclischer Verbindungen postulieren.¹¹²

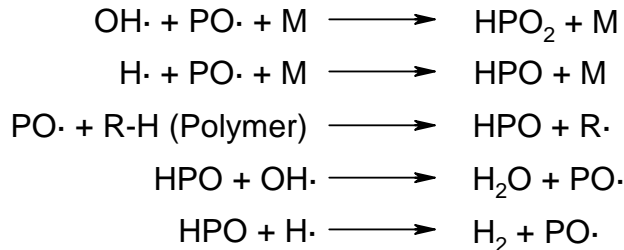


Abbildung 3.36 Radikalkettenreaktionen des PO-Radikals, die zur flammhemmenden Wirkung führen (M = Dritter Stosspartner)

Bei näherer Betrachtung dieser Kettenreaktionen wird ersichtlich, dass das HPO-Molekül die reaktiven OH- und H-Radikale der Flamme entzieht. Das hierbei entstandene PO-Radikal wird durch erneute Reaktion mit weiteren OH- und H-Radikalen zum HPO umgesetzt oder kann mit dem Polymer regenerieren.^{85,86,113,114} Es werden somit der Verbrennung kontinuierlich Radikale entzogen, die anderenfalls die Zersetzung des Polymers unter Bildung von brennbaren Gasen vorantreiben würden. Durch den Entzug dieser Radikale kommt es zum Erlöschen des Brandes. Diese Überlegungen weisen für phosphacyclische Verbindungen auf eine hauptsächliche Wirkung über die Gasphase hin. Der Vergleich der Effizienzen von bromierten zu phosphorhaltigen Flammschutzmitteln deutet ebenfalls auf eine Gasphasenaktivität hin. Im Falle von herkömmlichen Leiterplattenharzen (DGEBA/DICY) zeigt ein Phosphorgehalt von 3% die gleiche Effizienz wie 18-22% Brom. Daraus lässt sich folgern, dass es sich bei HPO um ein wesentlich wirksameres „Verbrennungsgift“ handelt als im Falle von HBr. Neben Untersuchungen zur Aufklärung der Mechanismen der phosphacyclischen Flammschutzmittel (Kapitel 3.2.2) wird der Einfluss von DOPO auf seine chemische Umgebung bei erhöhten Temperaturen analysiert (Kapitel 3.2.3).

3.2.2 Untersuchungen zum Wirkmechanismus phosphacyclischer Flammschutzmittel

3.2.2.1 Thermische Zersetzung von DOPO

Um das Verhalten von DOPO bei erhöhten Temperaturen zu untersuchen, wurden thermische Zersetzungsversuche unter Verwendung der Reinsubstanz durchgeführt. Als Probenkammer diente ein mit einer Induktionsheizung ausgestattetes Bombenrohr (Abbildung 3.37).

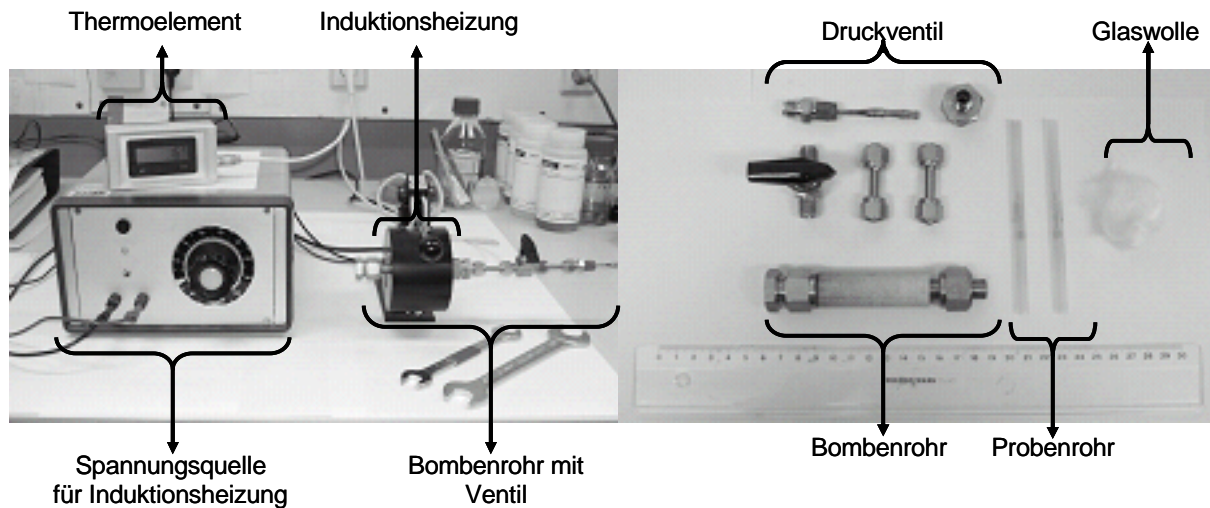


Abbildung 3.37 Versuchsaufbau zur thermischen Zersetzung von DOPO (links) und Einzelteile des Reaktors (rechts)

Die inneren Probenhalter waren Quarzrohre der Firma Supelco, Inc.. Nach Befüllen mit der Probensubstanz (Standardeinwaage: 0.5 - 1 g) wurden diese Rohre an den Enden mit trockener Quarzwolle verschlossen. Dann wurde das Bombenrohr mit Inertgas (Argon) gefüllt und verschlossen. So präparierte Proben wurden in die Heizapparatur eingesetzt und 6 Stunden bei einer Temperatur von 280-320°C gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Probenrohre unter Argonatmosphäre geöffnet und mit inertem Chloroform eluiert. Die erhaltenen Lösungen wurden standardanalytisch (GC-MS, HR-MS) untersucht und enthielten keinerlei Edukt (DOPO). Die nachgewiesenen Zersetzungsprodukte und die jeweils angewandten Detektionsmethoden sind in Tabelle 3.52 aufgeführt.

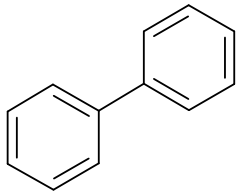
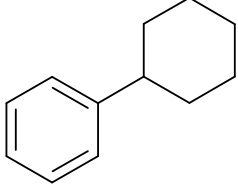
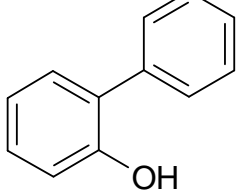
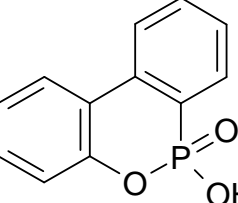
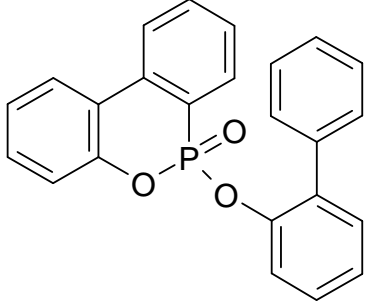
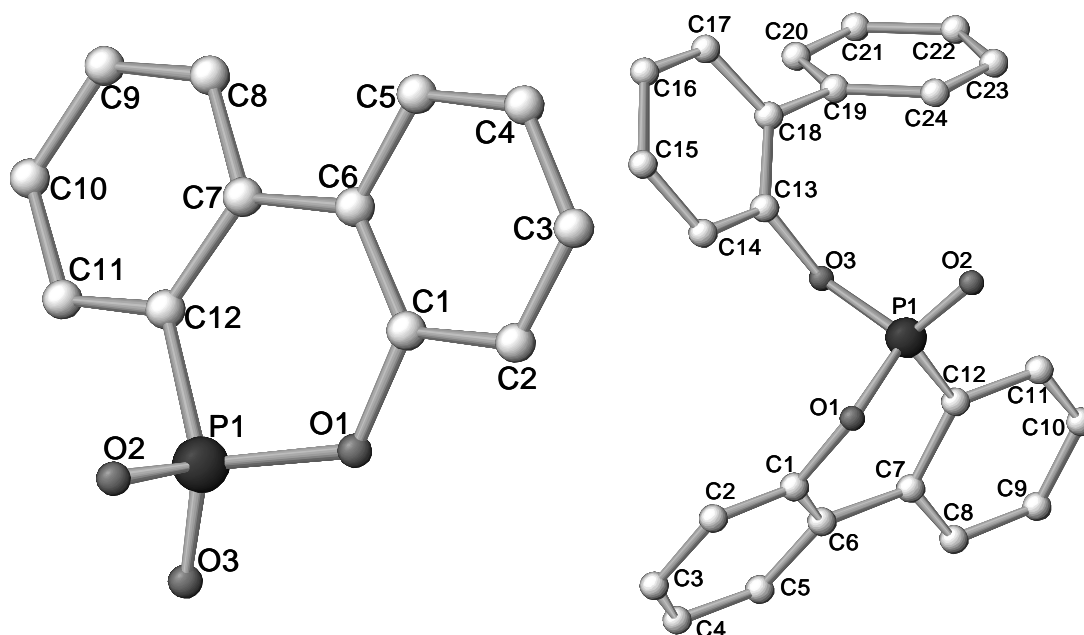
Detektierte Substanz	Detektionsmethode
	GC-MS
	GC-MS
	GC-MS
P ₄	HR-MS
	HR-MS
	HR-MS

Tabelle 3.52 Detektierte Zersetzungsprodukte der thermischen Zersetzung von DOPO (GC-MS = Gaschromatographischer Nachweis, HR-MS = Nachweis durch hochaufgelöste Massenspektrometrie)

Die detektierten Derivate des DOPO konnten säulenchromatographisch gereinigt, kristallisiert und röntgendiffraktometrisch untersucht werden (Darstellung 3.1).



Darstellung 3.1 Strukturen von DOPO-OH (links, ausgewählte Bindungslängen [pm]: O3-P1, 148.0; P1-O2, 154.3; P1-O1, 158.9; P1-C12, 177.4; P1-C1, 261.2; C1-C2, 139.2 ; ausgewählte Bindungswinkel [°]: O3-P1-O1, 110.0; O1-P1-O2, 107.6; O2-P1-O3, 111.5; O3-P1-C12, 114.2; C12-C7-C6, 121.3; C1-C2-C3, 119.1) und des *ortho*-Hydroxybiphenylesters von DOPO-OH (rechts ausgewählte Bindungslängen [pm]: P1-O2, 145.7; P1-O1, 159.5; P1-O3, 158.6; P1-C1, 260.1; P1-C12, 176.1; C1-C2, 137.2; O3-C13, 141.6; ausgewählte Bindungswinkel [°]: O2-P1-O1, 110.6; O2-P1-O3, 115.4; C12-P1-O1, 103.3; C1-C2-C3, 119.1; P1-O3-C13, 124.8; ausgewählte Torsionswinkel [°]: C14-C13-O3-P1, -65.5; O3-P1-O1-C1, 62.3; C11-C12-P1-O2, -29.5)

Da DOPO in einer Inertgasatmosphäre (Argon) und in Abwesenheit eines zweiten Reaktionspartners zersetzt wurde, lässt sich die Bildung dieser Zersetzungsprodukte an Hand eines gekoppelten Reduktions- und Oxidationsprozesses interpretieren (Abbildung 3.38).

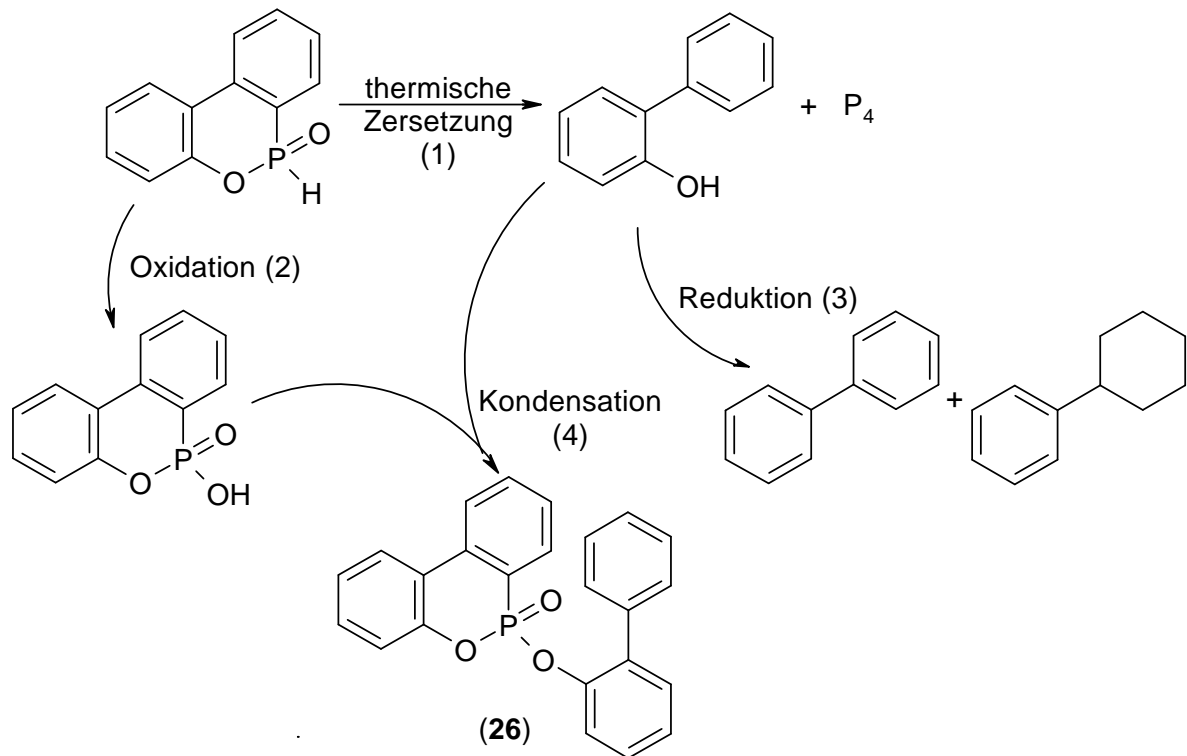


Abbildung 3.38 Mögliche Bildung der Zersetzungsprodukte

Die thermische Zersetzung von DOPO liefert zunächst *ortho*-Hydroxybiphenyl (1). Parallel hierzu findet die Oxidation von DOPO zu DOPO-OH statt. Die benötigten Reduktionsäquivalente können einerseits durch die Bildung von elementarem Phosphor erhalten werden, andererseits durch Reduktion von *ortho*-Hydroxybiphenyl (3) zu Biphenyl oder Cyclohexylbenzol bereitgestellt werden. Die Bildung des Esters aus *ortho*-Hydroxybiphenyl und DOPO-OH ist über Kondensation (4) zu erklären. Um den Kondensationsschritt (4) nachzuvollziehen, wurden weitere Versuche im Bombenrohr durchgeführt. Es wurde eine Mischung aus Phenol und DOPO-OH 6 Stunden auf 280-320°C erhitzt. Die Analyse der Produkte ergab den Phenylester **25** von DOPO-OH. Der entsprechende *ortho*-Hydroxybiphenylester wurde nicht erhalten (Abbildung 3.39).

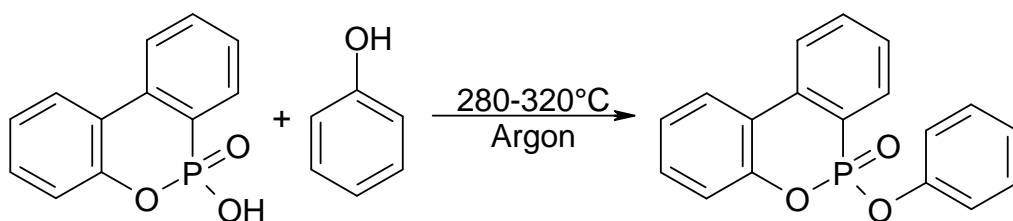
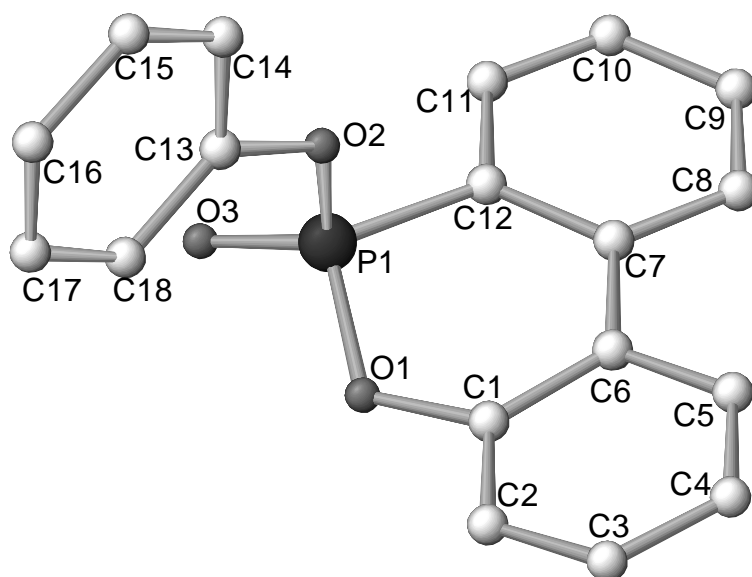


Abbildung 3.39 Umsetzung von DOPO-OH mit Phenol im beheizten Bombenrohr

Die Struktur dieses synthetisierten Phenolesters kann Darstellung 3.2 entnommen werden. Nähere Details gibt Kapitel 6, Abschnitt 6.2.10.



Darstellung 3.2 Strukturen des Phenylesters **25**: ausgewählte Bindungslängen [pm]: P1-O1, 157.4; P1-O2, 158.8; P1-O3, 145.9; P1-C12, 178.4; C1-C2, 137.7; O2-C13, 141.1; ausgewählte Bindungswinkel [°]: O1-P1-O2, 106.5; O2-P1-O3, 114.7; C12-P1-O1, 103.9; P1-O1-C1, 119.9; P1-O2-C13, 126.8; ausgewählte Torsionswinkel [°]: C1-O1-P1-O3, 171.8; C1-O1-P1-O2, -62.7; O1-P1-O2-C13, -69.0

Diese erfolgreiche Umsetzung legt die Schlussfolgerung nahe, dass der Bildung des entsprechenden *ortho*-Hydroxybiphenylesters bei der Zersetzung von reinem DOPO die Bildung von *ortho*-Hydroxybiphenyl vorausgeht. Eine Bildung des *ortho*-Hydroxybiphenylesters aus DOPO-OH und Dibenzofuran, welche ebenfalls denkbar wäre, konnte ausgeschlossen werden, da die Umsetzung eines 30-fachen Überschusses von Dibenzofuran mit DOPO-OH zu keinerlei Bildung des Esters führte (Abbildung 3.40).

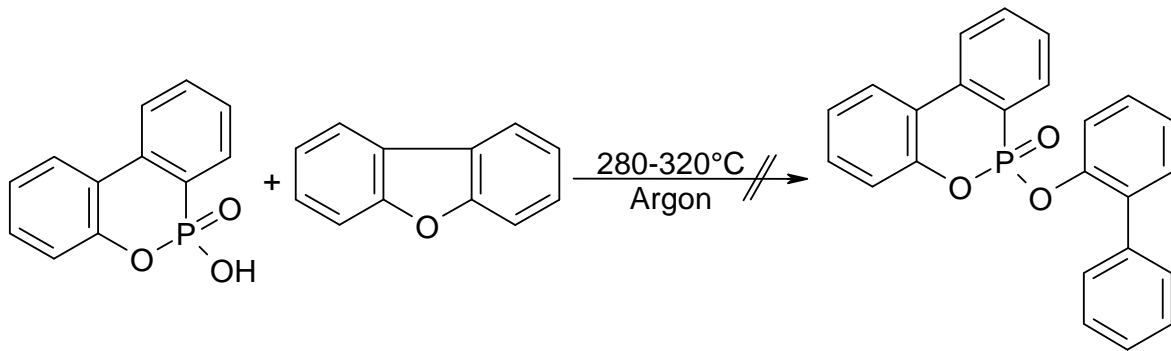


Abbildung 3.40 Versuchte Umsetzung von DOPO-OH mit Dibenzofuran

Zur Bildung von *ortho*-Hydroxybiphenyl aus reinem DOPO muss dieses unter thermischer Belastung ein phosphorhaltiges Teilchen, wie HPO in einem Schritt oder PO in sukzessiven Teilschritten, abspalten. Dies ist ein eindeutiger Hinweis auf eine Gasphasenaktivität von DOPO als Flammschutzmittel. DOPO spaltet unter thermischer Belastung kleine, phosphorhaltige Moleküle ab.

Eine Flammschutzwirkung von reinem Phosphor ist bekannt, allerdings ist die Bildung dieses Produktes im Falle eines sich thermisch zersetzenden Polymers mit einem Phosphorgehalt von unter 1% nicht anzunehmen.¹¹⁶⁻¹²²

3.2.2.2 TOF-massenspektrometrische Messungen von phosphacyclischen Flammschutzmitteln

Um das Verhalten der phosphacyclischen Substanzen bei energetischer Anregung zu beobachten, wurden Messungen an einem GCT-Massenspektrometer der Firma Waters durchgeführt. Besonderes Augenmerk lag hierbei auf den beobachtbaren Fragmenten der Verbindungen. Die Ergebnisse für die phosphacyclischen Grundkörper DPPO und DOPO sind in Abbildung 3.41 dargestellt.

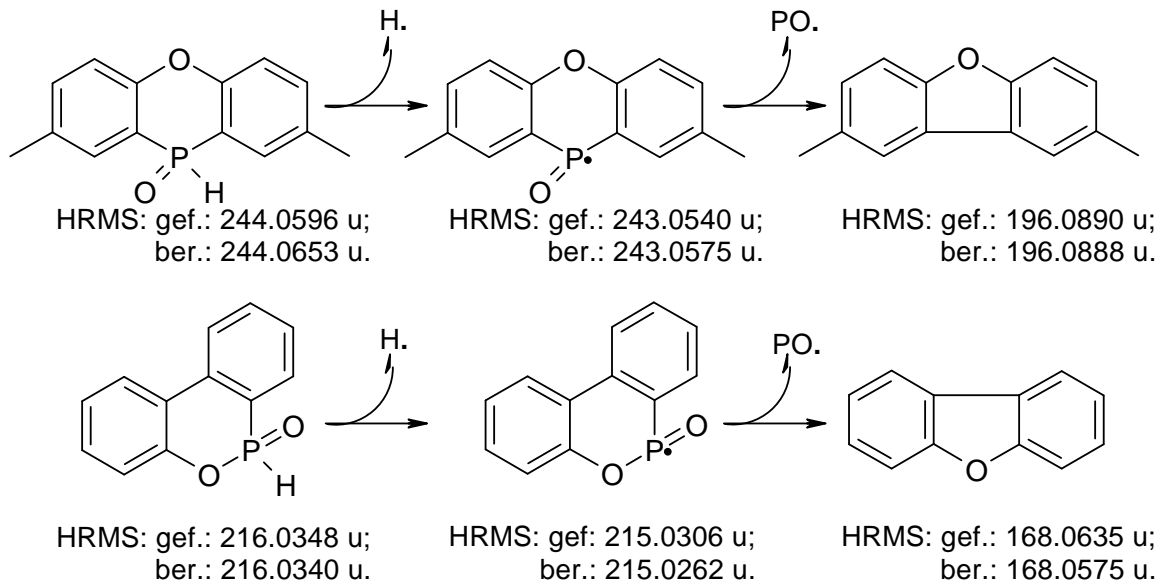


Abbildung 3.41 Fragmentierungsmuster von DPPO (oben) und DOPO (unten)

Der Vergleich der detektierten Massen der Fragmente von DPPO und DOPO mit berechneten Werten erlaubt die exakte Bestimmung ihrer Elementzusammensetzungen. Für beide Substanzen ist der erste Fragmentierungsschritt die homolytische Spaltung der P-H-Bindung, wobei ein ionisiertes phosphacyclisches Radikal entsteht. Dieses Radikal stabilisiert sich im anschließenden Schritt durch Abspaltung eines PO-Fragments unter Bildung von Dibenzofuranen (DOPO: Dibenzofuran, DPPO: 2,8-Dimethyldibenzofuran).

DPPA ergab ein ähnliches Fragmentierungsmuster (Abbildung 3.42).

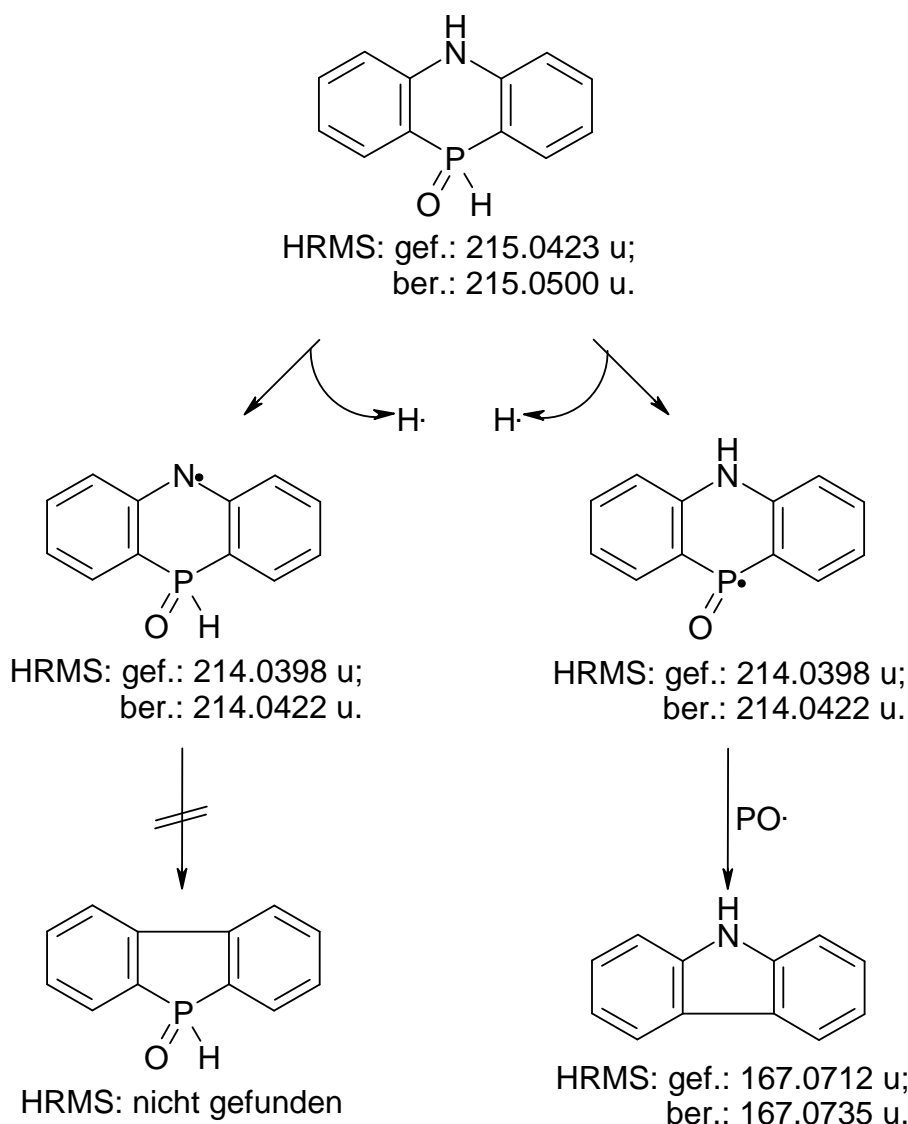


Abbildung 3.42 Fragmentierungsmuster von DPPA (rechts) und die nicht beobachtete, alternative Route (links)

Auch die Fragmentierung von DPPA startet mit einer homolytischen Spaltung einer X-H-Bindung (X = N oder P) unter Bildung eines Fragments mit der Masse 214.0398 u. Dieses Fragment kann sowohl durch Spaltung einer N-H- als auch einer P-H-Bindung entstehen. Im darauf folgenden Fragmentierungsschritt bildet sich Carbazol. Dieses kann nur durch Abspaltung eines PO-Radikals aus dem Fragment entstehen, das sich durch Spaltung der P-H-Bindung bildet. Somit entspricht der Fragmentierungspfad dem Zersetzungsweg von DPPO und DOPO.

Die Fragmentierung aller drei Grundkörper wird mit einer homolytischen P-H-Bindungsspaltung eingeleitet und endet nach Abspaltung eines PO-Radikals mit einer polyaromatischen Verbindung. Auf Grund der apparaturbedingten Detektionslimitierung des Massenspektrometers können kleine Fragmente wie PO-

Teilchen nicht detektiert werden. Allerdings weisen die aufgeklärten Zersetzungsmuster der phosphacyclischen Verbindungen darauf hin, dass sich die durch P-H-Bindungsbruch gebildeten Radikale durch PO-Abspaltung stabilisieren. Bezogen auf die Wirkweise der phosphacyclischen Flammschutzmittel in Epoxidharzproben lässt sich folgern, dass im Brandfall ein solches Radikal durch Bindungsbruch gebildet wird und in einem Folgeschritt PO-Radikale abgespalten werden. Diese Messungen stellen einen weiteren Hinweis auf die Gasphasenaktivität der phosphacyclischen Verbindungen dar.

3.2.2.3 Massenspektrometrische Sektorfeldmessungen von phosphacyclischen Flammschutzmitteln

Um die Fragmentierungsrouten von DOPO, DPPO und ihren Derivaten komplett aufzuklären, wurden massenspektrometrische Messungen an einem VG Autospec der Firma Micromass Co. UK Ltd.. durchgeführt (Abbildung 3.43).

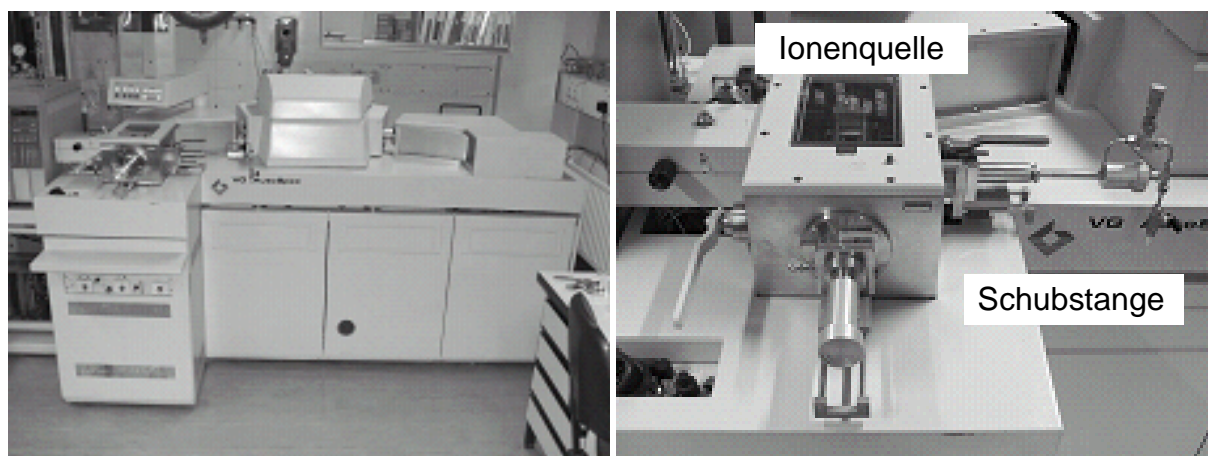


Abbildung 3.43 Hochauflösendes Sektorfeld-Massenspektrometer (links) mit Schleuse für Feststoffproben (rechts)

Ein Vorteil dieses hochauflösenden Sektorfeld-Massenspektrometers liegt in der Detektierbarkeit von kleinen Fragmentmassen bis zu 2 unit. Die Ergebnisse der Messungen sind in den Abbildungen 3.44 und 3.45 wiedergegeben.

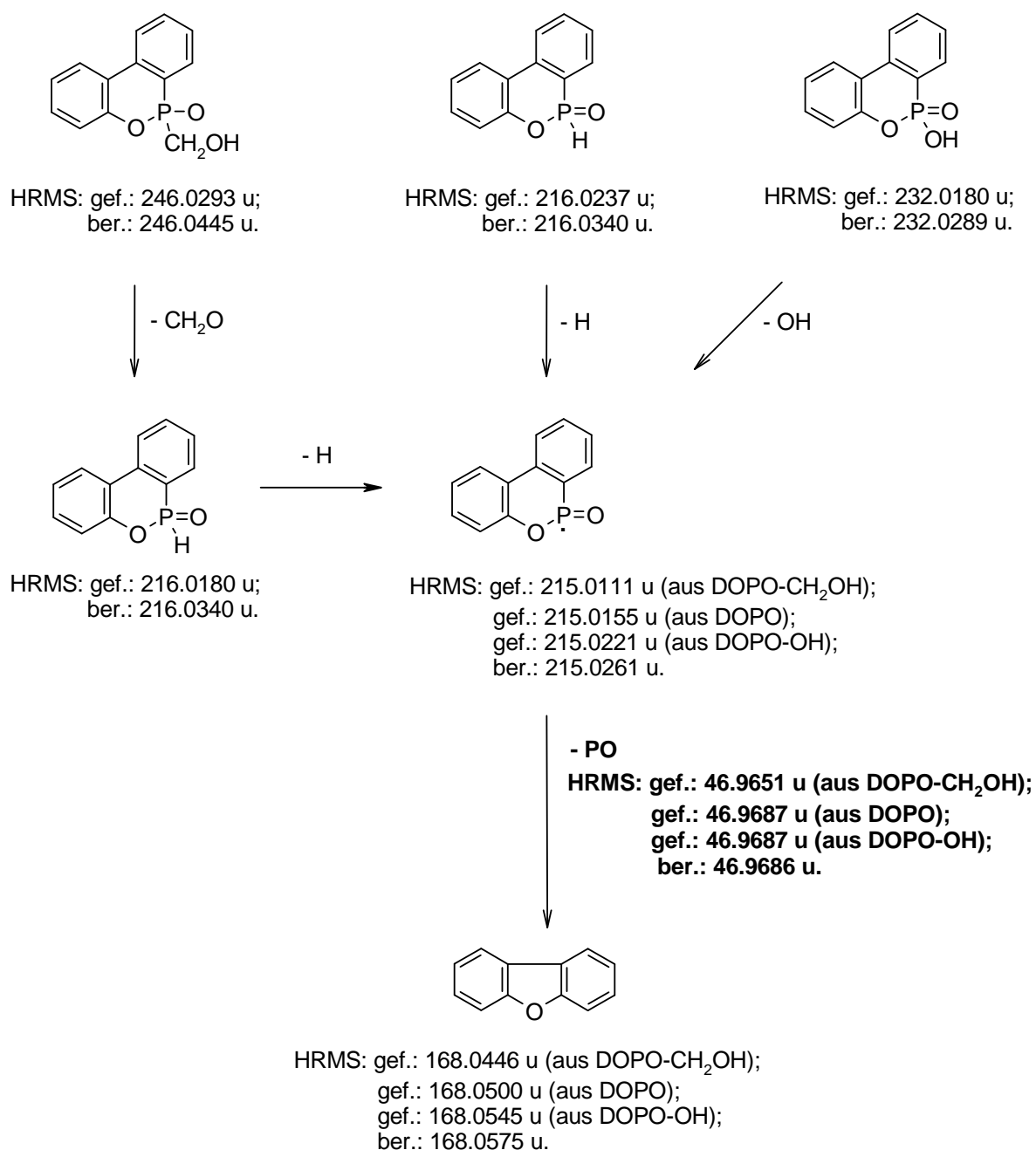
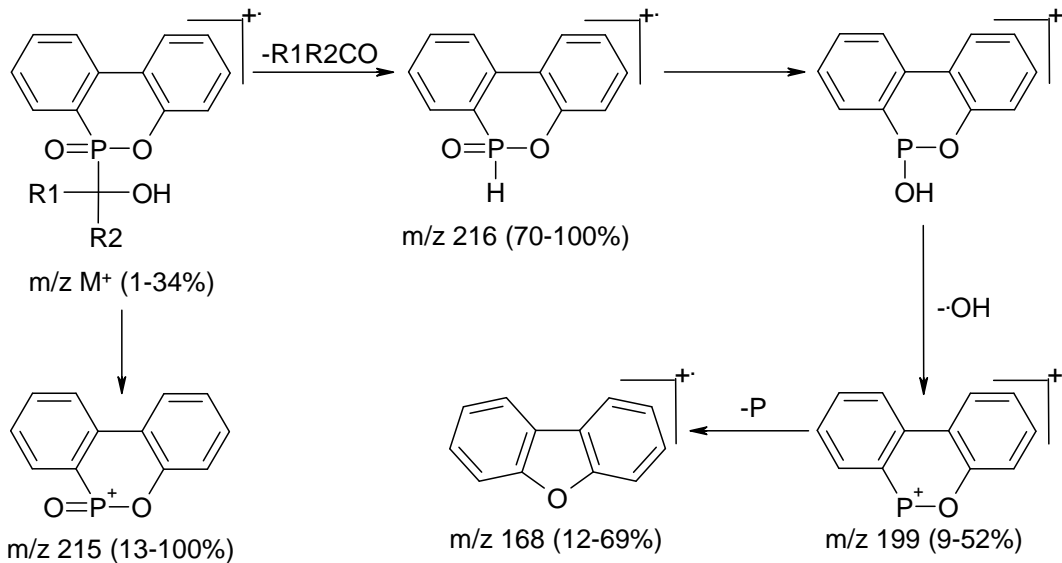


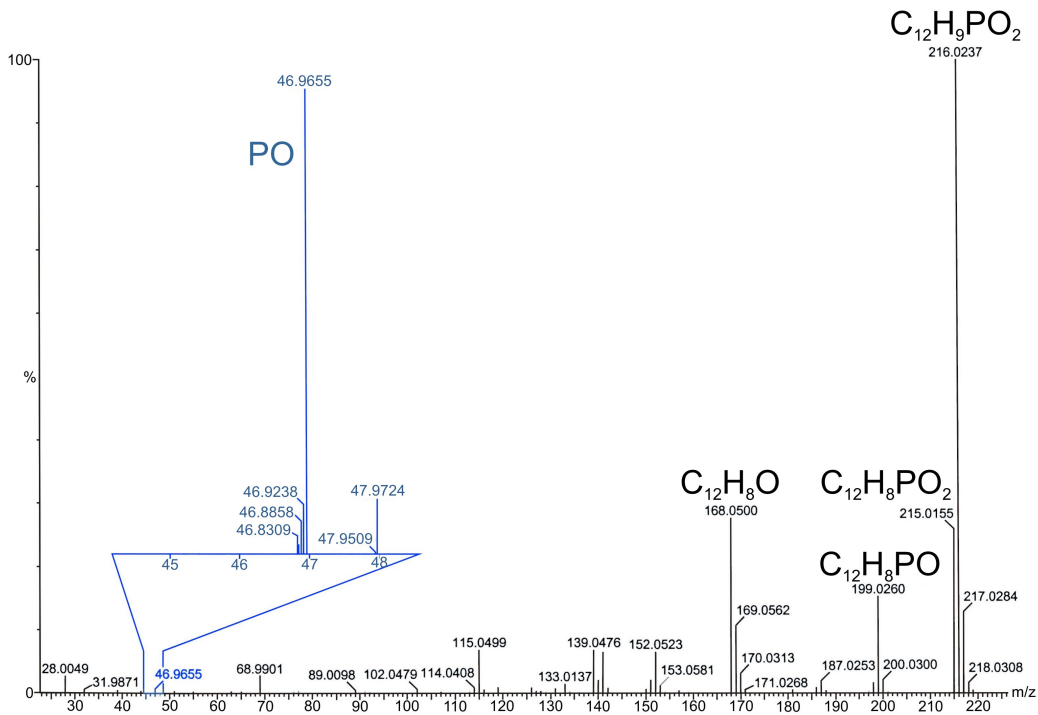
Abbildung 3.44 Fragmentierungswege für DOPO (mittig), DOPO-OH (rechts) und DOPO-CH₂OH (links)

Während Yamada und Yasuda die Bildung des Dibenzofurans für DOPO-Derivate als die Reaktionsfolge einer tautomeren Umlagerung, gefolgt von der sukzessiven Abspaltung eines OH-Fragments und eines Phosphoratom postulieren (Schema 3.22) und die Bildung des PO-Radikals nicht Teil ihres aufgestellten Fragmentierungsschemas ist¹²², gibt die Detektion des PO-Radikals einen Hinweis auf den möglichen Wirkmechanismus der DOPO-Derivate.



Schema 3.22 Fragmentierungsmuster von DOPO-Derivaten nach Yamada und Yasuda⁷⁹ (R1 und R2 = organischer Rest)

Im Rahmen der massenspektroskopischen Sektorfeldmessungen konnten weder OH- ($m/z = 17$) noch P-Fragmente ($m/z = 31$) detektiert werden (Spektrum 3.1). Der vorgeschlagene Zersetzungsweg von Yamada und Yasuda konnte somit nicht nachvollzogen und bestätigt werden.



Spektrum 3.1 HR-MS-Messung von DOPO

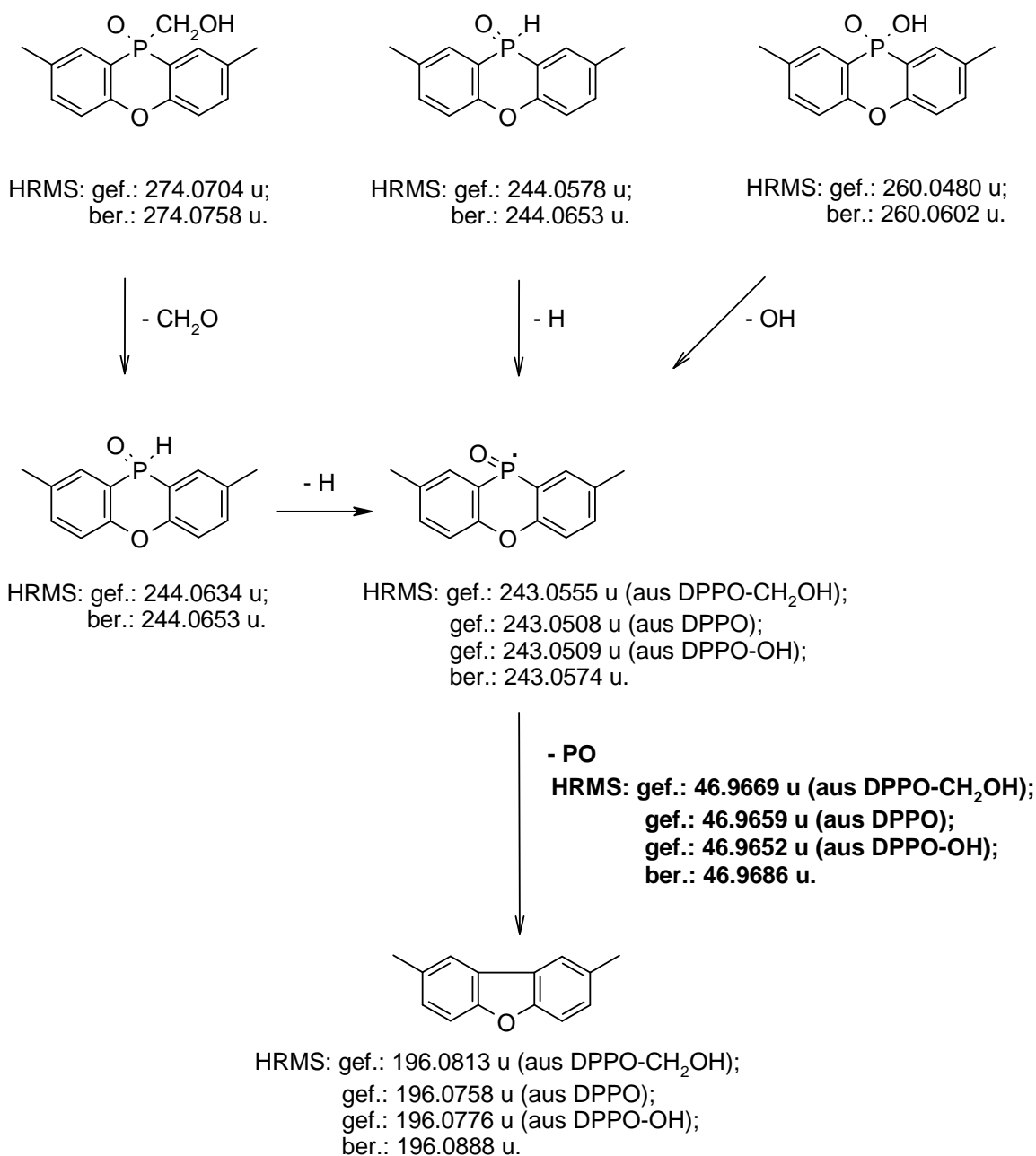


Abbildung 3.45 Fragmentierungswege für DPPO (mittig), DPPO-OH (rechts) und DPPO-CH₂OH (links)

Die mit diesen Messungen nachgewiesenen Fragmentierungswege für DOPO und DPPO unterscheiden sich nicht von den Ergebnissen der TOF-massenspektrometrischen Messungen. Die Fragmentierungsrouten der Derivate verlaufen in ähnlicher Weise (Abbildung 3.44 und 3.45). Die oxidierten Derivate DOPO-OH und DPPO-OH bilden direkt die erwarteten phosphacyclischen Radikale, während die Formaldehydaddukte zuerst unter Rückbildung von DOPO und DPPO Formaldehyd abspalten und daraufhin in das entsprechende, um ein Wasserstoffatom dezimierte Radikal übergehen. Die Fragmentierungsrouten aller

Derivate verlaufen über strukturell analoge radikalische Zwischenstufen (Abbildung 3.46).

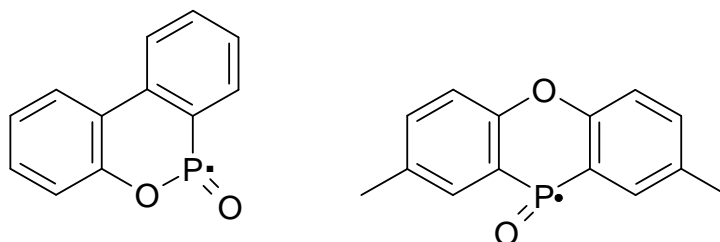


Abbildung 3.46 Zwischenstufen für DOPO-Verbindungen (links) und DPPO-Verbindungen (rechts)

Diese Radikale treten bei der Fragmentierung aller Derivate von DOPO, bzw. DPPO auf. Sie stabilisieren sich durch Abspaltung von PO-Radikalen unter Bildung der entsprechenden Dibenzofurane. Die massenspektrometrische Detektion der PO-Radikale verlief für alle phosphacyclischen Verbindungen erfolgreich (Abbildungen 3.44 und 3.45), so dass das Fragmentierungsmuster aller Verbindungen komplettiert wurde. Dies ermöglicht eine Interpretation bezüglich der Flammwirkung der präsentierten phosphacyclischen Verbindungen in Epoxidharzen. Entstehen diese Radikale durch Bindungsbruch während eines Brandes im flammhemmend ausgerüsteten Epoxidharz, stabilisieren sie sich durch Abspaltung von PO-Radikalen. Dies stellt einen erneuten experimentellen Hinweis für eine Wirkung der phosphacyclischen Verbindungen über einen Gasphasenmechanismus dar.

3.2.2.4 TG-FTIR-Messungen phosphacyclischer Verbindungen

Die im Rahmen dieser Arbeit bisher vorgestellten Studien zur Aufklärung der Wirkmechanismen phosphacyclischer Flammenschutzmittel stellen alle eine sehr spezielle Betrachtung des reinen Flammschutzmittels dar. Entweder wurden die Zersetzungsprodukte nach thermischer Belastung untersucht (Kapitel 3.2.2.1), oder es wurden die Fragmentierungswege, die durch Ionisation der Substanzen im Hochvakuum des Massenspektrometers entstanden, betrachtet (Kapitel 3.2.2.2 und 3). Um das Verhalten der phosphorhaltigen Verbindungen bei thermischer Belastung *in situ* nachzuvollziehen, wurden Untersuchungen mit Hilfe einer mit einem Infrarotspektrometer gekoppelten Thermowaage der Firmen Netzsch/Bruker

durchgeführt (Abbildung 3.47). Ziel war hierbei die Detektion der Zersetzungsprodukte *in situ*.



Abbildung 3.47 TG-FTIR- Messapparatur der Firmen Bruker und Netzsch (Quelle: Homepage der Firma Bruker). Zu sehen sind Thermowaage (rechts) und Infrarotspektrometer (links)

Die in Abbildung 3.47 gezeigte Messapparatur besteht aus einer Thermowaage TG 209 F1 IrisTM der Firma Netzsch und einem FT-Infrarotspektrometer TENSORTM der Firma Bruker. Beide Instrumente sind über eine beheizte Transferkapillare verbunden. Ein Vorteil dieses Messaufbaus liegt in der Möglichkeit, die Zersetzungsprodukte einer Probe direkt zu analysieren. Als nachteilig kann sich die lange Transferkapillare bei der Detektion kurzlebiger Teilchen erweisen. Zur Einwaage kam bei diesen Versuchsserien pulverförmiges DOPO. Als Messparameter der Thermowaage wurde eine Heizrate von $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ mit einem Heizintervall von 25°C bis 500°C gewählt. Die Anzahl der in diesem Zeitraum aufgenommenen Infrarotspektren wurde auf 632 festgelegt. Das beobachtete Wellenzahlfenster reichte von 1700 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} .

Der Abgleich der erhaltenen Banden wurde mit Ergebnissen aus Vergleichsmessungen der erwarteten Produkte der DOPO-Zersetzung durchgeführt, da IR-Messungen dieser Substanzen in gasförmigem Aggregatzustand bisher nicht literaturbekannt sind. Hierbei dienten als Vergleichsubstanzen, neben Dibenzofuran, die in Kapitel 3.2.2.1 als Zersetzungsprodukte festgestellten Verbindungen (Abbildung 3.48). Auf Einsatz von elementarem Phosphor als Referenzsubstanz musste apparaturbedingt verzichtet werden.

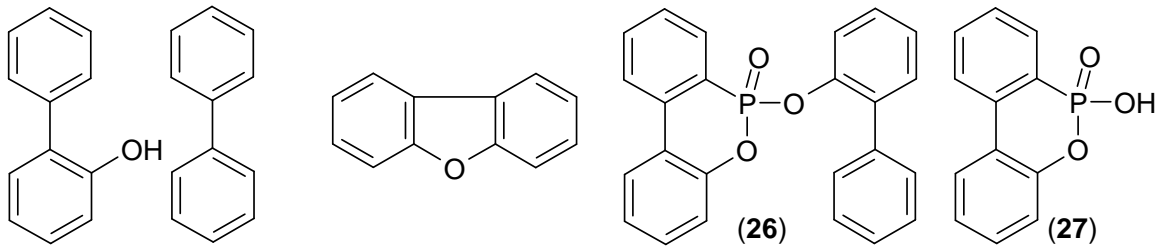
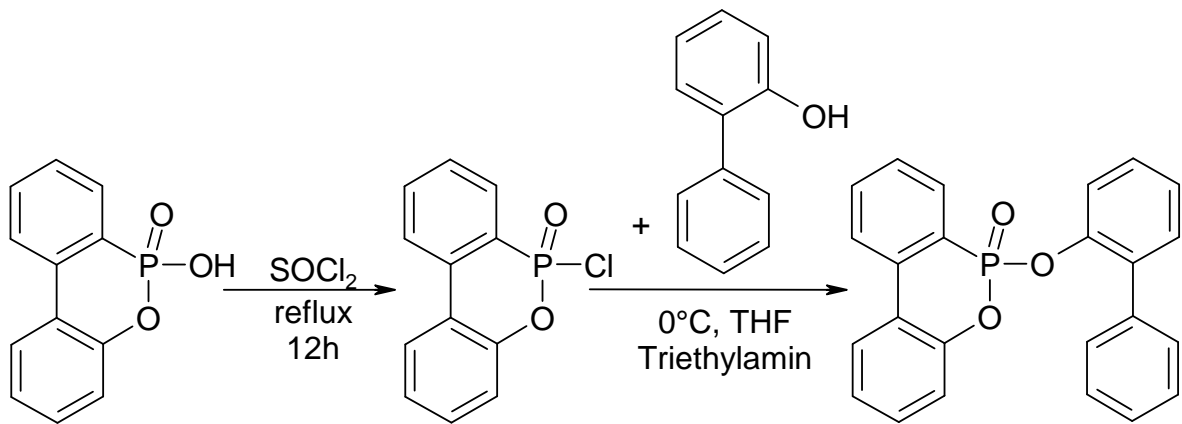


Abbildung 3.48 Vergleichssubstanzen in den TG-FTIR-Messungen

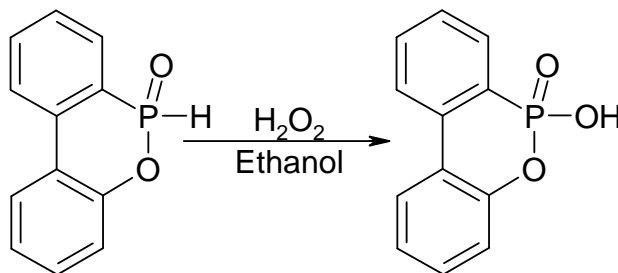
Produkt **26** wurde ausgehend von DOPO-OH in einer Zweistufensynthese erhalten (Reaktionsschema 3.2).



Reaktionsschema 3.2 Syntheseroute von **26**

Im ersten Schritt der Synthese wird DOPO-OH mit Thionylchlorid umgesetzt. Das so erhaltene Chlor-Derivat wird mit *ortho*-Hydroxybiphenyl zu **26** umgesetzt, wobei die Hilfsbase Triethylamin zum Abfangen des entstehenden Chlorwasserstoffs eingesetzt wird.

Die Herstellung von DOPO-OH (**27**) erfolgt durch Oxidation von DOPO mit Wasserstoffperoxid in Ethanol (Reaktionsschema 3.3).



Reaktionsschema 3.3 Syntheseroute von **27**

Die gemessenen Banden der Referenzverbindungen sind in Tabelle 3.53 aufgelistet.

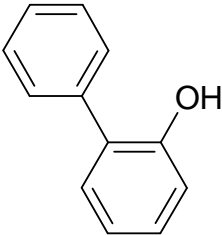
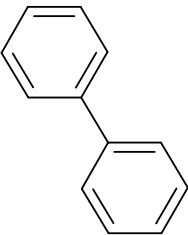
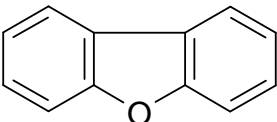
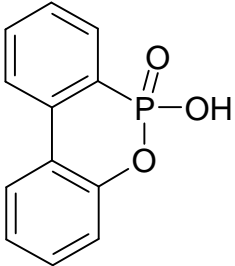
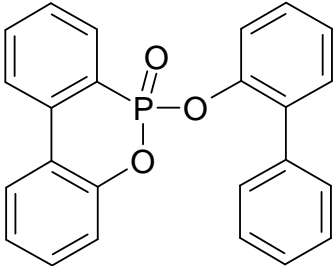
Verbindung	Banden [cm^{-1}]
	1620 (m), 1580 (m), 1480 (s) , 1440 (m), 1340 (m), 1275 (s), 1240 (s) , 1180 (vs) , 1155 (m), 1110 (w), 1000 (w), 820 (m), 750 (vs) , 610 (w)
	1600 (m), 1480 (s) , 1440 (m), 1085 (w), 1080 (w), 1010 (s) , 740 (vs) , 690 (vs)
	1600 (w), 1457 (w), 1450 (w), 1320 (w), 1300 (w), 1247 (w), 1199 (vs) , 1124 (w), 1034 (s) , 857 (m), 837 (m), 750 (s)
	1600 (w), 1580 (w), 1555 (w), 1510 (w), 1490 (s) , 1450 (w), 1365 (w), 1290 (s) , 1240 (w), 1180 (s) , 1165 (m), 1120 (w), 1020 (m), 1000 (m), 930 (m), 820 (w), 755 (vs)
	1590 (w), 1480 (vs) , 1430 (s) , 1290 (vs) , 1280 (vs) , 1240 (m), 1200 (s) , 1190 (vs) , 1170 (m), 1110 (m), 1050 (w), 1010 (w), 930 (vs) , 800 (w), 790 (m), 750 (vs)

Tabelle 3.53 IR-Messbanden der Vergleichssubstanzen (hervorgehoben sind besonders charakteristische Signale, Signalintensitäten: w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark)

In Abbildung 3.49 ist die erhaltene Summe der IR-Spektren einer TG-FTIR-Messung von DOPO während einer Heizperiode von 20°C bis 500°C dargestellt.

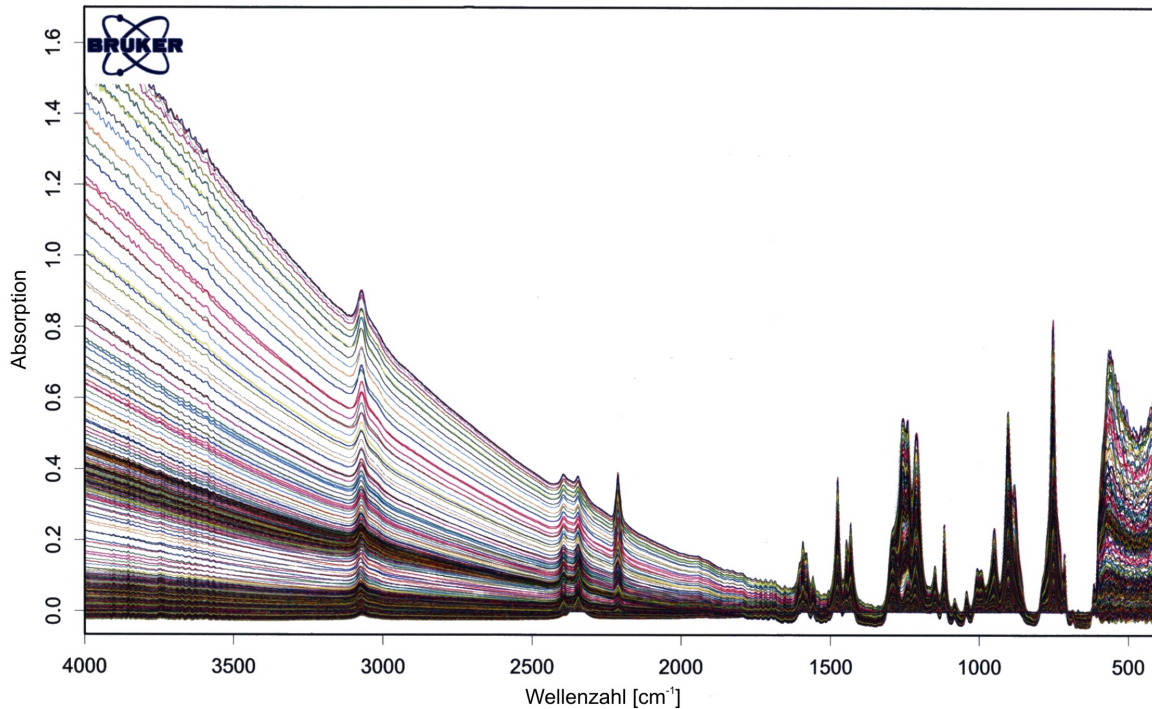


Abbildung 3.49 Summe der TG-FTIR-Messungen von DOPO über eine Heizperiode von 20°C bis 500°C

Jede einzelne abgebildete Messkurve repräsentiert eine IR-Messung bei einer bestimmten Temperatur. Die beobachtete Absorptionzunahme bei Wellenzahlen größer 1600 cm^{-1} ist auf die mit zunehmender Temperatur ansteigende Russentwicklung der sich zersetzenden Substanz zurückzuführen. Diese zunehmende Verunreinigung der Messküvette während einer Versuchsserie schließt den Bereich über 1600 cm^{-1} als Beobachtungsfenster aus. Nur die Banden bei 3150 cm^{-1} und 2300 cm^{-1} konnten den Verbindungen Wasser und Kohlendioxid zugeordnet werden. Für Messbereiche unter 600 cm^{-1} ist die Apparatur nicht ausgelegt. Somit bleibt ein relevantes Beobachtungsfenster von 1600 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} . Während der Zersetzung nahmen die in Abbildung 3.49 dargestellten Banden bis etwa 420°C zu, um daraufhin mit steigender Temperatur wieder schwächer zu werden. Nach Ablauf der Versuche bei 500°C wurde allerdings die Startbasislinie nicht wieder erreicht. Um Rückschlüsse auf die gebildeten Zersetzungsprodukte zu ziehen, wurden einzelne Messungen miteinander verglichen. Hierzu musste jedem Spektrum die Temperatur, die zum Zeitpunkt seiner Aufnahme in der Thermowaage vorherrschte, zugeordnet werden. Da Thermowaage und FTIR-Spektrometer nicht im Synchronbetrieb miteinander geschaltet werden konnten und die Startbefehle zu Beginn eines Versuches für beide manuell eingegeben wurden, erfolgte die

Zuordnung einer Richttemperatur zu einem jeweiligen Spektrum mit folgender semiempirischen Beziehung (Abbildung 3.50). Apparaturbedingte Verzögerungen und Abweichungen konnten dabei nicht berücksichtigt werden.

$$T_R [\text{°C}] = N_{\text{Spektrum}} * 0.75949 \text{ °C} + 25 \text{ °C}$$

Abbildung 3.50 Berechnung der Temperatur T , die zum Zeitpunkt der Aufnahme des Spektrums Nummer N_{Spektrum} in der Thermowaage herrscht

Ein Abgleich der Intensitäten der Banden in jedem einzelnen Spektrum zeigte, dass das IR-Spektrum von DOPO bis zu einer Richttemperatur von ca. 345°C unverändert blieb. Erst ab dieser thermischen Belastung beginnt sich das Spektrum zu verändern. Um Informationen über das Zersetzungsverhalten von DOPO zu erhalten, wurden die Spektren bei $T_R = 340\text{°C}$ und $T_R = 370\text{°C}$ miteinander verglichen (Abbildung 3.51).

