

**UNTERSUCHUNGEN ZUM
ABBAUVERHALTEN VON POLYESTERN MIT
UNTERSCHIEDLICHEN
PHOSPHORSUBSTITUENTEN**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)**

vorgelegt

**der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden**

von

Diplomchemiker Oliver Fischer

geboren am 01.12.1982 in Sebnitz

Eingereicht am 26.07.2013

Die Dissertation wurde in der Zeit von 09/2009 bis 07/2013 am Leibniz-Institut für
Polymerforschung Dresden e.V. angefertigt.

Gutachter:
Prof. Dr. rer. nat. habil. Brigitte Voit
Prof. Dr. rer. nat. habil. Manfred Döring

Verteidigt am 05.12.2013

Most flame retardant systems
in use today have been
developed empirically

Prof. Dennis Price in "Fire retardant materials" S. 10,
Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK (2001)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich in den letzten Jahren begleitet haben und durch deren Hilfen diese Arbeit erst entstanden ist.

Meinen beiden Mentorinnen, Frau Prof. Dr. Brigitte Voit und Frau Dr. Doris Pospiech, PD, danke ich für die Bereitsstellung dieses interessanten Themas und die fachliche Unterstützung bei Problemen.

Da die Analytik einen wesentlichen Teil meiner Arbeit ausgemacht hat, möchte ich mich bei der gesamten Analytikabteilung des Leibniz-Instituts für Polymerforschung Dresden e.V. bedanken. Hier danke ich insbesondere Herrn Dr. Hartmut Komber und Herrn Andreas Korwitz für die Messungen und Auswertungen der NMR-Proben. Weiterhin möchte ich mich bei Frau Petra Treppe für die GPC-Analytik bedanken sowie Frau Dr. Karin Sahre für die MALDI-TOF-Experimente. Frau Christina Harnisch gilt mein Dank, da sie für mich die Pyrolyse-GC/MS-Messungen durchgeführt hat und Frau Liane Häußler sowie Frau Kerstin Arnold danke ich für die umfassende Thermoanalytik (DSC, TGA, TGA-FTIR). Den IR-Analytikern Herrn Dr. Mikhail Malanin, Herrn Dr. Dieter Fischer und Frau Eileen Schierz danke ich für die Aufnahmen der IR-Spektren und ihre Hilfe bei der Auswertung. Nicht zuletzt möchte ich mich bei Herrn Dr. Peter Friedel bedanken, dessen Computer die geometrieoptimierten Strukturmodelle errechnet haben und Frau Maria auf der Landwehr, die mich zu Beginn meiner Doktorandenzeit ans PCFC eingewiesen hat.

Für die freundschaftliche und konstruktive Zusammenarbeit im Rahmen des Kooperationsprojektes, möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Manfred Döring, Herrn Dr. Michael Ciesielski (beide damals Karlsruher Institut für Technologie, jetzt Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF, Darmstadt), Frau Dr. Yana Bykov (Karlsruher Institut für Technologie), Herrn Dr. Bernhard Schartel, PD, Herrn Dipl.-Chem. Sven Brehme (beide BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin), Herrn Prof. Dr.-Ing. Volker Alstädt und Herrn Dipl.-Ing. Thomas Köppl (beide Universität Bayreuth) bedanken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (ProjektNr.: Po 575/11-1), dem Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. und dem Förderverein des IPFs möchte ich für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit danken.

Meinen Labor- und Bürokollegen Frau B.Sc. Romy Selinger, Herrn M.Sc. Andreas Berndt, Herrn M.Sc. HIRAK Satpathi, Frau M.Sc. Guping He sowie allen weiteren Doktoranden, Masteranden, Bacheloranden möchte ich für das freundliche Arbeitsklima und die konstruktiven Beiträge im Doktorandenseminar danken.

Bei Frau B.Sc. Romy Selinger und Herrn Sebastian Zeppenfeld möchte ich mich besonders bedanken, da sie mir in ihrer Zeit als studentische Hilfskräfte einen großen Teil an

Laborarbeit abgenommen haben und ich mich so auf besser auf die Auswertung der Analysen konzentrieren konnte.

Meinen Freunden möchte ich für ihre moralische und fachliche Unterstützung in dieser Zeit danken. Speziell die Kaffeerunden mit Frau Dipl.-Chem Elisabeth Kaul, Herrn Dipl.-Chem. Leonard Schellkopf, Frau Dipl.-Chem. Kathrin Müller, Herrn Dipl.-Chem. Tobias Bünker und Frau Anne Wollenberg waren stets ein kreativer Treffpunkt.

Meiner Familie (und hier sei die Familie meiner Freundin explizit mit eingeschlossen) möchte ich für die Geduld mit mir und geistige sowie finanzielle Unterstützung danken.

Last but not least, will ich mich bei meiner Freundin Kerstin bedanken, die es meist hingenommen hat, wenn ich mal wieder viel zu spät aus dem Labor gekommen bin, weil irgendetwas nicht so geklappt hat, wie ich mir das vorgestellt habe oder der wenn ich am Wochenende nochmal rüber bin („Ich bin mal eben die Kühlfalle wechseln“). Danke für deinen Rückhalt und die Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	VIII
Tabellenverzeichnis	X
Abbildungsverzeichnis	XII
1 Einleitung und Motivation	1
2 Theoretischer Teil	4
2.1 Polyester – Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen	4
2.2 Polykondensation	5
2.3 Thermischer Abbau und Brandverhalten von Polymeren	9
2.3.1 Chemie in der Gasphase	11
2.3.2 Abbauvorgänge in der kondensierten Phase	11
2.4 Wirkung von Flammschutzmitteln	13
2.4.1 Gasphase	13
2.4.2 Kondensierte Phase	15
2.4.3 Grenzschicht/intumeszente Schicht	15
2.5 Flammschutz von Polyestermaterialien – Stand der Wissenschaft und kommerzielle Anwendungen	16
2.5.1 Halogenhaltige Flammschutzmittel	16
2.5.2 Anorganische Mineralien	17
2.5.3 Melamine	18
2.5.4 Phosphorhaltige Flammschutzmittel	19
2.6 Überblick über häufig genutzte Analysemethoden zur Untersuchung des Abbaus von Polymeren und dessen Quantifizierung	21
2.6.1 Thermogravimetrische Analyse	22
2.6.2 Mikrokalorimeter	24
2.6.3 Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie-Kopplung	25
2.6.4 Cone Calorimeter	26
3 Zielstellung	28
3.1 Variation der Phosphorsubstituenten – PET-P-Serie	28
3.2 Variation des Polymerrückgrats – DOPO-Serie	29
3.3 Charakterisierung des Abbaus und des Brandverhaltens der untersuchten Polyester	30
4 Experimenteller Teil	31
4.1 Materialien	31
4.2 Synthesen der Monomere	32
4.2.1 DOPO-HQ-GE	32
4.2.2 DPPO-HQ	32

4.2.3	DPPO-HQ-GE	33
4.2.4	DPhPO-HQ.....	33
4.2.5	DPhPO-HQ-GE	34
4.2.6	DOPAcDEA	35
4.3	Synthese der Modellstruktur DOPAcDEA-dibenzoat.....	35
4.4	Synthese der Modellstruktur DOPO-THMP-dibenzoat	35
4.5	Polymersynthesen in der Schmelze.....	37
4.5.1	Allgemeine Vorschrift für Ansätze in Labormaßstab	37
4.5.2	Allgemeine Vorschrift für Ansätze im 2,4 l-Rührautoklaven	38
4.6	Polymersynthesen in der Lösung – Synthese von P(DEA-T)DOPO.....	39
4.7	Messmethoden und Parameter	39
5	Ergebnisse und Diskussion: Abbauverhalten phosphorhaltiger Polyester	44
5.1	Variation der Phosphorsubstituenten.....	44
5.1.1	Synthesen der phosphorhaltigen Monomere	44
5.1.2	Synthese und chemische Charakterisierung der erhaltenen Polymere	46
5.1.3	Kalorimetrische und gravimetrische Untersuchungen zum Abbau	55
5.1.4	Strukturelle Untersuchungen zum Abbau phosphorhaltiger Polyester	62
5.1.5	Ableitung der Abbaumechanismen	94
5.1.6	Auswertung der Messungen am Cone Calorimeter	102
5.1.7	Zusammenfassung der Untersuchungen zum Abbauverhalten phosphorhaltiger Polyester mit variiertem Phosphorsubstituenten.....	105
5.2	Variation der Polymergrundkette	107
5.2.1	Synthese und Strukturaufklärung der Modellstrukturen.....	109
5.2.2	Synthese der Polyester	111
5.2.3	Polymercharakterisierung.....	113
5.2.4	Kalorimetrische und gravimetrische Untersuchungen	115
5.2.5	Strukturelle Untersuchungen zum Abbau	119
5.2.6	Ableitung der Abbaumechanismen	128
5.2.7	Zusammenfassung der Untersuchungen zum Abbauverhalten phosphorhaltiger Polyester mit variiertem Polymerrückgrat	139
6	Ergebnisse des Kooperationsprojektes	141
7	Zusammenfassung	143
8	Ausblick.....	146
	Veröffentlichte Publikationen	XV
	Literaturverzeichnis	XVI
	Anhang.....	XXVI

Abkürzungsverzeichnis

APP	Ammoniumpolyphosphat
DEA	<i>N,N</i> -Bis(2-hydroxyethyl)acrylamid
DMT	Dimethylterephthalat
DOPAcDEA	10-{3-[<i>N,N</i> -Bis(2-hydroxyethyl)amido]propyl}-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid
DOPO	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid
DOPO-HQ	10-(2,5-Dihydroxyphenyl)-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid
DOPO-HQ-GE	10-[2,5-Bis(2-hydroxyethoxy)phenyl]-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid
DOPO-THMP	10-[2,2-Bis(hydroxymethyl)butoxy]-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid
DPhPO	Diphenylphosphinoxid
DPhPO-HQ	<i>P</i> -(2,5-Dihydroxyphenyl)-diphenylphosphinoxid
DPhPO-HQ-GE	<i>P</i> -[2,5-Bis(2-hydroxyethoxy)phenyl]-diphenylphosphinoxid
DPPO	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid
DPPO-HQ	10-(2,5-Dihydroxyphenyl)-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid
DPPO-HQ-GE	10-[2,5-Bis(2-hydroxyethoxy)phenyl]-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid
DSC	„differential scanning calorimetry“, dynamische Differenzkalorimetrie
TGA-DTA	Thermogravimetrische Differenzthermoanalyse
FTIR	Fourier Transformation / Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatographie
HOC	„heat of combustion“, effektive Verbrennungswärme
HR	„heat release“, Wärmefreisetzung
HRC	„heat release capacity“, Wärmefreisetzungsvermögen
HRR	„heat release rate“, Wärmefreisetzungsrate
Ita	Itaconat
LOI	„Limited Oxygen Index“, begrenzender Sauerstoffindex

MS	Massenspektrometrie
NMR	„nuclear magnetic resonance spectroscopy“, Kernresonanzspektroskopie
PA	Polyamid
PBT	Polybutylenterephthalat
PCFC	„pyrolysis combustion flow calorimeter“, Mikrokalorimeter
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
pHRR	„peak heat release rate“, Maximum der Wärmefreisetzungsrate
PTFE	Polytetrafluorethylen
RoHS	„Restriction of hazardous substances“, Beschränkung gefährlicher Stoffe
ROP	„ring opening polymerization“, Ringöffnungspolymerisation
SEC	„size exclusion chromatographie“, Größenausschlusschromatographie
TFA	„trifluoro acetic acid“, Trifluoressigsäure
TGA	thermogravimetrische Analyse
THE	„total heat evolved“, freigewordene Gesamtwärmemenge
THF	Tetrahydrofuran
THMP	1,1,1-Tri(hydroxymethyl)propan
TML	„total mass loss“, Gesamtmasseverlust
WE	Wiederholeinheit
WEEE	„Waste of Electrical and Electronic Equipment“, Elektro- und Elektronikgeräte-Abfall

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Klassifikation von Polymeren nach ihrem Brandverhalten nach [6].	2
Tabelle 2: Kommerzielle, phosphorhaltige Flammschutzmittel für Polyester.	19
Tabelle 3: Auflistung verschiedener Flamm- und Abbautests.	22
Tabelle 4: Verwendete Materialien.	31
Tabelle 5: Cone-Platten-Herstellung.	42
Tabelle 6: Ergebnisse der Polymercharakterisierung der synthetisierten Polymere.	47
Tabelle 7: Theoretische Phosphorgehalte von PET-P-DOPO unter speziellen Kettenkonstitutionen.	50
Tabelle 8: Ergebnisse der modulierten DSC-Messungen der PET-P-Serie und PBT sowie PET.	52
Tabelle 9: Ergebnisse der TGA- und PCFC-Messungen der PET-P-Serie im Vergleich mit PET und PBT (unter N ₂ -Atmosphäre).	56
Tabelle 10: Berechnung des aromatischen Anteils in den Polyestern PBT, PET und PET-P-0.	57
Tabelle 11: Ergebnisse der TGA- und PCFC-Messungen der PET-P-Serie (unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre).	60
Tabelle 12: Py-GC/MS: zugeordnete Strukturen für PBT bei 600 °C (10 häufigste Strukturen → 81 Flächen-%).	64
Tabelle 13: Py-GC/MS: zugeordnete Strukturen für PET bei 600 °C (10 häufigste Strukturen → 82 Flächen-%).	69
Tabelle 14: Py-GC/MS: zugeordnete Strukturen für PET-P-0 bei 600 °C (20 häufigste Strukturen, → 73 Flächen-%).	73
Tabelle 15: Vergleich der in der Py-GC/MS gefundenen Strukturen für PBT, PET und PET-P-0. (grün: Strukturen werden für alle drei Polyester beobachtet, orange: Strukturen für zwei der drei Polyester zu beobachten, Angaben in Flächen-%)	75
Tabelle 16: Py-GC/MS: zugeordnete Strukturen für PET-P-DPhPO bei 600 °C (22 häufigste Strukturen → 74 Flächen-%).	79
Tabelle 17: Py-GC/MS: zugeordnete Strukturen für PET-P-DPPO bei 600 °C (18 häufigste Strukturen → 69 Flächen-%).	86
Tabelle 18: Py-GC/MS: zugeordnete Strukturen für PET-P-DOPO bei 600 °C (17 häufigste Strukturen → 75 Flächen-%).	91
Tabelle 19: Auflistung der Strukturen, die in den Pyrolysegasen aller Polymere der PET-P-Serie gefunden werden konnten (Angaben in Flächen-%).	94
Tabelle 20: Pyrolyseprodukte der in Py-GC/MS zugeordneten Strukturen und ihre Häufigkeiten (Angaben in Flächen-%).	100
Tabelle 21: Ergebnisse der Messungen am Cone Calorimeter (durchgeführt von S. Brehme, BAM Berlin).	103
Tabelle 22: Flammschutzwirkung der phosphorhaltigen Polyester in Bezug auf PET-P-0.	104
Tabelle 23: Ergebnisse der Polymercharakterisierung der synthetisierten Polyester.	114
Tabelle 24: Ergebnisse der modulierten DSC-Messungen der DOPO-Serie und PBT sowie PET.	114
Tabelle 25: Ergebnisse der TGA- und PCFC-Messungen der Polyester PET-P-DOPO, P(DEA-T)-DOPO und P(E-Ita)-DOPO (unter N ₂ -Atmosphäre).	115
Tabelle 26: Ergebnisse der TGA- und PCFC-Messungen der DOPO-Serie (unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre).	118
Tabelle 27: Py-GC/MS: zugeordnete Strukturen für P(DEA-T)-DOPO bei 600 °C (30 häufigste Strukturen → 69 Flächen-%).	121
Tabelle 28: Py-GC/MS zugeordnete Strukturen für P(E-Ita)-DOPO bei 600 °C (20 häufigste Strukturen → 69 Flächen-%).	127

Tabelle 29: Auflistung der Strukturen, die in den Pyrolysegasen aller Polymere der DOPO-Serie gefunden werden konnten (Angaben in Flächen-%).....	128
Tabelle 30: Bindungsenergien nach Pauling und Sherman [116] sowie McMillen und Golden [117] (ursprüngliche Einheiten auf kJ/mol umgerechnet).....	131
Tabelle 31: Biphenyl- und DOPO-Derivate in den Pyrolysegasen von PET-P-DOPO, P(DEA-T)-DOPO und P(E-Ita)-DOPO (Angaben in Flächen-%).	132
Tabelle 32: Ergebnisse der Messungen am Cone Calorimeter. PBT rein und als Blend/Komposit mit Polyestern der PET-P-Serie und dem kommerziellen Benchmark (AlPi-Et). (zusammengestellt aus [108] (obere Gruppe) und [125] (untere Gruppe)) ^{a)}	141
Tabelle 33: Ergebnisse der Zugversuche (ISO 527) und Kerbschlagbiegeversuche nach Charpy (ISO 179 fU) (zusammengestellt aus [108] und [125])	142

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Polyester mit verschiedenen Phosphorsubstituenten für Untersuchungen zum Einfluss des Substituenten während des Abbaus.	2
Abbildung 2: Polyester mit unterschiedlichem Polymerrückgrat zur Untersuchung des Einflusses der Polymergrundstruktur während des Abbaus.	3
Abbildung 3: Polyethylenterephthalat (PET) und Polybutylenterephthalat (PBT).	4
Abbildung 4: Verbrennungsdreieck: Darstellung der drei Hauptkomponenten eines Feuers.	9
Abbildung 5: Schematische Darstellung des Stoff- und Energiekreislaufs in Octan und Polyethylen.	10
Abbildung 6: Lawinenartige Entstehung freier Radikale während der Verbrennung von Ethan (nach Price et al.) [10].	11
Abbildung 7: Radikalkettenmechanismus in der Flamme nach Braun [44] und Hastie [45].	11
Abbildung 8: Schematische Darstellung verschiedener Flammschutzkonzepte (zusammengestellt nach [7, 9, 51, 52, 53, 54, 55]).	14
Abbildung 9: Aufblähen eines intumeszenten Materials durch Wärmeeinwirkung [57].	16
Abbildung 10: Kommerzielle, halogenhaltige Flammenschutzmittel.	17
Abbildung 11: Wirkung von Schichtsilikaten während der thermischen Zersetzung [65].	18
Abbildung 12: Verschiedene Flammschutzpolymere mit Phosphor in Haupt- und Seitenkette [37, 77, 81].	21
Abbildung 13: Temperaturverlauf innerhalb einer brennenden Probe (links) [83] und während der TGA-Messung (rechts).	23
Abbildung 14: Schematischer Vergleich eines real brennenden Feststoffs mit den Abläufen innerhalb der PCFC [86].	24
Abbildung 15: TGA (Punktlinie) und PCFC (Linie) im Vergleich: (a) Polyamid 6, (b) Polyvinylchlorid [89].	25
Abbildung 16: Schematischer Aufbau einer Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie-Kopplung [90].	25
Abbildung 17: Schematischer Aufbau eines Cone Calorimeters [93].	27
Abbildung 18: Chemische Strukturen der PET-P-Serie (Art der Phosphorstruktur, Zustand der aromatischen Liganden am Phosphor).	28
Abbildung 19: Chemische Strukturen der DOPO-Serie mit variiertem Rückgrat (Struktur der Grundkette, Klassifizierung der DOPO-Anbindung zum Rückgrat).	29
Abbildung 20: Vergleich der Strukturen von PET-P-0 (links) und PET (zwei Wiederholeinheiten).	44
Abbildung 21: Temperaturverlauf zweier Reaktionen von DOPO-HQ zu DOPO-HQ-GE im 5 l-Rührautoklaven. (Reaktormanteltemperatur: 150 °C)	45
Abbildung 22: Monomere, für die in diesem Abschnitt herzustellenden Polymere. Hydrochinon-bis(2-hydroxyethyl)ether (HQ-GE) ist kommerziell erhältlich.	46
Abbildung 23: MALDI-TOF von PET-P-DOPO-R6, Matrix: HABA, Hauptverteilung entspricht Zyklus+Na ⁺ (n=3 resp. 4 + 23 = 1650,44 resp. 2192,92).	48
Abbildung 24: Referenzexperiment (PET-P-DOPO-Polykondensation ohne DMT-Zugabe): links: PCFC (Vergleich mit DOPO-HQ-GE, PET-P-DOPO), rechts: ¹ H-NMR (500,13 MHz, DMSO-d ₆ , Vergleich mit DOPO-HQ, DOPO-HQ-GE)	49
Abbildung 25: Mögliche Zusammensetzung des Polyesters PET-P-DOPO aus Wiederholeinheit 1 (WE1) mit Endgruppe DOPO-HQ-GE.	50
Abbildung 26: Mögliche Zusammensetzung des Polyesters PET-P-DOPO aromatisch-aliphatischen (WE1) und vollaromatischen Wiederholeinheiten (WE2).	51
Abbildung 27: ¹ H-NMR (TFA-d/CDCl ₃ , 500,13 MHz), PET-P-DOPO-R6.	51

Abbildung 28: DSC von PET-P-0 im Vergleich mit PBT und PET (2. Aufheizen).....	52
Abbildung 29: mDSC-Kurven der PET-P-Serie (2. Aufheizen, Wärmekapazitätsterm).....	54
Abbildung 30: Geometrieoptimierte Strukturen der Monomere: a)DPhPO-HQ-GE, b) DPPO-HQ-GE, c) DOPO-HQ-GE [104].	54
Abbildung 31: PCFC- (links) und TGA-Messungen für PBT, PET und PET-P-0 (unter N ₂ -Atmosphäre) ..	55
Abbildung 32: PCFC- (links) und TGA-Messungen der PET-P-Serie (unter N ₂ -Atmosphäre).	57
Abbildung 33: PCFC- (links) und TGA-Messungen der PET-P-Serie (unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre).	59
Abbildung 34: Vergleich der Pyrolyse und des oxidativen Abbaus von PET-P-DOPO über PCFC (links, basislinienkorrigiert) und TGA (rechts, Heizrate: 60 K/min).....	61
Abbildung 35: Vergleich der Pyrolyse und des oxidativen Abbaus von PET-P-DPPO über PCFC (links, basislinienkorrigiert) und TGA (rechts).....	61
Abbildung 36: Abbau von PBT: TGA-FTIR bei 380 °C (Hauptabbaustufe).....	63
Abbildung 37: Abbau von PBT: Py-GC/MS (Pyrogramm bei 600 °C).....	63
Abbildung 38: Py-GC/MS Massenspektrum von PBT bei 600 °C nach 1,53 min.	65
Abbildung 39: Abbau von PET: TGA-FTIR bei 415 °C (Hauptabbaustufe).....	67
Abbildung 40: Abbau von PET: TGA-FTIR bei 615 °C (2. Abbaustufe).....	67
Abbildung 41: Abbau von PET: Py-GC/MS (Pyrogramm bei 600 °C).....	68
Abbildung 42: Abbau von PET-P-0: TGA-FTIR bei 450 °C (Hauptabbaustufe).....	70
Abbildung 43: Abbau von PET-P-0: TGA-FTIR bei 520 °C (2. Abbaustufe).....	71
Abbildung 44: Abbau von PET-P-0: Py-GC/MS (Pyrogramm bei 600 °C).....	72
Abbildung 45: Fragmentierungsmuster von <i>p</i> -Divinyloxybenzen (Py-GC/MS, 600 °C, 9,52 min) (mit X gekennzeichnete Massezahlen sind Benzoesäure zuzuordnen).....	74
Abbildung 46: Abbau von PET-P-DPhPO: TGA-FTIR bei 430 °C (Hauptabbaustufe)	76
Abbildung 47: Abbau von PET-P-DPhPO: TGA-FTIR bei 490 °C (Hochtemperaturschulter).	77
Abbildung 48: Abbau von PET-P-DPhPO: Py-GC/MS (Pyrogramm bei 600 °C).....	78
Abbildung 49: Fragmentierungsmuster von Vinylphenylphosphonsäuremonoester (Py-GC/MS, 600 °C, 15,33 min).....	80
Abbildung 50: Abbau von PET-P-DPPO: TGA-FTIR bei 430 °C (Hauptabbaustufe).	82
Abbildung 51: Mögliche Strukturen im Pyrolysegas des thermischen Abbaus von PET-P-DPPO: DPPO-R (links) und 2,7-Dimethyldibenzofuran (rechts).	83
Abbildung 52: Abbau von PET-P-DPPO: TGA-FTIR bei 460 °C (2. Abbaustufe).....	84
Abbildung 53: TGA-FTIR Bildausschnitt der CO ₂ -Banden und Carbonylbanden der PET-P-Serie in den Abbaustufen/Abbauschultern unter Berücksichtigung der Probeneinwaage.....	85
Abbildung 54: Abbau von PET-P-DPPO: Py-GC/MS (Pyrogramm bei 600 °C).....	87
Abbildung 55: Vergleich der MS-Fragmentierungsmuster von PET-P-DPPO (19,43 und 19,87 min) und P(DEA-T)-DOPO (19,54 und 19,87 min).....	88
Abbildung 56: Abbau von PET-P-DOPO: TGA-FTIR bei 425 °C (Hauptabbaustufe).	89
Abbildung 57: TGA-FTIR aus Quelle [13] a und b) PET-P-DOPO (429 und 478 °C), c) PET (426 °C).	90
Abbildung 58: Abbau von PET-P-DOPO: TGA-FTIR bei 480 °C (2. Abbaustufe).	91
Abbildung 59: Abbau von PET-P-DOPO: Py-GC/MS (Pyrogramm bei 600 °C).	92
Abbildung 60: Thermischer Abbau von PET-P-0 durch Umlagerung der Estergruppe und Zerfall aromatischer Carbonsäuren.....	95
Abbildung 61: Mechanismusvorschlag zum thermischen Abbau von PET-P-0.....	97

Abbildung 62: Mögliche intramolekulare Umlagerung mit Vinylderivat der Phosphorgruppen als Produkt.	98
Abbildung 63: Mögliche intramolekulare Umlagerung mit Vinylderivat der Phosphorgruppen als Produkt.	99
Abbildung 64: Möglicher Mechanismus unter Einbezug des Zerfalls und der Rekombination von verbrückten Phosphorsubstituenten, anwendbar für DOPO und DPPO.	99
Abbildung 65: Möglicher Mechanismus unter Einbezug des Zerfalls von nicht-verbrückten Phosphorsubstituenten, anwendbar für DPhPO.	100
Abbildung 66: Vorschlag zum Abbaumechanismus während der Pyrolyse von PET-P-DPhPO.	101
Abbildung 67: Vorschlag zum Abbaumechanismus während der Pyrolyse von PET-P-DPPO.	101
Abbildung 68: Vorschlag zum Abbaumechanismus während der Pyrolyse von PET-P-DOPO.	102
Abbildung 69: Strukturen des Monomers (gemäß Schill+Seilacher [109], links) und dem korrespondierenden, kommerziell erhältlichen Polyester P(E-Ita)-DOPO (Ukanol FR80, rechts).	107
Abbildung 70: Dirole DOPAcDEA (links) und DOPO-THMP (rechts).	108
Abbildung 71: ¹ H-NMR (CDCl ₃ , 500,13 MHz) des DOPAcDEA-Dibenzoylestere.	109
Abbildung 72: ¹ H-NMR (CDCl ₃ , 500,13 MHz) des Rohprodukts und der drei separierten Fraktionen aus der Umsetzung von DOPO-THMP mit Benzoesäurechlorid.	110
Abbildung 73: Produkte der Umsetzung von DOPO-THMP mit Benzoesäurechlorid.	111
Abbildung 74: Struktur des kommerziell erhältlichen P(E-Ita)-DOPO, die nach ¹ H-NMR-Analyse bestimmt werden konnte.	111
Abbildung 75: ¹ H-NMR (CDCl ₃ , 500,13 MHz) von P(DEA-T)-DOPO (rot) im Vergleich mit der Modellstruktur DOPAcDEA-Dibenzoyl ester (blau)	113
Abbildung 76: Strukturen der in diesem Abschnitt untersuchten Polyester.	114
Abbildung 77: mDSC-Kurven der DOPO-Serie (2. Aufheizen, Wärmekapazitätsterm).	115
Abbildung 78: PCFC- und TGA-Messungen der DOPO-Serie (unter N ₂ -Atmosphäre).	116
Abbildung 79: PCFC und TGA der Polyester PET-P-DOPO, P(DEA-T)-DOPO und P(E-Ita)-DOPO (unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre).	118
Abbildung 80: Abbau von P(DEA-T)-DOPO: TGA-FTIR bei 355 °C (Hauptabbaustufe).	119
Abbildung 81: Abbau von P(DEA-T)-DOPO: Py-GC/MS (Pyrogramm bei 600 °C).	122
Abbildung 82: 2-Oxazolin-haltige Strukturen in den Pyrolyseprodukten von P(DEA-T)-DOPO.	122
Abbildung 83: Fragmentierungsmuster von 2-Phenyl-2-oxazolin (Py-GC/MS, 600 °C, 11,25 min).	123
Abbildung 84: Abbau von P(E-Ita)-DOPO: TGA-FTIR bei 410 °C (Hauptabbaustufe).	125
Abbildung 85: Abbau von P(E-Ita)-DOPO: Py-GC/MS (Pyrogramm bei 600 °C).	126
Abbildung 86: Zerfall des DOPO-Itaconat-Addukts zu DOPO-Derivaten.	129
Abbildung 87: Bildung der Biphenylderivate aus dem DOPO-Zerfall und Rekombination mit verschiedenen Radikalen (C1: *CH ₃ ; C2: *CH ₂ CH ₃ , *CHCH ₂ ; C3: *CH ₂ C ₂ H ₅ , *CH ₂ C ₂ H ₃ , *CH(CH ₃) ₂).	133
Abbildung 88: Vorschlag zum Abbaumechanismus während der Pyrolyse von P(E-Ita)-DOPO.	135
Abbildung 89: Entstehung von Pyrolyseprodukten durch Spaltung der Amidbindung und Rekombination mit vorhandenen Radikalen (H*, sowie C1* und C2*).	138
Abbildung 90: Vorschlag zum Abbaumechanismus während der Pyrolyse von P(DEA-T)-DOPO.	139
Abbildung 91: Systematisch variierte Polyesterstrukturen zur Untersuchung von thermischen Abbauvorgängen.	143

1 Einleitung und Motivation

Materialien im Falle eines Brandes sicherer zu machen ist nicht erst in den vergangenen Jahrzehnten zu einem wichtigen Forschungsgebiet geworden. In frühen Publikationen zu Beginn des 20. Jahrhunderts finden sich Forschungen über die Flammfestausrüstung von Holz [1, 2, 3], Baumwollgewebe [4] und deren Verarbeitungsprodukte [5]. Die Forschung zur Brandprävention durch gezielte Materialbearbeitung reicht noch weiter in die Vergangenheit zurück. Städte aus Fachwerkhäusern und Mobiliar aus Holz erhöhten das Brandrisiko. Gemeinhin bekannt sind jedem Bilder aus alten Büchern über verheerende Brände, die ganze Städte bis auf die Grundmauern niedergebrannt haben.

In unserer heutigen Zeit sind die Häuser aus nichtbrennbarem Gestein gebaut, ob als Ziegel oder (Stahl-)Beton. Das Holz ist auch im Wohnbereich verdrängt worden - durch Kunststoffe. Mitte des 20. Jahrhunderts begannen Kunststoffe ihren Siegeszug und ersetzten nach und nach althergebrachte Materialien durch bessere Verfügbarkeit, einfachere Verarbeitung und bessere chemische sowie mechanische Eigenschaften. Ein wesentlicher Aspekt für die Nutzung von Kunststoffen ist es, Materialien mit gewünschten Eigenschaften maßzuschneidern.

Da es sich bei Kunststoffen ebenso wie bei den natürlichen Materialien um Polymere aus organischen Grundeinheiten handelt, sind sie in der Regel brennbar. So ist es nicht verwunderlich, dass die Forschung zum Flammenschutz von synthetischen Polymeren parallel zu deren Nutzung entwickelt wurde, wie einer ausführlichen Review aus dem Jahre 1974 zu entnehmen ist [6]. Die Diversität der polymeren Materialien, die nun nutzbar waren, schaffte ein breites Feld zur Flammforschung.

Der Grund für die Vielfalt an Brandschutzkonzepten liegt darin, dass nicht jedes Polymer gleich geschützt werden kann, einige bedürfen überhaupt keines Schutzes, da sie inhärent nicht oder nur schwer entflammbar sind. Man kann Polymere deshalb in verschiedene Klassen entsprechend ihrer Brennbarkeit unterteilen (Tabelle 1). Klasse I bedarf keines Flammschutzes und Klasse II kann verhältnismäßig einfach geschützt werden. Klasse III hingegen stellt ein großes Problem dar, zum einen sind diese Polymere schwer zu schützen und zum anderen sind eben dies die Polymere, die wir in unserem Alltag in großen Mengen um uns herum haben (Massenkunststoffe).

Die aromatisch-aliphatischen Polyester, die Bestandteil dieser Arbeit sein sollen, sind in der Tabelle nicht erfasst. Es ist wahrscheinlich, dass sich diese Polymere zwischen den Gruppen II und III einordnen lassen, da der aromatische Anteil grundsätzlich zur Bildung einer isolierenden Ascheschicht zur Verfügung steht, das übrige Brandverhalten jedoch ohne Rückstand verläuft. In der Literatur lassen sich daher viele Quellen finden, die Polyethylenterephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat (PBT) unter anderem dadurch schützen, dass der Abbau der Polymerkette zur Bildung einer polyaromatischen

Einleitung

Ascheschicht hin verändert wird [7] bzw. man mischt dem Polymer nichtbrennbare Zusatzstoffe bei, die ihrerseits eine Isolationsschicht ausbilden [8, 9].

Tabelle 1: Klassifikation von Polymeren nach ihrem Brandverhalten nach [6].

Klasse 1	Klasse 2	Klasse 3
Polytetrafluorethylen	Silikone	Polystyren
aromatische Polyethersulfone	Polycarbonate	Polyolefine
vollaromatische Polyimide	Nylon	Polyacetale
vollaromatische Polyamide		Acrylatpolymere
vollaromatische Polyester		
vollaromatische Polyether		
Polyvinylchlorid		
Polyvinylidenchlorid		

In einem Buchabschnitt aus „Fire retardant materials“ (2001) lässt sich folgender Satz über die Entwicklung von Flammschutzmitteln finden: „Most flame retardant systems in use today have been developed empirically“ [10]. In der Literatur wird dies dadurch deutlich, dass zwar viele verschiedene Systeme untersucht und verglichen werden, die Chemie, die während des Abbaus abläuft, aber nur wenig Beachtung findet. So findet man nur wenig Informationen zu den strukturellen Abläufen in den diversen Systemen, die in der Literatur vorgestellt werden. Phosphor bzw. das Phosphorylradikal ($\text{PO}\cdot$) wirkt als Radikalfänger in der Gasphase [11]. Jedoch sind nur wenige Quellen vorhanden, die die Mechanismen untersuchen, die während der Pyrolyse ablaufen, um bestimmte Strukturen zu erzeugen, die später in der Gasphase wirksam sein können oder eventuell ihre Wirkung in der kondensierten Phase entfalten [12, 13, 14]. Sowohl aus ökonomischer, ökologischer als auch aus ingenieurtechnischer Sicht ist es aber sinnvoll, das Verhalten zu verstehen, um Additive besser an die Bedürfnisse der Polymerkette während des Abbaus anzupassen oder Produkte entsprechend ihrer Endnutzung zu schützen.

Diesem Anliegen folgend soll in der vorliegenden Arbeit das Abbauverhalten von phosphorhaltigen Polyestern im Vergleich zu bekannten Polyesterstrukturen untersucht werden. Es soll herausgefunden werden, wie sich eine Änderung der Phosphorumgebung auf die Brand- und Abbaueigenschaften auswirkt. Im ersten Teil der Arbeit sollen dazu drei verschiedene Phosphorstrukturen als Seitenkette in Polyestern untersucht werden (Abbildung 1).

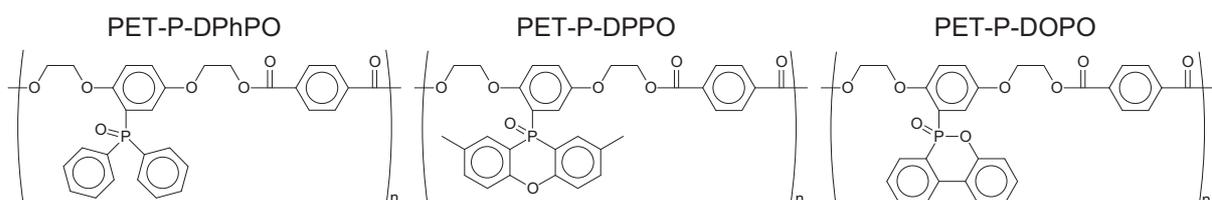


Abbildung 1: Polyester mit verschiedenen Phosphorsubstituenten für Untersuchungen zum Einfluss des Substituenten während des Abbaus.

Einleitung

Im zweiten Teil der Arbeit soll bei gleichbleibender Phosphorseitengruppe die Polymergrundkette variiert werden (Abbildung 2).

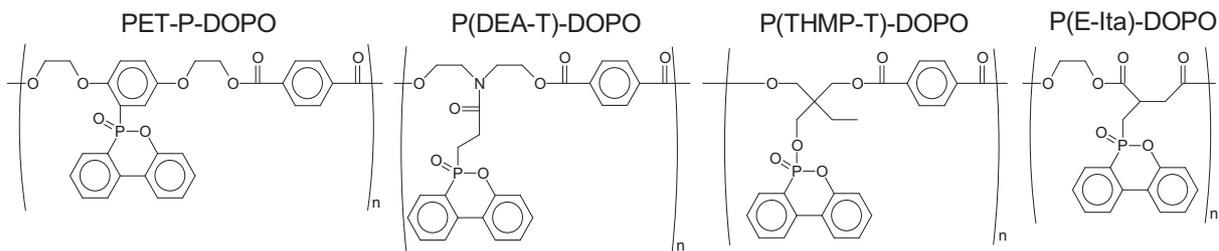


Abbildung 2: Polyester mit unterschiedlichem Polymerrückgrat zur Untersuchung des Einflusses der Polymergrundstruktur während des Abbaus.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, das Verständnis zu phosphorhaltigen Polyestern hinsichtlich ihres thermischen Abbaus zu erhöhen, mit dem Ausblick, zukünftige Flammschutzmittel für kommerzielle Polyester (wie PET und PBT) zielgerichteter entwickeln zu können.

Die hier vorgelegte Arbeit war Teil eines Kooperationsprojektes mehrerer Forschungsinstitute zum Thema „Nachhaltiger, halogenfreier Flammschutz von kompakten, verstärkten und geschäumten Polyester-Werkstoffen: Synthese, Flammschutz und Werkstoffmechanik“. Die beteiligten Partnerinstitute waren KIT (Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, Prof. Manfred Döring), BAM (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, Dr. rer. nat. habil. Bernhard Schartel) und Universität Bayreuth (Bayreuth, Prof. Volker Altstädt). Aus diesem Grund lagen zum Zeitpunkt des Schreibens dieser Arbeit bereits zahlreiche Publikationen zum Abbauverhalten und den mechanischen Eigenschaften der Blends mit PBT vor, deren Ergebnisse in Kapitel 6 kurz zusammengefasst werden. Mit Hinblick auf die genannten vielseitigen Eigenschaften erschien es nunmehr wichtig für jede der intensiv untersuchten, oben genannten Strukturen das detaillierte Abbau- und Zerfallsschema abzubilden. Nur über diesen Weg ist der Anspruch des wissenschaftlichen Verständnisses von Struktur-Eigenschaftsbeziehung im Rahmen des Polymerabbaus erreicht.

2 Theoretischer Teil

2.1 Polyester – Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen

Polyester sind neben Polyolefinen die bekanntesten und am häufigsten eingesetzten Polymere weltweit. Aus dem alltäglichen Leben sind Polyester durch ihre Verwendung in der Bekleidungsindustrie oder als Getränkeflaschen bekannt. Hierbei handelt es sich um Polyethylenterephthalat (PET), das mit 40 Mt Jahresproduktion das am weitesten verbreitete Polymer seiner Klasse ist. Allgemein bekannt ist ebenfalls der Recyclingkreislauf von PET-Einwegflaschen in Deutschland (Recyclingcode 01). So werden diese gesammelt und in China nach Schmelzen und Färben zu Fleecegeweben weiterverarbeitet.



Abbildung 3: Polyethylenterephthalat (PET) und Polybutylenterephthalat (PBT).

PET ist ein lineares Polymer mit polaren Carbonylgruppen. Dadurch können kristalline Bereiche im Material entstehen; man spricht von Teilkristallinität. Dies macht PET-Materialien sehr bruchfest und begünstigt die Stabilität und Zugfestigkeit der Fasern. Durch die polaren Gruppen lässt sich PET leichter färben als beispielsweise das unpolare Polyethylen (PE).

Die Verarbeitung von PET geschieht in der Regel durch Extrusion, in der Additive wie Farbstoffe, Stabilisatoren oder Fließmittel zugefügt werden, mit anschließendem Spritzguss oder Schmelzspinnen. Aufgrund des hohen Schmelzbereichs, $\sim 250\text{ °C}$ (abhängig von Polymerisationsgrad oder Zusätzen), muss PET bei Temperaturen verarbeitet werden, die nahe am beginnenden Abbau liegen.

Im Gegensatz zu PET ist Polybutylenterephthalat (PBT) in der Öffentlichkeit weniger bekannt, obwohl auch dieses Polymer im Alltag weit verbreitet ist, so sind Verkleidungen von elektrischen Geräten, insbesondere thermisch beanspruchten wie Bügeleisen oder Wasserkocher, aus diesem Material. Auch in der Automobilindustrie bestehen viele Kunststoffteile aus PBT. Man bezeichnet PBT aufgrund seiner Anwendungen daher als technischen Kunststoff. Die Jahresproduktion von PBT liegt mit 0,9 Mt (2006) [15] deutlich unter der des PET.

Ähnlich dem PET ist auch PBT ein linearer aromatisch-aliphatischer Polyester. Die aliphatische Kette ist jedoch um zwei Kohlenstoffeinheiten länger. Dadurch ist die Kette beweglicher, was mit einer geringeren Glasübergangstemperatur ($\sim 60\text{ °C}$ gegenüber $\sim 70\text{ °C}$ für PET) und kinetisch begünstigter Kristallisation einhergeht [16, 17]. Während verarbeitetes PET amorph oder teilkristallin vorliegen kann, wird PBT nur teilkristallin eingesetzt. Die Kristallinität beruht im Wesentlichen auf Dipolwechselwirkungen der Carbonylgruppen und „Stacking“ („Stapeln“) der Aromaten; kurz die Terephthalatgruppe ist entscheidend für die

Kristallisation. Die längere, bewegliche, aliphatische Gruppe im PBT ermöglicht eine leichtere dreidimensionale Ausrichtung der Terephthalatgruppe im Vergleich zum PET. Deshalb ist die Kristallisation von PBT kinetisch weniger anspruchsvoll. Für technische Anwendungen bedeutet Kristallinität Formstabilität, Festigkeit und geringe Verschleißerscheinungen. Die Verarbeitungstemperatur von PBT liegt mit 250-275 °C [18] für Spritzgussverfahren etwas niedriger als für PET. Durch die Summe dieser Eigenschaften ist PBT als Material für industrielle Bauteile favorisiert gegenüber PET.

PET wird in der Verbrauchsgüterindustrie präferiert eingesetzt, da die amorphe Struktur transparente Materialien ermöglicht und PET darüber hinaus durch die hohe Produktionsrate billiger ist als PBT.

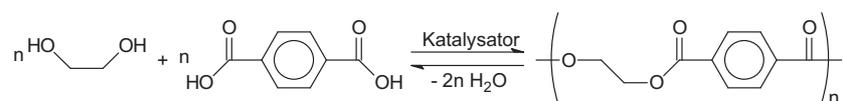
In den nachfolgenden Kapiteln sollen die Synthese von Polyestern, Brand- und Abbauverhalten sowie Möglichkeiten des Flammenschutzes betrachtet werden.

