

**STRUKTUR-EIGENSCHAFTS-
BEZIEHUNGEN IN DER
LEISTUNGSFÄHIGKEIT VON
PHOSPHORHALTIGEN
FLAMMSCHUTZMITTELN FÜR
POLYURETHAN-SCHÄUME**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat)

vorgelegt
dem Bereich Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von
M.Sc. Johannes Lenz
geboren am 12.08.1989 in Bayreuth

Eingereicht am 27.01.2020
Verteidigt am 19.05.2020

Die Dissertation wurde in der Zeit von 01/2017 bis 01/2020 am Leibniz-Institut für
Polymerforschung Dresden e.V. angefertigt.

Gutachter

Prof. Dr. rer. nat. habil. Brigitte Voit
PD Dr. rer. nat. habil. Bernhard Schartel

Prüfer

Prof. Dr. rer. nat. habil. Brigitte Voit
Prof. Dr. rer. nat. habil. Eike Brunner

525	durchgeführte Synthesen
1123	NMR-Analysen
149	hergestellte Schäume
724	Liter geschäumtes Volumen
23	Kilogramm verbrauchtes Isocyanat
48314	Wörter
151	x Flammschutz
718	x BPPO

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	VII
Abstract	IX
Abkürzungsverzeichnis	XI
Abbildungsverzeichnis	XV
Tabellenverzeichnis	XVII
1 Einleitung und Motivation	1
2 Theoretische Grundlagen der Untersuchungen	4
2.1 Polyurethane (PUR)	4
2.2 PUR-Schaumstoffe	7
2.2.1 Weichschaum	9
2.2.2 Hartschaum	9
2.3 Polyisocyanurate (PIR)	10
2.4 Wichtige Kennzahlen für PIR-Formulierungen	11
2.5 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von PIR	12
2.5.1 Polyole	12
2.5.2 Isocyanate	13
2.6 Thermischer Abbau und Brandverhalten von Polymeren	13
2.6.1 Allgemeiner thermischer Abbau von Polymeren	13
2.6.2 Thermischer Abbau von PUR/PIR	15
2.7 Wirkungsweise von Flammschutzmitteln	16
2.7.1 Gasphasenwirkung	17
2.7.2 Intumeszente Schichten	17
2.7.3 Wirkungsweise in der kondensierten Phase	18
2.8 Flammschutzmittel für PUR/PIR	18
2.8.1 Halogenhaltige Flammschutzmittel	18
2.8.2 Phosphorhaltige Flammschutzmittel	20
2.9 Synthese phosphorhaltiger Additive für den Flammschutz	22
2.9.1 Phospha-Michael-Addition	23
2.9.2 Pudovik-Reaktion	24
2.10 Grundlagen der verwendeten analytischen Methoden für PUR/PIR-Schäume	25
2.10.1 Thermogravimetrische Analyse	25
2.10.2 Pyrolyse-Gaschromatographie / Massenspektrometrie-Kopplung . . .	26

2.10.3 Cone-Kalorimeter	26
3 Zielstellung der Arbeit	30
4 Experimenteller Teil	33
4.1 Verwendete Chemikalien	33
4.2 Synthese der phosphorhaltigen Verbindungen	35
4.2.1 Phospha-Michael-Addition	36
4.2.2 Pudovik-Reaktion	38
4.2.3 Synthese von BPPO	40
4.2.4 Addition von BPPO an Acrylate	41
4.2.5 Addition von BPPO an ungesättigte Ester	44
4.2.6 Addition von BPPO an p-Benzochinon	46
4.2.7 Addition von BPPO an Aldehyde	47
4.2.8 Synthese von BAAN-BPPO	51
4.2.9 Addition von DOPO an Aldehyde	51
4.2.10 Synthese von FU-EP	55
4.2.11 Synthese von FU-BP	56
4.2.12 Synthese von TA-BP	57
4.2.13 Zusammenfassung der synthetisierten Verbindungen	58
4.3 Formulierung und Durchführung der Schaumversuche	59
4.4 Messmethoden	59
4.4.1 Kernresonanzspektroskopie	59
4.4.2 Bestimmung der Hydroxylzahl	60
4.4.3 Untersuchung der Schaummorphologie	60
4.4.4 Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der Schäume	61
4.4.5 Infrarot-Spektroskopie	61
4.4.6 Raman-Spektroskopie	61
4.4.7 Elementaranalyse	61
4.4.8 Quantitative Phosphor-Bestimmung	61
4.4.9 Thermogravimetrische Analyse	62
4.4.10 Pyrolyse-Gaschromatographie / Massenspektrometrie-Kopplung	62
4.4.11 Kleinbrennertest	62
4.4.12 Cone-Kalorimeter-Untersuchungen	63
5 Ergebnisse und Diskussion	64
5.1 Synthese der phosphorhaltigen Additive	64
5.1.1 Synthese von BPPO	64
5.1.2 Synthese der Phospha-Michael-Derivate	65
5.1.3 Polykondensationsversuche	66
5.1.4 Synthese der Pudovik-Derivate	66
5.1.5 Zusammenfassung der synthetisierten Additive	67
5.1.6 Untersuchungen zu den BPPO-Derivaten	70

5.2	Grundbausteine der Schäume	72
5.3	Untersuchung der PIR-Reaktion mittels FTIR-Spektroskopie	75
5.4	Einfluss der Formulierung auf die physikalischen Eigenschaften der Schäume .	76
5.4.1	Einfluss des Pentangehalts	76
5.4.2	Einfluss des NCO-Gehalts	77
5.4.3	Einfluss des Katalysatorgehalts	78
5.5	Einfluss der Additive auf die Eigenschaften der Schäume	88
5.6	Thermisches Abbauverhalten der Schäume	95
5.6.1	Abbauverhalten der Schäume mit Phospha-Michael-Derivaten	95
5.6.2	Abbauverhalten der Schäume mit Pudovik-Derivaten	99
5.6.3	Diskussion des möglichen Abbaumechanismus	101
5.7	Brandverhalten der Schäume	109
5.7.1	Auswertung des Kleinbrennertests	109
5.7.2	Auswertung der Cone-Kalorimeter-Untersuchungen	113
5.8	Ableitung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen	122
5.8.1	Einfluss der Oxidationsstufe des Phosphors auf die Festphasenaktivität	122
5.8.2	Einfluss der chemischen Struktur des Additivs	123
5.8.3	Einfluss der Funktionalität	124
5.8.4	Phospha-Michael- vs. Pudovik-Derivate	125
6	Zusammenfassung	128
7	Ausblick	132
	Verzeichnis der Erfolgten Publikationen	134
	Literaturverzeichnis	146
	Anhang	147
A.1	NMR-Spektren	147
A.2	Verwendete Schaumformulierungen	174
A.3	Vollständige Schaumeigenschaften	177
A.4	Detaillierte Ergebnisse der Pyr-GC/MS-Untersuchungen	179
A.5	Detaillierte Ergebnisse der Cone-Kalorimeter-Untersuchungen	181
A.6	Polykondensation von SU-BPPO	183

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich in den letzten drei Jahren begleitet haben.

Mein besonderer Dank geht an Frau Prof. Dr. Brigitte Voit für die Bereitstellung des interessanten Themas. Ebenso danke ich meiner Mentorin Frau PD Dr. Doris Pospiech, zum einen für die hervorragende Betreuung und zum anderen für die fachliche Unterstützung, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Ich danke der Covestro Deutschland AG für die Finanzierung dieses spannenden und industrienahe Forschungsthemas. Insbesondere gilt mein Dank den Betreuern Herrn Dr. Rolf W. Albach, Herr Dr. Maxime Paven sowie Frau Dr. Stamo Mentizi für die sehr gute und intensive Betreuung, die fachliche Unterstützung bei Problemen sowie den produktiven und lehrreichen Gesprächen. Danke, dass ich jederzeit mit Fragen zu euch kommen konnte. Auch möchte ich Frau Kerstin Warschun für die Einarbeitung in das Schäumen, sowie die ständige Versorgung mit Polyester, Isocyanat und Löschpapier danken. Darüber hinaus möchte ich mich für die vielen spannenden Besuche und Führungen in den Werken der Covestro Deutschland AG bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Hartmut Komber für die Messungen und Auswertungen der NMR-Proben. Herrn Dr. Mikhail Malanin danke ich für die Aufnahmen der FTIR-Spektren. Ebenso möchte ich mich bei Frau Kerstin Arnold für die Thermogravimetrische-Analyse und bei Frau Christina Harnisch für die Durchführung der Pyrolyse-GC/MS-Experimente bedanken. Herrn Scheibner danke ich, für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften meiner Schäume.

Ein Dank geht auch an die Kollegen von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Herr Dr. Bernhard Schartel und Herr M.Sc. Martin Günther. Vielen Dank, dass ich die Möglichkeit hatte meine Proben an Ihrem Cone-Kalorimeter messen zu können.

Meinem Laborkollegen Andreas Korwitz danke ich für viele hilfreiche Gespräche und vor allem für die entspannten und amüsanten Dienstreisen. Vielen Dank auch an Eike Röchow, der mit mir täglich um 11:30 Uhr auf die Suche nach Nahrung gegangen ist.

Ein großer Dank geht natürlich auch an meine Familie für die stetige Unterstützung über den gesamten Zeitraum meines Studiums.

Zu guter Letzt möchte ich mich auch herzlichst bei meiner Freundin Gianna, sowie meinen Freunden für die hervorragende Betreuung nach Arbeitsschluss bedanken.

Kurzfassung

Polyisocyanurat (PIR)-Schaumstoffe werden aufgrund ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit, der hohen Druckstabilität bei geringer Dichte und der geringen Wasserabsorption in vielen Bereichen eingesetzt. Zu den Anwendungsgebieten zählen Isolierungen und der Gebäudebau [1–3]. In diesen Anwendungsbereichen ist eine flammhemmende Wirkung der verwendeten Materialien gefordert.

PIR-Schäume an sich zählen jedoch zu den leicht entflammaren Stoffen [4]. Ohne den Einsatz von Flammschutzmitteln wäre somit die vielseitige Anwendung von PIR nicht möglich.

In der Industrie wird bislang als „state-of-the-art“-Flammschutzmittel für PIR-Schäume das Additiv Tris(2-chloroisopropyl)phosphat (TCPP) verwendet. Nachteil des TCPPs und aller anderen halogenhaltigen Flammschutzmittel sind die beim Verbrennen freigesetzten korrosiven und toxischen Gase. Aufgrund dieses Gesundheitsaspektes, staatlicher Regulierungen und Öko-Zertifizierungen [5] geht der Trend zu halogenfreien Flammschutzmitteln [6]. Zu vielversprechenden Alternativen zählen an dieser Stelle phosphorhaltige Verbindungen.

In dieser Arbeit wurden eine Reihe von Phosphonat-basierten Additiven für PIR synthetisiert. Als Grundlage dieser Additive diente das Phosphonat Dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphin-6-oxid (BPPO). Durch eine Phospha-Michael-Addition des BPPOs an ungesättigte Verbindungen wurden Additive gewonnen, welche der Schaumformulierung zugesetzt werden konnten. Neben ungesättigten Verbindungen wurden auch Aldehyde mit BPPO umgesetzt, wobei dazu die Pudovik-Reaktion genutzt wurde. Hierdurch konnten BPPO-Derivate erzeugt werden, welche OH-Gruppen aufweisen. Diese können durch eine Addition an das Polyisocyanat kovalente Bindungen zum Polymer ausbilden, was ein Herausmigrieren der Additive verhindert.

Durch diese beiden Reaktionsmechanismen wurden zwei Gruppen an BPPO-Derivaten synthetisiert, welche bislang noch nicht in der Literatur als Flammschutzmittel beschrieben worden sind. Durch die Addition verschiedener organischer Verbindungen wurde die chemische Struktur dieser BPPO-Derivate systematisch variiert. Durch diese Variation und anschließende Untersuchungen konnten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufgestellt werden.

Nach der erfolgreichen Synthese wurden die P-haltigen Verbindungen in PIR-Schäumen verwendet. Parallel dazu wurden Benchmark-Schäume hergestellt, die Flammschutzmittel aus der Literatur und der Industrie enthielten. Die physikalischen Eigenschaften der so hergestellten Schäume wurden anschließend untersucht. Ebenso wurde das thermische Abbauverhalten sowie das Brandverhalten analysiert. Die Ergebnisse wurden mit denen der Benchmark-Schäume verglichen und liefern einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis der grundlegenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen im Flammschutz von Polyurethanen.

Wie aus der Literatur bereits bekannt, ist die Wirkungsweise phosphorhaltiger Flammschutzmittel abhängig von der Oxidationszahl des Phosphoratoms. Bei höheren Oxidationszahlen findet die flammhemmende Wirkung in der Festphase und bei niedrigeren Oxidationszahlen in der Gasphase statt. Dieser Trend konnte durch den vergleichenden Einsatz von chemisch ähnlichen Phosphinaten, Phosphonaten und Phosphaten bestätigt werden. Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor ist die Bindung des Additivs im Schaum. Des Weiteren konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass Verbindungen mit aromatischen Gruppen sich positiv auf das Brandverhalten auswirken.

Diese Ergebnisse tragen wesentlich zum Verständnis der grundlegenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen beim Flammschutz von Polyurethanen bei. Dies wiederum ermöglicht Vorhersagen über das Verhalten von phosphorhaltigen Additiven im Schaum und deren Auswirkungen auf den Flammschutz. Ebenso ist es möglich, mit den gewonnenen Erkenntnissen bestehende Additive durch die Anpassung ihrer chemischen Struktur zu optimieren oder für ein spezielles Einsatzgebiet neu zu entwickeln. Mit TA-BPPO als Additiv konnten zudem bessere Flamm-schutzzeigenschaften erzielt werden als mit dem analogen Derivat des DOPO.

Abschließend lässt sich sagen, dass mit BPPO und seinen Derivaten eine wirksame Alternative zu dem bislang verwendeten Triphenylphosphat gefunden wurde. Die erhaltenen Resultate legen eine Anwendung in der Industrie nahe.

Abstract

Polyisocyanurate (PIR) foams are used in many areas due to their low thermal conductivity, high pressure stability at low density and low water absorption. Applications include insulation, building construction and the automotive industry [1–3].

In these applications, the materials used, need to have a flame retardant effect. PIR foams themselves are highly flammable materials [4]. Without the use of flame retardants, the versatile application of PIR would not be possible.

In industry the additive tris(2-chloroisopropyl)phosphate (TCPP) is currently used as a „state-of-the-art“ flame retardant for PIR foams. The disadvantage of TCPP and all other halogen-containing flame retardants are the corrosive and toxic gases released during combustion. Due to this health aspect, governmental regulations and eco-certifications [5] the trend leads towards halogen-free flame retardants [6]. Promising alternatives at this point include phosphorous-containing compounds.

In this work a number of phosphonate-based additives for PIR were synthesized. The phosphonate dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepine-6-oxide (BPPO) served as the basis for these additives. Additives were obtained by Phospha-Michael addition of BPPO to unsaturated compounds, which could be added to the foam formulation. Besides unsaturated compounds, aldehydes were also reacted with BPPO using the Pudovik reaction. By this means, BPPO derivatives with OH groups could be produced. These can form covalent bonds to the polymer by addition to the polyisocyanate, which prevents the additives from migrating out.

By these two reaction mechanisms two groups of BPPO derivatives were synthesized, which have not yet been described as flame retardants in the literature. By adding different organic compounds, the chemical structure of these BPPO derivatives was systematically varied. By this variation and subsequent investigations structure-property relationships could be established.

After successful synthesis, the P-containing compounds were used in PIR foams. In parallel, benchmark foams containing flame retardants from literature and industry were produced. The physical properties of the foams produced in this way were then investigated. The thermal degradation behaviour as well as the fire behaviour was also analysed. The results were compared with those of the benchmark foams and provide a significant contribution to the understanding of the basic structure-property relationships in the flame retardancy of polyurethanes.

As already known from the literature, the mode of action of phosphorous-containing flame retardants depends on the oxidation number of the phosphorus atom. At higher oxidation numbers the flame retardant effect takes place in the solid phase and at lower oxidation numbers in the gas phase. This trend was confirmed by the comparative use of chemically similar phosphinates, phosphonates and phosphates. Another important influencing factor is the binding of the additive in the foam. Furthermore it could be shown in this work that compounds with aromatic groups have a positive effect on the fire behavior.

These results contribute significantly to the understanding of the basic structure-property relationships in flame retardancy of polyurethanes. This in turn allows predictions to be made about the behavior of phosphorus-containing additives in the foam and their effects on flame retardancy. It is also possible to optimize existing additives by adapting their chemical structure, or to develop new additives for a specific application. With TA-BPPO as an additive, it was also possible to achieve better flame retardant properties than with the analogue derivative of DOPO.

In conclusion, BPPO and its derivatives are an effective alternative to the triphenyl phosphate used so far. The results obtained suggest an application in industry.

Abkürzungsverzeichnis

AHRR	durchschnittliche Wärmefreisetzungsrate
ATR	Attenuated total reflection
DEG	Diethylenglycol
DMSO-d₆	Deuteriertes Dimethylsulfoxid
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
HDI	Hexamethylendiisocyanat
KAc	Kaliumacetat
MARHE	Maximum of the average rate of heat emission
MDI	Methylendiphenyldiisocyanat
NCO	Isocyanat
NMR	Kernresonanzspektroskopie
P-Gehalt	Phosphor-Gehalt
PHRR	Peak Heat Release Rate
PIR	Polyisocyanurat
PUR	Polyurethan
Pyr-GC/MS	Pyrolyse-Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie
REM	Rasterelektronenmikroskop
SPR	Smoke production rate
TDI	Toluoldiisocyanat
TEP	Triethylphosphat
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
THR	Total heat released
TPP	Triphenylphosphat
TTI	Time to ignition
VFS	Vertical flame spread / Kleinbrennertest
WA_v	Wasseraufnahme pro Volumen
wt%	Gewichtsprozent

Abbildungsverzeichnis

1.1	Bilder von PIR-basierten Isoliermaterialien	1
1.2	Schematische Darstellung des Stoff- und Energiekreislaufs eines Brandes.	2
1.3	Chemische Strukturen von DOPO, BPPO	3
2.1	Mögliche Reaktionen der Isocyanate	5
2.2	Allophanat- und Biuretbildung [1, 7].	5
2.3	Oligomerisierungsreaktionen von Isocyanaten.	6
2.4	Allgemeine Reaktionsgleichung zur Bildung von PUR.	6
2.5	Schematische Darstellung von linearen und vernetzten PUR.	7
2.6	Reaktion des Isocyanats mit Wasser zu Harnstoff.	7
2.7	Komponenten zur PUR-Schaumherstellung.	8
2.8	Beispiele von Diisocyanaten: TDI, MDI und oligomeres MDI.	9
2.9	Allgemeine Reaktionsgleichung zur Bildung von PIR.	10
2.10	Vereinfachte Darstellung des Verbrennungsprozesses eines Polymers [8].	13
2.11	Branddreieck nach Wilkie et al. [9].	14
2.12	Bildung von freien Radikalen während der Verbrennung.	14
2.13	Radikalischer Kettenmechanismus in der Flamme nach Hastie et al. [10, 11].	15
2.14	Die in PUR auftretenden Strukturen.	15
2.15	Reaktionen beim thermischen Abbau von Polyurethan.	16
2.16	Wirkungsweise halogenhaltiger Flammschutzmittel.	17
2.17	Überblick der Inhibitionsreaktionen durch \cdot PO-Radikale.	17
2.18	Chlorierte aliphatische Phosphate als Flammschutzmittel für PUR.	19
2.19	Oxidationszustände des Phosphors.	20
2.20	Beispiele für phosphorhaltige Flammschutzmittel für PUR/PIR mit verschiedenen Oxidationsstufen.	21
2.21	Schematische Darstellung der Synthese von DOPO.	22
2.22	Phospha-Michael-Addition von Phosphonaten an Acrylate.	23
2.23	Pudovik-Reaktion von Phosphonaten an Aldehyde.	24
2.24	Beispiel einer TGA-Kurve.	25
2.25	Beispiel eines Massenspektrums.	26
2.26	Schematischer Aufbau eines Cone-Kalorimeters.	27
2.27	Beispielhafte Verläufe der HRR, AHRR, SPR und THR.	29
3.1	Einfluss der Oxidationszahl des Phosphors auf die Gasphasen- und Festphasen-Aktivität.	30
3.2	Schematische Darstellung der Untersuchungen.	32

4.1	Allgemeine Reaktionsgleichung zur Addition von BPPO an ungesättigte Verbindungen	36
4.2	Allgemeine Reaktionsgleichung zur Addition von BPPO an Aldehyde.	38
4.3	Reaktionsgleichung zur Synthese von BPPPO.	40
4.4	Chemische Struktur von BPPO.	41
4.5	Chemische Struktur von MA-BPPO.	41
4.6	Chemische Struktur von EA-BPPO.	42
4.7	Chemische Struktur von tBuA-BPPO.	42
4.8	Chemische Struktur von PA-BPPO.	43
4.9	Chemische Struktur von AM-BPPO.	43
4.10	Chemische Struktur von SU-BPPO.	44
4.11	Chemische Struktur von DPF-BPPO.	44
4.12	Chemische Struktur von DMI-BPPO.	45
4.13	Chemische Struktur von HQ-BPPO.	46
4.14	Chemische Struktur von HP-BPPO.	47
4.15	Chemische Struktur von FA-BPPO.	47
4.16	Chemische Struktur von AA-BPPO.	48
4.17	Chemische Struktur von FU-BPPO.	48
4.18	Chemische Struktur von BA-BPPO.	49
4.19	Chemische Struktur von Anis-BPPO.	50
4.20	Chemische Struktur von TA-BPPO.	50
4.21	Chemische Struktur von BAAN-BPPO.	51
4.22	Chemische Struktur von FA-DOPO.	52
4.23	Chemische Struktur von AA-DOPO.	53
4.24	Chemische Struktur von FU-DOPO.	53
4.25	Chemische Struktur von BA-DOPO.	54
4.26	Chemische Struktur von TA-DOPO.	55
4.27	Chemische Struktur von FU-EP.	56
4.28	Chemische Struktur von FU-BP.	56
4.29	Chemische Struktur von TA-BP.	57
4.30	Schematische Darstellung des Verschäumungsprozesses.	59
4.31	Foto eines Schaumkörpers sowie der Zellstruktur.	60
4.32	Aufbau des Kleinbrennertests.	63
5.1	Darstellung der BPPO-Ringöffnung während der Polykondensation.	66
5.2	BPPO- und DOPO-Derivate für die Verwendung als Additiv in PIR.	67
5.3	Schematische Reaktion zwischen Isocyanat und HP-BPPO.	70
5.4	Modellreaktion zur Umsetzung von Pudovik-Derivaten mit Isocyanaten.	71
5.5	Überprüfung der Stabilität von EA-BPPO gegenüber OH-Gruppen.	72
5.6	Chemische Struktur des Polyisocyanats DESMODUR 44V70L.	73
5.7	Chemische Struktur des Polyester-Polyols PEP50AD.	73
5.8	Chemische Struktur von Emulsogen TS 100.	73
5.9	Chemische Strukturen der Referenz-Flammschutzmittel TPP und FA-BP.	74

5.10	ATR-FTIR-Spektren ausgewählter Schäume.	75
5.11	Allgemeine Reaktionsgleichungen zur Bildung von Urethan und Isocyanurat.	76
5.12	Einfluss des Pentangehalts auf die Dichte und die mittlere Porengröße.	77
5.13	Auswirkungen des NCO-Indexes auf Dichte, Porengröße und Wasseraufnahme der Schäume	77
5.14	Auswirkungen des NCO-Indexes auf die Druckstabilität der Schäume.	78
5.15	Abhängigkeit der Reaktionszeiten vom Katalysatorgehalt.	79
5.16	Strukturausschnitt von PIR.	80
5.17	Einfluss des Katalysatorgehalts auf die Bildung von Isocyanurat, Urethan und freiem NCO.	81
5.18	TGA-Kurven ausgewählter Schäume mit Katalysatorvariation.	83
5.19	Einfluss des Isocyanurat-Anteils auf den VFS.	84
5.20	HRR-Kurven der Schäume mit Katalysatorvariation.	85
5.21	Einfluss des Isocyanurat-Anteils auf die im Cone-Kalorimeter-Test erhaltenen Parameter.	86
5.22	REM-Bilder von Schäumen mit Phospha-Michael-Derivaten.	91
5.23	REM-Bilder von Schäumen mit Pudovik-Derivaten.	92
5.24	Druckfestigkeitsdiagramme von Schäumen mit Phospha-Michael-Derivaten.	93
5.25	Druckfestigkeitsdiagramme von Schäumen mit Pudovik-Derivaten.	94
5.26	TGA-Kurven der Schäume mit Phospha-Michael-Derivaten.	98
5.27	TGA-Kurven der Schäume mit Pudovik-Derivaten.	100
5.28	Mögliche thermische Fragmentierung des Polyester-Polyols zur Entstehung der in der Pyr-GC/MS gefundenen Moleküle.	102
5.29	Mögliche thermische Fragmentierung des Polyisocyanats zur Entstehung der in der Pyr-GC/MS gefundenen Moleküle.	103
5.30	Mögliche thermische Fragmentierung der PUR/PIR-Struktur.	104
5.31	TGA-Kurven ausgewählter Schäume im Vergleich zum Referenzschaum.	105
5.32	Mögliche Reaktion der BPPO-Derivate zur Bildung von Phosphat.	107
5.33	Ergebnisse des VFS der Schäume mit Phospha-Michael-Additiven.	109
5.34	HRR-Kurven der Kontrollschäume im Vergleich zu Schäumen mit EA-BPPO.	113
5.35	Bilder ausgewählter Schäume nach dem Cone-Kalorimeter-Test.	115
5.36	PHRR und THR in Abhängigkeit des P-Gehalts.	116
5.37	Korrelation zwischen PHRR und VFS.	117
5.38	HRR-Kurven des Benchmark-Schaums im Vergleich zu Schäumen mit TA-BPPO und TA-BP.	118
5.39	Darstellung der MARHE-Werte von Schäumen mit Pudovik-Derivaten.	119
5.40	Vergleich der Cone-Kalorimeter-Ergebnisse ausgewählter Schäume mit Pudovik-Derivaten.	119
5.41	Chemische Strukturen der Additive FU-EP, FU-BP und TA-BP.	120
5.42	Einfluss der Oxidationszahl des Phosphoratoms auf die Rückstandsbildung.	123
6.1	Darstellung der unterschiedlichen synthetisierten BPPO-Derivat-Gruppen.	128

6.2	Festphasenaktivität von phosphorhaltigen Additiven in Abhängigkeit von der Oxidationszahl.	130
7.1	Umsetzung von Phosphinaten mittels der Atherton-Todd-Reaktion.	132
A.1	^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektrum von BPPO.	148
A.2	^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von MA-BPPO.	149
A.3	^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von EA-BPPO.	150
A.4	^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von tBuA-BPPO.	151
A.5	^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von PA-BPPO.	152
A.6	^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von AM-BPPO.	153
A.7	^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von SU-BPPO.	154
A.8	^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von DPF-BPPO.	155
A.9	^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von DMI-BPPO.	156
A.10	^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von HQ-BPPO.	157
A.11	^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von HP-BPPO.	158
A.12	^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von FA-BPPO.	159
A.13	^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von AA-BPPO.	160
A.14	^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von FU-BPPO.	161
A.15	^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von BA-BPPO.	162
A.16	^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von Anis-BPPO.	163
A.17	^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von TA-BPPO.	164
A.18	^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von FU-EP.	165
A.19	^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von FU-BP.	166
A.20	^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von TA-BP.	167
A.21	^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von FA-DOPO.	168
A.22	^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von AA-DOPO.	169
A.23	^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von FU-DOPO.	170
A.24	^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von BA-DOPO.	171
A.25	^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von TA-DOPO.	172
A.26	^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von BAAN-BPPO.	173

Tabellenverzeichnis

4.1	Übersicht der verwendeten Chemikalien inklusive Reinheit und Lieferanten. . .	34
4.2	Verwendete Abkürzungen und IUPAC-Namen der Verbindungen.	35
4.3	Übersicht über die synthetisierten Phospha-Michael-Verbindungen.	37
4.4	Übersicht über die synthetisierten BPPO-Pudovik-Verbindungen.	39
4.5	Übersicht über die synthetisierten DOPO-Pudovik-Verbindungen.	39
4.6	Übersicht über die synthetisierten Pudovik-Verbindungen.	40
4.7	Ausbeuten der Synthesen von BPPO, der Phospha-Michael- und der Pudovik- Verbindungen.	58
5.1	Als Additive verwendete Phospha-Michael-Derivate.	68
5.2	Als Additive verwendete Pudovik-Derivate.	69
5.3	Als Additive verwendete alternative Pudovik-Derivate.	70
5.4	Ergebnisse der OH-Zahl-Titration ausgewählter Pudovik-BPPO-Derivate. . .	71
5.5	Allgemeine Zusammensetzung der Schaumformulierung.	72
5.6	Einfluss des Katalysatorgehalts auf die physikalischen Eigenschaften der Schäume.	80
5.7	Normierte Intensitäten der FTIR-Banden der untersuchten Schäume.	81
5.8	Druckstabilitäten der Schäume mit Katalysatorvariation.	82
5.9	TGA-Ergebnisse der Schäume mit Katalysatorvariation.	82
5.10	Ergebnisse der Cone-Kalorimeter-Untersuchungen der Schäume mit Katalysa- torvariation.	85
5.11	Physikalische Eigenschaften der Schäume mit Phospha-Michael-Derivaten. . .	89
5.12	Physikalische Eigenschaften der Schäume mit Pudovik-Derivaten.	90
5.13	Druckfestigkeit ausgewählter Schäume mit Phospha-Michael-Derivaten. . . .	93
5.14	Druckstabilität ausgewählter Schäume mit Pudovik-Derivaten.	95
5.15	Ergebnisse der thermischen Abbauuntersuchungen der Schäume mit Phospha- Michael-Derivaten.	97
5.16	TGA-Ergebnisse der Schäume mit Pudovik-Derivaten.	101
5.17	In der Pyr-GC/MS gefundene Abbauprodukte ausgewählter Schäume mit Phospha-Michael-Derivaten.	106
5.18	In der Pyr-GC/MS gefundene Abbauprodukte ausgewählter Schäume mit Pudovik-Derivaten.	106
5.19	Ergebnisse der Phosphor-Elementaranalyse ausgewählter Schäume.	107
5.20	Ergebnisse der Elementaranalyse ausgewählter Schäume und Rückstände. . .	108
5.21	Raman-Untersuchung an den Rückständen	108
5.22	Ergebnisse des VFS von Schäumen mit Pudovik-Additiven.	110
5.23	Ergebnisse des VFS der Schäume mit Pudovik-Derivaten.	112

5.24 Ergebnisse der Cone-Kalorimeter-Untersuchungen der Schäume mit Phospha-Michael-Derivaten.	114
5.25 Einfluss der Acrylat-Gruppe auf das Brandverhalten der Schäume.	116
5.26 Ergebnisse der Cone-Kalorimeter-Untersuchungen der Schäume mit Pudovik-Derivaten.	121
5.27 Einfluss der Oxidationszahl auf die Bildung des Rückstandes.	123
5.28 Einfluss der chemischen Struktur des Additivs auf das Brandverhalten.	124
5.29 Einfluss der OH-Funktionalität der Additive.	125
A.1 Formulierung der Schäume mit Phospha-Michael-Derivaten.	174
A.2 Formulierung der Schäume mit Pudovik-Derivaten.	175
A.3 Formulierung der Schäume mit Treibmittel-Variation.	176
A.4 Formulierung der Schäume mit NCO-Variation.	176
A.5 Formulierung der Schäume mit Katalysator-Variation.	177
A.6 Daten zu den Schäumen mit Treibmittelvariation.	177
A.7 Daten zu den Schäumen mit NCO-Variation.	177
A.8 Daten zu den Schäumen mit Katalysator-Variation.	178
A.9 Daten der Brandtests zu den Schäumen mit Katalysator-Variation.	178
A.10 In der Pyr- GC/MS gefundene Abbauprodukte (Phospha-Michael-Derivate).	179
A.11 In der Pyr- GC/MS gefundene Abbauprodukte (Pudovik-Derivaten).	180
A.12 Cone-Kalorimeter-Ergebnisse der Schäume mit Phospha-Michael-Additiven.	181
A.13 Cone-Kalorimeter-Ergebnisse der Schäume mit Pudovik-Derivaten.	182
A.14 Polykondensation von SU-BPPO mit 1,4-Butandiol	183

1 Einleitung und Motivation

Polyurethane entstehen aus Polyolen und Isocyanaten. Zur Herstellung stark vernetzter duromerer Polyurethan-Netzwerke für Hartschaumstoffe werden hochfunktionelle Oligopropylenoxide mit Polyisocyanaten umgesetzt [12]. Bei den Polyisocyanaten handelt es sich um Anilin-Formaldehyd-Oligomere, die mit Phosgen umgesetzt werden [1, 13]. Die aus diesen beiden Komponenten hergestellten PUR-Hartschaumstoffe sind typisch für Isoliermaterialien in Kühlhäusern, Fernwärmeröhren oder Heißwasserspeichern [7]. Für Anwendungen in der Wärmedämmung von Gebäuden sind solche Schaumstoffe meisten nur dann flammhemmend, wenn die Materialien große Mengen an Flammschutzmitteln (auf Basis von Brom oder Chlor) enthalten. Die Herstellung dieser Mittel ist sehr teuer [14].

Eine Alternative ist es die hochfunktionellen Polypropylenoxide durch Polyesterpolyole zu ersetzen, die intrinsisch flammwidriger sind [7]. Aufgrund der typischerweise höheren Viskosität von Polyester-Polyolen können diese Polyester-Polyole nur bifunktionell sein. Höher funktionelle Polyester-Polyole wären zu hochviskos. Die dadurch verlorene Vernetzung kann durch Trimerisierung von überschüssigem Isocyanat zu Isocyanurat-Strukturen erreicht werden. Diese Reaktion kann mittels entsprechender Katalysatoren gefördert werden. Die so erhaltenen Polyisocyanurate (PIR) zählen zu einer Gruppe von Materialien mit vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten [15].

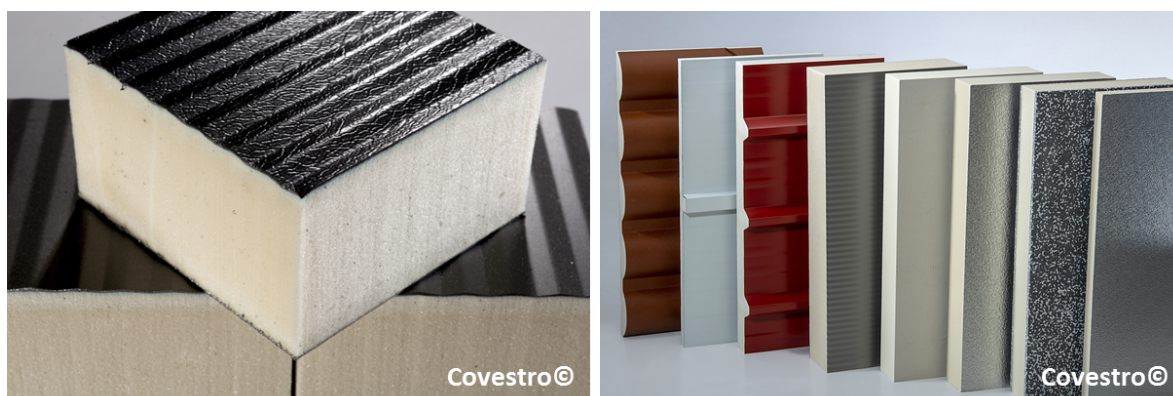


Abbildung 1.1: Bilder von PIR-basierten Isoliermaterialien (Quelle: Covestro Deutschland AG).

Durch die Bildung der Isocyanurat-Strukturen verbessert sich die Stabilität dieser Materialien im Vergleich zu den entsprechenden Polyurethanen (PUR) [4, 16–18]. Ebenso ist ein Schmelzen der Materialien nicht mehr möglich [19]. Die Vernetzung über die Isocyanurat-Ringe führt beim Verbrennen zu einer erhöhten Bildung von Rückstand. Werden bei der Herstellung von PIR Treibmittel zugesetzt, entstehen PIR-Schäume. Diese zeichnen sich durch eine hohe Festigkeit auch bei geringen Dichten aus. Dank der geschlossenzelligen Struktur und der niedrigen

thermischen Wärmeleitfähigkeit sind PIR-Schäume ideale Materialien für Isolierungen [15], wie zum Beispiel Wärmedämmplatten.

Durch das Bestreben, die Energiekosten in Gebäuden und Anlagen stetig zu verringern, werden neue und immer effizientere Isolierungsmaterialien benötigt, die flammgeschützt sein müssen. Wie Ereignisse aus der jüngeren Vergangenheit gezeigt haben, ist Brandschutz eine wichtige zusätzliche Eigenschaft bei der Dämmung von Fassaden geworden [15, 20, 21].

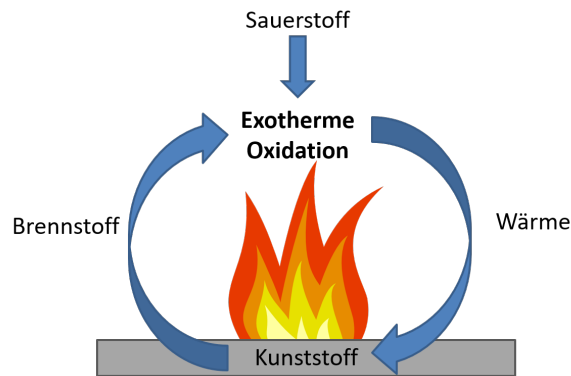


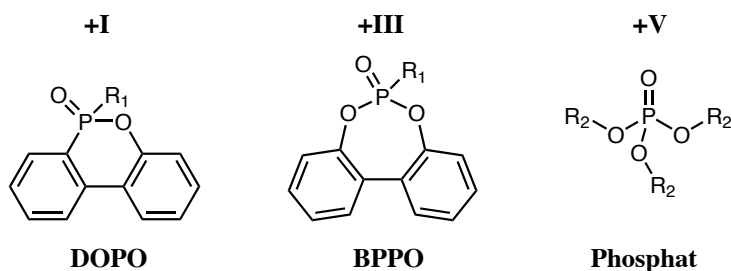
Abbildung 1.2: Schematische Darstellung des Stoff- und Energiekreislaufs eines Brandes.

In Abbildung 1.2 ist der Stoff- und Energiekreislauf eines Brandes dargestellt. Im Flammenschutz und in der Brandbekämpfung gilt es diesen Kreislauf zu verhindern und so die Flamme zum Erlöschen zu bringen. Als wichtiger Mechanismus im Brandschutz ist die durch Wärmestrahlung ausgelöste Bildung einer isolierenden Schicht auf der Oberfläche des Materials. Diese Schicht verhindert den Stoff und Wärmeaustausch. So wird auf der einen Seite der Nachtransport von Brennstoff von der Fest- in die Gasphase verhindert. Auf der anderen Seite isoliert diese Schicht den Kunststoff, wodurch die bei der Oxidation abgegebene Wärme schlechter in das Material eindringen kann und somit die Zersetzung des Polymers verlangsamt wird.

Als Stand der Technik für den Flammenschutz von PIR ist das Additiv Tris(2-chloroisopropyl)phosphat (TCPP) zu nennen [22, 23]. Das TCPP-Molekül enthält sowohl Phosphor, als auch Chlor, was zu einem Flammenschutzmittel mit guter Balance zwischen Gasphasen- und Festphasen-Aktivität führt. Des Weiteren dient TCPP als Weichmacher im Schaum und es verringert die Viskosität der Schaum-Formulierung, was eine bessere Verarbeitung zur Folge hat [24]. Dennoch gibt es ein großes Interesse an halogenfreien Flammenschutzmitteln, mit denen verschiedene Öko-Zertifizierungen, wie zum Beispiel „pure life“ [5] erlangt werden können. Phosphor (P)-haltige Moleküle werden als wirkungsvoller Ersatz für halogenhaltige Flammenschutzmittel betrachtet [23, 25–28].

In dieser Arbeit wurde die Wirksamkeit von Phosphonaten auf Basis von Dibenzo[d,f][1,3,2]-dioxaphosphepin-6-oxid (BPPO) als Additive in PIR-Schäumen untersucht. Die BPPO-Verbindungen sind Phosphonate mit der Oxidationszahl +III und wurden mit DOPO (9,10-dihydro-9-oxy-10-phosphaphenanthren-10-oxid)-Verbindungen (Oxidationszahl +I) verglichen. BPPO stellt im Gegensatz zu DOPO eine leicht zu synthetisierende Verbindung dar, deren Ausgangsverbindungen weniger umweltgefährdend sind [29, 30]. Triphenylphosphat (TPP), ein industrielles, halogenfreies Flammenschutzmittel mit der Oxidationszahl +V diente bei den Untersuchungen zusammen mit Dibutyl(hydroxymethyl)phosphonat (FA-BP, Oxidationszahl +III) als Benchmark. Sowohl TPP [31] als auch FA-BP [32, 33] werden in der Industrie als Flammenschutzmittel eingesetzt. Ebenso wurde Triethylphosphat (TEP), ein für PIR-Schäume gebräuchliches Additiv, als Bestandteil der meisten Formulierungen verwendet. TEP fungiert ebenfalls als Flammenschutzmittel [34] und verbessert zusätzlich die mechanischen Eigenschaften der PIR-Schäume. Diese Arbeit untersucht die Unterschiede zwischen Phosphonaten, Phosphinaten und Phosphaten (TPP) als niedermolekulare Flammenschutzmittel für technisch relevante PIR-Formulierungen.

Oxidationszahl des Phosphoatoms



$R_1 =$ Siehe Kapitel 4.2, $R_2 = \text{CH}_2\text{CH}_3 =$ Triethylphosphat, $R_2 = \text{C}_6\text{H}_5 =$ Triphenylphosphat

Abbildung 1.3: Chemische Strukturen von 9,10-dihydro-9-oxy-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO), dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin-6-oxid (BPPO) und der verwendeten Phosphate einschließlich der entsprechenden Oxidationszahlen.

Die Wirksamkeit der neuen BPPO-Verbindungen wurde mit denen der DOPO-Verbindungen und dem Benchmark verglichen. Um die Auswirkungen der Änderungen auf die eingesetzten Additive zurückführen zu können, wurden die PIR-Formulierungen so konstant wie möglich gehalten. Nur der Anteil an Additiv wurde variiert, um einen konstanten P-Gehalt und somit eine Vergleichbarkeit der Schäume untereinander zu gewährleisten.

Bei der Diskussion der Ergebnisse wurde zudem darauf geachtet, dass nur Schäume mit vergleichbaren Eigenschaften (Dichte, Porengröße, Kennzahlen) miteinander verglichen wurden. Dies ist nötig, da es sich um ein sehr komplexes Stoffsystem handelt, bei der jede Komponente Auswirkungen auf die Ergebnisse hat. Diese schrittweise Variation der chemischen Umgebung der Additive ermöglichte die auftretenden Effekte auf die chemische Struktur zurückzuführen. Dadurch konnten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in der Wirksamkeit von phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln aufgestellt werden.

2 Theoretische Grundlagen der Untersuchungen

2.1 Polyurethane (PUR)

Der deutsche Chemiker Otto Bayer (1902-1982) entwickelte 1937 erstmals das Diisocyanat-Additionsverfahren mit dem Ziel, neue Textilfasern zu synthetisieren [35, 36]. Dieses Verfahren ermöglichte den Zugang zu einer neuen Kunststoff-Gruppe, den so genannten Polyurethanen. Die Hauptanwendungsgebiete der Polyurethane lassen sich in folgende Kategorien einteilen: Schaumstoffe, Elastomere, Lacke, Dichtungs- und Klebmaterialien [1, 15].

Polyurethane stehen für eine Klasse der Polymere, bei denen die Wiederholungseinheit durch Urethan-Gruppen (-NHCOO-) verbunden sind. Diese Urethan-Gruppen werden durch Additionsreaktion zwischen einem Isocyanat und einem Alkohol gebildet. Man spricht von einer Polyaddition. Die Polyaddition erfolgt als Stufenwachstumsreaktion. Hierbei werden zunächst aus den Monomeren Dimere, Trimere und später Oligomere gebildet. Erst bei sehr hohen Umsätzen kommt es zur Bildung von Polymeren [1, 7]. Im Gegensatz zu der Polykondensation hat diese Polymerisationsvariante den Vorteil, dass es während der Reaktion nicht zur Bildung von Nebenprodukten (wie etwa die Abspaltung von kleineren Molekülen z.B. H₂O) kommt. Somit entfällt eine Abtrennung der Nebenprodukte [37].

Die bei der Herstellung von Polyurethanen eingesetzten Isocyanate reagieren mit einer Vielzahl von funktionellen Gruppen. Eine Auswahl der möglichen Reaktionen ist in der folgenden Abbildung 2.1 aufgeführt [1, 7, 15].

2.1 Polyurethane (PUR)

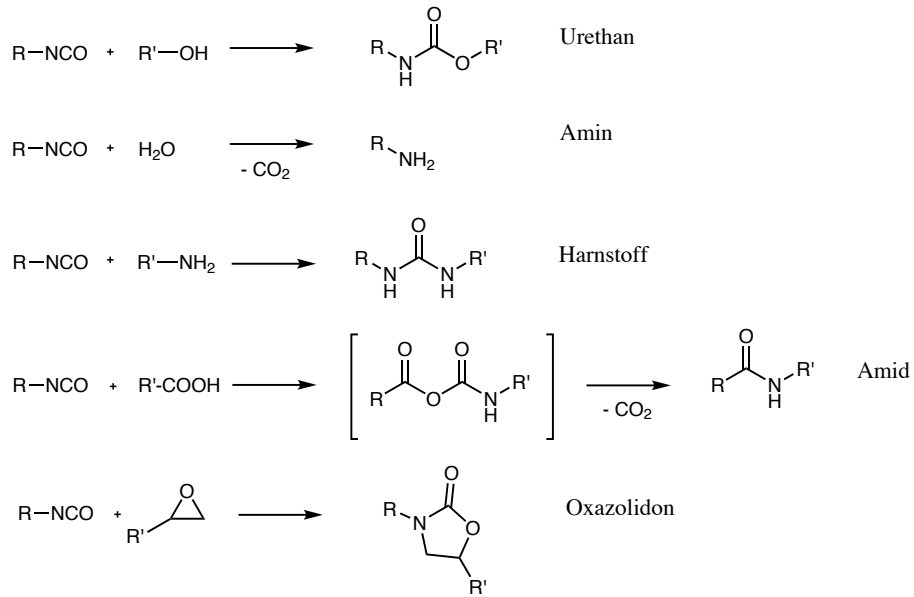


Abbildung 2.1: Reaktionen von Isocyanaten mit Alkoholen, Wasser, Aminen und Carbonsäuren.

Die in der Abbildung 2.1 aufgeführten Reaktionsprodukte Urethan und Harnstoff besitzen azide Wasserstoffatome, welche ebenfalls mit Isocyanaten reagieren können. Es entstehen Biuret- bzw. Allophanat-Verbindungen. Die dazugehörigen Reaktionsgleichungen sind in Abbildung 2.2 beschrieben.

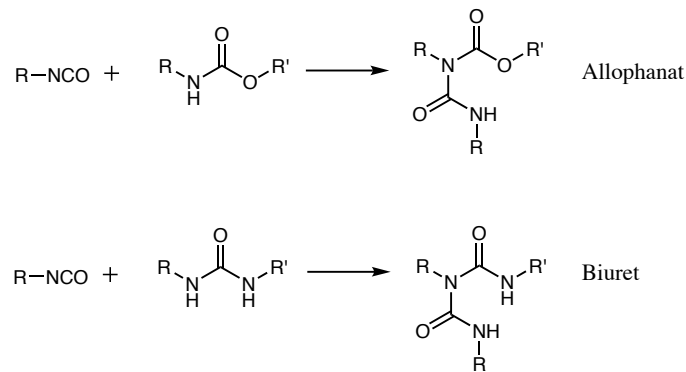


Abbildung 2.2: Allophanat- und Biuretbildung [1, 7].

Isocyanate können auch untereinander reagieren und oligomere Strukturen bilden (siehe Abbildung 2.3).

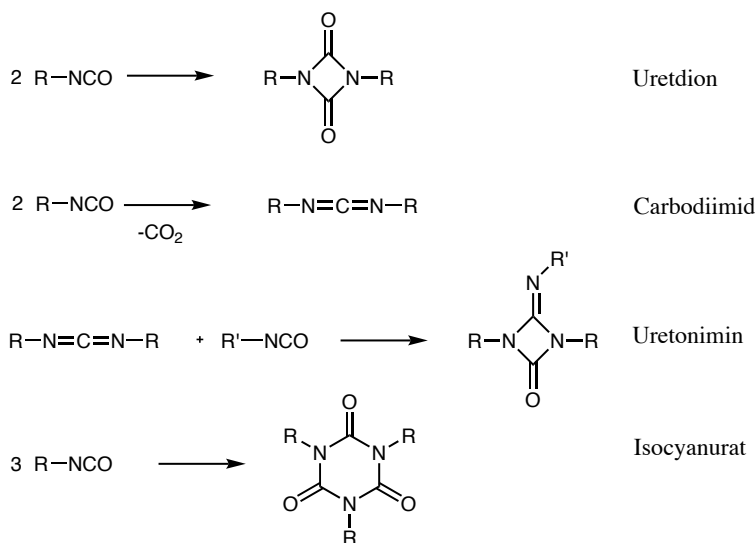


Abbildung 2.3: Oligomerisierungsreaktionen von Isocyanaten.

Bei der Verwendung von zwei- oder höherwertigen Alkoholen (Diole oder Polyole) und mehrwertigen Isocyanaten (Diisocyanate oder Polyisocyanate) erhält man durch eine Polyadditionsreaktion Polyurethane.

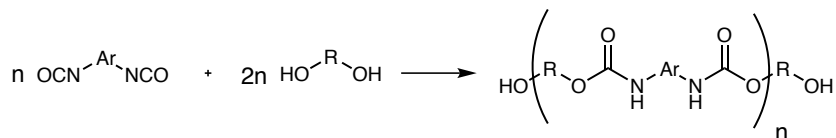


Abbildung 2.4: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Bildung von PUR.

Aus Polyurethanen können Elastomere, Beschichtungen, Kleber und auch Schäume hergestellt werden. Durch entsprechende Reaktionsführung mit Hilfe von Katalysatoren, Weichmachern, Inhibitoren, Vernetzern oder Kettenverlängerern ist die Darstellung einer großen Produktpalette möglich. Alle in den Abbildungen 2.1, 2.2 sowie 2.3 gezeigten Reaktionen können grundsätzlich bei der Polyurethansynthese auftreten.

Für die Synthese von Polyurethanen spielt die Wahl der Monomere eine große Rolle. Werden Diole und Diisocyanate verwendet, erhält man lineare thermisch verformbare Polyurethane (thermoplastische Polyurethane, kurz TPU). Werden mehrwertige Alkohole oder aber mehrwertige Isocyanate verwendet, kommt es zur Bildung von vernetzten Polyurethanen. Schematisch ist dies in Abbildung 2.5 beschrieben.

Diese Vernetzungen entstehen durch Urethanverknüpfungen wie in Abbildung 2.2 und Abbildung 2.3 gezeigt.

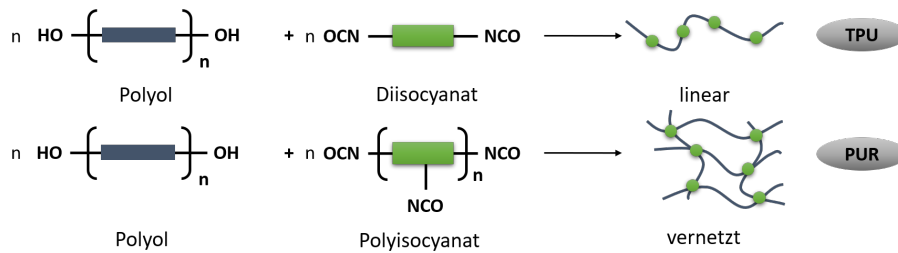


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung von linearen und vernetzten PUR.

Im Rahmen dieser Arbeit werden PUR/PIR-Schaumstoffe untersucht. Aus diesem Grund werden im nächsten Kapitel die Grundlagen dieser Schaumstoffklasse genauer erläutert.

2.2 PUR-Schaumstoffe

Kunststoffe, die aus einer festen sowie einer gasförmigen Phase bestehen, werden Kunststoffschäume oder Polymerschäume genannt. Diese Schäume können in weiche und harte Schäume unterteilt werden [7].

Polyurethan-Schäume entstehen, wenn die Polyadditionsreaktion von einer Gasentwicklung begleitet wird. Wird Wasser der Polyurethanreaktion zugefügt, reagiert dies zunächst mit dem Isocyanat zur Carbaminsäure. Diese ist jedoch nicht stabil und zerfällt sofort zu Kohlendioxid und einem Amin. Letzteres reagiert mit einem weiteren Isocyanat-Molekül zu einer Harnstoffeinheit.

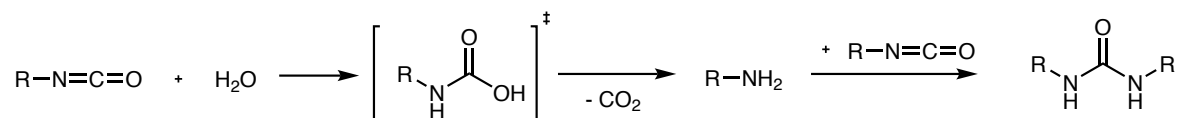


Abbildung 2.6: Reaktion des Isocyanats mit Wasser zu Harnstoff.

Mit diesem Verfahren erhält man Polyurethan-Moleküle, bei denen einige Urethanbindungen durch Harnstoffbindungen ersetzt sind. Das entstehende Kohlendioxid ist für die Bildung von Blasen verantwortlich. Diese können zu Beginn der Polyaddition aus dem Reaktionsgemisch entweichen. Mit fortschreitender Reaktion erhöht sich die Viskosität des Gemisches, die Gasblasen bleiben gefangen und bilden eine Schaumstruktur. Das Wasser fungiert somit als chemisches Treibmittel für den Schaum [1].

Eine weitere Möglichkeit ist das physikalische Treibverfahren. Hierbei werden dem Reaktionsgemisch niedrig siedende Stoffe zugesetzt, welche durch die entstehende Reaktionswärme

verdampfen. Zu Beginn wurden hierfür Chlorfluoralkane wie Methylenechlorid oder Dichlorfluormethan eingesetzt. Aufgrund der umweltschädlichen Wirkung dieser Stoffe wurden diese weitestgehend durch Pentan, Cyclopentan, Methylformiat oder flüssiges Kohlendioxid ersetzt (nur im Weichschaum-Bereich) [1].

Die Komponenten zur Herstellung von PU-Schäumen lassen sich in drei Kategorien einteilen, welche in Abbildung 2.7 dargestellt sind.

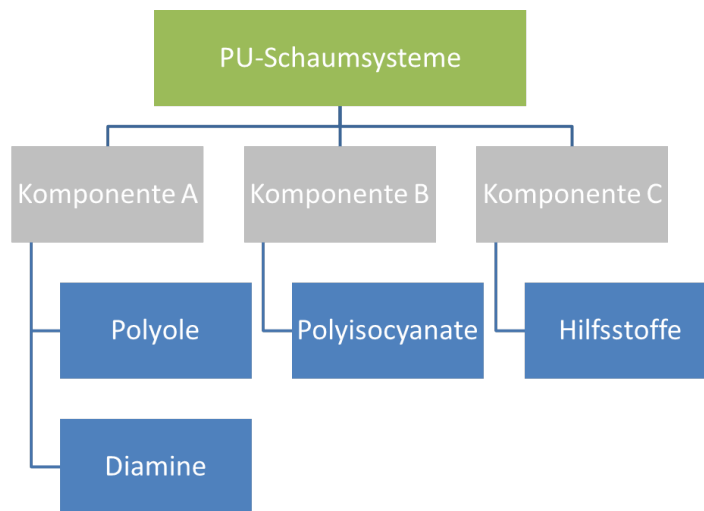


Abbildung 2.7: Komponenten zur PUR-Schaumherstellung.

Die ersten beiden Komponenten bilden in der Praxis die wichtigsten Stoffgruppen. Werden die Schaumstoffe direkt aus diesen Komponenten hergestellt, spricht man von einem Einstufen-Verfahren (One-shot-Verfahren). Bei einem Zweistufen-Verfahren (Prepolymerverfahren), werden im ersten Schritt aus Polyol und einem Überschuss an Polyisocyanat ein Polyisocyanat-Prepolymer (NCO-Prepolymer) oder aus einem Polyisocyanat und einem Polyolüberschuss ein Polyol-Prepolymer (OH-Prepolymer) hergestellt. Im zweiten Schritt wird das Präpolymer mit der noch fehlenden Komponente an Polyol beziehungsweise Polyisocyanat umgesetzt und man erhält das Polyurethan. Das Prepolymer-Verfahren führt bei PIR zu höheren Dichten, da der Schaum weniger heiß wird und dadurch weniger expandiert. Dieses Verfahren ermöglicht die Herstellung von härteren Schaumstoffen. Allerdings ist dieses Verfahren deutlich aufwändiger [38].

Die für die PUR-Herstellung verwendeten Polyole bestehen aus lang- und kurzkettigen Polyether-Polyolen oder Polyester-Polyolen. Polyole auf Polyesterbasis weisen meist eine höhere Viskosität auf und führen in den fertigen Polyurethanen zu einer erhöhten Festigkeit. Ebenso können auch Diamine als Reaktionspartner fungieren [9, 27]. Sie zählen neben den Polyolen zu den wichtigsten Reaktionspartnern.

Die Auswahl an Isocyanaten ist deutlich geringer. In der Industrie kommen meist aromatische Diisocyanate wie in Abbildung 2.8 gezeigt sind vor.



Abbildung 2.8: Beispiele von Diisocyanaten: Toluoldiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und oligomeren MDI.

Unter Hilfsstoffe der Komponente C fallen Stoffe wie Treibmittel, Weichmacher, Emulgatoren, Flammschutzmittel und Katalysatoren. Der Zusatz von Weichmachern wie Phosphaten und Trimellitaten verbessert die mechanischen Eigenschaften [39]. Als Emulgatoren werden meist Polysiloxane und deren Derivate verwendet. Diese verhindern das Platzen der Schaumblasen während der Aushärtung und die Bildung von geschlossenzelligen Schäumen. Zusätzlich können den Schaumsystemen weitere Stoffe wie UV-Absorber, Farbstoffe und Füllstoffe zugegeben werden [31, 40]. All diese Hilfsstoffe werden meist vor der Schaumreaktion der Polyolkomponente beigemischt.

2.2.1 Weichschaum

PUR-Weichschaumstoffe bestehen meist aus kontinuierlich hergestellten Blöcken. Die Dichten liegen zwischen 20 und 200 kg/m³ (Integralschäume bis circa 600 kg/m³). Sie besitzen geringe Porengrößen, sind offenzellig und haben deshalb eine gute Luftdurchlässigkeit sowie gute Schallschutz-Eigenschaften. Die Zellen sind zudem leicht und reversibel verformbar, was sie ideal für Polster und Matratzen macht. Zudem finden PUR-Weichschaumstoffe Anwendung in Sitzauflagen, Armlehnen, Flugzeug-, Motorrad- und PKW-Sitzen, Bekleidungspolstern, Innenfutter, Füllung von Schlafsäcken sowie als Verpackungsmittel für stoßempfindliche Gegenstände [38].

2.2.2 Hartschaum

Im Gegensatz zu den Weichschäumen besitzen die Hartschäume eine niedrigere Offenzelligkeit und die Dichten liegen in einem Bereich von 25 bis 60 kg/m³. Mechanisch verhalten sich die Hartschäume spröde bis zäh-hart. Sie können bei Temperaturen von -200 bis 130 °C eingesetzt werden. Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit finden Hartschäume Anwendung in Dämmplatten, Wärme/Kälte-dämmung für Rohrleitungen oder Kühlschränke und Schaumstoffkerne in Dämmplatten für Gebäudefassaden [15, 21].

2.3 Polyisocyanurate (PIR)

Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben werden für die Synthese von Polyurethanen Polyole und Polyisocyanate benötigt. In der Praxis wird hierbei ein leichter Überschuss an Isocyanat eingesetzt, um die mechanischen Eigenschaften des Schaumes zu verbessern. Wird der Isocyanat-Anteil weiter erhöht, kommt es vermehrt zur Bildung von Isocyanuraten [41]. Die Reaktionsgleichung hierzu ist in nachfolgender Abbildung 2.9 aufgeführt.

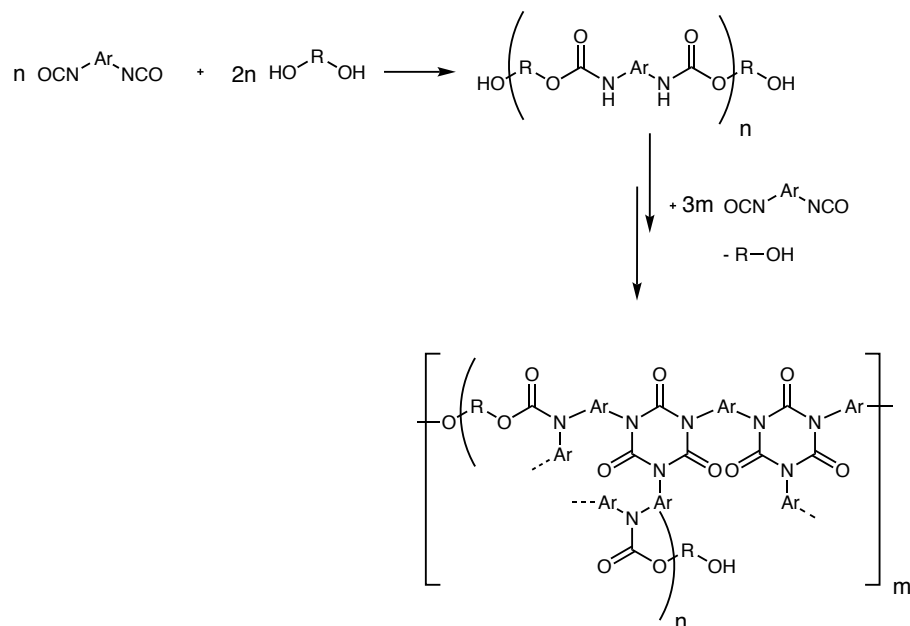


Abbildung 2.9: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Bildung von PIR.

Durch entsprechende Katalysatoren, wie tertiäre Amine [42], Kaliumoctanoat [43] oder Kaliumacetat (KAc) [42], kann diese Reaktion beschleunigt werden. Man erhält Gemische aus Urethan- und Isocyanurat-Strukturen, PIR genannt. Im Vergleich zu PUR zeichnet sich PIR sowohl durch eine höhere chemische als auch eine höhere thermische Beständigkeit aus. Die Flammschutz-Eigenschaften sind im Vergleich zu PUR daher vorteilhaft [15]. Dies ist zum einen auf die Trimerisierung des Isocyanates zurückzuführen. Diese Ringstrukturen (siehe Abbildung 2.9) zeichnen sich durch eine besonders hohe Stabilität aus. Zum anderen führt ein erhöhter NCO-Gehalt auch zur chemischen Vernetzung des Polymers [7]. Ein hoher NCO-Gehalt führt allerdings auch zu spröden Schäumen, weshalb meist PUR-modifizierte PIR-Schäume mit einem NCO-Index (Isocyanurat zu Urethan Verhältnis) von 180 bis 450 hergestellt werden [44]. Die darin enthaltenen PUR-Segmente wirken der Sprödigkeit entgegen und führen somit zu verbesserten mechanischen Eigenschaften des Schaums [7].

2.4 Wichtige Kennzahlen für PIR-Formulierungen

Folgende Gleichungen und Kennzahlen werden für die Herstellung von PUR und PIR benötigt. Die Hydroxylzahl (OHZ) ist für die Charakterisierung von Polyolen und Additiven mit Hydroxylgruppen von Bedeutung. Die OHZ ist definiert als die benötigte Masse (in Milligramm) an Kaliumhydroxid (KOH), um die während einer Acetylierung von 1 g Substanz (z.B. Polyol) entstehende Menge an Essigsäure zu neutralisieren. Meist werden zur Bestimmung der OHZ die in der Substanz befindlichen OH-Gruppen mit einem Überschuss an Essigsäureanhydrid acetyliert und der nicht reagierte Überschuss wird anschließend mit KOH rücktitriert [7].

Eine andere Größe für die OHZ ist die Hydroxyl-Konzentration (c_{OH}), welche die Stoffmenge an OH (n_{OH}) pro Kilogramm Substanz angibt. Die Umrechnung der OHZ in die c_{OH} ist in folgender Gleichung aufgeführt.

$$c_{OH} = \frac{OHZ}{M_{KOH}} \quad (2.1)$$

Die OHZ wird in Milligramm KOH pro Gramm Substanz (mg KOH/g) angegeben. Die Molmasse von KOH (M_{KOH} beträgt 56,106 g/mol). Die c_{OH} findet vor allem in der Berechnung von Polyurethan-Formulierungen Verwendung, da sich hiermit Stöchiometrien besser berechnen lassen.

Analog zur Hydroxyl-Konzentration kann eine Isocyanat-Konzentration (c_{NCO}) berechnet werden. Hierzu wird die NCO-Zahl durch die Molmasse von KOH geteilt und man erhält die NCO-Konzentration in mol/kg.

Eine weitere wichtige Kennzahl ist das NCO/OH-Verhältnis. Dieses berechnet sich aus der Summe der Stoffmenge an Isocyanat-Gruppen und der Summe der Stoffmenge an OH-Gruppen (oder anderen NCO verbrauchenden Gruppen) nach der folgenden Gleichung:

$$NCO/OH = \frac{\text{Summe NCO}}{\text{Summe OH}} \quad (2.2)$$

In der Industrie wird häufig der NCO-Index verwendet. Dieser Index ergibt sich durch das mit 100 multiplizierte NCO/OH-Verhältnis. Bei einem NCO-Index von 100 liegt ein stöchiometrisches Verhältnis von NCO und OH-Gruppen vor. Ist der Index > 100 enthält die Formulierung einen Überschuss an NCO [1]. Der NCO-Index kann auch als Urethan-Isocyanurat-Verhältnis angesehen werden, da die OH-Gruppen der Formulierung zu Urethan-Einheiten reagieren und das restliche Isocyanat zu Isocyanurat trimerisiert.

2.5 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von PIR

Die Eigenschaften wie Flexibilität/Steifheit, Dichte, zelluläre Struktur, Hydrophobie/Hydrophilie und Verarbeitungseigenschaften sind abhängig von der molekularen Struktur der erzeugten Polyurethane. Weiterhin gibt die Struktur an, ob es sich um ein Thermoplast bzw. Duroplast handelt. Die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen lassen sich anhand folgender Kriterien untersuchen [1].

1. *Molmasse.* Einige Eigenschaften wie Zugfestigkeit, Schmelzpunkt, Elastizität und Glasübergangstemperatur werden erhöht, sobald die Molmasse zunimmt. Dies geschieht allerdings nur bis zu einer kritischen Molmasse. Eine weitere Erhöhung der Molmasse hat dann keinen Einfluss mehr auf die Eigenschaften.
2. *Intermolekulare Kräfte.* Schwächere Bindungen wie die Wasserstoff-Brückenbindung und die Van-der-Waals Bindungen sind, anders als die chemischen Bindungen, abhängig von der Temperatur und der mechanischen Belastung. Die intermolekulare Bindung verringert sich, sobald es in der Polymerkette zur Abstoßung von gleich geladenen oder voluminösen Gruppen kommt.
3. *Steifigkeit der Kette.* Die Anwesenheit von aromatischen Ringen in der Polymerkette versteift diese, dadurch erhöht sich der Schmelzpunkt und die Härte des Polymers. Dies geht jedoch mit einer Abnahme der Elastizität einher. Enthält die Kette hingegen flexible Bindungen (z.B. Ether-Bindungen) erhält man weichere und elastischere Polymere mit niedrigeren Schmelzpunkten und niedrigeren Glasübergangstemperaturen.
4. *Kristallisation.* Lineare sowie schmale (ohne voluminöse Seitengruppen) Polymerketten begünstigen kristalline Polymere. Eine hohe Kristallinität führt zu höherer Elastizität, Flexibilität und Zähigkeit. Die Löslichkeit wird reduziert und die Schmelzpunkte werden erhöht.
5. *Vernetzung.* Wird die Vernetzung innerhalb des Polymers erhöht, kommt es zur Erhöhung der Steifigkeit. Ebenso wird das Quellvermögen durch Lösemittel sowie die Zähigkeit und die Brandhemmung verringert.

2.5.1 Polyole

Die Molmassen der für die Polyurethan-Herstellung verwendeten Polyole liegen im Bereich von 400 - 12000 g/mol [1]. Wie zuvor beschrieben ändert die Kettenlänge die Eigenschaften des Polymers. Bei geringem Molgewicht erhält man härtere und mit höherem Molgewicht flexiblere Polyurethane. Die in der Industrie verwendeten Polyole sind meistens Polyether oder Polyester. Als Polyether wird meist Poly(oxypropylen)glycol verwendet. Für belastbarere Polyurethane kommt Poly(tetramethylenether)glycol zum Einsatz. Diese Polyurethane zählen aufgrund ihrer hohen Widerstandsfähigkeit, Zähigkeit, Hydrolysebeständigkeit und ihren hervorragenden Eigenschaften bei tiefen Temperaturen zu den Hochleistungspolymeren.

Lineare aliphatische Polyester wie zum Beispiel das Poly(ethylenadipat) liefern zugfeste Polyurethan-Elastomere. Das thermische Verhalten polyester-basierter Polyurethane ist abhängig vom Gehalt an Ester-Gruppen im Molekül. Höhere Anteile an Ester-Gruppen führt zu einer verminderten Flexibilität bei tiefen Temperaturen. Die Zugfestigkeit wird hingegen erhöht. Umgekehrt führt ein verminderter Ester-Anteil zu einer besseren Flexibilität bei tiefen Temperaturen und zu weniger zugfesten Polymeren [1].

2.5.2 Isocyanate

Die Reaktionsprodukte der Isocyanate geben den Polyurethanen Steifigkeit und Stabilität. Aliphatische Isocyanate wie das Hexamethyldiisocyanat (HDI) verbessern die UV-Stabilität und die Witterungsbeständigkeit. Für Polyurethan-Elastomere ist zudem das Verhältnis von NCO zu OH wichtig. Die beste mechanische Stabilität wird normalerweise bei Werten von 1,0 - 1,1 erreicht. Liegt das Verhältnis über 1,0 (NCO-Kennzahl > 100) steigt die Härte und die Zugfestigkeit stark an [1].

2.6 Thermischer Abbau und Brandverhalten von Polymeren

2.6.1 Allgemeiner thermischer Abbau von Polymeren

Erhitzt man Polymere auf eine ausreichend hohe Temperatur, kommt es zur Pyrolyse bzw. zur Zersetzung dieser in entflammare und flüchtige Verbindungen. Diese vermischen sich mit der Umgebungsluft und entzünden sich bei ausreichend hohen Temperaturen. Diese Entzündung kann spontan oder aber auch durch eine externe Zündquelle (z.B. Funken) erfolgen.