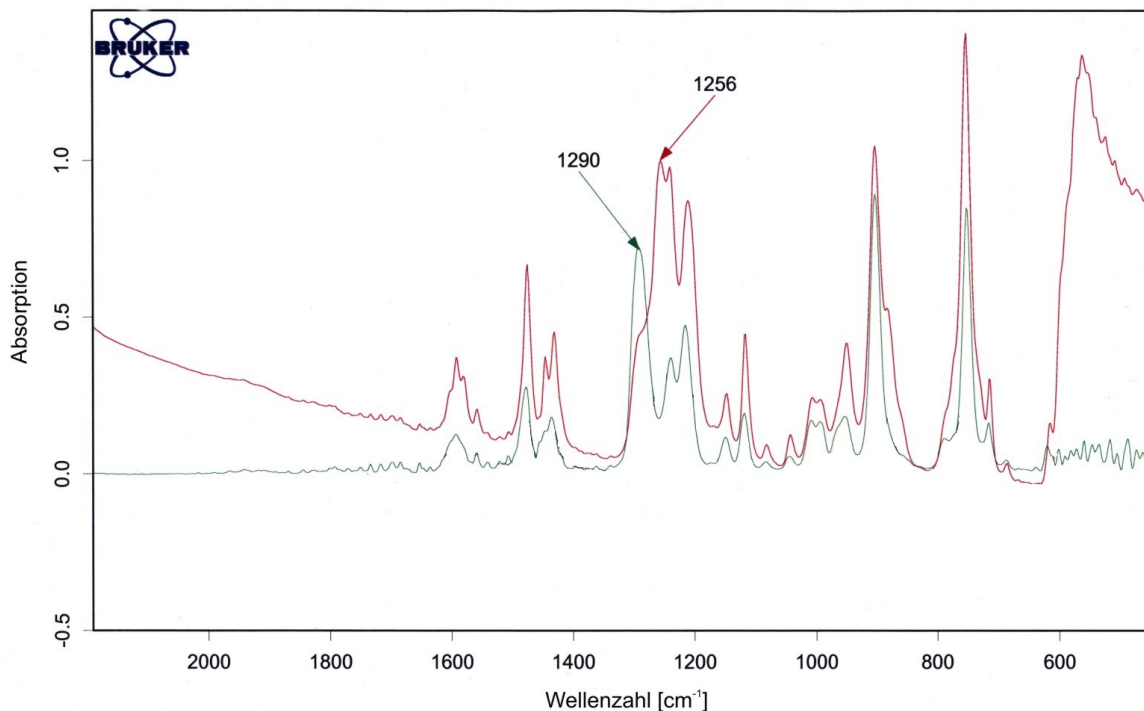


Abbildung 3.50 IR-Spektrum von DOPO bei 370°C (obere Kurve, 1256 cm^{-1} hervorgehoben) und bei 340°C (untere Kurve, 1290 cm^{-1} hervorgehoben)

Auffallend hierbei ist, dass die einzelnen Bandenverläufe in den Wellenzahlbereichen 1600 cm^{-1} bis 1300 cm^{-1} , sowie 1180 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} nahezu parallel verlaufen. In diesen Wellenzahlfenstern findet kaum eine Veränderung der relativen Bandenintensitäten statt. Dagegen unterscheiden sich die zugehörigen Banden im

Bereich von 1300 cm^{-1} bis 1180 cm^{-1} sehr stark voneinander. Während sich die Bande bei 1290 cm^{-1} stark abschwächt, kommt es gleichzeitig zu einem Ansteigen der Bandenintensitäten im Bereich von 1256 cm^{-1} bis 1180 cm^{-1} . Deutlicher wird diese Veränderung nach Subtraktion beider Spektren (Abbildung 3.51). Das erhaltene Differenzspektrum gibt die Bandenänderung im Laufe des Experimentes an. Positive Abweichungen geben hierbei ein neues Auftreten, negative eine Abnahme der Intensität einer bestimmten Wellenzahl an.

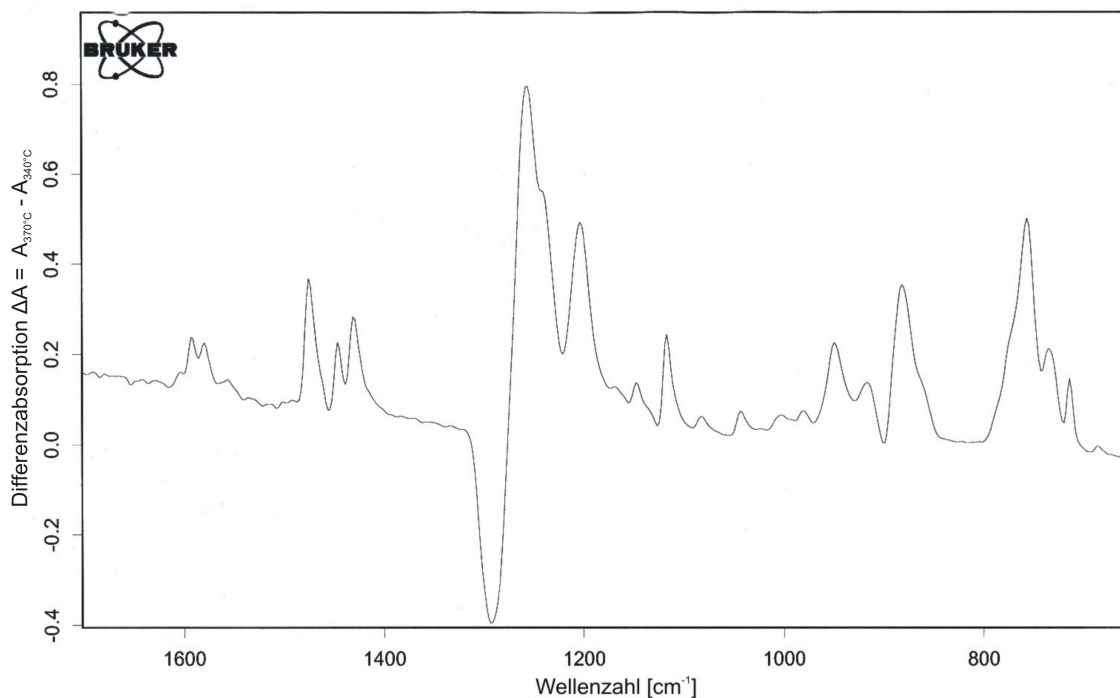


Abbildung 3.51 Differenzspektrum der IR-Spektren von DOPO bei 370°C und bei 340°C

Vor Subtraktion wurden die Signalintensitäten der Ursprungsspektren im Bereich von 1300 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} einander angeglichen. Die Wahl dieser Banden als Normierungsbanden fand auf Grund ihrer zentralen Lage im Beobachtungsfenster statt. Dadurch ist der Einfluss der fortschreitenden Verrußung am geringsten.

Der Vergleich der zunehmenden Intensitäten des Differenzspektrums (Abbildung 3.51) mit den aufgenommenen Referenzsubstanzen (Tabelle 3.53) führt zu folgenden Resultaten:

Ø *Ortho*-Hydroxybiphenyl

Für *ortho*-Hydroxybiphenyl sind die Banden 1480 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} , 1180 cm^{-1} und 750 cm^{-1} charakteristisch. Im Differenzspektrum (Abbildung 3.51) fällt eine positive Intensitätszunahme in diesen Wellenzahlbereichen auf. Somit ist von einer Bildung von *ortho*-Hydroxybiphenyl durch die Zersetzung von DOPO auszugehen.

Ø Biphenyl

Biphenyl besitzt charakteristische Banden in den Bereichen 1480 cm^{-1} , 1010 cm^{-1} , 740 cm^{-1} und 690 cm^{-1} . Das fehlende Auftreten einer Messbande bei 1010 cm^{-1} spricht gegen die Bildung von Biphenyl aus DOPO während dieses Experimentes.

Ø Dibenzofuran

Die Vergleichsmessung für Dibenzofuran ergab als charakteristische Banden 1200 cm^{-1} , 1035 cm^{-1} und 750 cm^{-1} . Da es im Differenzspektrum an einer Bande im Bereich von 1035 cm^{-1} fehlt, ist nicht von einer Bildung von Dibenzofuran während der Zersetzung der reinen Substanz in diesem Experiment auszugehen.

Ø DOPO-OH (27)

DOPO-OH hat charakteristische Banden bei 1490 cm^{-1} , 1290 cm^{-1} , 1180 cm^{-1} und 755 cm^{-1} . Ein Vergleich mit den zunehmenden Banden im Differenzspektrum zeigt in diesen Bereichen ein Auftreten dieser Banden. Dies spricht für die Bildung von DOPO-OH aus DOPO bei thermischer Belastung.

Ø *Ortho*-Hydroxybiphenylester von DOPO-OH (26)

Der *Ortho*-Hydroxybiphenylester von DOPO-OH besitzt die größte Anzahl an charakteristischen Banden. Diese liegen bei 1480 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} , 1290 cm^{-1} , 1280 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} , 930 cm^{-1} und 750 cm^{-1} . Das Fehlen einer intensiven Doppelbande bei 1200 cm^{-1} und 1190 cm^{-1} spricht gegen die Bildung dieses Esters,

obwohl mit der Detektion von DOPO-OH und *ortho*-Hydroxybiphenyl seine beiden Edukte gefunden wurden.

Um einen Einblick zur möglichen Entstehung kleiner phosphorhaltiger Teilchen (PO, HPO, PO₂, HPO₂), deren Bildung substantiell für eine Flammenschutzwirkung über die Gasphase ist, zu erlangen, müssen bekannte Absorptionsschwingungen zum Vergleich herangezogen werden (Tabelle 3.54).

Verbindung	Banden [cm ⁻¹]
PO	1220
	1218
	1225
	1218
	1218
HPO	1187
	2088, 1185, 998, 1981
PO ₂	1325, 1319, 383
	1328
	1328
	1319
HPO ₂	1254
<i>cis</i> -HPO ₂	3739, 1272, 936, 838, 555, 389
<i>trans</i> -HPO ₂	3799, 1296, 932, 825, 482, 412

Tabelle 3.54 IR-Schwingungsbanden kleiner phosphorhaltiger Teilchen

Die Darstellungsmethoden dieser hochreaktiven Teilchen unterscheiden sich hierbei gravierend von der im Rahmen dieser Arbeit genutzten FT-IR-Versuchsanordnung (Abbildung 3.47). So erhielt die Gruppe um Lester Andrews ihre Daten zu diesen Phosphorspezies durch Reaktion zwischen Sauerstoff und Phosphin in einer Argonmatrix durch Mikrowellenentladung und Photolyse. Die Gruppe um Eizi Hirota dagegen untersuchte die Reaktion von rotem Phosphor mit einem H₂/He/O₂-Gemisch während einer Mikrowellenentladung.¹²⁴⁻¹³²

Ein Vergleich dieser Banden liefert folgende Resultate:

Ø PO

Die IR-aktive Bindungsschwingung des PO-Radikals liegt um 1220 cm^{-1} . Das starke Auftreten neuer Schwingungsbanden im Differenzspektrum (Abbildung 3.51) bei diesen Wellenzahlen deutet auf die Bildung von PO-Radikalen bei der Zersetzung von reinem DOPO hin.

Ø HPO

Die für HPO charakteristischen Signale sind 2088 cm^{-1} , 1981 cm^{-1} , 1185 cm^{-1} und 998 cm^{-1} . Das fehlende Auftreten einer Schwingungsbande bei 998 cm^{-1} im Differenzspektrum (Abbildung 3.51) spricht gegen eine Detektion des HPO-Moleküls.

Ø PO₂

Die in der Literatur für PO₂ am charakteristischsten genannte Bande liegt bei einer Wellenzahl um 1320 cm^{-1} . Im Differenzspektrum (Abbildung 3.51) ist eine solche Bande nicht zu beobachten, womit für diese Versuchsserie eine Detektion von PO₂ aus DOPO durch thermische Zersetzung ausgeschlossen werden kann.

Ø HPO₂

Für die beiden Konfigurationsisomere des HPO₂ werden eine Reihe von IR-Banden als charakteristisch aufgeführt (Tabelle 3.54). Die vollkommene Abwesenheit einer Bande um 825 cm^{-1} im Differenzspektrum (Abbildung 3.51) schließt eine Detektion des HPO₂-Moleküls aus.

Als Ergebnis dieser FT-IR-Messungen ist zusammenzufassen, dass bei der thermischen Zersetzung von DOPO in der Thermowaage neben *ortho*-Hydroxybiphenyl auch DOPO-OH entsteht. Dieses Resultat stimmt mit den in Kapitel 3.2.2.a erhaltenen Ergebnissen der thermischen Zersetzung von DOPO in einem Bombenrohr überein. Bezüglich der Entstehung kleiner phosphorhaltiger Teilchen ist nur von einer möglichen Bildung von PO-Radikalen auszugehen. Das Auftreten der

Schwingungsbanden alternativer kleiner Phosphormoleküle, wie PO_2 , HPO oder HPO_2 , konnte nicht beobachtet werden.

3.2.2.5 Thermische-Desorptions-Massenspektroskopie (TD-MS)^{101,102,103}

Bei den bisher vorgestellten Studien zum Wirkmechanismus phosphacyclischer Flammenschutzsysteme (3.2.2.1 - 4) wurde das Zersetzungsverhalten der Reinstoffen untersucht. Um das Verhalten der phosphacyclischen Flammenschutzmittel als Bestandteil eines sich zersetzenden Epoxidharzpolymers zu untersuchen, wurden TD-MS-Messungen mit ausgewählten Duomerproben durchgeführt.

Bei der TD-MS handelt es sich um eine Vakuumkammer mit beheizbarem Probenhalter, die mit einem Quadrupol-Massenspektrometer gekoppelt ist (Abbildung 3.52).

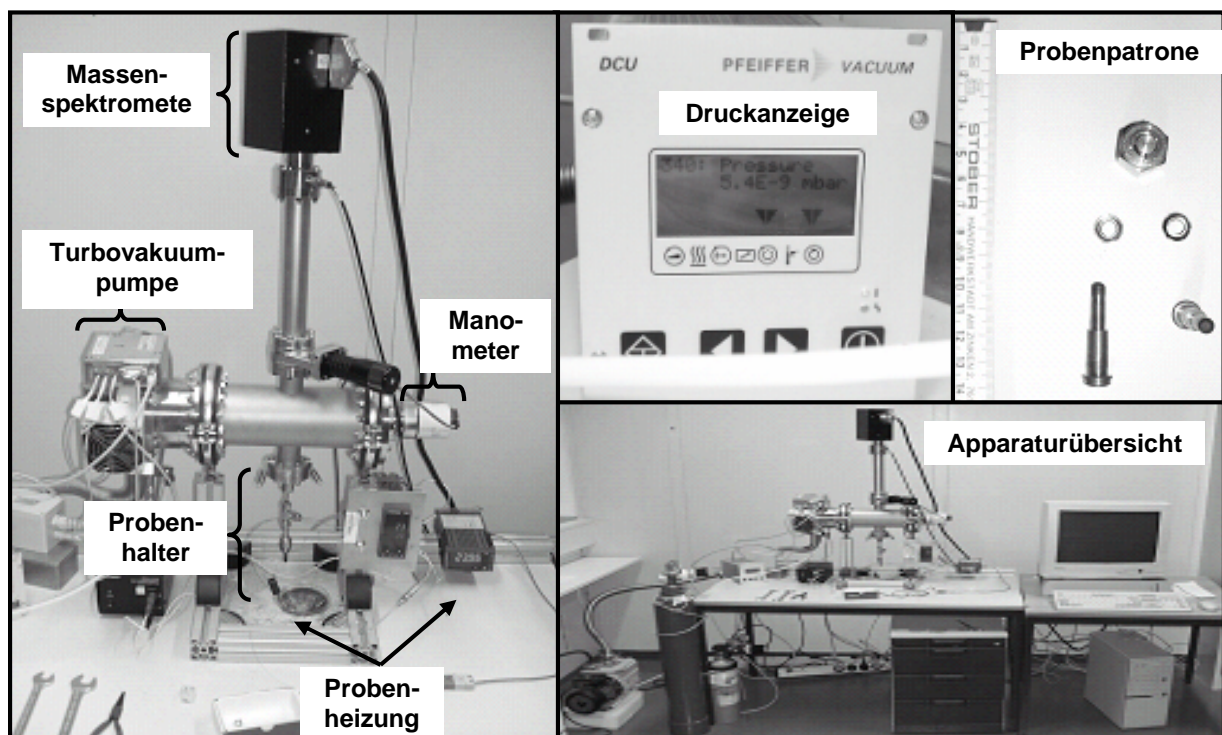


Abbildung 3.52 Thermische-Desorptions-Massenspektrometrie (links: Versuchsaufbau mit beheizbarem Probenhalter und Massenspektrometer; oben mittig: Digitale Druckanzeige bei Betriebsdruck; oben rechts: Demontierter Probenhalter; unten: Gesamtansicht der Apparatur)

Als Versuchsparameter wurde ein Heizintervall von 25°C bis 460°C mit einer Heizrate von 10°C/min gewählt. Während des Versuchs erfolgte die Temperatureaufnahme mit Hilfe eines Thermoelements zwischen Probenhalter und der ihn umschließenden Heizwendel. In der Apparatur herrschte während dieser Messung ein für das Massenspektrometer nötiger Betriebsdruck von 10^{-8} – 10^{-9} mbar.

Die Messung wurde wie folgt durchgeführt:

Nachdem die Apparatur über einen Zeitraum von 12 Stunden bei einem Unterdruck (10^{-8} mbar, 460°C) ausgeheizt wurde, wurde sie auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann wurde die Apparatur mit Inertgas (Argon) gefüllt und die Probenpatrone mit der gemahlene Kunststoffprobe (10–20 mg) gefüllt. Der Probenhalter wurde daraufhin im Argongegenstromverfahren in die Apparatur eingesetzt und die Vakuumkammer auf Betriebsdruck gebracht. Danach erfolgten die eigentlichen Zersetzungsversuche. Der Probenhalter wurde erhitzt und über das zugeschaltete Massenspektrometer erfolgte die parallele Beobachtung der auftretenden gasförmigen Zersetzungsprodukte unter Nutzung zugeschalteter Massenkanäle. Die Zersetzung der Probensubstanz führt während einer jeden Versuchsserie zu einem Druckanstieg in der Apparatur. Da die Messintensitäten des eingesetzten Spektrometers druckabhängig sind, ist eine Korrektur der erhaltenen Daten unumgänglich. Hierzu werden während des Experimentes versuchsirrelevante „Blindmassen“ gemessen. In der Regel handelt es sich hierbei um 9 u und 11 u. Die Intensitäten der detektierten Zersetzungsprodukte werden, falls unterschiedliche Messserien miteinander verglichen werden, im Anschluss an eine Messung um die für diese „Blindmassen“ erhaltenen Werte korrigiert (Relativmethode).

Nach dem Erreichen der angestrebten Endtemperatur von 460°C, wurde die Apparatur auf Raumtemperatur abgekühlt und das Massenspektrometer durch Schließen des Absperrventils von der Vakuumkammer abgekoppelt. Die Vakuumkammer wurde mit Argon gefüllt, der Probenhalter aus der Apparatur genommen und manuell von den Pyrolyserückständen gesäubert. Anschließend wurde der Probenhalter einem thermischen Reinigungsschritt in der evakuierten Apparatur unterzogen. Die TD-MS-Apparatur war daraufhin erneut einsatzbereit für eine weitere Messung.

Im Rahmen der Untersuchungen zum Wirkmechanismus phosphacyclischer Flammenschutzmittel in Epoxidharzen wurden verschiedene Kunststoffproben in der TD-MS-Apparatur vermessen. Als ausgewählte Messfenster des

Massenspektrometers wurden die in Tabelle 3.55 aufgeführten Massen gemäß den Ergebnissen aus den Kapiteln 3.2.2.1 - 4 gewählt.

Masse [u]	Elementzusammensetzung
18	H ₂ O ₁
30	C ₁ H ₂ O ₁
44	C ₁ O ₂
47	P ₁ O ₁
48	H ₁ P ₁ O ₁
78	C ₆ H ₆

Tabelle 3.55 Ausgewählte Massen und ihre Elementzusammensetzungen

Mit 18 u und 44 u wurden hierbei die klassischen Zersetzungsprodukte H₂O und CO₂ als Beobachtungsfenster gewählt. Um die Gasphasenaktivität der Flammschutzmittel näher zu untersuchen, wurden ebenfalls die möglichen phosphorhaltigen Abspaltprodukte (PO = 47 u und HPO = 48 u) als Beobachtungsfenster gesetzt. Auch Formaldehyd (30 u) und Benzol (78 u) wurden als mögliche gasförmige Zersetzungsprodukte angenommen. Eine Detektion höherer Massen ist mit der hier eingesetzten Messeinrichtung apparaturbedingt nicht möglich.

Im Folgenden werden die Messresultate dargestellt, miteinander verglichen und diskutiert.

Ø DEN438-DDM-Epoxidharzprobe

Vor der Untersuchung phosphorhaltiger Kunststoffproben wurde zunächst eine reine Epoxidharzprobe vermessen um Referenz- bzw. Vergleichswerte zu erhalten. Hierbei diente eine gemahlene, ausgehärtete DEN 438-DDM-Reinharzprobe als Muster. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.53 und 3.54 dargestellt.

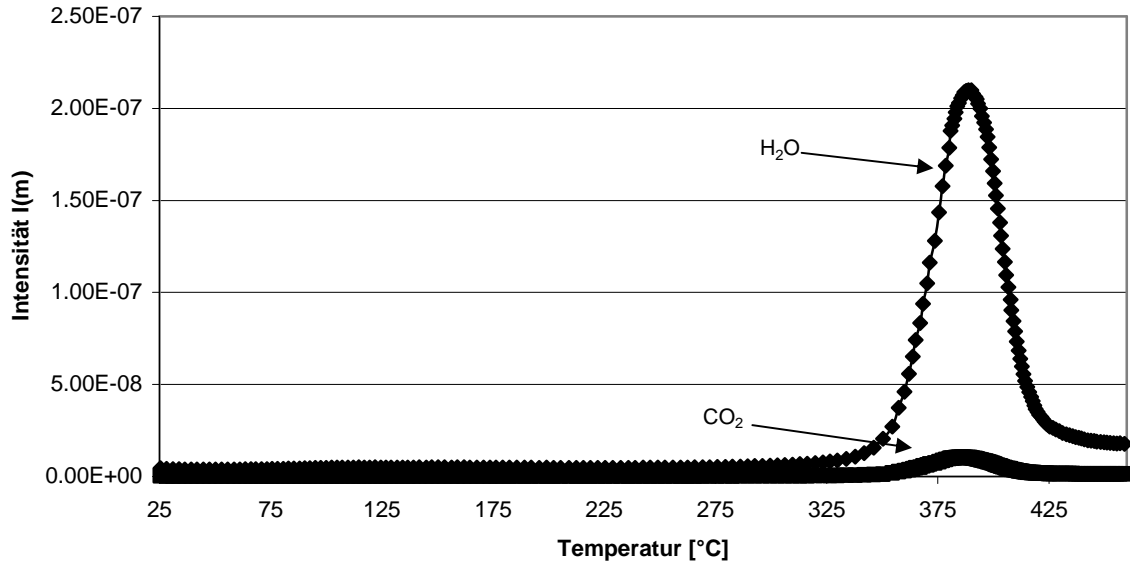


Abbildung 3.53 TD-MS-Messung von CO_2 und H_2O einer DEN 438-DDM-basierenden Reinharzprobe. (Intensität der Masse m $I(m)$ gegen die Temperatur T)

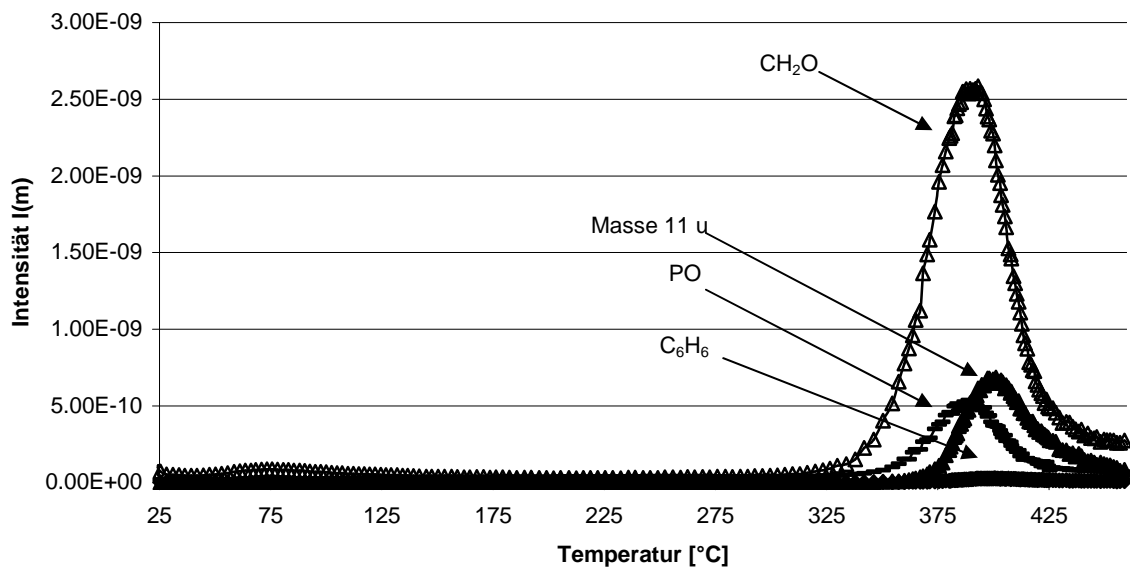


Abbildung 3.54 TD-MS-Messung von CH_2O , PO und C_6H_6 einer DEN 438-DDM-basierenden Reinharzprobe. (Intensität der Masse m $I(m)$ gegen die Temperatur T) Ebenfalls abgebildet sind die gemessenen Intensitäten der „Blindmasse“ 11 u

Wie aus den Abbildungen 3.53 und 3.54 hervorgeht, setzt mit der bei etwa $300^{\circ}C$ beginnenden Pyrolyse die Detektion von H_2O und CO_2 ein. Auch Formaldehyd (30 u) wird ab dieser Temperatur gefunden. Die gemessenen Intensitäten für PO und C_6H_6 liegen im Bereich der „Blindmasse“ 11 u. Somit ist ihr Anstieg in den Messkurven auf den Druckanstieg in der Apparatur durch das sich zersetzende Polymer

zurückzuführen. Durch den Druckanstieg kommt es zu automatisierten Wechseln in der Verstärkerelektronik des Massenspektrometers. Dies führt in der Detektorelektronik zu einem Signal.

Für die DEN 438-DDM-Probe sind somit als Zersetzungsprodukte CO_2 , H_2O und CH_2O klar identifiziert. Durch die fehlgeschlagene Detektion eines Fragments der Masse 47 u konnte die Bildung alternativer Fragmente dieser Masse aus Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, wie die denkbaren Teilchen HNO_2 , H_5N_3 , CH_5NO , $\text{H}_3\text{N}_2\text{O}$ oder CH_3O_2 , ausgeschlossen werden. Bei einer erfolgreichen Detektion der Masse 47 u sollte es sich somit um PO handeln.

Ø DEN438-DDM-DOPO-Epoxidharzprobe[†]

Die Ergebnisse der TD-MS-Messung einer Epoxidharzprobe, die aus einer 2%igen Präformulierung von DOPO in DEN 438 und DDM dargestellt wurde, sind in Abbildung 3.55 und 3.56 aufgeführt.

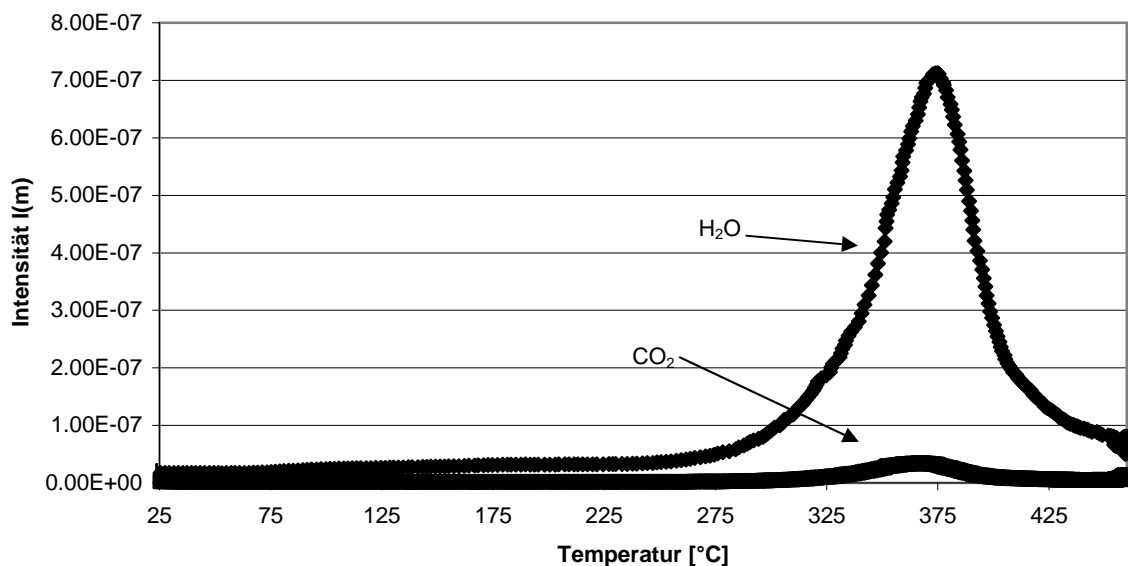


Abbildung 3.55 TD-MS-Messung von CO_2 und H_2O einer DOPO-enthaltenden DEN 438-DDM-basierenden Polymerprobe (Intensität der Masse m $I(m)$ gegen die Temperatur T).

[†] Die gemahlene mit DOPO und DEPP modifizierte Epoxidharzprobe wurde freundlicherweise von Herrn Sebastian Seibold zur Verfügung gestellt.

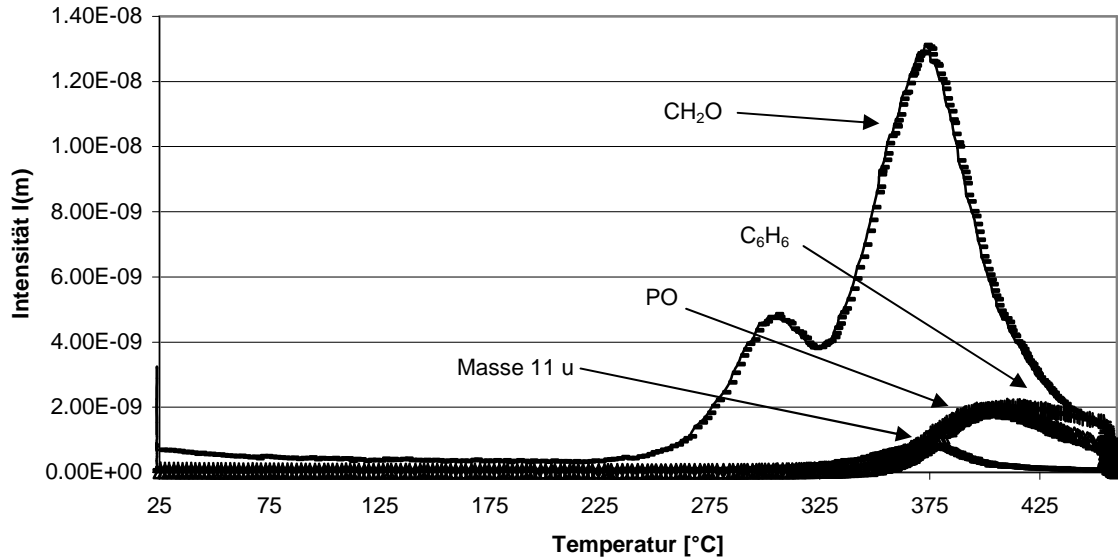


Abbildung 3.56 TD-MS-Messung von CH_2O , PO und C_6H_6 einer DOPO-enhaltenden DEN 438-DDM-basierenden Polymerprobe. (Intensität der Masse m $I(m)$ gegen die Temperatur T) Ebenfalls abgebildet sind die gemessenen Intensitäten der „Blindmasse“ 11 u.

Wie im Falle der Reinharzprobe beginnt die Pyrolyse bei ungefähr 300°C . Im Gegensatz zur phosphorfreen Probe konnte sowohl PO als auch Benzol detektiert werden.

Ø DEN438-DDM-DPPO-Epoxidharzprobe

Die Resultate der TD-MS-Messung einer Epoxidharzprobe, die aus einer 2%igen Präformulierung von DPPO in DEN 438 hergestellt und mit DDM gehärtet wurde, sind in Abbildung 3.57 und 3.58 zu sehen.

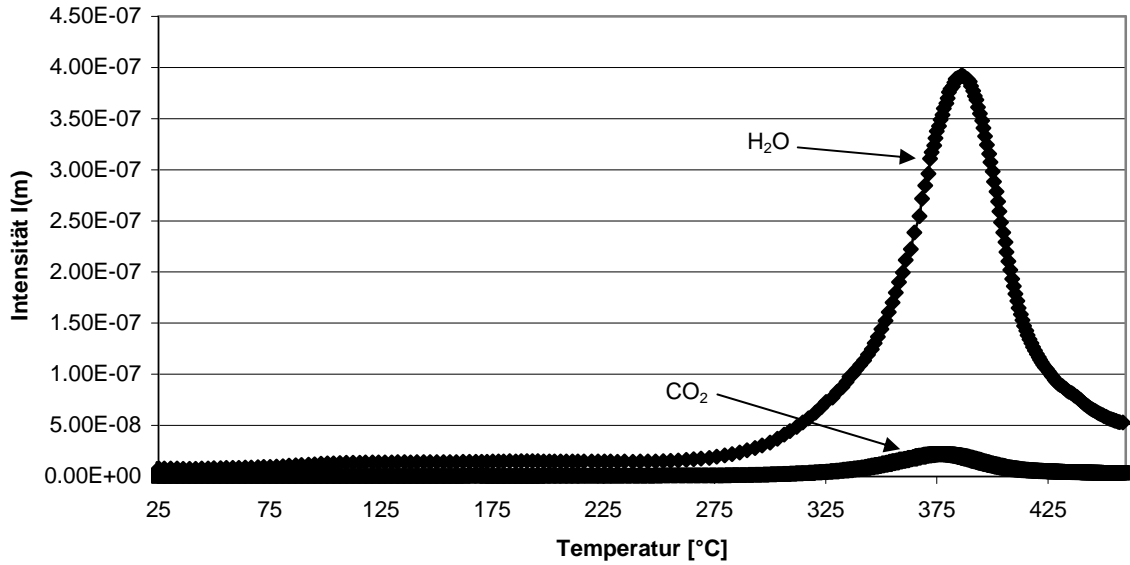


Abbildung 3.57 TD-MS-Messung von CO_2 und H_2O einer DPPO-enthaltenden DEN 438-DDM-basierenden Polymerprobe (Intensität der Masse m $I(m)$ gegen die Temperatur T).

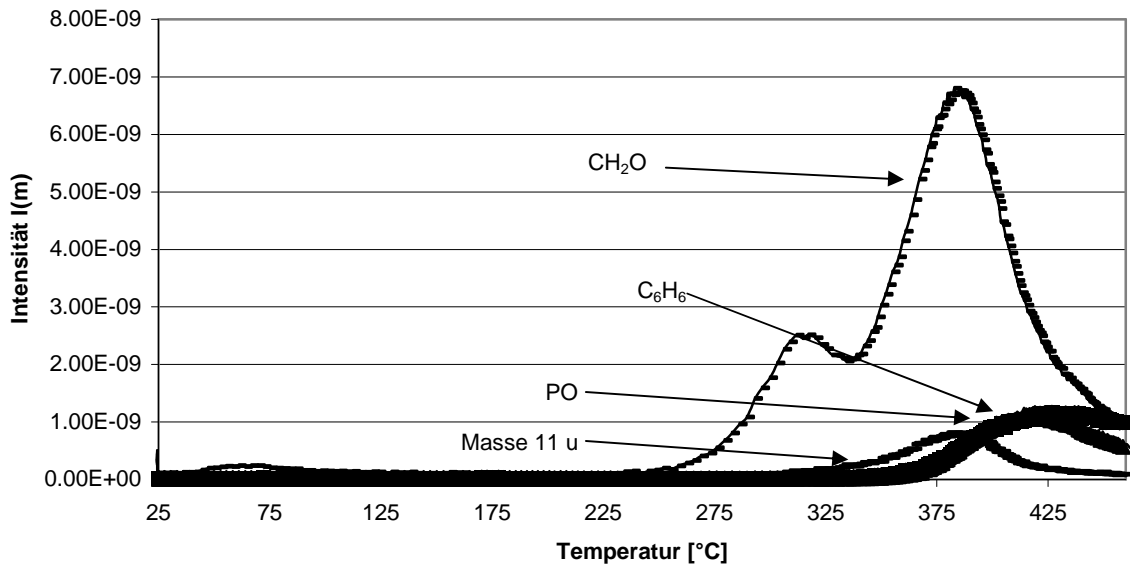


Abbildung 3.58 TD-MS-Messung von CH_2O , PO und C_6H_6 einer DPPO-enthaltenden DEN 438-DDM-basierenden Polymerprobe. (Intensität der Masse m $I(m)$ gegen die Temperatur T) Ebenfalls abgebildet sind die gemessenen Intensitäten der „Blindmasse“ 11 u.

Die TD-MS-Messung der DPPO-enthaltenden Kunststoffprobe unterscheidet sich von der DOPO-basierenden nur in der Lage des Maximums der Blindkurve (Masse 11 u),

die zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist. Ansonsten werden auch hier neben CO_2 und H_2O die Zersetzungsprodukte CH_2O , C_6H_6 und PO gefunden.

Ø DEN438-DDM-DPPA-Epoxidharzprobe

Als Einwaage für die TD-MS-Messung von DPPA diene eine gemahlene Epoxidharzplatte, die auf Basis einer DGEBA-Präformulierung mit DPPA und DDM synthetisiert wurde. Ihr Phosphorgehalt betrug 3.6%. Die Resultate sind in den Abbildungen 3.59 und 3.60 zusammengefasst.

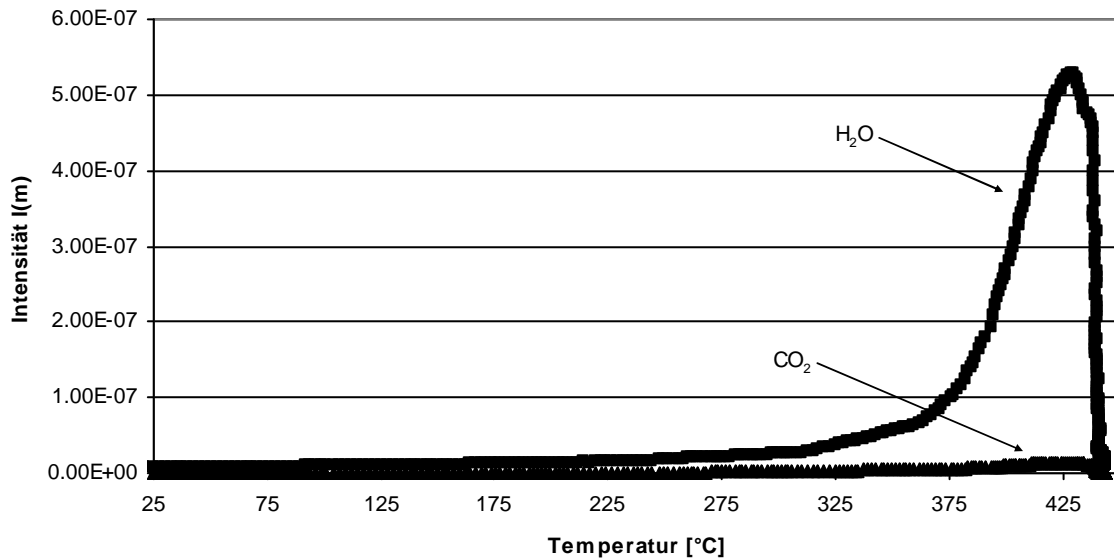


Abbildung 3.59 TD-MS-Messung von CO_2 und H_2O einer DPPA-enthaltenden DGEBA-DDM-basierenden Polymerprobe. (Intensität der Masse m $I(m)$ gegen die Temperatur T)

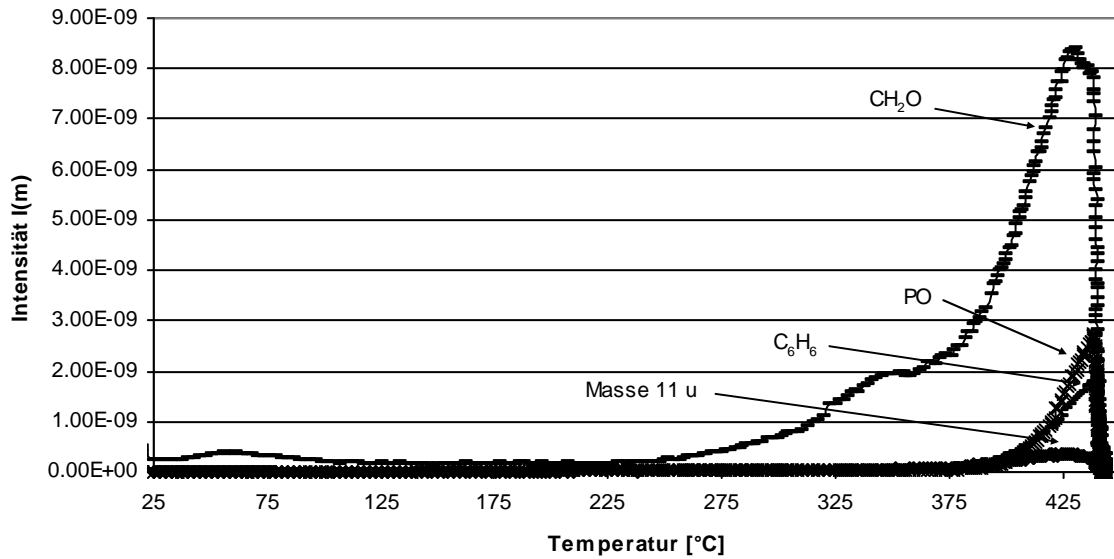


Abbildung 3.60 TD-MS-Messung von CH₂O, PO und C₆H₆ einer DPPA-enthaltenden DGEBA-DDM-basierenden Polymerprobe. (Intensität der Masse m $I(m)$ gegen die Temperatur T) Ebenfalls abgebildet sind die gemessenen Intensitäten der „Blindmasse“ 11 u

Im Vergleich zu den DEN 438 basierenden Proben fällt auf, dass das Maximum der Intensitäten von CO₂ und H₂O zu höheren Temperaturen verschoben sind. Die Zersetzungsprodukte C₆H₆ und CH₂O sowie das PO-Radikal wurden ebenfalls gefunden.

Ein Vergleich zwischen den korrigierten PO-Intensitäten der phosphacyclischen Verbindungen (DOPO und DPPO) mit denen einer vermessenen DEPP-enthaltenden Probe (mit DEPP präformuliertes DEN 438, gehärtet mit DDM %P = 2%) führt zu folgendem Resultat (Abbildung 3.61):

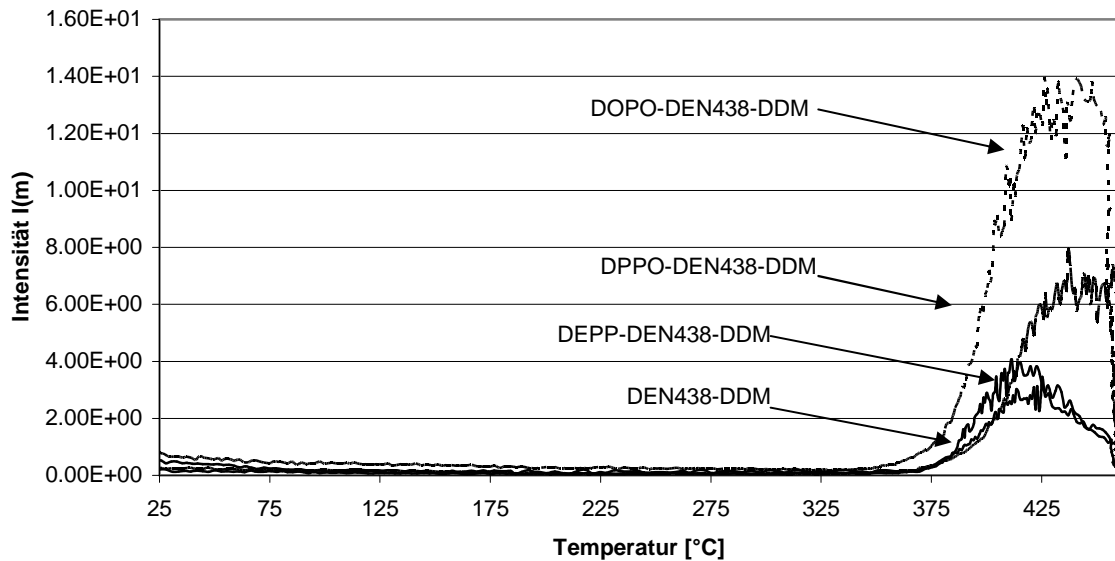


Abbildung 3.61 Vergleich der relativen PO-Intensitäten verschiedener Epoxidharzproben

Aus dieser Vergleichsstudie wird ersichtlich, dass bei der thermischen Zersetzung phosphacyclischer Flammenschutzmittel enthaltender Epoxidharze (DEN 438/DDM) PO-Radikale eindeutig nachgewiesen werden. Während die PO-Intensitäten der Vergleichsprobe mit DEPP als phosphorhaltige Substanz gering sind und nahezu im Bereich der phosphorfreen Referenzprobe liegen, sind die Intensitäten der DOPO- und DPPO-basierenden Proben deutlich intensiver.

Zusammenfassend stehen als Ergebnisse der TD-MS-Messungen fest:

- ∅ Die Zersetzung der Epoxidharzmatrices beginnt bei Temperaturen über 300°C.
- ∅ Als Zersetzungsprodukte konnten CO₂, H₂O, CH₂O und Benzol detektiert werden.
- ∅ Ein Vergleich zwischen den relativen Intensitäten der PO-Signale verschiedener Proben offenbarte einen Zusammenhang zwischen Flammenschutzwirkung und Auftreten von PO-Radikalen. Während DOPO- und DPPO-enthaltende Proben ein intensives Freisetzen von PO-Radikalen zeigen und zugleich gute Flammenschutzmittel sind, zeigt DEPP eine PO-Intensität, die wesentlich schwächer ist und nahezu im Bereich der phosphorfreen Referenzprobe liegt. Zugleich stellt DEPP ein ineffizientes Flammenschutzmittel in der verwendeten Epoxidharzmatrix dar. Diese Messungen stellen einen weiteren Hinweis für die

Flammschutzwirkung phosphacyclischer Verbindungen wie DOPO und DPPO für Epoxidharze über die Gasphase dar.

- ∅ Die Korrelation zwischen dem Auftreten von intensiven PO-Signalen in der TD-MS und hoher Flammschutzeffizienz legt die Schlussfolgerung nahe, dass das PO-Radikal für die Flammschutzwirkung dieser phosphacyclischen Substanzen in Epoxidharzen von großer Wichtigkeit ist.

3.2.2.6 Untersuchung der Rückstandsbildung

Außer über die Gasphase können Flammschutzmittel auch über die Festphase, z. B. durch charring oder Intumeszenz, wirken (Kapitel 2.2). Im Rahmen dieses Abschnitts wird diese Art der Flammschutzwirkung für phosphacyclische Flammschutzmittel an Hand ausgewählter Systeme im Vergleich zu nicht-phosphacyclischen Systemen näher betrachtet.

Die Basis hierzu bilden Daten der thermogravimetrischen Analyse. Die Kunststoffproben wurden hierbei bis 800°C in einer Stickstoffatmosphäre bzw. in Luft pyrolysiert und die entstandenen Rückstandsmengen der verschiedenen Proben miteinander verglichen. Als Epoxidharzproben dienten hierbei Präformulierungen von DEN 438 mit DOPO₂-TDA, DPPO₂-TDA und DEPP₂-TDA, die einen Phosphorgehalt von 1% aufwiesen. Als Härter kamen DDM und PACM zum Einsatz. Die erhaltenen Messergebnisse sind in Tabelle 3.56 und Tabelle 3.57 zusammengefasst.

	unmodifiziert	DOPO ₂ -TDA modifiziert	DPPO ₂ -TDA modifiziert	DEPP ₂ -TDA modifiziert
Stickstoff- atmosphäre	26.90%	29.80%	38.10%	45.80%
Luft	1.50%	2.20%	5.40%	7.60%

Tabelle 3.56 Rückstandsmengen aus der thermogravimetrischen Analyse von modifizierten DEN438/DDM-Epoxidharzproben unter Stickstoff und an Luft bei jeweils 800°C

	unmodifiziert	DOPO ₂ -TDA modifiziert	DPPO ₂ -TDA modifiziert	DEPP ₂ -TDA modifiziert
Stickstoff- atmosphäre	21.60%	26.20%	29.60%	32.00%
Luft	1.00%	0.90%	6.10%	6.70%

Tabelle 3.57 Rückstandsmengen aus der thermogravimetrischen Analyse von modifizierten DEN438/PACM-Epoxidharzproben unter Stickstoff und an Luft bei jeweils 800°C

Für die DDM-gehärteten, nicht flammgeschützten Proben ergibt sich eine Rückstandsmenge von 26.9% unter Stickstoff und 1.50% in Luft. Die Gegenwart von phosphorhaltigen Komponenten führt in allen Fällen zu einer Erhöhung der Rückstandsmenge. Hierbei bildet das DEPP-modifizierte System den größten Rückstand mit 45.80% (N₂) und 7.60% (Luft). Die phosphacyclischen Systeme DOPO und DPPO liegen in der Rückstandsmenge zwischen der unmodifizierten und der DEPP-enthaltenden Probe, wobei DPPO eine etwas größere Tendenz zur Rückstandsbildung aufweist als DOPO. Die Ergebnisse für die PACM-gehärteten Proben sind ähnlich. Erneut bildet das unmodifizierte System am wenigsten Rückstand mit 21.60% unter Stickstoff und 1.00% an Luft. Die Präsenz von Phosphor im Epoxidharz führte in jedem Fall zu einer Steigerung der gebildeten Rückstandsmenge. Auch in diesem System, allerdings weniger stark ausgeprägt, führt die Zugabe von DEPP zu der stärksten Vergrößerung mit 32.00% (N₂) und 6.70% (Luft). DOPO- und DPPO-modifizierte Proben weisen eine nahezu gleiche Rückstandsmenge auf, die 26% bzw. 29% beträgt. Vergleicht man die Härter untereinander, zeigt sich, dass das DDM-System durchweg zu einer höheren Rückstandsbildung tendiert als die PACM-gehärteten Proben. Dieser Unterschied ist mit dem aromatischen Grundkörper des DDMs zu erklären, über welchen PACM nicht verfügt, denn im Allgemeinen erzeugen aromatische Verbindungen eine größere Rückstandsmenge.

Werden diese Messergebnisse zusammengefasst, lässt sich kein Zusammenhang zwischen der Fähigkeit der Rückstandsbildung und der Flammgeschutzeffizienz gemäß UL94-V-Test und LOI-Bestimmung aufzeigen. DEPP-modifizierte Systeme zeigen eine hohe Rückstandsbildung, allerdings keinerlei Flammschutz für die hier untersuchten Epoxidharzproben. Die phosphacyclischen Systeme DOPO und DPPO dagegen stellen gute Flammschutzmittel für Epoxidharze dar, fallen allerdings in der

Rückstandsbildung hinter DEPP zurück. Eine hauptsächliche Wirkung über die Festphase kann somit für diese phosphacyclischen Systeme ausgeschlossen werden.

3.2.2.7 TD-MS-Untersuchungen von Epoxidharzproben, flammgeschützt mit bifunktionellen TDA-Addukten

Um den Flammenschutzmechanismus der TDA-Addukte des DOPOs und DPPOs näher zu verstehen, wurden ebenfalls Proben von gemahlene Epoxidharz (DEN438/DDM) untersucht, die jeweils einen Phosphorgehalt von 1% besaßen. Hierbei wurden vergleichend Epoxidharzproben verwendet, die entweder DEPP₂-TDA, DPPO₂-TDA oder DOPO₂-TDA enthielten. Zu Referenzzwecken wurde eine Reinharzprobe aus DEN 438 und DDM verwendet und als Blindmasse die Masse 11 u gewählt. Die relativen PO-Intensitäten der unterschiedlichen Messungen sind in Abbildung 3.62 dargestellt.

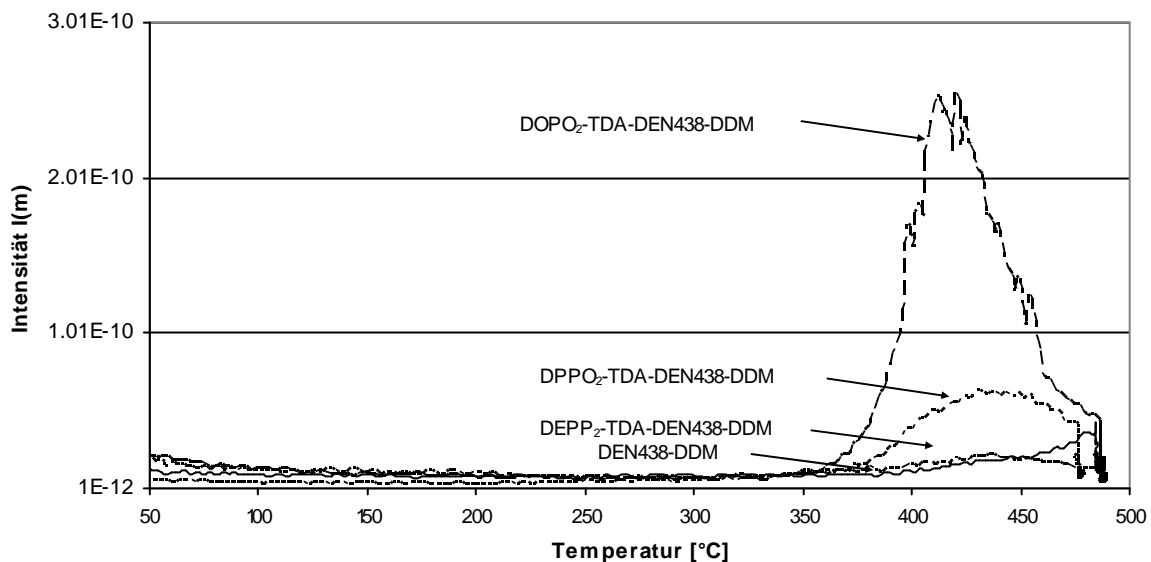


Abbildung 3.62 Vergleich der relativen PO-Intensitäten verschiedener Epoxidharzproben

Ebenfalls hier zeigen die phosphacyclischen TDA-Addukte (DOPO₂-TDA und DPPO₂-TDA) eine deutlich höhere Intensität bei der PO-Detektion, wogegen erneut die Probe mit der nicht-phosphacyclischen Verbindung (DEPP₂-TDA) eine PO-Intensität zeigt, die nahezu im Bereich der Reinharzprobe liegt. Diese Resultate

sprechen erneut für eine FlammSchutzwirkung der phosphacyclischen Substanzen über die Gasphase.

3.2.3 Untersuchungen zum Einfluss von DOPO auf seine chemische Umgebung

DOPO kann als FlammSchutzmittel in säureempfindlichen Polymeren, wie Polyamiden, nicht eingesetzt werden, da es bei erhöhten Temperaturen, die beispielsweise bei der Extrusion von Polyamiden vorherrschen, zu säurekatalysierten Kettenabbaureaktionen kommt. Dies führt wiederum zu Polymeren mit unzulänglichen materiellen Eigenschaften. Dieses Kapitel befasst sich mit Untersuchungen des Einflusses von DOPO auf seine chemische Umgebung bei erhöhten Temperaturen und der Analyse der gebildeten Produkte.

Hierzu wurden Mischungen von ausgewählten Verbindungen und DOPO in einem Mischungsverhältnis von 30 zu 1 angefertigt und unter Argon auf 260°C erhitzt. Durch Einsatz hochsiedender Substanzen, die polymercharakteristische Gruppen – wie Ester- und Estergruppen - in sich tragen, wurde eine chemische Umgebung simuliert, die der im Polymer ähnelt. Die erhaltenen Reaktionsmischungen wurden in Chloroform aufgenommen und mit Hilfe der GC-MS analysiert.

Ø DOPO in Terephthalsäuredimethylester

Als erste Umgebungsmatrix wurde Terephthalsäuredimethylester (Abbildung 3.63) gewählt.

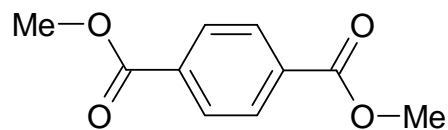


Abbildung 3.63 Terephthalsäuredimethylester

Das nach Erwärmen dieser Reaktionsmischung erhaltene GC-MS-Spektrum ist in Abbildung 3.64 dargestellt.

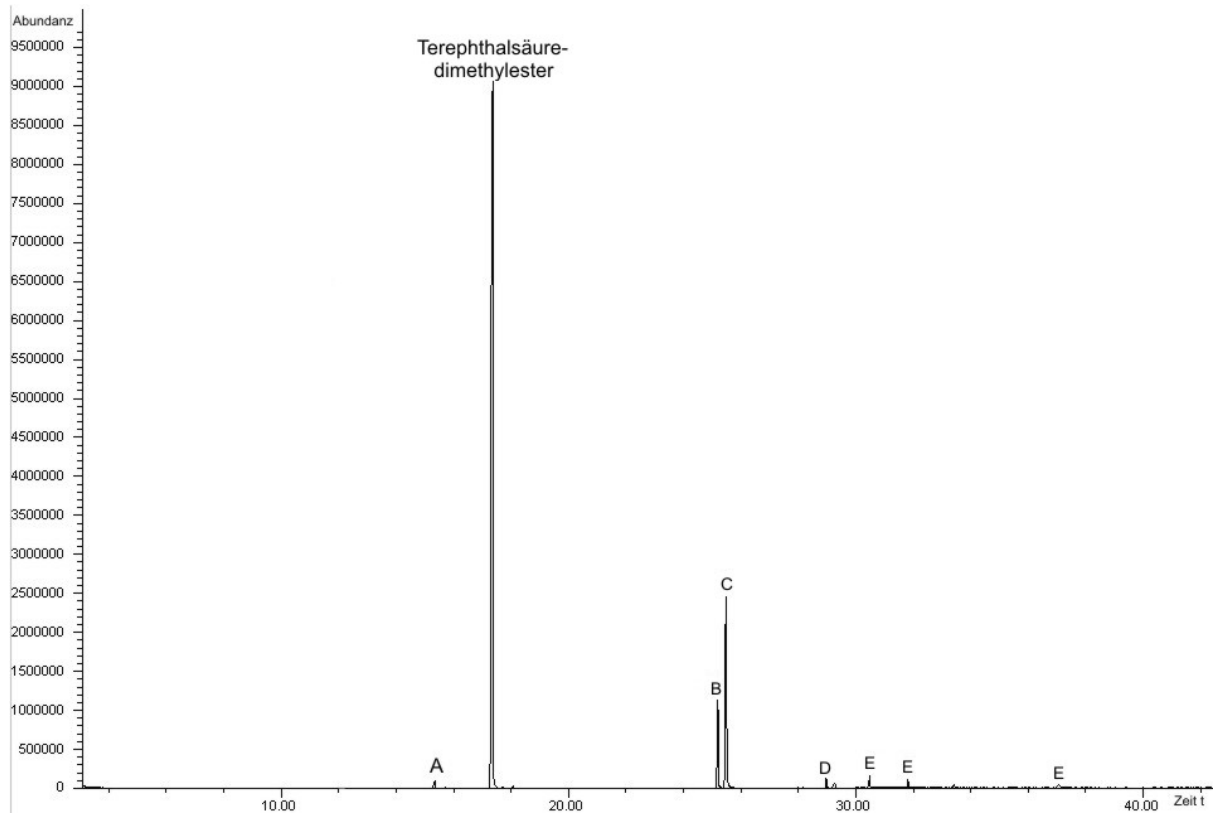


Abbildung 3.64 GC-MS-Spektrum des Zersetzungsversuchs von DOPO in Terephthalsäuredimethylester bei 260°C unter Argon

Die Auswertung der Fragmentierungsmuster der einzelnen Verbindungen lieferte die Strukturen der gebildeten Produkte (Tabelle 3.58).

