Thermische Stabilisierung von PMMA durch reaktiven Einsatz neuartiger DOPO-funktionalisierter Monomere

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Alenka Dimec aus Düsseldorf

Juni 2007

Aus dem Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. H. Ritter

Koreferent: Prof. Dr. M. Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 09.07.2007

Inhaltsverzeichnis

A	\bkürzungsverzeichnis	i
1	Einleitung	1
	1.1 Flammschutz in der Polymerchemie	1
	1.1.1 Notwendigkeit des Flammschutzes	1
	1.1.2 Typen des Flammschutzes	2
	1.1.2.1 Additiver und reaktiver Flammschutz	2
	1.1.2.2 Wirkungsweisen der Flammschutzmittel	3
	1.1.2.3 Halogenierte Flammschutzmittel	3
	1.1.2.4 Mineralische Flammschutzmittel	5
	1.1.2.5 Synergisten	5
	1.1.2.6 Stickstoffhaltige Flammschutzmittel	6
	1.1.2.7 Phosphorhaltige Flammschutzmittel	7
	1.2 DOPO und DOPO-Derivate als Flammschutzmittel	12
	1.3 Mikrowellen-unterstützte Synthesen	18
2	Zielsetzung	20
3	Allgemeiner Teil	
	3.1 Synthese und Einsatz von DOPO	22
	3.2 Derivatisierung von DOPO	24
	3.2.1 Synthese von DOGE	
	3.2.2 Allgemeines zur Michael-Addition	
	3.2.3 Michael-Addition an DOPO	
	3.2.3.1 Synthese von DOPO-HQ	
	3.2.3.2 Synthese von DOPO-MMA	
	3.2.3.3 Synthese von DOPO-EGDM	
	3.2.3.4 Synthese von DOPO-MAVE	
	3.2.3.5 Synthese von DOPO-AVE	
	3.2.4 Synthesen ausgehend von DOP-Cl	
	3.2.4.1 Synthese von DOP-HMA	
	3.2.4.2 Synthese von DOP-HEMA	
	3.3 Synthese der Phosphonate	
	3.3.1 Synthese von MAMPE	
	3.3.2 Synthese von DEVBP	50

Inhaltsverzeichnis

	3.4 Direkte Amidierung in der Mikrowelle	52
	3.5 Copolymerisation von MMA und DOP-HMA	55
	3.5.1 Darstellung und Charakterisierung von Poly(MMA)-co-(DOP-HMA)	55
	3.5.2 Thermischer Abbau von Kunststoffen	63
	3.5.3 Untersuchung der thermischen Stabilität von Poly(MMA)-co-(DOP-HMA)	67
	3.5.4 Massenspektrometrische Untersuchung der thermischen Spaltprodukte von	
	Poly(MMA)-co-(DOP-HMA)	87
	3.6 Copolymerisation von MMA und DEVBP	94
	3.6.1 Darstellung und Untersuchung der Zusammensetzung von Poly(MMA)-co-(DE	VBP). 94
	3.6.2 Untersuchung der thermischen Stabilität von Poly(MMA)-co-(DEVBP)	99
4	Zusammenfassung und Ausblick	111
5	Experimenteller Teil	117
	5.1 Chemikalien	117
	5.2 Arbeitsgeräte und Methoden	117
	5.3 Synthesen	119
	5.3.1 Synthese der DOPO-Derivate	119
	5.3.1.1 Synthese von DOGE	119
	5.3.1.2 Synthese von DOPO-HQ	120
	5.3.1.3 Synthese von DOPO-MMA	121
	5.3.1.4 Synthese von DOPO-EGDM	123
	5.3.1.5 Synthese von DOPO-MAVE	124
	5.3.1.6 Synthese von DOPO-AVE	126
	5.3.1.7 Synthese von DOP-CI	127
	5.3.1.8 Synthese von HMA	128
	5.3.1.9 Synthese von DOP-HMA	129
	5.3.1.10 Synthese von DOP-HEMA	131
	5.3.2 Synthese der Phosphonate	132
	5.3.2.1 Synthese von MAMPE	132
	5.3.2.2 Synthese von DEVBP	133
	5.3.3 Polymerisationen	134
	5.3.3.1 Synthese von Poly(MMA)-co-(DOP-HMA)	134
	5.3.3.2 Synthese von Poly(MMA)-co-(DEVBP)	135
	5.3.3.3 Synthese von Poly(methylmethacrylat) [PMMA-Kontrollpolymer]	136
6	Literaturyerzeichnis	137

Abkürzungsverzeichnis

[M₁] Stoffmenge des im Ansatz vorliegenden Monomers 1 [M₂] Stoffmenge des im Ansatz vorliegenden Monomers 2

Abb. Abbildung

AIBN N,N'-Azobisisobutyronitril

α Alpha

AM1 Austin Model 1
amu atomic mass unit
APh 4-Aminophenol

ATH Aluminiumtrihydroxid

Ausb. Ausbeute

AVE Acrylsäurevinylester B_0 äußeres Magnetfeld B_{eff} effektives Magnetfeld

β Beta

BQ *p*-Benzochinon

Bu Butyl

B_{zusätzlich} zusätzliches Magnetfeld

C,H-COSY ¹³C, ¹H-Shift-Korrelations-2D-NMR-Spektroskopie

C2-Fragmente Kohlenwasserstoff-Fragmente mit 2 Kohlenstoffatomen

CDCl₃ Deuterochloroform

cm⁻¹ Wellenzahl (IR-Spektroskopie)

CNE o-Cresolformaldehyd-Novolac-Epoxidharz

Copo Copolymer

Cyc Cyclus d Dublett

d. Th. der Theorie

DAMPE Diethyl(aminomethyl)-phosphonat-oxalat

DCC Dicyclohexylcarbodiimid

dd Dublett vom Dublett

DDM Diaminodiphenylmethan

DDS 4,4'-Diaminodiphenylsulfon

δ Delta

Δm Massenänderung; Massendifferenz

ΔT Temperaturänderung; Temperaturdifferenz

DEP Diethylphosphit

DEPT "distortionless enhancement by polarization transfer"-NMR-

Spektroskopie

DEVBP Diethyl-p-vinylbenzylphosphonat
DGEBA Diglycidylether von Bisphenol A

dm/dT Änderung der Masse mit der Zeit (Ableitung)

DMSO Dimethylsulfoxid

DOP 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren

DOP-Cl 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-chlorid

DOPO 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid oder 6*H*-

dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin-6-oxid

DSC "differential scanning calorimetry"; Dynamische Differenzkalorimetrie

DTA Differentielle Thermoanalyse
DTG Differentielle Thermogravimetrie

E-09A Intensität

EE Essigsäureethylacetat, Essigester

EGDM Ethylenglycoldimethacrylat

El electron impact

eg Äquivalent

Et Ethyl

et al. et alteri = und andere

EVA Ethylenvinylacetat

f Molverhältnis der im Polymer eingebauten Monomere $f = m_1/m_2$ F Molverhältnis der im Ansatz vorliegenden Monomere $F = [M_1]/[M_2]$

f(T) Funktion der Temperatur

FAB "fast atom bombardement"-lonisierung

FT Fourier-Transformation

FT-IR Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

g Gramm

GC Gaschromatographie

GC/MS Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie

Gew% Gewichtsprozent

GHz Gigahertz
Gl. Gleichung

GPC Gelpermeationschromatographie

h Stunde

HEMA N-Hydroxyethylmethacrylat
HMA N-Hydroxyethylmethacrylamid
HMMA Hydroxymethylmethacrylat

HPMA N-(4-Hydroxyphenyl)-methacrylamid

HPPPS 2-(2-Hydroxyphenyl)phenylphosphonsäure

IR Infrarotspektroskopie

K Kelvin

K/min Kelvin pro Minute

Kap. Kapitel Lit. Literatur

LOI "limiting oxygen index"

m Masse

M Molare Masse

M Monomer

m/z Verhältnis von Masse zu Ladung

M⁺ Molekülionenpeak

m₁ Stoffmenge des im Copolymer eingebauten Monomers 1

M₁ Monomer 1

m₂ Stoffmenge des im Copolymer eingebauten Monomers 2

Monomer 2

MACI Methacrylsäurechlorid

MAGE Methacrylsäureglycidylester

MAMPE [(2-Methyl-acryloylamino)-methyl]-phosphonsäurediethylester

MAS Methacrylsäure

MAVE Methacrylsäurevinylester

Me Methyl

mg Miligramm MHz Megahertz

min Minute
MIN Minimum
mm Milimeter

MMA Methylmethacrylat

M_n Zahlenmittel der Molmasse

mol% Molprozent

MP Poly(methylmethacrylat)-co-(diethyl-4-vinylbenzylphosphonat)

MS Massenspektrometrie

MW Mikrowelle

M_w Gewichtsmittel der Molmasse

N Newton

n. DSC nach der DSC-Messung

N₂ Stickstoff

NaH Natriumhydrid NEt₃ Triethylamin

NMR "nuclear magnetic resonance" magnetische

Kernresonanzspektroskopie

OB "oil bath" Ölbad
OPP o-Phenylphenol

p-RAC *p*-Rosanilinchlorid

p-RS *p*-Rosolsäure

PA Polyamid

PBB polybromierte Diphenyle

PBDE polybromierte Diphenylether

PC Polycarbonat

PC/ABS Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol-Blend

PD Polydispersität

PE Polyethylen

 π Pi

PMD Poly(methylmethacrylat)-co-(DOP-HMA)

PMMA Polymethylmethacrylat

PN Phenolnovolac
PP Polypropylen

ppm "parts per million" 10⁻⁶

PPO/HIPS Polyphenylenoxid/"high impact" Polystyrol

PS Polystyrol

PVC Polyvinylchlorid

q quartett

R Regressonskoeffizient

r₁ Copolymerisationsparameter für das Monomer 1
 r₂ Copolymerisationsparameter für das Monomer 2

RI "refractive index" Brechungsindex

RoHS "restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and

electronic equipment"

RT Raumtemperatur

t triplett

T Temperatur

T(t) Temperatur als Funktion der Zeit

Tab. Tabelle

TBBPA Tetrabrombisphenol A

tBu tertiär Butyl

tert. tertiär

T_q Glasübergangstemperatur

TG Thermogravimetrie

TG/MS Thermogravimetrie gekoppelt mit Massenspektrometrie

TGA thermogravimetrische Analyse

THF Tetrahydrofuran
TMS Trimethylsilan

TOF-MS "time-of-flight"-Massenspektrometrie

TPP Triphenylphosphat

TPPO Triphenylphosphinoxid

UL94 Underwriters Laboratories 94

UV Ultraviolett

VBC 4-Vinylbenzylchlorid

VST "Vicat softening temperature"

W Watt

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene neuartige phosphororganische Methacrylsäurederivate synthetisiert. Allen gemein ist das Vorhandensein einer 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren- (DOP-Gruppe) bzw. einer 9,10-Dihydro-9-oxa-10phosphaphenanthren-10-oxid-Gruppe (DOPO-Gruppe). Mit Hilfe der Michael-Reaktion und einer titankatalysierten Veresterung konnten diese DOP(O)-funktionalisierten Monomere erstmalig erfolgreich hergestellt werden. Dabei ist es gelungen, die Synthese eines DOP-Methacrylamids (DOP-HMA) so zu optimieren, dass in kurzen Reaktionszeiten (2 h) nahezu quantitative Ausbeuten (>95%) auch größerer Ansätze nach der Aufarbeitung durch Filtration erzielt werden. Somit wurde ein wesentlicher Aspekt dieser Arbeit, nämlich die industrielle Anwendbarkeit, erfolgreich realisiert. Die erhaltenen Monomere stellen wertvolle neue Bausteine für den reaktiven Flammschutz von radikalisch hergestellten Poly(methacrylaten) - in diesem Fall PMMA - dar. Diese werden heutzutage meist mit Hilfe von additiven (halogenierten) Zusätzen flammgeschützt ausgerüstet. Dabei werden sie den Polymeren physikalisch beigemischt und können deshalb bei mechanischer oder thermischer Beanspruchung "ausschwitzen" bzw. giftige Gase bilden. Der in dieser Arbeit beschrittene reaktive Weg verhindert das Auftreten dieses Problems und trägt dadurch ebenfalls zu einer Verringerung der Einsatzmenge bei.

Das synthetisierte Comonomer DOP-Methacrylamid (DOP-HMA) wurde im zweiten Teil dieser Arbeit in unterschiedlichen Verhältnissen mit MMA radikalisch copolymerisiert. Die Copolymerisationsparameter für dieses System wurden zu $r_1(\text{MMA}) = 0.83$ und $r_2(\text{DOP-HMA}) = 0$ bestimmt. Damit konnte nachgewiesen werden, dass das eingesetzte DOP-HMA innerhalb längerer Sequenzen von MMA statistisch verteilt vorliegt, wobei nicht zwei oder mehrere DOP-HMA-Einheiten nebeneinander vorliegen. Dadurch konnte eine wesentliche Voraussetzung für den erfolgreichen Einsatz des Comonomers, nämlich die homogene Verteilung desselben in PMMA, unter Beweis gestellt werden.

Die thermische Stabilisierung von PMMA durch den reaktiven Einsatz des DOP-Methacrylamids wurde im dritten Teil dieser Arbeit mit Hilfe der Thermogravimetrie und kalorimetrischer Methoden (DSC, DTA) eingehend untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse belegen eine bis zu 100°C höhere Stabilität durch Zusatz von nur 0,76 Gew% Phosphor - das entspricht einem Zusatz von ca. 8 Gew% des Comonomers - gegenüber reinem PMMA. Ebenso wird bei der thermischen Zersetzung kohleartiger Rückstand generiert, welcher die Wirkungsweise des phosphorhaltigen Comonomers in der kondensierten Phase belegt. Gleichzeitig tritt eine Erhöhung der Glasübergangstemperaturen um bis zu 20°C ein, welche für eine Verbesserung der Wärmeformbeständigkeit des funktionalisierten PMMAs spricht. Insgesamt konnte in dieser Arbeit ein neuer Weg aufgezeigt werden, um zu flammgeschützt ausgerüsteten Poly(methacrylaten) zu gelangen.

Abstract

In the course of this work, diverse novel phosporous-organic methacrylic acid derivatives were synthesized. All of these contain either the 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene- (DOP-group) or the 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide-group (DOPO-group). These new DOP(O)-functionalized monomers were successfully prepared through addition reactions like the Michael-addition and esterifications in the presence of a Titanium-containing catalyst. Reaction parameters for the preparation of a DOP-methacrylamide (DOP-HMA) were optimized so far, to generate near-quantitative yields (>95%) after short reaction periods (2 h) and a simple filtration step. At the same time scaling-up worked very well without changes in the procedure. In this way an important aspect of this work, namely the possible industrial use of the syntheses, was successfully realized.

This new class of monomers can be used as reactive flame-retardants by incorporation in poly(methacrylates). In this work PMMA and its flame-retardancy were of special interest. Usually flame-retardant properties in these kinds of polymers are gained by adding halogenated substances. When admixed during production these substances can evolve afterwards due to thermal or mechanical stress. The reactive approach offers the opportunity to avoid this problem and furthermore allows a reduction of the required quantity of flame-retardant.

In the second part of this work the prepared comonomer DOP-HMA was copolymerized in different ratios with MMA. The reactivity ratios for this system were found to be $r_1(\text{MMA}) = 0.83$ und $r_2(\text{DOP-HMA}) = 0$. This result demonstrates that DOP-HMA is statistically distributed within longer sequences of MMA, but that there are not two or more of them adjoined. The homogenous distribution of the comonomer in PMMA, which is a prerequisite goal for successful use, was therefore verified.

Employing thermogravimetric and calorimetric analyses (DSC, DTA) the improvement of the thermal stability of PMMA through reactive incorporation of DOP-HMA comonomer was investigated. The obtained results show a significant stability increase of up to 100°C over pure PMMA by adding only 0,76 wt% Phosphorous – this equals approx. 8 wt% DOP-HMA. Equally a condensed phase mechanism must be present, because char residue is formed upon pyrolysis. A considerable increase in the glass transition temperatures of up to 20°C reflects the melioration of heat resistance of the functionalized PMMA. In summary a novel method in gaining flame-retardant properties in poly(methacrylates) was successfully established in this work.

1 Einleitung

1.1 Flammschutz in der Polymerchemie

1.1.1 Notwendigkeit des Flammschutzes

Das Feuer. Ein Segen und gleichsam eine Geissel der Menschheit.

Seit der Entdeckung der Kunststoffe kam es immer wieder zu Zwischenfällen, bei denen diese organischen Materialien relativ leicht Feuer fingen und verbrannten.

Ein historisches Beispiel dafür ist das Zelluloid^[1], ein aus partiell nitrierter Cellulose ("Schiessbaumwolle") und Campher bestehender thermoplastischer Kunststoff, der insbesondere die Photographie revolutionierte. Leider neigten die daraus hergestellten Gegenstände, wie Kämme, Messergriffe, Spielzeug und Fotofilme zur Selbstentzündung. Ein derart extremes Verhalten war und ist natürlich nicht die Regel. Aufgrund der physikalischen und chemischen Eigenschaften ist es jedoch einleuchtend, dass organische (Kunst-)Stoffe bei niedrigeren Temperaturen verbrennen (bzw. überhaupt brennen) als anorganische Materialien. Zu den jüngeren Beispielen zählt der Brand des Düsseldorfer Flughafens im April 1996, bei dem erheblicher Personen- und Sachschaden entstand und der sich aus einem Schwelbrand der Zwischendecken-Isolierplatten aus Styropor entwickelte^[2].

Die breite Anwendung von Kunststoffen im Alltag, unter zum Teil anspruchsvollen Bedingungen, insbesondere in der Fahrzeug-, Flugzeug-, Textil-, Elektronik- und Bauindustrie, erfordert die stetige Verbesserung ihrer Flammschutzeigenschaften. Der Ersatz von Metallen durch Kompositmaterialien zur Reduzierung des Gewichtes und damit zur Verringerung des Energieverbrauchs von Fahrzeugen ist eine treibende Kraft auf der Suche nach geeigneten Materialien. Dabei müssen sie Eigenschaften aufweisen, die den Forderungen nach thermischer Stabilität, geringer Entflammbarkeit, hoher Gebrauchsdauer bei erhöhten Temperaturen, geringer Korrosion und Materialer-

müdung bei relativ einfacher und kostengünstiger Zugänglichkeit entsprechen.

Es gibt jedoch kein "Universalflammschutzmittel". So unterschiedlich die Materialien und deren Einsatzgebiete sind, so verschiedenen sind die Anforderungen, denen die Flammschutzmittel genügen müssen. Die erhöhte Sensibilisierung der Konsumenten für Sicherheits- und Umweltaspekte auf der anderen Seite macht die Anwendung flammgeschützter Materialien erforderlich. Das Potential ist längst nicht ausgeschöpft, so dass es für Wissenschaft und Technik ein interessantes und ergiebiges Forschungsgebiet bleibt.

1.1.2 Typen des Flammschutzes

1.1.2.1 Additiver und reaktiver Flammschutz

Generell lassen sich Flammschutzmittel auf zwei Arten in ein Polymer einbinden^[3]. Man kann sie in Form von Additiven den Polymeren beimischen (physikalische Wechselwirkung) oder chemisch in das Polymer einbinden (reaktive Strategie).

Der ökonomischere und einfachere Weg ist zur Zeit der Zusatz von Additiven. Leider ergeben sich auf diesem Weg diverse Schwierigkeiten, wie schlechte Kompatibilität, d.h. eine Entmischung vom Polymer. Dadurch bedingt kann eine Verschlechterung der mechanischen und physikalischen Eigenschaften auftreten, aufgrund der benötigten relativ hohen Mengen an Flammschutzmittel (typischerweise 10-40Gew%)^[4]. So ist diese Art des Flammschutzes weniger attraktiv.

Auf der anderen Seite kann man reaktive Flammschutzmittel einsetzen. Dabei wird meist ein bestehendes Polymer im Sinne einer Copolymerisation oder einer polymeranalogen Umsetzung^[5] dahingehend modifiziert, dass das Flammschutzmittel kovalent in die Haupt- oder Seitenkette des Polymers eingebaut wird. So ist gewährleistet, dass es einerseits nicht "ausschwitzen" oder abwandern kann. Andererseits werden die mechanischen bzw. physikalischen Eigenschaften nur geringfügig bzw. gar nicht beeinträchtigt, da oft nur wenige Gewichtsprozent an Flammschutzmittel (zum Teil unter 5Gew%^[3]) zu bemerkenswerten Verbesserungen der Flammschutzeigenschaften führen können. Diese reaktive Strategie kann auf relativ einfache Weise auf Stufenwachstumsreaktionen übertragen werden, also auf Polykondensationen oder Polyadditionen.

In Kettenwachstumsreaktionen wurde sie bisher jedoch nur wenig untersucht. Die Arbeiten der Gruppe um Allen^[6] zu Copolymerisationen vinylischer und acrylischer Monomere mit Alkenylphosphazen-Derivaten sind in diesem Zusammenhang erwähnenswert.

1.1.2.2 Wirkungsweisen der Flammschutzmittel

Allgemein unterscheidet man drei Wirkungsweisen von Flammschutzmitteln, die auch nebeneinander auftreten können^[7]:

- sie produzieren bei hohen Temperaturen (Pyrolyse) leichtflüchtige, schwach-reaktive Radikale, die die während einer Verbrennung auftretende Radikalkettenreaktion abbrechen.
- sie verdünnen und kühlen die Verbrennungsgase, indem sie beim Verdampfen (endotherme Zersetzung) Gase mit hoher thermischer Kapazität bilden.
- sie bilden bei hohen Temperaturen einen Kohle-Überzug (Intumeszenzschicht) auf der Polymeroberfläche, der diese vor atmosphärischem Sauerstoff und Wärme schützt.

Die beiden erstgenannten Mechanismen wirken also in der Gasphase und der letztgenannte in der kondensierten Phase.

1.1.2.3 Halogenierte Flammschutzmittel

Halogenierte Flammschutzmittel (meist polybromierte Diphenylether **1** (PBDEs), polybromierte Biphenyle **2** (PBBs) oder Tetrabrombisphenol A **3** (TBBPA)) werden heutzutage immer noch häufig^[7] eingesetzt (Abb. 1-1).

Abb. 1-1: Strukturen der PBDEs 1, der PBBs 2 und des TBBPA 3

Sie stellen günstige, kommerziell verfügbare und effektive Mittel dar, deren Wirkung auf der Unterbrechung des Radikalkettenprozesses der Verbrennung beruht. Bei hohen Temperaturen bilden sie freie Halogenradikale, die mit den flüchtigen Kohlenwasserstoffgasen zu HBr (oder HCl) reagieren. Diese reagieren dann mit den hoch-reaktiven Wasserstoff- und Hydroxylradikalen der Flamme zu Wasser und bilden erneut die weniger reaktiven Halogenradikale, welche einen neuen Zyklus des "Radikalquenchens" beginnen. Ihre Effektivität ist also von der Anzahl und in noch größerem Maße von der Freisetzungsrate der Halogenradikale abhängig. Bromierte Mittel sind wirksamer als chlorierte Verbindungen, da sie die Bromradikale in einem engeren, relevanten Temperaturbereich freisetzen und deshalb der Flamme in optimaler Konzentrationen entgegen wirken.

In immer mehr Ländern wird jedoch empfohlen, den Einsatz dieser Mittel stark zu limitieren bzw. sogar ganz zu verbieten, denn sie bilden bei der Verbrennung hochgiftige, zum Teil kanzerogene Furane und Dioxine. Die EU hat in diesem Zusammenhang im Jahre 2003 eine Richtlinie zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (*engl.* Abkürzung: "RoHS") erlassen. Daraus resultierte ein am 01. Juli 2006 in Kraft getretenes Verbot von Schwermetallen und bromhaltigen Flammschutzmitteln (PBBs und PBDEs) bei der Anfertigung neuer Elektro- und Elektronikgeräte^[8].

1.1.2.4 Mineralische Flammschutzmittel

Das mengenmäßig am meisten verwendete Flammschutzmittel ist Aluminiumhydroxid (ATH)^[9]. Es gehört der Gruppe der mineralischen Flammschutzmittel an, zu denen auch Magnesiumhydroxid sowie die Füllstoffe Kreide und Talkum zählen.

Die Hydroxide zersetzen sich bei ca. 200°C-300°C unter Abgabe von Wasser, welches die Flammenzone kühlt und verdünnt (Abb. 1-2). Die entstehenden Oxide bilden dann eine Schutzschicht vor der Flamme. Allerdings ist ein großer Zusatz dieser Hydroxide von über 60Gew% nötig, um eine hohe Wirksamkeit zu gewährleisten, dafür sind sie aber sehr preiswert.

$$2 \text{ Al(OH)}_3 \xrightarrow{200^{\circ}\text{C}} 3 \text{ H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$$

$$Mg(OH)_2 = \frac{300^{\circ}C}{+1300 \text{ kJ/kg}} + H_2O + MgC$$

Abb. 1-2: Reaktionsgleichungen der thermischen Zersetzung von Aluminium- und Magnesiumhydroxid

Die Füllstoffe Kreide und Talkum verdünnen das Polymer und verringern somit die Entflammbarkeit und Brandlast, deshalb sind sie keine Flammschutzmittel im eigentlichen Sinne. Sie sind jedoch preisgünstig und werden daher in großem Umfang angewendet.

1.1.2.5 Synergisten

Ein bekannter Synergist (*griech.*: *synergismós* "die Zusammenarbeit" von *syn* "mit", "zusammen" und *érgon* "das Werk") ist Antimontrioxid (Sb_2O_3). Es verstärkt die Wirkung halogenhaltiger Flammschutzmittel erheblich^[9] und findet daher zusammen mit diesen in großem Umfang Verwendung. Zu den neueren Synergisten zählen Nanocomposite. Hierbei handelt es sich um Schichtsilikate auf Basis von Aluminiumsilikat-Tonmineralien (z.B. Montmorillonit), deren flammhemmende Wirkung seit Ende der

1990er Jahre bei Kunststoffen wie Polymethylmethacrylat (PMMA), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS) und Polyamiden (PA) erforscht wird^[9]. Sie verhindern aufgrund ihrer Struktur vor allem das Abtropfen und fördern die Verkohlung. Sie benötigen jedoch eine spezielle Verarbeitung und werden zur Zeit nicht als für sich allein verwendbare Flammschutzmittel betrachtet^[9].

1.1.2.6 Stickstoffhaltige Flammschutzmittel

Weitere wichtige Flammschutzmittel sind Harnstoff sowie Melamin **4** (Abb. 1-3) bzw. Derivate davon. Es wird angenommen, dass ihre Wirkung zum einen in der kondensierten Phase unter Abgabe von Ammoniak zu vernetzten Strukturen führt, die die Verkohlung fördern. Zum anderen kann in der Gasphase molekularer Stickstoff entstehen, der die flüchtigen Zersetzungsprodukte verdünnt^[9]. Setzt man z.B. gleichzeitig phosphorhaltige Mittel ein (s.a. Abschnitt 1.1.2.7), scheint der Stickstoff die Bindung des Phosphors im Polymer zu verstärken (synergistischer Effekt)^[9]. Der Mechanismus ist jedoch noch nicht vollständig geklärt. Man vermutet, dass Intermediate entstehen, die P-N-Bindungen beinhalten. Diese sind reaktivere Phosphorylierungsmittel als stickstofffreie Phosphorverbindungen^[10].

Abb. 1-3: Struktur des Melamins 4

1.1.2.7 Phosphorhaltige Flammschutzmittel

Die gesetzliche Lage und nicht zuletzt das erhöhte Sicherheits- und Umweltbewusstsein der Verbraucher lenkt das Augenmerk der Wissenschaft und Industrie vermehrt auf die Erforschung nicht-halogenierter Flammschutzmittel. Als besonders vielversprechend erweisen sich dabei phosphororganische Verbindungen^[3].

Da Phosphor in verschiedenen Oxidationsstufen (z.B. in Form von Phosphinen, Phosphinoxiden, Phosphoniumverbindungen, Phosphonaten, elementarem roten Phosphor, Phosphiten und Phosphaten) vorliegen und verwendet werden kann, erlaubt er eine große Anwendungsbreite im Flammschutz.

Phosphate werden u.a. als flammschützende Weichmacher in Polyvinylchlorid (PVC), in Polycarbonat (PC), in Polyphenylenoxid/schlagzähem Polystyrol (PPO/HIPS) und in Polycarbonat/ Acrylnitril Butadien Styrol- (PC/ABS) Blends eingesetzt. Roter Phosphor findet meist in Polyamid 6 und Polyamid 6,6 Verwendung, aber auch in Polyethylen (PE), Ethylenvinylacetat (EVA), Polyurethan-Schaumstoffen, ungesättigten Polyestern und Epoxidharzen. Beide, roter Phosphor und Phosphate, werden in diesen Fällen als additive Flammschutzmittel angewandt.

Der reaktive Einbau einer Organophosphorverbindung durch Homopolymerisation, Copolymerisation oder Oberflächenmodifizierung wird jedoch aus den in Kap. 1.1.2.1 genannten Gründen favorisiert und führt in den meisten Fällen zu einer Erhöhung der Verkohlung während eines Brandes. Die Wirkung erfolgt also in der kondensierten Phase, wobei zwei Prozesse zur Verkohlung beitragen. Erstens verändern sie das Reaktionsgeschehen während der Zersetzung in Richtung der bevorzugten Bildung kohlenwasserstoffhaltiger (aromatischer) Strukturen gegenüber CO oder CO₂. Zweitens begünstigen sie die Bildung einer schwerentzündlichen kohleartigen Schutzschicht (Intumeszenzschicht) an der Oberfläche des Materials. Zu diesem zweiten Punkt kann auch die Bildung einer Schutzschicht aus Polyphosphorsäure beitragen^[10]. Das darunterliegende Material wird dann nicht weiter bzw. stark verzögert angegriffen. Schematisch ist dieser Zusammenhang in Abb. 1-4 dargestellt.

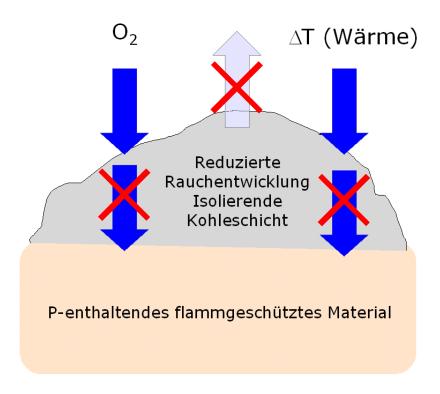


Abb. 1-4: Schematische Darstellung der Ausbildung einer Kohleschicht bei Materialien, die phosphorhaltige Flammschutzmittel enthalten: Sauerstoff- und Wärmeantransport werden unterbunden, die Rauchentwicklung wird gemindert^[9]

Die genaue mechanistische Wirkweise der phosphorhaltigen Flammschutzmittel ist jedoch noch nicht vollständig bekannt.

Obwohl die Wirkweise in der kondensierten Phase die weitaus wichtigere im Sinne einer effektiven Flammhemmung ist^[10], werden auch Reaktionen in der Gasphase beobachtet. Dies geschieht insbesondere dann, wenn leichtflüchtige stabile phosphorenthaltende Bruchstücke am Brandherd entstehen, die fähig sind, den radikalischen Verbrennungsprozess zu unterbrechen. Ein solches Verhalten wurde bei Einsatz von Triphenylphosphinoxid (5, TPPO) und auch von Triphenylphosphat (6, TPP) beobachtet (Abb. 1-5), wobei kleine reaktive Radikale wie PO*, HPO₂*, PO₂* und P₂* entstehen, die für die Verbrennung wichtige Radikale wie z.B. OH* oder H* abfangen können^[10].

Abb. 1-5: Strukturen des TPPOs 5 und des TPPs 6

Der Einsatz der Verbindungen **5** und **6** in Polymeren (Wirkung in der Gasphase s.o.) wurde in Studien mit Polymeren verglichen, die Phosphorverbindungen in der Hauptkette enthalten bzw. äquivalente Mengen Phosphorsäure zugesetzt bekamen (Wirkung in der kondensierten Phase). Diese Studien belegen die höhere Effektivität des Phosphorsäurezusatzes und damit der Wirkung der Mechanismen in der kondensierten Phase^[10].

In diesem Zusammenhang sind besonders die Phosphonate und Phosphinate hervorzuheben. Die Arbeitsgruppe um Ebdon^{[4],[11]-[13]} hat viele verschiedene radikalisch polymerisierbare Phosphonate **7-11** (eine Auswahl ist in Abb. 1-6 zu sehen) hergestellt und deren flammhemmende Wirkung untersucht. Sie enthalten vinylische, methacrylische und styrolische Gruppen und wurden u.a. mit Methyl(meth)acrylat, Styrol, Acrylamid und Acrylnitril copolymerisiert.

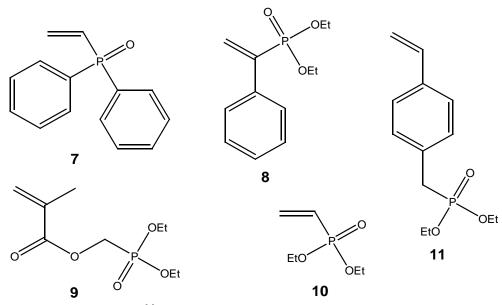


Abb. 1-6: Einige von Ebdon et al. [4] untersuchte phosphororganische Verbindungen; re.: Diethyl-p-vinylbenzylphosphonat (**11**, DEVBP)

In den meisten Fällen konnten sie eine flammhemmende Wirkung zeigen bzw. aus erhöhten Kohlerückständen darauf schließen. Sie fanden, dass z.B. ein 40gew%iger Zusatz an DEVBP **11** (dies entspricht knapp 5Gew% P und nicht, wie dort^[4] fälschlicherweise angegeben, 2,8Gew% P) zu PMMA ca. 22Gew% Rückstand nach TG in N_2 liefert, wohingegen bei reinem PMMA kein Rückstand beobachtet wird^[4].

Ebenso haben Cochez et al.^[14] verschiedene Phosphonate auf der Basis aromatisch substituierter Methacrylsäureester (Abb. 1-7) radikalisch in PMMA eingebaut und diese mit den funktionalisierten reinen phosphorhaltigen Homopolymeren verglichen.

Abb. 1-7: Strukturen der von Cochez et al.[14] synthetisierten aromatischen Phosphonate 12 und 13

Sie fanden eine höhere thermische Stabilität der Copolymere im Vergleich zu den funktionalisierten Homopolymeren. Die Hauptzersetzungstemperatur erhöhte sich von 298°C für das Homopolymer der Verbindung 12 auf 422°C für das Copolymer 12/MMA (2,5Gew% P). Allerdings beobachteten sie eine drastische Verringerung des kohleartigen Rückstands von 13,4Gew% (für das Homopolymer mit 7,9Gew% P) auf 2,4Gew% (für das Copolymer mit 2,5Gew% P). Sie haben diese Ergebnisse jedoch nicht direkt mit reinem PMMA verglichen.

Bunel et al.^[15] fanden verbesserte thermische und flammhemmende Eigenschaften bei photochemisch gebildeten Copolymeren eines schwefelhaltigen Dimethacryloylphosphonates **14** mit kommerziell erhältlichem Dimethacrylatpolyether von Bisphenol A **15** (Abb. 1-8). Sie erhielten 15Gew% Rückstand bei Zusatz von 2,5Gew% P gegenüber keinem Rückstand für das phosphorfreie Homopolymer.

Abb. 1-8: Struktur des schwefelhaltigen Dimethacryloylphosphonates **14** und des Dimethacrylatpolyethers von Bisphenol A **15** [15]

Allerdings erniedrigte sich die Zersetzungstemperatur um 70°C auf ca. 250°C bei Zusatz von 2,5Gew% P und ebenso beobachteten sie eine Erniedrigung der Glastemperatur (T_g) um fast 30°C auf ca. 17°C.

1.2 DOPO und DOPO-Derivate als Flammschutzmittel

In der Literatur sind diverse Derivate auf Basis von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (**16**, DOPO) bekannt, welches auch 6H-dibenz[c,e][1,2]oxa-phosphorin-6-oxid genannt wird (Struktur s. Abb. 1-10). Diese erregen große Aufmerksamkeit, insbesondere in der Erforschung des Flammschutzes von Epoxidharzen, was die große Anzahl an Patenten und Publikationen^{[16]-[33]} in diesem Bereich belegt.

Nachfolgend werden einige literaturbekannte Beispiele näher erläutert.