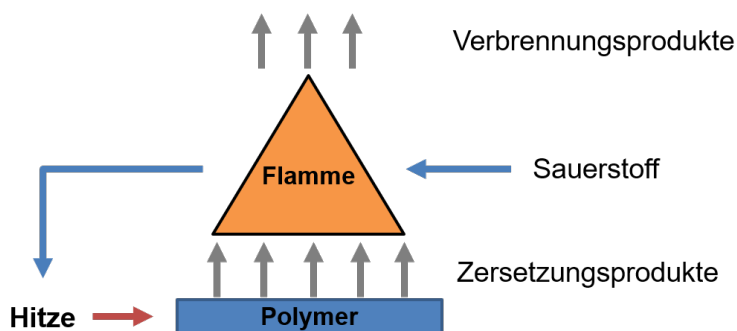


Abbildung 2.10: Vereinfachte Darstellung des Verbrennungsprozesses eines Polymers [8].

Während der Verbrennung kommt es zur Freisetzung von Energie, welche in den chemischen Bindungen des Brennstoffes gespeichert ist. Als Brennstoff dient jede Verbindung, die bei der Reaktion mit Sauerstoff (meist aus der Luft) Energie abgibt. Zu den typischen Brennstoffen zählen organische Materialien wie Holz, Kohle, Tierfette, Kohlenwasserstoffe und heutzutage auch synthetische Polymere. Zur Aufrechterhaltung eines Brandes oder eines Feuers sind drei Komponenten erforderlich: Brennstoff, Sauerstoff und Wärme. Diese sind in einem Branddreieck in Abbildung 2.11 grafisch dargestellt. Der Brennstoff muss verdampfen (flüssige

Brennstoffe) oder sich durch die Wärmequelle zersetzen (fester Brennstoff), um in der Gasphase oxidiert zu werden.

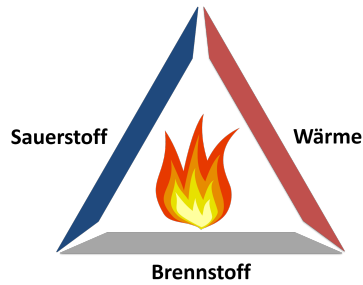


Abbildung 2.11: Branddreieck nach Wilkie et al. [9].

Nur bei geeigneter Zusammensetzung aller drei Komponenten ist es möglich, dass eine Flamme entsteht und diese selbsterhaltend brennt. Sobald eine Komponente fehlt erlischt das Feuer.

In der Gasphase des Brennvorgangs erfolgt der oxidative Abbau, der bei der Pyrolyse entstandenen Gase. Hierbei entstehen freie Radikale und es kommt zu einer Kettenreaktion, bei der Energie frei wird. Die Entstehung der Radikale wird am Beispiel der Verbrennung von Ethan in der nachfolgenden Abbildung 2.12 aufgezeigt.

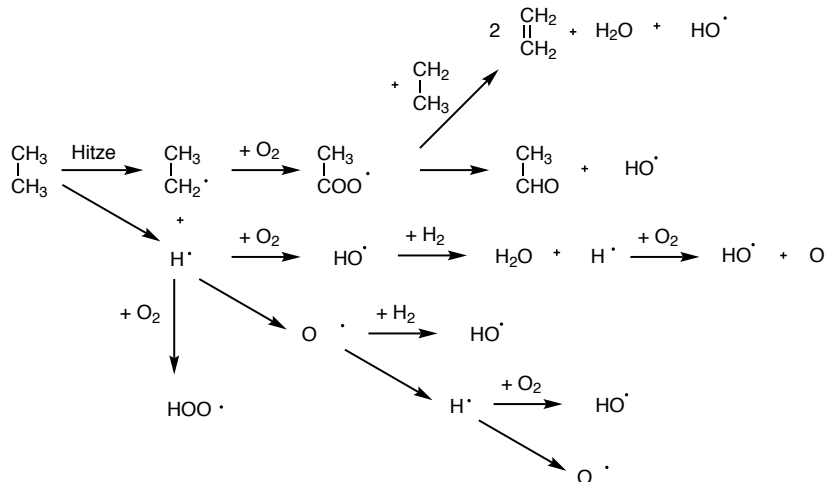


Abbildung 2.12: Bildung von freien Radikalen während der Verbrennung am Beispiel von Ethan nach Troitzsch et al. [45].

Nach der homolytischen Spaltung der C-H Bindung setzt sich die Kettenreaktion über die Radikalübertragung und Verzweigung fort.

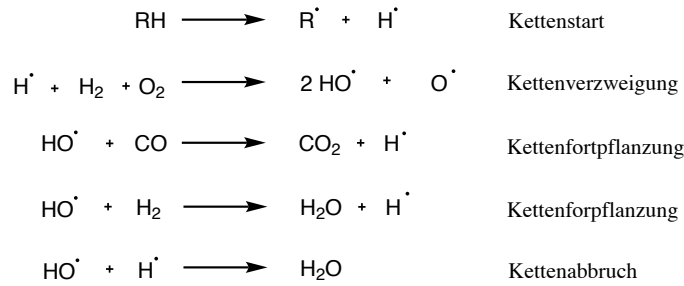


Abbildung 2.13: Radikalischer Kettenmechanismus in der Flamme nach Hastie et al. [10, 11].

Wichtige Radikalträger sind hierbei das Wasserstoff- sowie das Hydroxyl-Radikal. Die Endprodukte der radikalischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen sind CO_2 und H_2O . Wie an der Verbrennungsenthalpie von Ethan ($\Delta H_{\text{Ethan}} = 1560 \text{ kJ/mol}$ [46]) sichtbar wird, werden dabei große Mengen an Energie frei.

2.6.2 Thermischer Abbau von PUR/PIR

Der thermische Abbau einer komplexen Struktur wie bei Polyurethanen beginnt meist am schwächsten Glied in der Kette. Allophanat und Biuret weisen die geringste thermische Stabilität auf (siehe Abbildung 2.14).

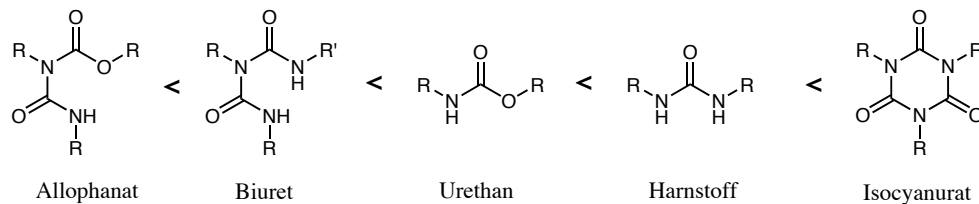


Abbildung 2.14: Die nach thermischer Stabilität geordneten (zunehmend von links nach rechts) in PUR auftretenden Strukturen.

Der Abbau dieser Strukturen beginnt bereits bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ und ist bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$ vollständig beendet [25, 47]. Bei dem Abbau kommt es zur Rückreaktion und es bilden sich die entsprechenden Edukte [48]. Thermisch stabiler sind hingegen die Urethan-Einheiten und Harnstoff-Einheiten. Die Isocyanurat-Gruppe ist die thermisch stabilste Gruppe in Polyurethanen. Alle diese Untereinheiten zersetzen sich thermisch in ihre Ausgangsprodukte (Isocyanate, Amine und Hydroxy-Verbindungen). Für den thermischen Abbau von Polyurethanen gibt es drei verschiedene Mechanismen [7, 47, 49]. Eine Variante ist die Spaltung der Urethan-Einheit in Isocyanat und Alkohol (Abbildung 2.15, Reaktion (1)). Ebenso kann es zur Bildung eines primären Amins, von Kohlendioxid und einem entsprechenden Olefin kommen (Abbildung 2.15, Reaktion (2)). Reaktion (3) beschreibt die Bildung eines sekundären Amins unter Abspaltung von Kohlendioxid.

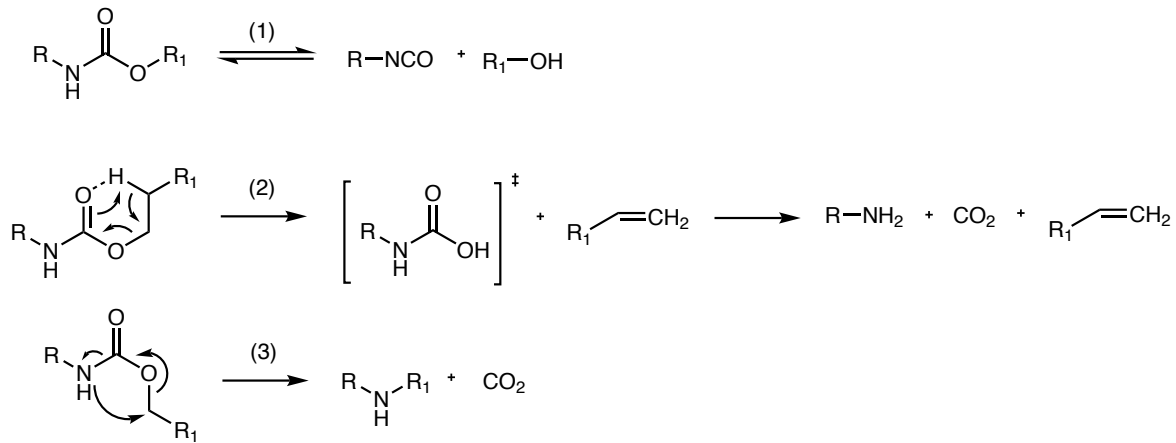


Abbildung 2.15: Reaktionen beim thermischen Abbau von Polyurethan.

Reaktionsweg (1) ist eine reversible Reaktion, solange die Isocyanatgruppe nicht durch Nebenreaktionen verbraucht wird. Bei der Reaktion (2) und (3) kommt es zur Bildung von gasförmigem Kohlendioxid welches verdampft und somit nicht mehr für die Rückreaktion zur Verfügung steht [50, 51].

2.7 Wirkungsweise von Flammenschutzmitteln

Eine Flamme ist nur lebensfähig, wenn alle drei Komponenten des Branddreiecks (Brennstoff, Sauerstoff und Temperatur, siehe Abbildung 2.11) vorhanden sind. Brandbekämpfungsmaßnahmen basieren auf der Entfernung mindestens einer dieser drei Komponenten. Die Feuerwehr verwendet Löschwasser, um den Brennstoff abzukühlen, bis dessen Flammpunkt unterschritten wird. Der Einsatz von Schaum sorgt für einen schlechteren Wärme- und Gasaustausch zwischen Brennstoff und Flamme. Das Löschen mit Kohlendioxid verdünnt das Gas-Sauerstoffgemisch und es kommt zum Ersticken der Flamme. Durch den Einsatz von Flammenschutzmitteln in der Kunststoffproduktion sollen diese Löschprinzipien in das Material integriert werden. Ziel dieser Flammenschutzmittel ist es die Verbrennungsgeschwindigkeit zu verkleinern oder, im Idealfall, das Feuer auszulöschen [8, 52, 53].

Auf die genaue Wirkungsweise der Flammenschutzmittel in der Gasphase, in der Grenzschicht sowie in der kondensierten Phase wird in den nachfolgenden drei Abschnitten eingegangen.

2.7.1 Gasphasenwirkung

Wie in Kapitel 2.6 erläutert, kommt es in der Gasphase zur Vermischung des Brennstoffs mit dem Sauerstoff. Inerte Gase aus den Flammschutzmitteln können hierbei das Stoffgemisch verdünnen und somit die freiwerdende Wärmemenge pro Volumenanteil reduzieren.

Entsprechende Flammschutzmittel können jedoch auch chemisch die exothermen Radikalreaktionen unterbrechen. Halogene (hauptsächlich Chlor und Brom) werden als Radikalfänger eingesetzt. Sie unterbrechen die kettenartigen Oxidationsprozesse (siehe Abbildung 2.16). Ihre reaktive Spezies wird hierbei immer wieder neu gebildet [53–56].

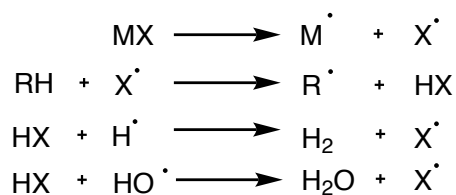


Abbildung 2.16: Wirkungsweise halogenhaltiger Flammschutzmittel (M = organischer Rest des Flammschutzmittels, X = Halogen) [27].

Dadurch sinkt die Konzentration der freien Radikale. Unterschreitet sie ein bestimmtes Niveau erlischt die Flamme. Somit wird keine weitere Wärme produziert und das System kühlt sich ab.

Ebenso zeigt das Phosphorylradikal ($\cdot\text{PO}$) eine starke Wirkung als Radikalfänger. Einige der wichtigsten Reaktionen von Phosphorradikalen in der Gasphase sind in Abbildung 2.17 abgebildet [57].

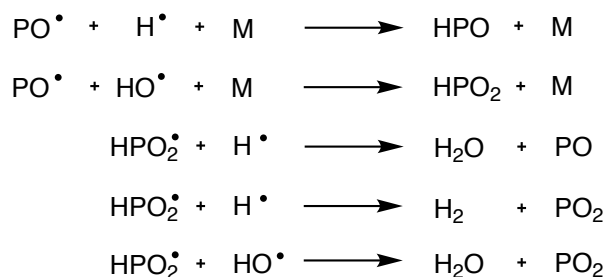


Abbildung 2.17: Überblick der Reaktionen der Inhibitionsreaktionen durch $\cdot\text{PO}$ -Radikale. M = organischer Rest.

Die radikalischen Phosphorverbindungen fangen Wasserstoff- und Hydroxylradikale aus der Gasphase ab. Die Verbrennung läuft dadurch langsamer und weniger vollständig ab. Man spricht auch von Flammvergiftung [53, 58].

2.7.2 Intumeszente Schichten

Bei der Grenzschicht handelt es sich um die Schicht zwischen der Gasphase und der kondensierten Phase. Über diese Schicht dringt ein Teil der Verbrennungswärme in das Material

ein und es kommt zum Austritt von Pyrolysegasen. Ziel des Flammschutzmittels ist es diese Austauschprozesse zu unterbinden.

Eine spezielle Form der Grenzschicht ist die intumeszente Schicht. Durch entstehende Pyrolysegase wird die Grenz- bzw. Kohleschicht aufgebläht. Dieses schaumartige Konstrukt dient als zusätzliche Isolationsschicht. Für eine intumeszente Schicht werden drei Komponenten benötigt: Treibmittel, Säuregenerator und Rückstandsbildner. Als Treibmittel dienen inerte Gase, die während des thermischen Zerfalls des Flammschutzmittels generiert werden. Meist werden hierfür Ammoniumsalze oder Amine verwendet. Als Säurequellen dienen anorganische Säuren, welche bei erhöhten Temperaturen den Rückstandsbildner (z.B. Pentaerythritol oder Stärke) zu ungesättigten Verbindungen dehydriert. Während der Vernetzung der ungesättigten Verbindungen kommt es zum Einschluss von Gasen und die Schicht bläht sich auf [59–62].

2.7.3 Wirkungsweise in der kondensierten Phase

In der kondensierten Phase kann das Brandverhalten geändert werden, indem der pyrolytische Abbau des Polymers geändert wird. Durch die Zugabe von Flammschutzmitteln, die in der kondensierten Phase wirken, entstehen weniger brennbare Gase oder es kommt durch Vernetzung zur Ausbildung einer isolierenden Grenzschicht [27, 53].

Geht das Flammschutzmittel endotherme Reaktionen während des Brandes ein, wird der Flamme Wärme entzogen. Ebenso können Flammschutzmittel eingesetzt werden, die beim Zerfall inerte Gase wie CO_2 oder Wasser absondern. Ein Beispiel hierfür ist das häufig verwendete $\text{Al}(\text{OH})_3$, welches in einem endothermen Prozess Wasser und Al_2O_3 bildet. Das Wasser verdampft und verdünnt das Brenngas. Das Aluminiumoxid bleibt zurück und bildet eine Schutzschicht. Allerdings müssen hierfür erhebliche Mengen (bis zu 70 %) eingesetzt werden [52, 63], die sich negativ auf einige Materialeigenschaften der Polymere (Mechanik oder elektrische Eigenschaften) auswirken [53, 62].

Phosphorhaltige Flammschutzmittel können ebenfalls die Verkohlung und somit die Ausbildung einer isolierenden Schutzschicht fördern. Damit eine solche Schutzschicht entsteht müssen die teilweise abgebauten Polymere sich untereinander vernetzen. Durch entsprechende Flammschutzmittel kann diese Vernetzung gefördert werden.

2.8 Flammschutzmittel für PUR/PIR

2.8.1 Halogenhaltige Flammschutzmittel

Die wichtigsten Flammschutzmittel für Polyurethane sind chlorierte Kohlenwasserstoffe. Sie werden als Additive der Formulierung zugesetzt. In der Industrie finden vor allem Tetrabromphthalsäureanhydrid (PHT-4-Diol) [44, 64], Pentabromdiphenylether (Penta-DBE) [65, 66] und halogenierte aliphatische Polyetherpolyole wie IXOL[®] [67, 68] Anwendung. Eine weitere wichtige Klasse der Flammschutzmittel für PUR sind die chlorierten aliphatischen Phosphate. Einige Vertreter sind in Abbildung 2.18 aufgeführt.

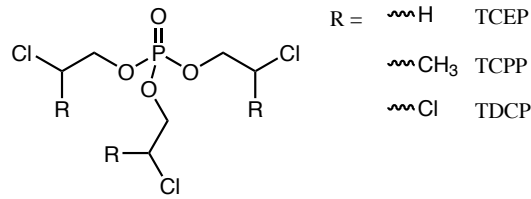


Abbildung 2.18: Chlorierte aliphatische Phosphate für den Einsatz als Flammenschutzmittel in PUR: TCEP, TCPP und TDCP.

Die Herstellung erfolgt aus Phosphoroxchlorid und Ethylenoxid oder Propylenoxid [25, 31, 56]. Bei diesen Additiven handelt es sich um niedrig-viskose Flüssigkeiten, die sich einfach in die Formulierung einarbeiten lassen.

Halogenhaltige Additive zählen zu den effizientesten Flammenschutzmitteln in Bezug auf die Brandbekämpfung. Der große Nachteil dieser Stoffgruppe liegt allerdings in der Toxizität der entstehenden Rauchgase. Zum einen fördern halogenhaltige Flammenschutzmittel die Rauchentwicklung an sich und zum anderen entstehen bei der Verbrennung Halogenwasserstoffe. Diese wirken korrosiv und führen zu schweren oder sogar tödlichen Lungenschäden [27, 69].

Aus diesen Gründen wurden durch die europäische Union verschiedene Gesetze verabschiedet, die die Verwendung einiger halogenhaltiger Flammenschutzmittel verbieten [70–72]. Durch diese Regulierungen bewegt sich der Trend zu halogenfreien Flammenschutzmitteln [6, 73]. Eine wirksame Alternative stellen phosphorhaltige Flammenschutzmittel dar [23, 25, 26], welche im nächsten Abschnitt thematisiert werden.

2.8.2 Phosphorhaltige Flammenschutzmittel

Neben dem zuvor besprochenen TCPP werden auch halogenfreie, P-haltige Flammenschutzmittel in Polymeren angewendet. Phosphor bietet eine Vielzahl an chemischen Strukturen mit unterschiedlichen Oxidationszahlen des Phosphoratoms (siehe Abbildung 2.19) [74].

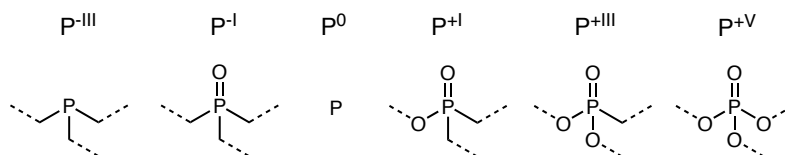


Abbildung 2.19: Oxidationszustände des Phosphors.

Grundlegend lässt sich sagen, dass die Wirkungsweise, also Gasphasen- oder Festphasen-Aktivität, von P-haltigen Flammenschutzmitteln von zwei Kriterien abhängt [16, 75–78]. Zunächst spielt die Oxidationszahl des Phosphoratoms in der Verbindung eine entscheidende Rolle. Besitzt das Phosphoratom eine hohe Oxidationszahl, ist die Bildung eines thermisch stabilen Rückstandes wahrscheinlicher. Das Auftreten P-haltiger Verbindungen in der Gasphase (Gasphasen-Mechanismus) ist jedoch eher gering. Hat das Phosphoratom hingegen eine niedrige Oxidationszahl, werden vermehrt P-haltige Verbindungen in die Gasphase abgegeben. Die Gasphasenaktivität ist für Phosphanoxide am stärksten und für Phosphate am schwächsten [76]. Des Weiteren ist die Gasphasenwirkung abhängig von der Verdampfbarkeit des Flammenschutzmittels [79]. Für die Entwicklung eines effizienten Flammenschutzmittels für Kunststoffe ist es je nach Anwendungsgebiet wichtig, sowohl die Festphasenaktivität als auch die Gasphasenaktivität der Flammenschutzmittel aufeinander abzustimmen [73, 77, 78, 80].

Tris(hydroxymethyl)phosphin mit einer Phosphor-Oxidationszahl von -III ist ein Beispiel für ein Flammenschutzmittel, welches eine hohe Gasphasenaktivität aufweist [77, 81]. Elementarer Phosphor in Form des roten Phosphors (P_4) wird ebenfalls als Flammenschutzmittel in vielen Bereichen verwendet [27, 73]. Phosphinate, wie das Diethylaluminiumphosphinat [78, 82], 9,10-dihydro-9-oxy-10-phosphaphenanthrene-10-oxid (DOPO) und seine Derivate [26, 83, 84] besitzen ein Phosphoratom mit der Oxidationszahl +I und werden in vielen Polymeren als Flammenschutzmittel eingesetzt. DOPO-Derivate (entweder als freie, nicht reaktive Additive oder in das Rückgrat eines Polymers eingebaut) erzielen meist eine Kombination aus Gasphasen- und Festphasenaktivität sowie Intumeszenz [85–87]. Die Umsetzung von DOPO und sekundären Aminen führte zu Phosphonamidaten, welche als Flammenschutzmittel in Polyurethanen verwendet werden [88].

Phosphonate mit der Oxidationszahl +III, wie zum Beispiel das Diethylethylphosphonat (DEEP) und das Dimethylphenylphosphat (DMPP) finden Anwendung als halogenfreie Flammenschutzmittel für Polyurethane, Polyester und Polyamide [28, 89]. In allen genannten Fällen wurden die P-haltigen Verbindungen als nicht reaktive Additive verwendet. DOPO [90], Phos-

phonate [80, 91] sowie Phosphinate [77, 92] können ebenso als P-haltige Diole und somit als reaktive Flammenschutzmittel in Polyurethan-Formulierungen verwendet werden.

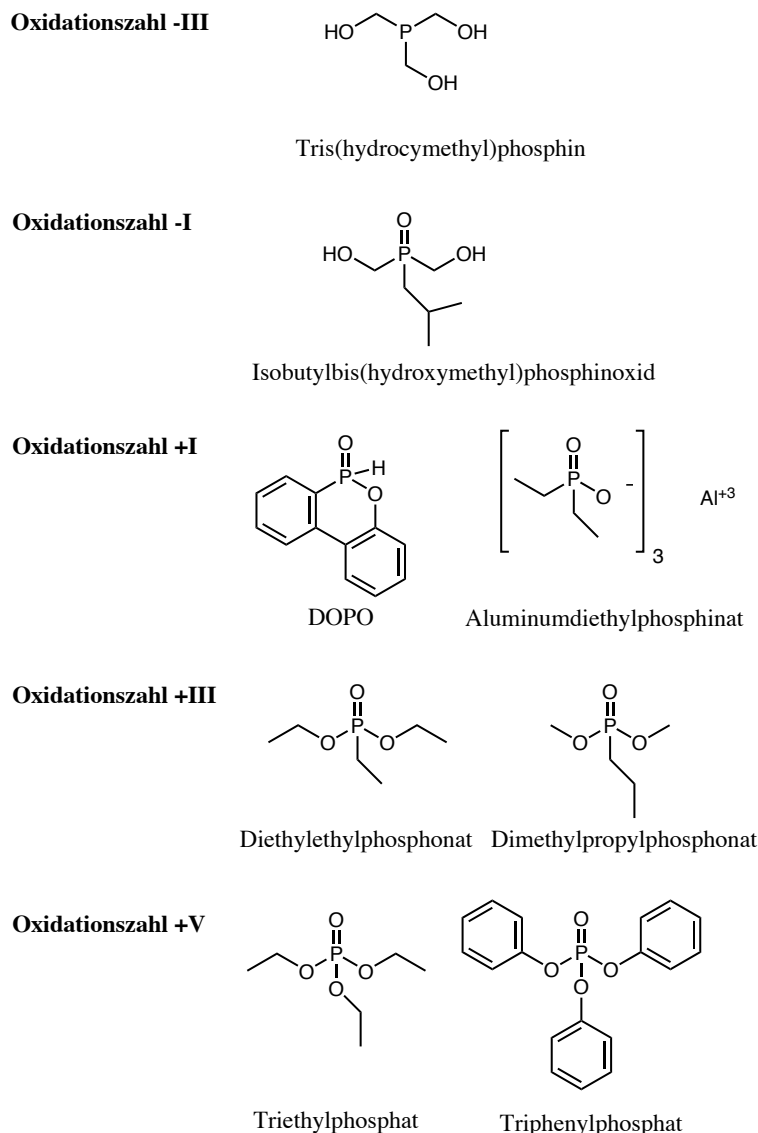


Abbildung 2.20: Beispiele für phosphorhaltige Flammenschutzmittel für PUR/PIR mit verschiedenen Oxidationsstufen.

In Abbildung 2.20 sind einige phosphorhaltige Flammenschutzmittel für PUR aufgeführt. Als Beispiel für ein Flammenschutzmittel mit hoher Gasphasen-Aktivität kann Isobutylbis(hydroxymethyl)phosphanoxid genannt werden. Der Phosphor besitzt dort eine Oxidationszahl von -I [78, 82]. Phosphinate wie das Aluminiumdiethylphosphinat oder DOPO (sowie seine Derivate) haben eine Oxidationszahl von +I und finden als Flammschutz-Additiv auch in vielen anderen Polymeren Anwendung [26, 83, 84]. DOPO-Derivate, die als Additiv oder direkt in das Polymerrückgrat eingebaut sind, zeigen sowohl eine Flammschutzwirkung in der Gas- als auch in der Festphase. Zudem erzeugen sie meist zusätzlich eine intumeszente Schicht [8, 85, 87]. Auch in Polyurethanen finden DOPO-Derivate Anwendung. Hierfür können aus DOPO und sekundären Aminen so genannte Phosphoamidate synthetisiert werden [88]. Auch

Verbindungen mit der Oxidationsstufe +III, wie zum Beispiel das Diethylethylphosphonat bzw. das Dimethylpropylphosphonat haben sich als wirksame halogenfreie Flammschutzmittel für Polyurethane, Polyester und Polyamide etabliert [89].

Des Weiteren spielt, unabhängig vom Oxidationszustand, auch die Flüchtigkeit der verwendeten Phosphorverbindung eine entscheidende Rolle. Je leichter die Verbindung in die Gasphase übergeht, desto höher ist die Gasphasen-Aktivität [79].

Mit diesen Parametern lassen sich die Flammschutz-Eigenschaften von polymeren Materialien an ihre speziellen Anwendungsgebiete anpassen [16, 77, 78, 80].

2.9 Synthese phosphorhaltiger Additive für den Flammschutz

In der organischen Chemie gibt es eine Vielzahl an Reaktionen, mit denen sich phosphorhaltige Verbindungen synthetisieren lassen. Als einer der bekanntesten Vertreter für phosphorhaltigen Flammschutzmittel ist DOPO (9,10-Dihydro-9-oxy-10-phosphaphenanthrene-10-oxid) zu nennen. Diese Verbindung hat sich in den letzten 40 Jahren in verschiedensten Einsatzbereichen als effektives Flammschutz-Additiv herausgestellt.

Die Synthese von DOPO verläuft über die Umsetzung von 2-Phenylphenol mit Phosphortrichlorid [93, 94]. Das dabei entstehende Zwischenprodukt wird mittels einer Lewis-Säure als Katalysator (ZnCl_3 , AlCl_3 oder FeCl_3) in einer Friedel-Crafts-Reaktion umgesetzt. Diese Umsetzung erfolgt bei Temperaturen $> 200\text{ }^\circ\text{C}$. Im Anschluss wird das überschüssige Phosphortrichlorid entfernt. Man erhält das DOPO-Cl welches im letzten Schritt mit Wasser zum DOPO hydrolysiert wird [84, 93, 95].

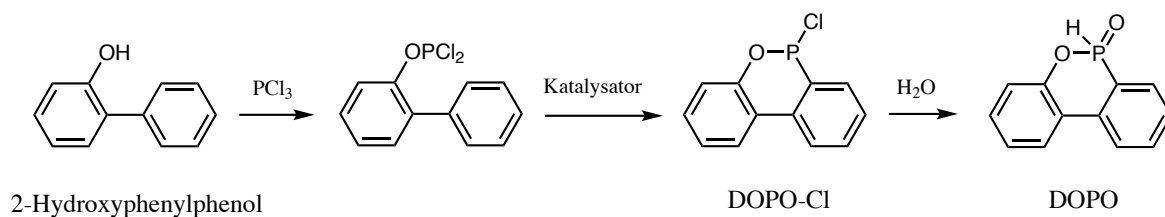


Abbildung 2.21: Schematische Darstellung der Synthese von DOPO.

Das so erhaltene Phosphinat besitzt ein reaktives Wasserstoffatom. Aufgrund dieser Reaktivität sind solche P-H-Verbindungen für viele Anwendungen unbrauchbar. Die Reaktivität kann jedoch zum Vorteil genutzt werden, um ein großes Spektrum an DOPO-Derivaten herzustellen. Einige Beispiele hierzu wurden bereits im vorangegangenen Abschnitt 2.8.2 beschrieben. Zusätzlich kann die Addition der P-H-Bindung an ungesättigte Verbindungen, Ketone oder Aldehyde erfolgen. Diese Vielfalt an möglichen Reaktionen erlaubt eine weitere Funktionalisierung der Additive und zusätzlich ist es dadurch möglich, diese speziell an die Verwendung im Polymer anzupassen.

Als Ausgangsprodukt für die in dieser Arbeit hergestellten Additive diente das Phosphonat BPPO. Auch Phosphonate besitzen ein reaktives Wasserstoffatom. Die Analogie zu DOPO sollte hier genutzt werden um mit BPPO ein ähnlich flexibel einsetzbares Additiv herzustellen. Für die Synthese der BPPO-Derivate wurden die Phospha-Michael Addition und die Pudovik Reaktion genutzt. Diese beiden Reaktionsmechanismen werden in den nächsten zwei Abschnitten genauer erläutert.

2.9.1 Phospha-Michael-Addition

Die Reaktion zwischen Phosphonaten und ungesättigten Verbindungen folgt einer Phospha-Michael-Addition. Der Mechanismus funktioniert ähnlich einer normalen Michael Addition und basiert auf der basenkatalysierten 1,4-Addition einer C-H-aciden Verbindung an eine α,β -ungesättigten Carbonyl-Verbindung [37]. Hier reagiert der Phosphor als Nukleophil, welches dann an ein Alken oder Alkin addiert wird. Diese Reaktion beschreibt eine effektive Methode zur Bildung von Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen mit einer Vielzahl von Elektrophilen [96] und wird häufig zur Synthese von phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln verwendet [84, 88, 97, 98]. Der Mechanismus der Reaktion zwischen einem Phosphonat und einem Acrylat ist aus der Literatur bekannt [96, 99, 100] und wird in Abbildung 2.22 beschrieben.

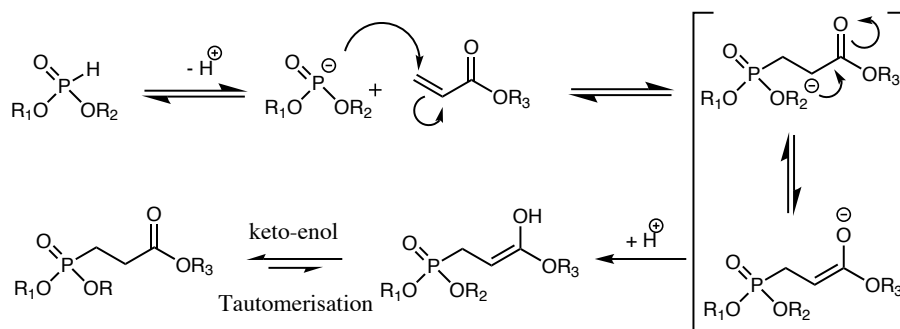


Abbildung 2.22: Phospha-Michael-Addition von Phosphonaten an Acrylate.

Im ersten Schritt erfolgt die Deprotonierung des Phosphonates durch die Base (in diesem Fall Triethylamin). Das hierbei entstandene Phosphonat-Ion greift im nächsten Schritt nucleophil an das β -C-Atom an. Es kommt zur Delokalisierung des Anions. Nach der anschließenden Protonierung erfolgt die Tautomerisierung und das gewünschte Produkt wird gebildet. Sollten die Reste R_1 und R_2 wie im Fall des BPPO, verbunden sein werden phosphorhaltige heterocyclische Verbindungen erhalten. Die Phospha-Michael-Reaktion kann unter bestimmten Bedingungen reversibel sein.

BPPO wurde in dieser Arbeit an eine Vielzahl von ungesättigten Verbindungen addiert, um BPPO-Derivate mit systematisch veränderter chemischer Struktur zu erhalten. Diese Phospha-Michael-Derivate können als unreaktive Additive verwendet werden. Um reaktive Additive zu erhalten wurde das Phosphonat mit Aldehyden in einer Pudovik-Reaktion umgesetzt.

2.9.2 Pudovik-Reaktion

Die Reaktion zwischen Phosphonaten und Aldehyden folgt dem Mechanismus einer Pudovik-Reaktion, einer basenkatalysierten Addition an eine C-H-acide Verbindung [101, 102]. Mit Hilfe dieser Reaktion werden wie bei der Phospha-Michael-Addition Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen geknüpft, mit dem Unterschied, dass zusätzlich eine aliphatische Hydroxylgruppe gebildet wird.

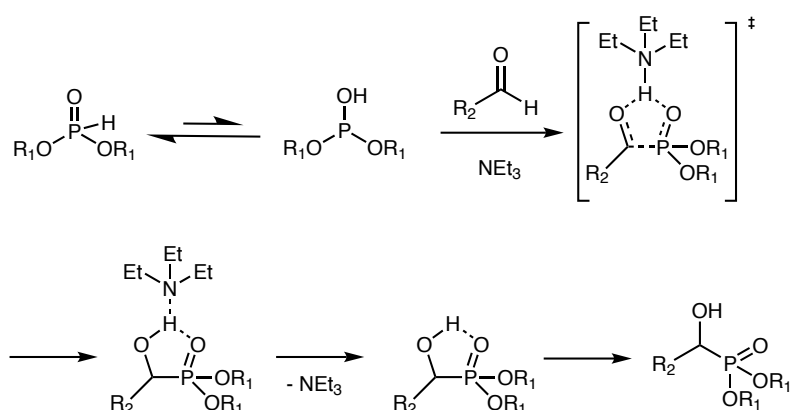


Abbildung 2.23: Pudovik-Reaktion von Phosphonaten an Aldehyde.

Im ersten Schritt dieser Addition kommt es zur Tautomerisierung des Phosphonates. Im nächsten Schritt wird ein 5-gliedriger Ring aus Phosphonat, Aldehyd und Triethylamin gebildet. In diesem Übergangszustand bindet das Triethylamin zunächst das Hydroxyl-Proton des Phosphonates. Nach einer anschließenden Bindungsumlagerung und der Abspaltung des Triethylamins wird das gewünschte Produkt erhalten. Diese OH-Gruppe kann mit Isocyanaten reagieren und eröffnet somit den Zugang zu phosphorhaltigen Additiven für PUR, welche reaktiv und somit kovalent in der Schaumstruktur gebunden werden. Somit kann ein Herausmigrieren des Additivs verhindert werden [103, 104].

2.10 Grundlagen der verwendeten analytischen Methoden für PUR/PIR-Schäume

Da es sich bei den hergestellten PIR-Schäumen um unlösliche Duroplaste handelt, können gebräuchliche Methoden zur Polymercharakterisierung (wie zum Beispiel die Gelpermeationschromatographie oder die Differenzthermoanalyse) nicht verwendet werden. In den nachfolgenden Abschnitten werden deshalb nur spezifische, für diese Arbeit benötigte Methoden erläutert. Hierzu zählt die Thermogravimetrische Analyse, die Pyrolyse-Gaschromatographie und die Nutzung des Cone-Kalorimeters.

2.10.1 Thermogravimetrische Analyse

Beim Brand eines Stoffes kommt es aufgrund der Hitzeeinwirkung zu temperaturabhängigen Abbaureaktionen. Um diese im Labor abschätzen zu können wird eine thermogravimetrische Analyse (TGA) durchgeführt. Hierbei werden Massenänderungen in Abhängigkeit eines zeitlichen Temperaturgradienten untersucht. Für die Untersuchung wird der Probenkörper auf eine Waage in der beheizbaren TGA-Messzelle eingewogen. Anschließend wird ein Temperaturgradient gefahren und die Massenänderung aufgezeichnet. Während der Messung wird ein inertes Spülgas (meist Stickstoff) durch die Messzelle geleitet, um die Pyrolysegase zu entfernen.

Durch die Analyse mittels TGA erhält man Abbaukurven (Massenänderungen in Abhängigkeit der Temperatur). Eine solche Abbaukurve ist in Abbildung 2.24 gezeigt.

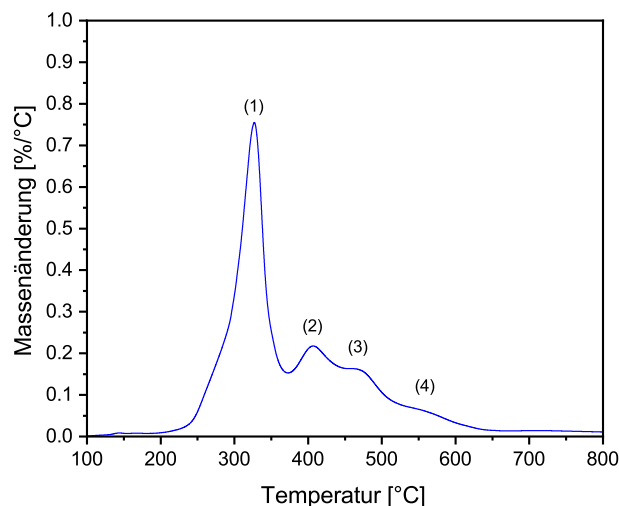


Abbildung 2.24: Beispiel einer TGA-Kurve.

In der abgebildeten TGA-Kurve sind vier Abbaumaxima zu erkennen. Diese spiegeln vier Abbaustufen des untersuchten Materials wieder. Mit den Temperaturen der Abbaumaxima und den erhaltenen Rückständen nach der Messung lassen sich Aussagen über die thermische Stabilität der untersuchten Proben treffen [53, 86]. Um die chemischen Prozesse an den Abbau-

maxima zu verstehen werden mit Hilfe der Pyr-GC/MS die an den Abbaustufen entstehenden Produkte gaschromatographisch aufgetrennt und massenspektrometrisch untersucht.

2.10.2 Pyrolyse-Gaschromatographie / Massenspektrometrie-Kopplung

Bei der Pyr-GC/MS handelt es sich um eine gekoppelte Messmethode aus gaschromatographischer Stofftrennung und der massenspektrometrischen Analyse der aufgetrennten Substanzen. Zur gaschromatographischen Untersuchung von Proben müssen diese verdampfbar sein. Polymere besitzen keinen Dampfdruck und lassen sich demnach auch nicht mittels einer normalen GC/MS untersuchen. Durch die vorgeschaltete Pyrolysezelle ist es dennoch möglich, Polymere zu untersuchen. In der Pyrolysezelle werden Polymere zunächst thermisch in kleinere und deshalb besser verdampfbare Moleküle zersetzt. Diese Fragmente werden anschließend mittels der Gaschromatographie getrennt und mit dem Massenspektrometer analysiert.

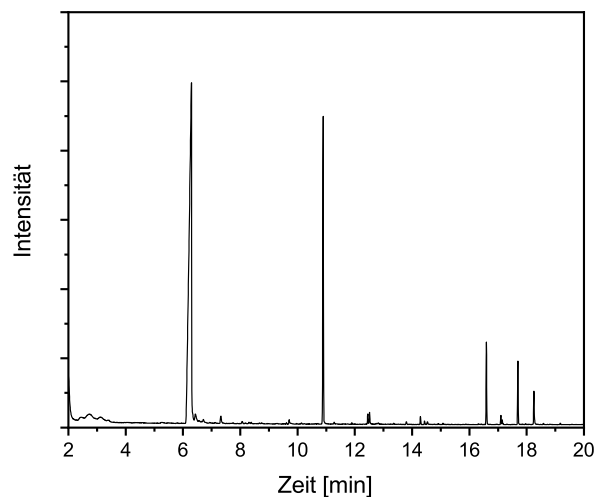


Abbildung 2.25: Beispiel eines Massenspektrums.

Die Auswertung der erhaltenen Massenspektren erfolgt in der Regel durch den Vergleich mit Datenbanken. Die so identifizierten Fragmente werden mit den (aus der chemischen Zusammensetzung) erwarteten Stoffgruppen verglichen. Somit sind Rückschlüsse über die ablaufenden Abbauprozesse möglich.

2.10.3 Cone-Kalorimeter

Das Cone-Kalorimeter (nach ISO 5660-1) wurde entwickelt, um die Brandentwicklung von Materialien und Produkten im Labormaßstab durchzuführen und dabei die Wärmefreisetzung, Rauchentwicklung und Massenverlustrate zu bestimmen [105]. Es ist eine der wichtigsten Pilotversuchsanlagen für Brandtests. Mit dem Cone-Kalorimeter ist es möglich, mit nur einer Methode eine Vielzahl von Parametern zu bestimmen, die für das Verständnis des Brandverhaltens wichtig sind [106, 107].

Grundlage für die Messung bildet der Zusammenhang zwischen Sauerstoffverbrauch und Wärmefreisetzung während der Verbrennung [108]. Man spricht auch von einem Sauerstoff-Verbrauchs-Kalorimeter, da die Wärmefreisetzung pro verbrauchtem Sauerstoff für eine große Auswahl an organischen Brennstoffen annähernd gleich ist [109]. Somit müssen für die Bestimmung der Wärmefreisetzungsrates nur zwei einfache Parameter gemessen werden: Der Volumenstrom durch die Brennkammer und die Konzentration des Sauerstoffs im Abgas [110, 111]. Zusätzlich zu diesen Parametern wird durch eine eingebaute Waage auch die Massenverlustrate während der Verbrennung bestimmt [106, 109]. Ebenso wird die Zeit bis zur Entzündung gemessen.

Der Name Cone-Kalorimeter leitet sich aus der Kegelform (englisch „cone“) des Wärmestrahlers ab, mit welcher die Proben mit einer Wärmestrahlung von bis zu 100 kW/m^2 bestrahlt werden können [14]. Der Aufbau ist in Abbildung 2.26 schematisch dargestellt.

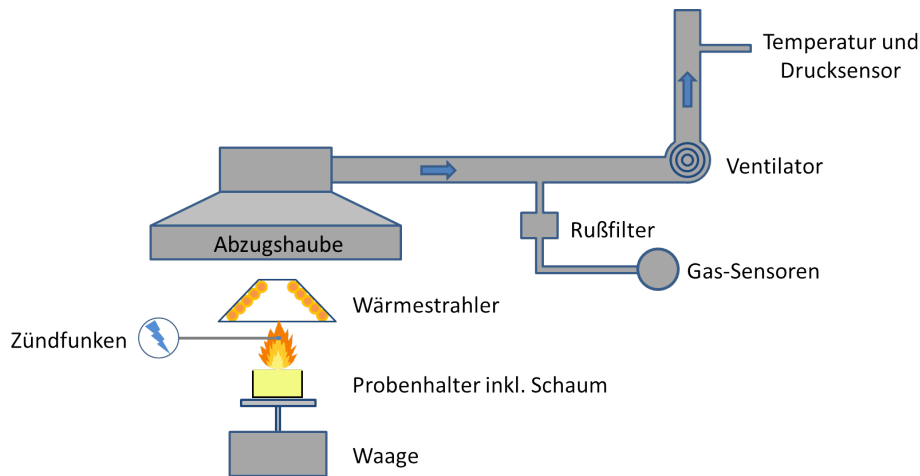


Abbildung 2.26: Schematischer Aufbau eines Cone-Kalorimeters.

In dieser Abbildung ist der Probenhalter mit der Probe zu erkennen. Diese sitzt auf einer Wägezelle. Über der Probe befindet sich der kegelförmige Heizstrahler, mit dem die Probe mit einem definierten Wärmestrom aufgeheizt wird. Zwischen Probe und Heizstrahler befindet sich zusätzlich ein elektrischer Zünder. Dieser sprüht permanent Funken auf die Probe und entzündet somit die entstehenden brennbaren Gase. Nachdem der Probenkörper entzündet ist, wird der Zünder wieder entfernt. Über den Abzug werden eingeleitete Luft sowie die verbrannten Gase über ein Abluftsystem zu den Sensoren geleitet. An diesen Sensoren werden die Volumenströme sowie der Sauerstoffgehalt, wie auch der Kohlendioxidgehalt, die Rauchdichte und die Temperatur gemessen. Somit lassen sich neben der Wärmefreisetzung auch die Zündzeit, der Masseverlust, die maximale Wärmefreisetzungsrates und die Rauchmenge bestimmen. Daraus können Rückschlüsse über die thermische Isolation durch eine intumeszente Schicht abgeleitet werden. Ebenso ist es möglich, chemische Vorgänge, die durch Additive hervorgerufen werden, zu beobachten.

Mit dieser Methode ist es möglich, mit verhältnismäßig wenig Probenmaterial eine Viel-

zahl an brand-spezifischen Parametern zu bestimmen und diese mit anderen Materialien zu vergleichen. Das Cone-Kalorimeter spielt deshalb eine entscheidende Rolle bei der Entwicklung neuer Flammschutzmittel. Jedoch können größere Brandtests an realen Probenkörpern dadurch nicht ersetzt werden [14, 107].

Während der Messung wurde der Sauerstoffverbrauch gemessen und in ISO 5560-1 beschriebenen Gleichung

$$HRR(t) = \frac{1}{A_s} \cdot \frac{\Delta h_c}{r_o} \cdot (1, 1) \cdot C \cdot \sqrt{\frac{\Delta P}{T_e}} \cdot \frac{X_{O_2}^0 - X_{O_2}(t)}{(1, 105) - (1, 5) \cdot X_{O_2}(t)} \quad (2.3)$$

die HRR (heat release rate, Wärmefreisetzungsrate) in Abhängigkeit der Zeit berechnet. Die Variabel t beschreibt die Zeit, A_s ist die anfänglich beflamnte Fläche (m^2), Δh_c ist die Verbrennungswärme (kJ/kg), r_o ist das stöchiometrische Verhältnis von Sauerstoff zu Brennstoffmasse, (1, 1) steht für das Verhältnis der Molekulargewichte aus Sauerstoff und Luft, C ist die Kalibrierungskonstante, ($m^{1/2} kg^{1/2} K^{1/2}$), ΔP ist der Differenzdruck an der Messblende (Pa), T_e ist die absolute Temperatur des Gases an der Messblende (K), $X_{O_2}^0$ ist die durchschnittliche Leistung des Sauerstoffsensors während der Basislinien-Messung, X_{O_2} gibt die Leistung des Sauerstoffsensors während der Messung an [105, 112]. PHRR ist somit das Maximum der HRR-Kurve und tPHRR gibt die Zeit bis zu diesem Maximum an. Die Zeit zwischen Experimentstart und Entzündung der Probe wird mit TTI (time to ignition) angegeben. Ein weiterer wichtiger Parameter ist die THR (total heat released, absolute freigesetzte Wärme). Diese wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$THR = \int_a^b HRR(t) \cdot dt \quad (2.4)$$

Wobei a die Zeit ab der Entzündung der Probe und b das Ende der Brennzeit darstellt [112]. Zusätzlich wurde die durchschnittliche Wärmefreisetzungsrate (AHRR) nach folgender Gleichung berechnet:

$$AHRR = \frac{1}{\Delta t} \cdot \int_a^d HRR(t) \cdot dt \quad (2.5)$$

Die Integralgrenze d gibt hierbei den Zeitpunkt an, bis zu der AHRR bestimmt werden soll (Zeit bis zum Erlöschen der Flamme, etc.), Δt ist das Zeitintervall (d-c). Das Maximum dieser Kurve, MARHE (maximum of the average rate of heat emission, Maximum der durchschnittlichen Wärmefreisetzungsrate), stellt einen weiteren wichtigen Parameter dar [14]. Der TSR gibt an wie viel Rauch gebildet wird [105]. Zur Berechnung dient hier das Integral über die Smoke production rate (SPR) [109].

$$TSR = \int_a^d SPR(t) \cdot dt \quad (2.6)$$

Die Abbildung 2.27 zeigt die Kurven der vier beschriebenen Parameter (HRR, AHRR, SPR und THR), die zur Interpretation der Cone-Kalorimeter-Ergebnisse genutzt werden können. Diese Kurven sind Beispiele aus den Cone-Kalorimeter-Untersuchungen. Die obere linke Kurve zeigt die HRR-Kurve (Wärmefreisetzungsrate), welche zwei Maxima aufweist. Das erste Maximum ist höher als das zweite und tritt direkt nach der Entzündung des Materials auf.

Die Wärmefreisetzung ist proportional zum Sauerstoffverbrauch, was bedeutet, dass hier eine große Menge an Sauerstoff verbraucht wird. Das Maximum dieser Kurve ist die PHRR. Das zweite Maximum tritt bei circa 180 s auf. Hier bricht die Oberfläche auf und Sauerstoff kann die unteren Schichten der Probe erreichen. Dieser Kurvenverlauf ist auch bei AHRR und SPR zu erkennen. Die THR-Kurve (Abbildung 2.27 unten rechts) steigt bis circa 250 s stark an. Ab diesem Zeitpunkt fällt auch die HRR-Kurve. Dieser Zusammenhang kann mit der Gleichung 2.4 erklärt werden.

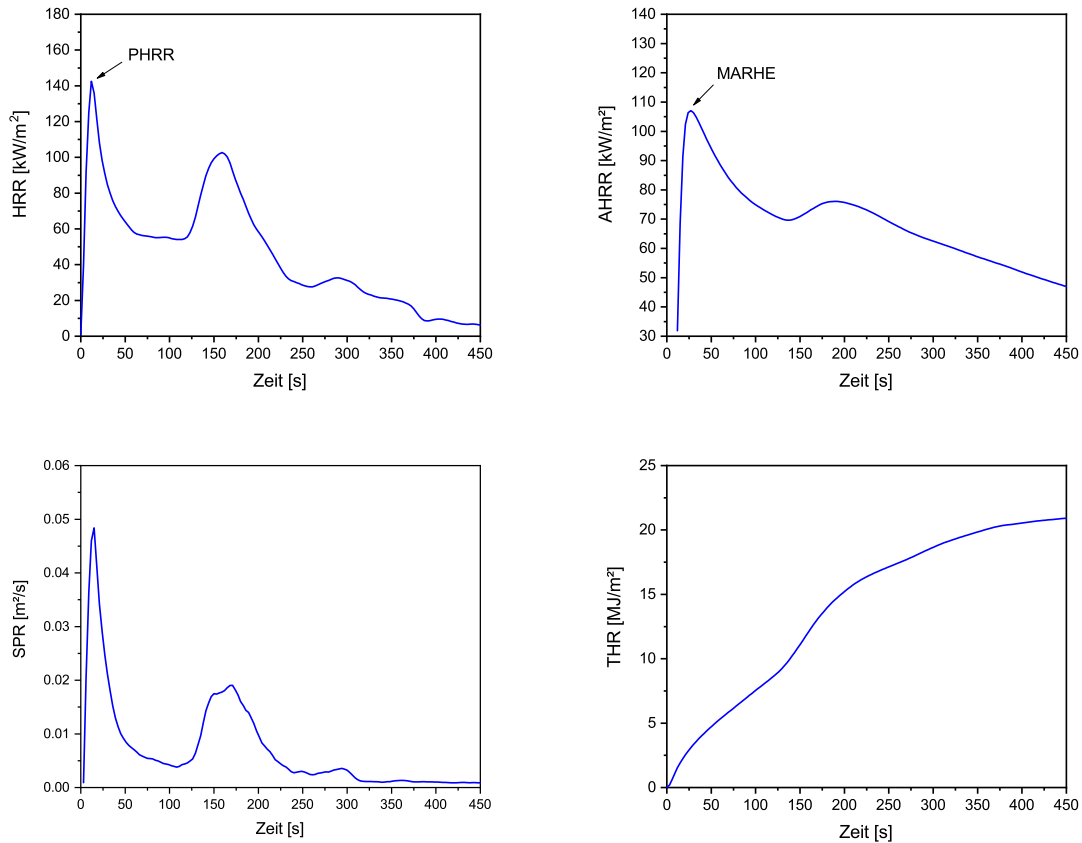


Abbildung 2.27: Beispielhafte Verläufe der HRR, AHRR, SPR und THR.

Da der Probenkörper auf einer Waage sitzt, kann zusätzlich der TML (total mass loss, Massenverlust) aufgezeichnet werden, um daraus den Verbrennungsrückstand zu berechnen. Aus dem Verhältnis zwischen THR und TML lassen sich Aussagen über die Flammhemmung treffen. Eine deutliche Reduktion von THR/TML lässt auf eine Flammhemmung schließen, während eine geringe Abnahme für eine Verdünnung der Verbrennungsgase hindeutet [113, 114].

3 Zielstellung der Arbeit

PUR/PIR Schäume kommen als Dämmstoffe in vielen Bereichen zum Einsatz. Da diese Schäume, wie die meisten Kunststoffe, leicht brennbar sind spielt der Flammenschutz beziehungsweise die Brandhemmung eine wichtige Rolle in der Entwicklung dieser Materialien. Durch das Risiko zukünftiger gesetzlicher Einschränkungen hinsichtlich der Verwendung einiger hoch effektiver, halogenhaltiger Flammenschutzmittel müssen neue wirksame Alternativen erforscht werden. Ein Ansatzpunkt bietet hier die Verwendung halogenfreier phosphorhaltiger Verbindungen. Durch die Vielfalt möglicher Strukturen und Oxidationszustände des Phosphors ist ein breites Spektrum an Materialien möglich, die als Flammenschutzmittel verwendet werden können. Entscheidend für die Wirkungsweise der eingesetzten phosphorhaltigen Flammenschutzmittel ist der Oxidationszustand des Phosphors. Bei niedrigen Oxidationszahlen wirkt der Phosphor mehr in der Gasphase, bei höheren Oxidationsstufen verschiebt sich die Aktivität hingegen zur Festphase (schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt).

Gasphasen-Aktivität

Festphasen-Aktivität

Oxidationszahl des Phosphors:

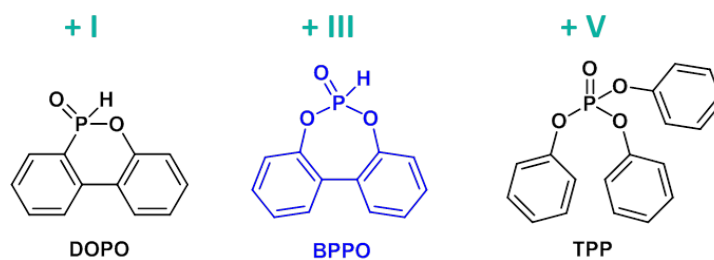


Abbildung 3.1: Einfluss der Oxidationszahl des Phosphors auf die Gasphasen- und Festphasen-Aktivität.

In den letzten Jahren haben phosphorhaltige Flammenschutzmittel auf Basis von DOPO an Bedeutung gewonnen. Derivate dieses Phosphinats werden bereits in vielen Gebieten als Flammenschutzmittel für Polyester, Epoxide und Polyurethane verwendet [34]. Neben den Phosphinaten werden auch einige Phosphonate, meist als Flammenschutzmittel für Polyester, eingesetzt.

Ziel dieser Arbeit war es, neue Phosphonat-basierte Moleküle aufzuzeigen und diese als Additive in PIR-Schäumen einzusetzen und deren Wirkungsweise zu verstehen. Gegebenenfalls sollten diese neuen Verbindungen in oligomere Strukturen eingebaut und als Polyole eingesetzt werden können. Anschließend wurde die Wirkung der neuen Strukturen untersucht und diese mit bekannten Flammschutzmitteln aus Literatur und Industrie (hauptsächlich DOPO oder TPP) bezüglich des Zersetzungs- und Brandverhaltens verglichen. Durch die systematische Variation der chemischen Struktur dieser Verbindungen sollte ein Verständnis dafür geschaffen werden, auf welche Weise die eingesetzten Additive im Schaum wirken. Grundlage für solche Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ist ein genaues Verständnis der Morphologie, der physikalischen Eigenschaften sowie der chemischen Struktur der Schäume. Deshalb wurden von allen hergestellten Schäumen die Dichte, die Porengröße und die Offenporigkeit bestimmt. Zusätzlich erfolgte die Ermittlung der Druckstabilität. Zuletzt wurden das Brandverhalten mittels Kleinbrennertest und Cone-Kalorimeter untersucht.

Um diese Ziele zu erreichen wurde zunächst ein spezielles Phosphonat synthetisiert. Da das Phosphonat aufgrund seiner Reaktivität nicht direkt in der Formulierung verwendet werden konnte, wurde es weiter umgesetzt. Die so erhaltenen Verbindungen wurden als reaktive und nicht reaktive Additive im Schaum eingesetzt.

Im zweiten Schritt wurden durch Umsetzung des Phosphonats mittels einer Pudovik-Reaktion reaktive Additive synthetisiert. Diese konnten aufgrund ihrer Hydroxyl-Gruppe sich reaktiv an das Polymer binden. Somit ist ein Herausmigrieren des Additivs nicht mehr möglich. Außerdem sollte dies den Mechanismus der Flammschutzwirkung in Richtung Festphasenaktivität verschieben.

Aus den anschließenden Untersuchungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie des Abbau- und Brandverhaltens der Schäume sollte die Wirkungsweise dieser Strukturen abgeleitet werden. Da es sich bei PIR-Schäumen um ein sehr komplexes System handelt, war eine ausführliche Charakterisierung aller Schaumeigenschaften nötig.

Die Formulierungen bestanden aus 8-10 Komponenten, welche alle unterschiedliche Auswirkungen auf die mechanischen, physikalischen, chemischen Eigenschaften und auf das Abbaubeziehungsweise das Brandverhalten haben [115, 116]. Um dies zu untersuchen wurden, neben den Schäumen mit unterschiedlicher Phosphorkomponente, Schäume mit veränderter Zusammensetzung angefertigt. In diesen wurden systematisch Treibmittelgehalt, P-Gehalt, NCO-Index und Katalysatorgehalt verändert, um die Auswirkungen auf die Eigenschaften der Schäume zu untersuchen. Da es sich bei den synthetisierten Additiven um neuartige Verbindungen handelte wurde zudem untersucht, wie sich diese unter den Schäumbedingungen verhielten. Insbesondere musste hier die Stabilität der Additive gegenüber OH-Gruppen und die Reaktivität mit Isocyanat-Gruppen überprüft werden.

Im Anschluss wurden die erhaltenen Daten miteinander verglichen. Durch die unterschiedlichen

Oxidationsstufen des Phosphors in den Schäumen konnten die Auswirkung auf das Abbau- und Brandverhalten herausgearbeitet werden. In Kombination mit den gewonnenen Erkenntnissen aus der Variation der Formulierungen konnten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufgestellt werden. Die schematische Darstellung der Vorgehensweise im Rahmen dieser Arbeit ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

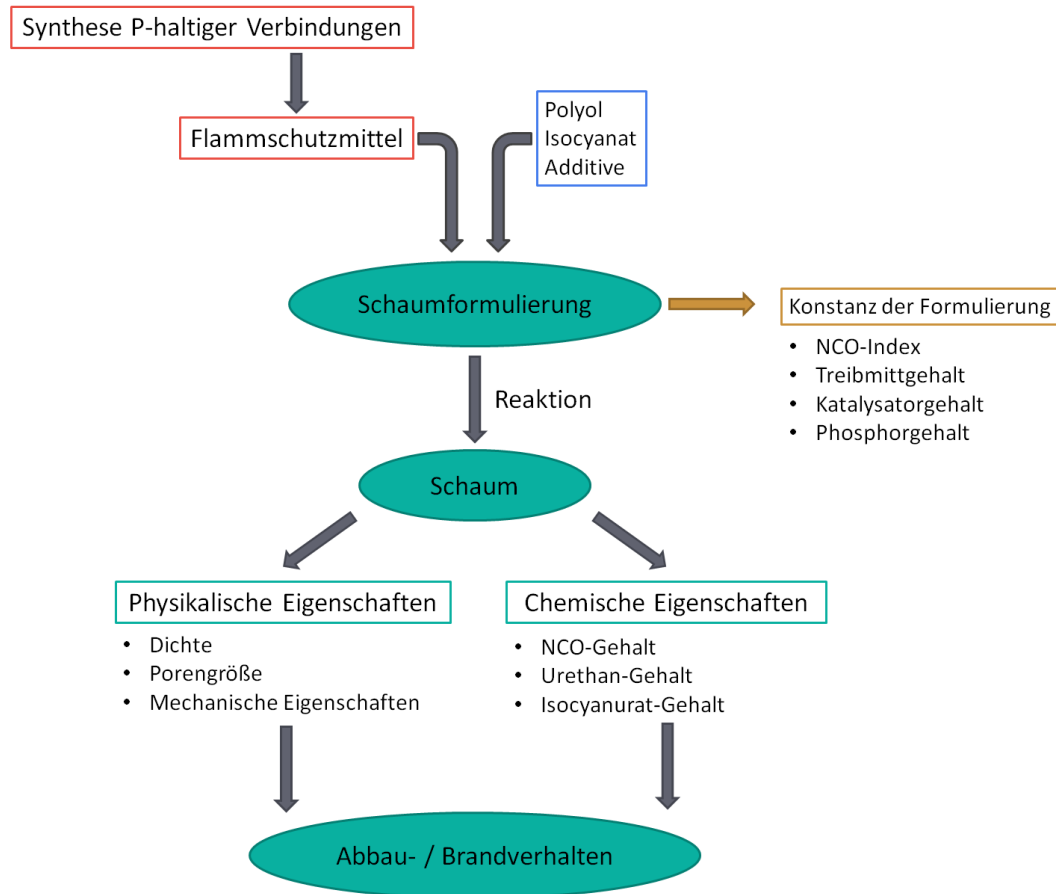


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Untersuchungen.

4 Experimenteller Teil

4.1 Verwendete Chemikalien

In der Tabelle 4.1 sind die Chemikalien aufgeführt, die für die Synthesen und die Herstellung der Schäume verwendet wurden.

Tabelle 4.1: Übersicht der verwendeten Chemikalien inklusive Reinheit und Lieferanten.

Chemikalien	Reinheit [%]	Lieferant
1,4-Dioxan	>99	Sigma-Aldrich
1,6-Hexandiol	98	Sigma-Aldrich
2,2-Biphenol	99	Sigma-Aldrich
Acetaldehyd	96	Sigma-Aldrich
Acrylamid	>99	Sigma-Aldrich
Ammoniumhydroxid	30	Sigma-Aldrich
Benzaldehyd	99	Sigma-Aldrich
Chloroform	>99	Sigma-Aldrich
DESMODUR 44V70L (Polyisocyanat)	-	Covestro Deutschland AG
Dibutylphosphonat	98	Sigma-Aldrich
Dichlormethan	99	Sigma-Aldrich
Diethylenglykol	98	Sigma-Aldrich
Diethylether	99	Sigma-Aldrich
Dimethylfumarat	97	Sigma-Aldrich
Dimethylitaconat	98,0	TCI
Dimethylmaleat	97	TCI
Emulsogen TS 100	-	Clariant
Ethylenglycol	98	Sigma-Aldrich
Fumarsäuredichlorid	95	TCI
Kaliumacetat	>99,0	Sigma-Aldrich
Methylacrylat	99	TCI
Paraformaldehyd	95	Sigma-Aldrich
PEG 400	-	Sigma-Aldrich
Pentan	>99,0	Sigma-Aldrich
PEP50AD (Polyester-Polyol)	-	Covestro Deutschland AG
Phenol	99,5	Sigma-Aldrich
Phenylacrylat	99	TCI
Phosphortrichlorid	99	Sigma-Aldrich
p-Toluylisocyanat	99	Sigma-Aldrich
TEGOSTAB B8421	-	Evonik Industries
Terephthalaldehyd	97	Sigma-Aldrich
tert-Butylacrylat	99	TCI
Tetrahydrofuran	99	Sigma-Aldrich
Toluol	99	Sigma-Aldrich
Triethylamin	99	Sigma-Aldrich
Triethylphosphat	>99,0	TCI
Triphenylphosphat	>99,0	TCI

4.2 Synthese der phosphorhaltigen Verbindungen

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Namen der synthetisierten Verbindungen durch Abkürzungen ersetzt. Diese sind zusammen mit der Nomenklatur nach IUPAC in der Tabelle 4.2 aufgeführt.

Tabelle 4.2: Verwendete Abkürzungen und IUPAC-Namen der Verbindungen.

Nr.	Abkürzung	Systematischer Name
1	BPPO	Dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin-6-oxid
2	MA-BPPO	Methyl 3-(6-oxidodibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin-6-yl)propanoat
3	EA-BPPO	Ethyl 3-(6-oxidodibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin-6-yl)propanoat
4	tBuA-BPPO	tert.-Butyl 3-(6-oxidodibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin-6-yl)propanoat
5	PA-BPPO	Phenyl 3-(6-oxidodibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin-6-yl)propanoat
6	AM-BPPO	3-(6-Oxidodibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin-6-yl)propanamid
7	SU-BPPO	Dimethyl 2-(6-oxidodibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin-6-yl)succinat
8	DMI-BPPO	Dimethyl 2-((6-oxidodibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin-6-yl)methyl)succinat
9	DPF-BPPO	Diphenyl 2-(6-oxidodibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin-6-yl)succinat
10	HQ-BPPO	6-(2,5-Dihydroxyphenyl)dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin-6-oxid
11	HP-BPPO	Hydroxyphenoxy)dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin-6-oxid
12	DMI-DOPO	Dimethyl 2-((6-oxidodibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-yl)methyl)succinat
13	HQ-DOPO	6-(2,5-Dihydroxyphenyl)dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-oxid
14	FA-BPPO	6-(Hydroxymethyl)dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin-6-oxid
15	AA-BPPO	6-(1-Hydroxyethyl)dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin-6-oxid
16	FU-BPPO	6-(Furan-2-yl(hydroxy)methyl)dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepine-6-oxid
17	BA-BPPO	6-(Hydroxy(phenyl)methyl)dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepine-6-oxid
18	Anis-BPPO	6-(Hydroxy(4-methoxyphenyl)methyl)dibenzo[d,f][1,3,2]- dioxaphosphepine-6-oxid
19	TA-BPPO	6,6'-(1,4-Phenylenebis(hydroxymethylene))bis(dibenzo[d,f][1,3,2]- dioxaphosphepine-6-oxid
20	BAAN-BPPO	6-(phenyl(phenylamino)methyl)dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin-6-oxid
21	FA-DOPO	6-(Hydroxymethyl)dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinine-6-oxid
22	AA-DOPO	6-(1-Hydroxyethyl)dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinine-6-oxid
23	FU-DOPO	6-(Furan-2-yl(hydroxy)methyl)dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinine-6-oxid
24	BA-DOPO	6-(Hydroxy(phenyl)methyl)dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinine-6-oxid
25	TA-DOPO	6,6'-(1,4-Phenylenebis(hydroxymethylene))bis(dibenzo[c,e][1,2]- oxaphosphinine-6-oxid)
26	FU-EP	Diethyl(furan-2-yl(hydroxy)methyl)phosphonat
27	FU-BP	Dibutyl(furan-2-yl(hydroxy)methyl)phosphonat
28	TA-BP	Tetrabutyl(1,4-phenylenebis(hydroxymethylen))bis(phosphonat)

4.2.1 Phospha-Michael-Addition

Wie bereits in Kapitel 2.9 beschrieben, wurde die Phospha-Michael-Addition genutzt, um BPPO und DOPO an verschiedene ungesättigte Verbindungen zu addieren. Hierbei wurden unreaktive Flammschutz-Additive gewonnen. Die allgemeine Reaktionsgleichung ist in Abbildung 4.1 aufgeführt.

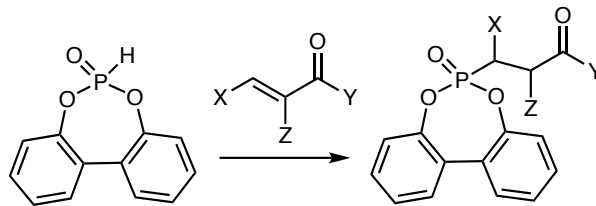


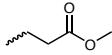
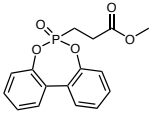
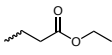
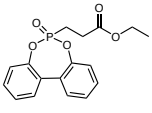
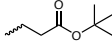
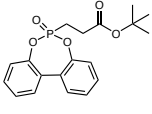
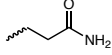
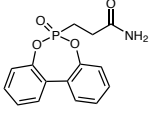
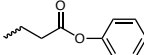
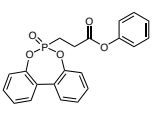
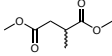
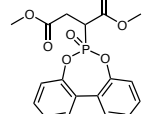
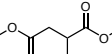
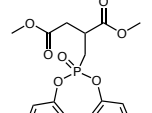
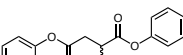
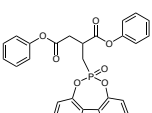
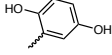
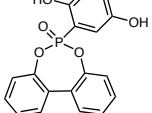
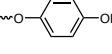
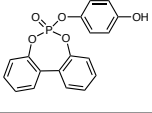
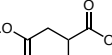
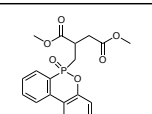
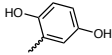
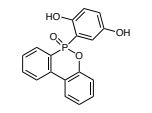
Abbildung 4.1: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Phospha-Michael-Addition von BPPO an ungesättigte Verbindungen.

Um einen Vergleich zum DOPO zu erhalten wurden ebenfalls zwei DOPO-Derivate hergestellt. Die Synthese von DMI-DOPO erfolgte nach der Vorschrift von Pospiech et al. [117] und HQ-DOPO nach Salmeia et al. [84]. In der nachfolgenden Tabelle 4.3 sind alle durch die Phospha-Michael-Addition synthetisierten Verbindungen aufgeführt.

Die entsprechenden Synthesevorschriften sowie die NMR-Auswertung der Produkte zur Addition von BPPO an Acrylate, ungesättigte Diester sowie an p-Benzochinon sind in den nachfolgenden Abschnitten aufgeführt.

4.2 Synthese der phosphorhaltigen Verbindungen

Tabelle 4.3: Übersicht über die synthetisierten Phospha-Michael-Verbindungen.