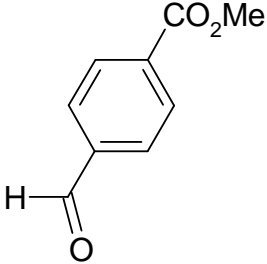
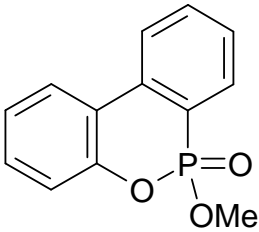
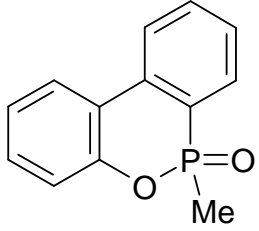
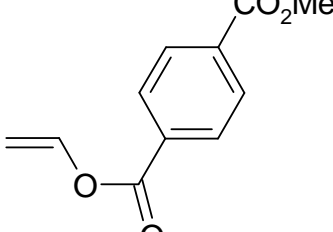
Benennung in Abbildung 3.64	Verbindung
A	
B	
C	
D	
E	Säulenmaterial aus GCMS

Tabelle 3.58 Detektierte Produkte der Umsetzung von DOPO mit Terephthalsäuredimethylester

Sowohl die Existenz des DOPO-OH-Methylesters (B), der sich nur bei vorangegangener Bildung von DOPO-OH aus DOPO und anschließender Umesterung bilden kann, als auch die Entstehung des Aldehyds (A) offenbaren Reduktions-Oxidationsvorgänge in der Mischung. DOPO scheint als saurer Katalysator für die Esterspaltung zu dienen. Auch eine Redoxreaktion zwischen der entstandenen Carbonsäure und DOPO tritt ein (Abbildung 3.65).

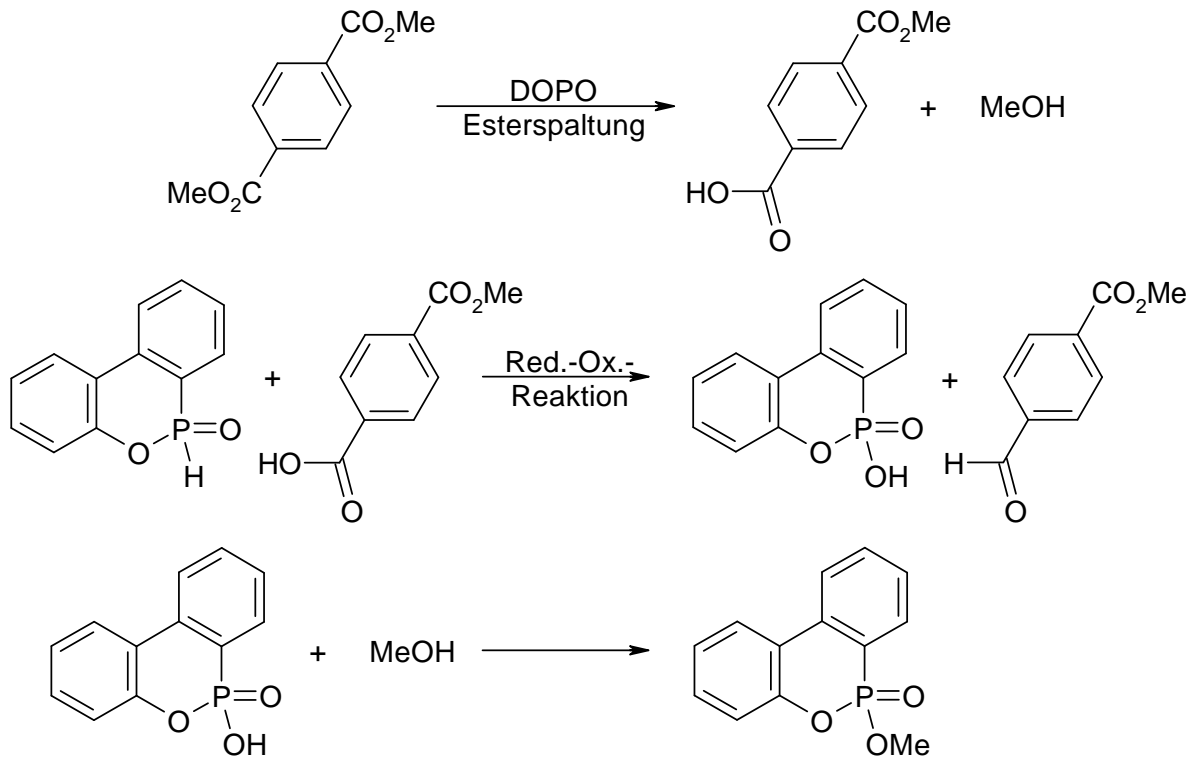


Abbildung 3.65 Vorgeschlagene Reaktionen von DOPO in Terephthalsäuredimethylester bei 260°C

DOPO wirkt bei Temperaturen von 260°C somit einerseits als Säure und andererseits als Oxidationsmittel auf seine chemische Umgebung. Beide Eigenschaften führen bei Estern, wie dem hier eingesetzten Terephthalsäuredimethylester, zur Zersetzung.

Ø DOPO in Tetraethylenglykoldimethylether (TEGDME)

Zusätzlich wurde der Einfluss von DOPO auf Etherverknüpfungen bei Temperaturen von 260°C getestet. Als Umgebungsmatrix wurde hierzu TEGDME (Abbildung 3.66) eingesetzt.

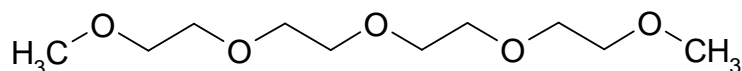


Abbildung 3.66 Tetraethylenglykoldimethylether

Die Zersetzungsversuche wurden, wie diejenigen mit Terephthalsäuredimethylester, unter Verwendung einer Mischung von DOPO zu TEGDME im Verhältnis von 1 zu 30 durchgeführt. Das für diese Versuche erhaltene GC-MS-Spektrum ist komplexer,

allerdings konnten auch für diese Reaktionsmischungen ein Grossteil der Bestandteile durch Interpretation der Fragmentierungsschemata identifiziert werden. Das entsprechende Spektrum ist in Abbildung 3.67 abgebildet.

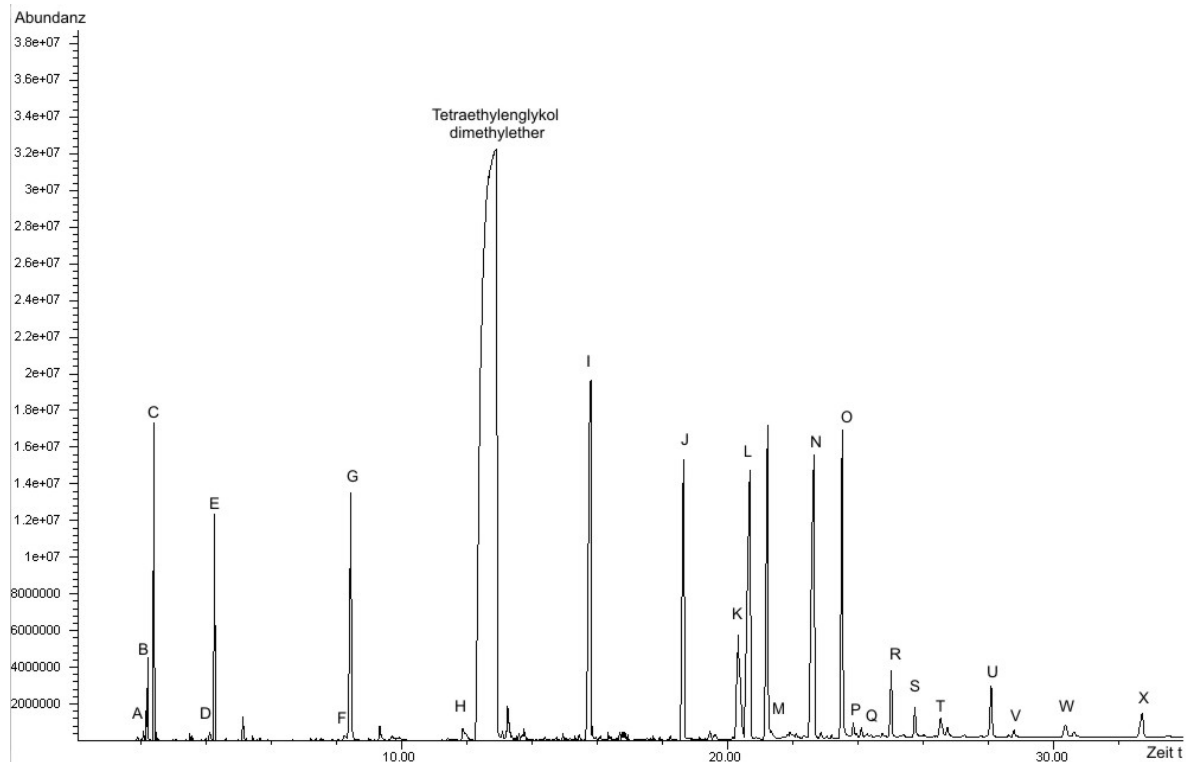


Abbildung 3.67 GC-MS-Spektrum des Zersetzungsversuchs von DOPO in Tetraethylglykoldimethylether bei 260°C unter Argon

Exemplarisch ist das ausgewertete Fragmentierungsschema des Signals N dargestellt (Abbildung 3.68).

Ergebnisse und Diskussion

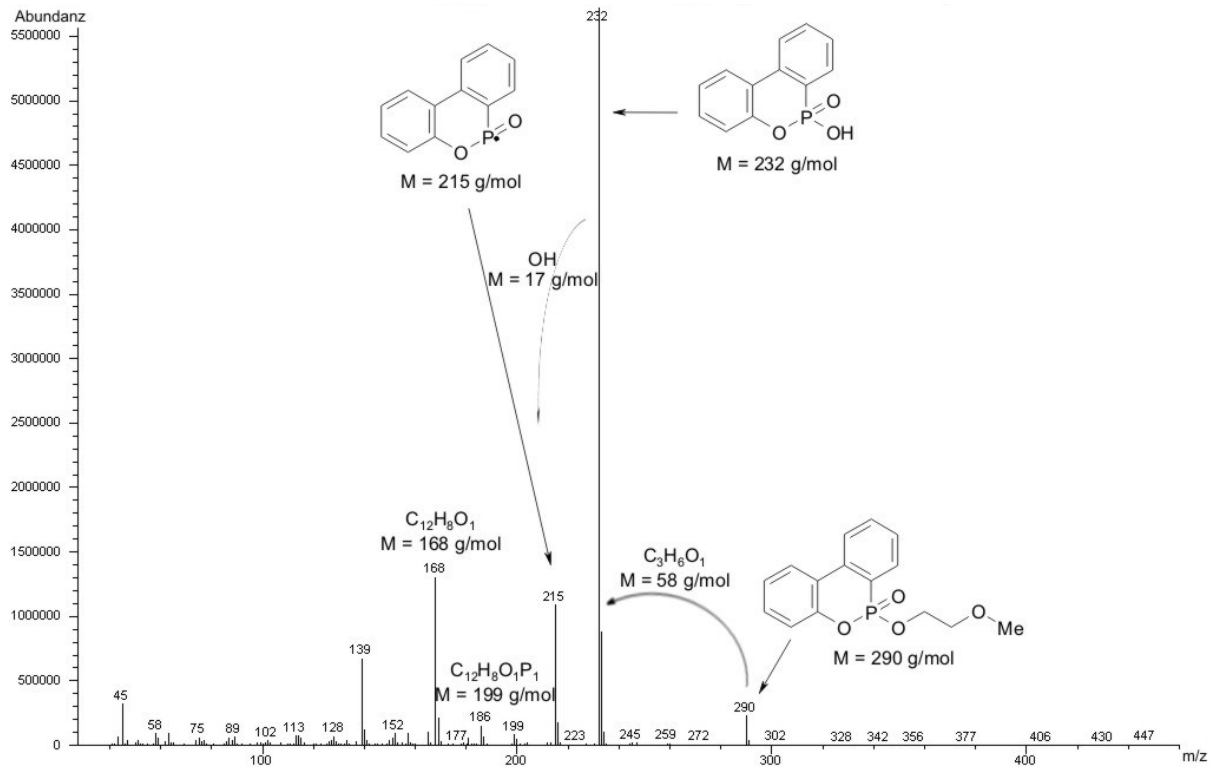


Abbildung 3.68 Ausgewertetes Fragmentierungsmuster für N

Die Messung zeigt, dass die Fragmentierungen aller Verbindungen, die auf dem DOPO-Grundgerüst basieren, über die Fragmentionen der Massen 215 u, 199 u, 168 u und 139 u verlaufen. Handelt es sich bei der detektierten Substanz um ein DOPO-OH-Derivat, kam das Fragmention der Masse 232 u hinzu.

Alle identifizierten Produkte sind in Tabelle 3.59 zusammengestellt.

Ergebnisse und Diskussion

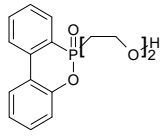
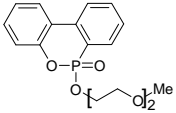
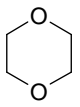
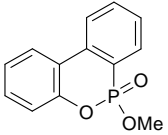
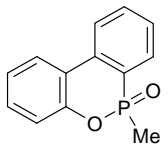
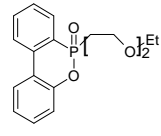
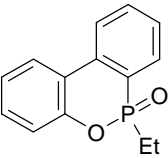
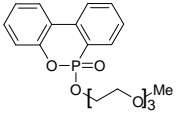
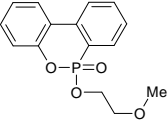
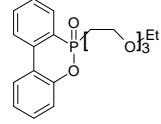
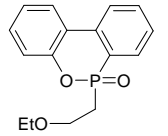
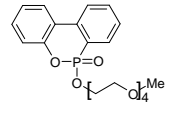
Benennung in Abbildung 3.67	Verbindung	Benennung in Abbildung 3.67	Verbindung	Benennung in Abbildung 3.67	Verbindung
A	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_1\text{CH}_3$	I	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_6\text{CH}_3$	Q	
B	$\text{H}_3\text{C}-[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_1\text{OH}$	J	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_6\text{CH}_3$	R	
C		K		S	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_6\text{CH}_3$
D	$\text{H}_3\text{C}-[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_2\text{OH}$	L		T	
E	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_2\text{CH}_3$	M		U	
F	$\text{H}_3\text{C}-[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_5\text{OH}$	N		V	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_6\text{CH}_3$
G	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_3\text{CH}_3$	O	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_6\text{CH}_3$	W	
H	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_5\text{CH}_3$	P		X	

Tabelle 3.59 Detektierte Produkte der Umsetzung von DOPO mit TEGDME bei 260°C unter Argon (Hexaethylenglykoldimethylether (J, S und V) wird wegen einer Überladung der GC-MS-Trennsäule mehrfach detektiert)

Die Komposition der Produkte zeigt, dass DOPO auch auf Etherbindungen als saurer Katalysator wirkt, der eine Spaltung der Etherbindungen unterstützt. Es kommt zur Bildung von verschiedenen DOPO-OH-Estern (K,N,R,U und X), welche eine vorangegangene Bildung von DOPO-OH voraussetzt. DOPO-OH kann sich durch Oxidation aus DOPO bilden. Somit wirkt unter diesen Reaktionsbedingungen DOPO als Reduktionsmittel auf die Umgebungsmatrix TEGDME ein.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche von DOPO in verschiedenen chemischen Umgebungen lässt sich zusammenfassen:

- ∅ DOPO wirkt unter den hier eingestellten Versuchsbedingungen sowohl für die Spaltung von Ether- als auch Esterbindungen als Katalysator.
- ∅ DOPO wirkt bei ca. 260°C als Reduktionsmittel auf seine chemische Umgebung.

3.3 Neue Reaktionen von DOPO, DPPO und ihren Derivaten

Im Rahmen dieser Dissertation wurden verschiedene neue Synthesewege beschrieben und erforscht, mit deren Hilfe sich neue Zugänge zu bislang unbekanntem DOPO- und DPPO-Derivaten eröffnen. Darüber hinaus wurden einige dieser Derivate im UL94-V-Test auf ihre Flamm-schutzeffizienz in Epoxidharzen getestet. Im Folgenden werden diese Syntheserouten näher erläutert und die erhaltenen Ergebnisse dieser Verbindungen präsentiert.

3.3.1 Metallorganisch-katalysierte Umsetzungen von DOPO und DPPO

3.3.1.1 Umsetzungen mit β -Bromstyrol

Es gelang DPPO unter Einsatz von 5 mol% Pd(PPh₃)₄ als Katalysator mit β -Bromstyrol umzusetzen (Abbildung 3.69).

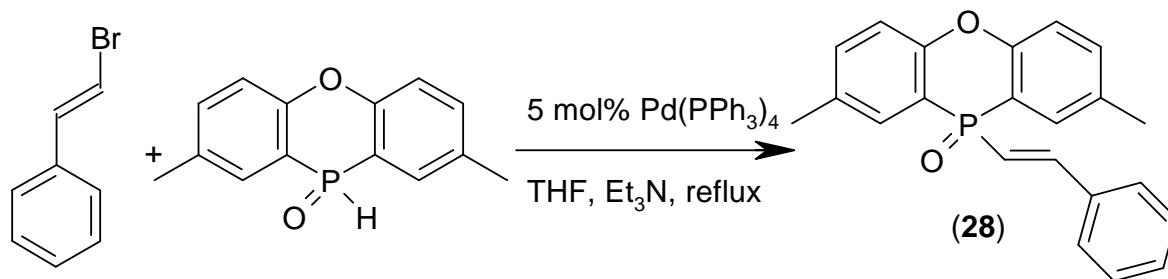


Abbildung 3.69 Palladiumvermittelte Kreuzkupplung von DPPO mit β -Bromstyrol

DOPO ergab unter diesen Bedingungen kein Kreuzkupplungsprodukt. Die Ursache hierfür scheint nicht in der unterschiedlichen chemischen Umgebung des Phosphors zu liegen, da sowohl DPPO ein Kreuzkupplungsprodukt liefert, wie auch palladiumvermittelte Kreuzkupplungen von Diethylphosphit bekannt sind.¹³²

Die Ausbeuten der Umsetzung von DPPO wurden GC-MS-analytisch ermittelt. Sie betragen 61-83%. Das zugehörige GC-MS-Spektrum ist in Abbildung 3.70, das Fragmentierungsschema des Kreuzkupplungsprodukts in Abbildung 3.71 dargestellt.

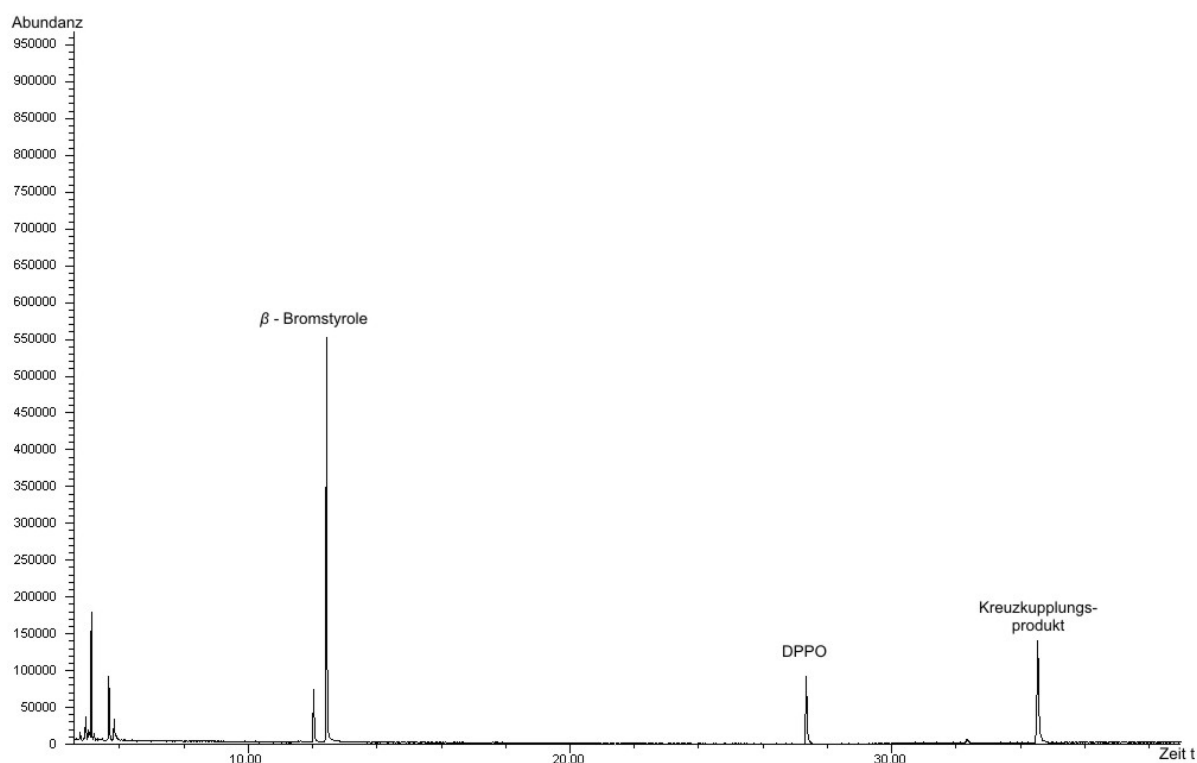


Abbildung 3.70 GC-MS-Spektrum der palladiumvermittelten Kreuzkupplung von DPPO mit β -Bromstyrol

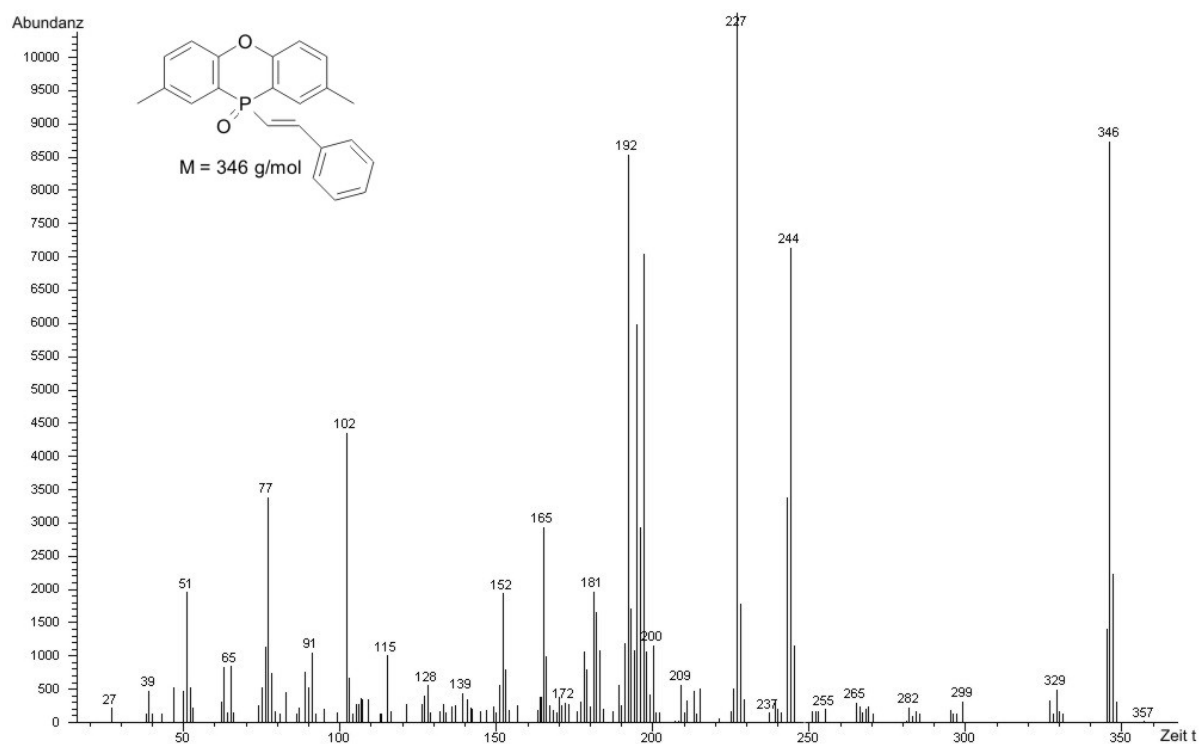


Abbildung 3.71 Fragmentierungsschema des Kreuzkupplungsproduktes **28** aus DPPO und β -Bromstyrol

3.3.1.2 Addition an Phenylacetylen

Es wurde gefunden, dass sowohl DOPO als auch DPPO in hohen Ausbeuten an Phenylacetylen addiert werden können. Als Katalysator diente bei diesen Versuchen 10% Kupferiodid in Gegenwart von Ethylendiamin als Ligand. Als Lösungsmittel findet DMSO Verwendung. Bei einer Temperatur von 60°C und einer Reaktionsdauer von 48 Stunden wurden hierbei die Additionsprodukte in Ausbeuten von 87% (DPPO) und 95% (DOPO) erhalten (Abbildung 3.72).

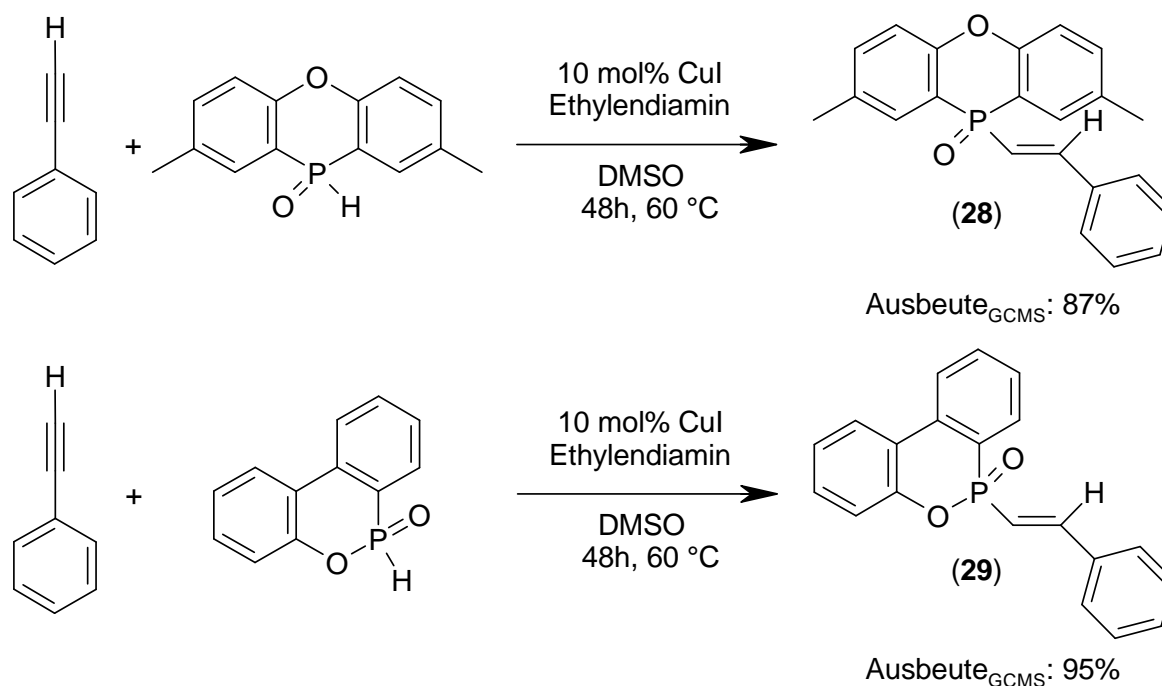


Abbildung 3.72 Kupferkatalysierte Addition von DPPO (oben) und DOPO (unten) an Phenylacetylen

3.3.2 Oxidationsversuche und Umaminierungen von DOPO-Derivaten

Die Oxidation von DOPO mit Wasserstoffperoxid verläuft problemlos in hohen Ausbeuten (Abbildung 3.73).

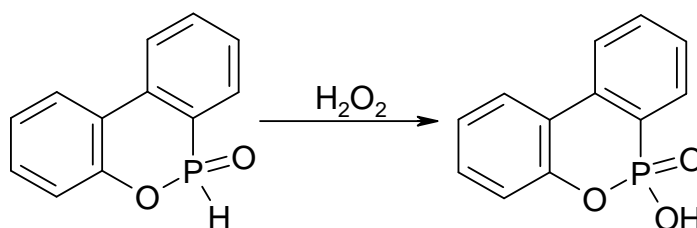


Abbildung 3.73 Oxidation von DOPO zu DOPO-OH (**27**) mit Wasserstoffperoxid

Da das gebildete DOPO-OH wasserunempfindlich ist, führt das hierbei gebildete Nebenprodukt Wasser zu keinerlei Komplikationen. Dies trifft bei der Umsetzung von hydrolyseempfindlichen DOPO-Derivaten, wie DOPO-Chlorid (**30**), DOPAM-3-propyl oder DOPAL-3-propyl (Abbildung 3.74), nicht mehr zu.

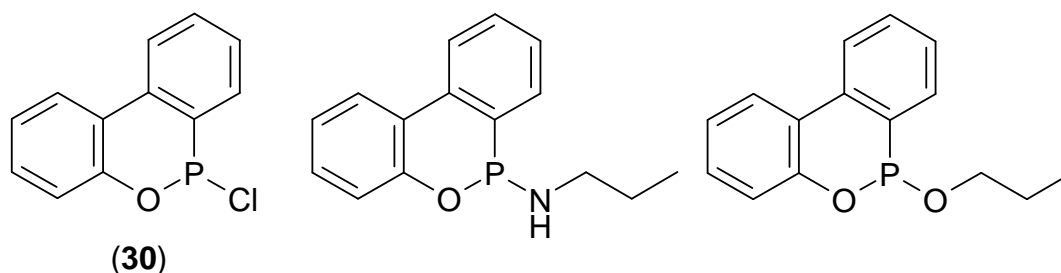


Abbildung 3.74 DOPO-Chlorid (links), DOPAM-3-propyl (mittig), DOPAL-3-propyl (rechts)

Bei Einsatz dieser Substanzen müssen andere Oxidationsmittel verwendet werden. Zunächst wurde versucht, die in Abbildung 3.74 aufgeführten Verbindungen mit trockenem Sauerstoff zu oxidieren. Hierzu wurden Schmelzen der Verbindungen vorgelegt und trockener Sauerstoff hindurchgeleitet. Es konnte allerdings auch nach 6 Stunden Reaktionszeit keinerlei Oxidationsprodukte mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie detektiert werden. Die Zugabe von verschiedenen Salzen zu den Schmelzen (0.1 mol Metallion auf 1 mol Substrat) führte ebenfalls zu keiner erfolgreichen Umsetzung. Folgende Salze wurden getestet:

- Ø CoCl_2 ;
- Ø CuCl_2
- Ø $\text{Mn}(\text{acac})_2$
- Ø $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$
- Ø FeCl_3
- Ø NiCl_2
- Ø FeCl_2

Auch der Einsatz der Radikalbildner Azobisisobutyronitril und Dibenzoylperoxid (0.1 mol auf 1 mol Substrat) führte nicht zu den angestrebten Produkten.

Eine erfolgreiche Umsetzung von DOPAM-3-propyl und DOPAL-3-propyl konnte mit dem Oxidationsmittel *tert.*-Butylhydroperoxid (TBHP) erreicht werden, wobei Acetonitril als Lösungsmittel diente (Abbildung 3.75).

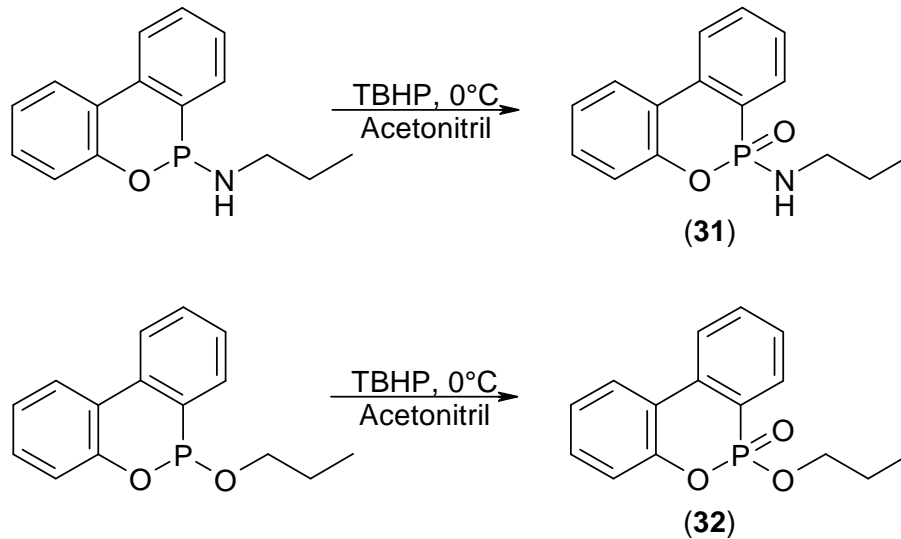


Abbildung 3.75 Erfolgreiche Oxidation von DOPAL-3-propyl (oben) und DOPAM-3-propyl (unten) mit TBHP in Acetonitril

Das oxidierte DOPAM-3-propyl **31** (DOPAMO-3-propyl) konnte in kristalliner Form erhalten werden und seine Röntgenstruktur ist in Abbildung 3.76 dargestellt.

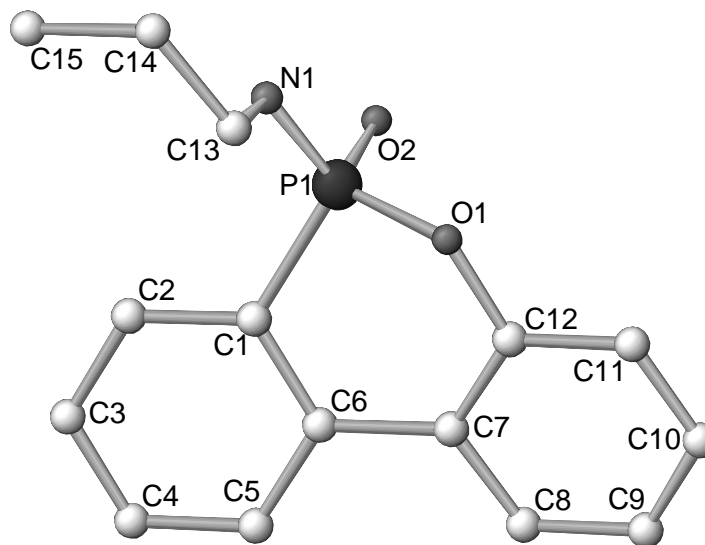


Abbildung 3.76 Kristallstruktur des DOPAMO-3-propyl; ausgewählte Bindungslängen [pm]: P1-O2, 147.8; P1-O1, 160.9; P1-N1, 161.1; P1-C1, 178.1; N1-C13, 146.7; C12-O1, 139.9; C12-C11, 138.7; ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1-P1-O1, 100.5; O2-P1-O1, 113.6; O2-P1-N1, 112.8; O2-P1-C1, 112.9.

Die FlammSchutzergebnisse für DOPAMO-3-propyl (**31**) und DOPALOX-3-propyl (**32**) sind in Tabelle 3.60 aufgeführt. Eine V0-Wertung wird für beide Substanzen ab einem Phosphorgehalt von 1.9% in DEN 438-DDM als Epoxidharzmatrix erzielt.

Phosphorgehalt [%P]	UL94 DOPAMOX-3-propyl	UL94 DOPALOX-3-propyl
1.1	V1	V1
1.3	V1	V1
1.5	V1	V1
1.7	V1	V1
1.9	V0	V0
2.1	V0	V0

Tabelle 3.60 UL94-V-Testergebnisse von DOPAMOX-3-propyl und DOPALOX-3-propyl in DEN 438, gehärtet mit DDM

Der entsprechende Oxidationsversuch von DOPO-Chlorid mit TBHP schlägt fehl. Die Synthese eines Schwefelanalogs **33** des DOPAMOX-3-propyl gelingt durch Umsetzung von DOPAM-3-propyl mit stöchiometrischen Mengen an elementarem Schwefel in quantitativen Ausbeuten (Abbildung 3.77).

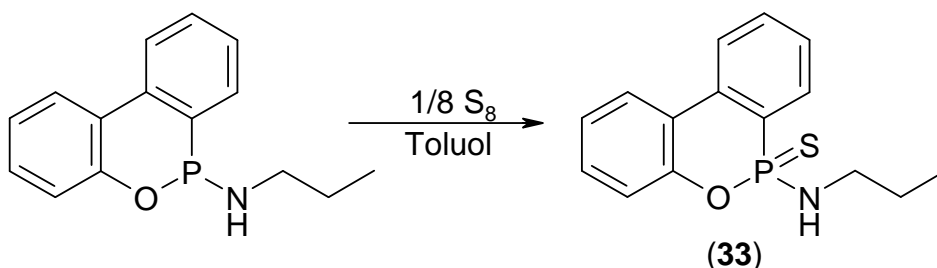


Abbildung 3.77 Umsetzung von DOPAM-3-propyl mit elementarem Schwefel

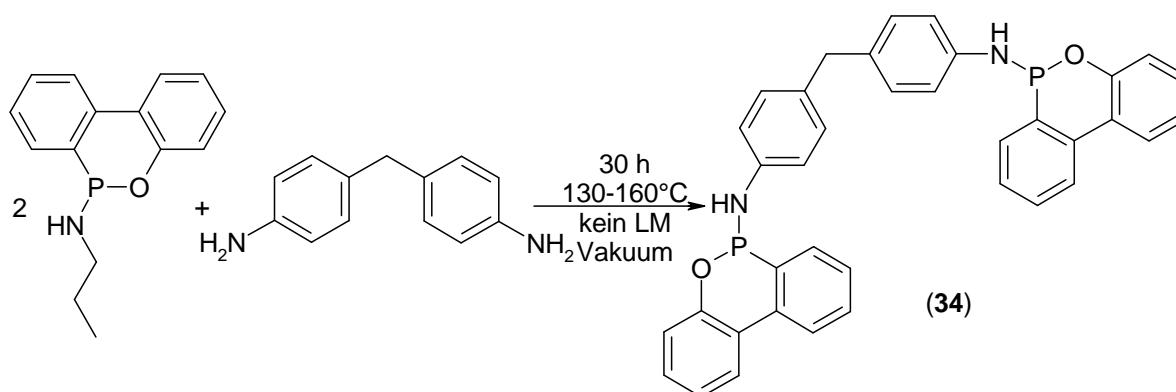
Die FlammSchutzwirkung dieses schwefelhaltigen DOPAM-3-propyl-Derivates entspricht der des DOPAMOX-3-propyl in DEN438-DDM-Polymerproben (Tabelle 3.61).

Phosphorgehalt [%P]	UL94	T _G [°C]
0.0	Keine Wertung	218°C
1.0	V1	132°C
1.5	V1	129°C
2.0	V0	132°C
2.5	V0	n. b.

Tabelle 3.61 UL94-V-Testergebnisse und Glasübergangstemperaturen des schwefelhaltigen DOPAM-3-propyl-Derivates in DEN 438, gehärtet mit DDM

Bei einem Phosphorgehalt von 2.0% wird eine V0-Wertung erzielt. Allerdings kommt es bei Einsatz von **33** als Flammschutzmittel zu einer starken Absenkung der Glasübergangstemperatur.

Eine weitere, neuartige Synthesemöglichkeit von DOPO-Derivaten stellt die Umaminierung von DOPAM-3-Propyl dar. So konnte DOPAM-3-Propyl mit DDM zu **34** ohne Einsatz eines Katalysators in nahezu quantitativer Ausbeute umgesetzt werden (Reaktionsschema 3.4).



Reaktionsschema 3.4 Umsetzung von DOPAM-3-Propyl mit DDM zu **34**

Mit diesem Derivat des DOPOs konnte ein viel effizienterer Flammschutz in Epoxidharzen erzielt werden (Tabelle 3.62).

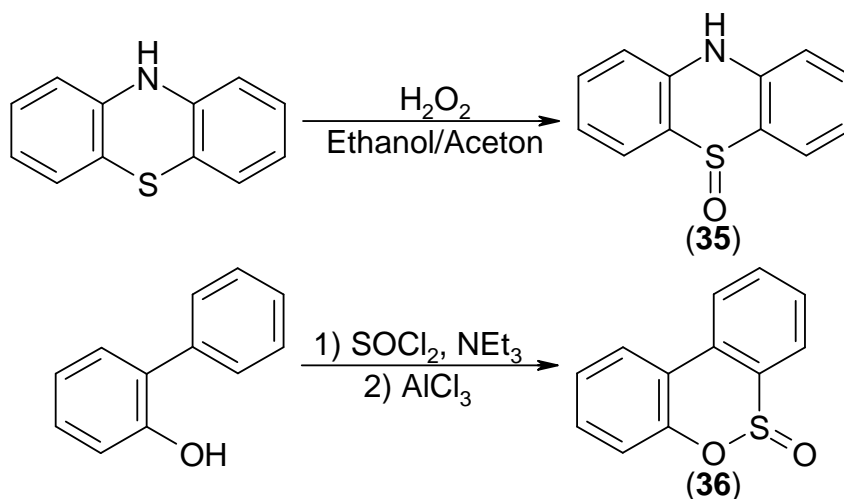
Phosphorgehalt [%P]	UL94	T _G [°C]
0.0	Keine Wertung	218
0.5	V1	200
0.7	V0	201
0.9	V0	200
1.1	V0	185
1.3	V0	199
1.6	V0	196

Tabelle 3.62 UL94-V-Testergebnisse und Glasübergangstemperaturen des schwefelhaltigen DOPO-Derivates **34** in DEN 438, gehärtet mit DDM

Der Einfluss von **34** auf die Glasübergangstemperatur in DEN 438 (gehärtet mit DDM) ist gering und eine V0-Klassifizierung wird bereits mit einem Phosphorgehalt von 0.7% erreicht. Die Ursache für beide Resultate könnte in den sekundären Aminogruppen von **34** liegen. Sie können mit den Epoxidgruppen reagieren. DSC-

Messungen einer Mischung aus DEN 438 und **34** in äquimolarem Verhältnis zeigten einen exothermen Vorgang ab einer Temperatur von 210°C. Dies deutet auf ein reaktives Einbinden dieser Substanz in das Epoxidharz hin. Folglich ist **34** den reaktiven Flammschutzmitteln zuzuordnen. Das Einbinden führt auch zu einer geringeren Flüchtigkeit und Tendenz zum Ausbluten.

Da sowohl die phosphacyclischen Verbindungen (DOPO und DPPO) wie auch schwefelhaltige Derivate - wie **33** - effektive Flammschutzmittel sind, sollte der Einfluss des Schwefels als Heteroatom auf den Flammschutz getestet werden. Hierzu wurden zwei nicht-phosphorhaltige, schwefelhaltige Verbindungen synthetisiert, die in ihrer Grundstruktur dem DPPO und DOPO ähneln. Die Synthesen sind im Reaktionsschema 3.5 wiedergegeben.



Reaktionsschema 3.5 Synthese einer DPPO-ähnlichen Schwefelverbindung (oben) und einer DOPO-ähnlichen Schwefelverbindung (unten)

Das 10H-Phenothiazin-5-oxid (**35**) wurde durch Oxidation von Phenothiazin mit Wasserstoffperoxid und das Dibenzo[1,2]oxathiin-6-oxid (**36**) durch Umsetzung von *ortho*-Hydroxybiphenyl mit Thionylchlorid und anschließender, durch Aluminiumtrichlorid katalysierter Cyclisierung erhalten. Diese Verbindungen wurden als additive Komponenten in DEN 438/DDM-Kunststoffproben eingebracht. Es wurden Schwefelkonzentrationen bis zu 5% untersucht und es konnte keinerlei Flammschutzwirkung im UL94-V-Test festgestellt werden.

Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass die Flammschutzwirkung der schwefelhaltigen Derivate - wie **33** - von DOPO auf deren Phosphorgehalt

zurückzuführen ist und der Schwefelanteil primär nicht maßgeblich zur FlammSchutzeffizienz beiträgt.

3.3.3 Synthese und FlammSchutztests von DOPO-OH-Estern

Die Umsetzung von Orthoameisensäuretriestern mit DOPO-OH führt in Gegenwart von *para*-Toluolsulfonsäure zu Estern des DOPO-OH (Abbildung 3.78).

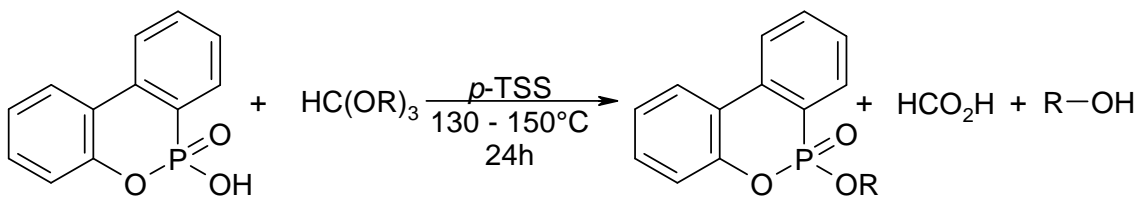


Abbildung 3.78 Umsetzung von DOPO-OH mit Orthoameisensäuretriestern (R = -Et liefert **37**, -Me liefert **38**)

Auf diesem Syntheseweg können sowohl der Ethylester (**37**), bei Einsatz von Orthoameisensäuretriethylester, als auch der Methylester (**38**), unter Verwendung von Orthoameisensäuretrimethylester, in hohen Ausbeuten (> 90%) erhalten werden, da die Nebenprodukte (Ameisensäure und Alkohol) kontinuierlich der Reaktionsmischung entzogen werden.

Um die FlammSchutzwirkung dieser Ester zu untersuchen, wurden sie als Additive im System DEN438/DDM getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.63 zusammengefasst.

Phosphor- gehalt [%P]	UL 94- Wertung des Methylesters	UL 94- Wertung des Ethylesters
0.0	Keine Wertung	Keine Wertung
0.4	Keine Wertung	Keine Wertung
0.6	V1	V1
0.8	V1	V1
1.0	V1	V1
1.5	V0	V0
2.0	V0	V0

Tabelle 3.63 UL94-V-Testergebnisse der DOPO-OH-Ester in DEN 438, gehärtet mit DDM

Beide Ester zeigen in diesem Test die gleiche FlammSchutzeffizienz. Mit einem Phosphorgehalt von 0.6% wurde die V1-Klassifizierung erreicht. V0 wurde mit beiden Substanzen ab einem Phosphorgehalt von jeweils 1.5% erzielt. Somit sind beide Substanzen als additive FlammSchutzmittel in Epoxidharzen einsetzbar. Da der Methylester sehr lange Standzeiten in zähflüssigem Zustand hat, bevor er kristallisiert, stellt er ein besonderes DOPO-Derivat dar. Als Flüssigkeit kann er als leicht dosierbares Additiv der Formulierung zugesetzt werden.

3.3.4 Synthese eines siebengliedrigen DOPO-Analogons

Um ein siebengliedriges DOPO-Analogon zu synthetisieren, wurde versucht *ortho*-Phenoxyphenol (**39**) mit Phosphortrichlorid umzusetzen und anschließend zu hydrolysieren. Hierzu wurde in einem ersten Syntheseschritt *ortho*-Fluorobenzaldehyd mit Phenol umgesetzt (Abbildung 3.79).

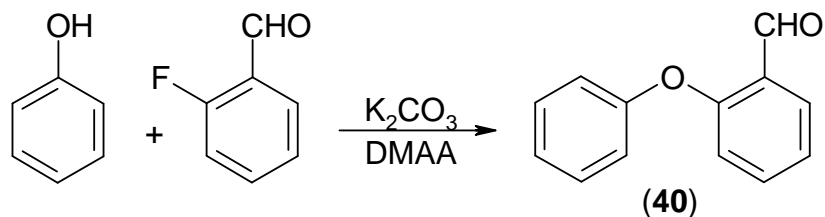


Abbildung 3.79 Synthese von 2-Phenoxybenzaldehyd (**40**)

Der erhaltene *ortho*-Phenoxybenzaldehyd (**40**) wurde durch eine Baeyer-Villinger-Oxidation mit anschließender sauer katalysierter Hydrolyse zu *ortho*-Phenoxyphenol umgesetzt (Abbildung 3.80).

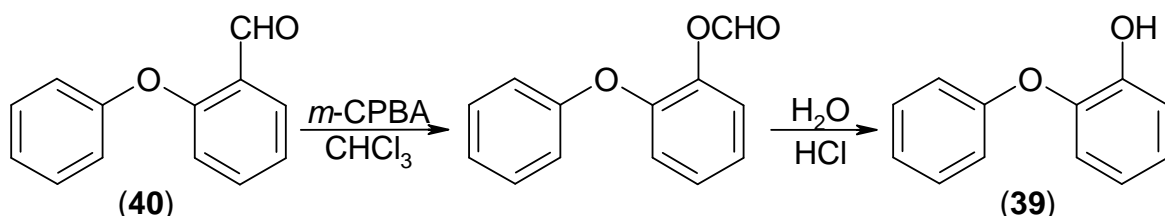


Abbildung 3.80 Synthese von *ortho*-Phenoxyphenol (**39**)

Die Umsetzung des *ortho*-Phenoxyphenols (**39**) mit Phosphortrichlorid mit anschließender Hydrolyse führte nicht zu dem gewünschten Produkt. Auch Versuche

einer Alkoholyse mit Methanol, Ethanol oder *iso*-Propanol zeigten keinerlei Erfolg (Abbildung 3.81).

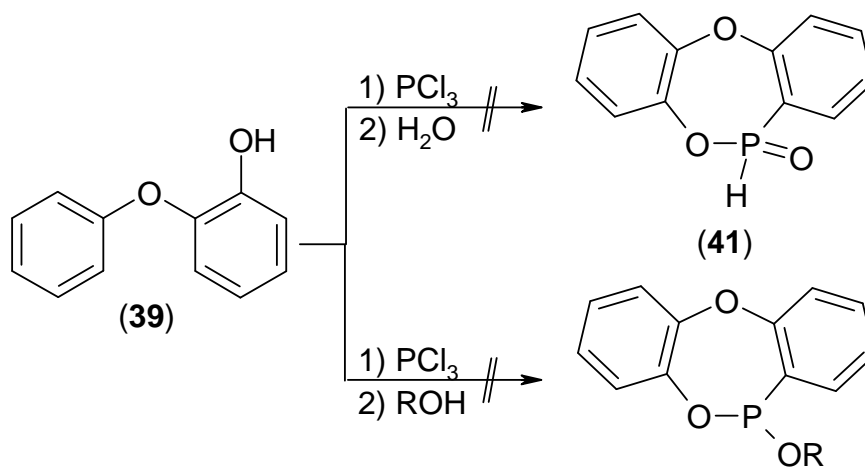


Abbildung 3.81 Fehlgeschlagene Syntheserouten eines siebengliedrigen DOPO-Analogons durch Hydrolyse (oben) oder Alkoholyse (unten, R = -CH₃, -C₂H₅, -*iso*-C₃H₇)

Die Ursache für das Fehlschlagen sollte in der erschwerten Bildungsfähigkeit eines Siebenringes liegen.

4 Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Synthese neuer phosphorhaltiger Flammschutzmittel, den Tests auf ihre Flammschutzwirkung und mit der Untersuchung ihrer Flammschutzeffizienz sowie ihres Wirkmechanismus in ausgewählten Epoxidharzen.

Mit den erfolgreich durchgeführten Synthesen von 2,8-Dimethyl-phenoxaphosphin-10-oxid (DPPO) und 5,10-Dihydropheno-phosphazin-10-oxid (DPPA) wurden phosphacyclische Verbindungen hergestellt und daraufhin in bislang unbekannte Derivate überführt, wobei neue Syntheserouten zum Einsatz kamen. Alle erhaltenen Verbindungen wurden auf ihre Flammschutzwirkung getestet, wobei Kunststofftestmatrices aus verschiedenen Epoxidharz/Härter-Kombinationen verwendet wurden. Als Epoxidharzmonomere wurden hauptsächlich Epoxynovolak (DEN 438) und der Diglycidylether des Bisphenol A (DER 331), als Härter DDM, DDS, PACM und DETDA 80 gewählt. Das Einbringen der Substanzen in die Polymere erfolgte je nach Verbindungseigenschaften als reaktives Flammschutzmittel durch kovalente Reaktion mit dem Polymer (Präformulierung) oder durch rein additive Zugabe. Die Bestimmung der Flammschutzeffizienz erfolgte in erster Linie mit Hilfe des UL94-V-Tests gemäß DIN IEC 60695-11-10. Hierbei dienten als Referenzsubstanzen das kommerziell erhältliche - ebenfalls phosphacyclische - Flammschutzmittel 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) und seine synthetisierten Derivate. Entscheidendes Kriterium der Flammschutzeffizienz einer jeden Verbindung war der kleinste Phosphorgehalt, der zum Erreichen der V0-Klassifizierung den Epoxidharzproben zugegeben werden musste. Zudem wurden die Kunststoffproben mit Hilfe der Glasübergangstemperatur, die über dynamische Differenzkalorimetrie bestimmt wurde, und durch Bestimmung ihres Sauerstoffindex (*LOI*) charakterisiert.

Ein zentrales Ergebnis dieser Arbeit ist, dass alle phosphacyclischen Verbindungen eine vergleichbare Flammschutzeffizienz in den verwendeten Epoxidharzen aufweisen. Abhängig von der Wahl des Härters und des Epoxidharzes konnten in bestimmten Fällen V0-Klassifizierungen für kovalent eingebundene Systeme mit einem Phosphorgehalt von weit unter 1.0% (0.6 – 0.8%) erzielt werden, wogegen die additiven Systeme meist Phosphorgehalte von mindestens 1.5% benötigten. Für die

Abhängigkeit des Flammsschutzes vom jeweiligen Härter ergab sich, dass Epoxidharzproben aliphatischer Härter immer einen höheren Flammsschutzmittelgehalt zum Erreichen der V0-Klassifizierung benötigen als Epoxidharzproben, die mit aromatischen Härtern gefertigt wurden.

Mit DPPO, (2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-methanol (DPPO-Form) und 2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-ol (DPPO-OH) wurden neue, monofunktionelle Flammsschutzmittel erhalten, die durch eine Präformulierungsreaktion kovalent in das Epoxidharz eingebracht werden können. Die synthetisierten Verbindungen 5H-Phenophosphazin-10-oxid (DPPA), (2,8-Dimethyl-phenoxaphosphin-10-yl)-{4-[(2,8-dimethylphenoxaphosphin-10-yl)-hydroxymethyl]-phenyl}-methanol (DPPO₂-TDA) und 2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-benzen-1,4-diol (DPPO-HQ) stellen bifunktionelle Flammsschutzmittel dar, die ebenfalls bei kovalentem Einbringen in das Epoxidharz gute Flammsschutzwirkung zeigen. Die Bifunktionalität des DPPA konnte erfolgreich durch Bestimmung der Epoxid-Äquivalent-Gewichte (EEW) der aus DGEBA dargestellten Präformulierungen und deren Vergleich mit theoretischen EEW-Berechnungen ermittelt werden.

Auch konnte ein aminischer Härter auf DPPO-Basis synthetisiert werden, der eine gute Flammsschutzeffizienz im verwendeten Epoxidharz - dem Tetraglycidylether des Methylendianilins (TGMDA) - zeigt.

Auf dem Gebiet der additiven Flammsschutzmittel konnten neue Verbindungen in Form von Oligomeren erhalten werden, die auf Basis der Additionsprodukte von DPPO oder DOPO an Acrylsäuremethylester auf der einen und Pentaerythrit oder 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)isocyanursäure (THIS) auf der anderen Seite gute Flammsschutzergebnisse in Epoxidharzen ergaben. Eine exemplarische Charakterisierung der Oligomere erfolgte an Hand des Poly-(DPPO-Ac-THIS) durch GPC-Analyse, die für dieses Oligomer einen mittleren Oligomerisierungsgrad von 8 Moleküleinheiten ergab. Insbesondere stellen die THIS-Oligomere hierbei Derivate mit einer außerordentlichen thermischen Stabilität von bis zu 330°C dar.

Als allgemeine Tendenzen in den Materialeigenschaften der Epoxidharzproben zeigte sich mit steigendem Flammsschutzmittelgehalt eine kontinuierliche Verbesserung der Brandresistenz der Kunststoffproben bei gleichzeitiger Verringerung der Glasübergangstemperatur. Um diese diametrale Abhängigkeit für die reaktiven Flammsschutzmittel im Bereich der untersuchten

Phosphorkonzentrationen (0 – 2% Phosphor) zu erfassen, wurden linearer Regressionsgleichungen aufgestellt. Die erhaltenen Gleichungen stellen eine Möglichkeit dar Materialeigenschaften in Abhängigkeit des eingesetzten Harzes, Härters und Flammschutzmittels vorzuberechnen.

Ein Vergleich mit nicht-phosphacyclischen und somit offenkettigen Verbindungen – wie Diethylphosphit und Diphenylphosphat – als Flammschutzmittel, die alle im Bereich der untersuchten Phosphorkonzentrationen (bis zu 4% Phosphor) keinerlei Flammschutzwirkung zeigten, ergab einen Zusammenhang zwischen der Struktur der untersuchten Verbindungen und der Flammschutzwirkung in Epoxidharzen. Während die nicht-phosphacyclischen Verbindungen keinerlei Flammschutzwirkung in den verwendeten Epoxidharzen zeigten, lieferten alle phosphacyclischen Verbindungen in den verwendeten Konzentrationen gute Flammschutzergebnisse. Dies offenbart das heterocyclische, von zwei aromatischen Kernen umgebene Strukturcharakteristikum in DOPO, DPPO und DPPA als das maßgebliche Strukturelement für eine ausgewiesene Flammschutzwirkung in Epoxidharzen.

Motiviert durch diese Ergebnisse folgten Studien zum Wirkmechanismus phosphacyclischer Flammschutzmittel. In einem ersten Schritt wurde DOPO thermisch pyrolysiert und die Zersetzungsprodukte analysiert. Ein aus diesen Zersetzungsprodukten aufgestelltes Zersetzungsschema zeigte für DOPO die Möglichkeit auf, bei thermischer Belastung kleine phosphorhaltige Spezies abzuspalten. Dieses Resultat ist ein erster Hinweis auf eine Flammschutzwirkung über die Gasphase. Weiterhin wurden die Fragmentierungsmuster der phosphacyclischen Verbindungen mit Hilfe der hochauflösenden TOF- und Sektorfeld-Massenspektrometrie aufgeklärt. Auch unter diesen sehr speziellen Versuchsbedingungen zeigten die phosphacyclischen Verbindungen eine Zersetzung unter Abspaltung phosphorhaltiger Teilchen (PO) bei gleichzeitiger Bildung thermodynamisch stabiler Verbindungen (Dibenzofurane und Carbazole). Des Weiteren wurden Zersetzungsversuche mit DOPO in einer Thermowaage durchgeführt und die Zersetzungsprodukte mit Hilfe eines Infrarotspektrometers *in situ* untersucht. Diese Untersuchungen gaben einen Hinweis auf die Bildung von PO-Radikalen bei der Pyrolyse von DOPO. Hierauf folgten Untersuchungen mit Hilfe der thermischen Desorptions-Massenspektrometrie. Erstmals konnte hierbei die Pyrolyse phosphorhaltiger Epoxidharzproben untersucht und ihre Pyrolyseprodukte analysiert werden. Alle Untersuchungsergebnisse offenbaren eine Flammschutzwirkung für die

phosphacyclischen Verbindungen in Epoxidharz, die hauptsächlich über die Gasphase stattfindet.

Durch thermische Desorptions-Massenspektrometrie konnte das PO-Radikal als das entscheidende Pyrolyseprodukt für die Gasphasenwirkung phosphacyclischer Flammschutzmittel in Epoxidharzen identifiziert werden. Dieses Radikal kann im Brandfall in die Gasphase austreten und kann dort als Radikalfänger wirken, der H- und OH-Radikale – hochreaktive Teilchen, die sowohl das Polymer zersetzen als auch in der Flammreaktion wirken - abfängt und somit als „Flammgift“ wirkt. Die Bildung der PO-Radikale aus phosphacyclischen Verbindungen wird begünstigt durch die parallele Bildung der thermodynamisch sehr stabilen Dibenzofurane (DOPO, DPPO) oder Carbazole (DPPA). Da dieser thermodynamisch favorisierte Zersetzungsweg den offenkettigen phosphorhaltigen Verbindungen nicht offen steht, können diese Verbindungen primär nur über die Festphase wirken. Diese offenkettigen Phosphorverbindungen ergaben den größten Pyrolyserückstand sowohl für die thermische Zersetzung unter Stickstoff als auch unter Luft. Allerdings erwies sich der Festphasenmechanismus für den Flammschutz der untersuchten Epoxidharze als ineffizient.

Um die Wirkung von DOPO bei erhöhten Temperaturen auf verschiedene chemische Umgebungsmatrizen (Terephthalsäuredimethylester und Tetraethylenglykoldimethylether) zu untersuchen, wurden mehrer Versuchsserien durchgeführt und die Produktkomposition mittels GC-MS charakterisiert. Es konnte gezeigt werden, dass DOPO bei Temperaturen von 260°C unter Argon einerseits als Oxidationsmittel und andererseits als saurer Katalysator – möglicherweise durch Bildung von DOPO-OH – für Zersetzungsreaktionen, Umesterungen und Umetherungen wirkt.