2.2 Polykondensation

Polykondensation ist eine Klasse der Polymeraufbaureaktionen, die definiert wird (nach Carothers [19]) durch die unterschiedliche Zusammensetzung von Monomer und polymerer Wiederholeinheit. Der Unterschied entspricht hierbei H₂O oder vergleichbaren niedermolekularen Strukturen (NH₃, HCl usw.). Zu den bekanntesten und gebräuchlichsten Polykondensaten zählen die Polyester, Polyamide und Polycarbonate.

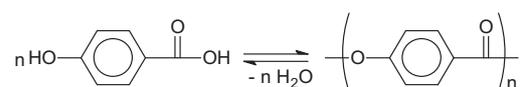
Entsprechend der Verteilung der funktionellen Gruppen lassen sich die Polykondensate weiter unterscheiden:

System A₂ + B₂: Mischungen aus Diolen/Diaminen und Dicarbonsäuren (bzw. deren Derivate) werden polykondensiert. Hierbei sollte ein Monomerverhältnis von 1:1 vorliegen, damit eine größtmögliche Molmasse erreicht werden kann.



Reaktionsgleichung 1: System A₂ + B₂ am Beispiel von Polyethylenterephthalat.

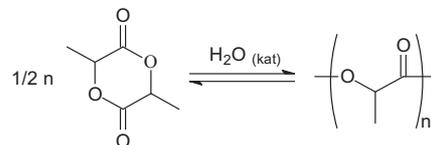
System AB: Hierbei handelt es sich um Hydroxy-/Aminocarbonsäuren, die sowohl eine Alkohol/Aminfunktion als auch eine Carbonsäure in einem Molekül vereinen, so dass immer das ideale Mischungsverhältnis 1:1 vorhanden ist.



Reaktionsgleichung 2: System AB am Beispiel der Polykondensation von p-Hydroxybenzoesäure [20].

System AB (ringförmig): In dieser Sonderform des AB-Systems liegen Alkohol/Amin und Carbonsäure bereits in kondensierter Form vor. Durch eine Ringöffnungspolymerisation

(ROP) kommt es zum Polymeraufbau, wobei dieser Reaktionstyp keine Polykondensation ist, da keine Kondensatabscheidung auftritt. Es handelt sich um eine Additionspolymerisation (vgl. Definition nach Carothers), die in der Literatur zum Teil als „lebend“ bezeichnet wird. Die Produkte werden jedoch aufgrund ihrer funktionellen Gruppen (Ester/Amidfunktion) zu den Polykondensaten gezählt. Der Vorteil der ROP liegt in seinem Wesen, kein Stufenaufbau mit der korrelierenden Umsatz-Polymerisationsgrad-Kurve zu sein. Hohe Polymerisationsgrade werden bereits bei geringeren Umsätzen beobachtet, was das Erreichen hoher Molmassen erleichtert. So lassen sich in der Literatur bereits Ansätze finden, „klassische“ Synthesen für PET oder PBT als ringöffnende Polymerisationen durchzuführen [21, 22, 23], wobei für spätere Anwendungen in Erwägung gezogen wird, dass die oligomeren Vorstufen aufgrund ihres besseren Fließverhaltens zunächst in eine Form gegeben und anschließend ähnlich den Duroplasten auspolymerisiert werden [24].



Reaktionsgleichung 3: System AB am Beispiel von Polymilchsäure (Polylactic acid, PLA).

Neben den erwähnten Systemen existieren Weitere (z.B. AB₂ oder A₂+B₃ für hochverzweigte Polyester [25, 26]), die an dieser Stelle nicht näher erläutert werden sollen.

Der in der Polykondensation erreichbare Polymerisationsgrad steht über den von Wallace H. Carothers gefundenen Zusammenhang [27] mit dem Umsatz in Beziehung (Formel aus Originalveröffentlichung und umgeschriebene Formel in heutiger Lehrbuchschreibweise):

$$p = 1 - \frac{1}{\chi} \Rightarrow \bar{X}_n = \frac{1}{1-p}$$

p...Umsatz
χ, X_n...Polymerisationsgrad

(Gl. 1)

In dieser Form ist die Korrelation nur gültig für AB-Systeme und A₂/B₂-Systeme mit der Zusammensetzung 1:1. Unter Berücksichtigung des Überschusses einer Komponente in A₂/B₂-Systemen ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2pr} \quad \text{mit} \quad r = \frac{N_A}{N_B} \quad \text{und} \quad r < 1$$

(Gl. 2)

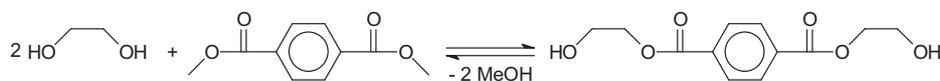
Im Verlaufe von Polykondensationen kommt es neben dem Kettenwachstum zu Ringschlüssen. Hierbei ist das eigene Schwanzende der Reaktionspartner. Insbesondere bei hohen Umsätzen ist die Wahrscheinlichkeit für Ringschlüsse hoch, da immer weniger extramolekular Reaktionspartner zur Verfügung stehen, der eigene Polymerschwanz aber konstant vorhanden ist. Die Kettenlänge der Polymere hat insofern Einfluss auf die

Wahrscheinlichkeit eines Ringschlusses, dass in einem wachsenden Knäuel die reaktiven Kettenenden sinkende Chancen haben an die Knäueloberfläche zu gelangen, um Reaktionspartner zu finden [28, 29].

Nachfolgend sollen die beiden wichtigen Syntheseverfahren für die in dieser Arbeit verwendeten Polyester erläutert werden.

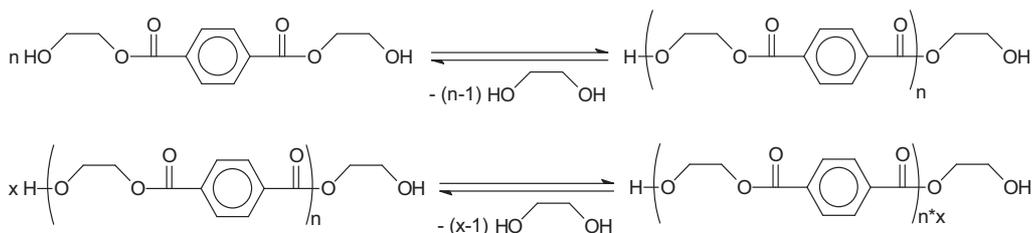
Polykondensation in der Schmelze

Die Polyesterherstellung durch Schmelzkondensation ist das wichtigste kommerzielle Verfahren für PET und PBT. In beiden Fällen handelt es sich um mehrstufige Prozesse, wobei zunächst der Dimethylester der Terephthalsäure mit einem Überschuss an Diol (2,1 bis 2,3 Eq) umgestert wird (Reaktionsgleichung 4).



Reaktionsgleichung 4: Erste Stufe einer technischen Polyesterherstellung: Umesterung.

Das erhaltene Bis(hydroxyalkyl)terephthalat wird in der anschließenden Polykondensationsstufe eingesetzt, wobei ein Teil des Diols als Kondensat frei wird. Teilweise wird eine Festphasenkondensation im Anschluss durchgeführt, um die Molmasse des Produktes weiter zu erhöhen. Dabei werden Polymergranulate auf eine Temperatur zwischen Glasübergang und Schmelzbereich erhitzt, meist aber knapp unterhalb der Schmelztemperatur. Die Kondensate werden entweder durch einen heißen Inertgasstrom oder im Vakuum abgeführt [30, 31].



Reaktionsgleichung 5 und 6: Zweite und dritte Stufe einer technischen Polyesterherstellung: Polykondensation und Festphasenkondensation.

Zu den verwendeten Katalysatoren zählen vor allem Titanate und Antimontrioxid. Titanate zeigen die beste Wirkung, haben allerdings den Nachteil, dass sie das Polymer gelb färben, so dass zusätzliche Pigmente eingebracht werden müssen, um verbraucherfreundliches „weiß“ zu erhalten. Industriell werden daher oftmals Mischungen aus Titanatetrabutylat und Antimontrioxid eingesetzt, so dass weniger Farbstoffadditive zugesetzt werden müssen. Um die Verfärbung des Polymers durch Abbauprozesse während der Synthese zu verhindern, setzt man der Reaktionsmischung phosphorhaltige Stoffe wie Trimethylphosphonat oder Triphenylphosphat zu [24, 32].

Neben der klassischen Umesterung von Dimethylterephthalaten nutzen moderne Verfahren die direkte Veresterung von Terephthalsäure [33, 34, 35], da dadurch der Überschuss an Diol verringert werden kann. Außerdem kann auf den Einsatz eines Umesterungskatalysators (im Fall der Säuren ein Veresterungskatalysator) verzichtet werden, da die freie Säure autokatalytisch wirkt. Für den Polykondensationsschritt werden weiterhin Katalysatoren eingesetzt. Entgegen der Carothers-Gleichung entstehen über diese Verfahren Polymere mit hohen Polymerisationsgraden, obwohl eine der Komponenten im starken Überschuss eingesetzt wird. Der Grund hierfür ist, dass Ethylenglykol, bzw. Butandiol als Kondensat aus der Reaktion entfernt werden, was nicht in der Carothers-Gleichung berücksichtigt werden kann. Die Polykondensationen von PBT und PET im Labormaßstab verlaufen ähnlich denen im industriellen Maßstab. So findet zunächst eine Vorkondensation statt, in der Präpolymere aus einem Überschuss an Diol gebildet werden, um anschließend im Vakuum zu polykondensieren [24].

Die Polymerisation der in dieser Arbeit eingesetzten Diole lässt sich auf diese Weise nicht durchführen, da die Diole zu groß sind um als Kondensate effektiv abgetrennt zu werden. Darüber hinaus ist die Rückgewinnung der Kondensate im Labormaßstab nur bedingt möglich, so dass diese teuren Edukte nur so viel wie nötig eingesetzt werden sollen.

In der Literatur lassen sich zwei Methoden zur Polykondensation schwer flüchtiger Diole finden. Zum einen wird zusätzlich Glykol zugegeben, welches im Verlauf der Synthese abkondensiert wird [36]. Die Produkte sind zunächst Copolymere, wobei der Anteil an Ethylenterephthalat mit steigendem Umsatz reduziert wird. Zum anderen verzichtet man auf den Überschuss einer Komponente [37] und setzt beide Edukte äquimolar ein.

Polykondensation in Lösung

Monomere mit zusätzlicher Amid- bzw. Esterfunktion würden unter den Bedingungen einer Schmelzkondensation an der Umesterung teilnehmen, was nicht zu den gewünschten Polyestern führt. Alternativ zu Polykondensationen in der Schmelze sind daher solche in Lösung möglich. Polykondensationen in Lösung findet man in der Literatur häufig im Zusammenhang mit dem Einsatz von Carbonsäuredichloriden. Das entstehende Kondensat ist Chlorwasserstoff, welcher entweder unter Inertgas verkocht [38] oder durch Säurefänger [39], wie Triethylamin oder Pyridin, abgefangen wird.

Während sich bei Kondensationen mit Abspaltung von Wasser oder Alkoholen ein Gleichgewicht zwischen Hin- und Rückreaktion einstellt, ist dies bei Säurechloriden nicht möglich. Auf Grund der sehr hohen Reaktivität des Säurechlorids ist das Gleichgewicht weit auf die Produktseite verschoben, so dass man von einer irreversiblen Reaktion sprechen kann. Es handelt sich folglich um eine Nicht-Gleichgewichts-Polykondensation (non-equilibrium polycondensation) [40]. Verbleibende Chlorwasserstoffsäure kann jedoch als Katalysator unerwünschte Nebenreaktionen wie Umesterungen begünstigen. Der Einsatz eines Säurefängers ist nötig, erschwert allerdings die Aufarbeitung. Ähnlich der Schotten-

Baumann-Reaktion sind auch Synthesen publiziert, in denen aromatische Diole (z. B. Bisphenol A) in alkalischer Lösung vorgelegt werden und mittels Phasentransferkatalyse mit dem Säurechlorid in einer zweiten organischen Phase reagieren. Chlorwasserstoff wird hierbei in der wässrigen Alkaliphase neutralisiert [41].

Der Vorteil von Lösungspolykondensationen liegt in dem weiten Temperaturbereich, der genutzt werden kann, da Säurechloride ausreichend reaktiv sind, um bei Raumtemperatur oder niedriger eingesetzt zu werden. Aber auch Synthesen bei 200 °C sind bekannt [42].

Ein wesentlicher Nachteil der Polykondensation in Lösung ist das Lösungsmittel selbst. Der Einsatz eines Lösungsmittels bedeutet zusätzliche Kosten in der Anschaffung und in der Entsorgung bzw. Recycling (in großtechnischen Ansätzen). Weiterhin muss das Lösungsmittel in einem zusätzlichen Schritt nach der Polykondensation vom Polyester getrennt werden. Während der Polykondensation selbst, kann es infolge abnehmender Löslichkeit der wachsenden Polymerkette im Lösungsmittel zu Ausfällungen kommen. Die gefällten Polyester können nicht mehr an der Polykondensation teilnehmen und begrenzen so die Kettenlänge, weshalb Polyester aus Lösung in der Regel keine hohen Molmassen aufweisen.

2.3 Thermischer Abbau und Brandverhalten von Polymeren

Die Vorgänge in einem Polymer, hier betrachtet am Beispiel der Polyester, während eines Brandes sind sehr komplex. Das Verbrennungsdreieck (Abbildung 4), welches auch Grundlage der Feuerwehrausbildung ist, stellt die wesentlichen Komponenten zur Entstehung und Aufrechterhaltung eines Feuers vereinfacht dar: brennbares Material, Sauerstoff und Wärme. Nur in geeigneter Zusammensetzung aller drei Komponenten kann eine Flamme überhaupt entstehen und selbsterhaltend weiterbrennen.

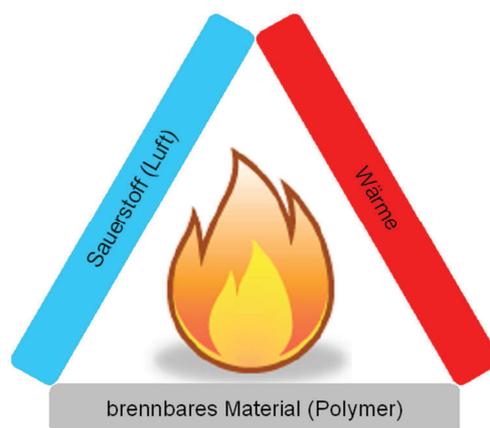


Abbildung 4: Verbrennungsdreieck: Darstellung der drei Hauptkomponenten eines Feuers.

Das Verständnis über die Vorgänge innerhalb einer Flamme ist essentiell, um im Sinne des Flammenschutzes an wichtigen Punkten ansetzen zu können. In Abbildung 5 soll gezeigt werden, dass die Vorgänge in einem Polymer während des Brandes denen einer brennbaren Flüssigkeit sehr ähnlich sind. Als Vergleich dienen Octan, ein kurzkettiges Alkan, und

Polyethylen, ein Polymer, das auch als sehr langes Homologes von Octan beschrieben werden kann. In beiden Fällen liegt das brennbare Material in kondensierter Phase vor.

Durch äußere Wärme wird die Flüssigkeit verdampft und tritt durch die Phasengrenzfläche in die Gasphase. Ein Polymer hingegen kann nicht verdampft werden. Die Wärme führt zur Pyrolyse und somit zum Polymerabbau. Die Pyrolysate ihrerseits können nun in die Gasphase eintreten und mischen sich dort mit dem Sauerstoff der Luft. In der Gasphase finden radikalische Oxidationsprozesse statt, die stark exothermen Charakter haben. Die hierbei erzeugte Wärme wird zum Teil in die kondensierte Phase zurückgeführt; man spricht von thermischer Rückkopplung.

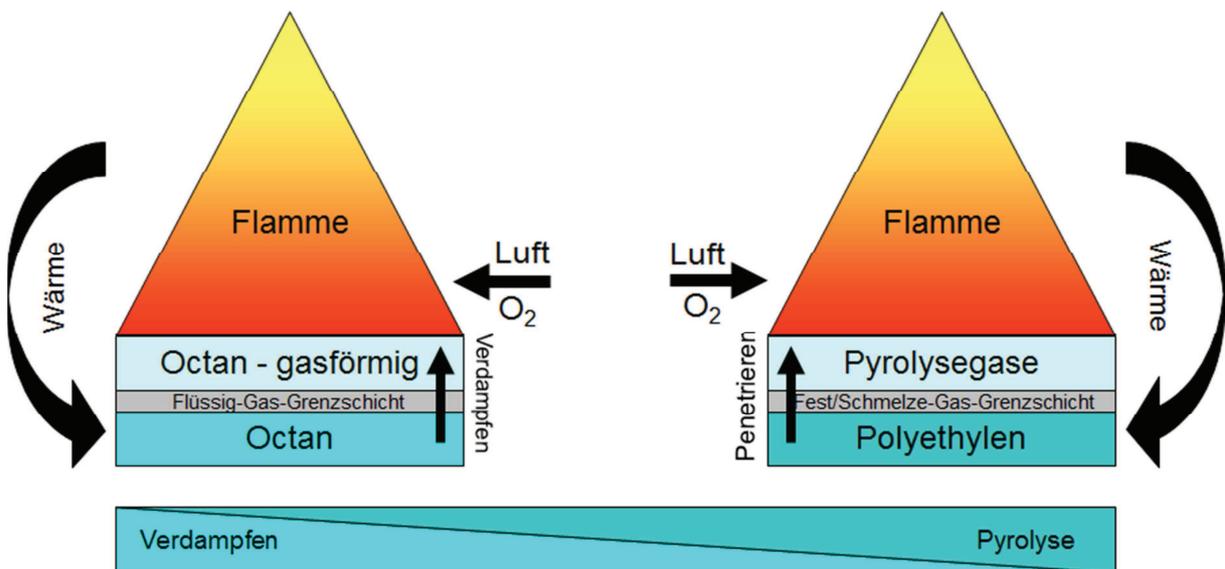


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Stoff- und Energiekreislaufs in Octan und Polyethylen.

Unterschiede zwischen brennbarer Flüssigkeit und Polymer bestehen neben der Pyrolyse auch in der Art der Grenzschicht. Während sich zwischen brennbarer Flüssigkeit und Gasphase eine klassische Phasengrenze flüssig/gasförmig einstellt, ist die Grenzschicht zwischen Polymer und Gasphase etwas komplexer und verändert sich im Laufe des Brandvorganges. In Kapitel 2.4.3 wird näher auf die Grenzschicht eingegangen.

Nachfolgend sollen die Vorgänge in der Gasphase und der kondensierten Phase detailliert erläutert werden. Die Gasphasenprozesse sind für alle Stoffe der allgemeinen Summenformel $C_xH_yO_z$ sehr ähnlich und können daher unabhängig von einer bestimmten Stoffgruppe besprochen werden. Die Reaktionen in der Festphase hingegen sind sehr stoffspezifisch, so dass hier nur die für diese Arbeit relevanten Vorgänge in den Polyestern Polyethylenterephthalat (PET) und Polybutylenterephthalat (PBT) besprochen werden können.

2.3.1 Chemie in der Gasphase

In der Gasphase findet der oxidative Abbau der Gase unter Energiegewinn statt. Es handelt sich um radikalische Prozesse, die sich lawinenartig fortpflanzen.

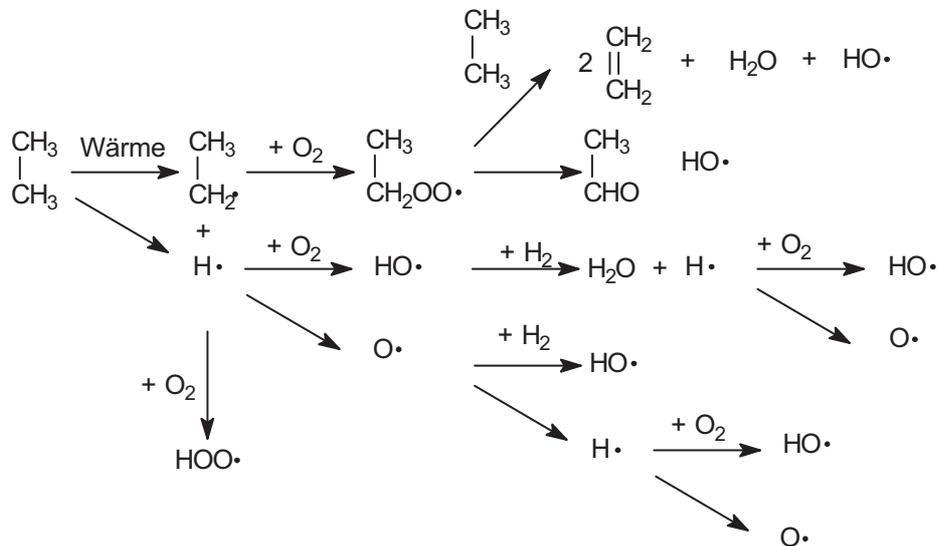


Abbildung 6: Lawinenartige Entstehung freier Radikale während der Verbrennung von Ethan (nach Price et al.) [10].

Ausgehend von der homolytischen Spaltung einer C-H Bindung, setzt sich der Radikalmechanismus durch Radikalübertragung und Verzweigung fort. Die wichtigsten Radikalträger hierbei sind $\text{H}\cdot$ und $\text{HO}\cdot$. Die Hauptprodukte der radikalischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen sind H_2O und CO_2 , wobei große Mengen an Energie frei werden ($\Delta\text{H}_\text{V}^\circ(\text{Ethan}) = 1560,69 \pm 0,25 \text{ kJ/mol}$ [43]).

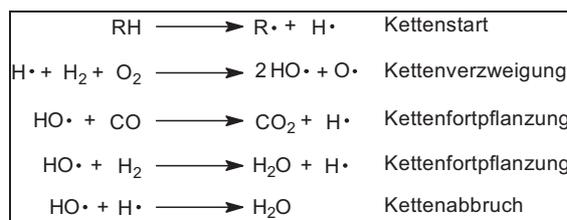


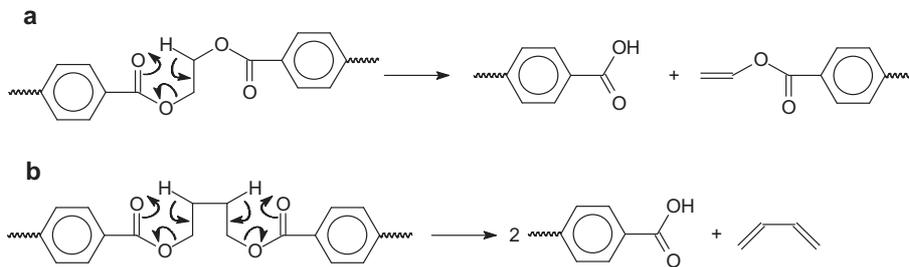
Abbildung 7: Radikalkettenmechanismus in der Flamme nach Braun [44] und Hastie [45].

2.3.2 Abbauvorgänge in der kondensierten Phase

Der thermische Abbau von Polymeren steht oft im Zusammenhang mit deren Synthese: so findet man für Kettenwachstumspolymere (z.B. Polystyren) oft einen dem Aufbau gleichartigen Abbau nach dem Reißverschlussprinzip („unzipping“) [10], wobei Monomere als Pyrolyseprodukte erhalten werden. Stufenwachstumspolymere wie Polyester hingegen tendieren eher zu Kettenbruch [46]. In der Literatur werden für Polyester unterschiedliche Abbaumechanismen diskutiert. Man geht davon aus, dass es sich sowohl um homolytische als auch heterolytische Prozesse handelt [7]. So führen beispielsweise intramolekulare Umlagerungen zu ersten Kettenbrüchen [47] (Reaktionsgleichung 7). Über einen

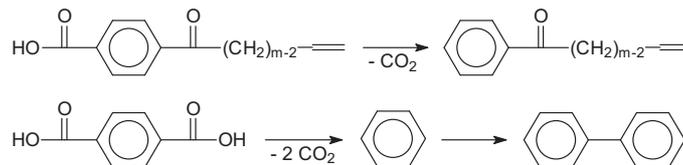
Theoretischer Teil

sechsgliedrigen Übergangszustand wird das Proton in β -Position abstrahiert und eine neue Doppelbindung entsteht. Es handelt sich somit um eine β -CH-Eliminierung.



Reaktionsgleichung 7: Kettenspaltung durch intramolekulare Umlagerung für a) PET [47] und b) PBT [7].

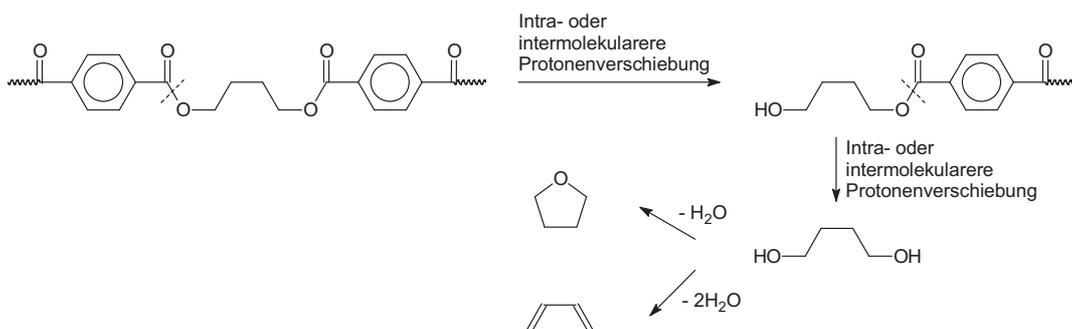
Ein Hauptprodukt aller Polyesterabbauwege ist Kohlendioxid, welches durch CO_2 -Eliminierung an Carbonsäuren entsteht. Durch Reaktionen von Vinylgruppen oder radikalischen Phenylgruppen kann es weiter zu Vernetzungen kommen, die insbesondere für den Rückstand von PET verantwortlich sind.



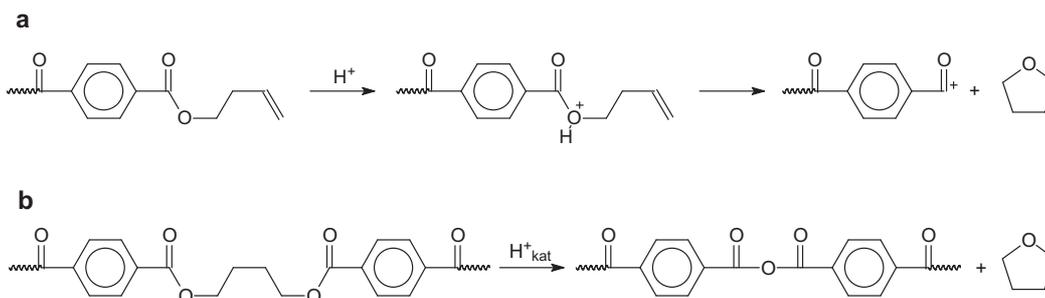
Reaktionsgleichung 8: CO_2 -Eliminierung zu stabileren Benzenderivaten.

Der Abbau von PBT führt neben Vinylstrukturen und Aromaten zu signifikanten Mengen an THF, für dessen Entstehung es verschiedene Theorien gibt. Zum einem geht man zunächst von der Bildung von Diolstrukturen aus, die unter Wasserabspaltung zu Butadien oder THF weiterreagieren können [48] (Reaktionsgleichung 9). Ein anderer Ansatz versucht die THF-Entstehung mit der sauer katalysierten Ringschlussreaktion eines endständigen Vinyls zu erklären [49]. In einem weiteren Mechanismus wird eine intramolekulare Ringschlussreaktion mit Anhydridbildung vorgeschlagen [50] (Reaktionsgleichung 10).

Die Entstehung von THF und Butadien zu unterdrücken ist essentiell, da die diese beiden Stoffe einen wesentlichen Teil der Brandlast tragen.



Reaktionsgleichung 9: THF-Entstehung während des thermischen PBT-Abbaus durch Ringschlussreaktion von Diolen [48].



Reaktionsgleichung 10: THF-Entstehung beim PBT-Abbau: a) Ringschlussreaktion endständiger Vinylgruppen [49], b) intramolekulare Ringschlussreaktion und Anhydridbildung [50].

Weitere diskutierte Abbaumechanismen für Vergleichszwecke werden im Ergebnisabschnitt dieser Arbeit beleuchtet.

2.4 Wirkung von Flammenschutzmitteln

Vergleicht man die Methoden des chemischen Flammenschutzes mit den Methoden, die Feuerwehren zur Brandbekämpfung einsetzen, dann basieren beide auf dem Durchbrechen des Verbrennungsdreiecks (Abbildung 4). So ist die Primärwirkung von Löschwasser das Kühlen des Brennstoffes unter den Flammpunkt. Durch Schaum soll verhindert werden, dass Gas- und Wärmeaustausch zwischen Flamme und Brennstoff erfolgen kann. Kohlendioxid oder andere Inertgase dienen vorwiegend der Verdünnung des Gas/Sauerstoffgemisches. Exakt diese Löschkonzepte lassen sich auch in ein Material integrieren. Abbildung 8 gibt einen kurzen, allgemeinen Überblick über angewandte Flammenschutzkonzepte in Polymeren, wie sie industriell und auf Forschungsniveau eingesetzt werden. Es wird ersichtlich, dass einige Flammenschutzzusätze an mehreren Punkten gleichzeitig eingreifen, wie zum Beispiel hydrierte Anorganika, die durch endothermen Zerfall Wasser freisetzen und dem System Wärme entziehen, die nicht mehr für die Pyrolyse zur Verfügung steht. Das Wasser in der Gasphase wirkt zusätzlich verdünnend auf das Brandgasgemisch, wodurch die Verbrennungseffektivität herabgesetzt und weniger Wärme erzeugt wird.

Die einzelnen Brandschutzkonzepte sollen nachfolgend kurz erläutert werden.

2.4.1 Gasphase

Wie erwähnt finden in der Gasphase die Mischung des Brennstoffes mit Sauerstoff und die radikalische Oxidation statt. Um die hierbei freigesetzte Wärmemenge zu verringern, existieren im Prinzip zwei Ansätze, die nachfolgend dargestellt werden.

Verdünnung der brennbaren Gase

Durch Zugabe von nichtbrennbaren Stoffen in das Brennstoffgemisch kann man dieses verdünnen. Hierbei wird die mögliche freiwerdende Wärmemenge pro Volumeneinheit verringert. Zu den genutzten inerten Gasen zählt man unter anderem Wasser, Kohlendioxid oder Ammoniak.

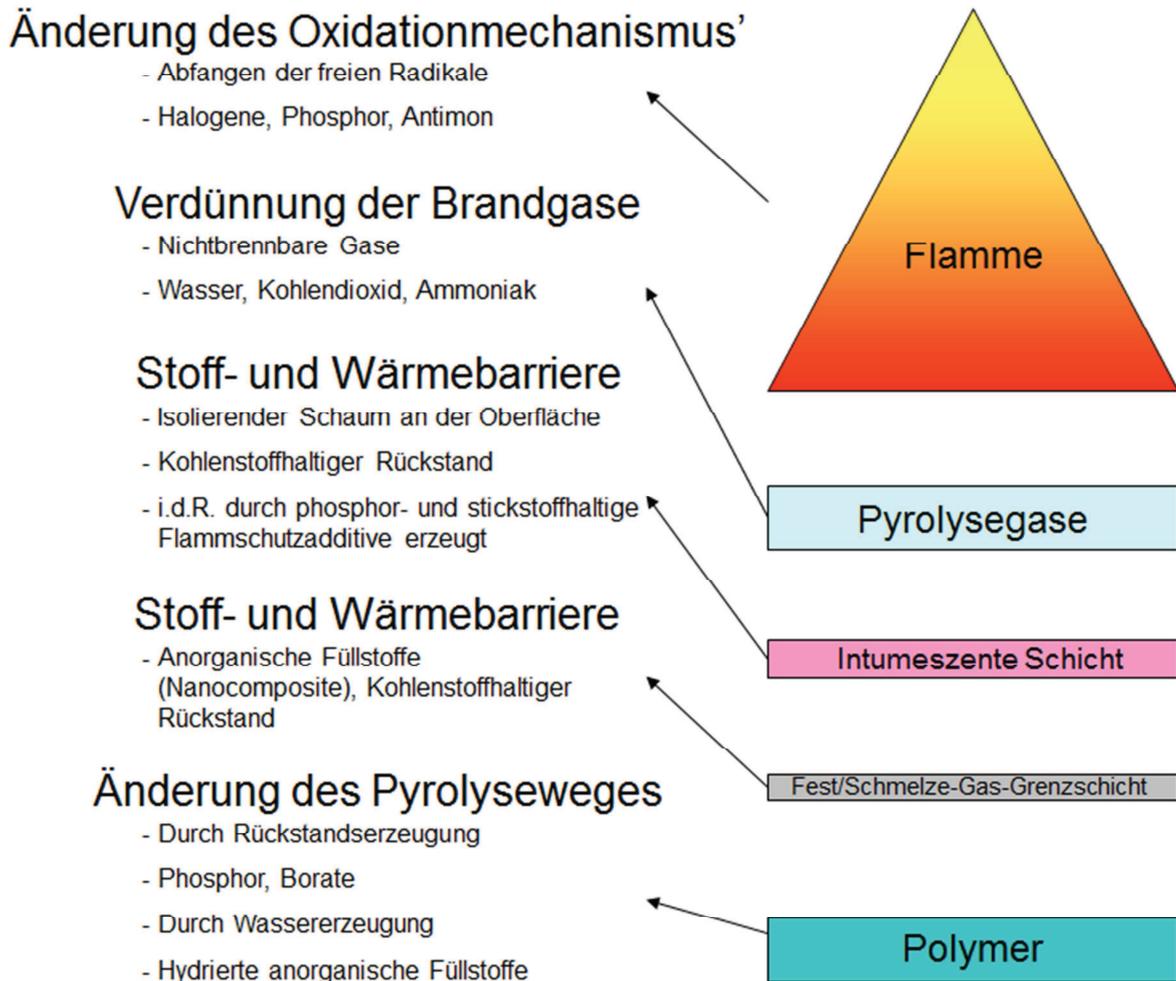
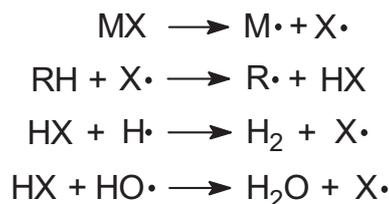


Abbildung 8: Schematische Darstellung verschiedener Flammschutzkonzepte (zusammengestellt nach [7, 9, 51, 52, 53, 54, 55]).

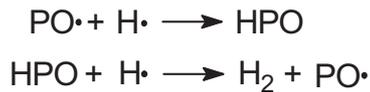
Abfangen der freien Radikale

Eine reaktive Hinderung der Gasphasenprozesse wird vor allem durch den Einsatz von Halogenen erreicht. Diese wirken als Radikalfänger und unterbrechen somit den lawinenartigen Oxidationsprozess (Reaktionsgleichung 11), wobei die aktive Spezies, das Halogenradikal, stets regeneriert wird. Verstärkt wird die Wirkung der Halogene durch die Zugabe von Antimonoxid, wodurch der Einsatz der halogenhaltigen Flammschutzmittel deutlich gesenkt werden konnte [6, 53].



Reaktionsgleichung 11: Wirkungsweise halogenhaltiger Flammschutzmittel ($\text{M}\cdot$ = organischer Rest des Flammschutzmittels) [54].

Das Phosphorylradikal ($\cdot\text{P}=\text{O}$) wirkt ebenfalls als Radikalfänger in der Gasphase, wobei die Effektivität nicht so hoch ist, im Vergleich zu Halogenen [53].



Reaktionsgleichung 12: Phosphorylradikal als Radikalfänger.

2.4.2 Kondensierte Phase

Flammschutzmittel, die in der kondensierten Phase wirksam werden, lassen sich ebenfalls nach zwei grundlegenden Mechanismen klassifizieren:

Änderung des pyrolytischen Abbaus

Das Ziel dieses Konzeptes ist es, die Erzeugung flüchtiger brennbarer Gase zu verringern, indem über Vernetzungsprozesse schwerflüchtige Rückstände erhalten werden. Neben der Verringerung der brennbaren Gase wird hierbei zusätzlich eine isolierende Grenzschicht aufgebaut, die den Wärme- und Stoffdurchtritt zusätzlich erschwert (siehe dazu Kapitel 2.4.3). Für Polyester sind in diesem Zusammenhang besonders phosphorhaltige Flammschutzmittel relevant, da diese es ermöglichen, thermisch stabile, aromatische Polyphosphatstrukturen zu bilden [8, 9].

Wärmeentzug durch endotherme Prozesse

Hydratsalze entwickeln während ihrer Zersetzung Wasser. Dieser Prozess ist endotherm, wobei zusätzlich zur Zersetzung noch Wärme verbraucht wird, um das Wasser aus der kondensierten in die Gasphase zu überführen. Die Wärme, die durch diesen Prozess verbraucht wird, kann in der Flamme nicht mehr zurückgewonnen werden, da das entstehende Wasser nicht unter Energiegewinn am Verbrennungsprozess teilnimmt [54].

Vergleichbare Konzepte lassen sich auch für Kohlendioxid und Ammoniak ableiten, wobei der Energieentzug durch die geringeren Phasenübergangsenthalpien geringer ausfällt [53].

2.4.3 Grenzschicht/intumeszente Schicht

Über die Grenzschicht zwischen kondensierter und Gasphase kommt es zum Stoff- und Wärmeaustausch: Pyrolysegase treten in die Gasphase über und ein Teil der Wärme der Flamme dringt durch die Grenzschicht in tiefere Materialsichten ein. Die Unterbindung dieser Austauschprozesse ist daher ein Kernziel im Flammschutz. Wie bereits erwähnt entsteht bei der Pyrolyse einiger Polymere ein aromatischer Rückstand, der sich mit fortschreitender Branddauer weiter an der Oberfläche anreichert. Rein aliphatische Polymere sind in der Regel nicht, teilaromatische nur bedingt, in der Lage, aromatische, vernetzte Strukturen zu bilden. Zusätze, die den Abbau verändern, sind eine Möglichkeit, eine Aschebildung hervorzurufen. Der Zusatz nichtbrennbarer, anorganischer Materialien ist eine andere Möglichkeit [56].

Eine Erweiterung dieses Flammschutzkonzeptes stellen intumeszente Schichten dar. Hierbei wird die Ascheschicht durch Gase stark aufgebläht, was eine zusätzliche Isolationswirkung hervorruft [57].

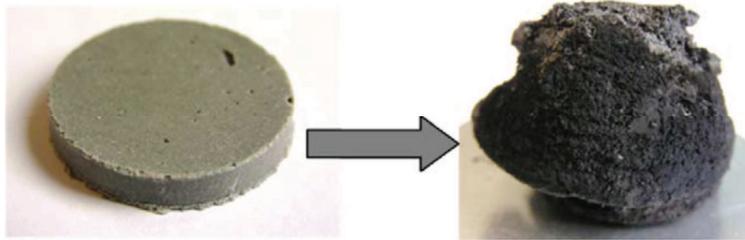


Abbildung 9: Aufblähen eines intumeszenten Materials durch Wärmeeinwirkung [57]. (gedruckt mit freundlicher Genehmigung von Elsevier Ltd.)

Zur Erzeugung intumeszenter Schichten benötigt man drei Komponenten: Rückstandsbildner, Säuregenerator, Treibmittel. Im Verlauf werden mehrfach hydroxylierte Aliphaten sauer dehydriert, wobei es zu Mehrfachbindungen und folglich Vernetzungen kommt (Rückstand). Als Säuren dienen in der Regel anorganische Säuren bzw. deren Ester oder Salze. Um den Rückstand aufzublähen, setzt man nichtbrennbare Gase ein, die während des thermischen Zerfalls generiert werden können: Stickstoffverbindungen (Ammoniumsalze, Amine...) sind die häufigsten Vertreter dieser Treibmittel [58].

2.5 Flammenschutz von Polyestermaterialien – Stand der Wissenschaft und kommerzielle Anwendungen

2.5.1 Halogenhaltige Flammenschutzmittel

Halogenhaltige Flammenschutzmittel sind die effizientesten Zusatzstoffe hinsichtlich der Brandbekämpfung. Innerhalb dieser Stoffgruppe zeichnen sich bromierte Strukturen besonders aus. Im Umgang mit halogenhaltigen Stoffen ergaben sich in der Vergangenheit jedoch eine Vielzahl an Problemen: Das bekannteste ist die Toxizität der Rauchgase, wobei die darin enthaltenen Halogenwasserstoffe zu schweren bis tödlichen Lungenschäden führen können. Ein weiteres Problem ergab sich aus der Wechselwirkung der flammgeschützten Stoffe mit anderen Materialoberflächen. So konnte insbesondere bei Kontakt mit Metalloberflächen verstärkt Korrosion beobachtet werden [59], welche durch das Ausblühen niedermolekularer Flammenschutzadditive hervorgerufen wurde.

Innerhalb der Europäischen Union hat man hinsichtlich der Verwendung halogenhaltiger Flammenschutzmittel und deren gesundheitlicher Bedenken reagiert, indem man mit der Richtlinie 2002/95/EG [60] (RoHS, „Restriction of hazardous substances“, „Beschränkung gefährlicher Stoffe“) die Verwendung von polybromierten Biphenylen und polybromierten Biphenylethern verbietet. Gemeinhin werden diese Richtlinie und eine weitere, 2002/96/EG [61] (WEEE, „Waste of Electrical and Electronic Equipment“, „Elektro- und Elektronikgeräte-Abfall“; enthält zusätzlich die Angabe zur getrennten Entsorgung von Materialien mit bromierten Flammenschutzmitteln), als generelle Restriktion halogenhaltiger Flammenschutzmittel dargestellt. Die Richtlinien und der abgeleitete deutsche Gesetzestext [62] beziehen sich jedoch ausschließlich auf die genannten Stoffgruppen. Dies erklärt, dass weiterhin bromierte Stoffe als Flammschutzadditive erforscht und zugesetzt werden. In der

wissenschaftlichen Gemeinschaft zum Flammenschutz geht man allerdings davon aus, dass Erweiterungen der bestehenden Richtlinien zu weitreichenderen Verboten halogenhaltiger Flammenschutzmittel führen werden.

Der Markt an halogenierten Flammenschutzmitteln für thermoplastische Polyester ist sehr breit gefächert. Unter den bromierten Stoffen finden sich niedermolekulare wie Saytex BT 93® (Albemarle Corporation, USA) sowie oligomere Vertreter wie FR-1025® (ICL, Tel Aviv, Israel). Sie werden zu etwa 10 % als Additiv im Material verarbeitet, wobei zusätzlich noch etwa 3-5 % Antimontrioxid oder Antimonatsalze als Synergist eingesetzt werden [63]. Dechlorane Plus® (Occidental Petroleum Corporation, USA) ist einer der wenigen chlorierten Vertreter.

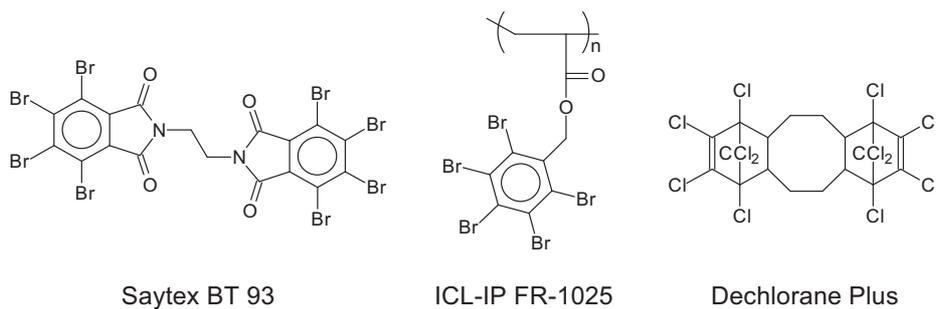


Abbildung 10: Kommerzielle, halogenhaltige Flammenschutzmittel.