Nr.	BPPO addiert an	R	Chemische Struktur	Abkürzung
2	Methylacrylat			MA-BPPO
3	Ethylacrylat			EA-BPPO
4	tert-Butylacrylat			tBuA-BPPO
5	Acrylamid			AM-BPPO
6	Phenylacrylat			PA-BPPO
7	Dimethylfumarat			SU-BPPO
8	Dimethylitaconat			DMI-BPPO
9	Diphenylfumarat			DPF-BPPO
10	p-Benzochinon			HQ-BPPO
11	p-Benzochinon			HP-BPPO
DOPO addiert an				
12	Dimethylitaconat			DMI-DOPO
13	p-Benzochinon			HQ-DOPO

4.2.2 Pudovik-Reaktion

Mit der Pudovik-Reaktion war es möglich BPPO an verschiedene Aldehyde zu addieren. Hierbei wurden BPPO-Derivate mit einer Hydroxyl-Funktionalität erhalten (siehe Abbildung 4.2).

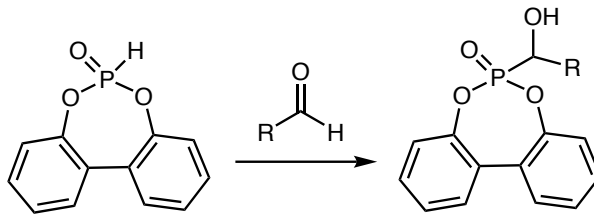


Abbildung 4.2: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Pudovik-Addition von BPPO an Aldehyde.

Durch diese OH-Gruppe kann eine Reaktion mit dem Isocyanat eingegangen werden. Man erhält Additive die kovalent an das Polymer gebunden werden. Ein Herausmigrieren des Additivs ist somit bei Raumtemperatur nicht mehr möglich [103, 104].

BPPO wurde an eine Vielzahl an Aldehyde addiert. Auch hier wurden zum Vergleich DOPO-Derivate synthetisiert. Eine Auflistung aller synthetisierter Pudovik-Derivate sind den Tabellen 4.4 bis 4.6 zu entnehmen. Die Synthesevorschriften zur Addition von BPPO an Aldehyde sowie die dazugehörige NMR-Analytik sind in den nachfolgenden Abschnitten aufgeführt. Die Synthesen der DOPO-Derivate erfolgte analog zu den BPPO-Derivaten und sind ebenfalls im nächsten Abschnitt aufgeführt.

4.2 Synthese der phosphorhaltigen Verbindungen

Tabelle 4.4: Übersicht über die synthetisierten BPPO-Pudovik-Verbindungen.


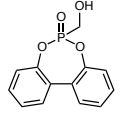

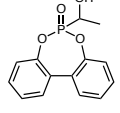

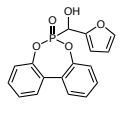

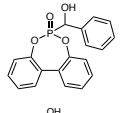
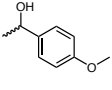
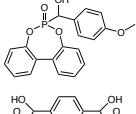
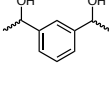
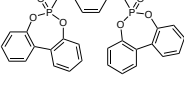
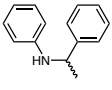
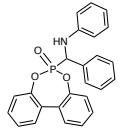
Nr.	BPPO addiert an	R	Chemische Struktur	Abkürzung
14	Paraformaldehyd			FA-BPPO
15	Acetaldehyd			AA-BPPO
16	Furfural			FU-BPPO
17	Benzaldehyd			BA-BPPO
18	Anisaldehyd			Anis-BPPO
19	Terephthalaldehyd			TA-BPPO
20	Diphenylmethanimin			BAAN-BPPO

Tabelle 4.5: Übersicht über die synthetisierten DOPO-Pudovik-Verbindungen.


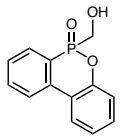

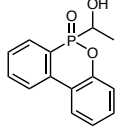

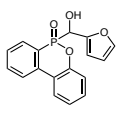

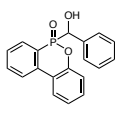
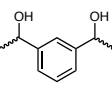
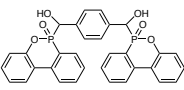

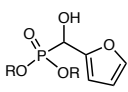

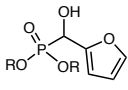
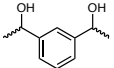
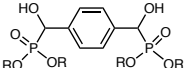
Nr.	DOPO addiert an	R	Chemische Struktur	Abkürzung
21	Paraformaldehyd			FA-DOPO
22	Acetaldehyd			AA-DOPO
23	Furfural			FU-DOPO
24	Benzaldehyd			BA-DOPO
25	Terephthalaldehyd			TA-DOPO

Tabelle 4.6: Übersicht über die synthetisierten Pudovik-Verbindungen.

Nr.	Alkylphosphonat addiert an	R	Chemische Struktur	Abkürzung
26	Furfural			FU-EP (R = Ethyl)
27	Furfural			FU-BP (R = Butyl)
28	Terephthalaldehyd			TA-BP (R = Butyl)

4.2.3 Synthese von BPPO

Die Synthese zur Herstellung von BPPO wurde leicht verändert nach der Vorschrift von I. Natchev et al. [118] nach der in Abbildung 4.3 gezeigten Reaktionsgleichung durchgeführt.

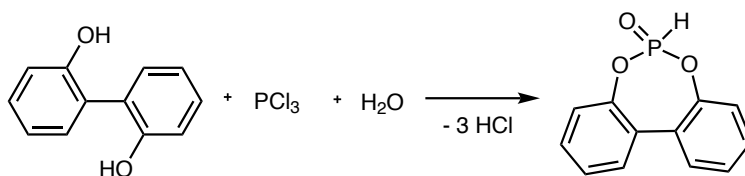


Abbildung 4.3: Reaktionsgleichung zur Synthese von BPPO.

Die Apparatur bestand aus einem Dreihalsrundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler, Tropftrichter und Glaskanüle (Stickstoffeinlass). Es wurden 257,5 g (1,38 mol) 2,2-Biphenol und 24,9 g (1,38 mol) H_2O und in 500 mL 1,4-Dioxan gelöst. Unter leichtem Stickstofffluss und starkem Rühren am Rückfluss wurde innerhalb von 3 h 189,9 g (1,38 mol) PCl_3 zugegeben. Nach erfolgreicher Zugabe wurde das Reaktionsgemisch für 1 h am Rückfluss erhitzt. Aufgrund der starken HCl -Entwicklung wurden die entstehenden Gase durch eine konzentrierte Natronlauge-Lösung geleitet. Das Reaktionsgemisch wurde in einen Einhalsrundkolben überführt und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurde ein öliges gelbliches Rohprodukt erhalten, welches nach einigen Tagen kristallisiert. Für die Aufarbeitung wurde das Rohprodukt aus Toluol umkristallisiert. Der Niederschlag wurde mit reichlich Diethylether gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C getrocknet.

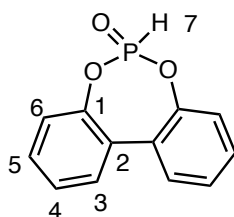


Abbildung 4.4: Chemische Struktur von BPPO.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ 7,70 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H, 3), 7,57 (d, $^1J_{PH} = 761$ Hz, 7), 7,56 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, 5), 7,48 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, 4), 7,43 ppm (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, 6). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): δ 146,1 (d, $^2J_{PC} = 10,1$ Hz, 1), 130,4 (3 und 5), 128,2 (2), 127,0 (4), 121,8 ppm (d, $^3J_{PC} = 3,2$ Hz, 6). $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, DMSO-d_6): δ 15,7 ppm.

4.2.4 Addition von BPPO an Acrylate

Es wurden 210 g (0,90 mol) BPPO und 0,90 mol Acrylat in einem 1L-Rundkolben in 260 mL trockenem Chloroform gelöst. Anschließend wurden 11,2 mL Triethylamin (10 mol% bezogen auf BPPO) zugegeben und bei 61 °C über Nacht (circa 20 h) gerührt. Nach Reaktionsende wurde das Chloroform am Rotationsverdampfer abgetrennt und das Rohprodukt aus Methanol umkristallisiert. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Diethylether gewaschen und anschließend wurde das Produkt im Trockenschrank bei 50 °C getrocknet.

4.2.4.1 MA-BPPO

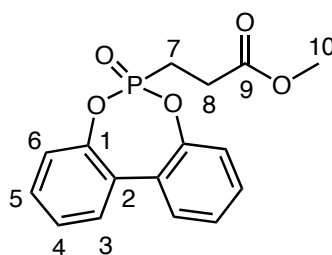


Abbildung 4.5: Chemische Struktur von MA-BPPO.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ 7,68 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H, 3), 7,55 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, 5), 7,46 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, 4), 7,41 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, 6), 3,63 (s, 3H, 10), 2,72 (m, 2H, 8), 2,35 ppm (m, 2H, 7). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): δ 171,6 (d, $^3J_{PC} = 16,8$ Hz, 9), 147,3 (d, $^2J_{PC} = 10,0$ Hz, 1), 130,5 (5), 130,4 (3), 128,2 (2), 126,8 (4), 121,5 (d, $^3J_{PC} = 3,2$ Hz, 6), 51,9 (10), 26,4 (d, $^2J_{PC} = 3,2$ Hz, 8), 18,4 ppm (d, $^1J_{PC} = 137$ Hz, 7). $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, DMSO-d_6): δ 40,1 ppm (s).

4.2.4.2 EA-BPPO

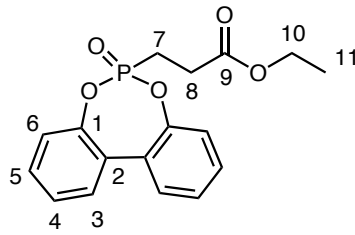


Abbildung 4.6: Chemische Struktur von EA-BPPO.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ 7,69 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H, 3), 7,56 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, 5), 7,47 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, 4), 7,41 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, 6), 4,10 (q, $J = 7,1$ Hz, 2H, 10), 2,71 (m, 2H, 8), 2,35 (m, 2H, 7), 1,19 ppm (t, $J = 7,1$ Hz, 3H, 11). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): δ 171,1 (d, $^3J_{PC} = 16,2$ Hz, 9), 147,3 (d, $^2J_{PC} = 10,0$ Hz, 1), 130,5 (5), 130,4 (3), 128,2 (d, $^3J_{PC} = 1,9$ Hz, 2), 126,7 (4), 121,5 (d, $^3J_{PC} = 3,6$ Hz, 6), 60,5 (10), 26,6 (d, $^2J_{PC} = 3,5$ Hz, 8), 19,4 (d, $^1J_{PC} = 137$ Hz, 7), 14,0 ppm (11). $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, DMSO-d_6): δ 40,2 ppm.

4.2.4.3 tBuA-BPPO

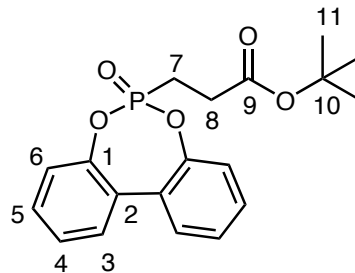


Abbildung 4.7: Chemische Struktur von tBuA-BPPO.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ 7,68 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H, 3), 7,55 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, 5), 7,46 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, 4), 7,40 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, 6), 2,60 (m, 2H, 8), 2,31 (m, 2H, 7), 1,38 ppm (s, 9H, 11). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): δ 170,2 (d, $^3J_{PC} = 15,1$ Hz, 9), 147,3 (d, $^2J_{PC} = 10,0$ Hz, 1), 130,4 (5), 130,3 (3), 128,2 (2), 126,7 (4), 121,5 (d, $^3J_{PC} = 3,3$ Hz, 6), 80,5 (10), 27,7 (11), 27,6 (d, $^2J_{PC} = 3,5$ Hz, 8), 18,6 ppm (d, $^1J_{PC} = 137$ Hz, 7). $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, DMSO-d_6): δ 40,3 ppm.

4.2.4.4 PA-BPPO

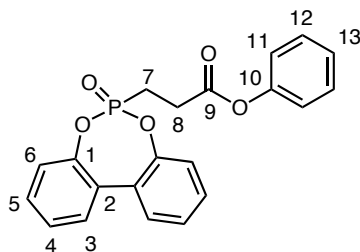


Abbildung 4.8: Chemische Struktur von PA-BPPO.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ 7,70 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H, 3), 7,56 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, 5), 7,48 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, 4), 7,45 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, 6), 7,43 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H, 12), 7,26 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H, 13), 7,14 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H, 11), 3,01 (m, 2H, 8), 2,47 ppm (m, 2H, 7).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): δ , 170,1 (d, $^3J_{PC} = 16,4$ Hz, 9), 150,5 (10), 147,2 (d, $^2J_{PC} = 10,0$ Hz, 1), 130,5 (5), 130,4 (3), 129,5 (12), 128,2 (2), 126,8 (4), 125,9 (13), 121,7 (11), 121,6 (d, $^3J_{PC} = 3,5$ Hz, 6), 26,9 (d, $^2J_{PC} = 3,3$ Hz, 8), 18,4 ppm (d, $^1J_{PC} = 137$ Hz, 7).
 $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, DMSO-d_6): δ 39,9 ppm.

4.2.4.5 AM-BPPO

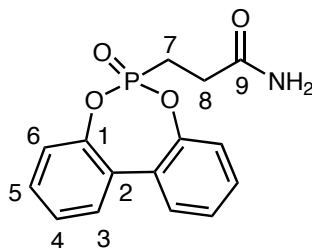


Abbildung 4.9: Chemische Struktur von AM-BPPO.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ 7,68 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H, 3), 7,55 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, 5), 7,45 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, 4), 7,44 (br s, 1H, NH), 7,39 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, 6), 6,95 (br s, 1H, NH), 2,49 (m, 2H, 8), 2,25 ppm (m, 2H, 7). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): δ 171,7 (d, $^3J_{PC} = 16,9$ Hz, 9), 147,3 (d, $^2J_{PC} = 9,9$ Hz, 1), 130,4 (5), 130,3 (3), 128,3 (2), 126,7 (4), 121,5 (d, $^3J_{PC} = 3,0$ Hz, 6), 27,2 (d, $^2J_{PC} = 3,1$ Hz, 8), 18,5 ppm (d, $^1J_{PC} = 136$ Hz, 7). $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, DMSO-d_6): δ 41,8 ppm.

4.2.5 Addition von BPPO an ungesättigte Ester

Es wurden 210 g (0,90 mol) BPPO und 0,90 mol ungesättigter Diester in einem 1-L-Rundkolben in 350 mL trockenem Chloroform gelöst. Anschließend wurden 11,2 mL Triethylamin (10 mol% bezogen auf BPPO) zugegeben und bei 61 °C für 20 h gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt war wurden 100 mL H₂O sowie 7,5 mL HCl (konz.) zugegeben und für 30 Minuten unter starker Durchmischung gerührt. In einem Scheidetrichter wurde dann die organische Phase abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer das Chloroform abgetrennt.

4.2.5.1 SU-BPPO

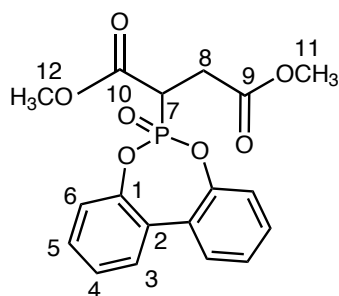


Abbildung 4.10: Chemische Struktur von SU-BPPO.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ 7,71 (d, J = 7,6 Hz, 2H, 3), 7,59 (t, J = 7,6 Hz, 2H, 5), 7,50 (t, J = 7,6 Hz, 2H, 4), 7,44 und 7,42 (zwei d, J = 8,0 Hz, 2H, 6), 3,85 (m, 1H, 7), 3,62 (s, 3H, 11), 3,58 (s, 3H, 12), 3,06 ppm (m, 2H, 8). ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ 170,5 (d, ³J_{PC} = 19,8 Hz, 9), 167,0 (d, ²J_{PC} = 4,8 Hz, 10), 147,1 und 147,0 (zwei d, ²J_{PC} = 10,4 Hz, 1), 130,6 (3 und 5), 127,8 und 127,7 (2), 127,1 (4), 121,7 und 121,6 (zwei d, ³J_{PC} = 3,9 Hz, 6), 52,9 (12), 52,1 (11), 39,1 (d, ¹J_{PC} = 130 Hz, 7), 30,6 ppm (8). ³¹P-NMR (202 MHz, DMSO-d₆): δ 28,5 ppm.

4.2.5.2 DPF-BPPO

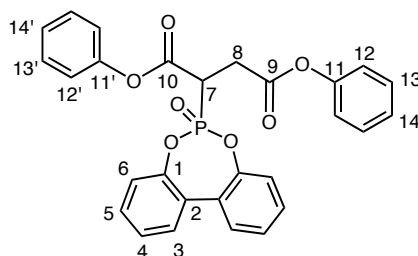


Abbildung 4.11: Chemische Struktur von DPF-BPPO.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ 7,75 (m, 2H, 3), 7,58 (m, 2H, 5), 7,55-7,45 (4H, 4 und 6), 7,43 und 7,38 (zwei t, J = 8,2 Hz, 2 x 2H, 13, 13'), 7,28 und 7,26 (zwei t, J = 8,2 Hz, 2H, 14,

14'), 7,13 und 6,85 (zwei d, $J = 8,2$ Hz, 2 x 2H, 12, 12'), 4,34 (m, 1H, 7), 3,52 und 3,41 ppm (zwei m, 2H, 8). ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6): δ 169,1 (d, $^3J_{PC} = 19,1$ Hz, 9), 165,7 (d, $^2J_{PC} = 4,9$ Hz, 10), 150,3 und 150,0 (11, 11'), 147,1 und 147,0 (zwei d, $^2J_{PC} = 10,5$ Hz, 1), 130,7 (3 und 5), 129,7 und 129,6 (13, 13'), 127,8 und 127,7 (2), 127,2 (4), 126,4 und 126,1 (14, 14'), 121,8 und 121,7 (zwei d, $^3J_{PC} = 4,0$ Hz, 6), 121,6 und 121,0 (12, 12'), 39,7 (d, $^1J_{PC} = 125$ Hz, 7), 31,3 ppm (8). ^{31}P -NMR (202 MHz, DMSO- d_6): δ 27,5 ppm.

4.2.5.3 DMI-BPPO

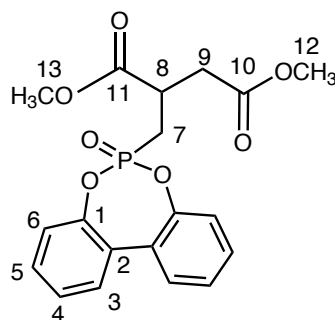


Abbildung 4.12: Chemische Struktur von DMI-BPPO.

^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ 7,69 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H, 3), 7,57 und 7,55 (zwei t, $J = 7,6$ Hz, 2H, 5), 7,47 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, 4), 7,38 und 7,36 (zwei d, $J = 8,0$ Hz, 2H, 6), 3,64 (s, 3H, 13), 3,61 (s, 3H, 12), 3,27 (m, 1H, 8), 2,85 (d, $J = 6,6$ Hz, 2H, 9), 2,46 ppm (m, 2H, 7). ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6): δ 172,8 (d, $^3J_{PC} = 11,9$ Hz, 11), 171,3 (10), 147,1 und 147,0 (zwei d, $^2J_{PC} = 10,3$ Hz, 1), 130,5 (5), 130,4 (3), 127,2 (2), 126,8 (4), 121,6 und 121,5 (zwei d, $^3J_{PC} = 3,2$ Hz, 6), 52,2 (13), 51,7 (12), 35,4 (d, $^3J_{PC} = 9,0$ Hz, 9), 35,3 (8), 24,3 ppm (d, $^1J_{PC} = 135,5$ Hz, 7). ^{31}P -NMR (202 MHz, DMSO- d_6): δ 38,3 ppm.

4.2.6 Addition von BPPO an p-Benzochinon

4.2.6.1 HQ-BPPO

Es wurden 70 g (301 mmol) BPPO und 32,6 g (301 mmol) 1,4-Benzochinon in einem 250-mL-Rundkolben in 150 mL trockenem Toluol gelöst und für 20 h bei 80 °C gerührt. Nach der Reaktionszeit wurde das Gemisch zum Sieden erhitzt und der Niederschlag heiß abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Anschließend wurde das Produkt im Trockenschrank bei 50 °C getrocknet.

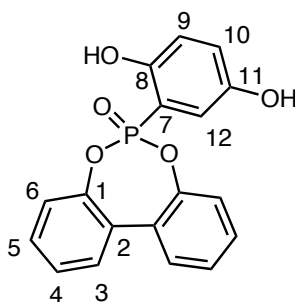


Abbildung 4.13: Chemische Struktur von HQ-BPPO.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ 9,82 (br s, 1H, OH), 9,05 (br s, 1H, OH), 7,68 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H, 3), 7,48 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, 5), 7,42 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H, 4), 7,25 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, 6), 6,91 (m, 1H, 12), 6,89 (m, 1H, 10), 6,83 ppm (m, 1H, 9). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): δ 152,8 (d, $^2J_{PC} = 3,0$ Hz, 8), 149,4 (d, $^3J_{PC} = 18,2$ Hz, 11), 147,7 (d, $^2J_{PC} = 9,6$ Hz, 1), 130,2 (3 und 5), 128,3 (d, $^3J_{PC} = 1,0$ Hz, 2), 126,4 (4), 122,7 (d, $^4J_{PC} = 2,7$ Hz, 10), 121,6 (d, $^3J_{PC} = 3,7$ Hz, 6), 118,2 (d, $^2J_{PC} = 7,3$ Hz, 12), 117,7 (d, $^3J_{PC} = 13,4$ Hz, 9), 110,5 ppm (d, $^1J_{PC} = 186$ Hz, 7). $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, DMSO-d_6): δ 27,0 ppm.

4.2.6.2 HP-BPPO

Es wurden 20 g (86 mmol) BPPO und 9,31 g (86 mmol) 1,4-Benzochinon in einem 250-mL-Rundkolben in 50 mL trockenem Chloroform gelöst. Anschließend wurden 1,06 mL Triethylamin (10 mol% bezogen auf BPPO) innerhalb von 30 Minuten vorsichtig zugetropft. Es kommt zu einer exothermen Reaktion. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch für 2 h bei 61 °C gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt war wurde der Niederschlag abgesaugt und mit 40 mL Pentan gewaschen. Anschließend wurde das Produkt im Trockenschrank bei 50 °C getrocknet.

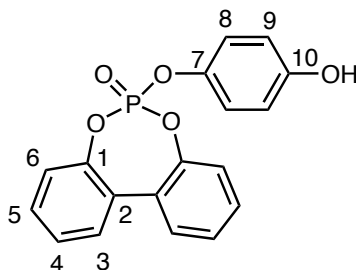


Abbildung 4.14: Chemische Struktur von HP-BPPO.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ 9,56 (br s, 1H, OH), 7,73 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H, 3), 7,58 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H, 5), 7,50 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H, 4), 7,44 (zwei d, $J = 8,0$ Hz, 2H, 6), 7,13 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, 8), 6,79 ppm (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, 9). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): δ 155,2 (10), 147,0 (d, $^2J_{PC} = 9,3$ Hz, 1), 142,0 (d, $^2J_{PC} = 6,6$ Hz, 7), 130,8 (5), 130,4 (3), 127,5 (2), 127,2 (4), 121,3 (d, $^3J_{PC} = 4,4$ Hz, 6), 121,0 (d, $^3J_{PC} = 4,4$ Hz, 8), 116,2 ppm (9). $^{31}\text{P-NMR}$ (DMSO-d_6): δ -3,2 ppm.

4.2.7 Addition von BPPO an Aldehyde

4.2.7.1 Synthese von FA-BPPO

Die Synthese zur Herstellung von FA-BPPO wurde leicht verändert nach der Vorschrift von X. Wang et al. [119] durchgeführt.

Es wurden 30,0 g (0,13 mol) BPPO und 3,88 g (0,13 mol) Paraformaldehyd in einem 100-mL-Rundkolben in 50 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst und für 3 h am Rückfluss gerührt. Nach Reaktionsende wurde das Rohprodukt mit Diethylether gefällt, abgesaugt und mit Diethylether gewaschen und getrocknet.

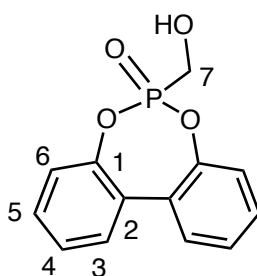


Abbildung 4.15: Chemische Struktur von FA-BPPO.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ 7,67 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H; 3), 7,54 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H; 5), 7,45 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H; 4), 7,37 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H; 6), 5,79 (m, $^3J_{HH} = 5,8$ Hz, $^3J_{PH} = 8,6$ Hz, 1H; OH), 4,09 ppm (m, $^3J_{HH} = 5,8$ Hz, $^2J_{PH} = 4,9$ Hz, 2H; 7), $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): δ 147,6 (d, $^2J_{PC} = 10,5$ Hz; 1), 130,3 (3 und 5), 128,1 (2), 126,6 (4), 121,7 (d, $^3J_{PC} = 3,7$ Hz; 6), 54,6 ppm (d, $^1J_{PC} = 156$ Hz; 7). $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, DMSO-d_6): δ 33,7 ppm.

4.2.7.2 Synthese von AA-BPPO, FU-BPPO, BA-BPPO und Anis-BPPO

Die Synthese zur Herstellung von AA-BPPO, FU-BPPO, BA-BPPO sowie Anis-BPPO wurde leicht verändert nach der Vorschrift von Kumaraswamy [120] durchgeführt.

Es wurden 30,00 g (0,13 mol) BPPO und 0,13 mol Aldehyd in einem 100-mL-Rundkolben in 50 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit Eis gekühlt. Anschließend wurden 0,3 mL Triethylamin (0,5 mol% bezogen auf BPPO) zugegeben und bei 0 °C für 2 h gerührt. Nach Reaktionsende wurde der Niederschlag abgesaugt und mit kaltem Dichlormethan gewaschen.

AA-BPPO

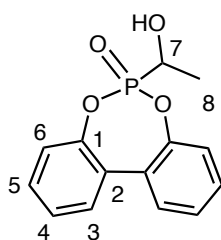


Abbildung 4.16: Chemische Struktur von AA-BPPO.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ 7,65 (2H; 3), 7,52 (2H; 5), 7,43 (2H; 4), 7,37 (2H; 6), 5,91 (dd, $^3J_{HH} = 6,6$ Hz, $^3J_{PH} = 8,5$ Hz, 1H; OH), 4,25 (m, $^3J_{HH} = 6,8$ Hz, $^2J_{PH} = 2,9$ Hz, 1H; 7), 1,46 ppm (dd, $^3J_{HH} = 7,0$ Hz, $^3J_{PH} = 18,7$ Hz, 3H; 8). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): δ 147,9 und 147,7 (2 x d, $^2J_{PC} = 10,6$ Hz; 1), 130,3 (zwei Signale; 3), 130,2 (5), 128,0 (zwei Signale; 2), 126,5 und 126,4 (4), 121,8 und 121,7 (2 x d, $^3J_{PC} = 3,6$ Hz; 6), 61,7 (d, $^1J_{PC} = 155$ Hz; 7), 17,8 ppm (8). $^{31}\text{P-NMR}$

Anmerkung: Die Chiralität von C_7 resultiert in einer Ungleichheit der Protonen und Kohlenstoffe im Biphenyl-Rest. Die Protonensignale von H_3 - H_6 zeigen komplexe Aufspaltungen.

FU-BPPO

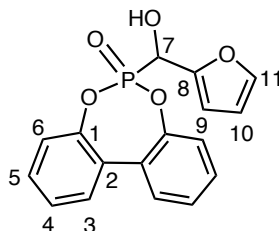


Abbildung 4.17: Chemische Struktur von FU-BPPO.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ 7,71 (s, 1H; 11), 7,66 (2H; 3), 7,52 (2H; 5), 7,44 (2H; 4), 7,38 und 7,26 (2 x d, $J = 8,1$ Hz, 2 x 1H; 6), 6,69 (dd, $^3J_{HH} = 6,6$ Hz, $^3J_{PH} = 13,9$ Hz, 1H;

OH), 6,62 (m, 1H; 9), 6,50 (m, 1H; 10), 5,32 ppm (dd, $^3J_{HH} = 6,6$ Hz, $^2J_{PH} = 12,9$ Hz, 1H; 7), ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6): δ 149,6 (8), 148,0 und 147,5 (2 x d, $^2J_{PC} = 10,5$ Hz; 1), 143,7 (d, $4J_{PH} = 2,2$ Hz; 11), 130,4 und 130,3 (3), 130,2 (5), 128,0 und 127,8 (2), 126,6 und 126,5 (4), 121,8 ($^3J_{PC} = 3,6$ Hz; 6), 110,9 (10), 110,2 (d, $^3J_{PC} = 7,3$ Hz; 9), 61,6 ppm (d, $^1J_{PC} = 165$ Hz; 7). ^{31}P -NMR (202 MHz, DMSO- d_6): δ 28,3 ppm.

Anmerkung: Die Chiralität von C₇ resultiert in einer Ungleichheit der Protonen und Kohlenstoffe im Biphenyl-Rest. Die Protonensignale von H₃ - H₆ zeigen komplexe Aufspaltungen.

BA-BPPO

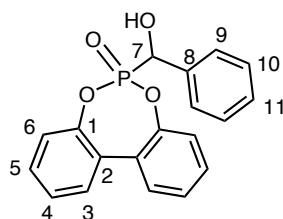


Abbildung 4.18: Chemische Struktur von BA-BPPO.

^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ 7,65 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H; 3), 7,6-7,48 (4H; 5, 9), 7,48-7,39 (4H; 4, 10), 7,39-7,3 (2H; 6A, 11), 7,25 (d, 8,1 Hz, 1H; 6B), 6,64 (dd, $^3J_{HH} = 5,9$ Hz, $^3J_{PH} = 16,5$ Hz, 1H; OH), 5,33 ppm (dd, $^3J_{HH} = 5,9$ Hz, $^2J_{PH} = 11,3$ Hz, 1H; 7). ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6): δ 148,2 und 147,7 (2 x d, $^2J_{PC} = 10,4$ Hz; 1), 136,7 (8), 130,4 (3), 130,3 und 130,2 (zwei Signale; 5), 128,3 (10, 11), 128,0 und 127,9 (2), 127,7 (d, $^3J_{PC} = 6,3$ Hz; 9), 126,5 und 126,4 (4), 121,9 und 121,8 (2 x d, $^3J_{PC} = 3,2$ Hz; 6), 68,8 ppm (d, $^1J_{PC} = 156$ Hz; 7). ^{31}P -NMR (202 MHz, DMSO- d_6): δ 31,1 ppm.

Anmerkung: Die Chiralität von C₇ resultiert in einer Ungleichheit der Protonen und Kohlenstoffe im Biphenyl-Rest. Die Protonensignale von H₃ - H₆ zeigen komplexe Aufspaltungen.

Anis-BPPO

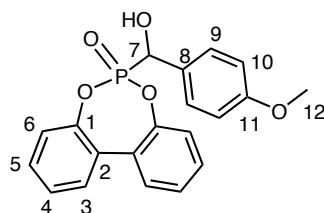


Abbildung 4.19: Chemische Struktur von Anis-BPPO.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ 7,66 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H; 3), 7,55-7,40 (6H; 4, 5, 9), 7,33 und 7,22 (2 x d, $J = 8,1$ Hz, 2 x 1H; 6), 6,97 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H; 10), 6,54 (dd, $^3J_{HH} = 5,9$ Hz, $^3J_{PH} = 16,4$ Hz, 1H; OH), 5,23 (dd, $^3J_{HH} = 5,9$ Hz, $^2J_{PH} = 10,1$ Hz, 1H; 7), 3,78 ppm (s, 3H; 12). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): δ 159,3 (11), 148,2 und 147,7 (2 x d, $^2J_{PC} = 10,8$ Hz; 1), 130,4 (3), 130,3 und 130,2 (5), 129,2 (d, $^3J_{PC} = 6,3$ Hz; 9), 128,5 (8), 128,0 und 127,9 (2), 126,5 und 126,4 (4), 121,8 und 121,7 (2 x d, $^3J_{PC} = 3,2$ Hz; 6), 113,8 (10), 68,2 (d, $^1J_{PC} = 157$ Hz; 7), 55,2 ppm (12). $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, DMSO-d_6): δ 31,4 ppm.

Anmerkung: Die Chiralität von C_7 resultiert in einer Ungleichheit der Protonen und Kohlenstoffe im Biphenyl-Rest. Die Protonensignale von H_3 - H_6 zeigen komplexe Aufspaltungen.

4.2.7.3 Synthese von TA-BPPO

Die Synthese zur Herstellung von TA-BPPO wurde leicht verändert nach der Vorschrift von Yuan Cao et al. [121] durchgeführt.

Es wurden 250,0 g (1,08 mol) BPPO und 72,0 g (0,54 mol) Terephthalaldehyd in einem 1-L-Rundkolben in 500 mL trockenem Toluol gelöst und 6 h bei 120 °C gerührt. Nach Reaktionsende wurde der Niederschlag abgesaugt und mit Diethylether gewaschen.

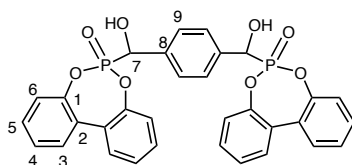


Abbildung 4.20: Chemische Struktur von TA-BPPO.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ 7,67 (d, $J = 7,7$ Hz, 4H; 3), 7,61 (s, 4H; 9), 7,53 (4H; 5), 7,44 (4H; 4), 7,33 und 7,28 (2 x 1H; 6), 6,69 (dd, $^3J_{HH} = 5,8$ Hz, $^3J_{PH} = 16,5$ Hz, 2H; OH), 5,38 ppm (dd, $^3J_{HH} = 5,8$ Hz, $^2J_{PH} = 2,3$ Hz, 2H; 7). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): δ 148,2 und 147,6 (1), 136,7 (8), 130,3 (zwei Signale; 3, 5), 128,0 und 127,9 (2), 127,7 (9), 126,6 und 126,5 (4), 121,9 und 121,8 (6), 68,6 ppm (d, $^1J_{PC} = 156$ Hz; 7). $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, DMSO-d_6): δ 31,0 ppm.

Anmerkung: Die Chiralität der beiden C_7 Atome resultiert in einem Paar von Diastereomeren

(RR/SS und RS/SR), daher wird eine zusätzliche Aufspaltung der Signale sowohl im ^1H -NMR als auch im ^{13}C -NMR Spektrum beobachtet.

4.2.8 Synthese von BAAN-BPPO

Die Synthese zur Herstellung von BAAN-BPPO wurde leicht verändert nach der Vorschrift von Meng Zhang et al. [114] durchgeführt.

In einem 250-ml-Rundkolben wurden 51,2 g (0,22 mol) BPPO zusammen mit 40 g (0,22 mol) BAAN in 170 mL Tetrahydrofuran gelöst und unter N_2 -Strom für 5 h bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und mit Diethylether gewaschen.

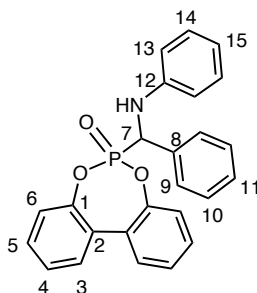


Abbildung 4.21: Chemische Struktur von BAAN-BPPO.

^1H -NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ 7,69 (2H; 3), 7,61 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H; 9), 7,5-7,4 (4H; 4, 5), 7,35 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H; 10), 7,29 (t, $J = 7,8$ Hz, 1H; 11), 7,15-7,05 (2H; 6), 7,02 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H; 14), 6,76 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H; 13), 6,66 (dd, $^3J_{HH} = 10,8$ Hz, $^3J_{PH} = 5,3$ Hz, 1H; NH), 6,58 (t, $J = 7,3$ Hz, 1H; 15), 5,38 ppm (dd, $^3J_{HH} = 10,8$ Hz, $^2J_{PH} = 25,0$ Hz, 1H; 7), ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO-d_6): δ 147,8 und 147,3 (2 x d, $^2J_{PC} = 10,4$ Hz; 1), 146,6 (d, $^3J_{PC} = 15,4$ Hz; 12), 135,4 (8), 130,5 und 130,4 (3), 130,3 und 130,2 (5), 128,8 (14), 128,6 (d, $^3J_{PC} = 6,1$ Hz; 9), 128,4 (d, $4J_{PC} = 1,7$ Hz; 10), 128,3 und 127,6 (2), 128,0 (11), 126,8 und 126,5 (4), 121,6 und 121,5 (2 x d, $^3J_{PC} = 3,5$ Hz; 6), 117,5 (15), 113,8 (13), 52,9 ppm (d, $^1J_{PC} = 148$ Hz; 7). ^{31}P -NMR (202 MHz, DMSO-d_6): δ 31,3 ppm.

Anmerkung: Die Chiralität von C_7 resultiert in einer Ungleichheit der Protonen und Kohlenstoffe im Biphenyl-Rest. Die Protonensignale von H_3 - H_6 zeigen komplexe Aufspaltungen.

4.2.9 Addition von DOPO an Aldehyde

Die Addition von DOPO an die entsprechenden Aldehyde erfolgte analog zu der Synthese der BPPO-Aldehyd-Derivate. In den nachfolgenden Abschnitten sind die Vorschriften für die DOPO-Derivate sowie die NMR-Auswertungen aufgeführt. Die NMR-Spektren der DOPO-Derivate sind im Anhang unter Kapitel A.1 zu finden.

4.2.9.1 Synthese von FA-DOPO

Die Synthese zur Herstellung von FA-DOPO wurde leicht verändert nach der Vorschrift von X. Wang et al. [119] durchgeführt.

Es wurden 27,9 g (0,13 mol) DOPO und 3,88 g (0,13 mol) Paraformaldehyd in einem 100-mL-Rundkolben in 50 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst und für 3 h am Rückfluss gerührt. Nach Reaktionsende wurde das Rohprodukt mit Diethylether gefällt, abgesaugt und mit Diethylether gewaschen und getrocknet.

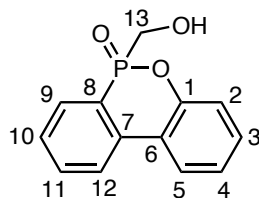


Abbildung 4.22: Chemische Struktur von FA-DOPO.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ 8,25 (dd, $^4J_{PH} = 4,4$ Hz, $^3J_{HH} = 7,8$ Hz, 1H; 12), 8,19 (d, $^3J_{HH} = 8,0$ Hz, 1H; 5), 7,96 (dd, $^3J_{HH} = 7,6$ Hz, $^3J_{PH} = 12,7$ Hz, 1H; 9), 7,80 (t, $^3J_{HH} = 7,8$ Hz, 1H; 11), 7,45 (dt, $^4J_{PH} = 2,9$, $^4J_{PH} = 7,3$ Hz, 1H; 10), 7,46 (t, $^3J_{HH} = 7,6$ Hz, 1H; 3), 7,31 (t, $^3J_{HH} = 7,8$ Hz, 1H; 4), 7,46 (d, $^3J_{HH} = 8,2$ Hz, 1H; 2), 5,56 (dt, $^3J_{PH} = 9,6$ Hz, $^3J_{HH} = 6,0$ Hz, 1H; OH), 4,27 (dd, $^2J_{HH} = 15,2$ Hz, $^3J_{HH} = 6,0$ Hz, 1H; ein H von 13), 4,06 ppm (m, $^2J_{HH} = 15,2$ Hz, $^3J_{HH} = 6,0$ Hz, $^2J_{PH} = 8,2$ Hz, 1H; ein H von 13). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): δ 149,1 (d, $^2J_{PC} = 9,2$ Hz; 1), 135,3 (d, $^2J_{PC} = 4,8$ Hz; 7), 133,4 (d, $^4J_{PC} = 1,8$ Hz; 11), 130,7 (3), 130,5 (d, $^2J_{PC} = 12,2$ Hz; 9), 128,6 (d, $^3J_{PC} = 13,1$ Hz; 10), 125,6 (5), 124,5 (4), 124,0 (d, $^3J_{PC} = 8,8$ Hz; 12), 123,2 (d, $^1J_{PC} = 114,1$ Hz; 8), 121,4 (d, $^3J_{PC} = 10,4$ Hz; 6), 120,0 (d, $^3J_{PC} = 5,8$ Hz; 2), 57,8 ppm (d, $^1J_{PC} = 118,2$ Hz; 13). $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, DMSO-d_6): δ 33,4 ppm.

4.2.9.2 Synthese von AA-DOPO, FU-DOPO und BA-DOPO

Die Synthese zur Herstellung von AA-DOPO, FU-DOPO sowie BA-DOPO wurde leicht verändert nach der Vorschrift von Kumaraswamy [120] durchgeführt.

Es wurden 27,9 g (0,13 mol) DOPO und 0,13 mol Aldehyd in einem 100-mL-Rundkolben in 50 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit Eis gekühlt. Anschließend wurden 0,3 mL Triethylamin (0,5 mol% bezogen auf DOPO) zugegeben und bei 0 °C für 2 h gerührt. Nach Reaktionsende wurde der Niederschlag abgesaugt und mit kaltem Dichlormethan gewaschen.

AA-DOPO

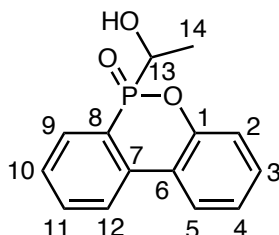


Abbildung 4.23: Chemische Struktur von AA-DOPO.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ 8,22 (1H; 12), 8,16 (1H; 5), 7,93 (dd, $^3J_{HH} = 7,6$ Hz, $^3J_{PH} = 12,2$ Hz, 0,21H; 9_{mi}), 7,90 (dd, $^3J_{HH} = 7,6$ Hz, $^3J_{PH} = 11,5$ Hz, 0,79H; 9_{mi}), 7,80 (1H; 11), 7,60 (1H; 10), 7,43 (1H; 3), 7,33-7,22 (2H; 2,4), 5,61 (1H; OH), 4,35 (dq, $^2J_{PH} = 13,3$ Hz, $^3J_{HH} = 6,8$ Hz, 0,21H; 13_{mi}), 4,10 (m, 0,45H; 13_{ma}), 1,35 ppm (3H; 14). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): δ 149,7 (d, $^2J_{PC} = 9,0$ Hz; 1_{ma}), 149,5 (d, $^2J_{PC} = 9,6$ Hz; 1_{mi}), 135,8 (d, $^2J_{PC} = 5,5$ Hz; 7_{ma}), 135,7 (d, $^2J_{PC} = 4,8$ Hz; 7_{mi}), 133,6 (d, $^4J_{PC} = 1,2$ Hz; 11_{ma}), 133,3 (d, $^4J_{PC} = 1,2$ Hz; 11_{mi}), 131,4 (d, $^2J_{PC} = 10,1$ Hz; 9_{ma}), 130,7 (3_{ma}), 130,65 (d, $^2J_{PC} = 10,4$ Hz; 9_{mi}), 130,6 (3_{mi}), 128,5 (d, $^3J_{PC} = 12,0$ Hz; 10_{mi}), 128,4 (d, $^3J_{PC} = 12,1$ Hz; 10_{ma}), 125,6 (5_{ma}), 125,3 (5_{mi}), 124,4 (4_{ma}), 124,3 (4_{mi}), 124,0 (d, $^3J_{PC} = 8,8$ Hz; 12_{ma}), 123,8 (d, $^3J_{PC} = 9,0$ Hz; 12_{mi}), 122,9 (d, $^1J_{PC} = 111,3$ Hz; 8_{mi}), 122,7 (d, $^1J_{PC} = 109,8$ Hz; 8_{ma}), 121,7 (d, $^3J_{PC} = 9,3$ Hz; 6_{ma}), 121,4 (d, $^3J_{PC} = 9,7$ Hz; 6_{mi}), 119,9 (d, $^2J_{PC} = 5,6$ Hz; 2_{mi}), 119,7 (d, $^2J_{PC} = 5,9$ Hz; 2_{ma}), 65,0 (d, $^1J_{PC} = 118,9$ Hz; 13_{ma}), 64,1 (d, $^1J_{PC} = 119,6$ Hz; 13_{mi}), 16,9 (d, $^2J_{PC} = 2,4$ Hz; 14_{ma}), 16,5 ppm (14_{mi}). $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, DMSO-d_6): δ 34,6 (P_{mi}) und 34,2 ppm (P_{ma}).

Anmerkung: Die Chiralität sowohl des Phosphor-Atoms als auch des Methin-Kohlenstoffs C_{13} führt zu zwei Diastereomeren mit überlappenden Signalen sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum. Das Molverhältnis von major- (ma) zu minor-Isomer (mi) beträgt 79 : 21.

FU-DOPO

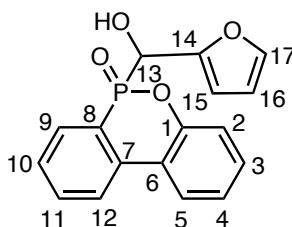


Abbildung 4.24: Chemische Struktur von FU-DOPO.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ 8,22 (1H; 12), 8,15 (1H; 5), 7,93 (dd, $^3J_{HH} = 7,6$ Hz, $^3J_{PH} = 12,5$ Hz, 0,55H; 9_{ma}), 7,80 (1H; 11), 7,75 (dd, $^3J_{HH} = 7,7$ Hz, $^3J_{PH} = 12,3$ Hz, 0,45H; 9_{mi}),

7,65-7,55 (1,45H; 10,17_{mi}), 7,54 (s, 0,55H; 17_{ma}), 7,43 (1H; 3), 7,30-7,18 (2H; 2,4), 6,48-6,32 (3H; 15,16,OH), 5,30 (dd, $^2J_{PH} = 9,2$ Hz, $^3J_{HH} = 6,2$ Hz, 0,55H; 13_{ma}), 4,06 ppm (dd, $^2J_{PH} = 12,3$ Hz, $^3J_{HH} = 6,2$ Hz, 0,45H; 13_{mi}). ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ 150,2 (14), 149,8 (d, $^2J_{PC} = 9,0$ Hz; 1_{mi}), 149,7 (d, $^2J_{PC} = 9,4$ Hz; 1_{ma}), 143,2 (d, 5JPC = 2,2 Hz; 17_{mi}), 143,1 (d, 5JPC = 2,2 Hz; 17_{ma}), 136,1 (d, $^2J_{PC} = 6,0$ Hz; 7_{mi}), 136,0 (d, $^2J_{PC} = 5,5$ Hz; 7_{ma}), 133,8 (d, $^4J_{PC} = 1,5$ Hz; 11_{mi}), 133,7 (d, $^4J_{PC} = 1,5$ Hz; 11_{ma}), 131,6 (d, $^2J_{PC} = 10,4$ Hz; 9_{mi}), 131,1 (d, $^2J_{PC} = 10,4$ Hz; 9_{ma}), 130,7 (3_{mi}), 130,6 (3_{ma}), 128,5 (d, $^3J_{PC} = 12,6$ Hz; 10_{ma}), 128,3 (d, $^3J_{PC} = 12,6$ Hz; 10_{mi}), 125,5 (5_{mi}), 125,4 (5_{ma}), 124,5 (4_{mi}), 124,3 (4_{ma}), 123,9 (d, $^3J_{PC} = 9,3$ Hz; 12_{mi}), 123,7 (d, $^3J_{PC} = 9,3$ Hz; 12_{ma}), 122,5 (d, $^1J_{PC} = 114,9$ Hz; 8_{ma}), 122,2 (d, $^1J_{PC} = 114,9$ Hz; 8_{mi}), 121,5 (d, $^3J_{PC} = 9,8$ Hz; 6_{mi}), 121,3 (d, $^3J_{PC} = 9,8$ Hz; 6_{ma}), 119,7 (2), 110,7 (16), 109,6 (d, $^3J_{PC} = 6,1$ Hz; 15_{ma}), 109,3 (d, $^3J_{PC} = 6,7$ Hz; 15_{mi}), 66,5 (d, $^1J_{PC} = 122,3$ Hz; 8_{mi}), 65,7 ppm (d, $^1J_{PC} = 122,3$ Hz; 8_{ma}). ^{31}P -NMR (202 MHz, DMSO-d₆): δ 29,2 (P_{mi}) und 29,1 ppm (P_{ma}).

Anmerkung: Die Chiralität sowohl des Phosphor-Atoms als auch des Methin-Kohlenstoffs C₁₃ führt zu zwei Diastereomeren mit überlappenden Signalen sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum. Das Molverhältnis von major- (ma) zu minor-Isomer (mi) beträgt 55 : 45.

BA-DOPO

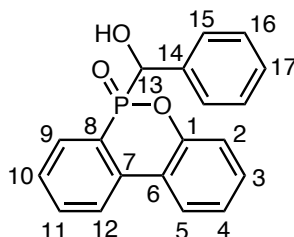


Abbildung 4.25: Chemische Struktur von BA-DOPO.

^1H -NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ 8,20 (1H; 12), 8,15 (d, $^3J_{HH} = 7,8$ Hz, 0,48H; 5_{mi}), 8,10 (d, $^3J_{HH} = 7,8$ Hz, 0,52H; 5_{ma}), 7,96 (dd, $^3J_{PH} = 12,2$ Hz, $^3J_{HH} = 7,5$ Hz, 0,52H; 9_{ma}), 7,77 (1H; 11), 7,60 (dd, $^3J_{HH} = 7,4$ Hz, $^4J_{PH} = 2,0$ Hz, 0,52H; 10_{ma}), 7,52-7,15 (8,44H; 2_{mi}, 3,4, 9_{mi}, 10_{mi}, 15,16,17), 7,12 (d, $^3J_{HH} = 7,9$ Hz, 0,52H; 2_{ma}), 6,39 (dd, $^3J_{PH} = 17,3$ Hz, $^3J_{HH} = 6,0$ Hz, 0,48H; OH_{mi}), 6,30 (dd, $^3J_{PH} = 16,9$ Hz, $^3J_{HH} = 5,5$ Hz, 0,52H; OH_{ma}), 5,33 (m, 0,52H; 13_{ma}), 5,16 ppm (dd, $^3J_{PH} = 12,0$ Hz, $^3J_{HH} = 6,0$ Hz, 0,48H; 13_{mi}). ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ 150,2 (2 x d, $^2J_{PC} = 9,2$ Hz; 1), 137,0 (14_{mi}), 136,9 (d, $^2J_{PC} = 2,5$ Hz; 14_{ma}), 136,1 (7), 133,7 (d, $^4J_{PC} = 2,5$ Hz; 11_{mi}), 133,5 (d, $^4J_{PC} = 2,0$ Hz; 11_{ma}), 131,7 (d, $^2J_{PC} = 9,2$ Hz; 9_{mi}), 131,0 (d, $^2J_{PC} = 10,6$ Hz; 9_{ma}), 130,7 (3_{mi}), 130,5 (3_{ma}), 128,4 (d, $^3J_{PC} = 12,7$ Hz; 10_{ma}), 128,0 (d, $^3J_{PC} = 12,2$ Hz; 10_{mi}), 127,8-127,0 (mehrere Signale; 15,16,17), 125,5 (5_{mi}), 125,3 (5_{ma}), 124,3 (4_{mi}), 124,1 (4_{ma}), 123,8 (d, $^3J_{PC} = 9,1$ Hz; 12_{mi}), 123,5 (d, $^3J_{PC} = 9,1$ Hz; 12_{ma}), 122,8 (d, $^1J_{PC} = 112,8$ Hz; 8_{ma}), 122,1 (d, $^1J_{PC} = 122,1$ Hz; 8_{mi}), 121,6 (d, $^3J_{PC} = 9,2$ Hz; 6_{mi}), 121,3 (d, $^3J_{PC} = 9,2$ Hz; 6_{ma}), 119,7 (d, $^2J_{PC} = 6,2$ Hz; 2_{mi}), 119,5 (d, $^2J_{PC} = 6,2$ Hz; 2_{ma}), 71,9 (d, $^1J_{PC} = 116,0$ Hz; 13_{mi}), 71,7 ppm (d, $^1J_{PC} =$

116,0 Hz; 13_{ma}). ^{31}P -NMR (202 MHz, DMSO- d_6): δ 31,0 und 30,9 ppm.

Anmerkung: Die Chiralität sowohl des Phosphor-Atoms als auch des Methin-Kohlenstoffs C_{13} führt zu zwei Diastereomeren mit überlappenden Signalen sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum. Das Molverhältnis von major- (ma) zu minor-Isomer (mi) beträgt 52 : 48.

4.2.9.3 Synthese von TA-DOPO

Die Synthese zur Herstellung von TA-DOPO wurde leicht verändert nach der Vorschrift von Yuan Cao et al. [121] durchgeführt.

Es wurden 232,8 g (1,08 mol) DOPO und 72,0 g (0,54 mol) Terephthalaldehyd in einem 1-L-Rundkolben in 500 mL trockenem Toluol gelöst und 6 h bei 120 °C gerührt. Nach Reaktionsende wurde der Niederschlag abgesaugt und mit Diethylether gewaschen.

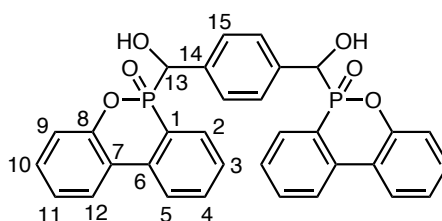


Abbildung 4.26: Chemische Struktur von TA-DOPO.

^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ 8,28-8,20 (2H; 12), 8,20-8,12 (2H; 5), 8,02-7,93 (1,1H; 9_A), 7,85-7,75 (2H; 11), 7,65-7,55 (1,1H; 10_A), 7,50-7,34 (6H; $9_B, 10_B, 11, 15_A$), 7,34-7,24 (5,8H; $2, 4, 15_B$), 6,45-6,20 (2H; OH), 5,39-5,31 (1,1H; 13_A), 5,22-5,10 ppm (0,9H; 13_B). ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6): δ 150,1 (1), 136,7-136,2 (14), 136,1 (7), 133,7 (11_B), 133,5 (11_A), 131,7 (9_B), 130,9 (9_A), 130,7 (3_B), 130,6 (3_A), 128,5 (10_A), 128,0 (10_B), 127,0 (15_A), 126,6 (15_B), 125,6 (5_B), 125,4 (5_A), 124,4 (4_B), 124,2 (4_A), 124,0-123,5 (12), 123,5-121,5 (d, 8), 121,5-121,0 (6), 119,8-119,4 (2), 72,3-71,3 ppm (d, 13). ^{31}P -NMR (202 MHz, DMSO- d_6): δ 31,0-30,2 ppm.

Anmerkung: Die Chiralität sowohl des Phosphor-Atoms als auch des Methin-Kohlenstoffs C_{13} führt mehreren Diastereomeren mit überlappenden Signalen sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum.

4.2.10 Synthese von FU-EP

Die Synthese zur Herstellung von FU-EP wurde leicht verändert nach der Vorschrift Fang et al. durchgeführt [122].

In einem 250-mL-Rundkolben wurden 24,7 g (0,18 mol) Furfural zusammen mit 35,5 g (0,26 mol) Diethylphosphonat in 80 mL Tetrahydrofuran gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Unter Rühren wurden 82 mL 30 %ige NH_4OH -Lösung zugetropft (exotherme Reaktion). Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Diethylether extrahiert und anschließend das Lösemittel entfernt.

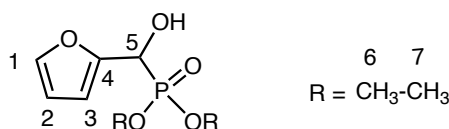


Abbildung 4.27: Chemische Struktur von FU-EP.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ 7,64 (s, 1H; 1), 6,44 (2H; 2,3), 6,19 (dd, $^3J_{HH} = 6,5$ Hz, $^3J_{PH} = 13,3$ Hz, 1H; OH), 4,91 (dd, $^3J_{HH} = 6,5$ Hz, $^2J_{PH} = 14,7$ Hz, 1H; 5), 4,1-3,9 (4H; 6), 1,22 und 1,17 ppm (2 x t, $^3J_{HH} = 7,7$ Hz, 2 x 3H; 7). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): δ 151,5 (4), 142,7 (d, $^4J_{PC} = 2,2$ Hz; 1), 110,7 (2), 108,7 (d, $^3J_{PC} = 6,4$ Hz; 3), 63,4 (d, $^1J_{PC} = 170$ Hz; 5), 62,4 und 62,1 (2 x d, $^2J_{PC} = 6,5$ Hz; 6), 16,4 und 16,3 ppm (2 x d, $^3J_{PC} = 11,5$ Hz; 7). $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, DMSO- d_6): δ 19,6 ppm.

Anmerkung: Die Chiralität von C_5 resultiert in einer Ungleichheit der Protonen und Kohlenstoffatome der Ethylester-Gruppe. Die Protonensignale von H_6 zeigen komplexe Aufspaltungen.

4.2.11 Synthese von FU-BP

Die Synthese zur Herstellung von FU-BP wurde analog zu FU-EP (siehe Abschnitt 4.2.10) durchgeführt.

In einem 250-mL-Rundkolben wurden 17,3 g (0,18 mol) Furfural zusammen mit 35,0 g (0,26 mol) Dibutylphosphonat in 56 mL Tetrahydrofuran gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Unter Rühren wurden 82 mL 30 %ige NH_4OH -Lösung zugetropft (exotherme Reaktion). Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Diethylether extrahiert und anschließend das Lösemittel entfernt.

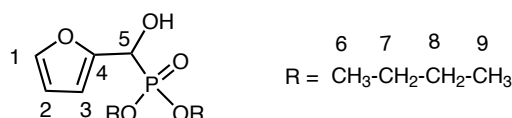


Abbildung 4.28: Chemische Struktur von FU-BP.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ 7,63 (s, 1H; 1), 6,5-6,4 (2H; 2,3), 6,18 (dd, $^3J_{HH} = 6,5$ Hz, $^3J_{PH} = 13,6$ Hz, 1H; OH), 4,91 (dd, $^3J_{HH} = 6,5$ Hz, $^2J_{PH} = 14,8$ Hz, 1H; 5), 4,05-3,85 (4H; 6), 1,6-1,45 (4H; 7), 1,4-1,2 (4H; 8), 0,88 und 0,85 ppm (2 x t, $^3J_{HH} = 7,4$ Hz, 2 x 3H; 9). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): δ 151,6 (4), 142,7 (d, $^4J_{PC} = 2,2$ Hz; 1), 110,6 (2), 108,7 (d, $^3J_{PC} = 6,1$ Hz; 3), 65,9 und 65,6 (2 x d, $^2J_{PC} = 7,0$ Hz; 6), 63,4 (d, $^1J_{PC} = 170$ Hz; 5), 32,1 und 32,0 (2 x d, $^3J_{PC} = 10,8$ Hz; 7), 18,2 (8), 13,4 ppm (9). $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, DMSO- d_6): δ 19,6 ppm.

Anmerkung: Die Chiralität von C_5 resultiert in einer Ungleichheit der Protonen und Kohlenstoffatome der Ethylester-Gruppe. Die Protonensignale von H_6 - H_8 zeigen komplexe Aufspaltungen.

4.2.12 Synthese von TA-BP

Die Synthese zur Herstellung von TA-BP wurde leicht verändert nach der Vorschrift Fang et al. durchgeführt [122].

In einem 500-mL-Rundkolben wurden 24,5 g (0,18 mol) Terephthalaldehyd zusammen mit 70,9 g (0,36 mol) Dibutylphosphonat in 200 mL Tetrahydrofuran gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Unter Rühren wurden 100 mL 30 %ige NH₄OH-Lösung zugetropft (exotherme Reaktion). Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Diethylether extrahiert und das Lösungsmittel im Anschluss entfernt.

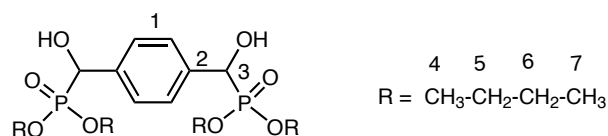


Abbildung 4.29: Chemische Struktur von TA-BP.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ 7,63 (s, 4H; 1), 6,13 (dd, ³J_{HH} = 5,8 Hz, ³J_{PH} = 15,1 Hz, 2H; OH), 4,92 (dd, ³J_{HH} = 5,8 Hz, ²J_{PH} = 12,4 Hz, 2H; 3), 4,0-3,75 (8H; 4), 1,6-1,45 (8H; 5), 1,35-1,2 (8H; 6), 0,87 und 0,85 ppm (2 x t, ³J_{HH} = 7,1 Hz, 2 x 6H; 7). ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ 137,7 (2), 126,7 (1), 69,3 und 69,2 (2 x d, ¹J_{PC} = 163 Hz; 3), 65,7 und 65,4 (2 x m; 4), 32,1 (³J_{PC} = 7,5 Hz; 5), 18,2 (6), 13,4 ppm (7). ³¹P-NMR (202 MHz, DMSO-d₆): δ 21,6 ppm.

Anmerkung: Die Chiralität von C₃ resultiert in einer Ungleichheit der Protonen und Kohlenstoffe der Butylester-Gruppen. Die Protonensignale von H₄ - H₆ zeigen komplexe Aufspaltungen.

4.2.13 Zusammenfassung der synthetisierten Verbindungen

In der nachfolgenden Tabelle 4.7 sind die synthetisierten Verbindungen mit den dazugehörigen Ausbeuten und Schmelzpunkten zusammengefasst.

Tabelle 4.7: Ausbeuten der Synthesen von BPPO, der Phospha-Michael- und der Pudovik-Verbindungen.

Nr.	Abkürzung	Ausbeute	Schmelzpunkt
		[%]	[°C]
1	BPPO	84	87
2	MA-BPPO	83	105
3	EA-BPPO	87	125
4	tBuA-BPPO	87	93
5	PA-BPPO	57	94
6	AM-BPPO	85	170
7	SU-BPPO	77	115
8	DMI-BPPO	81	- ^a
9	DPF-BPPO	71	205
10	HQ-BPPO	68	194
11	HP-BPPO	98	129
12	DMI-DOPO	35	76
13	HQ-DOPO	89	187
14	FA-BPPO	76	175
15	AA-BPPO	68	143
16	FU-BPPO	94	162
17	BA-BPPO	82	183
18	Anis-BPPO	6	111
19	TA-BPPO	87	214
20	BAAN-BPPO	87	214
21	FA-DOPO	55	161
22	AA-DOPO	63	187
23	FU-DOPO	89	156
24	BA-DOPO	67	184
25	TA-DOPO	77	234
26	FU-EP	68	- ^a
27	FU-BP	73	- ^a
28	TA-BP	85	110

^aFlüssigkeit.

Die Synthese des Benchmarks FA-BP für die Derivate auf Pudovik-Basis wurde nach der Vorschrift von F. Mary et al. [123] durch die Umsetzung von Dibutylphosphonat mit Paraformaldehyd durchgeführt. Die hierbei erhaltene Ausbeute lag bei 66 %.

Alle hergestellten Verbindungen wurden als Additive in PIR-Schäumen getestet und die Eigenschaften sowie das Brandverhalten der Schäume untersucht. Der Prozess zur Herstellung der Schäume wird im nächsten Abschnitt näher beschrieben.

4.3 Formulierung und Durchführung der Schaumversuche

Die Herstellung der PIR-Schäume erfolgte in zwei Schritten. Zunächst wurden Polyester-Polyol, Stabilisatoren, Emulgatoren, Katalysator, Treibmittel und Flammschutzmittel mit einem mechanischen Rührer bei 2000 U/min homogenisiert. Anschließend wurde der benötigte Anteil an Isocyanat zugegeben, für einige Sekunden gerührt und in eine offene, mit Löschpapier ausgekleidete Form zum Schäumen gegossen. Während des Schäumvorgangs wurden drei verschiedene Zeiten gemessen und die Startzeit, Abbindezeit und Steigzeit des Schaumes notiert. Die Startzeit beschreibt die Zeit zwischen der Zugabe des Isocyanates und dem Zeitpunkt an dem die Mischung cremig wurde und anfängt zu expandieren. Zur Abbindezeit ist es möglich, feste Fasern aus dem expandierenden Schaum zu ziehen. Der Zeitpunkt, an dem der Schaum nicht weiter expandiert wurde als Steigzeit bezeichnet [7]. Nach der vollständigen Expansion des Schaums wurde dieser aus der Form entnommen und für 24 h bei Raumtemperatur gelagert. Nach dieser Zeit wurden die Ränder des Schaumes entfernt und Probenkörper ausgeschnitten.

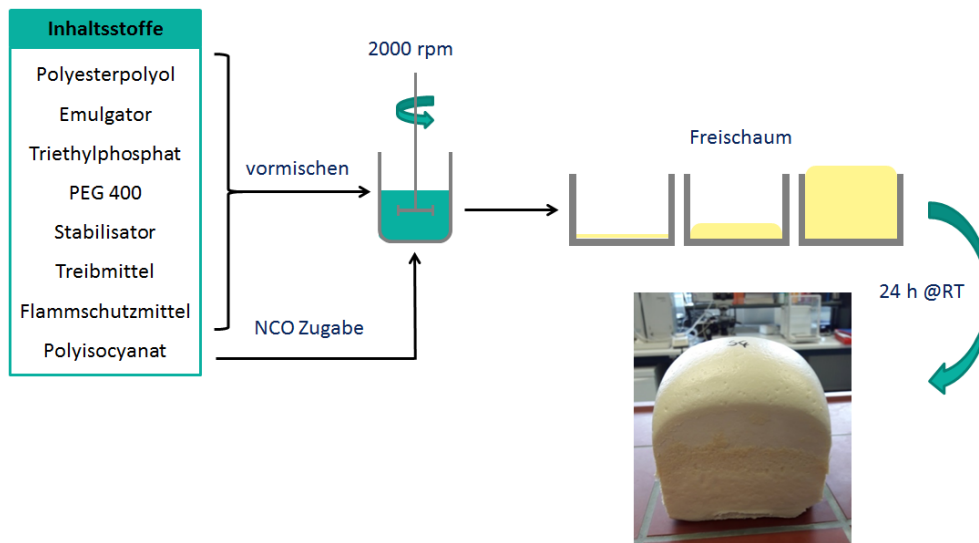


Abbildung 4.30: Schematische Darstellung des Verschäumungsprozesses.

4.4 Messmethoden

4.4.1 Kernresonanzspektroskopie

Die Aufnahme der ^1H - (500 MHz), ^{13}C - (125 MHz) und ^{31}P - (202 MHz) NMR-Spektren erfolgte an einem Avance III 500 NMR-Spektrometer (Bruker Biospin, Bilerica, USA) bei 30 °C. Alle Proben wurden in DMSO- d_6 gelöst. Das Lösemittel diente ebenfalls als interner

Standard ($^1\text{H} = 2,50 \text{ ppm}$, $^{13}\text{C} = 39,6 \text{ ppm}$). Als Referenz für die ^{31}P -Spektren wurden H_3PO_4 als externer Standard verwendet.

4.4.2 Bestimmung der Hydroxylzahl

Die OH-Gruppentitration erfolgte mit einem Mettler Titrator T70 mit einem DG-111 Sensor (Gießen, Deutschland). Die Bestimmung wurde nach DIN 53240-2 durchgeführt. Als Acetylungsgemisch wurde Essigsäureanhydrid-Lösung mit 10 % N-Methylpyrrolidon verwendet. Die Katalysatorlösung bestand aus einer 1 %igen Lösung N-Methylpyrrolidon in 4-N-Dimethylaminopyridin. Nach der Acetylierung der Probenlösung wurde die freigesetzte Essigsäure mit einer 0,5 N KOH-Methanol-Lösung rücktitriert.

4.4.3 Untersuchung der Schaummorphologie

Die Dichte, Porengröße und Offenporigkeit von Schäumen sind wesentliche Parameter, die die Eigenschaften der Schäume bestimmen. Deshalb ist ihre Bestimmung unerlässlich. Die Dichtebestimmung erfolgte an den Cone-Kalorimeter-Proben (10 cm x 10 cm x 5 cm). Hierzu wurde die Masse und das Volumen bestimmt.

Die Dämmwirkung des Schaumstoffs ist abhängig von der Zellgröße und der Rohdichte. Je kleiner die Zellgröße und je geringer die Dichte desto effektiver ist die Dämmwirkung. Da die Effekte gegenläufig sind hat sich bei der Herstellung von Dämmplatten eine optimale Dichte von circa 30 kg/m^3 und bei Metallverbund-Derivaten von 39 kg/m^3 etabliert [44, 124].

Die Porengröße wurde mittels Lichtmikroskops ermittelt. Das hierfür verwendete Mikroskop war ein Axio Imager (ZEISS), welches mit einer AxioCam 305 Farbkamera ausgestattet war. Ein Beispiel für eine Aufnahme der Zellstruktur ist in Abbildung 4.31 gezeigt. Für die genauere Untersuchung der Schaumstruktur wurden REM-Aufnahmen an einem Gemini Ultra plus SEM (ZEISS, Oberkochen, Deutschland) angefertigt.

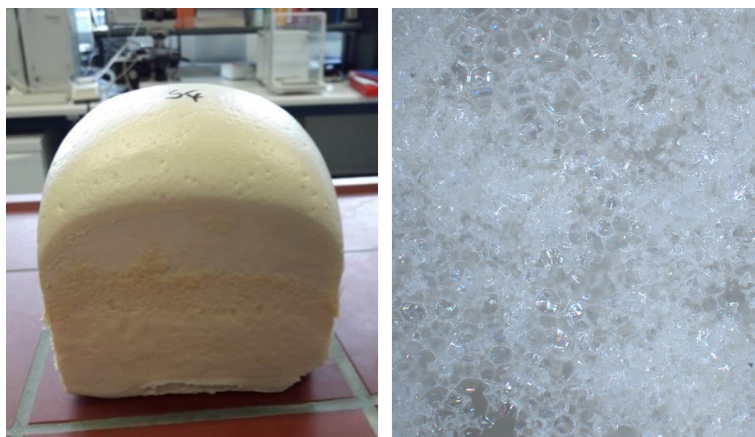


Abbildung 4.31: Beispielhaftes Foto eines Schaumkörpers nach dem Schäumen (links), Foto der Zellstruktur eines Schaums unter dem Mikroskop (rechts).

Als Maß für die Offenporigkeit wurde die Wasseraufnahme der Schäume bestimmt. Als Probenkörper wurden hierfür Schaumwürfel von 4 cm Kantenlänge für 90 Minuten in siedendem Wasser vollständig untergetaucht. Die Massendifferenz ($m_w - m_d$) wurde zwischen trockenem Würfel (m_t) und dem Würfel nach 90 Minuten m_w bestimmt.

$$WA_V = \frac{m_w - m_d}{a^3 \cdot \rho} \cdot 100\% \quad (4.1)$$

Mit der Dichte von Wasser (1 g/cm^3), dem Würfelvolumen (a^3) und der Massendifferenz konnte mit folgender Gleichung die Wasseraufnahme WA_V bezogen auf 100 % bestimmt werden.

4.4.4 Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der Schäume

Um die mechanischen Eigenschaften der Schäume zu beurteilen, wurde die Druckfestigkeit untersucht. Die Messung erfolgte nach ISO 604 an einem TIRAtest 2300 Instrument (TIRA GmbH, Schmalkalden, Deutschland). Hierzu wurde ein 100 kN Kraftsensor mit einer Traverse als Wegsensor verwendet. Die Vorkraft betrug 2 N und der Test wurde mit 500 mm/min bis zu einer Kompression von 60 % durchgeführt und die Proben anschließend entlastet. Als Probenkörper dienten Würfel mit einer Kantenlänge von 5 cm.