Des Weiteren wurden im Rahmen dieser Arbeit neue Routen zur Derivatisierung phosphacyclischer Verbindungen getestet und entwickelt. Es gelang hierbei die erfolgreiche Durchführung einer palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktion von DPPO mit β -Bromstyrol; DOPO reagiert unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht. Weiterhin gelang es, DPPO und DOPO unter Einsatz eines Katalysatorsystem - bestehend aus CuI und Ethylendiamin - an Phenylacetylen zu addieren. Auch die Oxidation von 10-Propoxy-10H-9-oxa-10-phosphaphenanthren (DOPAL-3-propyl) und (9-Oxa-10-phospha-phenanthren-10-yl)-propylamin (DOPAM-3-propyl) mit *tert.*-Butylhydroperoxid (TBHP) konnte durchgeführt werden; zusätzlich wurde letzteres erfolgreich mit Schwefel umgesetzt. Alle erhaltenen Derivate erwiesen sich als

wirksame additive Flammschutzmittel für Epoxidharze. Ebenfalls konnten neue Ester von DOPO-OH durch Umsetzung mit Orthoameisensäuretriestern erhalten werden. Diese Esterderivate von DOPO-OH zeigten gute Wirkung als additive Flammschutzmittel in Epoxidharzen, wobei mit dem Methylester ein DOPO-Derivat synthetisiert werden konnte, das unter Normalbedingungen in Form eines metastabilen, zähflüssigen Zustands gelagert werden kann, der erst nach Lagerzeiten von bis zu 4 Wochen in einen kristallinen Zustand übergeht.

5 Experimenteller Teil

5.1 Analysemethoden

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

Zur Bestimmung der EEWs wurde das „Bromwasserstoff-Essigsäure-Verfahren“ angewendet.¹³³ Das Verfahren beruht auf der Addition von Bromwasserstoff an den Oxiranring (Abbildung 5.1).

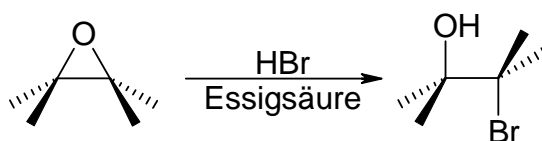


Abbildung 5.1 Prinzip der Bestimmung des EEWs über das „Wasserstoffbromid-Essigsäure-Verfahren“

Als Titrant diente eine 0.1 molare HBr-Lösung 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. Als Indikator diente Kristallviolett. Der Farbumschlag von violett nach hellgrün gibt das Erreichen des Endpunktes der Titration an.

Zur Bestimmung des EEWs einer Epoxidharzmasse wurden ca. 0.5 g des Harzes oder der Präformulierung auf 0.1 mg genau eingewogen und in 20 ml Chloroform und 20 ml Eisessig, falls erforderlich unter leichtem Erwärmen, aufgelöst. Diese Lösung wurde mit dem Titranten titriert, wobei Kristallviolett als Indikator diente. Der Farbumschlag von violett nach hellgrün gibt das Erreichen des Endpunktes der Titration an.

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^e) verwendet. Die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen erfolgte gemäß DIN 53765 mit einer Heizrate von 20 K s^{-1} .¹³⁴

Massenspektrometrie:

Die TOF-Massenspektrometrie wurde mit einem GCT-Massenspektrometer der Firma Waters Corp. durchgeführt.

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

GC-MS-Analytik:

Die GC-MS-Messungen wurden mit einem 6890N-Network-GC-System der Firma Agilent, das mit einem 5973 Network Mass Selection Detector ausgestattet war, durchgeführt,.

NMR-Spektroskopie:

Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer AC-250 ($^1\text{H-NMR}$: 250 MHz; $^{13}\text{C-NMR}$: 62 MHz; $^{31}\text{P-NMR}$: 101 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; $^{31}\text{P-NMR}$: 161 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:

Die 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.¹³⁵ Zur Strukturlösung und Verfeinerung wurde als Auswerteprogramm SHELX-97 verwendet.¹³⁶ Die kristallographischen Daten sind Kapitel 6 zu entnehmen.

Sauerstoffindex:

Als Parameter zur Charakterisierung des Brandverhaltens wurde der Sauerstoffindex (engl. „limiting oxygen index“ *LOI*) mittels einer Brandkammer FTT LOI der Firma Fire Testing Technologies Ltd., East Grinstead, UK, bestimmt. Die Messungen erfolgten gemäß DIN EN ISO 4589-2.¹³⁷

Das Gerät (Abbildung 5.2) besteht aus einem vertikal ausgerichteten Zylinder, in dem die Probe in vertikaler Ausrichtung befestigt wird. Am unteren Ende befindet sich der Gaseinlass, der eine variable Stickstoff/Sauerstoff-Mischung zulässt. Durch das obere, offene Ende des Zylinders wird die Probe entzündet. Die Auswertung erfolgt gemäß DIN EN ISO 4589-2.¹³⁷ Die Probekörper hatten folgende Abmessung: 70 x 6.5 x 3 mm.

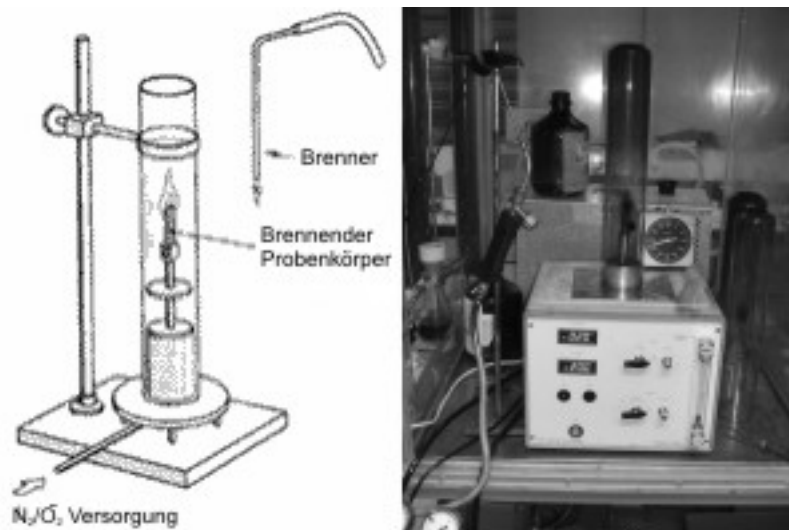


Abbildung 5.2 Schematischer Aufbau (links)³² und Foto der *LOI*-Apparatur

Thermische Desorptions-Massenspektrometrie:

Bei der Thermischen Desorptions-Massenspektrometrie wird eine geringe Menge an Polymer (5-10 mg) im Hochvakuum pyrolysiert und währenddessen die freiwerdenden Pyrolysegase analysiert. Ursprünglich wurde diese Apparatur am Institut für Nanotechnologie des FZKs für die Untersuchung von Zersetzungsprozessen von Boranen und Boranhydriden entwickelt. Abbildung 5.3 gibt den Versuchsaufbau schematisch wieder. Der Probenhalter ist aus Edelstahl, und wird über ein manuelles Einlassventil mit dem Vakuumsystem verbunden. Das gesamte System wird über eine Drehschieber-Vorpumpe und eine Turbomolekularpumpe auf einen Druck von etwa 10^{-8} mbar gepumpt. Der Analysator ist ein Quadrupolmassenspektrometer HAL IV RGA 201 der Firma Hiden Analyticals Ltd., UK. Der Abstand zwischen

Probehalterung und Massenspektrometer beträgt ca. 50 cm. Das Heizsystem ist ein Kupferbecher der über eine Widerstandsheizung beheizt wird und den Probenhalter mit direktem Kontakt umschließt. Thermoelemente messen die Temperatur zwischen Heizbecher und Probenpatrone.

Nach der Evakuierung der Anlage wurden die Polymerproben ausgehend von Raumtemperatur bis auf 460°C erhitzt, wobei eine Heizrate von 10 °C min⁻¹ angewendet wurde. Die Ergebnisse wurden mit der ebenfalls gemessenen Masse 11μ korrigiert, um den Einfluss des Druckanstieges auf den Detektor des Massenspektrometers während der Pyrolyse zu kompensieren.

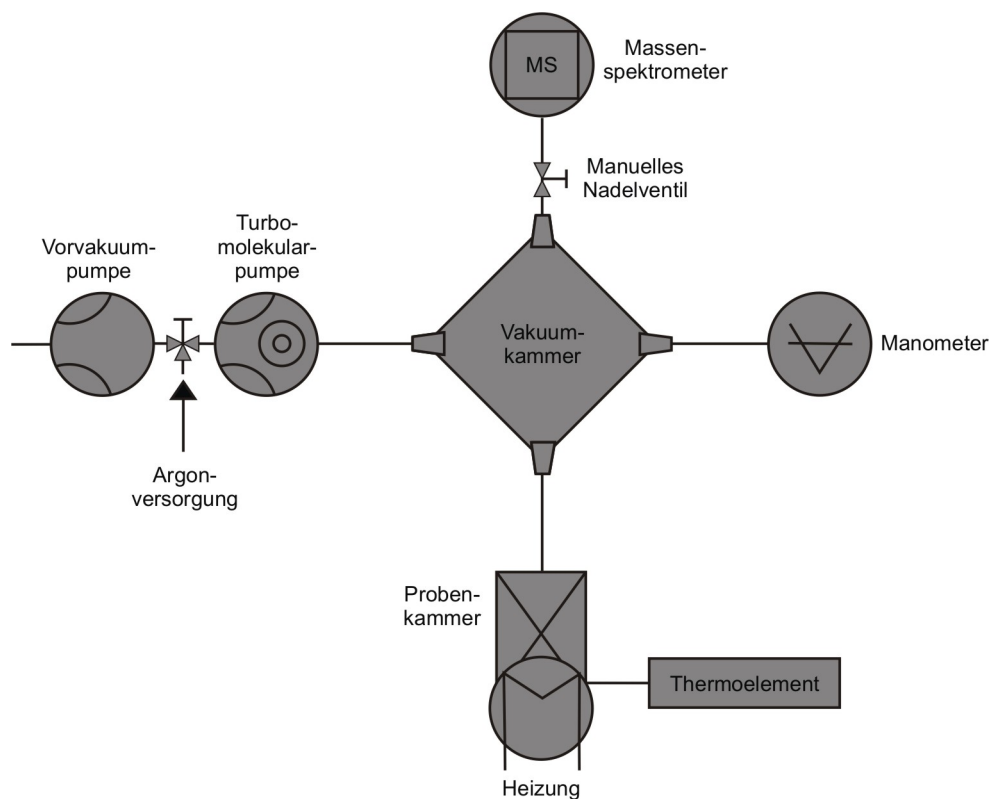


Abbildung 5.3 Schematischer Aufbau einer TDMS-Apparatur

Thermogravimetrie (TGA):

Die thermogravimetrischen Analysen wurden mit einer Thermowaage der Firma Mettler Toledo (Modell: TGA/SDTA 851^e) durchgeführt. Die Heizrate betrug 10 K s⁻¹. Die Ein-waage betrug 15-20 mg gemahlenes Polymer.

UL 94 Brandschutztest:

Als Parameter zur Charakterisierung des Brandverhaltens wurden die Polymerprüfkörper gemäß DIN IEC 60695-11-10 klassifiziert.¹³⁸ Verwendet wurde

eine UL 94 Brandtestkammer der Firma ATLAS (Modell: Brandtestkammer HVUL 2). Die Abmessung der Probekörper war: Länge: 130mm, Breite: 13 mm, Dicke: 6 mm. Hierzu wurden jeweils 5 Prüfkörper nacheinander folgendem Verfahren unterzogen: Die Prüfkörper wurden mit einer kalibrierten 50 W Flamme für 10 s beflammt (Abbildung 5.4). 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 der Prüfkörper „brennend“ oder „nicht brennend“ abtropften. Als nicht „brennendes“ Abtropfen wurde gewertet, wenn sich der Zellstoff nicht entzündete.

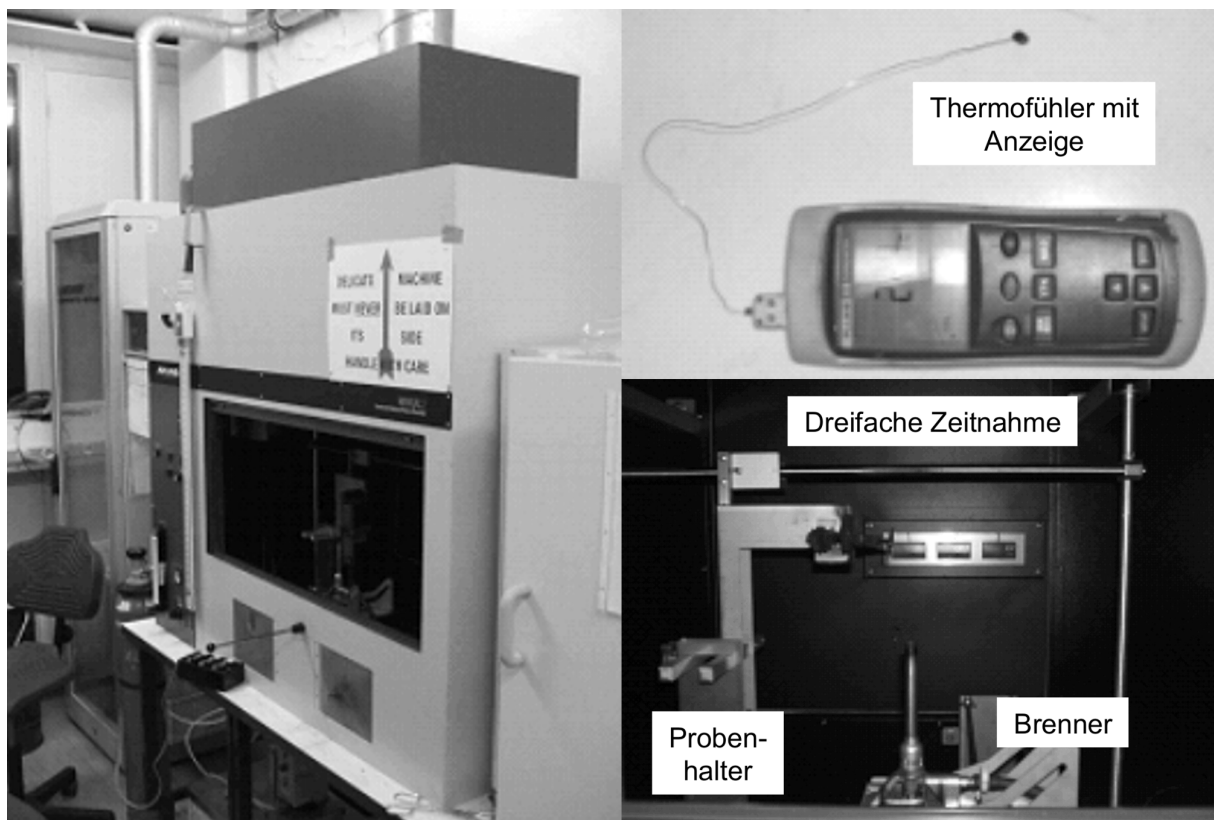


Abbildung 5.4 Brandtestkammer HVUL 2

Tabelle 5.1 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.).

Kriterien	Kategorie		
	V-0	V-1	V-2
Nachbrennzeit nach Beflammung (t_1 und t_2) [s]	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
Summe aller Nachbrennzeiten [s] (5 Probenkörper zu je 2 Beflammungen)	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
Nachbrennen und Nachglühen der Proben nach der zweiten Beflammung (t_1 und t_2) [s]	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s
Brennendes Abtropfen (Entzündung der Watte)	nein	nein	ja
Brannte oder glimmte der Prüfkörper bis zur Befestigungsklammer nach?	nein	nein	nein

Tabelle 5.1 Übersicht über die Klassifizierungskriterien des UL94-V-Tests¹³⁸

Elementaranalyse:

Die Elementaranalysen der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff (CHNO-Analysen) wurden am Institut für Technischer Chemie, Bereich Chemisch-Physikalische Verfahren, (ITC-CPV) des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt.

Die elementaranalytische Ermittlung des Phosphorgehaltes fand durch Herrn Liebscher am mikroanalytischen Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg statt.

GPC-Analysen:

Die GPC-Analysen wurden an einer Komplettapparatur der Firma Merck, bestehend aus einem T6300 Column Thermostat, einer Hitachi L6200 Intelligent Pump, einem Hitachi Organizer und einem LaChrom RI Detector L7490, am ITC-CPV des FZKs durchgeführt. Als Lösungsmittel diente Chloroform.

5.2 Verwendete Chemikalien, Reagenzien und Lösungsmittel

Tabelle 5.2 gibt Auskunft über die Bezugsquellen der in Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Chemikalien, Reagenzien und Lösungsmittel.

Chemikalien	Hersteller/Lieferant	Chemikalien	Hersteller/Lieferant
Aceton	VWR	Kieselgel	Merck
Acetonitril (wasserfrei)	VWR	Kupfer(II)chlorid	Aldrich
Acrylsäuremethylester	Aldrich	Kupferiodid	Aldrich
Aluminiumtrichlorid (wasserfrei)	Aldrich	Natriumethanolat	Aldrich
Azobisisobutyronitril	Aldrich	Natriumethanolat	Aldrich
Benzol (wasserfrei)	VWR	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid (wasserfrei)	VWR
Benzol-1,4-dicarbaldehyd	Aldrich	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure (70%ig)	Aldrich
Biphenyl	Aldrich	<i>meta</i> -Nitrobenzoesäurechlorid	Aldrich
Bis(<i>p</i> -aminocyclohexyl)methan (PACM)	Air Products, Inc.	Mn(acac) ₂	Aldrich
Bis(4aminophenyl)sulfon (DDS)	Aldrich	MoO ₂ (acac) ₂	Aldrich
β -Bromstyrol	Aldrich	Orthoameisensäureethylester	Aldrich
Chloroform	VWR	Orthoameisensäuremethylester	Aldrich
Chloroform (deutert)	Chemotrade GmbH	Palladium auf Kohle (10%)	Aldrich

Tabelle 5.2 Eingesetzte Chemikalien und deren Bezugsquelle (Hersteller, bzw. Lieferanten)

Experimenteller Teil

Cobalt(II)chlorid	Aldrich	Pd(PPh ₃) ₄	Aldrich
Cyclohexylbenzol	Aldrich	<i>para</i> -Benzochinon	Aldrich
DABCO	Aldrich	<i>para</i> -Toluol-sulfonsäure	Aldrich
4,4'-Diamino-diphenylmethan	Aldrich	<i>para</i> -Tolylaldehyd	Aldrich
Dibenzofuran	Aldrich	Pentaerythrit	Aldrich
Dibenzoylperoxid	Aldrich	Phenol	Aldrich
Dicyandiamid (DICY) Dyhard 100S	Degussa AG, AlzChem. Trostberg GmbH	Phenothiazin	Aldrich
Diglycidylether des Bisphenol A (DER331)	DOW AG	Phenylacetylen	Aldrich
Diethyltoluoldiamin (DETDA 80)	LONZA	Phosphorrichlorid	Aldrich
Diethylphosphit	Aldrich	2-Phenoxy-benzaldehyd	Aldrich
Dimethylformamid	VWR	Phenylphosphonsäure	Aldrich
Dimethylsulfoxid	VWR	Phenylphosphorsäure	Aldrich
Dimethylsulfoxid (deuteriert)	Chemotrade GmbH	Salzsäure (37%ig)	VWR
Di- <i>para</i> -Tolylsulfoxid	ABCR	Sauerstoff	Basi GmbH
Di- <i>para</i> -Tolyether	ABCR	Schwefel	Aldrich
Diphenylamin	ABCR	Stickstoff	Basi GmbH
Dipentaerythritol penta-/hexa-acrylat	Aldrich	TBD	Aldrich
Diphenylphosphat	Aldrich	Terephthaldialdehyd	Aldrich
Diphenylphosphit	Aldrich	Terephthalsäure-dimethylester	Aldrich
DOPO	Schill und Seilacher AG	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid Lösung in Nonan (5.5 molar)	Aldrich
DOPO-HQ	Schill und Seilacher AG	Tetraethylenglykol-dimethylether	Aldrich

Fortsetzung Tabelle 5.2 Eingesetzte Chemikalien und deren Bezugsquelle (Hersteller, bzw. Lieferanten)

Experimenteller Teil

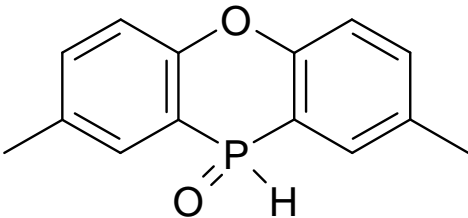
Dow Epoxy Novolak 438 (DEN438)	DOW AG	Tetraglycidylderivat von Methylendianilin (TGMDA)	Aldrich
Eisen(II)chlorid	Aldrich	Tetrahydrofuran (wasserfrei)	VWR
Eisen(III)chlorid	Aldrich	Tetramethylsilan (TMS)	KMF Laborchemie GmbH
Essigsäure	VWR	Thionylchlorid	Aldrich
Ethanol	VWR	Toluol (wasserfrei)	VWR
Ethylendiamin	Aldrich	Triethanolamin	VWR
Fenuron Dyhard UR 300	Degussa AG AlzChem. Trostberg GmbH	Triethylamin	VWR
2-Fluorobenzaldehyd	Aldrich	Triphenylphosphin	Aldrich
Formalinlösung 37%ig	Aldrich	1,3,5-Tris(2- hydroxyethyl)- cyanursäure	Aldrich
2-Hydroxybiphenyl	Aldrich	Wasserstoffbromid in Essigsäure	VWR
Kaliumcarbonat	Aldrich	Wasserstoffperoxid (35%ig)	VWR
Kaliumiodid	Aldrich	Zinkchlorid	Aldrich

Fortsetzung Tabelle 5.2 Eingesetzte Chemikalien und deren Bezugsquelle (Hersteller, bzw. Lieferanten)

5.3 Synthesevorschriften

Im Folgenden werden die Synthesevorschriften der einzelnen Verbindungen wiedergegeben, inklusive der erhaltenen Analyseergebnisse. Die Angaben der Molekulargewichte beziehen sich auf die Einheit [g/mol].

5.3.1 2,8-Dimethyl-phenoxaphosphin-10-oxid (DPPO) (1)¹³⁹

 <p>(1)</p>	<p>Summenformel: C₁₄H₁₃O₂P₁</p> <p>Molekulargewicht: 244.23</p>
--	---

Ansatz:	65.00 g	(0.33 mol)	Di - <i>para</i> - Tolyether
	51.00 g	(0.38 mol)	Aluminiumtrichlorid (wasserfrei)
	120 ml	(1.37 mol)	Phosphortrichlorid

Durchführung: Die Synthese nach Hellwinkel und Krapp¹³⁹ wurde wie folgt modifiziert:

In einem 500 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler und einem Überdruckventil, werden 65 g *para* – Tolyether und 51 g wasserfreies Aluminiumtrichlorid vorgelegt und vermischt. Zu dieser Mischung wurde unter Eiskühlung und kräftigem Rühren das Phosphortrichlorid gegeben. Die so dargestellte Mischung wurde langsam erwärmt und 24 Stunden refluxiert. Es entstand ein weiß-gelber Feststoff. Danach wurde die Reaktionsmischung mit Hilfe eines Eisbades auf Raumtemperatur abgekühlt und langsam auf 500 g Eis gegeben. Der hierbei ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, einmal sorgfältig mit Salzsäure (1.0 mol/L) und mehrmals mit gesättigter Natriumcarbonatlösung gewaschen. Abschließend wurde der

nun flockige, weiße Feststoff wiederholt mit destilliertem Wasser gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde aus siedendem Benzol umkristallisiert und im Vakuum bei 80°C getrocknet.

Ausbeute: 91 %

Habitus: Farblose, nadelförmige Kristalle

Schmelzpunkt [°C]: 155 [Lit.: 160]

Zersetzungstemperatur [°C]: 295

¹H-NMR: in CDCl₃: 2.40 ppm (s, 6H); 7.19 ppm (m, 2H); 7.40 ppm (m, 2H); 7.76 ppm (d, 2H); 8.55 ppm (d, 1 P-H, ¹J = 521 Hz).

¹³C-NMR: in CDCl₃: 15.1 ppm; 112.5 ppm; 112.8 ppm; 112.9 ppm; 122.9 ppm; 125.9 ppm; 128.6 ppm; 130.2 ppm.

³¹P-NMR: in CDCl₃: -14.95 ppm.

MS [m/z]: 63.03; 77.04; 165.07; 182.07; 197.09; 243.05; 244.06; 245.07.

HR-MS:

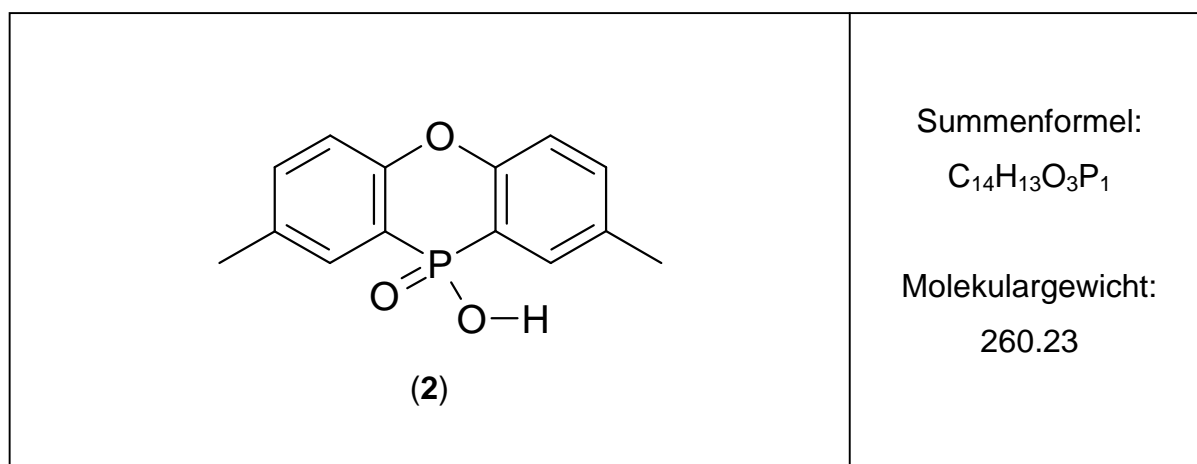
Bestimmte Masse [u]	RA	Berechnete Masse [u]	Abweichung [mDa]	Summenformel
244.0596	100.00	244.0653	-5.7	¹² C ₁₄ ¹ H ₁₃ ¹⁶ O ₂ ³¹ P
245.0700	2.64	245.0687	1.3	¹² C ₁₃ ¹³ C ¹ H ₁₃ ¹⁶ O ₂ ³¹ P

Elementaranalyse:

Element:	C	H	N	O
Berechnet [%]	68.85	5.37	-	13.10.
Gefunden [%]	68.99	5.49	-	n. b

Röntgenstrukturanalyse siehe Kapitel 6, Abschnitt 6.2.1 und 6.2.3.

5.3.2 2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10λ⁵-phenoxaphosphin-10-ol (DPPO – OH) (2)



Ansatz:	61.00 g (0.25 mol)	DPPO
	250 ml	35%ig H ₂ O ₂ - Lösung
	1000 ml	Ethanol

Durchführung: In einem 2000 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Tropftrichter, einem Rückflusskühler und einem Überdruckventil, wurden 65 g DPPO vorgelegt und unter leichtem Erwärmen in 1000 ml Ethanol gelöst. Zu dieser klaren, auf 50 °C temperierten Lösung wurden 250 ml wässrige H₂O₂ - Lösung (35%ig) über einen Zeitraum von 30 min vorsichtig hinzugegossen. Die erhaltene, farblose Reaktionslösung wurde weitere 24 Stunden refluxiert. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktionsmischung eingedampft. Das weiße Rohprodukt wurde abfiltriert, intensiv mit Ethanol gewaschen und im Hochvakuum bei 100 °C getrocknet.

Das so erhaltene, farblose Rohprodukt wurde, um Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu gewinnen aus DMSO, überschichtet mit Wasser, umkristallisiert und im Hochvakuum bei 120 °C getrocknet.

Ausbeute: 50 g (77 %)

Habitus: Weißes Pulver

Schmelzpunkt [°C]: n. b.

Zersetzungstemperatur [°C]: 245

¹H-NMR: in DMSO - d₆: 2.37 ppm (s, 6H); 7.23 ppm (m, 2H); 7.44 ppm (m, 2H); 7.56 ppm (t, 2H).

³¹P-NMR: in DMSO - d₆: 2.320 ppm.

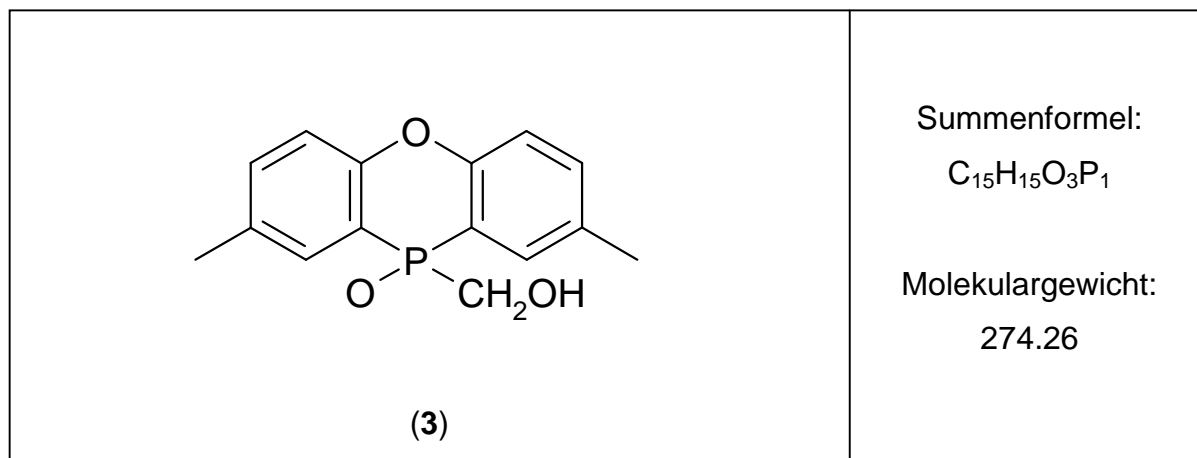
MS [m/z]: 97.04; 107.05; 165.07; 181.07; 195.08; 242.05; 260.06; 261.07; 262.07.

HR-MS:

Bestimmte Masse [u]	RA	Berechnete Masse [u]	Abweichung [mDa]	Summenformel
260.0567	100.00	260.0602	-3.5	¹² C ₁₄ ¹ H ₁₃ ¹⁶ O ₃ ³¹ P
261.0660	3.36	261.0636	2.4	¹² C ₁₃ ¹³ C ¹ H ₁₃ ¹⁶ O ₃ ³¹ P

Elementaranalyse:

Element:	C	H	N	O
Berechnet [%]	64.62	5.04	-	18.44
Gefunden [%]	62.19	4.80	-	18.73

5.3.3 (2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-methanol (DPPO-Form) (3)

Ansatz:	122.00 g	(0.50 mol)	DPPO
	45.00 g	(0.55 mol)	37%ig wässrige Formalinlösung
	600 ml		Ethanol

Durchführung: In einem 1000 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Tropftrichter, einem Rückflusskühler und einem Überdruckventil, wurden 122 g DPPO vorgelegt und unter leichtem Erwärmen in 600 ml Ethanol gelöst. Zu dieser klaren, auf 70 °C temperierten Lösung wurden 45 g wässrige Formalinlösung (37%ig) über einen Zeitraum von 30 min hinzugegossen. Die erhaltene, farblose Reaktionslösung wurde weitere 12 Stunden bei 80 °C gerührt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktionsmischung eingedampft. Das weiße Rohprodukt wurde abfiltriert, intensiv mit Ethanol gewaschen und im Hochvakuum bei 100 °C getrocknet.

Das farblose Rohprodukt wurde, zum Erhalt von Kristallen für die Röntgenstrukturanalyse, aus DMSO, überschichtet mit Wasser, umkristallisiert und im Hochvakuum bei 120 °C getrocknet.

Ausbeute: 112 g (82 %)

Habitus: Weißes Pulver

Schmelzpunkt [°C]: n. b.

Zersetzungs-

temperatur [°C]: 180

¹H-NMR: in DMSO - d₆: 2.38 ppm (s, 6H); 3.37 ppm (s, 1H); 4.05 ppm (s, 2H); 7.26 ppm (m, 2H); 7.49 ppm (m, 2H); 7.71 ppm (m, 2H).

³¹P-NMR: in DMSO - d₆: 7.64 ppm.

MS [m/z]: 30.00; 112.12; 129.05; 165.07; 195.07; 229.04; 243.05; 244.06; 245.07; 274.07.

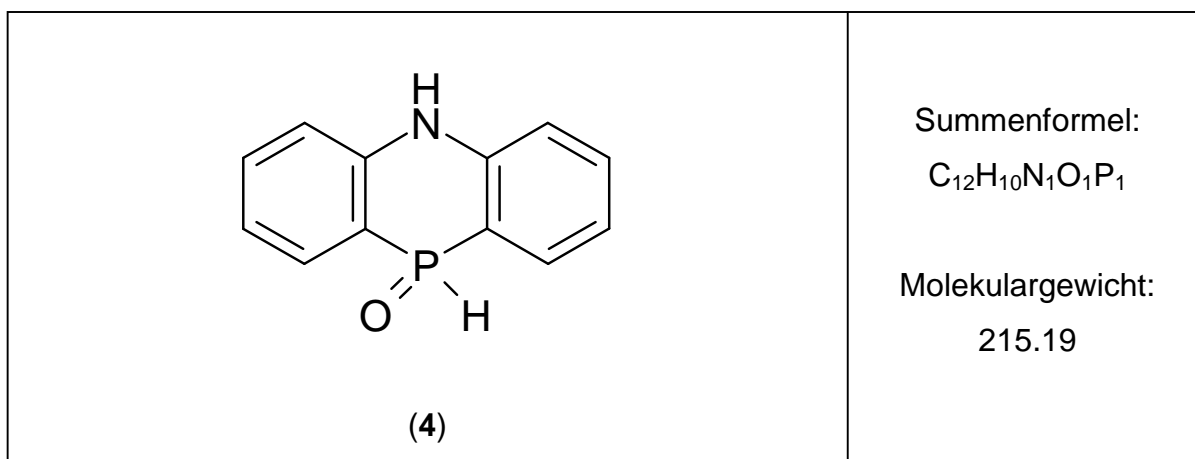
HR-MS:

Bestimmte Masse [u]	RA	Berechnete Masse [u]	Abweichung [mDa]	Summenformel
274.0735	100.00	274.0759	-2.4	¹² C ₁₅ ¹ H ₁₅ ¹⁶ O ₃ ³¹ P
275.0833	2.84	275.0792	4.1	¹² C ₁₄ ¹³ C ¹ H ₁₅ ¹⁶ O ₃ ³¹ P

Elementaranalyse:

Element:	C	H	N	O
Berechnet [%]	65.69	5.51	-	17.50
Gefunden [%]	64.01	5.87	-	19.29

Röntgenstrukturanalyse siehe Kapitel 6, Abschnitt 6.2.20.

5.3.4 5,10-Dihydro-phenophosphazin-10-oxid (DPPA) (4)¹⁴⁰

Ansatz: 338.00 g (2.00 mol) Diphenylamin
 190.00 g (1.39 mol) Phosphortrichlorid

Durchführung: Die Synthese nach Häring¹⁴⁰ wurde wie folgt modifiziert:
 In einem 2000 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler und einem Überdruckventil, wurden 338 g Diphenylamin und 190 g Phosphortrichlorid vorgelegt und unter Eisbadkühlung vorsichtig vermischt. Diese Mischung wurde unter kräftigem Rühren auf 210°C erhitzt. Die Schmelze wurde bis zur kompletten Umsetzung des lebhaft siedenden Phosphortrichlorids konstant bei dieser Temperatur gehalten. Der entstandene, intensiv rote Feststoff wurde vorsichtig in einer Mischung aus siedendem DMF / Wasser (1 / 5) gelöst und die erhaltene Lösung in Wasser gegossen. Der ausgefallene orangefarbene Feststoff wurde einer Soxlett – Heißdampfextraktion mit 300 ml Ethanol unterzogen. Die erhaltene alkoholische Lösung des Produktes wurde eingeeengt und das erhaltene weiße Produkt abfiltriert und im Hochvakuum bei 80 °C getrocknet. Kristalle für die Röntgenanalyse wurden durch Umkristallisation aus siedendem Eisessig erhalten.

Ausbeute: 283.8 g (66 %)

Habitus: Weißes Pulver

Schmelzpunkt [°C]: 215 [Lit.: 213 - 216]

Zersetzungs-

temperatur [°C]: 297

¹H-NMR: in DMSO-d6: 7.09 ppm (m, 2H); 7.19 ppm (m, 2H); 7.54 ppm (m, 2H); 7.77 ppm (m, 2H); 8.72 ppm (d, 1 P-H, ¹J = 506 Hz); 10.36 (s, 1 N-H).

¹³C-NMR: in DMSO-d6: 110.3 ppm; 116.4 ppm; 120.3 ppm; 132.0 ppm; 133.1 ppm; 141.9 ppm.

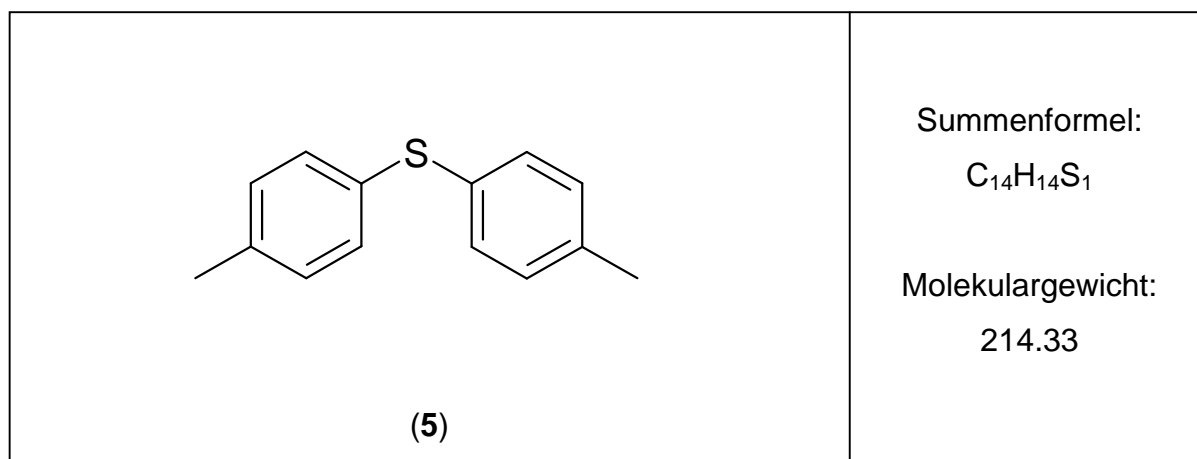
³¹P-NMR: in DMSO-d6: -8.720 ppm.

MS [m/z]: 107.53; 127.12; 149.03; 167.07; 186.05; 198.05; 214.03; 215.04; 216.05.

HR-MS:

Bestimmte Masse [u]	RA	Berechnete Masse [u]	Abweichung [mDa]	Summenformel
215.0423	100.00	215.0500	-7.7	¹² C ₁₂ ¹ H ₁₀ ¹⁴ N ¹⁶ O ³¹ P
216.0543	2.59	216.0534	0.9	¹² C ₁₁ ¹³ C ¹ H ₁₀ ¹⁴ N ¹⁶ O ³¹ P

Röntgenstrukturanalyse siehe Kapitel 6, Abschnitt 6.2.2.

5.3.5 Di-*para*-Tolylsulfid (5)¹⁴¹

Ansatz:	23.00 g	(0.1 mol)	Di – <i>para</i> - Tolylsulfoxid
	49.80 g	(0.3 mol)	Kaliumiodid
	51.60 g	(0.3 mol)	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure * H ₂ O

Durchführung: In einem Mörser mit Pistill wurden 23 g Di-*para*-Tolylsulfoxid mit 49.80 g Kaliumiodid so verrieben, dass eine homogene weiße Mischung entstand. Danach wurden 51.60 g *para* – Toluolsulfonsäure * H₂O hinzugegeben und die Substanzen verrieben. Es wurde ein gelbliches Pulver erhalten. Dieses Pulver wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Es entstand eine violett bis schwarze Masse. Diese wurde auf einem Büchnertrichter solange mit 0.15 molarer Natriumthiosulfat – Lösung gewaschen, bis eine weiße Substanz zurückblieb. Danach wurde das erhaltene Rohprodukt mit 500 ml *n* – Hexan versetzt und die erhaltene Lösung nacheinander mit je 100 ml 0.15 molarer Natriumthiosulfat – Lösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Produkt wurde im Vakuum bei 80 °C getrocknet.

Ausbeute: 20.1 g (94 %)

Habitus: Weißes Pulver

$^1\text{H-NMR}$: in CDCl_3 : 2.33 ppm (s, 6H); 7.11 ppm (d, 4H); 7.24 ppm (d, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$: in CDCl_3 : 21.06 ppm; 129.87 ppm; 131.00 ppm; 132.64 ppm; 136.85 ppm.

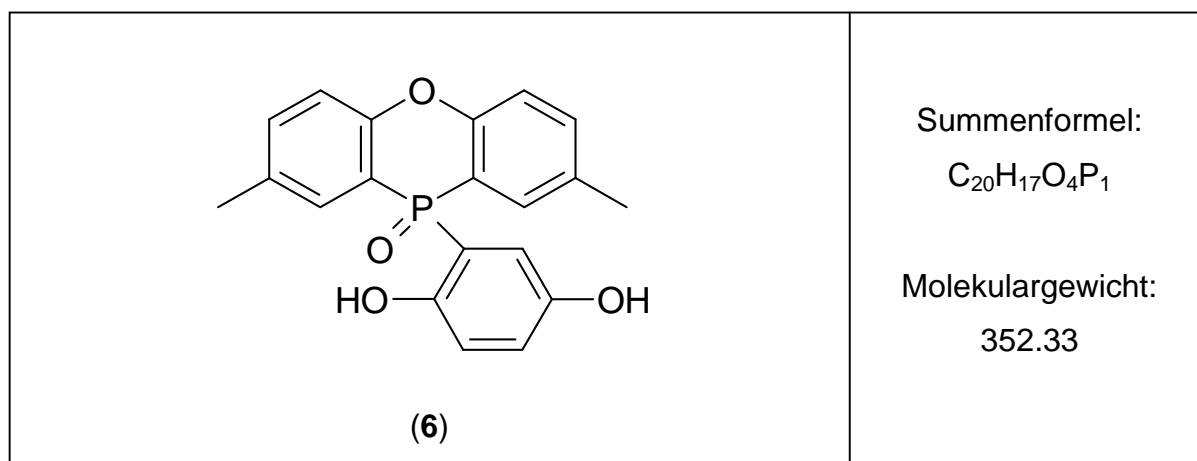
MS [m/z]: 77.04; 91.06; 105.03; 121.02; 165.08; 184.04; 197.05; 199.06; 213.08; 214.08, 215.09.

HR-MS:

Bestimmte Masse [u]	RA	Berechnete Masse [u]	Abweichung [mDa]	Summenformel
214.0827	100.00	214.0816	1.1	$^{12}\text{C}_{14}\text{H}_{14}^{32}\text{S}$
215.0926	4.54	215.0850	7.6	$^{12}\text{C}_{13}^{13}\text{C}^1\text{H}_{14}^{32}\text{S}$
216.0904	1.18	216.0883	2.1	$^{12}\text{C}_{12}^{13}\text{C}_2^1\text{H}_{14}^{32}\text{S}$

Röntgenstrukturanalyse siehe Kapitel 6, Abschnitt 6.2.9.

5.3.6 2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-benzen-1,4-diol (DPPO-HQ) (**6**)



Ansatz:	122.00 g (0.50 mol)	DPPO
	59.40 g (0.55 mol)	<i>p</i> -Benzochinon
	1500 ml	Benzol (wasserfrei)

- Durchführung: In einem 3000 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler und einem Überdruckventil, wurden 122 g DPPO unter leichtem Erwärmen in 1,5 L wasserfreiem Benzol gelöst. Zu der auf 60 °C temperierten Lösung wurden im zeitlichem Abstand von jeweils 10 min Portionen von je 10 g *p*-Benzochinon hinzugesetzt. Die Reaktionslösung färbte sich hierbei intensiv gelb, und es fiel ein weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde daraufhin 24 Stunden refluxiert. Danach die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und eingengt. Das erhaltene weiße Rohprodukt wurde abfiltriert und intensiv mit Dichlormethan gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus siedendem Eisessig umkristallisiert und im Hochvakuum bei 120 °C getrocknet.
- Ausbeute: 122 g (69 %)
- Habitus: Weißes Pulver
- Schmelzpunkt [°C]: 98
- Zersetzungs-
temperatur [°C]: 269
- ¹H-NMR: in DMSO - d₆: 2.28 ppm (s, 6H); 6.49 ppm (m, 1H); 6.77 ppm (m, 1H); 7.10 ppm (m, 1H); 7.08 – 7.50 ppm (m, 6H); 9.13 ppm (s, 1 O-H); 9.42 ppm (s, 1 O-H).
- ¹³C-NMR: in DMSO - d₆: 19.9 ppm; 114.6 ppm; 115.5 ppm; 116.3 ppm; 116.8 ppm; 117.0 ppm; 117.4 ppm; 117.8 ppm; 118.5 ppm; 121.3 ppm; 129.7 ppm; 132.6 ppm; 134.4 ppm.
- ³¹P-NMR: in DMSO - d₆: - 2.00 ppm.
- MS [m/z]: 115.06; 165.07; 195.08; 227.06; 243.05; 351.09; 352.08; 353.07.

wasserfreiem Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 67.05 g Terephthaldialdehyd gegeben und die Reaktionsmischung für 4h auf 110°C erwärmt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das ausgefallene Rohprodukt abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Danach wurde im Hochvakuum bei 120 °C getrocknet.

Ausbeute: 263 g (89 %)

Habitus: Weißes Pulver

Schmelzpunkt [°C]: n. b.

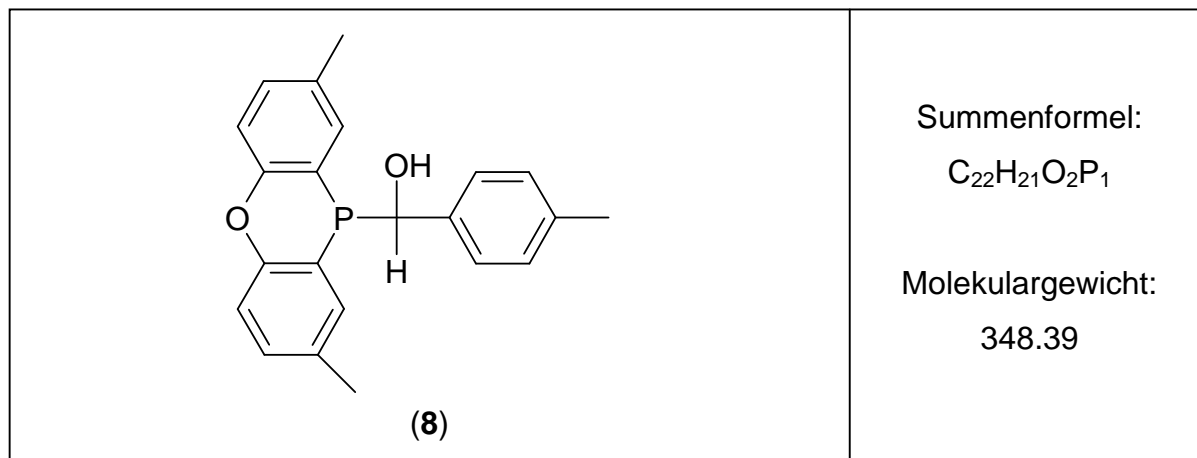
Zersetzung-
temperatur [°C]: ~ 210

¹H-NMR: in DMSO - d₆: 7.721 ppm (m, 2H); 7.467 ppm (m, 2H); 7.211 ppm (m, 6H); 6.932 ppm (m, 6H); 6.144 ppm (m, 2H); 5.181 (m, 2H); 2.396 ppm (m, 6H); 2.190 ppm (m, 6H).

³¹P-NMR: in DMSO - d₆: 9.712 ppm (s).

MS [m/z]: Produkt zerfällt unter Messbedingungen in Edukte

5.3.8 (2,8-Dimethyl-phenoxyphosphin-10-yl)-*para*-tolyl-methanol (DPPO-TA)
(8)



Ansatz:	24.40 g	(0.10 mol)	DPPO
	12.00 g	(0.10 mol)	<i>para</i> -Tolylaldehyd
	100 ml		Toluol (wasserfrei)

Durchführung: DPPO und *para*-Tolylaldehyd wurden in einem 250 ml Dreihalskolben vorgelegt, in 100 ml Toluol gelöst und 4 h bei 100°C gerührt. Danach wurde auf Raumtemperatur gekühlt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt mit kaltem Toluol gewaschen. Danach wurde im Hochvakuum bei 120 °C getrocknet. Kristalline Proben für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Kristallisation aus DMSO/Wasser erhalten werden.

Ausbeute: 28.9 g (83 %)

Habitus: Weißes Pulver

Schmelzpunkt [°C]: n. b.

Zersetzung-
temperatur [°C]: 140

$^1\text{H-NMR}$: in DMSO - d_6 : 7.721 ppm (m, 2H); 7.467 ppm (m, 2H); 7.222 ppm (m, 3H); 6.959 ppm (m, 2H); 6.824 ppm (m, 1H); 6.144 (m, 1H); 5.169 (m, 1H); 2.492 (s, 3H); 2.396 (s, 3H); 2.190 (s, 3H).

$^{31}\text{P-NMR}$: in DMSO - d_6 : 9.655 ppm (s).

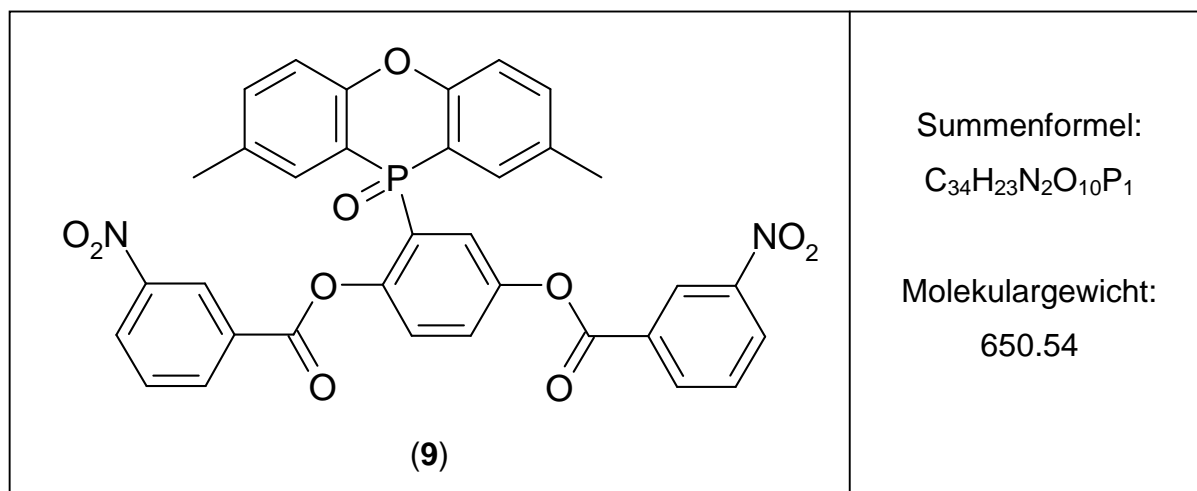
MS [m/z]: Produkt zerfällt unter Messbedingungen in Edukte

Elementaranalyse:

Element:	C	H	N	O
Berechnet [%]	55.81	7.42	-	24.78
Gefunden [%]	55.79	7.81	-	24.24

Röntgenstrukturanalyse siehe Kapitel 6, Abschnitt 6.2.18.

5.3.9 2-[2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-4-hydroxyphenoxy]-1-(3-nitrophenyl)-ethanon (**9**)



Ansatz:	5 g	(14.19 mmol)	DPPO-HQ
	2.9 g	(28.38 mmol)	Triethylamin
	5.27 g	(28.38 mmol)	<i>meta</i> – Nitrobenzoesäurechlorid
	35 ml		Tetrahydrofuran (wasserfrei)

Durchführung: In einem 50 ml Zweihalskolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler und einem Tropftrichter, wurden 5 g DPPO-HQ in einer Mischung aus Triethylamin (2.9 g) und Tetrahydrofuran (wasserfrei, 25ml) suspendiert. Im Verlauf von 15 min wurde *meta* – Nitrobenzoesäurechlorid, gelöst in 10 ml Tetrahydrofuran, unter Eiskühlung hinzuge tropft. Danach wurde die Reaktionsmischung 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 3 Stunden refluxiert. Hierbei fiel ein weißer Niederschlag aus. Dieser wurde, nachdem auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, abfiltriert, mehrmals mit Tetrahydrofuran gewaschen und in heißem Eisessig (80 ml) gelöst. Man lies über Nacht abkühlen und filtriert das ausgefallene Rohprodukt ab. Dieses wurde mehrmals mit Wasser und 0.1 molarer Kaliumhydroxid – Lösung gewaschen. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgelöst, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 7.51 g (81 %)

Habitus: Weißer Pulver

Schmelzpunkt [°C]: 235

Zersetzungs-
temperatur [°C]: 280

¹H-NMR: in DMSO – d₆: 2.31 ppm (s, 6H); 6.84 ppm (m, 2H); 7.37 ppm (m, 5H); 7.82 ppm (m, 3H); 8.02 ppm (m, 2H); 8.27 ppm (m, 1H), 8.61 ppm (m, 3H); 8.90 (tr, 1H).

¹³C-NMR: in DMSO – d₆: 20.57, 112.80; 113.87; 117.77; 117.84; 124.81; 125.1; 127.33; 127.63; 128.32; 129.31; 129.44; 130.09; 130.71; 133.85; 135.27; 135.49; 135.79; 147.88; 148.53; 153.31; 161.42; 162.81 [ppm].

^{31}P -NMR: in DMSO – d₆: -7.76 ppm.

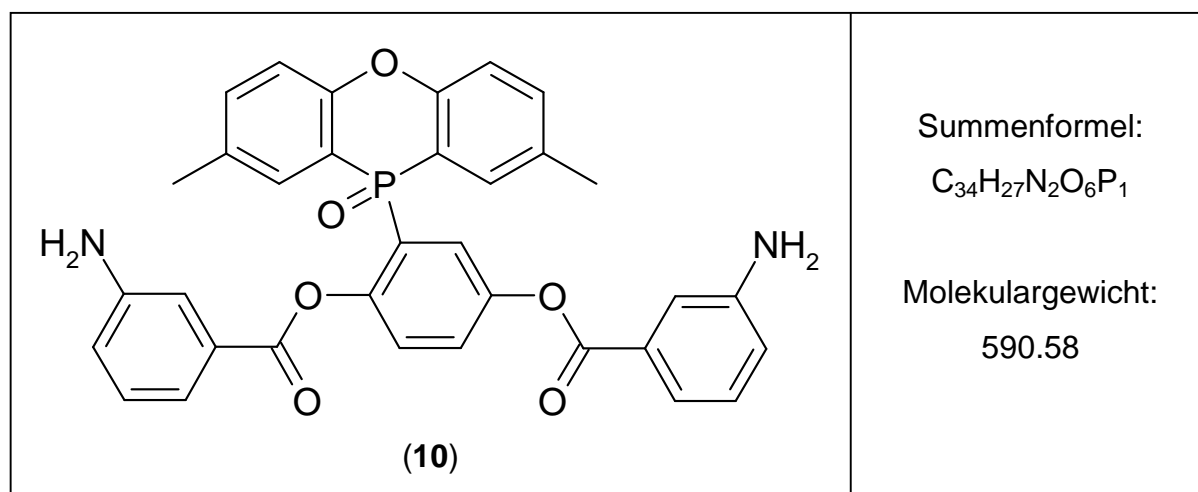
MS [m/z]: 104.03; 150.02; 151.03; 167.02; 243.06; 244.07; 351.09; 414.00;
500.10; 501.11; 650.13; 651.13.

HR-MS:

Bestimmte Masse [u]	RA	Berechnete Masse [u]	Abweichung [mDa]	Summenformel
650.1256	100.00	650.1090	16.6	$^{12}\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P}$
651.1308	16.95	651.1124	18.4	$^{12}\text{C}_{33}\text{C}^{13}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P}$

Röntgenstrukturanalyse siehe Kapitel 6, Abschnitt 6.2.16.

5.3.10 2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-benzen-1,4-diol-di-(3-amino-benzoessäure)ester (**10**)



Ansatz:	5 g	(7.69 mmol)	2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-benzen-1,4-diol-di-(3-nitrobenzoessäure)ester (9)
	0.8 g		Palladium auf Kohle (10%)
	50 ml		Dimethylformamid

Durchführung: In einem Autoklaven, der mit einem Magnetührer ausgestattet war, wurden der 2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10- λ^5 -phenoxaphosphin – 10 - yl) – benzen - 1,4 – diol – di - (3 - nitrobenzoesäure)ester in Dimethylformamid vorgelegt und mit dem Reduktionskatalysator versetzt. Das System wurde unter einen konstanten Wasserstoffdruck von 3 bar gesetzt und 16 Stunden bei 50 °C gehalten. Danach wurde die Reaktionslösung in Wasser gegossen und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Das erhaltene Rohprodukt wurde mehrmals intensiv mit Wasser gewaschen und bei 120 °C im Hochvakuum getrocknet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Kristallisation aus einem Gemisch aus Methanol und Ethanol im Verhältnis von 1/1 erhalten.

Ausbeute: 4.49 g (99 %)

Habitus: Weißer Pulver

Schmelzpunkt [°C]: 253

Zersetzungs-
temperatur [°C]: 278

$^1\text{H-NMR}$: in DMSO – d₆: 2.30 ppm (s, 6H); 5.23 ppm (s, 2H); 5.51 ppm (s, 2H); 6.46 ppm (d, 1H); 6.69 ppm (s, 1H); 6.79 – 6.99 ppm (m, 3H), 7.08 ppm (m, 1H); 7.19 – 7.47 (m, 9H); 7.61 ppm (dd, 1H), 8.00 (m, 1H).

$^{31}\text{P-NMR}$: in DMSO – d₆: -6.98 ppm.

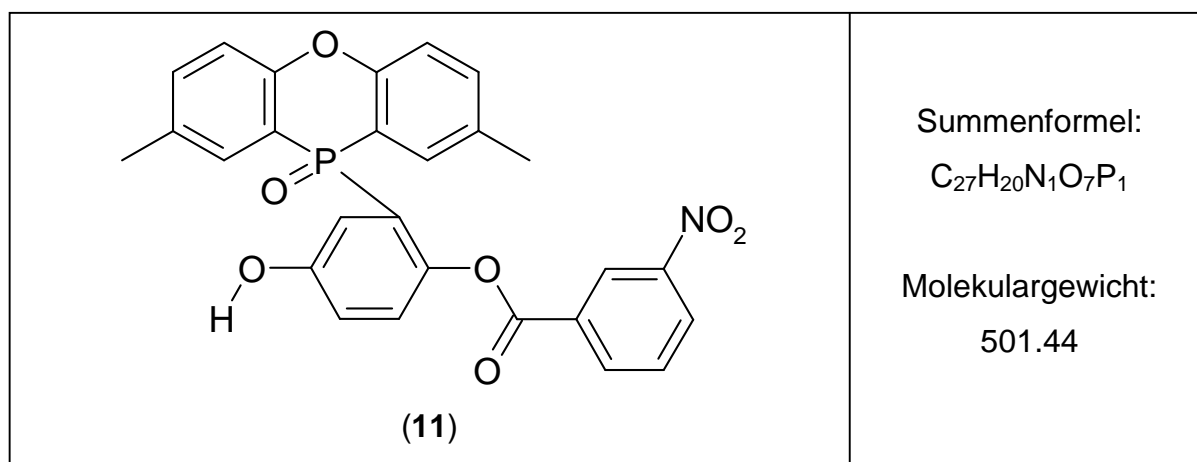
MS [m/z]: 65.04; 92.05; 120.05; 150.00; 243.06; 244.07; 351.09; 471.14; 501.12; 502.14; 590.17.

HR-MS:

Bestimmte Masse [u]	RA	Berechnete Masse [u]	Abweichung [mDa]	Summenformel
590.1866	100.00	590.1607	25.9	$^{12}\text{C}_{34}^{1}\text{H}_{27}^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}_6^{31}\text{P}$

Röntgenstrukturanalyse siehe Kapitel 6, Abschnitt 6.2.19.

5.3.11 3-Nitrobenzoesäure-2-(2,8-dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-4-hydroxy-phenylester (**11**)



Ansatz: 5.00 g (14.20 mmol) DPPO – HQ (**6**)
 7.00 g (37.84 mmol) *meta* – Nitrobenzoesäurechlorid
 35 ml Tetrahydrofuran (wasserfrei)

Durchführung: In einem 50 ml Zweihalskolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler und einem Überdruckventil, wurden 5 g DPPO – HQ und 7 g *meta* – Nitrobenzoesäurechlorid in 35 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 48 Stunden refluxiert. Danach wurde abfiltriert, mehrmals mit Tetrahydrofuran und Dichlormethan gewaschen, und aus Essigsäure umkristallisiert.