Wang et al.^{[34]-[36]} haben 2-(6-Oxid-6H-dibenz(c,e)(1,2)oxa-phosphorin-6-yl)1,4-benzendiol (**17**, DOPO-HQ) in *o*-Cresolformaldehyd-Novolac-Epoxidharze (**18**, CNE) inkorporiert und erhielten neben stark verbesserten Flammschutzeigenschaften (UL-94 V-0 rating^[37]) auch eine Erhöhung der thermischen Beständigkeit. Das Kontrollepoxidharz (**18**, CNE) wurde mit Phenolnovolac (**19**, PN) ausgehärtet. Man beobachtet dafür bei 397°C 5Gew% Masseverlust und erhält 32Gew% Kohlerückstand bei 700°C in Stickstoffatmosphäre. Der Zusatz von 1,1Gew% P (25mol% DOPO-HQ **17** und 75mol% PN **19**) bewirkt eine Erhöhung der Temperatur des 5gew%igen Verlustes um 8°C auf 405°C. Der Kohlerückstand bei 700°C vergrößert sich auf 40Gew%^[34]. In Abb. 1-9 sind die dazugehörigen Strukturen schematisch dargestellt.

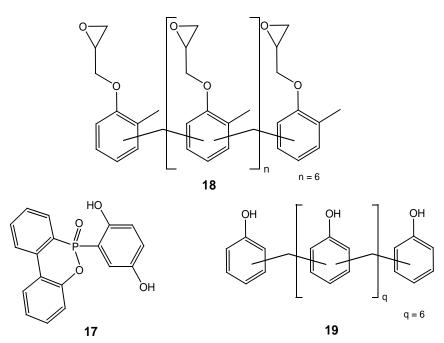


Abb. 1-9: Strukturen der Komponenten zur Bildung der Epoxidharze von CNE **18** mit den Härtern DOPO-HQ **17** und PN **19** [34]

Weiterhin haben Wang et al. DOPO **16** direkt mit dem Diglycidylether von Bisphenol A (**20**, DGEBA) umgesetzt^[35] und dieses dann mit PN **19** ausgehärtet (Abb. 1-10). Der Beginn der Zersetzung unter Stickstoffatmosphäre (5Gew% Verlust) verschob sich zu einer niedrigeren Temperatur von 366°C für den Zusatz von 3Gew% P gegenüber 423°C für das DGEBA/PN-Kontrollepoxidharz. Der Anteil an kohleartigem Rückstand in Stickstoffatmosphäre erhöhte sich jedoch von 19Gew% für DGEBA/PN auf 27Gew% für den Zusatz von 3Gew% P.

Abb. 1-10: Reaktionsschema der Umsetzung von DGEBA 20 mit DOPO 16 [35]

Lin et al.^[38] setzten DOPO **16** mit p-Rosanilinchlorid (**22**, p-RAC) um und erhielten 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-yl-tris(4´-aminophenyl)methan (**23**, DOPO-TA). Das dazugehörige Reaktionsschema ist in Abb. 1-11 dargestellt. Sie nutzten DOPO-TA **23** als Aushärtemittel für DGEBA **20** und untersuchten die entstandenen Epoxidharze vergleichend zu Kontrollharzen, die mit Diaminodiphenylmethan (DDM) ausgehärtet wurden. Die Zersetzungstemperatur für 5gew%igen Verlust fiel um 29°C auf 349°C bei Zusatz von 1,8Gew% P. Der Rückstand bei 850°C in N₂ erhöhte sich aber um 9% auf 25Gew%. Gleichzeitig erhöhte sich die Glastemperatur um 11°C auf 171°C bei Zusatz von 1,8Gew% P.

Abb. 1-11: Reaktionsschema der Bildung von DOPO-TA 23 aus p-RAC 22 und DOPO 16 [38]

In analoger Weise bildeten Lin et al. aus DOPO **16** und p-Rosolsäure (**24**, p-RS) das DOPO-TRIOL **25** (Abb. 1-12) und bildeten daraus mit DGEBA **20** und PN **19** Epoxidharze^[39]. Der Zusatz von 1,9Gew% P erniedrigte die Zersetzungstemperatur für 5gew%igen Verlust um 38°C auf 366°C, erhöhte jedoch den Anteil an kohleartigem Rückstand bei 800°C in Stickstoffatmosphäre um 9% auf 27Gew%. Auch hier wurde eine Erhöhung der Glastemperatur um 11°C auf 147°C beobachtet, wenn 1,9Gew% P zugesetzt werden.

Abb. 1-12: Reaktionsschema der Bildung von DOPO-TRIOL 25 aus p-RS 24 und DOPO 16[39]

Die Untersuchungen an DOPO-enhaltenden Epoxidharz-Systemen von Altstädt et al. [40] belegen ebenfalls die Effektivität der thermischen Stabilisierung durch den Zusatz von DOPO-Derivaten. Sie verglichen reine DGEBA/DDS-Epoxidharze (DDS = 4,4 '-Diaminodiphenylsulphon, 26) mit solchen, die entweder nicht-reaktive DOPO-Derivate (Verbindungen 27 und 28) enthielten oder reaktive DOPO-Derivate (Verbindung 29) zugesetzt bekamen (Abb. 1-13). Dabei erhöhte sich der kohleartigen Rückstand bei 700°C in Stickstoffatmosphäre um 2,5Gew% für den Zusatz von ca. 25Gew% 27 bzw. 28 (entspricht ca. 2,3Gew% P). Durch den Einbau von ca. 25Gew% eines reaktiven glycidylhaltigen DOPO-Derivates 29 (entspricht ca. 2,3Gew% P) erhöhte er sich um 7 Gew%. Sie fanden jedoch bei allen untersuchten Systemen eine Temperaturerniedrigung der Hauptgewichtsverluststufe. Die Temperatur erniedrigte sich um 24°C auf 385°C für den 25gew%igen Zusatz von 27 bzw. 28 und um 35°C auf 374°C für den Einbau von 25Gew% der Verbindung 29 (entspricht jeweils einem Zusatz von ca. 2,3Gew% P). Ebenso beobachteten sie bei allen Systemen eine Erniedrigung der Glastemperatur, die sie auf eine Hinderung der Vernetzungsreaktion zurückführten. Sie

haben diese jedoch nicht quantifiziert.

Abb. 1-13: Komponenten der von Altstädt et al. [40] untersuchten Epoxidharz-Systeme

Da DOPO 16 kommerziell erhältlich ist und DOPO-Derivate, wie in diesem Abschnitt weiter oben beispielhaft erläutert, insbesondere bei Epoxidharzen gute flammschützende Wirkung zeigen, ist es das Ziel dieser Arbeit, neue DOPO-Derivate auf Methacrylsäure- bzw. Methacrylamid-Basis zu synthetisieren. Da solche Monomere bisher noch nicht in Kettenwachstumsreaktionen inkorporiert und untersucht wurden, besteht die Aufgabe darin, diese in einer freien radikalischen Polymerisation in PMMA einzubringen.

PMMA kann durch Zusatz von Wilkinson-Salz (ClRh(PPh₃)₃)^[41], durch den Zusatz bromierter Phosphonate^[42] oder durch den Zusatz von rotem Phosphor^[43] flammwidrig ausgestattet werden. In neueren Publikationen wurden Verbesserungen der thermischen Stabilität von PMMA durch den Zusatz von Metalloxid-Nanopartikeln (z.B. TiO_2 oder Fe_2O_3)- alleine^[44] und in Verbindung mit Phosphinatadditiven^[45]-gefunden. Ebenso zeigen Silica-PMMA-Nanokomposite (SiO₂-Nanopartikel)^[46] leicht verbesserte thermische Eigenschaften, die sich durch Kombination mit halogenierten Polyphosphonatverbindungen und halogenierten Phosphorsäuresterverbindungen^[47] noch weiter steigern lassen.

1.3 Mikrowellen-unterstützte Synthesen

Die relativ neue Methode der Reaktionsführung unter Mikrowellenbestrahlung hat sich seit den 1990er Jahren etabliert. Dabei gehen die ersten Veröffentlichungen der mikrowellen-unterstützten Synthese auf das Jahr 1986 zurück^{[48],[49]} und die Reaktionen wurden damals noch in gebräuchlichen Haushaltsmikrowellen durchgeführt.

Seitdem erfolgte bis heute ein großer Anstieg der Nutzung dieser Technik auf vielen unterschiedlichen Forschungsgebieten^{[50]-[53]}. Insbesondere, da heutzutage moderne Labormikrowellen zur Verfügung stehen, die eine genaue Reproduzierbarkeit und Kontrolle der Reaktionsbedingungen ermöglichen. In vielen Fällen wurde, im Vergleich zur konventionellen Erwärmung im Ölbad, eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet bzw. die Ausbeute gesteigert. Gleichzeitig kann in den meisten Fällen auf den Zusatz aktivierter Reaktanden, Solventien sowie von Hilfsreagenzien verzichtet werden^{[54]-[65]}. Dies führt zu einer starken Vereinfachung der Synthesen, da Aufarbeitungsschritte überflüssig werden. Das qualifiziert die mikrowellen-unterstützte Reaktionsführung als eine kostengünstige Methode der "grünen Chemie". Man kann davon ausgehen, dass sie in Zukunft in immer größerem Maße von Forschern genutzt werden wird.

Die typische Frequenz eines Mikrowellenherdes liegt bei 2,45 GHz. Diese Energie reicht aus, um Molekül-Rotationen anzuregen, sie ist jedoch nicht in der Lage, chemische Bindungen zu spalten. Die Erwärmung beruht auf der Wechselwirkung der Materie mit dem elektrischen Feldvektor und resultiert aus der Polarisierbarkeit bzw. Leitfähigkeit der eingesetzten Stoffe.

Absorbiert weder das Reaktionsgefäß noch das Reaktionsmedium die Mikrowellenstrahlung - dies ist von ihren dielektrischen Eigenschaften abhängig -, wird die Energie nur direkt auf die Reaktionspartner übertragen. Gleichzeitig kann entstehende Reaktionswärme effektiv durch ein gegebenenfalls eingesetztes Lösungsmittel abgeführt werden.

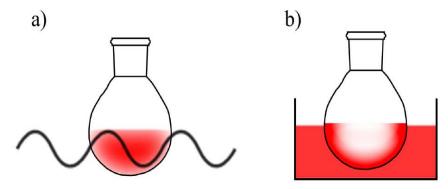


Abb. 1-14: Unterschied in der Temperaturverteilung im Reaktionsgefäß zwischen a) dielektrischem Heizen durch Mikrowellen und b) konventionellem Erhitzen durch Wärmeleitung^[66]

In Abb. 1-14 ist schematisch der Temperaturgradient im Reaktionsgefäß bei konventionellem Erhitzen und bei Mikrowellenerwärmung dargestellt. Im konventionellen Fall verteilt sich die Wärme aufgrund von Konvektion von aussen nach innen. Bei der Mikrowellenbestrahlung wird die Energie direkt vom Lösungsmittel oder den Reaktanden absorbiert. Es wird ein inverser Temperaturgradient beobachtet, der neben dem "Flash-Heating", "Super-Heating"[67],[68] und selektivem Heizen[69] zu den besonderen, kontrovers diskutierten[70]-[74] Phänomenen der Mikrowellenbestrahlung zählt. Es sind zahlreiche Artikel und Bücher^{[75]-[83]} zum Thema der mikrowellen-unterstützten organischen Synthese und den dazugehörigen besonderen Phänomenen erschienen, daher sei an dieser Stelle darauf verwiesen.

In diese Arbeit soll die Reaktionsführung unter Mikrowellenbestrahlung implementiert werden (s. Abschnitt 2). Sie bildet jedoch nicht den Schwerpunkt (s. dazu Abschnitt 1.2). Vielmehr sollen auf diese Weise die Chancen und Möglichkeiten der mikrowellenunterstützten Synthese - zusätzlich zu den klassischen Methoden – eruiert und genutzt werden.

2 Zielsetzung

Wie in der Einleitung (s. Abschnitt 1) erwähnt, ist es ein Ziel der Forschung, adäquaten Ersatz für halogenierte Flammschutzmittel zu finden. Die Suche nach neuen Materialien bzw. die Verbesserung bestehender Materialien erfordert die Synthese neuer Verbindungen für maßgeschneiderte Lösungen. Zu den vielversprechenden nicht-halogenierten Flammschutzmitteln zählen phosphororganische Verbindungen. Sie werden intensiv erforscht und konnten bereits für Verbesserungen der thermischen und flammschützenden Eigenschaften verschiedener Polymere erfolgreich eingesetzt werden. Hierbei erzielen insbesondere DOPO-enthaltende Systeme eindrucksvolle Resultate (s. Abschnitt 1.2).

In dieser Arbeit steht die Synthese verschiedener neuer Derivate auf der Basis von DOPO 16 im Mittelpunkt. Dabei soll in erster Linie auf eine kostengünstige und wenig zeitaufwendige Reaktionsführung (geringe Anzahl der Reaktionsstufen) und Aufarbeitung geachtet werden. Hierbei soll die Reaktionsführung unter Mikrowellenbestrahlung ebenfalls Anwendung finden. Im Hinblick auf mögliche industrielle Anwendungen stellen diese Gesichtspunkte, neben der chemischen und physikalischen Wirksamkeit, wichtige Faktoren dar.

Diese neuen DOPO-Derivate sollen im zweiten Teil dieser Arbeit in einer freien radikalischen Copolymerisation mit MMA umgesetzt werden. Die erhaltenen Copolymere sollen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften erforscht werden. Die kinetischen Aspekte der Copolymerisation im Hinblick auf eine homogene Verteilung des Comonomers sollen erörtert werden. Dazu sollen die Copolymerisationsparameter bestimmt werden.

Im dritten Teil sollen die erhaltenen Copolymere hinsichtlich ihrer thermischen Eigenschaften untersucht und mit reinem PMMA verglichen werden. Dabei soll die Möglichkeit erforscht werden, mit möglichst wenig Comonomerzusatz eine größtmögliche thermische Stabilisierung von PMMA zu erzielen. Es sollen abschließend mit Hilfe massenspektrometrischer Analysen mögliche Zersetzungsmechanismen der Copolymere aufgezeigt und eventuelle Unterschiede zur Zersetzung von PMMA herausgearbeitet

werden.

Weiterhin sollen die erhaltenen Copolymere mit Copolymeren, die neben MMA das literaturbekannte Diethyl-p-vinylbenzylphosphonat (11, DEVBP; s. a. Abschnitt 1.1.2.7) enthalten, verglichen werden. Dazu sollen eigene Copolymersynthesen durchgeführt und deren Zusammensetzung untersucht werden. Abschließend sollen die erhaltenen Copolymere thermisch analysiert werden und die Ergebnisse mit denen der DOPOfunktionalisierten Copolymere verglichen werden.

3 Allgemeiner Teil

3.1 Synthese und Einsatz von DOPO

Die Synthese von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (**16**, DOPO) wurde 1972 unabhängig voneinander sowohl von Saito et al.^[84] zum Patent angemeldet als auch von Chernyshev et al.^[85] veröffentlicht.

Zur Herstellung wird *o*-Phenylphenol (**30**, OPP) mit einem Überschuß an Phosphortrichlorid umgesetzt. Dann wird eine Lewis-Säure (meist Zink(II)chlorid) in katalytischen Mengen hinzugegeben, um eine intramolekulare Friedel-Crafts-artige Reaktion auszulösen. Es bildet sich das stark hydrolyseempfindliche 6-Chloro-6*H*-dibenz[c,e][1,2] oxaphosphorin-6-oxid (**31**, DOP-Cl), welches mit einem Methanol-Wasser-Gemisch hydrolysiert wird. Die entstandene 2-(2-Hydroxyphenyl)phenylphosphonsäure (**32**, HPPPS) wird über Phosphorpentoxid im Vakuumtrockenschrank unter intramolekularer Ringbildung dehydratisiert (s. Abb. 3-1).

Abb. 3-1: Syntheseschema zur Herstellung von DOPO 16 ausgehend von OPP 30

Im Rahmen dieser Arbeit wurde DOPO **16** nicht eigenhändig synthetisiert, sondern direkt vom Hersteller^[86] bezogen und weiter verwendet.

Zunächst wurden in einem Vorversuch verschiedene Gewichtsanteile DOPO **16** während einer freien radikalischen Polymerisation von MMA als Additiv zugesetzt. Man erhält leicht trübe Substanzpolymerisate, bei denen die Vicat-Temperatur nach DIN EN ISO 306 gemessen wurde. Diese besagt, ab welcher Temperatur eine auf einen Probenkörper der Dicke 3,0-6,4 mm einwirkende Spitze mit einer kreisrunden Fläche von 1 mm² eine Eindringtiefe von 1 mm erreicht hat. Somit wird die Erweichungstemperatur des Polymers auf schnelle und unkomplizierte Art bestimmt. Dabei kann die Prüfkraft 10 N (Bez.: A) oder 50 N (Bez.: B) betragen und die Erwärmungsgeschwindigkeit 50 K/h oder 120 K/h sein. Die gemessene Vicat-Erweichungstemperaturen (VST="Vicat softening temperature") läßt bereits Aussagen über den voraussichtlich möglichen Anteil an Flammschutzmittel zu, der die mechanischen Eigenschaften des Polymers nicht zu sehr einschränkt, also die Erweichungstemperatur (die bei amorphen Polymeren gleich der Glasübergangstemperatur Tq ist) nicht zu stark erniedrigt.

Im folgenden Diagramm (Abb. 3-2) ist die Abhängigkeit der VST vom DOPO-Gehalt graphisch dargestellt. Man erhält eine Gerade, deren Steigung angibt, dass die VST um ca. 2°C pro Gewichtsprozent DOPO **16** abnimmt. Dies ist ein gutes Ergebnis, denn die meisten anderen Flammschutzmittel bewirken eine relative Abnahme von ca. 3 bis 4°C/Gew% Additiv^[87].

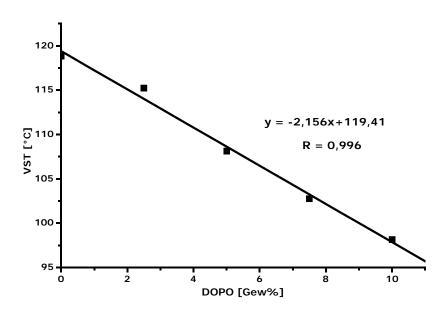


Abb. 3-2: Graphische Darstellung der Änderung der Vicat-Erweichungstemperatur VST von **PMMA** (Vicat B 50 K/h) in Abhängigkeit vom zugesetzten Gewichtsanteil DOPO **16**^[88]

Daraus folgt, dass DOPO **16** selbst kaum als Weichmacher wirkt, obwohl man aufgrund seiner kompakten Struktur genau das Gegenteil vermuten würde. Die Wärmeformbeständigkeit des **PMMA**s ändert sich also, wie in Abb. 3-2 zu sehen, nicht wesentlich bei Zusatz geringer Mengen DOPO **16**.

3.2 Derivatisierung von DOPO

Da verschiedene Derivate des DOPO **16**, wie in der Einleitung (s. Abschnitt 1.2) erwähnt, in Kondensations- und Additionspolyreaktionen (insbesondere bei Epoxidharzen) starke Verbesserungen hinsichtlich des thermischen Abbaus der betrachteten Polymere erzielten, wurden im Rahmen dieser Arbeit neue Derivate des DOPO **16** synthetisiert, die radikalisch polymerisierbare Gruppen enthalten. Solche Verbindungen waren bisher noch nicht bekannt.

3.2.1 Synthese von DOGE

DOPO **16** wurde mit Methacrylsäureglycidylester (**34**, MAGE) zu 2-Hydroxy-3-(methacryloyloxy)-propyl-1-(6*H*-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-oxid) (**33**, DOGE) umgesetzt (Abb. 3-3). Zunächst wurde die Reaktion klassisch in THF unter Refluxbedingungen durchgeführt und die Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Auch nach mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluss und mehrtägigem Rühren bei RT konnte kein Umsatz nachgewiesen werden. In der anschließenden Aufarbeitung (Extraktion) wurde nur das Edukt DOPO **16** zurück gewonnen.

Daraufhin wurde die Reaktion mit Hilfe der Mikrowellenbestrahlung durchgeführt. Diese ermöglichte die erfolgreiche schnelle Synthese des gewünschten, bisher unbekannten Produktes DOGE 33.

Abb. 3-3: Reaktionsschema der nucleophilen Addition von DOPO **16** an die Epoxygruppe des Methacrylsäureglycidylesters **34** unter Mikrowellenbestrahlung

Dazu wird DOPO **16** mit MAGE **34** in Substanz in einem verschlossenen Mikrowellenröhrchen 12 min lang bei 50 W bestrahlt, so dass die Temperatur (mittels IR-Sensor gemessen) durchschnittlich 140°C beträgt. Dies wird durch gleichzeitige Kühlung mit Pressluft gewährleistet. Die so erhaltene honiggoldene Masse wird in Methylenchlorid gelöst und mittels Säulenchromatographie gereinigt, um die aus der Nebenreaktion gebildeten Michael-Addukte (s.a. Abschnitt 3.2.3) zu entfernen. Man erhält das Produkt in 21%iger Ausbeute.

Die Struktur des Monomers DOGE **33** wurde mit Hilfe der ¹H-, ¹³C-, ³¹P{¹H}-NMR- und FT-IR-Spektroskopie bzw. FAB-Massenspektrometrie bestätigt. Das ³¹P{¹H}-NMR- Spektrum enthält zwei Peaks bei 36,29 ppm und bei 37,14 ppm (im Verhältnis 48:52), die den Diastereomeren des Produktes zuzuordnen sind. Es treten keine weiteren Signale auf und die chemische Verschiebung untermauert das Vorliegen einer R¹R²-P(O)OR³-Gruppierung (R=Alkyl-, Aryl-).

In Abb. 3-4 ist ein Ausschnitt des FT-IR-Spektrums der Verbindung DOGE **33** (rot) dargestellt. Zum Vergleich ist in derselben Abbildung das FT-IR-Spektrum von DOPO **16** (schwarz) abgebildet.

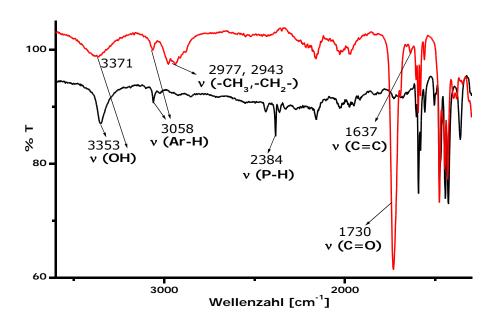


Abb. 3-4: Vergleichende Darstellung eines Ausschnitts der FT-IR-Spektren von DOGE **33** (rot) und DOPO **16** (schwarz); die Schwingung bei 3353 cm⁻¹ entspricht der OH-Gruppe der zum Teil offen vorliegenden (hydratisierten) Ringstruktur des DOPO

Man erkennt deutlich, dass die P-H-Schwingungsbande (2384 cm⁻¹) des Eduktes DOPO **16** verschwunden ist. Zu den aromatischen C-H-Schwingungen (3058 cm⁻¹) sind die Methyl- und Methylenschwingungen (2977, 2943 cm⁻¹) hinzugekommen. Ebenso sind eindeutig die breite OH-Schwingung (3371 cm⁻¹), die intensive C=O-Schwingung des ungesättigten Esters (1730 cm⁻¹) und die schwache C=C-Doppelbindungsschwingung (1637 cm⁻¹) des Produktes **33** zugegen.

Im 1 H-NMR-Spektrum lässt sich eine Besonderheit der Verbindung DOGE **33** beobachten. Die Signale der vinylischen Protonen von DOGE **33** (**33** H_m=3,8 ppm, **33** H_n=4,3 ppm) sind stark hochfeldverschoben im Vergleich zu denen des Eduktes MAGE **34** (**34** H_a=5,6 ppm, **34** H_b=6,1 ppm). Zur Verdeutlichung sind in Abb. 3-5 und Abb. 3-6 die vergrößerten Ausschnitte der betreffenden Stellen der 1 H-NMR-Spektren abgebildet.

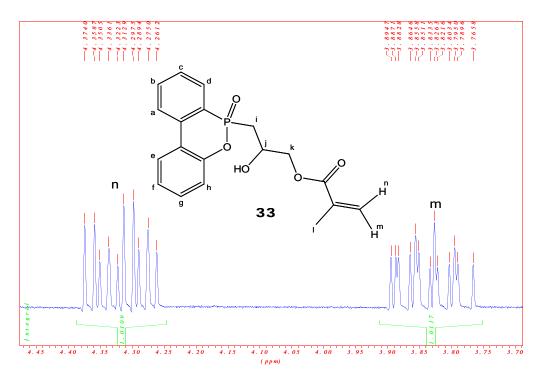
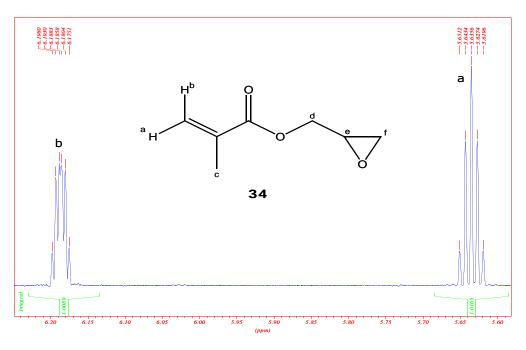


Abb. 3-5: Vergleich der chemischen Verschiebungen der vinylischen Protonen: Ausschnitt aus dem

¹H-NMR-Spektrum von DOGE **33** (CDCl₃, 200 MHz)



Die Erklärung hierfür liegt im diatropen Ringstrom des aromatischen Systems (Aniso-

tropieeffekt), einem Sonderfall des long-range-Nachbargruppeneffektes. Dieser Effekt tritt auf, weil ein angelegtes Magnetfeld im delokalisierten π -System des Aromaten ein zusätzliches Magnetfeld induziert (Abb. 3-7)^[89].

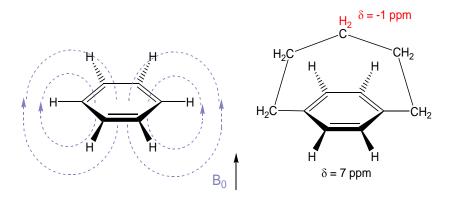


Abb. 3-7: li.: Schematische Darstellung des induzierten Magnetfeldes bei Benzol; re.: Beispiel der starken Hochfeldverschiebung der Protonensignale von [5]-Paracyclophan (einer *ansa*-Verbindung)^[89]

Dieses addiert sich zum äußeren Magnetfeld (B_0) und schwächt bzw. stärkt, abhängig von der Position des Kerns, das effektive Magnetfeld (B_{eff}). So werden die ober- bzw. unterhalb der Ringebene liegenden Protonen hochfeldverschoben (Abb. 3-7)

$$B_{eff} = B_0 - B_{zusätzlich}$$

und die innerhalb der Ringebene liegenden Protonen tieffeldverschoben.

$$B_{eff} = B_0 + B_{zusätzlich}$$

Die ¹H-NMR-Daten sprechen bei DOGE **33** für diesen Effekt, der hier ziemlich ausgeprägt ist. Der Effekt führt zu einer Verschiebung von ungefähr 1,8 ppm.

Dass sich die vinylischen Protonen oberhalb der Ringebene befinden, wurde in dieser Arbeit durch semiempirische Berechnungen auf AM1-Niveau^[90] mit vorheriger Energieoptimierung mit Hilfe des *molecular modeling*-Programmes^[91] *PC Spartan Pro*[®] (s. Kap. 5) unterstützt.

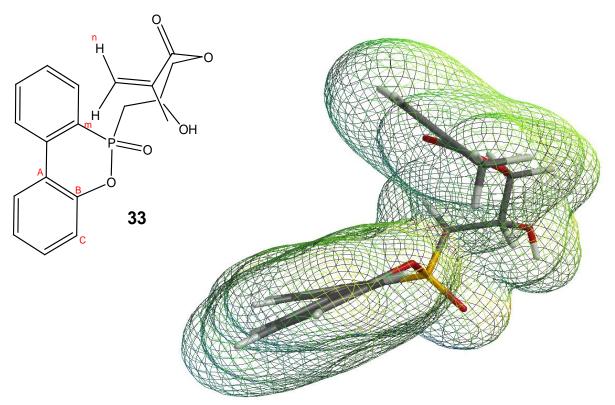


Abb. 3-8: Semiempirisch auf AM1-Niveau berechnete, energieoptimierte Struktur von DOGE **33** inklusive der räumlichen Darstellung der elektronischen Dichte des Moleküls; li. daneben: analoge schematische Struktur von DOGE **33** mit Kennzeichnung der relevanten Atome für die Abstandsbetrachtung

In Abb. 3-8 ist DOGE **33** in seiner energieoptimierten Form dargestellt. Das dreidimensionale Gitter kennzeichnet die berechnete elektronische Dichte des Moleküls. Man erkennt deutlich, dass sich die vinylischen Protonen oberhalb der Ringebene befinden. Die Abstände betragen für die beiden Protonen H_m und H_n 679 pm bzw. 642 pm zum aromatischen Kopf-C-Atom des vorderen Ringes (C_A). Die Abstände d(C_B , C_A) be Abstände d(C_B , C_A) be C_A 0 pm, d(C_B 1, C_A 2, C_A 3 pm, d(C_B 3, C_A 4, C_A 5 pm und d(C_B 6, C_A 6, C_A 6 pm sind noch um 100 pm oder mehr kleiner. Diese geringen Abstände bestätigen die Vermutung des Einflusses des diatropen Ringstroms auf die chemische Hochfeldverschiebung im C_A 5 pektrum.

3.2.2 Allgemeines zur Michael-Addition^[92]

Die 1,4-Addition einer C-H-aciden Verbindung an eine α , β -ungesättigte Carbonylverbindung in Gegenwart katalytischer Mengen Base wird als Michael-Addition bezeichnet. Sie besitzt eine außerordentlich große präparative Bedeutung, da in einem Reaktionsschritt die Kohlenstoffkette einer Verbindung um mehrere C-Atome verlängert werden kann. Dabei ist die treibende Kraft der Reaktion die Bildung einer neuen C-C-Einfachbindung auf Kosten der π -Bindung der C=C-Doppelbindung der ungesättigten Carbonylverbindung.

Die Reaktion verläuft reversibel: es stellt sich ein Gleichgewicht ein, in welchem das thermodynamisch stabilste Produkt bevorzugt gebildet wird. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt liegt in der Addition des Nucleophils, also in der Bildung der neuen C-C-Bindung^[92]. Dabei greift das Nucleophil das β –C-Atom an, weil dann eine vollständige Delokalisation der negativen Ladung des Additionsproduktes möglich ist. Die Michael-Addition ist dann besonders erfolgreich, wenn die C-H-acide Verbindung besonders sauer ist (wie das z.B. bei 1,3-Dicarbonylverbindungen der Fall ist). Sie kann jedoch auch mit einfachen Ketonen durchgeführt werden, dann jedoch in Gegenwart stärkerer Basen.

Ganz allgemein läuft die Michael-Addition nach folgendem Schema ab (Abb. 3-9).

Abb. 3-9: Allgemeiner Mechanismus der Michael-Addition

Eine Variante der Michael-Addition ist die nucleophile Addition einer P-H-aciden Verbindung an ein ungesättigtes Carbonylsystem, welche nachfolgend näher erläutert wird.

3.2.3 Michael-Addition an DOPO

3.2.3.1 Synthese von DOPO-HQ

Chen et. al^[93] haben DOPO **16** in einer Michael-artigen Reaktion mit p-Benzochinon (**35**, BQ) umgesetzt (vgl. auch Abschnitt 1.2). Die P-H-Bindung ist genügend acide, um das chinoide System anzugreifen. Man erhält 10-(2',5'-dihydroxyphenyl)-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (**17**, DOPO-HQ) nach folgendem Mechanismus (Abb. 3-10).

Abb. 3-10: Mechanismus der Michael-artigen Addition von DOPO 16 an BQ 35

In einem nächsten Schritt haben Chen et al.^[93] DOPO-HQ **17** mit einem Überschuss Epichlorhydrin **36** in Gegenwart zweier Äquivalente Natriummethanolat zu 10-(2′, 5′-bis(glycidyloxy)phenyl)-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (**37**, Diepoxy-DOPO) umgesetzt.

Abb. 3-11: Reaktionsschema zur Darstellung von Diepoxy-DOPO 37 aus DOPO-HQ 17 [93]

Die Verbindung **37** zeigt ebenfalls eine erhebliche Hochfeldverschiebung der Protonensignale einer Epoxygruppe, ähnlich dem im Kapitel 3.2.1 angesprochenen DOGE **33**. Sie vermuteten, dass der Ringstromeffekt für diese Hochfeldverschiebung der Protonensignale einer Epoxygruppe sorgt und die andere davon unberührt bleibt. Die Position der einzelnen Atome konnten sie durch Einkristalluntersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie nachweisen^[93].

Führt man auch hier eine semiempirische Berechnung mit Spartan Pro® auf AM1-Niveau mit vorheriger Energieoptimierung durch, stellt man fest, dass die berechnete Struktur des Moleküls **37** mit den kristallographischen Ergebnissen übereinstimmt. Dies ist ein Beleg für die hohe Güte der semiempirischen Berechnungen. In Abb. 3-12 ist die berechnete Struktur der Potentialflächen des Diepoxy-DOPO **37** anschaulich dargestellt. Man erkennt deutlich die relative Nähe der betreffenden Epoxygruppe (in der Abb. 3-12 rechts) zum aromatischen Ringsystem, wohingegen sich die zweite Epoxygruppe (in der Abb. 3-12 links) weit davon entfernt befindet.

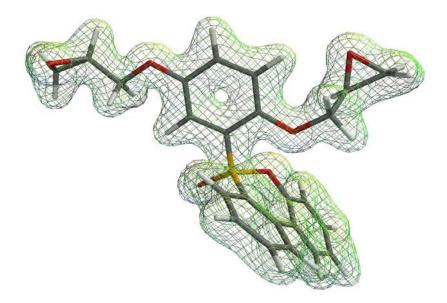


Abb. 3-12: Semiempirisch auf AM1-Niveau berechnete, energieoptimierte Struktur des Diepoxy-DOPO **37** inklusive der räumlichen Darstellung der elektronischen Dichte des Moleküls

Diese Befunde erklären die bei den kernresonanzspektroskopischen Messungen auftretenden Besonderheiten der synthetisierten DOPO-Derivate, welche in Abschnitt 3.2.3.2 noch einmal erwähnt werden.

Die Synthese des DOPO-HQ **17** konnte in dieser Arbeit erstmalig mit Hilfe der Mikrowellenbestrahlung realisiert werden (Abb. 3-13). Dabei wurde die Reaktion sowohl in der Mikrowelle als auch im vorgeheizten Ölbad unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt. Nach 8 min Reaktionszeit erhält man in 73%iger Ausbeute DOPO-HQ **17** bei der Reaktionsführung unter Mikrowellenbestrahlung. Die Reaktion im Ölbad liefert in der gleichen Zeit nur 45% Ausbeute der Verbindung **17**. Demzufolge steigert die mikrowellen-unterstützte Synthese die Ausbeute um über 60% im Vergleich zur klassischen Variante.

Abb. 3-13: Syntheseschema des DOPO-HQ 17 in der Mikrowelle (MW) und im Ölbad (OB)

Die gemessenen ¹H-NMR-,³¹P{¹H}-NMR-, FT-IR- und MS-Spektren belegen die Struktur des Produktes und stimmen mit den literaturbekannten Daten^[93] überein. Das auf diese schnelle und unkomplizierte Art und Weise erhaltene DOPO-HQ **17** kann als Vorstufe für diverse DOPO-Derivate dienen. Man kann es zudem auch durch eine polymeranaloge Veresterung oder Veretherung in ein Polymer einbringen. Die Verbindung eröffnet neue Wege, DOPO-funktionalisierte Polymere zu erhalten.

3.2.3.2 Synthese von DOPO-MMA

Weiterhin wurde DOPO **16** in einer klassischen Michael-Reaktion mit Methylmethacrylat (MMA) und Natriumhydrid zu Methyl-2-methyl-3-(6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-oxid)-propanoat (**38**, DOPO-MMA) umgesetzt (Abb. 3-14).

Dabei dient die Reaktion mit MMA als Modellreaktion, um die generelle Fähigkeit von DOPO **16**, eine Michael-Addition an einer (Meth)acryl-Gruppe einzugehen, unter Beweis zu stellen. Die Reaktion wurde in der Kälte (≤-5°C) durchgeführt und die klassische wässrige Aufarbeitung lieferte 58% Produkt, welches jedoch noch verunreinigt war. Deshalb wurde eine säulenchromatographische Aufreinigung angeschlossen und das Produkt **38** konnte in Form eines Diastereomeren-Gemisches in einer Ausbeute von 30% erstmalig erhalten werden.

Abb. 3-14: Reaktionsschema der Michael-Reaktion zwischen MMA und DOPO **16** in Gegenwart von NaH zur Darstellung von DOPO-MMA **38**

Die kernresonanzspektroskopischen und massenspektrometrischen Daten belegen die Struktur von DOPO-MMA **38**. Aus dem protonenentkoppelten ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum, das zwei Peaks bei 36,5 ppm und 37,5 ppm zeigt, läßt sich durch Integration der Signale feststellen, dass ein Verhältnis von ca. 54:46 der Diastereomere vorliegt. Die Reaktion führt also nach Aufarbeitung zu reinem Produkt, jedoch liegt keine Stereoselektivität vor.