4.4.5 Infrarot-Spektroskopie

Die FTIR-Spektren wurden mit einem Vertex 80v Spektrometer der Firma Bruker (Rheinstetten, Deutschland) durchgeführt. Durch die angeschlossene ATR-Einheit mit einem Golden Gate Diamat (SPECAC) konnte ein Wellenlängenbereich von $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ mit 100 Scans pro Messung analysiert werden. Die Spektren wurden mit einem MCT-Detektor (Quecksilber, Cadmium, Tellur Detektor, Bruker, Rheinstetten, Deutschland) und einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgezeichnet.

4.4.6 Raman-Spektroskopie

Die Aufnahme der Raman-Spektren erfolgte mittels einem RAMAN Imaging System WITEC alpha300R der Firma WITEC (Ulm, Deutschland) bei einer Wellenlänge des Laser von 532 nm. Die Laserleistung betrug $500 \mu\text{W}$. Die erhaltenen Spektren wurden mittels der Savitzky-Golay Methode geglättet.

4.4.7 Elementaranalyse

Die quantitative Bestimmung der Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff erfolgte mittels Elementaranalyse. Die Analysen erfolgten mit einem MICRO CHNS Elemental Analysis der Firma Elementar Analysensysteme GmbH (Hanau, Deutschland)

4.4.8 Quantitative Phosphor-Bestimmung

Die quantitative Phosphor-Bestimmung wurde durch das Mikroanalytische Labor Kolbe (Oberhausen, Deutschland) durchgeführt. Die Proben wurden zunächst einem Wurtzschmidt

Aufschluss (bei circa 1500 °C und 1000 bar) unterzogen und der P-Gehalt anschließend per UV-VIS quantifiziert.

4.4.9 Thermogravimetrische Analyse

Der thermische Abbau wurde mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse (TGA) untersucht. Alle Messungen wurden an einem TGA Q500 (TA Instruments, New Castle, UK) unter Stickstoffatmosphäre (60 mL/min) von 25 °C bis 800 °C und einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt.

4.4.10 Pyrolyse-Gaschromatographie / Massenspektrometrie-Kopplung

Die in der Gasphase auftretenden thermischen Abbauprodukte wurden mittels Pyrolyse GC/MS analysiert. Diese Experimente erfolgten an einer GC 5890 (Agilent Technologies, USA) gekoppelt an ein Pyroprobe 2000 (CDS Instruments, USA) bei 700 °C unter Helium-Atmosphäre und einer Fließrate von 1,0 mL/min.

4.4.11 Kleinbrennertest

Als erster Flammtest wurde an den Schäumen der Kleinbrennertest (Vertical flame spread, VFS) nach DIN 4102 durchgeführt. Hierzu wurden Probenkörper mit 20 cm x 10 cm x 1 cm vertikal in einer Testkammer aufgehängt. Eine Bunsenbrenner-Flamme (Brenngas: Methan) wurde an die untere Kante des Probenkörpers gehalten und diese für 15 s beflammt. Anschließend wurde der Brenner wieder zurückgezogen.

Als Ergebnis wurde die Flammhöhe notiert. Der Kleinbrennertest gilt als bestanden, wenn die Flammhöhe kleiner oder gleich 15 cm ist. Ein Foto des Aufbaus für den Kleinbrennertest ist in Abbildung 4.32 abgebildet.



Abbildung 4.32: Aufbau des Kleinbrennertests.

4.4.12 Cone-Kalorimeter-Untersuchungen

Die hergestellten Schäume wurden in Probenkörper mit den Abmaßen 10 cm x 10 cm x 5 cm geschnitten und für 48 h bei 23 °C in einem Klimaraum mit 50 %iger Luftfeuchte gelagert. Anschließend wurden diese im Cone-Kalorimeter (Fire Testing Technology, East Grinstead, UK, an der Bundesanstalt für Materialforschung- und Prüfung Berlin) nach ISO 5660-1 beflammt. Als Wärmestrom wurden 50 kW/m² eingestellt. Der Abstand zur Wärmequelle betrug 25 mm. Um das Abbrennen der Kanten zu verhindern, wurden diese mit Alufolie umwickelt. Während der Messung wurden time to ignition (TTI), heat release rate (HRR), peak of heat release rate (PHRR), time to PHRR (tPHRR), total heat released (THR), total mass loss (TML), THR/TML sowie die Kohlenmonoxid (CO)-Ausbeute bestimmt.

5 Ergebnisse und Diskussion

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung neuer phosphonat-basierter Moleküle, um diese als Flammschutzmittel in Polyisocyanurat(PIR)-Schäumen einzusetzen. Insbesondere der Einfluss der chemischen Umgebung und die Oxidationszahl des Phosphoratoms auf die brandhemmenden Eigenschaften sollte erläutert werden. Hierzu wurden verschiedene Serien an PIR-Schäumen hergestellt und deren Eigenschaften analysiert.

Die Untersuchung dieser Schäume mit systematisch variierten Additive soll einen Einblick in die Wirkungsweise der BPPO-Verbindungen geben. Die hergestellten Additive wurden hierzu in PIR-Schäumen eingesetzt und mit DOPO-Derivaten sowie mit entsprechender Benchmark-Schäume verglichen.

Zunächst soll jedoch auf die Synthese von BPPO und dessen Derivate eingegangen werden.

5.1 Synthese der phosphorhaltigen Additive

5.1.1 Synthese von BPPO

Die Synthese von BPPO über eine Drei-Komponenten-Kondensation von 2,2'-Biphenol, Phosphortrichlorid und Wasser wurde 1988 von Natchev erstmals beschrieben [118]. Ein weiteres Verfahren, das die Synthese verschiedener heterocyclischer Phosphinwasserstoffoxide unter Verwendung von P_4O_6 beschreibt, wurde 2016 patentiert [125]. P_4O_6 ist nicht kommerziell erhältlich. Die Synthese aus weißem Phosphor erfordert sehr hohe Reaktionstemperaturen und spezifische atmosphärische Bedingungen (Hochdruck) und konnte unter Laborbedingungen nicht durchgeführt werden.

Aus diesem Grund wurde mit dem von I. Natchev entwickeltem Verfahren gearbeitet und die Reaktionsbedingungen optimiert. Im Zuge der Optimierung wurde die Konzentration von 2,2'-Biphenol im Reaktionsgemisch von 0,1 mol/L auf 2,7 mol/L erhöht. Zusätzlich wurde die Aufarbeitung modifiziert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels behandelte Natchev den Rückstand mit Natronlauge. Während dieses Schrittes wurde eine teilweise Zersetzung von BPPO beobachtet und das erwartete Produkt konnte nicht isoliert werden. Daher wurde die Aufarbeitung vereinfacht indem der Rückstand kristallisiert und mit Diethylether gewaschen wurde. So konnte bei gleichbleibender Reinheit die Ausbeute von 72 % auf 84 % erhöht werden. Die optimierte Vorschrift der Synthese sowie die dazugehörigen NMR-Untersuchungen sind im Kapitel 4.2.3 aufgeführt.

Im Vergleich zu DOPO (siehe Kapitel 2.9) benötigt die Synthese von BPPO keinen Katalysator. Die Edukte werden in einem stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt, dadurch kann auf ein aufwendiges Abtrennen von überschüssigem Phosphortrichlorid verzichtet werden. Des Weiteren verläuft die Synthese von BPPO unter deutlich niedrigeren Temperaturen (circa 100 °C weniger als die Synthese von DOPO). Dies macht die Herstellung von BPPO deutlich unkomplizierter und energieeffizienter.

BPPO wurde mit einer Reihe von ungesättigten Molekülen umgesetzt, um BPPO-haltige Verbindungen mit systematisch veränderter chemischer Struktur herzustellen. Die Phospha-Michael-Addition wurde bereits in der Literatur für verschiedene P-H-Acide Verbindungen beschrieben [96, 100, 117, 126]. BPPO hingegen wurde in der Literatur nie als Ausgangsverbindung für weitere Synthesen verwendet.

5.1.2 Synthese der Phospha-Michael-Derivate

Für die Phospha-Michael-Addition wurden zunächst verschiedene Katalysatoren getestet. Die Katalyse mit 1,1,3,3-Tetramethylguanidin, Tributylphosphin und Kaliumcarbonat führte in allen Fällen zu einer unvollständigen Reaktion. Eine erfolgreiche Umsetzung konnte nur unter Verwendung von Diisopropylethylamin oder Triethylamin erreicht werden. Da sich Diisopropylethylamin schwieriger aus dem Reaktionsgemisch entfernen ließ, stellte sich die Verwendung von Triethylamin als die effizientere Syntheseroute heraus. Die so katalysierte Phospha-Michael-Addition wurde von Müller et al. beschrieben [83]. Die Vorschrift wurde stark vereinfacht und optimiert übernommen. Zur ersten Optimierung zählte die Reduzierung des eingesetzten Katalysators. Als zweites wurde auf das langsame Zutropfen der ungesättigten Verbindung verzichtet. Ebenso konnte die Konzentration der Edukte im Reaktionsgemisch erhöht werden.

Alle Phospha-Michael-Additionen außer von HP-BPPO wurden in Gegenwart des basischen Katalysators Triethylamin durchgeführt. Die Ausbeuten lagen zwischen 77 und 87 %. Im Falle von p-Benzochinon als Edukt und in Gegenwart von Triethylamin fand keine Phospha-Michael-Addition statt. BPPO wurde hier zu dem entsprechenden aromatischen Phosphatester oxidiert. Der Mechanismus könnte als 1,2-Addition an eine Hydrochinon-C=O-Bindung betrachtet werden. Diese Oxidation wurde für die Zugabe von DOPO zu p-Benzochinon auch unter vergleichbaren Bedingungen beschrieben [126].

Die für die Phospha-Michael-Addition verwendeten ungesättigten Moleküle wurden ausgewählt, um BPPO-Derivate mit reaktiven Gruppen (Ester, Amide und aromatische Alkohole) zu erhalten. Zusätzlich wurde die Estergruppe variiert (Methyl, Ethyl, tert.-Butyl und Phenyl), wodurch nicht-reaktive Verbindungen entstehen. Die detaillierten Verfahren zur Addition von BPPO sind im experimentellen Teil in Kapitel 4.2 beschrieben. Die erfolgreich synthetisierten Verbindungen sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Zur Vergleichbarkeit der hergestellten Phospha-Michael-Derivate des BPPOs wurde versucht die entsprechenden DOPO-Derivate zu synthetisieren. Die Addition von DOPO an Methylacrylat war zwar erfolgreich, jedoch ließ sich die Zielverbindung nicht ausreichend aufreinigen. Aus diesem Grund konnte lediglich der Vergleich zwischen DMI-DOPO und HQ-DOPO erfolgen.

5.1.3 Polykondensationsversuche

Die Produkte aus der Phospha-Michael-Addition von BPPO an ungesättigte Ester wurden ursprünglich synthetisiert, um mittels Umesterung oder Polykondensation mit Diolen (Ethylen-glycol, Butandiol), reaktive Additive beziehungsweise phosphorhaltige Oligomere zu erhalten. Diese Reaktionen sind bereits für DOPO-Derivate aus der Literatur bekannt [127]. Mit den BPPO-Derivaten SU-BPPO und DMI-BPPO wurden mit Hilfe des Katalysators $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ (Titanatetrabutylat) und verschiedener Diole eine Vielzahl an Polykondensationsexperimenten durchgeführt.

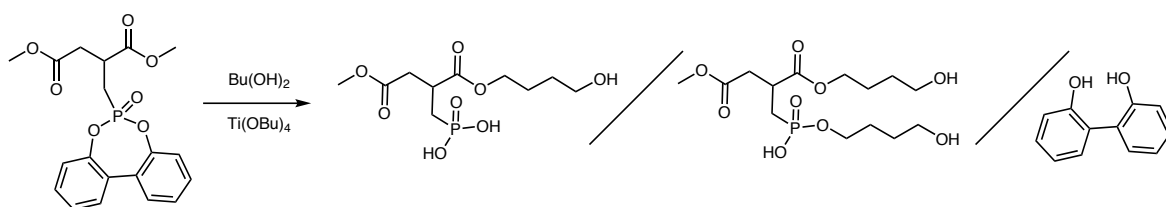


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der BPPO-Ringöffnung während der Polykondensation von DMI-BPPO mit Butandiol.

Diese Experimente waren nicht erfolgreich und führten nicht zur Bildung von Oligomeren, sondern zur Ringöffnung des BPPO-Moleküls (siehe Abbildung 5.1). Die genauen Reaktionsparameter sind im Anhang unter Kapitel A.14 aufgeführt.

5.1.4 Synthese der Pudovik-Derivate

Als zweite Route für die Synthese von BPPO-Derivaten diente die Pudovik-Reaktion. Diese Reaktion ermöglichte BPPO-Derivate mit aliphatischen OH-Gruppen herzustellen. Die Pudovik Reaktion wurde ebenfalls basisch katalysiert. Durch den stark exothermen Charakter der Reaktion konnte die Synthese bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Als Ausnahme ist hier die die Addition von BPPO an Paraformaldehyd und Terephthalaldehyd zu nennen. Hier wurden höhere Temperaturen benötigt, allerdings konnte bei diesen Reaktionen auf ein Katalysator verzichtet werden.

Als direkte Vergleichssubstanz zur Benchmark-Verbindung FA-BP wurde BPPO mit Paraformaldehyd und Acetaldehyd umgesetzt. Mit der Umsetzung mit Benzaldehyd und Terephthalaldehyd konnte der Einfluss der aromatischen Strukturen auf die brandhemmenden Eigenschaften untersucht werden. Mit der Addition von Dibutylphosphonat an Terephthal-Aldehyd wurde die Kombination der Benchmark-Struktur mit der vielversprechenden Terephthal-Struktur kombiniert. Die mit Furfural erzeugten Derivate zeigten ebenfalls sehr gute Werte bei

den Brandtests. Aus diesem Grund wurde die Furfural an Diethylphosphonat beziehungsweise an Dibutylphosphonat addiert und so strukturell einfache phosphorhaltige Additive (FU-EP, FU-BP) erzeugt. Diese sind zudem direkt, aus kommerziell erhältlichen Ausgangsstoffen synthetisierbar.

Die Strukturen aller hergestellten Verbindungen wurden durch ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Untersuchungen verifiziert. Die entsprechenden NMR-Spektren sind im Anhang unter Kapitel A.1 aufgeführt.

Aus der Literatur sind Flammschutz-Additive auf Basis des Phosphinats DOPO bereits bekannt. Um die Wirkungsweise der hergestellten BPPO-Derivate mit der Literatur vergleichen zu können wurden mit Hilfe der zwei Reaktionswege sowohl Phospha-Michael- als auch Pudovik-Derivate des DOPOs hergestellt. Das kommerziell erhältliche DOPO (siehe Abbildung 5.2) wurde als Vergleichssubstanz für die synthetisierten Additive verwendet. Um DOPO mit BPPO vergleichen zu können wurden beide an verschiedene Verbindungen addiert und diese Produkte anschließend in PIR-Schäumen verwendet.

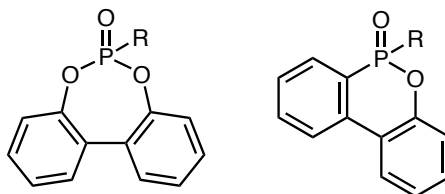


Abbildung 5.2: BPPO- (links) und DOPO-Derivate (rechts) für die Verwendung als Additiv in PIR-Schäumen. Der Rest R wird in Tabelle 5.1, Tabelle 5.2 und Tabelle 5.3 näher erläutert.

5.1.5 Zusammenfassung der synthetisierten Additive

In Tabelle 5.1, Tabelle 5.2 und Tabelle 5.3 sind die hergestellten chemischen Strukturen und die dazugehörigen Abkürzungen aufgelistet. Bis auf DMI-BPPO, FU-EP und FU-BP liegen alle Produkte bei Raumtemperatur als Feststoffe vor. Bei den Reaktionen handelte es sich um robuste Synthesen mit relativ geringem präparativem Aufwand, guten Ausbeuten sowie einer einfachen Aufarbeitung, die in allen Fällen in einem 300 g-Maßstab durchführbar waren.

Alle synthetisierten Verbindungen wurden als Additive in der PIR-Formulierung getestet und die Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften und das Brandverhalten untersucht.

Tabelle 5.1: Als Additive verwendete Phospha-Michael-Derivate.

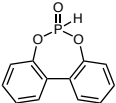
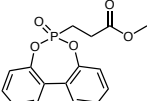
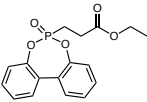
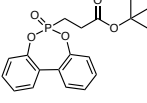
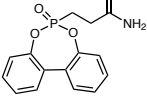
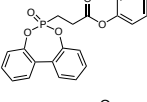
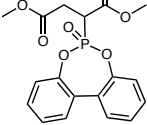
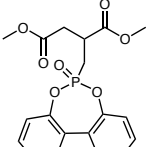
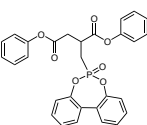
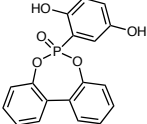
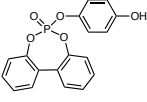
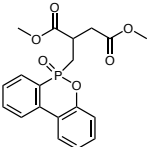
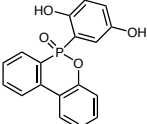
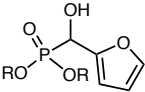
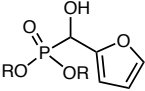
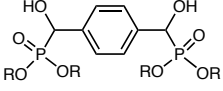
Nr.	Chemische Struktur	Abkürzung
1		BPPO
2		MA-BPPO
3		EA-BPPO
4		tBuA-BPPO
5		AM-BPPO
6		PA-BPPO
7		SU-BPPO
8		DMI-BPPO
9		DPF-BPPO
10		HQ-BPPO
11		HP-BPPO
12		DMI-DOPO
13		HQ-DOPO

Tabelle 5.2: Als Additive verwendete Pudovik-Derivate.

Nr.	Chemische Struktur	Abkürzung
14		FA-BPPO
15		AA-BPPO
16		FU-BPPO
17		BA-BPPO
18		Anis-BPPO
19		TA-BPPO
20		BAAN-BPPO
21		FA-DOPO
22		AA-DOPO
23		FU-DOPO
24		BA-DOPO
25		TA-DOPO

Tabelle 5.3: Als Additive verwendete alternative Pudovik-Derivate.

Nr.	Chemische Struktur	Abkürzung
26		FU-EP (R = Ethyl)
27		FU-BP (R = Butyl)
28		TA-BP (R = Butyl)

5.1.6 Untersuchungen zu den BPPO-Derivaten

Im Falle der Additive AM-BPPO, HQ-BPPO und HP-BPPO wurde davon ausgegangen, dass während des Schäumvorgangs Reaktionen zwischen den Isocyanaten und den Amid- (AM-BPPO), beziehungsweise aromatischen OH-Gruppen (HQ-BPPO, HP-BPPO) auftreten können. Diese Reaktionen konnten mittels FTIR-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden. Deshalb wurde eine Modellreaktion durchgeführt. Hierfür wurde p-Toluolisocyanat in einem stöchiometrischen Verhältnis mit dem Additiv und Kaliumacetat in DMSO-d₆ gelöst und bei 80 °C (eine Temperatur, die während des Schäumens im Schaum selbst auftreten kann) zur Reaktion gebracht. Nach einer Stunde bei dieser Temperatur konnte eine Reaktion zwischen dem Isocyanat und HP-BPPO mittels ¹H-NMR nachgewiesen werden (siehe Abbildung 5.3). Die Reaktion von AM-BPPO und Isocyanat zum Acetylharnstoff wurde nicht beobachtet. Folglich können die Additive mit phenolischen OH-Gruppen (HQ-BPPO und HP-BPPO) als reaktive Additive betrachtet werden.

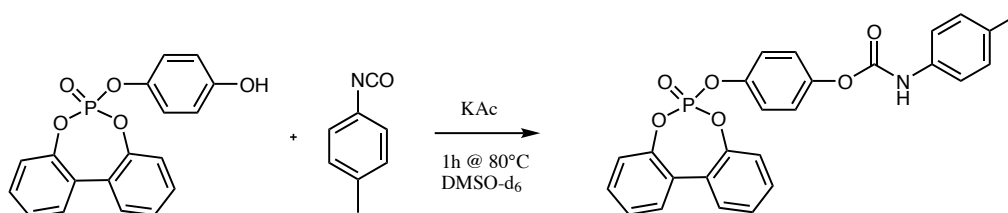


Abbildung 5.3: Schematische Reaktion zwischen Isocyanat und der aromatischen OH-Gruppe der verwendeten Additive, am Beispiel des HP-BPPO.

Mit der gleichen Modellreaktion wurde ebenfalls überprüft, ob die OH-Gruppen der Pudovik-basierten Additive reaktiv gegenüber Isocyanaten sind. Stellvertretend für diese BPPO-Derivate wurde FA-BPPO mit p-Toluolisocyanat umgesetzt (mit KAc für 1h bei 80 °C in DMSO-d₆). Die dazugehörige Reaktionsgleichung zeigt Abbildung 5.4.

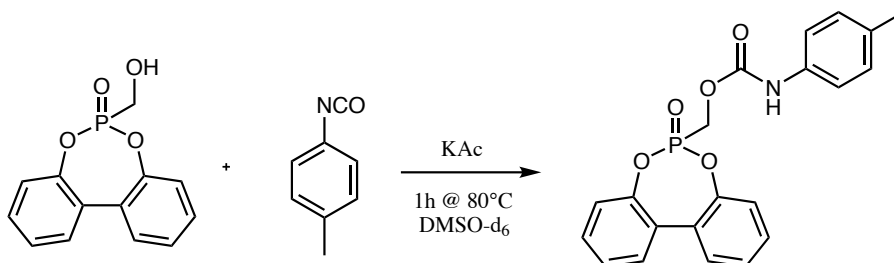


Abbildung 5.4: Modellreaktion zur Umsetzung von Pudovik-Derivaten mit Isocyanaten.

Durch die anschließende Untersuchung des Reaktionsgemisches mittels ¹H-NMR konnte eine Reaktion zwischen dem Isocyanat und FA-BPPO nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde von ausgewählten Pudovik-Derivaten die OH-Zahl titriert. Die hierbei erhaltenen Werte wurden mit den theoretisch berechneten OH-Zahlen verglichen. Eine Gegenüberstellung dieser Werte ist in Tabelle 5.4 zu finden.

Tabelle 5.4: Ergebnisse der OH-Zahl-Titration ausgewählter Pudovik-BPPO-Derivate.

Probe	Theor. Wert	Titrierter Wert
	[mmol/g]	[mmol/g]
FA-BPPO	3,8	3,0
AA-BPPO	3,6	3,5
FU-BPPO	3,0	2,8
BA-BPPO	3,1	3,1
TA-BPPO	3,3	3,3

Die mittels OH-Titration bestimmten Werte bestätigen die aus der Modellreaktion erhaltenen Ergebnisse. Die titrierten OH-Zahlen stimmen sehr gut mit den berechneten Werten aus der chem. Struktur überein. Folglich können die Pudovik-Derivate als reaktive Additive betrachtet werden.

Ebenso wurde die Stabilität des BPPO-Rings gegenüber OH-Gruppen untersucht. Hierzu wurde EA-BPPO und Kaliumacetat in Ethanol für 1 h bei 80 °C gerührt. Die anschließende Untersuchung mittels $^1\text{H-NMR}$ zeigte nur die Edukte und keine Abbauprodukte des EA-BPPO. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass unter den Schäum-Bedingungen die BPPO-Derivate stabil sind (siehe Abbildung 5.5).

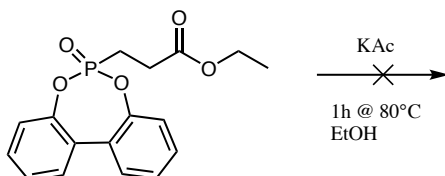


Abbildung 5.5: Überprüfung der Stabilität der synthetisierten Additive gegenüber OH-Gruppen, am Beispiel des EA-BPPO.

5.2 Grundbausteine der Schäume

Alle hergestellten Schäume wurden mit einem NCO-Index von 320 geschäumt. Bei diesem NCO-Index enthält der Schaum eine Mischung aus Urethan- und Isocyanurat-Strukturen (siehe Abbildung 2.9 in Kapitel 2.3).

In Tabelle 5.5 ist die allgemeine Zusammensetzung der Schaumformulierung aufgeführt, die kompletten Formulierungen aller Schäume sind im Anhang unter Kapitel A.2 zu finden.

Tabelle 5.5: Allgemeine Zusammensetzung der Schaumformulierung.

Komponente	Handelsname	Masse [g]
Polyisocyanat	DESMODUR 44V70L	153,0
Polyester-Polyol	PEP50AD	53,0
PEG 400	-	16,0
Treibmittel	Pentan	15,0
Stabilisator	Tegostab B8421	4,0
Katalysator	KAc, 25 %ig in Diethylenglycol	2,5
Emulgator	Emulsogen TS 100	2,0
Flammschutzmittel ^a	-	x

^aEingesetzte Masse ist abhängig vom gewünschten P-Gehalt im Schaum und vom P-Gehalt des Additivs

Als Hauptkomponente der Schaumformulierung ist das Polyisocyanat zu nennen. Hierfür wurde das DESMODUR 44V70L der Firma Covestro Deutschland AG verwendet. Es handelt sich hierbei um ein Gemisch aus oligomerem Methyldiphenylisocyanat (MDI). Die chemische Struktur ist in Abbildung 5.6 gezeigt. Die Oligomere bestehen aus 1-4 Wiederholeinheiten MDI. Der NCO-Anteil beträgt 30,9 %, was einer durchschnittlichen Funktionalität von drei entspricht. Alle in dieser Arbeit diskutierten Schäume wurden mit DESMODUR 44V70L hergestellt.

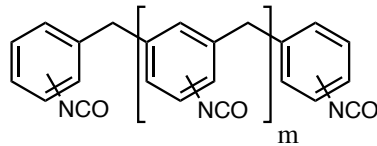


Abbildung 5.6: Chemische Struktur des Polyisocyanats DESMODUR 44V70L.

Als Polyol diente, für die vorliegende Arbeit, das Polyester-Polyol PEP50AD (Covestro Deutschland AG). Dieses Polyol besteht aus Phthalsäureanhydrid, Adipinsäure und Diethylenglycol (DEG). Die OH-Zahl beträgt 240 mg KOH/g und die dazugehörige chemische Struktur ist in Abbildung 5.7 aufgeführt.

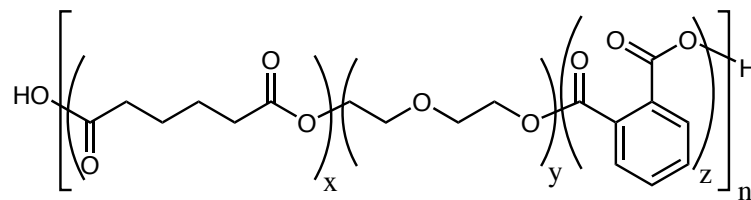


Abbildung 5.7: Chemische Struktur des Polyester-Polyols PEP50AD.

Für die Schaumbildung wurde als Treibmittel Pentan zugegeben. Als Emulgator wurde Emulsogen TS100 (OH-Zahl = 63 mg KOH/g) eingesetzt (chemische Struktur siehe Abbildung 5.8). PEG 400 (OH-Zahl = 280 mg KOH/g) sowie Triethylphosphat (TEP) wurden für die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zugegeben. Als Schaum-Stabilisator diente TEGOSTAB B8421 (OH-Zahl = 57 mg KOH/g), ein oberflächenaktives nicht hydrolysierbares Copolymer aus Polyether und Polydimethylsiloxan.

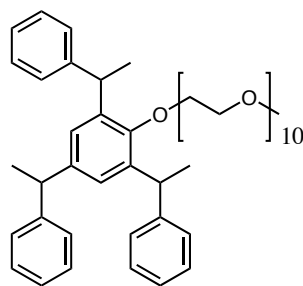


Abbildung 5.8: Chemische Struktur von Emulsogen TS 100.

Als Katalysator wurde eine 25 %ige Lösung von Kaliumacetat (KAc) in Diethylenglycol verwendet. Die OHZ-Zahl der Katalysatorlösung betrug 793 mg KOH/g.

Da der Anteil an Phosphor maßgeblich für die Flammenschutzwirkung verantwortlich ist erfolgte die Zugabe des Flammenschutzmittels so, dass die Schäume einen vergleichbaren Phosphorgehalt (meist 1 wt% Phosphor) enthielten. Die in dieser Arbeit hergestellten Schäume wurden wie

folgt benannt. Der Referenzschaum ohne phosphorhaltige Komponente (0P = P-Gehalt = 0 wt%) erhält die Bezeichnung Ref-0P. Alle weiteren Schaumbezeichnungen beinhalten die Abkürzungen der verwendeten phosphorhaltigen Verbindungen und den Phosphorgehalt im Schaum. Somit beinhaltet der Schaum TPP/TEP-1,0P das kommerziell erhältliche Flammschutzmittel Triphenylphosphat (TPP) sowie Triethylphosphat (TEP) mit einem gesamten P-Gehalt von 1,0 wt% Phosphor (1,0P = P-Gehalt = 1,0 wt%). Dieser Schaum diente im Folgenden als Benchmark für die Schäume mit Phospha-Michael-Additiven.

In TEP-0,3P und in den meisten andern Schäumen wurde TEP mit einer Konzentration von 0,3 wt% Phosphor (entspricht 2 wt% TEP im Schaum) zugegeben. Dadurch wurde die Polyol-Viskosität gesenkt und somit die Mischbarkeit mit dem Isocyanat verbessert. Ebenso erhöht TEP die Aktivität des Acetat-Katalysators [124, 128]

Für eine bessere Vergleichbarkeit der Pudovik-Additive untereinander wurde Dibutyl(hydroxymethyl)phosphonat (FA-BP) als Referenz verwendet [32, 33]. Aufgrund der ähnlichen Struktur zu BPPO sollte zunächst das Diphenyl-Derivat (Diphenyl(hydroxymethyl)phosphonat) als Benchmark verwendet werden. Da trotz verschiedener Syntheserouten die Herstellung nicht erfolgreich war, wurde FA-BP verwendet. Dieses Umsetzungsprodukt aus Formaldehyd und Dibutylphosphonat besitzt ebenfalls eine Hydroxyl-Gruppe und kann somit reaktiv in den Schaum eingebunden werden. Es hat einen ähnlichen Phosphorgehalt wie FA-BPPO und wurde daher dem kommerziell erhältlichen FA-EP (VeriQuel[®] R100, Levagard[®] 2100) vorgezogen. Der Benchmark Schaum für die Pudovik-Derivate trägt die Bezeichnung FA-BP/TEP-1,0P.

Eine Gegenüberstellung der chemischen Strukturen der zwei Benchmark-Flammschutzmittel ist in Abbildung 5.9 zu sehen.

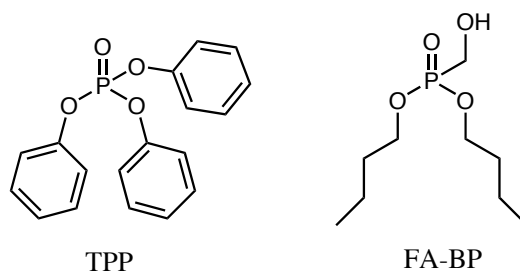


Abbildung 5.9: Chemische Strukturen der Referenz-Flammschutzmittel TPP und FA-BP.

Im Folgenden wurde TPP beziehungsweise FA-BP (Dibutyl(hydroxymethyl)phosphonat) durch die synthetisierten BPPO- und DOPO-Derivate ersetzt.

5.3 Untersuchung der PIR-Reaktion mittels FTIR-Spektroskopie

Zur Überprüfung der Schaumreaktion wurden ausgewählte Schäume mittels ATR-FTIR-Spektroskopie untersucht. Beispielhaft sind in Abbildung 5.10 die Spektren einiger Schäume sowie von EA-BPPO als Reinsubstanz gezeigt.

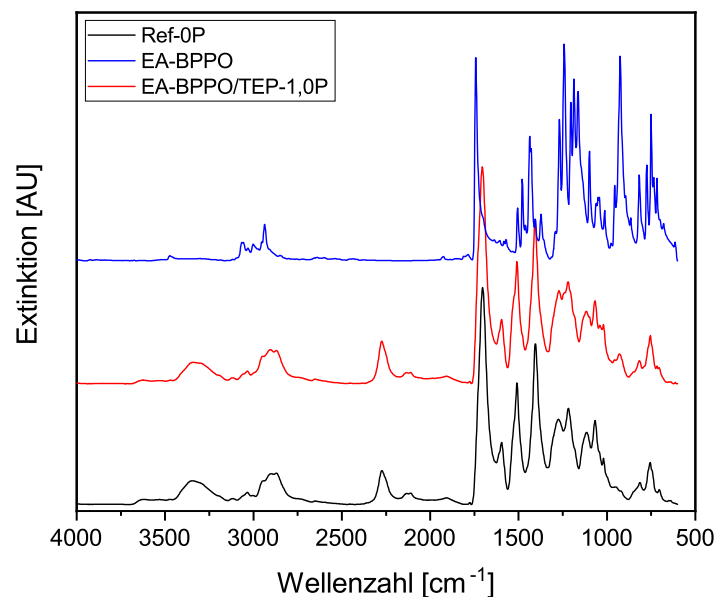


Abbildung 5.10: ATR-FTIR-Spektren ausgewählter Schäume.

Die Spektren des reinen EA-BPPO zeigen intensive Banden bei 717 cm^{-1} (P-C Streckschwingung), 925 cm^{-1} (P-O-Ar) und 1242 cm^{-1} (P=O Streckschwingung) [129]. Dieselben Banden treten, wenngleich auch mit schwächeren Intensitäten, im Schaum EA-BPPO/TEP-1,0P auf. Dieser Schaum enthält 1 wt% Phosphor, was 7 wt% EA-BPPO entspricht. Ebenso sind in den Spektren der Schäume Streckschwingungen der Urethan-Gruppen bei 1218 cm^{-1} sowie bei 1405 cm^{-1} der Isocyanurat-Gruppen zu erkennen. Diese Banden weisen auf eine erfolgreiche Reaktion der Isocyanate mit den OH-Gruppen hin [130] (siehe Abbildung 5.11).

Des Weiteren sind Banden von nicht reagierten Isocyanat-Gruppen bei 2273 cm^{-1} zu beobachten. Diese treten auf, da für die Bildung von Isocyanurat-Ringen ein hoher NCO-Index benötigt wird [130].

mit steigendem Pentangehalt zu erkennen. Der Benchmark-Schaum (TPP/TEP-1,0P) erreichte eine Flammhöhe von 14 cm. Bei dem höchsten Pentangehalt wächst die Flammhöhe auf 17 cm an. Dies erscheint logisch, da die Poren der Schäume immer mehr des brennbaren Gases Pentan enthalten.

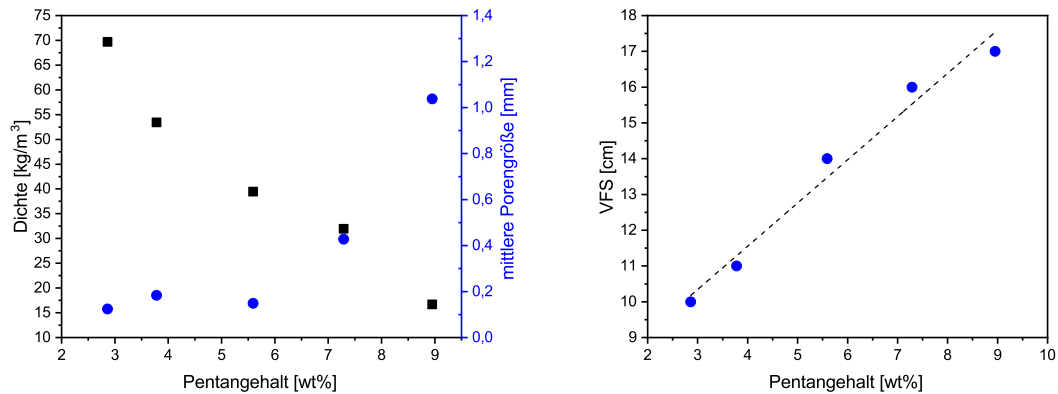


Abbildung 5.12: Einfluss des Pentangehalts auf die Dichte (links, Quadrate) und die mittlere Porengröße (links, Kreise) von Schäumen sowie auf die Ergebnisse des Kleinbrennertests (rechts).

5.4.2 Einfluss des NCO-Gehalts

Als nächstes wurde der Pentangehalt konstant gehalten und dafür der NCO-Index variiert. Die Standardformulierung wurde so eingestellt, dass der NCO-Index 320 entsprach. In dieser Serie an Schäumen wurde der Index von 190 bis auf 400 erhöht. Der Einfluss auf die Dichte, Porengröße und Offenporigkeit ist nachfolgend in Abbildung 5.13 aufgezeigt.

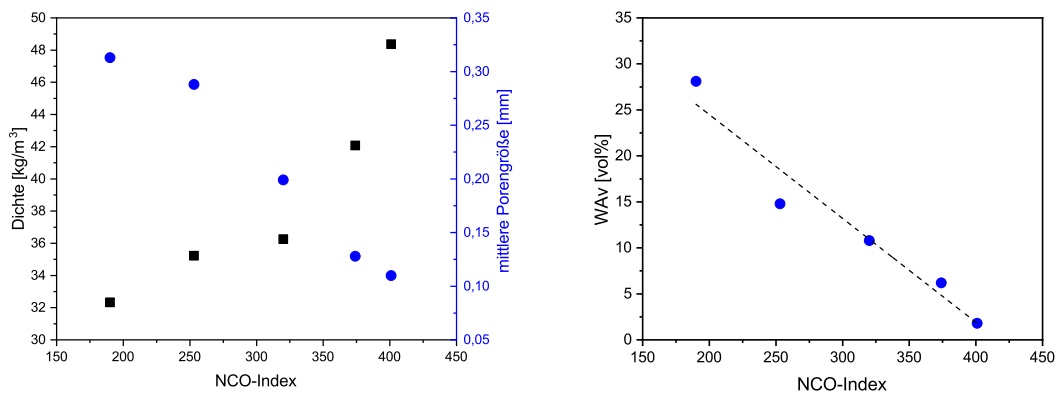


Abbildung 5.13: Auswirkungen des NCO-Indexes auf Dichte (links, Quadrate), mittlere Porengröße (links, Kreise) und auf die Wasseraufnahme als Maßstab für die (rechts) von PIR-Schäumen.

Durch Erhöhung der NCO-Kennzahl, kam es zu einem Anstieg der Dichten, was mit einer Abnahme der Porengröße einhergeht. Die Erhöhung des NCO-Indexes wurde durch die Erhöhung der Menge an Isocyanat in der Formulierung erreicht. Die Menge an Pentan in der Formulierung wurde allerdings nicht verändert. Somit sinkt der Pentangehalt bei zunehmender Menge an Isocyanat. Das Volumen des Schaums kann sich während der Reaktion

nicht weiter vergrößern. Es entstehen Schäume mit niedrigen Porengrößen, was wiederum niedrige Dichten verursacht. Im Rahmen dieser Experiment-Reihe konnte kein Einfluss des NCO-Indexes auf die Flammhöhe identifiziert werden. Lövenich et al. konnten ebenfalls keine eindeutige Abhängigkeit der Flammhöhe mit Zunahme des Isocyanurat-Gehaltes beobachten [42]. In dieser Forschungsarbeit wurde jedoch ein mit Wasser geschäumter Schaum auf Polyether-Polyol Basis verwendet, was die Vergleichbarkeit einschränkt.

Betrachtet man die Wasseraufnahme in Abhängigkeit des NCO-Indexes (Abbildung 5.13 rechts) so ist ein Trend zu erkennen. Bei einem hohen NCO-Index kommt es zur vermehrten Trimerisierung des Isocyanats. Dies hat zur Folge, dass die Offenporigkeit abnimmt und so vermehrt geschlossene Poren vorliegen. Ebenso wird durch die höhere Trimerisierung eine Erhöhung der Druckstabilität (F_{max}) erzielt. Dies ist in Abbildung 5.14 zu erkennen. Ein ähnlicher Trend wurde auch im nachfolgenden Kapitel beobachtet.

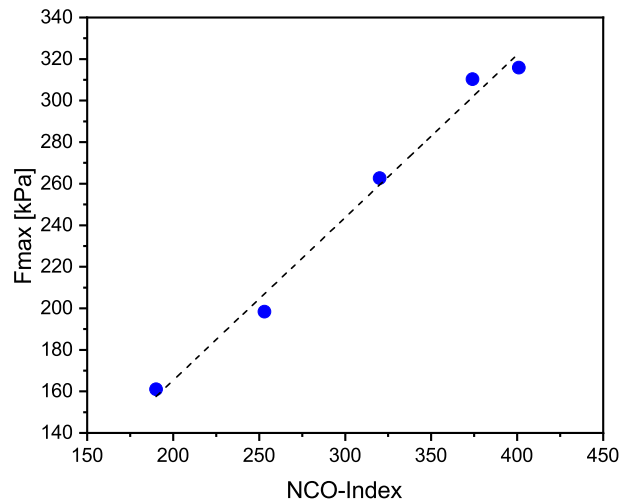


Abbildung 5.14: Auswirkungen des NCO-Indexes auf die Druckstabilität (F_{max}) der untersuchten Schäume.

5.4.3 Einfluss des Katalysatorgehalts

Ebenso wurde eine Reihe an Schäumen mit unterschiedlichen Anteilen an Katalysator (KAc) hergestellt. Als Grundlage für diese Reihe diente der Schaum EA-BPPO/TEP-1,0P mit dem synthetisierten Additiv EA-BPPO. Die genauen Formulierungen der Schäume sind im Anhang unter Kapitel A.5 aufgeführt.

Wie in den vorangegangenen Versuchsreihen wurden alle Komponenten der Formulierung konstant gehalten und nur die Menge an Katalysator verändert. Die Standard-Formulierung für die Schäume in dieser Arbeit (siehe Tabelle 5.5 in Kapitel 4.3) sieht eine Katalysatormenge von 2,5 g vor. Der Katalysator ist jedoch eine 25 %ige Lösung von KAc in Diethylenglycol (DEG). Um eine Verfälschung der Messwerte durch unterschiedliche Mengen an Diethylengly-

col (Veränderung des NCO-Indexes) zu vermeiden, wurde für jede der Formulierungen eine separate Katalysatorlösung angesetzt. Es wurden sieben Schäume mit einem Katalysatorgehalt von 0,03 wt% bis 0,35 wt% hergestellt. Der Katalysatorgehalt wurde auf die gesamte Formulierung (inklusive Treibmittel und Isocyanat) bezogen. Die Formulierung PIR-0,03%KAc, mit der geringsten Katalysatormenge (0,03 wt% KAc) führte zu einem mechanisch instabilen Schaum, deshalb wurde dieser von der weiteren Analyse ausgeschlossen. Bei der höchsten Katalysatorkonzentration von 0,35 wt% trat die Schäumreaktion zu schnell auf, um homogene Schäume zu erhalten. Auch dieser Schaum wurde nicht weiter untersucht.

Abbildung 5.15 zeigt den Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die Kinetik der Schaumbildung (Start-, Abbinde- und Steigzeit).

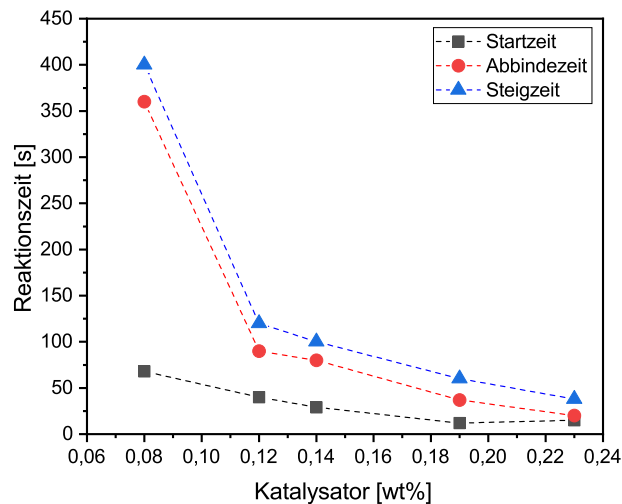


Abbildung 5.15: Abhängigkeit der Reaktionszeiten in der Schaumbildung (Start-, Abbinde- und Steigzeit) vom Katalysatorgehalt.

Die Variation der Katalysatormenge zeigte deutliche Auswirkungen auf die Geschwindigkeit der Schaumbildung. Durch einen Katalysatorgehalt von 0,08 wt%, was ungefähr der halben Standard-Katalysatormenge entspricht, wurde die Startzeit von 12 s auf circa 70 s erhöht. Des Weiteren ist der Abbildung 5.15 zu entnehmen, dass die Reaktionszeiten mit steigendem Katalysatorgehalt näher zusammenrücken. In Tabelle 5.6 sind die physikalischen Eigenschaften der Schäume mit Katalysatorvariation aufgeführt.

Tabelle 5.6: Einfluss des Katalysatorgehalts auf die physikalischen Eigenschaften der Schäume.

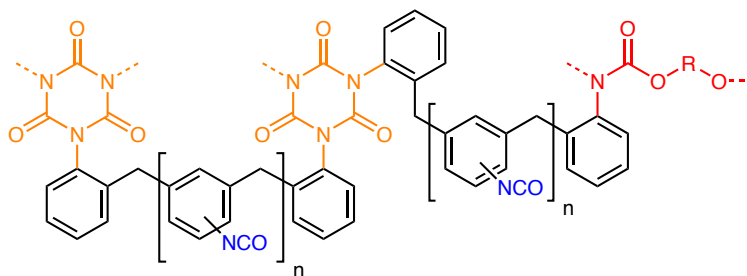
Schaum	Katalysatorgehalt	Dichte	Porengröße	WA _V
	[wt%]	[kg/m ³]	[mm]	[vol%]
PIR-0,03%KAc ^a	0,03	-	-	-
PIR-0,08%KAc	0,08	40	0,14	33
PIR-0,12%KAc	0,12	40	0,17	27
PIR-0,14%KAc	0,14	39	0,18	18
PIR-0,19%KAc	0,19	39	0,21	10
PIR-0,23%KAc	0,23	38	0,27	7
PIR-0,35%KAc ^b	0,35	-	-	-

^aMechanisch instabiler Schaum.^bSchaumreaktion erfolgte zu schnell.

Der Anteil an Katalysator zeigte Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften der Schäume. Eine Erhöhung der Katalysatormenge führte zu verringerten Dichten und zu einer niedrigeren Wasseraufnahme (WA_V). Zudem wurde ein moderater Anstieg der durchschnittlichen Porengröße mit steigendem Katalysatorgehalt verzeichnet.

Der Anstieg der Porengröße ist durch die schnelle Polyadditionsreaktion zu erklären. Eine beschleunigte Reaktionsrate produzierte mehr Wärme, welche nicht entweichen konnte und somit zu einer erhöhten Temperatur führte. Die erhöhte Temperatur während des Schäumens resultierte in einer stärkeren Expansion des Pentans, was größere Poren verursachte.

Die Schäume wurden nach dem Aushärten mittels FTIR-Spektroskopie und im Cone-Kalorimeter untersucht. In Abbildung 5.17 (links) sind die normierten FTIR-Spektren sowie die Intensitäten für die NCO-, Urethan- und Isocyanurat-Banden aufgeführt. Abbildung 5.16 zeigt einen Ausschnitt der PIR-Polymerstruktur mit den farblich hervorgehobenen Strukturelementen.

**Abbildung 5.16:** Strukturausschnitt von PIR mit Isocyanurat- (orange), Urethan- (rot) und Isocyanat-Gruppen (blau).

Im rechten Teil der Abbildung 5.17 ist die Abhängigkeit der chemischen Struktur der PIR-Schäume vom Katalysatorgehalt zu erkennen. Der Katalysator KAc fördert die Bildung von Isocyanurat-Ringen. Dies hat zur Folge, dass mit steigendem Katalysatorgehalt die Menge an freiem NCO abnimmt. Ebenso ist eine leichte Zunahme der Urethan-Gruppen zu erkennen.

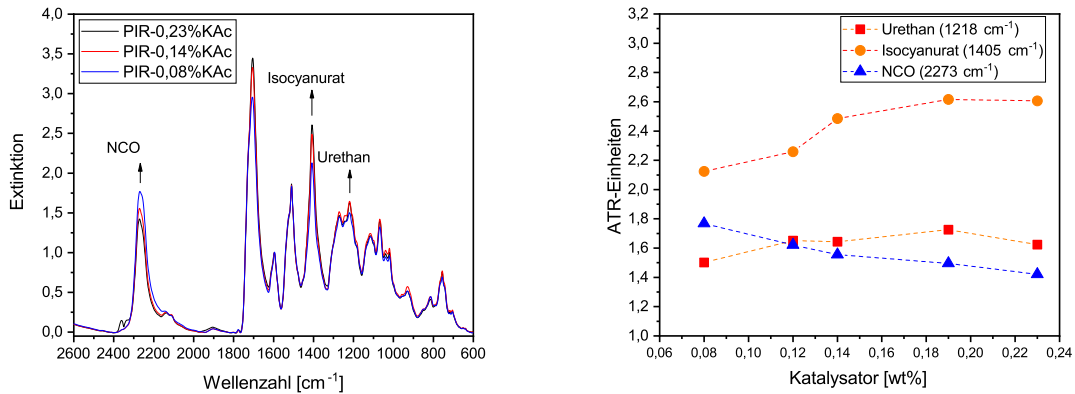


Abbildung 5.17: Einfluss des Katalysatorgehalts auf die Bildung von Isocyanurat, Urethan und freiem NCO. Links: FTIR-Spektren der entsprechenden Schäume, Rechts: Normierte Intensitäten der Banden.

Für die Diskussion der nachfolgenden Ergebnisse wurde aus den FTIR-Spektren der Schäume der Anteil an Isocyanurat im Schaum (R_I) nach folgender Gleichung berechnet:

$$R_I = \frac{I_{\text{Isocyanurat}}}{I_{\text{Isocyanurat}} + I_{\text{Urethan}} + I_{\text{NCO}}} \cdot 100\% \quad (5.1)$$

$I_{\text{Isocyanurat}}$, I_{Urethan} und I_{NCO} geben hierbei die Intensitäten der Banden bei 1405 cm^{-1} , 1218 cm^{-1} und 2273 cm^{-1} an [115, 130]. Die berechneten Werte für R_I sind in Tabelle 5.7 aufgelistet.

Tabelle 5.7: Normierte Intensitäten der FTIR-Banden der untersuchten Schäume.

Schaum	Intensitäten der FTIR-Banden			R_I [%]
	NCO	Urethan	Isocyanurat	
	2273 cm^{-1}	1405 cm^{-1}	1218 cm^{-1}	
PIR-0,08%KAc	1,77	1,50	2,12	39,4
PIR-0,12%KAc	1,62	1,65	2,26	40,8
PIR-0,14%KAc	1,56	1,64	2,48	43,7
PIR-0,19%KAc	1,49	1,73	2,62	44,8
PIR-0,23%KAc	1,42	1,62	2,61	46,1

Nach der chemischen Analyse der Schäume und der Berechnung des Isocyanurat-Anteils wurde die Druckstabilität untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.8 aufgeführt. Die Druckstabilität ist sowohl von der Porenstruktur als auch von R_I abhängig. Mit einem erhöhten Anteil

von Katalysator erhöht sich der Anteil an Isocyanurat im Schaum. Dadurch kommt es zu einer höheren Vernetzungsdichte und Porengröße. Auch die Offenporigkeit nimmt ab. Letzteres wurde schon bei der Variation des NCO-Indexes im vorangegangenen Abschnitt beobachtet. Die Eigenschaften der Schäume mit Katalysator-Variation sind im Anhang unter Abschnitt A.8 aufgeführt.

Parameter wie die Dichte und die Porengröße beeinflussen die Kraft die zur Kompression des Schaumes benötigt wird [116, 131]. Messungen der Druckstabilität ergaben dass eine Erhöhung von R_I einen Anstieg von F_{max} verursachte (siehe Tabelle 5.8).

Tabelle 5.8: Druckstabilitäten der Schäume mit Katalysatorvariation.

Schaum	R_I [%]	F_{max} [MPa]
PIR-0,08%KAc	39,4	315
PIR-0,12%KAc	40,8	296
PIR-0,14%KAc	43,7	323
PIR-0,19%KAc	44,8	333
PIR-0,23%KAc	46,1	373

Das thermische Abbauverhalten der Schäume wurde mittels TGA untersucht. Tabelle 5.9 und Abbildung 5.18 fassen die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 5.9: TGA-Ergebnisse der Schäume mit Katalysatorvariation.

Schaum	R_I [%]	T_{max} [°C]	Rückstand [wt%]
PIR-0,08%KAc	39,4	333	23,9
PIR-0,12%KAc	40,8	327	24,0
PIR-0,14%KAc	43,7	331	23,8
PIR-0,19%KAc	44,8	327	23,8
PIR-0,23%KAc	46,1	328	23,2

Der erste Massenverlust wurde bei einer Temperatur von 190 °C beobachtet (siehe Abbildung 5.18). Bei dieser Temperatur kommt es zur Verdampfung von TEP [16]. Dies konnte durch Untersuchungen mittels Pyr-GC/MS bestätigt werden [132]. Die zweite Abbaustufe bei 250 °C wurde, durch das in dieser Serie verwendete Additiv, EA-BPPO hervorgerufen. In diesem Temperaturbereich kommt es zur Verdampfung von EA-BPPO und seiner Fragmente [132]. Bei 320 °C tritt die größte Abbaustufe auf (T_{max}). Dieses Maximum wird durch die Bildung von Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid und Diethylenglycol verursacht. Dies sind Verbindungen die durch den Abbau des verwendeten Polyester-Polyols entstehen (siehe Abbildung 2.9 in Kapitel 2.3). Bei höheren Temperaturen kommt es zur Zersetzung des Isocyanats. Eine nähere

Erläuterung des thermischen Abbaus befindet sich in Kapitel 5.6.

Die Variation des Katalysatorgehalts und der damit verbundene Anstieg von R_I hatte keinen deutlichen Einfluss auf T_{max} oder den Rückstand bei 800 °C. Des Weiteren ist keine Änderung des Verlaufs der TGA-Kurven zu beobachten

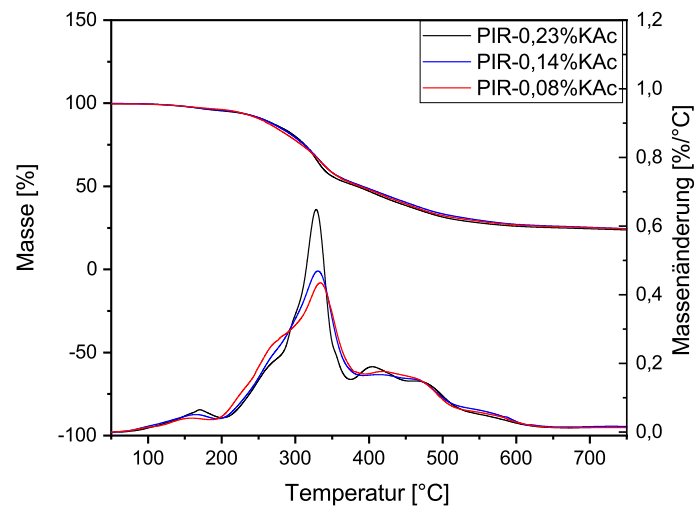


Abbildung 5.18: TGA-Kurven ausgewählter Schäume mit Katalysatorvariation.

Eine höhere Vernetzung des Schaums hat jedoch eine Wirkung auf das Brandverhalten [42]. Um dies genauer zu untersuchen, wurden die Schäume mittels Kleinbrennertest (VFS) und Cone-Kalorimetrie untersucht. Die Ergebnisse des VFS sind in Abbildung 5.19 grafisch dargestellt. Auch hier führt die Erhöhung des Isocyanurat-Anteils zu einer Verbesserung der brandhemmenden Eigenschaften, was sich in der Abnahme der Flammhöhe zeigt.

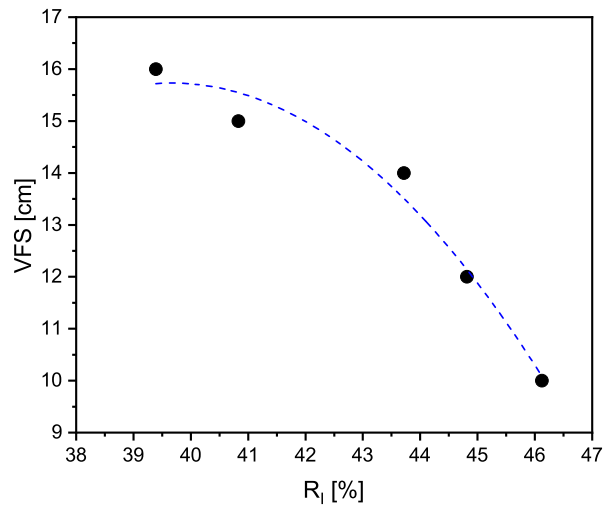


Abbildung 5.19: Einfluss des Isocyanurat-Anteils auf den VFS.

Um detailliertere Aussagen über das Brandverhalten treffen zu können, wurden die Schäume mittels des Cone-Kalorimeter untersucht.

Die HRR-Kurven dieser Schäume sind in Abbildung 5.20 gezeigt. Alle Schäume entzündeten sich nach circa 2 s, die PHRR wurde nach etwa 10 s erreicht. Die PHRR sank mit zunehmendem Katalysatorgehalt. Bei niedrigem Katalysatorgehalt wurde ein zweites Maximum der HRR beobachtet, welches bei Schäumen mit höherem Katalysatorgehalt nicht zu finden ist. In diesen Schäumen ist der Isocyanurat-Gehalt höher, was zu einer stärkeren Verkohlungs auf der Oberfläche führt. Ist der Isocyanurat-Gehalt niedriger, bildet sich eine unvollständige oder sehr dünne Kohleschicht, was zum Verbrennen tieferer Bereiche am zweiten Maximum führt. Der Brand war nach etwa 200 s abgeschlossen.

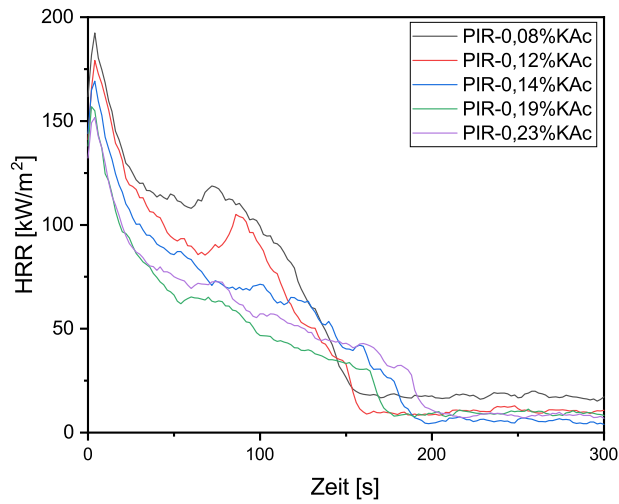


Abbildung 5.20: HRR-Kurven der Schäume mit Katalysatorvariation.

Ein Auszug der erhaltenen Ergebnisse ist der nachfolgenden Tabelle 5.10 und Abbildung 5.21 zu entnehmen.

Tabelle 5.10: Ergebnisse der Cone-Kalorimeter-Untersuchungen der Schäume mit Katalysatorvariation.

Schaum	R_I	Cone-Kalorimeter ISO 5660-1					
		PHRR	MARHE	THR	Rückstand	THR/TML	TSR
	[%]	[kW/m ²]	[kW/m ²]	[MJ/m ²]	[wt%]	[MJ/m ² *g]	[m ² /m ²]
PIR-0,08%KAc	39,4	187	176	21,0	11	2,1	5,8
PIR-0,12%KAc	40,8	176	164	18,4	15	2,1	4,3
PIR-0,14%KAc	43,7	166	160	15,7	16	1,8	4,2
PIR-0,19%KAc	44,8	160	151	14,2	24	1,8	3,3
PIR-0,23%KAc	46,1	149	141	14,5	24	1,9	3,0

Ähnlich wie bei den Ergebnissen des VFS zeigen sich hier mehrere klare Abhängigkeiten. Durch den höheren Anteil an Isocyanurat in Schäumen mit höheren Katalysatorgehalten wurde die maximale Wärmefreisetzungsrate (Peak heat release rate, PHRR) reduziert.

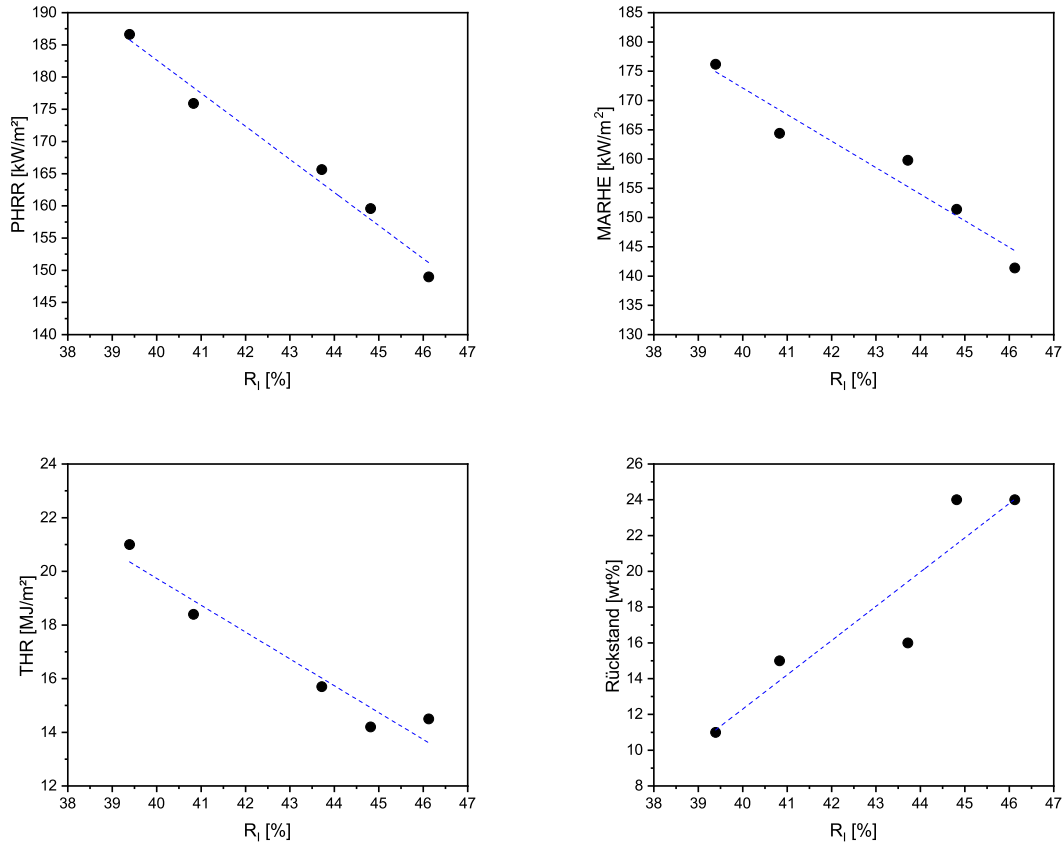


Abbildung 5.21: Einfluss des Isocyanurat-Anteils auf die im Cone-Kalorimeter-Test erhaltenen Parameter: PHRR (oben links), MARHE (oben rechts), THR (unten links) und dem Rückstand (unten rechts).

Ebenso verringerte sich das Maximum der durchschnittlichen Wärmefreisetzungsrate (maximum of the average rate of heat emission, MARHE). Zusätzlich zeigte die Rauchfreisetzung (total smoke release, TSR) eine signifikante Verringerung mit zunehmendem Katalysatorgehalt. Das Verhältnis THR/TML wird hingegen nur leicht beeinflusst, da die freigesetzten Moleküle nicht signifikant verändert wurde, sondern nur ihre Menge und Freisetzungskinetik. Mit steigendem Isocyanurat-Gehalt wird demnach weniger Wärme bei der Verbrennung frei und es wird zudem weniger Rauch produziert. Eine Erhöhung des Isocyanurat-Anteils und der damit verbundenen höheren Vernetzungsdichte führt zusätzlich zur Bildung von mehr Rückstand.

Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den in der TGA erhaltenen Ergebnissen, die konstant bei 24 wt% lagen. Die Proben für die TGA waren so klein (5 mg), dass kaum intakte Zellen in der Probe vorhanden waren. Daher gab es keine sichtbare Auswirkung des Pentangehalts im Schaum. Die Pentanfreisetzung ist dagegen eine wichtige Komponente im Verhalten von PUR- und PIR-Schäumen bei den hier besprochenen Flammtests. Die Freisetzung von Pentan

ist in offenporigen Schäumen höher als in Schäumen mit geschlossenen Zellen und je mehr Pentan freigesetzt wird, desto höher ist die Temperatur des brennenden Schaumes. Diese erhöhte Temperatur führt zu einer stärkeren Verbrennung der Probe, was in niedrigeren Rückständen resultiert. In den TGA-Untersuchungen spielt dieser Effekt keine Rolle. Die Schäume mit geringer Offenporigkeit liefern, interessanterweise liefern die Schäume in den Cone-Kalorimeter-Untersuchungen ähnliche Werte wie in den TGA-Analysen.

Eine weitere Einflussgröße für die Verbesserung des Brandverhaltens mit Erhöhung von R_I lässt sich wie folgt erklären. Für die Verbrennung von Kunststoffen müssen die langen Ketten der Polymere zunächst thermisch aufgespalten werden. Die so erhaltenen Fragmente können nun verdampfen und in der Gasphase mit dem Luftsauerstoff verbrennen. Für jeden Kettenaufbruch muss Energie aufgewendet werden. Im Fall von PIR handelt es sich um ein vernetztes Polymer. Hier müssen zusätzlich die Vernetzungspunkte des Polymergerüsts aufgebrochen werden. R_I kann als Maß für die Vernetzung im Schaum angesehen werden. Je höher R_I ist desto mehr Verknüpfungen liegen vor und je mehr Energie wird demnach benötigt, um diese Verknüpfungen aufzubrechen. Dadurch verbessert sich das Brandverhalten der Schäume.

Xu et al. untersuchten in ihrer Veröffentlichung „The effect of the trimerization catalyst on the thermal stability and the fire performance of the polyisocyanurate-polyurethane foam“ ebenfalls die Auswirkung des Katalysators auf die Charakteristiken von PIR-Schäumen [116]. Die in diesem Paper veröffentlichten Zusammenhänge stehen im Widerspruch zu den Korrelationen, die in der vorliegenden Arbeit aufgestellt wurden. Xu et al. stellte Schäume mit unterschiedlichen Trimerisierungskatalysatoren und unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen her und untersuchte die Eigenschaften, der so hergestellten Schäume. Während ihrer Untersuchungen wurden jedoch die Formulierung nicht konstant gehalten. Aus den Formulierungen der einzelnen Schäume wird ersichtlich, dass bei der Variation des Katalysatorgehalts gleichzeitig die Menge an Diethylenglycol (Lösemittel für den Katalysator) verändert wurde. Dies führte zu einer Verschiebung des NCO-Indexes und verdünnte gleichzeitig das eingesetzte Treibmittel. Der Treibmittelgehalt wurde somit nicht konstant gehalten. Die Dichte der Schäume wurden von Xu et al. ebenfalls bestimmt. Allerdings wurden weder die Porengrößen noch die Offenporigkeiten ermittelt. Somit ist keine Vergleichbarkeit der Schäume untereinander gewährleistet.

Wie die hier vorliegende Arbeit zeigen konnte, haben die oben genannten Parameter einen signifikanten Einfluss auf die mechanische Stabilität, die Morphologie und insbesondere auf das Brandverhalten der Schäume. Somit kann nicht garantiert werden, dass die von Xue et al. beobachteten Effekte ausschließlich auf den Katalysator beziehungsweise den Isocyanuratanteil im Schaum zurückzuführen sind.

Im nächsten Abschnitt wurde der Einfluss der verschiedenen Additive auf die Eigenschaften der Schäume untersucht.

5.5 Einfluss der Additive auf die Eigenschaften der Schäume

Alle Schäume wurden unter vergleichbaren Bedingungen präpariert (siehe Kapitel 4.3). Um den Einfluss der Variation der Additive auf die physikalischen Eigenschaften des Schaumes zu untersuchen, wurden die Morphologie, die Dichte, Offenporigkeit und die Druckfestigkeit verschiedener Proben analysiert. Als Maß für die Offenporigkeit (geöffnete oder teilweise perforierte Zellen) wurde die Wasseraufnahme (WA_V) der Schäume bestimmt. Diese Ergebnisse sind in den Tabellen 5.11 und 5.12 aufgeführt.

Die P-Gehalte der Schäume wurden auf Basis der P-Gehalte der Verbindungen und deren Anteil in der Schaumformulierung berechnet. Die quantitativen P-Gehalte wurden für einige ausgewählte Schaumproben durch das Kolbe-Institut bestimmt. Die analysierten Gehalte lagen etwas höher als die theoretisch bestimmten Werte. Für TPP/TEP-1,0P wurden 1,1 wt% und für EA-BPPO/TEP-1,0P 1,3 wt% bestimmt.

Die Dichten der Kontrollschäume Ref-0P und TEP-0,3P lagen bei circa 36 kg/m^3 . Der Zusatz von TPP resultierte in geringfügig höheren Dichten von 39 kg/m^3 . Die Dichten der Schäume mit BPPO-Verbindungen und einem P-Gehalt von 1,0 wt% betrugen zwischen 38 und 42 kg/m^3 . Für DMI-BPPO wurden ähnliche Werte erzielt. Diese Dichten sind typisch für Schäume, welche für Stahlverkleidungen und Kühlhausanwendungen verwendet werden. In der Literatur wurden bei ähnlichen NCO-Indizes und ähnlichen Treibmittelgehalten ebenfalls Dichten von circa 40 kg/m^3 gefunden [4, 116, 130]. Höhere BPPO-Gehalte führten zur Erhöhung der Dichten, wie zum Beispiel bei DMI-DOPO/TEP-1,5P. Schäume mit AM-BPPO und HQ-BPPO zeigten Dichten von circa 50 kg/m^3 . Dies lässt sich auf die deutlich niedrigeren Werte bei der Schaumpräparation (Start-, Abbinde- und Steigzeit) zurückführen.

Bei allen verwendeten DOPO- und BPPO-Derivaten, außer DMI-BPPO, handelte es sich um Feststoffe. Die Derivate wurden vor der Verwendung gemahlen, um eine vergleichbare Partikelgröße (50 - 100 μm) zu gewährleisten. Ebenso ist anzumerken, dass außer AM-BPPO, SU-BPPO und HQ-BPPO alle Additive bei erhöhter Temperatur in der Formulierung löslich sind. Bei der Verwendung von DPF-BPPO als Flammschutz-Additiv konnte kein stabiler Schaum erzielt werden.

5.5 Einfluss der Additive auf die Eigenschaften der Schäume

Tabelle 5.11: Physikalische Eigenschaften der Schäume mit Phospha-Michael-Derivaten.