Ausbeute: 4.84 g (68 %)

Habitus: Farblose Kristalle

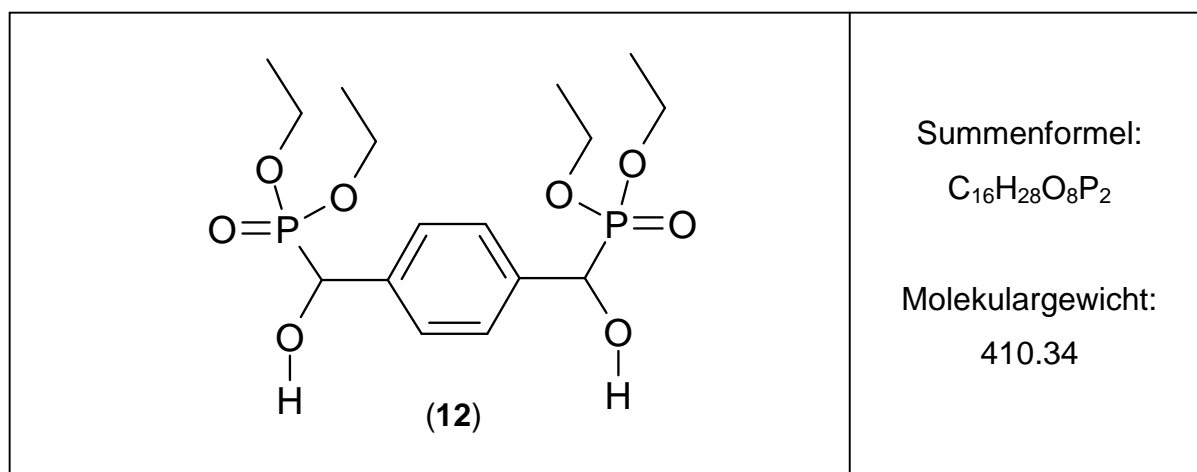
$^1\text{H-NMR}_{(400\text{ MHz})}$: in DMSO – d₆: 2.28 ppm (s, 6H); 6.80 ppm (dd, 2H); 7.07 ppm (m, 2H); 7.33 ppm (m, 4H); 7.66 ppm (m, 1H); 7.77 ppm (m, 2H); 7.99 ppm (m, 1H); 8.54 (m, 1H), 10.15 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$: in DMSO – d₆: 19.93 ppm; 113.86 ppm; 114.90 ppm; 117.73 ppm; 119.41 ppm; 120.55 ppm; 123.48 ppm; 125.21 ppm; 125.29 ppm; 126.25 ppm; 128.27 ppm; 129.21 ppm; 129.8, ppm; 129.89 ppm; 130.17 ppm; 133.19 ppm; 133.29 ppm; 134.89 ppm; 135.22 ppm; 142.30 ppm; 142.33 ppm; 147.25 ppm; 152.48 ppm; 152.51 ppm; 155.34 ppm; 155.48 ppm; 161.68 ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$: in DMSO – d₆: - 7.36 ppm.

Röntgenstrukturanalyse siehe Kapitel 6, Abschnitt 6.2.14.

5.3.12 ({4-[(Diethoxy-phosphoryl)-hydroxy-methyl]-phenyl}-hydroxy-methyl)-phosphonsäurediethylester (DEPP₂-TDA) (**12**)¹⁴²



Ansatz:	6.7 g	(0.05 mol)	Benzol-1,4-dicarbaldehyd
	14.5 g	(0.1 mol)	Diethylphosphit
	0.55 g	(4.91 mmol)	DABCO
	50 ml		Acetonitril (wasserfrei)

Durchführung: In einem 100 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler, wurden 6.7 g Benzol-1,4-dicarbaldehyd und

14.5 g Diethylphosphit in wasserfreiem Acetonitril gelöst. Zu dieser Reaktionsmischung wurden 0.55 gegeben und die erhaltene klare Lösung 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Hierbei fiel das Produkt als farbloser Feststoff aus.

Ausbeute: 19.1 g (93 %)

Habitus: Weißer Feststoff

Schmelzpunkt [°C]: n. b.

Zersetzungs-
temperatur [°C]: 205

¹H-NMR: in DMSO – d₆: 1.15 ppm (m, 12H); 3.96 ppm (m, 8H); 4.91 ppm (dd, 2H); 6.20 ppm (dd, 2H); 7.38 ppm (s, 4H).

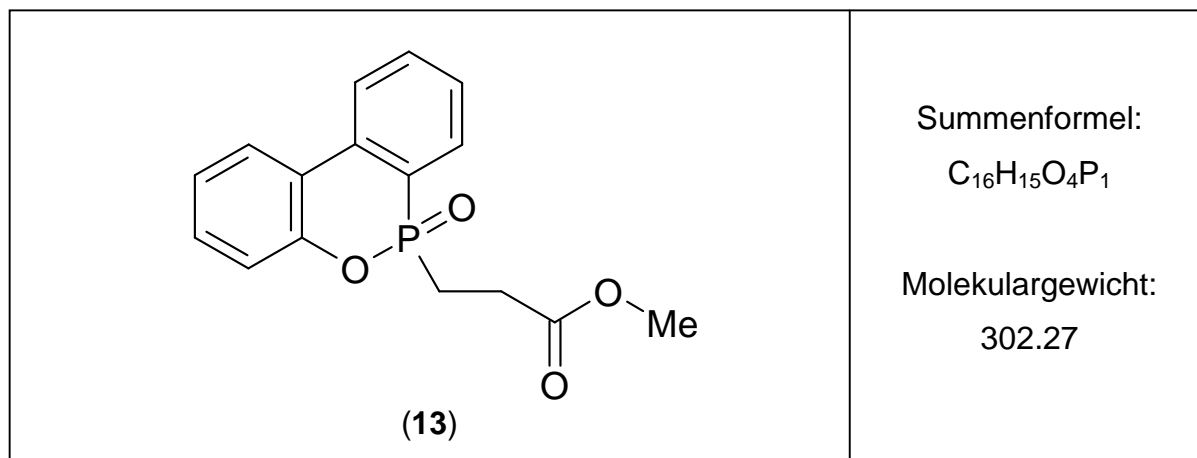
³¹P-NMR: in DMSO – d₆: 22.96 ppm.

MS [m/z]: 64.97; 81.97; 93.00; 110.00; 111.00; 133.02; 138.02; 139.04; 227.05; 273.07; 274.09; 410.14.

HR-MS:

Bestimmte Masse [u]	RA	Berechnete Masse [u]	Abweichung [mDa]	Summenformel
410.1328	100.00	410.1259	6.9	¹² C ₁₆ ¹ H ₂₈ ¹⁶ O ₈ ³¹ P ₂
411.1447	5.61	411.1293	15.4	¹² C ₁₅ ¹³ C ₁ ¹ H ₂₈ ¹⁶ O ₈ ³¹ P ₂

5.3.13 3-(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ⁵-phosphaphenanthren-10-yl)propylsäure-methylester (13)



Ansatz:	150 g	(0.70 mol)	DOPO
	69 g	(0.80 mol)	Acrylsäuremethylester
	260 ml		Triethylamin
	800 ml		Toluol

Durchführung: In einem 2000 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler und einem Überdruckventil, wurden 150 g DOPO und 69 g Acrylsäuremethylester in einem Gemisch aus 800 ml Toluol und 260 ml Triethylamin gelöst. Die erhaltene farblose Lösung wurde 24 Stunden refluxiert. Hierbei trat eine intensive Gelbfärbung auf. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das erhaltene gelb-braune Rohprodukt durch Destillation im Vakuum gereinigt.

Ausbeute: 198.7 g (94 %)

Habitus: Farblose, zähe Flüssigkeit, die nach längerer Lagerung kristallisiert

Schmelzpunkt [°C]: n. b.

Zersetzungstemperatur [°C]: ~200

¹H-NMR: in CDCl₃: 2.23 ppm (m, 2H); 2.46 ppm (m, 2H); 3.40 ppm (s, 3H); 7.03 ppm (m, 2H); 7.17 ppm (m, 1H); 7.32 (m, 1H); 7.46 (m, 1H); 7.72 (m, 3H).

¹³C-NMR: in CDCl₃: 22.6 ppm; 24.1 ppm; 25.8 ppm; 51.4 ppm; 119.6 ppm; 121.5 ppm; 122.3 ppm; 123.3 ppm; 124.5 ppm; 128.0 ppm; 129.4 ppm; 130.1 ppm; 132.9 ppm; 135.0 ppm; 148.3 ppm; 171.5 ppm.

³¹P-NMR: in CDCl₃: 37.42 ppm.

MS [m/z]: 63.07; 114.05; 123.02; 139.06; 168.06; 181.07; 199.04; 215.03; 216.03; 232.03; 246.04; 271.06; 287.06; 302.07; 303.08.

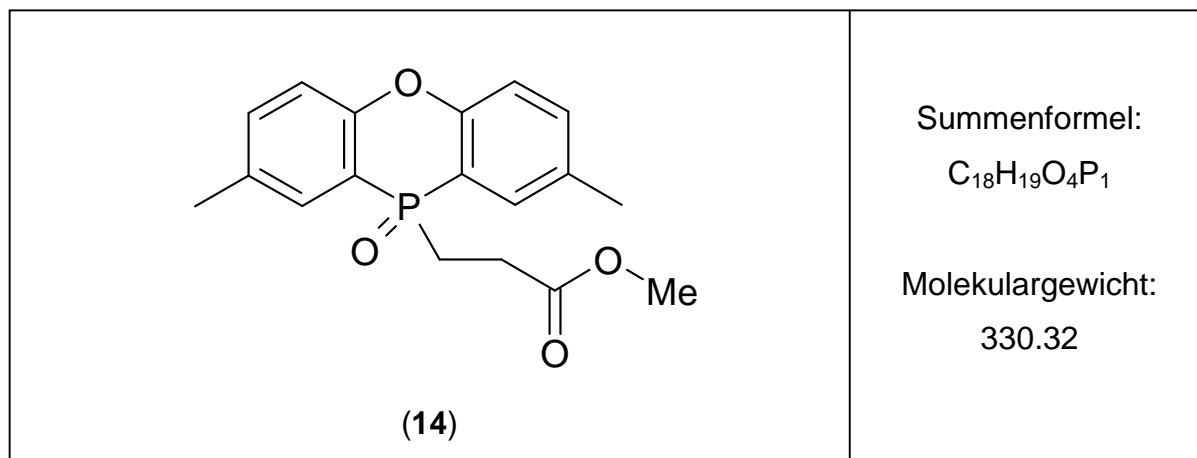
HR-MS:

Bestimmte Masse [u]	RA	Berechnete Masse [u]	Abweichung [mDa]	Summenformel
302.0731	100.00	302.0708	2.3	¹² C ₁₆ ¹ H ₁₅ ¹⁶ O ₄ ³¹ P
303.0818	5.66	303.0742	7.6	¹² C ₁₅ ¹³ C ¹ H ₁₅ ¹⁶ O ₄ ³¹ P

Elementaranalyse:

Element:	C	H	N	O
Berechnet [%]	63.58	5.00	-	21.17
Gefunden [%]	64.11	5.06	-	20.14

5.3.14 3-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10λ⁵-phenoxaphosphin-10-yl)propylsäuremethylester (**14**)



Ansatz:	170 g	(0.70 mol)	DPPO
	69 g	(0.80 mol)	Acrylsäuremethylester
	260 ml		Triethylamin
	800 ml		Toluol

Durchführung: In einem 2000 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler und einem Überdruckventil, wurden 170 g DPPO und 69 g Acrylsäuremethylester vorgelegt und in 800 ml Toluol und 260 ml Triethylamin gelöst. Die erhaltene farblose Lösung wurde 24 Stunden refluxiert. Hierbei trat eine leichte Gelbfärbung auf. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der erhaltene gelbliche Feststoff wurde intensiv mit kaltem Toluol gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum bei 120 °C getrocknet.

Ausbeute: 224.1 g (97 %)

Habitus: Farbloser Feststoff

Schmelzpunkt [°C]: 145

Zersetzungstemperatur [°C]: ~240

¹H-NMR: in DMSO – d₆: 2.12 – 2.22 ppm (m, 2H); ; 2.41 ppm (s, 6H); 2.41 – 2.51 ppm (m, 2H); 3.39 ppm (s, 3H); 7.27 ppm (m, 2H); 7.50 ppm (m, 2H); 7.71 (m, 2H).

¹³C-NMR: in CDCl₃: 20.0 ppm; 26.8 ppm; 27.8 ppm; 51.4 ppm; 113.3 ppm; 117.8 ppm; 129.9 ppm; 133.3 ppm; 134.9 ppm; 152.7 ppm; 171.4 ppm.

³¹P-NMR: in DMSO – d₆: 6.83 ppm.

MS [m/z]: 71.09; 115.06; 149.03; 165.07; 195.09; 243.06; 244.07; 275.09; 299.09; 330.09; 331.12.

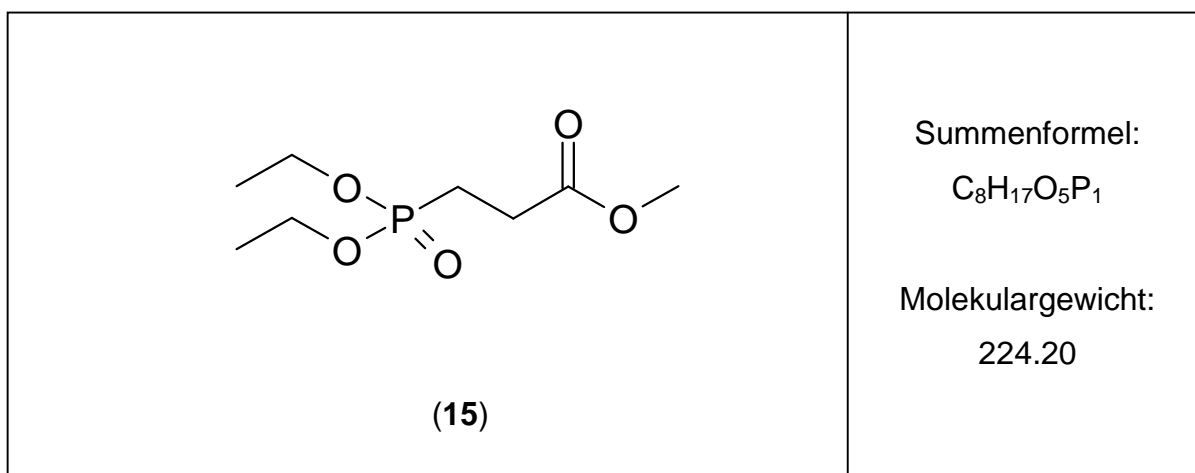
HR-MS:

Bestimmte Masse [u]	RA	Berechnete Masse [u]	Abweichung [mDa]	Summenformel
330.1075	100.00	330.1021	5.4	¹² C ₁₈ ¹ H ₁₉ ¹⁶ O ₄ ³¹ P
331.1149	12.64	331.1055	9.4	¹² C ₁₇ ¹³ C ¹ H ₁₉ ¹⁶ O ₄ ³¹ P

Elementaranalyse:

Element:	C	H	N	O
Berechnet [%]	65.45	5.80	-	19.37
Gefunden [%]	66.35	6.03	-	xx.xx

Röntgenstrukturanalyse siehe Kapitel 6, Abschnitt 6.2.22.

5.3.15 3-(Diethoxy-phosphoryl)-propionsäuremethylester (15)^{143,144}

Ansatz:	69.00 g	(0.50 mol)	Diethylphosphit
	43.00 g	(0.50 mol)	Acrylsäuremethylester
	1.50 g	(10.72 mmol)	TBD

Durchführung: Diethylphosphit wurde vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Unter Rühren wurde das Acrylat hinzugetropft und die erhaltene Reaktionsmischung mit TBD versetzt. Es wurde bei 4h bei 0°C gerührt und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch Destillation im Vakuum gereinigt.

Ausbeute: 86.2 g (77 %)

Habitus: Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit

Siedepunkt [°C]: 85 (bei 2.4 * 10⁻² mbar)

¹H-NMR: in CDCl₃: 0.57 (t, *J* = 7.15, 7.15 Hz, 6H), 1.38-1.21 (m, 2H), 1.90-1.74 (m, 2H), 2.93 (s, 3H), 3.34 (dq, *J* = 7.16, 7.16, 7.16, 1.62 Hz, 4H).

¹³C-NMR: in CDCl₃: 15.00 ppm, 18.46 ppm, 20.76 ppm, 25.88 ppm, 50.33 ppm, 60.19 ppm, 170.81 ppm.

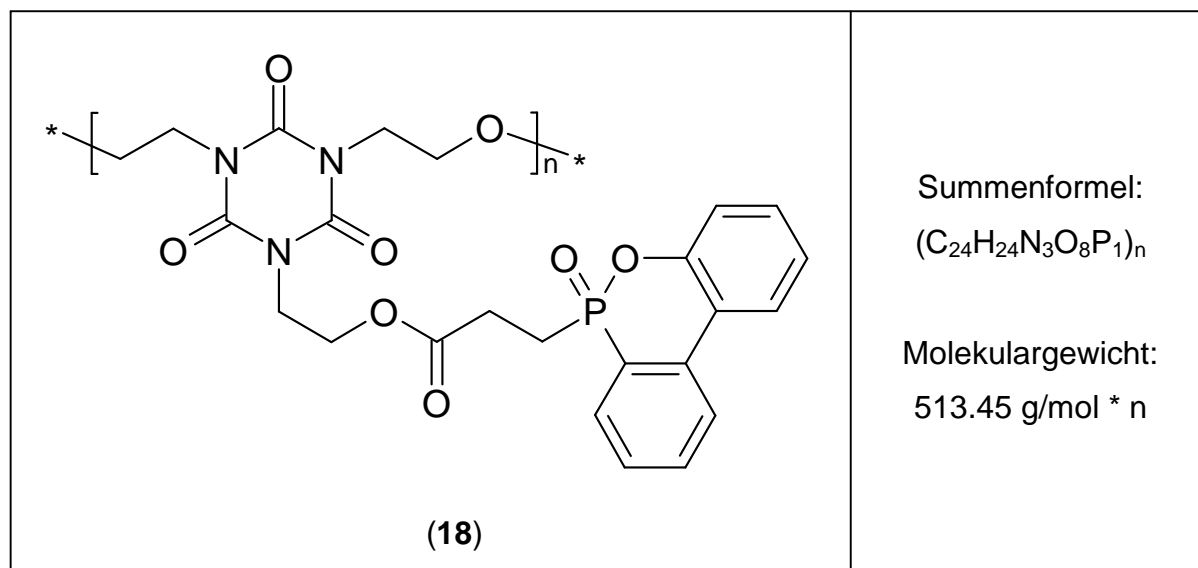
^{31}P -NMR: in CDCl_3 : 30.51 ppm.

MS [m/z]: 64.97; 80.97; 94.98; 108.99; 111.02; 133.02; 136.98; 151.01; 165.02; 179.05; 193.06; 224.08.

HR-MS:

Bestimmte Masse [u]	RA	Berechnete Masse [u]	Abweichung [mDa]	Summenformel
224.0817	100.00	224.0814	0.3	$^{12}\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_5\text{P}$
225.0897	3.56	225.0847	5.0	$^{12}\text{C}_7\text{C}_1\text{H}_{17}\text{O}_5\text{P}$

5.3.16 Poly-(DOPO-Ac-THIS) (18)



Ansatz:	248.50 g	(0.82 mol)	3-(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ ⁵ -phosphaphenanthren-10-yl)-propylsäure-methylester
	193.8 g	(0.74 mol)	1,3,5 -Tris(2-hydroxyethyl) - 1,3,5-triazinane-2,4,6-trion
	0.57 g	(3.02 mmol)	<i>p</i> - Toluolsulfonsäure * H ₂ O
	0.16 g	(3.02 mmol)	Natriummethanolat

Durchführung: In einem 1000 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem beheizten Intensivkühler (75 °C) und einer aufgesetzten Destillationsbrücke, wurde eine Schmelze von 248.50 g 3-(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ⁵-phosphaphenanthren-10yl)propylsäuremethylester und 193.8 g 1,3,5-Tris(2-hydroxy-ethyl)-1,3,5-triazinane-2,4,6-trion mit 0.57 g *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat versetzt und 18 Stunden auf 170 °C erhitzt. Hierbei destillierte das gebildete Methanol aus der Reaktionsmischung. Nach Ablauf der genannten Zeitspanne wurde der Kühler entfernt, die Schmelze auf 185 °C erwärmt und Vakuum (0.2 mbar) angelegt. Nach 4 Stunden wurde die Schmelze vorsichtig mit 0.16 g Natriummethanolat versetzt und erneut unter Vakuum weitere 2 Stunden auf 180 °C erwärmt. Die erhaltene farblose bis gelbe Schmelze wurde heiß ausgegossen und nach dem Erstarren zermahlen.

Ausbeute: 399.8 g (97 %)

Habitus: Weißer bis blasgelber Feststoff

Glasübergangstemperatur [°C]: 82

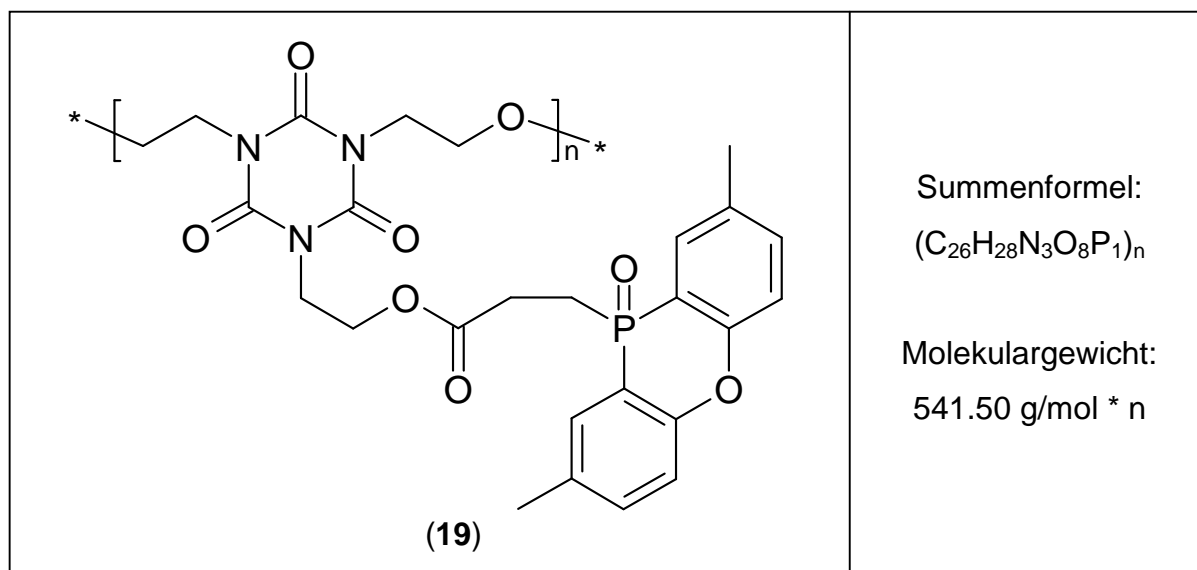
Zersetzungstemperatur [°C]: 305

¹H-NMR: in DMSO – d₆: 2.32 ppm – 2.55 ppm (m, 35H); 3.41 ppm – 4.40 ppm (m, 78H); 7.20 ppm – 8.34 ppm (m, 56H).

¹³C-NMR: in DMSO – d₆: 21.44 ppm; 23.03 ppm; 25.67 ppm; 39.29 ppm; 60.31 ppm; 65.55 ppm; 119.32 ppm; 120.86 ppm; 121.04 ppm; 123.52 ppm; 126.59 ppm; 124.01 ppm; 124.91 ppm; 127.84 ppm; 128.03 ppm; 128.99 ppm; 129.13 ppm; 130.02 ppm; 132.73 ppm; 133.95 ppm; 147.75 ppm; 170.43 ppm; 171.91 ppm.

^{31}P -NMR: in DMSO – d₆: 36.94 ppm.

5.3.17 Poly-(DPPO-Ac-THIS) (19)



Ansatz:	211.0 g	(0.64 mol)	3-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10λ ⁵ -phenoxaphosphin-10-yl)-propansäuremethylester
	146.2 g	(0.56 mol)	1,3,5 -Tris(2-hydroxyethyl) - 1,3,5-triazinane-2,4,6-trion
	0.57 g	(3.02 mmol)	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure*H ₂ O
	0.16 g	(3.02 mmol)	Natriummethanolat

Durchführung: In einem 1000 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem beheizten Intensivkühler (75 °C) und einer aufgesetzten Destillationsbrücke, wurde eine Schmelze von 211.0 g 3-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10λ⁵-phenoxaphosphin-10-yl)propansäuremethylester und 146.2 g 1,3,5-Tris(2-hydroxy-ethyl)-1,3,5-triazinane-2,4,6-trion mit 0.57 g *p*-Toluolsulfonsäure*H₂O versetzt und 18 Stunden auf 180 °C erhitzt. Hierbei destillierte das gebildete Methanol aus der Reaktionsmischung. Nach Ablauf der genannten Zeitspanne wurde der Kühler entfernt, die Schmelze auf 190 °C erwärmt und Vakuum (0.2 mbar) angelegt. Nach 4 Stunden wurde die Schmelze vorsichtig mit 0.16 g Natriummethanolat versetzt und erneut unter Vakuum 2 Stunden

auf 190 °C erwärmt. Die erhaltene farblose bis gelbe Schmelze wurde heiß ausgegossen und nach dem Erstarren zermahlen.

Ausbeute: 329.8 g (98 %)

Habitus: Weißer bis blasgelber Feststoff

Glasübergangs-
temperatur [°C]: 98

Zersetzungs-
temperatur [°C]: 330

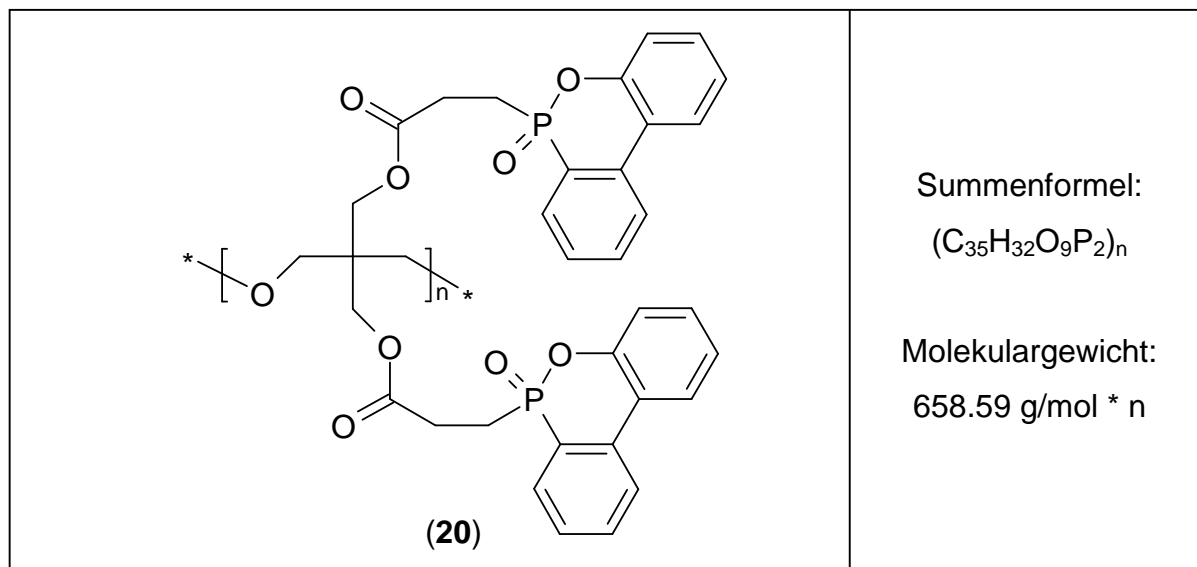
¹H-NMR: in DMSO – d₆: 2.08 ppm – 2.37 ppm (m, 10H); 3.44 ppm – 3.94 ppm (m, 10H); 7.22 ppm (m, 2H); 7.45 (m, 2H); 7.68 ppm (m, 2H).

¹³C-NMR: in DMSO – d₆: 19.99 ppm; 26.81 ppm; 27..86 ppm; 40.74 ppm; 41.08 ppm; 60.89 ppm; 66.15 ppm; 112.79 ppm; 114.32 ppm; 117.80 ppm; 125.42 ppm; 127.94 ppm; 129.84 ppm; 133.39 ppm; 134.90 ppm; 148.63 ppm; 152.62 ppm; 170.91 ppm.

³¹P-NMR: in DMSO – d₆: 6.58 ppm.

GPC_{CHCl₃}, RT: M_w: 4485 g/mol ergibt n = 8

5.3.18 DOPO-Pentaery-Oligomer (**20**)



Ansatz:	248.50 g	(0.82 mol)	3-(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ ⁵ -phosphaphenanthren-10-yl)-propylsäure-methylester
	55.76 g	(0.41 mol)	Pentaerythrit
	0.57 g	(3.02 mmol)	<i>para</i> – Toluolsulfonsäure
	0.16 g	(3.02 mmol)	Natriummethanolat

Durchführung: In einem 1000 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem beheizten Intensivkühler (75 °C) und einer aufgesetzten Destillationsbrücke, wurde eine Schmelze von 248.50 g 3-(10-Oxo-10H – 9 – oxa – 10 λ⁵ – phosphaphenanthren – 10 yl) propylsäuremethylester und 55.8 g Pentaerythrit mit 0.57 g *para* – Toluolsulfonsäure*H₂O versetzt und für 18 Stunden auf 170 °C erhitzt. Hierbei destillierte das gebildete Methanol aus der Reaktionsmischung. Nach Ablauf der genannten Zeitspanne wurde der Kühler entfernt, die Schmelze auf 185 °C erwärmt und Vakuum (0.2 mbar) angelegt. Nach 4 Stunden wurde die Schmelze vorsichtig mit 0.16 g Natriummethanolat versetzt und 2 Stunden auf 180 °C erwärmt. Die erhaltene farblose bis gelbe Schmelze wird heiß ausgegossen und nach dem Erstarren zermahlen.

Ausbeute: 530.4 g (98 %)

Habitus: Weißer bis blasgelber Feststoff

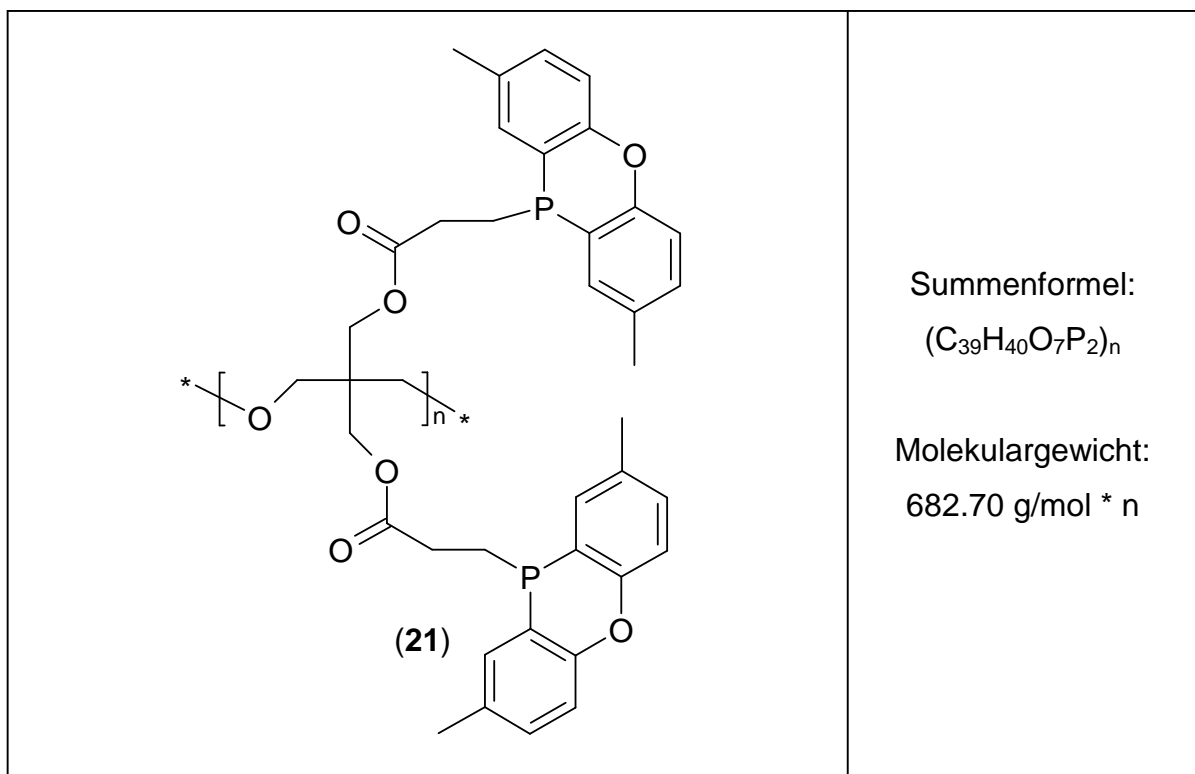
Glasübergangs-
temperatur [°C]: n. b.

Zersetzungs-
temperatur [°C]: 210-250

¹H-NMR: in CDCl₃: 2.43-2.23 ppm (m, 4H), 2.53 ppm (dd, $J = 12.24, 4.47$ Hz, 4H), 3.77-3.47 ppm (m, 8H), 4.11-3.82 ppm (m, 10H), 4.20 ppm (s, 4H), 7.22 ppm (td, $J = 14.66, 6.07, 6.07$ Hz, 4H), 7.33 ppm (d, $J = 7.21$ Hz, 2H), 7.48 ppm (s, 2H), 7.67 ppm (t, $J = 6.08, 6.08$ Hz, 2H), 8.01-7.75 ppm (m, 6H)

³¹P-NMR: in CDCl₃: 37.38 ppm (d, $J = 4.24$ Hz)

5.3.19 DPPO-Pentaery-Oligomer (21)



Ansatz:	270.34 g	(0.82 mol)	3-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10λ ⁵ -phenoxaphosphin-10-yl)-propansäuremethylester
	55.76 g	(0.41 mol)	Pentaerythrit
	0.57 g	(3.02 mmol)	<i>p</i> – Toluolsulfonsäure*H ₂ O
	0.16 g	(3.02 mmol)	Natriummethanolat

Durchführung: In einem 1000 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem beheizten Intensivkühler (75 °C) und einer aufgesetzten Destillationsbrücke, wurde eine Schmelze von 270.34 g 3-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10λ⁵-phenoxaphosphin-10-yl)propansäuremethylester und 55.8 g Pentaerythrit mit 0.57 g *p* – Toluolsulfonsäure*H₂O versetzt und 18 Stunden auf 170 °C erhitzt. Hierbei destillierte das gebildete Methanol aus der Reaktionsmischung. Nach Ablauf der genannten Zeitspanne wurde der Kühler entfernt, die Schmelze auf 185 °C erwärmt und Vakuum (0.2 mbar) angelegt. Nach 4 Stunden wurde die Schmelze vorsichtig mit 0.16 g Natriummethanolat versetzt und erneut unter Vakuum

2 Stunden auf 180 °C erwärmt. Die erhaltene farblose bis gelbe Schmelze wurde heiß ausgegossen und nach dem Erstarren zermahlen.

Ausbeute: 543.0 g (97 %)

Habitus: Weißer bis blasgelber Feststoff

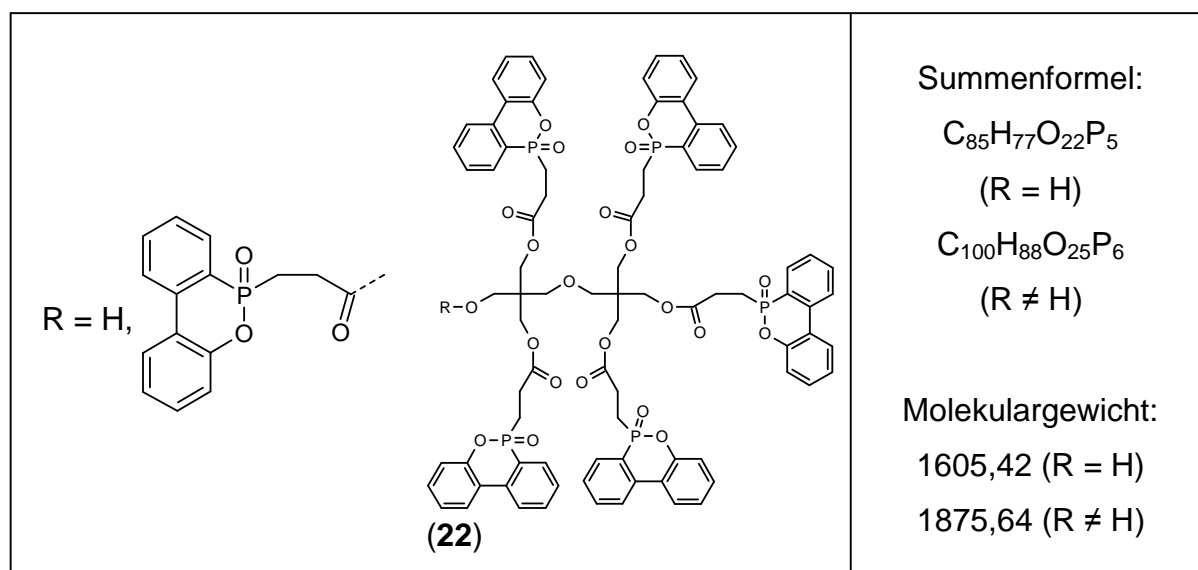
Glasübergangstemperatur [°C]: n. b.

Zersetzungstemperatur [°C]: 225-255

¹H-NMR: in CDCl₃: 1.80 ppm (m, 4H), 2.03 ppm (m, 4H), 3.07 ppm (d, 6H), 3.45 ppm (d, 10H), 3.66 ppm (s, 4H), 6.67 ppm (dd, 4H), 6.81 ppm (t, 2H), 6.95 ppm (td, 2H), 7.13 ppm (t, 2H), 7.37 ppm (td, 4H).

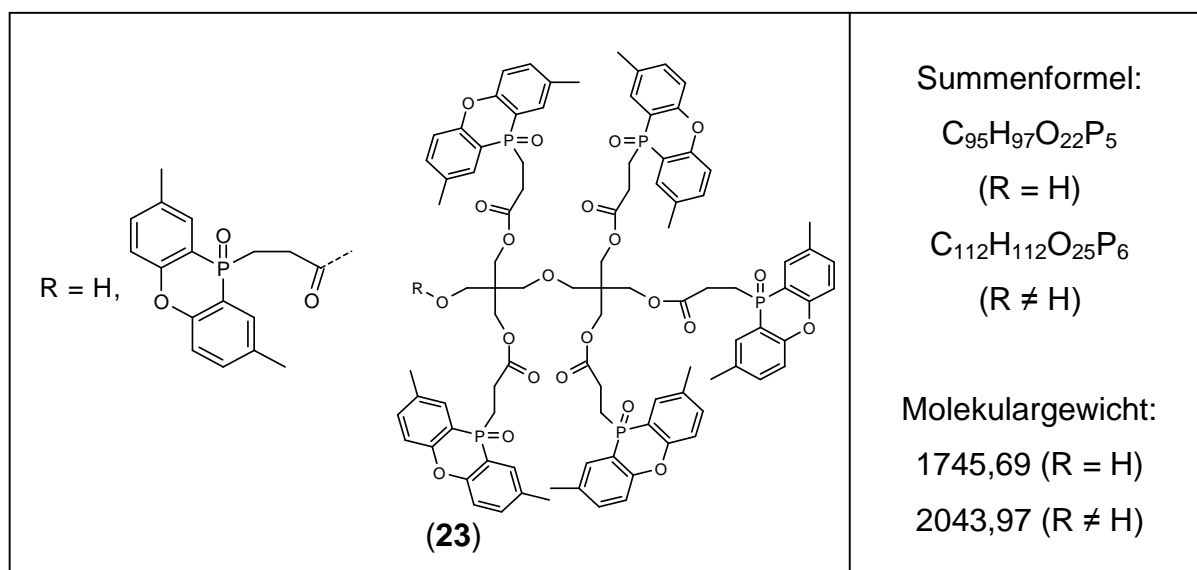
³¹P-NMR: in CDCl₃: 6.69 ppm

5.3.20 Dipenta-Acry-DOPO_{5.5} (**22**)



Ansatz:	237.6 g	(1.10 mol)	DOPO
	104.80 g	(0.20 mol)	Dipentaerythritol penta-/hexa- acrylat (1/1)
	20.2 g	(0.20 mol)	Triethylamin
	1000 ml		Toluol
Durchführung:	<p>In einem 250 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Intensivkühler, wurden 237.6 g DOPO und 104.8 g Dipentaerythritol penta-/hexa-acrylat in 1000 ml Toluol gelöst und mit 20.2 g Triethylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 18 Stunden refluxiert. Nach Ablauf dieser Zeitspanne wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde im Hochvakuum getrocknet.</p>		
Ausbeute:	344.5 g (99 %)		
Habitus:	Weißer Feststoff		
Glasübergangs- temperatur [°C]:	n. b.		
Zersetzungs- temperatur [°C]:	280		
¹ H-NMR:	<p>in CDCl₃: 2.49-2.19 ppm (m, 4H), 2.61 ppm (4H), 3.20-3.89 ppm (m, 4H), 7.23 ppm (4H), 7.35 ppm (2H), 7.48 ppm (s, 2H), 7.69 ppm (2H), 8.03-7.69 ppm (m, 6H).</p>		
³¹ P-NMR:	<p>in CDCl₃: 37.49 ppm (d, <i>J</i> = 4.31 Hz).</p>		

5.3.21 Dipenta-Acry-DPPO_{5.5} (**23**)



Ansatz:	268.4 g	(1.10 mol)	DPPO
	104.80 g	(0.20 mol)	Dipentaerythritol penta-/hexaacrylat (1/1)
	20.2 g	(0.20 mol)	Triethylamin
	1000 ml		Toluol

Durchführung: In einem 250 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Intensivkühler, wurden 268.4 g DPPO und 104.8 g Dipentaerythritol penta-/hexaacrylat in 1000 ml Toluol gelöst und mit 20.2 g Triethylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 18 Stunden refluxiert. Nach Ablauf dieser Zeitspanne wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 375.1 g (99 %)

Habitus: Weißer Feststoff

Glasübergangstemperatur [°C]: n. b.

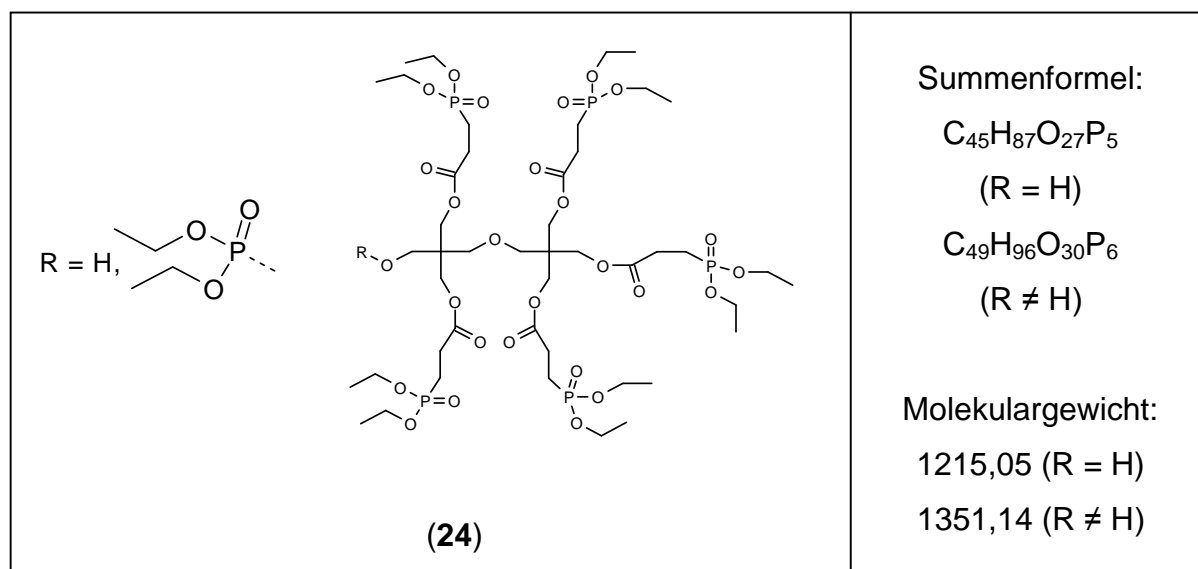
Zeretzungs-

temperatur [°C]: 280

¹H-NMR: in CDCl₃: 2.25-2.61 ppm (m, 18H), 3.51-3.53 ppm (m, 2H), 3.79 – 3.95 ppm (m, 3H), 7.15 ppm (m, 4H), 7.35 ppm (m, 4H), 7.71 ppm (m, 4H).

³¹P-NMR: in CDCl₃: 8.76 ppm.

5.3.22 Dipenta-Acry-DEPP_{5.5} (24)



Ansatz:	153.2 g	(1.11 mol)	Diethylphosphit
	104.80 g	(0.20 mol)	Dipentaerythritol penta-/hexa-acrylat (1/1)
	2.10 g	(20.00 mmol)	TBD

Durchführung: Diethylphosphit wurde vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Unter Rühren wurde das Acrylat hinzugegossen und die erhaltene Reaktionsmischung mit TBD versetzt. Es wurde 4h bei 0°C gerührt und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Es wurde weitere 5 Stunden auf 80°C erhitzt und das überschüssige Diethylphosphit im Vakuum entfernt

Ausbeute: 254.0 g (99 %)

Habitus: Farblose, gallertartige Feststoff

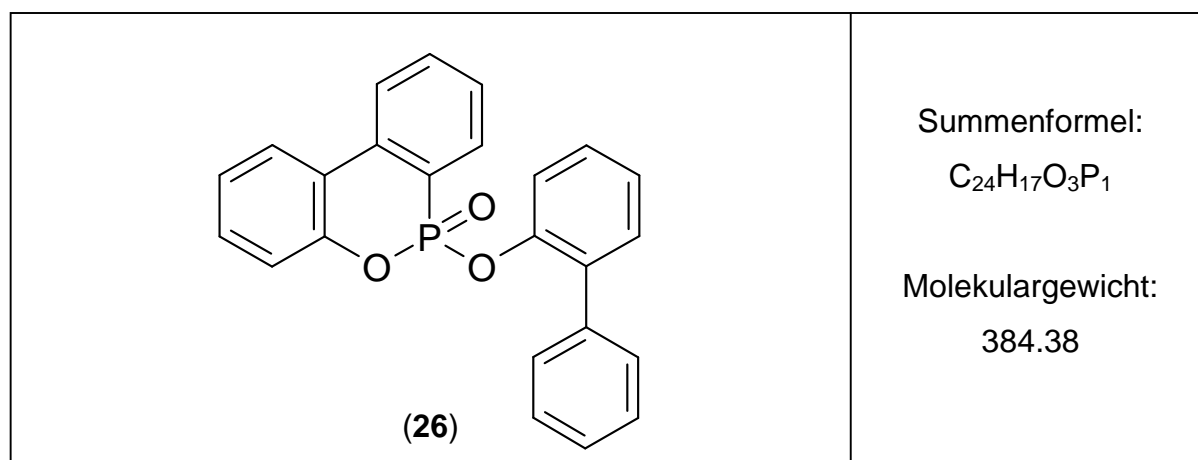
Glasübergangstemperatur [°C]: n. b.

Zersetzungstemperatur [°C]: > 150.

¹H-NMR: in CDCl₃: 1.29-1.35 ppm (m, 33H), 1.89-1.93 ppm (m, 6H), 1.95–1.97 ppm (m, 6H), 4.07 ppm (m, 26H)

³¹P-NMR: in CDCl₃: 8.10 ppm, 30.76 ppm

5.3.23 10-(Biphenyl-2-yloxy)-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (**26**)



Ansatz:	3.00 g	(12.93 mmol)	10-Oxo-10H-9-oxa-10λ ⁵ -phospha-phenanthren-10-ol (DOPO – OH)
	6.00 ml	(82.22 mmol)	Thionylchlorid
	2.20 g	(12.93 mmol)	2 – Hydroxybiphenyl
	1.81 ml	(18.00 mmol)	Triethylamin
	20 ml		Tetrahydrofuran (wasserfrei)

Durchführung: In einem 25 ml Zweihalskolben, ausgestattet mit einem Tropftrichter, einem Rückflusskühler und einem Überdruckventil, wurden 3 g DOPO-Säure unter leichtem Erwärmen in 6 ml Thionylchlorid gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 18 Stunden refluxiert. Danach wurde das Thionylchlorid im Hochvakuum entfernt und der erhaltene Rückstand in wasserfreiem Tetrahydrofuran unter Eiskühlung gelöst. Die erhaltene schwarze Lösung wurde bei 0 °C gehalten und eine Lösung von 2 – Hydroxybiphenyl in Triethylamin/ Tetrahydrofuran langsam unter intensivem Rühren zugetropft. Nach 3 Stunden wurde auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde mit Chloroform aufgenommen und die organische Phase mit KOH-Lösung (1%-ig) und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Als Rohprodukt wurde ein gelbes Öl erhalten. Dieses wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, 120 g / *n* – Hexan / Ethylacetat: 5/1) aufgereinigt.

Ausbeute: 1.65 g (33 %)

Habitus: Weißes Pulver

R_f – Wert: 0.13 (*n*-Hexan/Ethylacetat 5/1)

Schmelzpunkt [°C]: 137

¹H-NMR: in DMSO - d₆: 7.05 ppm (d, 2H); 7.13 ppm (tr, 2H); 7.21 ppm (m, 1H); 7.27 – 7.52 ppm (m, 8H); 7.63 (dd, 1H); 7.79 (tr, 1H); 8.04 (m, 1H); 8.14 (tr, 1H).

³¹P-NMR: in DMSO - d₆: 12.07 ppm.

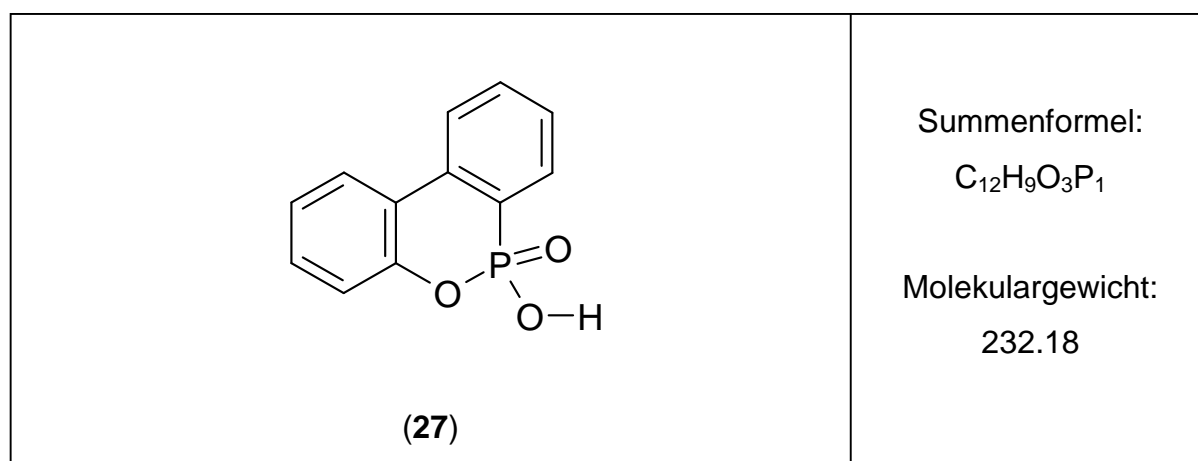
MS [m/z]: 63.03; 115.06; 139.067; 168.06; 186.03; 215.03; 232.03; 260.07;
303.12; 384.09.

HR-MS:

Bestimmte Masse [u]	RA	Berechnete Masse [u]	Abweichung [mDa]	Summenformel
384.0879	100.00	384.0915	-3.6	$^{12}\text{C}_{24} \text{}^{1}\text{H}_{17} \text{}^{16}\text{O}_3 \text{}^{31}\text{P}$
385.0977	18.11	385.0949	2.8	$^{12}\text{C}_{23} \text{}^{13}\text{C}^1 \text{}^{1}\text{H}_{17} \text{}^{16}\text{O}_3 \text{}^{31}\text{P}$

Röntgenstrukturanalyse siehe Kapitel 6, Abschnitt 6.2.5.

5.3.24 10-Oxo-10H-9-oxa-10 λ ⁵-phospha-phenanthren-10-ol (DOPO-OH) (27)



Ansatz:	216 g (1.00 mol)	9-Oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO)
	500 ml	Wässrige H ₂ O ₂ – Lösung (35%)
	1200 ml	Ethanol

Durchführung: In einem 5000 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Tropftrichter, einem Rückflusskühler und einem Überdruckventil, wurden 216 g DOPO vorgelegt und unter leichtem Erwärmen in 1200 ml Ethanol gelöst. In die erhaltene Lösung wurde wässrige H₂O₂ – Lösung (35%) so zugetropft, dass die Reaktionsmischung leicht siedet. Anschließend wurde weitere 24 Stunden refluxiert. Danach wurde die Reaktionslösung eingeeengt und 12 Stunden

auf -5 °C gekühlt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert, intensiv mit Ethanol gewaschen und im Vakuum bei 80 °C getrocknet.

Ausbeute: 211 g (91 %)

Habitus: Weißes Pulver

Schmelzpunkt [°C]: 206

Zersetzung-
temperatur [°C]: 269

¹H-NMR: in 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 ppm (m, 2H); 10.77 ppm (s, 1H).

¹³C-NMR: in DMSO – d₆: 119.99 ppm; 122.74 ppm; 124.22 ppm; 124.51 ppm; 127.23 ppm; 128.24 ppm; 128.79 ppm; 128.85 ppm; 130.39 ppm; 132.61 ppm; 135.57 ppm; 147.94 ppm.

³¹P-NMR: in DMSO - d₆: 7.20 ppm.

MS [m/z]: 63.28; 84.03; 116.02; 139.06; 168.06; 186.03; 214.02; 232.03; 233.04.

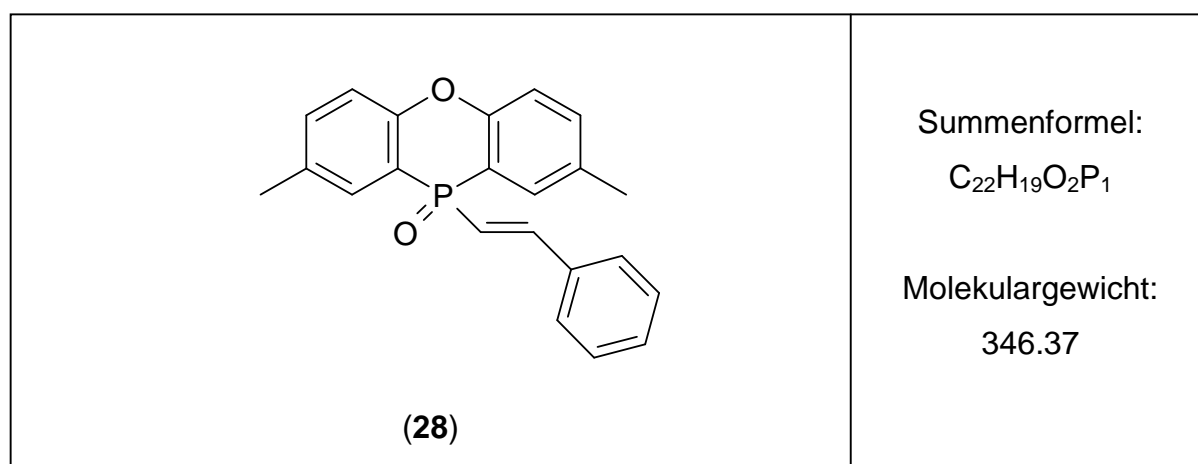
HR-MS:

Bestimmte Masse [u]	RA	Berechnete Masse [u]	Abweichung [mDa]	Summenformel
232.0286	100.00	232.0289	-0.3	¹² C ₁₂ ¹ H ₉ ¹⁶ O ₃ ³¹ P
233.0354	2.31	233.0323	3.1	¹² C ₁₁ ¹³ C ¹ H ₉ ¹⁶ O ₃ ³¹ P

Elementaranalyse:

Element:	C	H	N	O
Berechnet [%]	62.08	3.91	-	20.67
Gefunden [%]	62.80	3.96	-	20.43

Röntgenstrukturanalyse siehe Kapitel 6, Abschnitt 6.2.6.

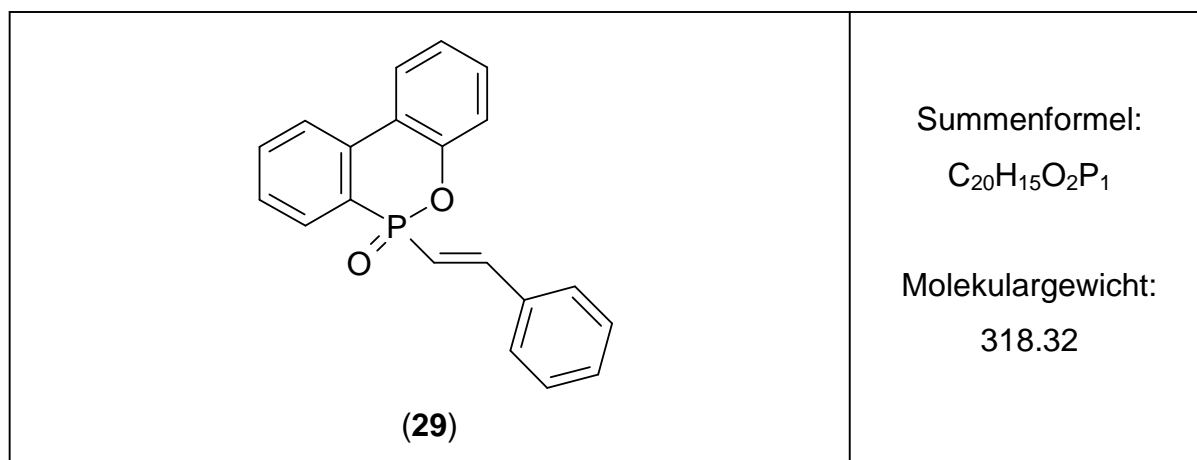
5.3.25 2,8-Dimethyl-10-styryl-phenoxaphosphin-10-oxid (**28**)

Ansatz:	4.88 g	(0.02 mol)	DPPO
	3.66 g	(0.02 mol)	β - Bromstyrol
	5 mol%		$Pd(PPh_3)_4$
	10 ml		Triethylamin
	50 ml		Toluol (wasserfrei)

Durchführung: In einem 100 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Tropftrichter, einem Rückflusskühler und einem Überdruckventil, wurden 4.88 g DPPO unter Argon vorgelegt und unter leichtem Erwärmen in 10 ml Triethylamin und 50 ml wasserfreiem Toluol gelöst. In die so erhaltene Lösung wurden 3.66 g β - Bromstyrol zugetropft. Danach erfolgte die Zugabe des Palladiumkatalysators und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 24 Stunden refluxiert. Die Reaktionskontrolle erfolgte über GC-MS-Analyse.

Ausbeute: ~61-83% (GCMS)

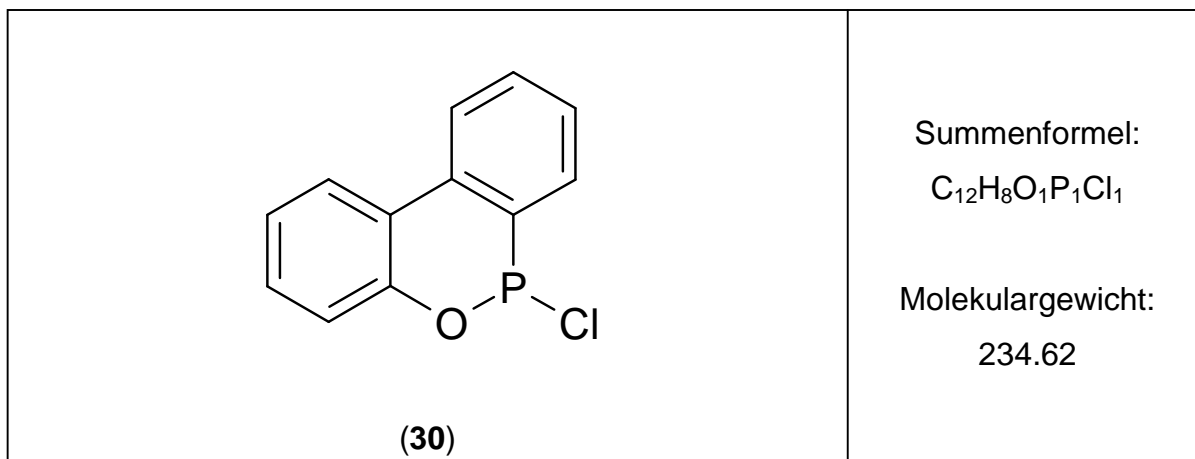
5.3.26 10-Styryl-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (**29**)



Ansatz:	2.16 g	(0.01 mol)	DOPO
	1.02 g	(0.01 mol)	Phenylacetylen
	0.5 g	(2.62 mmol)	CuI
	0.25 g	(4.16 mmol)	Ethylendiamin
	70 ml		Dimethylsulfoxid (wasserfrei)

Durchführung: In einem 100 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Tropftrichter, einem Rückflusskühler und einem Überdruckventil, wurden 2.16 g DOPO unter Argon unter leichtem Erwärmen in 70 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid gelöst. In die so erhaltene Lösung wurden 1.02 g Phenylacetylen zugetropft. Danach erfolgte die Zugabe des Kupferiodids und des Ethylendiamins. Die erhaltene grüne Reaktionsmischung wurde 48 Stunden bei 60°C gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgte über GC-MS-Analyse. Der Einsatz von DPPO als Edukt lieferte **28**.