Da die Methoxy-Gruppe aus der Ebene zeigt, erfährt das Signal H_I der Verbindung **38** aufgrund des Ringstromeffektes eine Verschiebung zu höherem Feld (δ = 3,57 ppm) im Vergleich zum Signal der Methoxy-Gruppe des MMAs (δ = 3,76 ppm) (Abb. 3-15).

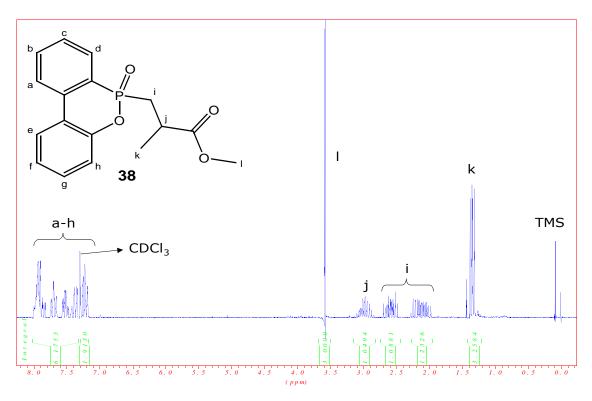


Abb. 3-15: ¹H-NMR-Spektrum von DOPO-MMA **38** (in CDCl₃, 200 MHz)

Die dazugehörige, semiempirisch berechnete energieoptimierte Struktur auf AM1-Niveau (*Spartan Pro*[®]) bestätigt auch hier die relative räumliche Nähe der Methoxy-Gruppe zum aromatischen Ringsystem (Abb. 3-16).

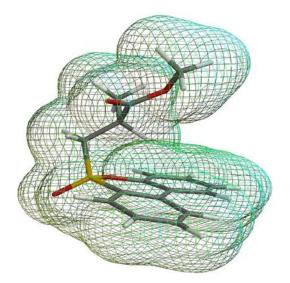


Abb. 3-16: Semiempirisch auf AM1-Niveau berechnete, energieoptimierte Struktur des DOPO-MMA **38** inklusive der räumlichen Darstellung der elektronischen Dichte des Moleküls

3.2.3.3 Synthese von DOPO-EGDM

Nachdem so nachgewiesen werden konnte, dass die Michael-Reaktion an der (Meth)acryl-Gruppe prinzipiell möglich ist, wurde in analoger Weise die Reaktion mit Ethylenglycoldimethacrylat (40, EGDM) durchgeführt (Abb. 3-17).

Abb. 3-17: Reaktionsschema der Michael-Reaktion zwischen EGDM **40** und DOPO **16** in Gegenwart von NaH

So konnte erstmalig (2-{[2-(6-oxido-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-yl)propanoyl)oxy}ethyl-2-methacrylat) (**39**, DOPO-EGDM) hergestellt werden. Dies konnte eindeutig durch 1 H-, 31 P{ 1 H}-NMR-, FT-IR-Spektroskopie und FAB-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Sowohl die vinylischen als auch die aromatischen Protonen werden detektiert. Die chemischen Verschiebungen der Phosphorsignale der Diastereomere liegen bei δ = 36,37 ppm und δ = 37,27 ppm , also in der für das Produkt erwarteten Region, und die Signalverhältnisse betragen 59:41.

Allerdings musste zur Aufreinigung des Produktes eine aufwendige Säulenchromatographie angewandt werden, die zu geringen Ausbeuten führte. Einen negativen Effekt hat auch die Bifunktionalität des Eduktes **40**, denn insgesamt konnten nur 17% reines Produkt (Rohausbeute 62%) erhalten werden. Es können nämlich Bis-Addukte entstehen, die die Ausbeute verringern. Somit ist es auf diese Weise nicht möglich, kontrolliert eine Michael-Reaktion auf nur einer Seite des Systems durchzuführen. Die Reversibilität der Michael-Reaktion führt zu einem Gleichgewicht, in dem EGDM **40**, Monound Bis-Addukt nebeneinander vorliegen. Das angreifende Nucleophil sollte durch Ver-

ringerung der Reaktionstemperatur auf -10°C verlangsamt und damit selektiver werden. Auch diese Reaktion führte indes nicht zu einem zufriedenstellenden Ergebnis. Für eventuelle industrielle Anwendungen ist eine solch niedrige Ausbeute nicht tragbar, deshalb wurden keine Copolymerisationsversuche mit diesem Monomer unternommen.

3.2.3.4 Synthese von DOPO-MAVE

In Abschnitt 3.2.3.2 wurde nachgewiesen, dass die Michael-Addition mit DOPO 16 grundsätzlich funktioniert. Deshalb wurde DOPO 16 als nächstes mit Methacrylsäurevinylester (42, MAVE) in gleicher Weise umgesetzt (Abb. 3-18). Die Vinylester-Endgruppen sollen dabei die Polymerisationsfähigkeit des Produktes erhalten, da die (Meth)acryl-Gruppe, wie bei der Reaktion von MMA zu DOPO-MMA 38 geschehen, abreagieren sollte.

Abb. 3-18: Postuliertes Reaktionsschema der erwarteten Michael-Reaktion zwischen MAVE **42** und DOPO **16** in Gegenwart von NaH

Überraschenderweise zeigt das ¹H-NMR-Spektrum Signale, die nicht mit den erwarteten korrelieren. Es ist ein völlig anderes Produkt entstanden als beabsichtigt. Die Umsetzung von DOPO **16** kann anhand der Signale des ³¹P-{¹H}-NMR-Spektrums bestätigt werden. Man beobachtet zwei Signale bei 32,56 ppm und 33,08 ppm im Verhältnis 46:54, die für eine P-C-Bindung sprechen. Das Edukt DOPO **16** zeigt im Ver-

gleich dazu ein Signal bei δ = 16 ppm. Jedoch fehlen im Protonenspektrum die stark aufgespaltenen Signale zwischen 1,5 ppm und 3,5 ppm (s. Abb. 3-19) völlig. Diese wurden bei DOGE **33** und DOPO-MMA **38** detektiert und rühren von der -CH₂-CH(OH)-Gruppierung respektive der -CH₂-CH(CH₃)-Gruppierung her. Im Falle des DOPO-MMA **38** entspricht die direkte chemische Umgebung des Phosphors exakt der erwarteten in DOPO-MAVE **41a**. Da die Signale jedoch im 1 H-Spektrum der Verbindung **41c** nicht zugegen sind, muss man davon ausgehen, dass die Reaktion zu einem anderen Produkt führt. Aufgrund des FAB-Massenspektrums können Mehrfach-Additionen ausgeschlossen werden, da nur der erwartete Molekülionenpeak m/z = 329 (M⁺+H) detektiert wird.

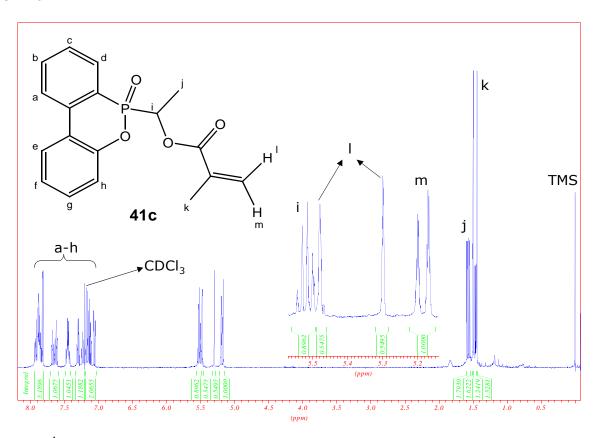


Abb. 3-19: ¹H-NMR-Spektrum von DOPO-MAVE (in CDCl₃, 200 MHz), Zuordnung der Signale entspricht der Struktur **41c** (Erklärung s. Text)

Die Untersuchung des entstandenen Produktes mittels C,H-COSY- und DEPT-¹³C-NMR-Spektroskopie ermöglichte die Strukturaufklärung des entstandenen Produktes. Das ¹³C-DEPT-Spektrum zeigt ein einziges CH₂-Signal bei 126,5 ppm, welches inmitten der aromatischen C-H-Signale liegt. Der chemischen Verschiebung nach handelt es sich

um eine olefinische CH_2 -Gruppe. Aus dem C,H-COSY-Spektrum ergibt sich eine Korrelation dieses Signals mit den 1H -Signalen zwischen 5,0 und 5,6 ppm (H_1 und H_m in Abb. 3-19) und mit dem Signal der Methyl-Gruppe bei ca. 1,45 ppm (H_k in Abb. 3-19). Außerdem zeigt das C,H-COSY-Spektrum eine Wechselwirkung zwischen dem 1H -Signal bei 5,5 ppm (H_1 in Abb. 3-19) und dem 1 3C-Signal bei 67,8 ppm (P-CH-O), welches stark aufgespalten ist. Das DEPT-Spektrum bestätigt, dass es sich hierbei um eine CH-Gruppe handelt, welche jedoch keine Wechselwirkung mit der vinylischen Gruppe zeigt, sich demzufolge also nicht in ihrer Nähe befindet. Die starke Aufspaltung des Signals läßt eine Nachbarschaft zum Phosphoratom vermuten.

Aus der Integration des ¹H-Spektrums ergeben sich Signalverhältnisse für den vergrößerten Auschnitt zwischen 5,0 ppm und 5,6 ppm von 1:1:1 (Abb. 3-19 Mitte), deshalb kann man davon ausgehen, dass die Protonen der CH₂-Gruppe chemisch nicht gleichwertig sind. Dies ist, neben der chemischen Verschiebung, ein weiterer Beleg für eine olefinische CH₂-Gruppe, welche am Nachbar-C-Atom eine Methyl-Gruppe trägt. Die gewonnenen Ergebnisse weisen auf den Erhalt der Methacryl-Gruppe hin, demzufolge muss eine Reaktion an der Vinylgruppe stattgefunden haben.

Hier ergeben sich folgende Möglichkeiten: ein nucleophiler Angriff des P-Anions an die Vinylgruppe des MAVE **42** könnte zu Struktur **41b** (anti-Markownikow-Produkt) führen (Abb. 3-20 oben) oder er könnte auf die andere Seite der vinylischen Gruppe erfolgen und zu Struktur **41c** (Markownikow-Produkt) führen (Abb. 3-20 unten).

Abb. 3-20: Reaktionsschema des nucleophilen Angriffs; oben: an die geringer substituierte Stelle der Vinylgruppe von **42**: Bildung des anti-Markownikow-Produktes **41b**; unten: auf die höher substituierte Stelle der Vinylgruppe von **42**: Bildung des Markownikow-Produktes **41c** (hier sind die entsprechenden Anionen abgebildet)

Die Bildung eines sekundären Anions ist wenig wahrscheinlich, wenn sich auf einem anderen Reaktionsweg ein primäres, stabileres Anion bilden kann. Die Verbindung **41b** besitzt zudem zwar eine olefinische CH₂-Gruppe, aber auch zusätzlich noch zwei aliphatische CH₂-Gruppen, deren Protonensignale nicht gefunden werden. Aus den genannten Gründen kann die Struktur **41b** ausgeschlossen werden.

Die Verbindung **41c** besitzt eine olefinische CH₂-Gruppe und eine aliphatische CH-Gruppe in direkter Nachbarschaft zum Sauerstoffatom. Die gefundenen chemischen Verschiebungen und integralen Verhältnisse (s. Abb. 3-19) lassen sich dieser Struktur zuordnen.

Das gebildete P-Anion greift also die vinylische Doppelbindung an der höher substituierten Stelle an, da sich dann intermediär ein primäres Anion bilden kann und reagiert weiter zum Markownikow-Produkt **41c**. Sehr wahrscheinlich trägt ebenfalls eine Wechselwirkung der d-Orbitale des Phosphors mit dem dann räumlich nahen Sauerstoffatom im Übergangszustand zur Bildung von **41c** bei.

Ein primäres Anion würde sich ferner bilden, wenn das P-Anion an der höher substituierten Methacryldoppelbindung angreifen würde. Dieser Reaktionsweg ist jedoch wenig wahrscheinlich, da an dieser Stelle eine partiell negative Ladung (typisch für Michael-Systeme) vorherrscht, welche gegen einen nucleophilen Angriff spricht.

Prinzipiell ist es weiterhin denkbar, dass das P-Anion am partiell positivierten Carbonylkohlenstoff angreift. Dann wäre es sehr wahrscheinlich, dass sich die Ethenyloxy-Gruppe abspaltet, das Anion eines Enols, welches zu Acetaldehyd tautomerisieren würde. Gegen die Vermutung der Abspaltung kleinerer Fragmente sprechen die detektierten Molekülmasseionen (FAB-MS, m/z: 329 (M++H)). Es könnte sich stattdessen eine Hydroxylgruppe ausbilden, dann besäße das Molekül jedoch zwei olefinische CH2-Gruppen, womit diese Möglichkeit ebenfalls ausgeschlossen ist. Eventuelle intramolekulare Ringbildungen sind grundsätzlich denkbar, führen jedoch zu Strukturen mit mehreren aliphatischen CH2-Gruppen und können deshalb gleichermaßen ausgeschlossen werden.

Folgendes Reaktionsschema (Abb. 3-21) beschreibt die Bildung des erwarteten und des erhaltenen Produktes noch einmal zusammenfassend. Die Verbindung **41c** konnte erstmalig in einer Ausbeute von 10% nach einer Säulenchromatographie als gelbe hochviskose Flüssigkeit erhalten werden.

Abb. 3-21: Reaktionsschema der erwarteten (**41a**) und tatsächlich eingetretenen Reaktion (**41c**) zwischen MAVE **42** und DOPO **16** in Gegenwart von NaH

3.2.3.5 Synthese von DOPO-AVE

In analoger Weise wurde DOPO **16** mit Acrylsäurevinylester (**44**, AVE) zu DOPO-AVE **43** umgesetzt. Da die ¹H-NMR-Signale der beiden CH₃-Gruppen in DOPO-MAVE **41c** überlappen, lag die Intention darin, das Spektrum zu vereinfachen, um den soeben erläuterten Mechanismus der Produktbildung zu untermauern. Wie sich jedoch herausstellte, bilden die Signale der drei vinylischen Protonen mit dem aliphatischen Methin-Proton ein kompliziertes Multiplett, welches nicht separierbar ist. Man erhält erwartungsgemäß zwei dd-Signale für die beiden diastereomeren Methyl-Gruppen, welche in der Verbindung DOPO-MAVE **41c** ebenfalls gefunden werden, so dass dieses Signal eindeutig zugeordnet werden kann. Schematisch ist der Reaktionsablauf in Abb. 3-22 dargestellt.

Abb. 3-22: Syntheseschema zur Bildung von DOPO-AVE 43

DOPO-AVE **43** wurde in dieser Arbeit erstmalig erfolgreich synthetisiert. Man erhält eine leicht gelbe hochviskose Flüssigkeit in 5%iger Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufreinigung. Die Struktur wurde durch NMR-Spektroskopie und FAB-Massenspektrometrie bestätigt.

Sowohl DOPO-MAVE **41c** als auch DOPO-AVE **43** enthalten eine reaktive Doppelbindung, die eine Polymerisation ermöglicht, so dass diese Verbindungen wertvolle Bausteine im reaktiven Flammschutz radikalischer Kettenpolymere darstellen können. Zunächst ist es jedoch nötig, die Reaktion hinsichtlich der erzielten Ausbeuten zu verbessern.

3.2.4 Synthesen ausgehend von DOP-Cl

In einer zweiten Syntheseroute wurde zunächst eine Zwischenstufe von DOPO **16**^[84], das DOP-Cl **31**, nach literaturbekannten Verfahren^{[94],[95]} synthetisiert (Abb. 3-23).

Abb. 3-23: Syntheseschema zur Bildung von DOP-Cl 31 (s. a. Abb. 3-1)

Die erste Synthese folgte der Vorschrift von Pastor et al.^[94] und führte zu einer Ausbeute von nur 35% (Lit.^[94] 79%). Eine Patentvorschrift dagegen führte zu einer drastischen Ausbeuteverbesserung auf 96% und konnte in dieser Arbeit reproduziert werden (Lit.^[95] 96%). Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Reaktionsführungen besteht darin, dass laut der Patentvorschrift das Phosphortrichlorid in zwei Phasen im leichten Überschuß mit verschiedenen Geschwindigkeiten zugegeben wird, um den unterschiedlichen auftretenden Reaktionsgeschwindigkeiten Rechnung zu tragen^[95]. Bei der zuerst durchgeführten Reaktion wurde es von vorneherein komplett im Überschuß vorgelegt. Durch die der Reaktionsgeschwindigkeit angepassten Zugabe können nahezu quantitative Ausbeuten realisiert werden.

DOP-Cl **31** stellt eine sehr reaktive Verbindung dar, die leicht von Nucleophilen angegriffen werden kann. Der Einsatz dieser Verbindung eröffnet neue Möglichkeiten, an DOPO-Strukturen mit polymerisierbaren Einheiten zu gelangen.

3.2.4.1 Synthese von DOP-HMA

Als Nucleophil wurde zunächst N-Hydroxyethylmethacrylamid (**46**, HMA) eingesetzt, welches nach einem modifizierten literaturbekannten Verfahren^[40] hergestellt wurde.

Die Verwendung eines Methacrylamid-Derivates anstelle eines Esters soll hierbei die Schwierigkeiten, die sich aus der leichteren Verseifung der Ester ergeben, ausschließen. Zudem ist bekannt, dass Amid-Strukturen in Polymeren zu einer besseren Wärmeformbeständigkeit beitragen, welches sich auf die Prozessierung bei höheren Temperaturen, z.B. im Extruder, positiv auswirkt.

Ebenso sollte vermieden werden, Hydroxylgruppen in das Polymer einzubringen (z.B. durch den Einbau von DOGE 33), da hierdurch eine unerwünschte (erhöhte) Wasseraufnahme des PMMA auftreten kann. Deshalb wurde DOGE 33 nicht für Copolymerisationsversuche verwendet.

Der erste Versuch einer Synthese beinhaltete die Umsetzung von DOP-Cl **31** mit HMA **46** in Gegenwart äquimolarer Mengen Triethylamin (Abb. 3-24) nach einer adaptierten Vorschrift von Prakasha et al. [96] in THF bei Raumtemperatur. Die Reaktion wurde mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie über mehrere Tage verfolgt. Es bildete sich ein neuer Substanzfleck, der für die Bildung des Produktes spricht. Es konnte jedoch kein vollständiges Verschwinden der Substanzflecken der Edukte beobachtet werden. In einer anschließenden Säulenchromatographie konnte das gewünschte Produkt nicht isoliert werden.

Abb. 3-24: Syntheseschema zur Bildung von DOP-HMA 45

Daraufhin wurde die Reaktion in gleicher Weise unter Zusatz von Pyridin durchgeführt. Hier führt die Säulenchromatographie ebenfalls nicht zur Isolierung des gewünschten Produktes. In einem weiteren Versuch in Gegenwart von Pyridin wurde statt der chromatographischen Aufreinigung ein Destillationsversuch unternommen. Dabei führte die Erwärmung im Vakuum zur Bildung eines festen bernsteinfarbigen Destillationssumpfes, dessen Analyse die Bildung eines undefinierten Produktgemisches ergab. Wahrscheinlich hat hierbei auch die Bildung oligomerer bzw. polymerer Strukturen stattgefunden. Diese Vermutung liegt nahe, da bei Lösungsversuchen des Destillationssumpfes die Fällung eines farblosen Feststoffes beobachtet wird.

Eine genauere Analyse der Reaktion mit Pyridin mit Hilfe der GC/MS, ergibt die Bildung des gewünschten Produktes mit m/z 327 in allen Fällen. Das Produkt konnte aber in keinem Fall isoliert werden. Es werden jedoch auch hohe Anteile an m/z 216 detektiert, die für eine Hydrolyse des DOP-Cl 31 zu DOPO 16 sprechen. Demzufolge geht ein großer Teil des Eduktes durch Hydrolyse verloren, obwohl unter Schutzgasatmospäre gearbeitet wurde, und steht der Reaktion mit HMA 46 nicht mehr zur Verfügung. Dadurch wird der Umsatz gemindert bzw. die Reinigung erschwert.

Da die oben besprochenen "klassischen Varianten" der Reaktionsführung nicht zum Ziel führten, wurde die Synthese in Anlehnung an Arbeiten von Jones et al.^[97] durchgeführt. Sie untersuchten die Lewis-Säure-katalysierte Phosphorylierung von Hydroxylgruppen und stellten fest, dass Titantetra-*tert*.-butylat der effektivste Katalysator für Reaktionen von Diphenylchlorophosphaten mit Alkoholen bzw. Phenolen ist. Die gewünschten Phosphatester wurden in sehr guten Ausbeuten durch 5mol% Katalysatorzusatz erhalten. Da die Reaktivitäten von Chlorophosphaten CIP(O)(OR)₂ und Chlorophosphinen CIP(OR)R ähnlich sind, wurde die Veresterung in einer neuen Synthesevariante mittels Ti(*tert*.-BuO)₄ durchgeführt.

Die Synthese des DOP-HMA **45** gelang daraufhin erstmalig und die erhaltene Struktur wurde mittels ¹H-, ³¹P{¹H}-, ¹³C-NMR, FT-IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse bestätigt. DOP-Cl **3** wurde in Gegenwart von 5mol% Ti(O*t*Bu)₄ und Triethylamin mit HMA **46** in nur 2 h Reaktionszeit zu DOP-HMA **45** umgesetzt (analog Abb. 3-26). Das gewünschte Produkt konnte in nahezu quantitativer Ausbeute (>95%) mit Hilfe einer einfachen Filtration isoliert werden.

In Abb. 3-25 ist das ¹H-NMR-Spektrum des DOP-HMA **45** dargestellt. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum liefert ein Signal bei 129,9 ppm und bestätigt damit die trivalente Struktur des Phosphors.

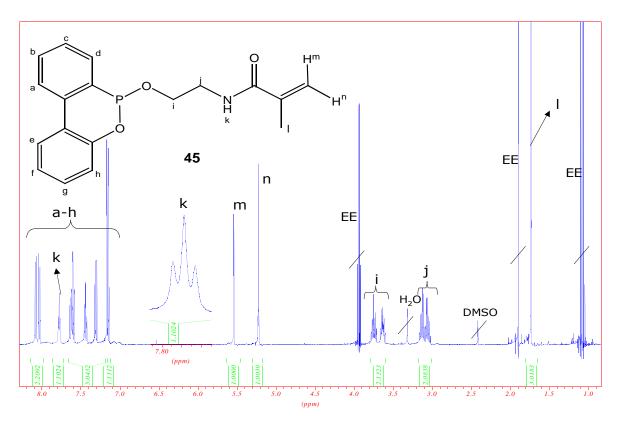


Abb. 3-25: 1 H-NMR-Spektrum von DOP-HMA **45** (in DMSO-d6, 200 MHz) inklusive eines vergrößerten Ausschnittes des Signals H_k; EE bezeichnet die von Resten des Lösungsmittels Ethylacetat herrührenden Signale

Desweiteren wurde ein "up-scaling" der Reaktion durchgeführt. Der 50fache Ansatz (50g-Bereich) führte glatt ohne Verlängerung der Reaktionszeit zum gewünschten Produkt bei gleichbleibender Ausbeute von über 95%. Durch die einfache und schnelle Reaktionsführung auch größerer Ansätze bei moderaten Temperaturen zwischen 0°C und 20°C und die unkomplizierte Aufarbeitung mittels Filtration eignet sich diese Synthese sehr gut für industrielle Applikationen.

3.2.4.2 Synthese von DOP-HEMA

Um die generelle Anwendbarkeit der Reaktion zu untersuchen, wurde DOP-Cl **31** mit kommerziell erhältlichem N-Hydroxyethylmethacrylat (**48**, HEMA) in analoger Weise zur Reaktion gebracht. Nach Einengung des Filtrates erhält man das bisher unbekannte DOP-HEMA **47** in 73%iger Ausbeute als gelbrich-grüne hochviskose Flüssigkeit. Das dazugehörige Reaktionsschema ist in Abb. 3-26 dargestellt und gilt in analoger Weise ebenfalls für die Synthese der Verbindung DOP-HMA **45**.

Abb. 3-26: Syntheseschema zur Bildung von DOP-HEMA 47 mittels Titan-Katalysator Ti(OtBu)₄

Die erhaltene Struktur wurde mittels ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie bestätigt.

Die Reaktion mit HEMA **48** liefert im Vergleich zur Reaktion des HMA **46** mit DOP-Cl **31** geringere Ausbeuten. Dennoch eröffnet die in dieser Arbeit entwickelte Synthese die Möglichkeit verschiedene Nucleophile (insbesondere Hydroxylgruppen enthaltende) an DOP-Cl **31** zu binden und somit zu neuen Strukturen zu gelangen. In Abb. 3-27 sind einige mögliche Reaktionen zusammengestellt.

Abb. 3-27: Möglichkeiten der Umsetzung von DOP-Cl **31** mit verschiedenen Hydroxyverbindungen (Base: z.B. Triethylamin, Pyridin, Morpholin, etc.)

3.3 Synthese der Phosphonate

3.3.1 Synthese von MAMPE

Neben der Synthese und Untersuchung von DOPO-basierenden Verbindungen wurden in dieser Arbeit auch einige Phosphonate synthetisiert.

In Anlehnung an eigene Vorarbeiten^[98] wurde ein neuer Syntheseweg zur Herstellung von [(2-Methyl-acryloylamino)-methyl]-phosphonsäurediethylester (**49**, MAMPE) erprobt. Im Gegensatz zur Arbuzov-Reaktion von Hydroxymethylmethacrylat (HMMA) mit Triethylphosphit P(OEt)₃ wurde hier eine Schotten-Baumann-Variante durchgeführt. Dabei sollte die Reaktion hinsichtlich der Ausbeute (24% d. Th. nach Arbuzov-

Reaktion^[98]) und vornehmlich der Aufreinigung (Säulenchromatographie) verbessert bzw. vereinfacht werden. Die Reaktion zwischen Methacrylsäurechlorid (**50**, MACl) und Diethyl(aminomethyl)-phosphonat-oxalat (**51**, DAMPE) in Gegenwart von Natriumcarbonat führt glatt zum gewünschten Produkt (Abb. 3-28). Die gemessenen Spektren bestätigen die Struktur des Produktes MAMPE **49**.

Abb. 3-28: Reaktionsschema der Umsetzung von MACl 50 mit DAMPE 51

Eine Säulenchromatographie konnte umgangen werden, da es möglich ist, das Produkt mit Hilfe einer klassischen Extraktion in ausreichender Reinheit zu erhalten. Die Ausbeute beträgt knapp 80% und entspricht somit ungefähr einer Verdreifachung im Vergleich zur erhaltenen Ausbeute mit Hilfe der Arbuzov-Reaktion^[98]. Allerdings müssen hier höhere Kosten für das Edukt DAMPE **51** in Betracht gezogen werden und dementsprechend die Vor- und Nachteile der beiden Reaktionsführungen sorgfältig gegeneinander abgewogen werden.

3.3.2 Synthese von DEVBP

Ein weiteres interessantes Phosphonat wurde bereits in Abschnitt 1.1.2.7 angesprochen. DEVBP **11** wurde von Ebdon et al.^{[4],[99]} synthetisiert und auch schon unter dem Gesichtspunkt des Flammschutzes untersucht. In dieser Arbeit wurde die Synthese adaptiert. In einer Michaelis-Becker-Reaktion^[99] erhält man durch *in situ* Deprotonierung des Diethylphosphits (**52**, DEP) mit Kalium-*tert*.-butoxid ein stark reaktives Nucleophil. Dieses reagiert in Gegenwart von 4-Vinylbenzylchlorid (**53**, VBC) bereits bei RT zügig weiter zum gewünschten Diethyl-4-vinylbenzylphosphonat (**11**, DEVBP)

(Abb. 3-29).

Abb. 3-29: Michaelis-Becker-Reaktion zwischen DEP **52** und VBC **53** in Gegenwart von Kalium-*tert.*-butoxid (KO*t*Bu)

Im Gegensatz zu der in der Literatur^[99] beschriebenen destillativen Aufarbeitung, verbleibt das Produkt im Destillationssumpf und nur das in einem leichten Überschuss vorliegende Diethylphosphit wird abdestilliert. Die Reaktion führt in einer Ausbeute von 71% (Lit.^[99] 80%) zu reinem DEVBP **11**. Die Struktur konnte durch kernresonanzspektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen nachgewiesen werden und stimmt mit den Literaturdaten überein.

Die Michaelis-Becker-Reaktion bietet im Vergleich zur Arbuzov-Methode (Reaktion zwischen Trialkylphosphit und Alkylhalogenid) mehrere Vorteile. Dadurch sind schnelle Reaktionen bei RT oder darunter möglich und führen zu Produkten mit hohen Ausbeuten, die wenig oder keine Aufreinigung benötigen. Somit wird das bei der Arbuzov-Reaktion häufig nötige Heizen, um entstehendes Produkthalogenid aus dem Gleichgewicht zu entfernen, vermieden. Dies könnte bei vinylischen Reaktanden zu einer unerwünschten vorzeitigen thermischen Polymerisation führen, so dass hier die Michaelis-Becker-Reaktion die Methode der Wahl ist.

3.4 Direkte Amidierung in der Mikrowelle

Ritter et al. haben bereits mehrfach nachgewiesen^{[55],[56],[64],[100]}, dass es möglich ist, Amidierungen in der Mikrowelle ohne vorherige Aktivierung der Säure (Einsatz der Anhydride/ Säurechloride) und ohne Zusatz von Kopplungsreagienzen (z.B. DCC) direkt durchzuführen. Diese Ergebnisse ermutigten dazu, ähnliche Reaktionen mit bifunktionellen Edukten mit Hilfe der Mikrowellenbestrahlung durchzuführen. Dabei sollte die Möglichkeit untersucht werden, selektiv Amide zu synthetisieren, ohne die zweite Funktion schützen oder die Edukte vorab aktivieren zu müssen. Die erhaltenen Produkte können als interessante Zwischenstufen auf dem Weg zu neuartigen DOPO-Derivaten dienen.

Dazu wurde 4-Aminophenol (**54**, APh) in äquimolaren Mengen mit Methacrylsäure (**55**, MAS) in Substanz in einem geschlossenen Gefäß unterschiedlich lange der Bestrahlung durch Mikrowellen ausgesetzt (Abb. 3-30). Alle Reaktionen wurden bei 150 W durchgeführt (T_{max} = ca. 160°C, IR-Sensor) und der Umsatz mittels GC/MS bestimmt. Gleichzeitig wurde die Reaktion mittels FT-IR-Spektroskopie verfolgt. Die Aufarbeitung der erhaltenen braun-roten viskosen Flüssigkeiten führte weder durch Extraktion noch durch Säulenchromatographie zu reinem N-(4-Hydroxyphenyl)-methacrylamid (**56**, HPMA). Auf weitergehende Reinigungsversuche wurde verzichtet und die erhaltenen Rohprodukte wurden direkt untersucht (Abb. 3-31).

Man detektiert erwartungsgemäß die typischen Absorptionsbanden der Amide bei 3327 cm⁻¹ (-NH-), 1653 cm⁻¹ (Amid I), 1626 cm⁻¹ (konjugierte C=C) und 1539 cm⁻¹ (Amid II). Banden der Esterverbindungen werden in keinem Fall beobachtet.

In Abb. 3-30 ist der Reaktionsverlauf mit allen auftretenden Strukturen schematisch dargestellt.

Abb. 3-30: Umsetzung von APh **54** mit MAS **55** unter Mikrowellenbestrahlung führt zu den Produkten **56-58**; zu einem sehr geringen Teil bildet sich durch Decarboxylierung von **57** die Verbindung **59**

Man kann davon ausgehen, dass sich zunächst aus dem Gemisch des Amins und der Säure das Salz **54a** bildet. Dessen hohes Dipolmoment wirkt auf den elektrischen Feldvektor der Mikrowellen wie eine Antenne, darum wird diese Position am stärksten dielektrisch aufgeheizt^[101]. Wahrscheinlich ist das der Grund, weshalb der Einsatz aktivierter Edukte vermieden werden kann.

Aus der detaillierteren Analyse der gemessenen GC/MS-Spektren, ist es möglich, die entstehenden Produkte und Nebenprodukte zu bestimmen (Abb. 3-30 und 3-31). Zu-

nächst bildet sich aus dem Salz 54a das kinetisch bevorzugte Michael-Addukt 57. Da die Michael-Reaktion reversibel abläuft, wandelt sich bei längerer Bestrahlung 57 in das thermodynamisch stabilere Amid HPMA 56 um. In den GC/MS-Spektren wird jedoch keine intermediäre Amidierung des Michael-Adduktes detektiert, wie es Ritter et al. z.B. bei der mikrowellen-unterstützten Synthese von (R)-N-(1-Phenylethyl)methacrylamid beobachtet haben^[100]. Ein geringer Teil (<1%) des Michael-Adduktes **57** wird decarboxyliert und es entsteht 59. Diese Reaktion haben Ritter et al. nur bei Umsetzungen im Ölbad beobachtet, jedoch nicht bei MW-Bestrahlung^[100]. Sie führten sie auf die insgesamt relativ hohen auftretenden Temperaturen im Ölbad (Ölbad 200°C; MW 180°C) zurück. Hier werden Temperaturen um 160°C mit Hilfe eines externen IR-Sensors gemessen. Die tatsächlich im Reaktionsgefäß vorliegende Temperatur ist jedoch um ca. 20°C höher, dies wurde durch vergleichende Messungen inner- und außerhalb des Gefäßes nachgewiesen^[100]. Eine exakte Temperaturmessung während einer MW-Reaktion ist trotzdem nur schwer möglich, da auf molekularer Ebene zum Teil vielfach höhere Temperaturen auftreten können. Diese lokalen "Super-Heating"-Phänomene [67],[68] könnten eine Erklärung für die Bildung geringer Mengen **59** darstellen.

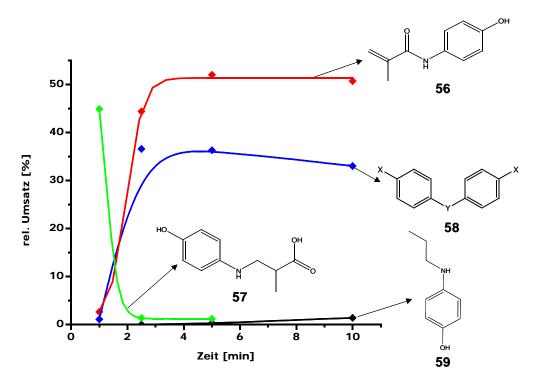


Abb. 3-31: Änderungen des Umsatzes der Produkte mit der Reaktionszeit in der MW ($\mathbf{58}$: X = -OH, -NH₂ und Y= -O-, -NH-); die Kurven dienen der besseren Visualisierung und entsprechen nicht einem mathematischen Fit

Die Ergebnisse stimmen größtenteils mit den bisher bekannten Ergebnissen ähnlicher Systeme^[100] überein. In diesem Fall bilden sich jedoch aus dem bifunktionellen Edukt APh **54** zusätzlich durch Kondensationsreaktionen aromatische "Dimere" (Amine oder Ether). Deshalb geht ein großer Teil des Eduktes verloren und es ist nicht möglich den Umsatz des gewünschten Amides HPMA **56** auf über 52% zu steigern.

Demnach ist es generell möglich aus einem Amin, welches weitere funktionelle Gruppen trägt, direkte Amidierungen in der Mikrowelle zu realisieren. Allerdings müssen Umsatzeinbußen in Kauf genommen werden. Zudem war es bisher nicht möglich das entstandene Amid HPMA **56** zu isolieren, weshalb keine weiterführenden Reaktionen unternommen werden konnten.

3.5 Copolymerisation von MMA und DOP-HMA

3.5.1 Darstellung und Charakterisierung von Poly(MMA)-co-(DOP-HMA)

Da die meisten mittels Michael-Addition synthetisierten Monomere nur mit Hilfe einer Säulenchromatographie aufgereinigt werden konnten und zu insgesamt unterdurchschnittlichen Ausbeuten (ca. 10%-20%) erhalten wurden (s. Abschnitt 3.2.3), wurde für die Copolymerisationsversuche DOP-HMA **45** gewählt. Dessen Synthese bzw. Aufarbeitung konnte so optimiert werden (s. Abschnitt 3.2.4.1), dass es nach einer kurzen Reaktionszeit (2h) durch einfache Filtration in nahezu quantitativen Ausbeuten (>95%) erhalten werden kann.