2.5.2 Anorganische Mineralien

Aluminiumhydroxid und Magnesiumhydroxid sind die beiden klassischen Vertreter dieser Flammenschutzadditive. Aufgrund der hohen Verarbeitungstemperaturen wird nur Magnesiumhydroxid in Polyestern eingesetzt. Das Additiv muss allerdings mit etwa 45-50 % zugegeben werden, um die vorgesehenen Test zu bestehen [59], was nur sinnvoll ist, wenn geringe mechanische Ansprüche an das Material gestellt werden und der Preis das Hauptargument ist.

Alternativ zum Magnesiumhydroxid wird die Nutzung von Böhmit untersucht. Böhmit stellt das Produkt nach der ersten Zersetzungstufe von Aluminiumhydroxid dar. Es ist thermisch stabiler und lässt eine Verarbeitung in Polyestern zu [64].

Weitere Flammenschutzadditive, die im Moment nur geringfügig industriell eingesetzt werden, sind Nanomaterialien. Schichtsilikate wie Montmorillonit [65] sollen sich an der Oberfläche anreichern und somit eine stabile Barriere ausbilden. Die zweidimensionale Form der exfolierten Silikatschichten soll es hierbei ermöglichen, bei wenig Additiveinsatz eine maximale Oberflächenbedeckung zu erzielen (Abbildung 11).

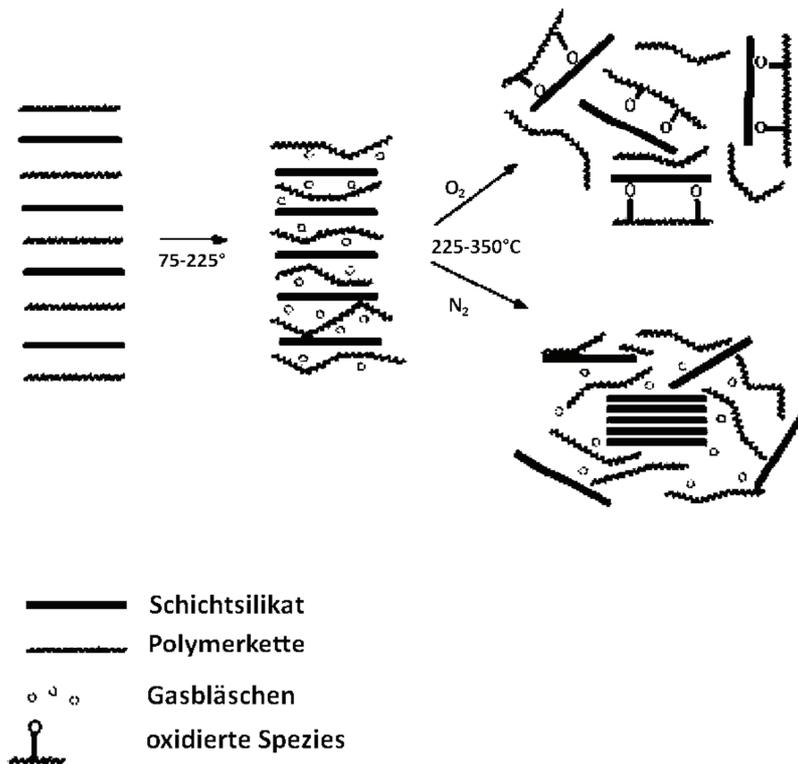
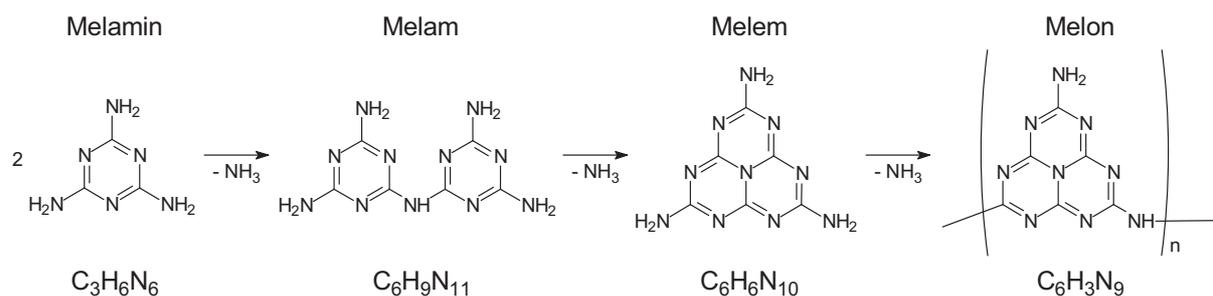


Abbildung 11: Wirkung von Schichtsilikaten während der thermischen Zersetzung [65].
(gedruckt mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons)

2.5.3 Melamine

Während der thermischen Zersetzung von Melaminen wird Ammoniak frei, welcher verdünnend auf die brennbaren Gase wirkt [66, 67]. Gleichzeitig entsteht aus dem niedermolekularen Melamin ein aromatisches Netzwerk, das als Rückstand verbleibt (Reaktionsgleichung 13).



Reaktionsgleichung 13: Thermische Zersetzung von Melamin unter Freisetzung von Ammoniak.

Melamine werden in der Regel nicht als einzelne Flammenschutzkomponente eingesetzt, vielmehr sind sie Teil von Synergiesystemen. In Mischungen, vor allem mit Phosphaten (z.B. Melaminphosphat, Fyrol MP von Akzo Nobel Chemicals, Niederlande), dient die Zersetzung von Melaminen als Treibmittel, um intumeszente Schichten aufzubauen [68].

Vergleichbar mit Melaminen setzen auch Ammoniumsalze Ammoniak im Verlauf der thermischen Zersetzung frei. Ammoniumpolyphosphate (APP) sind lange bekannte und

kommerzielle erhältliche Flammschutzmittel. Zusammen mit einem Polyol (z.B. Pentaerythrol) und oftmals unter Zusatz von Melamin sind diese Salze bereits als klassische Vertreter zu bezeichnen [69].

2.5.4 Phosphorhaltige Flammschutzmittel

Phosphorhaltige Flammschutzmittel sind nicht erst seit RoHS und WEEE von wissenschaftlichem Interesse. Phosphorverbindungen werden seit langem eingesetzt, um die Dehydrierung von Alkoholen in Polymeren (Polysacchariden) zu katalysieren, was zur Entstehung von stabilen Barrieren an der Materialoberfläche führt. Halogenhaltige phosphororganische Strukturen konnten auf diese Weise mit ausgezeichneter Gas- und Festphasenaktivität in sehr geringen Mengen eingesetzt werden [59].

Mit der Abkehr vom Einsatz halogenhaltiger Flammschutzmittel aufgrund toxikologischer Bedenken traten phosphorhaltige Flammschutzmittel deutlicher in den Mittelpunkt der Forschung. Die Produktpalette an solchen Additiven ist sehr breit und reicht von elementarem Phosphor über Metallsalze und niedermolekulare Phosphororganyle bis hin zu Polymeren. Für die Verwendung in technischen Polyestern wie PBT haben sich im Laufe der Entwicklung einige Zusammensetzungen ausgezeichnet, die inzwischen kommerziell erhältlich sind. Eine Auswahl dieser Additive ist in Tabelle 2 aufgelistet. Den größten Absatz haben hierbei die Salze und niedermolekulare Phosphororganyle, da deren Herstellung kostengünstig ist und das Einbringen in das Matrixpolymer ohne Änderung im Verarbeitungsverfahren ablaufen kann.

Tabelle 2: Kommerzielle, phosphorhaltige Flammschutzmittel für Polyester.

Aluminiumdiethylphosphinat	Exolit OP (Clariant)
Hypophosphitsalze von Aluminium oder Calcium mit Synergist	Phoslit B (Italmatch)
Melaminpolyphosphat	Melapur 200 (BASF), Aflammit PMN 200 (Thor)
Melamin-Poly(aluminiumphosphat)	Safire 200 (Catena Additives)
Melamin-Poly(zinkphosphat)	Safire 400 (Catena Additives)
Polyphosphonat-Homopolymer	FRX 100 (FRX Polymers)
Polyethylenitaconat mit Phosphinatseitengruppe	Ukanol FR 80 (Schill + Seilacher)
Resorcinolbis(diphenylphosphat)	Aflammit PLF 280 (Thor), ADK STAB PFR (Adeka Palmarol)

Polymere, phosphorhaltige Flammschutzadditive

Ein Nachteil dieser verhältnismäßig kleinen Moleküle ist das Ausblühen, wie es bereits für halogenhaltige Flammschutzadditive beschrieben wurde. Infolgedessen geht die Entwicklung phosphorhaltiger Flammschutzmittel in Richtung polymerer Materialien. Das Ausblühen und somit der Verlust an Flammschutz über Jahre hinweg kann somit verhindert werden, obgleich auch Flammschutzpolymere in der Regel nicht mischbar als separate Phasen im

Material vorliegen. Ein anderer Ansatz, das Ausblühen zu verhindern, ist der Einsatz reaktiver Flammschutzmittel [70]. Hierbei handelt es sich meist um niedermolekulare Zusatzstoffe, die mit dem Polymer reagieren und somit kovalent im Material gebunden werden. Dies wird vorwiegend für Formulierungen mit Harzen eingesetzt. Für Polyester nutzt man die reaktive Anbindung in der Regel nicht. Da durch Zusatz von phosphorhaltigen Polyestern allerdings auch immer Umesterungen während der Verarbeitung stattfinden, kommt es auch hier zu reaktiven Kopplungen [71].

Eine spezielle phosphorhaltige Struktur ist der Phenanthrenabkömmling DOPO (9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid), welcher in den vergangenen Jahrzehnten erfolgreich in verschiedenen Anwendungen eingesetzt werden konnte. Patentiert wurde diese Struktur bereits in den frühen 1970ern durch Saito et al. [72] Seither wird DOPO als Comonomer in Polyestern oder Polyethersulfonen oder als reaktives Additiv in Harzen eingesetzt [38, 41, 73, 74].

Für den Flammschutz ist DOPO besonders interessant, da es sowohl in der Festphase als auch in der Gasphase aktiv ist. Darüber hinaus bildet es eine schützende intumeszente Schicht aus [75]. Über den Abbau von DOPO in Polymerstrukturen existieren bereits diverse Quellen verschiedener Arbeitsgruppen [12, 13, 38, 73, 76, 77, 78, 79].

Das Problem im Umgang mit DOPO ist die aromatische Phosphorylestergruppe. Über diese lässt sich der Ring reversibel öffnen [12]. Exakte kinetische Untersuchungen sind der Literatur nicht zu entnehmen. Allerdings lässt sich festhalten, dass die Möglichkeiten für einen sauren oder basischen Angriff sterisch eingeschränkt sind und das entstehende Phenol/Phenolat durch die Aryl-Aryl-Bindung nahe der Reaktionsstelle verbleibt. Daher ist zu erwarten, dass sich das Gleichgewicht deutlich auf Seiten des geschlossenen Rings befinden sollte.

Die Möglichkeiten phosphorhaltige Strukturen als polymere Flammschutzadditive herzustellen sind sehr zahlreich. Es lassen sich grundsätzlich drei Gruppen unterscheiden, in denen der Phosphor Teil der Hauptkette, als Seitenkette oder eine Kombination aus beidem darstellt. Darüber hinaus lässt sich Phosphor in verschiedenen Sauerstoffstufen einsetzen: Phosphine besitzen keine P-O-Bindung, wohingegen Phosphate als Salze der Phosphorsäure vier Sauerstoffatome beinhalten. Hinzu kommen verschiedene Zwischenstufen die sich alle in ihrem thermischen Abbauverhalten unterscheiden [14]. So ergibt sich eine große Bandbreite polymerer Strukturen, die als Flammschutzmittel einsetzbar sind und in ihrer Wirkung und Effektivität stark variieren. Es kann daher an dieser Stelle nur ein Überblick über grundlegende bekannte Zusammenhänge zwischen Struktur und Abbauverhalten gegeben werden.

Die Thematik des Phosphoreinbaus in der Haupt- oder Seitenkette betreffend, fanden Yang et al. heraus, dass Polymerisationen mit Phosphor in der Hauptkette zu längeren, sprich mechanisch besseren, Polymeren führen [80]. Polymere mit Phosphor in der Seitenkette

hingegen sind thermisch stabiler. Letzterer Punkt ist nicht unbedingt immer wünschenswert, da die Überlappung mit dem Abbau des Matrixpolymers wichtig ist für effektiven Flammenschutz. So ist es nutzlos, wenn das Flammenschutzadditiv erst abbaut (also aktiv wird), wenn die zu schützende Matrix bereits verbrannt ist.

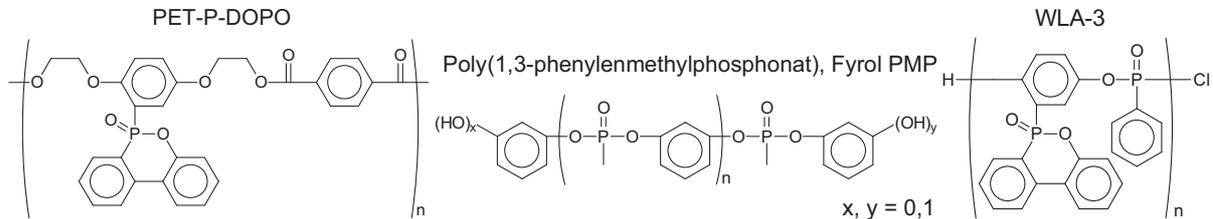


Abbildung 12: Verschiedene Flammschutzpolymere mit Phosphor in Haupt- und Seitenkette [37, 77, 81].

In einer weiteren Studie von Braun et al. [14] konnte kürzlich gezeigt werden, dass sich in der Reihe Phosphinioxid \rightarrow Phosphinat \rightarrow Phosphonat \rightarrow Phosphat die Flammschutzmechanismen kontinuierlich ändern, insofern, dass das Phosphinoxid die stärkste Gasphasen- dafür nur eine marginale Festphasenwirkung besitzt. In der Reihe zum Phosphat drehen sich die Verhältnisse um. In einer anderen Studie, in der ein Phosphinat mit einem Phosphinoxid verglichen wurde, konnte beobachtet werden, dass hierbei das Phosphinoxid die geringere Gasphasen- in Relation zur Festphasenaktivität aufwies [12]. Eine Erklärung für diese abweichenden Beobachtungen ist der Literatur nicht zu entnehmen. Mögliche Erklärungsansätze ergeben sich aus der Position des Phosphors im Polymer, der im ersten Fall Teil der Hauptkette, im zweiten als Teil der Seitenkette vorhanden war. Des Weiteren waren die angebondenen aromatischen Strukturen nur in der zweiten Studie verbrückt, so dass der Phosphor Teil eines Ringsystems war.

Weitere Studien zur systematischen Ableitungen von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen phosphorhaltiger Polymere während des Abbaus sind der Literatur nicht zu entnehmen.

2.6 Überblick über häufig genutzte Analysemethoden zur Untersuchung des Abbaus von Polymeren und dessen Quantifizierung

Um Brand- und Brandschutzeigenschaften vollständig erfassen zu können, ist es notwendig, neu entwickelte Materialien in ihrem Gebrauch und in der vorgesehenen Umgebung zu testen. Beispiele für solche Großtests sind der amerikanische „room-corner-test“ (Factory Mutual 4880) und der europäische „Single Burning Item Test“ (EN 13823). Etwas kleinere Tests mit verbrauchsfertigen Produkten existieren auch für Kabelisolierungen (IEC 60331-21/-22/-23, elektrische Kabel unter Strom), Möbelpolsterungen (California Technical Bulletin 133), Teppichgewebe („Pill Test“, ASTM D 2859-96) oder Wandverkleidungen („Steiner Tunnel Test“, ASTM E 84). Für solche Untersuchungen werden in der Regel mehrere Kilogramm Material zur Verarbeitung benötigt. Für erste Tests mit neuen Materialien ist das zu viel. Daher wurden Tests entwickelt, die in der Produktion der Teststücke nur einige

hundert Gramm bis wenige Kilogramm benötigen. „UL94 („Vertical Flame Test“, ASTM D3801), LOI („Limited Oxygen Index“, ASTM D2863-97) und das „Cone Calorimeter“ (ASTM E 1354) sind die gebräuchlichsten Tests in dieser Größenordnung. Insbesondere für das „Cone Calorimeter“ konnten gute Korrelationen mit großen Brandtests gefunden werden [82]. Für sehr frühe Tests neuer Materialien ist die Herstellung von mehreren hundert Gramm allerdings immer noch zu viel.

Zu den kleinen Tests, die wenige Gramm oder Milligramm benötigen zählen unter anderem die klassische Thermogravimetrie, mit oder ohne angeschlossene Strukturanalysatoren wie Massenspektrometrie oder Infrarotspektroskopie, Mikrokalorimetrie („Pyrolysis-Combustion-Flow-Calorimeter“, PCFC) und Pyrolyse mit angeschlossener Auftrennung in einem Gaschromatographen und Auswertung über Massenspektrometrie (Py-GC/MS). Diese Kleintests zählen allerdings nicht zu den Brandtests, da wesentliche physikalische Eigenschaften durch die geringe Probenmenge unbeachtet bleiben: Oberfläche, Wärmeleitung innerhalb des Materials, Luftströmung um das brennende Material usw. Die Bildung und Wirkung von Barrierschichten oder intumeszenten Schichten kann durch diese Tests nicht hinreichend quantifiziert werden. Kleinskalige Tests bieten so eine rasche Möglichkeit erste Ergebnisse hinsichtlich Rückstandsbildung sowie chemischer Vorgänge in kondensierter und gasförmiger Phase zu gewinnen. Bedingt lassen sich auch Aussagen zu Verbrennungswärmen treffen [siehe dazu Kapitel 2.6.2]. Aus den untersuchten Proben können dann die Materialien herausgenommen werden, deren Weiterentwicklung und Upscaling lohnenswert erscheint.

Tabelle 3: Auflistung verschiedener Flamm- und Abbautests.

Milligrammbereich	Grammbereich	Kilogrammbereich
Hilfsmittel um Abbaueigenschaften abzuschätzen	Quantifizierung von Flamm- und Abbaueigenschaften	Materialien in ihrer endgültigen Anwendung
<ul style="list-style-type: none"> - TGA mit und ohne strukturelle Aufklärung der Pyrolysegase (FTIR oder MS) - PCFC - Pyrolyse-GC-MS 	<ul style="list-style-type: none"> - LOI - UL 94 - Cone Calorimeter 	Diverse standardisierte Tests für spezifische Anwendungen, z.B. für Kabel, Elektronikgeräte, Möbel, Matratzen

Nachfolgend sollen die in dieser Arbeit eingesetzten Methoden zur Untersuchung des Abbau- und Brandverhaltens kurz näher erläutert werden.

2.6.1 Thermogravimetrische Analyse

Im Inneren eines brennenden Stoffes entwickelt sich ein Temperaturgradient, wobei die Temperatur von der Oberfläche zum Kern hin abnimmt. Da die Oberfläche durch den Materialverlust des Brennens immer weiter zurückgeht, verschiebt sich auch der Temperaturgradient tiefer in das Material [2, 83]. Die thermogravimetrische Analyse gibt

dieses Verhalten wieder, indem eine Probe über einen zeitlichen Temperaturgradienten erhitzt wird (Abbildung 13).

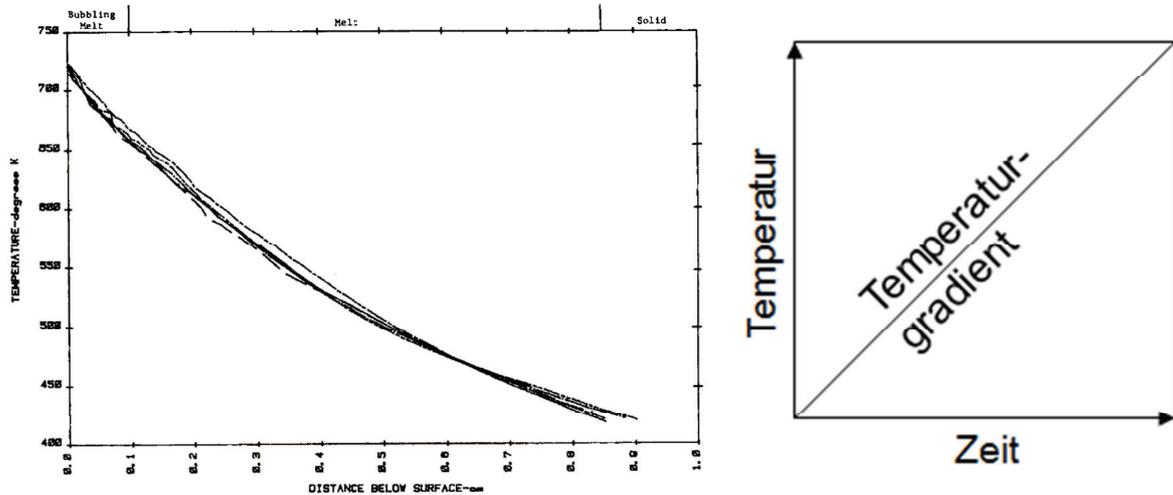


Abbildung 13: Temperaturverlauf innerhalb einer brennenden Probe (links) [83] und während der TGA-Messung (rechts). (gedruckt mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons)

Die Probe in der beheizbaren TGA-Messzelle ist an eine Waage gekoppelt. Dies ermöglicht Abbauvorgänge zu beobachten, die mit Masseverlust (Abbau organischer Materie) oder Massegewinn (Oxidation von Metallen) in Verbindung stehen. Das Spülgas, was eingesetzt wird, um die Pyrolysegase aus der Messzelle zu entfernen, ist in der Regel Stickstoff. Um thermische Oberflächenoxidation, zum Beispiel im Verlauf eines Schwelbrandes, zu simulieren, lässt sich das Spülgas auch durch Luft oder synthetische Luft ersetzen.

Zusätzliche Informationen zum Abbau der Probe erhält man durch Kopplung der TGA mit weiteren Methoden, so erhält man mit der thermogravimetrischen Differenzthermoanalyse (TGA-DTA) Daten zu Wärmeumsätzen während des Abbaus [84].

Strukturelle Daten können durch Anschluss von Massenspektrometern oder IR-Spektroskopen erlangt werden. Dabei wird ein Teil des Spülgasstromes hinter der TGA-Messzelle zu den entsprechenden Instrumenten umgeleitet. Die FTIR liefert hierbei Spektren des gesamten Stoffgemisches, womit sich auch einzelne Stoffe oder Stoffklassen schließen lässt. Bei entsprechender Kalibrierung und dem Vergleich mit Referenzsubstanzen lassen sich auch quantitative Aussagen aus den FTIR-Spektren entnehmen. Bei Nutzung eines Massenspektrometers zur Analyse der Pyrolysate sucht man sich in der Regel die Signale spezifischer Fragmente eines Stoffes heraus, um dessen Entstehung während des Abbaus quantitativ verfolgen zu können. Eine gezielte Strukturaufklärung der Pyrolysate mittels MS ist ohne vorherige Stofftrennung nur sehr schwer möglich. Eine solche zusätzliche Auftrennung bietet die Kopplung von TGA und GC-MS, wobei die Pyrolysate in einzelnen Fraktionen aufgefangen und anschließend über die GC aufgetrennt werden [85].

2.6.2 Mikrokalorimeter

Das Mikrokalorimeter oder "pyrolysis combustion flow calorimeter" (PCFC) ist eine sehr junge Methode in der analytischen Pyrolyse [86]. Es arbeitet ähnlich der TGA mit einer beheizbaren Zelle, die mit einem Inertgas gespült wird. Die standardmäßige Heizrate ist jedoch mit 60 K/min deutlich höher als in der TGA (10 K/min). Dies ist zurückzuführen auf Ergebnisse aus der Brandforschung, wonach der Temperaturverlauf in einem brennenden Material etwa einer Heizrate von 40-60 K/min entspricht [67]. So zeigte sich, dass mit einer langsamen Heizrate die Synergie von halogenierten Aromaten mit Antimonoxid deutlich unter den theoretischen Werten lag. Als Erklärung für diese Beobachtung fand man, dass bereits ein Teil der Halogenaromaten verdampft war, bevor sie mit Antimonoxid interagieren konnten [87].

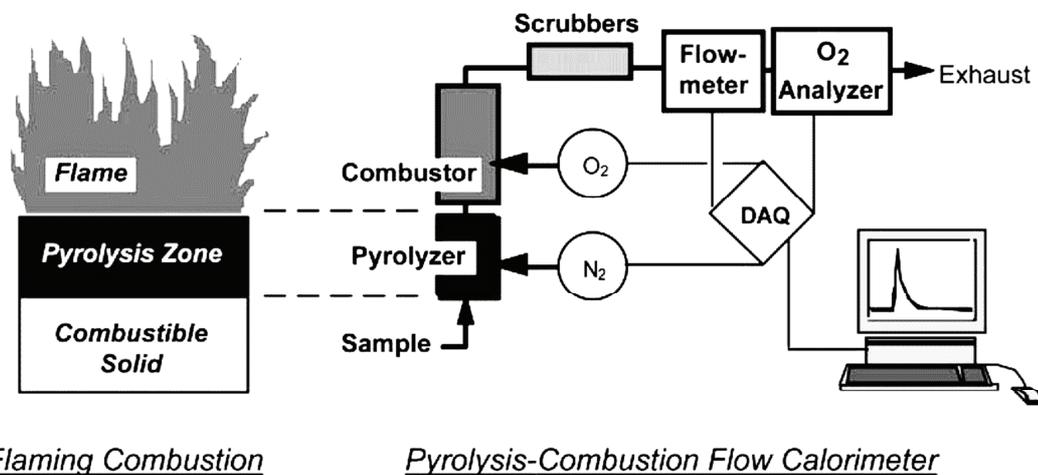


Abbildung 14: Schematischer Vergleich eines real brennenden Feststoffs mit den Abläufen innerhalb der PCFC [86]. (gedruckt mit freundlicher Genehmigung von Elsevier Ltd.)

Die Pyrolysegase werden aus der beheizten Zelle in eine mit 900 °C beheizte Brennkammer geleitet, in der Sauerstoff zugesetzt wird. Das Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch entspricht in diesem Moment dem atmosphärischen Wert von 80/20. Während der Verbrennung sinkt der Sauerstoffanteil in der Gasphase, Kohlendioxid und Wasser entstehen (Zwangsoxidation). Nach Hugget [88] existiert eine gleichbleibende Korrelation zwischen der verbrauchten Sauerstoffmenge und der generierten Wärme:

$$\Delta h_c / r_O = 13,1 \times 10^3 \text{ kJ/kg} (\pm 5 \%) \quad (\text{Gl. 3})$$

Δh_c ...Nettverbrennungswärme (kJ/kg)

r_O ...stöchiometrisches Verhältnis Sauerstoff/Brennstoff

Im Gegensatz zur TGA wird also nicht der Masseverlust gegen die Temperatur ermittelt, sondern eine Wärmemenge. Für die meisten Kohlenwasserstoffe sind TGA- und PCFC-Daten sehr ähnlich. Unterschiede ergeben sich durch abweichende Messparameter (z. B. Heizraten, Spülgasstrom, Tiegelmaterial). Liegen halogenhaltige Stoffe vor, so weichen die Kurven signifikant ab, da abgespaltene Halogene in der Regel einen großen Masseverlust bedeuten aber nicht an der Oxidation teilnehmen (Abbildung 15).

Der Sauerstoffeinlass kann bereits in der Pyrolysezelle erfolgen, so dass Abbaueigenschaften in Phasen eines Schwelbrandes oder während des Nachglühens simuliert werden können.

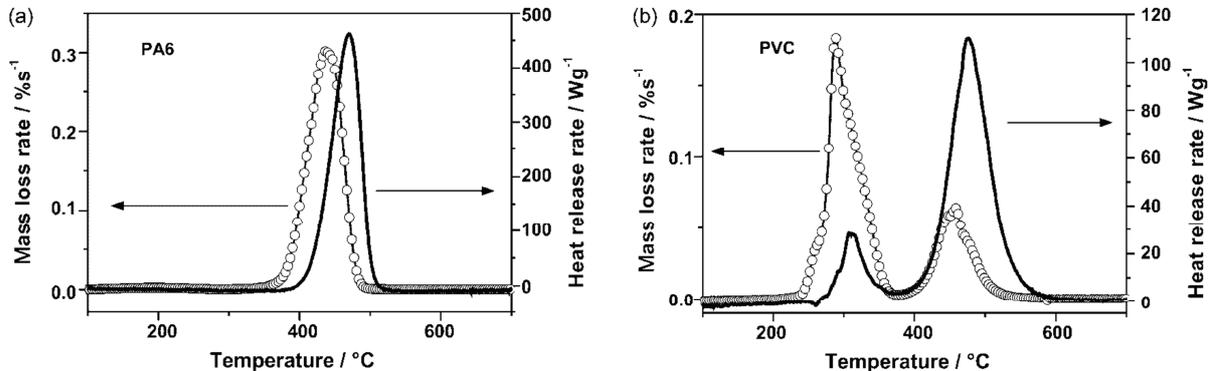


Abbildung 15: TGA (Punktlinie) und PCFC (Linie) im Vergleich: (a) Polyamid 6, (b) Polyvinylchlorid [89]. (gedruckt mit freundlicher Genehmigung von Elsevier Ltd.)

2.6.3 Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie-Kopplung

Die gekoppelte Messmethode aus gaschromatographischer Stofftrennung und massenspektrometrischer Analyse (GC/MS) ist eine bewährte Methode zur Untersuchung von Stoffgemischen. Der limitierende Faktor hierbei ist die notwendige Verdampfbarkeit des Gemisches. Polymere haben keinen Dampfdruck und lassen sich somit nicht in der GC/MS analysieren. Durch die Erweiterung dieser Methode mit einer vorgelagerten Pyrolysezelle ist es dennoch möglich Stoffe zu untersuchen, die keinen Dampfdruck haben, indem diese zunächst thermisch zu flüchtigen Produkten zersetzt werden. Auf diese Weise lassen sich Kunststoffe oder natürliche Polymere schnell untersuchen, weshalb diese Methode auch in der modernen Forensik Anwendung findet.

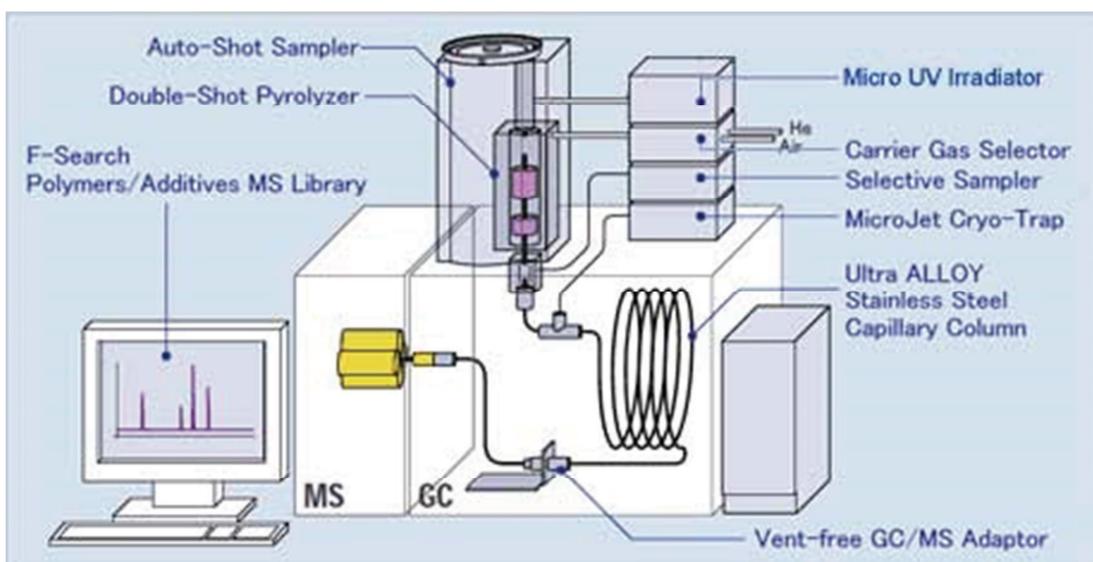


Abbildung 16: Schematischer Aufbau einer Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie-Kopplung [90]. (gedruckt mit freundlicher Genehmigung von World Instrument & Engineering Co., Ltd.)

Für Untersuchungen den Polymerabbau unter Einwirkung von Flammenschutzmitteln betreffend, bietet die Py-GC/MS die Möglichkeit Änderungen in der Entstehung von flüchtigen Abbauprodukten qualitativ zu verfolgen. Strukturen, die mittels TGA-FTIR nicht aufgeklärt werden, z. B. durch Überlagerungen, lassen sich mittels Py-GC/MS eindeutig klassifizieren. Die Auswertung der Analyse bekannter Stoffe erfolgt in der Regel über Datenbanken. Bei unbekanntem Pyrolysat wird das entsprechende Massenspektrogramm gesondert ausgewertet.

Im Vergleich zu TGA und PCFC kann die Py-GC/MS nicht entlang eines Temperaturgradienten betrieben werden, da die GC-Säule kontinuierliche Messungen nicht zulässt. Die Messung erfolgt somit isotherm an einer festgelegten Temperatur, welche mit Heizraten von bis zu 60 K/s rasch erreicht werden kann.

Die im Vergleich zum „natürlichen“ thermischen Gradienten innerhalb eines brennenden Polymers hohe Heizrate liefert folglich nicht identische Abbauprodukte, wie man sie zwischen Polymeroberfläche und Flamme finden würde. Mechanistisch ist davon auszugehen, dass kinetisch begünstigte Reaktionen den thermodynamisch günstigen vorgezogen werden. Zusätzlich muss von Reaktionen während des Aufenthalts in der Säule ausgegangen werden.

2.6.4 Cone Calorimeter

Die Idee zur Entwicklung des Cone Calorimeters war die Bereitstellung einer analytischen Methode, mit der reproduzierbar Vergleichsmessungen im Labormaßstab (engl.: bench-scale) durchgeführt werden konnten [91]. Die Abmaße des Prüfkörpers (100x100 mm², Höhe bis zu 50 mm) wurden so gewählt, dass Randeffekte keine Rolle spielen aber Messungen im Labormaßstab mit hohen Bestrahlungsstärken (> 100 kW/m²) und hohen Wärmefreisetzungsraten (> 1200 kW/m²) ermöglicht werden können [92].

Das Cone Calorimeter bietet somit die Möglichkeit, viele Eigenschaften, die während der Verbrennung auftreten, gleichzeitig zu beobachten. Es lassen sich neben der Das Cone Calorimeter basiert wie das Mikrok calorimeter auf der Korrelation zwischen Sauerstoffverbrauch und Wärmeenergieerzeugung, die von Hugget gefunden wurden (Gl. 3) [88]. Im Vergleich zu Bombenkalorimetern entfällt hierbei die technisch aufwendige Messung der erzeugten Wärme über thermische Kompensation in einer quasiadiabatischen Umgebung.

Der Aufbau des Cone Calorimeters ist in Abbildung 17 schematisch dargestellt. Zu sehen ist unten rechts die Probe, die auf einer Wägezelle (engl.: load cell) platziert ist. Über einen konischen Heizstrahler (engl.: cone heater) wird die Probe mit einer definierten Wärmemenge erhitzt. Die Entzündung der entstehenden Gase wird durch einen Zünder hervorgerufen, der permanent Funken auf den Prüfkörper sprüht (nach erfolgreicher Zündung wird der Zünder entfernt) [91]. Alle Gase, die eingeleitete Luft und die verbrannten Gase, werden über das Abluftsystem zu den Sensoren geleitet. Hierzu zählen unter anderen Sensorik zur Rauchdichte, Volumenströme, Temperatur, Sauerstoff und Kohlendioxid.

Theoretischer Teil

Wärmefreisetzung unter anderem auch die Zündzeit, der Masseverlust, die maximale Wärmefreisetzungsrate und die Rauchmenge bestimmen. Des Weiteren lassen sich physikalische Phänomene wie thermische Isolation durch eine Asche- oder intumeszente Schicht beobachten und quantifizieren, sowie chemische Vorgänge, wie die Verringerung der Verbrennungseffizienz durch Einsatz von Radikalfängern im Falle von halogen- oder phosphorhaltigen Flammschutzmitteln.

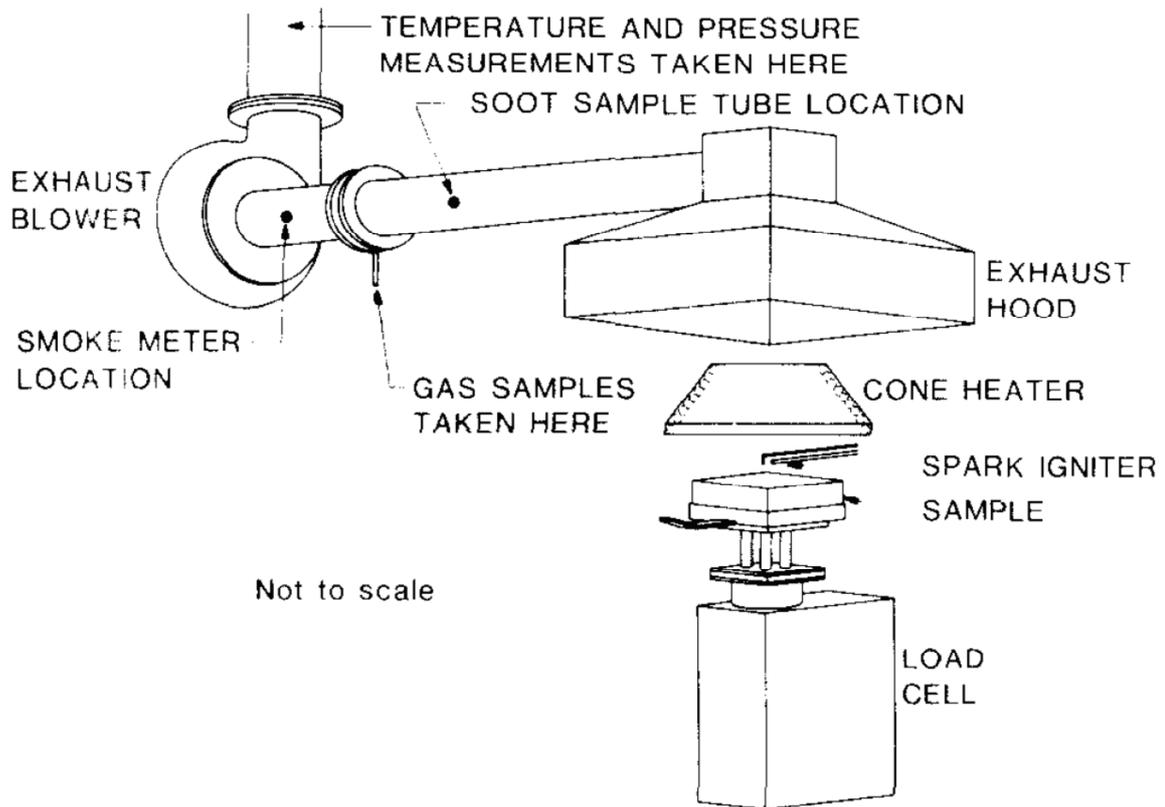


Abbildung 17: Schematischer Aufbau eines Cone Calorimeters [93]. (gedruckt mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons)

Für die Entwicklung von neuen Flammschutzmaterialien ist das Cone Calorimeter von besonderer Bedeutung, da mit verhältnismäßig wenig Material ein breites Spektrum an Daten aufgezeichnet und mit bekannten Materialien verglichen werden kann. Größere Brandtests kann das Cone Calorimeter allerdings nicht ersetzen. Es ermöglicht zwar die Sammlung von Daten, die durch die Mengenlimitierung kleinerer Tests nicht zugänglich sind (Rauchuntersuchung, Gasphasenaktivität usw.). Dennoch sind die Ergebnisse von weiteren Parametern abhängig, die von einem Realszenario abweichend sein können [82, 91]; so zum Beispiel die Luftzufuhr, die äußere Wärmequelle, Probenmenge, -geometrie und mehr. Allerdings lässt die Korrelation von Daten aus dem Cone Calorimeter mit staatlich geforderten Brandtests (UL 94 oder Single Burning Item) einige zum Teil grobe Vorhersagen zu [82, 94].

3 Zielstellung

Flammschutz bzw. Brandhemmung ist eine wichtige Zielgröße für Materialien aus Kunststoff, um im Falle eines Feuers Menschenleben bestmöglich zu schützen. Mit dem gesetzlichen Verbot einiger hocheffektiver, halogenhaltiger Additive müssen neue Produkte an deren Platz treten. Phosphorhaltige Materialien sind hier ein Ansatzpunkt, da diese, trotz vergleichsweise schlechterer Wirkung in der Gasphase, zusätzlich in der kondensierten Phase aktiv sind. Die Vielfalt möglicher Phosphorstrukturen ermöglicht eine breite Basis an Materialien, die besser oder schlechter als Flammschutzadditive wirksam sein können.

Ziel dieser Arbeit ist es, die abbauspezifischen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen phosphorhaltiger Polyester als polymere Additive besser zu verstehen, damit Entwicklungen in der Zukunft gerichteter ablaufen können, sowohl mit Blick auf das zu schützende Material als auch auf dessen Endanwendung und der damit zu erwartenden Brandsituation.

Um das gesetzte Ziel zu erreichen, werden zwei Gruppen von Polyestern mit phosphorhaltigen Substituenten vergleichend untersucht. In der ersten Gruppe wird das Polymerrückgrat beibehalten und die Struktur des Substituenten verändert. In der zweiten Reihe wird, bei identischem Substituenten, die Polymergrundkette variiert.

3.1 Variation der Phosphorsubstituenten – PET-P-Serie

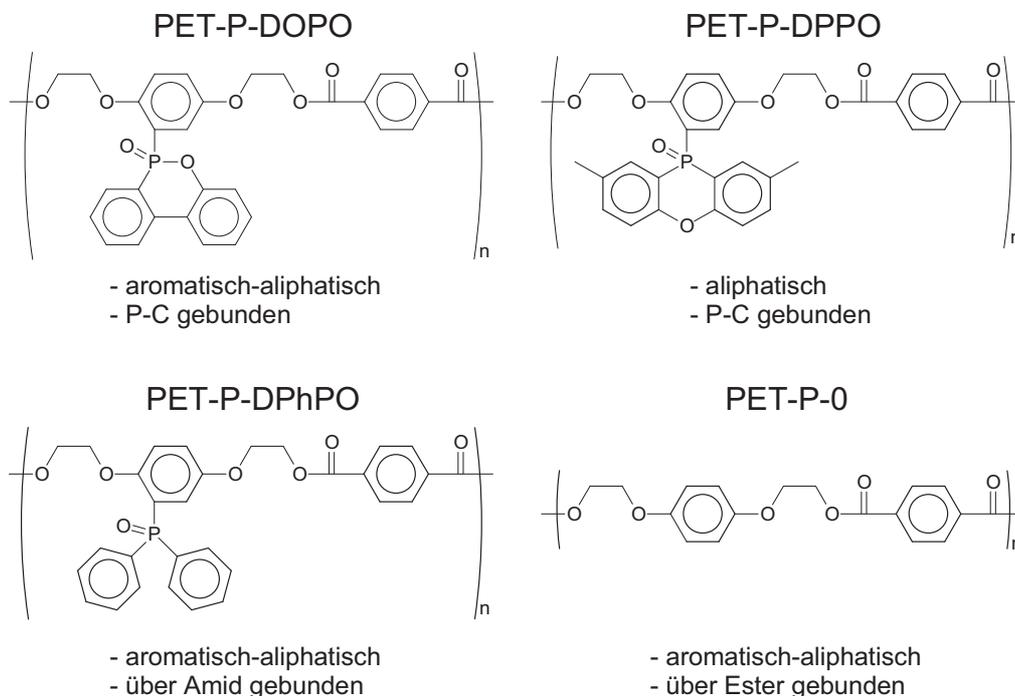


Abbildung 18: Chemische Strukturen der PET-P-Serie (Art der Phosphorstruktur, Zustand der aromatischen Liganden am Phosphor).