Ausbeute: ~95% (GCMS für DOPO)
~87% (GCMS für DPPO)

5.3.27 10-Chloro-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (DOPO-Cl) (**30**)

Ansatz:	17.00 g	(0.1 mol)	<i>ortho</i> - Phenylphenol
	13.60 g	(0.1 mol)	Phosphortrichlorid
	1 g	(4.6 mmol)	Zinkchlorid

Durchführung: Ein 50 ml Zweihalskolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler und einem Überdruckventil, wurde mit 17 g *ortho* – Phenylphenol, 13.6 g Phosphortrichlorid und 1 g Zinkchlorid beschickt. Die Reaktionsmischung wurde auf 90 °C erhitzt und mit abnehmendem Rückfluss des Phosphortrichlorids sukzessive auf 160 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde für 8 Stunden gehalten. Das erhaltene tiefbraune Rohprodukt wurde durch Destillation gereinigt.

Ausbeute: 16.61 g (71%)

Habitus: Farblose, feuchtigkeitsempfindliche Kristalle

¹H-NMR: in CDCl₃: 7.10 – 7.19 ppm (m, 2H); 7.25 – 7.37 ppm (m, 2H); 7.48 – 7.60 ppm (m, 2H); 7.84 – 7.90(m, 2H).

¹³C-NMR: in CDCl₃: 121.0 ppm; 121.4 ppm; 123.9 ppm; 124.6 ppm; 124.8 ppm; 127.7 ppm; 127.9 ppm; 129.2 ppm; 130.0 ppm; 130.2 ppm; 132.7 ppm; 148.0 ppm.

^{31}P -NMR: in CDCl_3 : 134.6 ppm.

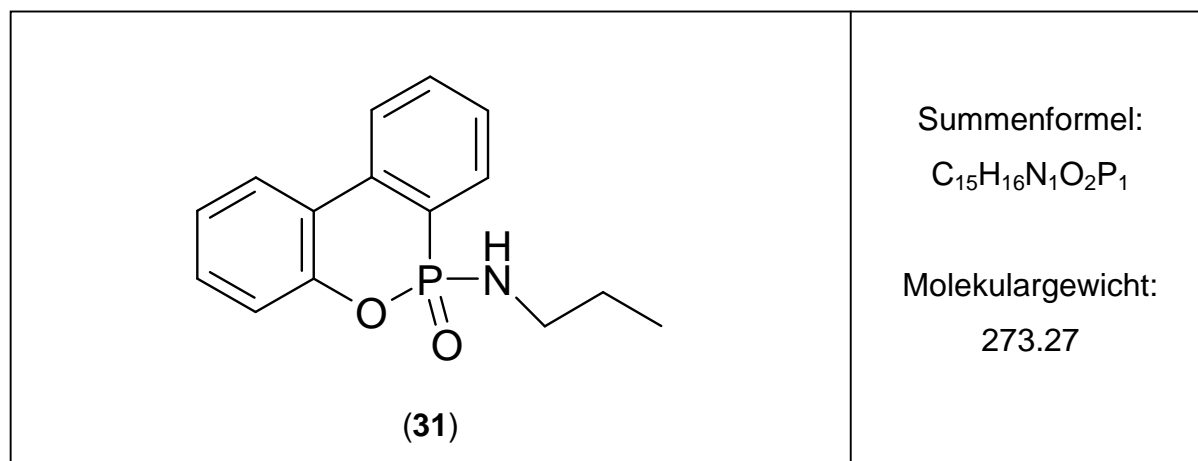
MS [m/z]: 63.02; 89.04; 115.04; 139.05; 141.05; 152.05; 168.05; 169.04; 170.04; 171.00; 199.00; 200.03; 215.02; 216.00; 233.99; 235.99; 237.00.

HR-MS:

Bestimmte Masse [u]	RA	Berechnete Masse [u]	Abweichung [mDa]	Summenformel
235.9928	100.00	235.9972	-4.4	$^{12}\text{C}_{12} \text{H}_8 \text{O}^{37}\text{Cl}^{31}\text{P}$
237.0016	1.51	237.0005	1.1	$^{12}\text{C}_{11} \text{C}^{13}\text{H}_8 \text{O}^{37}\text{Cl}^{31}\text{P}$

Röntgenstrukturanalyse siehe Kapitel 6, Abschnitt 6.2.12.

5.3.28 (10-Oxo-10H-9-oxa-10 λ^5 -phospha-phenanthren-10-yl)-propylamin
(DOPAMOX) (**31**)



Ansatz:	27.32 g	(0.10 mol)	(9-Oxa-10-phospha-phenanthren-10-yl)-propyl-amin (DOPAM – 3 – propyl)
	20 ml		5.5 molare <i>tert</i> -Butylhydroperoxid Lösung in Nonan
	300 ml		Acetonitril (wasserfrei)

- Durchführung: In einem 500 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Tropftrichter, einem Rückflusskühler und einem Überdruckventil, wurden 27.32 g (9-Oxa-10-phospha-phenanthren-10-yl)-propylamin in 300 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst. Zu dieser Lösung wurde unter Eiskühlung und kräftigem Rühren das *tert*-Butylhydroperoxid über einen Zeitraum von 60 Minuten hinzugegeben. Die so dargestellte Mischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stunden gerührt. Es entstand ein weißer Feststoff. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt aus Toluol umkristallisiert. Danach wurde das Produkt im Vakuum bei 80 °C getrocknet.
- Ausbeute: 24.32 g (89 %)
- Habitus: Farblose Kristalle
- Schmelzpunkt [°C]: 114
- Zersetzungstemperatur [°C]: > 205
- ¹H-NMR: in DMSO – d₆: 0.81 ppm (tr, 3H); 1.41 ppm (m, 2H); 2.73 ppm (m, 2H); 5.71 ppm (d, 1H); 7.18 ppm (m, 2H); 7.44 ppm (m, 1H); 7.59 ppm (m, 1H); 7.74 ppm (m, 2H), 8.17 ppm (m, 2H).
- ¹³C-NMR: in DMSO – d₆: 11.03 ppm, 24.36 ppm, 42.20 ppm, 120.10 ppm, 122.06 ppm, 123.89 ppm, 124.08 ppm, 125.31 ppm, 127.04 ppm, 128.38 ppm, 129.39 ppm, 130.25 ppm, 132.51 ppm, 135.96 ppm, 149.60 ppm.
- ³¹P-NMR: in DMSO – d₆: 15.86 ppm.
- MS [m/z]: 114.05; 122.02; 139.06; 152.07; 168.05; 214.02; 215.02; 231.05; 244.05; 273.09; 274.10.

HR-MS:

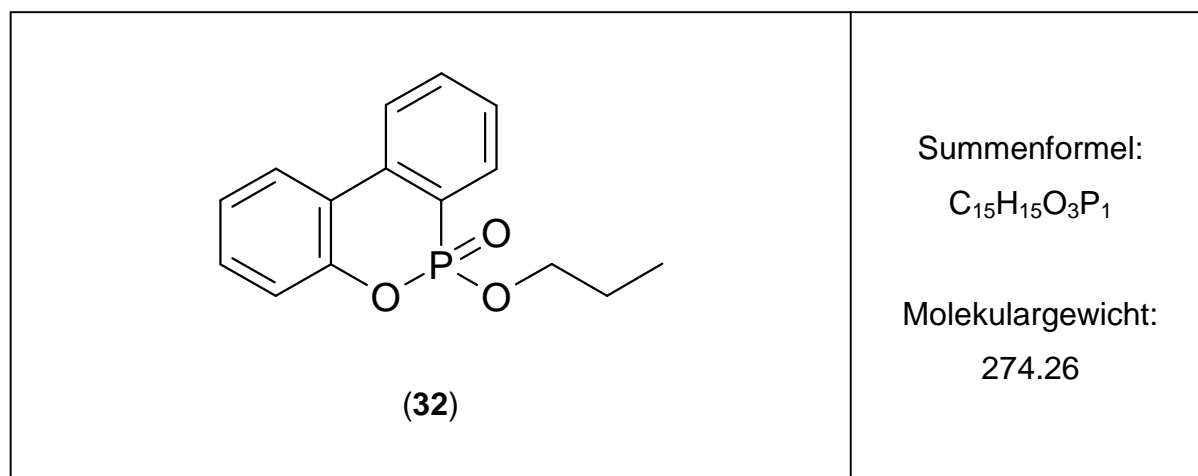
Bestimmte Masse [u]	RA	Berechnete Masse [u]	Abweichung [mDa]	Summenformel
273.0928	100.00	273.0919	0.9	$^{12}\text{C}_{15} \text{}^1\text{H}_{16} \text{}^{14}\text{N}_1 \text{}^{16}\text{O}_2 \text{}^{31}\text{P}$
274.1047	5.57	274.0952	9.5	$^{12}\text{C}_{14} \text{}^{13}\text{C} \text{}^{11}\text{H}_{16} \text{}^{14}\text{N}_1 \text{}^{16}\text{O}_2 \text{}^{31}\text{P}$

Elementaranalyse:

Element:	C	H	N	O
Berechnet [%]	65.93	5.90	5.13	11.71
Gefunden [%]	66.51	6.18	4.86	12.11

Röntgenstrukturanalyse siehe Kapitel 6, Abschnitt 6.2.11.

5.3.29 10-Propoxy-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (**32**)



Ansatz:	5.2 g (0.02 mol)	10-Propoxy-10H-9-oxa-10-phospha-phenanthren
	4 ml	5.5 molare <i>tert</i> -Butylperoxid in Nonan
	50 ml	Acetonitril (wasserfrei)

Durchführung: In einem 50 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Tropftrichter, einem Rückflusskühler und einem Überdruckventil,

wurden 5.2 g 10-Propoxy-10H-9-oxa-10-phospha-phenanthren in 50 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst. Zu dieser Lösung wurde unter Eiskühlung und kräftigem Rühren das *tert*-Butylhydroperoxid über einen Zeitraum von 60 Minuten hinzugegeben. Die so dargestellte Mischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Danach wurde das Produkt im Vakuum bei 80 °C getrocknet.

Ausbeute: 5.15 g (94 %)

Habitus: Weißer Feststoff

Zersetzungstemperatur [°C]: > 185

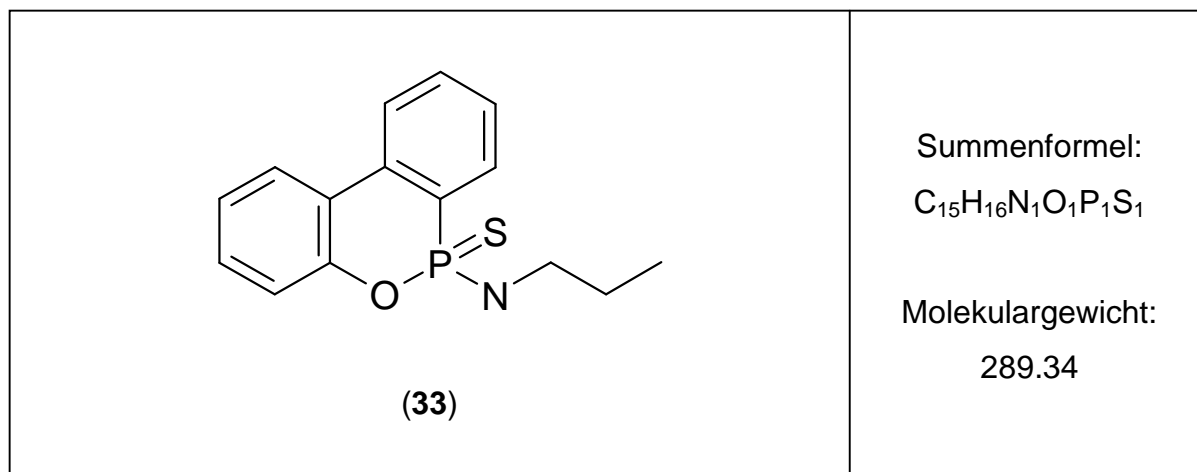
¹H-NMR: in DMSO – d₆: 0.67 ppm (t, *J* = 7.38, 7.38 Hz, 3H), 1.49 ppm (q, 2H), 3.99 ppm (dd, *J* = 14.83, 6.51 Hz, 2H), 7.33 ppm (dd, *J* = 7.49, 3.80 Hz, 2H), 7.47 ppm (t, *J* = 7.59, 7.59 Hz, 1H), 7.62 ppm (dt, *J* = 7.45, 7.44, 3.62 Hz, 1H), 7.82 ppm (t, *J* = 7.79, 7.79 Hz, 2H), 8.19 ppm (dd, *J* = 14.89, 7.74 Hz, 2H).

³¹P-NMR: in DMSO – d₆: 10.79 ppm.

MS [m/z]: 127.12; 139.06; 168.06; 215.03; 232.03; 260.07; 274.08; 275.09.

HR-MS:

Bestimmte Masse [u]	RA	Berechnete Masse [u]	Abweichung [mDa]	Summenformel
274.0782	100.00	274.0759	2.6	¹² C ₁₅ ¹ H ₁₅ ¹⁶ O ₃ ³¹ P ₁
275.0877	7.18	275.0792	8.5	¹² C ₁₄ ¹³ C ₁ ¹ H ₁₅ ¹⁶ O ₃ ³¹ P

5.3.30 Propyl-(10-thioxo-10H-9-oxa-10 λ ⁵-phospha-phenanthren-10-yl)amin (**33**)

Ansatz:	25.73 g	(0.10 mol)	DOPAM-3-Propyl
	3.21 g	(0.10 mol)	Schwefel
	50 ml		Toluol (absolut)

Durchführung: In einem 100 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Tropftrichter, einem Innenthermometer, einem Rückflusskühler und einem Überdruckventil, wurde eine Aufschlämmung von 3.21 g Schwefel in Toluol vorgelegt und 25.73 g DOPAM-3-Propyl über einen Zeitraum von 20 Minuten zugetropft. Die Reaktionslösung erwärmte sich und der Schwefel löste sich auf. Es wurde 12 Stunden nachgerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Toluol umkristallisiert und im Hochvakuum bei 85°C getrocknet.

Ausbeute: 27.49 g (95 %)

Habitus: Weißer Feststoff

Schmelzpunkt [°C]: 93

Zersetzungstemp-
peratur [°C]: > 250

¹H-NMR: in DMSO – d₆: 0.80 (t, *J* = 7.39, 7.39 Hz, 3H), 1.46 (dd, *J* = 14.39, 7.27 Hz, 2H), 2.88 (dt, *J* = 13.92, 13.91, 6.72 Hz, 2H), 6.24 (td, *J* = 12.69, 6.51, 6.51 Hz, 2H), 7.23 (t, *J* = 7.04, 7.04 Hz, 1H), 7.30 (d, *J* = 7.60 Hz, 1H), 7.43 (t, *J* = 7.61, 7.61 Hz, 1H), 7.58 (dt, *J* = 7.42, 7.12, 2.93 Hz, 1H), 7.75-7.66 (m, 2H), 7.80 (dt, *J* = 7.42, 7.12, 2.93 Hz, 2H), 8.19-8.06 (m, 1H).

¹³C-NMR: in DMSO – d₆: 11.5 ppm; 24.7 ppm; 43.7 ppm; 120.8 ppm; 122.9 ppm; 124.6 ppm; 125.9 ppm; 127.9 ppm; 129.1 ppm; 129.2 ppm; 129.5 ppm; 130.8 ppm; 132.8 ppm; 135.3 ppm; 149.7 ppm.

³¹P-NMR: in DMSO – d₆: 68.88 ppm.

MS [m/z]: 63.95; 139.06; 152.07; 184.04; 199.03; 203.01; 215.03; 231.00; 256.09; 289.07; 290.08; 292.08,

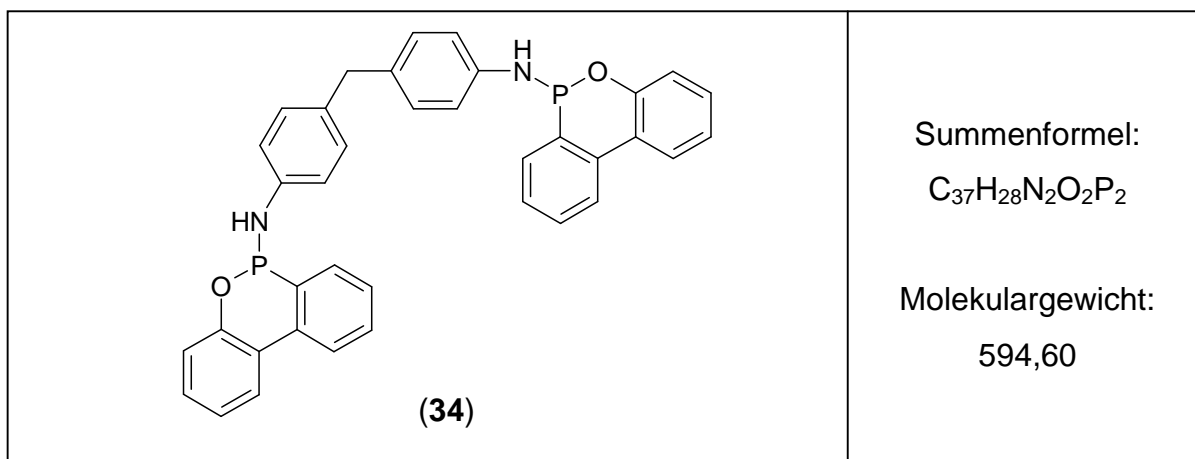
HR-MS:

Bestimmte Masse [u]	RA	Berechnete Masse [u]	Abweichung [mDa]	Summenformel
289.0732	100.00	289.0690	4.2	¹² C ₁₅ ¹ H ₁₆ ¹⁵ N ¹⁶ O ³¹ P ³² S
290.0789	13.95	290.0724	6.5	¹² C ₁₄ ¹³ C ₁ ¹ H ₂₈ ¹⁵ N ¹⁶ O ³¹ P ³² S
291.0708	4.42	291.0757	-4.9	¹² C ₁₃ ¹³ C ₂ ¹ H ₂₈ ¹⁵ N ¹⁶ O ³¹ P ³² S

Elementaranalyse:

Element:	C	H	N	S	O
Berechnet [%]	62.27	5.57	4.84	11.08	5.53
Gefunden [%]	62.07	5.42	4.80	11.13	5.48

Röntgenstrukturanalyse siehe Kapitel 6, Abschnitt 6.2.23.

5.3.31 Synthese von **34**

Ansatz: 25.7 g (0.10 mmol) DOPAM-3-Propyl
 10.9 g (0.055 mmol) DDM

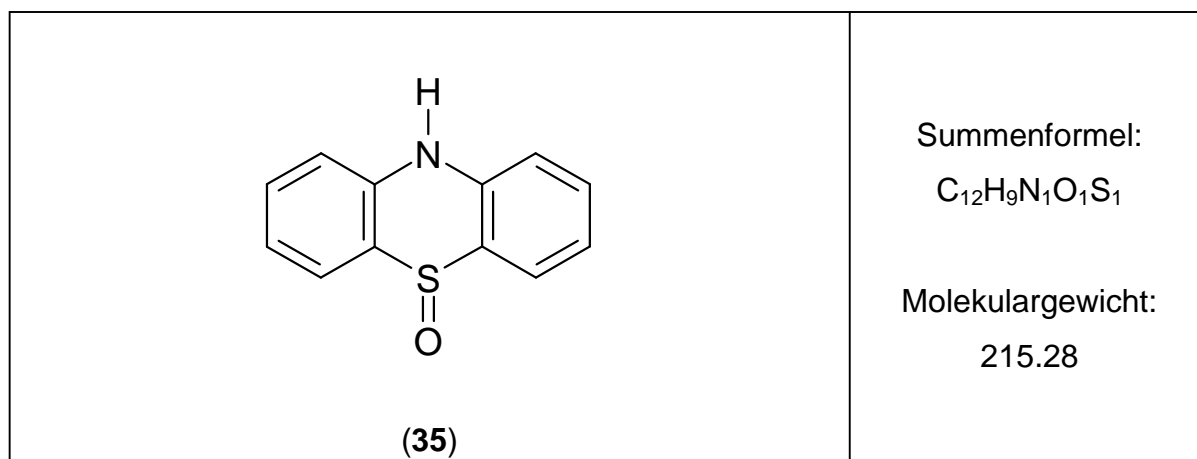
Durchführung: Beide Substanzen wurden miteinander vermischt und im Vakuum verschmolzen. Die Temperatur wurde, beginnend mit 125°C im Verlauf von 24 Stunden auf 170°C erhöht und das entstandene Propylamin unter Vakuum entfernt.

Ausbeute: 36.4 g (99 %)

Habitus: Farbloser Feststoff

1H -NMR: in $CDCl_3$: 3.83 ppm (s, 2H); 5.04 ppm (d, 2H) ; 7.03 ppm (m, 8H);
 7.17 ppm (m, 4H); 7.34 ppm (m, 2H) ; 7.45 ppm (m, 2H) ; 7.63
 ppm (m, 4H) ; 7.96 ppm (m, 4H).

^{31}P -NMR: in $CDCl_3$: 68.67 ppm.

5.3.32 10H-Phenothiazin-5-oxid (35)^{145,146}

Ansatz:	5.00 g	(25.12 mmol)	10H-Phenothiazin
	3.00 g		Wässrige H ₂ O ₂ – Lösung (35%)
	80 ml		Aceton
	4.00 ml		Ethanol
	25 mg		Natriumethanolat

Durchführung: In einem 250 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Tropftrichter, einem Rückflusskühler und einem Überdruckventil, wurden 5 g 10H-Phenothiazin in Aceton gelöst und mit Natriumethanolat versetzt. In die gelbliche Lösung wurde wässrige H₂O₂-Lösung (35%) zugegeben. Anschließend wurden 4 ml Ethanol zugegeben. Das erhaltene, tiefgelbe Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden intensiv bei Raumtemperatur gerührt und daraufhin 24 Stunden im Dunklen gelagert. Das bis zu diesem Zeitpunkt nicht gelöste Natriumethanolat wurde abfiltriert und die gewonnene Mutterlauge bis zur Kristallisation des Produktes in Form von langen, nadelförmigen Kristallen gelagert. Danach wurde das kristalline Rohprodukt abfiltriert und vorsichtig mit kaltem Aceton gewaschen. Es wurde im Hochvakuum getrocknet. Das in der Mutterlauge überschüssige Wasserstoffperoxid wurde vorsichtig in der Gegenwart von MnO₂ zersetzt.

Ausbeute: 4,05 g (75 %)

Habitus: Farblose, längliche Kristalle

Schmelzpunkt [°C]: 127

Zersetzungs-
temperatur [°C]: 189

¹H-NMR: in DMSO - d₆: 7.21 ppm (m, 2H); 7.37 ppm (m, 2H) ; 7.65 ppm (m, 2H) ; 7.92 ppm (m, 2H); 10.93 ppm (s, 1H).

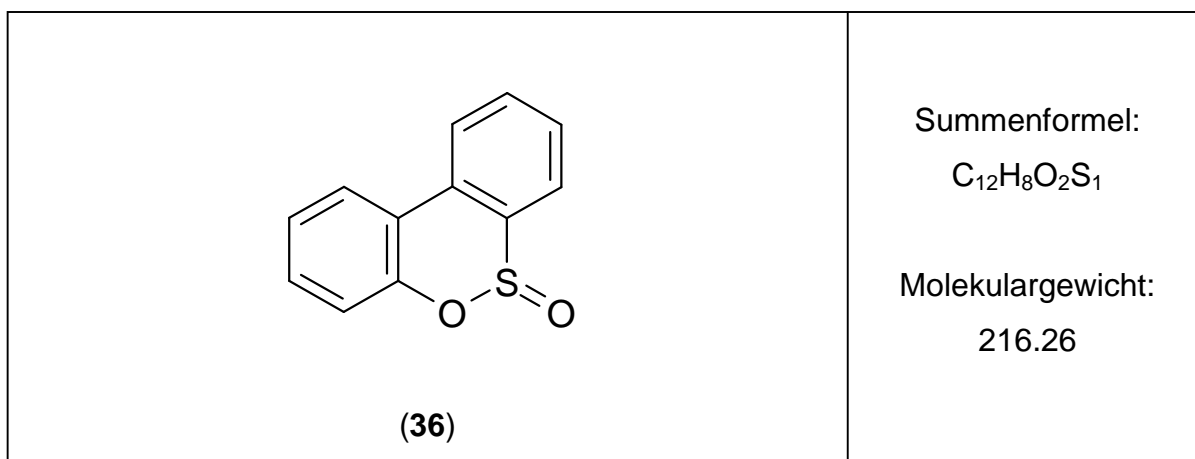
¹³C-NMR: in DMSO – d₆: 116.74 ppm; 116.96 ppm; 120.45 ppm; 120.78 ppm; 121.15 ppm; 121.38 ppm; 122.42 ppm; 131.09 ppm; 132.67 ppm; 133.25 ppm; 136.79 ppm; 138.08 ppm.

MS [m/z]: 68.98; 127.05; 140.05; 154.06; 167.07; 171.02; 197.02; 198.01; 199.04; 213.02; 215.04.

HR-MS:

Bestimmte Masse [u]	RA	Berechnete Masse [u]	Abweichung [mDa]	Summenformel
215.0379	100.00	215.0405	-2.6	¹² C ₁₂ ¹ H ₉ ¹⁴ N ¹⁶ O ³² S
216.0472	2.12	216.0438	3.4	¹² C ₁₂ ¹³ C ¹ H ₉ ¹⁴ N ¹⁶ O ³² S

Röntgenstrukturanalyse siehe Kapitel 6, Abschnitt 6.2.8.

5.3.33 Dibenzo[1,2]oxathiin-6-oxid (**36**)¹⁴⁷

Ansatz:	1.00 g (5.9 mmol)	<i>ortho</i> - Hydroxybiphenyl
	0.47 ml (6.4 mmol)	Thionylchlorid
	0.82 ml (5.9 mmol)	Triethylamin
	1.6 g (12 mmol)	Aluminiumtrichlorid (wasserfrei)

Durchführung: Zu einer Lösung von Thionylchlorid in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan wurde bei 0 °C eine Lösung von *ortho* – Hydroxybiphenyl getropft. Danach wurde das Triethylamin innerhalb von 5 Minuten hinzugegeben (Auftreten eines weißen Schleiers und intensive Schwarzfärbung der Reaktionsmischung). Es wurde 15 Minuten bei 0 °C gerührt und weitere 15 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt. Die erhaltene schwarze Mischung wurde über einen Spritzenfilter in eine Suspension von Aluminiumtrichlorid in 50 ml wasserfreiem Dichlormethan überführt und 1 Stunde bei 0 °C gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Die so erhaltene grüne Lösung wurde mit 50 ml Wasser versetzt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Die flüssige Phase wurde dreimal mit je 20 ml 3 N Salzsäure extrahiert und einmal mit 40 ml Wasser gewaschen. Die erhaltene organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurde ein schwarzes Öl als Rohprodukt erhalten, das säulenchromatographisch (Kieselgel, 60 g, Ethylacetat / *n* – Hexan: 1/1) aufgereinigt wird.

Ausbeute: 0.16 g (13 %)

Habitus: Gelbliches Pulver

R_f – Wert: 0.7 (Ethylacetat / *n* – Hexan: 1/1)

Schmelzpunkt [°C]: 89

Zersetzungs-
temperatur [°C]: 165

¹H-NMR: in DMSO - d₆: 7.41 – 7.47 ppm (tr, 2H); 7.53 – 7.59 ppm (m, 1H); 7.64 – 7.69 ppm (tr, 1H); 7.81 – 7.87 ppm (tr, 1H); 8.00 – 8.03 ppm (d, 1H); 8.24 – 8.32 ppm (m, 2H).

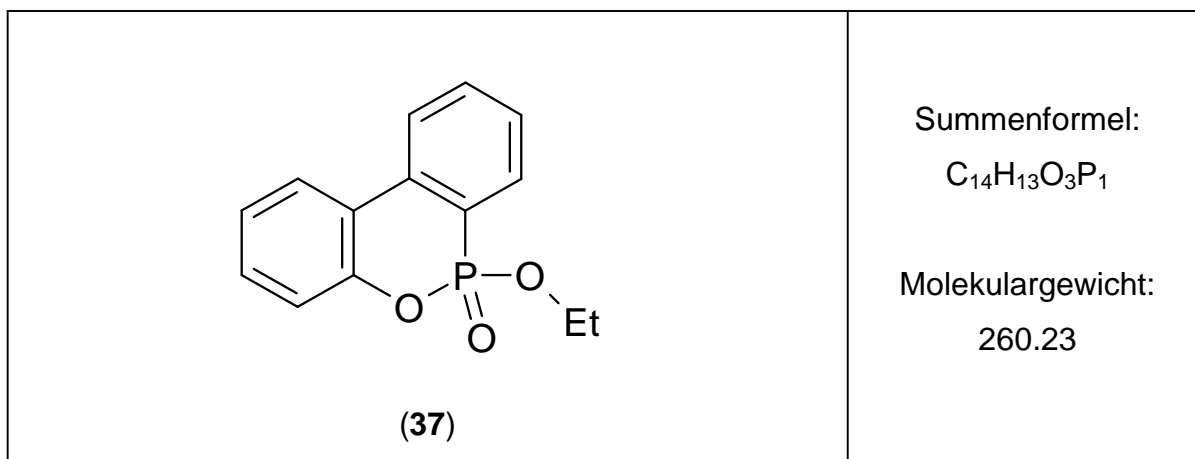
¹³C-NMR: in DMSO - d₆: 120.11 ppm; 120.99 ppm; 124.84 ppm; 125.10 ppm; 125.43 ppm; 125.69 ppm; 126.00 ppm; 128.98 ppm; 131.00 ppm; 133.51 ppm; 136.53 ppm; 144.27 ppm.

MS [m/z]: 79.02; 104.03; 115.06; 136.00; 144.06; 160.06; 168.06; 187.02; 215.02; 216.02; 217.03; 218.03.

HR-MS:

Bestimmte Masse [u]	RA	Berechnete Masse [u]	Abweichung [mDa]	Summenformel
216.0242	100.00	216.0245	- 0.3	¹² C ₁₂ ¹ H ₈ ¹⁶ O ₂ ³² S ₁
217.0322	10.71	217.0279	4.3	¹² C ₁₁ ¹³ C ¹ H ₈ ¹⁶ O ₂ ³² S ₁
218.0298	4.02	218.0312	- 1.4	¹² C ₁₀ ¹³ C ₂ ¹ H ₈ ¹⁶ O ₂ ³² S ₁

Röntgenstrukturanalyse siehe Kapitel 6, Abschnitt 6.2.7.

5.3.34 10-Ethoxy-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (**37**)

Ansatz:	5 g	(0.02 mol)	DOPO-OH
	24 g		Orthoameisensäuretriethylester
	1 g		<i>para</i> – Toluolsulfonsäure*H ₂ O

Durchführung: In einem 50 ml Zweihalskolben, ausgestattet mit einem beheizten Rückflusskühler (85 °C) mit aufgesetzter Destillationsbrücke und einem Innenthermometer, wurden 5 g DOPO-OH mit 14 g Orthoameisensäuretriethylester und 1 g *para* – Toluolsulfonsäure*H₂O vermischt. Man erwärmte über einen Zeitraum von 16 Stunden die Reaktionsmischung sukzessive auf 120 °C Sumpftemperatur, bis keinerlei Ethanol und Ameisensäureethylester aus der Reaktionsmischung destilliert (Bei unvollständiger Umsetzung wurden erneut 10 g Orthoameisensäuretriethylester zugesetzt und weitere 16 Stunden erhitzt). Man erwärmte weitere 2 Stunden auf 130 °C und lies die braun-gelbe Reaktionslösung auf Raumtemperatur abkühlen. Das gelbe Rohprodukt wurde durch Destillation bei vermindertem Druck gereinigt.

Ausbeute: 4.72 g (91 %)

Habitus: Weißer Feststoff

Siedepunkt [°C]: 155 (8 * 10⁻² mbar)

Schmelzpunkt [°C]: 57

Zersetzungs-

temperatur [°C]: 184

¹H-NMR: in CDCl₃: 1.09 ppm (tr, 3H); 4.04 ppm (m, 2H); 7.07 ppm (m, 2H); 7.20 ppm (m, 1H); 7.33 ppm (m, 1H); 7.51 ppm (m, 1H), 7.75 ppm (m, 3H).

¹³C-NMR: in CDCl₃: 16.0 ppm, 62.6 ppm; 119.8 ppm; 120.7 ppm; 122.2 ppm; 123.7 ppm; 124.0 ppm; 125.0 ppm; 127.9 ppm; 128.1 ppm; 129.8 ppm; 133.1 ppm; 136.7 ppm; 149.6 ppm.

³¹P-NMR: in CDCl₃: 11.31 ppm.

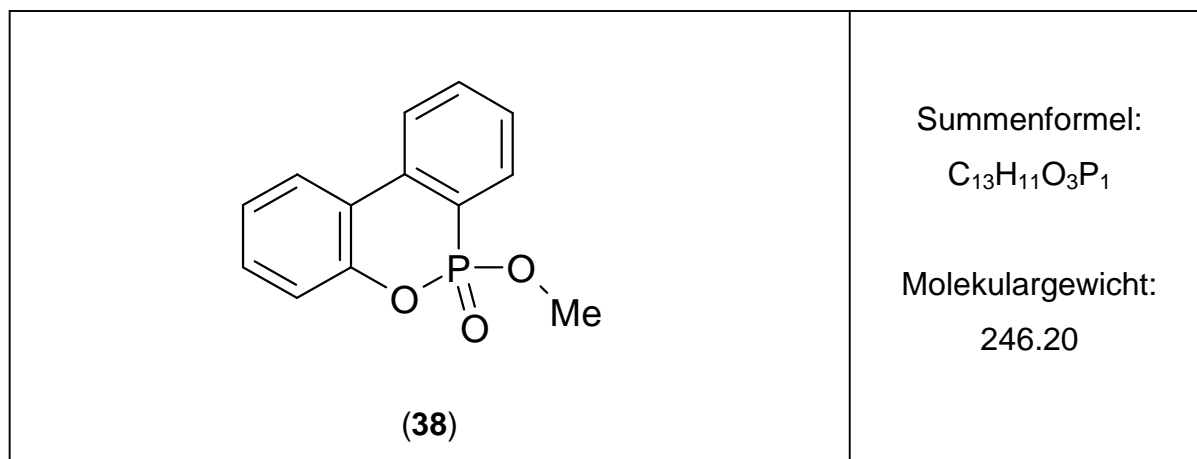
MS [m/z]: 128.07; 139.06; 157.03; 168.06; 186.03; 215.03; 216.04; 232.03; 233.04; 245.04; 260.07; 261.08.

HR-MS:

Bestimmte Masse [u]	RA	Berechnete Masse [u]	Abweichung [mDa]	Summenformel
260.0649	100.00	260.0602	4.7	¹² C ₁₄ ¹ H ₁₁ ¹⁶ O ₃ ³¹ P
261.0753	10.31	261.0636	11.7	¹² C ₁₃ ¹³ C ¹ H ₁₁ ¹⁶ O ₃ ³¹ P

Röntgenstrukturanalyse siehe Kapitel 6, Abschnitt 6.2.13.

5.3.35 10-Methoxy-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (38)



Ansatz:	232 g	(1.00 mol)	DOPO-OH
	251 ml		Orthoameisensäure-trimethylester
	10 g		<i>para</i> – Toluolsulfonsäure*H ₂ O

Durchführung: In einem 1000 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem KPG-Rührer, einem beheiztem Rückflusskühler (70 °C) mit aufgesetzter Destillationsbrücke und einem Innenthermometer, wurden 232 g DOPO-OH mit 151 ml Orthoameisensäure-trimethylester und 10 g *p* – Toluolsulfonsäure*H₂O vermischt. Man erwärmte über einen Zeitraum von 16 Stunden die Reaktionsmischung sukzessive auf 120 °C Sumpftemperatur, bis keinerlei Methanol und Ameisensäuremethylester aus der Reaktionsmischung destillierte (Bei unvollständiger Umsetzung wurden erneut 100 ml Orthoameisensäuretrimethylester zugesetzt und weitere 16 Stunden erhitzt). Man erwärmte weitere 2 Stunden auf 130 °C und lies die braun-gelbe Reaktionslösung auf Raumtemperatur abkühlen. Das gelbe Rohprodukt wurde durch Destillation bei vermindertem Druck gereinigt.

Ausbeute: 229 g (93 %)

Habitus: Weißer Feststoff

Schmelzpunkt [°C]: 34

Siedepunkt [°C]: 147 (1 * 10⁻² mbar)

Zersetzungs-
temperatur [°C]: 194

¹H-NMR_(400 MHz): in CDCl₃: 3.81 ppm (d, 3H); 7.28 ppm (m, 2H); 7.41 ppm (tr, 1H); 7.54 ppm (m, 1H); 7.74 ppm (tr, 1H); 7.96 ppm (m, 3H).

¹³C-NMR: in CDCl₃: 52.8 ppm; 119.9 ppm; 120.0 ppm; 120.8 ppm; 122.6 ppm; 124.6 ppm; 125.1 ppm; 128.1 ppm; 128.2 ppm; 130.4 ppm; 133.4 ppm; 136.9 ppm; 149.8 ppm.

³¹P-NMR: in CDCl₃: 7.05 ppm.

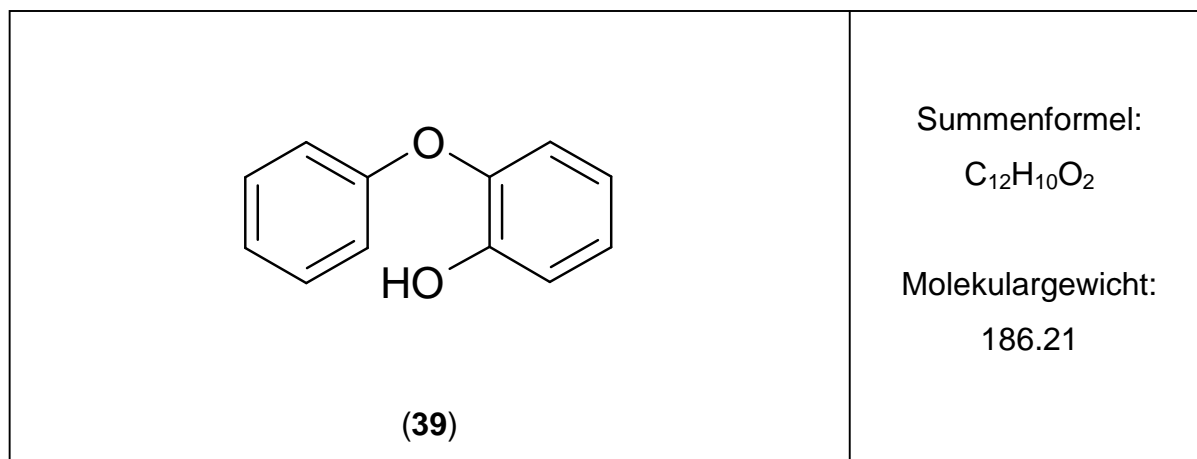
MS [m/z]: 113.04; 123.03; 139.06; 152.07; 168.07; 181.07; 199.03; 215.03; 216.03; 246.04; 247.05.

HR-MS:

Bestimmte Masse [u]	RA	Berechnete Masse [u]	Abweichung [mDa]	Summenformel
246.0415	100.00	246.0446	-3.1	¹² C ₁₃ ¹ H ₁₁ ¹⁶ O ₃ ³¹ P
247.0495	3.39	247.0479	1.6	¹² C ₁₂ ¹³ C ¹ H ₁₁ ¹⁶ O ₃ ³¹ P

Elementaranalyse:

Element:	C	H	N	O
Berechnet [%]	63.42	4.50	-	19.50
Gefunden [%]	63.13	4.74	-	20.14

5.3.36 2-Phenoxyphenol (**39**)¹⁴⁸

Ansatz:	7.92 g (0.04 mol)	2-Phenoxybenzaldehyd (40)
	11.00 g	70%ig <i>m</i> -Chlorperbenzoesäure
	150 ml	Chloroform

Durchführung: In einem 250 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Innenthermometer, einem Rückflusskühler und einem Überdruckventil, wurden 7.92 g 2-Phenoxybenzaldehyd vorgelegt und in 150 ml Chloroform gelöst. Zu dieser klaren, auf 35 °C erwärmten Lösung wurden 11 g *meta*-Chlorperbenzoesäure (70%ig) über einen Zeitraum von 30 min in kleinen Portionen so hinzugegeben, so dass die Innentemperatur 40 °C nicht überschritt. Die erhaltene, gelbe Reaktionslösung wurde weitere 2,5 Stunden bei 35 °C gerührt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktionsmischung mit 100 ml gesättigter NaHSO₃ versetzt. Nach anschließendem, dreimaligem Waschen mit jeweils 100 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung und einmaligem Waschen mit Wasser wurde die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene gelbe Öl wurde in Methanol aufgenommen und, nach Zugabe von 2 ml konzentrierter Salzsäure, über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wurde eingeeengt und der erhaltene weiße Feststoff im Hochvakuum durch Destillation aufgereinigt.

Ausbeute: 7.1 g (96 %)

Habitus: Weißes Pulver

Schmelzpunkt [°C]: 108

Siedepunkt [°C]: 190 (bei 1,2 mbar)

¹H-NMR: in DMSO - d₆: 6.77 – 6.85 ppm (m, 3H); 6.94 – 7.08 ppm (m, 4H); 7.26 – 7.33 ppm (m, 2H); 9.51 ppm (s, 1H).

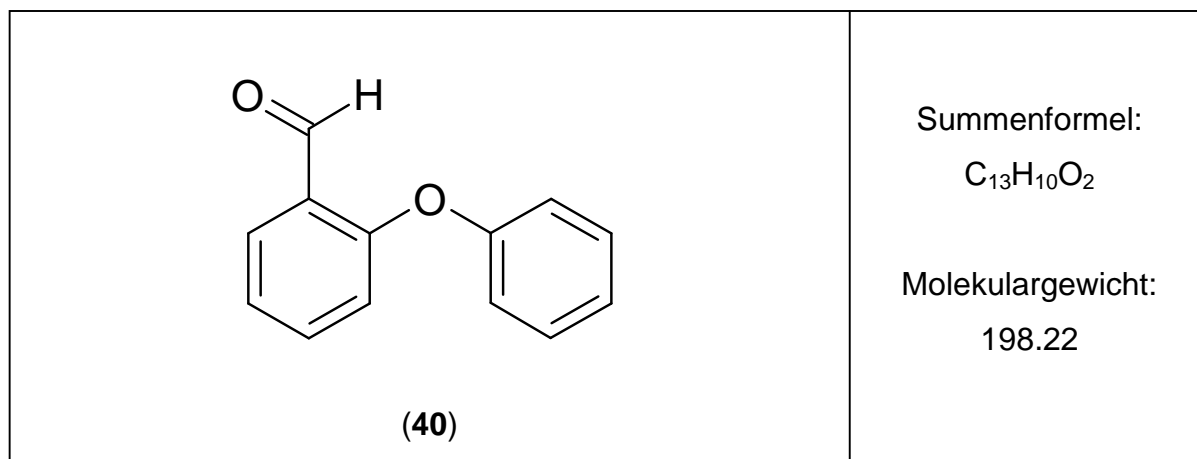
¹³C-NMR: in DMSO - d₆: 116.00 ppm; 117.22 ppm; 119.57 ppm; 121.75 ppm; 121.88 ppm; 125.36 ppm; 129.46 ppm; 142.35 ppm; 149.34 ppm; 157.91 ppm.

MS [m/z]: 77.04; 109.05; 141.08; 169.07; 181.07; 186.07.

HR-MS:

Bestimmte Masse [u]	RA	Berechnete Masse [u]	Abweichung [mDa]	Summenformel
186.0734	100	186.0681	5.3	¹² C ₁₂ ¹ H ₁₀ ¹⁶ O ₂
187.0789	13.18	187.0714	7.5	¹² C ₁₁ ¹³ C ¹ H ₁₀ ¹⁶ O ₂

Röntgenstrukturanalyse siehe Kapitel 6, Abschnitt 6.2.4.

5.3.37 2-Phenoxybenzaldehyd (**40**)¹⁴⁹

Ansatz:	9.40 g	(0.1 mol)	Phenol
	12 g	(0.1 mol)	2-Fluorobenzaldehyd
	20.73 g	(0.11 mol)	Kaliumcarbonat
	120 ml		<i>N,N</i> -Dimethylacetamid (wasserfrei)

Durchführung: Phenol und 2-Fluorobenzaldehyd wurden in wasserfreiem *N,N*-Dimethylacetamid gelöst und mit Kaliumcarbonat versetzt. Die erhaltene Lösung wurde 2,5 Stunden refluxiert (Ölbadtemperatur 171 °C). Hierbei färbte sich die Reaktionsmischung intensiv dunkel. Nach Ablauf der Reaktion wurde die schwarze Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 250 ml Wasser und 150 ml Chloroform versetzt. Es wurde bis zur Phasentrennung konzentrierte Kochsalzlösung portionsweise hinzugegeben. Die wässrige Phase wurde zweimal mit Wasser ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt als schwarzes Öl erhalten. Die Aufreinigung erfolgte durch Destillation im Vakuum.

Ausbeute: 16.5 g (83 %)

Habitus: Gelbliches Öl

Siedepunkt [°C]: 173 (bei 0,3 mbar)

¹H-NMR: in CDCl₃: 6.93 ppm (d, 1H); 7.08 ppm (m, 2H); 7.20 ppm (m, 2H); 7.39 ppm (tr, 2H); 7.51 (m, 1H); 7.94 ppm (dd, 1H); 10.53 ppm (s, 1H).

¹³C-NMR: in CDCl₃: 118.41 ppm; 119.37 ppm; 123.27 ppm; 124.30 ppm; 126.81 ppm; 128.39 ppm; 130.06 ppm; 135.73 ppm; 156.32 ppm; 159.96 ppm; 189.36 ppm.

MS [m/z]: 77.04; 92.03; 105.04; 120.03; 141.07; 169.07; 181.07; 197.06; 198.07; 199.08.

HR-MS:

Bestimmte Masse [u]	RA	Berechnete Masse [u]	Abweichung [mDa]	Summenformel
198.0703	100.00	198.0681	2.2	¹² C ₁₃ ¹ H ₁₀ ¹⁶ O ₂
199.0776	14.18	199.0714	6.2	¹² C ₁₃ ¹³ C ¹ H ₁₀ ¹⁶ O ₂

5.4 Synthesevorschrift für Präpolymere (“Präformulierungsverfahren”)

Das kovalente Einbringen der reaktiven Additive in das Epoxidharz erfolgte in allen Fällen nach einem standartisiertem Vorgehen, das , angelehnt an literaturbekannte Vorgehensweisen, erarbeitet wurde und im Folgenden wiedergegeben wird.¹⁵¹⁻

154

100 g des Epoxidharzmonomeres (DEN438, DGEBA oder TGMDA) werden in einem Rundkolben vorgelegt und auf 100°C erhitzt. Es wird Vakuum angelegt (10⁻²-10⁻³ mbar) um flüchtige Verunreinigungen zu entfernen und das nun dünnflüssige Epoxidharz zu entgasen. Nach 1 Stunde unter Vakuum wird belüftet und das Epoxidharz auf 120°C erhitzt. Es wird mit der Zugabe des Flammschutzmittels begonnen, wobei die benötigte Menge in Abhängigkeit des gewünschten Phosphorgehaltes mit Hilfe von Gleichung 5.1 berechnet wird.

$$m(\text{FSM}) = \frac{m(\text{Harz}) * \%P}{\frac{30.97 \text{ g/mol} * n}{M(\text{FSM})} - \%P}$$

mit:	m(FSM)	Masse des Flammschutzmittels
	m (Harz)	Masse des vorgelegten Harzes
	%P	erwünschter Phosphorgehalt in der Formulierung, dividiert durch 100 (1% = 0.01)
	n	Anzahl der Phosphoratome im Additiv
	M(FSM)	Molekulargewicht des FSM

Gleichung 5.1 Berechnungsformel für die Flammschutzmittelmenge, die in der Formulierung benötigt wird, um einen angestrebten Phosphorgehalt zu erreichen

Die Zugabe erfolgt inkrementweise, so dass sich kein Bodensatz bildet und sich das Flammschutzmittel langsam lösen kann. Mit steigendem Gehalt an Flammschutzmittel steigt die Viskosität der Mischung, so dass eine Erhöhung der Temperatur auf 140-160°C zum Erhalt der Rührbarkeit in einigen Fällen nötig ist. Danach erfolgt die Zugabe von 0.01% des lewis-basischen Katalysators (z.B. Triethanolamin). Es wird 2 Stunden bei 140-160°C gerührt und die erhaltenen Präpolymere heiß abgefüllt. Die Produkte erstarren beim Abkühlen und werden als sog. „Festharze“ gelagert.

5.5 Formulierung und Polymerisation von Epoxidharzen und Präpolymeren

Im Folgenden sollen die Vorgehensweisen zur Anfertigung von Polymerproben aus einerseits Epoxidharzmonomeren, bzw. Präpolymeren, und andererseits einem Härter beschrieben werden. Die Präparation ist hierbei härterspezifisch. Ist das Flammschutzmittel bereits reaktiv eingebracht, kann mit der Zugabe des Härters begonnen werden. Soll ein unreaktives Additiv hinzugemischt werden, erfolgt dessen Zugabe parallel mit der Härterformulierung.

5.5.1 Härtung mit Dicyandiamid (DICY)/Fenuron

Als Härter wurde mikronisiertes Dyhard 100S (Dicyandiamid, DICY) der Firma Degussa AG verwendet. Als Beschleuniger kam Fenuron (Dyhard UR 300, Degussa AG) zum Einsatz. Das Formulierungsverhältnis von Epoxidharzmasse zu Härter zu

Beschleuniger betrug 100 / 6 / 2. Homogenisiert wurden die Formulierungen mit Hilfe eines SpeedMixers DAC 150 FVZ der Firma Hauschild_{Engineering} (1 Minute bei 3000 Umdrehungen pro Minute). Bei der Verwendung von Festharzen wurden diese im Vorfeld aufgeschmolzen und verflüssigt. Anschließend wurden die Formulierungen in Aluminiumschalen der Länge 7 cm und Breite 3 cm heiß abgefüllt und in einem Umluftofen der Firma Heraeus ausgehärtet. Das hierbei angewendete Temperaturprofil war: 1 Stunde bei 120°C, 1 Stunde bei 130°C und 2 Stunden bei 190°C. Die erhaltenen Kunststoffplatten wurden über einen Zeitraum von 8 Stunden langsam auf Raumtemperatur gekühlt, den Schalen entnommen und mit Hilfe einer Bandsäge mit Metallschneideblatt in die erforderliche Form gebracht.

5.5.2 Härtung mit Di(*para*-aminodiphenyl)methan (DDM)

DDM wurde im Verhältnis von Epoxidharzgruppe zu Aminofunktion von 2 zu 1 zugesetzt. Die Epoxidharzmasse wurde bei 50-70°C aufgeschmolzen und mit dem Härter homogenisiert. Die Härtung erfolgte in den unter 5.5.1 beschriebenen Formen mit folgendem Temperaturprogramm im Umluftofen: 1 Stunde bei 120°C, 1 Stunde bei 140°C und 2 Stunden bei 190°C. Die erhaltenen Kunststoffplatten wurden innerhalb von 8 Stunden auf Raumtemperatur gekühlt, den Schalen entnommen und mit Hilfe einer Bandsäge mit Metallschneideblatt in die erforderliche Form gebracht.

5.5.3 Härtung mit Bis(*p*-aminocyclohexyl)methan (PACM)

PACM wurde im Verhältnis von Epoxidharzgruppe zu Aminofunktion von 2 zu 1 zugesetzt. Die Epoxidharzmasse wurde bei 50-70°C verflüssigt und mit dem flüssigen Härter vermischt. Die Härtung erfolgte in den unter 5.5.1 beschriebenen Formen mit folgendem Temperaturprogramm im Umluftofen: 2.5 Stunden bei 90°C, 1 Stunde bei 160°C und 2 Stunden bei 190°C. Die erhaltenen Kunststoffplatten wurden im Verlauf von 8 Stunden auf Raumtemperatur gekühlt, den Schalen entnommen und mit Hilfe einer Bandsäge mit Metallschneideblatt in die erforderliche Form gebracht.

5.5.4 Härtung mit Diethyltolueldiamin (DETDA 80)

DETDA 80 wurde im Verhältnis von Epoxidharzgruppe zu Aminofunktion von 2 zu 1 zugesetzt. Die Epoxidharzmasse wurde bei 50-70°C verflüssigt und mit dem Härter so lange verrührt, bis eine homogene Mischung erhalten wurde. Die Härtung erfolgte in den unter 5.5.1 beschriebenen Formen mit folgendem Temperaturprogramm im Umluftofen: 1 Stunde bei 120°C, 1 Stunde bei 140°C und 2 Stunden bei 190°C. Die erhaltenen Kunststoffplatten wurden innerhalb 8 Stunden auf Raumtemperatur gekühlt, den Schalen entnommen und mit Hilfe einer Bandsäge mit Metallschneideblatt in die erforderliche Form gebracht.

5.5.5 Härtung mit Di(*para*-aminodiphenyl)sulfon (DDS)

DDS wurde im Verhältnis von Epoxidharzgruppe zu Aminofunktion von 2 zu 1 zugesetzt. Die Epoxidharzmasse wurde bei 50-70°C verflüssigt und mit dem Härter so lange verrührt, bis eine homogene Mischung erhalten wurde. Die Härtung erfolgte in den unter 5.5.1 beschriebenen Formen mit folgendem Temperaturprogramm im Umluftofen: 2 Stunden bei 140°C und 2 Stunden bei 190°C. Die erhaltenen Kunststoffplatten wurden innerhalb von 8 Stunden langsam auf Raumtemperatur gekühlt, den Schalen entnommen und mit Hilfe einer Bandsäge mit Metallschneideblatt in die erforderliche Form gebracht.

6 Kristallographische Daten

6.1 Röntgenstrukturdaten

Die Röntgenstruktur von DOPO wurde von Dr. Olaf Walter bereitgestellt. Die entsprechenden Standardabweichungen der Messungen werden in Klammern angegeben.