DOP-HMA **45** wurde in Tetrahydrofuran bei 60°C 3h lang mit MMA in verschiedenen Verhältnissen copolymerisiert. Als Initiator wurde jeweils 1Gew% AIBN verwendet. In Abb. 3-32 ist das allgemeine Reaktionsschema dargestellt.

Abb. 3-32: Reaktionsschema der radikalischen Copolymerisation von MMA und DOP-HMA 45

Die Copolymerisationen wurden bewusst in THF nach 3h abgebrochen. Hohe Übertragungskonstanten des Lösungsmittels wurden ausgenutzt, um nicht zu hohe Molekulargewichte zu erreichen, die bei Substanzpolymerisationen durchaus möglich sind. Dadurch werden einheitlichere Ketten erzeugt und die niedrigeren Molekulargewichte erleichtern die nachfolgenden analytischen Messungen aufgrund der so erzielten besseren Löslichkeit nicht allzu langer Ketten.

Tab. 1: Eingesetzte Mengen an **45**, Ausbeuten sowie molare Massen der Copolymere **PMD1-11** bzw. des Kontrollpolymers **PMMA**

Name	45 [mol%]	45 [Gew%]	Ausb. [%]	M _n ^a [g/mol]	M _w ^a [g/mol]	PD ^a
PMMA	0	0	9	39.000§	70.000§	1,8§
PMD1	0,8	2,5	17	33.800	55.300	1,6
PMD2	1,5	5	20	44.100	77.600	1,8
PMD3	3,1	10	21	43.700	77.400	1,8
PMD4	7,7	25	15	47.600	74.700	1,6
PMD5	4,6	15	21	48.600	65.200	1,4
PMD6	6,1	20	20	46.300	74.100	1,6
PMD7	6,1	20	22	38.600	54.300	1,4
PMD8	7,7	25	21	40.700	57.200	1,4
PMD9	9,2	30	11	50.500	70.400	1,4
PMD10	13,8	45	17	42.500	60.800	1,4
PMD11	15,3	50	13	35.300	46.500	1,3

^a: aus GPC-Daten (in THF, Polystyrol-Standard) des UV-Detektors, [§]: nur RI-Signal

Aus Tab. 1 ist ersichtlich, dass die Ausbeuten und Molmassen der Copolymere ziemlich einheitlich und unabhängig vom Anteil an Comonomer **45** sind. Dabei bewegen sich die gravimetrisch bestimmten Ausbeuten zwischen ca. 10% und 22%. Das Zahlenmittel der Molmasse liegt im Schnitt bei ca. $4,3\cdot10^4$ g/mol und das Gewichtsmittel bei ca. $6,5\cdot10^4$ g/mol. Die Polydispersitäten liegen durchweg zwischen 1,3 und 1,8. Man kann also von einer guten Vergleichbarkeit der Copolymere untereinander hinsichtlich ihrer Kettenlänge bzw. deren Einheitlichkeit ausgehen.

Der tatsächlich in den Copolymeren vorhandene Anteil an DOP-HMA **45** wurde mittels Elementaranalyse bestimmt, da man über den gemessenen Anteil an Stickstoff direkt auf den Comonomeranteil schließen kann. In Tab. 2 sind die eingesetzten Mengen und die tatsächlich im Copolymer vorhandenen Mengen an DOP-HMA **45** vergleichend dargestellt.

Tab. 2: Mengen an DOP-HMA 45 im Ausgangsansatz und im Copolymer

Name	45 [mol%]	45 [Gew%]	45 in Copo ^a [Gew%]	P in Copo ^a [Gew%]
РММА	0	0	0	0
PMD1	0,8	2,5	2,3	0,22
PMD2	1,5	5	3,0	0,29
PMD3	3,1	10	7,9	0,76
PMD4	7,7	25	11,3	1,07
PMD5	4,6	15	17,5	1,66
PMD6	6,1	20	19,8	1,88
PMD7	6,1	20	20,3	1,93
PMD8	7,7	25	21,5	2,04
PMD9	9,2	30	24,2	2,29
PMD10	13,8	45	35,2	3,34
PMD11	15,3	50	37,8	3,58

^a: aus Elementaranalysen über N-Gehalt berechnet

Zur besseren Veranschaulichung sind im folgenden Balkendiagramm (Abb. 3-33) die Gewichtsanteile DOP-HMA **45** im Ausgangsansatz und im Copolymer aus Tab. 2 vergleichend abgebildet. Es ist festzustellen, dass in fast allen Fällen weniger Comonomer **45** eingebaut wird als im Ausgangsansatz zur Verfügung steht. Die Copolymere **PMD1**, **PMD6** und **PMD7** weisen ein in etwa ausgeglichenes Verhältnis des Comonomeranteils von Ausgangsansatz zu Copolymer auf. Vergrößert man jedoch den Anteil an Comonomer **45** auf über 25Gew%, wird immer weniger davon in die Kette eingebaut. Eine Erklärung für diesen Befund könnte in der sterischen Beanspruchung des sperrigen Comonomers **45** liegen. Stellt man der wachsenden Kette also mehr davon zur Verfügung, wird nicht die gesamte Menge genutzt. Im Schnitt erhält man dann Polymere, die ca. 10-15Gew% weniger DOP-HMA **45** enthalten als der Ausgangsansatz der Monomermischung (ab einem Zusatz von ca. 25Gew% DOP-HMA **45**).

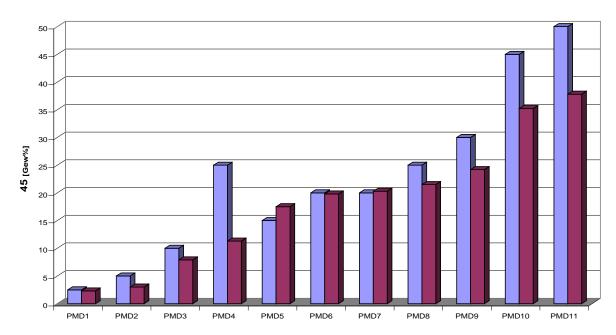


Abb. 3-33: Gewichtsanteile an DOP-HMA **45** im Ausgangsansatz (blau) und tatsächlich im Copolymer vorhandene (lila)

Die Annahme, dass das Einbauverhältnis von der räumlichen Beanspruchung des Comonomers abhängig ist, kann durch semiempirische Berechnungen auf AM1-Niveau mit vorheriger Energieoptimierung verdeutlicht werden. In Abb. 3-34 sind die beiden Monomere in ihrer energieoptimierten Form nebeneinander dargestellt.

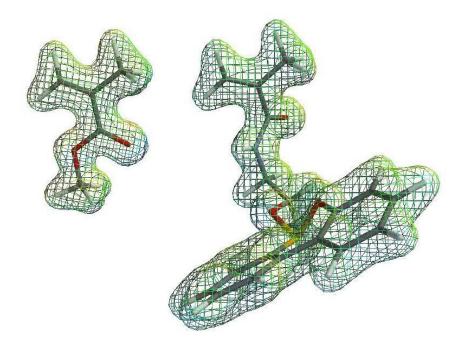


Abb. 3-34: Semiempirisch auf AM1-Niveau berechnete energieoptimierte Struktur von MMA (li.) und DOP-HMA **45** (re.)

In Abb. 3-34 erkennt man, dass die DOP-Seitengruppe eine relativ große seitliche Ausdehnung aufweist. Dies verhindert die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Strukturen, in denen das Monomer DOP-HMA **45** häufiger nebeneinander vorliegen würde. Es wird bevorzugt das kleinere MMA angelagert, bevor die nächste Einheit DOP-HMA **45** reagiert. Abb. 3-35 zeigt dasselbe Monomerenpaar aus einer anderen Perspektive, um die sterische Beanspruchung von **45** weiter zu untermauern. Außerdem stellt man in Abb. 3-35 fest, dass die DOP-Seitengruppe weit genug von der Methacrylgruppe entfernt ist, um diese nicht zu behindern. Diese Tatsache, ebenso wie die Möglichkeit der Drehung um die Einfachbindungen des Ethylspacers von DOP-HMA **45**, erklärt eine generelle Copolymerisationsfähigkeit des Monomers DOP-HMA **45**.

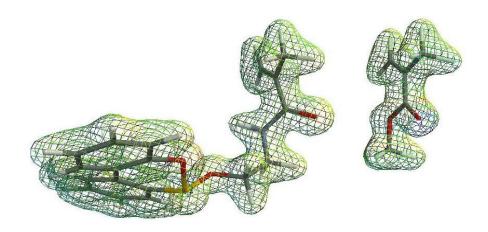


Abb. 3-35: Semiempirisch auf AM1-Niveau berechnete energieoptimierte Struktur von MMA (li.) und DOP-HMA **45** (re.) aus anderer Perspektive

In Abb. 3-36 sind die eingesetzten Anteile an Comonomer 45 mit den erhaltenen Anteilen in den Copolymeren PMD1-PMD11 (schwarze Gerade) in einem linearen Zusammenhang dargestellt (s.a. Tab. 2 und Abb. 3-33). Der Regressionskoeffizient beträgt 0,948 und sagt aus, dass die gemessenen Daten eine lineare Abhängigkeit aufweisen. Für eine statistische Verteilung der Comonomere würde man eine Winkelhalbierende mit einer Steigung von m=1 erwarten, dasselbe gilt für eine streng alternierende Verteilung. Die angelegte schwarze Gerade hat eine Steigung von m=0,7365 und wurde aus den Werten aller Copolymere PMD1-PMD11 gebildet. Berücksichtigt man nur die ersten sechs Werte (von 0Gew% bis 20Gew% 45 im Ansatz) und führt einen linearen Fit durch den Ursprung (Wert von PMMA) aus, erhält man die rote Gerade in Abb. 3-36. Diese weist eine Steigung von m=1,00264 und einen besseren Regressionskoeffizienten mit R=0,9816 auf und stimmt somit sehr gut mit einer Winkelhalbierenden überein. Man kann also bis zu einem Zusatz von ca. 20Gew% DOP-HMA 45 von einer statistischen bzw alternierenden Verteilung der Comonomere im Polymer ausgehen. Ab ca. 25Gew% weichen die Werte ab, da weniger DOP-HMA 45 eingebaut wird als im Ausgangsansatz zur Verfügung steht (s.o.). Welches Verhalten nun genau vorliegt, wird durch die Bestimmung der Copolymerisationsparameter geklärt.

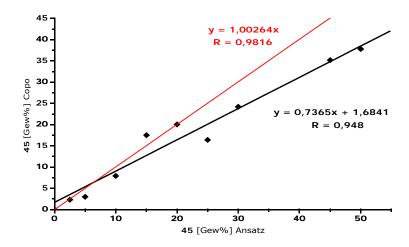


Abb. 3-36: Graphische Darstellung der Abhängigkeit des DOP-HMA-Anteils (**45**) im Copolymer zum Ausgangsansatz

Bestimmung der Copolymerisationsparameter

Da bei Homopolymerisationsversuchen des Monomers **45** kein Polymer isoliert werden konnte und es nicht gelungen ist, Copolymere zu erhalten, die mehr als ca. 40Gew% DOP-HMA **45** enthalten, kann man davon ausgehen, dass die wachsende Kette kein eigenes Monomer anlagert, wenn DOP-HMA **45** die Endeinheit der Kette darstellt. Daraus resultiert ein Copolymerisationsparameter von $r_2\approx0$, wenn $M_1=MMA$ und $M_2=DOP-HMA$ **45** ist. Die Copolymerisationsgleichung^{[102],[103]} (Gl. (1) bzw. (2)):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \tag{1}$$

$$\triangleq \frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}{r_2 + \frac{[M_1]}{[M_2]}} \tag{2}$$

vereinfacht sich dadurch zu Gl. (3):

$$\frac{m_1}{m_2} = r_1 \frac{\left[M_1\right]}{\left[M_2\right]} + 1 \qquad (3)$$

Trägt man also das Molverhältnis der im Ansatz vorliegenden Monomeren $F=[M_1]/[M_2]$ gegen das Molverhältnis der im Polymer eingebauten Grundbausteine $f=m_1/m_2$ gegeneinander auf, erhält man eine Gerade, die die y-Achse bei 1 schneidet. Aus der Steigung kann man dann direkt den Parameter r_1 ablesen^[104].

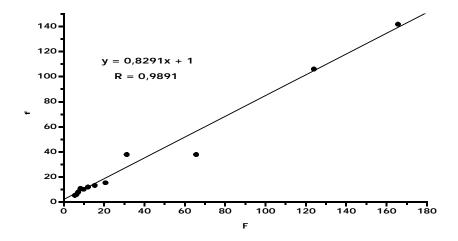


Abb. 3-37: Abhängigkeit der Zusammensetzung der Copolymere $f=m_1/m_2$ vom Molverhältnis der eingesetzten Monomere $F=[M_1]/[M_2]$; • Werte aus Tab. 2; — nach Gl. (3) berechnete Gerade

Diese Auftragung ist für die Copolymere **PMD1** bis **PMD11** in Abb. 3-37 dargestellt (s.a. Tab. 2). Man erkennt, dass die Werte eine gute Übereinstimmung mit der angelegten Gerade aufweisen, was der Regressionskoeffizient mit R=0,9891 bestätigt. Somit erhält man für das System M_1 =MMA und M_2 =DOP-HMA **45** die Copolymerisationsparameter r_1 =0,83 und r_2 ≈0. Da die Copolymerisationsparameter ein Maß für die Wahrscheinlichkeit der Anlagerung einer aktiven Spezies sind, müssen für den betrachteten Fall folgende Definitionen von r berücksichtigt werden:

- r = 0 Die Geschwindigkeitskonstante des Homowachstums ist gleich null. Die aktive Spezies lagert nur das fremde Monomer an.
- r < 1 Die aktive Spezies addiert beide Monomersorten, lagert aber das fremde Monomer bevorzugt an.
- r = 1 Die Geschwindigkeitskonstanten von Homo- und Kreuzwachstum sind gleich groß; fremdes und eigenes Monomer werden daher mit gleicher Leichtigkeit addiert.

Zusammenfassend heißt das, dass DOP-HMA **45** innerhalb längerer Sequenzen von MMA statistisch verteilt vorliegt.

3.5.2 Thermischer Abbau von Kunststoffen

Der erste Schritt zum Verständnis des Brandverhaltens von Kunststoffen liegt in der Untersuchung ihrer Reaktionen bei hohen Temperaturen. Daraus lassen sich Rückschlüsse auf das Brandverhalten der verwendeten Materialien und für die Synthese neuer, verbesserter Produkte ziehen. Hinzu kommt, dass diese Art der Charakterisierung eine ebenso wichtige Rolle bei der Produktion und Verarbeitung (z.B. durch Extrusion) und dem thermischen Abbau bzw. Recycling von Kunststoffen einnimmt.

Generell lassen sich drei Klassen von Polymeren in Bezug auf ihr thermisches Verhalten definieren^[105]:

- solche, die bei hohen Temperaturen Hauptkettenbrüche aufweisen oder depolymerisieren (schmelzende oder thermoplastische Polymere)
- solche, die Seitenfragmente abspalten und dabei sowohl leichtflüchtige Produkte als auch Kohle bilden
- und solche, die hauptsächlich verkohlen (vernetzte, duroplastische Polymere)

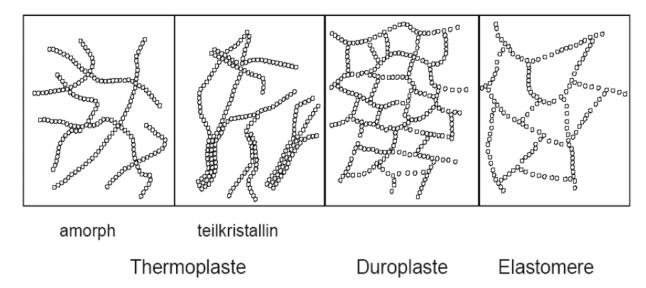


Abb. 3-38: Einteilung der Kunststoffe aufgrund ihrer "Mikrostruktur"[106],[107]

In Abb. 3-38 sind schematisch die verschiedenen Molekularstrukturen der Polymere dargestellt, aufgrund derer sie in die drei Klassen der Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere eingeteilt werden. Thermoplaste können amorph und teilkristallin auftre-

ten. Die Ketten haben keine chemischen Verknüpfungen untereinander. Duroplaste sind stark vernetzte Kunststoffe, Elastomere dagegen haben weitmaschige Vernetzungen^{[106],[107]}.

DSC und DTA^{[102],[108]}

Die DSC ("differential scanning calorimetry") und die DTA (differentielle Thermoanalyse) sind zwei sehr ähnliche Methoden, die hauptsächlich zur Bestimmung der Glasübergangstemperaturen (T_g) und des Schmelz- bzw. Zersetzungsverhaltens von Polymeren eingesetzt werden. Bei der DSC wird die aufgenommene bzw. abgegebene Wärmemenge während eines Umwandlungsprozesses oder einer Reaktion einer Probe im Vergleich zu einer inerten Referenzsubstanz gegen die Temperatur aufgezeichnet. Bei der DTA wird dagegen die Temperaturdifferenz (ΔT) zwischen Probe und Referenz als Funktion der Temperatur registriert. Beide Methoden liefern Thermogramme, anhand derer man durch die Auslenkungsrichtung der Kurve erkennen kann, ob es sich um einen endo- oder exothermen Vorgang handelt. Schmelz- und Zersetzungsprozesse werden als endotherme Peaks und Glasübergänge in Form von Stufen erfasst.

Thermogravimetrie (TG)[109]

Eine wichtige thermische Untersuchungsmethode, die in dieser Arbeit und auch überwiegend zum Einsatz kommt, ist die thermogravimetrische Analyse (TGA). Sie kann mit kalorimetrischen (DSC, DTA) und/oder massenspektrometrischen Methoden kombiniert werden, um quantitative Aussagen über Gewichtsverluste, Phasenumwandlungen und Art der gebildeten flüchtigen Abbauprodukte zu erhalten. Typischerweise werden hier relativ langsame Heizraten – im Gegensatz zu sprunghaften, enormen Temperaturerhöhungen während eines Brandes – angewendet, dennoch lassen sich wichtige Erkenntnisse über den thermischen Abbau des Polymers daraus ziehen.

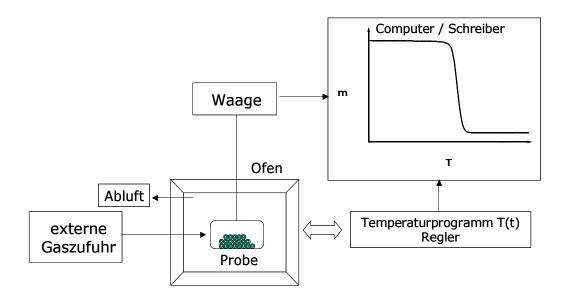


Abb. 3-39: Schematischer Aufbau einer TGA-Messeinrichtung

Bei der Thermogravimetrie wird die Masseänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur ($\Delta m=f(T)$) gemessen. Dabei wird die zu untersuchende Probe auf einer empfindlichen Thermowaage platziert und einem definierten Temperaturprogramm ausgesetzt, während sie von einem, meist inerten Gas (Stickstoff, Argon), laminar umströmt wird (Abb. 3-39). Somit wird gewährleistet, dass auftretende gasförmige Spaltprodukte abgeführt werden und keine Rückreaktion eingehen können. Es ist auch möglich, die Probe mit einem Gas (z.B. Sauerstoff) reagieren zu lassen, indem dieses dem inerten Gas beigemischt wird. So ist es auf relativ einfache Weise möglich, die Temperaturbeständigkeit einer Probe unter oxidativen Bedingungen zu untersuchen.

Im aufgenommenen Thermogramm (Abb. 3-40) ist die Änderung der Masse mit der Temperatur in Stufen (TG-Kurve) und die gleichzeitig aufgezeichnete erste Ableitung (dm/dT) des Messignals- die differenzierte thermogravimetrische Kurve (DTG-Kurve)-dargestellt. Dabei erleichtert die DTG-Kurve die quantitative Erfassung schwach ausgeprägter TG-Stufen, da sie sie in Form von Peaks abbildet. Sie erlaubt eine genauere Anfangs- und Endtemperaturbestimmung eines Umwandlungsprozesses sowie über die Berechnung der Peakfläche die Ermittlung der Masseänderung bei sich überlagernden Reaktionen. Letztendlich beschreibt sie die Geschwindigkeit der Masseänderung.

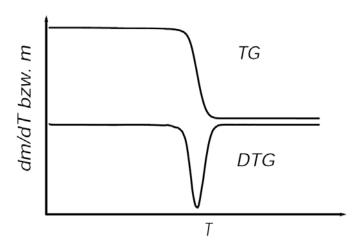


Abb. 3-40: Beispiel einer thermogravimetrischen Kurve (TG) und ihrer ersten Ableitung (DTG)

Auf diese Weise haben Kashiwagi et al.^{[110]-[112]} festgestellt, dass sich das in dieser Arbeit verwendete thermoplastische Polymer **PMMA** unter Stickstoff in drei Stufen zersetzt. Zunächst werden die schwächeren Kopf-Kopf-Verknüpfungen (bei ca. 165°C) gebrochen, dann erfolgt eine Zersetzung ausgehend von den ungesättigten Kettenenden (bei ca. 270°C) und zum Schluss tritt der statistische Kettenbruch entlang der Hauptkette (bei ca. 360°C) ein.

Die duroplastischen Poly(imide) dagegen sind das typische Beispiel eines von Natur aus (inhärent) flammgeschützt ausgerüsteten Stoffes. Es neigt nämlich aufgrund seines hohen Gehaltes an aromatischen und heterocyclischen Strukturen bei hohen Temperaturen (ca. 500°C) zu starker Verkohlung^[113]. Wenn man es unter inerten Bedingungen erhitzt, werden niedermolekulare Gase (Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff und Wasser) freigesetzt und die Struktur ändert sich stufenweise bis nur noch graphitartige, meist noch Stickstoff enthaltende Kohlenstoffgerüste (40-80% der Einwaage) übrig bleiben. Anders unter oxidativen Bedingungen: hier wandelt sich das Polymer bei ca. 650°C komplett in flüchtige Produkte um. Dabei gibt es natürlich graduelle Unterschiede zwischen den chemisch verschieden aufgebauten Poly(imiden). Dennoch zählen die Poly(imide) im Allgemeinen zu den hochtemperaturbeständigen Polymeren im Vergleich zu den Massenkunststoffen PE, PP, PS und PMMA.

3.5.3 Untersuchung der thermischen Stabilität von Poly(MMA)-co(DOP-HMA)

Die thermische Stabilität der Copolymere wurde mittels DSC, DTA und TG untersucht. Dabei wurde auch die Menge an kohleartigem Rückstand bestimmt. Dies geschah bei der DSC-Analyse durch Differenzwägung vor bzw. nach der Messung bis 500°C.

In der nachfolgenden Tabelle (Tab. 3) sind die Mengen an kohleartigem Rückstand nach der DSC sowie die tatsächlich in den Copolymeren enthaltenen Gewichtsanteile an DOP-HMA **45** bzw. Phosphor zusammengefasst. Weiterhin sind die ermittelten Glasübergangstemperaturen angegeben. Der Glasübergang von reinem PMMA liegt üblicherweise bei $105^{\circ}\text{C}-110^{\circ}\text{C}^{[114]}$. Das synthetisierte **PMMA**-Kontrollpolymer weist eine Tg von 119°C auf. Der Unterschied erklärt sich durch den geringeren Umsatz bei der Lösungspolymerisation des **PMMA**-Kontrollpolymers, so dass die Ketten bzw. Molmassen kleiner sind als die der üblichen **PMMA**-Substanzpolymerisate. Der Einfluss von Molmassen und Endgruppen auf die Tg wurde bei verschiedenen Polymeren nachgewiesen und kann auf die Theorie des freien Volumens zurück geführt werden. An dieser Stelle sei auf die Literatur verwiesen [115]-[117]. Durch den Einbau des aromatischen Comonomers **45** wird die Glastemperatur um 8°C bis 17°C erhöht. In der Literatur finden sich bei Zusatz von DOPO-Derivaten sowohl erniedrigte [40] als auch erhöhte Glastemperaturen (z.B. +11°C bei Zusatz von 1,8 Gew% $P^{[38],[39]}$) im Vergleich zu den dort untersuchten nicht-funktionalisierten Polymeren (s.a. Einleitung Kap. 1.2).

Tab. 3: Thermische Charakterisierung der Copolymere PMD1-PMD11 und PMMA

Name	45 in Copo ^a [Gew%]	P in Copo ^a [Gew%]	T _b	Rest ^c [Gew%]
PMMA	0	0	119	0
PMD1	2,3	0,22	130	1,1
PMD2	3,0	0,29	135	1,8
PMD3	7,9	0,76	136	1,9
PMD4	11,3	1,07	127	2,2
PMD5	17,5	1,66	131	2,3
PMD6	19,8	1,88	129	2,4
PMD7	20,3	,3 1,93		2,9
PMD8	21,5	2,04	129	2,4
PMD9	24,2	2,29	127	2,9
PMD10	35,2	3,34	120	1,4
PMD11	37,8	3,58	130	3,1

^a: aus Elementaranalysen über N-Gehalt; ^b: DSC 2. Heizkurve; ^c: nach DSC bis 500°C

Wie zu erwarten, steigt die Menge an Rückstand mit zunehmenden Anteil an DOP-HMA 45 bzw. Phosphor. Die Abweichungen für PMD8 und PMD10 lassen sich dadurch erklären, dass statistische Fehler auftreten, da jedes Copolymer nur einmal synthetisiert wurde. Dabei erhält man mit einem Anteil von ca. 0,3Gew% P bereits 1,8Gew% Rückstand. Steigert man den Phosphorgehalt auf ca. 3,6Gew% beträgt der Rückstand 3,1Gew%. In Abb. 3-41 ist die Abhängigkeit der Rückstandmenge vom Phosphoranteil graphisch dargestellt. Die gestrichelte Linie stellt den extrapolierten Verlauf der Kurve dar, da reines PMMA keine kohleartigen Rückstände bei höheren Temperaturen aufweist.

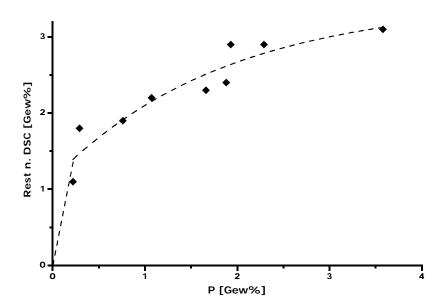


Abb. 3-41: Gewichtsanteil an kohleartigem Rückstand (nach DSC in N₂ bis 500°C) gegen den Gewichtsanteil an Phosphor der Copolymere aus Tab. 3 (die eingezeichneten Linien stellen keine gefittete Kurve dar, sondern dienen der besseren Visualisierung)

In der nachfolgenden Abb. 3-42 sind die Gewichtsabnahmen (TG-Kurven) der Copolymere **PMD8** (2,04Gew% P) und **PMD11** (3,58Gew% P) gegen die Temperatur aufgezeichnet. Zur besseren Vergleichbarkeit ist in derselben Abbildung ebenfalls der Kurvenverlauf des Kontrollpolymeres **PMMA** wiedergegeben. Aus diesen thermogravimetrischen Kurven lassen sich die Zersetzungstemperaturen für verschiedene Gewichtsabnahmen direkt ablesen.

In Abb. 3-42 stehen die in der Reihe oben angegebenen Temperaturen 194°C (PMMA), 232°C (PMD11), und 271°C (PMD8) für eine 5%ige Abnahme, welche in diese Arbeit als der Beginn der Zersetzung definiert wird. Auffällig ist hierbei, dass das Copolymer mit dem höchsten Gehalt an DOP-HMA 45 eine um 39°C niedrigere Zersetzungstemperatur aufweist als PMD8, jedoch eine um 38°C höhere als PMMA. Das Copolymer PMD8 mit 21,5Gew% DOP-HMA 45 (2,04Gew% P) zeigt eine um 77°C erhöhte Temperatur des Zersetzungsbeginns.

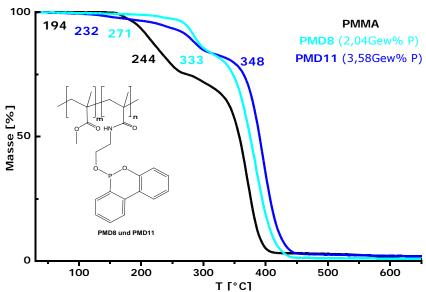


Abb. 3-42: TG-Messkurven (in N₂, 25°C bis 650°C, 5K/min); Temperaturangaben: -5Gew% obere Reihe, -20Gew% untere Reihe

Eine Erklärung für das vergleichbar schlechtere Ergebnis bei niedrigen Temperaturen des Copolymers mit höherem Anteil an DOP-HMA **45** (**PMD11**) liegt vermutlich in einer Dehydratisierungsreaktion (zum Phosphinsäuremonoester **45a**) der teilweise offen vorliegenden DOP-Ringstrukturen^[118]. Bei einem höheren Anteil an **45** liegen mehr Ringe hydratisiert vor (Abb. 3-43).

Abb. 3-43: Reversible Hydratisierung des Phosphonigsäurediesters DOP-HMA **45** führt zum Phosphinsäuremonoester **45a**

Allerdings schreitet die Gewichtsabnahme von **PMMA** ab 166°C massiv voran (bei 250°C bereits 22Gew% Verlust), wohingegen das Gewicht des Copolymers **PMD11** zwischen 127°C und 252°C nur um ca. 6Gew% abnimmt. Wiederum zeigt **PMD8** eine

im Vergleich bessere thermische Stabilität. Hier findet bis ca. 265°C nur eine sehr geringe Gewichtsabnahme von knapp 4Gew% statt.

Tab. 4: Vergleich der Gewichtsabnahme bei einigen ausgewählten Temperaturen (s. Abb. 3-42)

т [°С]	PMMA m[%]	PMD8 m[%]	PMD11 m[%]
150	-0,2	-0,6	-0,8
200	-7	-1	-4
250	-22	-4	-6
300	-28	-14	-15
350	-44	-27	-21

Vergleicht man die Temperaturen bei denen 20% Gewicht verloren sind (Temperaturangaben der zweiten Reihe in Abb. 3-42), erhält man die erwartungsgemäß verbesserte Stabilität des Copolymers **PMD11** mit dem höchsten Anteil an **45** (3,58Gew% P).

Für **PMMA** beträgt die Temperatur der 20gew%igen Abnahme 244°C. Sie erhöht sich um 89°C auf 333°C für das Copolymer **PMD8** und für **PMD11** erhöht sie sich sogar um 104°C auf 348°C.

Tab. 5: Vergleich der Temperaturen bei einigen ausgesuchten Massenverlusten (s. Abb. 3-42)

Massen- verlust [%]	PMMA T[°C]	PMD8 T[°C]	PMD11 T[°C]
1	166	198	127
5	194	271	232
10	211	285	277
15	229	303	299
20	244	333	348
50	358	375	391

In Abb. 3-44 sind die nach der Temperatur abgeleiteten Kurven (DTG) der Gewichtsabnahmeverläufe aus Abb. 3-42 dargestellt. Diese Darstellung ermöglicht eine genauere Zuordnung der Temperaturen, da die Gewichtsverluststufen hier in Form von Peaks abgebildet werden. Den Beginn einer Stufe kann man an der Änderung der Steigung, d.h. an der Abweichung von der Basislinie, direkt ablesen. Das Minimum entspricht dann dem Wendepunkt der TG-Stufe und beschreibt somit den Punkt, an dem der Gewichtsverlust maximal ist .

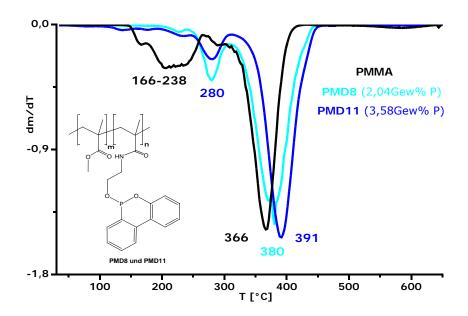


Abb. 3-44: dm/dT-Messkurven (DTG) (in N₂, 25°C bis 650°C, 5K/min); die angegebenen Temperaturen entsprechen den abgebildeten Minima

Alle Polymere weisen im Wesentlichen zwei Zersetzungsereignisse auf, wobei man bei PMMA auch von drei Ereignissen sprechen kann.

PMMA zeigt einen breiten ersten Peak zwischen 150°C und 260°C und einen zweiten Peak zwischen 290°C und 415°C. Im Vergleich dazu erhält man für beide Copolymere einen viel kleineren ersten Peak. Dieser ist bei deutlich höheren Temperaturen 245°C-305°C (PMD8) bzw. 245°C-310°C (PMD11) zu beobachten. Die dazugehörigen Minima beider Copolymere liegen bei 280°C. Das heisst, eine tatsächlich merkliche Zersetzung der Copolymere setzt bei knapp 100°C (245°C gegenüber 150°C) höheren Temperaturen ein. Einen genauen Überblick der Peakbereiche und Minima gibt Tab. 6 wieder.

Tab. 6: Temperaturen der DTG-Peakbereiche und dazugehörigen Minima (s. Abb. 3-44)

DTG- Peak	PMMA T[°C]	PMD8 T[°C]	PMD11 T[°C]
1 (Bereich)	150-260	-	-
1 <i>(MIN)</i>	166-238	-	-
2 (Bereich)	-	245-305	245-310
2 (MIN)	-	280	280
3 (Bereich)	290-415	305-445	310-455
3 <i>(MIN)</i>	366	380	391

Die Verbesserung der thermischen Stabilität gegenüber reinem **PMMA** wird weiterhin deutlich an den Hauptgewichtsabnahmestufen, die eine eindeutige Verschiebung zu höheren Temperaturen aufweisen.

Die in Abb. 3-44 gezeigten Temperaturen der Minima belegen diese Tatsache. Das Copolymer **PMD8** hat mit 380°C eine um 14°C erhöhte thermische Stabilität und das Copolymer **PMD11** mit 391°C eine um 25°C erhöhte thermische Stabilität gegenüber **PMMA**.

Bei etwa 290°C beginnt die Hauptzersetzung des **PMMA**s. Die Werte der Copolymere hierfür liegen leicht erhöht bei 305°C (**PMD8**) bzw. 310°C (**PMD11**). Die Zersetzung ist dann allerdings für **PMMA** bereits bei 415°C vollständig. Für das Copolymer **PMD8** endet sie erst bei 445°C und für **PMD11** endet die Zersetzung bei 455°C.

Fasst man die gemessenen Werte zusammen, stellt man eindeutig eine wesentliche Verbesserung der thermischen Stabilität von **PMMA** bei einem Zusatz von 2,04Gew% P (21,5Gew% **45**) fest (**PMD8**). Eine Erhöhung auf 3,58Gew% P (37,8Gew% **45**) liefert zwar noch höhere Werte (**PMD11**), die so erzielte Verbesserung steht jedoch in einem schlechteren Verhältnis zur eingesetzten Menge. Zudem weist **PMD8** insbesondere bei niedrigeren Temperaturen eine bessere Stabilität auf als **PMD11**.

In den beiden folgenden Abb. 3-45 und Abb. 3-46 sind die DTA- bzw. DSC-Messungen der bisher besprochenen Copolymere graphisch dargestellt. Die DTA-Messungen wurden gleichzeitig mit den TG-Messungen durchgeführt. Der Unterschied zwischen diesen beiden Methoden ist rein messtechnischer Natur (zu näheren Informationen s. Abschnitt 3.5.2). Man erhält in beiden Fällen die aufgenommene bzw. abgegebene Wärmemenge abhängig vom verwendeten Temperaturprogramm. Die gemessenen Kurven werden hier verglichen und stützen die gravimetrischen Ergebnisse.

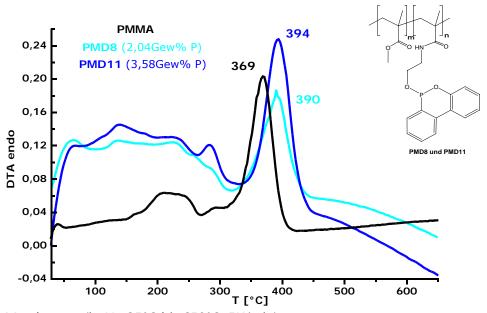


Abb. 3-45: DTA-Messkurven (in N₂, 25°C bis 650°C, 5K/min)

Da die DTA-Messung mehr als doppelt so schnell (5K/min) wie die DSC-Messung (2K/min) durchgeführt wurde, erhält man leicht unterschiedliche Kurven. Die Umwandlungsprozesse benötigen zur Vervollständigung eine gewisse Zeit, deshalb finden sie bei schnelleren Temperaturerhöhungen etwas verzögert statt, d.h. bei höheren Temperaturen. Diesen Befund bestätigen die Ergebnisse für **PMMA** und **PMD8**. **PMD11** allerdings fällt aus dieser Reihe, da hier ein umgekehrtes Verhalten vorliegt.