Ziel dieser Untersuchungen soll es sein, den Einfluss der Phosphorstruktur in der Seitenkette des Polymers auf den Abbau ableiten zu können. Aus der Literatur lässt sich entnehmen, dass deutliche Unterschiede im Verhältnis von Gasphasen- und Festphasenaktivität zu

erwarten sind. Zusätzlich soll herausgefunden werden, wie der Substituent die thermische Stabilität der Grundstruktur beeinflusst.

Es werden drei verschiedene phosphorhaltige Strukturen als Substituenten an einem Polyesterrückgrat betrachtet: Zunächst eine phenanthrenähnliche Phosphinatstruktur, PET-P-DOPO, die in der Literatur bereits hinsichtlich ihres Abbaus bekannt ist. Weiterhin eine anthracenähnliche Phosphinoxidstruktur, PET-P-DPPO, in der der Phosphor Teil eines Ringsystems ist, wie ebenfalls in der ersten Struktur vorhanden. Als dritte Struktur soll ein Phosphinoxid, PET-P-DPhPO, untersucht werden, in dem der Phosphor nicht Teil eines Ringsystems ist. Um die Abbaueigenschaften der Substituenten besser herausarbeiten zu können, wird zusätzlich auch das Basispolymer, PET-P-0, ohne Substituenten vergleichend analysiert.

3.2 Variation des Polymerrückgrats – DOPO-Serie

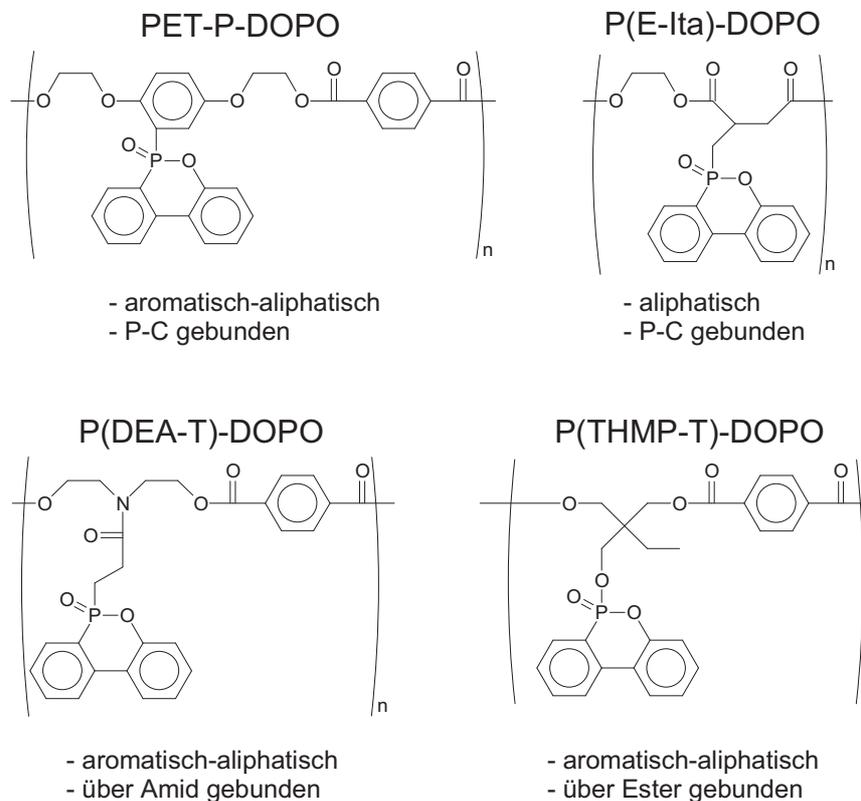


Abbildung 19: Chemische Strukturen der DOPO-Serie mit variiertem Rückgrat (Struktur der Grundkette, Klassifizierung der DOPO-Anbindung zum Rückgrat).

Aus den Untersuchungen dieser Gruppe soll sich ableiten, wie das Polymerrückgrat den Abbau eines Flammenschutzadditives beeinflusst. Gleichzeitig soll die Art der Bindung des Substituenten an das Polymerrückgrat betrachtet werden. Als gleichbleibende Seitenkette für diese Arbeiten wird DOPO gewählt. Die Polymergrundketten sollen sowohl Unterschiede hinsichtlich ihrer Aromatizität aufweisen wie auch in der Art der Anbindung des Substituenten. Hinsichtlich des ersten Punktes bietet PET-P-DOPO aus der PET-P-Serie ein aromatisch-aliphatisches Grundgerüst. Dem gegenüberstehend soll ein DOPO-modifiziertes,

rein aliphatisches Polyethylenitaconat, P(E-Ita)-DOPO untersucht werden. In beiden angesprochenen Polyestern ist die DOPO-Gruppe über kovalente P-C-Bindungen an das Polymerrückgrat gebunden. In einer weiteren aromatisch-aliphatischen Struktur, dem P(DEA-T)-DOPO, ist der Substituent über ein modifiziertes Acrylamid mit der Grundkette verbunden. Für einen vierten, aromatisch-aliphatischen Polyester, P(THMP-T)-DOPO wird eine Bindung über einen Phosphorylester vorgesehen.

Die Strukturen, die neben PET-P-DOPO gewählt werden, sollen eine geringere thermische Stabilität aufweisen als dieses. Da das Hauptabbaumaximum von PBT (380 °C [95]) unter dem von PET-P-DOPO (416 und 461 °C [95]) liegt, ist es sinnvoll zu untersuchen, ob sich Änderungen in der Flamm-schutzeffizienz ergeben, wenn das Additiv bereits unterhalb von PBT abbaut und somit früher wirksam werden kann. Aus diesem Grund werden vollaromatische Polyester wegen ihrer hohen thermischen Stabilität nicht in die Untersuchung einbezogen.

3.3 Charakterisierung des Abbaus und des Brandverhaltens der untersuchten Polyester

Um das Abbauverhalten der zu untersuchenden Polyester in seiner Tiefe verstehen zu können, werden Untersuchungsmethoden angewandt und miteinander kombiniert, die den Abbau sowohl gravimetrisch, kalorimetrisch wie auch strukturell erfassen. Diese breit angelegte Analytik soll Aussagen ermöglichen, welche mechanistischen Vorgänge während des Abbaus zu welchen makroskopischen Effekten führen. Ferner soll sich ableiten lassen, welche Strukturkomponente im Polyester für dieses Verhalten verantwortlich zeichnet. Letztendlich soll anhand der abgeleiteten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ein optimales System für den Brandschutz von PBT vorgeschlagen werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Materialien

Tabelle 4: Verwendete Materialien.

Material	Lieferant	Bemerkung
1,4-Bis(2-hydroxyethoxy)benzen (99+%)	Acros	
2-Propanol (EMPLURA®)	Merck	
Antimon(III)oxid (99,9 %)	Sigma-Aldrich	Exsikator P ₂ O ₅
Benzoylchlorid (ReagentPlus® 99%)	Sigma-Aldrich	
Chloroform (stab. Amylen, Anal. Reag. Gr).	Fisher Sci.	
Chloroform (stab. EtOH, 99+%, extra pure)	Acros	Wässr. destab., getr. MgSO ₄
Dichlormethan (p.a.)	Acros	
Dimethylacetamid (≥ 99,5 %)	Sigma-Aldrich	
Dimethylterephthalat (99+)	Aldrich	2x rekrist. von Ethanol
DOPO	TCI-Europe	
DOPO-HQ	Fundchem Ltd., China Quanta Engineering & Consulting Co, Ltd. China	Getr. bei 50 °C Vakuum
DOPO-THMP	KIT Karlsruhe, AK Döring	
DPhPO	KIT Karlsruhe, AK Döring	Synthetisiert nach [96]
DPPO	KIT Karlsruhe, AK Döring	Synthetisiert nach [97]
Ethanol, abs. (AnalaR NORMAPUR)	VWR	
Ethylacetat (99,5%)	Acros	
Ethylencarbonat (99%, wasserfrei)	Sigma-Aldrich	
Kaliumiodid (99+)	Acros	Getr. bei 120 °C Vakuum
Magnesiumsulfat (p.a., wasserfrei)	Sigma-Aldrich	
Natriumchlorid (ACS)	Sigma-Aldrich	
Natriumhydrogencarbonat (99,5%)	Acros	
n-Hexan (EMARTA® ACS)	Merck	
P(E-Ita)-DOPO (Ukanol FR80)	KIT Karlsruhe, AK Döring	
p-Benzochinon (≥ 98 %)	Merck	
Pentafluorphenol (99%)	ABCR	
Polybutylenterephthalat Ultradur B4520	BASF	
Polyethylenterephthalat Arnite D04 300	DSM	
Salzsäure, rauchend (EMSURE® ACS)	Merck	
Terephthaloylchlorid (99%)	Alfa Aesar	
Titantetrabutylat (VERTEC® TNBT, 98+%)	Alfa Aesar	Exsikator P ₂ O ₅
Toluen (trocken)	Sigma-Aldrich	
Triethylamin (BioUltra, 99,5%)	Sigma	frisch dest. über CaH ₂

4.2 Synthesen der Monomere

4.2.1 DOPO-HQ-GE

Die Synthese erfolgte nach Adaption der Vorschrift von Wang et al. [98] in einem 5 l-Rührautoklaven (Stahl 1.4571, Bauform konisch, Wärmeträger: Marlotherm SH, dreiarmer Ankerrührer (~100 U/min), N₂-Zugang (~20 l/h), abgasseitiger Rückflusskühler, Zugabe über Blindanschluss in Deckel, Ablassventil am Boden).

Es wurden 800 g *N,N*-Dimethylacetamid, DMAc, vorgelegt und bei rotierendem Rührer 430 g (1,33 mol) DOPO-HQ, 5,3 g (32 mmol) KI sowie geschmolzenes 350 g (3,96 mol, T_m = 36 °C) Ethylencarbonat zugeben. Mit weiteren 500g DMAc wurden die Umfüllgefäße durchgespült. Es wurde ein Temperaturprogramm (50→150 °C 20 min; 150 °C 260-400 min [variiert nach Ausprägung des endothermen Verlaufs]; max. Kühlung bis 60 °C ~20 min) angelegt nach dessen Ende die Reaktionslösung entnommen wurde. Die Aufarbeitung erfolgte zunächst durch Zugabe von Eiswasser und Filtration des Niederschlags. Nach Umkristallisation in 2-Propanol erhielt man 430-480 g (78-87 %) farbloses bis leicht gelbliches Pulver.

³¹P NMR (121 MHz, DMSO-d₆) δ -21,58 ppm; ¹H NMR (500,13 MHz, DMSO-d₆) δ 8,25 (dd, J=8,3, 5,3 Hz, 1H), 8,24-8,21 (m, 1H), 7,76 (ttd, J=7,9, 1,1, 0,6 Hz, 1H), 7,69 (ddd, J=14,5, 7,6, 1,2 Hz, 1H), 7,52 (tdd, J=7,5, 3,0, 0,9 Hz, 1H), 7,46 (ttd, J=7,7, 1,1, 0,7 Hz, 1H), 7,37 (dd, J=15,4, 3,2 Hz, 1H), 7,34-7,29 (m, 2H), 7,19 (dd, J=9,0, 3,2 Hz, 1H), 7,03 (dd, J=9,2, 7,3 Hz, 1H), 4,85 (t, J=5,6 Hz, 1H), 4,44 (t, J=5,6 Hz, 1H), 4,03-3,92 (m, 2H), 3,76-3,67 (m, 3H), 3,56 (dt, J=9,8, 6,1 Hz, 1H), 2,98 ppm (qd, J=5,9, 1,6 Hz, 2H); IR (ATR) ν 3375 und 3249 (m, O-H), 3063 (w-m, C_{aryl}-H), 2943 und 2878 (w-m, C-H), 1745, 1584 (w-m, C=C), 1490, 1475 (m, P-C_{aryl}), 1450 (m, CH₂), 1430 (m, P-C_{aryl}), 1405 m, CH₂), 1306, 1275(m, C-O-Ether), 1206 (vs, P=O), 1149, 1123, 1072 (w-m, C-OH), 1048 (m, C-O-Ether), 1024, 929 (m, P-O-C_{aryl}), 893, 864, 813 (w-m, H-C=C-H), 756 (m, P-O-C_{aryl}), 715, 698 cm⁻¹ (w-m, P-C_{aryl}).

4.2.2 DPPO-HQ

(Synthese und Charakterisierung durchgeführt durch AK Döring, damals KIT Karlsruhe)

In einem Drei-Hals-Kolben mit Rückflusskühler und Argoneinlass wurden bei 60 °C 114,2 g (467 mmol) DPPO in 1,2 l trockenem Toluol gelöst. Unter Rühren wurden 65,7 g (608 mmol) *p*-Benzochinon portionsweise über einen Zeitraum von 15 min zugeben. Die Reaktion wurde über Nacht am Rückfluss gekocht und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und gründlich mit Dichlormethan gewaschen, um einen braunen Feststoff zu erhalten. Das Rohprodukt wurde 4 h in 500 ml Ethanol gekocht und über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach dem Filtrieren, dem Waschen mit wenig Ethanol und Trocknen im Vakuum erhielt man 125,3 g (299 mmol, 64 %) DPPO-HQ als weißen Feststoff.

^{31}P NMR (121 MHz, DMSO- d_6) δ -2,5 ppm; ^{13}C NMR (63 MHz, DMSO- d_6) δ 153,3 (d, J=3,4 Hz, 2C), 151,6 (d, J=4,0 Hz, 1C), 149,6 (d, J=14,9 Hz, 1C), 134,6 (s, 2C), 132,7 (d, J=12,6 Hz, 2C), 129,7 (d, J=5,4 Hz, 2C), 121,4 (d, J=2,1 Hz, 1C), 117,8 (d, J=8,0 Hz, 1C), 117,7 (d, J=113,9 Hz, 1C), 117,6 (d, J=6,5 Hz, 2C), 117,0 (d, J=9,0 Hz, 1C), 115,4 (d, J=124,3 Hz, 2C), 20,0 ppm (s, 2C); ^1H NMR (250 MHz, DMSO- d_6) δ 9,39 (s, 1H), 9,16 (s, 1H), 7,50-7,25 (m, 6H), 7,15 (dd, J=14,7, 2,8 Hz, 1H), 6,79 (dd, J=8,6, 2,8 Hz, 1H), 6,48 (dd, J=8,6, 7,0 Hz, 1H), 2,28 ppm (s, 6H); IR (KBr): ν 3177 (s, O-H), 2361, 2337, 1608 and 1585 (w, C=C), 1491, 1471 und 1448 (s-vs, P-C_{aryl}), 1392, 1275 (vs, P=O), 1231, 1160, 1138, 1280, 915, 816, 719, 577, 520, 497 cm^{-1} ; HRMS (EI) berechnet für $[\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{P}]^+$ 352,0864, gefunden 352,0874 Da.

4.2.3 DPPO-HQ-GE

(Synthese und Charakterisierung durchgeführt durch AK Döring, damals KIT Karlsruhe)

Ein Drei-Hals-Kolben mit Rückflusskühler und Argoneinlass wurde mit Argon geflutet und mit 90,0 g (256 mmol) DPPO-HQ, 67,5 g (767 mmol) Ethylencarbonat, 2,5 g KI sowie 200 ml trockenem DMAc beladen. Nach dem Kochen am Rückfluss über Nacht und dem Kühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung in 1 l destilliertes Wasser gegeben. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet, um einen beigen Feststoff zu erhalten. Das Rohprodukt wurde 30 min in 150 ml Ethanol am Rückfluss gekocht und über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach dem Filtrieren, dem Waschen mit wenig Ethanol und Trocknen im Vakuum bei 190 °C über 48 h erhielt man 92,6 g (212 mmol, 82 %) DPPO-HQ-GE als weißen Feststoff.

^{31}P NMR (121 MHz, DMSO- d_6) δ -6,1 ppm; ^{13}C NMR (63 MHz, DMSO- d_6) δ 153,2 (d, J=3,3 Hz, 2C), 152,9 (d, J=3,1 Hz, 1C), 152,3 (d, J=14,3 Hz, 1C), 134,6 (s, 2C), 132,6 (d, J=12,6 Hz, 2C), 129,6 (d, J=4,7 Hz, 2C), 122,1 (d, J=112,3 Hz, 1C), 119,9 (1C), 118,4 (d, J=7,4 Hz, 1C), 117,6 (d, J=6,2 Hz, 1C), 115,2 (d, J=125,5 Hz, 2C), 114,3 (d, J=8,4 Hz, 1C), 70,1 (s, 1C), 69,7 (s, 1C), 59,6 (s, 1C), 58,5 (s, 1C), 19,9 ppm (s, 2C); ^1H NMR (250 MHz, DMSO- d_6) δ 7,55-7,24 (m, 7H), 7,12 (dd, J=3,1, 9,0 Hz, 1H), 6,86 (dd, J=6,9, 8,7 Hz, 1H), 4,92 (t, J=5,5 Hz, 1H), 4,56 (t, J=5,5 Hz, 1H), 4,01 (t, J=4,8 Hz, 2H), 3,73 (q, J=5,0 Hz, 2H), 3,44 (t, J=6,3 Hz, 2H), 3,14 (q, J=6,0 Hz, 2H), 2,28 ppm (s, 6H); IR (KBr) ν 3421 and 3282 (s, O-H), 3065 (w, C_{aryl}-H), 2944, 2921 und 2869 (m, C-H), 2362, 2339, 1609 und 1586 (m, C=C), 1492, 1472 und 1460 (vs, P-C_{aryl}), 1394, 1278 (vs, P=O), 1223 und 1178 (vs, C-O), 1142, 1292, 1282, 1260, 1242, 915, 903, 820, 800, 721, 713, 558, 526, 516, 495 cm^{-1} ; HRMS (EI) berechnet für $[\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{P}]^+$ 440,1389, gefunden 440,1317 Da.

4.2.4 DPhPO-HQ

(Synthese und Charakterisierung durchgeführt durch AK Döring, damals KIT Karlsruhe)

In einem Drei-Hals-Kolben mit mechanischem Rührwerk und Argoneinlass wurden 212,0 g (1,24 mol) DPhPO in 70 ml Toluol suspendiert. Unter lebhaftem Rühren bei Raumtempera-

tur wurden 146,1 g (1,35 mol) *p*-Benzochinon portionsweise über einen Zeitraum von 30 min zugegeben. Über einem Ölbad bei 60 °C wurde die Reaktionsmischung 1 h gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und gründlich mit Aceton gewaschen, um einen grauen Feststoff zu erhalten. Nach Umkristallisation aus Ethylenglykol, gefolgt von Waschen mit Ethanol und Trocknen im Vakuum bei 130 °C für 12 h erhielt man 197,7 g (634 mmol, 61 %) DPhPO-HQ als weißen Feststoff.

³¹P NMR (121 MHz, DMSO-d₆) δ 28,8 ppm; ¹³C NMR (63 MHz, DMSO-d₆) δ 152,3 (d, J=3,3 Hz, 1C), 149,8 (d, J=14,2 Hz, 1C), 133,0 (d, J=125,3 Hz, 2C), 131,7 (d, J=2,3 Hz, 2C), 131,3 (d, J=12,3 Hz, 4C), 128,4 (d, J=12,1 Hz, 4C), 121,4 (d, J=1,4 Hz, 1C), 118,5 (d, J=8,1 Hz, 1C), 117,5 (d, J=8,9 Hz, 1C), 116,0 ppm (d, J=122,6 Hz, 1C); ¹H NMR (250 MHz, DMSO-d₆) δ 9,75 (s, 1H), 9,12 (s, 1H), 7,71-7,46 (m, 12H), 6,94 (dd, J=13,9, 2,9 Hz, 1H), 6,85 (dd, J=8,6, 2,7 Hz, 1H), 6,70 ppm (dd, J=8,7, 6,1 Hz, 1H); IR (KBr) ν 3144 (s, O-H), 1606 und 1591 (w, C=C), 1431 (vs, P-C_{aryl}), 1252, 1230, 1206, 1130 (vs, P=O), 1288, 1253, 826, 752, 734, 716, 691, 560, 569, 534, 520 cm⁻¹; HRMS (EI) berechnet für [¹²C₁₈H₁₅O₃P]⁺ 312,0759, gefunden 312,0778 Da.

4.2.5 DPhPO-HQ-GE

(Synthese und Charakterisierung durchgeführt durch AK Döring, damals KIT Karlsruhe)

Ein Drei-Hals-Kolben mit Rückflusskühler und Argoneinlass wurde mit Argon geflutet und mit 80,0 g (258 mmol) DPhPO-HQ, 68,1 g (774 mmol) Ethylencarbonat, ca. 2,0 g KI sowie 120 ml trockenem DMAc beladen. Die Reaktionsmischung wurde über 24 h am Rückfluss gekocht. auf Raumtemperatur gekühlt und in 1,5 l destilliertes Wasser gegeben. Nach Zugabe von ca. 50 g Natriumchlorid schied sich das Rohprodukt als ölige Phase ab. Das Öl wurde dreimal durch kräftiges Rühren mit 200 ml frisch destilliertem Wasser gewaschen, in Dichlormethan gelöst und über MgSO₄ getrocknet. MgSO₄ wurde abfiltriert und Diethylether wurde vorsichtig zum Filtrat gegeben, bis sich ein feiner unlöslicher Niederschlag gebildet hatte. Die Lösung wurde vier Tage bei 13 °C stehen gelassen. Die Mutterlauge über dem beigen Niederschlag wurde abdekantiert und der Niederschlag mit Acetonitril gewaschen. Zwei weitere Anteile an Rohprodukt wurden aus der Mutterlauge erhalten. Die vereinten Fällungen wurden aus Acetonitril umkristallisiert und im Vakuum bei 90 °C für 20 h getrocknet, um 60,6 g (152 mmol, 59 %) DPhPO-HQ-GE als weißes Produkt zu erhalten.

³¹P NMR (121 MHz, DMSO-d₆) δ 26,0 ppm; ¹³C NMR (63 MHz, DMSO-d₆) δ 154,0 (d, J = 2,6 Hz, 1C), 152,5 (d, J = 14,1 Hz, 1C), 132,7 (d, J = 126,6 Hz, 2C), 131,7 (d, J = 2,3 Hz, 2C), 131,2 (d, J = 12,2 Hz, 4C), 128,3 (d, J = 12,2 Hz, 4C), 121,5 (d, J = 121,3 Hz, 1C), 119,7 (s, 1C), 119,4 (d, J = 8,5 Hz, 1C), 115,2 (d, J = 7,4 Hz, 1C), 71,2 (s, 1C), 70,1 (s, 1C), 59,5 (s, 1C), 59,1 ppm (s, 1C); ¹H NMR (250 MHz, DMSO-d₆) δ 7,73-7,45 (m, 12H), 7,19 (dd, J = 8,9, 2,9 Hz, 1H), 7,12 (dd, J = 8,9, 5,7 Hz, 1H), 7,00 (dd, J = 14,1, 3,0 Hz, 1H), 4,96 (t, J = 5,6 Hz, 1H), 4,85 (t, J = 5,6 Hz, 1H), 3,91 (t, J = 4,9 Hz, 2H), 3,82 (t, J = 5,1 Hz, 2H), 3,67 (q, J = 5,1 Hz, 2H), 3,22 ppm (q, J = 5,3 Hz, 2H); IR (KBr) ν 3401 und 3319 (s, O-H), 3067 und 3057

(w, C_{aryl}-H), 2961 und 2875 (m, C-H), 1590 und 1575 (w-m, C=C), 1488, 1476, 1450 and 1437 (vs, P-C_{aryl}), 1275 und 1216 (vs-s, C-O), 1150 (s, P=O), 1121, 1279, 1257, 1239, 1224, 878, 760, 733, 712, 695, 601, 569, 534, 517 cm⁻¹; HRMS (EI) berechnet für [¹²C₂₂H₂₃O₅P]⁺ 398,1283, gefunden 398,1343 Da.

4.2.6 DOPAcDEA

Die Synthese ist an anderer Stelle veröffentlicht [99].

DOPAcDEA ist hygroskopisch. Es wurde daher vor der Reaktion frisch getrocknet. Dazu wurde DOPAcDEA in Dichlormethan gelöst und über MgSO₄ getrocknet. Anschließend wurde die filtrierte Lösung zur Trockene eingeeengt und über Nacht im Vakuumtrockenschrank gelagert.

4.3 Synthese der Modellstruktur DOPAcDEA-dibenzoat

In einem Zwei-Hals-Kolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter mit Stickstoffeinlass wurden 1,00 g (2,66 mmol) DOPAcDEA und 0,81 g (7,99 mmol) Triethylamin in 5 ml Chloroform vorgelegt. 0,77 g (5,47 mmol) Benzoylchlorid in 5 ml Chloroform wurden tropfenweise über 15 min zugegeben. Die Reaktion lief über Nacht bei 60 °C und wurde anschließend mit Chloroform auf das dreifache Volumen verdünnt. Die Reaktionsmischung wurde wässrig, extraktiv aufgearbeitet (1x 10 ml 1N HCl; 1x 10 ml halbkonz. NaHCO₃; 3x 10 ml dest. Wasser) über MgSO₄ getrocknet und nach dem Einengen über Nacht im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Die Reinigung erfolgte über Säulenchromatographie mit dem Laufmittel Aceton/Ethylacetat (2/1; vol:vol, R_f = 0,66 auf Silica). Nach der Trocknung erhielt man ein gelbliches, viskoses Produkt.

³¹P NMR (202,46 MHz, CDCl₃) δ 38,17 ppm; ¹³C NMR (125,76 MHz, CDCl₃) δ 170,74 (d, J=16,0 Hz, 1C), 166,03 (s, 1C), 165,81 (s, 1C), 148,74 (d, J=8,2 Hz, 1C), 135,32 (d, J=6,2 Hz, 1C), 133,10 (s, 1C), 132,88 (s, 2C), 130,36 (s, 1C), 129,72 (d, J=11,1 Hz, 1C), 129,53+129,08 (s, 2C), 129,32+129,28 (s, 4C), 128,33+128,20 (s, 4C), 128,33 (d, J=13,0 Hz, 1C), 124,98 (s, 1C), 124,44 (s, 1C), 124,13 (d, J=121 Hz, 1C), 123,68 (d, J=9,4 Hz, 1C), 122,00 (d, J=10,9 Hz, 1C), 120,09 (d, J=6,0 Hz, 1C), 62,33+61,75 (s, 4C), 47,09+45,52 (s, 4C), 25,23 (d, J=2,1 Hz, 2C), 23,59 ppm (d, J=98,7 Hz, 2C); ¹H NMR (500,13 MHz, CDCl₃) δ 7,96 (m, 4H), 7,92 (dd, J=8,1, 4,7 Hz, 1H), 7,88 (dd, J=7,9, 1,5 Hz, 1H), 7,84 (ddd, J=13, 7,7, 1,1 Hz, 1H), 7,66 (t, J=7,9 Hz, 1H), 7,54 (m, 2H), 7,46 (tdd, J=7,5, 3,0, 0,9 Hz, 1H), 7,40 (m, 4H), 7,32 (tdd, J=7,7, 1,5, 1,1 Hz, 1H), 7,21 (td, J=7,6, 1,1 Hz, 1H), 7,13 (dd, J=8,1, 1,1 Hz, 1H), 4,49-4,37 (m, 4H), 3,84-3,69 (m, 4H), 2,86+2,77 (m, 2 H), 2,39 ppm (m, 2H).

4.4 Synthese der Modellstruktur DOPO-THMP-dibenzoat

In einem Zwei-Hals-Kolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter mit Stickstoffeinlass wurden 1,00 g (2,87 mmol) DOPO-THMP und 0,87 g (8,60 mmol) Triethylamin in 5 ml Chloroform vorgelegt. 0,83 g (5,90 mmol) Benzoylchlorid in 5 ml Chloroform wurden tropfenweise über

Experimenteller Teil

15 min zugegeben. Die Reaktion lief über Nacht bei 60 °C und wurde anschließend mit Chloroform auf das dreifache Volumen verdünnt. Die Reaktionsmischung wurde wässrig, extraktiv aufgearbeitet (1x 10 ml 1N HCl; 1x 10 ml halbkonz. NaHCO₃; 3x 10 ml dest. Wasser) über MgSO₄ getrocknet und nach dem Einengen über Nacht im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Die Reinigung erfolgte über Säulenchromatographie mit dem Laufmittel n-Hexan/Ethylacetat (1/2; vol:vol; auf Silica) wobei drei Fraktionen erhalten wurden (R_f = 0,71; 0,55; 0,38).

Fraktion 1 (Zielstruktur):

³¹P NMR (202,46 MHz, CDCl₃) δ 11,18 ppm; ¹³C NMR (125,76 MHz, CDCl₃) δ 165,98 (s, 1C), 165,91 (s, 1C), 149,71 (d, J=8,0 Hz, 1C), 137,00 (d, J=7,1 Hz, 1C), 133,52 (d, J=2,2 Hz, 1C), 133,07 (s, 2C), 130,49 (s, 1C), 130,13 (d, J=9,2, 1C), 129,59 (s, 2C), 129,52 (s, 4C), 128,38 (s, 4C), 128,00 (d, J=15,9 Hz, 1C), 125,17 (s, 1C), 124,76 (s, 1C), 124,06 (d, J=12,2 Hz, 1C), 122,34 (d, J=12,0 Hz, 1C), 121,66 (d, J=181,4 Hz, 1C), 119,96 (d, J=6,4 Hz, 1C), 66,07 (d, J=6,4 Hz, 1C), 64,03 (s, 2C), 41,88 (d, J=7,5 Hz, 1C), 22,82 (s, 1C), 7,25 ppm (s, 1C); ¹H NMR (500,13 MHz, CDCl₃) δ 7,94 (m, 1H), 7,92 (m, 4H), 7,88 (dd, J=7,7, 6,8 Hz, 1H), 7,84 (dd, J=7,9, 1,8 Hz, 1H), 7,63 (tt, J=7,9, 1,0 Hz, 1H), 7,56 (2*(tt, J=7,5, 1,4 Hz, 1H)), 7,41 (m, 1H), 7,40 (m, 4H), 7,25 (m, 1H), 7,21 (td, J=7,5, 1,6 Hz, 1H), 7,12 (dd, J=8,1, 1,5 Hz, 1H), 4,31 (d, J=4,9 Hz, 2H), 4,18+4,17 (s, 2*2H), 1,53 (q, J=7,6 Hz, 2H), 0,84 ppm (t, J=7,6 Hz, 3H).

Fraktion 2 (Nebenprodukt):

³¹P NMR (202,46 MHz, CDCl₃) δ 14,27 ppm; ¹³C NMR (125,76 MHz, CDCl₃) δ 165,86 (s, 1C), 164,79(s, 1C), 147,94 (s, 1C), 140,83 (d, J=9,8 Hz, 1C), 133,46 (s, 1C), 133,17 (s, 1C), 133,01 (d, J=9,6 Hz, 1C), 132,91 (d, J=4,6 Hz, 1C), 132,01 (d, J=2,8 Hz, 1C), 131,94 (s, 1C), 131,87 (d, J=14,2 Hz, 1C), 129,83 (s, 2C), 129,62 (s, 1C), 129,52 (s, 2C), 129,41 (s, 1C), 129,25 (s, 1C), 128,43 (s, 4C), 127,85 (d, J=14,5 Hz, 1C), 125,62 (s, 1C), 125,44 (d, J=179,5 Hz, 1C), 122,49 (s, 1C), 71,30 (d, J=6,5 Hz, 1C), 70,89 (d, J=6,2 Hz, 1C), 63,05 (s, 1C), 38,34 (d, J=5,8 Hz, 1C), 23,08 (s, 1C), 7,12 ppm (s, 1C); ¹H NMR (500,13 MHz, CDCl₃) δ 7,98 (m, 2H), 7,95 (m, 1H), 7,88 (m, 2H), 7,61 (dd, J=8,0, 1,8 Hz, 1H), 7,59-7,41 (m, 8H), 7,40-7,35 (m, 4H), 4,46 (m, 2*1H), 4,34 (ddd, J=16,9, 11,6, 2,0, 1H), 4,15 (ddd, J=17,1, 11,9, 2,0 Hz, 1H), 3,86 (dd, J=11,5, 7,1 Hz, 1H), 3,79 (dd, J=11,7, 7,5 Hz, 1H), 1,19 (dq, J=15,0, 7,2 Hz, 1H), 1,18 (dq, J = 15,0, 7,2 Hz, 1H), 0,75 ppm (t, J=7,7 Hz, 3H).

Fraktion 3 (Nebenprodukt):

³¹P NMR (202,46 MHz, CDCl₃) δ 16,41 ppm; ¹³C NMR (125,76 MHz, CDCl₃) δ 165,63 (s, 1C), 164,75 (s, 1C), 148,13 (s, 1C), 141,11 (d, J=3,9 Hz, 1C), 133,34 (d, J=9,5 Hz, 1C), 133,21 (s, 1C), 133,16 (s, 1C), 133,01 (d, J=3,8 Hz, 1C), 132,16 (d, J=2,8 Hz, 1C), 131,66 (s, 1C), 131,65 (d, J=13,7 Hz, 1C), 129,69 (s, 2C), 129,40 (s, 2*1C), 129,34 (s, 2C), 129,06 (s, 1C), 128,38 (s, 2C), 128,23 (s, 2C), 127,63 (d, J=14,4 Hz, 1C), 125,36 (s, 1C), 125,10 (d, J=183,8 Hz, 1C), 122,37 (s, 1C), 70,20 (d, J=6,6 Hz, 1C), 69,91 (d, J=6,1 Hz, 1C), 63,03 (s,

1C), 38,53 (d, J=5,4 Hz, 1 C), 23,44 (s, 1C), 7,19 ppm (s, 1C); ^1H NMR (500,13 MHz, CDCl_3) δ 8,01 (dd, J=14,3, 7,8 Hz, 1H), 7,82 (dd J=8,1, 1,2 Hz, 2C), 7,78 (dd, J=8,3, 1,0 Hz, 2H), 7,58-7,50 (m, 3H), 7,46-7,39 (m, 4H), 7,36 (t, J=7,5 Hz, 2H), 7,34-7,28 (m, 2H), 7,23 (t, J=7,9 Hz, 2H), 4,30 (t, J=11,5 Hz, 1H), 4,22 (t, J=12,1 Hz, 1H), 4,08 (t, J=11,9 Hz, 1H), 4,00 (t, J=12,1 Hz, 1H), 3,94 (m, 2*1H), 1,59 (q, J=7,7 Hz, 2H), 0,89 ppm (t, J=7,7 Hz, 3H).

4.5 Polymersynthesen in der Schmelze

4.5.1 Allgemeine Vorschrift für Ansätze in Labormaßstab

Ein Drei-Hals-Kolben mit Stickstoffeinlass, vakuumdichtem, mechanischem Rührwerk und Destillierbrücke mit Anschluss zur Vakuumpumpe wurde mit 20 mmol Diol, 21 mmol DMT, Dimethylterephthalat und 1 Ma.-% (bezogen auf DMT) des Katalysatorgemisches aus Titanatetrabutylat und Antimon(III)oxid (1:1, m/m) beladen. Nach drei Zyklen Evakuieren und Fluten mit Stickstoff wurde der Kolben in ein Metallbad mit 150 °C gegeben. Nach wenigen Minuten war die Reaktionsmischung völlig aufgeschmolzen und das Rührwerk wurde auf eine Geschwindigkeit von 120 U/min gesetzt sowie ein Temperaturgradient von 2 K/min bis 270 °C bei leichtem Stickstoffstrom angelegt. Bei 270 °C wurde der Stickstoffstrom leicht erhöht und dieser Punkt für 30 min gehalten. Anschließend wurde der Stickstoffstrom geschlossen und für 5 h Vakuum angelegt. Die Entnahme des Polymers erfolgte nach Entfernung des Rührwerks in der Schmelze solange die Produkte noch flüssig bis viskos waren. Die erhaltenen Produkte waren leicht bis intensiv orange bis bräunlich gefärbt. Die Ausbeute betrug 85 bis 95 %.

PET-P-0

^{13}C NMR (125,76 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{TFA-d}$ (1:1, vol/vol)) δ 168,81 (2C), 153,35 (2C), 133,91 (2C), 130,48 (4C), 117,67 (4C), 68,23 (2C), 65,26 ppm (2C); ^1H NMR (500,13 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{TFA-d}$ (1:1, vol/vol)) δ 8,19 (4H), 7,03 (4H), 4,80 (4H), 4,47 ppm (4H); IR (ATR) ν 3422 (w, $\nu\text{-C=O}$ [Oberschwingung]), 3058 (w, $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-H}$), 2959 und 2878 (w-m, C-H), 1715 (vs, C=O), 1506 (s, C=C), 1455 und 1410 (m, CH_2), 1369, 1268 (s, C-O-Ether), 1227 (s, C-O-Ester), 1123 und 1104 (m, C-O-Ester), 1072 (m, C-O-Ether), 1017 (m, (C=O)-Ar-(C=O)), 931, 873 (w-m, (C=O)-Ar-(C=O)), 826 (w-m, H-C=C-H), 795, 728 cm^{-1} (m, (C=O)-Ar-(C=O)).

PET-P-DOPO

^{31}P NMR (202,46 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{TFA-d}$ (1:1, vol/vol)) δ 30,1 ppm; ^{13}C NMR (125,76 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{TFA-d}$ (1:1, vol/vol)) δ 168,70-167,85 (2C), 156,00 (1C), 153,05-153,71 (1C), 149,16 (1C), 135,91 (1C), 134,43 (1C), 133,85-133,20 (2C), 131,14 (1C), 130,43 (1C), 130,42-130,14 (4C), 128,84 (1C), 125,45 (1C), 125,15 (1C), 124,95 (1C), 123,76 (1C), 122,86-121,43 (1C), 120,71 (1C), 120,41 (1C), 120,19 (1C), 115,83-114,18 (1C), 113,93 (1C), 67,41 (1C), 66,32-66,22 (1C), 65,18-65,12 (1C), 64,75 ppm (1C); ^1H NMR (500,13 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{TFA-d}$ (1:1, vol/vol)) δ 8,25+8,15/7,87+7,79 (4H), 7,99 (1H), 7,91 (1H), 7,85 (1H), 7,67 (2*1H), 7,45 (1H), 7,40 (1H), 7,22 (1H), 7,17 (2*1H), 7,01 (1H), 4,89 (2H), 4,55 (2H),

4,22/4,03 (2H), 4,06/3,87 ppm (2H); IR (ATR) 3425 (w, O-H), 3063 (w, C_{aryl}-H), 2950 und 2880 (w-m, C-H), 1913, 1823, 1714 (vs, C=O), 1581 (w-m, C=C), 1478 (m, P-C_{aryl}), 1448 (m, CH₂), 1431 (m, P-C_{aryl}), 1401 (m, CH₂), 1260 (s, C-O-Ether), 1234 (s, C-O-Ester), 1207 (vs, P=O), 1148, 1117 und 1100 (m, C-O-Ester), 1059 (m, C-O-Ether), 1016 (m, (C=O)-Ar-(C=O)), 909 (m, P-O-C_{aryl}), 874 (w-m, (C=O)-Ar-(C=O)), 817 (w-m, H-C=C-H), 781 (m, H-C=C-H), 754 (m, P-O-C_{aryl}), 727 (m, H-C=C-H), 698 cm⁻¹ (w-m, P-C_{aryl}).

PET-P-DPPO

³¹P NMR (202,46 MHz, CDCl₃/TFA-d (1:1, vol/vol)) δ 7,59 ppm; ¹³C NMR (125,76 MHz, CDCl₃/TFA-d (1:1, vol/vol)) δ 168,84-167,83 (2C), 154,75 (1C), 154,31 (2C), 153,15 (1C), 136,91 (2C), 134,82 (2C), 134,16-134,44 (2C), 130,41 (4C), 129,60 (2C), 124,27-123,78 (1C), 120,18-119,49 (1C), 118,60 (2C), 117,11-115,33 (1C), 114,50 (1C), 110,69-109,12 (2C), 67,60-66,04 (2C), 65,42-64,59 (2C), 11,93 ppm (2C); ¹H NMR (500,13 MHz, CDCl₃/TFA-d (1:1, vol/vol)) δ 8,32-7,98 (4 H), 7,93 (1H), 7,43 (2H), 7,38-7,30 (1H+2H), 7,11 (2H), 6,92 (1H), 4,92 (2H), 4,59 (2H), 4,12 (2H), 3,98 (2H), 2,29 ppm (6 H); IR (ATR) ν 3411 (w, O-H + C=O), 3052 (w, C_{aryl}-H), 2953 (w-m, C-H, CH₂), 2918 (w-m, C-H, CH₃), 2878 (w-m, C-H, CH₂), 1715 (vs, C=O), 1609 und 1584 (w-m, C=C), 1467 (s, P-C_{aryl}), 1393 (m, CH₃), 1259 (s, C-O-Ether), 1223 (s, C-O-Ester), 1208 (vs, P=O), 1119 und 1102 (m, C-O-Ester), 1087 (m, C-O-Ether, Aryl-Aryl), 1066 (m, C-O-Ether), 1017 (m, (C=O)-Ar-(C=O)), 913, 888, 875 (w-m, (C=O)-Ar-(C=O)), 814 (w-m, H-C=C-H), 724 (m, (C=O)-Ar-(C=O)), 697 cm⁻¹ (w-m, P-C_{aryl}).

PET-P-DPhPO

³¹P NMR (202,46 MHz, CDCl₃/TFA-d (1:1, vol/vol)) δ 43,23 ppm; ¹³C NMR (500,13 MHz, CDCl₃/TFA-d (1:1, vol/vol)) δ 168,95-168,24 (2C), 155,44 (1C), 153,24 (1C), 134,3 (2C), 134,09-133,37 (2C), 132,2 (4C), 130,44 (4C), 129,5 (4C), 127,51-126,25 (2C), 123,5 (1C), 121,4 (1C), 116,65-115,28 (1C), 114,1 (1C), 67,33-66,62 (2C), 65,34-64,53 ppm (2C); ¹H NMR (500,13 MHz, CDCl₃/TFA-d (1:1, vol/vol)) δ 8,21-7,95 (4H), 7,70 (4H), 7,62 (2H), 7,51 (4H), 7,36 (1H), 7,17-7,03 (2 H), 4,79 (2 H), 4,41-4,08 (6 H), 4,12 ppm (2H); IR (ATR) ν 3399 (w, O-H + C=O), 3058 (w, C_{aryl}-H), 2949 und 2882 (w-m, C-H), 1715 (vs, C=O), 1578 (w-m, C=C), 1482 (m, P-C_{aryl}), 1452 (m, CH₂), 1435(m, P-C_{aryl}), 1405 (m, CH₂), 1371, 1259 (s, C-O-Ether), 1210 (s, P=O), 1181, 1117 und 1102 (m, C-O-Ester), 1066 (m, C-O-Ether), 1015 (m, (C=O)-Ar-(C=O)), 926, 873 (w-m, (C=O)-Ar-(C=O)), 814 (w-m, H-C=C-H), 752 (w, monosub. Benzen) 726 (m, (C=O)-Ar-(C=O)), 693 cm⁻¹ (w-m, P-C_{aryl}).

4.5.2 Allgemeine Vorschrift für Ansätze im 2,4 I-Rührautoklaven

Ein 2,4 I-Rührautoklav (Stahl 1.4571, Bauform konisch, Wärmeträger: Marlotherm SH, zweiarmiger Ankerrührer mit Drehmomentsensor, N₂-Zugang, abgasseitiger wassergekühlter Kondensatabscheider, Vakuumanschluss, Zugabe über Blindanschluss in Deckel) wurde mit 1,1 mol Diol, 1,15 mol DMT, und 1 Ma.-% (bezogen auf DMT) des Katalysatorgemisches aus

Titantetrabutylat und Antimon(III)oxid (1/1, m/m) beladen. Nach drei Zyklen Evakuieren und Fluten mit Stickstoff wurde der Reaktor unter Stickstoffstrom schnell auf 200 °C geheizt. Nach wenigen Minuten war die Reaktionsmischung völlig aufgeschmolzen und das Rührwerk wurde auf eine Geschwindigkeit von 120 U/min gesetzt sowie ein Temperaturgradient von 2 K/min bis 275 °C angelegt. Nach 30 min bei 275 °C wurde der Stickstoffstrom geschlossen und für 7 h Vakuum angelegt. Die Entnahme des Produktes erfolgte mechanisch nach vollständiger Abkühlung und Abnahme des Deckels. Die Ausbeute, der meist intensiv orange bis braunen Produkte, lag im Bereich von 85 bis 93 %.