6.2 Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse

6.2.1 2,8-Dimethyl-phenoxaphosphin-10-oxid * HCl (DPPO*HCl)*(1*HCl)

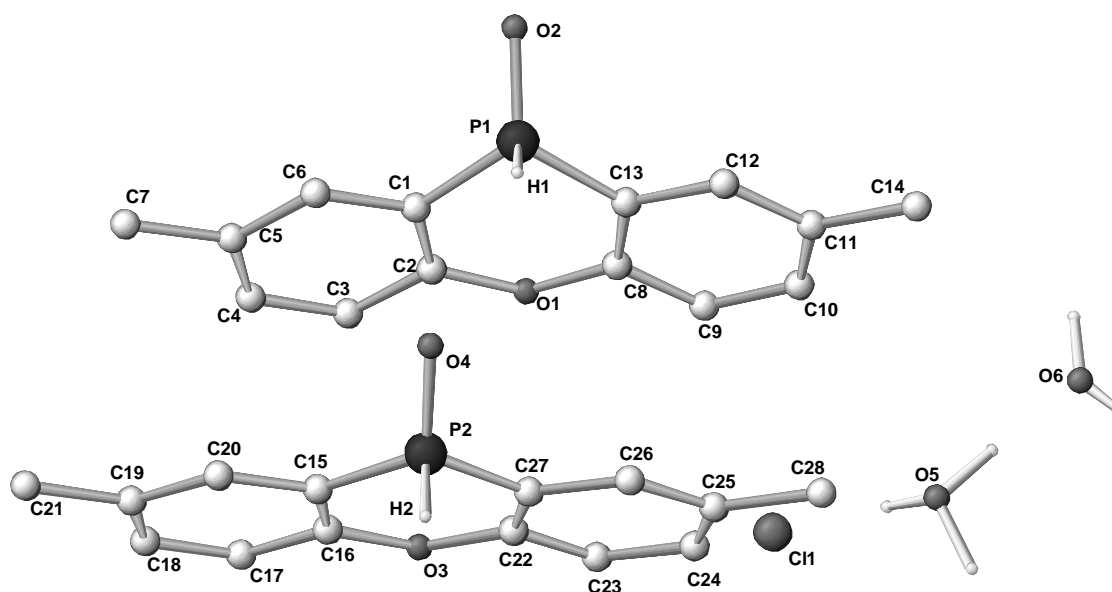


Tabelle 6.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2,8-Dimethylphenoxaphosphin-10-oxid * HCl (DPPO*HCl)

Name	2,8-Dimethylphenoxaphosphin-10-oxid * HCl (DPPO*HCl)
Summenformel	$(C_{14}H_{13}O_2P_1) * 2 * 2 H_2O * HCl$
Formelmasse	560.92
Kristallgröße	0.55 x 0.35 x 0.4 mm ³
Kristallsystem	monoklin

Raumgruppe	P2(1)/n (No. 14)
Gitterkonstanten	a = 14.3216(13) Å b = 11.6081(10) Å c = 16.9976(15) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 93.2520(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2821.2(4) x 10 ⁶ pm ³
Z	Z = 4
Dichte (berechnet)	1.321 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD-Diffraktometer
Wellenlänge	MoK _{α} , Graphit- Monochromator
Temperatur	200 K
θ -Range	1.81° ≤ θ ≤ 28.29°
Scan	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.45^\circ$
Indexbereiche	-19 ≤ h ≤ 18, -15 ≤ k ≤ 15, -22 ≤ l ≤ 22
Anzahl der gemessenen Reflexe	32023
unabhängigen Reflexe	6862 [R(int) = 0.0315]
beobachteten Reflexe	5119
Anzahl der verfeinerten Parameter	372
Restelektronendichte	0.402 x 10 ⁻⁶ e/pm ³
Korrekturen	Lorentz und Polarisation, Absorptionskorrekturen (SADABS) ¹⁵⁴
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	full matrix least square on F ²
Programme und Gewichtungen	SHELX-97, xpm ¹⁵⁵ , winray ¹⁵⁶
Indizes R	R ₁ = 0.0385 (I > 2 σ) wR ₂ = 0.1120 (all data on F ²)

6.2.2 5,10-Dihydro-phenophosphazin-10-oxid (DPPA) (4)

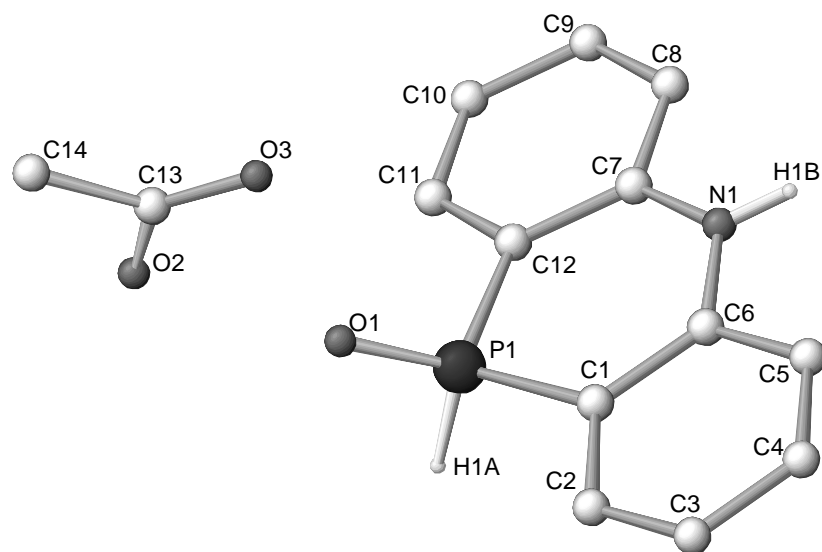


Tabelle 6.2 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 5,10-Dihydro-phenophosphazin-10-oxid (DPPA)

Name	5,10-Dihydro-phenophosphazin-10-oxid (DPPA)
Summenformel	$(C_{12}H_{10}O_1P_1N_1) \cdot 1 CH_3CO_2H$
Formelmasse	275.23
Kristallgröße	0.45 x 0.25 x 0.25 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n (No. 14)
Gitterkonstanten	$a = 7.3076(8) \text{ \AA}$ $b = 8.8953(9) \text{ \AA}$ $c = 20.098(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 95.0790(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1301.3(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Z	Z = 4
Dichte (berechnet)	1.405 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD-Diffraktometer
Wellenlänge	MoK α , Graphit- Monochromator
Temperatur	200 K

θ -Range	$2.03^\circ \leq \theta \leq 28.29^\circ$
Scan	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.45^\circ$
Indexbereiche	$-9 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 11, -26 \leq l \leq 26$
Anzahl der gemessenen Reflexe	14849
unabhängigen Reflexe	3189 [R(int) = 0.0199]
beobachteten Reflexe	2770
Anzahl der verfeinerten Parameter	191
Restelektronendichte	$0.352 \times 10^{-6} \text{ e/pm}^3$
Korrekturen	Lorentz und Polarisation, Absorptionskorrekturen (SADABS)
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	full matrix least square on F^2
Programme und Gewichtungen	SHELX-97, xpma, winray
Indizes R	$R_1 = 0.0372$ ($I > 2\sigma$) $wR_2 = 0.1078$ (all data on F^2)
CCDC-Nr.	631808

6.2.3 2,8-Dimethyl-phenoxaphosphin-10-oxid (DPPO) (1)

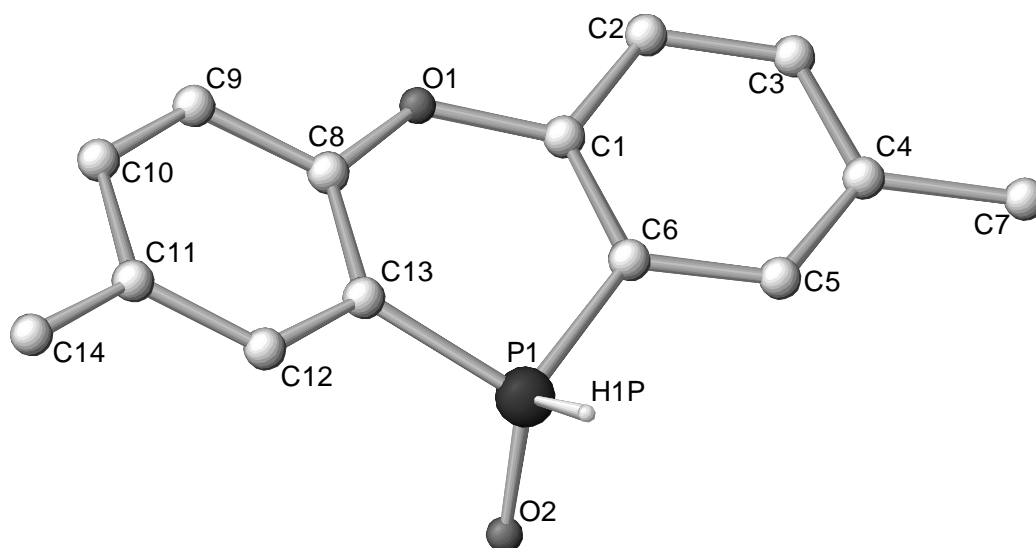


Tabelle 6.3 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2,8-Dimethylphenoxaphosphin-10-oxid (DPPO)

Name	2,8-Dimethyl-phenoxaphosphin-10-oxid (DPPO)
Summenformel	$C_{14}H_{13}O_2P_1$
Formelmasse	244.21
Kristallgröße	0.4 x 0.4 x 0.25 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1) (No. 4)
Gitterkonstanten	$a = 4.2851(4) \text{ \AA}$ $b = 10.2437(11) \text{ \AA}$ $c = 13.4744(14) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 96.9810(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$587.08(10) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Z	Z = 2
Dichte (berechnet)	1.382 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD-Diffraktometer
Wellenlänge	MoK α , Graphit- Monochromator
Temperatur	200 K
θ -Range	$2.50^\circ \leq \theta \leq 28.27^\circ$
Scan	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.45^\circ$
Indexbereiche	$-5 \leq h \leq 5, -13 \leq k \leq 13, -17 \leq l \leq 15$
Anzahl der gemessenen Reflexe	6044
unabhängigen Reflexe	2798 [R(int) = 0.0225]
beobachteten Reflexe	2526
Anzahl der verfeinerten Parameter	159
Restelektronendichte	$0.197 \times 10^{-6} \text{ e/pm}^3$
Korrekturen	Lorentz und Polarisation, Absorptionskorrekturen (SADABS)
Strukturlösung	Direkte Methoden

Strukturverfeinerung	full matrix least square on F ²
Programme und Gewichtungen	SHELX-97, xpma, winray
Indizes R	R ₁ = 0.0377 (I > 2σ)
	wR2 = 0.0955 (all data on F ²)
CCDC-Nr.	617871

6.2.4 2-Phenoxyphenol (**39**)

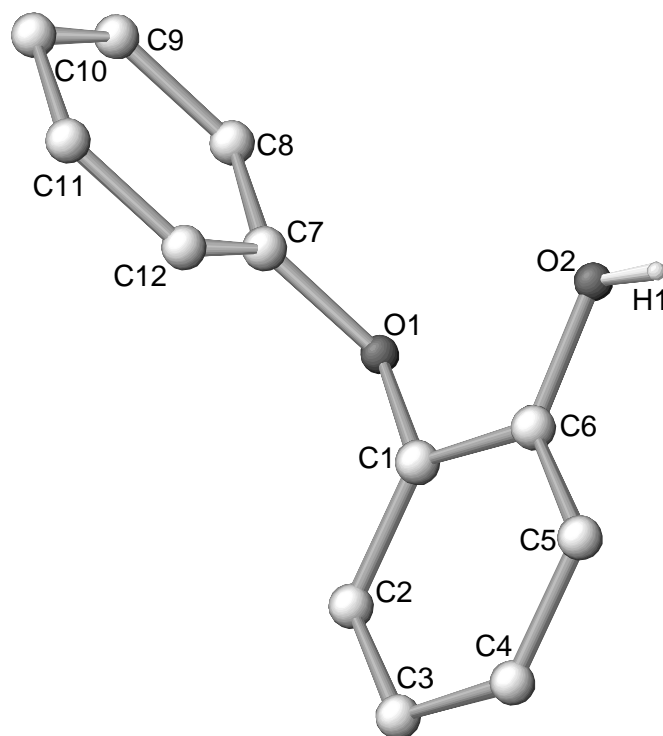


Tabelle 6.4 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2-Phenoxyphenol

Name	2-Phenoxyphenol
Summenformel	C ₁₂ H ₁₀ O ₂
Formelmasse	186.20
Kristallgröße	0.3 x 0.2 x 0.03 mm ³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1) (No. 19)
Gitterkonstanten	a = 5.5526(12) Å

	$b = 7.7089(17) \text{ \AA}$
	$c = 21.836(5) \text{ \AA}$
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 90^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$934.7(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Z	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	1.323 g/cm^3
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD-Diffraktometer
Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$, Graphit- Monochromator
Temperatur	200 K
θ -Range	$1.87^\circ \leq \theta \leq 28.32^\circ$
Scan	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.45^\circ$
Indexbereiche	$-7 \leq h \leq 7, -10 \leq k \leq 10, -28 \leq l \leq 27$
Anzahl der gemessenen Reflexe	8647
unabhängigen Reflexe	2286 [$R(\text{int}) = 0.1522$]
beobachteten Reflexe	1462
Anzahl der verfeinerten Parameter	134
Restelektronendichte	$0.170 \times 10^{-6} \text{ e/pm}^3$
Korrekturen	Lorentz und Polarisation, Absorptionskorrekturen (SADABS)
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	full matrix least square on F^2
Programme und Gewichtungen	SHELX-97, xpma, winray
Indizes R	$R_1 = 0.0553$ ($I > 2\sigma$)
	$wR2 = 0.1192$ (all data on F^2)

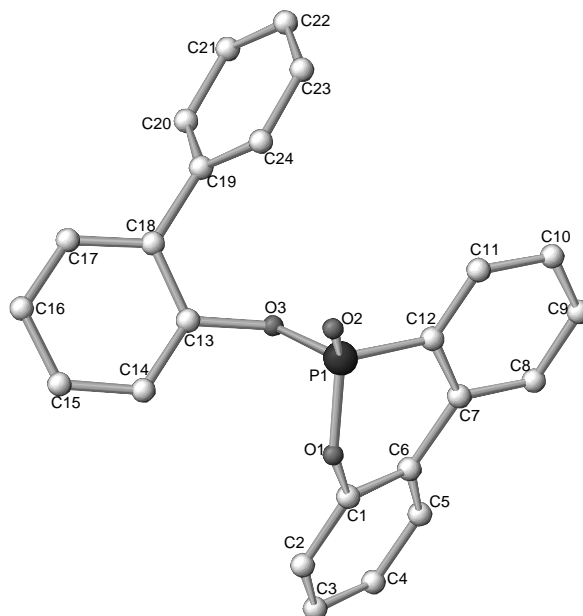
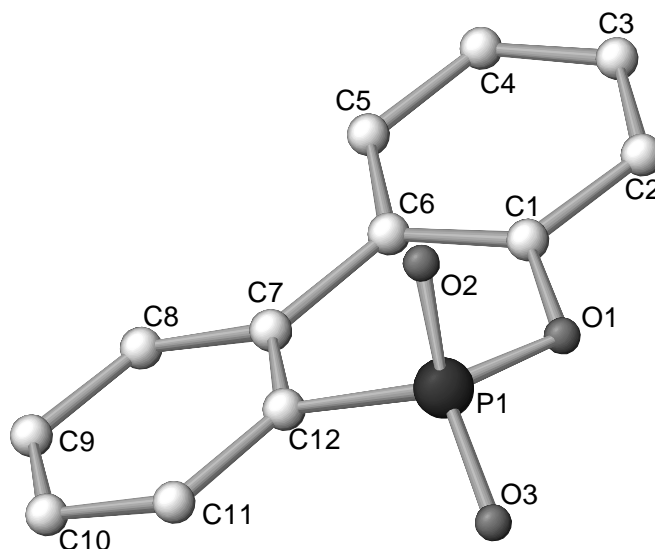
6.2.5 10-(biphenyl-2-yloxy)-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (**26**)


Tabelle 6.5 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 10-(biphenyl-2-yloxy)-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid

Name	10-(biphenyl-2-yloxy)-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid
Summenformel	$C_{24}H_{17}O_3P_1$
Formelmasse	384.35
Kristallgröße	0.25 x 0.35 x 0.05 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n (no. 14)
Gitterkonstanten	$a = 11.9707(12) \text{ \AA}$ $b = 10.7242(10) \text{ \AA}$ $c = 14.7426(14) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 98.050(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1873.9(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Z	Z = 4
Dichte (berechnet)	1.362 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD-Diffraktometer

Wellenlänge	MoK α , Graphit- Monochromator
Temperatur	200 K
θ -Range	$2.06^\circ \leq \theta \leq 28.32^\circ$
Scan	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.45^\circ$
Indexbereiche	$-15 \leq h \leq 15, -14 \leq k \leq 13, -19 \leq l \leq 19$
Anzahl der gemessenen Reflexe	22130
unabhängigen Reflexe	4592 [R(int) = 0.1367]
beobachteten Reflexe	2520
Anzahl der verfeinerten Parameter	255
Restelektronendichte	$0.262 \times 10^{-6} \text{ e/pm}^3$
Korrekturen	Lorentz und Polarisation, Absorptionskorrekturen (SADABS)
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	full matrix least square on F ²
Programme und Gewichtungen	SHELX-97, xpma, winray
Indizes R	R ₁ = 0.0645 (I > 2 σ) wR ₂ = 0.1478 (all data on F ²)

6.2.6 10-Oxo-10H-9-oxa-10 λ^5 -phospha-phenanthren-10-ol (DOPO-OH) (**27**)

 Tabelle 6.6 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 10-Oxo-10H-9-oxa-10 λ^5 -phospha-phenanthren-10-ol (DOPO-OH)

Name	10-Oxo-10H-9-oxa-10 λ^5 -phospha-phenanthren-10-ol (DOPO-OH)
Summenformel	C ₁₂ H ₉ O ₃ P ₁
Formelmasse	231.15
Kristallgröße	0.3 x 0.4 x 0.2 mm ³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pca2(1) (no. 29)
Gitterkonstanten	a = 15.3536(15) Å b = 4.7577(4) Å c = 13.6328(13) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	995.85(16) x 10 ⁶ pm ³
Z	Z = 4
Dichte (berechnet)	1.542 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD-Diffraktometer
Wellenlänge	MoK α , Graphit- Monochromator

Temperatur	200 K
θ -Range	$2.65^\circ \leq \theta \leq 28.28^\circ$
Scan	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.45^\circ$
Indexbereiche	$-20 \leq h \leq 20, -6 \leq k \leq 6, -17 \leq l \leq 16$
Anzahl der gemessenen Reflexe	8726
unabhängigen Reflexe	2195 [R(int) = 0.1064]
beobachteten Reflexe	1777
Anzahl der verfeinerten Parameter	146
Restelektronendichte	$0.307 \times 10^{-6} \text{ e/pm}^3$
Korrekturen	Lorentz und Polarisation, Absorptionskorrekturen (SADABS)
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	full matrix least square on F^2
Programme und Gewichtungen	SHELX-97, xpma, winray
Indizes R	$R_1 = 0.0466$ ($I > 2\sigma$) $wR2 = 0.1006$ (all data on F^2)

6.2.7 Dibenzo[1,2]oxathiin-6-oxid (**36**)

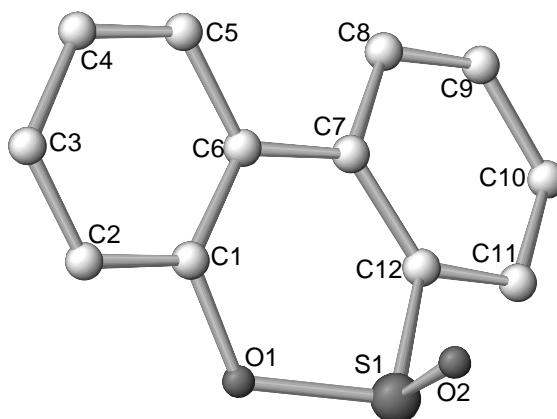


Tabelle 6.7 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Dibenzo[1,2]oxathiin-6-oxid

Name	Dibenzo[1,2]oxathiin-6-oxid
Summenformel	$C_{12}H_8O_2S_1$
Formelmasse	216.24
Kristallgröße	0.30 x 0.30 x 0.15 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c (no. 14)
Gitterkonstanten	$a = 6.8559(7) \text{ \AA}$ $b = 19.0393(18) \text{ \AA}$ $c = 7.9682(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 112.6330(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$960.00(16) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Z	Z = 4
Dichte (berechnet)	1.496 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD-Diffraktometer
Wellenlänge	MoK _α , Graphit- Monochromator
Temperatur	200 K
θ-Range	$2.14^\circ \leq \theta \leq 28.29^\circ$
Scan	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.45^\circ$
Indexbereiche	$-9 \leq h \leq 9, -25 \leq k \leq 25, -10 \leq l \leq 10$
Anzahl der gemessenen Reflexe	10922
unabhängigen Reflexe	2350 [R(int) = 0.0410]
beobachteten Reflexe	1945
Anzahl der verfeinerten Parameter	137
Restelektronendichte	$1.406 \times 10^{-6} \text{ e/pm}^3$
Korrekturen	Lorentz und Polarisation, Absorptionskorrekturen (SADABS)
Strukturlösung	Direkte Methoden

Strukturverfeinerung	full matrix least square on F^2
Programme und Gewichtungen	SHELX-97, xpma, winray
Indizes R	$R_1 = 0.0526$ ($I > 2\sigma$)
	$wR2 = 0.1506$ (all data on F^2)

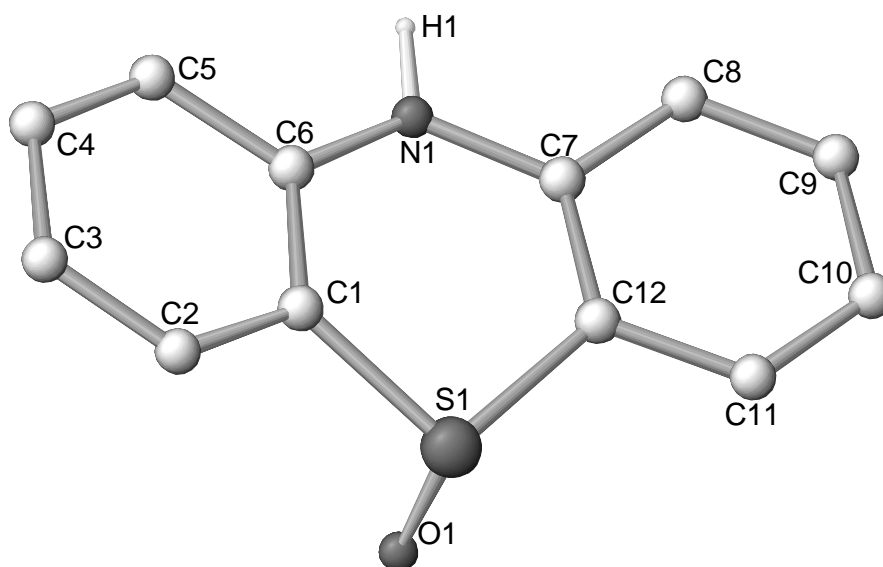
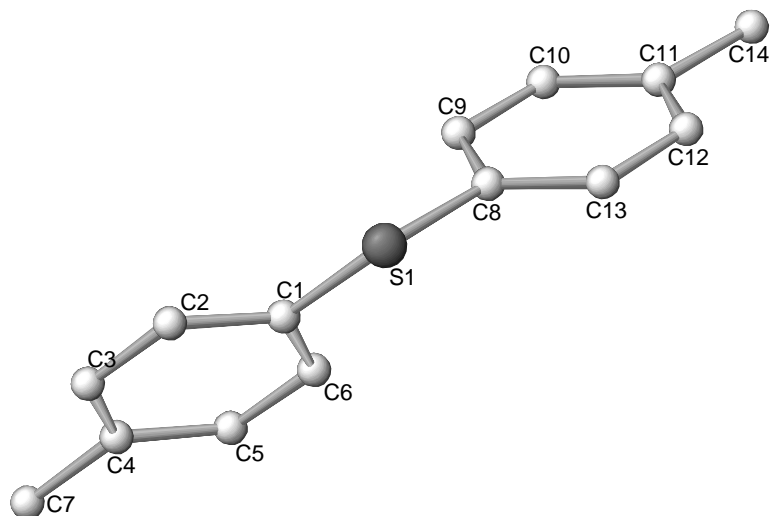
 6.2.8 10H-Phenothiazin-5-oxid (**35**)


Tabelle 6.8 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 10H-Phenothiazin-5-oxid

Name	10H-Phenothiazin-5-oxid
Summenformel	$C_{12}H_9O_1N_1S_1$
Formelmasse	215.26
Kristallgröße	$0.4 \times 0.4 \times 0.4 \text{ mm}^3$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2(1)/n$ (No. 14)
Gitterkonstanten	$a = 6.4136(5) \text{ \AA}$ $b = 7.7202(7) \text{ \AA}$ $c = 20.0839(17) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$

	$\beta = 93.3190(10)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$992.77(15) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Z	Z = 4
Dichte (berechnet)	1.440 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD-Diffraktometer
Wellenlänge	MoK α , Graphit- Monochromator
Temperatur	200 K
θ -Range	$2.03^\circ \leq \theta \leq 28.31^\circ$
Scan	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.45^\circ$
Indexbereiche	$-8 \leq h \leq 8, -10 \leq k \leq 10, -26 \leq l \leq 26$
Anzahl der	
gemessenen Reflexe	11490
unabhängigen Reflexe	2429 [R(int) = 0.0519]
beobachteten Reflexe	2143
Anzahl der verfeinerten	
Parameter	141
Restelektronendichte	$0.339 \times 10^{-6} \text{ e/pm}^3$
Korrekturen	Lorentz und Polarisation, Absorptionskorrekturen (SADABS)
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	full matrix least square on F ²
Programme und	
Gewichtungen	SHELX-97, xpma, winray
Indizes R	$R_1 = 0.0367$ ($I > 2\sigma$)
	wR2 = 0.0935 (all data on F ²)

6.2.9 Di-*para*-Tolylsulfid (5)

 Tabelle 6.9 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Di-*para*-Tolylsulfid

Name	Di- <i>para</i> -Tolylsulfid
Summenformel	C ₁₄ H ₁₄ S ₁
Formelmasse	214.31
Kristallgröße	1.2 x 0.6 x 0.3 mm ³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1) (No. 19)
Gitterkonstanten	a = 5.8040(8) Å b = 7.8630(11) Å c = 25.081(3) Å α = 90° β = 90° γ = 90°
Volumen	1144.6(3) x 10 ⁶ pm ³
Z	Z = 4
Dichte (berechnet)	1.244 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD-Diffraktometer
Wellenlänge	MoK _α , Graphit- Monochromator
Temperatur	200 K
θ-Range	1.62° ≤ θ ≤ 28.28°

Scan	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.45^\circ$
Indexbereiche	$-7 \leq h \leq 7, -10 \leq k \leq 10, -32 \leq l \leq 32$
Anzahl der gemessenen Reflexe	13176
unabhängigen Reflexe	2778 [R(int) = 0.0885]
beobachteten Reflexe	2682
Anzahl der verfeinerten Parameter	141
Restelektronendichte	$0.233 \times 10^{-6} \text{ e/pm}^3$
Korrekturen	Lorentz und Polarisation, Absorptionskorrekturen (SADABS)
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	full matrix least square on F^2
Programme und Gewichtungen	SHELX-97, xpma, winray
Indizes R	$R_1 = 0.0378$ ($I > 2\sigma$) $wR_2 = 0.0868$ (all data on F^2)

6.2.10 10-(phenoxy)-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (**25**)

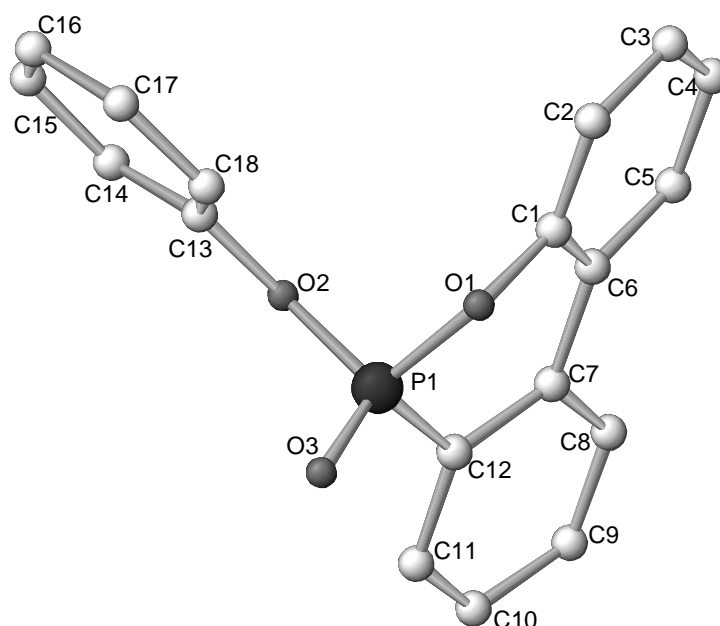


Tabelle 6.10 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 10-(phenoxy)-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid

Name	10-(phenoxy)-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid
Summenformel	$C_{18}H_{13}O_3P_1$
Formelmasse	308.25
Kristallgröße	0.4 x 0.4 x 0.25 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c (No. 14)
Gitterkonstanten	a = 10.5544(15) Å b = 10.1374(15) Å c = 14.409(2) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 108.914(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1458.5(4) x 10 ⁶ pm ³
Z	Z = 4
Dichte (berechnet)	1.244 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD-Diffraktometer
Wellenlänge	MoK α , Graphit- Monochromator
Temperatur	200 K
θ -Range	2.04 ° ≤ θ ≤ 28.28 °
Scan	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.45^\circ$
Indexbereiche	-14 ≤ h ≤ 14, -13 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 18
Anzahl der gemessenen Reflexe	17119
unabhängigen Reflexe	3545 [R(int) = 0.0978]
beobachteten Reflexe	2169
Anzahl der verfeinerten Parameter	202
Restelektronendichte	0.798 x 10 ⁻⁶ e/pm ³
Korrekturen	Lorentz und Polarisation, Absorptionskorrekturen (SADABS)

Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	full matrix least square on F ²
Programme und Gewichtungen	SHELX-97, xpsa, winray
Indizes R	R ₁ = 0.0641 (I > 2σ)
	wR2 = 0.1866 (all data on F ²)

6.2.11 (10-Oxo-10H-9-oxa-10λ⁵-phospha-phenanthren-10-yl)-propylamin (DOPAMOX) (**31**)

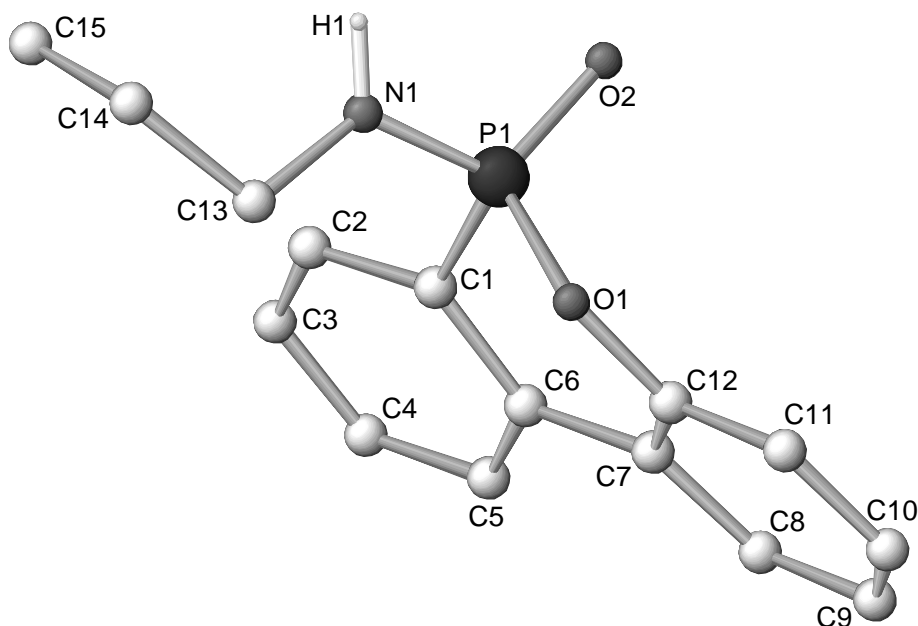


Tabelle 6.11 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für (10-Oxo-10H-9-oxa-10λ⁵-phospha-phenanthren-10-yl)-propyl-amin (DOPAMOX)

Name	(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ ⁵ -phospha-phenanthren-10-yl)-propyl-amin (DOPAMOX)
Summenformel	C ₁₅ H ₁₆ N ₁ O ₂ P ₁
Formelmasse	273.26
Kristallgröße	0.6 x 0.7 x 0.6 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 (No. 2)

Gitterkonstanten	$a = 8.6101(9) \text{ \AA}$ $b = 9.3768(10) \text{ \AA}$ $c = 10.1016(11) \text{ \AA}$ $\alpha = 115.1390(10)^\circ$ $\beta = 95.7120(10)^\circ$ $\gamma = 109.2340(10)^\circ$
Volumen	$669.17(12) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Z	$Z = 2$
Dichte (berechnet)	1.356 g/cm^3
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD-Diffraktometer
Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$, Graphit- Monochromator
Temperatur	200 K
θ -Range	$2.32^\circ \leq \theta \leq 28.28^\circ$
Scan	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.45^\circ$
Indexbereiche	$-11 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 13$
Anzahl der gemessenen Reflexe	7860
unabhängigen Reflexe	3165 [R(int) = 0.0225]
beobachteten Reflexe	2916
Anzahl der verfeinerten Parameter	180
Restelektronendichte	$0.341 \times 10^{-6} \text{ e/pm}^3$
Korrekturen	Lorentz und Polarisation, Absorptionskorrekturen (SADABS)
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	full matrix least square on F^2
Programme und Gewichtungen	SHELX-97, xpma, winray
Indizes R	$R_1 = 0.0355 \text{ (I} > 2\sigma)$ $wR2 = 0.1034 \text{ (all data on } F^2)$

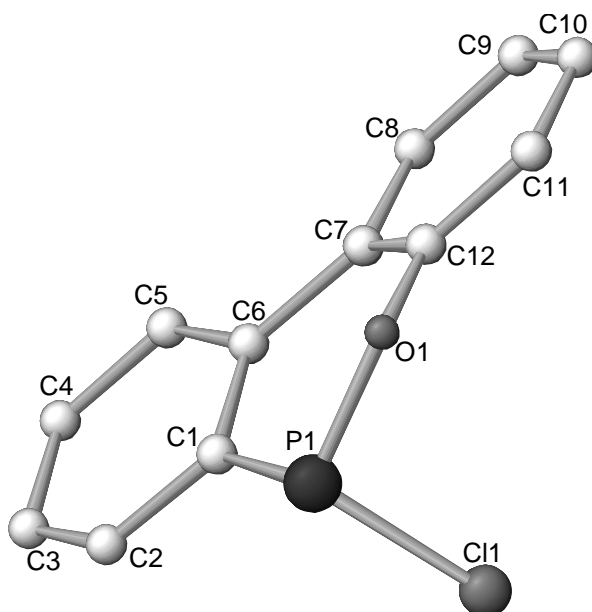
6.2.12 10-Chloro-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (DOPO-Cl) (**30**)


Tabelle 6.12 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 10-Chloro-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (DOPO-Cl)

Name	10-Chloro-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (DOPO-Cl)
Summenformel	$C_{12}H_8Cl_1O_1P_1$
Formelmasse	234.60
Kristallgröße	0.3 x 0.3 x 0.25 mm ³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1) (No. 19)
Gitterkonstanten	a = 5.4894(6) Å b = 13.1578(14) Å c = 14.7328(15) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1064.1(2) x 10 ⁶ pm ³
Z	Z = 4
Dichte (berechnet)	1.464 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD-Diffraktometer

Wellenlänge	MoK α , Graphit- Monochromator
Temperatur	200 K
θ -Range	$2.08^\circ \leq \theta \leq 28.28^\circ$
Scan	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.45^\circ$
Indexbereiche	$-7 \leq h \leq 7, -17 \leq k \leq 17, -19 \leq l \leq 19$
Anzahl der gemessenen Reflexe	12934
unabhängigen Reflexe	2624 [R(int) = 0.0561]
beobachteten Reflexe	1825
Anzahl der verfeinerten Parameter	137
Restelektronendichte	$0.374 \times 10^{-6} \text{ e/pm}^3$
Korrekturen	Lorentz und Polarisation, Absorptionskorrekturen (SADABS)
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	full matrix least square on F ²
Programme und Gewichtungen	SHELX-97, xpma, winray
Indizes R	R ₁ = 0.0388 (I > 2 σ) wR ₂ = 0.0960 (all data on F ²)

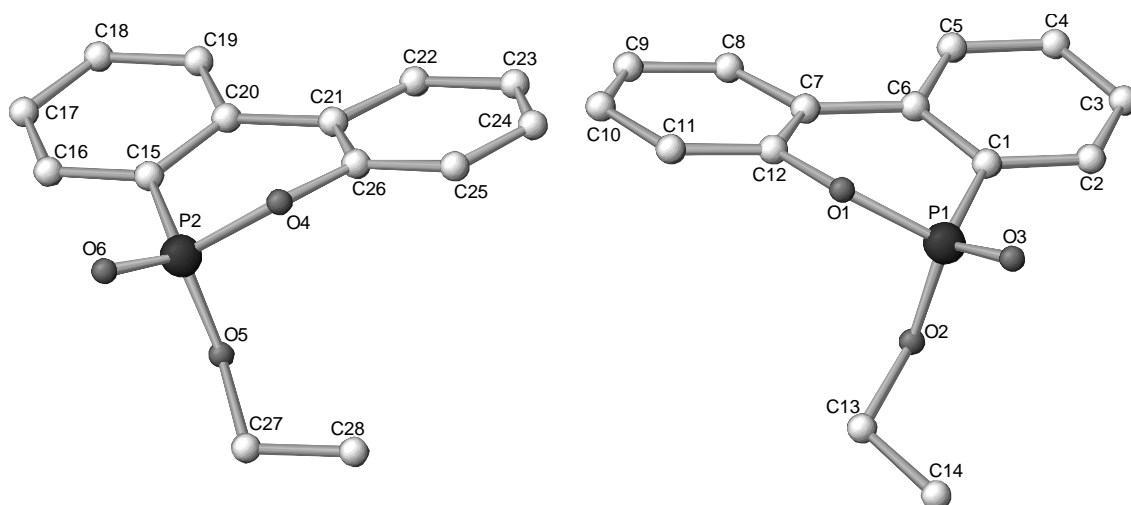
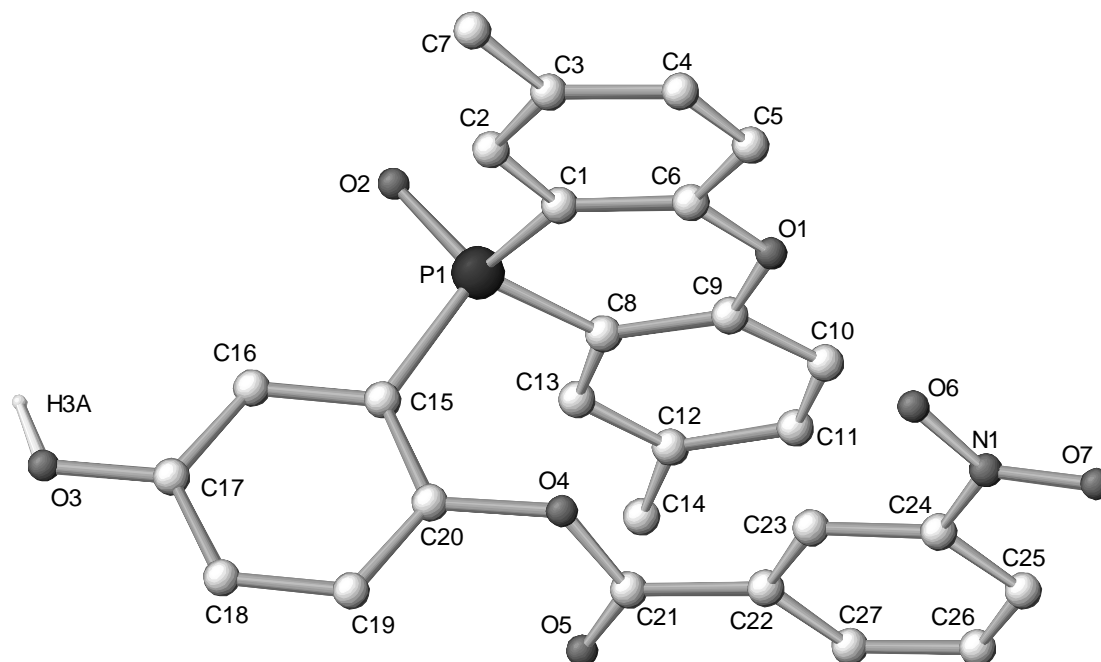
6.2.13 10-Ethoxy-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (**37**)


Tabelle 6.13 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 10-Ethoxy-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (Zwei Moleküle in jeder unabhängigen Elementarzelleinheit)

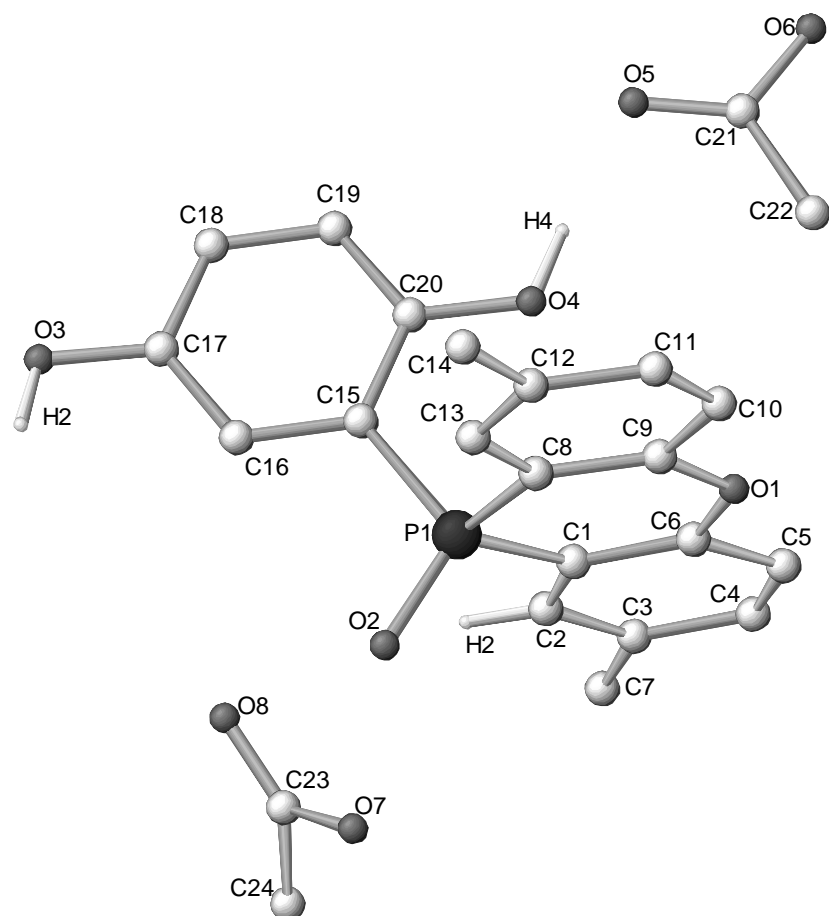
Name	10-Ethoxy-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid
Summenformel	$C_{28}H_{26}O_6P_2$
Formelmasse	520.43
Kristallgröße	0.35 x 0.45 x 0.2 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n (No. 14)
Gitterkonstanten	$a = 18.718(5) \text{ \AA}$ $b = 7.5903(19) \text{ \AA}$ $c = 19.458(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 111.411(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2573.7(11) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Z	Z = 4
Dichte (berechnet)	1.343 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD-Diffraktometer
Wellenlänge	MoK α , Graphit- Monochromator
Temperatur	200 K

θ -Range	$1.29^\circ \leq \theta \leq 28.50^\circ$
Scan	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.45^\circ$
Indexbereiche	$-24 \leq h \leq 24, -10 \leq k \leq 10, -25 \leq l \leq 25$
Anzahl der gemessenen Reflexe	29479
unabhängigen Reflexe	6307 [R(int) = 0.0783]
beobachteten Reflexe	4414
Anzahl der verfeinerten Parameter	333
Restelektronendichte	$2.539 \times 10^{-6} \text{ e/pm}^3$
Korrekturen	Lorentz und Polarisation, Absorptionskorrekturen (SADABS)
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	full matrix least square on F^2
Programme und Gewichtungen	SHELX-97, xpma, winray
Indizes R	$R_1 = 0.1349$ ($I > 2\sigma$)
	$wR2 = 0.3764$ (all data on F^2)

6.2.14 3-Nitro-benzoesäure-2-(2,8-dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-4-hydroxy-phenyl ester (**11**)

 Tabelle 6.14 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2-[2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-4-hydroxy-phenoxy]-1-(3-nitro-phenyl)-ethanon (Ein von drei Molekülen jeder unabhängigen Elementarzelleinheit abgebildet)

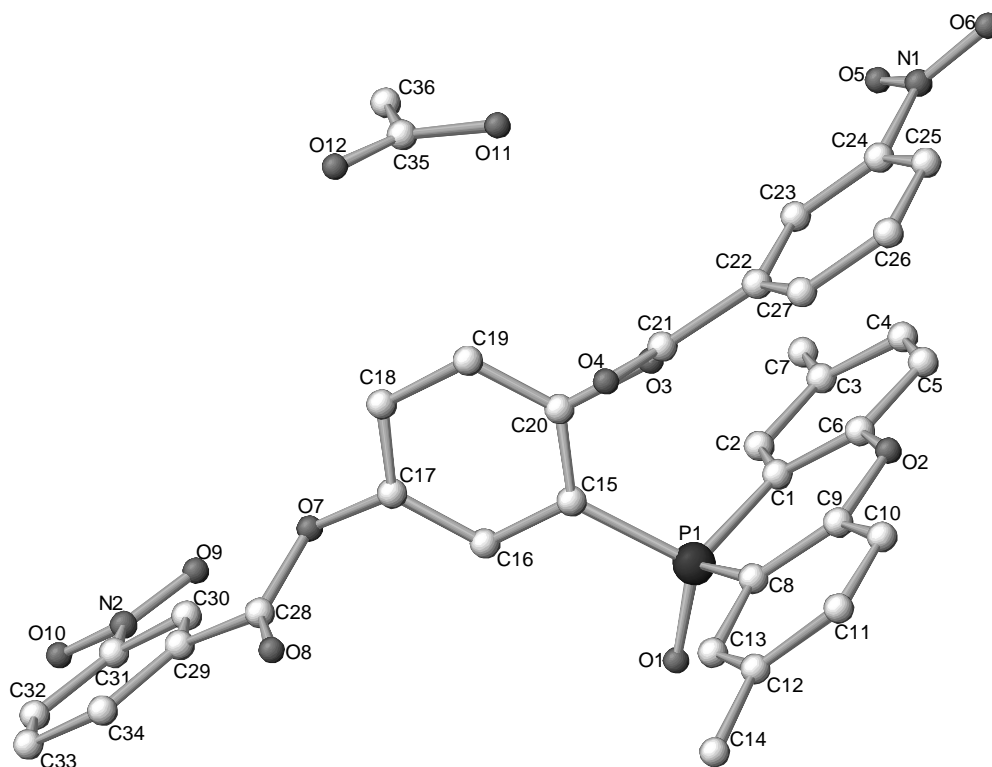
Name	2-[2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-4-hydroxy-phenoxy]-1-(3-nitro-phenyl)-ethanon
Summenformel	C ₈₁ H ₆₀ N ₃ O ₂₁ P ₃
Formelmasse	1504.23
Kristallgröße	0.35 x 0.3 x 0.2 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 (no. 2)
Gitterkonstanten	a = 11.850(3) Å b = 13.220(5) Å c = 24.786(5) Å α = 86.904(16) ° β = 85.871(17) °

	$\gamma = 66.23(3)^\circ$
Volumen	$3542.9(18) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Z	$Z = 2$
Dichte (berechnet)	1.410 g/cm^3
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD-Diffraktometer
Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$, Graphit- Monochromator
Temperatur	200 K
θ -Range	$1.65^\circ \leq \theta \leq 28.30^\circ$
Scan	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.45^\circ$
Indexbereiche	$-15 \leq h \leq 15, -17 \leq k \leq 17, -32 \leq l \leq 32$
Anzahl der gemessenen Reflexe	42916
unabhängigen Reflexe	16989 [R(int) = 0.0473]
beobachteten Reflexe	9445
Anzahl der verfeinerten Parameter	1000
Restelektronendichte	$0.319 \times 10^{-6} \text{ e/pm}^3$
Korrekturen	Lorentz und Polarisation, Absorptionskorrekturen (SADABS)
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	full matrix least square on F^2
Programme und Gewichtungen	SHELX-97, xpma, winray
Indizes R	$R_1 = 0.0479$ ($I > 2\sigma$)
	$wR2 = 0.1215$ (all data on F^2)

6.2.15 2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-benzen-1,4-diol (DPPO-HQ) (6)

 Tabelle 6.15 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-benzen-1,4-diol (DPPO-HQ)

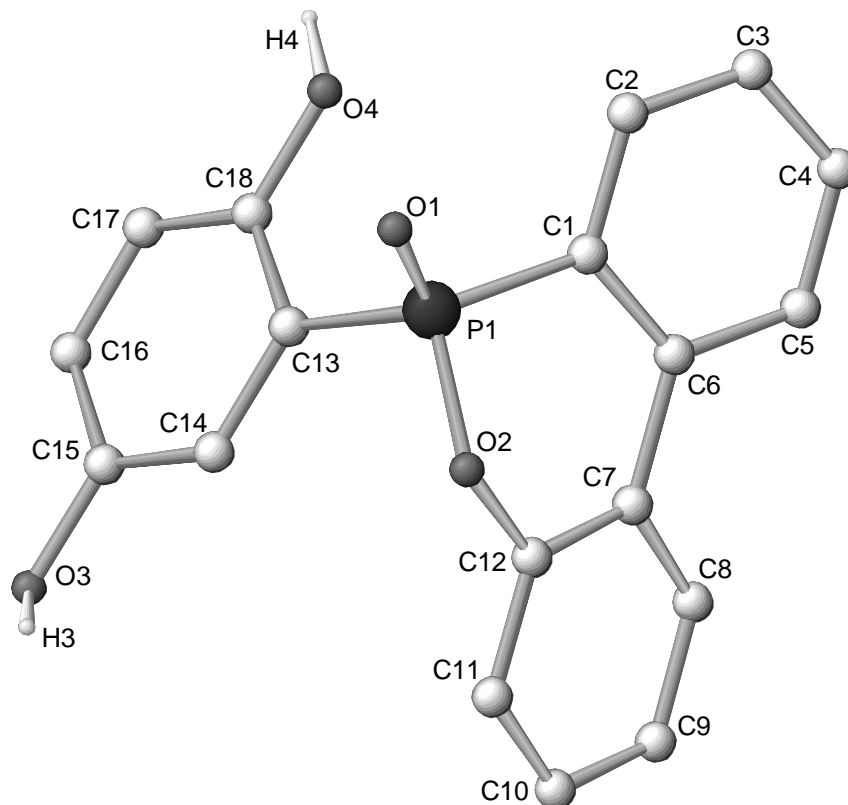
Name	2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-benzen-1,4-diol (DPPO-HQ)
Summenformel	C ₂₀ H ₁₇ O ₄ P ₁ * 2 * CH ₃ CO ₂ H
Formelmasse	314.94
Kristallgröße	0.8 x 0.9 x 0.5 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 (no. 2)
Gitterkonstanten	a = 10.2656(14) Å b = 10.9767(15) Å c = 11.7791(16) Å α = 67.598(2) °

	$\beta = 72.651(2)^\circ$
	$\gamma = 79.168(2)^\circ$
Volumen	$1167.1(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Z	Z = 3
Dichte (berechnet)	1.344 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD-Diffraktometer
Wellenlänge	MoK α , Graphit- Monochromator
Temperatur	200 K
θ -Range	$1.93^\circ \leq \theta \leq 28.28^\circ$
Scan	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.45^\circ$
Indexbereiche	$-13 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 14, -15 \leq l \leq 15$
Anzahl der	
gemessenen Reflexe	13876
unabhängigen Reflexe	5544 [R(int) = 0.0141]
beobachteten Reflexe	4868
Anzahl der verfeinerten	
Parameter	310
Restelektronendichte	$0.311 \times 10^{-6} \text{ e/pm}^3$
Korrekturen	Lorentz und Polarisation, Absorptionskorrekturen (SADABS)
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	full matrix least square on F ²
Programme und	
Gewichtungen	SHELX-97, xpma, winray
Indizes R	$R_1 = 0.0376 (I > 2\sigma)$
	$wR2 = 0.1059 (\text{all data on } F^2)$

6.2.16 2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-benzen-1,4-diol-di-(3-nitrobenzoesäure)ester (**9**)

 Tabelle 6.16 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-benzen-1,4-diol-di-(3-nitrobenzoesäure)ester

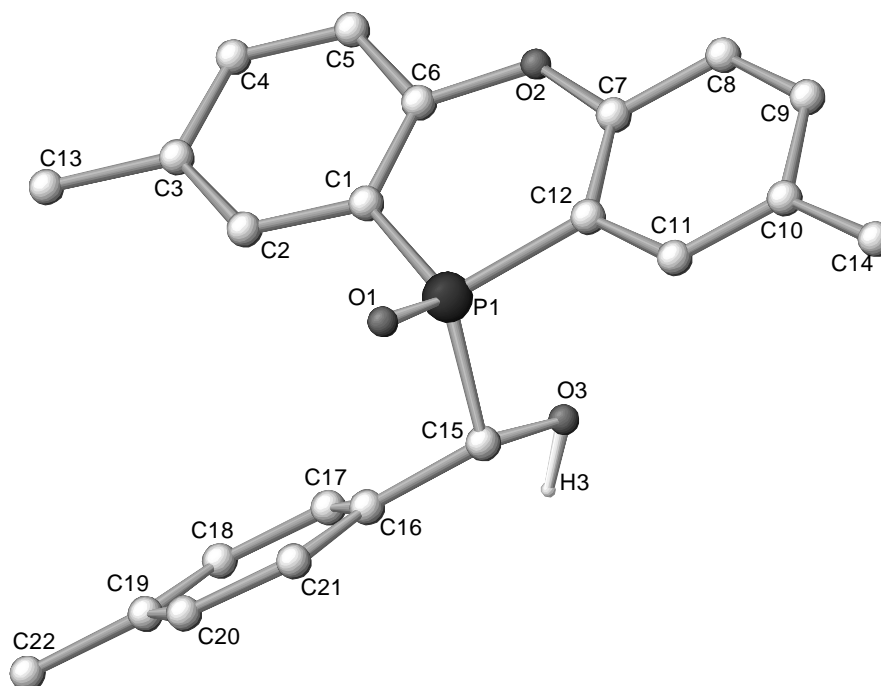
Name	2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-benzen-1,4-diol-di-(3-nitrobenzoesäure) ester
Summenformel	C ₃₄ H ₂₃ N ₂ O ₁₀ P ₁ * 1 * CH ₃ CO ₂ H
Formelmasse	710.57
Kristallgröße	0.3 x 0.3 x 0.04 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n (No. 14)
Gitterkonstanten	a = 7.4512(9) Å b = 30.150(4) Å c = 14.8273(17) Å α = 90 ° β = 90.219(2) ° γ = 90 °
Volumen	3331.0(7) x 10 ⁶ pm ³

Z	Z = 4
Dichte (berechnet)	1.417 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD-Diffraktometer
Wellenlänge	MoK _α , Graphit- Monochromator
Temperatur	200 K
θ-Range	1.35 ° ≤ θ ≤ 28.34 °
Scan	ω-Scan, Δ ω = 0.45 °
Indexbereiche	-9 ≤ h ≤ 9, -39 ≤ k ≤ 40, -19 ≤ l ≤ 19
Anzahl der gemessenen Reflexe	40090
unabhängigen Reflexe	8203 [R(int) = 0.1048]
beobachteten Reflexe	4322
Anzahl der verfeinerten Parameter	469
Restelektronendichte	0.536 x 10 ⁻⁶ e/pm ³
Korrekturen	Lorentz und Polarisation, Absorptionskorrekturen (SADABS)
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	full matrix least square on F ²
Programme und Gewichtungen	SHELX-97, xpma, winray
Indizes R	R ₁ = 0.1428 (I > 2σ) wR ₂ = 0.4492 (all data on F ²)

6.2.17 2-(10-Oxo-10H-9-oxa-10 λ^5 -phospha-phenanthren-10-yl)-benzen-1,4-diol
 (DOPO-HQ) (45)

 Tabelle 6.17 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2-(10-Oxo-10H-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-benzen-1,4-diol (DOPO-HQ) (Ein von zwei Molekülen jeder unabhängigen Elementarzelle abgebildet)

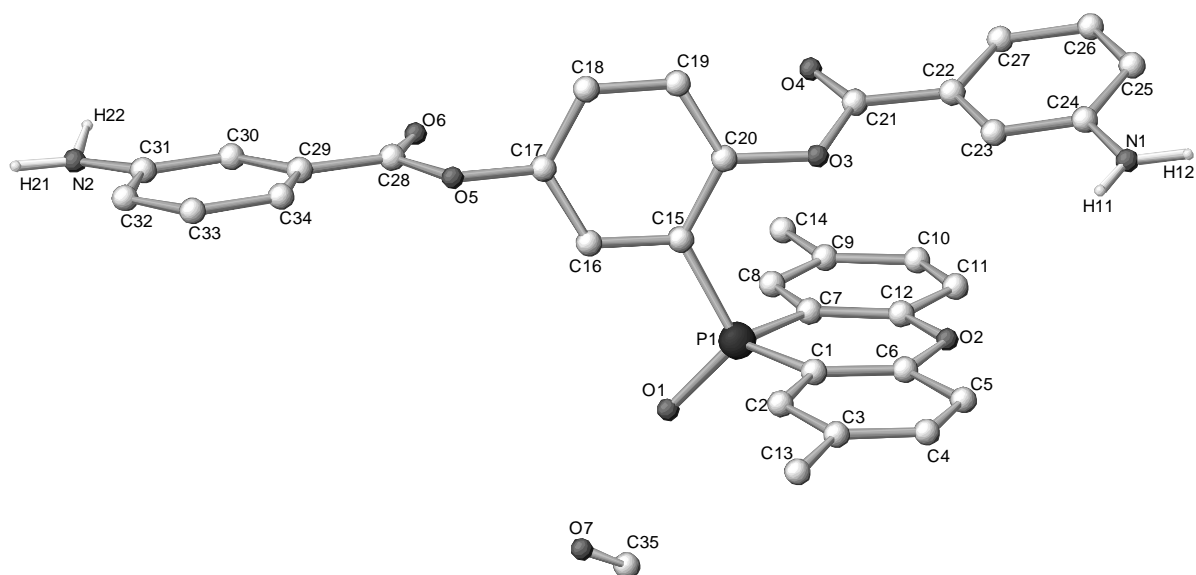
Name	2-(10-Oxo-10H-9-oxa-10 λ^5 - phosphaphenanthren-10-yl)-benzen-1,4-diol (DOPO-HQ)
Summenformel	C ₃₆ H ₂₆ O ₈ P ₂
Formelmasse	648.51
Kristallgröße	0.35 x 0.05 x 0.05 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 (No. 2)
Gitterkonstanten	a = 9.8430(9) Å b = 11.6824(10) Å c = 14.6650(13) Å α = 68.4330(10) °

	$\beta = 71.0400(10)^\circ$
	$\gamma = 88.4850(10)^\circ$
Volumen	$1474.9(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Z	$Z = 2$
Dichte (berechnet)	1.460 g/cm^3
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD-Diffraktometer
Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$, Graphit- Monochromator
Temperatur	200 K
θ -Range	$1.59^\circ \leq \theta \leq 28.33^\circ$
Scan	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.45^\circ$
Indexbereiche	$-13 \leq h \leq 13, -15 \leq k \leq 15, -19 \leq l \leq 19$
Anzahl der	
gemessenen Reflexe	18130
unabhängigen Reflexe	7131 [R(int) = 0.0612]
beobachteten Reflexe	3761
Anzahl der verfeinerten	
Parameter	447
Restelektronendichte	$0.345 \times 10^{-6} \text{ e/pm}^3$
Korrekturen	Lorentz und Polarisierung, Absorptionskorrekturen (SADABS)
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	full matrix least square on F^2
Programme und	
Gewichtungen	SHELX-97, xpma, winray
Indizes R	$R_1 = 0.0539 (I > 2\sigma)$
	$wR2 = 0.1360 (\text{all data on } F^2)$

6.2.18 (2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-p-tolylmethanol
 (DPPO-TA) (**8**)

 Tabelle 6.18 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für (2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-p-tolylmethanol (DPPO-TDA)

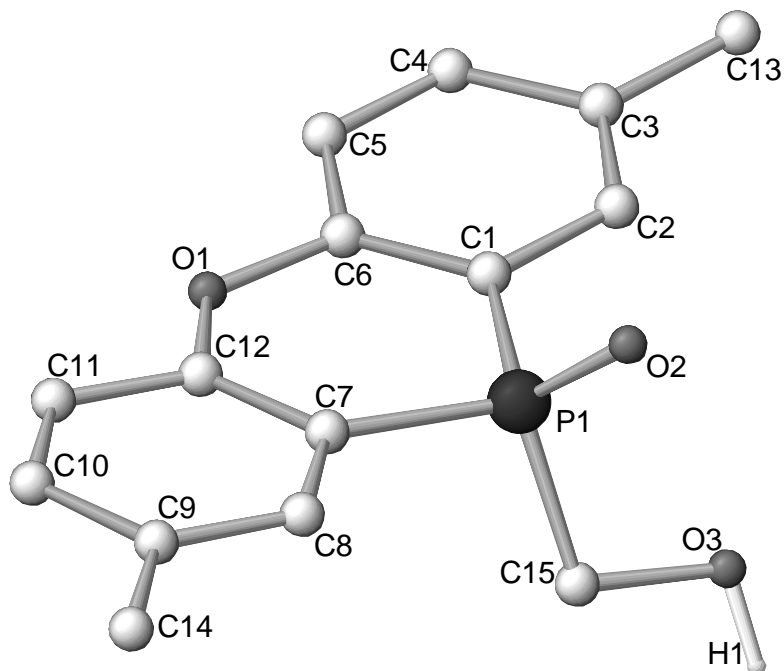
Name	(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin - 10-yl)-p-tolylmethanol (DPPO-TDA)
Summenformel	C ₂₂ H ₂₁ O ₃ P ₁
Formelmasse	364.36
Kristallgröße	0.45 x 0.35 x 0.15 mm ³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pna2(1) (no. 33)
Gitterkonstanten	a = 12.4856(9) Å b = 13.3976(10) Å c = 11.2126(8) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1875.6(2) x 10 ⁶ pm ³
Z	Z = 4

Dichte (berechnet)	1.290 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD-Diffraktometer
Wellenlänge	MoK _α , Graphit- Monochromator
Temperatur	200 K
θ-Range	2.23 ° ≤ θ ≤ 28.29 °
Scan	ω-Scan, Δ ω = 0.45 °
Indexbereiche	-16 ≤ h ≤ 16, -17 ≤ k ≤ 17, -14 ≤ l ≤ 14
Anzahl der gemessenen Reflexe	21747
unabhängigen Reflexe	4549 [R(int) = 0.0549]
beobachteten Reflexe	3588
Anzahl der verfeinerten Parameter	247
Restelektronendichte	0.384 x 10 ⁻⁶ e/pm ³
Korrekturen	Lorentz und Polarisation, Absorptionskorrekturen (SADABS)
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	full matrix least square on F ²
Programme und Gewichtungen	SHELX-97, xpma, winray
Indizes R	R ₁ = 0.0456 (I > 2σ)
	wR ₂ = 0.1171 (all data on F ²)
CCDC-Nr.	656272

6.2.19 2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-benzen-1,4-diol-di-(3-amino-benzoesäure)ester (**10**)

 Tabelle 6.19 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-benzen-1,4-diol-di-(3-aminobenzoesäure)ester

Name	2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-benzen-1,4-diol-di-(3-amino-benzoesäure)ester
Summenformel	C ₃₄ H ₂₇ N ₂ O ₆ P ₁ * 1* CH ₃ OH
Formelmasse	622.59
Kristallgröße	0.6 x 0.3 x 0.3 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c (no. 14)
Gitterkonstanten	a = 9.0791(7) Å b = 21.4880(16) Å c = 16.0642(12) Å α = 90 ° β = 94.618(2) ° γ = 90 °
Volumen	3123.8(4) x 10 ⁶ pm ³
Z	Z = 4

Dichte (berechnet)	1.290 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD-Diffraktometer
Wellenlänge	MoK _α , Graphit- Monochromator
Temperatur	200 K
θ-Range	1.59 ° ≤ θ ≤ 28.28 °
Scan	ω-Scan, Δ ω = 0.45 °
Indexbereiche	-12 ≤ h ≤ 11, -28 ≤ k ≤ 28, -21 ≤ l ≤ 21
Anzahl der gemessenen Reflexe	37542
unabhängigen Reflexe	7699 [R(int) = 0.1266]
beobachteten Reflexe	2074
Anzahl der verfeinerten Parameter	435
Restelektronendichte	0.175 x 10 ⁻⁶ e/pm ³
Korrekturen	Lorentz und Polarisation, Absorptionskorrekturen (SADABS)
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	full matrix least square on F ²
Programme und Gewichtungen	SHELX-97, xpma, winray
Indizes R	R ₁ = 0.0345 (I > 2σ) wR ₂ = 0.0638 (all data on F ²)

6.2.20 (2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-methanol (DPPO - Form) (3)

 Tabelle 6.20 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für (2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-methanol (DPPO – Form)

Name	(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)-methanol (DPPO – Form)
Summenformel	C ₁₅ H ₁₅ O ₃ P ₁
Formelmasse	274.24
Kristallgröße	0.8 x 0.8 x 0.6 mm ³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pna2(1) (no. 33)
Gitterkonstanten	a = 11.3716(18) Å b = 15.669(3) Å c = 7.4895(12) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1334.5(4) x 10 ⁶ pm ³

Z	Z = 4
Dichte (berechnet)	1.365 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD-Diffraktometer
Wellenlänge	MoK _α , Graphit- Monochromator
Temperatur	200 K
θ-Range	2.21 ° ≤ θ ≤ 28.28 °
Scan	ω-Scan, Δ ω = 0.45 °
Indexbereiche	-15 ≤ h ≤ 15, -20 ≤ k ≤ 20, -9 ≤ l ≤ 9
Anzahl der gemessenen Reflexe	14951
unabhängigen Reflexe	3280 [R(int) = 0.0643]
beobachteten Reflexe	2487
Anzahl der verfeinerten Parameter	181
Restelektronendichte	0.187 x 10 ⁻⁶ e/pm ³
Korrekturen	Lorentz und Polarisation, Absorptionskorrekturen (SADABS)
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	full matrix least square on F ²
Programme und Gewichtungen	SHELX-97, xpma, winray
Indizes R	R ₁ = 0.0364 (I > 2σ) wR ₂ = 0.0733 (all data on F ²)

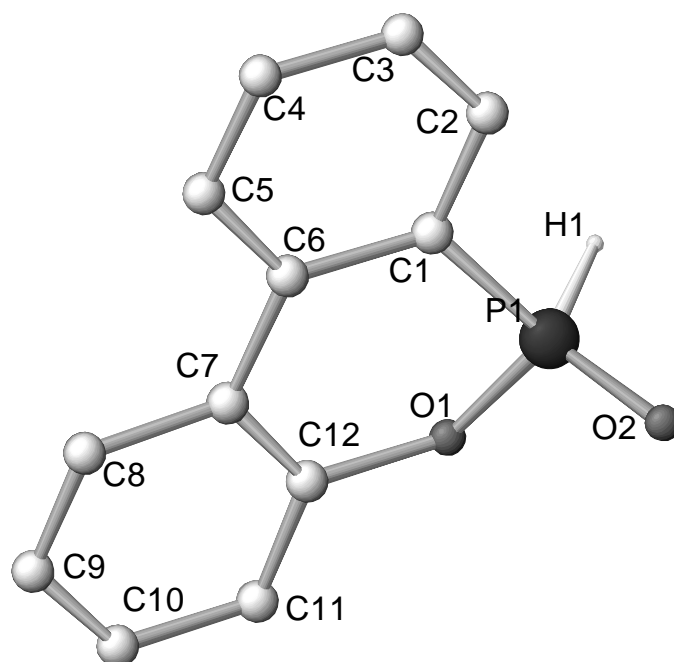
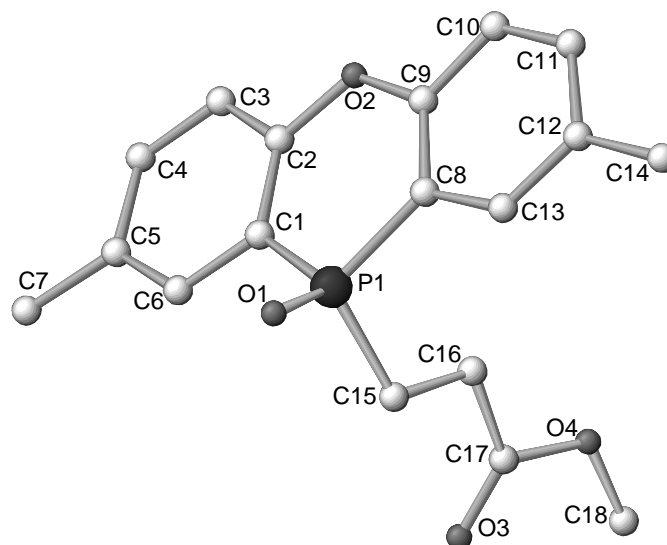
6.2.21 9-Oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (DOPO) (**42**)


Tabelle 6.21 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 9-Oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (DOPO)

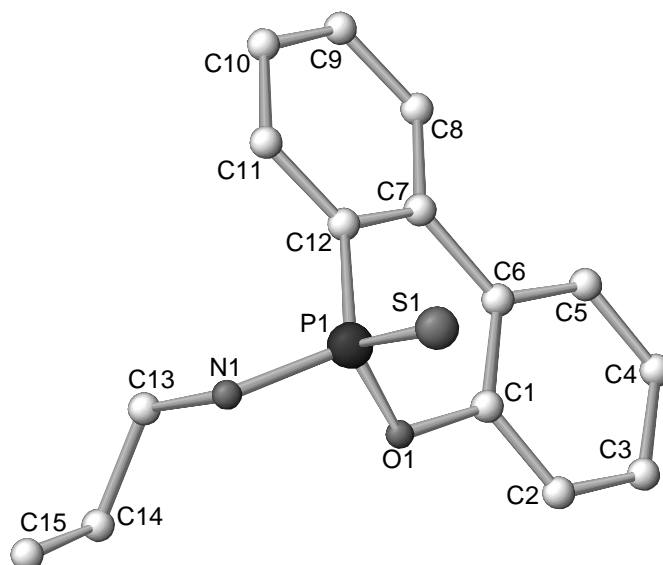
Name	9-Oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (DOPO)
Summenformel	$C_{12}H_9O_2P_1$
Formelmasse	216.16
Kristallgröße	0.3 x 0.3 x 0.1 mm ³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1) (No. 19)
Gitterkonstanten	$a = 4.6074(17) \text{ \AA}$ $b = 12.889(5) \text{ \AA}$ $c = 16.465(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$977.8(6) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Z	Z = 4
Dichte (berechnet)	1.468 g/cm ³

Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD-Diffraktometer
Wellenlänge	MoK α , Graphit- Monochromator
Temperatur	200 K
θ -Range	$2.01^\circ \leq \theta \leq 28.58^\circ$
Scan	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.3^\circ$
Indexbereiche	$-6 \leq h \leq 6, -17 \leq k \leq 16, -21 \leq l \leq 21$
Anzahl der gemessenen Reflexe	10260
unabhängigen Reflexe	2389 [R(int) = 0.1108]
beobachteten Reflexe	1548
Anzahl der verfeinerten Parameter	141
Restelektronendichte	$0.957 \times 10^{-6} \text{ e/pm}^3$
Korrekturen	Lorentz und Polarisation, Absorptionskorrekturen (SADABS)
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	full matrix least square on F ²
Programme und Gewichtungen	SHELX-97, xpma, winray
Indizes R	R ₁ = 0.0756 (I > 2 σ) wR2 = 0.2295 (all data on F ²)

6.2.22 3-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)propionsäuremethylester (**14**)

 Tabelle 6.22 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)propionsäuremethylester

Name	3-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10 λ^5 -phenoxaphosphin-10-yl)propionsäuremethylester
Summenformel	(C ₁₈ H ₁₉ O ₄ P ₁)
Formelmasse	330.30
Kristallgröße	0.6 x 0.6 x 0.3 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc (no. 9)
Gitterkonstanten	a = 10.6519(13) Å b = 18.628(2) Å c = 8.7998(11) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 109.042(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1650.6(4) x 10 ⁶ pm ³
Z	Z = 4
Dichte (berechnet)	1.329 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD-Diffraktometer
Wellenlänge	MoK α , Graphit- Monochromator

Temperatur	200 K
θ -Range	$2.19^\circ \leq \theta \leq 28.27^\circ$
Scan	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.45^\circ$
Indexbereiche	$-19 \leq h \leq 18, -15 \leq k \leq 15, -22 \leq l \leq 22$
Anzahl der gemessenen Reflexe	9620
unabhängigen Reflexe	3920 [R(int) = 0.0278]
beobachteten Reflexe	3659
Anzahl der verfeinerten Parameter	696
Restelektronendichte	$0.353 \times 10^{-6} \text{ e/pm}^3$
Korrekturen	Lorentz und Polarisation, Absorptionskorrekturen (SADABS)
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	full matrix least square on F^2
Programme und Gewichtungen	SHELX-97, xpma, winray
Indizes R	$R_1 = 0.0391$ ($I > 2\sigma$) $wR_2 = 0.1007$ (all data on F^2)

6.2.23 Propyl-(10-thioxo-10H-9-oxa-10 λ ⁵-phosphaphenanthren-10-yl)aminester
(33)

 Tabelle 6.23 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Propyl-(10-thioxo-10H-9-oxa-10 λ ⁵-phosphaphenanthren-10-yl)aminester

Name	Propyl-(10-thioxo-10H-9-oxa-10 λ ⁵ -phosphaphenanthren-10-yl)aminester
Summenformel	(C ₁₅ H ₁₆ N ₁ O ₁ P ₁ S ₁)
Formelmasse	289.32
Kristallgröße	1.2 x 1.2 x 1.0 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 (no. 2)
Gitterkonstanten	a = 7.7643(12) Å b = 9.8207(15) Å c = 10.4594(16) Å α = 111.284(2)° β = 93.808(2)° γ = 102.179(2)°
Volumen	717.41(19) x 10 ⁶ pm ³
Z	Z = 2
Dichte (berechnet)	1.339 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD-Diffraktometer

Wellenlänge	MoK α , Graphit- Monochromator
Temperatur	200 K
θ -Range	$2.12^\circ \leq \theta \leq 28.33^\circ$
Scan	ω -Scan, $\Delta \omega = 0.45^\circ$
Indexbereiche	$-10 \leq h \leq 10, -13 \leq k \leq 13, -13 \leq l \leq 13$
Anzahl der gemessenen Reflexe	8230
unabhängigen Reflexe	3349 [R(int) = 0.0152]
beobachteten Reflexe	3013
Anzahl der verfeinerten Parameter	180
Restelektronendichte	$0.334 \times 10^{-6} \text{ e/pm}^3$
Korrekturen	Lorentz und Polarisation, Absorptionskorrekturen (SADABS)
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	full matrix least square on F ²
Programme und Gewichtungen	SHELX-97, xpma, winray
Indizes R	R ₁ = 0.0355 (I > 2 σ) wR ₂ = 0.0927 (all data on F ²)

6.3 Weiterführende Informationen

Strukturedaten, die mit einer CCDC-Nummer versehen sind, sind im Cambridge Crystallographic Database Centre (CCDC) hinterlegt.