Tab. 7: Vergleich der Temperaturen der Hauptzersetzungspeaks der drei Methoden DTG, DTA und DSC

Methode	PMMA T[°C]	PMD8 T[°C]	PMD11 T[°C]
DTG	366	380	391
DTA	369	390	394
DSC	351	374	407
T _{mittel}	362	381	397

Um eine verlässlichere Ausage zu erhalten, wurde das arithmetische Mittel der Peakmaximatemperaturen gebildet (Tab. 7). Man erhält für **PMMA** 362°C für den endothermen Hauptzersetzungspeak. Für das Copolymer **PMD8** erhält man einen Peakmittelwert von 381°C und für **PMD11** einen von 397°C. Somit erhöht sich die Temperatur um ca. 20°C bei ca. 19Gew% Zusatz an DOP-HMA **45**. Dieses Ergebnis stimmt in etwa mit den Temperaturen für die Hauptgewichtsverluststufen der abgeleiteten TG-Kurven (Abb. 3-44 und Tab. 7) überein.

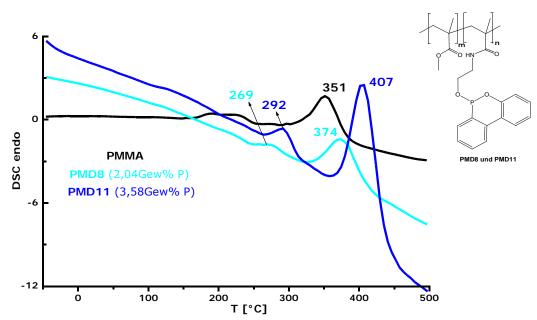


Abb. 3-46: DSC-Messkurven (in N₂, -50°C bis 500°C, 2K/min)

In den Abbildungen 3-42, 3-44, 3-45 und 3-46 werden jeweils zwei Gewichtsverluststufen bzw. endotherme Umwandlungen detektiert. Diese können (wie bereits in Kap. 3.5.2 erläutert) laut den Untersuchungen von Kashiwagi et al.^[110] an **PMMA** verschiedenen Zersetzungsmechanismen zugeordnet werden. Diese Reihenfolge der Zersetzungsmechanismen wurde von Solomon et al.^[119] durch Untersuchungen an speziell synthetisierten Modelloligomeren bestätigt.

Diese Beobachtungen lassen sich auch, mit kleinen Abweichungen, an den untersuchten Copolymeren machen. Das Kontrollpolymer **PMMA** zeigt einen breiten Zersetzungspeak zwischen 150°C und 250°C, so dass man davon ausgehen kann, dass der Bruch an den Kopf-Kopf-Verknüpfungen und die Depolymerisation ausgehend von den ungesättigten Kettenenden direkt ineinander greifen und nicht als zwei getrennte Ereignisse erfasst werden können. Sie finden im Vergleich zu den Literaturangaben bei etwas niedrigeren Temperaturen statt. Der statistische Kettenbruch findet dann jedoch bei ca. 360°C statt und stimmt somit sehr gut mit den Literaturwerten überein. Die Copolymere dagegen zeigen beide keine Peaks bei ca. 165°C. Anscheinend besitzen sie kaum Kopf-Kopf-Verknüpfungen, denn das räumlich anspruchsvolle Comonomer DOP-HMA **45** lässt diese Art des Kettenabbruchs (Rekombination) nicht zu (s.a. Kap. 3.5.1).

Der Disproportionierungsabbruch, der zu ungesättigten Kettenenden führt, ist demnach wahrscheinlicher. Tatsächlich erhält man für beide Copolymere DSC-Peaks bei 269°C (für **PMD8**) bzw. 292°C (für **PMD11**), die für diesen Abbaumechanismus sprechen (Abb. 3-46).

Erstaunlich ist die um ca. 20°C erhöhte Stabilität des Copolymers **PMD11** für diese Abbauart. Eine Erklärung hierfür könnte darin liegen, dass Kettenenden, die ungesättigtes Comonomer DOP-HMA **45** enthalten, aufgrund der enthaltenen Amid-Struktur stabiler sind. Bei 37,8Gew% Zusatz an **45** ist die Wahrscheinlichkeit für ein solches Kettenende höher, da ungefähr jede fünfte Monomereinheit DOP-HMA **45** darstellt (bei durchschnittlich M_w =64.000 g/mol sind ca. 400 Einheiten MMA und ca. 74 Einheiten DOP-HMA **45** enthalten).

Der unvermeidbare statistische Kettenbruch mit einhergehender Depolymerisation findet bei deutlich erhöhten Temperaturen (ca. +40°C) statt. Die thermische Stabilität von **PMMA** kann also durch den Einsatz von DOP-HMA **45** erheblich verbessert werden.

Aus anwendungstechnischen Gründen und Kostengründen ist es notwendig, eine Verbesserung der thermischen Stabilität mit möglichst wenig Zusatz an Comonomer zu erreichen, da sich sonst die physikalischen Eigenschaften des Polymers zu sehr verändern können. Deshalb wurden auch Copolymere mit kleineren Anteilen an DOP-HMA 45 synthetisiert und untersucht.

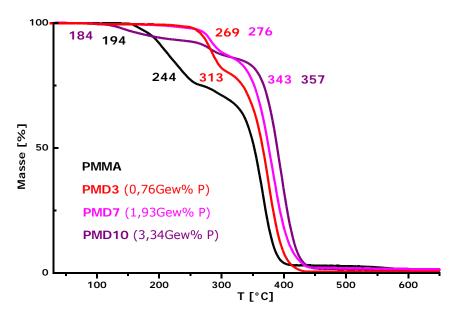


Abb. 3-47: TG-Messkurven (in N₂, 25°C bis 650°C, 5K/min); Temperaturangaben: -5Gew% obere Reihe, -20Gew% untere Reihe

In Abb. 3-47 sind die TG-Kurven der Copolymere **PMD3** (0,76Gew% P), **PMD7** (1,93Gew% P) und **PMD10** (3,34Gew% P) sowie des Kontrollpolymeres **PMMA** dargestellt. Man erkennt wiederum deutlich das bessere thermische Abbauverhalten der Copolymere.

Der Beginn der Zersetzung wird durch die Temperaturen für eine 5%ige Gewichtsabnahme (in Abb. 3-47 die Angaben in der oberen Reihe) gekennzeichnet. Hier zeigt das Copolymer PMD7 mit 276°C das temperaturbeständigste Verhalten. Auch das Copolymer PMD3 ist mit 269°C deutlich stabiler als PMMA. Lediglich das Copolymer PMD10 mit dem hier höchsten Gehalt an Comonomer 45 weist bereits bei 184°C einen 5%igen Gewichtsverlust auf. Also findet hier die erste Zersetzung bei Temperaturen statt, die im Vergleich zu PMMA um 10°C niedriger liegen.

Tab. 8: Vergleich der Temperaturen bei einigen ausgesuchten Massenverlusten (s. Abb. 3-47)

Massen- verlust [%]	PMMA T[°C]	PMD3 T[°C]	PMD7 T[°C]	PMD10 T[°C]
1	166	229	209	124
5	194	269	276	184
10	211	281	291	279
15	229	291	326	334
20	244	313	343	357
50	358	366	376	389

Ein ähnliches Verhalten bei niedrigeren Temperaturen zeigt auch das oben besprochene Copolymer **PMD11** mit 3,58Gew% P. Eine mögliche Erklärung könnte in der Freisetzung von Wasser liegen. Diese ergibt sich aus eventuell hydratisierten DOP-Strukturen, wenn der intramolekulare Ringschluss erneut erfolgt (s.o. und Abb. 3-43).

Unerwarteterweise zeigt das Copolymer mit 20,3Gew% DOP-HMA **45** (**PMD3**) das beste Verhalten im Vergleich mit allen bisher angesprochenen bzw. untersuchten Copolymeren.

Da, wie bei Abb. 3-42 bereits erwähnt, **PMMA** zwischen 166°C und 250°C eine starke Gewichtsabnahme von 22% zeigt, ist es interessant zu beobachten, dass die Copolymere bis 250°C nur sehr geringe Gewichtsabnahmen aufweisen. Sie betragen für **PMD10** ca. 7%, für **PMD7** ca. 2% und für **PMD3** ca. 1,5%. Erneut ist das Copolymer mit dem geringsten Gehalt an DOP-HMA **45** das thermisch stabilste.

Tab. 9: Vergleich der Gewichtsverluste bei einigen ausgewählten Temperaturen (s. Abb. 3-47)

т [°С]	PMMA m[%]	PMD3 m[%]	PMD7 m[%]	PMD10 m[%]
150	-0,2	-0,4	-0,5	-3
200	-7	-0,6	-0,8	-6
250	-22	-1,5	-2	-7
300	-28	-18	-11	-13
350	-44	-34	-23	-17

Die in Abb. 3-47 angegebenen Temperaturen in der zweiten Reihe, entsprechen denen eines 20%igen Gewichtsverlustes (s.a. Tab. 8). Sie betragen für PMMA 244°C, für PMD3 313°C, für PMD7 343°C und für PMD10 357°C. In diesem Vergleich ist PMD10 um 113°C stabiler als PMMA und zeigt sogar im Vergleich zu PMD11 (Abb. 3-42) eine um 9°C verbesserte Stabilität. Eindrucksvoll ist jedoch auch die Erhöhung der Stabilität um 69°C gegenüber PMMA für das Copolymer PMD3 mit nur 0,76Gew% P.

Die zur Abb. 3-47 gehörigen DTG-Kurven sind in Abb. 3-48 dargestellt. Bei **PMD10** treten drei Zersetzungspeaks auf. Für die beiden anderen Copolymere erhält man nur zwei Zersetzungsereignisse. Die dazugehörigen Werte der Peakminima sind in Tab. 10 zusammengefasst.

Tab. 10: Temperaturen der DTG-Peakbereiche und dazugehörigen Minima (s. Abb. 3-48)

DTG- Peak	PMMA T[°C]	PMD3 T[°C]	PMD7 T[°C]	PMD10 T[°C]
1 (Bereich)	150-260	-	-	102-227
1 <i>(MIN</i>)	166-238	-	-	142
2 (Bereich)	-	243-308	246-311	239-314
2 (MIN)	-	286	284	282
3 (Bereich)	290-415	308-438	311-454	317-459
3 <i>(MIN)</i>	366	376	379	395

Die Peakminima von **PMMA** liegen bei deutlich tieferen Temperaturen als die Peakminima der Copolymere (Ausnahme **PMD10** für das erste Minimum, Erklärung s.o.).

Bei PMMA setzt ab 150°C die erste Gewichtsverluststufe ein, wohingegen sich die Copolymere PMD3 und PMD7 bis ca. 240°C kaum (<2%) zersetzen (Abb. 3-48 und Tab. 8+9). Bei dieser Temperatur hat PMMA bereits 23Gew% verloren. Die erste größere Gewichtsabnahme dieser beiden Copolymere beginnt bei 243°C bzw. 246°C. Bis 310°C verliert PMD3 ca. 20Gew% und PMD7 verliert ca. 13Gew%. Die Ausnahme bildet das Copolymer PMD10, das bis 227°C ca. 7Gew% verliert und bis 314°C insgesamt 13Gew% Verlust aufweist.

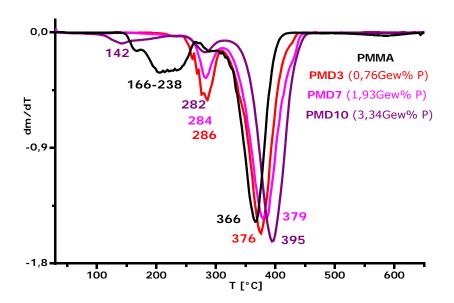


Abb. 3-48: dm/dT-Messkurven (DTG) (in N₂, 25°C bis 650°C, 5K/min); die angegebenen Temperaturen entsprechen den abgebildeten Minima

Der Hauptzersetzungsschritt beginnt bei 290°C für **PMMA**, für **PMD3** beginnt er 18°C höher bei 308°C, für **PMD7** bei 311°C und für **PMD10** beginnt er bei 317°C (s. Tab. 10). Dies entspricht einem um 27°C höheren Zersetzungsbeginn als bei **PMMA**.

Die Zersetzung endet bei 415°C für PMMA. PMD3 ist bei 438°C abgebaut und PMD7 bei 454°C. Das heißt, PMD3 ist um 23°C und PMD7 um 39°C thermisch stabiler als PMMA (Tab. 10). Der Abbau von PMD10 endet bei 459°C, was eine Erhöhung von 44°C gegenüber PMMA bedeutet.

Die Hauptgewichtsabnahmestufen werden durch den dritten Peak symbolisiert (Abb. 3-48 und Tab. 10). Die Minima zeigen den Trend zu höheren Temperaturen, wobei für **PMD3** eine Erhöhung um 10°C auf 376°C detektiert wird. **PMD7** besitzt ein Minimum bei 379°C, was einer Erhöhung der thermischen Stabilität um 13°C gegenüber **PMMA** entspricht. Das Copolymer mit dem, in diesem Vergleich, höchsten Gehalt an DOP-HMA **45** besitzt ein Minimum bei 395°C, also um 29°C höher als **PMMA**.

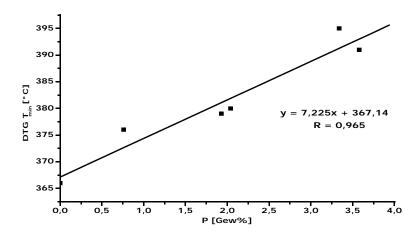


Abb. 3-49: Lineare Abhängigkeit der DTG-Minima vom Gewichtsanteil an Phosphor der bisher besprochenen Copolymere PMD3, PMD7, PMD8, PMD10 und PMD11 bzw. PMMA (Abb. 3-44 und 3-48)

Die Temperaturwerte der bisher besprochenen DTG-Minima sind in Abb. 3-49 gegen den Anteil an Phosphor im Copolymer aufgetragen. Aus dieser Auftragung ist ersichtlich, dass die thermische Stabilität der Hauptgewichtsverluststufe in diesem Prozentbereich um ca. 7,2°C pro Gew% P steigt.

Da **PMD3** insbesondere bei niedrigeren Temperaturen eine erhöhte thermische Stabilität zeigt, ist es interessant zu erfahren, wie sich die Copolymere verhalten, wenn man die Konzentration an DOP-HMA **45** weiter erniedrigt.

Dazu werden in der folgenden Abb. 3-50 die TG-Kurven der Copolymere **PMD1** (0,22 Gew% P), **PMD2** (0,29Gew% P) und **PMD5** (1,66Gew% P) mit **PMMA** und **PMD3** (0,76Gew% P) verglichen.

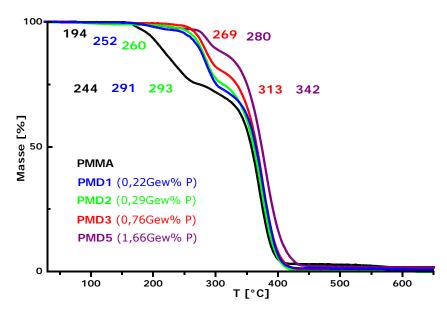


Abb. 3-50: TG-Messkurven (in N₂, 25°C bis 650°C, 5K/min); Temperaturangaben: -5Gew% obere Reihe, -20Gew% untere Reihe

Alle Copolymere sind bei niedrigeren Temperaturen wesentlich stabiler als **PMMA**. Ihre thermische Zersetzung beginnt ungefähr 60°C bis 90°C später. In folgender Tab. 11 sind die Temperaturen, bei denen ein bestimmter Massenanteil verloren ist, zusammengestellt.

Tab. 11: Vergleich der Temperaturen bei einigen ausgesuchten Massenverlusten (s. Abb. 3-50)

Massen- verlust [%]	PMMA T[°C]	PMD1 T[°C]	PMD2 T[°C]	PMD3 T[°C]	PMD5 T[°C]
1	166	182	165	229	185
5	194	252	260	269	280
10	211	272	275	281	298
15	229	282	285	291	327
20	244	291	293	313	342
50	358	364	361	366	374

Am deutlichsten wird die verbesserte thermische Stabilität bei einem Vergleich der Temperaturen für eine 5%ige Gewichtsabnahme. **PMD1** ist um 58°C und **PMD5** um 86°C stabiler als **PMMA**. Betrachtet man andererseits den verloren gegangenen Anteil an Polymer bei 250°C (Tab. 12), findet man für **PMMA** ca. 22Gew% Verlust, für die Copolymere aber nur 1,5Gew% bis ca. 4Gew%, wobei den besten Wert **PMD3** und den schlechtesten **PMD1** erzielt.

Tab. 12: Vergleich der Gewichtsverluste bei einigen ausgewählten Temperaturen (s. Abb. 3-50)

т [°С]	PMMA m[%]	PMD1 m[%]	PMD2 m[%]	PMD3 m[%]	PMD5 m[%]
150	-0,2	-0,2	-1	-0,4	-0,8
200	-7	-2	-1,3	-0,6	-1,2
250	-22	-4	-3	-1,5	-3
300	-28	-24	-22	-18	-11
350	-44	-37	-39	-34	-24

Eine genauere Zuordnung der Temperaturbereiche der einzelnen Abbaustufen erhält man durch das Derivativdiagramm (DTG), welches in Abb. 3-51 dargestellt ist.

Die Copolymere zeigen jeweils zwei Peaks entsprechend den zwei Abbaustufen, wobei PMD1 eine Ausnahme mit drei Peaks bildet. Da PMD1 den niedrigsten Gehalt an 45 besitzt, zeigt es ein sehr ähnliches thermisches Verhalten wie PMMA. Hier ist die Wahrscheinlichkeit des Rekombinationsabbruches höher, so dass eine Zersetzung ausgehend von den ungesättigten Kettenenden beobachtet wird. Allerdings ist die enthaltene Menge mit 2,3Gew% 45 sehr gering. Dennoch scheinen bereits geringe Mengen des Comonomeres dazu zu führen, dass die Rekombination stark gehindert wird. Der erste Peak von PMD1 ist im Vergleich zu PMMA nur sehr schwach ausgeprägt. Erhöht man den Anteil leicht auf 3Gew% 45 (PMD2), wird diese Art der Zersetzung bereits nicht mehr registriert.

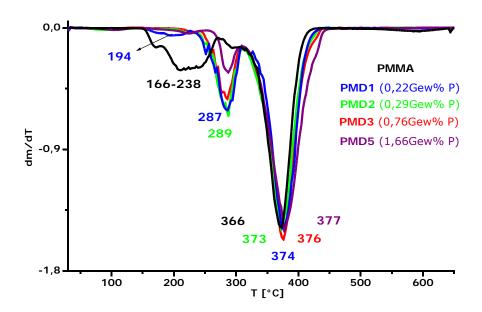


Abb. 3-51: dm/dT-Messkurven (DTG) (in N₂, 25°C bis 650°C, 5K/min); die angegebenen Temperaturen entsprechen den abgebildeten Minima

Die genauen Temperaturwerte der einzelnen Peakbereiche mit den dazugehörigen Minima können der Tab. 13 entnommen werden.

Der Beginn des zweiten Peaks wird mit steigendem Gehalt an Phosphor zu höheren Temperaturen verschoben. Er endet jedoch bei allen Copolymeren bei ca. 310°C, dabei findet ein Gewichtsverlust von ca. 27Gew% bei PMD1 statt. PMD2 verliert dabei ca. 25Gew%, PMD3 ca. 20Gew% und PMD5 ca. 12Gew%. Im Vergleich dazu hat PMMA bei 309°C einen Gewichtsverlust von ca. 30Gew%.

Der Hauptzersetzungsschritt beginnt bei **PMMA** bei 290°C. Bei allen hier gezeigten Copolymeren beginnt er ca. 20°C höher. Die Temperaturen der einzelnen Minima der Copolymere liegen alle nah beieinander (373°C bis 377°C) und insgesamt 7°C-11°C höher als bei **PMMA**.

Tab. 13: Temperaturen der DTG-Peakbereiche und dazugehörigen Minima (s. Abb. 3-51)

DTG- Peak	PMMA T[°C]	PMD1 T[°C]	PMD2 T[°C]	PMD3 T[°C]	PMD5 T[°C]
1 (Bereich)	150-260	159-227	-	-	-
1 <i>(MIN</i>)	166-238	194	-	-	-
2 (Bereich)	-	227-309	238-313	243-308	255-310
2 (MIN)	-	287	289	286	287
3 (Bereich)	290-415	309-434	313-438	308-438	310-452
3 (MIN)	366	374	373	376	377

Der wesentliche Unterschied zwischen den Copolymeren besteht in den Endtemperaturen der letzten Abbaustufe. Das Copolymer **PMD1** ist dabei mit 434°C um ca. 20°C stabiler als **PMMA**. Bei **PMD5** findet man mit 452°C eine um ca. 40°C erhöhte Stabilität.

Zusammenfassend ergibt sich aus der thermischen Analyse eine Verbesserung der thermischen Stabilität aller synthetisierten Copolymere im Vergleich zu PMMA. Dabei bewirkt bereits ein geringer Zusatz an DOP-HMA 45 eine Stabilisierung im Sinne einer Verzögerung des Beginns der Zersetzung. Bei Erhöhung der eingebauten Menge an 45 erhöht sich die Stabilität weiter, wobei insbesondere der Hauptzersetzungsprozess zu deutlich höheren Temperaturen verschoben wird. Dennoch zeigen bereits geringe Mengen eine hohe Wirksamkeit. Die Glasübergangstemperaturen werden in allen Fällen erhöht, ebenso der Anteil an kohleartigem Rückstand, welcher auf Wirkweisen des DOP-HMAs 45 in der kondensierten Phase basiert. Damit konnte ein Weg aufgezeigt werden mit dem, durch den reaktiven Einbau von DOP-Derivaten, die thermischen Eigenschaften von PMMA im Sinne des Flammschutzes wesentlich verbessert werden können.

3.5.4 Massenspektrometrische Untersuchung der thermischen Spaltprodukte von Poly(MMA)-co-(DOP-HMA)

Während der TGA wurden die entstandenen thermischen Spaltprodukte in ein angeschlossenes Massenspektrometer geleitet. Es wurde also eine gekoppelte TG/MS-Analyse durchgeführt, wobei die MS-Analyse in bestimmten äquidistanten Zeitabständen und die Ionisierung mittels EI erfolgte. Auf diese Weise ist es möglich, die entstandenen Fragmente zu charakterisieren und den einzelnen Gewichtsverluststufen zuzuordnen. Es wurde eine Registrierung der Massen zwischen amu 1 und 200 durchgeführt, da dies der maximal zugängliche Bereich des verwendeten Gerätes ist (s. Abschnitt 5.1).

Der thermische Abbau von **PMMA** führt zu einer Depolymerisation, somit erhält man im Massenspektrum Signale für MMA (m/z 100) bzw. dessen typische Fragmente (m/z 85, 69 und 59), welche in Abb. 3-52 zu sehen sind. Dieser Befund ist konsistent mit den literaturbekannten Daten^[4].

Abb. 3-52: Typische Fragmente der Zersetzung von PMMA

Die untersuchten Copolymere weisen ein sehr ähnliches Spaltungsmuster bei höheren Temperaturen auf. Man findet jedoch keine Massenfragmente, die von einer Zersetzung der aromatischen DOP-Seitengruppe herrühren könnten. Hier würde man höhere Massen detektieren, denn typische kleinere Fragmente des Monomers **45** finden sich bei m/z 215, 199, 168, 152, 139, 112, 98 und 69. Die entsprechenden Strukturen sind in Abb. 3-53 dargestellt.

Abb. 3-53: Typische kleinere Massefragmente von DOP-HMA 45

Die höchste gemessene Masse ist aber m/z 100 respektive m/z 101. Deshalb kann man davon ausgehen, dass die DOP-Gruppen im Polymer verbleiben bzw. in der kondensierten Phase anderweitig reagieren. Sie tragen somit sehr wahrscheinlich zum Verkohlungsprozess bei, wie bereits in verschiedenen Veröffentlichungen bei anderen Systemen vermutet wurde^[3].

Da DOP-HMA **45** wahrscheinlich zum Teil hydratisiert im Copolymer vorliegt, wird bei Erhöhung der Temperatur zunächst Wasser abgespalten. Dies kann zum Einen durch intramolekulare Cyclisierung geschehen, wobei aus dem Phosphinsäuremonoester **45a** erneut der Phosphonigsäurediester **45** entsteht (s. Abb. 3-43). Es können jedoch auch Umesterungsreaktionen mit benachbarten Methacrylsäurestern (sowohl intra- als auch intermolekular) auftreten. Dabei können sowohl gemischte Phosphonigsäurediester als auch Aryl- oder Alkylester der Methacrylsäure entstehen. Das wäre eine mögliche Erklärung für den Verbleib der DOP-Gruppen im Copolymer. Einen Hinweis auf solche Reaktionen, bei denen u.a. CH₃-Fragmente (m/z 15) entstehen würden, erhält man aus dem Massenspektrum der Abb. 3-55.

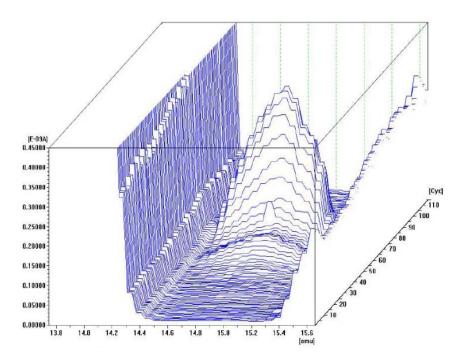


Abb. 3-55: Dreidimensionale Darstellung der Peakintensitäten bei m/z 15 von **PMD11** in Abhängigkeit von der Masse und von der Temperatur, Ausschnitt von amu 13,8-15,5 (Achse horizontal [amu]=Massenzahl, Achse vertikal [E-09A]=Intensität der detektierten Masse, Achse diagonal [Cyc]=Anzahl der Messzyklen; 1Cyc entspricht ca. 5,43K)

Dabei ist zu bedenken, dass solche Fragmente bei der thermischen Spaltung des Methacrylsäure-methylesters ebenfalls entstehen. Also reicht diese Beobachtung allein nicht aus, um die aufgestellte These zu untermauern. Allerdings würde diese Art der Reaktion zu partiell vernetzten Strukturen führen und somit die thermische Stabilität erhöhen.

Das freigesetzte Wasser aus offenen Ringstrukturen würde ebenfalls zur thermischen Stabilisierung des Copolymers beitragen, da es die Verbrennungsgase kühlen und verdünnen würde. Weiterhin könnte das Wasser benachbarte MMA-Ester verseifen. Dies hätte zur Folge, dass sich im weiteren Verlauf durch intra- und intermolekulare Kondensationen Anhydridstrukturen bilden könnten. Bei weiterer Temperaturerhöhung würden die Anhydridgruppen decarboxylieren und somit zu kohlenstoffreichen Spezies führen, also den Verkohlungsprozess fördern. In Abb. 3-56 sind Ausschnitte der Massenspektren von PMD11 bei verschiedenen Temperaturen dargestellt, anhand derer, man die Freisetzung von Wasser (m/z 18) in Abhängigkeit von der Temperatur erkennen kann. Von ca. 140°C bis ca. 390°C nimmt die Menge an freigesetztem Wasser

kontinuierlich zu. Es ist bekannt, dass hydratisiertes DOPO zwischen ca. 120-220°C dehydratisiert wird und dass dieser Prozess reversibel abläuft^[118]. Dies wurde bereits in Kap. 3.5.3 näher erläutert.

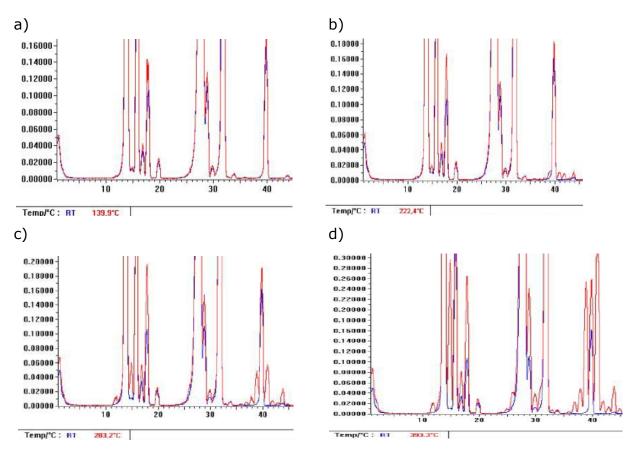


Abb. 3-56: rot: Ausschnitte der Massenspektren von **PMD11** bei a) 139,9°C, b) 222,4°C, c) 283,2°C und d) 393,3°C, blau: derselbe Ausschnitt des Massenspektrums des Hintergrundes bei RT, beide aufgezeichnet während der TG-Messung (in N₂, 25°C bis 650°C, 5K/min, Einwaage 25,2mg)

Die Massenspektren der Abb. 3-56 belegen das Auftreten einer Dehydratisierungsreaktion, denn das Signal bei m/z 18 wird mit steigender Temperatur intensiver. Allerdings lassen sich daraus allein keine Aussagen über den dazugehörigen Mechanismus treffen.

Nachfolgend sind beispielhaft das Massenspektrum von **PMMA** bei 369°C und das Massenspektrum von **PMD11** bei 393°C vergleichend untereinander abgebildet (Abb. 3-57 und Abb. 3-58). Bei diesen Temperaturen findet der Hauptgewichtsverlust mit nahezu maximaler Geschwindigkeit statt (s. Abschnitt 3.5.3). Da die Messung unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurde, beobachtet man bei m/z 14 und 28 sehr in-

tensive Peaks, die Stickstoff zuzuordnen sind.

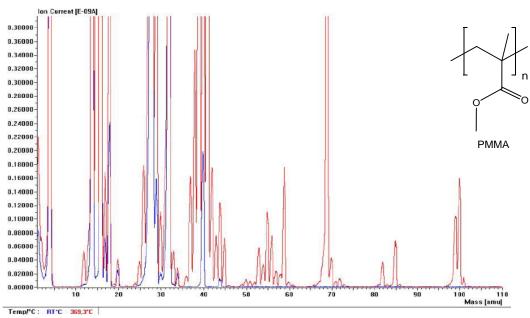


Abb. 3-57: rot: Massenspektrum der Zersetzungsprodukte von **PMMA** bei 369°C, blau: Massenspektrum des Hintergrundes bei RT, beide aufgezeichnet während der TG-Messung (in N₂, 25°C bis 650°C, 5K/min, Einwaage 59,5mg)

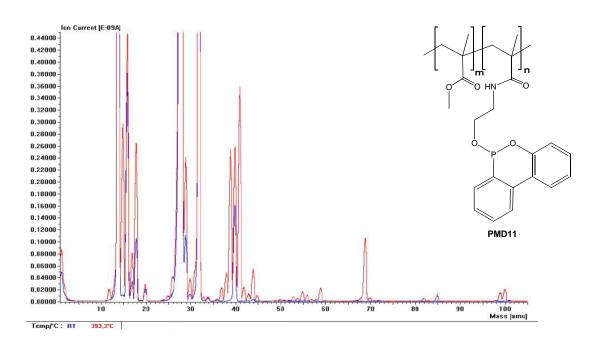


Abb. 3-58: rot: Massenspektrum der Zersetzungsprodukte von **PMD11** bei 393°C, blau: Massenspektrum des Hintergrundes bei RT, beide aufgezeichnet während der TG-Messung (in N₂, 25°C bis 650°C, 5K/min, Einwaage 25,2mg)

Es ist deutlich zu erkennen, dass **PMMA** bei 369°C massiv unter Bildung von MMA depolymerisiert. Es entstehen erwartungsgemäß die typischen Massenfragmente bei m/z 85, 69 und 59 (s.a. Abb. 3-52).

Dasselbe Peakmuster findet man auch für das Copolymer PMD11. Da die Einwaage von PMMA mit 59,5 mg ungefähr 2,4mal höher als die Einwaage von PMD11 (25,2 mg) ist, können die Peakintensitäten nur unter Berücksichtigung der Mengenunterschiede miteinander verglichen werden. Die Intensitäten sind nach einer qualitativen Abschätzung unter Berücksichtigung der Skalierung bei PMMA trotzdem durchweg höher als bei PMD11. Die Zersetzung im Sinne einer Depolymerisation findet bei PMMA ca. 20°C früher und in größerem Ausmaß statt als bei PMD11.

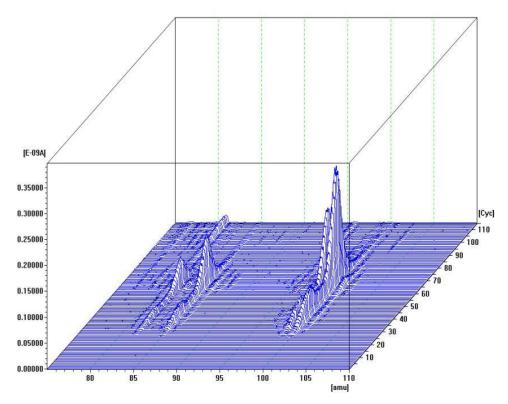


Abb. 3-59: Dreidimensionale Darstellung der Peakintensitäten von **PMMA** in Abhängigkeit von der Masse und von der Temperatur, Ausschnitt von amu 75-110 (Achse horizontal [amu]=Massenzahl, Achse vertikal [E-09A]=Intensität der detektierten Masse, Achse diagonal [Cyc]=Anzahl der Messzyklen; 1Cyc entspricht ca. 5,43K)

Die dreidimensionale Darstellung der Peakintensitäten in Abhängigkeit von der Masse und ihre Änderung mit der Temperatur (Abb. 3-59 und Abb. 3-60 zeigen die vergrö-

ßerten Ausschnitte zwischen amu 75-110 für **PMMA** bzw. amu 75-105 für **PMD11**) demonstrieren sehr anschaulich, welche Massen in einem bestimmten Temperaturintervall auftreten und wie sich ihre Intensität ändert.

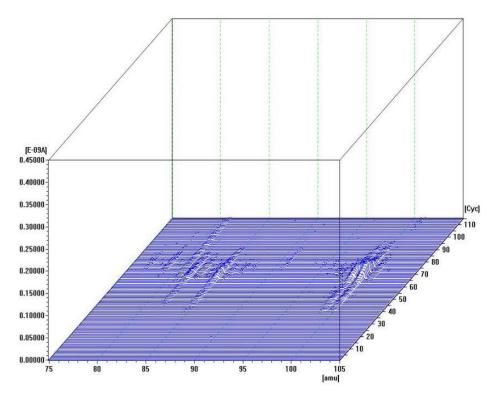


Abb. 3-60: Dreidimensionale Darstellung der Peakintensitäten von **PMD11** in Abhängigkeit von der Masse und von der Temperatur, Ausschnitt von amu 75-105 (Achse horizontal [amu]=Massenzahl, Achse vertikal [E-09A]=Intensität der detektierten Masse, Achse diagonal [Cyc]=Anzahl der Messzyklen; 1Cyc entspricht ca. 5,43K)

In beiden Fällen werden die Massen m/z 100, 99, 85 und 82 detektiert, die den charakteristischen Fragmenten der PMMA-Zersetzung entsprechen. Die Intensitäten sind jedoch stark unterschiedlich und können nicht allein auf die Einwaagedifferenz zurück geführt werden. Der Einbau von DOP-HMA 45 bewirkt also keine wesentliche Änderung der Zersetzungsmechanismen von PMMA, führt jedoch zumindest zu einer Verzögerung derselben. Um eine vollständigere Aufklärung zu erhalten, wäre es nötig insbesondere die kleineren Massenfragmente genauer zu untersuchen. Mit dieser Methode ist das nur bedingt möglich, da das verwendete Inertgas diesen Bereich stark überlagert. Eine alternative Methode wäre eine Untersuchung mittels Laserpyrolyse-TOF-MS.

3.6 Copolymerisation von MMA und DEVBP

3.6.1 Darstellung und Untersuchung der Zusammensetzung von Poly(MMA)-co-(DEVBP)

Das im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte, literaturbekannte^{[4],[11],[99]} DEVBP **11** (s. Abschnitte 1.1.2.7 und 3.3.2) wurde mit MMA sowohl in Substanz als auch in THF und Toluol mit jeweils 5mol% AIBN bei 60°C copolymerisiert. Die Reaktionszeit betrug 2-4 h und die Ausbeuten lagen zwischen 37% und 92% (s. Tab. 14).