4.6 Polymersynthesen in der Lösung – Synthese von P(DEA-T)DOPO

In einem Drei-Hals-Kolben, Rückflusskühler mit Trockenrohr, und Tropftrichter mit Stickstoffeinlass und Blindstopfen wurden 3,754 g (10,0 mmol) DOPAcDEA und 3,04 g (30,0 mmol) Triethylamin in 25 ml Chloroform vorgelegt. Über einen Zeitraum von 30 min wurden 2,030 g (10,0 mmol) Terephthaloylchlorid gelöst in 25 ml Chloroform langsam bei Raumtemperatur zugetropft. Nach 2 d wurde die Reaktionslösung mit Chloroform auf das vier- bis fünffache Volumen verdünnt und wässrig aufgearbeitet (1x 50 ml H₂O, 1x 50 ml 1N HCl-Lsg., 2x 50 ml halbkonz. NaHCO₃-Lsg, 3x 50 ml H₂O, 1x 50 ml Salzsole). Die verhältnismäßig stabile Emulsion ließ sich in der Regel nur durch mehrmaliges Spülen mit wenigen Millilitern frischem Chloroform nach Ablassen der organischen Phase trennen. Die gesammelten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, auf etwa 50 ml eingengt und in dem zehnfachen Volumen Hexan ausgefällt. Der abfiltrierte Feststoff wurde zwei weitere Male aus CHCl₃ in n-Hexan umgefällt. Das blassgelbliche Produkt wurde mit einer Ausbeute von 72 % gewonnen.

³¹P NMR (202,46 MHz, CDCl₃) δ 37,85 ppm; ¹H NMR (500,13 MHz, CDCl₃) δ 8,12-7,74 (7H), 7,68 (1H), 7,49 (1H), 7,34 (1H), 7,36-7,07 (2H), 4,47 (4H), 3,80 (4H), 3,10-2,70 (2H), 2,39 ppm (2H); IR (ATR) ν 3429 (w, O-H + C=O), 3062 (w, C_{aryl}-H), 2959 und 2918 (w-m, C-H), 1715 (vs, C=O), 1645 (s, C=O, Amid), 1475 (m, P-C_{aryl}), 1447 (m, CH₂), 1432 (m, P-C_{aryl}), 1407 (m, CH₂), 1236 (s, C-O-Ester), 1204 (s, P=O), 1117 und 1101 (m-s, C-O-Ester), 1044, 1015 (m, (C=O)-Ar-(C=O)), 909 (m, P-O-C_{aryl}), 875 (w-m, (C=O)-Ar-(C=O)), 783, 756 (m, P-O-C_{aryl}), 726 cm⁻¹ (m, (C=O)-Ar-(C=O)).

4.7 Messmethoden und Parameter

Kernresonanzspektroskopie

Kernresonanzspektroskopie (NMR) wurde durchgeführt an einem DRX500 (Bruker, Deutschland) für die Kerne ¹H (500,13 MHz), ¹³C (125,76 MHz, Protonenentkoppelt) und ³¹P (202,46 MHz). Als Lösungsmittel dienten DMSO-d₆, CHCl₃-d, CHCl₃-d/TFA-d (1:1, voll/voll). Zur Strukturaufklärung der Monomere wurden DEPT135 (distortionless enhancement by polarization transfer; CH₃ pos., CH₂ neg., CH pos., C kein Signal), [¹H,¹H] COSY (correlation

Experimenteller Teil

spectroscopy), [$^1\text{H}, ^1\text{H}$] NOESY (Nuclear Overhauser Effect spectroscopy), [$^1\text{H}, ^1\text{H}$] ROESY (rotating frame Nuclear Overhauser Effect spectroscopy), [$^1\text{H}, ^{13}\text{C}$] HSQC (heteronuclear single-quantum correlation spectroscopy), [$^1\text{H}, ^{13}\text{C}$] HMBC (heteronuclear multiple-bond correlation spectroscopy) und [$^1\text{H}, ^{31}\text{P}$] HMBC verwendet. Die Messungen wurden von Herrn A. Korwitz (IPF Dresden) durchgeführt und von Herrn Dr. H. Komber (IPF Dresden) ausgewertet.

Viskosimetrie

Die Lösungsviskosität wurde in einem Viskosimeter nach Ubbelohde bei 25 °C in Pentafluorphenol/ CHCl_3 (1:1, vol/vol) mit einer Konzentration von 5 g/l durchgeführt. Die Inhärenzviskosität wurde nach $\eta_{\text{inh}} = \lg \eta_{\text{rel}} / c$ [dl/g] berechnet.

Größenausschlusschromatographie (SEC)

Es wurde eine modulare Anlage mit Differential Refraktometer (KNAUER), Pumpe (Serie1200, Agilent Technologies) und Trennsäule (PLgel 5 μm MiniMix-D) für Lösungen in CHCl_3 /PFP (2:1, m/m) verwendet. Die Molmassen wurden relativ zu eng verteilten Polystyrenstandards als Referenz berechnet. Die Versuche wurden durchgeführt und ausgewertet von Frau P. Treppe (IPF Dresden)

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Messungen wurden an einem DSC Q1000 (TA Instruments) über einen Temperaturbereich von -30 bis 250 °C durchgeführt. Die modulierte Heizrate betrug 2 K/min (Amplitude: $\pm 0,31$ K; Periode: 40 s). Durch die Software V4.3A (TA Instruments) wurden die Daten ausgewertet. Übergänge erster Ordnung wurden aus dem totalen Wärmestrom an den Peakmaxima bestimmt. Die Glasübergangstemperatur ermittelte man mit der Halbstufenmethode aus dem reversen Wärmestrom. Die Messungen wurden von Frau K. Arnhold (IPF Dresden) durchgeführt und von Frau L. Häußler (IPF Dresden) ausgewertet.

Thermogravimetrie / Thermogravimetrie gekoppelt mit Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (TGA/TGA-FTIR)

Thermogravimetrische Untersuchungen wurden an einem Q5000 (TA Instruments, USA) über einen Temperaturbereich von 30 bis 800 °C mit einer Heizrate von 10 K/min und 30 bis 900 °C mit einer Heizrate von 60 K/min durchgeführt. Als Spülgas (25 ml/min) wurden Stickstoff und Pressluft eingesetzt. Für FTIR-Experimente wurde ein Teil der Abgase über einen Bypass das FTIR-Spektrometer Nicolet 380 (Thermo Electron, USA; Auflösung: 4 cm^{-1}) geleitet. Die Messungen wurden von Frau K. Arnhold (IPF Dresden) durchgeführt und in Zusammenarbeit mit Frau L. Häußler (IPF Dresden) ausgewertet.

Flashpyrolyse gekoppelt mit Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Py-GC/MS)

Die Pyrolyse-GC/MS wurde durchgeführt an einem modularen System aus Pyrolysator, Pyroprobe 5000 (CDS Analytical, USA), Gaschromatographie, GC 7890A (Agilent Technologies, USA) mit einer Säule HP-5MS, und Massenspektrometer, 5975C MSD (EI

70 eV, scan range between 15 – 550 m/z; Agilent Technologies, USA). Als Messparameter wurden für die Flashpyrolyse eine Heizrate von 10 mS (0,06 s) und eine Endtemperatur von 600 °C (isotherm für 10 s) eingestellt. Die Interfacetemperatur zwischen Pyrolysator und Säuleneinlass betrug 280 °C. Das Temperaturprogramm der Gaschromatographie wurde wie folgt eingestellt: 50 °C isotherm für 2 min, Temperaturgradient 12 K/min bis 280 °C, isotherm bei 280 °C für 10 min. Die Messungen wurden von Frau Ch. Harnisch (IPF Dresden) durchgeführt und in Zusammenarbeit mit derselben ausgewertet.

Mikrokalorimeter – Pyrolysis combustion flow calorimeter (PCFC)

Die Messungen wurden durchgeführt an einem FAA Micro Calorimeter (Fire Testing Technology Ltd., UK) mit Pyrolysezelle und Verbrennungskammer. Die Einwaagen in die Keramikpfännchen betragen $5,0 \pm 0,2$ mg. Es wurden drei unterschiedliche Setups verwendet:

1) Standardsetup: Mit einer Heizrate von 60 K/min wurde die stickstoffgespülte (80 ml/min) Pyrolysekammer in einem Bereich von 75 bis 650 °C beheizt. Kurz vor der Verbrennungskammer wurde den Pyrolysegasen Sauerstoff (20 °C) über eine Lanze zugesetzt. Das Brennstoffgemisch wurde anschließend in der Verbrennungskammer bei 900 °C vollständig oxidiert. Die Datenaufnahme geschah über Sauerstoff- und Gasflussmesser.

2) Dieses Setup entspricht dem Standardsetup mit dem Unterschied, dass der Sauerstoff bereits in die Pyrolysekammer eingeleitet und ein Temperaturbereich von 85 bis 750 °C gefahren wurde.

3) Dieses Setup entspricht dem Standardsetup mit dem Unterschied, dass die Heizrate bei 10 K/min und der Temperaturbereich bei 85 bis 750 °C lagen.

Die Auswertung erfolgte über das mitgelieferte Programm. Nach Bestimmung der Grenzen und Basislinienkorrektur kann die Gesamtwärmeabgabe direkt entnommen werden. Die maximale Wärmefreisetzungsrate wird manuell bestimmt. Die Messung des Masseverlustes erfolgte über eine externe Waage.

Cone-Platten-Herstellung

Die Herstellung der Cone-Platten musste auf drei verschiedenen Wegen verlaufen, da die mechanischen und thermischen Eigenschaften eine gleichbleibende Probenbehandlung nicht zuließen. Temperaturen und Methoden sind Tabelle 5 zu entnehmen. Die angewandten Methoden resultieren in einer Plattengeometrie mit den Abmaßen $100 \times 100 \times 3$ mm³ ± 3 %, die in sich leicht verformt also nicht absolut plan ist

Cone-Platten-Herstellung 1

In einer Pressform (Daten Anhang 1) mit Polyimidfolie, als Trennmittel für Boden- und Deckelfläche, wurden etwa 37 g Polymer vorgelegt und in einer beheizbaren Laborpresse LaboPress 200 T, Vogt Maschinenbau GmbH, Deutschland) offen aufgeschmolzen. Nach auflegen der Deckelplatte, inklusive Trennfolie, wurde das Material bei 20 bar für 10 min gepresst, entnommen und für 30 min bei Raumtemperatur abgekühlt. Die Entnahme des

Experimenteller Teil

Probekörpers erfolgte durch Zerlegen der Pressform (Abnehmen der Deckelplatte, Abschrauben des Rahmens) und vorsichtige Entfernung der Trennfolien.

Cone-Platten-Herstellung 2

Analog zu 1, jedoch Bodentrennfolie durch Aluminiumfolie ersetzt, sowie Rahmen mit Aluminiumfolie ummantelt. Zwischen Presswerkstück und Aluminiumfolie wurde ein leichter Film aus Schliff fett (Mineralölbasis) aufgetragen. Die Alufolie wurde chemisch in verdünnter Salzsäure entfernt und der Prüfkörper anschließend gründlich mit dest. Wasser gewaschen.

Cone-Platten-Herstellung 3

Eine PTFE-Form (Daten siehe Anhang 1) wurde mit 37 g Polymer beladen und bei 200 °C im Vakuumtrockenschrank entgast. Anschließend wurde über mehrere Stufen entspannt, bis eine gleichmäßige Oberfläche entstanden war. Nach dem Entfernen aus dem Vakuumtrockenschrank wurde die Schmelzform bei Raumtemperatur gekühlt. Je nach Lage des T_gs der verwendeten Polymere wurden während der Abkühlung zunächst die Verschraubungen gelockert und unterhalb von T_g gänzlich entfernt. Mit einem Papier wurde der Prüfkörper vom Boden abgehoben.

Tabelle 5: Cone-Platten-Herstellung.

Material ^{a)}	Methode	Temperatur [°C]
PBT	1	250
PET	2	280
PET-P-0	2	250
PET-P-DPhPO	3	200
PET-P-DPPO	3	200
PET-P-DOPO	1	240

a) PET-P-Serie jeweils aus den Reaktorprodukten

Cone Calorimeter Messung

Die Brandeigenschaften der Platten wurden an einem Cone Calorimeter (Fire Testing Technology, UK) in Aluminiumschalen mit einer Strahlungsleistung von 50 kW/m² nach ISO 5660 durchgeführt. Jedes Material wurde mindestens zwei Mal getestet.

Messungen und Auswertung wurden an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (Berlin) von Dipl.-Chem. Sven Brehme in der Arbeitsgruppe von Dr. Bernhard Schartel durchgeführt und werden gegebenenfalls von diesen separat veröffentlicht.

Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR)

IR-Spektren wurden an einer IR Golden Gate Diamant ATR (Agilent Technologies, USA) aufgenommen. Die Messungen wurden von Dr. M. Malanin und E. Schierz (beide IPF Dresden) durchgeführt.

Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation mit Flugzeitanalysator (MALDI-TOF)

Massenspektren der Polymere wurde an einem MALDI-TOF System (Bruker Biflex, Daltonics GmbH, Deutschland) im Deflektormodus aufgenommen. Die Polymere wurden zunächst in Chloroform gelöst und mit 2-(4-Hydroxyphenylazo)benzoesäure (HABA) in Tetrahydrofuran gemischt. Je 1 µl der Proben wurde auf die Zielbereiche des Probenträgers aufgebracht und die Lösungsmittel verdampft. Anschließend wurde der Probenträger eingeschleust und mit einem gepulsten Laser (337 nm) bestrahlt. Die ionisierten Partikel wurden elektrisch beschleunigt und zeitaufgelöst von einem Ionendetektor detektiert. Jedes Massenspektrum umfasste die Summe aus 200 Einzelspektren. Die Messungen wurden durchgeführt und ausgewertet von Dr. K. Sahre (IPF Dresden).

Elementaranalyse

Quantitative Phosphoruntersuchungen wurden durch das Mikroanalytische Labor Kolbe (Höhenweg 17, D-45470 Mülheim a. d. Ruhr, Deutschland) durchgeführt. Das verwendete Verfahren entspricht keiner Norm nach DIN.

Quantenmechanische ab-initio-Berechnungen der Struktur der Monomere

Quantenmechanische ab-initio-Berechnungen der phosphorhaltigen Monomere der PET-P-Serie wurden berechnet über Energieminimierungsmethoden mit dem Programmpaket GAMESS [100] durch Nutzung eines 6-31G Basissets (ohne diffuse Orbitale) nach dem eingeschränkten Hartree-Fock (restricted open-shell Hartree-Fock, ROHF) Ansatz selbstkonsistenter Felder (self-consistent field, SFC). Wenn der SFC-Ablauf Konvergenzprobleme durch zu wenig ausgeprägte Minima der Oberflächenenergiepotentiale aufwies, wurde der uneingeschränkte Hartree-Fock (unrestricted Hartree-Fock, UHF) Ansatz zur Optimierung angewandt. Anschließend wurde der letzte Schritt so lange wiederholt, wie der ROHF verwendet werden konnte, um die energetischen Ergebnisse gleichbleibend zu halten. Die Anstiegstoleranz nach der Methode des steilsten Anstiegs wurde mit 0,0001 Hartree/Bohr in jedem Fall als Konvergenzkriterium gesetzt.

Die quantenmechanischen Berechnungen wurden von Dr. P. Friedel (IPF Dresden) vorgenommen. Die Visualisierung erfolgte durch das Programm ChemBio3D Ultra V12.0 (CambridgeSoft, USA).

5 Ergebnisse und Diskussion: Abbauverhalten phosphorhaltiger Polyester

5.1 Variation der Phosphorsubstituenten

Die Untersuchung von Polymeren mit systematisch variierten Phosphorsubstituenten soll einen Einblick in die unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Polymergrundkette und Substituent im Moment des Abbaus geben. Als Polymergrundkette wurde ein Polyester aus Terephthalsäure und glykolisiertem Hydrochinon, Bezeichnung PET-P-0, gewählt, dessen Struktur dem Polyethylterephthalat (PET) sehr ähnlich ist [Abbildung 20]. Der Grund für die Wahl dieses Polyesters ist die Bereitstellung vergleichbarer Monomere mit Phosphorsubstituenten. In der Literatur sind weder Terephthalsäurederivate noch Ethylenglykolderivate, respektive Butylenglykolderivate, mit Phosphorsubstituenten beschrieben. Die Addition von H-Phosphorstrukturen an Doppelbindungen (z.B. Benzochinon, Acrylate) ist hingegen ein bewährtes Verfahren [41, 78, 99, 101, 102].

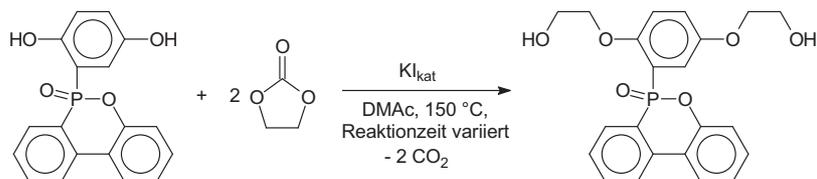


Abbildung 20: Vergleich der Strukturen von PET-P-0 (links) und PET (zwei Wiederholeinheiten).

Im Abbauverhalten wird erwartet, dass sich PET-P-0 vergleichbar zu PET verhält. In beiden Fällen handelt es um aromatisch-aliphatische Polyester mit Glykol und Terephthalat-einheiten. Der Unterschied beider Stoffe besteht in dem Fehlen zweier Carbonylgruppen in der Struktur von PET-P-0, so dass jeder zweite Terephthalatester des PETs mit einem Hydrochinonether substituiert ist. Dadurch erhöht sich der Aromatengehalt etwas und der Sauerstoffanteil sinkt im Vergleich von PET zu PET-P-0. Für den Abbau wird daher erwartet, dass sich der Rückstand leicht erhöht, die Pyrolysegase jedoch einen höheren Brennwert aufweisen (effektive Verbrennungswärme, engl.: heat of combustion [hoc]). Strukturell werden in den Pyrolysegasen größere Unterschiede zwischen beiden Stoffen erwartet, da die Hydrochinonether Abbauewege ermöglichen, die im Abbau von PET nicht möglich sind.

5.1.1 Synthesen der phosphorhaltigen Monomere

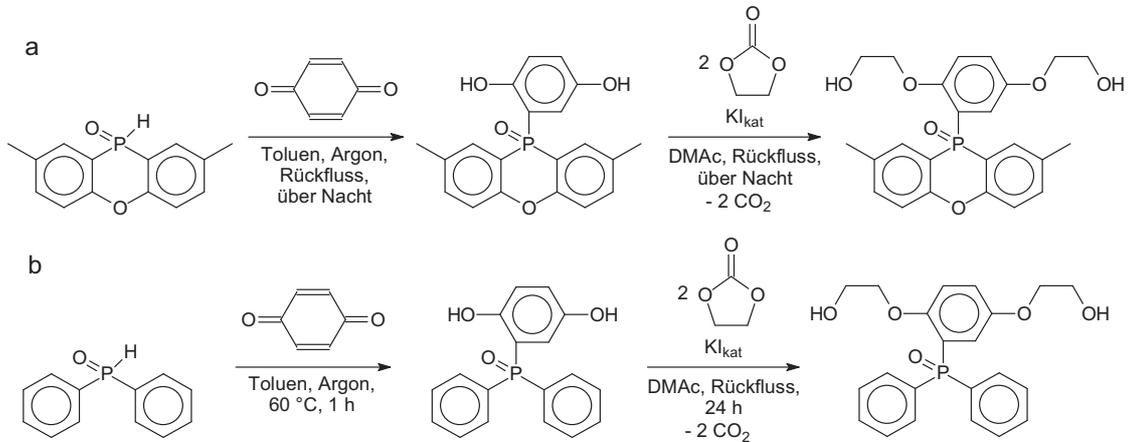
Die Synthesen der phosphorhaltigen Monomere erfolgten zum Teil selbst (DOPO-HQ-GE, [Reaktionsgleichung 14]) aus kommerziell erhältlichen Edukten bzw. wurden durch das KIT,



Reaktionsgleichung 14: Synthese des Monomers DOPO-HQ-GE aus DOPO-HQ und Ethylencarbonat.

Auswertung und Diskussion

Karlsruhe (Gruppe Prof. Döring) durchgeführt und für die Polykondensation zur Verfügung gestellt (DPhPO-HQ-GE und DPPO-HQ-GE [Reaktionsgleichungen 15]).



Reaktionsgleichungen 15: zweistufige Synthesen zur Herstellung der Dirole DPPO-HQ-GE (a) und DPhPO-HQ-GE (b) (durchgeführt durch AK Döring KIT, Karlsruhe).

Im Zusammenhang mit der Eigensynthese (Reaktionsgleichung 14) konnten frühere Vorschriften für Synthesen im Labormaßstab ($m_{100\%} \sim 50$ g) erfolgreich auf Ansätze im kleintechnischen Maßstab ($m_{100\%} \sim 550$ g) in einem 5 l-Rührautoklaven übertragen werden. Die genauere Thermosensorik des Rührautoklaven, gegenüber einem einfachen Thermometer im Laborrundkolben, erlaubte darüber hinaus die Beobachtung eines endothermen Reaktionsverlaufs mit einem Temperaturunterschied von etwa 0,5 - 1 K (Abbildung 21). Nach einer Heizphase von etwa 50 min erreicht der Reaktorinhalt die vorgegebene Temperatur. Über die folgenden 2 bis 3 h sinkt diese Temperatur langsam bis auf ein Minimum und steigt anschließend rasch auf die Reaktormanteltemperatur. Nach einer weiteren Stunde wird die Reaktion durch Kühlen des Reaktors beendet. Der endotherme Verlauf wurde in jedem Experiment etwas unterschiedlich beobachtet. Aus den bisherigen Versuchen konnte geschlussfolgert werden, dass ein flacherer Verlauf zu einem höheren Minimum und einer längeren Reaktionsphase führt. Ein signifikanter Zusammenhang zwischen Reaktionsverlauf und Ausbeute konnte hingegen nicht gefunden werden.

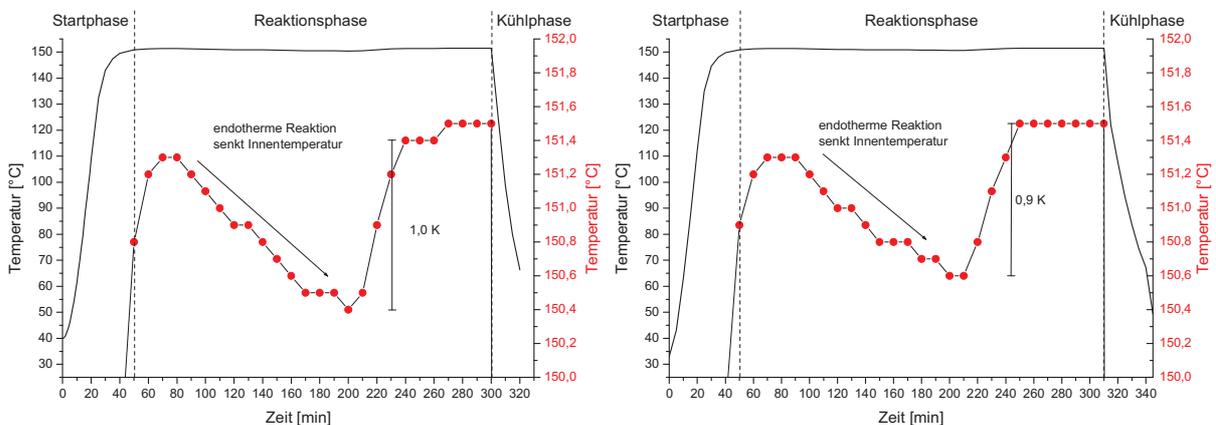


Abbildung 21: Temperaturverlauf zweier Reaktionen von DOPO-HQ zu DOPO-HQ-GE im 5 l-Rührautoklaven. (Reaktormanteltemperatur: $150^\circ C$)

Die ursprüngliche Reaktionszeit von 7 h aus den Laborversuchen konnte so auf 4 – 4,5 h verkürzt werden. Das genaue Ende der Reaktion richtet sich nach der Ausprägung des endothermen Verlaufs und dem anschließenden Angleichen an die äußere Reaktortemperatur.

Im Weiteren sollen zunächst die aus den angesprochenen Monomeren (Abbildung 22) hergestellten Polymere chemisch und chemiko-physikalisch charakterisiert werden, wonach sich die Untersuchungen zum Abbauverhalten anschließt. In letzterem wird zunächst der Abbau mit gravimetrischen und kalorimetrischen Methoden verglichen. Anschließend werden unter Zuhilfenahme strukturaufklärender Methoden Abbaumechanismen abgeleitet und verglichen.

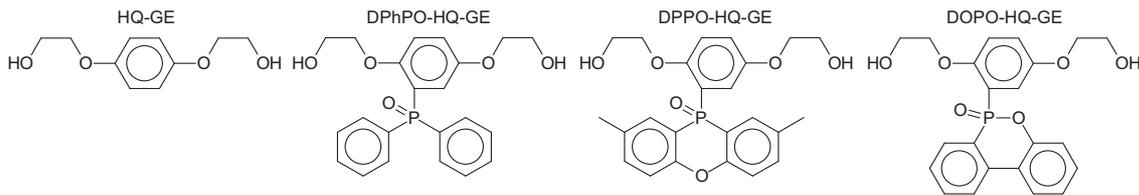
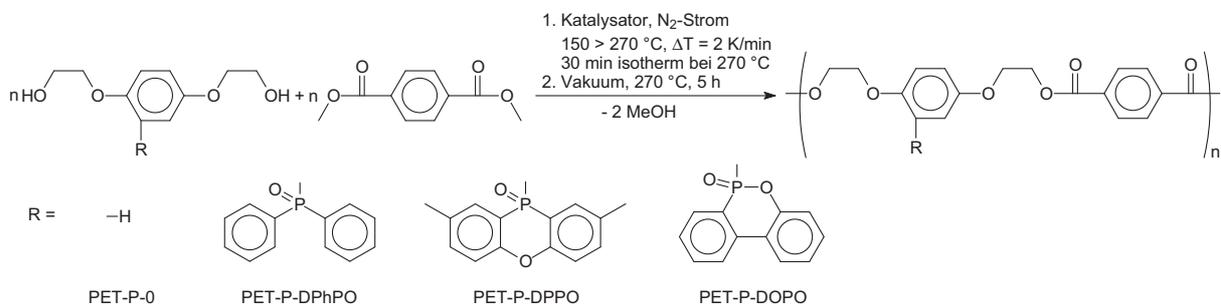


Abbildung 22: Monomere, für die in diesem Abschnitt herzustellenden Polymere. Hydrochinon-bis(2-hydroxyethyl)ether (HQ-GE) ist kommerziell erhältlich.

5.1.2 Synthese und chemische Charakterisierung der erhaltenen Polymere

Die Synthese der hier untersuchten Polymere wurde zweistufig in der Schmelze unter Vakuum bei Temperaturen von ~270 °C durchgeführt (Reaktionsgleichung 16). Als Katalysator-system wurde ein bewährtes Gemisch aus Titan-tetra-butylat und Antimon(III)oxid zu 1 Ma.-% (bezogen auf Dimethylterephthalat, DMT) eingesetzt. Neben Versuchen im Labormaßstab, wurden auch kleintechnische Versuche in einem 2,4 l Rührautoklaven (150 – 560 g) durchgeführt, um größere Mengen an Material für die Mischung mit PBT und Prüfkörperherstellung (z.B. Cone-Platten) herzustellen. Eine Auswahl der synthetisierten Produkte zusammen mit Daten der Größenausschlusschromatographie (size exclusion chromatography, SEC), Lösungviskosimetrie und Phosphorgehaltsbestimmung ist Tabelle 6 zu entnehmen.



Reaktionsgleichung 16: Synthese der Polymere der PET-P-Serie. (Katalysator: Mischung aus $Ti(OBu)_4/Sb_2O_3$ [1/1, Ma/Ma], Zugabe zu 1 Ma% gemäß DMT)

Die Synthese des in Tabelle 6 zuletzt genannten Materials, PET-P-DOPO, stellt für diese Reihe die Synthesegrundlage dar, da es bereits seit einigen Jahren erfolgreich synthetisiert

Auswertung und Diskussion

und untersucht wurde [37]. Die weiteren Polymere wurden zur besseren Vergleichbarkeit äquivalent hergestellt.

Tabelle 6: Ergebnisse der Polymercharakterisierung der synthetisierten Polymere.

Bezeichnung ^{a)}	Produkt (g)	SEC ^{b)}			Viskosität ^{c)} η_{inh} (dl/g)	Phosphorgehalt ^{d)}	
		M_n (kg/mol)	M_w (kg/mol)	M_n/M_w		berechnet (Ma.-%)	gemessen (Ma.-%)
PET-P-0						0	
PET-P-0-1	5	71,5	145,9	2,04	1,28		n.b.
PET-P-0-3	4	n.b.	n.b.	n.b.	0,96		n.b.
PET-P-0-R1	230	33,7	97,9	2,91	0,89		n.b.
PET-P-DPhPO						5,86	
PET-P-DPhPO-1	10	14,7	78,1	5,33	0,33		5,88
PET-P-DPhPO-2	10	15,1	94,0	6,22	0,33		5,91
PET-P-DPhPO-R1	150	11,1	72,9	6,57	0,27		5,62
PET-P-DPPO						5,43	
PET-P-DPPO-1	8	15,1	67,7	4,48	0,35		5,33
PET-P-DPPO-2	9	14,2	43,1	3,04	0,32		5,48
PET-P-DPPO-7	10	13,6	45,7	3,36	0,32		5,53
PET-P-DPPO-R1	170	11,7	36,5	3,12	0,27		5,46
PET-P-DOPO						5,71	
PET-P-DOPO-1	9	12,7	29,5	2,32	0,31		5,72
PET-P-DOPO-2	9	n.b.	n.b.	n.b.	0,29		5,77
PET-P-DOPO-R6	560	20,2	309,4	15,32	0,60		5,95
PET-P-DOPO-R11	160	18,8	141,0	7,52	0,45		5,97

a) R bezieht sich auf Synthesen im 2,4 l Rührautoklaven; b) in Pentafluorphenol/ CHCl_3 1:2 (vol/vol); c) in Pentafluorphenol/ CHCl_3 1:1 (vol/vol); d) Elementaranalyse durchgeführt von Mikroanalytisches Labor KOLBE, Mülheim a. d. Ruhr

Unterschiede zwischen den Produkten

Die phosphorhaltigen Polyester liegen, die Molmasse und Viskosität betreffend, in vergleichbaren Bereichen. Das Referenzpolymer PET-P-0 hingegen ist deutlich langkettiger. Dies entspricht insofern den Erwartungen, dass aufgrund der fehlenden sterischen Hinderung durch die voluminösen Seitengruppen eine Polykondensation erleichtert wird. Die Polykondensation führt relativ schnell zu Produkten mit hohen Viskositäten, so dass in allen Reaktionen vor geplantem Versuchsende der Rührer ausgeschaltet werden musste, um diesen vor mechanischer Überbelastung zu schützen. Diese Sicherheitsmaßnahmen mussten auch bei früheren Synthesen mit PET oder PBT nicht durchgeführt werden. Es ist anzunehmen, dass die Molmasse und damit verbundene mechanische Festigkeit weiter gesteigert werden könnte, wenn die Durchmischung der Reaktionsschmelze weiterhin gewährleistet werden könnte.

Die Phosphorgehalte der Polymere der PET-P-Serie stimmen grob mit den Erwartungswerten für ideale Produkte überein. Abweichungen zu niedrigeren Phosphorgehalten sind mit der Abspaltung einiger Phosphorseitengruppen erklärbar. Höhere Werte lassen sich in der Regel durch einen Anteil an phosphorhaltigen Endgruppen erklären, die als Oligomere mit einem geschätzten Polymerisationsgrad im Bereich um 20 vorliegen. Eine genaue Aussage zum Polymerisationsgrad lässt sich nicht treffen, da eine exakte Endgruppenbestimmung über NMR durch Überlagerung der Endgruppen mit anderen Signalen nicht möglich ist.

PET-P-DOPO: Abweichungen zwischen Reaktor- und Laborversuchen

Die Unterschiede zwischen Polykondensaten aus Labor- und Reaktorsynthese sind in der Regel gering. Für PET-P-DPPO und PET-P-DPhPO liegen Molmassenverteilung und Phosphorgehalt in vergleichbaren Bereichen. Die Produkte der PET-P-DOPO-Reihe stellen hier eine Ausnahme dar. So sind die Reaktorprodukte teilweise deutlich langkettiger, wie über Viskosimetrie und SEC beweisbar. Gleichzeitig erhöhen sich die Molmassenverteilung und der Phosphorgehalt signifikant.

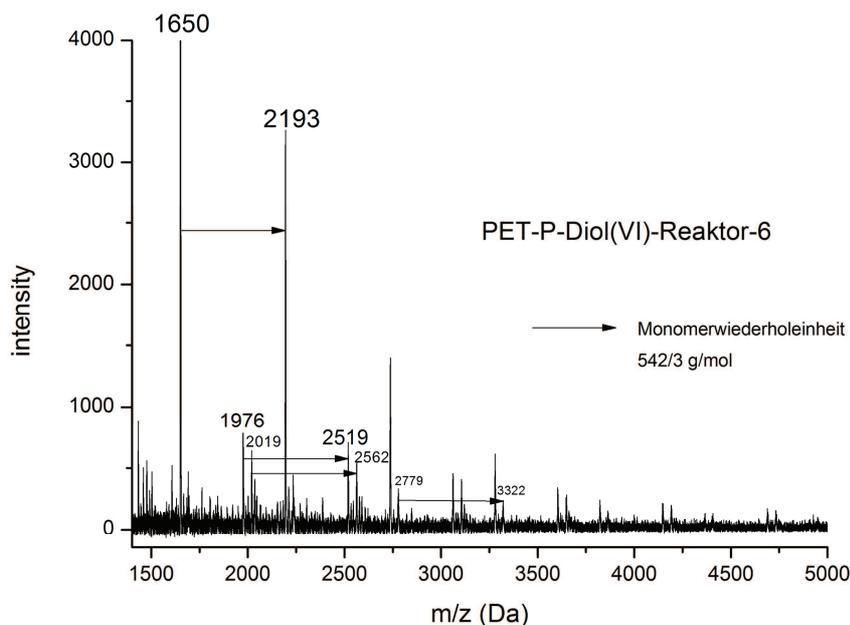


Abbildung 23: MALDI-TOF von PET-P-DOPO-R6, Matrix: HABA, Hauptverteilung entspricht Zyklus+Na⁺ (n=3 resp. 4 + 23 = 1650,44 resp. 2192,92).

Die Molmassenverteilung betreffend, ergibt sich aus weiteren Literaturbeobachtungen ein Erklärungsansatz: So wurde durch Hoffmann et al. [12] herausgefunden, dass das ringförmige Phosphinat unter basischen Bedingungen (K_2CO_3 in N-Methyl-2-pyrrolidon) geöffnet werden kann. Da einer der Katalysatoren, Titanatetrabutylat, eine solche Base darstellt, ist es wahrscheinlich, dass der Phosphorylester an den Ver- und Umesterungen während der Schmelzpolykondensation teilnimmt. Kinetische Beobachtungen zu Vorgängen an der DOPO-Gruppe unter Schmelzpolykondensationsbedingungen sind der Literatur nicht zu entnehmen. Es ist jedoch anzunehmen, dass das Gleichgewicht auf Seite des

geschlossenen Ringphosphinats liegt, da das voluminöse DOPO sterisch schwer angreifbar ist und das entstehende Phenolat weiter gebunden bleibt, so dass eine Retention leicht ablaufen kann. Für die Struktur der Produkte ergibt diese zusätzliche Möglichkeit der Umesterung das Problem, dass neben linearen Produkten auch verzweigte entstehen können. Zudem wird erwartet, dass durch die einfache Retention offene Phosphorylester wieder in ihre geschlossene DOPO-Ursprungsform zurückkehren, so dass sich ein schnell veränderndes dynamisches Gleichgewicht ergibt, in dem die verzweigten Seitenketten in gleicher Größenordnung wie die Hauptkette vorliegen. Ein struktureller Beweis für diese These ist bisher nicht möglich. Auswertungen mit NMR-Analytik ergeben keine strukturellen Auffälligkeiten, was den Erwartungen für eine Verzweigung im niedrigen Prozentbereich entspricht. Gleiches gilt für Messungen mit MALDI-TOF, wo ebenfalls keine Massen identifiziert werden konnten, die solche Verzweigungen beweisen. Durch die Massenspektrometrie wurden hingegen ringförmig geschlossene Polyester nachgewiesen (Abbildung 23), wie sie von Kricheldorf et al. für hohe Polymerisationsgrade vorhergesagt wurden [28].

Ein Referenzexperiment wurde durchgeführt, in welchem eine Schmelzkondensation mit DOPO-HQ-GE unter Standardbedingungen durchgeführt wurde, allerdings ohne DMT zuzugeben. Die These war, dass die Glykolgruppen durch die fehlende Konkurrenz vermehrt mit dem Phosphinat umestern und Di- oder Trimere bilden. Das Ergebnis dieses Experiments war ein Produkt, das ähnlich den vorher präparierten Polymeren Fäden zog. Untersuchungen mittels $^1\text{H-NMR}$ konnten beweisen, dass neue Signale mit einer Verschiebung von 9,43 und 9,72 ppm entstanden sind (siehe Abbildung 24, rechts), die im Edukt DOPO-HQ-GE nicht vorhanden waren. Die Integrale der Signale waren sehr gering und lagen in Summe bei 0,8 Flächen-% einer bekannten CH-Gruppe. Die chemische Verschiebung der unbekanntenen Signale liegt in einem Bereich, in dem Phenole erwartet werden, so wie sie die These der ringöffnenden Umesterung vorhersieht. Es besteht die Möglichkeit, dass die Abspaltung eines Glykolethers zu einer monosubstituierten Hydrochinonetherstruktur führt. Ein Vergleich mit der Struktur DOPO-HQ, für zwei abgespaltene Glykolether, zeigt, dass es sich nicht um dieselben Verschiebungen handelt (9,14 und 9,44 ppm).

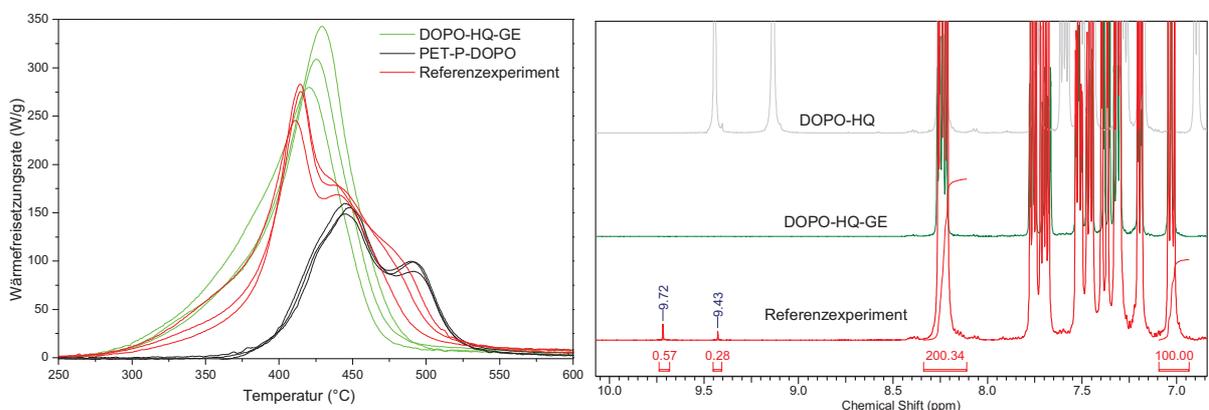


Abbildung 24: Referenzexperiment (PET-P-DOPO-Polykondensation ohne DMT-Zugabe): links: PCFC (vergleich mit DOPO-HQ-GE, PET-P-DOPO), rechts: $^1\text{H-NMR}$ (500,13 MHz, DMSO- d_6 , Vergleich mit DOPO-HQ, DOPO-HQ-GE)

Auswertung und Diskussion

Ferner konnten Abbauntersuchungen mit PCFC (Abbildung 24, links) bestätigen, dass eine Veränderung im Material vorlag und der Abbauverlauf nicht mehr identisch mit DOPO-HQ-GE war. Die Verzweigung des Polyesters PET-P-DOPO konnte somit auch durch das Referenzexperiment nicht zweifelsfrei bewiesen oder widerlegt werden.

Die erhöhten Phosphorgehalte in den PET-P-DOPO-Reaktorprodukten (PET-P-DOPO-R6 → 5,95 Ma.-%) ließen sich erklären, wenn ein Teil der Kohlenwasserstoffstruktur während der Synthese aus dem Reaktionsgemisch entfernt und dadurch der relative Phosphoranteil erhöht wird. Aus den Beobachtungen während der Laborsynthesen ergeben sich Anhaltspunkte, dass vermehrt sublimierendes DMT den Masseverlust erklären könnte. Die Produkte sollten diesem Ansatz folgend einen hohen Anteil an DOPO-HQ-GE-Endgruppen (siehe Abbildung 25) oder Etherbrücken in Polymerrückgrat aufweisen.

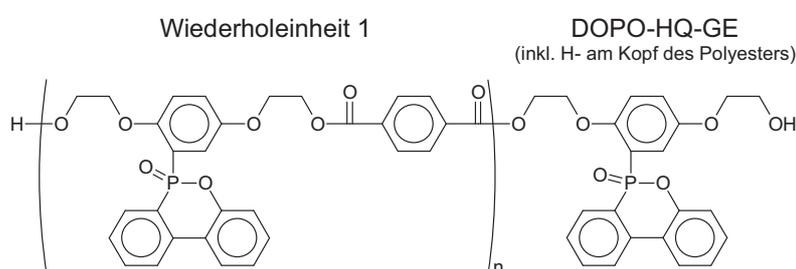


Abbildung 25: Mögliche Zusammensetzung des Polyesters PET-P-DOPO aus Wiederholeinheit 1 (WE1) mit Endgruppe DOPO-HQ-GE.

In Tabelle 7 sind entsprechende Berechnungen durchgeführt und legen den Schluss nahe, dass gemäß diesem Ansatz ein Verhältnis DOPO-HQ-GE zu DMT von 6 zu 5 vorliegen müsste, um die hohen Phosphorwerte zu erklären. In ¹H-NMR-Spektren sollten demnach die Integrale der Terephthalatgruppe etwa 17 % unter dem Erwartungswert liegen, der sich aus dem idealen Monomerverhältnis 1:1 ergeben würde. Gefunden wurde hingegen eine Übereinstimmung mit dem Erwartungswert im Rahmen der Fehlertoleranz. Der hier durchgeführte Erklärungsansatz ist demnach zu verwerfen.

Tabelle 7: Theoretische Phosphorgehalte von PET-P-DOPO unter speziellen Kettenkonstitutionen.