Schaum	Dichte	WA _V	Porengröße	Startzeit	Abbindezeit	Steigzeit
	[kg/m ³]	[vol%]	[mm]	[s]	[s]	[s]
Ref-0P	36	7	0,15	12	30	41
TEP-0,3P	36	4	0,18	10	23	31
TPP-0,7P	36	7	0,17	16	30	40
TPP/TEP-1,0P	39	5	0,15	10	24	32
TPP/TEP-1,3P	40	10	0,14	14	25	35
TPP/TEP-1,5P	39	12	0,10	13	23	30
MA-BPPO/TEP-1,0P	38	4	0,17	10	35	45
MA-BPPO/TEP-1,2P	39	14	0,15	14	38	48
MA-BPPO/TEP-1,4P	37	9	0,17	13	48	58
EA-BPPO-0,7P	36	7	0,29	16	40	45
EA-BPPO/TEP-1,0P	37	6	0,19	9	26	33
EA-BPPO/TEP-1,3P	39	6	0,21	7	27	37
EA-BPPO/TEP-1,4P	42	20	0,16	12	38	47
EA-BPPO/TEP-1,5P	42	3	0,20	15	28	35
tBuA-BPPO/TEP-1,0P	39	19	0,14	11	31	41
AM-BPPO/TEP-1,0P	51	13	0,18	11	33	40
AM-BPPO/TEP-1,3P	50	12	0,12	13	37	45
AM-BPPO/TEP-1,5P	57	3	0,17	20	50	50
PA-BPPO/TEP-1,0P	39	16	0,18	12	32	40
SU-BPPO/TEP-1,0P	50	23	0,23	12	70	42
DMI-BPPO/TEP-1,0P	35	16	0,16	11	37	46
DMI-BPPO/TEP-1,5P	47	13	0,15	10	30	41
HQ-BPPO/TEP-1,0P^a	55	8	0,19	10	15	15
HQ-BPPO/TEP-1,5P^a	58	22	0,33	5	15	15
HP-BPPO/TEP-1,0P^a	39	14	0,19	6	22	29
DMI-DOPO/TEP-1,0P	35	11	0,14	12	31	40
DMI-DOPO/TEP-1,5P	42	19	0,20	13	44	50
HQ-DOPO/TEP-1,0P^a	39	2	0,19	8	23	30
HQ-DOPO/TEP-1,5P^a	45	23	0,19	5	16	16

^a Abweichende NCO-Index (< 320) aufgrund OH-Gruppe des Additivs

In Tabelle 5.12 sind die physikalischen Eigenschaften der Schäume mit Pudovik-Derivaten aufgeführt. Durch den Zusatz der Pudovik-Derivate und deren OH-Gruppen wurde der NCO-Index von ursprünglich 320 (siehe Standardformulierung Tabelle 5.5) deutlich abgesenkt. Der NCO-Index dieser Schäume lag bei circa 275.

Tabelle 5.12: Physikalische Eigenschaften der Schäume mit Pudovik-Derivaten.

Schaum ^a	Dichte	WA _V	Porengröße	Startzeit	Abbindezeit	Steigzeit
	[kg/m ³]	[vol%]	[mm]	[s]	[s]	[s]
FA-BP-0,7P	34	25	0,17	7	20	30
FA-BP/TEP-1,0P	38	30	0,15	8	24	34
FA-BPPO-0,7P	35	67	0,22	9	42	50
FA-BPPO/TEP-1,0P	39	82	0,16	9	17	27
AA-BPPO/TEP-1,0P	31	82	0,27	9	20	21
FU-BPPO-0,7P	41	57	0,17	10	17	31
FU-BPPO/TEP-1,0P	36	40	0,20	9	19	38
BA-BPPO-0,7P	47	60	0,18	10	10	41
BA-BPPO/TEP-1,0P	52	77	0,29	9	9	40
TA-BPPO-0,7P	35	50	0,17	28	45	35
TA-BPPO/TEP-1,0P	41	87	0,17	11	14	36
FA-DOPO/TEP-1,0P	30	35	0,15	10	26	60
AA-DOPO/TEP-1,0P	34	55	0,17	9	25	35
FU-DOPO-0,7P	37	98	0,14	7	27	38
FU-DOPO/TEP-1,0P	37	14	0,14	9	21	31
BA-DOPO-0,7P	36	91	0,15	10	30	39
BA-DOPO/TEP-1,0P	36	94	0,17	9	22	30
TA-DOPO-0,7P	36	60	0,21	4	14	25
TA-DOPO/TEP-1,0P	36	90	0,13	7	24	30
FU-EP-0,7P	29	14	0,17	7	28	32
FU-EP/TEP-1,0P	32	7	0,15	6	22	31
FU-BP-0,7P	34	12	0,18	8	20	33
FU-BP/TEP-0,7P	33	19	0,21	7	23	29
TA-BP-0,7P	36	76	0,17	7	15	26
TA-BP/TEP-0,7P	36	90	0,29	7	17	29

^aAbweichende NCO-Index (< 320) aufgrund OH-Gruppe der Additive

Die Dichten der Schäume mit Pudovik-Derivaten (siehe Tabelle 5.12) liegen in einem ähnlichen Größenbereich wie die Schäume mit Phospha-Michael-Derivaten. Die Dichte des Benchmark-Schaums liegt bei 38 kg/m³. Lediglich die Schäume mit BA-BPPO zeigen höhere Dichten von 47 beziehungsweise 52 kg/m³, was auf die niedrigen Abbindezeiten zurückgeführt werden kann. Auch die DOPO-Derivate zeigen Dichten im gewünschten Bereich. Einzig FA-DOPO/TEP-1,0P zeigt eine Dichte von nur 30 kg/m³.

Die Werte für die Wasseraufnahme (WA_V) der Schäume liegt im Bereich von 14 und 98 vol%. Selbst die Benchmark-Schäume FA-BP-0,7P und FA-BP/TEP-1,0P zeigen Werte von 25 beziehungsweise 30 vol%. Im Vergleich zu den Schäumen mit Phospha-Michael-Additiven ist die Wasseraufnahme dieser Schäume deutlich erhöht. Bei den Porengrößen erhält man Werte im Bereich zwischen 0,15 und 0,29 mm. Diese sind vergleichbar mit den Porengrößen

der Schäume aus Tabelle 5.11. Auch die Kinetik der Schaumbildung (Startzeit, Abbindezeit und Steigzeit) ähnelt der Schäume mit Phospha-Michael-Additiven.

Das Aussehen der Schäume wurde zudem mittels REM untersucht. Hierbei konnten keine Veränderungen in Abhängigkeit der Additiv-Löslichkeit beobachtet werden. In allen Fällen wurden homogene Schäume ohne sichtbare Partikel in den Schaumzellen erhalten. In Abbildung 5.22 sind die REM Bilder der Schäume TEP-0,3P (Abbildung 5.22a), TPP/TEP-1,0P (Abbildung 5.22b), MA-BPPO/TEP-1,0P (Abbildung 5.22c) und AM-BPPO/TEP-1,0P (Abbildung 5.22d), mit unlöslichem AM-BPPO aufgeführt. Die Porengröße der Schäume, welche mit Hilfe des Lichtmikroskops untersucht wurden, variieren zwischen 0,14 und 0,29 mm.

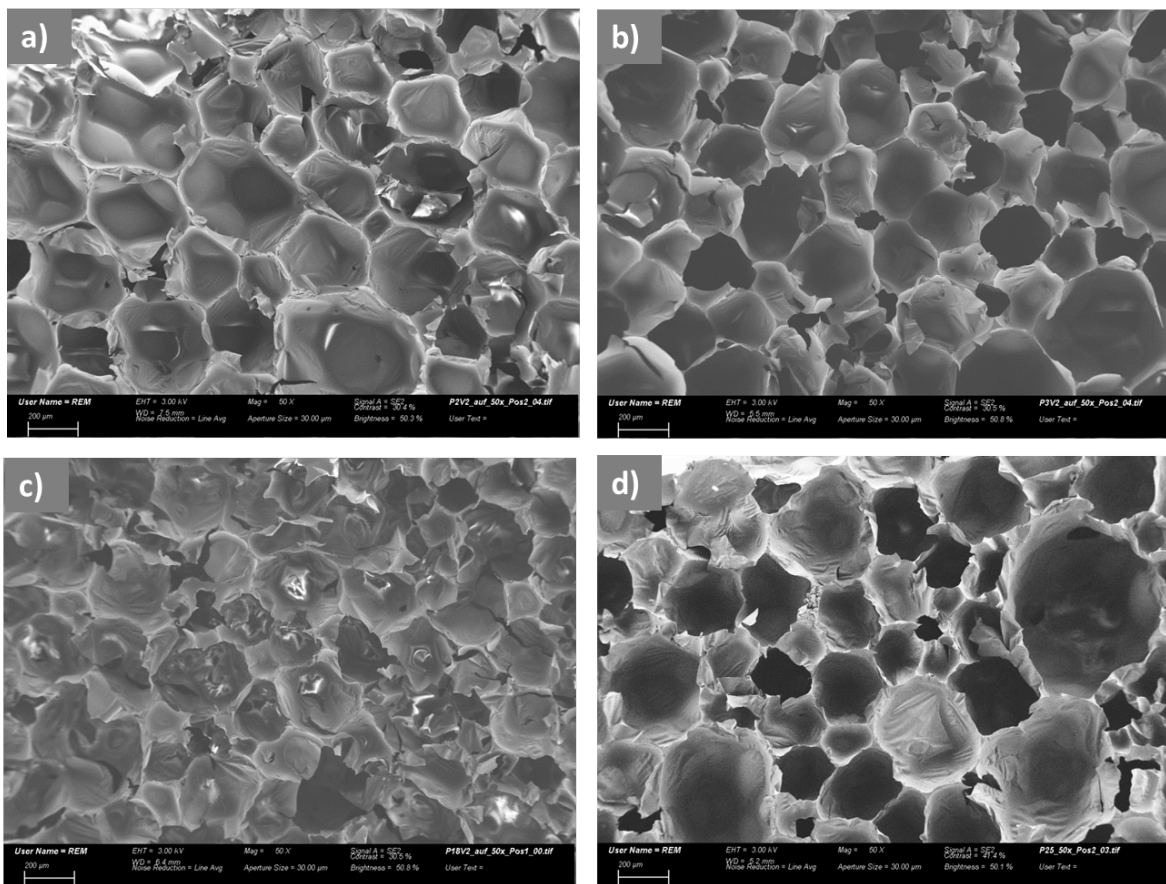


Abbildung 5.22: REM-Bilder von a) TEP-0,3P, b) TPP/TEP-1,0P, c) MA-BPPO/TEP-1,0P und d) AM-BPPO/TEP-1,0P, Maßstabsbalken 200 µm.

In Abbildung 5.23 sind Bilder der REM-Untersuchung der Schäume mit Pudovik-Derivaten als Additive abgebildet. Auch hier bestätigen die Aufnahmen die zuvor bestimmten Porengrößen. Auffällig sind die, im Gegensatz zu den Schäumen aus Abbildung 5.22, weniger intakten Poren der Schäume. Dies spiegelt sich auch in der deutlich erhöhten Offenporigkeit wieder (siehe Tabelle 5.12).

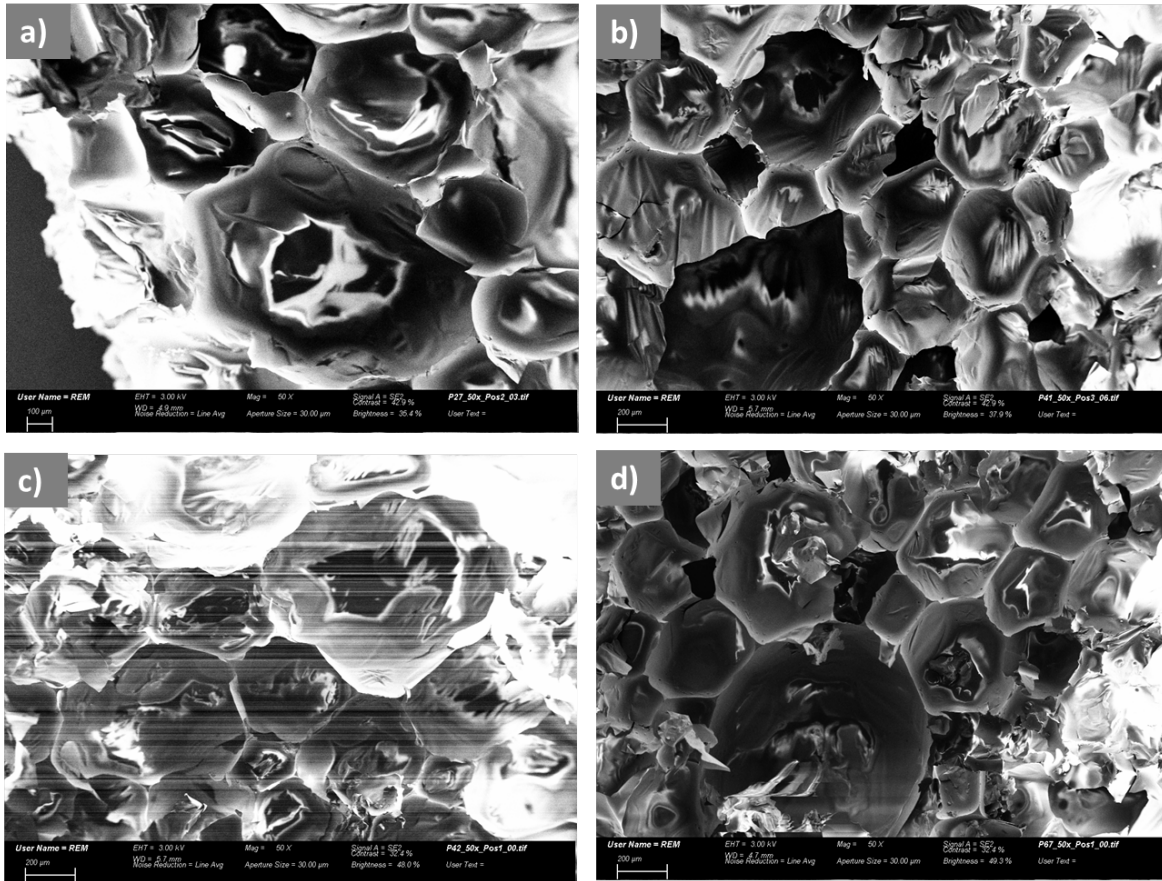


Abbildung 5.23: REM-Bilder von a) TA-BPPO/TEP-1,0P, b) TA-DOPO/TEP-1,0P, c) TA-BPPO/TEP-1,0P, d) TA-BP/TEP-1,0P, Maßstabsbalken 200 μm .

Um einen Einblick über die mechanischen Eigenschaften der Schäume zu bekommen, wurde für verschiedene Proben die Druckfestigkeit bestimmt. Der Schaum wurde hierzu auf 60 % seiner ursprünglichen Höhe komprimiert und die dafür benötigte Kraft gemessen (siehe Abbildung 5.24 und Tabelle 5.13 für die Schäume mit Phospha-Michael- sowie Abbildung 5.25 und Tabelle 5.14 für die Schäume mit Pudovik-basierten Flammschutzmitteln).

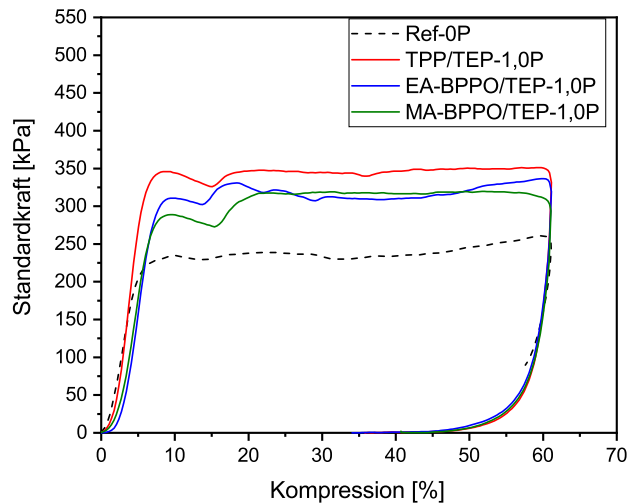


Abbildung 5.24: Druckfestigkeitsdiagramme ausgewählter Schäume mit Phospha-Michael-Additiven.

Der Kontrollschaum Ref-0P erzielte ein F_{max} von circa 270 kPa. Die Zugabe von TEP in TEP-0,3P resultierte in einem Anstieg von F_{max} auf 347 kPa. Der Schaum TPP-0,7P ohne den Weichmacher TEP zeigte wie erwartet im Vergleich zu Ref-0P ein höheres F_{max} . Der Austausch von TPP mit den BPPO-haltigen Additiven veränderte die Druckfestigkeit geringfügig in Bezug auf den Benchmark-Schaum. EA-BPPO/TEP-1,0P lieferte etwas höhere Werte für F_{max} , MA-BPPO/TEP-1,0P hingegen etwas niedrigere Werte. Überraschenderweise führt die Verwendung des Weichmachers TEP zu einer höheren Druckstabilität. Dieser Effekt kann durch die Reduktion der Glasübergangstemperatur (T_g) durch das TEP während der Reaktionszeit erklärt werden. Die durch TEP verbesserte Mobilität der Polymerketten während der Polymerisation führt zu einem Anstieg der diffusionskontrollierten Trimerisierung. Je höher die Trimerisierung ist, desto höher ist die Vernetzungsdichte, was wiederum die Druckstabilität erhöht. Eine ausführliche Untersuchung hierzu ist in Kapitel 5.4 zu finden.

Tabelle 5.13: Druckfestigkeit ausgewählter Schäume mit Phospha-Michael-Derivaten.

Schaum	F_{max}
	[kPa]
Ref-0P	271
TEP-0,3P	347
TPP-0,7P	282
TPP/TEP-1,0P	353
EA-BPPO/TEP-1,0P	363
PA-BPPO/TEP-1,0P	324

Der Benchmark für die Schäume mit Pudovik-basierten Flammenschutzmitteln FA-BP/TEP-1,0P erzielte eine Druckstabilität von 258 kPa. Ohne den Zusatz von TEP ergab die Messung ein F_{max} von 240 kPa. Ein ähnliches Verhalten ist ebenfalls bei den anderen Schäumen zu beobachten. Die höchste Druckstabilität lieferte der Schaum FA-BPPO/TEP-1,0P mit 337 kPa. Der Einsatz von BPPO-Derivaten führte bei allen Varianten zu einer höheren Druckstabilität, im Vergleich zu dem Benchmark-Additiv. Ebenso lieferten die Pudovik-basierten-Flammenschutzmittel Schäume mit geringeren Druckstabilitäten, wie im Vergleich mit den Werten aus Tabelle 5.13 deutlich wird. Die niedrige Druckstabilität der Schäume mit Pudovik-Derivaten liegt vor allem an dem verringertem NCO-Index. Aufgrund der OH-Gruppe dieser Derivate sinkt der NCO-Index. Die damit einhergehende Abnahme der Druckstabilitäten wurde bereits in Kapitel 5.4.2 diskutiert.

PIR-Schäume von Günther et al. sowie Modesti et al. zeigten bei vergleichbaren NCO-Indexen und Dichten ebenfalls Druckstabilitäten von circa 320 kPa [4, 130].

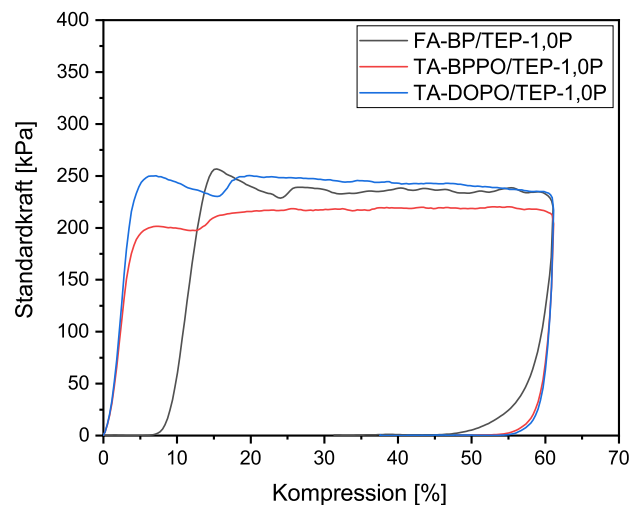


Abbildung 5.25: Druckfestigkeitsdiagramme ausgewählter Schäume mit Pudovik-basierten Additiven.

Tabelle 5.14: Druckstabilität ausgewählter Schäume mit Pudovik-Derivaten.

Schaum	F_{max}
	[kPa]
FA-BP-0,7P	240
FA-BP/TEP-1,0P	258
FA-BPPO-0,7P	246
FA-BPPO/TEP-1,0P	337
AA-BPPO/TEP-1,0P	250
FU-BPPO-0,7P	290
FU-BPPO/TEP-1,0P	297
BA-BPPO-0,7P	263
BA-BPPO/TEP-1,0P	267
TA-BPPO-0,7P	250
TA-BPPO/TEP-1,0P	390
FA-DOPO/TEP-1,0P	219
AA-DOPO/TEP-1,0P	328
FU-DOPO-0,7P	322
FU-DOPO/TEP-1,0P	252
BA-DOPO-0,7P	250
BA-DOPO/TEP-1,0P	257
TA-DOPO-0,7P	254
TA-DOPO/TEP-1,0P	224
FU-EP-0,7P	226
FU-EP/TEP-1,0P	275
FU-BP-0,7P	285
FU-BP/TEP-1,0P	277
TA-BP-0,7P	320
TA-BP/TEP-1,0P	356

5.6 Thermisches Abbauverhalten der Schäume

Das thermische Abbauverhalten der Schäume wurde mittels TGA unter N_2 -Atmosphäre und bis 800 °C in Kombination mit einer Pyr-GC/MS am TGA-Abbaumaximum untersucht. Im nachfolgenden Kapitel sind die Ergebnisse für die Phospha-Michael-Additive aufgeführt (siehe Tabelle 5.15). Die Diskussion der Ergebnisse der Pudovik-basierten Additive findet in Kapitel 5.6.2 statt.

5.6.1 Abbauverhalten der Schäume mit Phospha-Michael-Derivaten

Der Referenzschaum Ref-0P zeigt eine Hauptabbautemperatur (T_{max}) von 326 °C . Diese bleibt annähernd konstant (im Bereich von 320 °C), auch wenn man der Formulierung TEP,

wie in den Schäumen TEP-0,3P und TPP/TEP-1,0P, hinzufügt. Jedoch tritt ein neues Abbaumaximum (1) bei einer Temperatur von 192 °C auf (siehe Abbildung 5.26a). Diese Abbaustufe ist mit der Verdampfung von TEP verbunden, welche aus der Literatur bekannt ist [16]. In diesem und in allen anderen TEP-haltigen Schäumen konnte dies auch durch Untersuchungen mittels Pyr-GC/MS nachgewiesen werden [132].

Die Verwendung von TPP erzeugte ein weiteres Maximum (2) bei 216 °C, welches wiederum mittels Pyr-GC/MS auf das Verdampfen von TPP zurückgeführt werden konnte [133–135]. Da die Verdampfung von TEP und TPP vor dem Hauptabbau des Polymers bei T_{max} (3) stattfindet, wirken diese Verbindungen als Additive für den Flammenschutz. Die Rückstände von Ref-0P, TEP-0,3P und TPP/TEP-1,0P bei 800 °C sind vergleichbar. Diese Untersuchungen weisen auf eine nahezu vollständige Verdampfung von TEP und TPP in die Gasphase hin [132].

Abbildung 5.26b zeigt den thermischen Abbau der Schäume, bei denen TPP durch die Acrylat-Derivate des BPPO ersetzt wurden. Bei der Verwendung von EA-BPPO anstelle von TPP veränderte sich die TGA-Kurve geringfügig. Das Maximum (2) verschob sich zu höheren Temperaturen (248 °C), was auf die Verdampfung von EA-BPPO- oder BPPO-Fragmenten zurückgeführt werden kann. Das strukturell vergleichbare MA-BPPO führte zu weiteren Veränderungen der Kurve. Das Maximum (2) verlagerte sich in Richtung des Maximums (3), Maximum (3) wiederum verlagerte sich zu niedrigeren Temperaturen. Ebenso wurde das Verschwinden von Maximum (5) beobachtet. Die Struktur der tert.-Butyl-Gruppe führte zudem zu einer starken Erhöhung von Maximum (6), sowie einer erhöhten Menge an Rückstand (10 wt% im Vergleich zu TPP/TEP-1,0P).

Die mittels Pyr-GC/MS aufgenommenen Spektren der Maxima (3) zeigten die Bildung von Diethylenglycol (DEG), Phthalsäure sowie Phthalsäureanhydrid. Diese Produkte wurden aufgrund der chemischen Struktur des verwendeten Polyester-Polyols (siehe Abbildung 2.9) erwartet. Bei höheren Temperaturen (Maximum (4) und (5)) werden hingegen vermehrt MDI, Benzylanilin und Anilin identifiziert. Diese stammen aus der Zersetzung der Urethan- und Isocyanurat-Strukturen.

Alle anderen Abbauprodukte wurden in geringen Konzentrationen nachgewiesen. Die Auflistung aller analysierten Abbauprodukte der untersuchten Proben ist im Anhang in Tabelle A.10 und Abbildung A.11 zu finden.

Tabelle 5.15: Ergebnisse der thermischen Abbauuntersuchungen (TGA) der Schäume mit Phosphor-Michael-Derivaten.

Schaum	T_{max}	Rückstand
	[°C]	[wt%]
Ref-0P	326	26,6
TEP-0,3P	319	26,4
TPP-0,7P	330	29,3
TPP/TEP-1,0P	324	24,0
TPP/TEP-1,3P	328	23,8
TPP/TEP-1,5P	331	29,6
MA-BPPO/TEP-1,0P	318	22,9
MA-BPPO/TEP-1,2P	320	24,6
MA-BPPO/TEP-1,4P	315	25,0
EA-BPPO-0,7P	331	24,6
EA-BPPO/TEP-1,0P	321	22,6
EA-BPPO/TEP-1,3P	314	21,3
EA-BPPO/TEP-1,4P	329	22,0
EA-BPPO/TEP-1,5P	319	23,7
tBuA-BPPO/TEP-1,0P	308	33,4
AM-BPPO/TEP-1,0P	316	30,0
AM-BPPO/TEP-1,3P	295	31,2
AM-BPPO/TEP-1,5P	319	30,3
PA-BPPO/TEP-1,0P	320	34,6
SU-BPPO/TEP-1,0P	334	28,5
DMI-BPPO/TEP-1,0P	334	29,1
DMI-BPPO/TEP-1,5P	319	23,6
HQ-BPPO/TEP-1,0P	334	33,5
HQ-BPPO/TEP-1,5P	315	28,9
HP-BPPO/TEP-1,0P	321	28,1
DMI-DOPO/TEP-1,0P	331	23,9
DMI-DOPO/TEP-1,5P	278	24,5
HQ-DOPO/TEP-1,0P	325	23,3
HQ-DOPO/TEP-1,5P	327	23,8

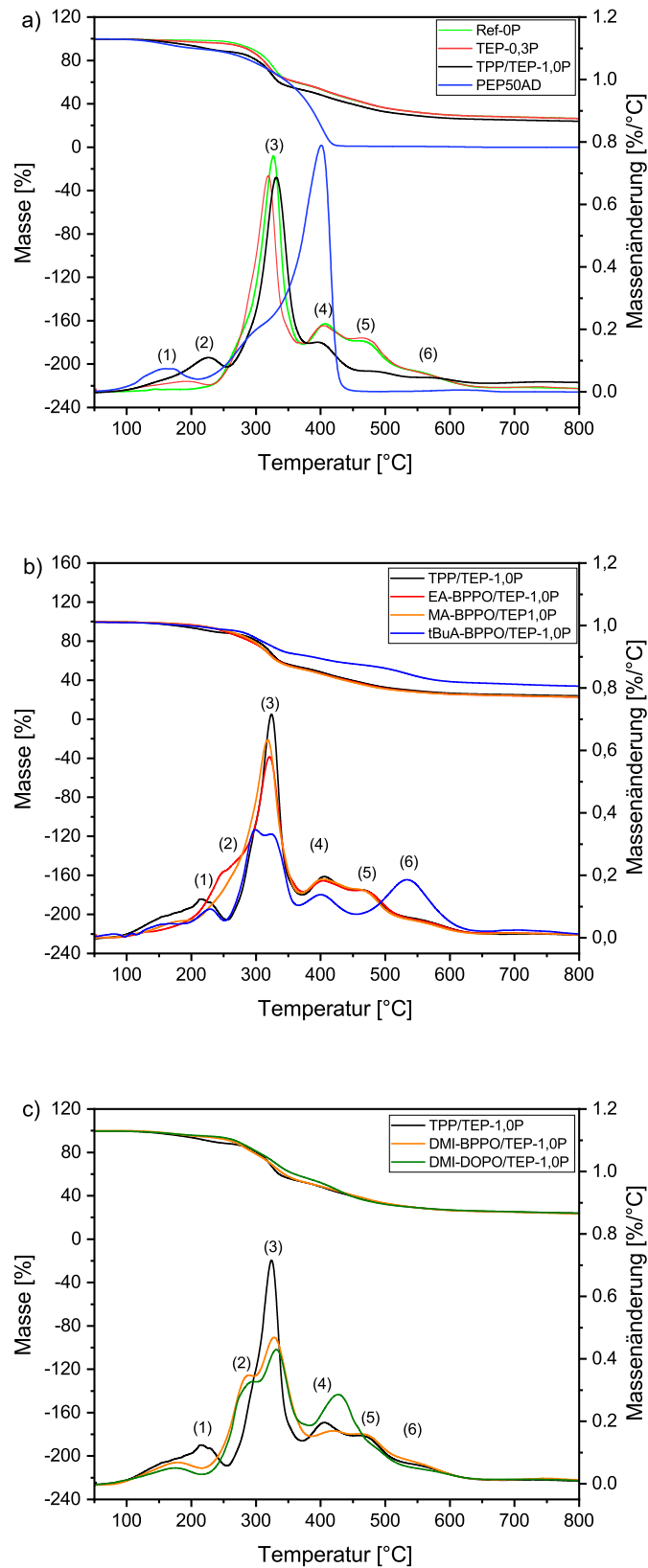


Abbildung 5.26: TGA-Kurven a) der Referenzschäume und des Polyester-Polyols, b) des Benchmark-Schaumes im Vergleich zu Schäumen mit BPPO-Derivaten, c) des Benchmark-Schaumes im Vergleich zu Schäumen mit BPPO- und DOPO-Derivaten.

5.6.2 Abbauverhalten der Schäume mit Pudovik-Derivaten

Die Abbaumaxima der Schäume mit 1 wt% BPPO-Derivaten lagen alle bei circa 320 °C. Bei den Schäumen ohne TEP hingegen lag das Hauptabbaumaximum bei etwas niedrigeren Temperaturen. Bei der Verwendung von DOPO-Derivaten wurden ebenfalls Abbaumaxima bei 320 °C beobachtet, wohingegen das Hauptabbaumaximum rund 100 °C höher lag.

Wie in Kapitel 5.1 bereits erläutert diente für die Schäume mit Pudovik-Derivaten FA-BP/TEP-1,0P mit FA-BP als Benchmark. In Abbildung 5.27a sind die TGA-Kurven des Benchmark-Schaums, sowie von Ref-0P (ohne phosphorhaltiges Additiv) aufgeführt. Die Abbaukurven zeigen einen ähnlichen Verlauf. Der Schaum FA-BP/TEP-1,0P zeigt kurz vor dem Abbaumaximum (2) eine Schulter bei circa 190 °C, welches wie zuvor beschrieben, auf das Verdampfen des TEP zurückgeführt werden kann [16]. Mittels Pyr-GC/MS-Untersuchungen bei der Temperatur des Maximums (2) konnten Diethylenglycol, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid sowie Derivate dieser Verbindungen nachgewiesen werden. Diese Abbauprodukte stammen aus der Zersetzung des Polyesters. Bei der Untersuchung des Schaumes FA-BP/TEP-1,0P konnte zudem an diesem Maximum Dibutylphosphit, ein Spaltprodukt des eingesetzten Additives, identifiziert werden. Bei Temperaturen größer 400 °C wurden zudem das Isocyanat (MDI) sowie dessen Abbauprodukt Anilin gefunden.

In Abbildung 5.27b sind die TGA-Kurven der Schäume mit TA-BPP und TA-BP im Vergleich zum Benchmark-Schaum aufgetragen. Auch hier ist ein ähnlicher Verlauf der Kurven zu erkennen. Die Abbaumaxima (2) der Schäume mit BPPO-Derivaten zeigen eine etwas geringere Intensität. Maximum (4) ist im Vergleich zum Benchmark-Schaum leicht erhöht. Untersuchungen dieses Maximums mittels Pyr-GC/MS zeigten hier 2,2-Biphenol, welches ein Fragment des BPPO-Rings darstellt.

Im Anschluss wurden mittels TGA Schäume mit BPPO- und DOPO-Derivaten verglichen (siehe Abbildung 5.27c). Bis circa 350 °C zeigen beide Kurven einen ähnlichen Verlauf. Das Abbaumaximum (3) des Schaumes mit TA-DOPO zeigt im Vergleich zu dem mit TA-BPPO eine deutlich höhere Intensität. Dieses Verhalten konnte auch bei Schäumen mit anderen DOPO-Derivaten beobachtet werden.

Die aus den TGA-Untersuchungen erhaltenen Rückstände bei 800 °C lagen bei circa 30 wt%. Der höchste Rückstand, von 32,9 wt% wurde mit TA-BPPO erhalten. Generell lieferten die Schäume mit BPPO-Derivaten einen höheren Rückstand als die Schäume mit DOPO-Derivaten.

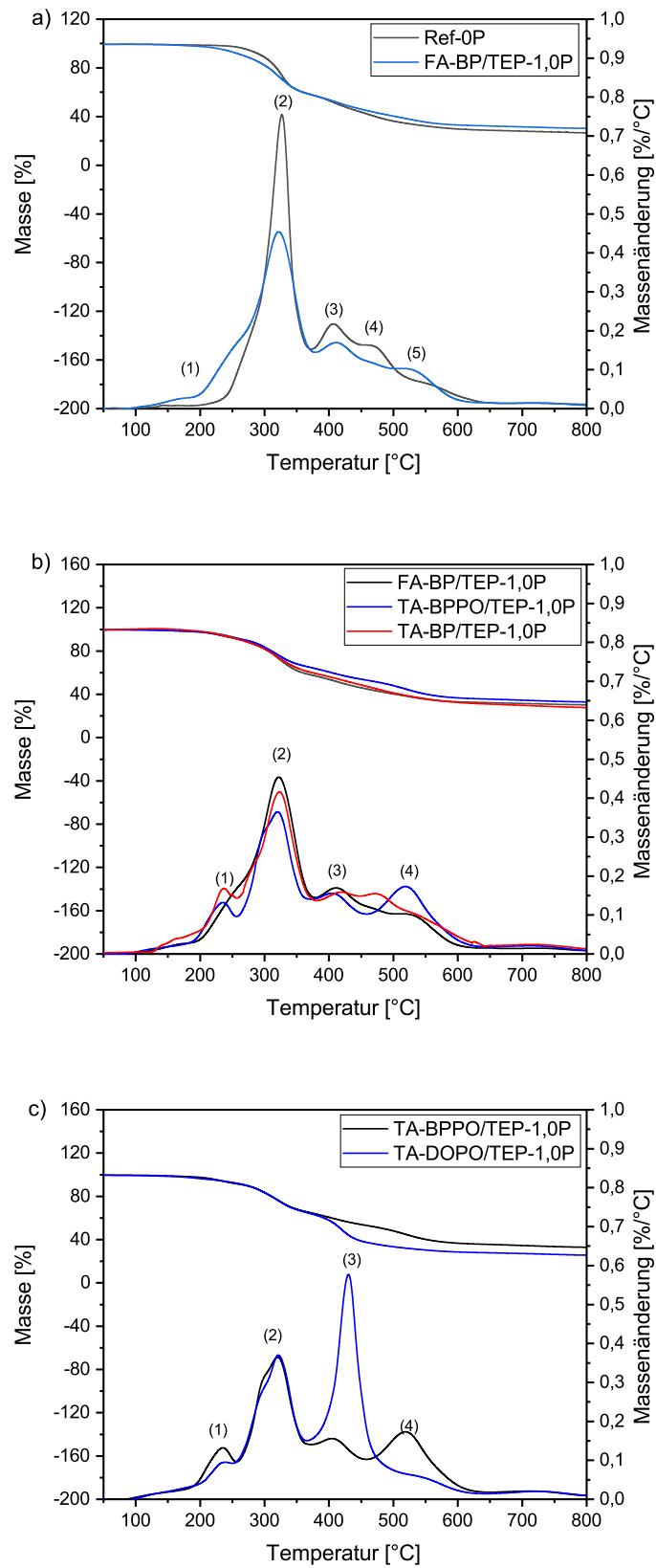


Abbildung 5.27: TGA-Kurven a) der Benchmark-Schäume, b) des Benchmark-Schaumes im Vergleich zu TA-BPPO und TA-BP, c) Vergleich der Schäume mit BPPO- und DOPO-Derivaten.

Tabelle 5.16: TGA-Ergebnisse der Schäume mit Pudovik-Derivaten.

Schaum	T_{max}	Rückstand
	[°C]	[wt%]
FA-BP-0,7P	323	28,4
FA-BP/TEP-1,0P	321	30,3
FA-BPPO-0,7P	216	29,5
FA-BPPO/TEP-1,0P	317	29,0
AA-BPPO/TEP-1,0P	314	30,7
FU-BPPO-0,7P	320	34,0
FU-BPPO/TEP-1,0P	321	34,6
BA-BPPO-0,7P	313	31,4
BA-BPPO/TEP-1,0P	316	30,8
TA-BPPO-0,7P	128	31,5
TA-BPPO/TEP-1,0P	321	32,9
FA-DOPO/TEP-1,0P	426	25,9
AA-DOPO/TEP-1,0P	426	25,0
FU-DOPO-0,7P	423	25,4
FU-DOPO/TEP-1,0P	418	25,6
BA-DOPO-0,7P	424	25,4
BA-DOPO/TEP-1,0P	427	25,0
TA-DOPO-0,7P	148	26,7
TA-DOPO/TEP-1,0P	430	25,9
FU-EP-0,7P	319	33,3
FU-EP/TEP-1,0P	320	35,5
FU-BP-0,7P	321	33,7
FU-BP/TEP-1,0P	317	34,5
TA-BP-0,7P	322	27,3
TA-BP/TEP-1,0P	323	27,4

5.6.3 Diskussion des möglichen Abbaumechanismus

5.6.3.1 PIR-Schäume ohne Additive

Da es sich bei den untersuchten PIR/PUR-Schäumen um komplexe Systeme handelt, erfolgte zunächst die Ableitung der Mechanismen für die einzelnen Komponenten des Schaums. Als Hauptbestandteile sind das Polyester-Polyol und das Polyisocyanat zu nennen.

Der thermische Abbaumechanismus von Polyester ist in der Literatur bereits ausgiebig diskutiert worden [136]. Zu den typischen Abbaureaktionen zählen die Decarboxylierung sowie die Rückreaktion zu Carbonsäure und Alkohol [137]. Des Weiteren wurde häufig die Bildung von ungesättigten Verbindungen beobachtet [138, 139].

Basierend auf den Informationen aus der Literatur konnte ein möglicher Abbaumechanismus

für das verwendete Polyester-Polyol abgeleitet werden. Dieser Mechanismus ist in Abbildung 5.28 gezeigt. Bei der thermischen Zersetzung von Polyester kommt es zunächst zur hydrolytischen Spaltung der Ester-Bindung. Durch Spuren von Wasser im Polyester kommt es zur Bildung der Ausgangskomponenten Säure und Alkohol (in Abbildung 5.28 mit **1** gekennzeichnet). Im Falle des verwendeten Polyester-Polyols wird in diesem Schritt Diethylenglycol (DEG), Adipinsäure und Phthalsäure gebildet. Diethylenglycol kann nachfolgend unter Wasserabspaltung zu Dioxan reagieren **2** [139]. Wie von Holland et al. beschrieben wurde, kann Dioxan auch bei der Abspaltung von Estern mit Diethylenglycol-Endgruppen entstehen [140]. Bei der Phthalsäure ergeben sich zwei verschiedene Abbauewege. Zum einen kann Phthalsäure unter CO_2 -Abspaltung und Decarboxylierung zu Benzaldehyd reagieren **3**, zum anderen kann unter Wasserabspaltung Phthalsäureanhydrid gebildet werden **4**. In den Untersuchungen mittels Pyr-GC/MS wurden sowohl Diethylenglycol als auch Phthalsäure sowie deren Abbauprodukte Dioxan, Benzaldehyd, und Phthalsäureanhydrid gefunden [141]. Ein typischer Abbau der Adipinsäure ist die Decarboxylierung, doch weder die Adipinsäure noch die erwarteten Abbauprodukte wurden in der Gasphase nachgewiesen. Ebenso ist anzumerken, dass keine ungesättigten Verbindungen in den Gasphase der untersuchten Proben gefunden werden konnten. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ergebnisse den Vorschlag für den Abbaumechanismus des Polyester-Polyols stützen.

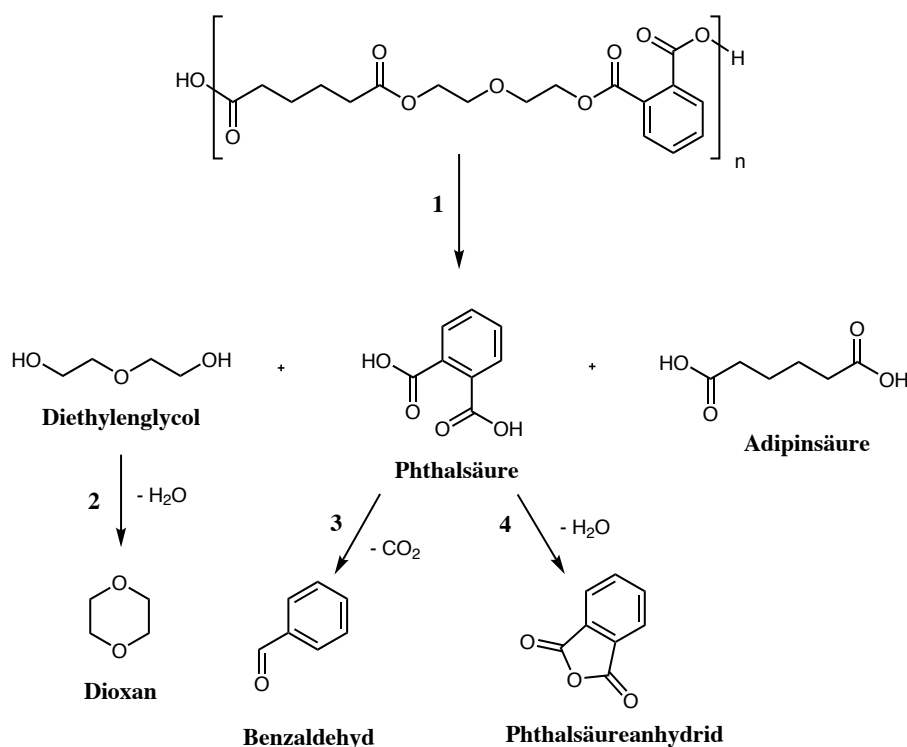


Abbildung 5.28: Mögliche thermische Fragmentierung des Polyester-Polyols zur Entstehung der in der Pyr-GC/MS gefundenen Moleküle.

Als nächster Schritt wurde der mögliche Abbau des Polyisocyanats diskutiert. Bei dem verwendeten Polyisocyanat handelt es sich um ein oligomeres MDI (Strukturformel siehe

Abbildung 2.8 in Kapitel 2.2). Ein möglicher Abbauweg des Polyisocyanats ist in Abbildung 5.29 schematisch dargestellt.

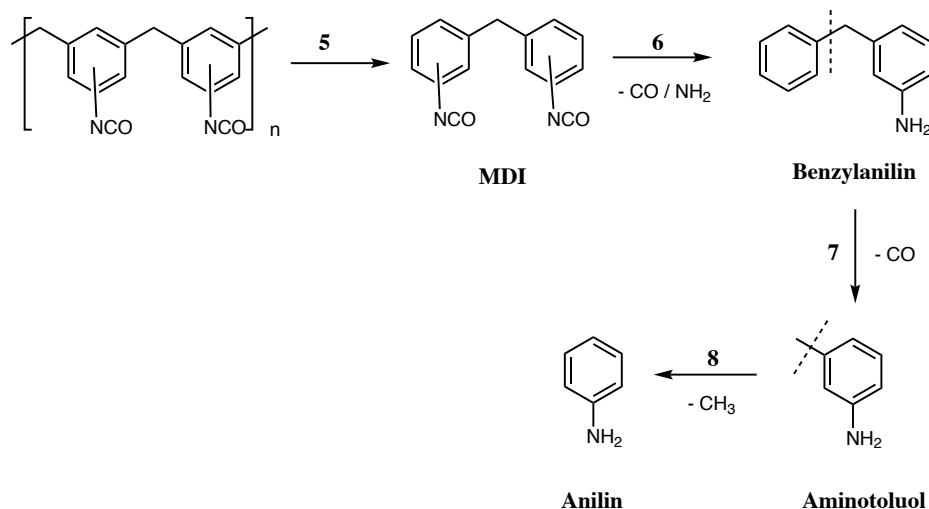


Abbildung 5.29: Mögliche thermische Fragmentierung des Polyisocyanats zur Entstehung der in der Pyr-GC/MS gefundenen Moleküle.

Beim thermischen Abbau kommt es hier zunächst zur Depolymerisierung **5** des Isocyanats. Durch diese Reaktion entsteht das monomere MDI. Als zweiter Schritt folgt die Abspaltung von CO und die Deaminierung **6**. Es kommt zur Entstehung von Benzylanilin. Eine erneute Abspalten von CO **7** liefert Aminotoluol, welches im letzten Schritt die Methylgruppe verliert und zu Anilin reagiert **8**. Die hier gezeigten Abbauprodukte des Polyisocyanats wurden ebenfalls in der Literatur als Zwischenstufen im Abbau von Polyurethanen identifiziert [23, 50]. Zusätzlich konnten diese Verbindungen auch in eigenen Untersuchungen mittels Pyr-GC/MS identifiziert werden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass der thermische Abbau des Polyisocyanats nach dem vorgeschlagenen Mechanismus abläuft.

In den untersuchten Schäumen liegen Polyester-Polyol und Polyisocyanat jedoch nicht als Verbindungen nebeneinander vor. Durch die Reaktion haben sich sowohl Polyurethan- als auch Polyisocyanurat-Strukturen gebildet. Durch den hohen Überschuss an Polyisocyanat (NCO-Index 3,2) sind die OH-Gruppen des Polyester-Polyols vollständig zu Urethangruppen reagiert. Durch den Katalysator kam es zudem zur Trimerisierung des Isocyanurats. Die vorherrschende Struktur des Schaumes besteht somit aus PIR mit einem geringen Anteil von PUR, weshalb man von PUR/PIR-Schäumen spricht.

Grassie et al. untersuchten den thermischen Abbau von Polyether-basierten Polyurethanen [142]. Anhand dieser Untersuchungen konnte für das hier verwendete PUR/PIR-System ein Abbaumechanismus abgeleitet werden, welcher in Abbildung 5.30 aufgezeigt ist.

Wie in Kapitel 2.6.2 erwähnt gibt es Unterschiede in der thermischen Stabilität der im PUR/PIR auftretenden Strukturen. Diesem Kapitel ist zu entnehmen, dass die Urethan-Gruppen deutlich instabiler sind als das Isocyanurat. Hierdurch kommt es beim thermischen Abbau zuerst zur Zersetzung der Urethan-Gruppen. Der Abbau der Isocyanurate erfolgt erst bei höheren Temperaturen.

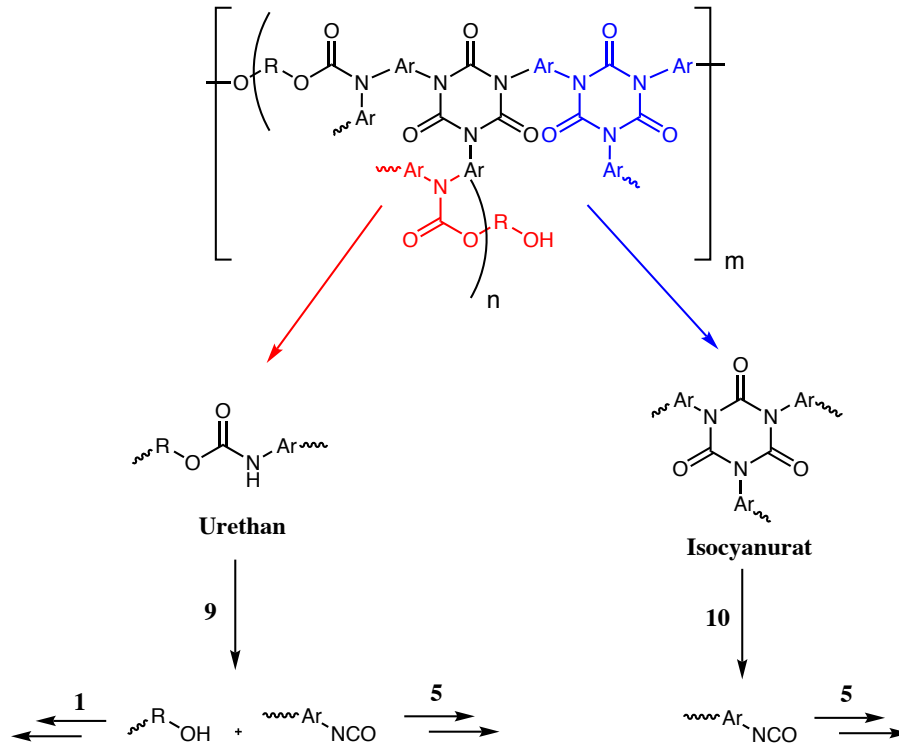


Abbildung 5.30: Mögliche thermische Fragmentierung der PUR/PIR-Struktur.

Die wichtigste Abbaureaktion der Urethane ist die Rückreaktion in die Ausgangsverbindungen Alkohol und Isocyanat, beziehungsweise Polyester-Polyol und Polyisocyanat, zu nennen [50, 51]. Diese Reaktion ist in Abbildung 5.30 mit der Zahl **9** gekennzeichnet. Das beim Abbau freigesetzte Polyol baut sich anschließend nach dem in Abbildung 5.28 gezeigten Weg weiter ab. Das beim Abbau entstandene Isocyanat wird nach dem in Abbildung 5.29 gezeigten Weg zersetzt. Beim thermischen Abbau der Isocyanurate kommt es durch die Zersetzung des Trimers (Abbildung 5.30, Reaktion **10**) zur Bildung der Isocyanate [50]. Auch hier erfolgt der weitere Abbau nach dem zuvor beschriebenen Abbauweg (siehe Abbildung 5.29).

5.6.3.2 PIR-Schäume mit phosphorhaltigen-Additiven

Um zu verstehen wie BPPO in den Abbaumechanismus eingreift, wurden die Ergebnisse der TGA, Pyr-GC/MC sowie der Elementaranalyse miteinander verglichen. Im Folgenden soll an zwei Beispielen der Einfluss der BPPO-Derivate auf den Abbaumechanismus untersucht werden. Als Vertreter für die Phospha-Michael-Derivate wurde DMI-BPPO und für die Pudovik-Derivate TA-BPPO ausgewählt. Als Referenz dienten die Schäume Ref-0P und TEP-0,3P.

In Abbildung 5.31 sind die TGA-Kurven der genannten Schäume aufgezeigt. In Tabelle 5.17 sind die an den Abbaumaxima der TGA-Kurven (mittels Pyr-GC/MS) analysierten Abbauprodukte aufgeführt.

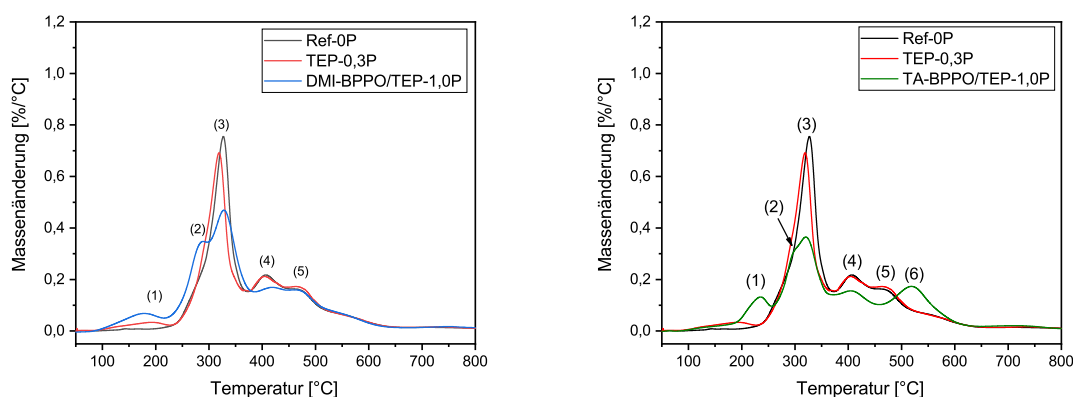


Abbildung 5.31: TGA-Kurven ausgewählter Schäume mit Phospha-Michael- (links) und Pudovik-Derivaten (rechts) im Vergleich zum Referenzschaum (Ref-0P) und zum Schaum TEP-0,3P.

Wird dem Referenzschaum Ref-0P TEP zugegeben hat dies keinen signifikanten Einfluss auf den Verlauf der TGA-Kurve und demnach auf den Abbaumechanismus. Lediglich bei circa 190 °C kommt es bei TEP-0,3P zu einem neuen Abbaumaximum, was durch die Verdampfung von TEP (siehe Tabelle 5.17) verursacht wurde.

Im Vergleich zu den Referenzschäumen verläuft der Abbau des DMI-BPPO/TEP-1,0P-Schaums ebenfalls nahezu identisch (siehe Abbildung 5.31, links). Die TGA-Kurven unterscheiden sich nur durch das zusätzliche Maximum (2). Untersuchungen der entstehenden Gase zeigten, dass sich bei dieser Temperatur das DMI-BPPO zersetzt und Dimethylitaconat (DMI) verdampft.

Tabelle 5.17: In der Pyr-GC/MS gefundene Abbauprodukte ausgewählter Schäume mit Phospha-Michael-Derivaten.

Abbauprodukte in der Gasphase (Pyr-GC/MS)			
Maximum	Ref-0P	TEP-0,3P	DMI-BPPO/TEP-1,0P
(1) ≈ 190 °C	-	TEP	TEP, DMI
(2) ≈ 290 °C	-	-	DEG, Phthalsäure, DMI
(3) ≈ 330 °C	DEG, Aminotoluol	DEG, Aminotoluol	DEG, Phthalsäure
(4) ≈ 400 °C	-	DEG, Aminotoluol	DEG, Aminotoluol
(5) ≈ 470 °C	Phthalsäure	DEG, Aminotoluol, Anilin	DEG, Aminotoluol, Anilin

Auch beim Abbau der Schäume mit Pudovik-Derivaten (siehe Abbildung 5.31, rechts, am Beispiel von TA-BPPO/TEP-1,0P) lassen die TGA-Kurven auf einen ähnlichen Abbau schließen. Am Abbaumaximum (1) kommt es auch hier zur Verdampfung von TEP. Das Maximum (2) ist jedoch nicht so deutlich ausgeprägt wie bei der TGA-Kurve von DMI-BPPO/TEP-1,0P. Im Vergleich zu den Schäumen mit Phospha-Michael-Derivaten weisen die Schäume bei circa 550 °C eine zusätzliche Abbaustufe auf.

Bei den anderen Schäumen mit Phospha-Michael-Derivaten wurden ähnliche TGA-Kurven erhalten. Auch die Ergebnisse der Pyr-GC/MS-Untersuchungen zeigen keine Unterschiede im Abbau des Polymers oder Wechselwirkungen zwischen den Abbauprodukten und den Additiven. Somit greifen die Phospha-Michael-Derivate ebenfalls nicht in den Abbaumechanismus von PIR ein. Es wurden jedoch Abbauprodukte der BPPO-Derivate in der Gasphase gefunden, was darauf schließen lässt, dass diese Verbindungen bei der Verbrennung in der Gasphase wirken, jedoch mittels Pyr-GC/MS nicht nachgewiesen werden konnten. Die Analysen mittels Pyr-GC/MS (siehe Tabelle 5.18) ergaben jedoch keine zusätzlichen Fragmente aus dem Schaum.

Tabelle 5.18: In der Pyr-GC/MS gefundene Abbauprodukte ausgewählter Schäume mit Pudovik-Derivaten.

Abbauprodukte in der Gasphase (Pyr-GC/MS)			
Maximum	Ref-0P	TEP-0,3P	TA-BPPO/TEP-1,0P
(1) ≈ 230 °C	-	-	-
(3) ≈ 330 °C	DEG, Aminotoluol	DEG, Aminotoluol	DEG, Phthalsäure, Biphenol, TEP
(4) ≈ 400 °C	-	-	DEG, Biphenol, Dioxan
(5) ≈ 470 °C	Phthalsäure	DEG, Aminotoluol, Anilin	- ^a
(6) ≈ 520 °C	-	-	DEG, Phthalsäure, Anilin, Biphenol

^aKeine Pyr-GC/MS-Untersuchung bei dieser Temperatur.

Im Vergleich zum Referenzschaum wird jedoch eine Verbesserung der brandhemmenden Eigenschaften beobachtet. Auch erhöht sich der TGA-Rückstand durch Zugabe von BPPO-Derivaten. Daraus lässt sich schließen, dass die BPPO-Additive auch zusätzlich in der Festphase

aktiv wirken. Diese These stützt vor allem die Zunahme des P-Gehaltes im Rückstand der Cone-Kalorimeter-Untersuchungen (siehe Tabelle 5.19).

Tabelle 5.19: Ergebnisse der Phosphor-Elementaranalyse ausgewählter Schäume.

Schaum	P [%]
Ref-0P	-
TPP/TEP-1,0P	1,0
EA-BPPO/TEP-1,0P	1,0
TA-BPPO/TEP-1,0P	1,0
Rückstände nach Cone-Kalorimeter-Untersuchungen	
Ref-0P	-
TPP/TEP-1,0P	1,1
EA-BPPO/TEP-1,0P	1,1
TA-BPPO/TEP-1,0P	1,3

Eine mögliche Reaktion für die Bindung des eingesetzten Additivs im Rückstand des Schaumes ist in Abbildung 5.32 aufgezeigt. Durch die bei der Verbrennung ablaufende thermische Oxidation wird das BPPO-Derivat gespalten und oxidiert. Die so entstandenen Phosphat-Ester können anschließend im Rückstand eingebunden werden.

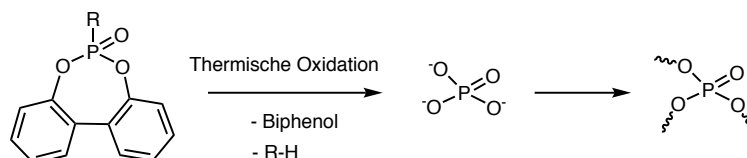


Abbildung 5.32: Mögliche Reaktion der BPPO-Derivate zur Bildung von Phosphat.

Die Rückstände der Cone-Kalorimeter-Untersuchungen wurden ebenfalls mittel FTIR-Spektroskopie untersucht, um diese Reaktion zu verifizieren. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zwischen Phosphonat und Phosphat kam es zur Überlagerung der charakteristischen FTIR-Banden, was eine genaue Zuordnung unmöglich machte.

Neben der Bestimmung der P-Gehalte wurde mittels Elementaranalyse die Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestimmt. Die Ergebnisse sind in Kapitel 5.20 aufgeführt. Die atomare Zusammensetzung der Schäume liefern unabhängig vom Additiv einen Kohlenstoffgehalt von 66 %, 5 % Wasserstoff und 7 % Stickstoff. Nach dem Verbrennen der Schäume stieg wie erwartet der Kohlenstoffgehalt an. Die Rückstände der Schäume mit Phosphor-Additiv zeigten einen deutlich höheren Anteil an Kohlenstoff, was die Festphasenaktivität der BPPO-Derivate ebenfalls verdeutlicht. Der Wasserstoffgehalt verringert sich. Hier ist kein signifikanter Unterschied zwischen Referenzschaum und den phosphorhaltigen Schäumen zu erkennen. Der Stickstoffgehalt aller Proben liegt vor und nach dem Verbrennen bei circa 8 %.

Tabelle 5.20: Ergebnisse der Elementaranalyse ausgewählter Schäume und Rückstände.

Schaum	C	H	N
	[%]	[%]	[%]
Ref-0P	66,3	5,2	7,6
TPP/TEP-1,0P	66,0	5,0	6,8
EA-BPPO/TEP-1,0P	65,7	4,9	6,8
TA-BPPO/TEP-1,0P	65,6	5,2	6,7
Rückstände nach Cone-Kalorimeter-Untersuchung			
Ref-0P	66,7	2,5	8,2
TPP/TEP-1,0P	79,0	3,5	8,3
EA-BPPO/TEP-1,0P	76,0	2,9	7,5
TA-BPPO/TEP-1,0P	77,4	2,7	7,4

Ebenso wurden von den Rückständen aus den Cone-Kalorimeter-Untersuchungen Raman-Spektren aufgenommen. In den Spektren wurden zwei Kohlenstoffbanden identifiziert. Die D-Bande (Diamant, sp^3 -hybridisierter Kohlenstoff) bei 1350 cm^{-1} und die G-Bande (Graphit, sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff, beziehungsweise aromatische Kohlenstoffringe) bei 1590 cm^{-1} . Aus dem Verhältnis der Intensitäten dieser zwei Banden lassen sich Aussagen über den Ordnungszustand beziehungsweise das sp^3/sp^2 -Verhältnis treffen. Je höher dieser Wert ist, desto ungeordneter ist der Zustand (mehr sp^3 -Kohlenstoff liegt vor).

Die I(D)/I(G)-Verhältnisse der untersuchten Rückstände sind in Tabelle 5.21 aufgelistet. Die Verhältnisse liegen alle bei einem Wert von circa 1. Das bedeutet, dass im Rückstand sowohl Kohlenstoff in der Diamant- als auch in Graphit-Modifikation vorliegt. In den Schäumen mit BPPO-Derivaten liegt das I(D)/I(G)-Verhältnis bei 0,82 beziehungsweise 0,95 was auf einen höheren Anteil an Graphit-modifiziertem Kohlenstoff hindeutet. Auch dieser Befund deutet auf einen Festphasenmechanismus hin.

Tabelle 5.21: Raman-Untersuchung an den Rückständen der Cone-Kalorimeter-Untersuchungen.

Rückstand von	I(D)/I(G)-Verhältnis
Ref-0P	1,12
EA-BPPO/TEP-1,0P	0,82
TA-BPPO/TEP-1,0P	0,95

5.7 Brandverhalten der Schäume

5.7.1 Auswertung des Kleinbrennertests

5.7.1.1 Kleinbrennertest der Schäume mit Phospha-Michael-Additiven

Die Ergebnisse des Kleinbrennertests (VFS) der Schäume mit Phospha-Michael-Additiven sind in Tabelle 5.22 aufgeführt. Der Kontrollschaum Ref-0P, ohne Phosphor, verbrannte vollständig. Die Zugabe von TEP in TEP-0,3P führte zu einer leicht niedrigeren Flammhöhe. Der Benchmark-Schaum TPP/TEP-1,0P mit TPP und TEP konnte mit einer Flammhöhe von 15 cm die „B2“-Klassifizierung erreichen. Nahezu alle Schäume mit BPPO-Derivaten der Acrylate bzw. der Itaconate erreichten bei einem P-Gehalt von 1 wt% die Spezifikation nach DIN 4102. Eine Erhöhung des P-Gehalts führte zudem zu einer Reduzierung der Flammhöhe (siehe Abbildung 5.33).

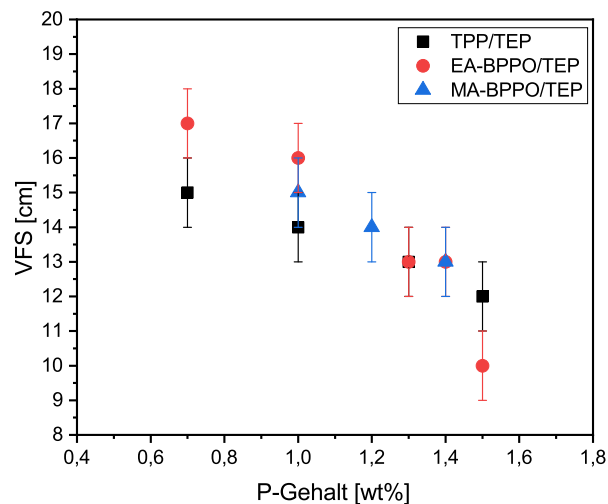


Abbildung 5.33: Ergebnisse des VFS in Abhängigkeit des P-Gehaltes ausgewählter Schäume mit Phospha-Michael-Additiven.

DOPO und BPPO konnten in Form der DMI-Derivate miteinander verglichen werden. Dieser Vergleich zeigte, dass das DMI-BPPO eine geringere Flammschutzwirkung aufweist. Formulierungen mit einem höheren P-Gehalt konnten nicht ausreichend vermischt werden und führten zu inhomogenen Schäumen. Die Schäume mit Hydrochinon-Derivaten (HQ-BPPO und HP-BPPO) überschritten die gewünschte Flammhöhe, wohingegen die Verwendung von HQ-DOPO zu sehr niedrigen Flammhöhen führte. AM-BPPO als Additiv lieferte Flammhöhen größer 15 cm. Auch eine Erhöhung auf einen P-Gehalt von 1,5 wt% lieferte keine Verbesserung. Eine der Gründe hierfür könnte die unterschiedliche Dichte dieser Schäume sein. Durch den VFS konnte die Wirkung der verwendeten Additive immerhin tendenziell charakterisiert werden. Für eine detailliertere Untersuchung wurden Messungen am Cone-Kalorimeter unter Forced-Flaming-Bedingungen (erzwungener Brand) durchgeführt. Diese Ergebnisse werden im nächsten Abschnitt thematisiert.

Tabelle 5.22: Ergebnisse des VFS der Schäume mit Phospha-Michael-Derivaten.

Schaum	VFS
	[cm]
Ref-0P	> 20
TEP-0,3P	18
TPP-0,7P	15
TPP/TEP-1,0P	14
TPP/TEP-1,3P	13
TPP/TEP-1,5P	12
MA-BPPO/TEP-1,0P	15
MA-BPPO/TEP-1,2P	14
MA-BPPO/TEP-1,4P	13
EA-BPPO-0,7P	17
EA-BPPO/TEP-1,0P	16
EA-BPPO/TEP-1,3P	13
EA-BPPO/TEP-1,4P	13
EA-BPPO/TEP-1,5P	<10
tBuA-BPPO/TEP-1,0P	15
AM-BPPO/TEP-1,0P	18
AM-BPPO/TEP-1,3P	18
AM-BPPO/TEP-1,5P	18
PA-BPPO/TEP-1,0P	11
SU-BPPO/TEP-1,0P	18
DMI-BPPO/TEP-1,0P	15
DMI-BPPO/TEP-1,5P	<10
HQ-BPPO/TEP-1,0P	18
HQ-BPPO/TEP-1,5P	18
HP-BPPO/TEP-1,0P	17
DMI-DOPO/TEP-1,0P	14
DMI-DOPO/TEP-1,5P	16
HQ-DOPO/TEP-1,0P	<10
HQ-DOPO/TEP-1,5P	<10

5.7.1.2 Kleinbrennertest der Schäume mit Pudovik-Derivaten

Die Ergebnisse des Kleinbrennertests (VFS) der Schäume mit Pudovik-Additiven sind in Tabelle 5.23 aufgeführt. Als Kontrollschäume dienten FA-BP-0,7P und FA-BP/TEP-1,0P, welche das Benchmark für reaktive Additive FA-BP enthielten. Im Fall von FA-BP-0,7 erfolgte das Schäumen ohne den Zusatz von TEP. Ohne TEP wurde eine Flammhöhe von 16 cm

erhalten. Mit dem Zusatz von TEP wurde eine Flammhöhe von 14 cm und somit die „B2“-Klassifizierung erreicht.

Im nachfolgenden wurde FA-BP durch die in Tabelle 5.2 aufgeführten Pudovik-basierten-Additive auf Basis von BPPO und DOPO ersetzt und die Auswirkungen auf die Flammhöhe untersucht. Alle BPPO-Pudovik-Derivate, außer Schäume mit FA-BPPO, AA-DOPO und FA-DOPO, erreichten die „B2“-Klassifizierung. Im Fall von BA-BPPO und TA-BPPO sowie den entsprechenden DOPO-Derivaten wurde die Klassifizierung auch ohne den Zusatz des phosphorhaltigen TEP erreicht. Als effektivstes Additiv zeigte sich TA-BPPO. Bei einem P-Gehalt von 0,7 wt% erzielte der Schaum eine Flammhöhe von nur 11 cm. Durch den Zusatz von TEP konnte die Höhe sogar noch auf 10 cm reduziert werden.

Die Ergebnisse der Tabelle 5.23 zeigen zudem einen deutlichen Trend bezüglich des Aromatengehalts der verwendeten Phosphonate. Die Schäume mit Pudovik-Derivaten mit aliphatischen Resten (FA-BPPO und AA-BPPO) schneiden im Vergleich zu den Derivaten mit aromatischen Bestandteilen (BA-BPPO und TA-BPPO) schlechter ab. Die Schäume mit aliphatischen Derivaten erreichten keine „B2“-Klassifizierung. Dieser Trend ist auch bei den DOPO-Derivaten erkennbar. Dies zeigt die deutlich höhere Wirksamkeit von aromatischen Verbindungen als flammhemmende Additive.

Tabelle 5.23: Ergebnisse des VFS der Schäume mit Pudovik-Derivaten.

Schaum	VFS
	[cm]
FA-BP-0,7P	16
FA-BP/TEP-1,0P	14
FA-BPPO-0,7P	18
FA-BPPO/TEP-1,0P	18
AA-BPPO/TEP-1,0P	18
FU-BPPO-0,7P	14
FU-BPPO/TEP-1,0P	12
BA-BPPO-0,7P	13
BA-BPPO/TEP-1,0P	12
TA-BPPO-0,7P	11
TA-BPPO/TEP-1,0P	<10
FA-DOPO/TEP-1,0P	17
AA-DOPO/TEP-1,0P	15
FU-DOPO-0,7P	12
FU-DOPO/TEP-1,0P	11
BA-DOPO-0,7P	12
BA-DOPO/TEP-1,0P	11
TA-DOPO-0,7P	11
TA-DOPO/TEP-1,0P	14
FU-EP-0,7P	17
FU-EP/TEP-1,0P	17
FU-BP-0,7P	17
FU-BP/TEP-1,0P	15
TA-BP-0,7P	12
TA-BP/TEP-1,0P	<10

Die Ergebnisse sind aufgrund der hohen Offenelligkeit nicht mit denen der Phospha-Michael-Derivaten vergleichbar. Durch die hohe Offenelligkeit kann das in den Poren enthaltene Pentan entweichen und somit sind die Pentangehalte des Schaums nicht mehr vergleichbar.

Mit dem Kleinbrennertest konnte ein erster Eindruck über die Wirkung der synthetisierten Additive gewonnen werden. Eine genaue Untersuchung des Brandverhaltens erfolgte durch das Cone-Kalorimeter.