Abb. 3-61: Reaktionsschema der radikalischen Copolymerisation von DEVBP 11 und MMA

Das Ziel bestand darin, eine flammschützende Verbindung zu wählen, von welcher nur eine geringe thermische und mechanische Beeinträchtigung für das Polymer ausgeht. Ein Styrol-Derivat scheint geeignet, da Styrol-Derivate bekanntlich zu höheren Kettensteifigkeiten und damit zu höheren Glasübergangstemperaturen führen (z.B. $T_g(Polystyrol)=100^{\circ}C$ oder $T_g(Poly(\alpha-methylstyrol)=168^{\circ}C)^{[114]}$. Dies verbessert die thermische Verarbeitbarkeit des Polymers bzw. gleicht den "weichmachenden Effekt" größerer Seitengruppen aus. Gleichzeitig werden so Störstellen in die Kette eingebracht, welche das bei **PMMA** bekannte Phänomen der Depolymerisation bei erhöhten Temperaturen^[110] unterbrechen bzw. verzögern sollen. Insgesamt soll der Einbau dieses Comonomers zu einer Verbesserung der thermischen Beständigkeit des Polymers **PMMA** führen.

DEVBP 11 wurde von Ebdon et al., neben vielen anderen phosphororganischen Mono-

meren, bereits einmal mit MMA copolymerisiert (ca. 40Gew% Zusatz) und untersucht^{[4],[11]}. Sie erfassten jedoch nur den erhaltenen Kohlerückstand nach der TG-Messung und setzten diese in Relation zum Phosphorgehalt. Zusätzlich führten sie eine Laserpyrolyse-TOF-MS durch, um die entstehenden Zersetzungsgase zu charakterisieren. Es wurden weder Aussagen zur maximal gemessenen TG-Temperatur noch zum TG-Kurvenverlauf gemacht. Der Einfluss der Comonomere auf die Glastemperatur wurde ebenfalls nicht untersucht. Da beachtliche Mengen an kohleartigem Rückstand beim MMA-*co*-DEVBP-Polymer beobachtet wurden, soll in dieser Arbeit eine nähere thermische Untersuchung dieser Copolymere erfolgen.

In Tab. 14 sind zusammenfassend die Reaktionsbedingungen und die mittels GPC-Analyse erhaltenen Molekulargewichte bzw. Polydispersitäten der Copolymerisate MP1-MP7 und PMMA dargestellt.

Tab. 14: Eingesetzte Mengen an **11** und Charakterisierung der Copolymere **MP1-7** bzw. des Kontrollpolymers **PMMA**

Name	11 [mol%]	11 [Gew%]	LM	Zeit [h]	Ausb. [%]	M _n ^a [g/mol]	M _w ^a [g/mol]	PDª
PMMA	0	0	THF	3	9	39.000⁵	70.000§	1,8§
MP1	6,2	14,4	-	2	83	6.500	18.300	2,8
MP2	6,2	14,4	-	4	92	22.000	41.000	1,9
MP3	6,2	14,4	Toluol	4	61	13.000	23.000	1,8
MP4	6,2	14,4	THF	3	37	11.100	18.600	1,7
MP5	14,3	29,8	-	2	84	11.900	29.900	2,5
MP6	14,3	29,8	Toluol	4	58	14.300	21.200	1,5
MP7	14,3	29,8	THF	3	46	9.200	15.800	1,7

^a: aus GPC-Daten (in THF, Polystyrol-Standard) des UV-Detektors, [§]: nur RI-Signal

Aus Tab. 14 ist ersichtlich, dass die Copolymerisationen in Lösung zu geringeren Ausbeuten (37-58%) im Vergleich zu den Copolymerisationen in Substanz (83-92%) bei vergleichbaren Reaktionszeiten führen. Gleichzeitig sind, wie zu erwarten, die mittleren Molekulargewichte und Polydispersitäten kleiner als in Substanz (s.a. Abschnitt 3.5.1).

Das Auftreten des UV-Signals bei allen Copolymeren ist ein eindeutiger Beweis des Einbaus von DEVBP **11**, da reines PMMA nicht UV-aktiv ist (s. Tab 14).

Ein weiterer Nachweis für die erfolgreiche Copolymerisation von DEVBP 11 und MMA gelingt durch kernresonanzspektroskopische Messungen. Alle Copolymere zeigen mehrere Phosphorsignale bei 27,5-28,2 ppm (in CDCl₃), welche in sehr guter Übereinstimmung zur chemischen Verschiebung des Phosphorsignals der Verbindung 11 (27,5 ppm in CDCl₃) liegen. Da sich die Phosphonsäurester-Gruppe weit genug vom Rückgrat der Polymerkette ("polymer-backbone") befindet, tritt keine wesentliche Änderung der chemischen Verschiebung des entsprechenden Signals auf. Dass jedoch mehrere Phosphorsignale nebeneinander auftreten, liegt an der Beeinflussung der chemischen Verschiebung durch die sterische Anordnung des Comonomers 11 im Polymer (Abhängigkeit von der Taktizität).

Die ¹H-NMR-Spektren bestätigen ebenfalls die Inkorporation von DEVBP **11** in das Copolymer. Bei allen Copolymeren treten zusätzliche verbreiterte Signale bei ca. 3 ppm, 4 ppm und 7 ppm auf, die den Verschiebungen der Ar-CH₂-P-Gruppe (3,16 ppm), der -O-CH₂-Gruppe (4,04 ppm) und den aromatischen Protonen (7,28-7,38 ppm) der Verbindung **11** entsprechen. In diesen Bereichen treten bei reinem PMMA keine Signale auf (die Signale von Toluol rühren vom Umfällungsschritt her). Zur Verdeutlichung sind in Abb. 3-62 die ¹H-NMR-Spektren von **MP4** und **PMMA** vergleichend dargestellt.

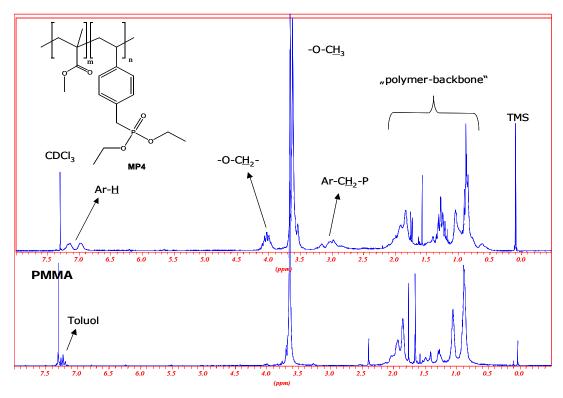


Abb. 3-62: ¹H-NMR-Spektren (in CDCl₃, 200 MHz) von **PMMA** (unten) und **MP4** (oben) im Vergleich, die charakteristischen Signale sind hervorgehoben, bei **PMMA** Signale für Reste des Lösungsmittels Toluol, aus dem die erneute Fällung erfolgte

Es wurden ca. 14-30Gew% (das entspricht ca. 6-14mol%) DEVBP **11** eingesetzt. Durch den Vergleich der Integrale der 1 H-NMR-Signale bei 3,6 ppm (-O-C \underline{H}_{3} -Gruppe von MMA) und 4,0 ppm (-O-C \underline{H}_{2} -Gruppe von **11**) konnte der tatsächlich vorhandene Anteil des Comonomers **11** im Polymer berechnet werden. Aus diesen Daten wurden dann im nächsten Schritt die Gewichtsanteile an Phosphor im Copolymer berechnet (Tab. 15).

Die Copolymere enthalten zwischen 27Gew% und 67Gew% DEVBP 11, dies entspricht einem relativen Anteil von 3,3Gew% bis 8,2Gew% Phosphor. Auffällig dabei ist, dass bei der Substanzpolymerisation offensichtlich weniger DEVBP 11 eingebaut wird als bei der Reaktionsführung in Lösung (Tab. 15). Eine wahrscheinliche Erklärung findet sich bei einem Vergleich der Umsätze von Substanz- und Lösungspolymerisation (s.u.).

Tab. 15: Mengen an DEVBP 11 im Ausgangsansatz und im Copolymer

Name	11 [mol%]	11 [Gew%]	11 in Copo ^a [Gew%]	P in Copo ^a [Gew%]
РММА	0	0	0	0
MP1	6,2	14,4	27	3,3
MP2	6,2	14,4	30	3,7
MP3	6,2	14,4	40	4,9
MP4	6,2	14,4	45	5,4
MP5	14,3	29,8	53	6,4
MP6	14,3	29,8	65	8,0
MP7	14,3	29,8	67	8,2

^a: berechnet aus ¹H-NMR-Signalverhältnissen

Alle Copolymere enthalten durchweg mehr DEVBP 11 (27Gew% bis 67Gew%) als der Ausgangsansatz (14,4Gew% bzw. 29,8Gew%). Dieser Befund lässt sich durch die unterschiedlichen Copolymerisationsparameter der Monomere erklären. Für das sehr ähnliche System MMA/Styrol betragen die Parameter r_1 =0,46 und r_2 =0,52 (bei 60°C)^[120]. Dies bedeutet, dass MMA doppelt so schnell fremdes Monomer anlagert wie eigenes (analog gilt dasselbe für Styrol). Da in den betrachteten Systemen MMA im Überschuss vorliegt, wird bei geringeren Umsätzen bevorzugt DEVBP 11 reagieren und erst bei höheren Umsätzen wird sich das Einbauverhältnis dem Ausgangsansatzverhältnis annähern. Die wachsenden Ketten enthalten also anfangs mehr DEVBP 11. Je länger sie wachsen, desto mehr MMA wird eingebaut, da immer weniger 11 zur Verfügung steht. In Abb. 3-63 ist dieser Sachverhalt schematisch dargestellt. Darin entsprechen die blauen Kugeln dem im Überschuss vorliegenden MMA und die roten DEVBP 11.

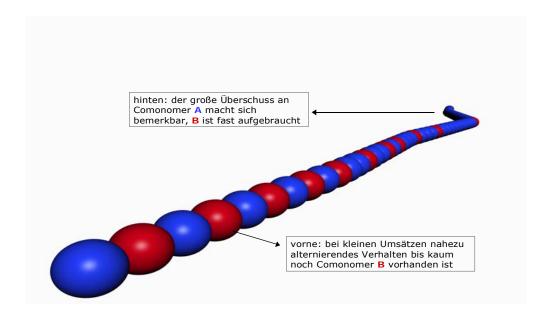


Abb. 3-63: Schematische Darstellung einer wahrscheinlichen Comonomerabfolge im Copolymer **MP** (A=MMA; B=DEVBP **11**)

Also muss man bei kleinen Umsätzen davon ausgehen, dass die Ketten verhältnismäßig viel Comonomer **11** enthalten, dieses jedoch statistisch verteilt ist. Erst bei höheren Umsätzen entspricht der Anteil des Comonomeren am Gesamtpolymer dem Einsatzverhältnis.

3.6.2 Untersuchung der thermischen Stabilität von Poly(MMA)-co-(DEVBP)

Die erhaltenen Copolymere wurden zunächst mit Hilfe der DSC untersucht, dabei wurde aus der 2.Heizkurve die Glasübergangstemperatur bestimmt. Durch Differenzwägung vor und nach der DSC-Messung bis 500°C wurde die Menge an kohleartigem Rückstand bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 16 in Abhängigkeit vom Anteil an Phosphor zusammengestellt.

Tab. 16: Thermische Charakterisierung der Copolymere MP1-MP7 und PMMA

Name	11 in Copo ^a [Gew%]	P in Copo ^a [Gew%]	T ^a [°C]	Rest ^c [Gew%]
PMMA	0	0	119	0
MP1	27	3,3	105	9
MP2	30	3,7	79	11
MP3	40	4,9	89	17
MP4	45	5,4	94	17
MP5	53	6,4	78	24
MP6	65	8,0	98	30
MP7	67	8,2	83	32

^a: aus ¹H-NMR-Spektren; ^b: DSC 2. Heizkurve; ^c: nach DSC bis 500°C

In Abb. 3-64 ist der Gewichtsanteil an kohleartigem Rückstand in Abhängigkeit vom Gewichtsanteil an Phosphor in den Copolymeren **MP1-MP7** aus Tab. 16 graphisch dargestellt. Es herrscht ein linearer Zusammenhang; der Anteil an Rückstand steigt um ca. 3,6Gew% pro Zusatz von 1Gew% Phosphor steigt.

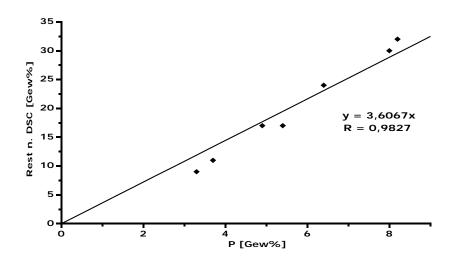


Abb. 3-64: Lineare Abhängigkeit des Gewichtsanteiles an kohleartigem Rückstand vom Gewichtsanteil an Phosphor in den Copolymeren **MP1-MP7**

Wie man erkennt, bewirkt ein Zusatz von 3,7Gew% Phosphor (dies entspricht einem Comonomerzusatz von 30Gew% 11) einen Rückstand von ca. 12Gew%. Das ist ein gutes Ergebnis, denn reines PMMA zersetzt sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen^{[110],[111]}. Die erhaltenen Ergebnisse korrelieren mit den literaturbekannten Daten. Die Gruppe um Ebdon^[4] erhielt 22Gew% Rückstand bei Zusatz von ca. 40Gew% DEVBP 11 (ca. 5Gew% P). Hier wurden für den gleich großen Zusatz 17Gew% Rückstand erhalten.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die DSC-Thermogramme der Copolymere MP1-MP7 in den nachfolgenden Abb. 3-65 bis 3-67 paarweise getrennt im Vergleich zu PMMA dargestellt und erläutert.

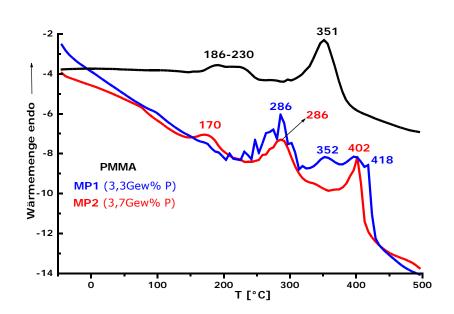


Abb. 3-65: DSC-Messkurven (2. Heizen) der Copolymere **MP1** und **MP2** im Vergleich zu **PMMA** (in N₂, -50°C bis 500°C, 10K/min), die angegebenen Temperaturen entsprechen den Maxima

Die zweite Heizkurve der DSC-Messungen ist für die Copolymere MP1 (3,3Gew% P) und MP2 (3,7Gew% P) im Vergleich zu PMMA in Abb. 3-65 dargestellt. Insbesondere MP1 zeigt einen vollkommen anderen Kurvenverlauf als PMMA bzw. die Copolymere PMD1-11 (Abschnitt 3.5.3); dort beobachtet man drei zusammenhängende Peaks für die Hauptzersetzung. MP1 und MP2 enthalten 27Gew% bzw. 30Gew% DEVBP 11 und zeigen eine Verschiebung der Zersetzungstemperaturen für den letzten Peak zu 418°C

bzw. 402°C. Dies entspricht einer Erhöhung um 67°C bzw. 51°C gegenüber **PMMA**. Der Einbau von **11** verändert also offensichtlich den Zersetzungsmechanismus und bewirkt eine thermische Stabilisierung.

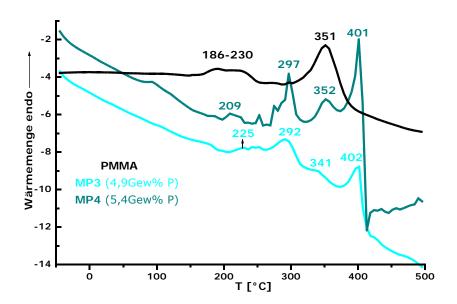


Abb. 3-66: DSC-Messkurven (2. Heizen) der Copolymere **MP3** und **MP4** im Vergleich zu **PMMA** (in N₂, -50°C bis 500°C, 10K/min), die angegebenen Temperaturen entsprechen den Maxima

In Abb. 3-66 sind die DSC-Messkurven der Copolymere MP3 (4,9Gew% P) und MP4 (5,4Gew% P) im Vergleich zu PMMA abgebildet. Hier zeigen beide Copolymere einen einander sehr ähnlichen Kurvenverlauf, wobei man insgesamt vier Zersetzungpeaks beobachtet. Das bestätigt, dass eine Änderung im Abbauverhalten von PMMA eintritt, wenn DEVBP 11 eingebaut wird. Die Maxima des ersten Peaks (ca. 210-225°C) stimmen in etwa mit dem von PMMA (186-230°C) überein, die dazugehörigen Peaks sind jedoch weniger breit. Die Peaks für die Hauptzersetzung finden sich bei den Copolymeren in schwächerer Ausprägung im gleichen Temperaturbereich (bei ca. 350°C). Es tritt jedoch ein vierter Peak bei MP3 und MP4 bei ca. 400°C auf, der bei PMMA nicht beobachtet wird. Dieser wird bei MP1 in ähnlicher Form auch registriert (Abb. 3-65).

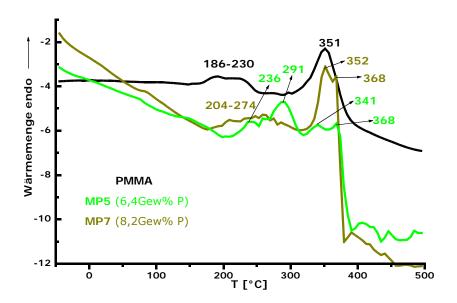


Abb. 3-67: DSC-Messkurven (2. Heizen) der Copolymere **MP5** und **MP7** im Vergleich zu **PMMA** (in N₂, -50°C bis 500°C, 10K/min), die angegebenen Temperaturen entsprechen den Maxima

In Abb. 3-67 sind schließlich die DSC-Messkurven der Copolymere MP5 (6,4Gew% P) und MP7 (8,2Gew% P) im Vergleich zu PMMA zu sehen. Die erhaltenen Kurven weisen hohe Ähnlichkeit zu den bisher besprochenen Kurven von MP1-MP4 auf und zeigen im Wesentlichen ebenfalls vier endotherme Peaks, wobei bei MP7 die ersten beiden Peaks zusammenfallen. Interessanterweise liegen die Temperaturen des letzten Peaks von MP5 und MP7 weniger hoch (368°C) als die von MP1 bis MP4 (ca. 400°C-420°C), obwohl sie zum Teil wesentlich mehr Phosphor enthalten. Sie sind jedoch im Vergleich zu PMMA trotzdem um 17°C erhöht. In Tab. 17 sind die Maxima der DSC-Messkurven aller bisher besprochenen Copolymere MP (Abb. 3-65 bis 3-67) zusammenfassend dargestellt.

Tab. 17: Tabellarische Zusammenfassung der Anteile an **11** und P bzw. der DSC-Peakmaxima der Abb. 3-65 bis 3-67

Name	11 in Copo ^a	P in Copo ^a [Gew%]	T (DSC-Peakmaxima) [°C]			
ivame	[Gew%]		Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4
PMMA	0	0	186-230	-	351	-
MP1	27	3,3	-	286	352	418
MP2	30	3,7	170	286	-	402
MP3	40	4,9	225	292	341	402
MP4	45	5,4	209	297	352	401
MP5	53	6,4	236	291	341	368
MP6	65	8,0	#	#	#	#
MP7	67	8,2	204-274		352	368

^a: aus ¹H-NMR-Spektren; #: nicht gemessen

Die Copolymere mit ca. 6-8Gew% P-Zusatz zeigen eine um mehr als 30°C niedrigere Zersetzungstemperatur des vierten Peaks als die Copolymere, die ca. 3-5Gew% P-Zusatz enthalten. Der Zusatz größerer Mengen Comonomer bewirkt also keine wesentliche Erhöhung der thermischen Stabilität und führt wider Erwarten sogar zu einem weniger stabilen Verhalten bei höheren Temperaturen im Vergleich zu den Copolymeren, die weniger 11 enthalten. Trotzdem beobachtet man erwartungsgemäß eine Erhöhung des kohleartigen Rückstands bei Zusatz größerer Mengen Comonomer 11 (s. Abb. 3-64 und Tab. 16).

In Abb. 3-68 sind die TG-Kurven der Copolymere MP1 (3,3Gew% P) und MP4 (5,4Gew% P) im Vergleich zu PMMA dargestellt. Bei den Copolymeren beobachtet man einen 5%igen Masseverlust bei zum Teil niedrigeren Temperaturen als bei PMMA. Die Temperaturen für 5gew%igen Verlust betragen 189°C für MP1, 209°C für MP4 und 194°C für PMMA (in Abb. 3-68 die Temperaturangaben der oberen Reihe). Im weiteren Kurvenverlauf zeigen jedoch beide Copolymere eine erhöhte thermische Stabilität, denn bei PMMA beobachtet man den 20%igen Gewichtsverlust bei 244°C (in Abb. 3-68 die Temperaturangaben der unteren Reihe). Die Copolymere sind mit 263°C (MP1) und 314°C (MP4) stabiler. Dies entspricht einer Erhöhung um ca. 20°C

für MP1 und um 70°C für MP4.

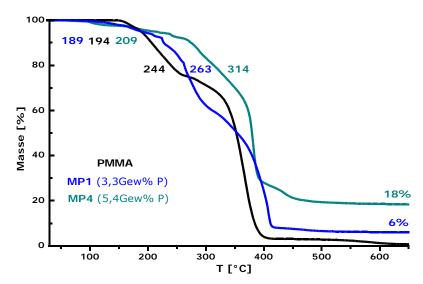


Abb. 3-68: TG-Messkurven (in N₂, 25°C bis 650°C, 5K/min); Temperaturangaben: -5Gew% obere Reihe, -20Gew% untere Reihe

In Tab. 18 sind einige ausgewählte Gewichtsverluste aus den gemessenen TG-Kurven aufgeführt. Obwohl die Copolymere zunächst eine geringere Stabilität bei niedrigeren Temperaturen aufweisen, beobachtet man insbesondere die Gewichtsverluste zwischen 10% und 20% bei deutlich höheren Temperaturen.

Tab. 18: Vergleich der Temperaturen bei einigen ausgesuchten Massenverlusten (s. Abb. 3-68)

Massen- verlust [%]	PMMA T[°C]	MP1 T[°C]	MP4 T[°C]
1	166	124	101
5	194	189	209
10	211	226	274
15	229	249	293
20	244	263	314
50	358	354	380

Dieser Effekt nimmt dann jedoch ab, so dass die Temperatur für einen 50%igen Ge-

wichtsverlust für das Copolymer MP1 (27Gew% 11) in etwa mit PMMA übereinstimmt. MP4 zeigt dagegen eine um 22°C höhere Temperatur für einen 50%igen Gewichtsverlust als PMMA, beinhaltet jedoch 45Gew% 11 (5,4Gew% P). Das heißt, dass eine Erhöhung der thermischen Stabilität in diesem Fall nur durch Zusatz großer Mengen Comonomer realisiert wird.

Tab. 19: Vergleich der Gewichtsverluste bei einigen ausgewählten Temperaturen (s. Abb. 3-68)

т [°С]	PMMA m[%]	MP1 m[%]	MP4 m[%]
150	-0,2	-3	-2,5
200	-7	-6	-5
250	-22	-15	-8
300	-28	-38	-17
350	-44	-49	-30

Der Vergleich der Gewichtsverluste bei einer bestimmten Temperatur ist in Tab. 19 zusammengestellt. **MP1** weist bei Temperaturen bis 250°C weniger Masseverlust auf und ab 300°C mehr als **PMMA**. Bei **MP4** beobachtet man bei allen Temperaturen einen geringeren Gewichtsverlust im Vergleich zu **PMMA**.

Die erhaltenen Rückstände nach der TG-Analyse betragen 6Gew% für MP1 und 18Gew% für das Copolymer MP4. Das entspricht einer deutlichen Erhöhung gegenüber PMMA und bestätigt die Ergebnisse aus den DSC-Messungen (Abb. 3-64 und Tab. 16).

Die DTG-Kurven von PMMA, MP1 und MP4 sind in Abb. 3-69 zu sehen. Sie zeigen, ebenso wie die DSC-Kurven, mehrere kleine Peaks zwischen ca. 150°C und 320°C. Die Minima der Hauptgewichtsverluststufe betragen 409°C für MP1 und 381°C für MP4. Dies entspricht einer Erhöhung um 43°C bzw. 15°C gegenüber PMMA. Bei MP4 beobachtet man bei 101°C einen kleinen Peak, der von eventuell eingeschlossenem Lösungsmittel herrühren kann. Gleichfalls zeigt MP4 einen kleinen Peak bei 436°C,

der so bei keinem bisher besprochenen Copolymer (PMD1-PMD11) auftrat.

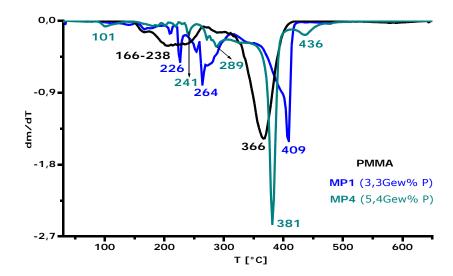


Abb. 3-69: dm/dT-Messkurven (DTG) (in N₂, 25°C bis 650°C, 5K/min); die angegebenen Temperaturen entsprechen den abgebildeten Minima

Die Temperaturbereiche und Minima der DTG-Peaks aus Abb. 3-69 sind in folgender Tab. 20 zusammengefasst. Da bei den Copolymeren keine eindeutige Zuordnung des zweiten und dritten Peaks möglich ist, wurden sie zusammengefasst. Hier kennzeichnet Peak 4 die Hauptzersetzungsstufe. Die Minima sind zwar zu höheren Temperaturen verschoben, aber die Endtemperaturen entsprechen ungefähr der von **PMMA**. Hier findet man 424°C für **MP1** und 409°C für **MP4** für das Ende der Hauptzersetzung. Der fünfte Peak von **MP4** liegt zwischen 409°C und 491°C, wobei ca. 7% Gewichtsverlust beobachtet werden. Die gleichzeitig durchgeführte massenspektrometrische Analyse belegt, dass bei diesen Temperaturen Peaks bei m/z 105 und m/z 91 auftreten, die charakteristisch für Styrolverbindungen sind^[4]. In diesem Temperaturbereich treten keine typischen MMA-Fragmente (m/z 100) mehr auf.

Tab. 20: Temperaturen der DTG-Peakbereiche und der dazugehörigen Minima (s. Abb. 3-69)

DTG-Peak	PMMA T[°C]	MP1 T[°C]	MP4 T[°C]	
1 (Bereich)	-	-	89-129	
1 <i>(MIN</i>)	-	-	101	
2 (Bereich)	150-260			
2 (MIN)	166-238	154-314	149-329 219-289	
3 (Bereich)	-	166-264		
3 <i>(MIN</i>)	-			
4 (Bereich)	290-415	314-424	329-409	
4 (MIN)	366	409	381	
5 <i>(Bereich)</i>	-	-	409-491	
5 <i>(MIN)</i>	-	-	436	

Ebdon et al.^[4] haben mit Hilfe der gekoppelten Laserpyrolyse-TOF-Massenspektrometrie festgestellt, dass das MMA-*co*-DEVBP-Polymer bei Erhitzung große Mengen an Methan und C2-Fragmenten, hauptsächlich Ethen, produziert. Das heißt, dass sich die Copolymere **MP** zunächst unter Abspaltung kleinerer Fragmente aus DEVBP **11** zersetzen. Die entstandene Phosphonsäure kann dann mit benachbarten MMA-Molekülen Umesterungsreaktionen eingehen, wobei Methacrylsäureeinheiten entstehen. Diese können in einem weiteren Schritt sowohl intra- als auch intermolekular Anhydridstrukturen bilden, welche decarboxylieren können. Dies würde die auftretende Erhöhung der Verkohlung erklären. Ebenso erklärt es die andersartigen DSC- und DTG-Kurvenverläufe, da neben den typischen PMMA-Zersetzungsmechanismen die oben beschriebenen auftreten.

Also kann man davon ausgehen, dass sich zunächst das Phosphonat unter Bildung von C2-Fragmenten zersetzt, gefolgt von der stufenweisen Depolymerisation von **PMMA** und zum Schluss wird ein Teil der aromatischen Styrolkomponente abgespalten.

Die auftretenden leichtflüchtigen Zersetzungsfragmente (z.B. Ethen) sind hochentzündlich und wirken in der Gasphase flammfördernd. Somit wird der flammhemmende Effekt der erhöhten Verkohlung in der kondensierten Phase zum größten Teil kompensiert. Vergleicht man abschließend die Auswirkungen des Einbaus von DEVBP **11** mit dem Einbau von DOP-HMA **45**, stellt man fest, dass die Copolymere mit vergleichbarem Anteil an Phosphor - **MP1** (3,3Gew% P = 27Gew% **11**) und **PMD10** (3,34Gew% P = 35,2Gew% **45**) – beide eine Verbesserung der thermischen Stabilität gegenüber **PMMA** aufweisen (Tab. 21).

Tab. 21: Vergleich der thermischen Analyse von PMD10 und MP1 (beide ca. 3,3Gew% P) mit PMMA

	Einheit	РММА	PMD10	MP1
DTC Haventage and the same	Bereich [°C]	290-415	317-459	314-424
DTG-Hauptzersetzung	Minimum [°C]	366	395	409
5Gew% Verlust bei	°C	194	184	189
20Gew% Verlust bei	°C	244	357	263
50Gew% Verlust bei	°C	358	389	354
Masseverlust bei 250°C	Gew%	28	7	15
Masseverlust bei 350°C	Gew%	44	17	49
T _g	°C	119	120	105
Rest n. DSC	Gew%	0,0	1,4	9,0

Es werden jedoch wesentliche Unterschiede zwischen ihnen beobachtet. So zeigt das DOP-funktionalisierte Polymer **PMD10** eine starke Erhöhung von über 110°C für den 20%igen Gewichtsverlust im Vergleich zu **PMMA**. Im Gegensatz dazu zeigt das phosphonathaltige Copolymer **MP1** nur eine Erhöhung von knapp 20°C. Bei 50% Gewichtsverlust bestehen kaum Unterschiede in der Temperatur für **MP1** und **PMMA**. **PMD10** ist hier immer noch um ca. 30°C stabiler.

Weiterhin erstreckt sich die Hauptzersetzungsstufe über einen größeren Temperaturbereich und ist zu höheren Temperaturen verschoben. Die Endtemperatur der Hauptzersetzung liegt für PMD10 bei 459°C, also 44°C höher als bei PMMA. Dagegen ist für MP1 die Zersetzung bei 424°C beendet, was einer geringen Erhöhung von 9°C gegenüber PMMA entspricht. Das DTG-Minimum von MP1 liegt bei 409°C, allerdings enthält der Peak eine breite Schulter zu kleineren Temperaturen, so dass man die Minima von PMD10 (395°C) und MP1 als durchaus gleichwertig ansehen kann.

Bei 250°C wird erneut eine bessere Stabilität von PMD10 (-7Gew%) zu MP1 (-15Gew%) beobachtet. Schaut man sich die Gewichtsverluste bei 350°C an, ist der Unterschied noch gravierender. Hier verzeichnen MP1 und PMMA fast 50% Gewichtsverlust, wohingegen PMD10 nur knapp 20Gew% verloren hat. Man erhält für MP1 zwar mehr kohleartigen Rückstand als für PMD10, aber gleichzeitig erniedrigt sich die Glastemperatur um 14°C. Für PMD10 dagegen wird keine Änderung der Glastemperatur im Vergleich zu PMMA gemessen.

Insgesamt kann man sagen, dass der Einbau DOP-HMA **45** wesentlich wirksamer die thermische Stabilität von **PMMA** erhöht als der Einbau von DEVBP **11**. Der einzige Vorteil von MMA-*co*-DEVBP-Polymeren ist der höhere Anteil an kohleartigem Rückstand, welcher jedoch durch die Freisetzung leichtentzündlicher C2-Fragmente wieder kompensiert wird.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Polymere Werkstoffe müssen heutzutage immer höheren Anforderungen genügen. Dazu gehört u.a. die Verbesserung der thermischen Stabilität polymerer Materialien bzw. die flammschützende Ausrüstung derselben. In der Literatur finden sich bei Einbau von DOPO-Strukturen in Epoxidharze Erhöhungen der thermischen Stabilität. Solche Systeme wurden bisher jedoch noch nicht auf radikalisch hergestellte Polymere übertragen und untersucht. Insbesondere wurden sie bislang nicht in **PMMA** eingebaut und analysiert.

Im Rahmen des ersten Teils dieser Arbeit wurde eine neue Klasse radikalisch polymerisierbarer Monomere auf Basis von DOPO **16** und Methacrylaten bzw. Methacrylamiden synthetisiert und charakterisiert. Speziell wurde großes Augenmerk darauf verwendet, die erarbeiteten Synthesen hinsichtlich Ausbeute, Reaktionszeit und Aufarbeitung zu optimieren, um eine mögliche industrielle Anwendbarkeit vorab zu prüfen. Dabei wurde auch die mikrowellen-unterstützte Synthese in einigen Fällen erfolgreich eingesetzt.

Abb. 4-1: Zusammenfassende Übersicht der mittels Additionsreaktion (vorwiegend Michael-Addition) in dieser Arbeit synthetisierten neuartigen DOPO-Monomere

DOPO 16 wurde zunächst mit verschiedenen Methacrylsäurestern mittels Michael-Addition zu den Verbindungen DOPO-HQ 17, DOPO-MMA 38 und DOPO-EGDM 39 bzw. mittels Addition zu DOPO-MAVE 41c und DOPO-AVE 43 umgesetzt. In Abb. 4-1 sind die entsprechenden Strukturen zur Übersicht dargestellt. Dabei stellen die Verbindungen 38, 39, 41c und 43 vollkommen neuartige Strukturen dar und sind im Rahmen dieser Arbeit erstmalig synthetisiert worden.

Die Ausbeute des literaturbekannten DOPO-HQ **17** konnte in dieser Arbeit mit Hilfe der mikrowellen-unterstützten Synthese auf 73% gesteigert werden (Abb. 4-2). Im Ölbad erhält man dagegen bei gleicher Reaktionszeit eine 45%ige Ausbeute.

Abb. 4-2: Syntheseschema zur Herstellung von DOPO-HQ 17 aus DOPO 16 und p-Benzochinon 35

Da die Michael-Addition insgesamt zur erfolgreichen Herstellung neuer DOPO-Derivate führte, die Ausbeuten jedoch in allen Fällen unbefriedigend (5%-30% nach Säulenchromatographie) waren, wurde als nächstes eine andere Syntheseroute gewählt. Ausgehend von DOP-Cl **31**, einem Zwischenprodukt der DOPO-Synthese, konnte in dieser Arbeit erstmalig DOP-HMA **45** in sehr guten Ausbeuten (>95%) auch bei größeren Ansätzen erhalten werden (Abb. 4-3). Die Reaktionszeit betrug 2 h und die Aufarbeitung konnte auf eine einfache Filtration beschränkt werden.

Abb. 4-3: Syntheseschema zur Bildung von DOP-HMA 45 mittels Titan-Katalysator Ti(OtBu)₄

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde das Monomer DOP-HMA **45** mit MMA in verschiedenen Anteilen copolymerisiert (Abb. 4-4). Da die Synthese des DOP-HMA **45** die erfolgreichste hinsichtlich der Reaktionszeit (2h) und Ausbeute (>95%) war und somit die vielversprechendste im Hinblick auf mögliche industrielle Anwendungen, wurde es für diese Untersuchung ausgewählt. Die Copolymerisationsparameter für das System M_1 =MMA und M_2 =DOP-HMA **45** wurden bestimmt und betragen r_1 =0,83 und r_2 ≈0. Damit handelt es sich beim untersuchten System um einen Sonderfall der Copolymerisation, bei dem M_2 =DOP-HMA **45** keine Neigung zum Homowachstum zeigt. Das bestätigen Homopolymerisationsversuche des Monomers **45**, bei denen kein Polymer isoliert werden konnte. Die Copolymere bestehen also aus größeren MMA-Blöcken, in denen DOP-HMA **45** statistisch verteilt vorliegt, jedoch nicht zwei- oder mehrmals hintereinander. Dadurch ist eine homogene Verteilung des Monomers innerhalb **PMMA** gewährleistet, was eine Voraussetzung für den Einsatz dieses Monomers als reaktives Flammschutzmittel ist.

Die thermische Analyse der synthetisierten Copolymere mittels Thermogravimetrie (TG) und kalorimetrischer Methoden (DSC, DTA) im dritten Teil der vorliegenden Arbeit zeigte eine Verbesserung der thermischen Stabilität der Copolymere **PMD1** bis **PMD11** (enthalten verschiedene Anteile an **45**) im Vergleich zu reinem **PMMA**.

Abb. 4-4: Reaktionsschema der radikalischen Copolymerisation zwischen MMA und DOP-HMA 45

Dabei erzielte bereits der Einbau von 7,9Gew% DOP-HMA **45** (entspricht 0,76Gew% P im Copolymer **PMD3**) eine wesentliche Verzögerung des thermischen Abbaus (s. Tab.