	Mögliche Zusammensetzungen gemäß Abbildung 25					gemäß Abbildung 26
WE1 (n)a)	1	2	4	5	8	3
DOPO-HQ-GE	1	1	1	1	1	0
WE2 (m)	0	0	0	0	0	1
P-Anteil [Ma.-%]	6,49	6,21	6,00	5,95	5,87	5,95

a) WE1: C₃₀H₂₃O₈P, M=452,48 g/mol, P-Gehalt 5,71 Ma.-%; DOPO-HQ-GE: C₂₂H₂₁O₆P, M=412,37 g/mol, P-Gehalt 7,51 Ma.-%; WE2: C₂₆H₁₅O₆P, M=454,37 g/mol, P-Gehalt 6,82 Ma.-%

Eine weitere Möglichkeit zur Entfernung von Kohlenwasserstoffen während der Synthese ist der Abbau von Glykolethern durch Abspaltung von Acetaldehyd, wie in der ersten Abbaustufe gemäß TGA-FTIR gefunden [siehe Kapitel 5.1.4, Abschnitt: PET-P-DOPO]. Die

Auswertung und Diskussion

Knüpfung des Polyrückgrates an entsprechenden Stellen würde demnach über Aryl-Aryl-Ester (Abbildung 26) stattfinden, vergleichbar mit vollaromatischen Polyestern. Dieser These entsprechend, müssten in der Struktur 25 % weniger Glykoleinheiten vorhanden sein als berechnet (Tabelle 7, rechte Spalte), was über NMR-Analytik auszuschließen war. Dieser Erklärungsansatz wird somit auch verworfen.

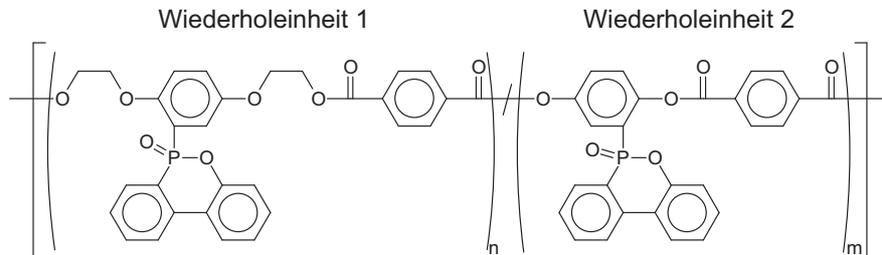


Abbildung 26: Mögliche Zusammensetzung des Polyesters PET-P-DOPO aromatisch-aliphatischen (WE1) und vollaromatischen Wiederholeinheiten (WE2).

Generell geben die Signale in der $^1\text{H-NMR}$ eher das Bild einer idealen Struktur wieder (siehe Abbildung 27). Abweichungen im unteren Prozentbereich sind nicht auszuschließen, lassen sich über $^1\text{H-NMR}$ jedoch nicht ausreichend belegen.

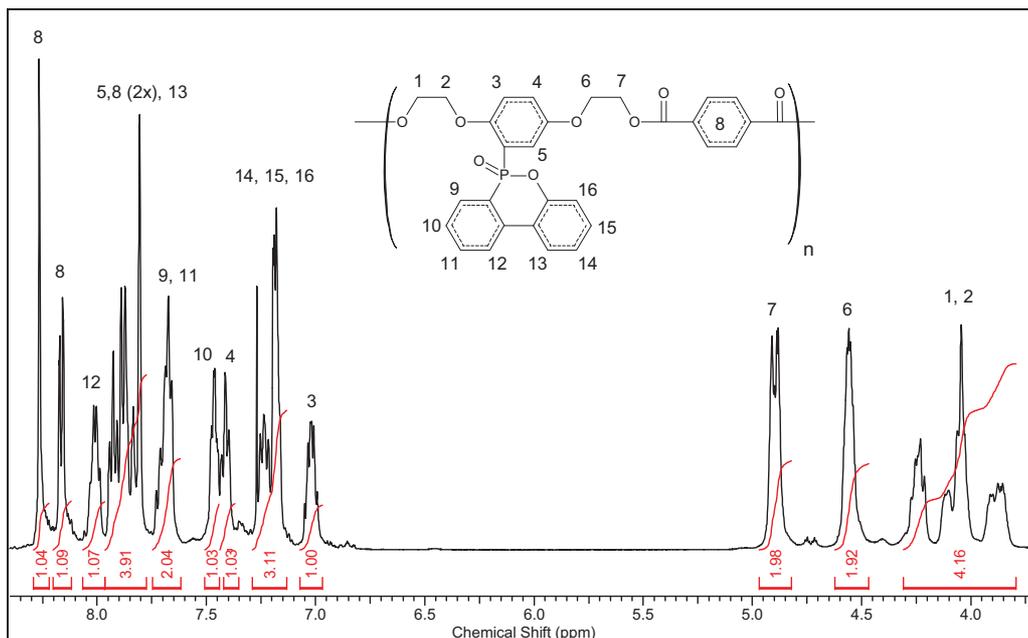


Abbildung 27: $^1\text{H-NMR}$ (TFA- d_3 /CDCl $_3$, 500,13 MHz), PET-P-DOPO-R6.

Einen weiteren Erklärungsansatz für die beobachteten erhöhten Phosphorgehalte stellen freier Phosphor bzw. nicht organisch gebundene Phosphorderivate dar. Diese Strukturen sind mit $^1\text{H-NMR}$ nicht analysierbar. Allerdings ist die Entstehung solcher Strukturen unter den gegebenen Bedingungen sehr fragwürdig und ließe sich über $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren nachweisen. Letzteres ist nicht der Fall.

Es kann folglich nicht geklärt werden, welche strukturellen Änderungen die Beobachtungen zur Erhöhung von Molmasse, Polydispersität und Phosphorgehalt erklären könnten.

Thermische Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften wie Glasübergang, T_g , und Schmelzbereich, T_m , der phosphorhaltigen Polyester wurden zusammen mit dem Grundpolymer PET-P-0 sowie den kommerziell erhältlichen Polyestern PET (Arnite® D04 300, DSM) und PBT (Ultradur® B 4520, BASF) untersucht. In Tabelle 8 sind die erhaltenen Daten aus der modulierten DSC zusammengestellt.

Tabelle 8: Ergebnisse der modulierten DSC-Messungen der PET-P-Serie und PBT sowie PET.

	T_g (°C)	Δc_p (J/gK)	T_m (°C)	ΔH (J/g)
PBT	47,1	0,11	225a)	57,6
PET	83,9	0,17	255b)	59,8
PET-P-0	72,4	0,24	199	39,5
PET-P-DPhPO	118	0,31		
PET-P-DPPO	160	0,32		
PET-P-DOPO	145	0,29		

a) 223 °C gemäß Hersteller [18], b) 255 °C gemäß Hersteller [103]

Die Polyester ohne phosphorhaltige Seitengruppen, PET, PBT und PET-P-0, sind alle teilkristallin. Aus der Literatur ist bekannt, dass PBT deutlich leichter kristallisierbar ist als PET [17]. Ein entsprechender Vergleich für eine Struktur des PET-P-0 konnte nicht gefunden werden.

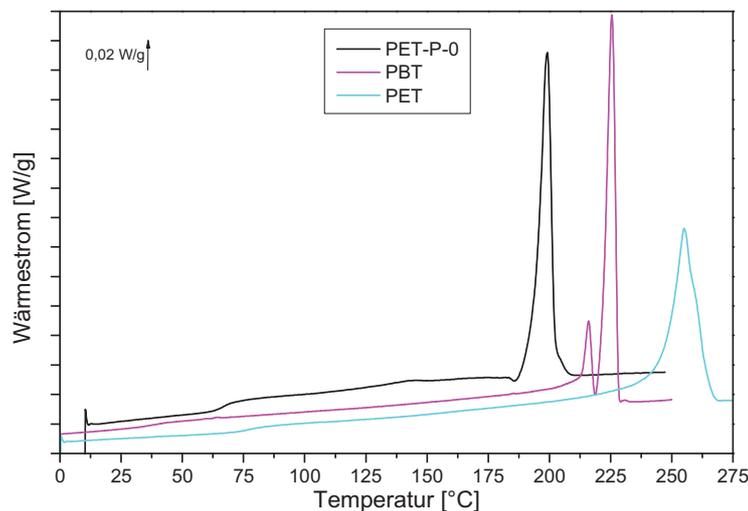


Abbildung 28: DSC von PET-P-0 im Vergleich mit PBT und PET (2. Aufheizen).

Unterschiede im thermischen Verhalten dieser aromatisch-aliphatischen Polyester beruhen auf strukturellen Eigenschaften wie Länge der aliphatischen Kette (Kettenbeweglichkeit), Anteil an Aromaten (Schichtanordnung entlang des magnetischen Feldes, das durch den Ringstrom ausgebildet wird), Anteil an Carbonylgruppen (Dipolwechselwirkungen) und die Symmetrie dieser Strukturen (Erhöhung der räumlichen Möglichkeiten zur Anordnung). Aus

diesen strukturellen Vorgaben ergeben sich die aus der Literatur bekannten Beobachtungen, dass PBT leichter kristallisiert als PET, da die C4-Ketten eine größere Kettenbeweglichkeit ermöglichen. Umgekehrt ist die Schmelztemperatur für PET höher, da der Anteil an Aromaten und Carbonylgruppen größer ist, womit mehr Energie aufgewendet werden muss, um die kristallinen Strukturen zu schmelzen. Im Vergleich zu PET ist der Anteil an Aromaten in PET-P-0 leicht erhöht und gleichzeitig der Anteil an Carbonylgruppen auf etwa die Hälfte verringert. Dadurch sinkt der Schmelzbereich um die beobachteten 50 °C. Die Beweglichkeit der Ketten ist durch die Ethylengruppen zwischen den Aromaten recht vergleichbar. Die Symmetrie in PET-P-0 ist allerdings geringer, was sich aus der Größe der Wiederholeinheiten ergibt. So ist eine Wiederholeinheit etwa doppelt so groß wie jene in PET. Die PET-P-0-Ketten haben bei vergleichbarer Kettenbeweglichkeit mehr mögliche räumliche Anordnungen, von denen nur wenige eine energetisch günstige (kristallisierfähige) Konstellation beinhalten. Dadurch wird die Ausbildung von kristallinen Bereichen kinetisch behindert.

Die Glasübergänge dieser Polyester lassen sich ebenfalls anhand der Struktur erklären. So ist die hohe Beweglichkeit der Butylengruppe dafür verantwortlich, dass PBT den niedrigsten T_g aufweist. Sowohl PET als auch PET-P-0 sind an dieser Stelle aus Ethylengruppen aufgebaut, was erwarten lässt, dass deren Glasübergangstemperaturen in vergleichbaren Bereichen liegen. Mit 83,9 (PET) und 72,4 °C (PET-P-0) ist dies auch ganz grob der Fall. Im Polymerrückgrat beider Strukturen findet man ähnlich verteilt bewegliche, aliphatische und starre, aromatische Bereiche. Die unterschiedlichen Anteile an Carbonylgruppen geben auch in diesem Fall den Ausschlag, so dass aufgrund weniger Dipolbrücken, die im Bereich des Glasübergangs gelöst werden, ein geringerer Energieeintrag aufgebracht werden muss, um die Ketten aus dem enthalpieelastischen (oberhalb T_g) in den entropieelastischen Bereich (unterhalb T_g) zu überführen.

Im Vergleich zu den eben besprochenen Polyestern ohne Seitengruppen sind die untersuchten phosphorhaltigen Polyester vollständig amorph, was durch die sterische Hinderung der voluminösen Seitengruppen erklärt werden kann. Carbonylgruppen können sich zwar in energetisch günstiger Konstellation finden, aber die Seitengruppen behindern die Anordnung. Die Glasübergänge (Abbildung 29) sind alle bei höheren Temperaturen als für die Polyester ohne Phosphor, da durch die großen Seitengruppen weniger Bewegungsfreiheitsgrade zur Verfügung stehen und mehr Energie benötigt wird, um die Bindungen in Schwingung und Rotation zu versetzen.

Die Unterschiede in den Glasübergangstemperaturen der drei phosphorhaltigen Polyester stehen im Zusammenhang mit der Größe und Beweglichkeit der Seitengruppen. In Abbildung 30 sind die eingesetzten Monomere durch Computersimulation strukturoptimiert dargestellt. Es wird ersichtlich, dass in keinem Fall eine vollkommen freie Rotation um die Bindung des Phosphoratoms zum Kohlenstoff der Hydrochinongruppe möglich ist, da die angrenzende Glykoethergruppe denselben Raum beansprucht. Im Falle des DPhPO-Monomers können die frei drehbaren Phenylgruppen durch entsprechende Ausrichtung eine

Auswertung und Diskussion

Rotation besagter P-C-Bindung ermöglichen, wobei der Bewegungsfreiraum der Glykoethergruppe nur schwach behindert wird. Gleichmaßen besteht die Möglichkeit, dass einige Positionen der angrenzenden Glykoethergruppe die freie Rotation der P-C-Bindung begünstigen, ohne, dass sich die Phenylgruppen speziell ausrichten müssen. Im Vergleich dazu können weder die DOPO- noch die DPPO-Gruppe ihre eigene Form so verändern, dass die Rotation ermöglicht wird. Lediglich bestimmte Ausrichtungen des Glykoethers schaffen den benötigten Raum. Die DPhPO-Gruppe am Hydrochinonderivat hat somit mehr Freiheitsgrade zur Verfügung, was gleichbedeutend mit geringerem Energieaufwand für die Rotationen und Schwingungen in einem flüssigen Medium ist. Im Vergleich zwischen der DOPO- und der DPPO-Gruppe sieht man, dass durch die zusätzlichen Methylgruppen im DPPO während einer Rotation mehr Raum benötigt wird als für die DOPO-Gruppe, was wiederum mehr Energie für die Rotation benötigt.

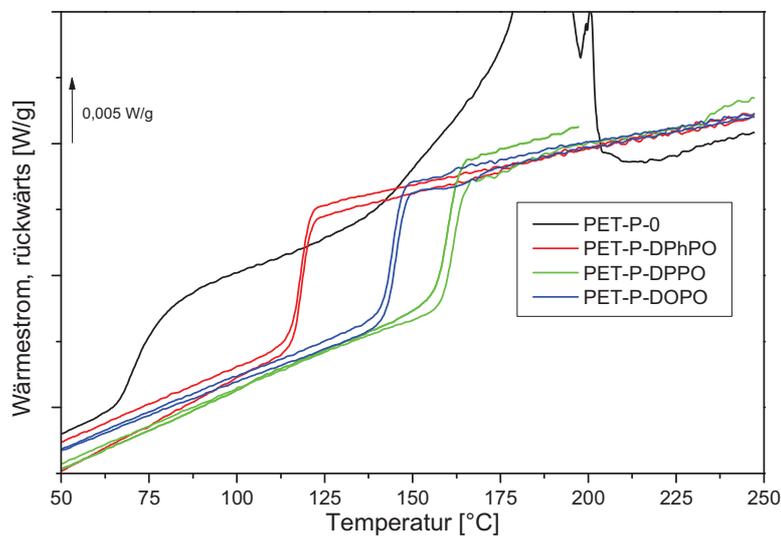


Abbildung 29: mDSC-Kurven der PET-P-Serie (2. Aufheizen, Wärmekapazitätsterm).

Diese Beobachtungen an den Strukturen der Monomeren lassen sich äquivalent auf die polymeren Strukturen übertragen. So steigt die Glasübergangstemperatur gemäß dem Energiebedarf für Schwingungen und Rotationen von PET-P-DPhPO über PET-P-DOPO zu PET-P-DPPO an.

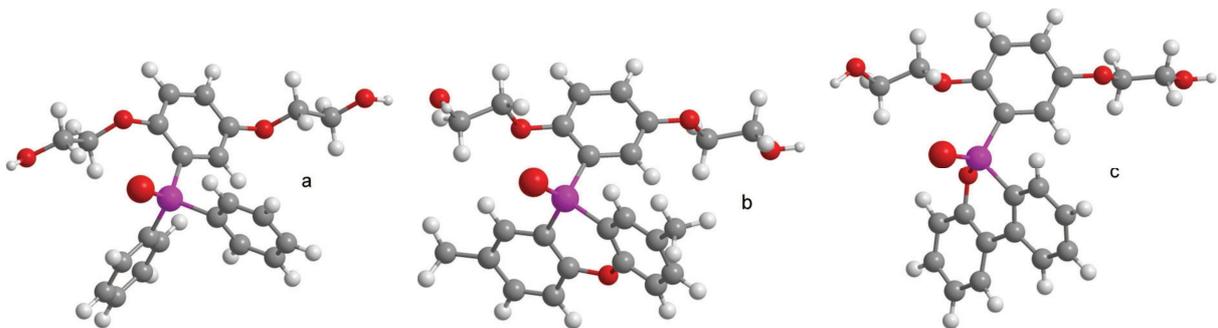


Abbildung 30: Geometrieoptimierte Strukturen der Monomere: a) DPhPO-HQ-GE, b) DPPO-HQ-GE, c) DOPO-HQ-GE [104].

5.1.3 Kalorimetrische und gravimetrische Untersuchungen zum Abbau

Die Abbauvorgänge der phosphorhaltigen Polyester werden in diesem Kapitel mit Hilfe der TGA gravimetrisch und mit PCFC kalorimetrisch untersucht. Als Vergleich wurden ebenfalls PET, PBT und PET-P-0 analysiert. Die Unterschiede dieser drei Polyester sollen zunächst detailliert diskutiert werden, um anschließend von PET-P-0 ausgehend auf die Einflüsse der drei Phosphorseitengruppen eingehen zu können. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 9 (Stickstoffatmosphäre) und Tabelle 11 (sauerstoffhaltige Atmosphäre) aufgelistet.

Die Auswertung der TGA geschah so, dass die Abbaumaxima anhand der Maxima der Masseverlustraten (Abbildung 31, rechts) gewählt und die Rückstände direkt bei 700 °C aus der Masse/Temperatur-Kurve entnommen wurden. Für die PCFC-Auswertung wurden zunächst die verwendeten Tiegel auf einer Feinwaage ausgewogen um mit der Einwaage den Rückstand errechnen zu können. Das graphische Resultat der PCFC-Messung ist ein HRR (Wärmefreisetzungsrate, heat release rate)/Zeit-Diagramm, das durch Verrechnung mit der Heizrate in ein HRR/Temperatur-Diagramm (Abbildung 31, links) umgewandelt wird. Aus dem Maximum der Wärmefreisetzungsrate geteilt durch die Heizrate erhält man das maximale Wärmefreisetzungsvermögen (max. heat release capacity, maxHRC). Das Integral der HRR-Kurve gegen ein gewähltes Zeitintervall (i. d. R. durch On- und Offset der Kurve gegeben) gibt die gesamte freigewordene Wärmemenge (HR) wieder. Aus dieser Wärmemenge geteilt durch den Anteil der freigewordenen Gase (1- Rückstand) lässt sich die effektive Verbrennungswärme berechnen. Die HR spiegelt somit die durch Verbrennung entstandene Wärme bezogen auf die ursprünglich eingesetzte Probe wider, wohingegen die HOC nur Wärmemenge der Gase angibt, die in der Verbrennungskammer oxidiert wurden.

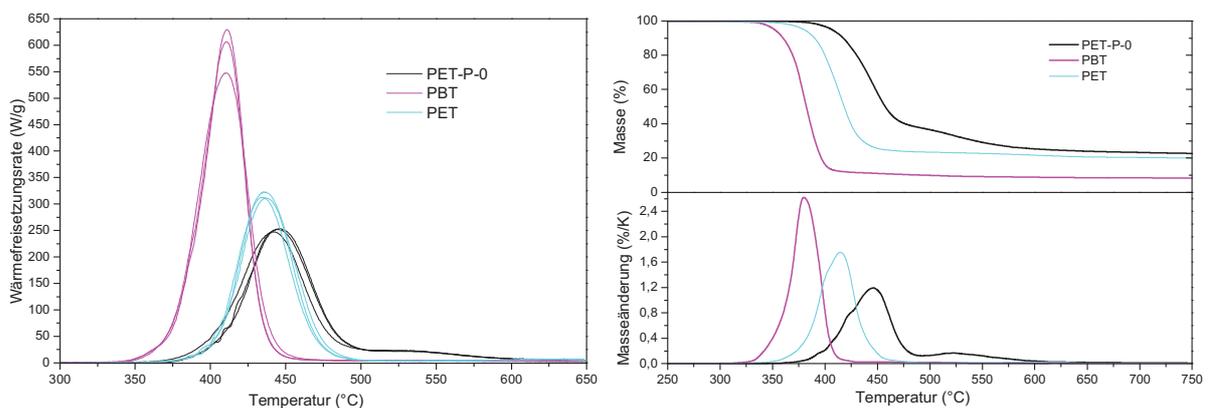


Abbildung 31: PCFC- (links) und TGA-Messungen für PBT, PET und PET-P-0 (unter N₂-Atmosphäre).

Im Vergleich der Abbaueigenschaften der Polyester ohne Phosphor lassen sich deutlich einige Gemeinsamkeiten und Unterschiede herausarbeiten. Alle drei Polymere sind bis 300 °C thermisch stabil. Oberhalb von 325 °C (TGA) beginnt zunächst der Abbau von PBT. Der Abbau von PET und PET-P-0 beginnt vergleichbar oberhalb von 360 °C (TGA). Sowohl in TGA als auch PCFC kann beobachtet werden, dass das Abbaumaximum von PBT bei den niedrigsten Temperaturen (~380 °C, TGA) liegt, gefolgt von PET (~415 °C, TGA) und PET-P-

Auswertung und Diskussion

0 (~446 °C, 1. Maximum, TGA). Die Maxima der Wärmefreisetzungsrate und Masseverlust-rate zeigen, dass der Abbau von PBT kinetisch am schnellsten abläuft. PET und PET-P-0 grenzen sich in ihrem Verhalten deutlich von PBT ab. Rückstände und Abbauraten beider sind in vergleichbaren Regionen, was mit der strukturellen Ähnlichkeit erklärt werden kann. Der signifikanteste Unterschied zwischen PET und PET-P-0 ist die zusätzliche Abbaustufe von letzterem, die sich im Falle der PCFC eher als langgezogene Schulter ausprägt. Vergleichbar mit den diskutierten physikalischen Eigenschaften führt die strukturelle Ähnlichkeit von PET und PET-P-0 zu einem ähnlichen Verhalten während des pyrolytischen Abbaus. Die Unterschiede, die zwischen beiden Materialien stehen lassen sich mit Hilfe ihrer strukturellen Unterschiede erklären. So ist für Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel $C_xH_yO_z$ der Anteil an aromatischen Strukturen entscheidend für die Rückstände unter pyrolytischen Bedingungen, da diese vernetzenden, graphitähnlichen Strukturen ohne Sauerstoff nicht mehr weiter in flüchtige Stoffe aufgebrochen werden können.

Tabelle 9: Ergebnisse der TGA- und PCFC-Messungen der PET-P-Serie im Vergleich mit PET und PBT (unter N₂-Atmosphäre).

	TGA (10 K/min)		PCFC (60 K/min)				
	T _{max} (°C)	Rückstand 700 °C (Ma.-%)	T _{max} (°C)	MaxHRC ^{a)} (J/g*K)	HR ^{b)} (kJ/g)	HOC ^{c)} (kJ/g)	Rückstand 650 °C (Ma.-%)
PBT	380	8,4	410	592	21,7	22,2	5,0
PET	415	19,9	435	313	13,5	16,5	18,5
PET-P-0	446 523	23,3	445 529	253 22	14,5	18,5	21,3
PET-P-DPhPO	424 490 (S)	23,4	444	317	17,5	23,7	26,3
PET-P-DPPO	429 465 (S)	35,6	444	284	13,1	20,8	37,2
PET-P-DOPO	427 476	36,9	445 490	163 103	12,0	20,6	41,6

a) max. Wärmefreisetzungsvermögen (max. heat release capacity): berechnet aus dem Maximum der Wärmefreisetzungsrate [J/g*s] geteilt durch die Heizrate [K/s]; b) freigesetzte Wärmemenge (heat release): Integral der Wärmefreisetzungsrate [J/g*s] über ein Zeitintervall [s] (der Temperaturachse liegt eine Zeitachse zu Grunde); c) effektive Verbrennungswärme (heat of combustion): freigesetzte Wärmemenge [J/g*K] geteilt durch die freigewordenen Gasanteile (1 – Rückstand) [dimensionslos]

In Tabelle 10 sind die berechneten aromatischen Massenanteile in Bezug zur Polymerstruktur dargestellt. Vergleicht man diese Werte mit den Rückständen der TGA oder PCFC, so wird ersichtlich, dass nur ein Teil der aromatischen Struktur als Rückstand verbleibt. Der fehlende Anteil an aromatischen Strukturen wird während des Abbaus zum Beispiel als Benzoesäure- oder Terephthalsäurederivat in die Gasphase abgegeben (siehe Kapitel 5.1.4). Es ergibt sich allerdings eine Korrelation zwischen ursprünglichem Aromatengehalt und dem Rückstand. Der Aromatenanteil in PET-P-0 ist 1,15-mal höher als in PET. Für die Rückstände ergeben sich Verhältnisse von 1,15 (TGA) und 1,17 (PCFC), was auf eine gute

Auswertung und Diskussion

Korrelation zwischen Aromaten und Rückstand schließen lässt. Gleichzeitig ist dieses Ergebnis ein Indiz für ähnliche pyrolytische Abläufe während des Abbaus.

Tabelle 10: Berechnung des aromatischen Anteils in den Polyestern PBT, PET und PET-P-0.

	PBT	PET	PET-P-0
$n(\text{C}_6\text{H}_4)$ je WE	1	1	2
M_{WE} [g/mol]	220,22	192,17	328,32
$P(\text{C}_6\text{H}_4)$ [%] ^{a)}	39,6	34,6	46,4

a) $M(\text{C}_6\text{H}_4) = 76,09$ g/mol

PBT liefert weder für den Vergleich mit PET noch PET-P-0 korrelierbare Werte. Der Abbau verläuft, wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, anders als in PET.

Im Weiteren sollen nun die Daten zum Abbau der phosphorhaltigen Polymere im Vergleich zum Grundpolymer PET-P-0 bewertet werden.

In Abbildung 32 sind die Graphen aus PCFC und TGA für die Polymere PET-P-0, PET-P-DPhPO, PET-P-DPPO und PET-P-DOPO zusammengestellt. Man sieht, dass die Abbaumaxima aller Polyester in etwa bei 445 °C (PCFC) liegen. Dies bedeutet, dass die Polymergrundkette für die Lage dieses Maximums verantwortlich ist.

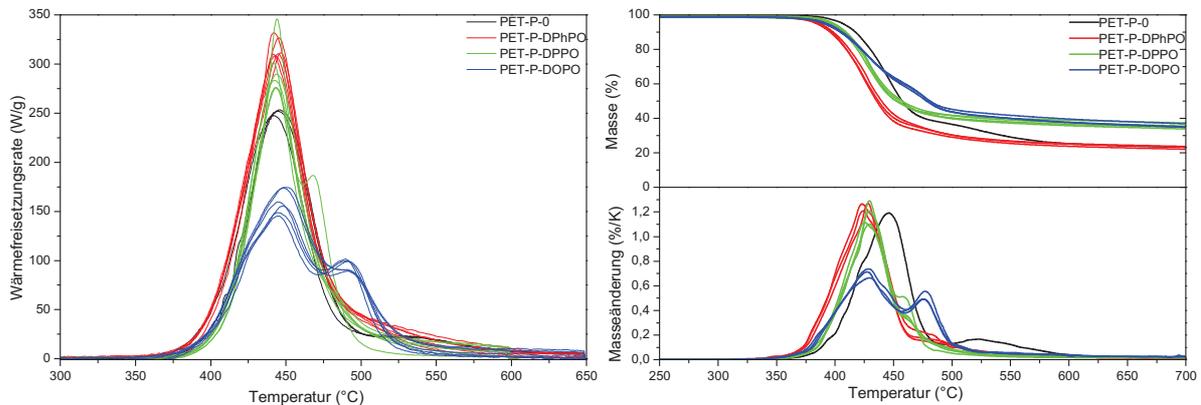


Abbildung 32: PCFC- (links) und TGA-Messungen der PET-P-Serie (unter N₂-Atmosphäre).

Die äußere Form der Graphen für PET-P-DPhPO, PET-P-DPPO und PET-P-0 ist sehr ähnlich, wobei die flache Abbaustufe von PET-P-0 bei 523 °C bei den phosphorhaltigen Polymeren nicht beobachtet werden kann. Diese zeigen hingegen in der TGA im Bereich um 470 °C (TGA) Schultern und leichte Ansätze von Stufen. In der PCFC sind diese Schultern deutlich weniger ausgeprägt oder können gar nicht beobachtet werden. Mit Blick auf die unterschiedlichen Heizraten beider Messmethoden, kann es sich bei diesen Schultern nur um kinetische Phänomene während des Abbaus handeln.

Im Vergleich zu diesen drei Polyestern weicht der Abbau von PET-P-DOPO deutlich ab. So sind hier zwei Abbaustufen sowohl in der TGA wie auch PCFC deutlich ausgeprägt bei 427 und 476 °C zu erkennen. Durch die Aufteilung auf zwei Stufen kann das

Wärmefreisetzungsvermögen, das sich aus der maximalen Wärmefreisetzungsrate ergibt, deutlich gesenkt werden, bei vergleichbarer totaler Wärmefreisetzung.

Generell ist die Wärmefreisetzung der phosphorhaltigen Polymere im Vergleich zu PET-P-0 stark von den Seitengruppen beeinflusst. So ist die effektive Verbrennungswärme in jedem Fall größer als für das Grundpolymer. Durch die starke Ausprägung zur Rückstandsbildung bei PET-P-DPPO und PET-P-DOPO sind deren totale Wärmemengen allerdings geringer als für PET-P-0.

Betrachtet man nur die Rückstände der vier Polyester, so fällt auf, dass PET-P-0 und PET-P-DPhPO in vergleichbaren Bereichen liegen. Es wurde erwartet, dass sich der Rückstand der phosphorhaltigen Polyester sowohl aus aromatischen wie auch aus phosphorhaltigen Strukturen zusammensetzt. In diesem Zusammenhang sollte der Rückstand der phosphorhaltigen Polyester deutlich über dem des Grundpolymers liegen. Eben dieses Abbauverhalten kann für die beiden anderen phosphorhaltigen Polymere PET-P-DPPO und PET-P-DOPO beobachtet werden. Deren Rückstände sind gegenüber PET-P-0 signifikant erhöht.

Aus den hier gemachten Beobachtungen ergibt sich für den Vergleich der drei phosphorhaltigen Polymere mit dem Grundpolymer PET-P-0 die Erkenntnis, dass die Polymergrundkette wesentlich für die Lage der Abbauvorgänge auf der Temperaturskala verantwortlich ist. Erst während der Grundkettenabbau voranschreitet kommen die phosphorhaltigen Bestandteile zur Wirkung.

Für PET-P-DPhPO kann so geschlussfolgert werden, dass die Struktur als Ganzes thermisch vergleichbar stabil wie das Grundpolymer ist. Die freiwerdenden Wärmemengen sind jedoch deutlich größer für das phosphorhaltige Polymer. Ein Festphaseneinfluss des Phosphors ist nicht zu beobachten. Da die Methodik die Beobachtung einer Gasphasenaktivität nicht ermöglicht (es handelt bei der PCFC sich um erzwungene Brandvorgänge), muss an diesem Punkt davon ausgegangen werden, dass PET-P-DPhPO besser brennt als PET-P-0.

Die Festphasenaktivität kann für PET-P-DPPO eindeutig verifiziert werden. So liegt die freiwerdende Gesamtwärmemenge, unterhalb der des Grundpolymers, obwohl die effektive Verbrennungswärme signifikant größer ist. Für dieses Polymer können je nach Methodik mehr oder weniger ausgeprägte Schultern bis Stufen oberhalb des Abbaumaximums beobachtet werden. Dies zeigt, dass die kinetische Komponente, also beispielsweise unterschiedliche Heizraten oder thermische Gradienten im Material, eine wesentlichere Rolle zu spielen scheint als bei den anderen untersuchten Polyestern.

PET-P-DOPO weicht in seinem Abbau am deutlichsten ab. Das Phosphinat verringert die Gesamtwärmemenge am deutlichsten. Die Festphasenaktivität ist vergleichbar zu PET-P-DPPO, aber durch den etwas höheren Rückstand stärker ausgeprägt.

Nachfolgend wurde das Abbauverhalten der phosphorhaltigen Polyester in sauerstoffhaltiger Atmosphäre untersucht. Es wurde erwartet, dass die organischen Rückstände, wie sie unter

Inertgas entstehen, oxidiert werden und lediglich Phosphatstrukturen als Rückstände verbleiben.

Wie aus Tabelle 11 und Abbildung 33 ersichtlich, verhalten sich die Polymere zunächst vergleichbar zu den Beobachtungen, die unter Intergasbedingungen gemacht wurden. Die Maxima der Abbaustufen sind leicht verschoben (für TGA-Messungen bitte beachten, dass 60 K/min statt 10 K/min verwendet wurden), was aber im Bereich der statistischen Streuung liegt. Erwartungsgemäß schließt sich an den primären Polymerkettenabbau ein weiterer Abbau oberhalb von 600 °C an, der durch die Oxidation der kohlenstoffhaltigen Rückstände erklärt werden kann. Die Lage der Oxidationsmaxima ist grundsätzlich ein Indiz für die Stabilität der Strukturen. Eine Korrelation mit strukturellen Parametern der Ursprungspolymere ist allerdings nur schwer möglich, da die zusätzlichen Faktoren wie Porendichte und -größe des Rückstands den Zutritt des Sauerstoffs in tiefere Strukturen beeinflussen. Diese zusätzlichen Parameter können bereits durch die Probengeometrie (Pulver oder kleinen Klumpen) bzw. Formänderungen während der Schmelzphase in das System gekommen sein.

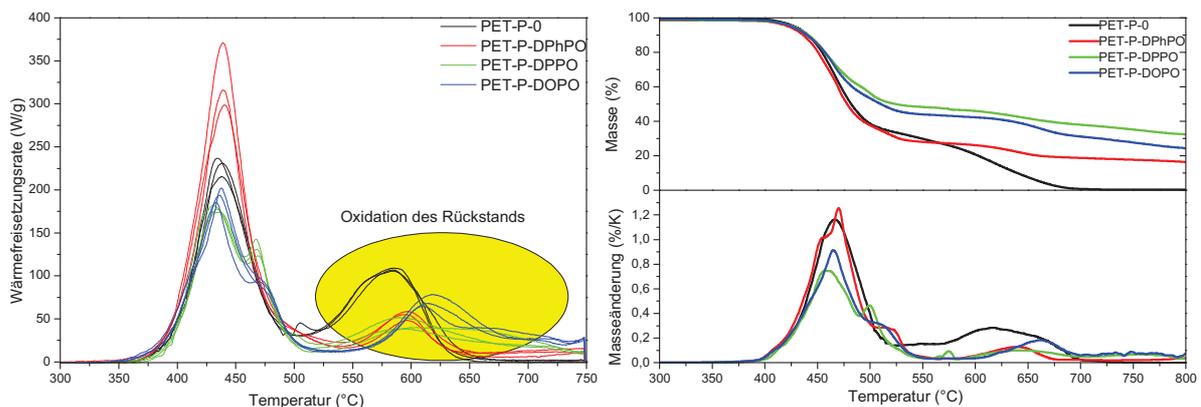


Abbildung 33: PCFC- (links) und TGA-Messungen der PET-P-Serie (unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre).

Die Wärmefreisetzungsraten von PET-P-0 und PET-P-DPhPO sind vergleichbar mit den Werten unter Intergas. Dies deutet darauf hin, dass der Sauerstoff nicht wesentlich in die pyrolytischen Vorgänge eingreifen vermag. Bis etwa 550 °C (TGA) verhalten sich beide Polymere in ihrer Masseänderung vergleichbar. Erst oberhalb dieser Temperatur weichen sie voneinander ab. Das Grundpolymer PET-P-0 ohne Phosphor wird während der zweiten Abbaustufe vollständig oxidiert. Die phosphorhaltigen Polyester hingegen verbleiben mit geringeren Rückständen im Vergleich zu den Intergasuntersuchungen.

Die Stufe bzw. Schulter, wie sie für PET-P-DPPO zunächst gefunden wurde, ist in diesem Experiment deutlich als Stufe nach dem Abbaumaximum ausgeprägt. Im Gegensatz dazu ist die zweite Abbaustufe von PET-P-DOPO nunmehr nur als Schulter an das Abbaumaximum angesetzt und die maximale Wärmefreisetzungsrate erhöht. Vergleicht man die Änderungen von PET-P-DOPO und PET-P-DPPO zwischen den Abbauntersuchungen mit und ohne Sauerstoff, so wird deutlich, dass der Verlust der zweiten Stufe das Wärmefreisetzungsvermögen nur leicht beeinflusst ($\text{MaxHRC } 163 \rightarrow 188 \text{ J/g}\cdot\text{K}$), während die neue Stufe von

Auswertung und Diskussion

PET-P-DPPO nur marginal ausgeprägt ist, das Wärmefreisetzungsvermögen jedoch stark reduziert wurde ($T_{\max} \text{HRC } 284 \rightarrow 170 \text{ J/g}\cdot\text{K}$). Dies kann gleichermaßen in den TGA-Untersuchungen beobachtet werden, wobei bis zu etwa 475 °C der Abbau beider Polyester sehr ähnlich abläuft. Zum Ende des zweistufigen Primärabbaus beider Polyester, bei etwa 550 °C, ist der Masseverlust von PET-P-DOPO bereits etwa 5 % größer als der von PET-P-DPPO. Während der Oxidation des kohlenstoffhaltigen Rückstands zeigt sich, dass jener von PET-P-DOPO weniger stabil ist und sich die Differenz der verbleibenden Massen beider Polyester weiter erhöht, so dass bei 800 °C (TGA) PET-P-DPhPO 8 Ma.-% mehr Rückstand aufweist. Im Vergleich dazu waren es unter Inertgasbedingungen eher vergleichbare Werte (vgl. Tabelle 9).

Tabelle 11: Ergebnisse der TGA- und PCFC-Messungen der PET-P-Serie (unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre).

	TGA (60 K/min)		PCFC (60 K/min)				
	T_{\max} (°C)	Rückstand 800 °C (Ma.-%)	T_{\max} (°C)	$\text{Max HRC}^{\text{a)}$ (J/g*K)	$\text{HR}^{\text{b)}$ (kJ/g)	$\text{HOC}^{\text{c)}$ (kJ/g)	Rückstand 750 °C (Ma.-%)
PET-P-0	467 616	0,4	437 585	229 107	22,2	22,3	0,2
PET-P-DPhPO	455 (S) 470 639	16,4	440 596	327 47	20,3	22,7	10,6
PET-P-DPPO	460 500 643	32,5	433 468 596	170 121 29	10,5	18,7	26,5
PET-P-DOPO	465 510 (S) 662	24,4	435 613	188 55	10,6 3,9	17,6	19,7

a) max. Wärmefreisetzungsvermögen (max. heat release capacity): berechnet aus dem Maximum der Wärmefreisetzungsrate [J/g*s] geteilt durch die Heizrate [K/s]; b) freigesetzte Wärmemenge (heat release): Integral der Wärmefreisetzungsrate [J/g*s] über ein Zeitintervall [s] (der Temperaturachse liegt eine Zeitachse zu Grunde); c) effektive Verbrennungswärme (heat of combustion): freigesetzte Wärmemenge [J/g*K] geteilt durch die freigewordenen Gasanteile (1 – Rückstand) [dimensionslos]

Das Abbauverhalten von PET-P-DOPO (Abbildung 34) verändert sich unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre leicht. So ist die zweite Abbaustufe nur noch als Schulter ausgeprägt. Die erste Stufe ist gleichsam etwas erhöht, sowohl Wärmefreisetzungsrate als auch Masseänderung betreffend. Die verbleibende Masse nach dem Primärabbau (bis ~575 °C, TGA) ist mit 43 Ma.-% für den oxidativen Abbau leicht erhöht gegenüber den Inertgasbedingungen (39 Ma.-%). Im weiteren Verlauf, dem Abbau des Kohlenstoffgerüsts, sinkt die Masse des Rückstands unter den Wert für die Inertgasmessungen.

Für den Abbau von PET-P-DPPO (Abbildung 35) sind starke Veränderungen im Vergleich zwischen Pyrolyse und oxidativem Abbau zu beobachten. So sind während des Primärabbaus zwei deutliche Abbaustufenstufen zu erkennen, während unter Inertgas eine zweite Stufe lediglich gering ausgeprägt oder nur als Schulter vorhanden war. Die maximale

Auswertung und Diskussion

Wärmefreisetzungsrate ist signifikant herabgesetzt, gleiches gilt für die Masseänderung. Der Masseverlust während des Primärabbaus (375 – 575 °C) unter Inertgas beträgt 65 Ma.-%, unter Sauerstoff nur 53 Ma.-%. Bis 800 °C (Messende TGA) wird der Rückstand durch den Sauerstoff weiter abgebaut, so dass sich die Massen in etwa angleichen.

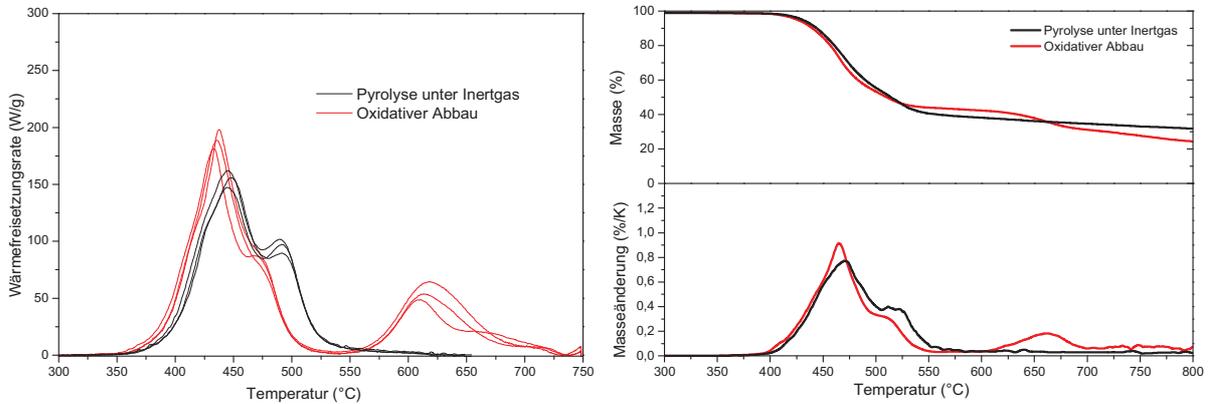


Abbildung 34: Vergleich der Pyrolyse und des oxidativen Abbaus von PET-P-DOPO über PCFC (links, basislinienkorrigiert) und TGA (rechts, Heizrate: 60 K/min).

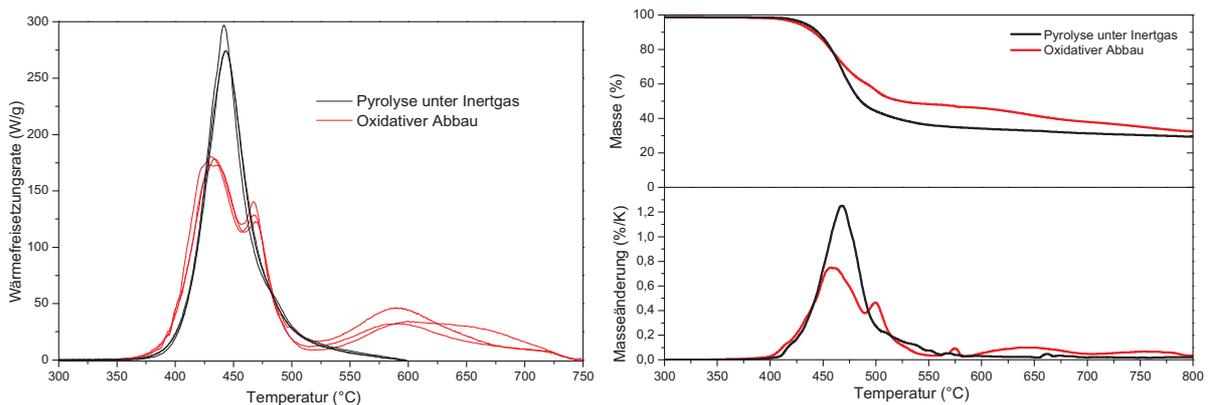


Abbildung 35: Vergleich der Pyrolyse und des oxidativen Abbaus von PET-P-DPPO über PCFC (links, basislinienkorrigiert) und TGA (rechts).