5.7.2 Auswertung der Cone-Kalorimeter-Untersuchungen

5.7.2.1 Ergebnisse der Schäume mit Phospha-Michael-Derivaten

Für die Untersuchung des Brandverhaltens wurden Schäume mit vergleichbaren Dichten und Porengrößen ausgewählt. Die Formulierungen mit den Additiven MA-BPPO, EA-BPPO, tBuA-BPPO, DMI-BPPO und DMI-BPPO lieferten Schäume mit entsprechend vergleichbaren Eigenschaften. In der Abbildung 5.34 sind die HRR-Kurven von Ref-0P sowie die der Schäume mit TEP, TPP und EA-BPPO als Additiv aufgeführt.

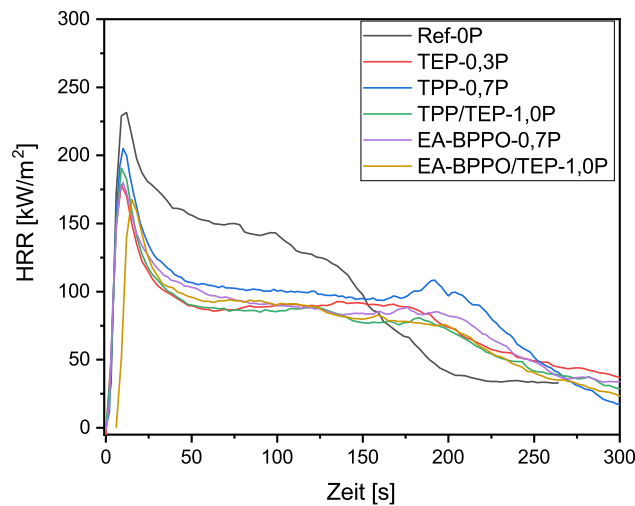


Abbildung 5.34: Aus den Cone-Kalorimeter-Untersuchungen erhaltene HRR-Kurven der Kontrollschäume (Ref-0P, TEP-0,3P, TPP-0,7P and TPP/TEP-1,0P, im Vergleich zu EA-BPPO-0,7P und EA-BPPO/TEP-1,0P).

Die HRR-Kurve von Ref-0P ist ähnlich zu den Kurven, welche in der Literatur zu finden sind [4], obwohl die Pentan-Gehalte der in dieser Arbeit hergestellten Schäume und der aus der Literatur deutlich voneinander abweichen. Mit TEP in der Formulierung (TEP-0,3P) reduzierte sich die HRR in der steady burning phase (Phase des stetigen Brennens) zwischen 50 s und 275 s. Wird TPP der Formulierung zugegeben, treten in der ersten Phase des Tests (bis 200 s) keine Veränderungen der Kurve auf, jedoch wurde die HRR nach dieser Zeit verringert. Wenn TPP durch EA-BPPO ausgetauscht wird (EA-BPPO/TEP-1,0P) erscheint der durch das Pentan verursachte erste Peak etwas später und ist zudem etwas niedriger als der Benchmark-Schaum TPP/TEP-1,0P. Eine Auswahl der Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 5.24 aufgeführt. Die vollständigen Daten sind im Anhang in Tabelle A.12 zu finden.

Tabelle 5.24: Ergebnisse der Cone-Kalorimeter-Untersuchungen der Schäume mit Phospha-Michael-Derivaten.

Schaum	PHRR	MARHE	THR	Rückstand	THR/TML	TSR
	[kW/m ²]	[kW/m ²]	[MJ/m ²]	[wt%]	[MJ/m ² *g]	[m ² /m ²]
Ref-0P	233	172	24	22,3	2,0	551
TEP-0,3P	178	128	26	26,7	2,1	392
TPP-0,7P	205	145	27	44,7	2,1	755
TPP/TEP-1,0P	164	111	20	36,4	1,8	324
TPP/TEP-1,3P	163	114	24	27,8	1,8	407
TPP/TEP-1,5P	162	112	22	28,6	1,8	389
MA-BPPO/TEP-1,0P	185	132	28	28,3	2,2	527
MA-BPPO/TEP-1,2P	162	112	23	33,1	2,0	421
MA-BPPO/TEP-1,4P	167	114	25	34,4	1,9	488
EA-BPPO-0,7P	180	132	26	28,2	2,0	501
EA-BPPO/TEP-1,0P	168	121	23	28,6	1,9	433
EA-BPPO/TEP-1,3P	156	113	24	29,2	1,9	506
EA-BPPO/TEP-1,5P	139	103	27	35,7	2,1	398
tBuA-BPPO/TEP-1,0P	166	114	26	27,0	2,0	380
PA-BPPO/TEP-1,0P	164	111	24	33,3	2,0	360
DMI-BPPO/TEP-1,0P	171	118	21	33,2	1,9	317
DMI-DOPO/TEP-1,0P	162	108	24	29,4	1,9	371
HQ-BPPO/TEP-1,0P^a	374	266	29	31,7	1,7	1228
HQ-DOPO/TEP-1,0P	134	101	22	38,0	1,8	503

^aAbweichende Dichte (50 kg/m³)

Alle Schäume entzündeten sich nach circa 1 s. Das ist typisch für isolierende Schäume mit niedriger Dichte, da sie die eingetragene Hitze des Strahlers nicht ableiten [63]. Das Maximum der Wärmefreisetzung (PHRR) wurde bei allen Schäumen 10 s nach der Entzündung erreicht. Nachdem der Schaum entzündet war, erfolgte eine rasche Flammausbreitung, in der sich eine Kohle-Schicht bildete. Diese Kohle-Schicht senkte die Wärmefreisetzung. Bei den meisten Schäumen konnte nur ein geringes Schrumpfen der Probenkörper beobachtet werden. Dies ist auf den hohen Vernetzungsgrad der Schäume zurückzuführen. In Abbildung 5.35 sind Bilder der Schaumrückstände nach dem Cone-Kalorimeter-Test abgebildet.

Die Höhe der Probekörper für die Cone-Kalorimeter-Untersuchungen betrug 5 cm. Der Referenzschaum Ref-0P hinterließ nach der Cone-Kalorimeter-Messung einen Rückstand mit einer Höhe von 4 cm. Dies verdeutlicht die Effektivität der Isocyanurat-Gruppen, Kohle-Schichten zu bilden. Der Zusatz von TEP allein im TEP-0,3P erhöhte die Rückstandshöhe auf 4,5 cm, bei der Zugabe des festphasen-aktiven TPP sogar auf 6 cm. Mit EA-BPPO (EA-BPPO/TEP-1,0P) und allen anderen untersuchten BPPO-haltigen Additive wurde ebenfalls eine Rückstandshöhe von 4,5 cm erhalten.

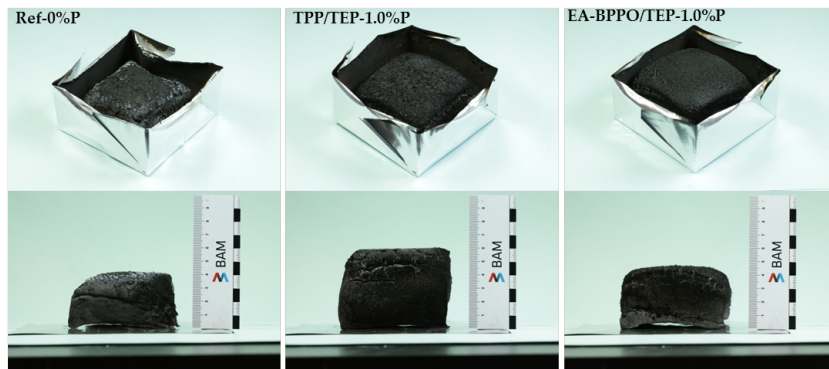


Abbildung 5.35: Bilder ausgewählter Schäume nach dem Cone-Kalorimeter-Test.

Daraus lässt sich schließen, dass die Rückstände der Schäume mit BPPO-Additiven eine höhere Dichte aufweisen. Die P-haltigen Additive erhöhten die Rückstände um circa 30 wt%. Des Weiteren führte eine Erhöhung des P-Gehalts zu einer entsprechenden Erhöhung des Rückstandes.

Die Zugabe von TEP (im Schaum TEP-0,3P) führte im Vergleich zum Referenzschaum zu einer drastischen Abnahme der PHRR. In Kombination mit TPP veränderte sich die PHRR jedoch nicht. Gleiches Verhalten ist auch bei MARHE zu beobachten. Durch die Substitution des TPP durch die BPPO-Derivate, bei einem gleichbleibendem P-Gehalt von 1 wt%, wurden ähnliche Werte für PHRR und MAHRE wie für den Benchmark-Schaum erzielt.

Wie in Abbildung 5.36 gezeigt, korrelieren die gemessenen Werte für PHRR mit dem P-Gehalt. Der Einfluss der BPPO-Derivate auf die THR ist jedoch nicht sehr deutlich zu erkennen, was auf die ähnlichen P-Gehalte und auf die vergleichbare Menge an verbranntem Material zurückgeführt werden kann. Ebenso wurde THR/TML kaum vom P-Gehalt beeinflusst.

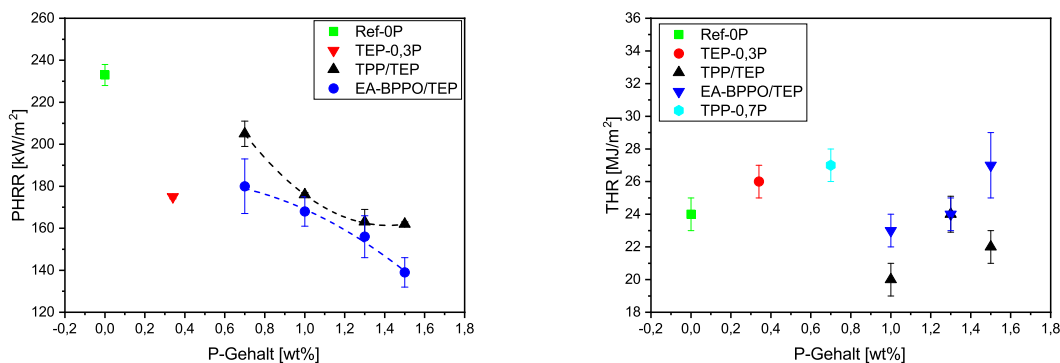


Abbildung 5.36: PHRR (links) und THR (rechts) in Abhängigkeit des P-Gehalts einiger ausgewählter Schäume mit Phospha-Michael-Derivaten.

In Tabelle 5.25 sind vergleichend die Ergebnisse des VFS sowie des Cone-Kalorimeter-Tests der Schäume mit Acrylat-Derivaten aufgeführt. Alle Acrylat-Derivate erzielten bei einem P-Gehalt von 1% eine „B2“-Klassifizierung der Schäume. Die niedrigste Flammhöhe von 11 cm wurde mit dem Phenylrest (PA-BPPO) erreicht. Im Cone-Kalorimeter-Test konnte zudem eine Abhängigkeit des Acrylat-Restes (R) erkannt werden. MARHE und TSR verringern sich von Methyl zu Phenyl.

Ebenso wurde versucht einen Vergleich der Werte mit entsprechenden DOPO-Derivaten anzustellen. Zwar konnte DOPO mit Methylacrylat und Ethylacrylat umgesetzt werden, allerdings ließen sich die Produkte nicht ausreichend aufreinigen und wurden demzufolge nicht eingesetzt.

Tabelle 5.25: Einfluss der Acrylat-Gruppe auf das Brandverhalten der Schäume.

Schaum	$\text{BPPO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OR}$ R	DIN 4102	Cone-Kalorimeter ISO 5660-1		
		VFS	MARHE	THR	TSR
		[cm]	[kW/m ²]	[MJ/m ²]	[m ² /m ²]
Ref-0P		20	172	24	551
MA-BPPO/TEP-1,0P	Methyl	15	132	28	527
EA-BPPO/TEP-1,0P	Ethyl	15	121	23	433
tBuA-BPPO/TEP-1,0P	Tert. Butyl	15	114	26	380
PA-BPPO/TEP-1,0P	Phenyl	11	111	24	360

Die Umsetzung von Dimethylitaconat (DMI) sowohl mit BPPO als auch mit DOPO war jedoch erfolgreich und ein direkter Vergleich zwischen den beiden Strukturen möglich. Die Untersuchungen der Schäume DMI-BPPO/TEP-1,0P und DMI-DOPO/TEP-1,0P im Cone-Kalorimeter zeigten keine deutlichen Unterschiede im Brandverhalten. Beide Werte sind ähnlich zu denen des Benchmark-Schaumes TPP/TEP-1,0P (siehe Tabelle 5.24). Lediglich die TSR-Werte der DOPO-Variante waren im Vergleich zu den BPPO-Acrylaten niedriger.

Die Kohlenmonoxid-Ausbeute (siehe Tabelle A.12 im Anhang) der BPPO-basierten Additive waren im Vergleich zum Benchmark-Schaum um 10% reduziert. Die einzige Ausnahme war hier das Itaconat. Die Probe HQ-BPPO/TEP-1,0P zeigte auffällige, aber reproduzierbar höhere Werte (PHRR, MARHE, TSR), was auf die höhere Dichte zurückgeführt werden kann. Diese höhere Dichte resultierte wiederum aus der veränderten Reaktionskinetik, welche im Kapitel 5.5 besprochen wurde.

In Abbildung 5.37 sind die Ergebnisse des VFS gegen die PHRR einiger ausgewählter Schäume aufgetragen. Beide Werte zeigen den gleichen Trend: die Schäume mit niedriger PHRR (also mit hohem P-Gehalt) zeigen niedrige Werte im VFS. Der VFS kann somit als guter Indikator für das Brandverhalten der Schäume genutzt werden.

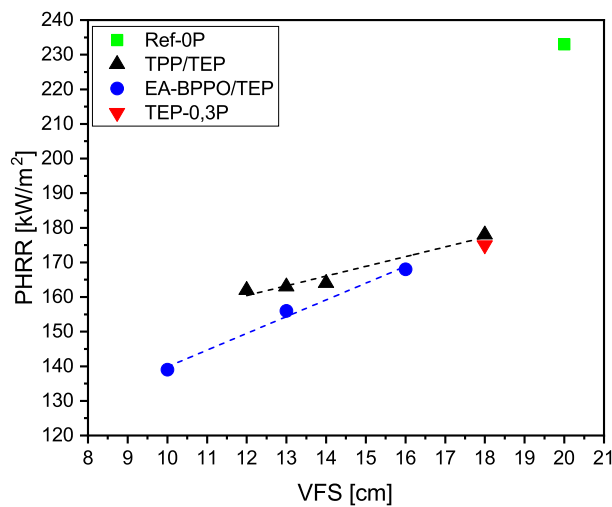


Abbildung 5.37: Korrelation zwischen PHRR und VFS der Referenzschäume, von MA-BPPO/TEP und von EA-BPPO/TEP.

5.7.2.2 Ergebnisse der Schäume mit Pudovik-Derivaten

Abbildung 5.38 zeigt die aus dem Cone-Kalorimeter erhaltenen HRR-Kurven des Benchmark-Schaumes für die Pudovik-basierten Additive im Vergleich zu einer Auswahl an Schäumen mit Flammenschutzmitteln auf BPPO-Basis. Der gezeigte Kurvenverlauf ist ähnlich zu den Schäumen mit Phospha-Michael-basierten Additiven (siehe Abbildung 5.34).

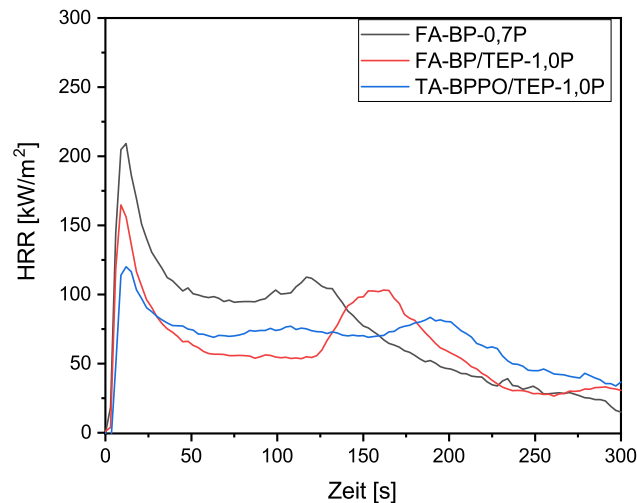


Abbildung 5.38: HRR-Kurven der Cone-Kalorimeter-Untersuchungen des Benchmark-Schaums FA-BP/TEP-1,0P im Vergleich zum Schaum mit TA-BPPO.

Auch hier entzündeten sich die Schäume innerhalb der ersten Sekunden und zeigten nach circa 10 s ein Maximum in der Wärmefreisetzung (PHRR). Nach der raschen Flammausbreitung folgte ebenfalls die Ausbildung einer Kohle-Schicht, die einen Abfall in der Wärmefreisetzung bewirkt. Der Benchmark-Schaum FA-BP/TEP-1,0P erreichte eine PHRR von 163 kW/m^2 (siehe Abbildung 5.26). Die Schäume mit FA-BPPO, AA-BPPO und BA-BPPO lieferten höhere Wärmefreisetzungsraten. Alle anderen Schäume unterschritten hingegen den Wert des Benchmark-Schaums. Bei den Schäumen mit TA-BPPO reduzierte sich die PHRR sogar auf 128 kW/m^2 . Ein ähnliches Verhalten ist auch für MARHE zu erkennen (siehe Abbildung 5.39). Nach der raschen Flammausbreitung folgte ebenfalls die Ausbildung einer Kohle-Schicht, die einen Abfall in der Wärmefreisetzung bewirkt. Bei den Schäumen mit FA-BP als Additiv zeigte sich nach circa 100 s ein zweites Maximum in der HRR-Kurve. Die zuvor gebildete Kohle-Schicht bricht an dieser Stelle auf und der darunter liegende Schaum verbrennt. Somit kommt es nochmals zu einem Anstieg in der Wärmefreisetzung.

Die Schäume von BPPO- und DOPO-Derivaten erreichten eine THR, die im Bereich des Benchmarks lag. Im Vergleich zum Benchmark führten die BPPO-Derivate zu einer geringeren Rückstandsbildung. Lediglich FA-DOPO und BA-DOPO lieferten einen ähnlich hohen Wert. Die erhaltenen Werte für THR/TML (außer Schaum FA-BPPO/TEP-1,0P) wichen nicht signifikant von dem Wert des Benchmarks ab. Ebenfalls ist zu erkennen, dass die BPPO- und

DOPO-Derivate höhere Werte für TSR erzeugten. Der Einfluss der chemischen Struktur auf die Ergebnisse des Cone-Kalorimeter-Test ist ebenfalls zu erkennen. So zeigt AA-BPPO, im Vergleich zu FA-BPPO, höhere Werte für PHRR, MARHE, THR und TSR. Die Pudovik-Derivate mit aromatischen Bausteinen erreichten bessere Ergebnisse im Cone-Kalorimeter-Test. Im Vergleich von BA-BPPO und TA-BPPO (bei identischem P-Gehalt) erkennt man, dass ein verbessertes Brandverhalten erreicht wurde, wenn die Funktionalität des Additivs erhöht wurde (siehe Abbildung 5.39). Das Additiv bindet besser im Schaum und sorgte so für einen Verbesserung der brandhemmenden Eigenschaften.

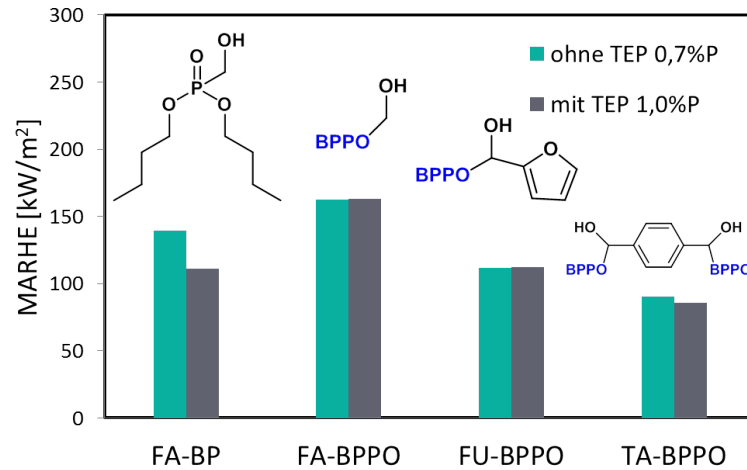


Abbildung 5.39: Grafische Darstellung der MARHE-Werte der Schäume mit Pudovik-Derivaten im Vergleich zum Benchmark-Schaum mit FA-BP.

Im direkten Vergleich zwischen BPPO- und DOPO-Derivaten lieferten die Schäume mit DOPO-basierten Additiven bessere Flammschutzeigenschaften (siehe Abbildung 5.40).

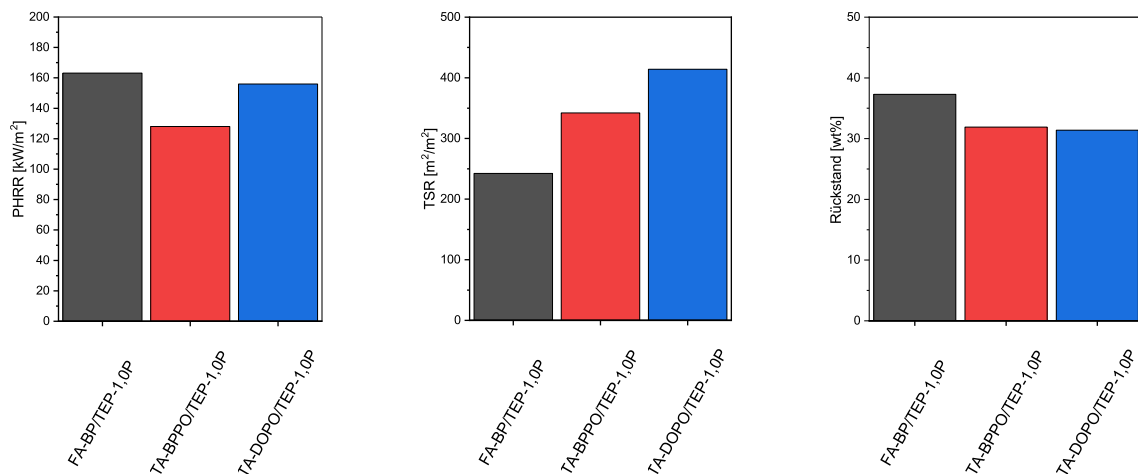


Abbildung 5.40: Vergleich der Cone-Kalorimeter-Ergebnisse ausgewählter Schäume mit Pudovik-Derivaten: a) PHRR, b) TSR, c) Rückstand.

Aufgrund der guten Flammschutzeigenschaften der Furfural- und Terephthal-Derivate wurden diese mit Diethylphosphonat beziehungsweise Dibutylphosphonat umgesetzt. So wurden die

Verbindungen FU-EP, FU-BP und TA-BP erhalten (siehe Abbildung 5.41), welche im Schaum als Additive eingesetzt wurden. Diese Verbindungen besitzen einen höheren P-Gehalt als die meisten BPPO- und DOPO-Derivate. Dadurch muss zum Erreichen eines P-Gehaltes von 1 wt% (im Schaum) weniger Additiv zugegeben werden.

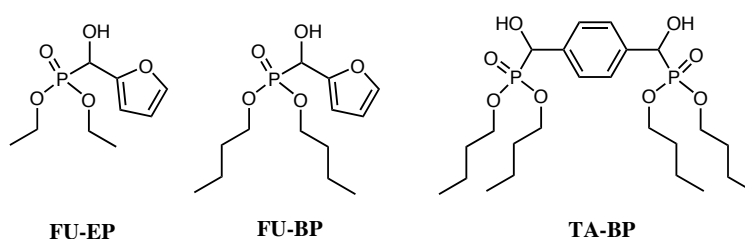


Abbildung 5.41: Chemische Strukturen der Additive FU-EP, FU-BP und TA-BP.

Die brandhemmenden Eigenschaften der Schäume mit diesen Additiven erzielten, auch ohne den Zusatz von TEP sehr gute Ergebnisse (siehe Abbildung 5.26). FU-BP/TEP-1,0P lieferte in der Untersuchung mittels Cone-Kalorimeter eine PHRR von nur 84 kW/m². Die PHRR ist somit halb so groß wie die des Benchmarks (FA-BP/TEP-1,0P). Ebenso konnte MARHE und THR nochmals reduziert werden. Im Vergleich zu allen, in dieser Arbeit getesteten Schäume gab FU-BP/TEP-1,0P während des Brandtests die niedrigste Menge an Rauch frei (TSR).

Aufgrund der Ergebnisse ist davon auszugehen, dass die Moleküle FU-EP, FU-BP und TA-BP vermehrt in der Gasphase aktiv sind. Diese Vermutung muss jedoch erst in weiteren Untersuchungen (zum Beispiel mittels Pyr-GC/MS) bestätigt werden.

5.7 Brandverhalten der Schäume

Tabelle 5.26: Ergebnisse der Cone-Kalorimeter-Untersuchungen der Schäume mit Pudovik-Derivaten.

Schaum	PHRR	MARHE	THR	Rückstand	THR/TML	TSR
	[kW/m ²]	[kW/m ²]	[MJ/m ²]	[wt%]	[MJ/m ² *g]	[m ² /m ²]
FA-BP/TEP-1,0P	163	111	20	37,3	2,0	242
FA-BPPO/TEP-1,0P	216	163	23	27,2	1,9	754
AA-BPPO/TEP-1,0P^b	272	199	27	25,5	1,8	1116
FU-BPPO/TEP-1,0P	156	112	22	29,7	1,8	532
BA-BPPO/TEP-1,0P^a	175	130	23	29,7	1,9	692
TA-BPPO/TEP-1,0P	128	86	22	31,9	1,9	342
FA-DOPO/TEP-1,0P^a	135	90	23	34,4	2,0	336
AA-DOPO/TEP-1,0P	138	97	21	33,5	1,9	415
FU-DOPO/TEP-1,0P	128	90	21	30,5	1,7	332
BA-DOPO/TEP-1,0P^a	122	89	23	34,9	2,0	411
TA-DOPO/TEP-1,0P	156	106	26	31,4	2,1	414
FU-EP/TEP-1,0P	103	87	13	19,2	2,0	198
FU-BP/TEP-1,0P	146	121	14	29,5	2,2	298
TA-BP/TEP-1,0P	84	68	14	26,9	1,8	189
Schaum (ohne TEP)						
FA-BP-0,7P	203	139	21	26,1	2,0	331
FA-BPPO-0,7P	227	163	24	24,3	1,7	888
FU-BPPO-0,7P	155	112	24	31,6	2,0	455
BA-BPPO-0,7P^a	239	173	33	28,2	2,5	930
TA-BPPO-0,7P	128	90	22	30,6	1,9	386
FU-DOPO-0,7P	156	105	23	31,0	1,9	449
BA-DOPO-0,7P^a	152	108	24	29,1	1,9	556
TA-DOPO-0,7P	148	100	23	32,4	2,0	451
FU-EP-0,7P	119	97	14	28,0	2,2	223
FU-BP-0,7P	109	91	16	21,9	2,2	207
TA-BP-0,7P	90	74	15	23,0	1,9	263

^aAbweichende Dichte (>47 kg/m³)

^bAbweichende Dichte (<33 kg/m³)

5.8 Ableitung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

Mithilfe der Vielzahl an synthetisierten Phosphonat-Derivaten konnte die chemische Umgebung des Phosphoratoms im Additiv systematisch variiert werden. So konnten phosphorhaltige Verbindungen auf Basis von Benzochinon, Acrylaten, ungesättigten Diestern und Aldehyden miteinander verglichen werden. Durch den Einsatz dieser unterschiedlichen Verbindungen als Additive in PIR-Schäumen und der anschließenden Untersuchungen dieser war es möglich, Eigenschaften auf die chemischen Strukturen zurückzuführen. Unter anderem wurde hier der Einfluss der Oxidationsstufe des Phosphors diskutiert und dadurch die Unterschiede zwischen DOPO und BPPO aufgezeigt. Ebenso wurde der Einfluss der chemischen Struktur der Additive sowie der Einfluss der Funktionalität auf die brandhemmenden Eigenschaften untersucht. Abschließend wurden die Schäume mit Phospha-Michael- (nicht reaktive Additive) und Pudovik-Derivaten (reaktive Additive) hinsichtlich ihrer physikalischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften miteinander verglichen.

In den nächsten Abschnitten werden diese Struktur-Eigenschafts-Beziehungen näher erläutert.

5.8.1 Einfluss der Oxidationsstufe des Phosphors auf die Festphasenaktivität

Sowohl in der Flammenschutz-Literatur als auch in der vorliegenden Arbeit wurde die Flammenschutzwirkung meist mit der Oxidationsstufe des Phosphors korreliert. Alternativ kann die Wirkungsweise auch mit der Säurestärke der zugrunde liegenden Säuren verknüpft werden. DOPO ist strukturell auf die Phosphinsäure (H_3PO_2), BPPO auf die Phosphonsäure (H_3PO_3) und TEP beziehungsweise TPP auf die Phosphorsäure (H_3PO_4) zurückzuführen. In der Phosphinsäure beträgt die Oxidationsstufe des Phosphors +I und die dazugehörige Säurekonstante (pK_s) des H_2PO_2^- -Anions beträgt 2,23. In der Phosphonsäure besitzt der Phosphor eine Oxidationsstufe von +III und die Säurekonstante beträgt 6,59 (HPO_3^{2-} -Anion). Das Phosphorsäure-Anion ($\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, Oxidationszahl Phosphor +V) hat eine Säurestärke von 12,32 [143]. Die Säurekonstanten der entsprechenden Phosphorsäuren nehmen mit der Oxidationszahl des Phosphors zu. Im Gegensatz zu den Oxidationszahlen der Verbindungen lassen sich die Säurestärken exakt bestimmen. Da der Trend der Säurekonstante jedoch gleich ist, wurden aus Gründen der Einfachheit die Ergebnisse der Untersuchungen auf die Oxidationsstufe bezogen.

Um den Einfluss der Oxidationsstufe des Phosphors zu untersuchen, wurden die Rückstände verschiedener Schäume auf ihren P-Gehalt untersucht. Die Auswahl der Schäume erfolgte nach den Oxidationszahlen der verwendeten Additive. Für die Oxidationsstufe +I wurden die Rückstände der Schäume TA-DOPO/TEP-1,0P, für +III TA-BPPO/TEP-1,0P und für +V TPP/TEP-1,0P untersucht. Der P-Gehalt der hier genannten Schäume betrug 1 wt%. Anhand der P-Gehalte konnten Aussagen über den Wirkungsmechanismus (Festphase / Gasphase) der Additive getroffen werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.27 aufgeführt.

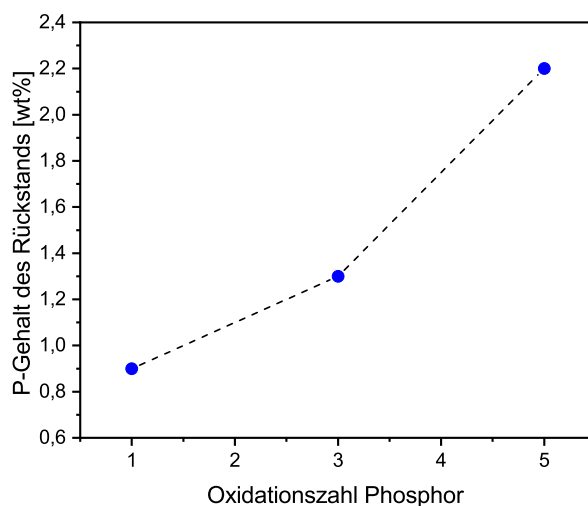
Tabelle 5.27: Einfluss der Oxidationszahl auf die Bildung des Rückstandes.

Oxidationszahl	Additiv	Rückstand ^a	P-Gehalt ^b
		[wt%]	[wt%]
+I	TA-DOPO	31,4	0,9
+III	TA-BPPO	31,9	1,3
+V	TPP	36,4	2,2

^aaus den Cone-Kalorimeter-Untersuchungen.^bBestimmt durch das Mikrolab Kolbe.

Trägt man die Oxidationszahl gegen den Anteil Phosphor im Rückstand auf (siehe Abbildung 5.42) erkennt man deutlich die aus der Literatur bekannte Korrelation: Mit steigender Oxidationszahl des Phosphoratoms nimmt der P-Gehalt im Rückstand und damit die Festphasenaktivität des Phosphors zu [76, 78].

Die Festphasenaktivität konnte mit der Oxidationsstufe des Phosphors in Verbindung gebracht werden. Für die Gasphase war dies durch die Untersuchungen mittels Pyr-GC/MS und Cone-Kalorimeter nicht eindeutig möglich. Die Gasphasenaktivität ist abhängig von der Verdampfbarkeit sowie der Reaktivität (Bindung im Polymer) der Verbindung, was die Interpretation der Ergebnisse erschwert.

**Abbildung 5.42:** Einfluss der Oxidationszahl des Phosphoratoms auf die Rückstandsbildung.

5.8.2 Einfluss der chemischen Struktur des Additivs

Sowohl bei den Phospha-Michael- als auch bei den Pudovik-Additiven wurden Verbindungen hergestellt, die aliphatische und solche, die aromatische Reste enthielten. Aus der Literatur ist bekannt, dass aromatische Systeme bessere Flammseigenschaften aufweisen [27, 144]. Horrocks et al. untersuchten Flammenschutzmittel für Textilien [27]. Bei diesen Untersuchungen

konnte festgestellt werden, dass im Vergleich die Flammenschutzwirkung und Rückstandsbildung durch das Vorhandensein von aromatischen und heterocyclischen Komponenten gefördert wurde [145].

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen zeigen ähnliche Tendenzen. In Tabelle 5.28 sind exemplarisch für beide Additiv-Gruppen Schäume mit aliphatischen und aromatischen Vertretern aufgelistet und die brandhemmenden Eigenschaften aus dem VFS und den Cone-Kalorimeter-Untersuchungen gegenübergestellt. In allen hier aufgeführten Fällen wurden die Additive so eingesetzt, dass der P-Gehalt im Schaum 1 wt% entsprach.

Tabelle 5.28: Einfluss der chemischen Struktur des Additivs auf das Brandverhalten, untersucht mittels Cone-Kalorimeter.

Additiv		VFS	MARHE	TSR	Rückstand
		[cm]	[kW/m ²]	[m ² /m ²]	[wt%]
Phospha-Michael-Derivate					
MA-BPPO	aliphatisch	15	132	527	28,3
PA-BPPO	aromatisch	11	111	360	31,3
Pudovik-Derivate					
FA-BPPO	aliphatisch	18	163	754	27,2
BA-BPPO	aromatisch	12	130	692	29,2
TA-BP	aliphatisch	12	68	189	26,9
TA-BPPO	aromatisch	11	86	342	31,9

Bei der Betrachtung der Ergebnisse wird deutlich, dass in beiden Fällen die brandhemmenden Eigenschaften verbessert werden. Sowohl die Flammhöhe, MARHE als auch TSR wird durch einen erhöhten Aromatengehalt signifikant verringert. Zudem kommt es zu einem leichten Anstieg in der Rückstandsbildung.

Wird hingegen der Rest des Phosphonates variiert ergibt sich ein gegenläufiger Trend. TA-BP weist im Gegensatz zu TA-BPPO aliphatische Phosphat-Ester-Reste auf.

5.8.3 Einfluss der Funktionalität

Einen weiteren interessanten Vergleich liefert die Gegenüberstellung der Ergebnisse der zwei Schäume mit den aromatischen Additiven BA-BPPO und TA-BPPO. BA-BPPO besitzt einen P-Gehalt von 9,2 wt% und eine OH-Konzentration (c_{OH}) von 2,95 mol/kg. TA-BPPO weist ähnliche Werte auf (P-Gehalt = 10,4 wt%, c_{OH} = 3,34 mol/kg). Diese beiden Parameter sind wichtig für die Vergleichbarkeit der Formulierungen. Der P-Gehalt der Moleküle bestimmt die für die Formulierung benötigte Menge an Additiv. Die OH-Konzentration der Verbindungen verschiebt den NCO-Index der Formulierung. Beides hat einen starken Einfluss auf die erhaltenen Ergebnisse. Da sich beide Parameter der Additive ähneln, erhöht sich die Vergleichbarkeit

der Schäume deutlich.

Der Unterschied zwischen den beiden Strukturen ist jedoch die OH-Funktionalität. TA-BPPO hat im Gegensatz zu BA-BPPO zwei OH-Gruppen. Somit kann das Molekül an zwei Positionen mit dem Isocyanat reagieren und bindet so besser an das Polymergerüst. Das hat Auswirkungen auf die Flammseigenschaften. Zum besseren Verständnis sind in Tabelle 5.29 die Ergebnisse des Kleinbrennertests und der Cone-Kalorimetrie-Untersuchungen gegenübergestellt.

Tabelle 5.29: Einfluss der OH-Funktionalität der Additive.

Schaum	OH-Gruppen	VFS	MARHE	TSR	Rückstand
		[cm]	[kW/m ²]	[m ² /m ²]	[wt%]
BA-BPPO/TEP-1,0P	1	12	130	692	29,7
TA-BPPO/TEP-1,0P	2	<10	106	414	31,4

Im Vergleich zeigt sich die höhere Flammsehwirkung von TA-BPPO deutlich. Sowohl der Kleinbrennertest als auch MARHE zeigen niedrigere Werte. Es kommt zu einer signifikant verminderten Rauchproduktion (niedrigere TSR) und zu einem leichten Anstieg in der Rückstandsbildung. Diese Unterschiede in den Ergebnissen der Brandtests lassen vermuten, dass TA-BPPO besser im Schaum gebunden wurde und deshalb eine höhere Flammsehwirkung erzielt.

5.8.4 Phospha-Michael- vs. Pudovik-Derivate

Im direkten Vergleich der Serien mit Phospha-Michael-Derivaten und Pudovik-Derivaten konnten deutliche Unterschiede festgestellt werden. Die beobachteten Unterschiede sind in den folgenden Abschnitten zusammengefasst.

5.8.4.1 Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften

Aufgrund der gleichen Katalysatormenge in den Formulierungen gab es keine Unterschiede bei der Kinetik der Schaumbildung (Start-, Steig- und Abbindezeit). Auch die mittleren Porengrößen lagen in ähnlichen Bereichen. Unterschiede zeigten sich in den Dichten der Schäume. Die Schäume mit Phospha-Michael-Derivaten zeigten etwas höhere Dichten als die Schäume mit Pudovik-Derivaten. Dies lässt sich durch die tendenziell niedrigeren P-Gehalte der Phospha-Michael-Derivate erklären. Dadurch muss etwas mehr Additiv eingewogen werden, um den P-Gehalt von 1 wt% im Schaum zu erreichen. Eine erhöhte Menge Additiv führt zu einer Verringerung des Treibmittelgehalts was wiederum höhere Dichten verursacht.

Bei der Betrachtung der Offenporigkeit unterscheiden sich die zwei Gruppen deutlich voneinander. Während bei den Schäumen mit Phospha-Michael-Derivaten WA_v im Bereich von 7 bis 23 vol% gefunden wurden, lagen die Werte der Schäume mit Pudovik-Derivaten bei

Werten über 25 vol%. Dies lässt sich auch auf den REM-Aufnahmen erkennen. Die Schäume mit Pudovik-Derivaten zeigten weniger intakte Poren.

Eine Erklärung hierfür ist die OH-Funktionalität der Pudovik-Derivate. In Abschnitt 5.4.3 und Abschnitt 5.4.2 dieses Kapitels konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung des NCO-Indexes die Offenporigkeit beeinflusst. Die hier verwendete Formulierung besitzt (bei der Verwendung von Additiven ohne OH-Gruppen) einen NCO-Index von 320. Um die Wirkungsweise der Additive in den Schäumen miteinander vergleichen zu können, wurde die Formulierung immer konstant gehalten. Dies hat jedoch zur Folge, dass bei der Zugabe von Additiven mit OH-Gruppen der NCO-Index auf circa 270 sinkt (Annahme: OH-Funktionalität = 1, Molmasse = 330 g/mol). Nach den Erkenntnissen aus diesem Kapitel steigt demnach auch die Offenporigkeit. Dieser Effekt erklärt somit auch die höheren Werte für die Offenporigkeit der Schäume mit Pudovik-Derivaten im Vergleich zu denen mit Phospha-Michael-Derivaten.

5.8.4.2 Unterschiede in der Druckfestigkeit

Bei der mechanischen Prüfung wurden für die Schäume mit Phospha-Michael-Derivaten Druckstabilitäten von circa 350 kPa erhalten. Die Schäume mit Additiven auf Pudovik-Basis hingegen erreichten nur 295 kPa. Vermutlich führte die hohe Offenporigkeit zu instabilen Poren, weshalb die Druckstabilität geringer ausfällt. Eine weitere Einflussgröße kann der NCO-Index sein. Wie zuvor beschrieben, verringert sich der Index beim Einsatz von Pudovik-Additiven deutlich. Die OH-Gruppen der Additive reagieren mit dem Isocyanat. Somit bleibt weniger Isocyanat übrig, um die mechanisch stabileren Trimer-Strukturen zu bilden [7]. Der Schaum ist bei niedrigen NCO-Indexes weniger vernetzt. Dies schlägt sich in der Druckstabilität nieder.

5.8.4.3 Unterschiede im thermischen Abbau

Die thermischen Abbauuntersuchungen beider Schaumklassen zeigen ähnliche Werte für T_{max} . Dies erscheint logisch, da hier der Abbau von PIR stattfindet und dieser nicht von den verwendeten Additiven beeinflusst wird. Die in der Literatur gefundenen Rückstände liegen im Bereich von 20 - 23 wt% [4]. Deutlich niedrigere Rückstände (nur circa 10 wt%) beobachteten Xu et al. [116]. Die Pyr-GC/MS Untersuchungen an den Abbaumaxima der TGA-Kurven konnten zeigen, dass der Einsatz beider Substanzklassen zu keiner Änderung des Mechanismus in der Gasphase führte.

5.8.4.4 Unterschiede im Brandverhalten

Im Vergleich der Ergebnisse des Kleinbrennertests beider Additiv-Klassen schnitten die Schäume mit Pudovik-Derivaten besser ab, obwohl der NCO-Index (durch die OH-Gruppen der Pudovik-Derivate) niedriger war. Im Durchschnitt lagen hier die Flammhöhen deutlich niedriger. Außer die Schäume mit FA-BPPO und AA-BPPO erreichten alle BPPO-Derivate die „B2“-Klassifizierung.

Beim Vergleich der Cone-Kalorimeter-Untersuchungen der Schäume mit Phospha-Michael-

und Pudovik-Derivaten wurde für die Pudovik-Schäume eine etwas niedrigere PHRR ermittelt. Die Werte für MARHE und TSR zeigten jedoch keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Flammenschutzsystemen.

Als Ausnahme sind hier die Verbindungen FU-EP, FU-BP und TA-BP zu nennen. Durch den Einsatz dieser Additive konnten die brandhemmenden Eigenschaften deutlich verbessert werden. Im Vergleich zum Benchmarkschaum mit FA-BP konnte beispielsweise die PHRR mit TA-BP um 50 % reduziert werden. Auch bei verringertem P-Gehalt wurden PHRR-, MARHE- und TSR-Werte deutlich unter dem Benchmark erzielt.

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für den Einfluss phosphorhaltiger Additive in PUR/PIR-Schäumen zu entwickeln und somit ein Verständnis für den Einfluss des Oxidationszustandes des Phosphoratoms auf den Brandschutz zu erhalten. Zu dieser Thematik lagen in der Literatur nur unzureichende Kenntnisse vor.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurden auf der Basis von Dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphin-6-oxid (BPPO) Serien von neuen, in der Literatur noch nicht bekannten, Phosphonaten synthetisiert. Die hergestellten BPPO-Derivate können in zwei Kategorien eingeteilt werden; Additive auf Phospha-Michael-Basis, für die BPPO mit ungesättigten Verbindungen umgesetzt wurden und Additive auf Pudovik-Basis, bei denen die Umsetzung des BPPO mit Aldehyden erfolgte. In Abbildung 6.1 werden die zwei Gruppen schematisch dargestellt.

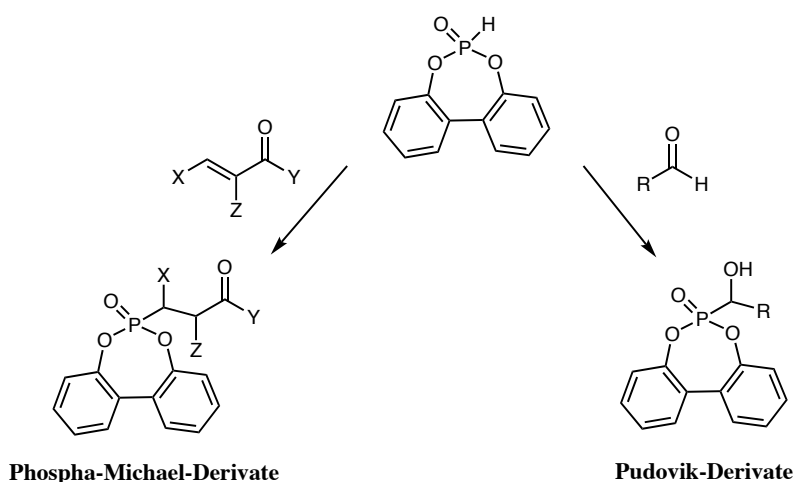


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der zwei unterschiedlichen Gruppen der synthetisierten BPPO-Derivate.

Die erfolgreich synthetisierten phosphorhaltigen Verbindungen wurden im Anschluss als Additive in PIR-Schäumen eingesetzt und auf ihre Wirkungsweise in Bezug auf den Flammenschutz untersucht.

Durch die Vielzahl verfügbarer Additive konnte die chemische Umgebung des Phosphors systematisch variiert werden. Die Schäume wurden so hergestellt, dass sie ähnliche Mengen an Phosphor enthielten. Zum Vergleich wurden ebenfalls Benchmark-Schäume hergestellt, die literaturbekannte und industriegängige Flammenschutzmittel enthielten. Im Anschluss wurden Dichte, Porengröße und Offenporigkeit der Schäume untersucht. Es wurden ausschließlich

Schäume mit ähnlichen Eigenschaften miteinander verglichen. Bei dem Großteil der eingesetzten BPPO-Derivate zeigten diese Parameter keine signifikanten Unterschiede, sodass die Vergleichbarkeit der Schäume gegeben war.

Um ein besseres Verständnis für die Auswirkungen der Formulierungsparameter auf die Eigenschaften des Schaums zu erhalten, wurden zu Beginn verschiedene Variationen durchgeführt. In drei Versuchsreihen wurden Treibmittelgehalt, NCO-Index sowie Katalysatorkonzentration variiert und die erhaltenen Schäume analysiert. In diesen Untersuchungen führte ein höherer Treibmittelgehalt zu niedrigeren Dichten im Schaum. Auch die mit dem Kleinbrennertest gemessene Flammlänge erhöhte sich mit steigendem Treibmittelgehalt. Eine ebenso wichtige Komponente der Formulierung war das Verhältnis von eingesetztem Isocyanat und Polyol (NCO-Index). Dieses zeigte ebenfalls deutliche Auswirkungen auf die Schaumcharakteristiken. Mit Erhöhung des NCO-Indexes wurden die Dichten erhöht und die Porengrößen verkleinert. Gleichzeitig kam es zu einer Bildung von mehr geschlossenen Zellen, was sich in einer niedrigeren Wasseraufnahme (WA_V) zeigte.

Als eine weitere Einflussgröße muss zudem der Katalysatorgehalt genannt werden. Der eingesetzte Katalysator beeinflusst die Reaktion des Isocyanats zum Isocyanurat. Auch hierzu wurde eine Versuchsreihe an Schäumen untersucht. Mittels FTIR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass bei einer Erhöhung der Katalysatormenge mehr Isocyanat zu Isocyanuraten trimerisiert. Durch den größeren Anteil an Isocyanurat-Trimer verbessern sich sowohl die mechanischen Eigenschaften als auch die brandhemmende Eigenschaften.

Um einen Einblick in die mechanischen Eigenschaften der Schäume zu erhalten, wurde die Druckstabilität bestimmt. Im Vergleich zu den Benchmark- und DOPO-Schäumen zeigten die Schäume mit BPPO-Derivaten gleich hohe Druckstabilitäten. TA-BPPO lieferte bei gleichem P-Gehalt sogar eine 50 % höhere Druckfestigkeit.

Bei den Additiven auf Phospha-Michael-Basis konnte eine Abhängigkeit des Brandverhaltens (VFS, PHRR, MARHE, TSR) vom Substituenten des Acrylat-Esters festgestellt werden. Bei einem P-Gehalt von 1 wt% konnte mit zunehmender Komplexität der Substituenten eine Abnahme von PHRR, MARHE, TSR sowie eine Zunahme des Rückstandes beobachtet werden.

Die neuartigen BPPO-Derivate wurden zusätzlich mit dem chemisch ähnlichen Phosphinat 9,10-Dihydro-9-oxy-10-phosphaphenanthrene-10-oxid (DOPO) verglichen. In dieser Verbindung weist das Phosphoratom eine Oxidationszahl von +I auf. Mit diesem Vergleich konnte der Beitrag des Additivs zur Gas- und Festphase in Abhängigkeit des Oxidationszustandes untersucht werden (siehe Abbildung 6.2).

Im Gegensatz zu den DOPO-Verbindungen (Oxidationszahl Phosphor: +I), konnte eine höhere Rückstandsbildung für die Verbindungen auf BPPO-Basis (Oxidationszahl Phosphor: +III) beobachtet werden. Dieses Verhalten stimmt mit den Aussagen der Literatur [16, 76] überein und bestätigt die höhere Gasphasen-Aktivität der Phosphorverbindungen mit Oxidationszahl +I und eine höhere Festphasenwirkung für BPPO-Derivate.

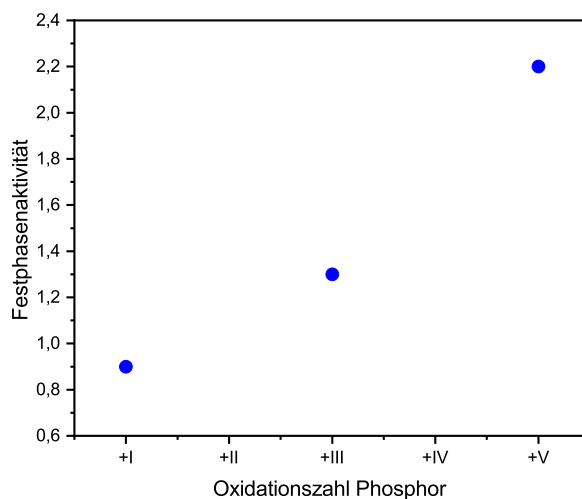


Abbildung 6.2: Festphasenaktivität von phosphorhaltigen Additiven in Abhängigkeit von der Oxidationszahl.

Im Kleinbrennertest erzielten die Schäume mit Pudovik-Derivaten deutlich niedrigere Werte als die Phospha-Michael-Derivate. In den Untersuchungen mittels Cone-Kalorimeter konnte ein deutlicher Einfluss der Additive auf die Rückstandsbildung, TSR und MARHE identifiziert werden. Auch hier lieferten die Pudovik-Additive Schäume mit besseren brandhemmenden Eigenschaften. Hierfür ist vermutlich der Unterschied der Offenzelligkeit und dem damit verbundenen Pentangehalt der Schäume verantwortlich.

Vergleicht man die brandhemmenden Eigenschaften von aliphatischen und aromatischen BPPO- und DOPO-Derivaten, ergibt sich ein klarer Trend. Die Additive mit aromatischen Resten (z.B. BA-BPPO, TA-BPPO sowie der entsprechenden DOPO-Varianten) zeigen niedrigere Werte für VFS, PHRR und MARHE. Im Vergleich wird demnach weniger Wärme bei der Verbrennung freigesetzt und mehr Rückstand gebildet, was das Brandverhalten der Schäume erheblich verbessert.

Durch die gewonnenen Erkenntnisse über die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen konnten im Anschluss neuartige Verbindungen synthetisiert werden. Durch die Kombination der effektivsten Strukturen (Furfural und Terephthalaldehyd) mit Alkylphosphonaten wurden neuartige, reaktive Additive für den Einsatz als Flammenschutzmittel synthetisiert. Durch eine einfache Synthese können die Additive aus kommerziell erhältlichen Edukten mit guten Ausbeuten hergestellt werden. Die Umsetzungsprodukte mit Furfural liegen zudem als Flüssigkeiten vor,

was die Verbindungen für industrielle Anwendungen noch interessanter macht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die synthetisierten Verbindungen sehr gut als Flammschutzadditive für PUR/PIR-Schäume eignen. Die Eigenschaften des Benchmark-Schaumes wurden für eine große Anzahl Verbindungen sofort erreicht. Ausgewählte reaktive Additive lieferten sogar bessere Eigenschaften als die Benchmark-Verbindungen.

Wie bereits diskutiert, geht der Trend zur Vermeidung halogenhaltiger Flammschutzmittel. Zukünftig könnte der Einsatz solcher Additive verboten werden und neue Alternativen werden benötigt. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Verbindungen stellen eine Möglichkeit dar, auf halogenhaltige Zusätze zu verzichten und mittels phosphorhaltiger Verbindungen die brandhemmenden Eigenschaften von PUR/PIR-Schäumen zu verbessern.

Einige dieser Verbindungen wurden aufgrund ihrer Eigenschaften als Flammschutzmittel vom Kooperationspartner Covestro Deutschland AG zum Patent angemeldet. Dies verdeutlicht zum einen die Wirksamkeit dieser Verbindungen und unterstreicht zum anderen den Bedarf an neuen halogenfreien Flammschutzmitteln für den Einsatz in der Industrie.

7 Ausblick

Im Verlauf dieser Arbeit hat sich gezeigt, dass BPPO ein effektives und vielfältiges Grundmolekül für den Einsatz als Flammschutzmittel darstellt. Durch die Addition dieses Phosphonats an ungesättigte Verbindungen und Aldehyde, konnten Additive mit vielen unterschiedlichen chemischen Strukturen hergestellt werden.

Für das in dieser Arbeit diskutierte Molekül DOPO sind neben den hier genannten Umsetzungen noch eine Vielzahl an weiteren Umsetzungsprodukten möglich. Diese wurden bereits in anderen Forschungsarbeiten als Flammschutzmittel eingesetzt [84]. Durch die hohe strukturelle Ähnlichkeit zwischen BPPO und DOPO könnten einige Reaktionen auch für BPPO interessant sein. So könnte mit der Atherton-Todd-Reaktion die P-H Bindung in eine P-Cl Bindung überführt werden. Das Chloratom könnte im Anschluss mit Aminen oder Alkoholen substituiert werden [84].

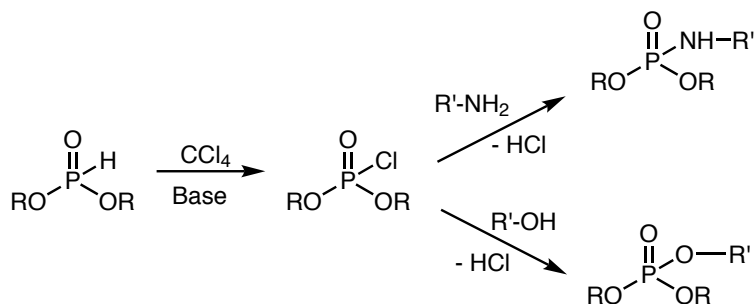


Abbildung 7.1: Umsetzung von Phosphinaten mittels der Atherton-Todd-Reaktion.

Gaan et al. stellte mit dieser Methode DOPO-Additive her, die bereits als Flammschutzmittel für PUR-Schäume eingesetzt wurden [146]. Durch diese Reaktion wäre es möglich, BPPO-Derivate mit anderen funktionellen Gruppen zu entwickeln.

Generell wäre es auch interessant, BPPO-Verbindungen in anderen Polymeren als Flammschutzmittel einzusetzen. Die hergestellten Derivate könnten sich vor allem als reaktive Additive für Epoxide eignen. Mit DOPO konnten bereits deutliche Verbesserungen im Flammschutz erreicht werden. BPPO könnte an dieser Seite ebenfalls eine wirksame Alternative darstellen.

Des Weiteren wäre es interessant, ob eine Kombination aus DOPO- und BPPO-Verbindungen einen positiven Einfluss auf den Flammschutz der Schäume hat. Durch den zeitgleichen Einsatz von DOPO und BPPO könnten die Vorteile beider Oxidationsstufen (+I und +III) genutzt werden und die Gasphasenaktivität des DOPOs mit der Festphasenaktivität des BPPOs

kombiniert werden.

In dieser Arbeit erfolgte die BPPO-Addition an ungesättigte Ester unter anderem mit dem Ziel, die Ester-Derivate in phosphorhaltige Polyester zu überführen, die dann ganz oder teilweise das Polyester-Polyol in der Formulierung ersetzen sollten. Durch die Endgruppen wären die phosphorhaltigen Additive direkt im Polymergerüst des Schaums gebunden. Wie die Versuche mit SU-BPPO jedoch gezeigt haben, war unter den gewählten Konditionen keine Polykondensation möglich.

Für die stabile Bindung von Additiven im PIR-Polymergerüst werden aliphatische OH-Gruppen benötigt. Die Umsetzung phenolischer OH-Gruppen mit Isocyanaten liefert nur relativ instabile Urethane. Bei leicht erhöhten Temperaturen kommt es zur Rückreaktion und die Ausgangsverbindungen wieder gebildet. Aufgrund dieser Eigenschaft kommen in der Synthese Phenole oft als Blockierungsreagenzien für Isocyanate zum Einsatz [147, 148]. Um diese Rückreaktion zu umgehen und entsprechende Additive stabil im Schaum zu binden werden deshalb Additive mit primären aliphatischen OH-Gruppen bevorzugt.

Durch die Umesterung der Acrylat-Derivate des BPPOs mit Diolen (wie etwa dem Ethylenglycol) könnten Verbindungen erhalten werden, die primäre aliphatische OH-Gruppen besitzen. Die Entwicklung und Untersuchungen der in dieser Arbeit hergestellten Additive war mit einem hohen synthetischen und präparativen Aufwand verbunden. Deshalb war es in dieser Zeit nicht möglich, diese interessante Synthese zusätzlich durchzuführen. In weiterführenden Arbeiten wäre dies eine vielversprechende Möglichkeit, reaktive BPPO-haltige Additive für den Einsatz in PIR zu erhalten.

Die meisten phosphorhaltigen Verbindungen, wie auch BPPO und DOPO, die für den Flammenschutz in Polymeren eingesetzt werden, werden auf der Basis von Phosphortrichlorid hergestellt. Dieses muss unter hohem Energieaufwand aus elementarem Phosphor und Chlorgas hergestellt werden. Einen Ansatz für eine nachhaltigere Synthese von phosphorhaltigen Additiven stellt das Natriumphosphinat (NaH_2PO) dar. Dies kann durch eine einfache Synthese aus weißem Phosphor und Natronlauge hergestellt werden [149]. Natriumphosphinat ist ein ungefährlicher, einfach zu handhabender Feststoff, der aus günstigen Ausgangsstoffen hergestellt werden kann. Popik et al. [150] sowie Deprele [151] konnten durch ihre Forschung zeigen, dass sich mit dieser Verbindung durch die zwei reaktiven P-H Bindungen ähnlich vielseitige Additionsreaktionen durchführen lassen.

Somit stellt Natriumphosphinat ein vielseitiges Grundmolekül dar, mit dem ökologisch günstigere halogenfreie phosphorhaltige Flammenschutzmittel entwickelt werden können.

Verzeichnis der erfolgten Publikationen

Eingereichte Publikation in *Polymer Degradation and Stability*

„Influence of the Catalyst Content on Physical Properties and the Fire Behavior of Rigid Polyisocyanurate Foams“, *Polymer Degradation and Stability*, **2020**.

Johannes Lenz, Doris Pospiech, Maxime Paven, Rolf Albach, Brigitte Voit

Publikation in *Polymers*

„Improving the Flame Retardance of Polyisocyanurate Foams by Dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphine-6-Oxide-Containing Additives“, *Polymers*, **2019**, 11, 1242.

Johannes Lenz, Doris Pospiech, Maxime Paven, Rolf Albach, Martin Günther, Bernhard Schartel, Brigitte Voit

Publikation in *Tetrahedron*

„Synthesis of the H-phosphonate dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphine-6-oxid and the phospho-Michael addition to unsaturated compounds“, *Tetrahedron*, 75, 9, **2019**, 1306-1310.

Johannes Lenz, Doris Pospiech, Hartmut Komber, Maxime Paven, Rolf Albach, Stamo Mentizi, Gerhard Langstein, Brigitte Voit

Poster-Präsentation auf der Polycondensation 2018

„Synthesis of phosphorus-containing polyesters to improve the flame retardancy of PBT and PBS“, Washington (USA), **2018**.

Johannes Lenz, Doris Pospiech, Andreas Korwitz , Oliver Fischer, Madeleine Schwarzer

Vortrag auf der FRPM 2019

„Novel phosphonates as flame retardants for PIR“, Turku (Finnland), **2019**.

Johannes Lenz, Doris Pospiech, Maxime Paven, Rolf Albach, Martin Günther, Bernhard Schartel

Literaturverzeichnis

- [1] Michael Szycher. *Szycher's Handbook of Polyurethanes*. CRC Press, 2 edition, 2013.
- [2] Wang Xi, Lijun Qian, und Linjie Li. Flame retardant behavior of ternary synergistic systems in rigid polyurethane foams. *Polymers*, 11(2):1–11, 2019.
- [3] Xin Ma, Ran Tu, Xudong Cheng, Shuguang Zhu, Jinwei Ma, und Tingyong Fang. Experimental study of thermal behavior of insulation material rigid polyurethane in parallel, symmetric, and adjacent building facade constructions. *Polymers*, 10(10), 2018.
- [4] Martin Günther, Alessandra Lorenzetti, und Bernhard Schartel. Fire Phenomena of Rigid Polyurethane Foams. *Polymers*, 10:1166, 2018.
- [5] ÜGPU-Qualitätsgemeinschaft Polyurethan-Hartschaum. Zertifizierung pure life, 2015.
- [6] Sabine Kemmlein, Dorte Herzke, und Robin J. Law. Brominated flame retardants in the European chemicals policy of REACH-Regulation and determination in materials. *Journal of Chromatography A*, 1216(3):320–333, 2009.
- [7] Kaneyoshi Ashida. *Polyurethane and Related foams*. CRC Press, Boca Raton, 1 edition, 2007.
- [8] Oliver Fischer. *Untersuchung zum Abbauverhalten von Polyestern mit unterschiedlichen Phosphorsubstituenten*. PhD thesis, Technische Universität Dresden, 2013.
- [9] Charles Wilkie und Alexander Morgan. *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. CRC Press, 2009.
- [10] J. Hastie. Molecular basis of flame inhibition. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 77A(6):733, 1973.
- [11] Herbert A. Pohl. The Thermal Degradation of Polyesters. *Journal of the American Chemical Society*, 73(12):5660–5661, 1951.
- [12] Masaru Yotsuzuka. Polyether polyol useful as intermediate in preparation of polyurethane foam, 1966.
- [13] Thomas Knauf, Peter Plathen, Dirk Manzel, und Stefan Wershofen. Verfahren zur Herstellung von Methylen-Diphenylen-Diisocyanaten und Polymethylen- Polyphenylen-Polyisocyanaten, 2019.
- [14] Edward Weil und Sergei Levchik. *Flame Retardants for Plastics and Textiles*. Hanser Publishers, 2012.

- [15] Hans Wilhelm Engels, Hans Georg Pirkl, Reinhard Albers, Rolf W. Albach, Jens Krause, Andreas Hoffmann, Holger Casselmann, und Jeff Dormish. Polyurethanes: Versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges. *Angewandte Chemie - International Edition*, 52(36):9422–9441, 2013.
- [16] A. Lorenzetti, M. Modesti, S. Besco, D. Hrelja, und S. Donadi. Influence of phosphorus valency on thermal behaviour of flame retarded polyurethane foams. *Polymer Degradation and Stability*, 96(8):1455–1461, 2011.
- [17] Michele Modesti und Alessandra Lorenzetti. Improvement on fire behaviour of water blown PIR – PUR foams : use of an halogen-free flame retardant. *European Polymer Journal*, 39:263–268, 2003.
- [18] M Modesti und A Lorenzetti. Flame retardancy of polyisocyanurate – polyurethane foams : use of different charring agents. *Polymer Degradation and Stability*, 78(2):341–347, 2002.
- [19] D. Feldman. *Polymeric foam materials for insulation in buildings*. Woodhead Publishing Limited, 10 edition, 2010.
- [20] Eric Guillaume, Talal Fateh, und Renaud Schillinger. Study of fire behaviour of facade mock-ups equipped with aluminium composite material-based claddings, using intermediate-scale test method. *Fire and Materials*, 42(5):561–577, 2018.
- [21] Sean T. McKenna, Nicola Jones, Gabrielle Peck, Kathryn Dickens, Weronika Pawelec, Stefano Oradei, Stephen Harris, Anna A. Stec, und T. Richard Hull. Fire behaviour of modern facade materials – Understanding the Grenfell Tower fire. *Journal of Hazardous Materials*, 368(9):115–123, 2019.
- [22] Ike van der Veen und Jacob de Boer. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere*, 88(10):1119–1153, 2012.
- [23] Georg Matuschek. Thermal degradation of different fire retardant polyurethane foams. *Thermochimica Acta*, 263(C):59–71, 1995.
- [24] Sergei Levchik und Edward Weil. Flame retardants in commercial use or in advanced development in polycarbonates and polycarbonate blends. *Journal of Fire Sciences*, 24(2):137–151, 2006.
- [25] Sergei Levchik und Edward Weil. Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes - A review of the recent literature. *Polymer International*, 53(11):1585–1610, 2004.
- [26] Maria Velencoso, Alexander Battig, Jens Markwart, Bernhard Schartel, und Frederik Wurm. Molecular Firefighting—How Modern Phosphorus Chemistry Can Help Solve the Challenge of Flame Retardancy. *Angewandte Chemie - International Edition*, 57(33):10450–10467, 2018.

- [27] Richard Horrocks und Dennis Price. *Fire retardant materials*, volume 36. Woodhead Publishing Limited, 2001.
- [28] Jacob Sag, Daniela Goedderz, Philipp Kukla, Lara Greiner, Frank Schönberger, und Manfred Döring. Phosphorus-Containing Flame Retardants from Biobased Chemicals and their Application in Polyesters and Epoxy Resins. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 24(20), 2019.
- [29] Thermo Fisher. Sicherheitsdatenblatt: 2,2'-Biphenol, 2019.
- [30] Thermo Fisher. Sicherheitsdatenblatt: 2-Phenylphenol, 2019.
- [31] Edward Weil und Sergei Levchik. Commercial flame retardancy of polyurethanes. *Journal of Fire Sciences*, 22(3):183–210, 2004.
- [32] Jeffrey Stowell. Flame retardant liquid solution, polyurethane foam-forming compositions, polyurethane foam and articles made therefrom, 2015.
- [33] Jeffrey Stowell, Ronald Pirrelli, und Ryan Yanosy. Method of making hydrocymethylphosphonate, polyurethane foam-forming compositions, polyurethane foam and articles made therefrom, 2009.
- [34] Manfred Döring, Yana Bykov, und Ingmar Held. *Innovative and Sustainable Flame Retardants in Transportation: Non-halogenated phosphorus , inorganic and nitrogen flame retardants*. Pinfa - Phosphorus, Inorganic and Nitrogen Flame Retardants Association, 2010.
- [35] Otto Bayer. Polyurethane Paper von Bayer. *Angewandte Chemie*, 59(9):257–288, 1947.
- [36] Erwin Müller, Otto Bayer, und Siegfried Petersen. Über neuartige hochelastische Stoffe Vulcollan. *Angewandte Chemie*, 19:523–531, 1952.
- [37] Jonathan Clayden, Nick Greeves, Stuart Warren, und Peter Wothers. *Organic Chemistry*. Oxford, 2001.
- [38] Wolfgang Kaiser. *Kunststoffchemie für Ingenieure*. Hanser Publishers, 2006.
- [39] Donald Wang. Plasticizers in Rigid Polyurethane Foam. *Journal of Cellular Plastics*, 15(3):144–151, 1979.
- [40] M. Barikani, F. Askari, und M. Barmar. A comparison of the effect of different flame retardants on the compressive strength and fire behaviour of rigid polyurethane foams. *Cellular Polymers*, 29(6):343–358, 2010.
- [41] A Zhitinkina, N Shibanova, und O Tarakanov. Kinetics and Mechanism of the Catalytic Cyclotrimerisation and Polycyclotrimerisation of Isocyanates. *Russian Chemical Reviews*, 54(11):1104–1125, 1985.

- [42] Catherine J. Lövenich und Bolko Raffel. A quantitative investigation of the effect of the recipe on the trimer-yield in polyisocyanurate foams. *Journal of Cellular Plastics*, 42(4):289–305, 2006.
- [43] Richard R. Romero, Robert A. Grigsby, Ernest L. Rister, Jennifer K. Pratt, und Don Ridgway. A study of the reaction kinetics of polyisocyanurate foam formulations using real-time FTIR. *Journal of Cellular Plastics*, 41(4):339–359, 2005.
- [44] Hartmut Nefzger, Stephan Schleiermacher, und Klaus Lorenz. Rigid PUR/PIR foams of isopropylidenediphenol-based polyethers, 2019.
- [45] Jürgen Troitzsch. *Plastics Flammability Handbook*. Hanser Publishers, 3 edition, 2004.
- [46] R. A. Fletcher und G. Pilcher. Measurements of heats of combustion by flame calorimetry. Part 6. - Formaldehyde glyoxal. *Transactions of the Faraday Society*, 66:794–799, 1970.
- [47] M. Ravey und Eli M. Pearce. Flexible Polyurethane Foam . L Thermal Decomposition of a Polyether-based , Water-blown Commercial Type of Flexible Polyurethane Foam. *Journal of Applied Polymer Science*, 63(3):47–74, 1997.
- [48] M. Modesti, A. Lorenzetti, F. Simioni, und M. Checchin. Influence of different flame retardants on fire behaviour of modified PIR/PUR polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 74(3):475–479, 2001.
- [49] Jiang Zhi, Yu Shuqin, W. K. Chow, Li Shufen, und Yuan Kaijun. Studies on the Thermal Behavior of Polyurethanes. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45(1):95–108, 2007.
- [50] N. Ketata, C. Sanglar, H. Waton, S. Alamercery, F. Delolme, G. Raffin, und M. F. Grenier-Loustalot. Thermal degradation of polyurethane bicomponent systems in controlled atmospheres. *Polymers and Polymer Composites*, 13(1):1–26, 2005.
- [51] David W. Duff und Gary E. Maciel. Monitoring the Thermal Degradation of an Isocyanurate-Rich MDI-Based Resin by ^{15}N and ^{13}C CP/MAS NMR. *Macromolecules*, 24(3):651–658, 1991.
- [52] Richard Hull, Rita E. Quinn, Irene G. Areri, und David A. Purser. Combustion toxicity of fire retarded EVA. *Polymer Degradation and Stability*, 77(2):235–242, 2002.
- [53] G. Camino, L. Costa, und M. P. Luda di Cortemiglia. Overview of fire retardant mechanisms. *Polymer Degradation and Stability*, 33(2):131–154, 1991.
- [54] G L Nelson, P L Kinson, und C B Quinn. Fire Retardant Polymers. *Annual Review of Materials Science*, 4(1):391–414, 2003.
- [55] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. Lopez-Cuesta, und P Dubois. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 63(3):100–125, 2009.