Kostenlose Kopien dieser Daten können unter folgender Kontaktadresse angefordert werden:

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

Email: deposit@ccdc.cam.ac.uk

Fax: +44-1223-336033

Strukturen, die nicht in der CCDC-Datenbank hinterlegt wurden, sind in der Institutsdatenbank des Instituts für Technische Chemie – Bereich Chemisch-Physikalische Verfahren – am Forschungszentrum Karlsruhe hinterlegt.

7 Anhang

7.1 Strukturverzeichnis

7.1.1 Moleküle

Die folgende Tabelle (Tabelle 7.1) gibt eine Übersicht der wichtigsten Moleküle mit ihren Strukturformeln, IUPAC-Bezeichnungen, arbeitsinternen Abkürzungen und Nummern, sowie Molmassen, Summenformeln und Phosphorgehalten (%P). Daran schließt sich Tabelle 7.2 mit einer Übersicht der Epoxidharze und Härter an.

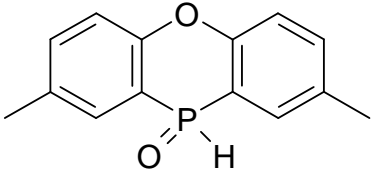
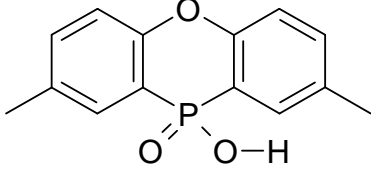
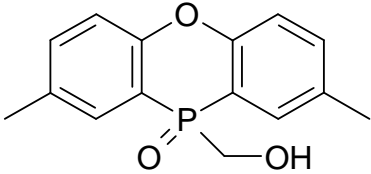
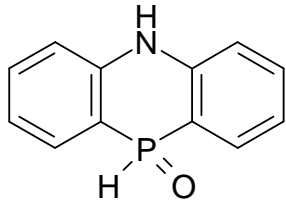
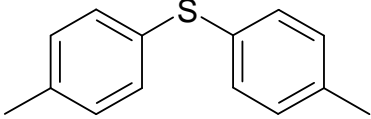
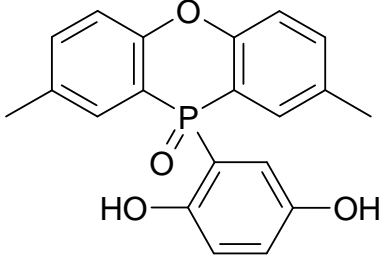
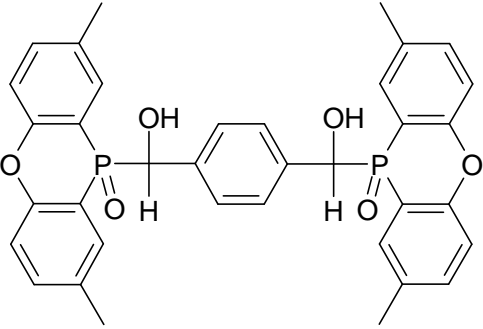
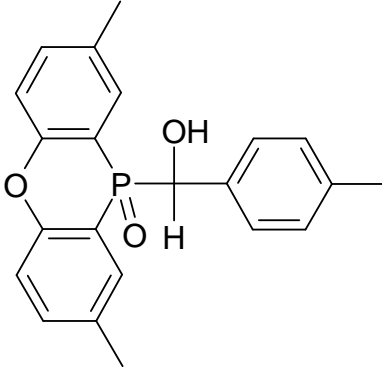
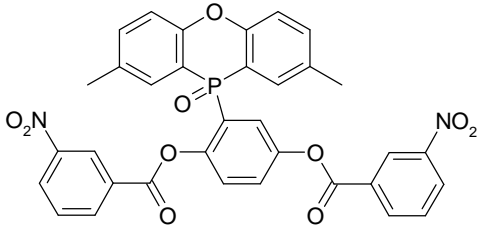
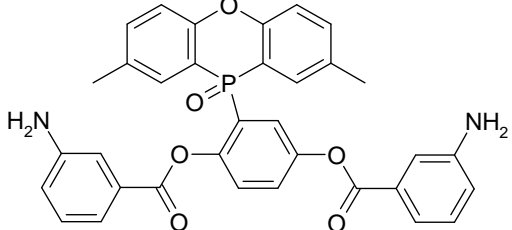
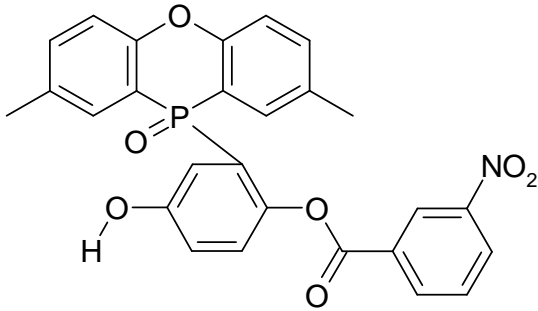
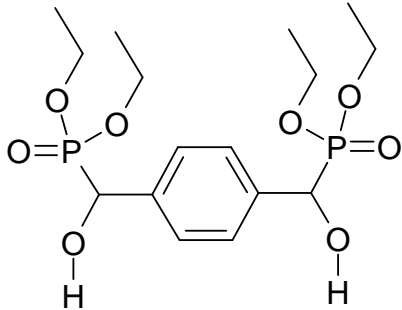
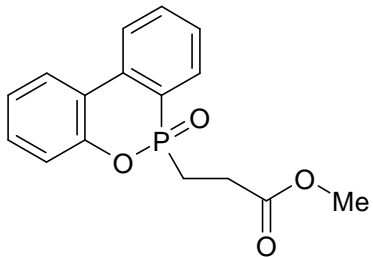
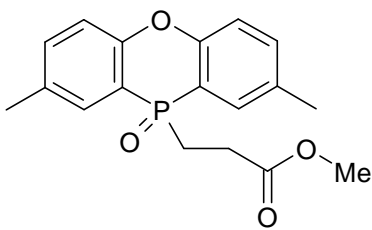
 <p>2,8-Dimethyl-phenoxaphosphin-10-oxid DPPO (1) 244,23 g/mol, C₁₄H₁₃O₂P₁ %P = 12.68%</p>	 <p>2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10λ⁵- phenoxaphosphin-10-ol DPPO-OH (2) 260,23 g/mol, C₁₄H₁₃O₃P₁ %P = 11.90%</p>
 <p>(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10λ⁵- phenoxaphosphin-10-yl)-methanol DPPO-Form (3) 274,26 g/mol, C₁₅H₁₅O₃P₁ %P = 11.29%</p>	 <p>5H-Phenophosphazine-10-oxid DPPA (4) 215,19 g/mol, C₁₂H₁₀N₁O₁P₁ %P = 14.39%</p>

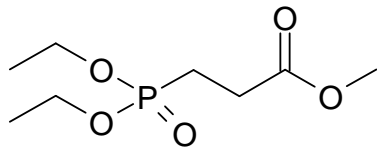
Tabelle 7.1 Übersicht über die Verbindungen mit substanzrelevanten Daten

 <p style="text-align: center;">Di-<i>p</i>-Tolylsulfid (5) 214,33 g/mol, C₁₄H₁₄S₁ %P = 0.00%</p>	 <p style="text-align: center;">2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10λ⁵- phenoxaphosphin-10-yl)-benzene-1,4- diol DPPO-HQ (6) 352,33 g/mol, C₂₀H₁₇O₄P₁ %P = 8.79%</p>
 <p style="text-align: center;">(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10λ⁵ *-phenoxaphosphin-10-yl)-{4-[(2,8- dimethyl-10-oxo-10H-10λ⁵-phen- oxaphosphin-10-yl)-hydroxy-methyl]- phenyl}-methanol DPPO₂-TDA (7) 622,60 g/mol, C₃₆H₃₂O₆P₂ %P = 9.95%</p>	 <p style="text-align: center;">(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10λ⁵- phenoxaphosphin-10-yl)-<i>p</i>-tolyl- methanol DPPO-TA (8) 364,38 g/mol, C₂₂H₂₁O₃P₁ %P = 8.50%</p>

Fortsetzung Tabelle 7.1 Übersicht über die Verbindungen mit substanzrelevanten Daten

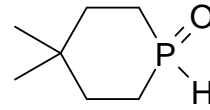
 <p>2-[2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10λ⁵-phenoxaphosphin-10-yl)-4-hydroxy-phenoxy]-1-(3-nitro-phenyl)-ethanon (9) 650,54 g/mol, C₃₄H₂₃N₂O₁₀P₁ %P = 4.76%</p>	 <p>2-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10λ⁵-phenoxaphosphin-10-yl)-benzen-1,4-diol-di-(3-amino-benzoessäure)ester (10) 590.58 g/mol, C₃₄H₂₇N₂O₆P₁ %P = 5.26%</p>
 <p>3-Nitro-benzoessäure-2-(2,8-dimethyl-10-oxo-10H-10λ⁵-phenoxaphosphin-10-yl)-4-hydroxy-phenylester (11) 501.44 g/mol, C₂₇H₂₀N₁O₇P₁ %P = 6.18%</p>	 <p>((4-[(Diethoxy-phosphoryl)-hydroxymethyl]-phenyl)-hydroxymethyl)-phosphonsäurediethylester DEPP₂-TDA, (12) 410.34 g/mol, C₁₆H₂₈O₈P₂ %P = 15.10%</p>
 <p>3-(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ⁵-phosphaphenanthen-10-yl)propylsäuremethylester (13) 302.27 g/mol, C₁₆H₁₅O₄P₁ %P = 10.25%</p>	 <p>3-(2,8-Dimethyl-10-oxo-10H-10λ⁵-phenoxaphosphin-10-yl)propylsäuremethylester (14) 330.32 g/mol, C₁₈H₁₉O₄P₁ %P = 9.38%</p>

Fortsetzung Tabelle 7.1 Übersicht über die Verbindungen mit substanzrelevanten Daten



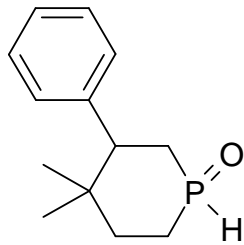
3-(Diethoxy-phosphoryl)-
propionsäuremethylester
(15)

224.20 g/mol, $C_8H_{17}O_5P_1$
%P = 13.82%



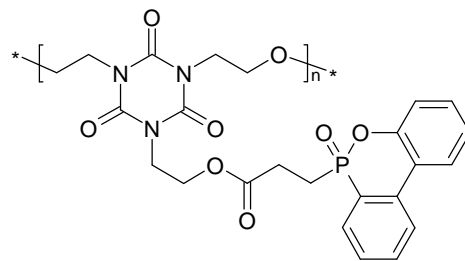
4,4-Dimethyl-phosphinane-1-oxid
(16)

146,17 g/mol, $C_7H_{15}O_1P_1$
%P = 21.19%



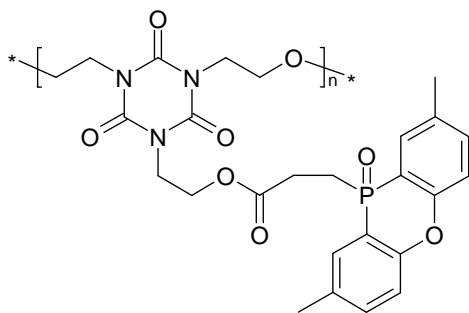
4,4-Dimethyl-3-phenyl-phosphinane-
1-oxid
(17)

222,27 g/mol, $C_{13}H_{19}O_1P_1$
%P = 13.94%



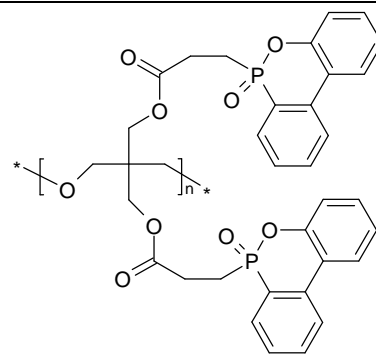
Poly-(DOPO-Ac-THIS)
(18)

513.45 g/mol * n, $(C_{24}H_{24}N_3O_8P_1)_n$
%P = 6.03%



Poly-(DPPO-Ac-THIS)
(19)

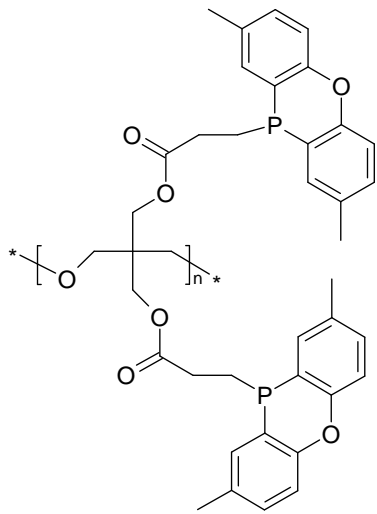
541.50 g/mol * n, $(C_{26}H_{28}N_3O_8P_1)_n$
%P = 5.72%



DOPO-Pentaery-Oligomer
(20)

658.59 g/mol * n, $(C_{35}H_{32}O_9P_2)_n$
%P = 9.41%

Fortsetzung Tabelle 7.1 Übersicht über die Verbindungen mit substanzrelevanten Daten

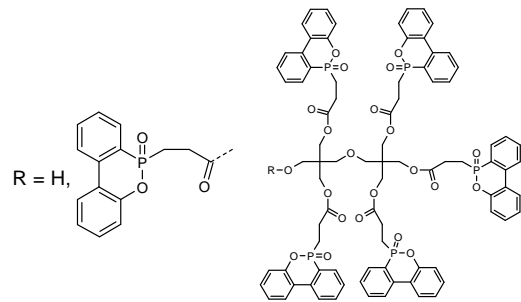


DPPO-Pentaery-Oligomer

(21)

682.70 g/mol * n, (C₃₉H₄₀O₇P₂)_n

%P = 9.07%



Dipenta-Acry-DOPO_{5.5}

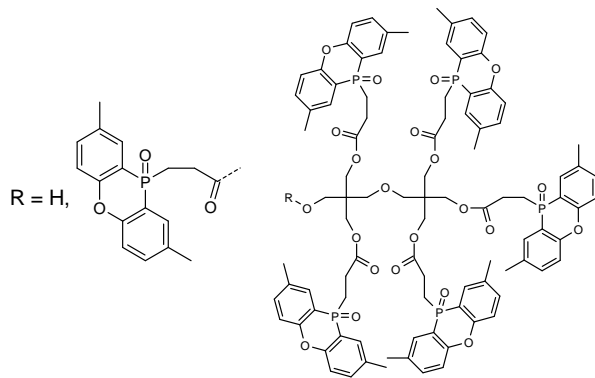
(22)

1605.42 (R = H), 1875.64 (R ≠ H),

C₈₅H₇₇O₂₂P₅ (R = H)

C₁₀₀H₈₈O₂₅P₆ (R ≠ H)

%P = 9.47%



Dipenta-Acry-DPPO_{5.5}

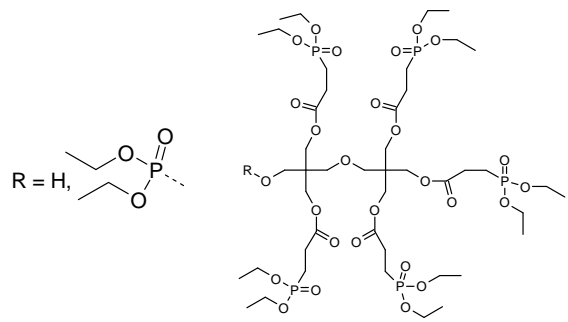
(23)

1745.69 (R = H), 2043.97 (R ≠ H)

C₉₅H₉₇O₂₂P₅ (R = H)

C₁₁₂H₁₁₂O₂₅P₆ (R ≠ H)

%P = 8.88%



Dipenta-Acry-DEPP_{5.5}

(24)

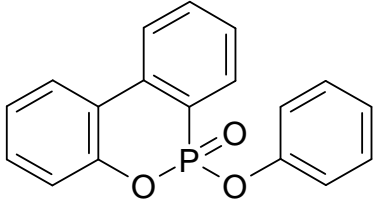
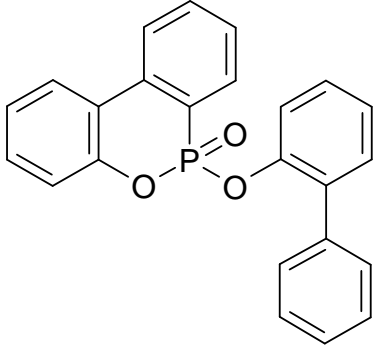
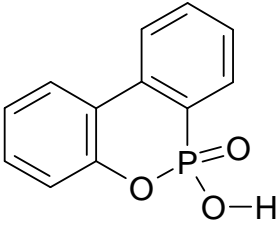
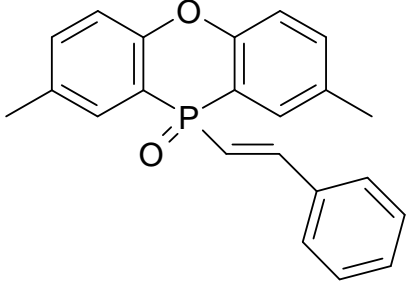
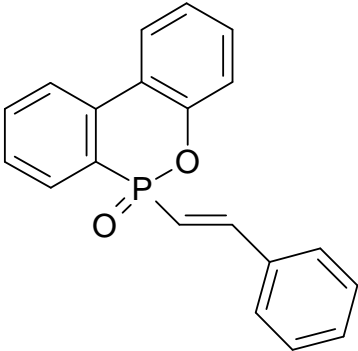
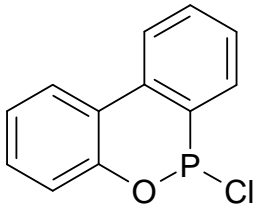
1215.05 (R = H), 1351.14 (R ≠ H)

C₄₅H₈₇O₂₇P₅ (R = H)

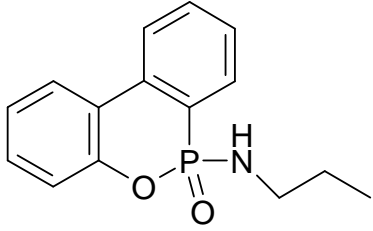
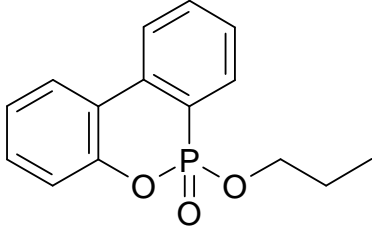
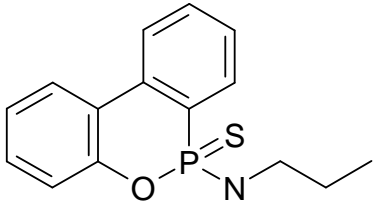
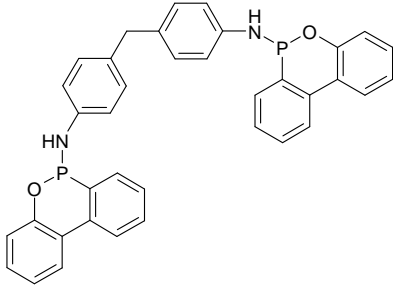
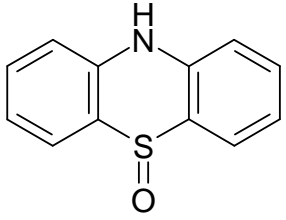
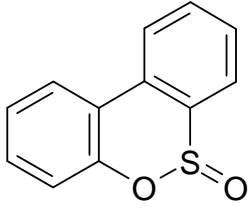
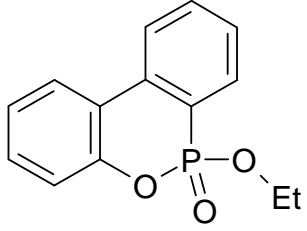
C₄₉H₉₆O₃₀P₆ (R ≠ H)

%P = 14.76%

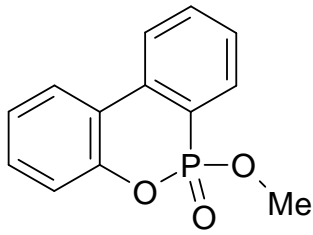
Fortsetzung Tabelle 7.1 Übersicht über die Verbindungen mit substanzrelevanten Daten

 <p>10-Phenoxy-9-oxa-10-phospha-phenanthrene-10-oxid (25) 308.28 g/mol, C₁₈H₁₃O₃P₁ %P = 10.05%</p>	 <p>10-(biphenyl-2-yloxy)-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (26) 384.38 g/mol, C₂₄H₁₇O₃P₁ %P = 8.06%</p>
 <p>10-Oxo-10H-9-oxa-10λ⁵-phospha-phenanthren-10-ol (DOPO-OH), (27) 232.18 g/mol, C₁₂H₉O₃P₁ %P = 13.36%</p>	 <p>2,8-Dimethyl-10-styryl-phenoxaphosphin-10-oxid (28) 346,37 g/mol, C₂₂H₁₉O₂P₁ %P = 8.95%</p>
 <p>10-Styryl-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (29) 318,32 g/mol, C₂₀H₁₅O₂P₁ %P = 9.74%</p>	 <p>10-Chloro-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (DOPO-Cl), (30) 234.62 g/mol, C₁₂H₈O₁P₁Cl₁ %P = 13.21%</p>

Fortsetzung Tabelle 7.1 Übersicht über die Verbindungen mit substanzrelevanten Daten

 <p>(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ⁵-phospha-phenanthren-10-yl)-propylamin (DOPAMOX), (31) 273.27 g/mol, C₁₅H₁₆N₁O₂P₁ %P = 11.34%</p>	 <p>10-Propoxy-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (DOPALOX), (32) 274.26 g/mol, C₁₅H₁₅O₃P₁ %P = 11.30%</p>	
 <p>Propyl-(10-thioxo-10H-9-oxa-10λ⁵-phospha-phenanthren-10-yl)amin (33) 289,34 g/mol, C₁₅H₁₆N₁O₁P₁S₁ %P = 10.71%</p>	 <p>34 594,60 g/mol, C₃₇H₂₈N₂O₂P₂ %P = 10.42%</p>	
 <p>10H-Phenothiazin-5-oxid (35) 215,28 g/mol, C₁₂H₉N₁O₁S₁ %P = 0.00%</p>	 <p>Dibenzo[1,2]oxathiin -6-oxid (36) 216,26 g/mol, C₁₂H₈O₂S₁ %P = 0.00%</p>	 <p>10-Ethoxy-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (37) 260.23 g/mol, C₁₄H₁₃O₃P₁ %P = 11.91%</p>

Fortsetzung Tabelle 7.1 Übersicht über die Verbindungen mit substanzrelevanten Daten

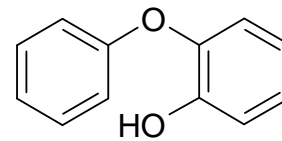


10-Methoxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid

(38)

246.20 g/mol, C₁₃H₁₁O₃P₁

%P = 12.59%

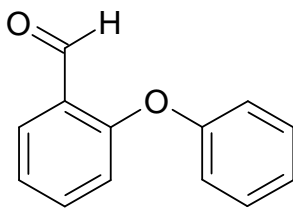


2-Phenoxyphenol

(39)

186.21 g/mol, C₁₂H₁₀O₂

%P = 0.00%

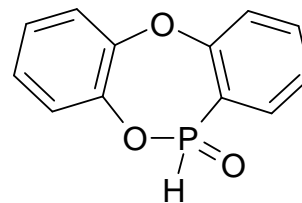


2-Phenoxybenzaldehyd

(40)

198.22 g/mol, C₁₃H₁₀O₂

%P = 0.00%

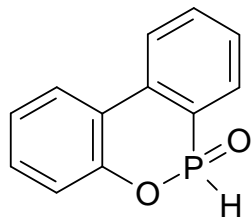


5,10-Dioxa-11-phosphadibenzo[a,d]cyclohepten-11-oxid

(41)

232,18 g/mol, C₁₂H₉O₃P₁

%P = 13.35%

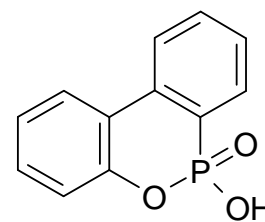


9-Oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid

(DOPO), (42)

216,18 g/mol, C₁₂H₉O₂P₁

%P = 14.33%



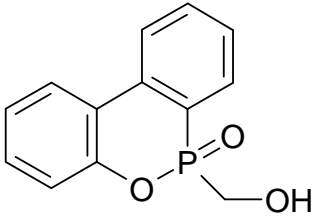
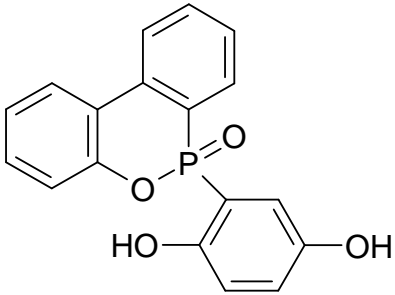
10-Oxo-10H-9-oxa-10λ⁵-phosphaphenanthren-10-ol

(DOPO-OH), (43)

232,18 g/mol, C₁₂H₉O₃P₁

%P = 13.34%

Fortsetzung Tabelle 7.1 Übersicht über die Verbindungen mit substanzrelevanten Daten

 <p>(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ⁵-phosphaphenanthren-10-yl)-methanol (DOPO-Form), (44) 246,20 g/mol, C₁₃H₁₁O₃P₁ %P = 12.58%</p>	 <p>2-(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ⁵-phosphaphenanthren-10-yl)-benzene-1,4-diol (DOPO-HQ), (45) 324,28 g/mol, C₁₈H₁₃O₄P₁ %P = 9.55%</p>
---	---

Fortsetzung Tabelle 7.1 Übersicht über die Verbindungen mit substanzrelevanten Daten

7.1.2 Eingesetzte Harze und Härter

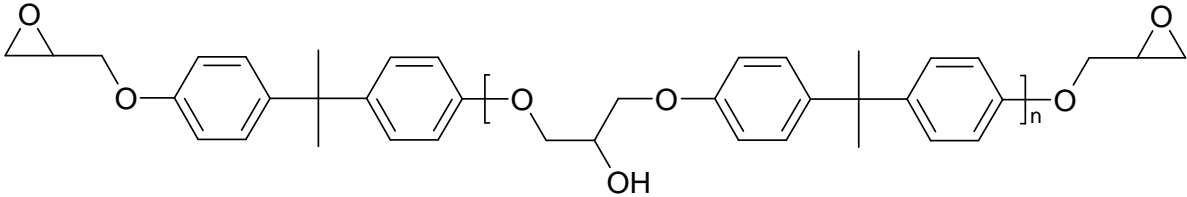
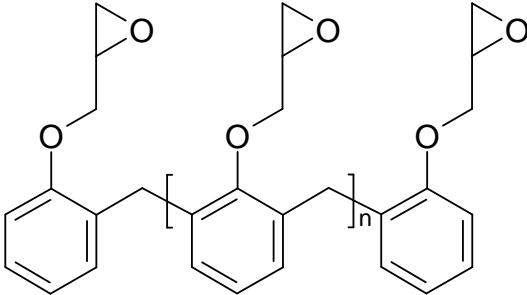
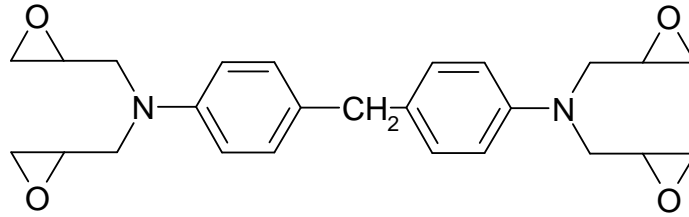
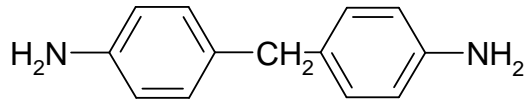
 <p>Diglycidylether des Bisphenol A (DGEBA) Dow Epoxy Resin 331 (DER 331) n = 0-5; EEW = 182 g/mol</p>
 <p>Epoxynovolak (glycidierter Phenolnovolak) Dow Epoxy Novolak 438 (DEN438) n = 3.6; EEW = 179 g/mol</p>

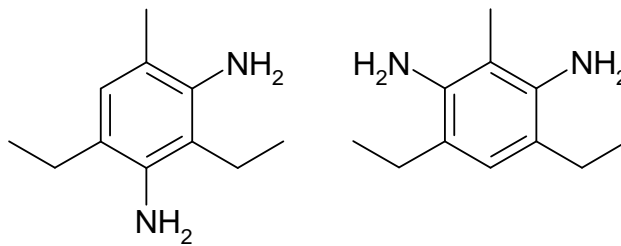
Tabelle 7.2 Übersicht über eingesetzte Epoxidharze und Härter



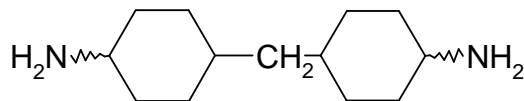
Tetraglycidyl-Derivat von Methylendianilin
(TGMDA)



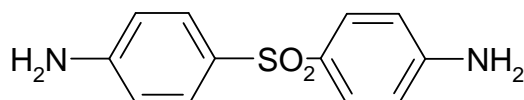
4,4'-Diaminodiphenylmethan
(DDM)



Diethyltoluoldiamin
(DETDA80)
Isomerengemisch

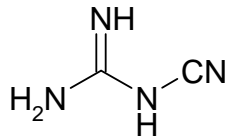


Bis(p-aminocyclohexyl)methan
(PACM)
Stereoisomerengemisch

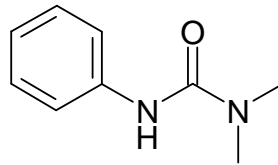


Bis(4-aminophenyl)sulfon
(DDS)

Fortsetzung Tabelle 7.2 Übersicht über eingesetzte Epoxidharze und Härter



Dicyandiamid
(DICY)
Dyhard 100S



Fenuron
Dyhard UR 300

Fortsetzung Tabelle 7.2 Übersicht über eingesetzte Epoxidharze und Härter

7.2 Literaturverzeichnis

- 1 Fritz Graf, „Griechische Mythologie. Eine Einführung“ (Gebundene Ausgabe), Patmos; Auflage: 2., Aufl. (Januar **2004**).
- 2 Christian Morgenstern und Frank Möbus, „Hundert Gedichte“, Aufbau-Verlag; Auflage: 2., Aufl. (März **2002**).
- 3 Homepage der Clairant GmbH, <http://www.flammschutz-online.de/index.htm>, **2007**.
- 4 Homepage von PlasticsEurope Deutschland e.V. (vormals Verband Kunststoff erzeugende Industrie e.V.), <http://www.vke.de/de/index.php>, **2007**.
- 5 Pham, H. Q.; Marks, M. J. „Epoxy Resins“ in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (online-version), Wiley-Interscience, Weinheim, **2005**.
- 6 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.
- 7 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.
- 8 Weil, E.; Levchik, S. „A Review of Current Flame Retardant Systems for Epoxy Resins“ J. Fire Sci. **2004**, Vol. 22, 25-40.

- 9 EU-Richtlinie 2002/95/EG „Richtlinie zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten“, **2003**.
- 10 EU-Richtlinie 2002/96/EG „Richtlinie über Elektro- und Elektronik-Altgeräte“, **2003**.
- 11 Wolf, R.; Kaul, B.; „Plastics, Additives“ in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (online-version), Wiley-Interscience, Weinheim, **2005**.
- 12 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.
- 13 Ehrenstein, G.; Kabelka, J. “Reinforced Plastics” in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (online-version), Wiley- Interscience, Weinheim, **2005**.
- 14 Lu, S.-Y., Hamerton, I. „Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers“, Progr. Polym. Sci. (**2002**), Vol. 27, 1661–1712.
- 15 Saito, T. “Cyclic organophosphorus compounds and process for making them”, US 3702878, (**1972**).
- 16 Levchik, S.; Weil, E. „Thermal decomposition, combustion, and flame retardancy of epoxy resins—a review of the recent literature.“, Polym. Intern. (**2004**), Vol. 53, 1901-1929.
- 17 Bauer, M. „Verwendung hydroxylgruppenhaltiger Phosphinate als und zur Herstellung von Flammenschutzmitteln, die sich zur Einbindung in Polymerharze eignen, damit hergestellte neue Phosphinate mit organisch polymerisierbaren Gruppen sowie flammgeschützte Polymerharze“, EP 1 544 227 A1, (**2005**).
- 18 Jain, P.; Choudhary, V.; Varma, I. „Flame retarding epoxies with phosphorus“, J. Macromol. Sci. – Polymer Reviews (**2002**), C42(2), S. 139-183.
- 19 Saito, T. “Cyclic organophosphorus compounds and process for making them”, US 3702878, **1972**.
- 20 Just, B.; Dittrich, U.; Keller, H.; Döring, M.; Ahlmann, M.; Storzer, U. „Phosphinat-Komplexverbindungen und deren Verwendung als Flammenschutzmittel“, DE 10 2004 049 614 A1, **2006**.
- 21 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**.
- 22 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**.
- 23 Shigeru, O.; Shigeo, S. „Phosphorus-containing epoxy compound and preparation thereof“, JP 60161993, **1985**.
- 24 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**.
- 25 Shunzan, U.; Seietsu, S. “Hardening agent including phosphorus and flame retardant hardened epoxy resin using the same“, JP 2001220427 A, **2001**.
- 26 Hiroshi, S. “Method for producing organic cyclic phosphorus compound“, JP 2006028102 A, **2006**.
- 27 Saito, T.; Ibaragi, O.; Ohishi, H.; Moriyama, S. “Flammschutzmittel, Verfahren zu deren Herstellung und flammhemmende Kunstharzmassen“, DE 3010375 C2, **1980**.
- 28 Saito, T.; Oishi, H.; Hirayama, T. “Formation of cyclic organic phosphorus compound“ JP 60042391 A, **1985**.
- 29 Troitzsch, J. “Brandverhalten von Kunststoffen“, Carl Hauser Verlag, München, **1981**.
- 30 van Krevelen, D. W. „Some basic aspects of flame materials“, Polymer **1975**, Vol. 16, S. 615 – 620.
- 31 van Krevelen, D. W. “New developments in the field of flame-resistant fibres“, Angewandte Makromolekulare Chemie **1972**, Vol. 22, S. 133.
- 32 Troitzsch, J. Int. Plastics Flammability Handbook, Carl Hanser Verlag, München, **1990**.
- 33 Hilado, C. Flammability Handbook for Plastics, Technomic Verlag, Connecticut, **1982**.
- 34 International Organization for Standardization, “Guidelines for assessing the fire threat to people“, ISO 19706, **2006**.
- 35 K.B. McGrattan, G.P. Forney, J.E. Floyd, and S. Hostikka. Fire Dynamics Simulator (Version 2), User’s Guide. Technical Report NISTIR 6784, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, November 2001.

- 36 C.M. Fleischmann and F.F. Chen. Radiant Ignition of Upholstered Furniture. In *Proceedings of the International Conference on Engineered Fire Protection Design*, 2001. Society of Fire Protection Engineers.
- 37 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.
- 38 Lengsfeld, H. “Entwicklung flammhemmend ausgerüsteter Epoxidharzsysteme auf Basis neuer latenter Kombinationsverbindungen”, Dissertation **2004**, Universität Bayreuth.
- 39 Braun, U. „Wirkungsmechanismen von Rotem Phosphor als Flammenschutzmittel in Thermoplasten“, Dissertation **2005**, Freie Universität Berlin.
- 40 Troitzsch, J. “Brandverhalten von Kunststoffen”, Carl Hauser Verlag, München, **1981**.
- 41 Troitzsch, J. “Flammenschutzmittel – Trends und Innovationen”, *Kunststoffe*, **2002**, (92)9, 41-44.
- 42 Schmidt R., Amberg M. “Halogenfreier Flammenschutz mit Magnesiumhydroxid”, *Kunststoffe*, **1998**, (88)11, 2058-2061.
- 43 Produktübersicht Nordmann-Rassmann GmbH & CO (**1998**).
- 44 von Gentzkow W., „Werkstoffe für die Informationsverarbeitung“, DGM, Frankfurt, **1997**.
- 45 Hörhold S., „Konferenz Duroplastischer Werkstoffe in der Elektronik- und Elektroindustrie“, SKZ, Würzburg, **1997**, 65
- 46 Petreus O. et. al, „Action of some organophosphorus compounds on a diglycidyl ether-bisphenol-A epoxy resin“, *Angew. Makrom. Chem.*, **1994**, 222, 13-23.
- 47 Liu Y.-L., Hsiue G.-H., Chiu Y.-S., Jeng R.-J., Perng L.-H., “Phosphorus-containing epoxy for flame retardant. I. Synthesis, thermal and flame-retardant properties”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, 61, 613-621.
- 48 DeJaeger, R.; Gleria, M. „Poly(organophosphazene)s and related compounds: synthesis, properties, and applications“, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, Vol. 23 – 2, S. 179 – 279.
- 49 LeBras, G.; Camino, S.; Bourbigot, S.; Delobel, R. “Fire Retardancy of Polymers – The Use of Intumescence”, RSC, Cambridge, **1998**.

- 50 Uhlenbroich Th., Amirzadeh-Asl, D. "Flammwidrig ohne Halogene und Antimon", *Kunststoffe*, **1998**, 88(11), 2054-2056.
- 51 Bergmann A., *Proceedings of International Conference on Halogen-Free Materials for Electronic und Electronical Products*, Gotherburg **1999**, chapter 8.
- 52 van Krevelen, D. W. „Entzündlichkeit und Flammhemmung bei organischen Hochpolymeren und ihre Beziehungen zur chemischen Struktur“, *Chemie-Ing.-Techn.* 47. Jahrg. **1975** / Nr. 19, S793.
- 53 Homepage der Firma SiGroup; <http://www.sicoat.com/sicoat.html>.
- 54 Smith R., Utevkii L., Muskatel M., Finberg L. Scheinert Y., Georlette P., "The beneficial effects of brominated flame retardant in polymeric systems", *Fuel & Metallurgical Journals Ltd.*, **1996**, 16(2), 49-52.
- 55 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.
- 56 Kaspersma J., Doumen C., Munro S., Prins A.-M. "Fire retardant mechanism of aliphatic bromine compounds in polystyrene and polypropylene", *Poly. Degr. Stab.* **2002**, 77, 325–331.
- 57 Sato H. Kondo K. ,Tsuge S., Ohtan H., Sato N. „Mechanisms of thermal degradation of a polyester flame-retarded with antimony oxide/brominated polycarbonate studied by temperature-programmed analytical pyrolysis” , *Poly. Degr. Stab.* **1998**, 62, 41–48.
- 58 Hastie, J. W.; McBee, C. L. „Mechanistic studies of halogenated flame retardants. Antimony-halogen system.” *ACS Symposium Series (1975)*, 16(Halogenated Fire Suppr., Symp., 1975), 118-48.
- 59 Pettigrew, F. A. "Mechanism of action of halogen flame retardants." *Tech. Mark. Issues Impacting Fire Saf. Build. Constr. Home Furnishings Appl.*, [Pap. Fire Retard. Chem. Assoc. Spring Conf.] (**1992**), 43-4.
- 60 Cullum, B. M.; Angel, S. M. „New technique to study halogenated flame retardant efficiency.” *International SAMPE Symposium and Exhibition (1998)*, 43(Materials and Process Affordability--Keys to the Future, Book 2), 1576-1585.

- 61 Markezich, R. L. "Review of synergists used with halogen flame retardants." Abstracts of Papers, 220th ACS National Meeting, Washington, DC, United States, August 20-24, 2000 (**2000**), PMSE-151.
- 62 Lee, J.; Nam, . H.; Lee, D.-H.; Kim, M.-D.; Kong, J.-H.; Lee, Y.-K.; N., J.-D.. „Flame retardancy of polypropylene/montmorillonite nanocomposites with halogenated flame retardants." Poly. (Korea) (**2003**), 27(6), 569-575.
- 63 Ni, Z. "Study and application for retardant mechanism of halogenated flame-retardants." Guang. Hua. (**2003**), 30(3), 27-29.
- 64 Knoth, W.; Mann, W.; Meyer, R.; Nebhuth, J. "Brominated diphenyl ether in indoor dust." Organohalogen Comp. (**2003**), 61 207-210.
- 65 Takada, T. Sawa, Y.. "Prepregs containing brominated bisphenol A polycarbonates and aromatic polycyanates and their uses in printed circuit boards" Jpn. Kokai Tokkyo Koho (**1990**), 3pp.
- 66 Kobori, S.; Shoji, T.. "Flame-resistant resin compositions" Jpn. Kokai Tokkyo Koho (**1976**), 5pp.
- 67 Ellis, B. (ed.): "Chemistry and Technology of Epoxy Resins", Blackie Academic & Professional: London, **1993**.
- 68 May, C. A.; Tanaka, Y. (eds.): "Epoxy Resins Chemistry and Technology", 2nd Ed., Marcel Dekker, Inc.: New York, **1988**.
- 69 Sedlacek, B.; Kahovec J. (eds.): „Crosslinked Epoxies“, Walter de Gruyter: Berlin, **1987**.
- 70 Lin S.-C.; Pearce, E. M.; "High-Performance Thermosets. Chemistry, Properties, Applications", Hanser Publisher, München, **1994**.
- 71 EU-Richtlinie 2002/96/EG „Richtlinie über Elektro- und Elektronik-Altgeräte“, **2003**.
- 72 Ilschner, B.; Lees, J.; Ashok, D.; McCullough, R. „Composite Materials“ in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (online-version), Wiley-Interscience, Weinheim, **2005**.
- 73 Schönthaler, W. „Thermosets“ in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (online-version), Wiley-Interscience, Weinheim, **2005**.
- 74 Ashcroft W. R. in B. Ellis (Hrsg.) "Chemistry and Technology of Epoxy Resins – Chapter 2:Curing Agents for epoxy resins", Blackie Academic & Professional: London, **1993**.

- 75 Muskopf, J. W.; McCollister, S.B. "Epoxy Resins"; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Weinheim: VCH, **1987**; Vol. A9.
- 76 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.
- 77 Böttcher, A. "Untersuchungen zur Umsetzung von Glycidylethern mit imidazolhaltigen Metallkomplexen", Dissertation (**1990**), Technische Hochschule Leuna-Merseburg.
- 78 Böttcher, A., Döring, M., Zehrfeld, J. „Verfahren zur Herstellung von Metallkomplexen mit hoher Koordinationszahl und deren Verwendung“, EP 0589166 B1, (**1993**).
- 79 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**.
- 80 Böttcher, A., Döring, M., Zehrfeld, J. „Verfahren zur Herstellung von Metallneutralkomplexen mit hoher Koordinationszahl und deren Verwendung, DE 4231622 C2, **1992**.
- 81 Böttcher, A., Döring, M., Zehrfeld, J. „Verfahren zur Herstellung von Metallkomplexen mit hoher Koordinationszahl und deren Verwendung“, DE 4231680 A1, **1992**.
- 82 Gardziella A., Pilato, L. A., Knop A. "Phenolic Resins Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology, 2. Auflage, Springer – Verlag, Berlin **1999**.
- 83 Mehnert R. „Electron beams in research and technology“, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B, (**1995**), 105, 348-358.
- 84 Bechel V., Janke C., Wilenski M., Tandon G. P., "Constituent Level Examination of an Ebeam Cured Graphite/Epoxy Composite"; Proceedings of the 46th Int. SAMPE Symposium, (**2001**), 2115-2126.
- 85 Schmidt, H.; Menning, M.; Jonschker, G.; Gerhard, V.; Winkler, R.-P. „Klebstoffe für optische und optoelektronische Anwendungen“, EP 0819151 B1, **1996**.
- 86 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.
- 87 Yağci, Y.; Reetz, I. “Externally stimulated initiator systems for cationic polymerisation”, *Progr. Polym. Sci.* **1998**, Vol. 23, S. 1485 – 1538.
- 88 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.
- 89 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.
- 90 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.
- 91 Troitzsch, J. “Brandverhalten von Kunststoffen”, Carl Hauser Verlag, München, **1981**.
- 92 van Krevelen, D. W. „Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials“, *Polymer* **1975**, Vol. 16, S. 615 – 620.
- 93 van Krevelen, D. W. “New developments in the field of flame-resistant fibres”, *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1972**, Vol. 22, S. 133.
- 94 ASTM E 1354-94, “Standard Test Method For Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter”, *Annual Book of ASTM Standards*, 4.07, **1994**, 1106.
- 95 “Atlas Material Testing Technology BV”, Informationsbroschüre zu CONE 2 Combustion Analysis System, Duisburg, **1998**.
- 96 Norm IEC 60695-2-10 des internationalen Normierungsgremiums im Bereich der Elektrotechnik und Elektronik.
- 97 Norm IEC 695-2-1 des internationalen Normierungsgremiums im Bereich der Elektrotechnik und Elektronik.
- 98 Norm IEC 695-2-2 des internationalen Normierungsgremiums im Bereich der Elektrotechnik und Elektronik.
- 99 Emmons, H. W. “Fire and Fire Protection”, *Scientific American* 231(1), **1974**, 21-27.

- 100 Wakelyn P. J., Adair P. K., Barker R. H. "Do open flame ignition resistance treatments for cellulosic and cellulosic blend fabrics also reduce cigarette ignitions?", *Fire and Materials*, 29(1), **2005**, 15-26.
- 101 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.
- 102 Schäfer A., Seibold S., Lohstroh W., Walter O., Döring M. "Novel high T_G-flame retardancy approach for epoxy resins", *Polymer Degradation and Stability*, im Druck.
- 103 Seibold, S.; Schäfer, A.; Lohstroh, W.; Walter, O.; Döring, "Phosphorus-containing terephthaldialdehyde adducts – structure determination and their application as flame retardants in epoxy resins", im Druck.
- 104 V Kamibayashi, M.; Oowada, S.; Kameda, H.; Okada, T.; Inanami, O.; Ohta, S.; Ozawa, T.; Makino, K.; Kotake, Y *Free Radical Research* (**2006**), 40(11), 1166-1172.
- 105 Maffei, M.; Buono, G.. *Tetrahedron* (**2003**), 59(44), 8821-8825.
- 106 Huan, S.; Wan, Shi-guan; Z., Li-ping; Y. Xing-yu *Hecheng Huaxue* (**2005**), 13(2), 152-155.
- 107 Shi, D.; Sheng, Z.; Liu, X.; Wu, H.. *Heteroatom Chemistry* (**2003**), 14(3), 266-268.
- 108 Altstaedt, V; Syndler J. K. W.; Perez, R. M.; Pospiech, D.; Hoffmann, T.; Ciesielski, M.; Döring, M. "Effect of DOP-based compounds on fire retardancy, thermal stability, and mechanical properties of DGEBA cured with 4,4'-DDS", *J. of Mater. Sci.*, (2005), 41(2), 341-353.
- 109 Döring, M. *Proceedings of the Flame Retardants Conference: London, 2006*, p 163. ISBN: 0-9541216-7-8.
- 110 Ma, B.; Lii, J.-H.; Schaefer, H. F, III; Allinger, N. L. *J Phys Chem* 1996, 100, 8763.
- 111 Nebbia, G. *J Chem Phys* 1950, 18, 1116.
- 112 Döring, M. *16th BCC Conf Flame Retardancy 2005*, 16, 83.
- 113 Hastie, J. W. *J Res Natl Bur Stand Sect A* 1973, 77, 733.
- 114 Fenimore, C. P.; Jones, G. W. *Combust Flame* 1964, 8, 133.

- 115 Liu, Y.; Wang, Q. *Poly. Degr. and Stab.* (**2006**), 91(12), 3103-3109.
- 116 Xiong, L.; Shu, W.; Liu, Y.; Wu, Z. *Suliao Gongye* (**2004**), 32(10), 50-53.
- 117 Pecht, M.; Deng, Y. *Microelectr. Rel.* (**2005**), Vol. Date 2006, 46(1), 53-62.
- 118 Weil, Edward D. *Rec. Adv. in Fl. Retard. of Poly. Mat.* (**2000**), 11, 179-190.
- 119 Kobayashi, T.; Sakon, I.; Nakashima, S.; Numa, S.; Inao, Y. *Eur. Pat. Appl.* (**1995**), 13 pp.
- 120 Braun, U.; Schartel, B. *J. of Fire Sci.* (**2005**), 23(1), 5-30.
- 121 Schartel, B.; Kunze, R.; Neubert, D.; Braun, U. *Proceedings of the Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials* (**2002**), 13, 93-103.
- 122 Yamada, Y.; Yasuda, H. *J. Heterocyclic. Chem.*, **1990**, 27, 845-850.
- 123 Butler, J. E., Kawaguchi, K., Hirota, E. *Infrared diode laser spectroscopy of the phosphorus oxide (PO) radical.* *Journal of Molecular Spectroscopy* (**1983**), 101(1), 161-6.
- 124 Mielke, Z., McCluskey, M., Andrews, L. *Matrix reactions of diatomic phosphorus and ozone molecules.* *Chemical Physics Letters* (**1990**), 165(2-3), 146-54.
- 125 Bell, I. S., Ahmad, I. K., Hamilton, P. A., Davies, P. B. *Detection of the transient molecule HOPO in the gas phase by infrared laser spectroscopy.* *Chemical Physics Letters* (**2000**), 320(3,4), 311-315.
- 126 Withnall, R., Andrews, L. *FTIR spectra of the photolysis products of the phosphine-ozone complex in solid argon.* *Journal of Physical Chemistry* (**1987**), 91(4), 784-97.
- 127 Larzilliere, M.; Damany, N.; Lam T. M. *The vibrational frequencies of HPO.* *Canadian Journal of Physics* (1979), 57(4), 539.
- 128 Qian, H.-B., Davies, P. B., Hamilton, P. A. *High-resolution spectroscopic study of the oxidation of white phosphorus.* *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* (**1995**), 91(18), 2993-8.
- 129 Qian, H.-B., Davies, P. B., Ahmad, I. K., Hamilton, P. A. *Detection of the infrared laser spectrum of the PO₂ radical in the gas phase.* *Chemical Physics Letters* (**1995**), 235(3,4), 255-9.

- 130 Andrews, L., Withnall, R. Matrix reactions of oxygen atoms with P4. Infrared spectra of P₄O, P₂O, PO and PO₂. *Journal of the American Chemical Society* (1988), 110(17), 5605-11.
- 131 McCluskey, M., Andrews, L. Matrix infrared spectra of the products of the phosphorus (P₂) and ozone reaction. *Journal of Physical Chemistry* (1991), 95(8), 2988-94.
- 132 Schwan, A. *Chem. Soc. Rev.*, 2004, 33, 218–224.
- 133 Lee, H.; Neville, K. "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill Book, Inc.: New York, 1967.
- 134 Deutsches Institut für Normung e.V. DIN 53765; Berlin: Beuth Verlag 1994.
- 135 SADABS, Siemens Area Detector Absorption Correction Program, 1997.
- 136 SHELX-97, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen (1997).
- 137 Deutsches Institut für Normung e.V. DIN EN ISO 4589-2; Berlin: Beuth Verlag 1999.
- 138 Deutsches Institut für Normung e.V. DIN IEC 60695-11-10; Berlin: Beuth Verlag 1999.
- 139 Hellwinkel, D.; Krapp, W. *Chem Ber* 1978, 111, 13.
- 140 Häring, M. *Helvet. Chim. Acta* 1960, Vol. XLIII, Fasciculus VI – No. 222, 1826.
- 141 Fujiki, K.; Kurita, S.; Yoshida, E. *Syn. Comm.* 1996, 26(19), 3619-3626.
- 142 Liu, Y. L.; Wu, C. S.; Hsu, K. Y.; Chang, T. C. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 2002, 40, 2329.
- 143 Fonvielle, M., Mariano, S., Therisod, M., *Bioorg. Med. Chem. Lett*, 15, 11, (2005), 2906-2909.
- 144 Simoni, D., Rondanin, R., Morini, M., Baruchello, R., Invidiata, F. P. *Tetra. Lett.*, 41, 10, (2000), 1607-1610.
- 145 Gilman; N. J. *Am. Chem. Soc.*, 75, (1953), 5422-5425.
- 146 Gomurashvili, Z., Crivello, J. V., *Macromol.*, 35, 8, (2002), 2962-2969.
- 147 Hanson, G., Kemp, D. S. *J. Org. Chem.*, (1981), 46, 26, 5441-5443.
- 148 Yeager, G.; Schissel, D. *Synthesis* 1995, 28-30.
- 149 Yeager, G.; Schissel, D. *Synthesis* 1995, 28-30.
- 150 Shieh, J.-Y.; Wang, C.-S. „Effect of the Organophosphate Structure on the Physical and Flame-Retardant Properties of an Epoxy Resin“, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 2002, Vol. 40, S. 369-378.

- 151 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.
- 152 Wang, C.S.; Shieh, J.Y. „Phosphorus-containing dihydric phenol or naphthol-advanced epoxy resin cured“, US 6291626 B1, **2001**.
- 153 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.
- 154 Siemens Area Detector Absorption Correction, Siemens.
- 155 xpma, L. Zsolnai, Universität Heidelberg (**1997**).
- 156 winray, R. Soltek, Universität Heidelberg (**1997**).