Aus den Beobachtungen zum Abbau unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre lässt sich ableiten, dass die untersuchten Polymere sehr unterschiedlich auf die Anwesenheit von Sauerstoff reagieren. So verhalten sich PET-P-0 und PET-P-DPhPO erwartungsgemäß; das heißt, dass der Primärabbau nicht beeinflusst und der Rückstand nach dieser Hauptabbaustufe, oberhalb 600 °C, oxidiert wird.

PET-P-DOPO und PET-P-DPPO verhalten sich hingegen nicht erwartungsgemäß. Durch die direkte Einwirkung des Sauerstoffs auf das Material, muss diese Oxidation nicht zwingend mit den Pyrolysaten in der Gasphase stattfinden. Ein Teil des Sauerstoffs kann durch Reaktion mit dem Phosphinat zum Phosphonat oder Phosphat in der kondensierten Phase gebunden werden. Dies würde erklären, warum die Masse von PET-P-DOPO nach dem Primärabbau (575 °C, TGA) unter sauerstoffhaltigen Bedingungen (43 Ma.-%) leicht höher als unter Inertgas (39 Ma.-%) ist. Im Fall von PET-P-DPPO ist dieser Unterschied noch deutlich größer. Wenn man ähnliche Oxidationsvorgänge für PET-P-DPPO annimmt, so sind

diese Beobachtungen vereinbar mit dem größeren Oxidationspotential des Phosphinoxids (PET-P-DPPO) gegenüber dem Phosphinat (PET-P-DOPO). Dies müsste aber gleichsam bedeuten, dass mehr Sauerstoff umgesetzt wird, was anhand von PCFC nicht nachweisbar ist. Der Sauerstoffumsatz ist für beide Polyester in vergleichbaren Bereichen (vgl, Tabelle 11, Spalte HR). Legt man den Ausgangsgehalt an Phosphor zugrunde, so lassen sich die verbleibenden Rückstände weder für PET-P-DOPO noch für PET-P-DPPO mit reinen Phosphat- oder Polyphosphatstrukturen erklären, deren Anteile grob in einem Bereich zwischen 10 und 15 Ma.-% zu erwarten sind.

5.1.4 Strukturelle Untersuchungen zum Abbau phosphorhaltiger Polyester

Nachfolgend sollen die Abbauvorgänge strukturell untersucht werden, um anschließend aus den erhaltenen Daten Vorschläge für Abbaumechanismen zu erarbeiten. Als Untersuchungsmethoden wurden TGA-FTIR und Pyrolyse-GC/MS gewählt. Beide Methoden dienen der Analyse gasförmiger Produkte, die während des Abbaus entstehen.

Für die Aufnahmen der TGA-FTIR-Spektren wurden die entsprechenden Maxima der TGA Masseverlustkurven gewählt. Für die Pyrolyse-GC/MS wurden ebenfalls zunächst die in der TGA gefundenen Maxima gewählt. Die so entstandene Menge an Pyrolysegasen war jedoch zu gering um sinnvolle Analysen durchzuführen. So wurde für Pyrolyse-G/MS-Messungen eine einheitliche Pyrolysetemperatur gesetzt, die mit 600 °C deutlich oberhalb der gefundenen Abbaumaxima aller untersuchten Polymere liegt.

Für die strukturellen Untersuchungen sollen zunächst PBT und PET besprochen werden. Der Abbau beider Polymere ist hinreichend in der Literatur dokumentiert und kann somit genutzt werden wesentliche Eigenschaften und Unterschiede der hier angewandten Analysemethoden zu erfassen und zu bewerten. Dies soll eine spätere Interpretation der Spektren der phosphorhaltigen Polymere erleichtern.

PBT

Betrachtet man das FTIR der Pyrolysegase für den Abbau von PBT bei 380 °C (Abbildung 36), so lässt sich das Spektrum im Wesentlichen durch die Überlagerung fünf einzelner Strukturen beschreiben: Kohlendioxid (grün), Kohlenmonoxid (oliv), Wasser (magenta), Butadien (blau) und Tetrahydrofuran (rot). Bei 1271 cm^{-1} befindet sich eine weitere Bande, welche typisch ist für aromatische Ester ((C-O)-Valenzschwingung). Ob es sich hierbei um Terephthalate oder um Benzoate handelt, ist aufgrund des Fehlens weiterer aussagekräftiger Banden nicht bestimmbar. Im Vergleich dazu geben Kinoshita et al. [84] an bei ihren Untersuchungen mittels TG-DTA-FTIR verschiedene, konkret zuzuordnende, Benzoat- und Terephthalatstrukturen gefunden zu haben. In ihren experimentellen Angaben ist zu finden, dass die Heizrate mit 20 K/min deutlich höher liegt, als die in dieser Arbeit verwendete (10 K/min), was einige Abweichungen im Abbauvorgang erklärbar machen würde. Wesentlicher sind vermutlich Unterschiede in der Temperierung der Transferleitung. Der Quelle ist keine

Auswertung und Diskussion

genaue Temperatur für die Transferleitung zu entnehmen. Diese Zusammenhänge sollen im Anschluss an die Besprechung der TGA-FTIR von PET detailliert erläutert werden.

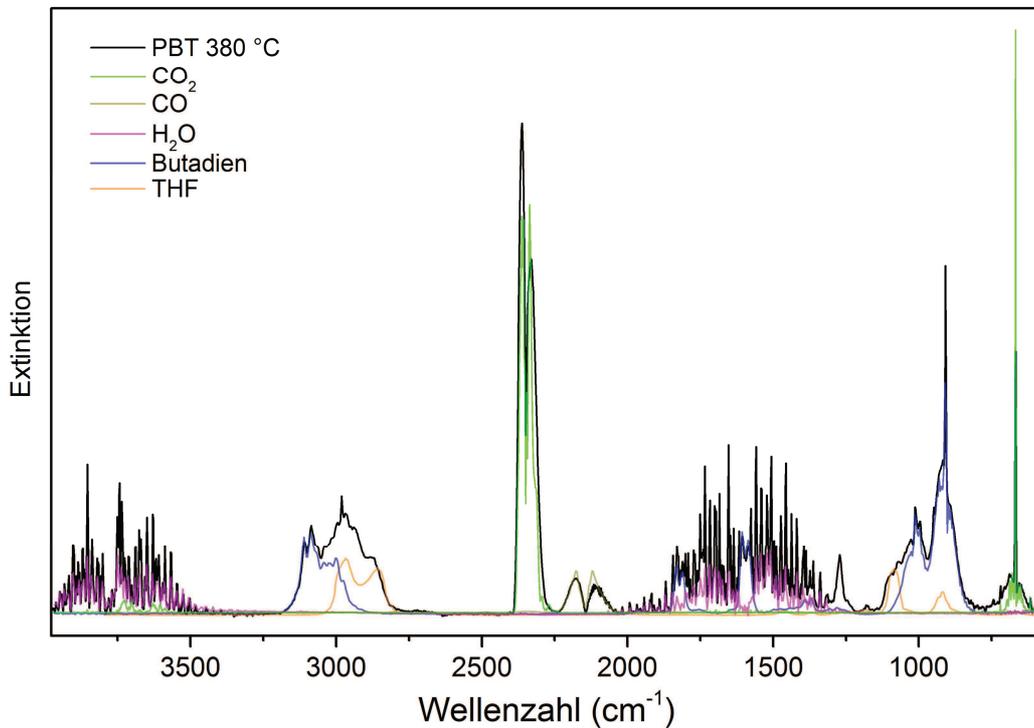


Abbildung 36: Abbau von PBT: TGA-FTIR bei 380 °C (Hauptabbaustufe).

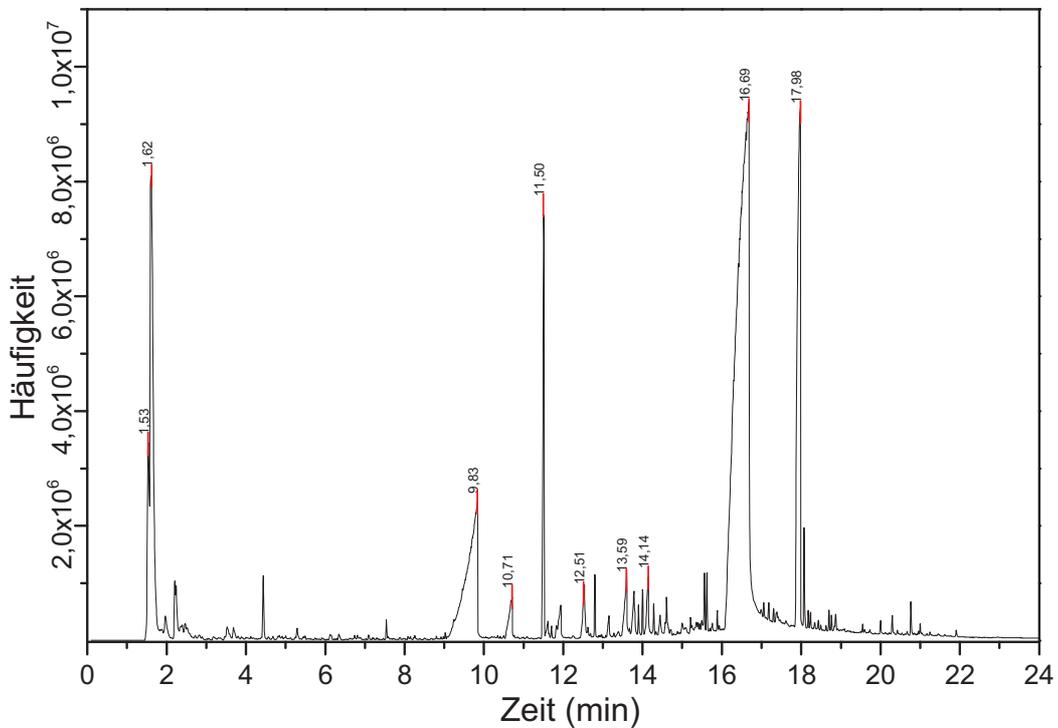


Abbildung 37: Abbau von PBT: Py-GC/MS (Pyrogramm bei 600 °C).

In Abbildung 36 ist der Abbau von PBT bei 600 °C als resultierendes Pyrogramm unter Py-GC/MS-Bedingungen dargestellt. Dazugehörig sind in Tabelle 12 die zehn häufigsten Struk-

Auswertung und Diskussion

turen zusammengestellt, die aus den Massenspektren erhalten wurden. Die Häufigkeit wird über die Flächenanteile der einzelnen Strukturen im Pyrogramm bestimmt, die selbst über die Summe aller Ionenströme berechnet wird. Durch Rauschen, beispielsweise infolge der Laufmittelionisation oder zusätzlichen Stoffen durch thermischen Abbau auf der geheizten GC-Säule, sind insbesondere Signale mit niedrigem Flächenanteil nur bedingt korrelierbar.

Tabelle 12: Py-GC/MS: zugeordnete Strukturen für PBT bei 600 °C (10 häufigste Strukturen → 81 Flächen-%).

Zeit (min)	Fläche (%)	Struktur	M+
1,53	2,30	Kohlendioxid	44
1,61	8,99	Butadien	54
9,84	8,55	Benzoessäure	122
		(nicht zugeordnet)	136
10,71	0,89	p-Methylbenzoessäure	136
11,51	3,19	But-3-enylbenzoat	176
12,54	0,84	p-Formylbenzoessäure	150
		p-Allylbenzoessäure	162
13,60	1,07	p-But-3-enylbenzoessäure	176
14,14	0,77	Monovinylterephthalat	192
16,69	44,41	Monobut-3-enylterephthalat	220
17,98	10,28	Dibut-3-enylterephthalat	274

Die Strukturen, die über die Messung mit der Py-GC/MS gefunden wurden, unterscheiden sich signifikant von den Strukturen aus der TGA-FTIR-Analytik. So konnten eine Vielzahl an aromatischen Carbonsäurederivaten zugeordnet werden, die in der TGA-FTIR nicht beobachtet werden konnten. Die beiden häufigsten Strukturen, der Terephthalsäuremono- (16,69 min) und -dibut-3-enester (17,98 min) des But-3-en-1-ols, entsprechen dem erwarteten Abbau gemäß Reaktionsgleichung 7 (S. 12). Terephthalsäure direkt wurde nicht beobachtet. Es ist anzunehmen, dass diese zwar entsteht, jedoch weiter zu Benzoessäure bzw. Benzen abbaut, in der Pyrolysekammer bzw. weiter auf der GC-Säule. Neben den Terephthalaten kann auch Benzoessäurebut-3-enester gefunden werden.

Wie auch schon in der TGA-FTIR sind auch mit der Py-GC/MS Kohlendioxid, Butadien und THF zu beobachten. Letzteres ist mit 0,36 % (bei 2,20 min) nur gering vorhanden. Es muss vermutet werden, dass hierbei kinetische Effekte eine Rolle spielen. In den Mechanismusvorschlägen, die in der Literatur zu finden sind, geht man grundsätzlich von einer sauren Aktivierung der Estergruppe aus [48, 49, 50], die der THF-Entstehung vorgelagert ist. Diese bimolekulare Reaktion kann durch die schnelle Heizrate und geringe Probenmenge in der Pyrolysekammer negativ beeinflusst sein. Befinden sich die frühen Abbauprodukte erst einmal in der Gasphase, so ist die Chance auf effektive Stöße geringer als in der kondensierten Phase. Die Entstehung von Butadien hingegen ist eine reine unimolekulare Umlagerung und

wird so weniger beeinflusst. Betrachtet man den Zusammenhang zwischen THF und den vorhandenen Butenolterephthalaten, so ist zu bedenken, dass bei langsamerer Heizrate, wie sie in einem realen Brandszenario zu erwarten ist, das Verhältnis beider Stoffe zum THF verschoben ist.

In der TGA-FTIR wurden weiterhin Wasser wie auch Kohlenmonoxid beobachtet. Kohlenmonoxid hat eine Masse von 28 amu, was identisch mit der Masse von Stickstoff, dem Eluenten ist. Es kann somit nicht hinreichend verifiziert werden, dass Kohlenmonoxid vorhanden ist (Abbildung 38). Wasser, mit einer Masse von 18 amu, kann im Massenspektrum bei 1,53 min mit einem kleinen Signal beobachtet werden. Hierbei handelt es sich vermutlich um Wasser, das bei der Pyrolyse entstanden ist. Die Massezahl 18 ist im Verlauf des Pyrogramms wiederholt zu beobachten. Das hierbei vorliegende Wasser ist entweder durch Abbau auf der Säule entstanden oder Produkt der normalen Fragmentierungsreaktionen des vorliegenden Stoffes.

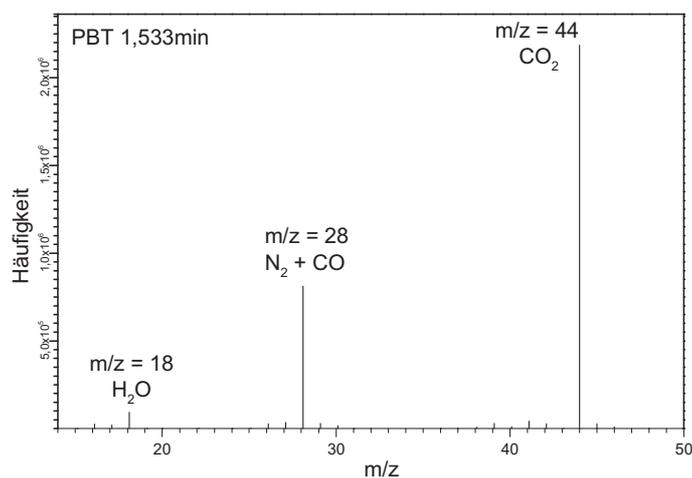


Abbildung 38: Py-GC/MS Massenspektrum von PBT bei 600 °C nach 1,53 min.

Die hier gemachten Beobachtungen decken sich nur teilweise mit denen von Sugimura und Tsuge [105]. Insbesondere der Anteil an Benzen ist bei Sugimura und Tsuge deutlich höher. Sie geben keine genaue Angabe zur Häufigkeit. Dem Pyrogramm ist allerdings zu entnehmen, dass es sich bei Benzen um eines der Hauptsignale handelt, was im Gegensatz zu den in dieser Arbeit erhaltenen Daten steht, in denen Benzen mit etwa 0,2 % nicht Bestandteil der aufgelisteten, häufigsten Strukturen ist. Anders verhält es sich mit dem Auftreten von Benzoesäure, die in dieser Arbeit einen Hauptbestandteil der Pyrolyseprodukte bildet, in der Arbeit von Sugimura und Tsuge jedoch nicht beobachtet wird. Benzoesäure ist gemäß Reaktionsgleichung 8 (S. 12) ein Teilprodukt der Zersetzung von Terephthalsäure zu stabileren Benzenderivaten. Da Sugimura und Tsuge weder Terephthalsäure noch Benzoesäure nachweisen konnten, müssen diese freien Säuren entweder komplett zu Benzen zerfallen sein oder wurden nicht von der Säule eluiert. Für erstes würde der deutlich höhere Anteil an Benzen bei Sugimura und Tsuge sprechen. Es ist nun fraglich, wodurch die

unterschiedlichen Beobachtungen zwischen der hier vorliegenden Arbeit und der Arbeit von Sugimura und Tsuge hervorgerufen werden.

Da deren Pyrolysetemperatur etwa gleich, aber die Pyrolysezeit mit 5 s deutlich geringer, als die in dieser Arbeit verwendeten 15 s ist, scheint der Zerfall aromatischer Carbonsäuren in Benzen nicht in diesem Bereich der Messung zu liegen, da die längere thermische Belastung eher zu stärkerer Zersetzung führen sollte. Nach der Pyrolyse wird das Pyrolysegasgemisch über eine temperierte Schnittstelle auf die Säule gegeben. Die Temperierung und Verweildauer in der Schnittstelle ist der Literatur nicht zu entnehmen. Angegeben ist die Konfiguration der GC-Säule; diese besteht aus einer stationären Polyesterphase und wird mit 6 K/min von 50 auf 250 °C erwärmt. In der hier vorliegenden Arbeit wurde eine unpolare Säule mit Polydimethylsiloxan-co-diphenylsiloxan als stationäre Phase eingesetzt und mit einer Heizrate von 12 K/min betrieben. Es ist nun denkbar, dass die polare Natur des Säulenmaterials, das Sugimura und Tsuge einsetzen, den Zerfall von Carbonsäuren begünstigt hat. Gegen diese Überlegung spricht, dass die Retentionszeit mit etwa 2 min (nahe der Laufmittelfront) zu kurz ist, um ausreichend Kontakt mit dem Säulenmaterial annehmen zu können. Auch ist die relativ diskrete Form des Benzensignals bei Sugimura und Tsuge ein Indiz für wenig reaktive Wechselwirkungen auf der Säule. Das stärkere Vorhandensein von Benzen kann mit vorhandenen Daten nicht erklärt werden

PET

Das FTIR-Spektrum des thermischen Abbaus von PET im Abbaumaximum bei 415 °C (Abbildung 39) ist, ähnlich dem des PBT, mit wenigen Stoffen fast vollständig zu beschreiben. Neben Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasser ist zusätzlich das Vorhandensein von Acetaldehyd zu beobachten. Bei 1266 cm⁻¹ ist ebenfalls eine Bande vorhanden, die auf aromatische Ester schließen lässt. Die leichte Abweichung zu der entsprechenden Bande bei PBT (1271 cm⁻¹) deutet auf eine ähnliche, aber nicht identische Struktur hin. Ethylen, das ebenfalls im Laufe des thermischen Abbaus entsteht kann in diesem Spektrum durch die kleine, scharfe Bande bei 950 cm⁻¹ zugeordnet werden.

Oberhalb von 600 °C kommt es zu einem weiteren Abbaumaximum von PET, welches nur sehr gering ausgeprägt ist. Wie im Abbaumaximum bei 415 °C sind auch hier Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasser vorhanden (Abbildung 40). Acetaldehyd ist nicht mehr nachweisbar. Dafür ist Benzoesäure als weitere Hauptstruktur zu finden. Bei 1266 cm⁻¹ ist erneut eine Bande vorhanden, die durch die Überlagerung mit Benzoesäure nicht abgedeckt wird. Gleiches gilt für eine kleine, scharfe Bande bei 3016 cm⁻¹. Nimmt man an, dass beide Banden zu einer Struktur gehören, so könnte es sich hierbei um Vinylbenzoat oder (Di-)Vinylterephthalat handeln. In Datenbanken für Gasphasen-FTIR-Spektren konnten jedoch keine entsprechenden Strukturen gefunden werden, die eine der beiden Vermutungen beweisen ließen.

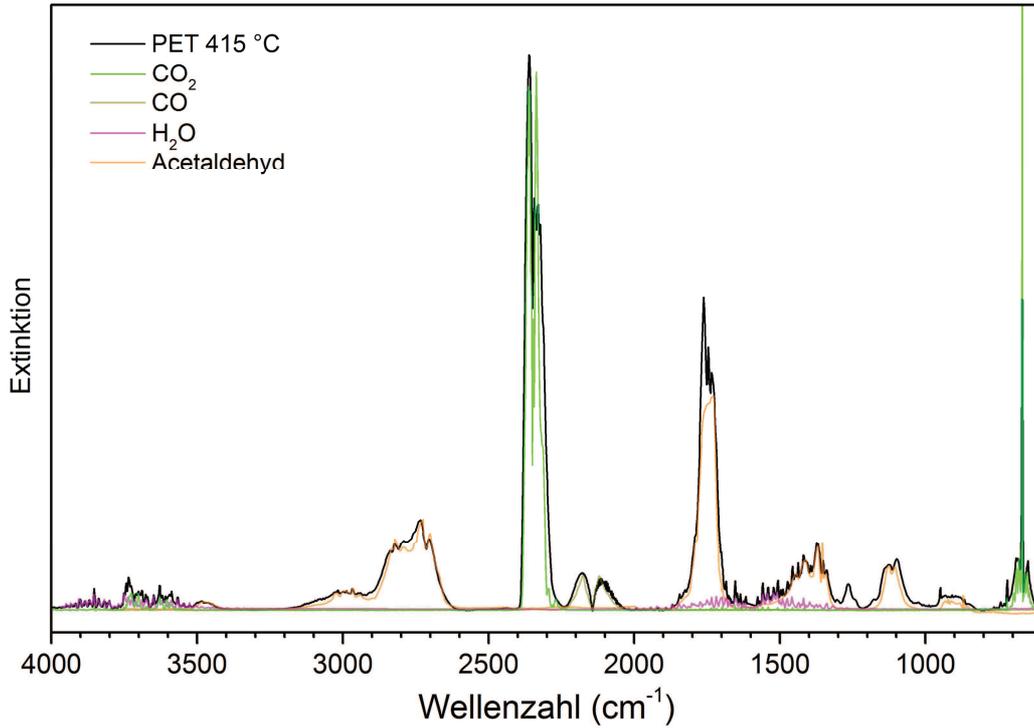


Abbildung 39: Abbau von PET: TGA-FTIR bei 415 °C (Hauptabbaustufe).

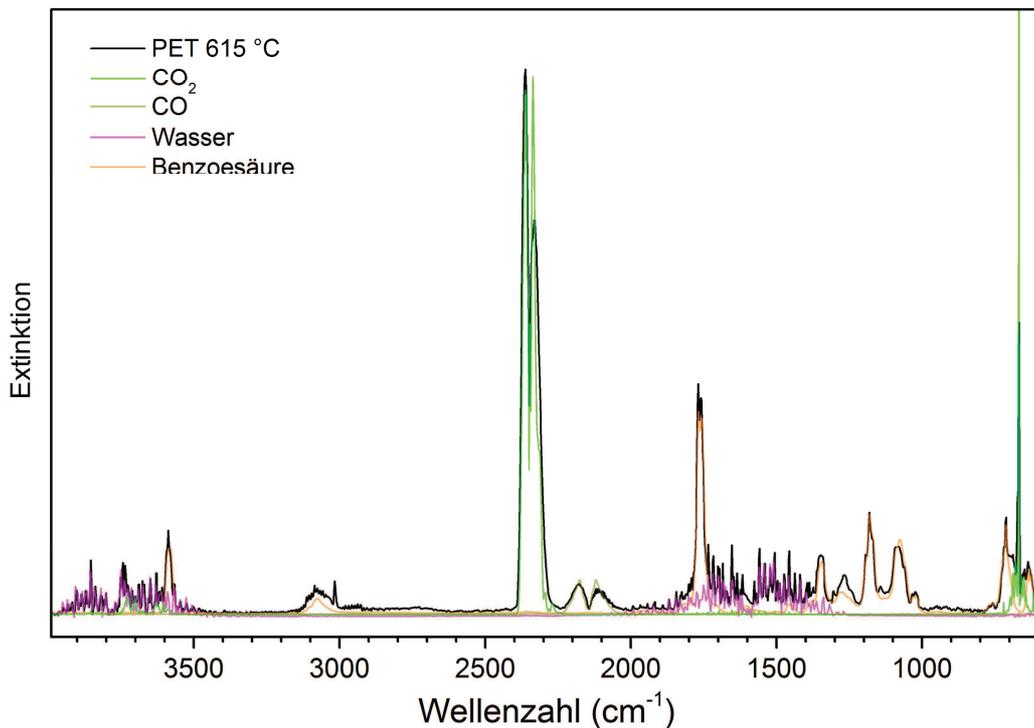


Abbildung 40: Abbau von PET: TGA-FTIR bei 615 °C (2. Abbaustufe).

In den Strukturen der Py-GC/MS für PET bei 600 °C (Abbildung 41 und Tabelle 13) lassen sich Kohlendioxid, Acetaldehyd und Benzoesäure finden, wie sie bereits in der TGA-FTIR beobachtet werden konnten. Zusätzlich sind weitere aromatische Carbonsäurestrukturen vorhanden, die den Hauptteil der Pyrolyseprodukte darstellen. Mono- und Divinylterephthalat stellen mit etwa 45 % den größten Anteil der gefundenen Strukturen. Dies entspricht den

Erwartungen, die sich aus dem vorgeschlagenen Abbaumechanismus in der Literatur ergeben (Reaktionsgleichung 7, S. 12). Terephthalsäure, die dritte erwartete Struktur gemäß diesem Abbaumechanismus, konnte nicht gefunden werden. Betrachtet man die Zersetzung von freien aromatischen Carbonsäuren nach Reaktionsgleichung 8 (S. 12), so ist es sehr wahrscheinlich, dass vorhandene Terephthalsäure weiter zersetzt wurde zu Benzoesäure, die mit etwa 15 % zweithäufigste Struktur.

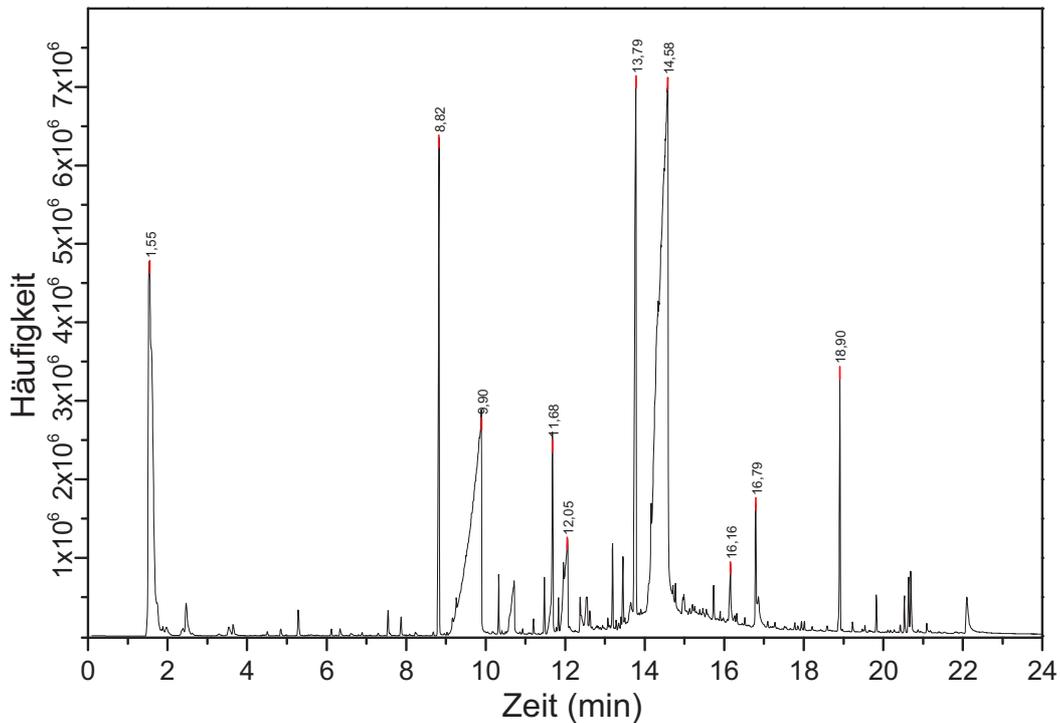


Abbildung 41: Abbau von PET: Py-GC/MS (Pyrogramm bei 600 °C).

Weiterhin ist im thermischen Abbau von PET die Rekombination deutlicher zu beobachten als es für PBT der Fall war. So sind insbesondere Rekombinate aus Vinyl- und Phenylstrukturen vorhanden, z. B. Vinylbenzoesäure und deren Ester. Aber auch Monobut-3-enylterephthalat konnte nachgewiesen werden, eine Struktur, die eigentlich in das Abbauschema von PBT passt, für den Abbau von PET durch Rekombination generiert wird. Erwartungsgemäß liegt die Häufigkeit dieser durch bimolekulare Reaktionen entstandenen Produkte im niedrigen Prozentbereich und darunter.

Vergleich man die hier erhaltenen Daten erneut mit der Arbeit von Sugimura und Tsuge [105], so ergeben sich ähnliche Unterschiede. Wiederum konnten diese in der Pyrolyse von PET keine freien Säuren nachweisen, dafür aber Benzen und in diesem Fall auch Biphenyl als Hauptsignale. In einer weiteren Arbeit zum pyrolytischen Abbau von PET kommen Zhang et al. zu anderen Ergebnissen [64]. Auch hier beträgt die Pyrolysetemperatur 600 °C (ohne Angabe der Pyrolysezeit). Die Säule besitzt jedoch eine stationäre Phase aus seitenkettenmodifiziertem Polyethylenglykol und ist somit ebenfalls polar. Zhang et al. geben an, dass Benzen und Benzoesäure die häufigsten Produkte sind, die beobachtet werden konnten. Mit

absteigender Häufigkeit schließen sich Biphenyl und Acetaldehyd an. Obwohl die Bedingungen scheinbar sehr ähnlich mit denen der Arbeit von Sugimura und Tsuge sind, sind die erhaltenen Ergebnisse sehr unterschiedlich. Vergleicht man die Erwartungshaltung auf Grundlage der bekannten Abbaumechanismen mit den erhaltenen Daten, so kommt man zu dem Schluss, dass die gefundenen Strukturen in der hier vorliegenden Arbeit am ehesten dem primären Abbau durch Wasserstoffumlagerung entsprechen. Der weitere Abbau zu Benzoessäure und Benzen ist zwar auch vorhanden, aber nicht in der Dominanz, wie sie durch Sugimura und Tsuge sowie Zhang et al. gefunden wurde. Dies kann durch den Vergleich mit der TGA-FTIR belegt werden, in der zumindest Benzen betreffend die Aussage gemacht werden kann, dass es nicht in signifikanten Mengen Teil des Pyrolysegasgemisches ist.

Tabelle 13: Py-GC/MS: zugeordnete Strukturen für PET bei 600 °C (10 häufigste Strukturen → 82 Flächen-%).

Zeit (min)	Fläche (%)	Struktur	M+
1,55	10,17	Kohlendioxid	44
		Acetaldehyd	44
8,83	3,26	Vinylbenzoat	148
9,90	14,81	Benzoessäure	122
11,68	1,62	<i>p</i> -Vinylvinylbenzoat	174
12,06	2,41	<i>p</i> -Vinylbenzoessäure	148
13,78	6,60	Divinylterephthalat	218
14,59	38,66	Monovinylterephthalat	192
16,16	1,40	Monobut-3-enylterephthalat	220
16,79	1,88	<i>p</i> -Phenylvinylbenzoat (nicht zugeordnet)	224 (kein M+)
18,91	1,55	Ethylenglykoldibenzoat	270

Es muss an dieser Stelle noch geklärt werden, warum Benzoe- und Terephthalsäurestrukturen unter TGA-FTIR-Bedingungen mal bei der Temperatur des Hauptabbaus zu beobachten sind, wie von Kinoshita et al. beschrieben [84] und mal nicht. Wie bereits erwähnt ist die Transferleitung zwischen TGA-Pyrolysezelle und FTIR-Messzelle temperiert. Dies soll verhindern, dass Stoffe kondensieren. Die für die hier vorliegende Arbeit gewählte Standardkonfiguration der TGA-FTIR sieht eine Temperatur für die Transferleitung von 180 °C vor. Für aromatische Carbonsäurestrukturen, z.B. Benzoessäure ($T_{\text{Sdp}} = 250 \text{ °C}$), Ethylbenzoat ($T_{\text{Sdp}} = 250 \text{ °C}$), Terephthalsäure ($T_{\text{Subl}} = 402 \text{ °C}$) oder Diethylterephthalat ($T_{\text{Sdp}} = 302 \text{ °C}$), ist dies zu gering, so das zumindest einige Anteile des Pyrolysegases kondensieren. Alternativ könnte die Temperatur der Transferleitung erhöht werden, was im Umkehrschluss aber sekundäre Abbaureaktionen in der Transferleitung begünstigen würde. Aus diesem Grund wurde das standardmäßige Setup beibehalten.

PET-P-0

Betrachtet man die TGA-FTIR-Aufnahmen des thermischen Abbaus von PET-P-0 in dessen beiden TGA-Maxima (Abbildung 42), so lassen sich Kohlendioxid; Kohlenmonoxid und Wasser finden, wie sie bereits für PBT und PET beobachtet werden konnten. Die Überlagerung mit vorhandenen Bibliotheksspektren ist für diesen Stoff nicht mehr ausreichend möglich. Die Komplexität der sich gegenseitig überlagernden Banden erlaubt es nicht mehr einen Stoff exakt zu verifizieren. So sind die in Abbildung 42 hinzugefügten Bibliotheksspektren als Hinweis für spezielle Stoffklassen zu verstehen, die in dem Pyrolysegasgemisch vorhanden sind.

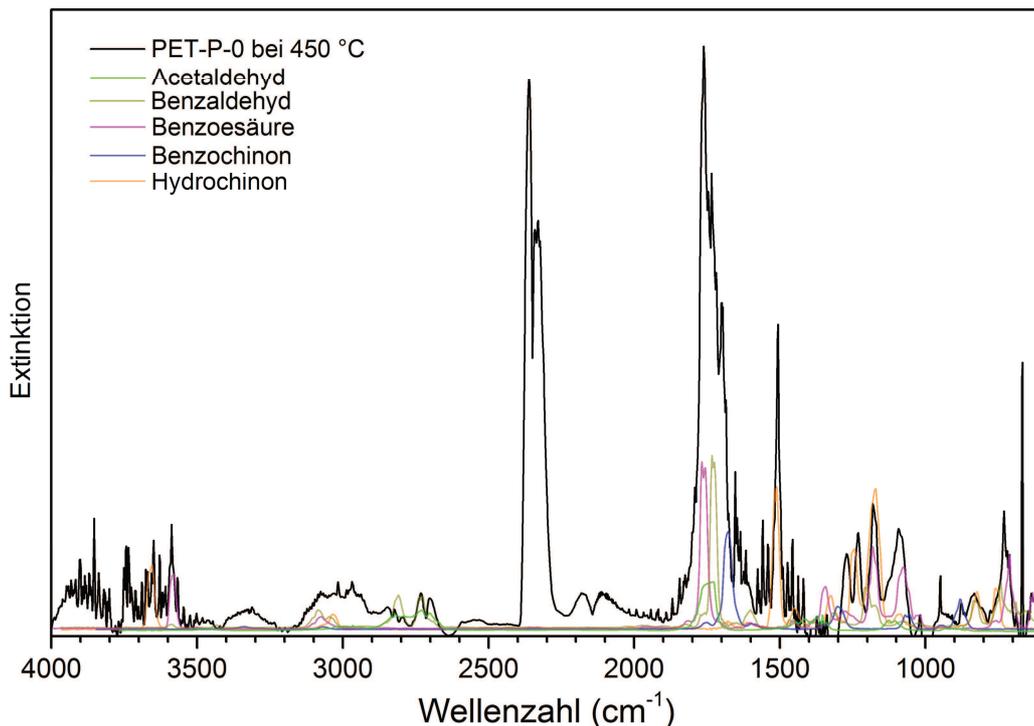


Abbildung 42: Abbau von PET-P-0: TGA-FTIR bei 450 °C (Hauptabbaustufe).

Dem FTIR-Spektrum für PET-P-0 bei 450 °C lässt sich aufgrund der ausgeprägten Banden zwischen 3500 und 4000 cm⁻¹ entnehmen, dass neben Wasser weitere OH-tragende Gruppen vorhanden sein müssen. Im Bereich um 3000 cm⁻¹, in denen C-H-Valenzschwingungen beobachtet werden können, liegen sowohl aromatische sowie aliphatische Gruppen vor. Weiterhin ist die Doppelbande bei 2700 cm⁻¹ ein Indiz für eine vorhandene Aldehydgruppe. Da es sich hierbei um ein Stoffgemisch handelt, können diese Banden auch zu zwei unterschiedlichen Strukturen gehören. Die charakteristische Bande für Carbonylgruppen zwischen 1600 und 1900 cm⁻¹ ist, neben der Kohlendioxidbande (2330, 2360 cm⁻¹), das dominierende Signal in diesem Spektrum. Im Vergleich zu PET, wo die Carbonylbande im Wesentlichen durch das Vorhandensein von Acetaldehyd erklärt werden konnte, fällt in diesem Spektrum auf, dass Acetaldehyd (hellgrüne Linie, Abbildung 42) nur einen sehr geringen Beitrag leisten kann. Es müssen demnach weitere Strukturen mit Carbonylgruppen vorhanden sein, die in PET nicht beobachtet werden konnten. Unterhalb der

Carbonylbanden ist bei 1506 cm^{-1} ein starkes Signal vorhanden, das charakteristisch für C=C-Valenzschwingungen aromatischer Strukturen ist. Die intensiven Banden bei 1093 , 1180 , 1231 und 1271 cm^{-1} sind charakteristisch für OH-Deformationsschwingungen (1260 - 1410 cm^{-1}) und C-O-Valenzschwingungen (1020 - 1300 cm^{-1}). Zwischen 600 und 1000 cm^{-1} sind C-H-Deformationsschwingungen („out-of-plane“) zu beobachten, die sowohl durch aromatische Strukturen (730 - 900 cm^{-1}) als auch Alkenstrukturen (600 - 1000 cm^{-1}) hervorgerufen werden. Die Banden zwischen 800 und 840 cm^{-1} sind spezifisch für die aryle C-H-Deformationsschwingung zweier benachbarter Gruppen und somit ein Beweis für para-substituierte Benzenstrukturen, wie man sie ausgehend von der Polymerstruktur erwarten würde. Ein 1,2,3,4-Substitutionsmuster kann eher ausgeschlossen werden

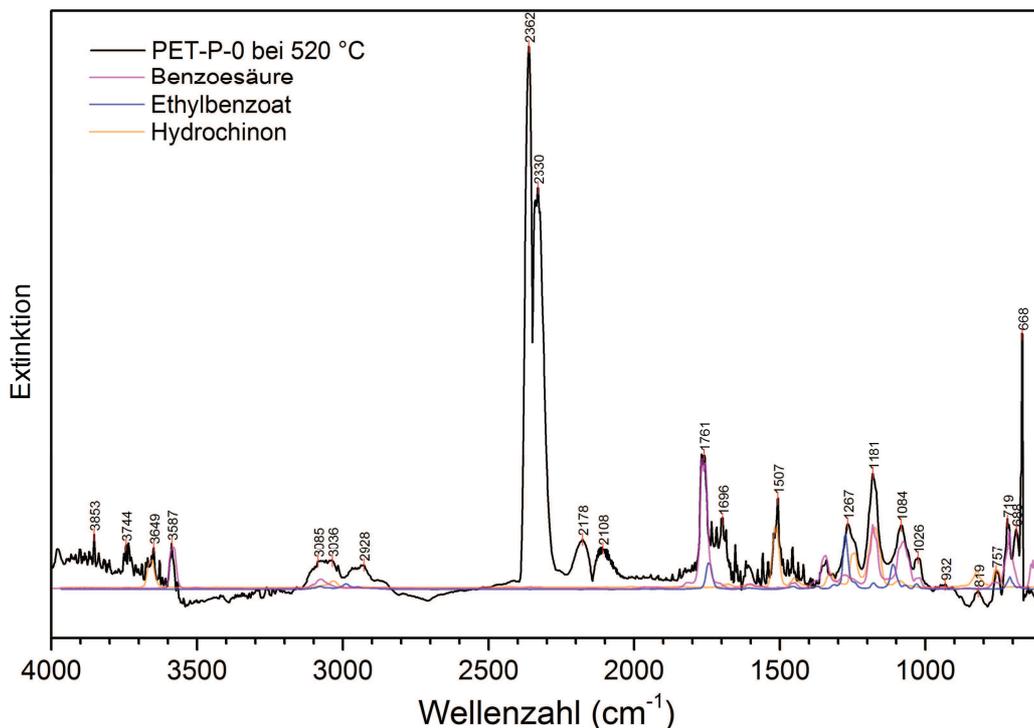


Abbildung 43: Abbau von PET-P-0: TGA-FTIR bei 520 °C (2. Abbaustufe).

Im zweiten Abbaumaximum bei 520 °C (Abbildung 43) stellt sich das FTIR-Spektrum anders dar. Mit dem Signal von Kohlendioxid (2330 , 2362 cm^{-1}) als Referenz, ist insbesondere die Carbonylbande deutlich verringert in ihrer Intensität. Die dominierende Bande im Carbonylbereich bei 1761 cm^{-1} ist Benzoessäure zuzuordnen, welches zusätzlich mit den Banden 3587 , 1342 , 1084 , 1026 und 719 cm^{-1} verifiziert werden kann. Weitere Carbonylbanden können nicht konkret zugeordnet werden. Ein Teil der Banden, die bei 450 °C zu beobachten waren, sind ebenfalls im zweiten Abbaumaximum vorhanden, obgleich auch die Intensität verändert ist. So findet man erneut die C=C-Valenzbande bei 1506 und die Banden bei 1181 sowie 1267 cm^{-1} . Vermutlich handelt es sich hierbei vorwiegend um aromatische Ester und Ether. Die Absorptionen leicht unter 3000 cm^{-1} sprechen allerdings dafür, dass auch aliphatische Strukturen in den Pyrolyseprodukten vorkommen müssen.

Die in den FTIR-Spektren gefundenen strukturellen Gruppen können ebenfalls in den Daten der Py-GC/MS nachgewiesen werden. So können Aldehyde, aromatische Carbonsäuren sowie deren Ester und aromatische Ether identifiziert werden. In Tabelle 14 sind die zwanzig häufigsten Strukturen aufgelistet. Im dazugehörigen Pyrogramm (Abbildung 44) fällt auf, dass im Gegensatz zu PBT oder PET die Dominanz einzelner Signale nicht mehr so deutlich ausgeprägt ist. Daher bedarf es auch deutlich mehr Einzelstrukturen, um die Zusammensetzung der Pyrolysegase bestmöglich zu beschreiben. Es ließen sich auch noch Signale mit geringeren Häufigkeiten in die Liste einbeziehen (vgl. Anhang 2), allerdings ist bei der Auswertung zu kleiner Signale die Gefahr einer fehlerhaften Strukturzuordnung größer.