- [56] A. K. Jain Harpal Singh. Ignition, Combustion, Toxicity and Fire retardancy of PU Foams: a Comprehensive review. *Journal of Applied Polymer Science*, 111:1115–1143, 2009.
- [57] J W Hastie und D W Bonnell. Molecular chemistry of inhibited combustion systems. *National Bureau of Standards Library*, pages 80–2169, 1980.
- [58] G. Camino, L. Costa, und L. Trossarelli. Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part V-Mechanism of formation of gaseous products in the thermal degradation of ammonium polyphosphate. *Polymer Degradation and Stability*, 12(3):203–211, 1985.
- [59] Serge Bourbigot und Sophie Duquesne. Fire retardant polymers: Recent developments and opportunities. *Journal of Materials Chemistry*, 17(22):2283–2300, 2007.
- [60] Serge Bourbigot, Michel Le Bras, Sophie Duquesne, und Maryline Rochery. Recent advances for intumescent polymers. *Macromolecular Materials and Engineering*, 289(6):499–511, 2004.
- [61] G. Camino, L. Costa, und L. Trossarelli. Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part II-Mechanism of action in polypropylene-ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures. *Polymer Degradation and Stability*, 7(1):25–31, 1984.
- [62] G. Camino, L. Costa, und L. Trossarelli. Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part III-Effect of urea on the ammonium polyphosphate-pentaerythritol system. *Polymer Degradation and Stability*, 7(4):221–229, 1984.
- [63] Richard Hull und Baljinder Kandola. *Fire retardancy of polymers*. Royal Society of Chemistry, 2009.
- [64] Hartmut Nefzger, Torsten Hagen, Klaus Lorenz, und Rene Abels. PUR/PIR rigid foams made of polyaddition oligoesters, 2018.
- [65] Robert C. Hale, Mark J. La Guardia, Ellen Harvey, Michael O. Gaylor, und T. Matt Mainor. Brominated flame retardant concentrations and trends in abiotic media. *Chemosphere*, 64(2):181–186, 2006.
- [66] Frank Rahman, Katherine H. Langford, Mark D. Scrimshaw, und John N. Lester. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. *Science of the Total Environment*, 275(1-3):1–17, 2001.
- [67] Wojciech Zatorski, Zbigniew K. Brzozowski, und Andrzej Kolbrecki. New developments in chemical modification of fire-safe rigid polyurethane foams. *Polymer Degradation and Stability*, 93(11):2071–2076, 2008.
- [68] Toon Roels, Martyn Barker, und Myriam Sybens. Process for making rigid polyurethane foams having high adhesion, 2002.

- [69] M.M. Hirschler. Fire retardance, smoke toxicity and fire hazard. In *Flame Retardants '94*, pages 225–238, London, 1994. British Plastics Federation.
- [70] Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union. Richtlinie 2002/95/EG, 2003.
- [71] Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union. EU-Directive 2002/96/EC, 2003.
- [72] Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union. Richtlinie 76/769/EG, 2003.
- [73] Alexander Morgan und Charles A. Wilkie. *Non-halogenated flame retardant handbook*. WILEY-VCH Verlag, 2014.
- [74] Jean-Luc Montchamp. *Phosphorus Chemistry II: Synthetic Methods*. Springer International Publishing AG, Fort Worth, 1 edition, 2015.
- [75] Bernhard Schartel. Phosphorus-based flame retardancy mechanisms - old hat or a starting point for future development? *Materials*, 3(10):4710–4745, 2010.
- [76] Ulrike Braun, Aliaksandr Balabanovich, Bernhard Schartel, Uta Knoll, Johannes Artner, Michael Ciesielski, Manfred Döring, Raul Perez, Jan Sandler, Volker Altstädt, Thorsten Hoffmann, und Doris Pospiech. Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites. *Polymer*, 47(26):8495–8508, 2006.
- [77] Paul Joseph und Svetlana Tretsiakova-Mcnally. Reactive modifications of some chain- and step-growth polymers with phosphorus-containing compounds: Effects on flame retardance-a review. *Polymers for Advanced Technologies*, 22(4):395–406, 2011.
- [78] Sebastian Rabe, Yuttapong Chuenban, und Bernhard Schartel. Exploring the modes of action of phosphorus-based flame retardants in polymeric systems. *Materials*, 10(5), 2017.
- [79] Birgit Perret, Kristin H. Pawlowski, und Bernhard Schartel. Fire retardancy mechanisms of arylphosphates in polycarbonate (PC) and PC/acrylonitrile-butadiene-styrene : the key role of decomposition temperature. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 97(3):949–958, 2009.
- [80] Maria Velencoso, Maria Ramos, Rene Klein, Antonio De Lucas, und Juan Rodriguez. Thermal degradation and fire behaviour of novel polyurethanes based on phosphate polyols. *Polymer Degradation and Stability*, 101(1):40–51, 2014.
- [81] Lin Kingso. Methyl phosphine oxides as flame retardants for organic polymers, 1975.
- [82] A. Lorenzetti, M. Modesti, E. Gallo, B. Schartel, S. Besco, und M. Roso. Synthesis of phosphinated polyurethane foams with improved fire behaviour. *Polymer Degradation and Stability*, 97(11):2364–2369, 2012.

- [83] Patrick Müller, Yana Bykov, und Manfred Döring. New star-shaped phosphorus-containing flame retardants based on acrylates for epoxy resins. *Polymers for Advanced Technologies*, 24(9):834–840, 2013.
- [84] Khalifah A. Salmeia und Sabyasachi Gaan. An overview of some recent advances in DOPO-derivatives: Chemistry and flame retardant applications. *Polymer Degradation and Stability*, 113:119–134, 2015.
- [85] S. Brehme, B. Schartel, J. Goebbels, O. Fischer, D. Pospiech, Y. Bykov, und M. Döring. Phosphorus polyester versus aluminium phosphinate in poly(butylene terephthalate) (PBT): Flame retardancy performance and mechanisms. *Polymer Degradation and Stability*, 96(5):875–884, 2011.
- [86] Oliver Fischer, Doris Pospiech, Andreas Korwitz, Karin Sahre, Liane Häußler, Peter Friedel, Dieter Fischer, Christina Harnisch, Yana Bykov, und Manfred Döring. Synthesis and properties of phosphorus polyesters with systematically altered phosphorus environment. *Polymer Degradation and Stability*, 96(12):2198–2208, 2011.
- [87] Shui Yu Lu und Ian Hamerton. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 27(8):1661–1712, 2002.
- [88] Sabyasachi Gaan, Matthias Neisius, Olivia Cuchere, Shuyu Liang, und Henri Mispreuve. Flame retardant polyurethanes based on novel phosphonamidate additives. *Fire Safety Science*, 11:821–831, 2014.
- [89] Hongyu Yang, Lei Song, Yuan Hu, und Richard Yuen. Diphasic flame-retardant effect of ammonium polyphosphate and dimethyl methyl phosphonate on polyisocyanurate-polyurethane foam. *Polymers for Advanced Technologies*, 29(12):2917–2925, 2018.
- [90] Xiao Yuan, De Wang, Li Chen, Xiu Li Wang, und Yu Zhong Wang. Inherent flame retardation of bio-based poly(lactic acid) by incorporating phosphorus linked pendent group into the backbone. *Polymer Degradation and Stability*, 96(9):1669–1675, 2011.
- [91] Haiyang Ding, Kun Huang, Shouhai Li, Lina Xu, Jianling Xia, und Mei Li. Synthesis of a novel phosphorus and nitrogen-containing bio-based polyol and its application in flame retardant polyurethane foam. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 128:102–113, 2017.
- [92] Seonggyun Kim, Pham Thi Thuy Linh, Jaeryeon Kang, und Il Kim. Phosphorus-containing thermoplastic poly(ether ester) elastomers showing intrinsic flame retardancy. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(46):1–11, 2017.
- [93] Toranosuke Saito. cyclic organophosphorus compounds and process for making same, 1972.
- [94] Takatoshi Ito, Toshiyuki Iwai, Takeo Nakai, Masatoshi Mihara, Takumi Mizuno, Toshinobu Ohno, Akira Ishikawa, und Jun ichi Kobayashi. Superacid-catalyzed Friedel–Crafts phosphination of 2-hydroxybiphenyls with phosphorus trichloride. *Heteroatom Chemistry*, 27(5):336–342, 2016.

- [95] T. K. Prakasha, Roberta O. Day, und Robert R. Holmes. New Class of Bicyclic Oxyphosphoranes with an Oxaphosphorinane Ring: Molecular Structures and Activation Energies for Ligand Exchange. *Journal of the American Chemical Society*, 116(18):8095–8104, 1994.
- [96] Dieter Enders, Alexandre Saint-Dizier, Marie Isabelle Lannou, und Achim Lenzen. The phospho-Michael addition in organic synthesis. *European Journal of Organic Chemistry*, 192(1):29–49, 2006.
- [97] Christoph Klinkowski, Sebastian Wagner, Michael Ciesielski, und Manfred Döring. Bridged phosphorylated diamines: Synthesis, thermal stability and flame retarding properties in epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability*, 106:122–128, 2014.
- [98] T. Neumeyer, G. Bonotto, J. Kraemer, V. Altstaedt, und M. Doering. Fire behavior and mechanical properties of an epoxy hot-melt resin for aircraft interiors. *ECCM15*, 5(6):24–28, 2012.
- [99] Alexey Salin, Anton Il, Fanuza Shamsutdinova, Albert Fatkhutdinov, Daut Islamov, Olga Kataeva, und Vladimir Galkin. The Pudovik Reaction Catalyzed by Tertiary Phosphines. *Current Organic Synthesis*, 13:132–141, 2016.
- [100] Sara Sobhani, Zahra Pakdin Parizi, und Soodabeh Rezazadeh. Phospha-Michael addition of phosphorus nucleophiles to α,β -unsaturated malonates using 3-aminopropylated silica gel as an efficient and recyclable catalyst. *Journal of Organometallic Chemistry*, 696(3):813–817, 2011.
- [101] Nóra Zsuzsa Kiss, Zita Rádai, Zoltán Mucsi, und György Keglevich. Synthesis of α -aminophosphonates from α -hydroxyphosphonates; a theoretical study. *Heteroatom Chemistry*, 27(5):260–268, 2016.
- [102] Zita Rádai und Gyrgy Keglevich. Synthesis and reactions of α -hydroxyphosphonates. *Molecules*, 23(6), 2018.
- [103] Sergei Levchik und Edward Weil. Flame retardancy of thermoplastic polyesters—a review of the recent literature. *Polymer International*, 54(February 2004):11–35, 2005.
- [104] S. V. Levchik, D. A. Bright, G. R. Alessio, und S. Dashevsky. Synergistic action between aryl phosphates and phenolic resin in PBT. *Polymer Degradation and Stability*, 77(2):267–272, 2002.
- [105] Bernhard Schartel und Richard Hull. Development of fire-retarded materials — Interpretation of cone calorimeter data. *Fire and Materials*, 31(May):327–354, 2007.
- [106] Bernhard Schartel, Charles A. Wilkie, und Giovanni Camino. Recommendations on the scientific approach to polymer flame retardancy: Part 1 - Scientific terms and methods. *Journal of Fire Sciences*, 34(6):447–467, 2016.
- [107] Vytenis Babrauskas. Development of the cone calorimeter—A bench-scale heat release rate apparatus based on oxygen consumption. *Fire and Materials*, 8(2):81–95, 1984.

- [108] Clayton Huggett. Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements. *Fire and Materials*, 4(2):61–65, 1980.
- [109] Johan Lindholm, Anders Brink, und Mikko Hupa. Cone calorimeter – a tool for measuring heat release rate. *Finnish-Swedish Flame Days 2009*, 11(2008):4B, 2009.
- [110] W. Thornton. The relation of oxygen to the heat of combustion of organic compounds. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 33(194):196–203, 2009.
- [111] Vytenis Babrauskas und William J. Parker. Ignitability measurements with the cone calorimeter. *Fire and Materials*, 11(1):31–43, 1987.
- [112] Nazim Usta. Investigation of Fire Behavior of Rigid Polyurethane Foams Containing Fly Ash and Intumescent Flame Retardant by Using a Cone Calorimeter. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(5):2658–2667, 2011.
- [113] E. Gallo, U. Braun, B. Scharrel, P. Russo, und D. Acierno. Halogen-free flame retarded poly(butylene terephthalate) (PBT) using metal oxides/PBT nanocomposites in combination with aluminium phosphinate. *Polymer Degradation and Stability*, 94(8):1245–1253, 2009.
- [114] Meng Zhang, Zhenyang Luo, Jinwen Zhang, Shuigen Chen, und Yonghong Zhou. Effects of a novel phosphorus-nitrogen flame retardant on rosin-based rigid polyurethane foams. *Polymer Degradation and Stability*, 120:427–434, 2015.
- [115] Dong Hyup Park, Gun Pyo Park, Sung Hyun Kim, und Woo Nyon Kim. Effects of isocyanate index and environmentally-friendly blowing agents on the morphological, mechanical, and thermal insulating properties of polyisocyanurate-polyurethane foams. *Macromolecular Research*, 21(8):852–859, 2013.
- [116] Qianwei Xu, Tao Hong, Zhiping Zhou, Jianwu Gao, und Liang Xue. The effect of the trimerization catalyst on the thermal stability and the fire performance of the polyisocyanurate-polyurethane foam. *Fire and Materials*, 42(1):119–127, 2018.
- [117] Doris Pospiech, Hartmut Komber, Dieter Jehnichen, Liane Häußler, und Brigitte Voit. Biobased Aliphatic Polyesters with DOPO Substituents for Enhanced Flame Retardancy. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 216(13):1447–1461, 2015.
- [118] Ivan Natchev. Three-Component Condensation of ω - Hydroxyl-L- α -Aminocarboxylic Acids, Water and Phosphorus Trichloride or Methylendichlorophosphine. *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements*, 37:149–157, 1988.
- [119] Xin-Zhong Wang. Crystal structure of 6-(hydroxy(phenyl)methyl)-6H-dibenzo[c,e][1,2]-oxaphosphinine 6-oxide, C₁₉H₁₅O₃P. *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures*, 229(3):227–228, 2014.

- [120] S. Kumaraswamy, R.S. Selvi, und K.C.K. Swamy. Synthesis of new α -hydroxy-, α -halogeno- and vinylphosphonates derived from 5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphinan-2-one. *Synthesis*, 26(2):207–212, 1997.
- [121] Yuan Cao, Xiu-li Wang, Wen-qiang Zhang, Xue-wu Yin, Yue-quan Shi, und Yu-zhong Wang. Bi-DOPO Structure Flame Retardants with or without Reactive Group : Their Effects on Thermal Stability and Flammability of Unsaturated Polyester Bi-DOPO Structure Flame Retardants with or without Reactive Group : Their Effects on Thermal Stability and Fla. *Industrial & Engineering Chemistry Reserach*, pages 5913–5924, 2017.
- [122] Hua Fang, Weizhu Chen, Bihong Hong, Yufen Zhao, und Meijuan Fang. Synthesis, characterizations, and crystal structures of α -hydroxyphosphonic acid esters. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 185(11):2182–2193, 2010.
- [123] Fanny Mary, Guilhem Arrachart, Antoine Leydier, und Stéphane Pellet-Rostaing. Synthesis of organophosphorus ligands with a central oxygen atom and their applications in solvent extraction. *Tetrahedron*, 75(30):3968–3976, 2019.
- [124] Meike Niesten, Nicole Welsch, Torsten Hagen, und Rolf Albach. Flammgeschützte PUR/PIR-Hartschaumstoffe, 2019.
- [125] Frederic Bruyneel. Method for the synthesis of heterocyclic hydrogen phosphine oxide, 2016.
- [126] Patrick Müller, Yana Bykov, Olaf Walter, und Manfred Döring. New Phosphorus-Containing Quinone Derivatives. *Heteroatom Chemistry*, 23(4):383–394, 2012.
- [127] Madeleine Schwarzer, Andreas Korwitz, Hartmut Komber, Liane Häußler, Bettina Dittrich, Bernhard Schartel, und Doris Pospiech. Phosphorus-Containing Polymer Flame Retardants for Aliphatic Polyesters. *Macromolecular Materials and Engineering*, 303(2):1700512, 2018.
- [128] Dirk Achten, Thomas Büsgen, Thomas Fäcke, und Bettina Mettmann. Method for producing products by means of additive manufacturing methods using reactive powders, and products thereof, 2018.
- [129] George Socrates. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Contents*. John Wiley & Sons, 2004.
- [130] Michele Modesti und Alessandra Lorenzetti. Experimental method for evaluating isocyanate conversion and trimer formation in polyisocyanate-polyurethane foams. *European Polymer Journal*, 37(5):949–954, 2001.
- [131] M. Semsarzadeh und A. Navarchian. Effects of NCO/OH Ratio and Catalyst Concentration on Structure, Thermal Stability, and Crosslink Density of Poly(urethane-isocyanurate). *Journal of Applied Polymer Science*, 90(4):963–972, 2003.

- [132] Lenz, Pospiech, Paven, Albach, Günther, Schartel, und Voit. Improving the Flame Retardance of Polyisocyanurate Foams by Dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepine 6-Oxide-Containing Additives. *Polymers*, 11(8):1242, 2019.
- [133] L. Pan, G. Li, Y. Su, und J. Lian. Fire retardant mechanism analysis between ammonium polyphosphate and triphenyl phosphate in unsaturated polyester resin. *Polymer Degradation and Stability*, 97(9):1801–1806, 2012.
- [134] Weidong Xiao, Peixin He, Gaoping Hu, und Benqiao He. Study on the flame-retardance and thermal stability of the acid anhydride-cured epoxy resin flame-retarded by triphenyl phosphate and hydrated alumina. *Journal of Fire Sciences*, 19(5):369–377, 2001.
- [135] M. Thirumal, Nikhil Singha, und Dipak Khastgir. Halogen-Free Flame-Retardant Rigid Polyurethane Foams: Effect of Alumina Trihydrate and Triphenylphosphate on the Properties of Polyurethane Foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 116:2260–2268, 2010.
- [136] Sergei Levchik und Edward Weil. A review on thermal decomposition and combustion of thermoplastic polyesters. *Polymers for Advanced Technologies*, 15(12):691–700, 2004.
- [137] D. Papageorgiou, E. Roumeli, K. Chrissafis, Ch Lioutas, K. Triantafyllidis, D. Bikiaris, und A. Boccaccini. Thermal degradation kinetics and decomposition mechanism of PBSu nanocomposites with silica-nanotubes and strontium hydroxyapatite nanorods. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(10):4830–4842, 2014.
- [138] Zoe Terzopoulou, Vasilios Tsanaktis, Maria Nerantzaki, Dimitris S. Achilias, Tiverios Vaimakis, George Z. Papageorgiou, und Dimitrios N. Bikiaris. Thermal degradation of biobased polyesters: Kinetics and decomposition mechanism of polyesters from 2,5-furandicarboxylic acid and long-chain aliphatic diols. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 117:162–175, 2016.
- [139] Chinnaswamy Thangavel Vijayakumar und Klaus Lederer. Mechanisms of the thermal degradation of polyesters based on 1,2-propanediol, phthalic anhydride, maleic anhydride and 1,4,5,6,7,7-hexachlorobicyclo [2.2.1] hept-5-ene-2,3-dicarboxylic acid. *Die Makromolekulare Chemie*, 189(11):2559–2587, 1988.
- [140] Barry J. Holland und James N. Hay. The thermal degradation of poly(vinyl acetate) measured by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy. *Polymer*, 43(8):2207–2211, 2002.
- [141] Yolanda Bautista, Ana Gozalbo, Sergio Mestre, und Vicente Sanz. Thermal degradation mechanism of a thermostable polyester stabilized with an open-cage oligomeric silsesquioxane. *Materials*, 11(1), 2017.
- [142] Norman Grassie und Gilberto A. Perdomo Mendoza. Thermal degradation of polyetherurethanes: 5. Polyether-urethanes prepared from methylene bis(4-phenylisocyanate) and high molecular weight poly(ethylene glycols) and the effect of ammonium polyphosphate. *Polymer Degradation and Stability*, 11(4):359–379, 1985.

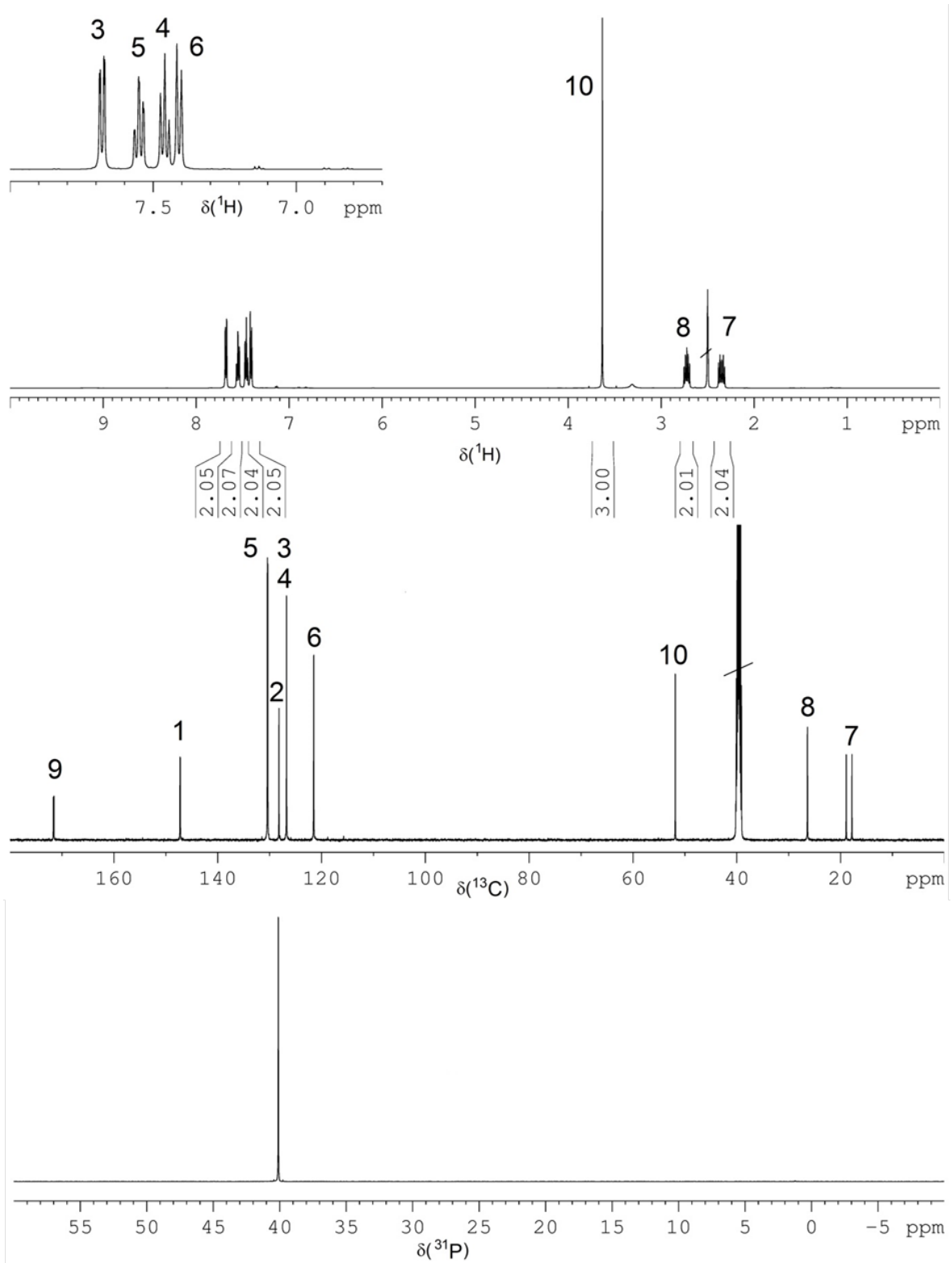
- [143] Peter Atkins und Julio de Paula. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 2010.
- [144] Rasmika H. Patel und Kaushal S. Patel. Synthesis and characterization of flame retardant hyperbranched polyurethanes for nano-composite and nano-coating applications. *Progress in Organic Coatings*, 88:283–292, 2015.
- [145] Richard Horrocks. Developments in flame retardants for heat and fire resistant textiles - The role of char formation and intumescence. *Polymer Degradation and Stability*, 54(2-3):143–154, 1996.
- [146] Sabyasachi Gaan, Shuyu Liang, Henri Mispereuve, Heribert Perler, Reinold Naescher, und Matthias Neisius. Flame retardant flexible polyurethane foams from novel DOPO-phosphonamidate additives. *Polymer Degradation and Stability*, 113:180–188, 2015.
- [147] Douglas Wicks und Zeno Wicks. Multistep chemistry in thin films; The challenges of blocked isocyanates. *Progress in Organic Coatings*, 43(1-3):131–140, 2001.
- [148] H. Kothandaraman und A. Sultan Nasar. The thermal dissociation of phenol-blocked toluene diisocyanate crosslinkers. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 32(5):1009–1016, 1995.
- [149] V. Yudelevich, L. Sokolov, und B. Ionin. Phosphinates and Their Reactivity. *Russian Chemical Reviews*, 49(1):46–58, 1980.
- [150] Vladimir V Popik, Andrew G Wright, Tanweer A Khan, und John A Murphy. Hypophosphorous Acid. *e-EROS Encycl. Reagents Org. Synth.*, 23(2):No pp. given, 2001.
- [151] Sylvine Deprèle und Jean Luc Montchamp. A novel and convenient preparation of hypophosphite esters. *Journal of Organometallic Chemistry*, 643-644:154–163, 2002.

Anhang

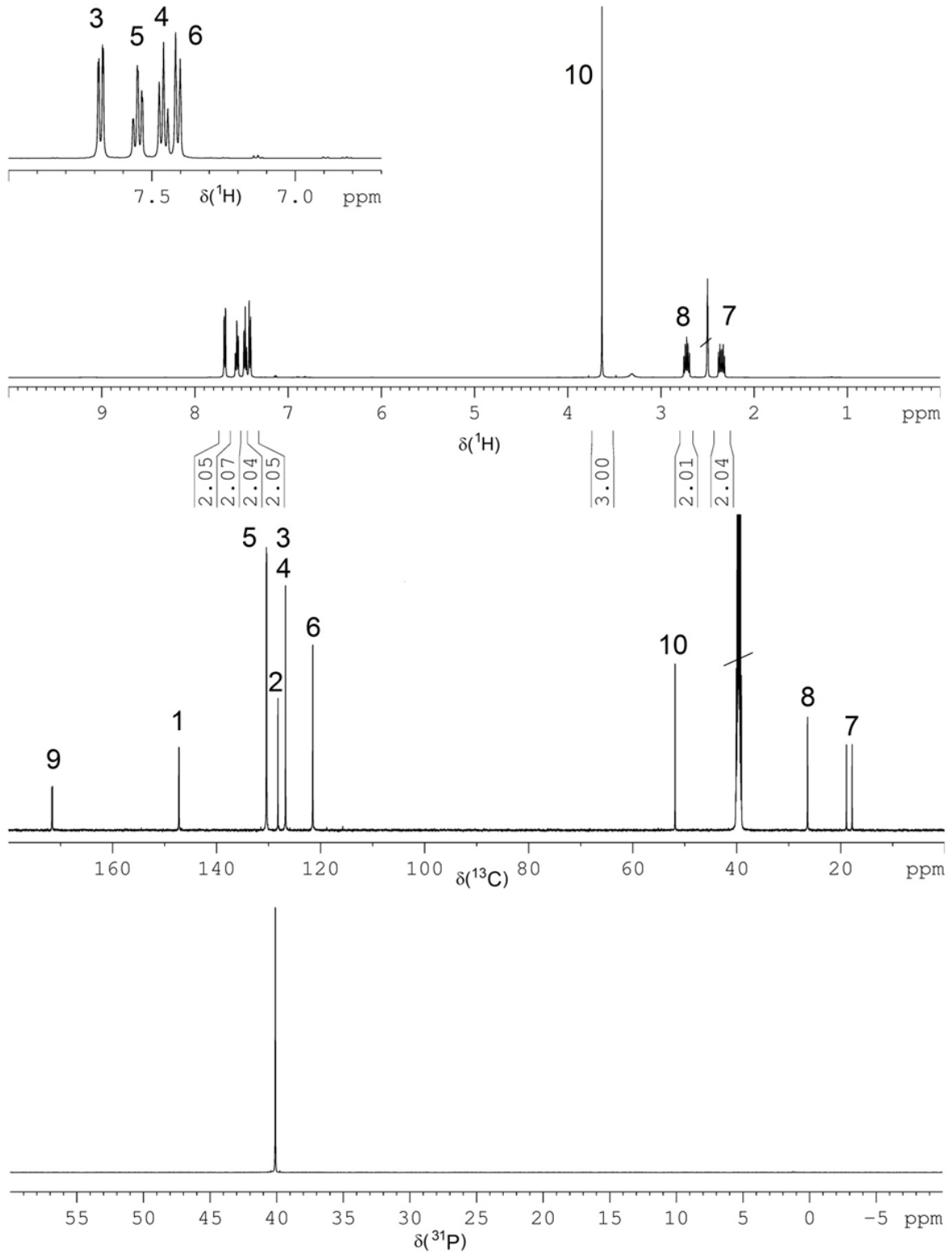
A.1 NMR-Spektren

Für alle in dieser Arbeit gezeigten NMR-Spektren wurde DMSO-d₆ als Lösemittel verwendet.

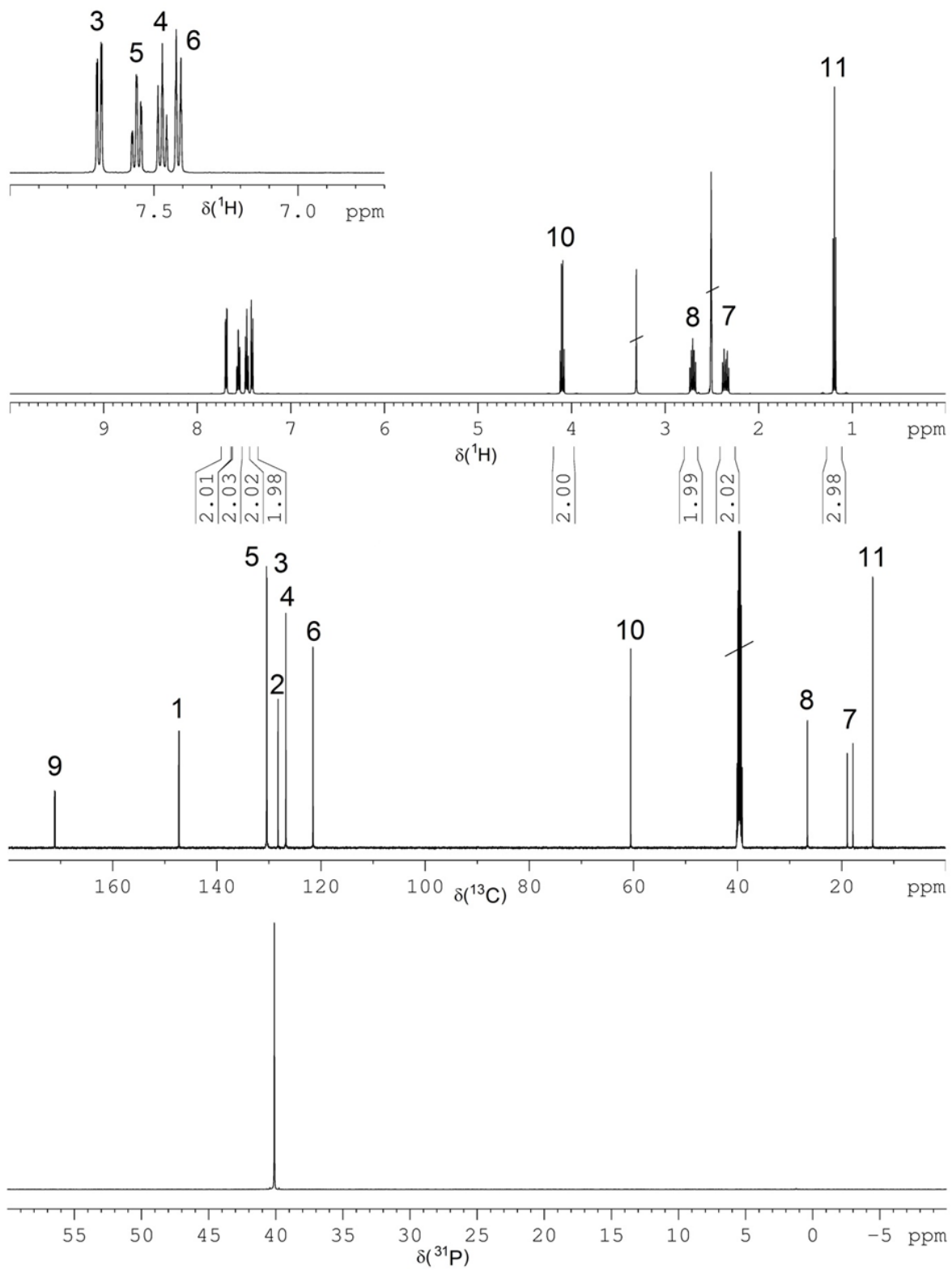
BPPO

Abbildung A.1: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektrum von BPPO.

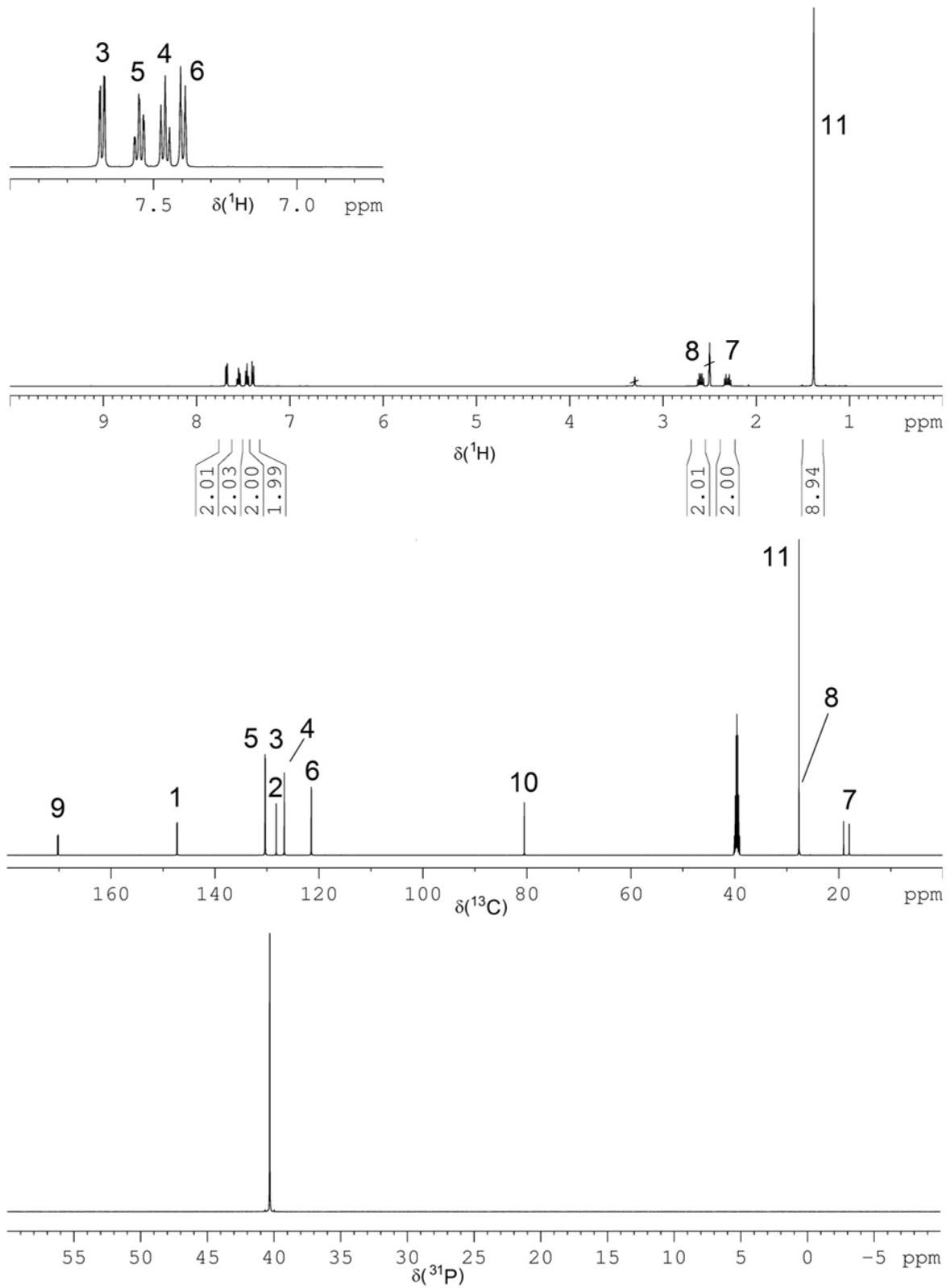
MA-BPPO

Abbildung A.2: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von MA-BPPO.

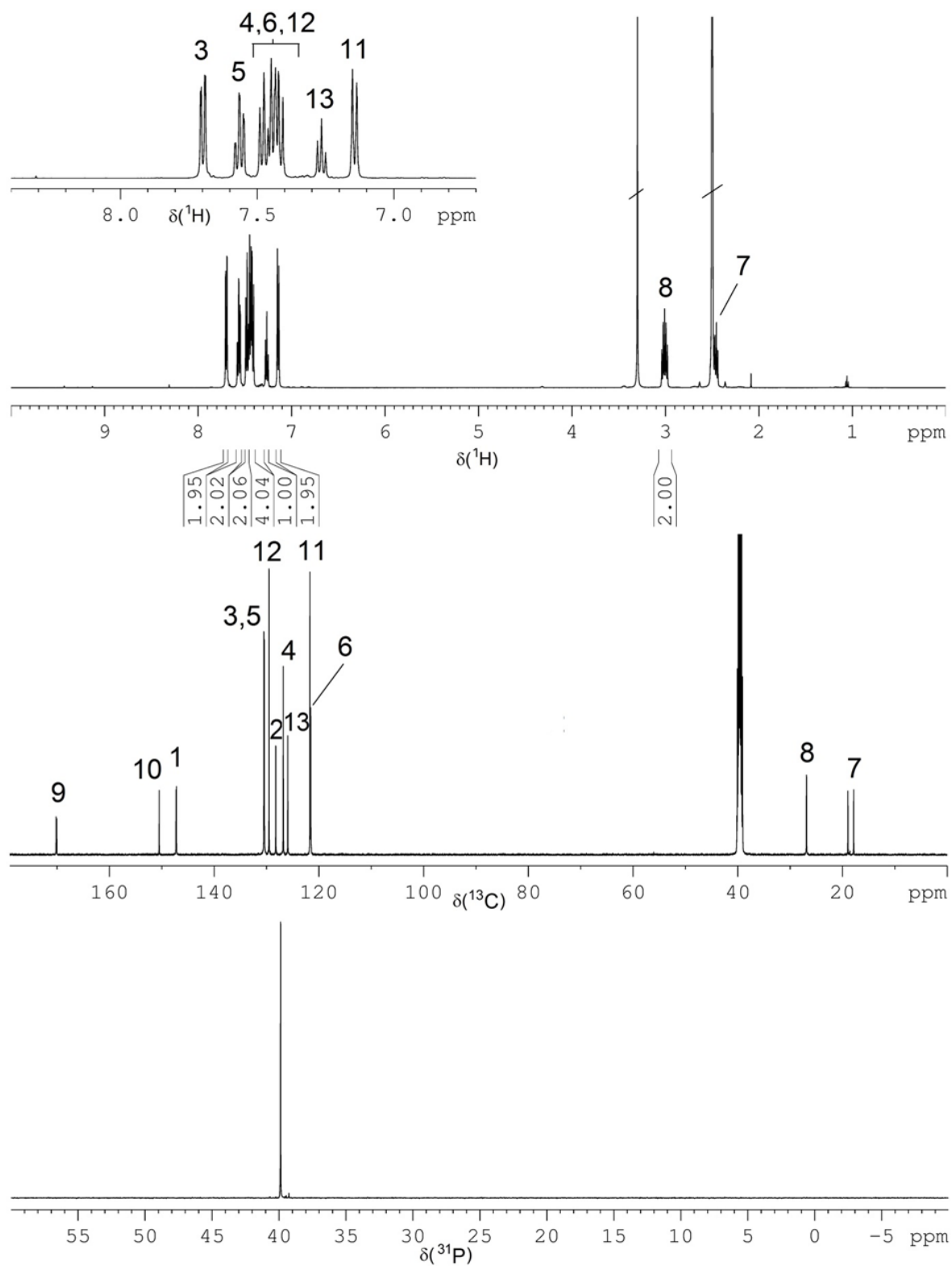
EA-BPPO

Abbildung A.3: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von EA-BPPO.

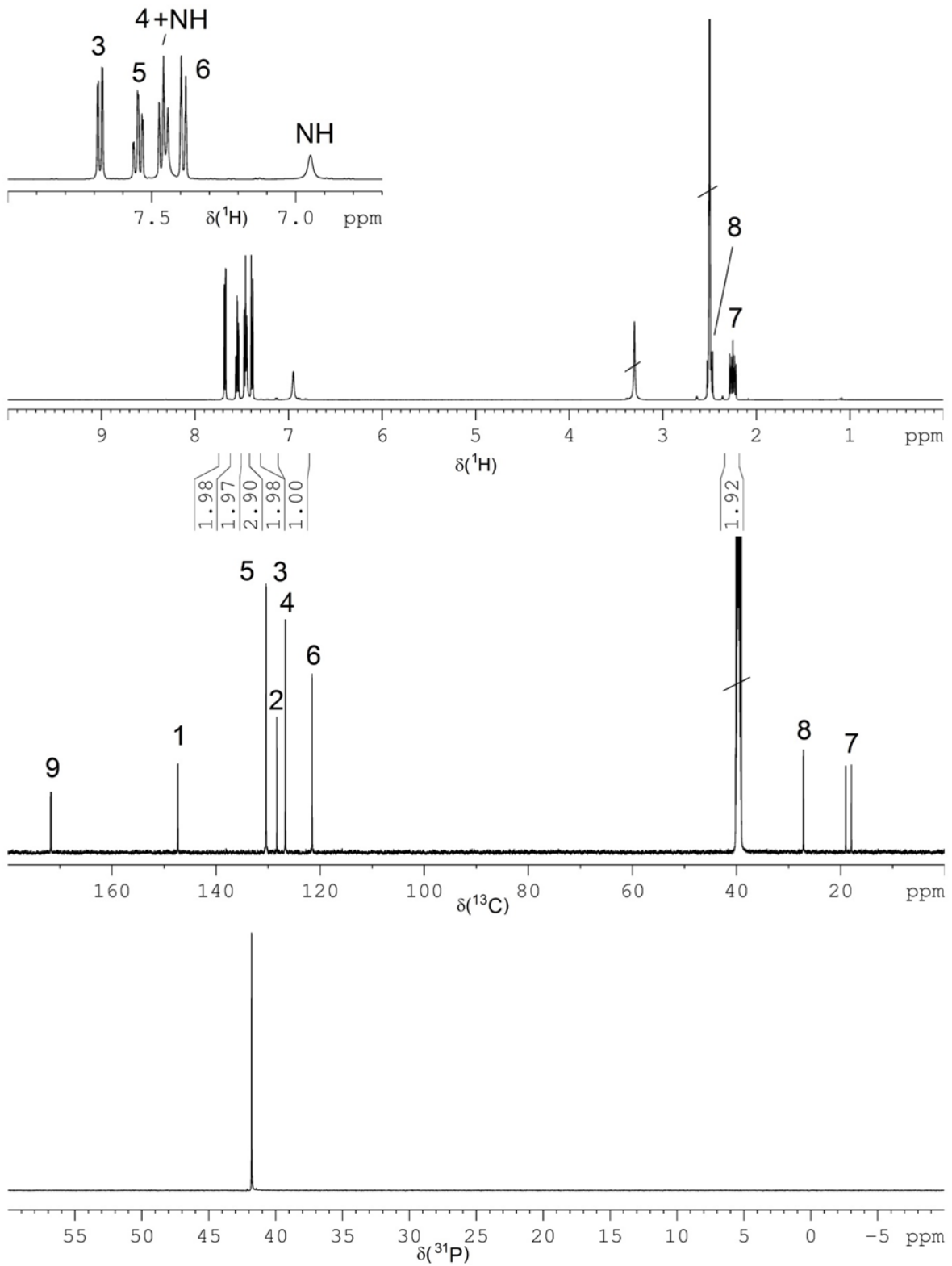
tBuA-BPPO

Abbildung A.4: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von tBuA-BPPO.

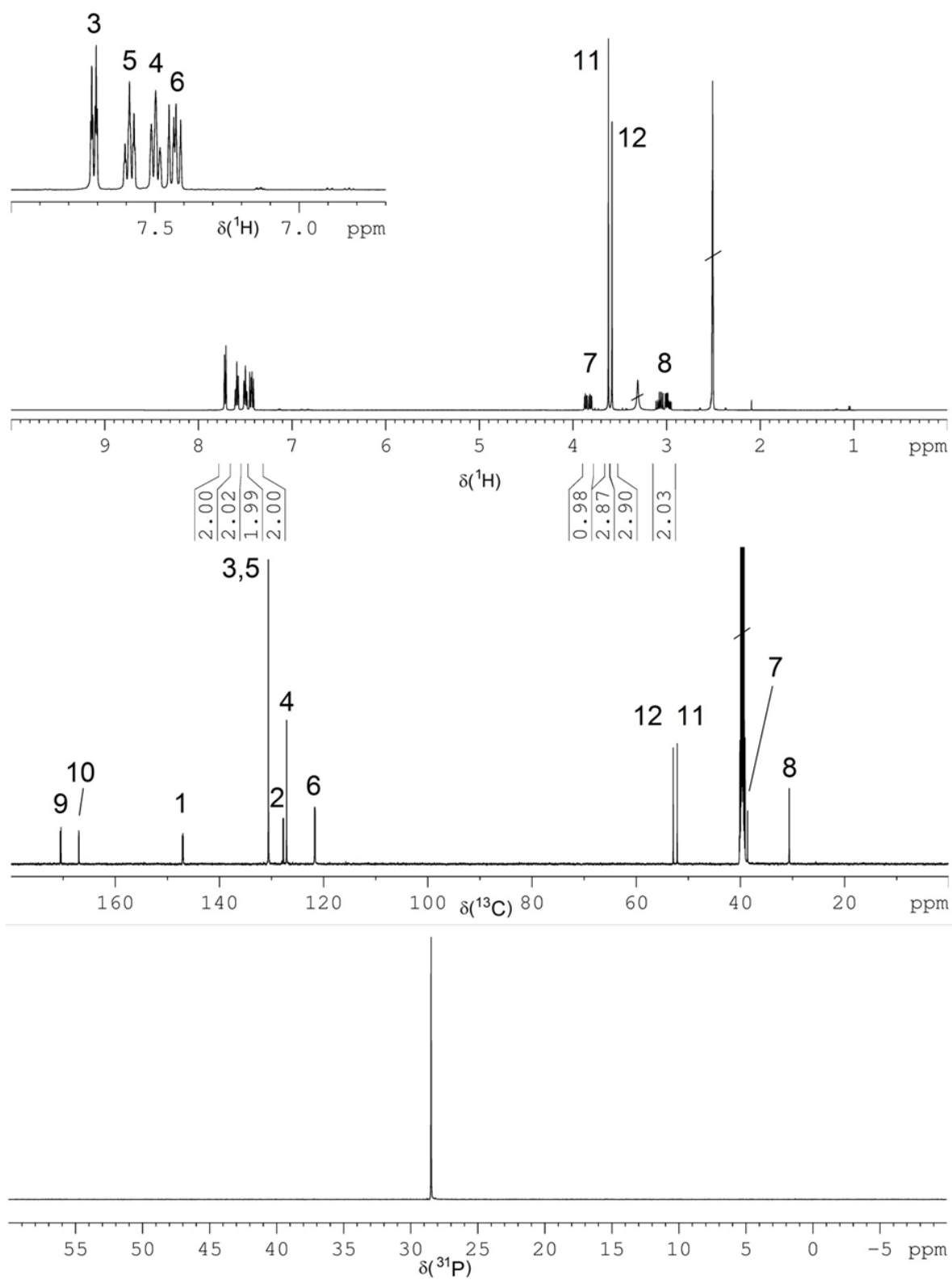
PA-BPPO

Abbildung A.5: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von PA-BPPO.

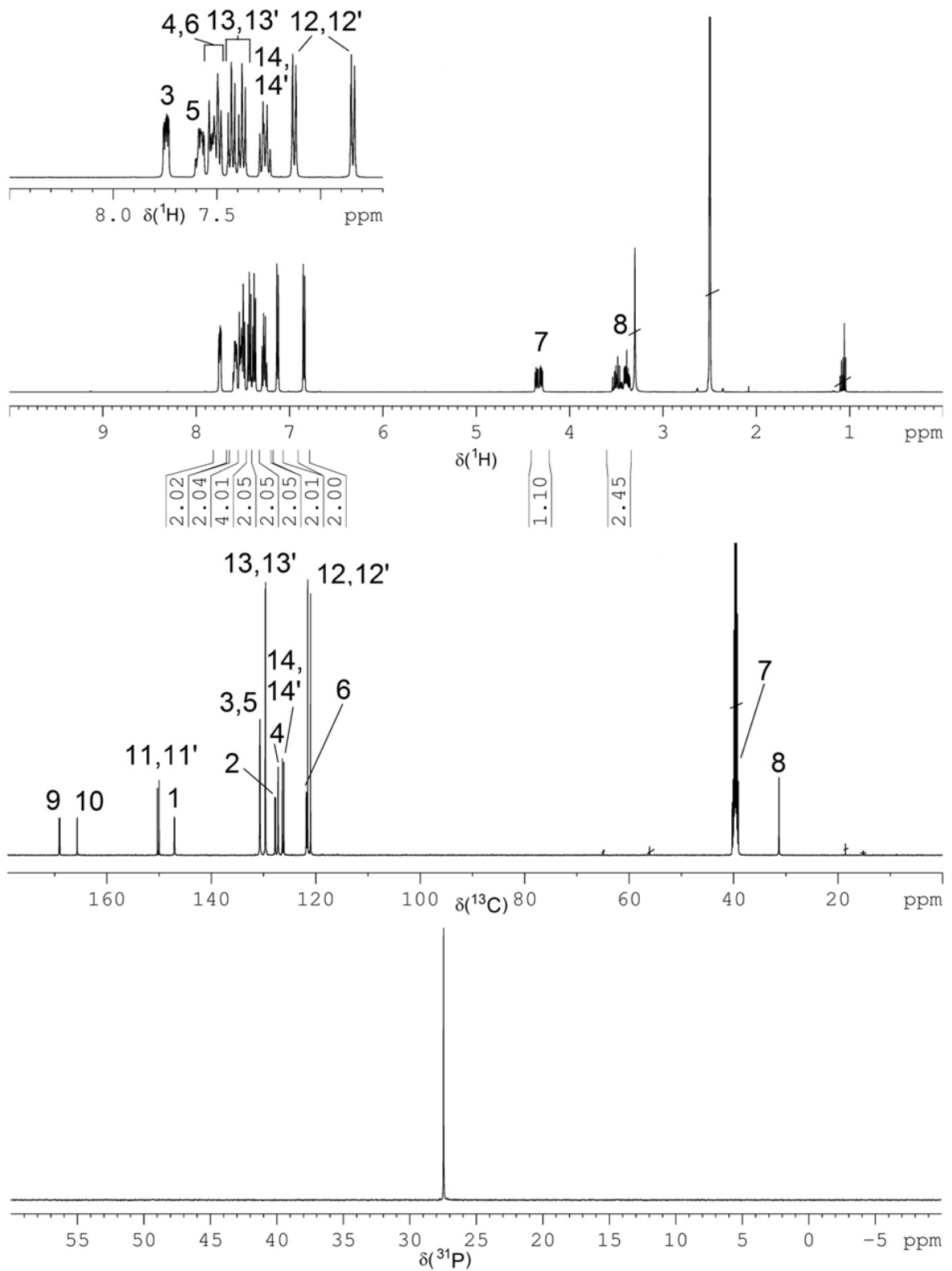
AM-BPPO

Abbildung A.6: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von AM-BPPO.

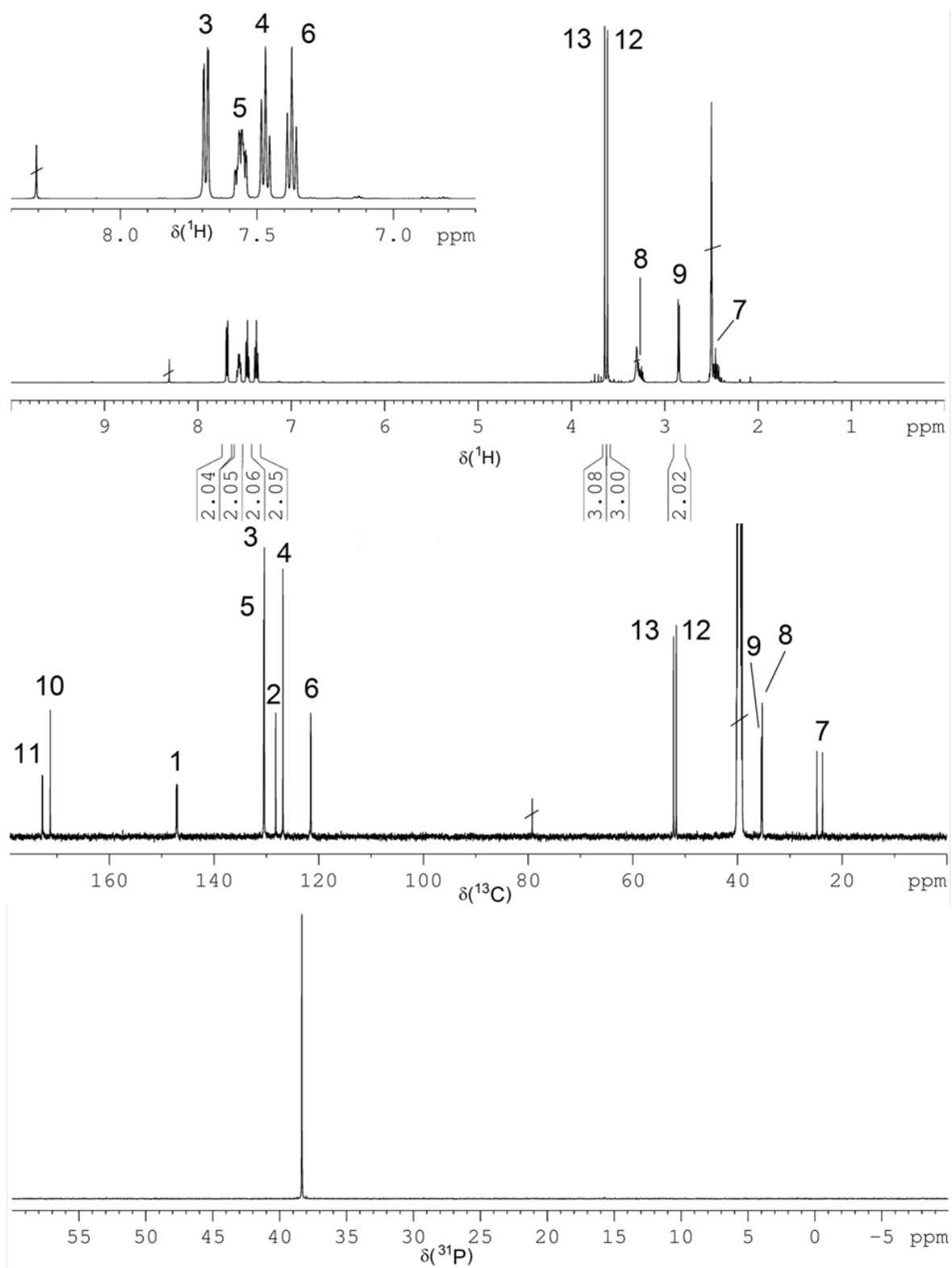
SU-BPPO

Abbildung A.7: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von SU-BPPO.

DPF-BPPO

Abbildung A.8: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von DPF-BPPO.

DMI-BPPO

Abbildung A.9: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von DMI-BPPO.

HQ-BPPO

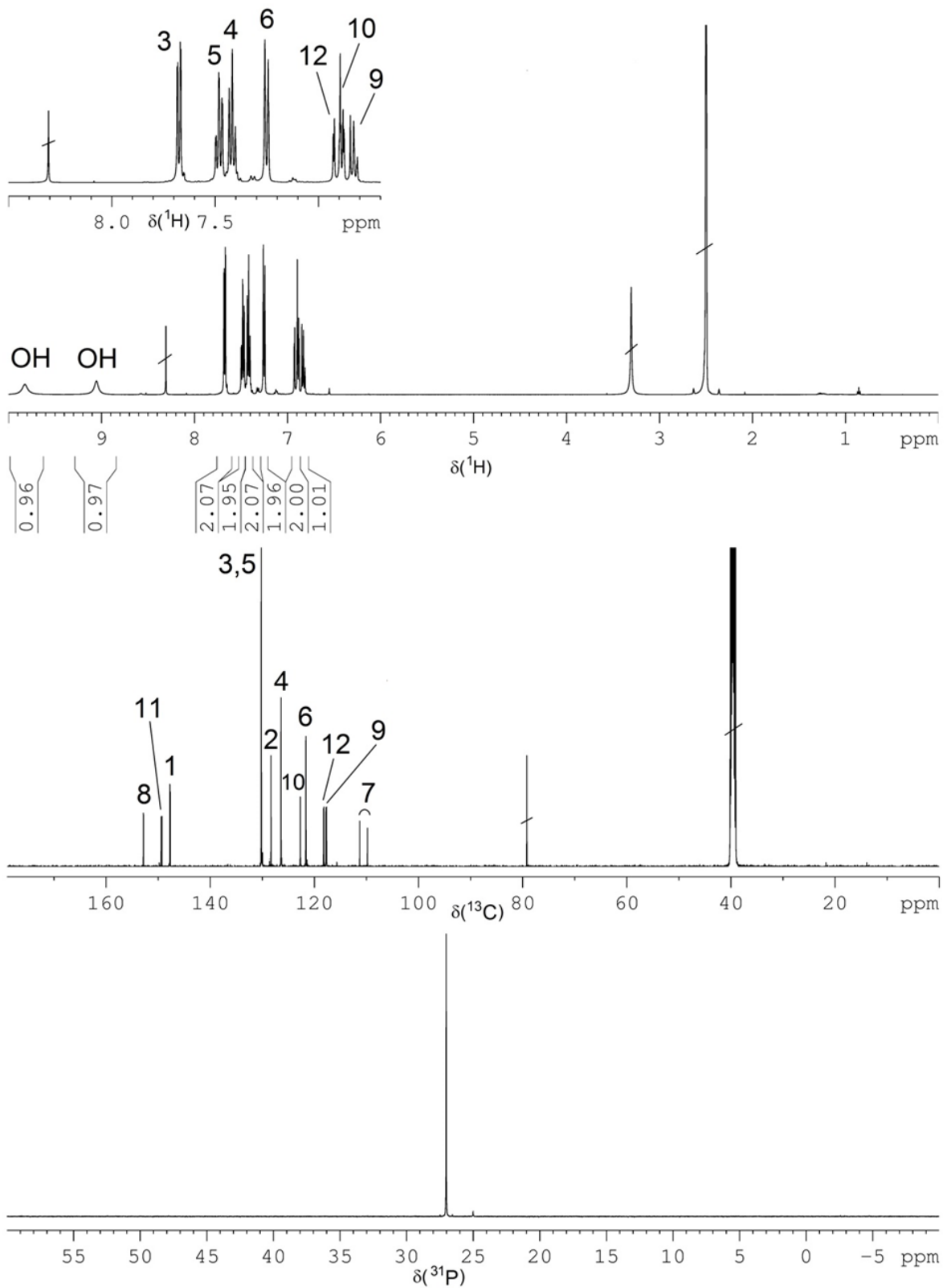
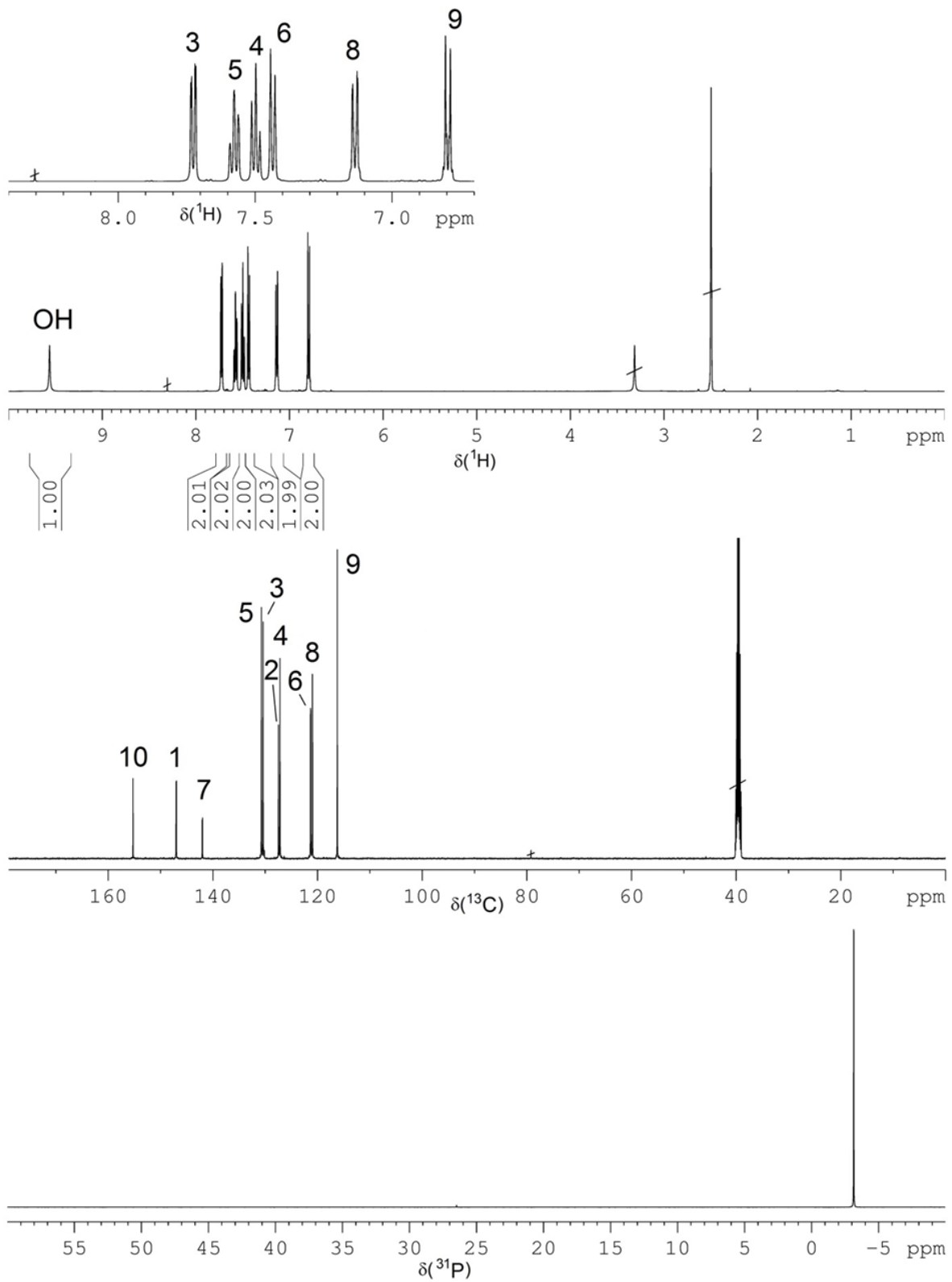


Abbildung A.10: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von HQ-BPPO.

HP-BPPO

Abbildung A.11: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von HP-BPPO.

FA-BPPO

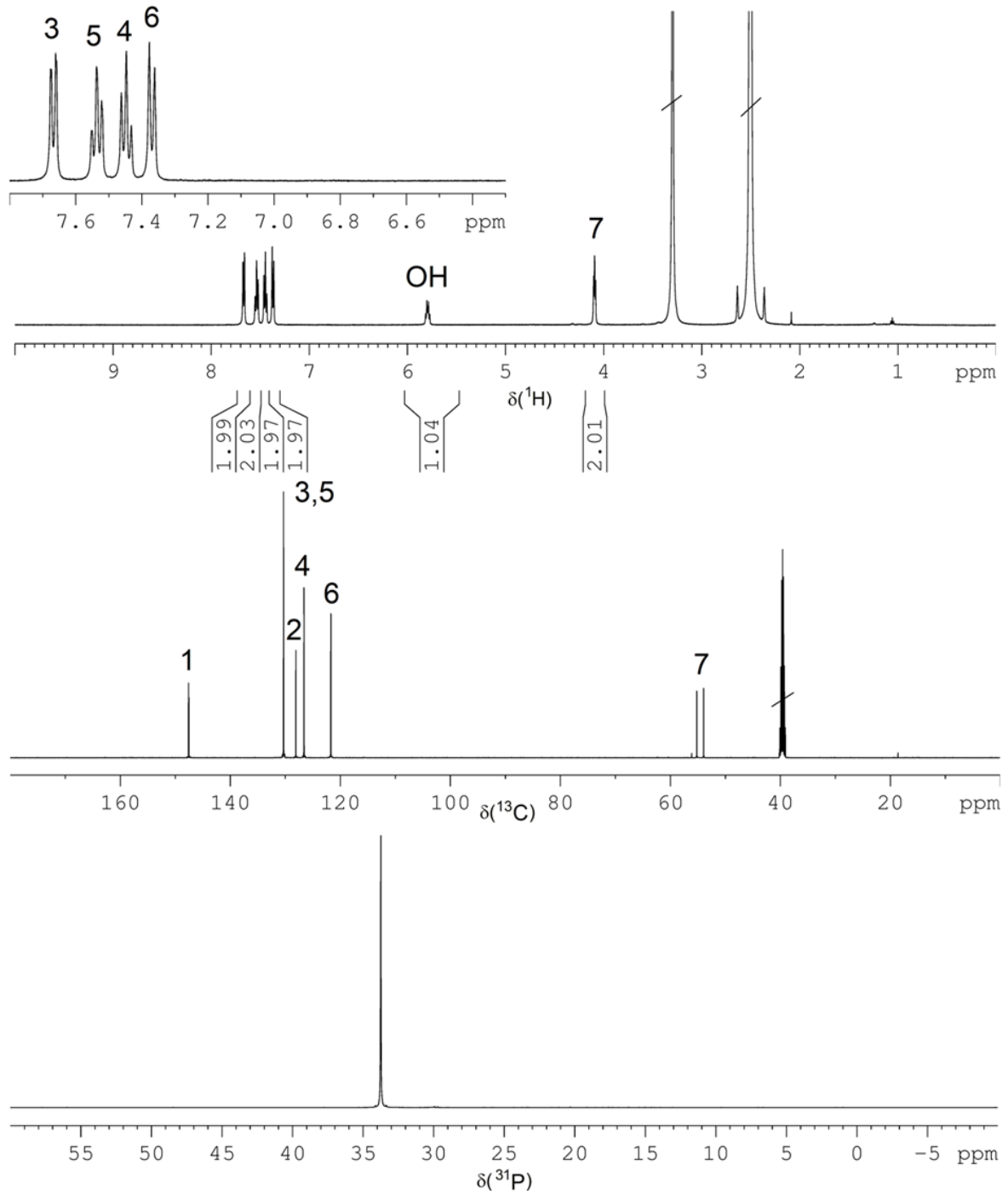
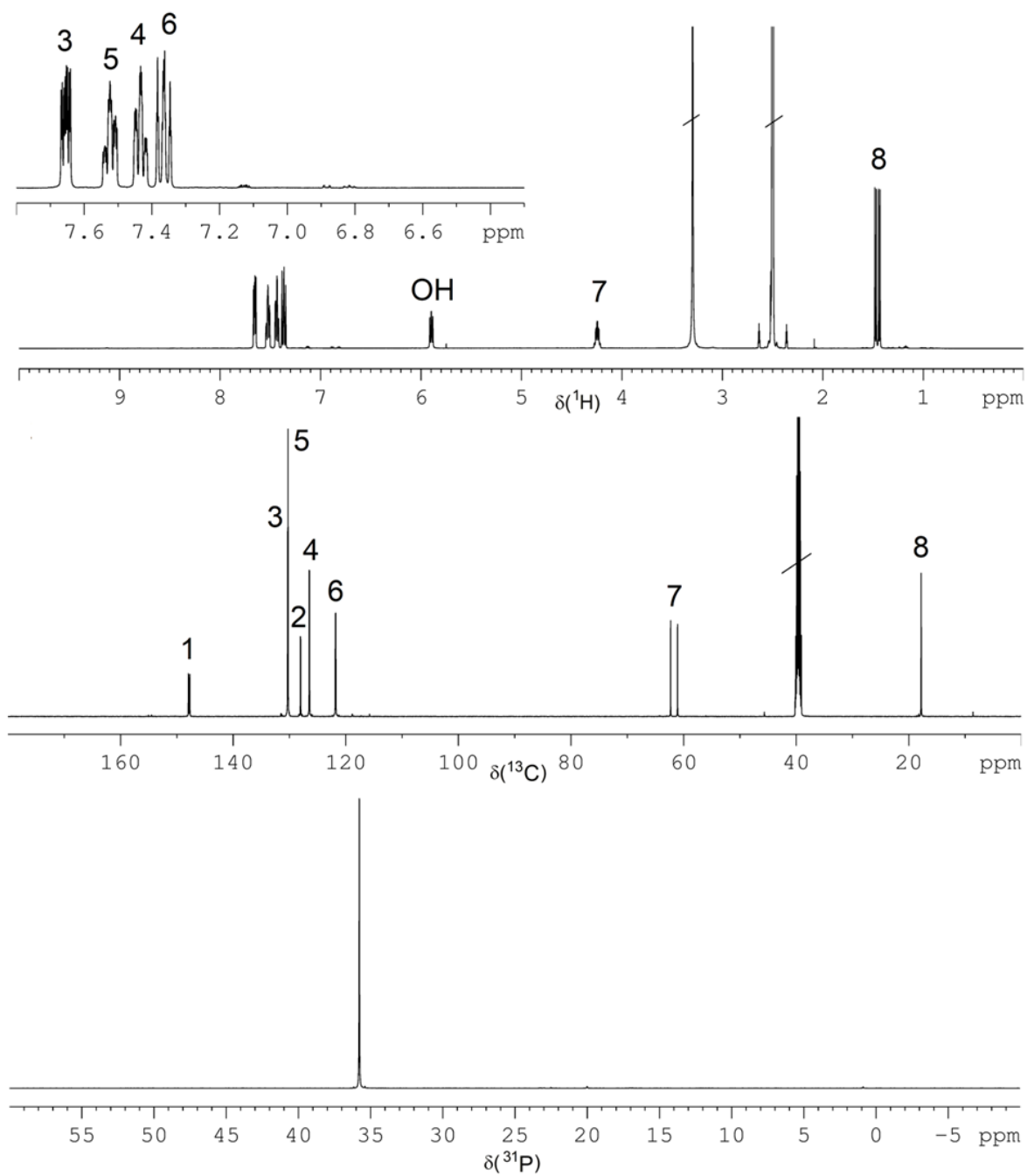


Abbildung A.12: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von FA-BPPO.