4-1). Gleichzeitig wurde die Glasübergangstemperatur (+17°C) und der Anteil an kohleartigem Rückstand (+1,9Gew%) erhöht. Reines PMMA dagegen zersetzt sich vollkommen rückstandslos. Erhöht man den Anteil an DOP-HMA 45 weiter auf 37,8Gew% (entspricht 3,58Gew% P im Copolymer PMD11), beobachtet man bei niedrigeren Temperaturen zunächst einen leicht größeren Gewichtsverlust als bei PMMA (in Tab. 4-1 Temperaturangaben für 5%igen Gewichtsverlust). Dieser konnte durch massenspektrometrische Analysen auf Dehydratisierungsreaktionen der zum Teil offen vorliegenden DOPO-Ringstrukturen zurückgeführt werden. Im weiteren Verlauf zeigt sich jedoch eine noch ausgeprägtere thermische Stabilisierung als bei PMD3. In Tab. 4-1 sind einige ausgewählte Temperaturen und Gewichtsverluste der Copolymere PMD3 und PMD11 vergleichend zu PMMA zusammengefasst.

Tab. 4-1: Vergleich der Temperaturen und Gewichtsverluste der thermischen Zersetzung von **PMMA**, **PMD3** und **PMD11** aus der TG-Analyse sowie der Glasübergangstemperaturen und Mengen an kohleartigem Rückstand aus der DSC-Analyse

Wert bei	Einheit	РММА	PMD3 (0,76Gew% P)	PMD11 (3,58Gew% P)
DTG-Haupt-		290-415	308-438	310-455
zersetzung ^{a)}		MIN 366	MIN 376	MIN 391
-5Gew% ^{b)}	°C	194	269	232
-20Gew% ^{b)}		244	313	348
-50Gew% ^{b)}		358	366	391
T _g ^{c)}		119	136	130
250°C ^{b)}		-28	-1,5	-6
350°C ^{b)}	Gew%	-44	-34	-21
Rest n. DSC ^{c)}		0	1,9	3,1

^{a)}: aus dm/dT-Kurve Peakbereich und Peakminimum

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bereits der Einbau geringer Mengen (7,9Gew%) DOP-HMA **45** in **PMMA** (**PMD3**) zu einer deutlichen Verbesserung der thermischen Eigenschaften führt. Insbesondere der Beginn der Zersetzung (-5Gew%)

b): aus TG-Kurven (in N₂, 25°C-650°C, 5K/min);

c): aus DSC-Messungen (in N₂, -50°C-500°C, 2K/min)

wird erheblich zu höheren Temperaturen (+75°C) verschoben. Erhöht man den Anteil an DOP-HMA **45** um das 4,7fache (**PMD11**), ist eine weitere Stabilisierung insbesondere bei höheren Temperaturen möglich (+104°C für 20gew%igen Verlust). Sie ist allerdings nicht so gravierend, als dass ein derart großer Zusatz (37,8Gew% DOP-HMA **45**) gerechtfertigt wäre. Dadurch würde die Beeinträchtigung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften von **PMMA** steigen, genauso wie die dafür nötigen Kosten. Allerdings wird die Glastemperatur trotz hoher Zusätze nicht wesentlich erniedrigt, sondern bleibt weiterhin höher als die des **PMMA**s. Eine sorgfältige Abwägung der erzielbaren Vor- und Nachteile ist also notwendig. Diese könnten Gegenstand weiterführender Untersuchungen sein.

Anschließend wurden die thermische Zersetzungsprodukte mit Hilfe der Massenspektrometrie untersucht, um Hinweise auf den Zersetzungsmechanismus zu erlangen. Es wurde festgestellt, dass keine wesentliche Änderung des typischen **PMMA**-Abbaus eintritt. Vielmehr wird durch den Einbau von DOP-HMA **45** der Abbruch durch Rekombination gehindert, so dass die Zersetzung aller untersuchten Copolymere **PMD1**-**PMD11** bei insgesamt höheren Temperaturen und in einem zunächst geringeren Ausmaß einsetzt als die von **PMMA**. Allerdings störten die Signale des Atmosphärengases Stickstoff den kleineren Massenbereich erheblich, so dass Analysen mit Hilfe anderer Methoden, wie z.B. TG/FT-IR oder Laserpyrolyse-TOF-MS, eine sinnvolle zukünftige Ergänzung wären.

Abschließend wurden Copolymerisationen von MMA mit einem literaturbekannten Monomer^[99], DEVBP **11**, durchgeführt (Abb. 4-5) und ebenfalls thermisch untersucht.

Abb. 4-5: Reaktionsschema der radikalischen Copolymerisation von DEVBP 11 und MMA

Aus der Literatur ist bekannt, dass solche Copolymere zu erhöhter Verkohlung neigen^{[4],[11]}. Dies konnte in dieser Arbeit bestätigt werden. MP1 (3,3Gew% P) hat z.B. 9Gew% Rückstand bei 550°C. Allerdings wurde bisher der Verlauf des thermischen Abbaus dieser Copolymere nicht untersucht. In den hier durchgeführten Untersuchungen wurde gefunden, dass sie sich in mehreren kleinen Stufen zersetzen, wobei die Zersetzung der Phosphonsäurestergruppe und die Zersetzung des PMMA-Rückgrates gleichzeitig stattfinden. Insgesamt zeigen sie jedoch, bis auf die Erhöhung der Verkohlung, keine wesentliche Verbesserung der thermischen Stabilität im Vergleich zu PMMA. Weiterhin wurde festgestellt, dass sich die Glastemperatur durch den Einbau von DEVBP 11 um bis zu 40°C erniedrigt gegenüber PMMA.

Weiterführende zukünftige Untersuchungen könnten sich mit der Optimierung der Reaktionen und der Verbesserung der Ausbeuten der Michael-Addukte beschäftigen. Ein sehr wichtiger Aspekt liegt in der eingehenderen Untersuchung des Brandverhaltens der DOP-HMA-enthaltenden Copolymere. Dazu könnten Messungen des LOI ("limiting oxygen index"), der Wärmefreisetzungsraten und der Rauchgasfreisetzung sowie Analysen mit Hilfe der Cone-Kalorimetrie, der T-jump/FT-IR-Spektroskopie und der Laserpyrolyse-TOF-Massenspektrometrie durchgeführt werden^[105]. Weiterhin könnten die Materialien gemäß UL94-Standards^[37] klassifiziert werden sowie Langzeitstudien zur Untersuchung der Änderung der optischen und mechanischen Eigenschaften bei Witterungseinflüssen und UV-Bestrahlung unternommen werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Chemikalien

Soweit nicht anders angegeben wurden alle verwendeten Chemikalien von einschlägigen Herstellern bezogen und direkt eingesetzt. Methylmethacrylat wurde von der Degussa GmbH (Röhm GmbH) zur Verfügung gestellt. Es enthält 20ppm HQME (Hydrochinon-monomethylether) und wurde ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Für die Säulenchromatographie wurde das Kieselgel ICN Silica (32-63, aktiv 60Å) verwendet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden in p.a.-Qualität direkt verwendet oder in technischer Qualität von einschlägigen Herstellern erworben und vorab destillativ aufgereinigt und über Molsieb gelagert.

5.2 Arbeitsgeräte und Methoden

Die ¹H-NMR-Messungen wurden mit einem Bruker Avance DRX 500 (500 MHz) oder einem Bruker Avance DRX 200 (200 MHz) aufgenommen. Die ¹³C-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Avance DRX 500 (125 MHz) oder einem Bruker AC 200 (50 MHz) gemessen. Die protonenentkoppelten ³¹P{¹H}-NMR-Messungen wurden auf einem Bruker Avance DRX 200 (81 MHz) oder einem Bruker Avance DRX 500 (202 MHz) durchgeführt. Die ermittelten chemischen Verschiebungen wurden bei Verwendung von Deuterochloroform (CDCl₃) auf TMS und bei Verwendung von DMSO-d₆ auf das Lösungsmittelsignal als internen Standard bezogen.

Die **ATR-FT-IR-Spektroskopie** wurde mit einem Nicolet FT-IR-5SXB mit specac golden-gate ATR-Diamanteinheit durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte mit einem HeNe-Laser.

Die **GC-MS-Analysen** wurden vom mikroanalytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf an einem Thermo Finnigan Trace DSQ durchgeführt, dabei erfolgte die Ionisierung mittels EI. **FAB-Massenspek-**

tren wurden ebenfalls dort an einem Finnigan MAT 8200 mit inverser Nier-Johnson Geometrie aufgenommen.

Die C,H,N-Elementaranalysen wurden an einem Perkin Elmer Series II CHN-Analyzer 2400 am Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf angefertigt.

Für die **Mikrowellen-Synthesen** wurde das Laborsystem Discover[®] der Firma CEM verwendet. Dieser Monomode-Reaktor in zirkulärer Bauweise arbeitet mit einer Frequenz von 2,45 GHz und seine maximal erreichbare Leistung beträgt 300 W. Er ist mit einer gekoppelten Temperatur-, Druck- und Leistungskontrolle ausgestattet. Standardmäßig wurde ein IR-Sensor zur Temperaturmessung genutzt. Wenn nicht anders vermerkt, wurden 10 ml Glasröhrchen aus Pyrex-Glas verwendet, die bei Bedarf mit Septen druckfest verschlossen wurden.

Schmelzpunkte wurden an einem Büchi Melting Point B-545 bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte mit Zinn-, Indium- und Zinkstandards.

Die GPC-Messungen wurden mit THF als Laufmittel bei Raumtemperatur mit einer Flussrate von 1ml/min an einem System bestehend aus einer Pumpe der Firma FLOW, Modell Intelligent Pump 301, und einem Probensammler der Firma SFD, Modell S 5200, durchgeführt. Dabei wurde eine Vorsäule der Porösität 100Å sowie drei Hauptsäulen der Porösitäten 10.000Å, 1000Å und 100Å, bestehend aus einem Styrol-Divinylbenzol-Copolymer, verwendet. Als Detektoren dienten ein Waters 486 Turnable Absorbance Detector und ein Waters 410 Differential Refraktometer. Die Kalibrierung erfolgte mit Polystyrol-Standards im Bereich von 580 bis 1.186.000 D. Als interner Standard wurde Toluol zugesetzt.

Die **DSC-Messungen** wurden an einem Mettler Toledo DSC822 durchgeführt. Die Aufheiz- und Abkühlraten betrugen 10K/min, 5K/min und 2K/min. Die Einwaagen der Proben betrugen 5mg bis 15mg. Die Glasübergangstemperaturen wurden aus der zweiten Aufheizkurve bestimmt, wobei die Temperatur, bei der die Hälfte der Wärmekapazitätsänderung erreicht wird, angegeben wird.

Die TGA/DTA/MS-gekoppelten Analysen wurden im Institut für anorganische Chemie II am Lehrstuhl für Material- und Strukturforschung an einem Netzsch STA 449 C Jupiter durchgeführt. Dabei wurden Al₂O₃-Tiegel verwendet und die Einwaagen lagen

zwischen 30 mg und 60 mg. Als Inertgas wurde Stickstoff eingeleitet und die Analysen erfolgten im Temperaturbereich von 25°C bis 650°C mit Heizraten von 5K/min.

Für die **Dünnschichtchromatographie** wurde Kieselgel 60 F_{254} auf Aluminiumfolie der Firma Merck verwendet.

Die "*molecular modeling*"-Berechnungen wurden mit dem Programm *PC Spartan Pro*® Version 1.03^[91] semiempirisch auf dem AM1-Niveau^[90] in vacuo mit vorheriger Energieoptimierung durchgeführt.

5.3 Synthesen

5.3.1 Synthese der DOPO-Derivate

5.3.1.1 Synthese von DOGE 33

In ein Mikrowellendruckröhrchen werden 1,00 g (4,6 mmol) DOPO **16** und 0,67 g (4,7 mmol) Methacrylsäureglycidylester (**34**, MAGE) eingewogen. Es wird ein Magnetrührstäbchen hinzugefügt und mit einem Septum verschlossen. Das Reaktionsröhrchen wird in der Mikrowelle plaziert, mit einem äußeren Drucksensor ausgestattet und bei durchschnittlich 140°C 12 min lang mit 50W bestrahlt. Gleichzeitig wird mit Pressluft gekühlt. Dabei ändern sich Farbe und Konsistenz des Gemisches vom farblosen, stark feuchten Pulver zu homogenem, honiggoldenem, klaren Feststoff. Das erhaltene Rohprodukt wird in wenig THF dest. gelöst und säulenchromatographisch gereinigt (Methylenchlorid/Aceton 4:1 v/v). Man erhält in einer Ausbeute von 0,34 g (21% d. Th.) eine honigfarbene, hochviskose Flüssigkeit ($R_{\rm f}$ = 0,50 in Methylenchlorid/Aceton 4:1 v/v).

¹**H-NMR** (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

7,22-8,03 (m, 8H, Ar- \underline{H}); 4,29-4,41 (m, 1H, $\underline{H}_2C=C<$); 3,80-3,93 (m, 1H, $\underline{H}_2C=C<$), 2,97-3,19 (m, 2H, - $C\underline{H}_2$ -O); 2,81-2,86 (m, 1H, - $O\underline{H}$); 2,52-2,72 (m, 2H, - $C\underline{H}_2$ -P); 2,01-2,29 (m, 1H,

```
>C<u>H</u>-); 1,38-1,44 (dd, 3H, -C<u>H</u><sub>3</sub>, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub>=4,65 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub>=7,06 Hz)  
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (81 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm]  
36,29 + 37,14 (Signalverhältnis 48:52 = Diastereomere)  
<sup>13</sup>C-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm]  
18,8 (-CH<sub>3</sub>); 34,1 (-CH<sub>2</sub>-P); 65,5 (-CH<sub>2</sub>-O); 69,5 (-C-OH); 120,5-131,2 (=C-H, Ar); 124,7 (=C-C, Ar); 126,1 (=CH<sub>2</sub>); 133,9 (=C-P, Ar); 134,9 (=C-CH<sub>3</sub>); 135,0 (=C-C, Ar); 148,7 (=C-O, Ar); 174,4 (C=O)  
FAB-MS (+ NBA): M=358,32 g/mol  
m/z = 381 (M<sup>+</sup>+ Na), 359 (M<sup>+</sup>+ H), 329, 307, 285, 215, 154, 136  
FT-1R (ATR): [cm<sup>-1</sup>]  
3417 (ν, -OH); 3062 (ν, Ar-H); 2978, 2939, 2913 (ν, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-); 2882 (ν, -CH-); 1733 (ν, C=O, \alpha,\beta-ungesätt. Ester); 1606, 1582 (ν, aromat. Ring); 1637 (ν, C=C, \alpha,\beta-ungesätt. -C=CH<sub>2</sub>); 1477, 1431 (δ, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-); 1447 (ν, P-Ph); 1381 (δ, symm., -CH<sub>3</sub>); 1295 (ν, P=O); 1231 (ν, P-O-Ar); 1202 (δ, -OH); 1148, 1116 (ν, C-O, 2 Ban-
```

den, Ester); 1044 (v, C-O); 906 (out-of-plane, δ , -C=CH₂); 754 (out-of-plane, δ , Ar-H,

5.3.1.2 Synthese von DOPO-HQ 17

1,2-disubst. Aromat); 717 (rocking, -CH₂-)

In ein 10 ml MW-Reaktionsröhrchen werden 2,00 g (9,3 mmol) DOPO **16** und 0,91 g (8,4 mmol) *p*-Benzochinon **35** eingewogen und mit 3,4 g Methoxyethanol p.a. versetzt. Es wird ein Rührstäbchen hinzu gefügt und das Röhrchen mit einem Septum druckfest verschlossen. Zunächst wird 10 min bei RT gerührt bis eine rot-braune Suspension entsteht. Dann wird das Röhrchen in die Mikrowellenkavität gestellt und 10min lang unter Argon mit konstant 100 W bestrahlt. Im Vergleichsexperiment wird das Röhrchen in ein auf 165°C vorgeheiztes Ölbad gebracht. Die Temperatur wird in der Mikrowelle mit Hilfe einer externen Pressluftkühlung bei 160°C gehalten, so dass die eingestrahlte Leistung konstant bleibt. Beide Gefäße werden nach Erreichen der Reaktionszeit zum Abkühlen in den Kühlschrank gestellt und es fällt bei beiden ein beiger Feststoff aus. Dieser wird filtriert und der Filterkuchen zweimal mit wenig kal-

tem Methoxyethanol p.a. gewaschen. Der nun farblose Feststoff wird gesammelt und im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhält 2,18 g (73% d. Th.) des Produktes DOPO-HQ **17** nach der Mikrowellenreaktion und 1,35 g (45% d. Th.) nach klassischer Reaktionsführung im Ölbad.

OH

HO

17

¹**H-NMR** (500 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm]

6,62-8,27 (m, 11H, Ar-<u>H</u>); 9,17 (s, 1H, meta Ar-O<u>H</u>); 9,46 (s, 1H, ortho Ar-O<u>H</u>)

³¹**P**{ ¹**H**}-**NMR** (202 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

23,29

FAB-MS (+ NBA): M=324,27 g/mol

 $m/z = 347 (M^+ + Na), 325 (M^+ + H), 273, 260, 215$

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3376 (v, br, -OH); 3058, 3018 (v, Ar-H); 1606, 1594, 1582 (v, aromat. Ring); 1445 (v, P-Ph); 1377 (δ , -OH); 1303 (v, P=O); 1239 (v, P-O-Ar); 1148, 1138, 1116 (v, C-O); 824 (out-of-plane, δ , Ar-H, 1,3,4-trisubst. Aromat); 748 (out-of-plane, δ , Ar-H, 1,2-disubst. Aromat)

5.3.1.3 Synthese von DOPO-MMA 38

0,45 g (10 mmol) NaH (60Gew% Suspension in Öl) werden in einen 250 ml 3-Halskolben mit Rückflusskühler, Thermometer, Rührfisch und Septum eingewogen und im Stickstoff-Gegenstrom in 20 ml THF dest. suspendiert. 2,17 g (10 mmol) DOPO 16 werden in 20 ml THF dest. unter Stickstoff gelöst und mittels einer Kanüle langsam zur NaH-Suspension getropft. Der Beginn der Reaktion lässt sich an der einsetzenden Gasentwicklung erkennen; bei Bedarf heizt man mit einem Heißluftfön, bis es soweit ist. Es setzt eine tiefgelbe Färbung der trüben Lösung ein. Nach beendeter Zugabe wird noch 15 min zur Vervollständigung der Reaktion nachgerührt bis die gelbe Lösung nahezu klar ist.

Es werden 1,10 g Methacrylsäuremethylester MMA und eine Spatelspitze Phenothiazin in 20 ml THF dest. gelöst und im Stickstoff-Gegenstrom vorsichtig zu der zuvor hergestellten Lösung gegeben, dabei wird die Temperatur mit Hilfe eines Eis-Kochsalz-Bades bei ca. –5°C gehalten. Die Lösung entfärbt sich dabei nicht, wird jedoch etwas heller. Man lässt auf RT erwärmen und rührt noch 72 h bei RT nach.

Zur Protonierung wird mit 7 ml 1N Salzsäure versetzt und 4mal portionsweise mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit Wasser, demin. gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet und anschließend unter reduziertem Druck eingeengt.

Rohausbeute: 1,82 g (58% d. Th.)

Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung in EE/THF (4:1 v/v) erhält man DOPO-MMA **38** ($R_f = 0.46$) als hochviskose blass-gelbe Flüssigkeit in einer Ausbeute von 0,96 g (30% d. Th.).

1H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

7,17-7,99 (m, 8H, Ar- \underline{H}); 3,57 (dd, 3H, -O-CH₃, ${}^{5}J_{H,H}$ =0,6 Hz, ${}^{5}J_{H,H}$ =1,7 Hz); 2,83-3,09 (m, 1H, >C \underline{H} -); 2,47-2,69 (m, 1H, -C \underline{H} ₂-); 1,97-2,27 (m, 1H, -C \underline{H} ₂-); 1,34 (dd, 3H, -CH-C \underline{H} ₃, ${}^{3}J_{H,H}$ =7,07 Hz, ${}^{3}J_{H,H}$ =5,21 Hz)

38

³¹P{ ¹H}-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

36,52 + 37,48 (Signalverhältnis 54:46 Diastereomere)

FAB-MS (+ NBA): M=316,29 g/mol

 $m/z = 339 (M^+ + Na), 317 (M^+ + H), 285, 215, 154, 136$

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3062 (v, Ar-H); 2977, 2950 (v, -CH₃, -CH₂-); 2881 (v, -CH-); 2841 (v, CH₃-O-); 1729 (v, C=O); 1606, 1582 (v, aromat. Ring); 1477, 1431 (δ , -CH₃, -CH₂-); 1447 (v, P-Ph); 1398, 1378 (δ , symm., -CH₃); 1297 (v, P=O); 1272 (v, P-O-Ar); 1142, 1116 (v, C-O, 2 Banden, Ester); 1044 (v, C-O); 753 (*out-of-plane*, δ , Ar-H, 1,2-disubst. Aromat); 716 (*rocking*, -CH₂-)

5.3.1.4 Synthese von DOPO-EGDM 39

0,20 g (5 mmol) NaH (60Gew% Suspension in Öl) werden in einen 250 ml 3-Halskolben mit Rückflusskühler, Thermometer, Rührfisch und Septum eingewogen. Es wird sekuriert und im Stickstoff-Gegenstrom werden 10 ml THF dest. eingefüllt. Es entsteht eine beigefarbene Suspension. 1,08 g (5 mmol) DOPO 16 werden in 10 ml THF dest. gelöst und mit Hilfe einer Spritze langsam im Stickstoff-Gegenstrom zur NaH-Suspension getropft. Damit die Reaktion einsetzt, wird die Lösung kurz mit einem Heißluftfön erhitzt. Nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung gelb, ist jedoch noch trüb. Man lässt noch 15 min nachrühren, bis die Lösung klar geworden ist.

Nachdem die Reaktion vollständig ist, werden 1,013 g (5 mmol) Ethylenglycoldimethacrylat (40, EGDM) und eine Spatelspitze (ca. 200 ppm) Phenothiazin in 5 ml THF dest. gelöst und mit Hilfe einer Spritze im Stickstoff-Gegenstrom langsam, zu der zuvor hergestellten gelben Lösung gegeben. Dabei wird die Temperatur mit einem Eis-Kochsalzbad bei 0°C gehalten. Während der Zugabe entfärbt sich die Lösung nahezu, bis sie nur noch schwach gelb ist. Nach beendeter Zugabe wird 2 h bei 0°C nachgerührt, anschließend auf RT gebracht (ca. 30 min) und über Nacht gerührt.

Zur Protonierung wird die Lösung unter Rühren mit 5 ml Salzsäure (5Gew%) versetzt und dreimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden einmal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zweimal mit Wasser dest. gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt.

Rohausbeute: 1,29 g (62% d. Th.)

Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung in EE/THF (4:1 v/v) erhält man DOPO-EGDM **39** ($R_f = 0.31$) als hochviskose blass-gelbe Flüssigkeit in einer Ausbeute von 0.35 g (17% d. Th.).

¹**H-NMR** (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

7,18-7,99 (m, 8H, Ar- \underline{H}); 6,08 (septett, 1H, \underline{H}_2 C=C<, ${}^4J_{H,H}$ =0,87 Hz); 5,56 (quintett, 1H, \underline{H}_2 C=C<, ${}^4J_{H,H}$ =1,58 Hz), 4,15-4,35 (m, 4H, O-C \underline{H}_2 -C \underline{H}_2 -O); 2,89-3,13 (m, 1H, >C \underline{H} -); 2,47-2,69 (m, 1H, -C \underline{H}_2 -P); 1,97-2,24 (m,

1H, $-C\underline{H}_2-P$); 1,91 (m, 3H, $H_2C=C-C\underline{H}_3$); 1,35 (dd, 3H, $>CH-C\underline{H}_3$, $^3J_{H,H}=7,1$ Hz, $^4J_{H,P}=5,2$ Hz)

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

36,37 + 37,27 (Signalverhältnisse 59:41 Diastereomere)

FAB-MS (+ NBA): M=414,40 g/mol

 $m/z = 437 (M^+ + Na), 415 (M^+ + H), 285, 215, 154, 136, 113, 69$

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3069 (v, Ar-H); 2958, 2929 (v, -CH₃, -CH₂-); 2883 (v, -CH-); 1717 (v, C=O, α , β -ungesätt. Ester); 1607, 1583 (v, aromat. Ring); 1637 (v, C=C, α , β -ungesätt. -C=CH₂); 1477, 1432 (δ , -CH₃, -CH₂-); 1448 (v, P-Ph); 1378 (δ , symm., -CH₃); 1295 (v, P=O); 1235 (v, P-O-Ar); 1148, 1117 (v, C-O, 2 Banden, Ester); 1044 (v, C-O); 910 (*out-of-plane*, δ , -C=CH₂); 755 (*out-of-plane*, δ , Ar-H, 1,2-disubst. Aromat); 717 (*rocking*, -CH₂-)

5.3.1.5 Synthese von DOPO-MAVE 41c

0,36 g (8,3 mmol) NaH (60Gew% Suspension in Öl) werden in einen 250 ml 3-Hals-kolben mit Rückflusskühler, Thermometer, Rührfisch und Septum eingewogen, sekuriert und im Stickstoff-Gegenstrom mit 20 ml THF dest. versetzt. 1,83 g (8,3 mmol) DOPO 16 werden in 20 ml THF dest. gelöst und mit Hilfe einer Kanüle langsam zur NaH-Suspension getropft. Nach kurzzeitigem Erhitzen mit einem Heißluftfön beginnt die Gasentwicklung sichtbar. Dabei färbt sich die Suspension tiefgelb. Es wird noch 15 min nachgerührt, bis die Gasentwicklung aufhört und die gelbe Lösung nahezu klar ist.

0,945 g (8,3 mmol) Methacrylsäurevinylester (42, MAVE) und eine Spatelspitze Phenothiazin werden in 20 ml THF dest. gelöst und mittels einer Kanüle zu der zuvor hergestellten Lösung gegeben, dabei wird die Temperatur bei ca. 0°C gehalten. Während der Zugabe, entfärbt sich die Lösung fast vollständig. Es wird auf RT gebracht (ca. 30 min) und anschließend 72 h bei RT gerührt.

Zur Protonierung versetzt man die Lösung mit 7 ml 1N Salzsäure und extrahiert daraufhin viermal portionsweise mit Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Pha-

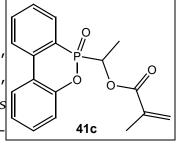
sen werden zweimal mit Wasser dest. säurefrei gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt.

Rohausbeute: 2,60 g (95% d. Th.)

Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung in Chloroform/Aceton (9:1 v/v) erhält man DOPO-MAVE **41c** ($R_f = 0.38$) als hochviskose gelbe Flüssigkeit in einer Ausbeute von 0,28 g (10% d. Th.).

¹**H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

7,05-7,94 (m, 8H, Ar- \underline{H}); 5,52 (dquintett, 1H, >C \underline{H} -CH₃, ${}^{3}J_{H,H}$ =7,1 Hz, ${}^{4}J_{H,H}$ =0,9 Hz); 5,39 (dsextett, 1H, cis \underline{H}_{2} C=C<, ${}^{4}J_{H,H}$ =1,1 Hz, ${}^{6}J_{H,P}$ =90,1 Hz); 5,19 (dsextett, 1H, trans \underline{H}_{2} C=C<, ${}^{4}J_{H,H}$ =1,4 Hz, ${}^{6}J_{H,P}$ =15 Hz); 1,44-1,59 (ddd, 3H, >CH-



 $C\underline{H}_3$, ${}^5J_{H,H}=7,1$ Hz, ${}^3J_{H,H}=15,2$ Hz, ${}^3J_{H,P}=54,1$ Hz); 1,44-1,49 (dsextett, 3H, =C-C \underline{H}_3 , ${}^4J_{H,H}=0,8$ Hz, ${}^6J_{H,P}=28,7$ Hz)

³¹**P**{ ¹**H**} -**NMR** (202 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

32,56 + 33,08 (Signalverhältnisse 46:54 Diastereomere)

¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

13,5 (=C- \underline{C} H₃); 17,8 (P-CH- \underline{C} H₃); 67,8 (d, P- \underline{C} H-O); 120,0-131,3 (= \underline{C} -H, Ar); 126,5 (C= \underline{C} H₂); 134,4 (H₂C= \underline{C} -CH₃); 136,9 (d, = \underline{C} -P, Ar); 143,8 (= \underline{C} -C-P, Ar); 150,2 (= \underline{C} -O, Ar); 165,5 (- \underline{C} =O)

FAB-MS (+ NBA): M=328,30 g/mol

m/z: 679 (2M⁺+ Na), 657 (2M⁺+ H), 351 (M⁺+ Na), 329 (M⁺+ H; 100%), 284, 243, 215, 199, 154, 136, 77, 69

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3065 (v, Ar-H); 2980, 2958, 2928 (v, -CH₃); 2860 (v, -CH-); 1720 (v, C=O, α , β -ungesätt. Ester); 1607, 1583 (v, aromat. Ring); 1636 (v, C=C, α , β -ungesätt. -C=CH₂); 1477, 1431 (δ , -CH₃); 1447 (v, P-Ph); 1377 (δ , symm., -CH₃); 1271 (v, P=O); 1234 (v, P-O-Ar); 1144, 1117 (v, C-O, 2 Banden, Ester); 1055 (v, C-O); 924 (*out-of-plane*, δ , -C=CH₂); 757 (*out-of-plane*, δ , Ar-H, 1,2-disubst. Aromat)

5.3.1.6 Synthese von DOPO-AVE 43

0,40 g (9,6 mmol) NaH (60Gew% Suspension in Öl) werden in einen 250 ml 3-Halskolben mit Rückflusskühler, Thermometer, Rührfisch und Septum eingewogen, sekuriert und im Stickstoff-Gegenstrom mit 20 ml THF dest. Versetzt. 2,13 g (9,6 mmol) DOPO 16 werden in 20 ml THF dest. gelöst und mit Hilfe einer Kanüle langsam zur NaH-Suspension getropft. Nach kurzzeitigem Erhitzen mit einem Heißluftfön beginnt die Gasentwicklung sichtbar. Dabei färbt sich die Suspension tiefgelb. Es wird noch 15 min nachgerührt, bis die Gasentwicklung aufhört und die gelbe Lösung nahezu klar ist.

0,95 g (9,6 mmol) Acrylsäurevinylester (43, AVE) und eine Spatelspitze Phenothiazin werden in 20 ml THF dest. gelöst und mittels einer Kanüle zu der zuvor hergestellten Lösung gegeben, dabei wird die Temperatur bei ca. 0°C gehalten. Während der Zugabe, entfärbt sich die Lösung fast vollständig. Es wird auf RT gebracht (ca. 30 min) und anschließend 72 h bei RT gerührt.

Zur Protonierung versetzt man die Lösung mit 7 ml 1N Salzsäure und extrahiert daraufhin viermal portionsweise mit Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit Wasser dest. säurefrei gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt.

Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung in Chloroform/Aceton (9:1 v/v) erhält man DOPO-AVE **43** ($R_f = 0.41$) als hochviskose leicht gelbe Flüssigkeit in einer Ausbeute von 0,15 g (5% d. Th.).

¹**H-NMR** (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

7,12-8,04 (m, 8H, Ar- \underline{H}); 5,51-6,05 (m, 4H, C \underline{H}_2 =C \underline{H} - und P-C \underline{H} -CH₃); 1,58 (ddd, 3H, P-CH-C \underline{H}_3 , ${}^3J_{H,P}$ =16 Hz, ${}^3J_{H,H}$ =7 Hz, ${}^5J_{H,H}$ =1 Hz)

³¹**P{**¹**H}-NMR** (81 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

32,27 + 32,80 (Signalverhältnisse 58:42 Diastereomere)

FAB-MS (+ NBA): M=314,27 g/mol

m/z: 652 (2M⁺+ Na), 629 (2M⁺+ H), 337 (M⁺+ Na), 315 (M⁺+ H), 261, 243, 215, 199, 154, 136, 77, 69

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3066 (v, Ar-H); 2985 (v, -CH₃); 2878 (v, -CH-); 1728 (v, C=O, α,β-ungesätt. Ester); 1607, 1583 (v, aromat. Ring); 1634 (v, C=C, α,β-ungesätt. -C=CH₂); 1477, 1430 (δ, -CH₃); 1446 (v, P-Ph); 1376 (δ, symm., -CH₃); 1272 (v, P=O); 1232 (v, P-O-Ar); 1166, 1117 (v, C-O, 2 Banden, Ester); 1062 (v, C-O); 929 (*out-of-plane*, δ, -C=CH₂); 755 (*out-of-plane*, δ, Ar-H, 1,2-disubst. Aromat)

5.3.1.7 Synthese von DOP-CI 31

Die Synthese des 6-Chlor-(6*H*)-dibenz-[c,e][1,2]-oxaphosphorins (**31**, DOP-Cl) wurde leicht modifiziert nach einer Patentvorschrift^[95] durchgeführt.

In einem 250 ml-Dreihals-Kolben versehen mit einem 100 ml-Tropftrichter mit Druckausgleich und mit einem Rückflußkühler mit nachgeschalteter Kühlfalle werden 102,15 g (0,6 mol) o-Penylphenol (30, OPP) und 0,93 g (6,8 mmol) wasserfreies Zinkchlorid unter Rühren auf 180°C erhitzt. Dabei schmelzen die zuvor festen Komponenten. Nach Erreichen der Temperatur werden 82,51 g (0,6 mol) frisch destilliertes Phosphortrichlorid so hinzugetropft, dass sich unter Abgasen von Chlorwasserstoff ein schwacher Rückfluß von Phosphortrichlorid ergibt. Die Hälfte der Menge wird in 90 min auf diese Weise zugegeben. Die zweite Hälfte wird in einem Zeitraum von 5 h zugetropft, dabei färbt sich die zunächst farblose Lösung leuchtend gelb. Dann werden weitere 20,13 g (146 mmol) Phosphortrichlorid dest. innerhalb von 4 h zugetropft. Die Lösung wird dunkler und nimmt eine braun-orange Farbe an. Nach beendeter Zugabe wird noch 2 h am Rückfluß gehalten, bevor das überschüssige Phosphortrichlorid abdestilliert wird. Das Produkt DOP-Cl 31 wird bei 0,12 mbar und 143°C Übergangstemperatur destilliert und kristalliert beim Abkühlen sofort aus. Man erhält 135,04 g (96% d. Th.) farblosor, hverselvenischer Kristalle.

d. Th.) farbloser, hygroskopischer Kristalle.

Smp. 76°C (Lit. 79-82°C^[94])

 1 H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

7,27-8,10 (m, 8H, Ar-<u>H</u>)

31

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

134,46 (s)

C,H,N-Analyse (M=234,62 g/mol, $C_{12}H_8OPCI$)

ber.: 61,43%C; 3,44%H / gef.: 60,22%C; 3,57%H

5.3.1.8 Synthese von HMA 46

N-Hydroxyethylmethacrylamid (46, HMA) wurde in Anlehnung an eine Patentvorschrift^[121] modifiziert synthetisiert.

In einen 2000 ml Dreihals-Kolben mit Innenthermometer, Tropftrichter und KPG-Rührer werden 189,65 g (3,1 mol) Ethanolamin in 500 ml THF p.a. vorgelegt und im Eis-Kochsalzbad auf –10°C gekühlt. Dann tropft man innerhalb von 7 h eine Lösung von 153 ml (1,55 mol) Methacrylsäurechlorid in 500 ml THF p.a. so hinzu, dass die Temperatur 5°C nicht übersteigt. Man rührt über Nacht und lässt dabei auf RT erwärmen. Anschließend wird über wenig Silicagel filtriert und das Filtrat wird vorsichtig unter vermindertem Druck bei RT eingeengt. Man erhält eine klare, blass-gelbe viskose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 199,5 g (99% d. Th.).