AA-BPPO

Abbildung A.13: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von AA-BPPO.

FU-BPPO

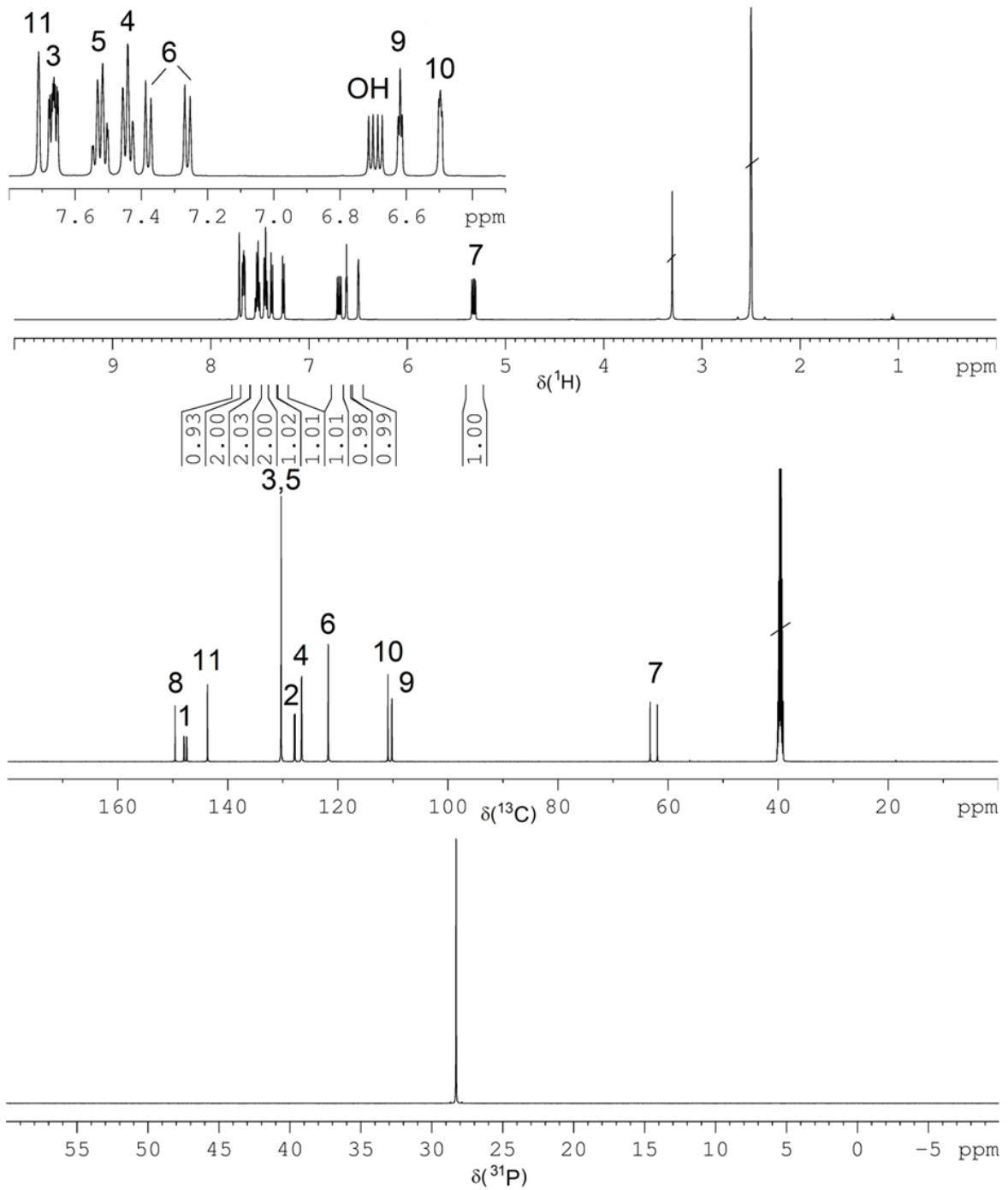
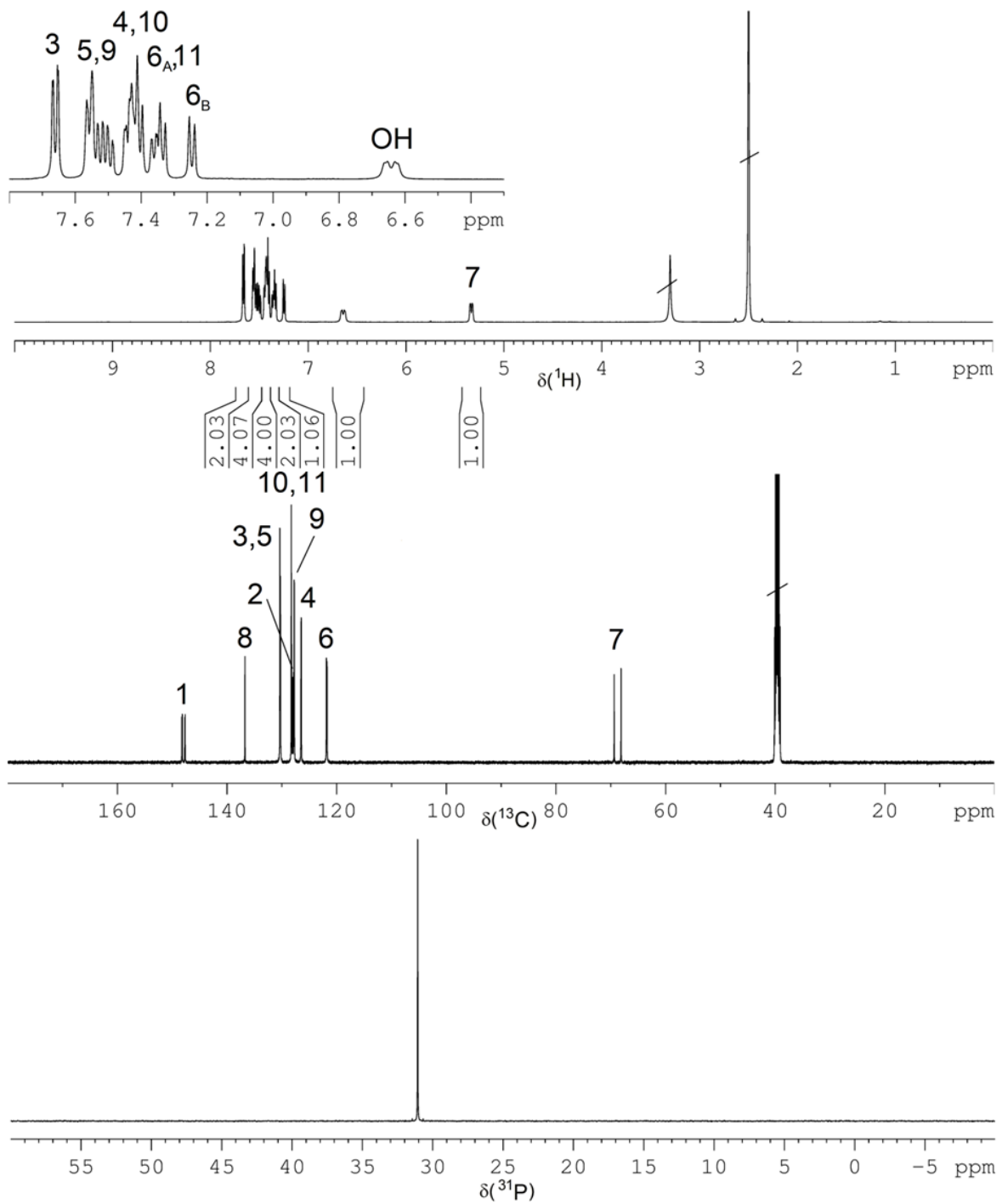
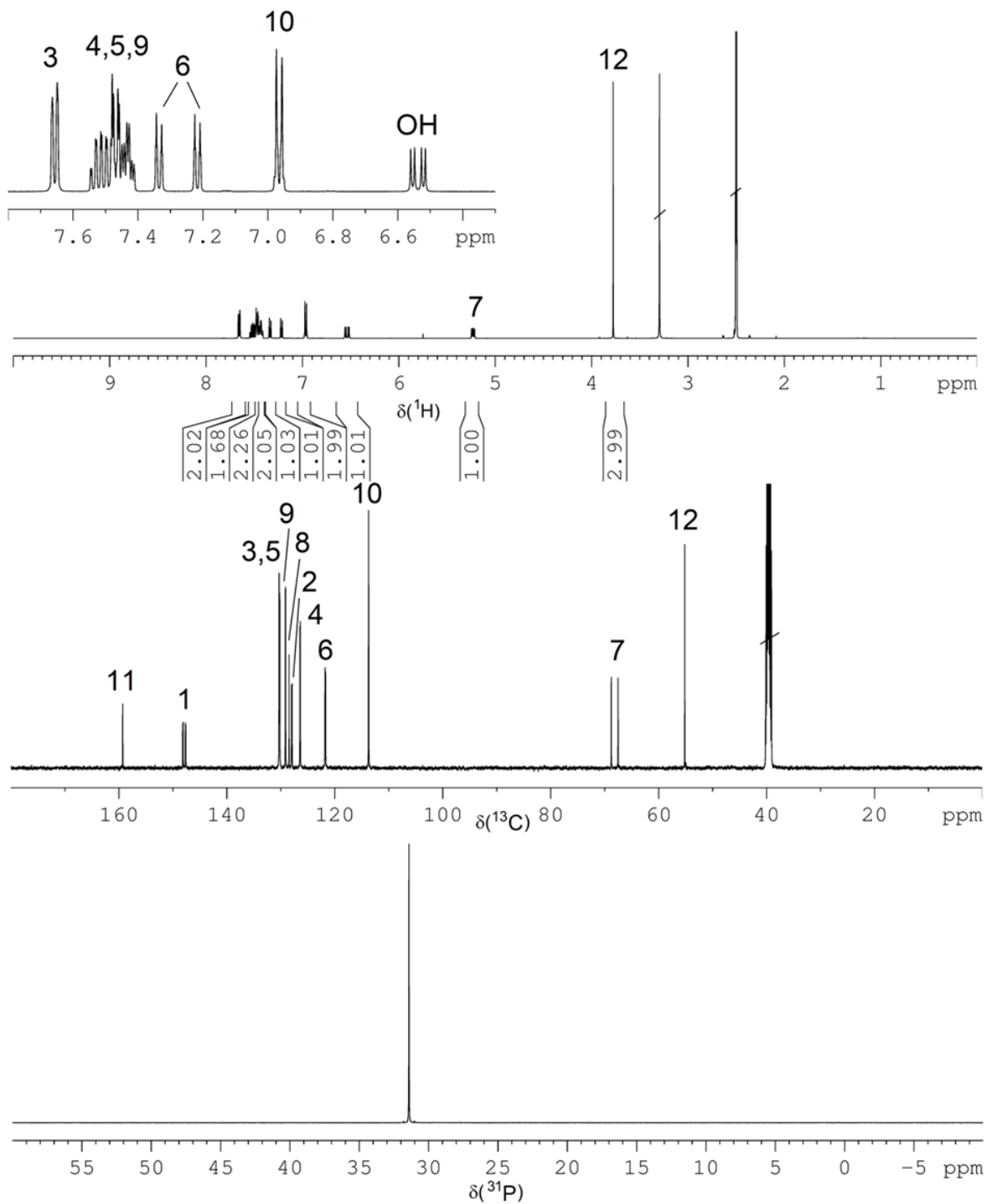


Abbildung A.14: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von FU-BPPO.

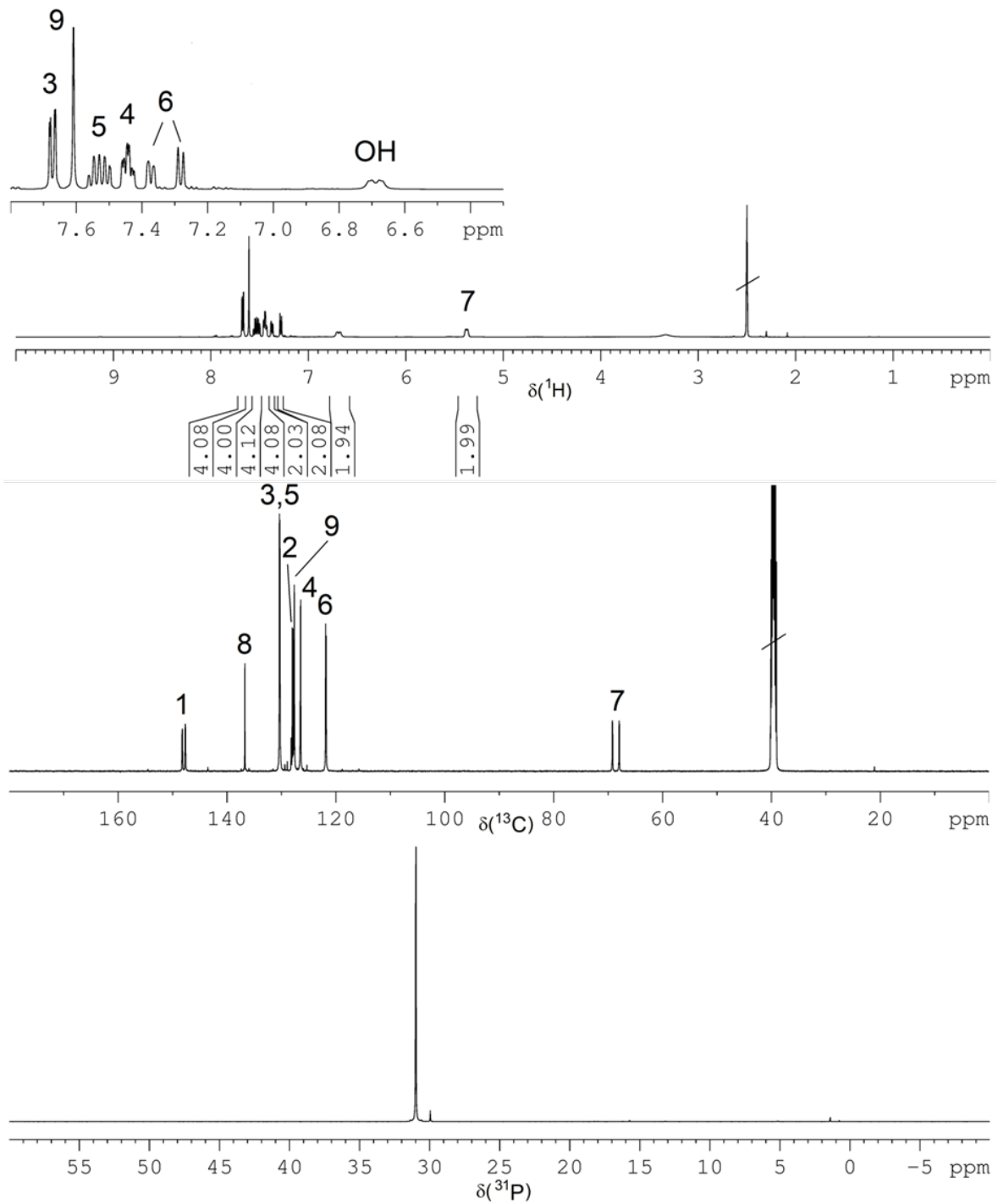
BA-BPPO

Abbildung A.15: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von BA-BPPO.

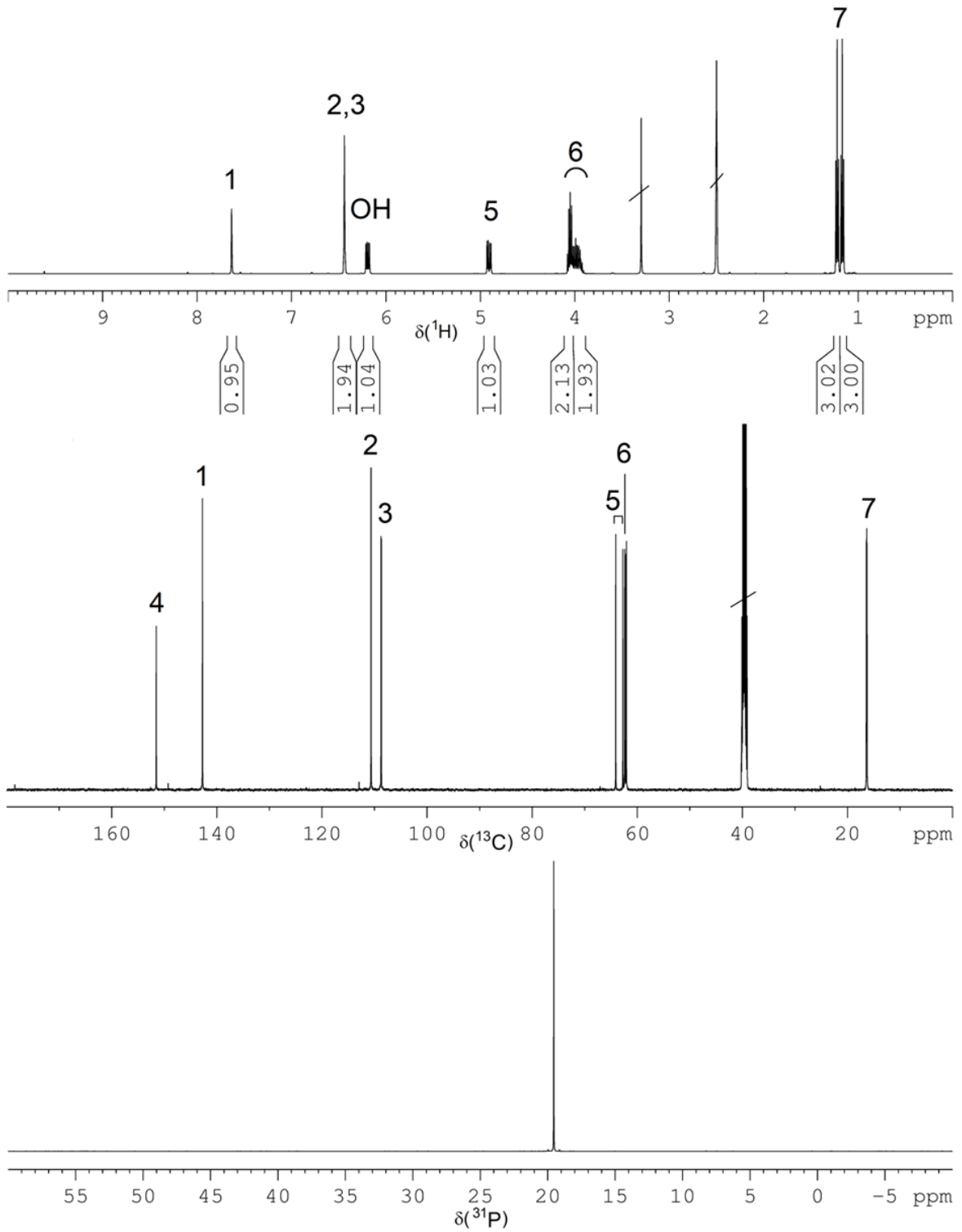
Anis-BPPO

Abbildung A.16: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von Anis-BPPO.

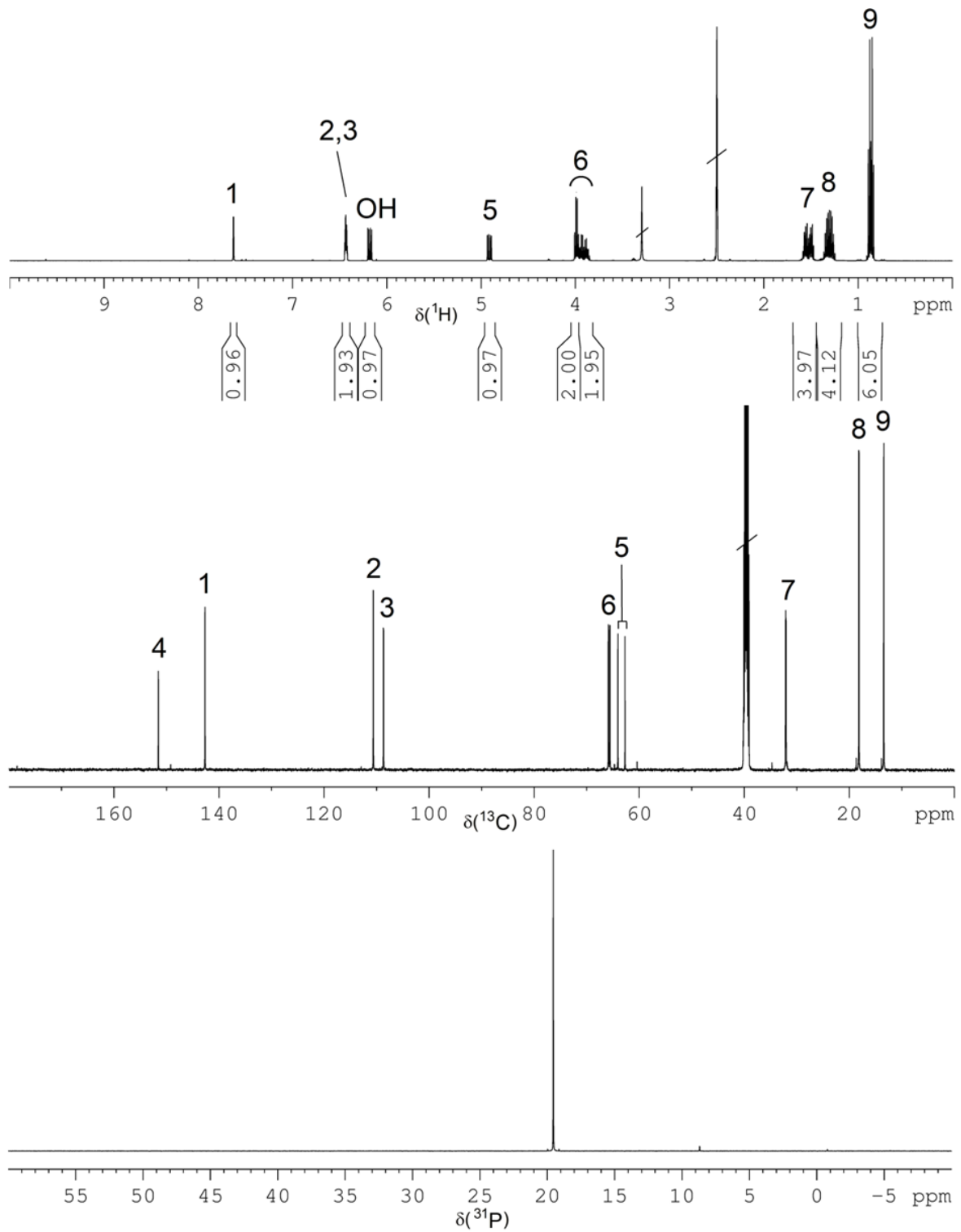
TA-BPPO

Abbildung A.17: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von TA-BPPO.

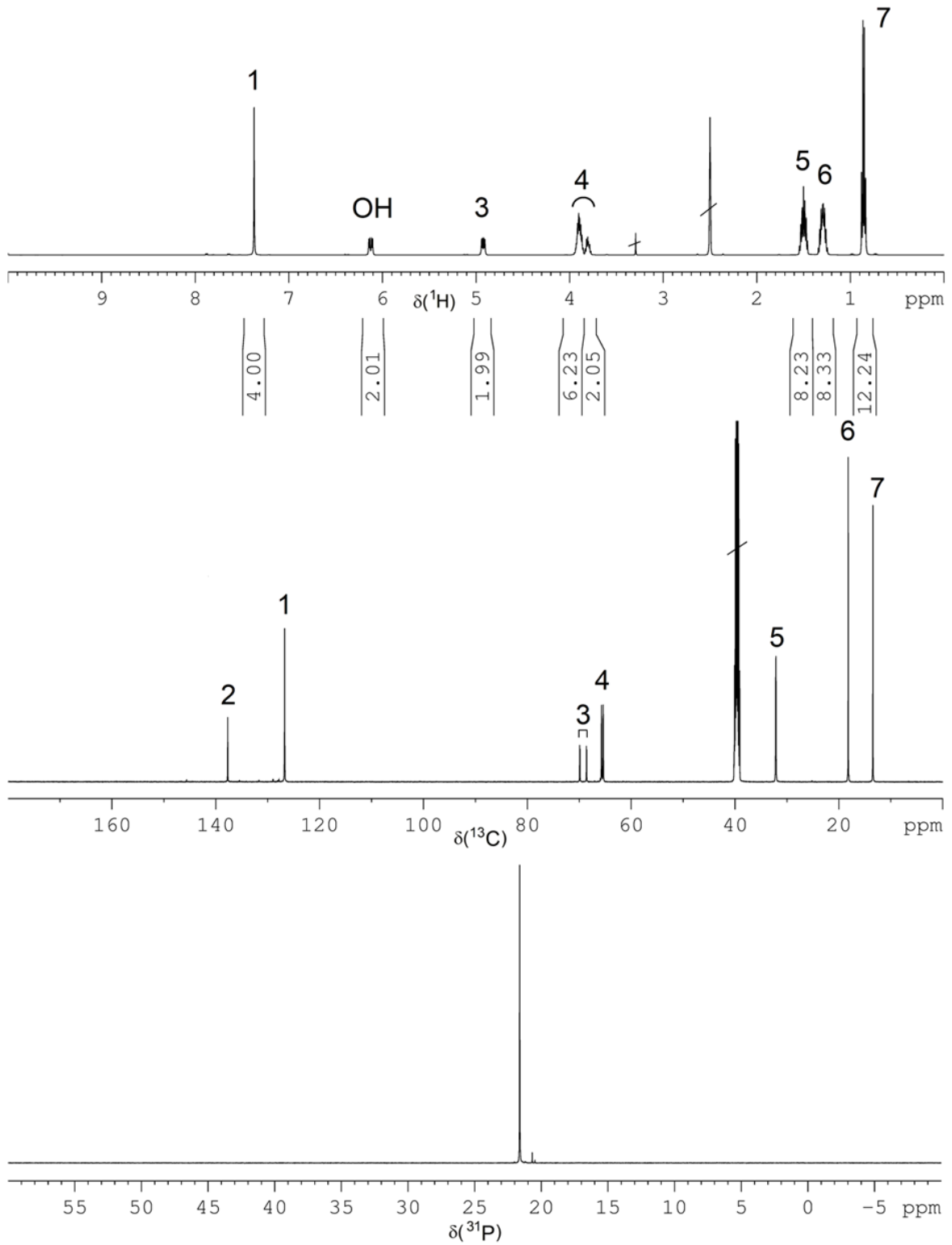
FU-EP

Abbildung A.18: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von FU-EP.

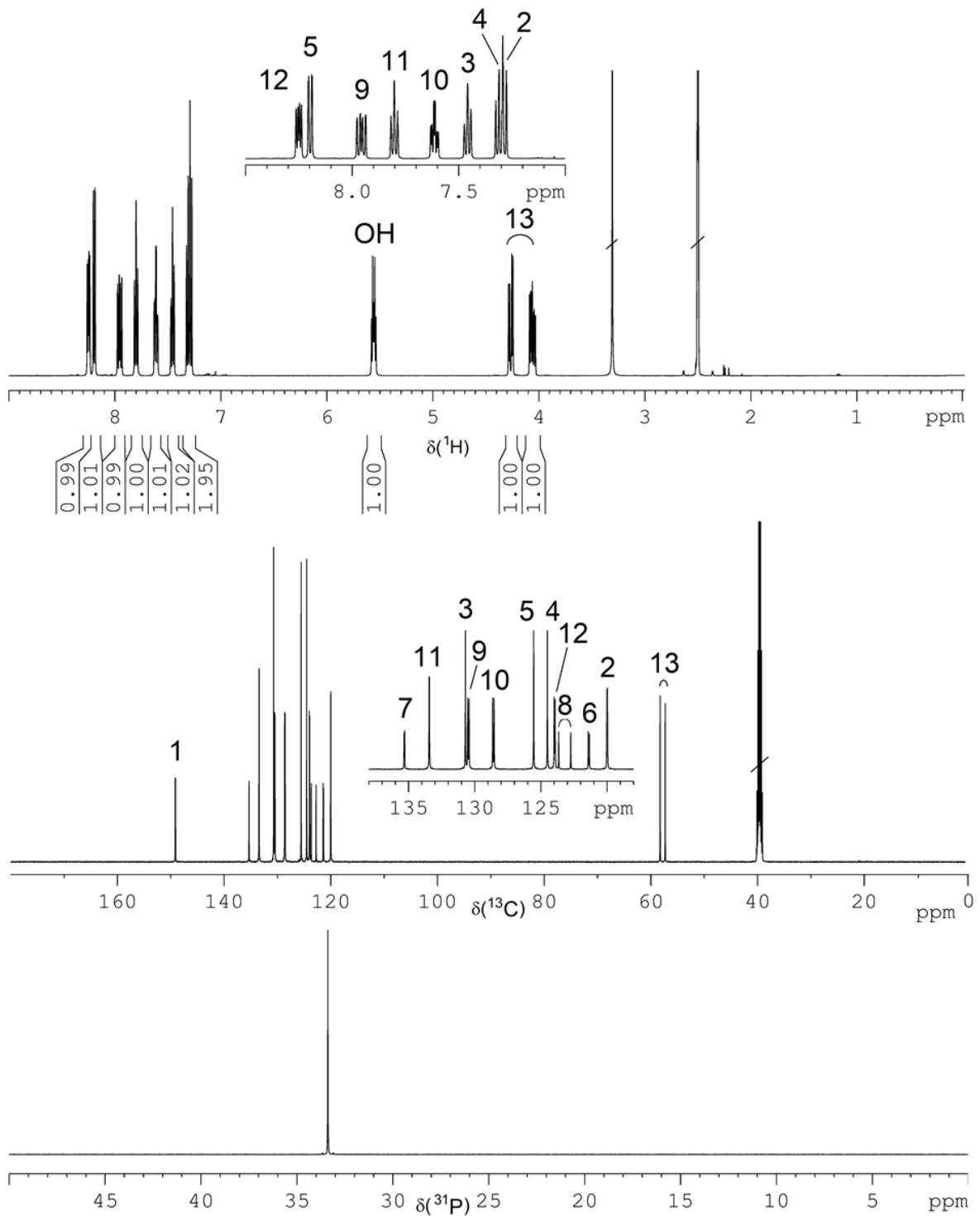
FU-BP

Abbildung A.19: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von FU-BP.

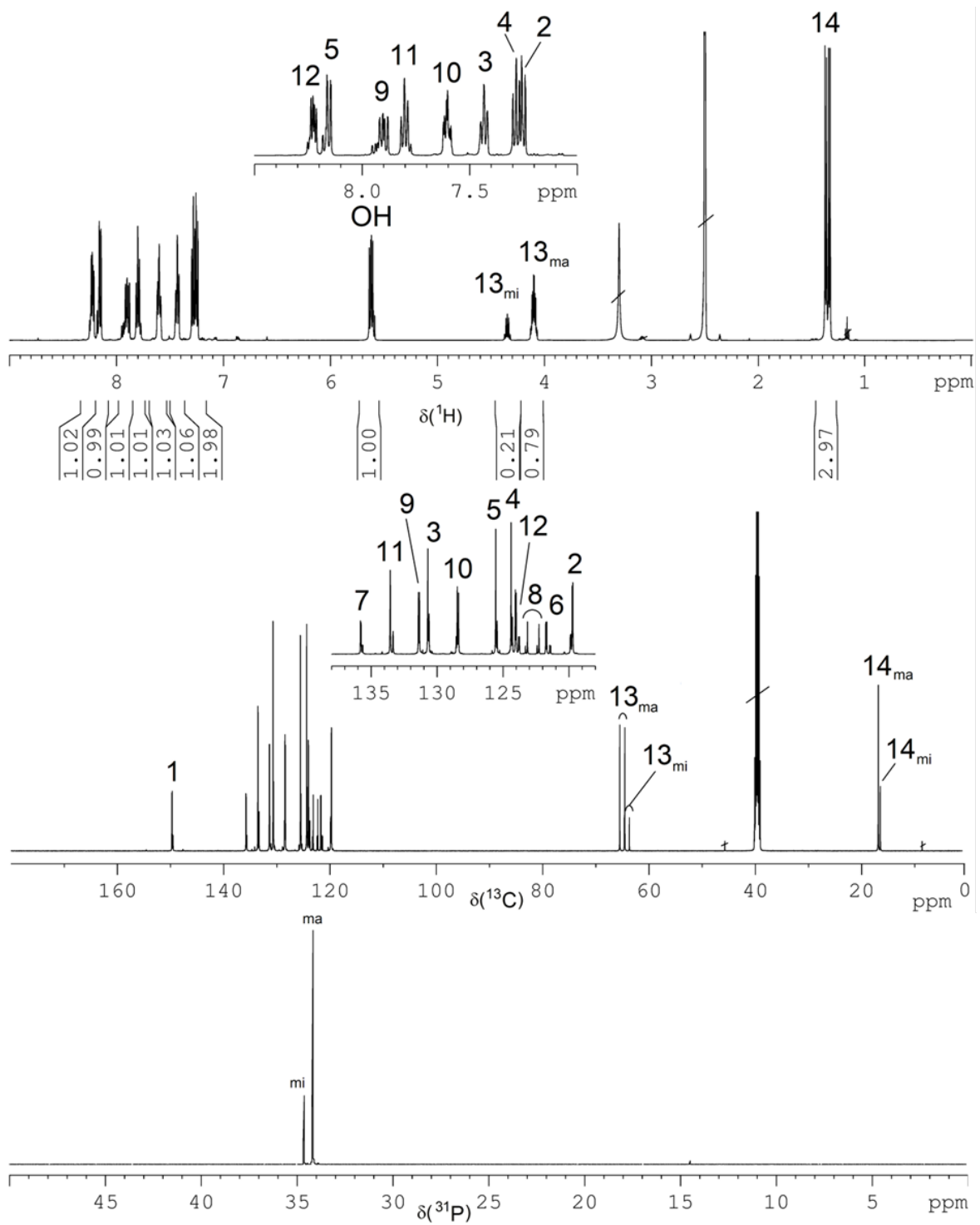
TA-BP

Abbildung A.20: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von TA-BP.

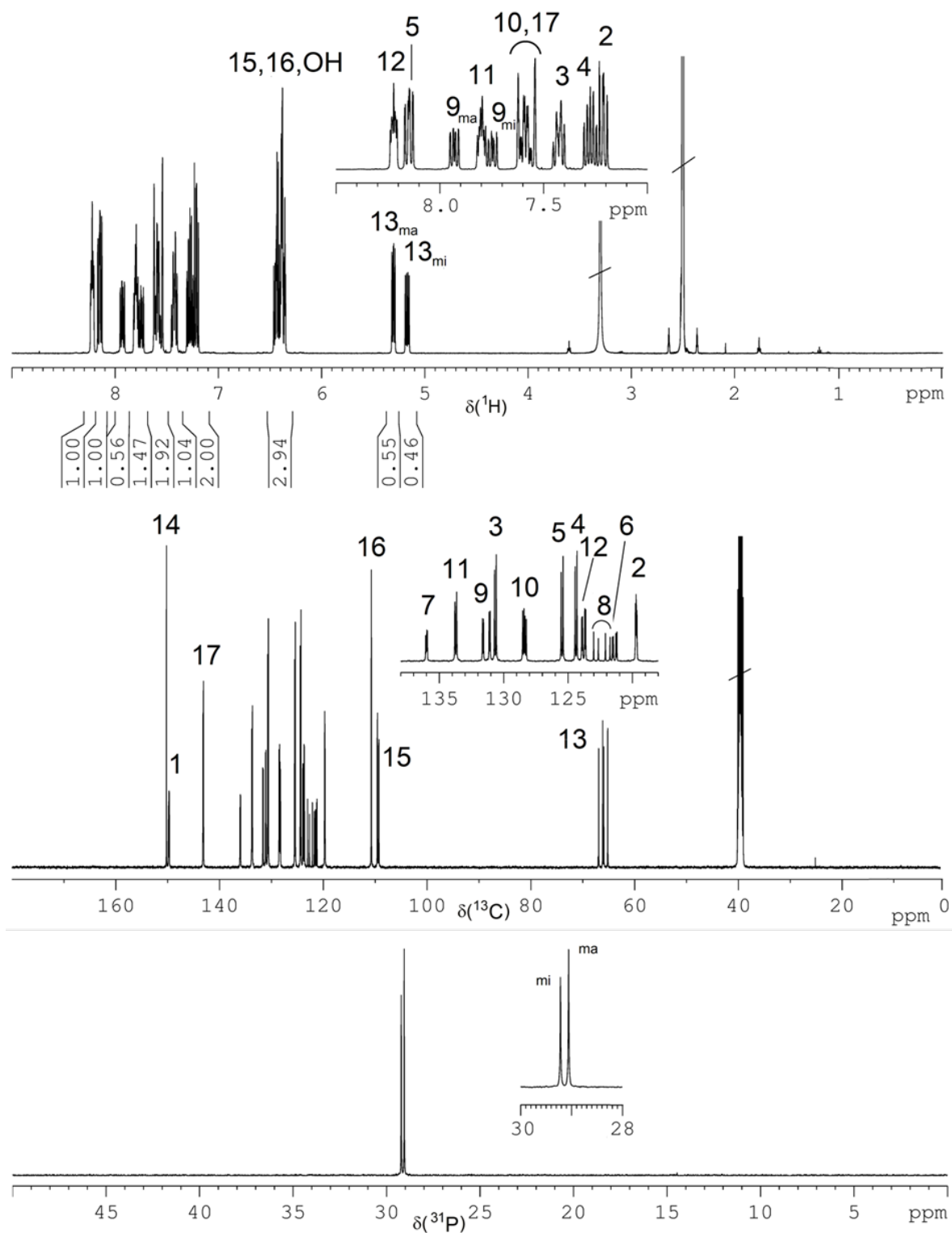
FA-DOPO

Abbildung A.21: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von FA-DOPO.

AA-DOPO

Abbildung A.22: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von AA-DOPO.

FU-DOPO

Abbildung A.23: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von FU-DOPO.

BA-DOPO

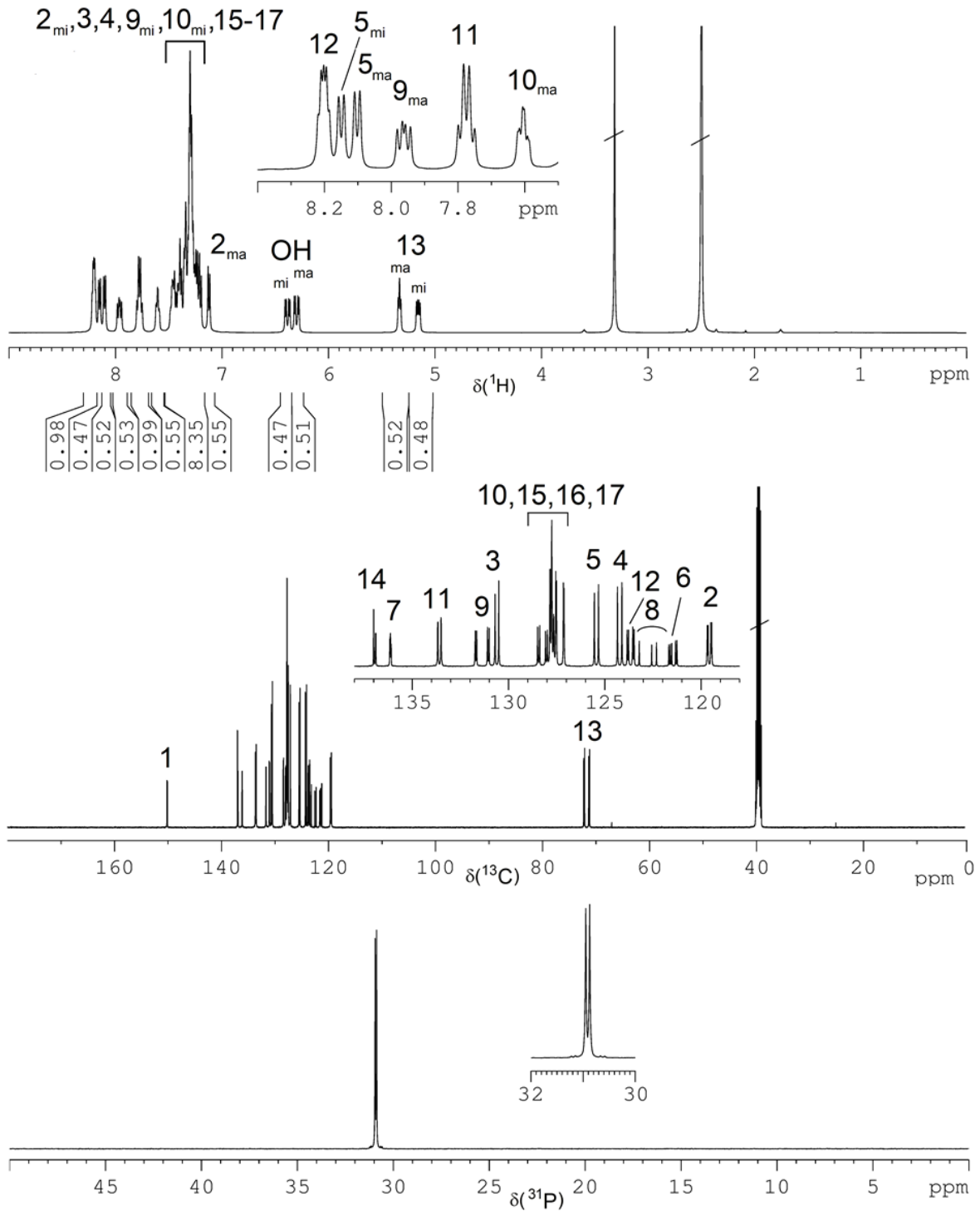
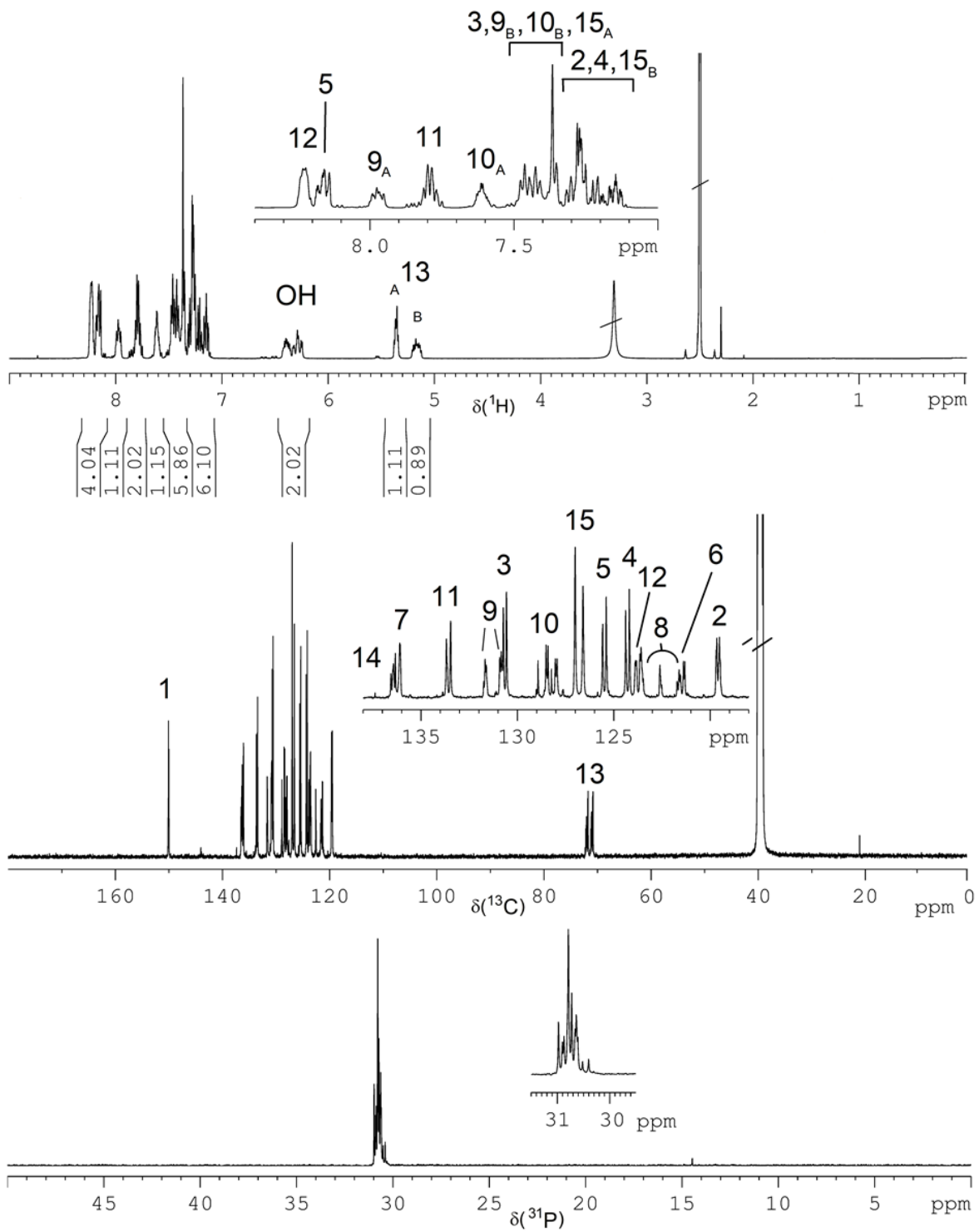
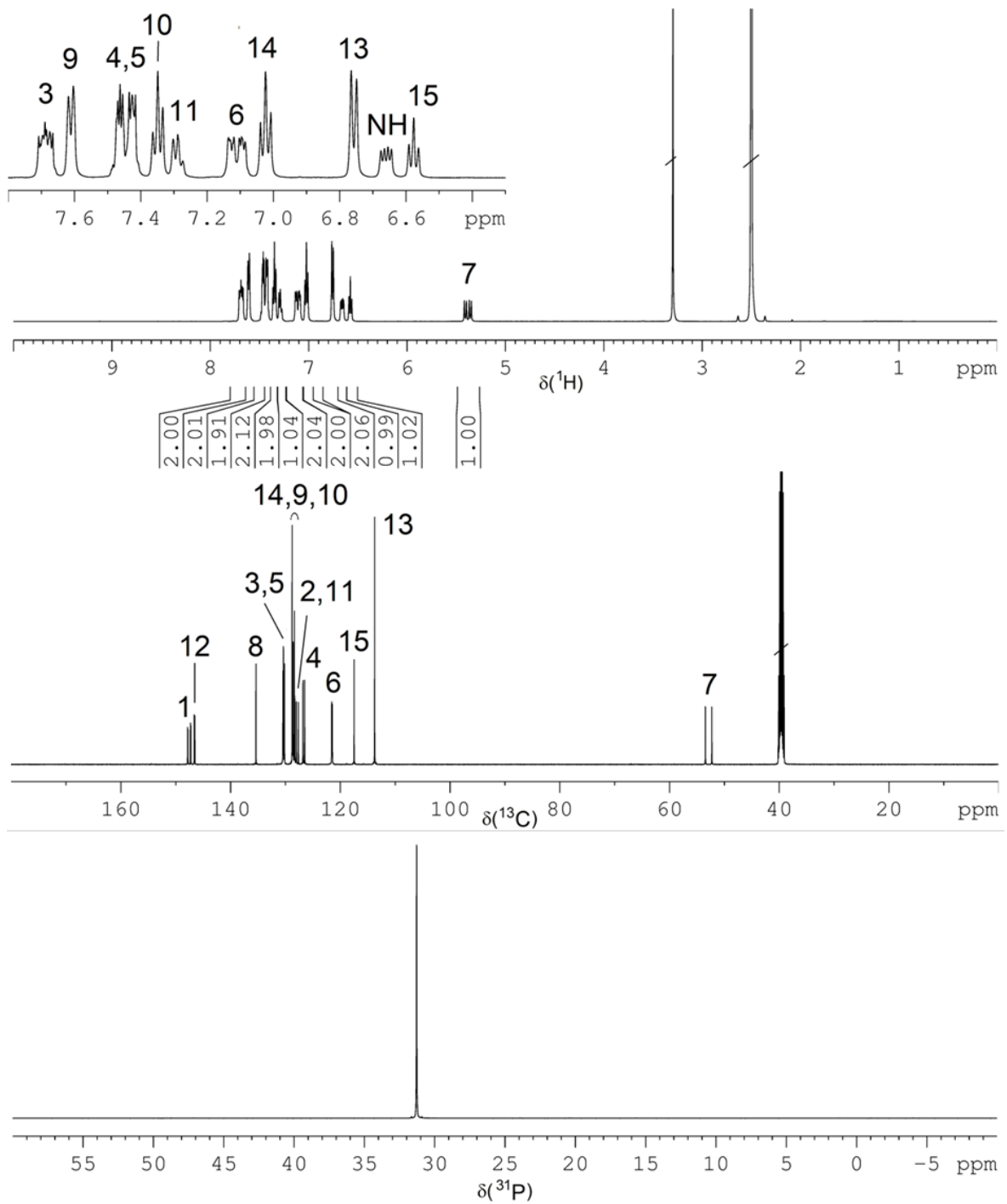


Abbildung A.24: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von BA-DOPO.

TA-DOPO

Abbildung A.25: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von TA-DOPO.

BAAN-BPPO

Abbildung A.26: ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren von BAAN-BPPO.

A.2 Verwendete Schaumformulierungen

Tabelle A.1: Formulierung der Schäume mit Phospha-Michael-Derivaten.

Schaum	TEGOSTAB B8421	Emulsogen TS100	TEP	PEG 400	Katalysator	PEP50AD	Pentan	Desmodur 44V70L	Flammschutzmittel	NCO-Index
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	
Ref-0P	4,0	2,0	-	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	-	320
TEP-0,7P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	-	320
TPP/TEP-1,0P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	19,0	320
TPP-0,7P	4,0	2,0	-	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	19,0	320
EA-BPPO-0,7P	4,0	2,0	-	16,0	2,5	53,0	15,0	158,8	19,0	320
EA-BPPO/TEP-1,0P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	20,0	320
EA-BPPO/TEP-1,3P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	30,0	320
EA-BPPO/TEP-1,4P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	35,0	320
EA-BPPO/TEP-1,5P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	37,0	320
MA-BPPO/TEP-1,0P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	19,0	320
MA-BPPO/TEP-1,2P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	26,0	320
MA-BPPO/TEP-1,4P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	33,0	320
tBuA-BPPO/TEP-1,0P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	22,0	320
PA-BPPO/TEP-1,0P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	23,0	320
AM-BPPO/TEP-1,0P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	18,0	320
AM-BPPO/TEP-1,3P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	27,0	320
AM-BPPO/TEP-1,5P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	33,0	320
SU-BPPO/TEP-1,0P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	24,0	320
DPF-BPPO/TEP-1,0P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	32,0	320
DMI-BPPO/TEP-1,0P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	25,0	320
DMI-BPPO/TEP-1,5P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	45,0	320
HP-BPPO/TEP-1,0P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	20,0	272
HQ-BPPO/TEP-1,0P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	20,0	272
HQ-BPPO/TEP-1,5P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	38,0	192
DMI-DOPO/TEP-1,5P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	42,0	320
DMI-DOPO/TEP-1,0P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	22,0	320
HQ-DOPO/TEP-1,0P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	19,0	237
HQ-DOPO/TEP-1,5P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	36,0	192

Tabelle A.2: Formulierung der Schäume mit Pudovik-Derivaten.

Schaum	TEGOSTAB B8421	Emulsogen TS100	TEP	PEG 400	Katalysator	PEP50AD	Pentan	Desmodur 44V70L	Flammenschutzmittel	NCO-Index
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	
FA-BP/TEP-1,0P	4,0	2,0	-	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	13,0	274
FA-BP-0,7P	4,0	2,0	-	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	13,0	274
FA-BPPO/TEP-1,0P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	15,2	274
FA-BPPO-0,7P	4,0	2,0	-	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	15,2	274
AA-BPPO/TEP-1,0P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	16,0	274
BA-BPPO/TEP-1,0P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	20,0	273
BA-BPPO-0,7P	4,0	2,0	-	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	20,0	273
FU-BPPO/TEP-1,0P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	19,5	273
FU-BPPO-0,7P	4,0	2,0	-	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	19,5	273
TA-BPPO/TEP-1,0P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	17,5	274
TA-BPPO-0,7P	4,0	2,0	-	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	17,5	274
FA-DOPO/TEP-1,0P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	14,2	275
FA-BPPO-0,7P	4,0	2,0	-	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	15,2	275
AA-DOPO/TEP-1,0P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	15,0	275
FU-DOPO/TEP-1,0P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	18,5	273
FU-DOPO-0,7P	4,0	2,0	-	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	18,5	273
BA-DOPO/TEP-1,0P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	19,0	273
BA-DOPO-0,7P	4,0	2,0	-	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	19,0	273
TA-DOPO/TEP-1,0P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	16,5	273
TA-DOPO-0,7P	4,0	2,0	-	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	16,5	273
FU-EP/TEP-1,0P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	13,5	275
FU-EP-0,7P	4,0	2,0	-	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	13,5	275
FU-BP/TEP-1,0P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	17,0	274
FU-BP-0,7P	4,0	2,0	-	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	17,0	274
TA-BP/TEP-1,0P	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	15,0	275
TA-BP-0,7P	4,0	2,0	-	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	15,0	275

Tabelle A.3: Formulierung der Schäume mit Treibmittel-Variation (NCO-Index = 320).

Schaum	TEGOSTAB B8421	Emulsogen TS100	TEP	PEG 400	Katalysator	PEP50AD	Pentan	Pentangehalt	Desmodur 44V70L	Flammenschutzmittel
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[wt%]	[g]	[g]
PIR-2,9TM	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	7,5	2,9	151,8	20,0
PIR-3,8TM	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	10,0	3,8	151,8	20,0
PIR-5,6TM	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	5,6	151,8	20,0
PIR-7,3TM	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	20,0	7,3	151,8	20,0
PIR-9,0TM	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	25,0	9,0	151,8	20,0

Tabelle A.4: Formulierung der Schäume mit NCO-Variation.

Schaum	TEGOSTAB B8421	Emulsogen TS100	TEP	PEG 400	Katalysator	PEP50AD	Pentan	Desmodur 44V70L	NCO-Index	Flammenschutzmittel
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]		[g]
PIR-320NCO	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	151,8	320	19,0
PIR-190NCO	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	90,0	190	20,0
PIR-253NCO	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	120,0	253	20,0
PIR-374NCO	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	177,5	374	20,0
PIR-401NCO	4,0	2,0	5,0	16,0	2,5	53,0	15,0	190,0	401	20,0

Tabelle A.5: Formulierung der Schäume mit Katalysator-Variation (NCO-Index = 320).

Schaum	TEGOSTAB B8421	Emulsogen TS100	TEP	PEG 400	Diethylenglycol	KAc	Katalysatorgehalt	PEP50AD	Pentan	Desmodur 44V70L	Flammenschutzmittel
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[wt%]	[g]	[g]	[g]	[g]
PIR-0,03%KAc	4,0	2,0	5,0	16,0	1,9	0,08	0,03	53,0	15,0	151,8	20,0
PIR-0,08%KAc	4,0	2,0	5,0	16,0	1,9	0,30	0,11	53,0	15,0	151,8	20,0
PIR-0,12%KAc	4,0	2,0	5,0	16,0	1,9	0,35	0,13	53,0	15,0	151,8	20,0
PIR-0,14%KAc	4,0	2,0	5,0	16,0	1,9	0,40	0,15	53,0	15,0	151,8	20,0
PIR-0,19%KAc	4,0	2,0	5,0	16,0	1,9	0,54	0,20	53,0	15,0	151,8	20,0
PIR-0,23%KAc	4,0	2,0	5,0	16,0	1,9	0,67	0,25	53,0	15,0	151,8	20,0
PIR-0,35%KAc	4,0	2,0	5,0	16,0	1,9	0,94	0,35	53,0	15,0	151,8	20,0

A.3 Vollständige Schaumeigenschaften

Tabelle A.6: Daten zu den Schäumen mit Treibmittelvariation.

Schaum	Dichte	Offenporigkeit	Porengröße	VFS
	[kg/m ³]	[vol%]	[mm]	[cm]
PIR-2,9TM	70	4	0,12	<10
PIR-3,8TM	44	18	0,20	11
PIR-5,6TM	39	5	0,15	14
PIR-7,3TM	32	16	0,43	16
PIR-9,0TM	17	25	1,04	17

Tabelle A.7: Daten zu den Schäumen mit NCO-Variation.

Schaum	Dichte	WA _v	Porengröße	F _{max}	VFS
	[kg/m ³]	[vol%]	[mm]	[kPa]	[cm]
PIR-190NCO	32	2	0,31	161	15
PIR-253NCO	35	5	0,29	198	13
PIR-320NCO	39	6	0,15	263	14
PIR-374NCO	42	11	0,13	310	13
PIR-401NCO	48	15	0,11	315	15

Tabelle A.8: Daten zu den Schäumen mit Katalysator-Variation.

Schaum	Startzeit	Abbindezeit	Steigzeit	Dichte	Porengröße	WA _v	TGA T _{max}	TGA-Rückstand	F _{max}
	[s]	[s]	[s]	[kg/m ³]	[mm]	[vol%]	°C]	[wt%]	[kPa]
PIR-0,03%KAc	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PIR-0,08%KAc	68	360	400	40	0,14	33	333	23,9	315
PIR-0,12%KAc	40	90	120	40	0,17	27	327	24,0	296
PIR-0,14%KAc	29	80	100	39	0,18	18	331	23,8	323
PIR-0,19%KAc	12	37	60	39	0,21	10	327	23,8	334
PIR-0,23%KAc	15	20	38	38	0,27	7	328	23,2	373
PIR-0,35%KAc	<5	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle A.9: Daten der Brandtests zu den Schäumen mit Katalysator-Variation.

Schaum	VFS	PHRR	THR	MARHE	Rückstand	THR/TML	TSR
	[cm]	[kW/m]	[MJ/m ²]	[kW/m ²]	[wt%]	[MJ/m ² *g]	[m ² /m ²]
PIR-0,11%KAc	16	187	21,0	176	11	2,1	5,8
PIR-0,13%KAc	15	176	18,4	164	15	2,1	4,3
PIR-0,14%KAc	14	166	15,7	160	16	1,8	4,2
PIR-0,19%KAc	12	160	14,2	151	24	1,8	3,3
PIR-0,23%KAc	10	149	14,5	141	24	1,9	3,0

A.4 Detaillierte Ergebnisse der Pyr-GC/MS-Untersuchungen

Tabelle A.10: In der Pyr- GC/MS gefundene Abbauprodukte (Phospha-Michael-Derivate).

Schaum	Temperatur [°C]	Diethylenglycol	2-(2-chloroethoxy)ethan-1-ol	Benzaldehyd	Anilin	Dimethyl itaconat	Dodecanylchlorid	TEP	Phthalsäure Anhydrid	Aminotoluol	Phthalsäure	Benzylamin	MDI	Dibutylterephthalat	TPP
Ref-0P	327	+								+		+			
	468	+			+						+				
TEP-0,3P	190							+							
	319	+								+					
	405	+								+					
	465				+				+		+				
TPP/TEP-1,0P	215			+				+							
	324	+								+				+	+
	465	+			+					+					
EA-BPPO/TEP-1,0P	130							+							
	245							+							
	465	+							+			+			
DMI-BPPO/TEP-1,0P	167					+		+							
	284	+					+		+						
	330	+							+						
	405	+								+					
	470				+				+		+				
DMI-DOPO/TEP-1,0P	174							+					+		
	250	+	+			+			+						
	425		+						+						

Tabelle A.11: In der Pyr- GC/MS gefundene Abbauprodukte (Pudovik-Derivaten).

Schaum	T [°C]	Dibutoxymethan	Triethylphosphat	Butanol	Diethylenglycol	Dibutylphosphit	Dioxane	Ethylenglycolvinylether	Phthalsäure / Anhydrid	MDI	Triethylenglycol	2,2-Biphenyl	Anilin / Anilin-Derivate	Glycol	Furfural
FA-BP/TEP-1,0P	179	+	+												
	324			+	+	+			+						
	465				+		+	+	+		+				
FA-BPPO/TEP-1,0P	295		+						+						
	381				+		+		+	+	+	+			
	527						+						+		
FU-BPPO/TEP-1,0P	183														+
	321	+	+				+		+						+
	405						+		+		+		+		+
	522				+		+						+		
FU-DOPO/TEP-1,0P	191		+												
	318		+										+		
	423				+			+			+			+	
TA-BPPO/TEP-1,0P	232														
	323		+		+				+			+			
	403				+		+					+			
	518				+				+			+	+		
TA-DOPO/TEP-1,0P	232		+												+
	323			+											
	427			+					+		+				+

A.5 Detaillierte Ergebnisse der Cone-Kalorimeter-Untersuchungen

Tabelle A.12: Cone-Kalorimeter-Ergebnisse der Schäume mit Phospha-Michael-Additiven.

Schaum	TTI	PHHR	TPHHR	THR	MARHE	Rückstand	THR/TML	TSR	CO Ausbeute
	[s]	[kW/m ²]	[s]	[MJ/m ²]	[kW/m ²]	[wt%]	[MJ/m ² *g]	[m ² /m ²]	kg/kg
Ref-0P	2 ± 1	233 ± 5	11 ± 2	24 ± 1	172 ± 2	22,3 ± 0,1	2,0 ± 0,1	551 ± 5	0,04 ± 0,01
TEP-0,3P	1 ± 1	178 ± 1	9 ± 1	26 ± 1	128 ± 3	26,7 ± 3,6	2,1 ± 0,1	392 ± 18	0,05 ± 0,01
TPP-0,7P	1 ± 1	205 ± 6	11 ± 1	27 ± 1	145 ± 4	44,7 ± 1,9	2,1 ± 0,1	755 ± 17	0,10 ± 0,01
TPP/TEP-1,0P	1 ± 1	164 ± 1	10 ± 1	20 ± 1	111 ± 4	36,4 ± 2,1	1,8 ± 0,1	324 ± 24	0,08 ± 0,01
TPP/TEP-1,3P	1 ± 1	163 ± 6	10 ± 1	24 ± 1	114 ± 5	27,8 ± 0,9	1,8 ± 0,1	407 ± 59	0,13 ± 0,01
TPP/TEP-1,5P	2 ± 1	162 ± 1	10 ± 1	22 ± 1	112 ± 1	28,6 ± 0,3	1,8 ± 0,1	389 ± 9	0,13 ± 0,01
MA-BPPO/TEP-1,0P	1 ± 1	185 ± 6	10 ± 1	28 ± 1	132 ± 1	28,3 ± 4,6	2,2 ± 0,2	527 ± 28	0,08 ± 0,01
MA-BPPO/TEP-1,2P	1 ± 1	162 ± 4	10 ± 1	23 ± 1	112 ± 6	33,1 ± 1,7	2,0 ± 0,1	421 ± 19	0,07 ± 0,01
MA-BPPO/TEP-1,4P	1 ± 1	167 ± 11	10 ± 1	25 ± 1	114 ± 10	34,4 ± 1,8	1,9 ± 0,1	488 ± 113	0,07 ± 0,01
EA-BPPO-0,7P	1 ± 1	180 ± 13	10 ± 1	26 ± 1	132 ± 1	28,2 ± 0,2	2,0 ± 0,1	501 ± 17	0,08 ± 0,01
EA-BPPO/TEP-1,0P	1 ± 1	168 ± 7	9 ± 1	23 ± 1	121 ± 6	28,6 ± 1,7	1,9 ± 0,1	433 ± 54	0,06 ± 0,01
EA-BPPO/TEP-1,0P	1 ± 1	156 ± 10	9 ± 1	24 ± 1	113 ± 2	29,2 ± 2,5	1,9 ± 0,1	506 ± 25	0,07 ± 0,01
EA-BPPO/TEP-1,5P	1 ± 1	139 ± 7	9 ± 1	27 ± 3	103 ± 6	35,7 ± 0,5	2,1 ± 0,2	398 ± 20	0,07 ± 0,01
tBuA-BPPO/TEP-1,0P	2 ± 1	166 ± 5	10 ± 1	26 ± 1	114 ± 2	27,0 ± 2,2	2,0 ± 0,1	380 ± 72	0,08 ± 0,01
DMI-BPPO/TEP-1,0P	2 ± 1	171 ± 8	9 ± 1	21 ± 2	118 ± 5	33,2 ± 5,2	1,9 ± 0,1	317 ± 32	0,04 ± 0,01
DMI-DOPO/TEP-1,0P	1 ± 1	162 ± 19	10 ± 1	24 ± 2	108 ± 17	29,4 ± 3,6	1,9 ± 0,1	371 ± 66	0,05 ± 0,01
HQ-BPPO/TEP-1,0P	1 ± 1	374 ± 7	13 ± 1	29 ± 8	266 ± 8	31,7 ± 15,6	1,7 ± 0,1	1228 ± 285	0,09 ± 0,01
HQ-DOPO/TEP-1,0P	2 ± 1	134 ± 6	13 ± 1	22 ± 1	101 ± 3	38,0 ± 2,0	1,8 ± 1	503 ± 77	0,09 ± 0,01

Tabelle A.13: Cone-Kalorimeter-Ergebnisse der Schäume mit Pudovik-Derivaten.

Schaum	TTI	PHHR	THR	MARHE	Rückstand	THR/TML	TSR	CO Ausbeute
	[s]	[kW/m ²]	[MJ/m ²]	[kW/m ²]	[wt%]	[MJ/m ² *g]	[m ² /m ²]	kg/kg
FA-BP-0,7P	2±1	203±10	21±1	139±11	26,1±5	1,97±0,1	331±46	0,05±0,01
FA-BP/TEP-1,0P	2±1	163±12	20±2	111±9	37,3±3	1,97±0,1	242±46	0,08±0,01
FA-BPPO-0,7P	1±1	227±4	24±1	163±6	24,3±1	1,70±0,1	888±75	0,07±0,01
FA-BPPO/TEP-1,0P	2±1	216±21	23±1	163±16	27,2±1	1,87±0,1	754±38	0,06±0,01
AA-BPPO/TEP-1,0P	2±1	272±14	27±1	199±14	25,5±1	1,79±0,1	1116±44	0,07±0,01
FU-BPPO-0,7P	2±1	155±3	24±2	112±9	31,6±4	1,95±0,1	455±40	0,08±0,02
FU-BPPO/TEP-1,0P	2±1	156±9	22±1	112±7	29,7±1	1,77±0,1	532±17	0,06±0,01
BA-BPPO-0,7P	2±1	239±70	33±11	173±51	28,2±3	2,50±0,9	930±255	0,07±0,01
BA-BPPO/TEP-1,0P	1±1	175±11	23±1	130±12	29,7±4	1,88±0,1	692±46	0,06±0,01
TA-BPPO-0,7P	1±1	128±9	22±1	86±5	31,9±2	1,90±0,1	342±27	0,06±0,01
TA-BPPO/TEP-1,0P	2±1	128±1	22±1	90±2	30,6±1	1,92±0,1	386±11	0,06±0,01
FA-DOPO/TEP-1,0P	2±1	135±9	23±2	90±6	34,4±2	1,98±0,1	336±48	0,07±0,01
AA-DOPO/TEP-1,0P	2±1	138±12	21±1	97±6	33,5±1	1,93±0,1	415±34	0,06±0,01
FU-DOPO-0,7P	3±1	156±7	23±1	105±4	31,0±4	1,92±0,1	449±38	0,06±0,01
FU-DOPO/TEP-1,0P	2±1	128±3	21±1	90±3	30,5±7	1,66±0,1	332±21	0,05±0,01
BA-DOPO-0,7P	2±1	152±6	24±1	108±3	29,1±3	1,90±0,1	556±7	0,06±0,01
BA-DOPO/TEP-1,0P	1±1	122±3	23±1	89±3	34,9±6	1,97±0,1	411±25	0,07±0,01
TA-DOPO-0,7P	2±1	148±10	23±1	100±7	32,4±3	1,98±0,1	451±18	0,06±0,01
TA-DOPO/TEP-1,0P	1±1	156±6	26±1	106±2	31,4±3	2,09±0,1	414±22	0,06±0,01
FU-EP/TEP-1,0P	2±1	103±1	87±1	13±1	19,2±3,1	2,0±0,1	198±23	0,23±0,01
FU-EP-0,7P	1±1	119±1	97±1	14±1	28,0±7,4	2,2±0,1	223±8	0,27±0,01
FU-BP/TEP-1,0P	1±1	146±3	121±4	14±1	29,5±0,9	2,2±0,1	298±31	0,21±0,01
FU-BP-0,7P	2±1	109±3	91±4	16±1	21,8±0,4	2,2±0,1	207±1	0,28±0,01
TA-BP/TEP-1,0P	2±1	84±1	68±1	14±1	26,9±0,1	1,8±0,1	189±14	0,17±0,01
TA-BP-0,7P	2±1	90±4	74±5	15±1	23,0±5,4	1,9±0,1	263±83	0,18±0,01

A.6 Polykondensation von SU-BPPO

Tabelle A.14: Polykondensation von SU-BPPO mit 1,4-Butandiol

Katalysator	Katalysatoranteil ^a [wt%]	Molarer Überschuss ^b	Temperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	Dauer Vakuum [min]
Ti(OBu) ₄ + Sb ₂ O ₃	0,5 + 0,5	3	150-230	1,5	30
Ti(OBu) ₄	0,5	2	150-230	1,5	30
Ti(OBu) ₄	0,5	2	100	72	-
Ti(OBu) ₄	0,5	2	80	72	-
KAc	0,5	2	100	72	-
KAc	0,5	2	100	24	-
Ti(OBu) ₄	0,5	3	100	24	-
Ti(OBu) ₄	1,0	2	100	24	-
Lithiumacetat	1,0	3	100	24	-
Ti(OBu) ₄	1,0	2	100	72	30
Ti(OBu) ₄	1,5	2	100	24	-
Ti(OBu) ₄	1,0	2	100	72	30
Ti(OBu) ₄ + Sb ₂ O ₃	0,5 + 0,5	2	100	72	30
Ti(OBu) ₄	1,0	2	120	4	30
Ti(OBu) ₄	1,0	2	100	4	30
Dibutylzinndilaurat	1,0	2	100	72	30
Ti(OBu) ₄	1,0	2	120	24	30
Ti(OBu) ₄	1,0	5	150	4	30
Tin(II) 2-ethylhexanoat	2	2	150	24	30

^aBezogen auf Diester^bÜberschuss an Diol

Erklärung gemäß Promotionsordnung §5 Abs. 1 Nr.5

§5 Abs. 1 Nr.5 a)

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als angegebene Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Datum, Unterschrift

§5 Abs. 1 Nr.5 b)

Die Dissertation wurde unter wissenschaftlicher Betreuung von Frau Prof. Dr. Brigitte Voit und Frau PD Dr. Doris Pospiech am Leibniz Institut für Polymerforschung Dresden e.V. im Zeitraum Januar 2017 bis Januar 2020 angefertigt.

§5 Abs. 1 Nr.5 c)

Es hat zuvor kein erfolgloses Promotionsverfahren stattgefunden.

§5 Abs. 1 Nr.5 d)

Ich erkenne die Promotionsordnung des Bereichs Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 23.02.2011, zuletzt geändert am 18.06.2014, an.

Datum, Unterschrift