1H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

1,88 (dd, 3H,
$${}^{4}J_{H,H}=1,45$$
 Hz, ${}^{4}J_{H,H}=0,95$ Hz, ${}^{-}C\underline{H}_{3}$); 3,38 (dd, 2H, ${}^{3}J_{H,H}=5,67$ Hz, ${}^{3}J_{H,H}=10,5$ Hz, ${}^{-}C\underline{H}_{2}-OH$); 3,65 (t, 2H, ${}^{3}J_{H,H}=5,2$ Hz, ${}^{-}C\underline{H}_{2}-OH$); 3,84 (s, br, 1H, ${}^{-}N\underline{H}_{-}$); 5,27 (dquartett, 1H, ${}^{2}J_{H,H}=1,52$ Hz, ${}^{4}J_{H,H}=1,24$ Hz, ${}^{-}C=C\underline{H}_{2}$); 5,66 (quintett, 1H, ${}^{4}J_{H,H}=0,93$ Hz, ${}^{-}C=C\underline{H}_{2}$); 6,75 (s, br, 1H, ${}^{-}O\underline{H}$)

¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

168,6 (\underline{C} =0); 138,6 (H_2C = \underline{C} <); 119,2 ($H_2\underline{C}$ =C); 60,6 (- $\underline{C}H_2$ -OH); 41,5 (- $\underline{C}H_2$ -NH-); 17,6 (- $\underline{C}H_3$)

46

GC-MS (EI): $(t_R=5,38 \text{ min})$

m/z: 129 (M^+)

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3316 (br, v, Amid -OH), 3087 (v, C=C); 2928, 2876 (v, -CH₃, -CH₂-); 1654 (v, Amid I, -C(O)-NH-); 1611 (v, C=C, α , β -ungesätt. -C=CH₂); 1533 (v, Amid II, -C(O)-NH-); 1453, 1436 (δ , -CH₃, -CH₂-); 1375 (δ , symm., -CH₃); 1059 (v, C-O); 928 (*out-of-plane*, δ , -C=CH₂)

C,H,N-Analyse (M=129,16 g/mol, C₆H₁₁NO₂)

ber.: 55,80%C; 8,58%H; 10,84%N / gef.: 54,64%C; 8,52%H; 10,00%N

5.3.1.9 Synthese von DOP-HMA 45

In einen 1000 ml-Dreihalskolben mit Septum und Tropftrichter werden 19,72 g (153 mmol) HMA 46 vorgelegt und in 200 ml Dichlormethan p.a., trocken unter Argon gelöst. Die klare Lösung wird in einem Eisbad ca. 10 min gerührt, so dass die Temperatur 0°C beträgt. Dann gibt man 3 ml (5mol%) Titantetra-*tert.*-butylat mittels einer Kanüle im Argongegenstrom hinzu. Die Lösung färbt sich gelb. Danach setzt man in gleicher Weise 33 ml (235 mmol) Triethylamin p.a. hinzu. Zum Schluß tropft man innerhalb 1 h eine Lösung aus 35,75 g (152 mmol) DOP-Cl 31 und 200 ml Dichlormethan p.a., trocken so hinzu, dass die Temperatur 5°C nicht übersteigt. Man läßt 1 h nachrühren und filtriert zügig über eine Glasfilterfritte, bestückt mit einer Mischung aus 150 g Silicagel und 30 g Magnesiumsulfat wasserfrei, und wäscht mit 500 ml n-Hexan/EE (65:35 v/v) nach. Die klare, leicht gelbe Lösung wird mit 200 ppm Phenothiazin versetzt und am Rotationsverdampfer bei RT eingeengt. Man erhält eine leicht gelbe, hochviskose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 47,60 g (95,4% d. Th.).

¹**H-NMR** (200 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

1,81 (dd, 3H, ${}^{4}J_{H,H}$ =1,53 Hz, ${}^{4}J_{H,H}$ =0,94 Hz, $-C\underline{H}_{3}$); 3,04-3,30 (m, 2H, $-C\underline{H}_{2}$ -NH-); 3,63-3,92 (m, 2H, $-C\underline{H}_{2}$ -O-); 5,31 (quintett, 1H, ${}^{4}J_{H,H}$ =1,56 Hz, $=C\underline{H}$ -);

5,62 (dquartett, 1H, ${}^{2}J_{H,H}=1,47$ Hz, ${}^{4}J_{H,H}=0,95$ Hz, $=C\underline{H}-$); 7,19-8,18 (m, 8H, Ar- \underline{H}); 7,87 (t, br, 1H, ${}^{3}J_{H,H}=5,62$ Hz, $-N\underline{H}-$)

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

129,87 (s)

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

168,1 (\underline{C} =O Amid); 139,6 ($H_2C=\underline{C}$ <); 134,0-120,3 (Aryl = \underline{C} H-); 119,7 ($H_2\underline{C}$ =C); 67,5 (d, - \underline{C} H₂-O-P); 40,6 (- \underline{C} H₂-NH-); 18,5 (- \underline{C} H₃)

GC-MS (EI): $(t_R=15,8 \text{ min})$

m/z: 327 (M⁺), 285, 257, 215, 199, 168, 139, 112

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3437, 3344 (br, v, Amid -NH-, 2 Banden, da nicht cycl.), 3059 (v, Ar-H); 2977, 2938, 2874 (v, -CH₃, -CH₂-); 1658 (v, Amid I, -C(O)-NH-); 1620 (v, C=C, α , β -ungesätt. -C=CH₂); 1592, 1582 (v, aromat. Ring); 1518 (v, Amid II, -C(O)-NH-); 1474, 1427 (δ , -CH₃, -CH₂-); 1444 (v, P-Ph); 1372 (δ , symm., -CH₃); 1237 (v, P-O-Ar); 1115 (v, C-O); 1040 (v, P-O-Alkyl); 924 (*out-of-plane*, δ , -C=CH₂); 756 (*out-of-plane*, δ , Ar-H, 1,2-disubst. Aromat); 715 (*rocking*, -CH₂-)

 $C_1H_1N-Analyse$ (M=327,31 g/mol, $C_{18}H_{18}NO_3P$)

ber.: 66,05%C; 5,54%H; 4,28%N / gef.: 65,46%C; 5,69%H; 3,52%N

5.3.1.10 Synthese von DOP-HEMA 47

Es werden 5,01 g (38 mmol) Hydroxyethylmethacrylat (48, HEMA) in einen 100 ml Zweihalskolben, ausgestattet mit 2 Septen und Argoneinleitungskanüle, eingewogen und in 30 ml Dichlormethan p.a. gelöst. Man kühlt mit einem Eisbad auf 0°C und gibt zunächst 0,8 ml (5mol%) Titantetra-*tert*.-butylat hinzu. Dabei färbt sich die Lösung gelb. Anschließend versetzt man die Lösung mit 8,5 ml (60 mmol) Triethylamin p.a. mittels einer Kanüle. Die so hergestellte Lösung wird 10 min unter Argon im Eisbad

gerührt, bevor man tropfenweise eine Lösung aus 8,85 g (38 mmol) DOP-Cl **31** und 40 ml Dichlormethan p.a. hinzufügt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag des entstehenden Hydrochlorids. Man lässt 1 h im Eisbad unter Argon nachrühren. Dann filtriert man über eine Mischung aus 20 g Silicagel und 3 g Magnesiumsulfat wasserfrei und wäscht mit 250 ml n-Hexan:EE (65:35 v/v). Das Filtrat wird bei RT unter vermindertem Druck eingeengt. Es entsteht DOP-HEMA **47** als eine leicht gelb-grüne hochviskose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 8,99 g (73% d. Th.).

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] 131,24 (s)

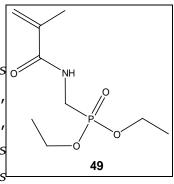
5.3.2 Synthese der Phosphonate

5.3.2.1 Synthese von MAMPE 49

Zu einer Suspension aus 0,417 g (2,14 mmol) Natriumcarbonat wasserfrei und 0,502 g (1,94 mmol) Diethyl(aminomethyl)-phosphonat oxalat (51, DAMPE) in einer Mischung aus THF:Wasser (2:1 v/v), wird in der Kälte (0°C-5°C) unter Stickstoffatmosphäre eine Lösung aus 0,224 g (2,14 mmol) Methacrylsäurechlorid (50, MACI) in 10 ml THF dest. langsam zugetropft. Die entstandene trübe Lösung wird über Nacht bei RT gerührt. Dann wird dreimal mit je 25 ml Dichlormethan dest. extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und nach der Filtration am Rotationsverdampfer eingeengt. Man erhält MAMPE 49 als eine leicht viskose, hellgelbe Flüssigkeit in einer Ausbeute von 0,35 g (77% d. Th.).

¹**H-NMR** (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

1,26 (t, 6H, ${}^{3}J_{H,H}=7,07$ Hz, ${}^{-}CH_{2}-C\underline{H}_{3}$); 1,91 (dd, 3H, cis ${}^{6}J_{H,H}=0,96$, trans ${}^{4}J_{H,H}=1,57$, ${}^{-}C-CH_{3}$); 3,71 (dd, 2H, ${}^{2}J_{H,P}=12,12$ Hz, ${}^{3}J_{H,H}=5,93$ Hz, ${}^{-}NH-C\underline{H}_{2}-P$); 4,08 (dq, 4H, ${}^{3}J_{H,H}=7,06$ Hz, ${}^{3}J_{H,P}=8,03$ Hz, ${}^{-}C\underline{H}_{2}-CH_{3}$); 5,31 (dq, 1H, cis ${}^{4}J_{H,H}=0,93$, trans ${}^{4}J_{H,H}=1,58$, ${}^{-}C\underline{H}_{-}$); 5,66 (quintett, 1H, cis



⁴J_{H,H}=0,95, =C<u>H</u>-); 6,23 (br, s, 1H, -N<u>H</u>-) ³¹P{ ¹H}-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

24,09 (s)

¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

167,2 (\underline{C} =0); 138,5 ($H_2C=\underline{C}$ <); 119,2 ($H_2\underline{C}$ =C); 61,6 (d, $O-\underline{C}H_2-CH_3$); 33,3 ($P-\underline{C}H_2-CH_3$); 17,6 (= $C-\underline{C}H_3$); 15,4 (d, $O-CH_2-\underline{C}H_3$)

5.3.2.2 Synthese von DEVBP 11

Es werden 11 ml (85,4 mmol) Diethylphosphit (**52**, DEP) und 9,9 ml (70,25 mmol) 4-Vinylbenzylchlorid (**53**, VBC) in 20 ml THF p.a. vorgelegt. Dann wird über einen Zeitraum von 2 h eine Lösung aus 8,16 g (72,7 mmol) Kalium-*tert.*-butylat in 40 ml THF p.a. so hinzugetropft, dass die Reaktionstemperatur nicht über RT steigt. Die entstandene Suspension wird über Nacht gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird mit 200 ml Diethylether verdünnt und dreimal mit je 100 ml demin. Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt.

Zum Schluß wird das Rohprodukt einer Vakuumdestillation unterzogen, um das überschüssige DEP **52** zu entfernen. Man erhält 12,60 g (71% d. Th.) DEVBP **11** als gelbe, viskose Flüssigkeit.

¹**H-NMR** (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

7,38 (d, 2H, Ar- $\frac{H}{H}$, $^{3}J_{H,H}$ =8,67 Hz); 7,28 (dd, 2H, Ar- $\frac{H}{H}$, $^{3}J_{H,H}$ =8,51 Hz, $^{5}J_{H,P}$ =2,43 Hz); 6,72 (dd, 1H, $H_2C=CH-$, cis $^3J_{H,H}=10.84$ Hz, trans $^3J_{H,H}=17.48$ Hz); 5,75 (dt, 1H, -CH=C \underline{H}_2 trans, ${}^2J_{H,H}$ =0,98 Hz, ${}^3J_{H,H}$ =17,61 Hz); 5,26 (dt, 1H, -CH=C \underline{H}_2 cis, ${}^2J_{H,H}$ =1,03 Hz, ${}^{3}J_{H,H}=10.88$ Hz); 4.04 (ddq, 4H, -O-CH₂-, ${}^{2}J_{H,H}=0.95$ Hz, ${}^{3}J_{H,H}=7.2$ Hz, ${}^{3}J_{H,P}=8.1$ Hz); 3,16 (d, 2H, Ar-C \underline{H}_2 -P, ${}^2J_{H,P}$ =21,7 Hz); 1,27 (dt, 6H, -C \underline{H}_3 , ${}^2J_{H,H}$ =0,43 Hz, ${}^3J_{H,H}$ =7,1 Hz)

³¹P{ 1 H}-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

27,46 (s)

FAB-MS (+ NBA):

m/z: 531 (2M⁺+ Na), 509 (2M⁺+ H), 277 (M⁺+ Na), 255 (M⁺+ H)

C,H,N-Analyse (M=254,26 g/mol, C₁₃H₁₉O₃P)

ber.: 61,41%C; 7,53%H / gef.: 61,32%C; 7,47%H

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3086 (v, Ar-H); 2981, 2907 (v, -CH₃, -CH₂-); 1625 (v, H₂C=CH-Ar); 1601, 1512 (v, aromat. Ring); 1477, 1443 (δ , -CH₃, -CH₂-); 1408 (ν , P-C); 1391, 1367 (δ , symm., -CH₃); 1247 (v, P=0); 1162 (v, C-0); 1051, 1023 (v, P-O-Alkyl); 958 (out-of-plane, δ, -C=CH₂); 856 (out-of-plane, δ , Ar-H, 1,4-disubst. Aromat)

11

5.3.3 **Polymerisationen**

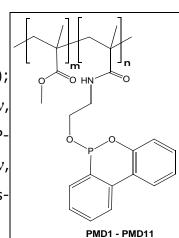
Synthese von Poly(MMA)-co-(DOP-HMA) [PMD1-PMD11] 5.3.3.1

Alle Copolymerisationen wurden in gleicher Weise durchgeführt. Nachfolgend ist beispielhaft die Versuchsdurchführung zur Synthese des Copolymers PMD10 näher erläutert. Die Menge an zugesetztem Lösungsmittel THF wurde immer so gewählt, dass die resultierende Lösung 30Gew% an beiden Monomeren enthielt.

In einen 100 ml-Zweihalskolben mit Magnetrührfisch, Septum und Einleitungskanüle werden zunächst 2,27 g (6,9 mmol) DOP-HMA 45 eingewogen. Dann werden 5,02 g (50,1 mmol) MMA und 28 g THF p.a. hinzugefügt. Man leitet 10 min Argon durch die Lösung, bevor der Kolben in ein auf 60°C vorgeheiztes Ölbad platziert wird. Dann werden 7 mg (1Gew%) AIBN im Argongegenstrom hinzu gegeben und die Lösung 3 h bei 60°C gerührt. Um die Polymerisation abzubrechen, wird die Lösung portionsweise in ca. 350 ml Methanol dest. unter Rühren gegossen. Dabei fällt das Polymerisat als blassgelber Feststoff aus, wird gesammelt, erneut in THF gelöst und in Methanol gefällt, um restliche Monomere zu entfernen. Anschließend wird zunächst an der Luft und dann unter Vakuum ca. 8 h bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhält 1,20 g (17% d. Th.) **PMD10** in Form eines leichtgelben, glasartigen Feststoffs.

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

3421 (br, v, Amid -NH-); 2992, 2948, 2836 (v, -CH₃, -CH₂-); 1722 (v, C=O, Ester); 1666 (v, Amid I, -C(O)-NH-); 1520 (v, Amid II, -C(O)-NH-); 1480, 1434 (δ , -CH₃, -CH₂-); 1443 (v, P-Ph); 1386 (δ , symm., -CH₃); 1239 (v, P-O-Ar); 1189, 1144 (v, C-O); 1025 (v, P-O-Alkyl); 749 (*out-of-plane*, δ , Ar-H, 1,2-disubst. Aromat)



¹**H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

0,78-2,00 (m, $-C\underline{H}_3$, $-C\underline{H}_2$ -, "polymer backbone"); 3,42 (m, $-C\underline{H}_2$ -NH-); 3,53 (s, $-O-C\underline{H}_3$); 3,68 (m, $-C\underline{H}_2$ -O-); 6,06 (br, $-N\underline{H}$ -)

³¹P{¹H}-NMR-Signal zu schwach

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

178,5 (\underline{C} =0, Amid); 178,2+177,4 (\underline{C} =0, Ester); 68,4 (P-O- \underline{C} H₂-); 52,2-51,3 (O- \underline{C} H₃); 45,3-44,9 (- \underline{C} H₂-, "polymer backbone"); 26,0+19,1+16,9 (- \underline{C} H₃, "polymer backbone")

5.3.3.2 Synthese von Poly(MMA)-co-(DEVBP) [MP1-MP7]

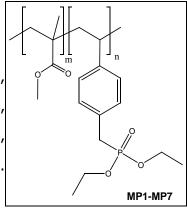
Alle Copolymere wurden auf gleiche Weise synthetisiert, wobei entweder kein Lösungsmittel oder THF p.a. oder Toluol dest. verwendet wurde. Nachfolgend wird

beispielhaft die Synthese von MP4 genauer erläutert.

In einen 25 ml-Schlenkkolben werden 3,02 g (30 mmol) MMA und 0,51 g (2 mmol) DEVBP 11 eingewogen. Dann werden 15 ml THF p.a. hinzugefügt, bevor 10 min lang Stickstoff mit Hilfe einer Kanüle durch die Lösung geleitet wird. Die Polymerisation wird durch Zugabe von 0,29 g (5mol%) AIBN im Stickstoffgegenstrom initiiert und unter Rühren 3 h bei 60°C gehalten. Anschließend wird die viskose Lösung in 300 ml Petrolether 40-60 dest. gegossen, wobei das Polymer ausfällt. Es wird abfiltriert, in Toluol dest. aufgenommen und erneut in Petrolether 40-60 dest. gefällt. Abschließend wird im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und man erhält 1,31 g (37% d. Th.) MP4 als beigefarbenen Feststoff.

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

2989, 2949 (v, -CH₃, -CH₂-); 1724 (v, C=O, Ester); 1512 (v, aromat. Ring); 1477, 1446 (δ , -CH₃, -CH₂-); 1388, 1368 (δ , symm., -CH₃); 1237 (v, P=O); 1190, 1145 (v, C-O); 1053, 1023 (v, P-O-Alkyl); 842 (*out-of-plane*, δ , Ar-H, 1,4-disubst. Aromat)



1H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

7,08-6,89 (br, m, Ar- \underline{H}); 3,94 (septett, -O-C \underline{H}_2 -C \underline{H}_3 , ${}^3J_{H,H}$ =7,1 Hz); 3,53 (s, -O-C \underline{H}_3); 3,07-2,88 (br, m, Ar-C \underline{H}_2 -P); 1,19 (t, -O-CH $_2$ -C \underline{H}_3 , ${}^3J_{H,H}$ =6,5 Hz); 0,53-2,01 (br, m, -C \underline{H}_3 , -C \underline{H}_2 -, "polymer backbone")

³¹**P**{ ¹**H**}-**NMR** (81 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

27,68 + 27,73

5.3.3.3 Synthese von Poly(methylmethacrylat) [PMMA-Kontrollpolymer]

In einen 50 ml-Einhalskolben werden 5,01 g (50 mmol) MMA und 20 g THF p.a. eingewogen. Der Kolben wird mit einem Septum verschlossen und mit Hilfe einer Kanüle wird unter Rühren 10 min lang Argon eingeleitet. Dann werden 50 mg (1Gew%) AIBN

hinzugegeben und der Kolben in ein auf 60°C vorgeheiztes Ölbad gestellt. Nach 3 h Reaktionszeit wird die viskose Lösung in Diethylether p.a. einpipettiert, der ausgefallene glasartige Feststoff gesammelt, in wenig Chloroform dest. gelöst und in Methanol dest. gefällt. Der nun trübe, farblose Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man erhält 0,44 g (9% d. Th.) **PMMA**.

FT-IR (ATR): [cm⁻¹]

2993, 2949 (v, -CH₃, -CH₂-); 2839 (v, -O-CH₃), 1726 (v, C=O, Ester); 1483, 1435 (δ, -CH₃, -CH₂-); 1387 (δ, symm., -CH₃); 1240 (v, asymm., C-O); 1191, 1146 (v, C-O)

¹**H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

0,77-2,02 (br, m, $-C\underline{H}_3$, $-C\underline{H}_2$ -, "polymer backbone"); 3,53 (s, $-O-C\underline{H}_3$)

¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

178,8-177,3 (\underline{C} =O, Ester); 54,8-52,2 (O- \underline{C} H₃); 45,9-44,9 (- \underline{C} H₂-, "polymer backbone"); 21,7-16,8 (- \underline{C} H₃, "polymer backbone")

6 Literaturverzeichnis

- [1] http://de.wikipedia.org/wiki/Zelluloid; Besuch am 06.06.2007
- [2] Urteil des OLG Düsseldorf vom 24.01.**2001** Az.:I-15 U 212/99, darin Sachverständigen-Gutachten vom 28.02.**1997**
- [3] Lu S., Hamerton I., *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, *27*, 1661-1712
- [4] Ebdon J.R., Price D., Hunt B.J., Joseph P., Gao F., Milnes G.J., Cunliffe L.K., *Polym. Degrad. Stab.*, **2000**, *69*, 267-277
- [5] Banks M., Ebdon J.R., Johnson M., *Polymer*, **1993**, *34*, 4547
- [6] Allen C. W., Bahadur M., *Phosphorus and Sulfur*, **1993**, *76*, 463
- [7] SRU-338-D, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), Bern, 2002
- [8] Richtlinie 2002/95/EG des Europäischen Parlaments und des Rates zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (RoHS) vom 27. Januar 2003, Verbot am 01. Juli 2006
- [9] http://www.cefic-efra.com/pdf/FAQ dt.pdf; Besuch am 07.05.2007
- [10] Jain P., Choudhary V., Varma I.K., *J. Macromol. Sci. Polym. Reviews*, **2002**, *C42*(2), 139-183
- [11] Banks M., Ebdon J.R., Johnson M., *Polymer*, **1994**, *35(16)*, 3470-3473
- [12] Ebdon J.R., Hunt B.J., Joseph P., Konkel C.S., Price D., Pyrah K., Hull T.R., Milnes G.J., Hill S.B., Lindsay C.I., McCluskey J., Robinson I., *Polym. Degrad. Stab.*, **2000**, *70*, 425-436
- [13] Price D., Pyrah K., Hull T.R., Milnes G.J., Wooley W.D., Ebdon J.R., Hunt B.J., Konkel C.S., *Polym. Int.*, **2000**, *49*, 1164-1168
- [14] Cochez M., Ferriol M., Weber J.V., Chaudron P., Oget N., Mieloszynski J.L., *Polym. Degrad. Stab.*, **2000**, *70*, 455-462
- [15] Quittmann U., Lecamp L., Khatib W. E., Youssef B., Bunel C., *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, *202*, 628-635
- [16] Liu Y.-L., Wu C.-S., Chiu Y.-S., Ho W.-H., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **2003**, *41*, 2354-2367
- [17] Bauer M., Just B., Patent US 0223921, 2006

- [18] Böhshar M., Kleiner H.-J., Pfahler G., Patent DE 4021195, 1992
- [19] Utz R., Sprenger S., Patent *DE 19619095*, **1997**
- [20] Hörold S., Kleiner H.-J., Patent *EP 0799847*, **1997**
- [21] Hirayama T., Saito T., Yanaga K., Sumitomo H., Patent JP 10130287, 1998
- [22] Takeuchi H., Sato M., Gyobu S., Patent EP 1090922, 2001
- [23] Kleiner H.-J., Gersdorf J., Bastian U., Patent *DE 4033215*, **1992**
- [24] Dittrich U., Just B., Döring M., Ciesielski M., Patent EP 1529783, 2005
- [25] Saito T., Patent DE 2034887, 1972
- [26] Bauer M., Patent DE 10359269, 2005
- [27] Kleiner H.-J., Gersdorf J., Bastian U., Patent *EP 304782*, **1993**
- [28] Saito T., Kitani M., Ohishi H., Patent *DE 3444740*, **1985**
- [29] Kleiner H.-J., Patent DE 4436079, 1996
- [30] Rieckert H., Dietrich J., Keller H., Guenther U., Patent DE 19711523, 1998
- [31] Mori K., Tajima K., Sakaguchi S., Ikemoto K., Patent JP 035495, 2004
- [32] Kleiner H.-J., Patent EP 0787738, 1997
- [33] Dittrich U., Just B., Döring M., Ciesielski M., Patent *EP 1506968*, **2005**
- [34] Wang C., Shieh J., *Polymer*, **1998**, *39*(23), 5819-5826
- [35] Wang C., Lin C., J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 1999, 37, 3903-3909
- [36] Wang C., Shieh J., J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 2001, 40, 369-378
- [37] *UL-94 V*: Testverfahren der Underwriters Laboratories, USA, zur Einstufung von Materialien nach ihrem Brandverhalten entsprechend Standard (IEC) DIN EN 60695-11-10B
- [38] Lin C., Cai S., Lin C., J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 2005, 43, 5971-5986
- [39] Cai S., Lin C., J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 2005, 43, 2862-2873
- [40] Perez R.M., Sandler J.K.W., Altstädt V., Hoffmann T., Pospiech D., Ciesielski M., Döring M., *J. Mater. Sci.*, **2006**, *41*, 341-353
- [41] Sirdesai S.J., Wilkie C.A., J. Appl. Polym. Sci., 1989, 37, 1595-1603
- [42] Yang C.-P., Wang S.-S., J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 1989, 27, 3551-3567
- [43] Brown C.E., Wilkie C.A. Smukalla J., Cody R.B., Kinsinger J.A., J. Polym. Sci.: Part A:

- Polym. Chem., 1986, 24, 1297-1311
- [44] Laachachi A., Leroy E., Cochez M., Ferriol M., Lopez Cuesta J.M., *Polym. Degrad. Stabil.*, **2005**, *89*, 344-352
- [45] Laachachi A., Cochez M., Leroy E., Ferriol M., Lopez Cuesta J.M., *Polym. Degrad. Stabil.*, **2007**, *92*, 61-69
- [46] Kashiwagi T., Morgan A.B., Antonucci J.M., VanLandingham M.R., Harris R.H., Awad W.H., Shields J.R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, *89*, 2072-2078
- [47] Chenard J.-Y., Pery S., Patent *EP 1541628*, **2006**
- [48] Gedye R., Smith F., Westaway K., Ali H., Baldisera L., Rousell J., *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 279-282
- [49] Giguere R.J., Bray T.L., Duncan S.M., Majetich G., Tetrahedron Lett., 1986, 27, 4945-4958
- [50] Online-Quellen zur Mikrowellen-unterstützten organischen Synthese (MAOS): www.maos.net
- [51] Microwaves in Organic Synthesis [Hrsg. Loupy A.], Wiley-VCH, Weinheim, 2002
- [52] Hayes B.L., *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*, CEM Publishing, Matthews, NC, **2002**
- [53] Microwave-Assisted Organic Synthesis [Hrsg. Lidström P., Tierney J.P.], Blackwell, Oxford, 2004
- [54] Goretzki C., Krlej A., Steffens C., Ritter H., Macromol. Rapid Commun., 2004, 25, 513
- [55] Iannelli M., Alupei V., Ritter H., Tetrahedron, 2005, 61, 1509
- [56] Iannelli M., Ritter H., Macromol. Chem. Phys., 2005, 206, 349
- [57] Sinnwell S., Ritter H., *Macromol. Rapid Commun.*, **2005**, *26*, 160
- [58] Bezdushna E., Ritter H., Troev K., Macromol. Rapid Commun., 2005, 26, 471
- [59] Alupei V., Ritter H., *Nachrichten aus d. Chemie*, **2005**, *53*, 518
- [60] Bezdushna E., Ritter H., Macromol. Rapid Commun., 2005, 26, 1087
- [61] Klink M., Kolb U., Ritter H., e-polymers, 2005
- [62] Koopmans C., Iannelli M., Kerep P., Klink M., Schmitz S., Sinnwell S., Ritter H., *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 4709
- [63] Kerep P., Ritter H., Macromol. Rapid Commun., 2006, 27, 707

- [64] Iannelli M., Bezdushna E., Ritter H., *J. Macromol. Sci.: Part A: Pure and Appl. Chem.*, **2007**, 44, 7
- [65] Bezdushna E., Ritter H., Macromol. Rapid Commun., 2007, 28, 443
- [66] Sinnwell S., Dissertation, HHU Düsseldorf, 2007
- [67] Baghurst D.R., Mingos D.M.P., J. Chem. Soc.-Chem. Commun., 1992, 9, 674-677
- [68] Chemat F., Esveld E., Chem. Eng. & Techn., 2001, 24(7), 735-744
- [69] Will H., Scholz P., Ondruschka B., Burckhardt W., Chem. Eng. & Techn., 2003, 26(11), 1146-1149
- [70] Kuhnert N., Angew. Chem.-Int. Ed., 2002, 41(11), 1863
- [71] Strauss C.R., Angew. Chem.-Int. Ed., 2002, 41(19), 3589-3590
- [72] Laurent R., Laporterie A., Dubac J., Berlan J., Lefeuvre S., Audhuy M., *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*(*26*), 7099-7102
- [73] Nuchter M., Ondruschka B., *Nachrichten aus d. Chemie*, **2003**, *51(5)*, 522-526
- [74] Nuchter M., Ondruschka B., Bonrath W., Gum A., Green Chem., 2004, 6(2), 128-141
- [75] Bogdal D., Penczek P., Pielichowski J., Prociak A., in *Liquid Chromatography FTIR Microspectroscopy Microwave Assisted Synthesis*, Bd. 163 von Advances in Polym. Sci., 193-263, 2003
- [76] Loupy A., Microwaves in Organic Synthesis, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Aufl., 2006
- [77] Kappe C.O., Stadler S., Microwaves in Organic and Medical Chemistry, Bd. 25 von Methods and Principles in Medical Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 1. Aufl., 2005
- [78] Kappe C.O., Angew. Chem.-Int. Ed., 2004, 43(46), 6250-6284
- [79] De la Hoz A., Diaz-Ortiz A., Moreno A., Chem. Soc. Rev., 2005, 34(2), 164-178
- [80] Molteni V., Ellis D.A., Current Org. Synth., 2005, 2(3), 333-375
- [81] Adam D., *Nature*, **2003**, *421*(*6923*), 571-572
- [82] Lange T., Lindell S., *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, **2005**, *8*(7), 595-606
- [83] Wiesbrock F., Hoogenboom R., Schubert U.S., *Macromol. Rapid Commun.*, **2004**, *25*(*20*), 1739-1764
- [84] Saito T., Patent DE 2034887, 1972; Patent US 3702878, 1972

- [85] Chernyshev E.A., Aksenov V.I., Ponomarev V.V., Golubtsov S.A., Bugerenko E.F., *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, **1972**, *42*, 88-90
- [86] Struktol Polydis 3710, Schill+Seilacher "Struktol" AG, Hamburg
- [87] Scherble J., interne Mitteilung, Röhm GmbH, **2004**
- [88] VST-Messungen erfolgten im Analytiklabor der Degussa GmbH (Röhm GmbH)
- [89] www.rzuser.uni-heidelberg.de/~mbinder3/NMR.doc; Besuch am 05.06.2007
- [90] Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 3902
- [91] Theoretische Berechnungen wurden mit Hilfe des Programmes *PC Spartan Pro®* Version 1.03, **2004**, durchgeführt; Hersteller: Wavefunction Inc., 18401 Von Karman Avenue, Suite 370, Irvine, CA 92612, USA
- [92] Christen H.R., Vögtle F., *Organische Chemie*, Band I, 2. Auflage, Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main, **1992**
- [93] Cho C.-S., Chen L.-W., Chiu Y.-S., Polym. Bull., 1998, 41, 45-52
- [94] Pastor S.D., Spivack J.D., Steinhuebel L.P., Phosphorus and Sulfur, 1987, 31, 71-76
- [95] Kleiner H.-J., Patent *EP 0582957*, **1993**
- [96] Prakasha et al., J. Am. Chem. Soc., 1994, 116 (18), 8095-8104
- [97] Jones S., Selitsianos D., Thompson K.J., Toms S.M., J. Org. Chem., 2003, 68, 5211-5216
- [98] Dimec A., Diplomarbeit, HHU Düsseldorf, 2003
- [99] Wyman P., Crook V.L., Hunt B.J., Ebdon J.R., Design. Mon. Polym., 2004, 7(3), 301-309
- [100] Iannelli M., PhD-Thesis, HHU Düsseldorf 2007
- [101] Sudrik S.G., Chavan Sa.P., Chandrakumar K.R.S., Pal S., Date S.K., Chavan Su.P., Sonawane H.R., *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 1574
- [102] Braun D., Cherdron H., Ritter H., *Polymer Synthesis: Theory and Practice*, 3rd Ed., Springer Verlag Berlin Heidelberg, **2001**
- [103] Odian G., Principles of Polymerization, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1991
- [104] Lüssi H., Die Makromol. Chem., 1967, 110, 100-110
- [105] Troitzsch J. [Hrsg.], *Plastics flammability handbook: principles, regulations, testing and approval,* Hanser Verlag München, **2004**

- [106] Schießl P., Kunststoffe, Vorlesungsskript, Techn. Universität München, 2004
- [107] Rostásy F.S., Baustoffe, Verlag W. Kohlhammer, 1983
- [108] Salins M.H., Dissertation, TU München, 2001
- [109] Hoffmann D., Dissertation, Universität Duisburg, **2000**http://www.ub.uni-duisburg.de/diss/diss0108/4.pdf
- [110] Kashiwagi T., Inaba A., Brown J.E., Hatada K., Kitayama T., Masuda E., *Macromolecules*, **1986**, *19*(*8*), 2160-2168
- [111] Hirata T., Kashiwagi T., Brown J.E., *Macromolecules*, **1985**, *18*, 1410-1418
- [112] Kashiwagi T., Hirata T., Brown J.E., *Macromolecules*, **1985**, *18*, 131-138
- [113] Sazanov Yu.N., J. Thermal. Anal., 1988, 34, 1117-1139
- [114] Polymer Handbook, 3rd Ed., Wiley & Sons Inc., pp VI/393, 1989
- [115] Yoon S., MacKnight W.J., Hsu S.L., J. Appl. Polym. Sci., 1997, 64(1), 197-202
- [116] Muggli M.W., Ward T.C., Tchatchoua C., Ji Q., McGrath J.E., *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **2003**, *41*(*22*), 2850-2860
- [117] Liu H.W., Wilen C.E., J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., 2004, 42(7), 1235-1242
- [118] Liu Y.-L., Wei W.-L., Chen W.-Y., Polymer Int., 2003, 52, 1275-1279
- [119] Cacioli P., Moad G., Rizzardo E., Serelis A.K., Solomon D.H., *Polym. Bull.*, **1984**, *11*, 325-328
- [120] Young L. S., *Copolymerization Reactivity Ratios*, pp. II-105-II-386 in Brandrup J. und Immergut E. H. [Hrsg.] in Zusammenarbeit mit McDowell W., Polymer Handbook, 2nd Ed., Wiley-Interscience, New York, **1975**
- [121] Griffin D., Patent US 2593888, 1952

Mein herzlicher Dank gilt in erster Linie Herrn Prof. Dr. Helmut Ritter für die äußerst interessante und aktuelle Themenstellung, für sein stets hohes Interesse, für seine Kreativität und Begeisterungsfähigkeit sowie für seinen unermüdlichen Einsatz in vielerlei Hinsicht.

Bei der Firma Röhm GmbH & Co. KG bedanke ich mich für die Bereitstellung des Themas und die finanzielle Unterstützung. Insbesondere Herrn Dr. Jonas Scherble danke ich für zahlreiche fruchtbare Diskussionen und Anregungen sowie für die Durchführung von thermischen Untersuchungen.

Herrn Prof. Dr. Manfred Braun danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats und sein stetes Interesse am Fortschreiten dieser Arbeit.

Dem gesamten Arbeitskreis danke ich für die freundschaftliche familiäre Atmosphäre und großzügige Hilfsbereitschaft. Insbesondere danke ich Herrn Dr. Oliver Kretschmann, Herrn Dr. Mauro Iannelli, Frau Heike Köllisch, Herrn Jens Bietz, Frau Dr. Valentina Alupei und Herrn Dr. SooWhan Choi für zahlreiche konstruktive Diskussionen und die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre.

Herrn Dr. Christopher Steffens danke ich für seine stete Diskussionsbereitschaft, wertvolle Anregungen und großzügige Hilfe in administrativen Fragen.

Herrn Thorsten Gelbrich, Herrn Andreas Kaiser und Herrn Jens Bietz danke ich herzlich für das Korrekturlesen dieser Arbeit, für zahllose angenehme Stunden und ihre stete Unterstützung und Hilfsbereitschaft.

Für die tatkräftige Unterstützung bei präparativen Arbeiten und für die Durchführung zahlreicher Messungen danke ich Frau Stephanie Manz, Herrn Sadik Amajjahe, Frau Irene Hergenröder, Frau Taina Trellenkamp, Frau Birgit Ohler, Frau Patricia Bach, Frau Andrea Krlej, Frau Maria Beuer, Herrn Michael Klink, Herrn Carsten Koopmans, Herrn Peter Behm, Herrn Ralf Bürgel, Herrn Dr. Peter Tommes und Frau Gabriele Zerta. Weiterhin gilt mein Dank Frau Katarzyna Skierkowska vom Institut für Anorganische Chemie für die Durchführung einer großen Zahl von TG/MS-Messungen.

Nicht zuletzt danke ich Herrn Dr. Thorsten Meier von ganzem Herzen für seine liebevolle Geduld und Hilfsbereitschaft während meiner gesamten Promotion sowie seinen Glauben an mich und natürlich auch meiner Familie für ihre vielfältige Unterstützung und ihr grenzenloses Vertrauen.

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 04.06.2007

(Alenka Dimec)