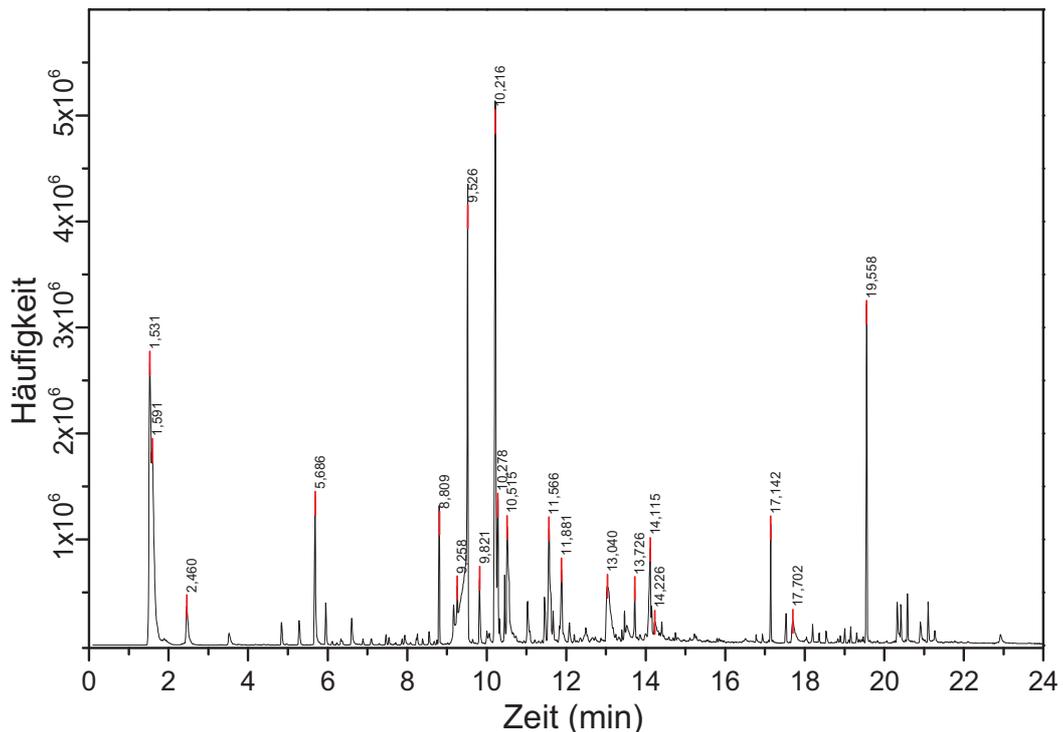


Abbildung 44: Abbau von PET-P-0: Py-GC/MS (Pyrogramm bei 600 °C).

Zu den Hauptstrukturen, neben Kohlendioxid und Acetaldehyd, zählen *p*-Divinyloxybenzen (9,53 min, Fragmentierung siehe Abbildung 45), *p*-Vinyloxyphenol (10,22 min) und *p*-(2-Hydroxyethoxy)vinyloxybenzen (13,04 min). Diese lassen sich eindeutig der Zersetzung der *p*-Bis(2-hydroxyethoxy)benzengruppe des Polymerrückrats zuordnen und können somit nicht in den Pyrolysegasen von PBT oder PET nachgewiesen werden. Weitere Abbau-produkte, die durch den Zerfall der Terephthalatgruppe generiert wurden, z. B. Vinylbenzoat (8,81 min), Monovinylterephthalat (14,12 min) oder Divinylterephthalat (13,72 min), lassen für PET und PET-P-0 bzw. für alle drei Polymere nachweisen.

Vergleichbar mit den beobachteten Strukturen für den Abbau von PET, lassen sich auch für PET-P-0 Strukturen nachweisen, die durch Rekombination entstanden sein müssen. So sind beispielsweise substituierte Benzoesäuren und Ester oder aromatische-aromatische Ester

Auswertung und Diskussion

vorhanden. Darüber hinaus sind Produkte zu finden, die sich auf intramolekulare Umlagerungen zurückführen lassen, wie z. B. Dihydrobenzofuran (9,82 min).

Tabelle 14: Py-GC/MS: zugeordnete Strukturen für PET-P-0 bei 600 °C (20 häufigste Strukturen, → 73 Flächen-%).

Zeit (min)	Fläche (%)	Struktur	M+
1,53	7,58	Kohlendioxid	44
1,59	7,25	Acetaldehyd	44
2,46	1,19	Benzen	78
5,68	2,54	Benzochinon	108
8,80	1,55	Vinylbenzoat	148
9,26	0,87	Ethylbenzoat	150
		Benzoessäure	122
9,52	13,88	<i>p</i> -Divinyloxybenzen	162
		Benzoessäure	122
9,82	1,01	2,3 Dihydrobenzofuran	120
10,22	10,17	<i>p</i> -Vinyloxyphenol	136
10,29	2,10	<i>p</i> -Acetylbenzaldehyd	148
10,52	3,91	Hydrochinon	110
		<i>p</i> -Methylbenzoessäure	136
11,57	3,26	<i>p</i> -Hydroxybenzaldehyd	122
		<i>p</i> -Ethylbenzoessäure	150
11,88	2,04	<i>p</i> -Vinylbenzoessäure	148
		(nicht zugeordnet)	178
13,03	3,70	<i>p</i> -(2-Hydroxyethoxy)vinyloxybenzen	180
13,72	0,97	Divinylterephthalat	218
14,12	2,83	Monovinylterephthalat	192
14,24	1,05	Terephthalsäure	166
		(nicht zugeordnet)	180
17,14	1,37	<i>p</i> -Vinyloxyphenylbenzoat	240
17,70	1,10	<i>p</i> -Hydroxyphenylbenzoat	214
19,56	4,35	[2-(<i>p</i> -Vinyloxyphenoxy)ethyl]benzoat	284

In den Massenspektren der Hydrochinonderivate, am Beispiel des *p*-Divinyletherbensens (Abbildung 45), kann man beobachten, dass mit der Massenzahl 110 (Hydrochinonradikation) die Stammstruktur Hydrochinon stets Teil des Fragmentierungsmusters ist. Massenzahlen 109, 81 und 53 sind ebenfalls Teil dieser Fragmentierung und spezifisch für diese Strukturen, da sie (81 und 53) sich jeweils durch CO-Abspaltung ergeben. Da diese drei Massezahlen weder während der Fragmentierung von Phenyl- (77, 51) noch Benzylderivaten (91, 65) signifikant vorkommen, lassen sich anhand dieses Fragmentierungsmusters Hydrochinonderivate eindeutig identifizieren.

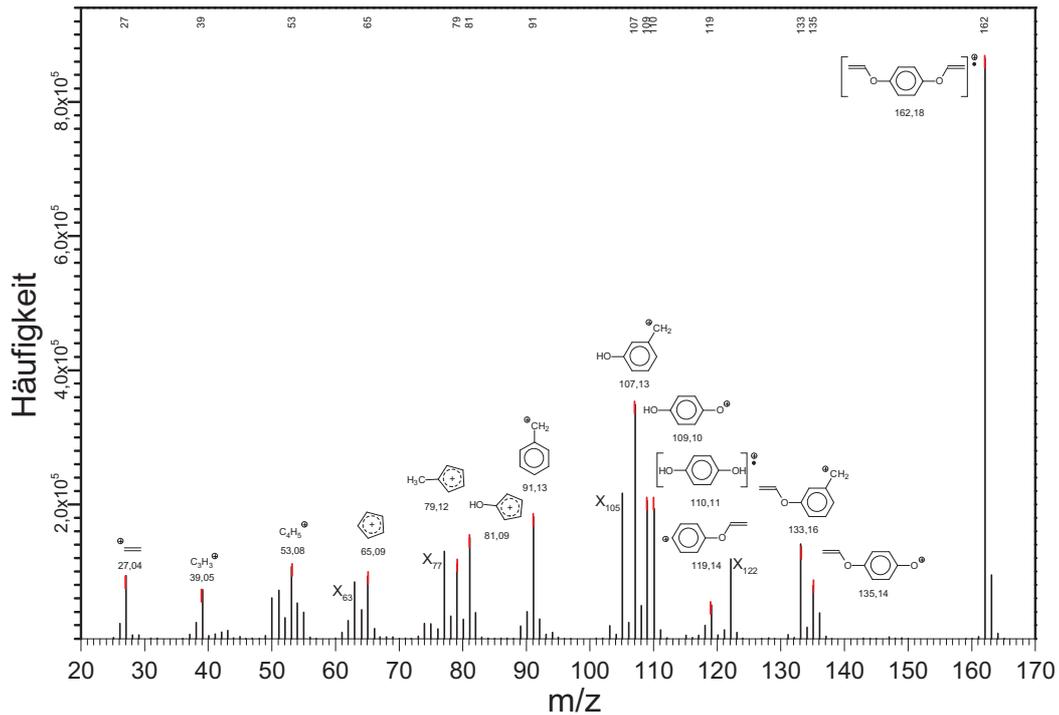


Abbildung 45: Fragmentierungsmuster von *p*-Divinyloxybenzen (Py-GC/MS, 600 °C, 9,52 min) (mit X gekennzeichnete Massezahlen sind Benzoessäure zuzuordnen).

Zur Vollständigkeit sei angemerkt, dass die in Abbildung 45 vorkommenden, mit X markierten Signale der Benzoessäure zuzuordnen sind und sich anhand des signifikanten Fragmentierungsmusters 122, 105, 77 und 63, klar vom Divinylether unterscheiden lassen.

Vergleich der Pyrolyse-GC/MS von PBT, PET und PET-P-0

In Tabelle 15 sind die in der Py-GC/MS gefundenen Strukturen für PBT, PET und PET-P-0 gegenübergestellt. Grün unterlegte Strukturen sind für alle drei Polymere zu finden. Hierbei handelt es sich beispielsweise um Benzene, aromatische Carbonsäuren und Kohlendioxid, also Strukturen, die dem Abbau der Terephthalatgruppe zugeordnet werden können. Es ist in diesem Zusammenhang sehr interessant, dass zwar eine Reihe substituierter Benzoessäuren in diese grüne Gruppe gehören, aber keiner ihrer Ester. Terephthalsäureester gehören zu dieser Gruppe, aber nur Monoester, sprich mit einer freien Säuregruppe.

Neben den grün unterlegten Strukturen verdeutlichen die orange unterlegten die identischen Strukturen für zwei der Polymere. Von einer Ausnahme abgesehen (Monobut-3-enylterephthalat) sind die orangenen Strukturen nur für das Paar PET und PET-P-0 zu finden. Der Ursprung dieser Abbauprodukte liegt in der Diglykolterephthalatstruktur, die in beiden Polymeren zu finden ist. Entsprechend zeichnen sich die in diese orange Gruppe fallenden Produkte durch C2-Unterstrukturen aus, zum Beispiel Acetaldehyd sowie verschiedene Vinyl- bzw. Ethylester der Benzoessäure oder Terephthalsäure.

Auswertung und Diskussion

Tabelle 15: Vergleich der in der Py-GC/MS gefundenen Strukturen für PBT, PET und PET-P-0. (grün: Strukturen werden für alle drei Polyester beobachtet, orange: Strukturen für zwei der drei Polyester zu beobachten, Angaben in Flächen-%)

	PBT	PET	PET-P-0
Kohlendioxid	2,30	10,17/2a)	7,58
Acetaldehyd		10,17/2	7,25
Benzen	0,18	0,62	1,19
Toluen	0,24	0,14	0,31
Styren	0,11	0,20	0,41
Vinyltoluen		0,04	0,04
Benzaldehyd	0,04	0,08	0,07
Benzenacetaldehyde		0,16	0,08
Acetophenon		0,11	0,06
Vinylbenzoat		3,26	1,55
Ethylbenzoat		0,17/2	0,87/2
Benzoessäure	8,55	0,17/2 14,81	0,61/2 0,87/2 13,88
p-Methylbenzoessäure	0,89	1,16	3,91
p-Ethylbenzoessäure	0,22	1,62/2	3,26
p-Vinylvinylbenzoat		1,62/2	0,49
p-Vinylbenzoessäure	0,46	2,41	2,04
Divinylterephthalat		6,60	0,97
Monovinylterephthalat	0,77	38,66	2,83
Monoethylterephthalat	0,32	überlagert	0,45
Monobut-3-enylterephthalat	44,41	1,40	

a) „/2“ verweist auf zwei Strukturen, die diesem Signal zugeordnet werden können, die Flächenanteile beziehen sich stets auf die gesamte Fläche des Signals.

In einer weiteren Gruppe (hier aus Platzgründen nicht gezeigt, siehe Anhang 2) sind Strukturen gekennzeichnet die ihrerseits nur bei einem Polymer gefunden werden konnten. Folglich handelt es sich hierbei direkt um Abbauprodukte, die signifikant für einzelne Strukturen sind. C4-Strukturen für PBT und aromatisch-aliphatische Ether sowie Phenole für PET-P-0. Im Falle von PET ist diese Gruppe nur sehr klein, was mit der dem PET-P-0 sehr ähnlichen Ethylenglykoltterephthalatstruktur zu erklären ist. PET-P-0 ergänzt diese Struktur mit Ethergruppen, die im PET nicht vorhanden sind.

PET-P-DPhPO

Der thermische Abbau von PET-P-DPhPO zeigte ein Hauptabbaumaximum bei 424 °C und eine Schulter bei 490 °C. Die dazugehörigen FTIR-Spektren sind in Abbildung 46 und Abbildung 47 dargestellt.

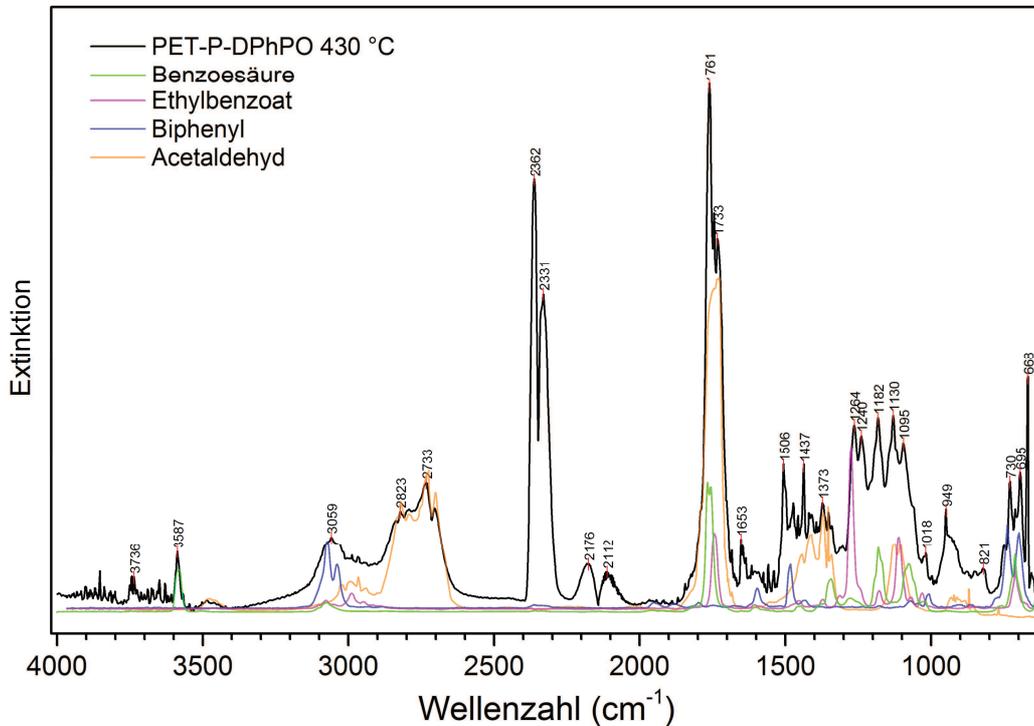


Abbildung 46: Abbau von PET-P-DPhPO: TGA-FTIR bei 430 °C (Hauptabbaustufe)

Im FTIR-Spektrum bei 430 °C (Abbildung 46) lassen sich im kurzwelligen Bereich, zwischen 3500 und 4000 cm^{-1} die bereits bekannten O-H-Valenzschwingungen von Wasser nachweisen. Im Vergleich zu den bereits besprochenen Spektren ist die Intensität des Wassers in diesem Spektrum deutlich geringer. Bei 3587 cm^{-1} ist eine Bande zu beobachten, die auch in den vorangegangenen Spektren zu finden war. Es handelt sich hierbei vermutlich um eine freie, aromatische Carbonsäure. Ob es sich um Benzoessäure handelt, wie die grüne Linie in Abbildung 46 vermuten lässt, kann nicht durch weitere eindeutige Banden geklärt werden. Im Bereich der C-H-Valenzschwingungen fallen besonders die ausgeprägten Banden zwischen 2600 und 2900 cm^{-1} auf, die sich ideal mit dem Referenzspektrum von Acetaldehyd überlagern lassen. Mit der Bande bei 1373 cm^{-1} kann Acetaldehyd bestätigt werden. Weiterhin sind die Banden oberhalb von 3000 cm^{-1} gut ausgeprägt, was auf aromatische Strukturen sowie Vinylstrukturen schließen lässt. Zwischen 2000 und 2500 cm^{-1} sind die eindeutigen Banden von Kohlendioxid und-monoxid vorhanden. Die Carbonylbande von PET-P-DPhPO ist etwas weniger stark ausgeprägt als selbige von PET-P-0 in diesem Temperaturbereich. Die Banden 1761 und 1733 cm^{-1} sind in beiden Pyrolysegasen enthalten. Bei PET-P-0 konnte man zusätzlich eine Bande bei 1700 cm^{-1} beobachten, die demzufolge zu einer Struktur gehören muss, die im Abbau von PET-P-DPhPO gar nicht oder nur in geringem Umfang vorkommt. Der Spektralbereich zwischen

1000 und 1500 cm^{-1} ist für PET-P-DPhPO durch mehr Banden überlagert, als vergleichsweise für PET-P-0. Einige Banden können wiederum in den Pyrolysegasen beider Proben gefunden werden: 1508, 1182 und 1095 cm^{-1} . Auch hier ist zu vermuten, dass dies auf identische Strukturen schließen lässt. Im Gegensatz zu PET-P-0, ist bei PET-P-DPhPO zusätzlich von phosphorhaltigen in diesem Bereich auszugehen. So ist die Bande bei 1437 cm^{-1} eine spezifische Bande P-Phenyl-Valenzschwingungen. Die dazugehörige P=O-Valenzschwingung kann in dem Bereich zwischen 1100 und 1300 cm^{-1} nicht eindeutig zugeordnet werden, da dieser Bereich vergleichbar mit PET-P-0 durch verschiedene OH-Deformations- und C-O-Valenzschwingungen überlagert wird.

Zwischen 600 und 1000 cm^{-1} sind C-H-Deformationsschwingungen („out-of-plane“) zu beobachten, die sowohl durch aromatische Strukturen (730-900 cm^{-1}) als auch Alkenstrukturen (600-1000 cm^{-1}) hervorgerufen werden. Dieser Bereich ist von der Bandenlage her vergleichbar mit PET-P-0. Allerdings tritt eine neue Bande bei 695 cm^{-1} auf, die als Indiz für eine abweichende Aromatenstruktur dienen kann. Zusammen mit einer weiteren schwächeren Bande bei 749 cm^{-1} könnte es sich hierbei um eine monosubstituierte Benzenstruktur handeln. Dies würde mit den erwarteten Phenyl-Phosphor-Strukturen und der Bande bei 1437 cm^{-1} zusammenpassen, kann aber nicht verifiziert werden.

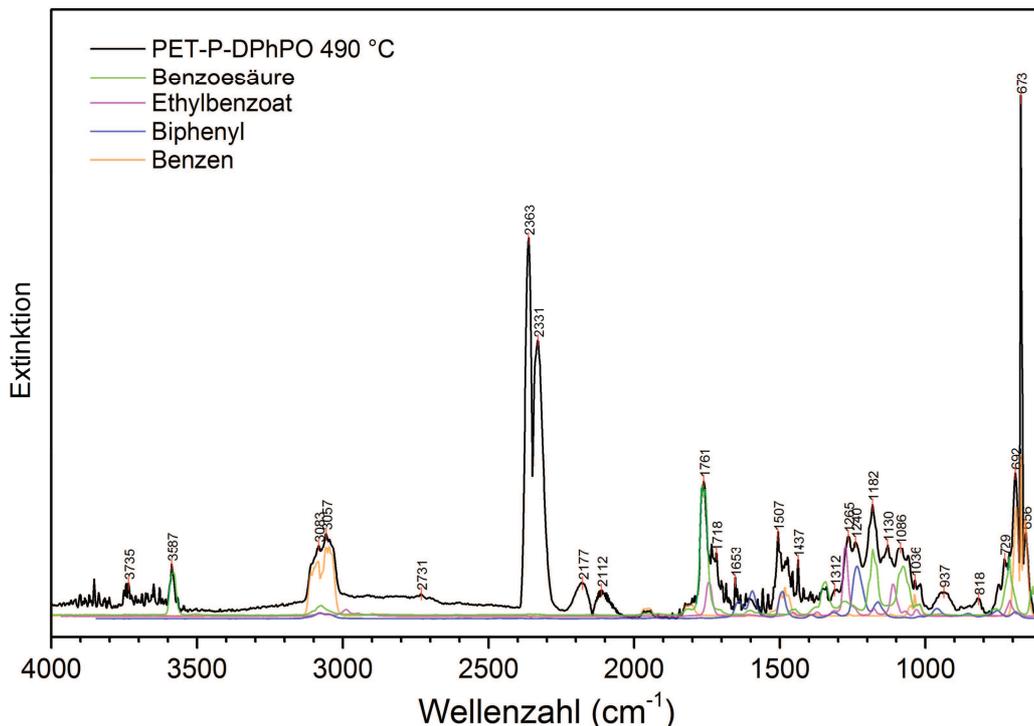


Abbildung 47: Abbau von PET-P-DPhPO: TGA-FTIR bei 490 °C (Hochtemperaturschulter).

Die Pyrolysegase, die in der Hochtemperaturschulter des thermischen Abbaus von PET-P-DPhPO bei 490 °C aufgezeichnet wurden (Abbildung 47), unterscheiden sich auf dem ersten Blick vom vorher gezeigten Abbaumaximum durch das Fehlen der C-H-Valenzschwingungen von Acetaldehyd. Diese sind nur noch als schwaches Maximum bei 2731 cm^{-1}

zu beobachten. Im Gegensatz dazu sind die Banden oberhalb von 3000 cm^{-1} sehr deutlich ausgeprägt und passen fast ideal zur Bandenlage von Benzen. Zusätzlich kann diese Struktur durch die C-H-Deformationsschwingungen bei 656 , 673 und 692 cm^{-1} klar verifiziert werden. Im kurzwelligen Bereich findet sich erneut die Bande bei 3587 cm^{-1} , die in diesem Spektrum durch weitere Banden bei 1761 , 1346 und 1086 cm^{-1} der Benzoesäure (grüne Linie, Abbildung 47) zugeordnet werden kann. Im Carbonylbereich können zusätzlich zwei weitere Banden identifiziert werden: 1732 und 1718 cm^{-1} . Erstere konnte bereits bei 430 °C beobachtet werden.

Phosphorhaltige Strukturen sind durch die Bande bei 1437 cm^{-1} ebenfalls nachzuweisen. Allerdings ist auch in dieser Abbauphase keine exaktere Aussage zu treffen als dass es sich um Phenyl-Phosphor-Strukturen handeln muss. Die Banden für monosubstituierte Aromaten sind in diesem Spektrum von Benzen überlagert. Es kann keine Aussage getroffen werden, ob es sich um dieselben Strukturen wie im Abbaumaximum bei 430 °C handelt.

Weitere im Spektrum auf Abbildung 47 vorhandene Banden sind in ihrer Lage sehr ähnlich dem Spektrum bei 430 °C und denen von PET-P-0. So gibt es Hinweise auf aromatische Strukturen (1507 cm^{-1}), Ester und Ether (Bereich 1000 bis 1400 cm^{-1}), Vinylstrukturen (Bereich 600 bis 1000 cm^{-1} , besonders 937 cm^{-1}) sowie Aromaten mit para-Substitutionsmuster (818 cm^{-1}).

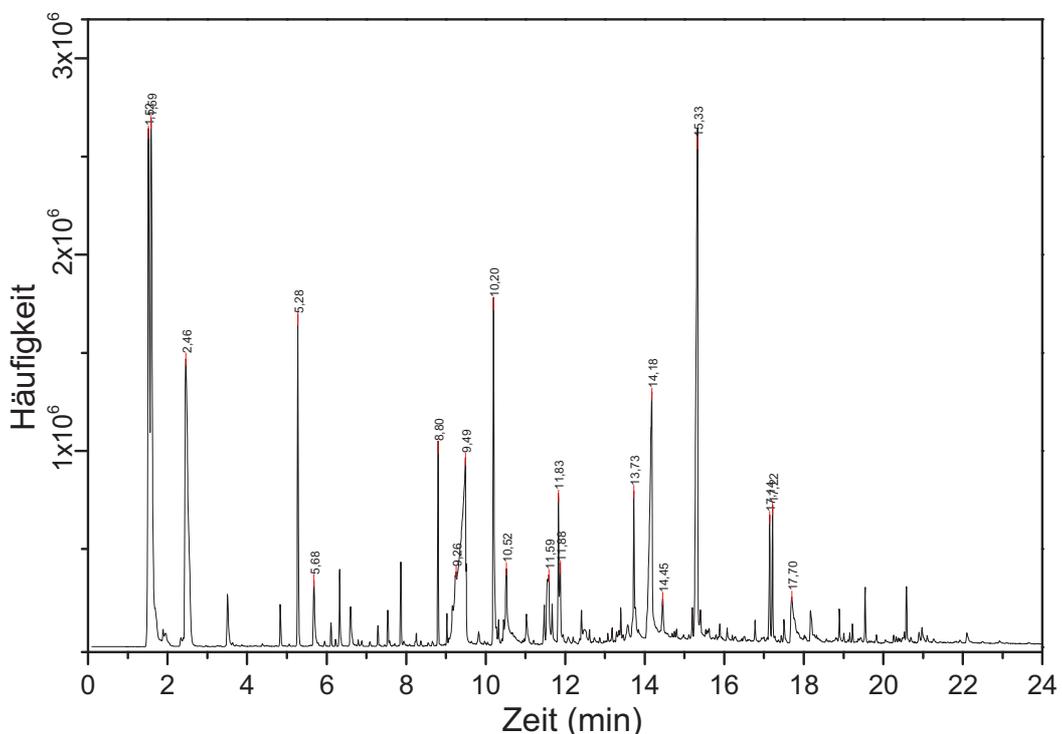


Abbildung 48: Abbau von PET-P-DPhPO: Py-GC/MS (Pyrogramm bei 600 °C).

Das Pyrogramm der Pyrolyse-GC/MS von PET-P-DPhPO (Abbildung 48) ist von ähnlicher Komplexität wie jenes von PET-P-0. Dem Abbau der Polymergrundkette folgend sind zwischen beiden Polymeren viele gleichwertige Strukturen zu beobachten. So sind Kohlen-

Auswertung und Diskussion

dioxid (1,52 min), Acetaldehyd (1,59 min), Benzoesäure, Divinyloxybenzen (beides 9,49 min) und Vinyloxyphenol (10,19 min) in beiden Fällen Hauptstrukturen der entsprechenden Pyrolysegase. Für PET-P-DPhPO ist der Anteil an Benzen (2,46 min) und Styren (5,28 min) deutlich erhöht. Dies lässt sich durch das Vorhandensein monosubstituierter Benzene im Polymer begründen, die im PET-P-0 nicht vorhanden sind.

Der relative Anteil an Pyrolysestrukturen, die durch den Hydrochinonether in der Polymerkette generiert wurden, ist in PET-P-DPhPO erwartungsgemäß kleiner als für PET-P-0, da eine zusätzliche Bindungsspaltung vorliegen muss um beispielsweise Divinylether zu erzeugen.

Tabelle 16: Py-GC/MS: zugeordnete Strukturen für PET-P-DPhPO bei 600 °C (22 häufigste Strukturen → 74 Flächen-%)..

Zeit (min)	Fläche (%)	Struktur	M+
1,52	7,26	Kohlendioxid	44
1,59	9,69	Acetaldehyd	44
2,46	8,39	Benzen	78
5,28	2,83	Styren	104
5,68	0,96	Benzochinon	108
8,80	1,37	Vinylbenzoat	148
9,26	1,58	Benzoesäure	122
		Ethylbenzoat	150
9,49	8,57	Benzoesäure	122
		<i>p</i> -Divinyloxybenzen	162
10,19	3,78	<i>p</i> -Vinyloxyphenol	136
10,52	2,31	<i>p</i> -Methylbenzoesäure	136
		Hydrochinon	110
11,59	0,97	<i>p</i> -Ethylbenzoesäure	150
11,83	1,36	Biphenyl	154
11,88	0,94	<i>p</i> -Vinylbenzoesäure (nicht zugeordnet)	148 (kein M+)
13,73	2,40	Divinylterephthalat	218
14,18	6,65	Monovinylterephthalat	192
14,45	2,04	Monoethylterephthalat	194
15,33	8,91	Vinylphenylphosphonsäuremonoester	184
17,14	1,18	<i>p</i> -Vinyloxyphenylbenzoat	240
17,22	1,26	<i>P</i> -Vinyloxy-DPhPO	244
17,70	1,70	<i>p</i> -Hydroxyphenylbenzoat	214

Zusätzlich zu den Strukturen, die bereits aus der Analyse von PET-P-0 bekannt sind, können für den Abbau von PET-P-DPhPO phosphorhaltige Strukturen beobachtet werden. In Tabelle 16 sind zwei Strukturen bei 15,33 und 17,22 min aufgelistet. Es konnten weitere gefunden

Auswertung und Diskussion

werden, die strukturell auf Diphenylphosphinoxid basieren und durch Methyl, Ethyl oder Vinylgruppen direkt bzw. als Ether am Phosphor substituiert sind.

Eine Besonderheit stellt in diesem Zusammenhang die häufigste Phosphorstruktur dar. Diese ist mit einem Flächenanteil von 8,91 % eine Hauptstruktur im Pyrogramm. Im dazu gehörigen Massenspektrum bei 15,33 min (Abbildung 48, rechts) kann durch die Masse 47, Phosphorylion, eine phosphorhaltige Struktur klar verifiziert werden. Weiterhin kann durch die Massen 51 und 77 Phenyl als Teilfragment beobachtet werden. Aus beiden bekannten Fragmenten ergibt sich ein Ion mit der Masse 124, welches ebenfalls im Massenspektrum zu finden ist. Im Vergleich mit Referenzspektren fällt allerdings auf, dass das Phenylphosphorylion in der Regel nicht so deutlich ausgeprägt ist, wie in diesem Massenspektrum. Das Fragment mit der Masse 141 hingegen ist sehr signifikant für Phenylphosphon- bzw. -phosphinsäuren und deren Ester. Von der Masse 141 bis zum Molekülpeak bei 184 ist eine Differenz 43 amu. Aufgrund der Polymerstruktur ist nicht zu erwarten, dass es sich hierbei um die Abspaltung einer Propylgruppe handelt sondern vielmehr um ein Fragment der Zusammensetzung C_2H_3O . So kann angenommen werden, dass eine Vinyloxygruppe am Phosphoryl durch α -Spaltung abgetrennt wird.

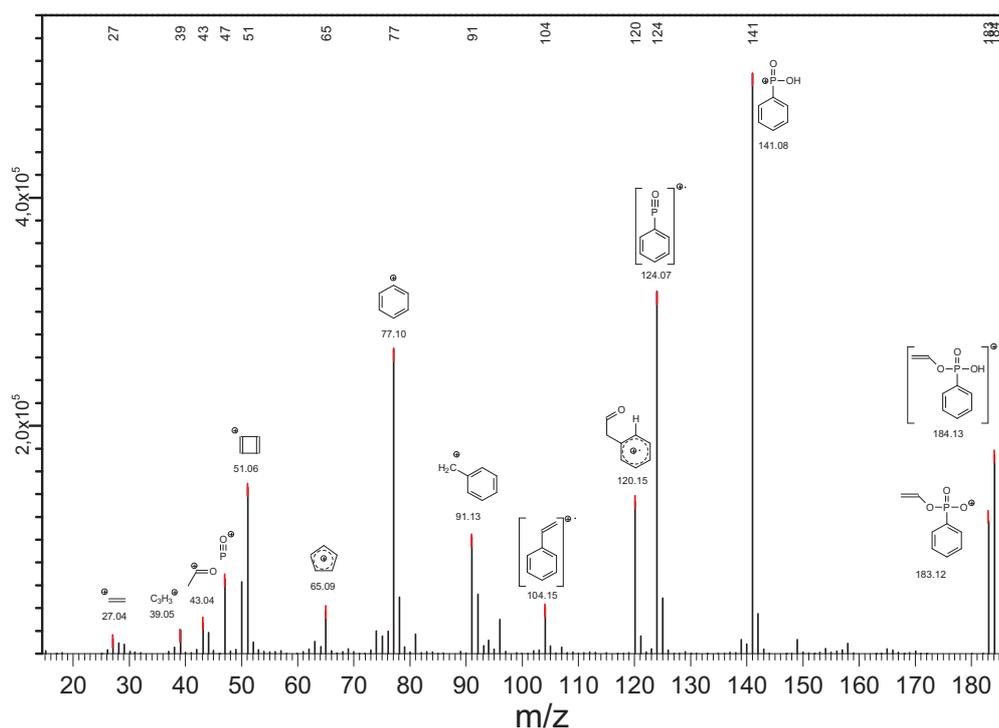


Abbildung 49: Fragmentierungsmuster von Vinylphenylphosphonsäuremonoester (Py-GC/MS, 600 °C, 15,33 min).

Das Problem an dieser Herleitung ist, dass die M^+ -Struktur, also ein Phosphonsäuremonoester, erwartungsgemäß ein starkes Signal bei M^+-1 haben sollte, dass stärker als das Moleküllion sein müsste; zumindest lässt sich dies aus Vergleichen mit Spektrendatenbanken ableiten. Alternativ könnte zunächst auch ein Ethylenglykol-diester vorliegen, der zunächst unter α -Spaltung eine Ringöffnung ermöglicht und in einem weiteren Schritt durch

intramolekulare Protonenverschiebung C₂H₃O-Gruppe gänzlich abspaltet. Dies würde das deutliche Signal M⁺-1 im Massenspektrum erklären und warum dieses nicht stärker als das M⁺-Signal selbst ist. Es lässt sich an dieser Stelle nicht eindeutig klären, welche der beiden Strukturen für das M⁺-Signal verantwortlich zeichnet. Für das Massenspektrum (Abbildung 48, rechts) wurde der Phosphonsäuremonoester gewählt, da weniger intramolekulare Umlagerungen während des Fragmentierungsprozesses notwendig sind, um die gefundenen Signale zu erklären.

Ein weiteres Problem diese Struktur betreffend ist ihr Ursprung in der nativen Polymerkette. Beide vorgeschlagenen Strukturen setzen komplexe Umlagerungen voraus, z.B. Abspaltung zweier Phenylgruppen und Anlagerung entsprechender neuer Gruppen, so dass die Häufigkeit dieser Strukturen signifikant geringer sein müsste. Zum Vergleich: DPhPO mit Vinyloxy-substituent (17,22 min) hat nur 1,26 Flächen-%, obwohl hier lediglich eine Bindung gespalten und wieder geschlossen wird, was eigentlich deutlich häufiger vorkommen sollte als zwei Bindungsbrüche und entsprechender Aufbau neuer Bindungen.

Geht man von der Richtigkeit der vorgeschlagenen Strukturen aus, so kommen einzig intramolekulare Prozesse in Betracht, da die strukturelle Nähe zu einer Häufung entsprechender Reaktionen, im Gegensatz zu bimolekularen, führen kann. Allerdings konnten der Literatur keine vergleichbaren Mechanismen entnommen werden, die einen solchen Abbau mit intramolekularer Umlagerung hinreichend erklären würden.

In der Summe kann die hier vorliegende Struktur nicht ausreichend verifiziert werden. Wichtiger ist allerdings die Erkenntnis, dass es sich um eine phosphorhaltige Struktur handelt, die in großer Menge in den Pyrolysegasen vorkommt. In den FTIR-Spektren können auch Phosphorstrukturen nachgewiesen werden, die in ihrer Häufigkeit allerdings nicht abzuschätzen sind, da keine entsprechenden Extinktionskoeffizienten vorliegen. Die Erkenntnis über hohe Anteile an Phosphor in den Pyrolysegasen führt weiter zu der Erwartung, dass diese Struktur vorrangig in der Gasphase aktiv sein könnte.

PET-P-DPPO

Ähnlich wie PET-P-DPhPO zeigte der Abbau von PET-P-DPPO oberhalb des Abbaumaximums eine Schulter, die in Abhängigkeit von den Einzelmessungen mehr oder weniger stark ausgeprägt war. In Abbildung 50 und Abbildung 52 sind die TGA-Spektren des Abbaumaximums bzw. der Schulter dargestellt.

Das Spektrum bei 430 °C (Abbildung 50) zeigt ein ähnliches Bild wie jenes von PET-P-DPhPO bei gleicher Temperatur (Abbildung 46). So sind Kohlendioxid (2362, 2331 und 667 cm⁻¹) Kohlenmonoxid (2177 und 2112 cm⁻¹) und ein geringer Wasseranteil (3500-4000 cm⁻¹, 1300-2000 cm⁻¹ überlagert) vorhanden, sowie Acetaldehyd (2832, 2734, 1732 und 1372 cm⁻¹) als weiterer Hauptbestandteil des Pyrolysegases. Die Bande bei 3586 cm⁻¹ deutet erneut auf eine Benzoesäure, was durch die Bande bei 1761 cm⁻¹ unterstützt, wobei die Überlagerungen im Bereich 1000-1500 cm⁻¹ keine genauere Aussage zulassen.

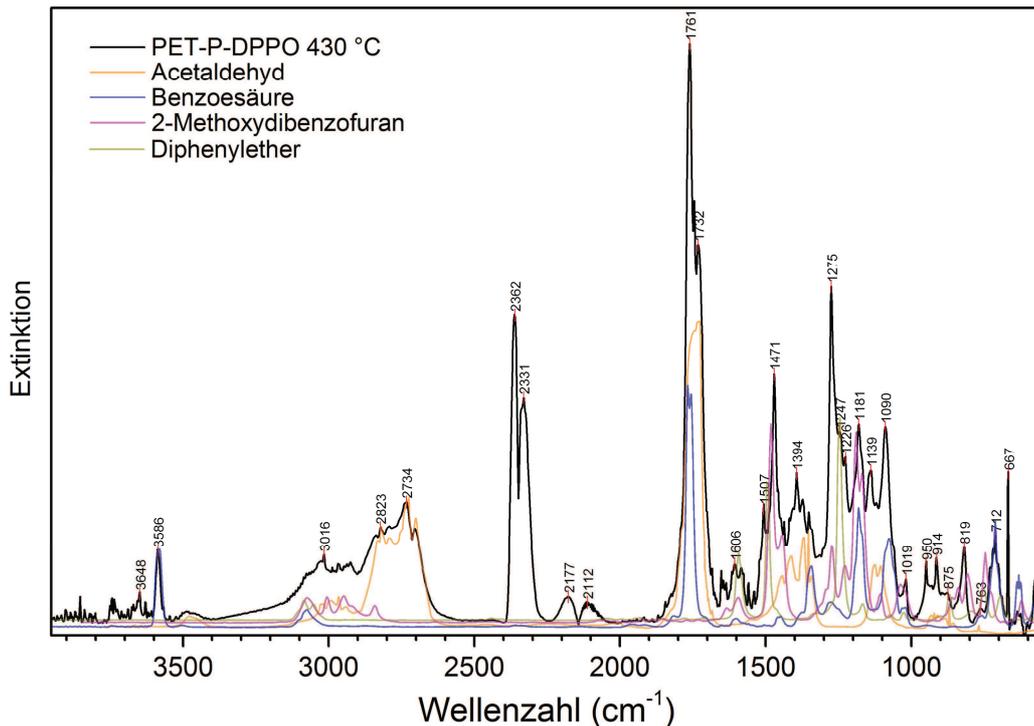


Abbildung 50: Abbau von PET-P-DPPO: TGA-FTIR bei 430 °C (Hauptabbaustufe).

Vergleicht man die FTIR-Aufnahmen der Polymere PET-P-0 (Abbildung 42, links) und PET-P-DPPO in ihren jeweiligen Abbaumaximas, so lassen sich in dem eben angesprochenen Bereich eine Reihe von Banden finden, die für beide Polymere beobachtet werden können: 1507 (C=C-Valenzschwingung), 1275, 1226, 1181, 1090 und 1019 cm^{-1} (alle fünf: HO- sowie C-O-Valenzschwingungen). Dies lässt auf gleiche Produkte resultierend aus dem Abbau des Polymerrückgrats schließen.

Bei 1247 cm^{-1} kann eine neue zusätzliche Bande beobachtet werden, die sich als $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-O}$ -Valenzschwingung mit der Struktur Diphenylether überlagern lässt. Es handelt sich bei der entsprechenden Struktur vermutlich nicht um den Diphenylether direkt sondern um Di-p-tolylother, einem Zersetzungsprodukt der DPPO-Gruppe. Da allerdings kein Referenzspektrum zum Vergleich vorlag, kann an dieser Stelle nur von einem Diarylother generell gesprochen werden. Die DPPO-Struktur als solche kann nicht zweifelsfrei gefunden werden. Zwar existiert bei 1437 cm^{-1} eine Bande, die jedoch nur schwach ausgeprägt ist. So ist eine eindeutige Zuordnung zu dieser spezifischen P- C_{aryl} -Valenzbande nicht möglich. Eine weitere Bande, P=O-Valenzschwingung, die in einem Bereich von 1100 bis 1300 cm^{-1} zu erwarten ist, kann aufgrund weiterer intensiver Signale in diesem Bereich nicht zugeordnet werden. Weitere Schwingungen der DPPO-Struktur sind denen des Di-p-tolylothers zu ähnlich um unterscheidbar zu sein, bzw. ist der isolierte Wasserstoff (C-H-Deformationsschwingung 800-900 cm^{-1}) in Bezug auf das Aromatensubstitutionsmuster gewöhnlich nur schwach ausgeprägt und daher nicht hilfreich zur Identifizierung.

Bei 1471 cm^{-1} kann eine Bande beobachtet werden, die im Spektrum von PET-P-0 (450 °C, Abbildung 42) nicht so deutlich beobachtet werden konnte. Aufgrund der Lage kann es sich

hierbei um Deformationsschwingungen von Alkylgruppen, also CH_3 oder CH_2 oder C=C-Valenzschwingungen handeln. Über den Vergleich mit Literaturspektren fiel auf, dass diese Deformationsschwingungen zwar stets eine Bande in diesem Bereich liefern, diese jedoch in der Regel nicht so deutlich ausgeprägt ist, wie sie hier vorliegt. Die C=C-Valenzschwingung hingegen ist zwar stärker ausgeprägt, gewöhnlich aber nah bei 1500 cm^{-1} zu finden. Da diese Bande in dieser Intensität weder bei PET-P-0 noch PET-P-DPhPO vorkommt, lässt sie sich vermutlich auf eine Struktur im Zusammenhang mit dem Abbau des phosphorhaltigen Substituenten erklären. Es kommen zwei Strukturen in Betracht: Zum ersten die DPPO-Gruppe als Ganzes (Abbildung 51, links) und zum anderen das entsprechende Dibenzofuran, welches unter Phosphorabspaltung und Rekombination der Phenylgruppen entstehen kann (Abbildung 51, rechts). Zur DPPO-Struktur lässt sich sagen, dass bei 1440 cm^{-1} eine deutlichere Bande der $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-P}$ -Bindung zu erwarten wäre. Inwieweit die C=C-Valenzbindung in einem Anthracenderivat bzw. Dibenzofuranderivat von 1500 cm^{-1} zu tieferen Wellenzahlen verschoben sein kann, ist nicht belegbar, da keine passenden Referenzstrukturen vorliegen. In Abbildung 50 ist 2-Methoxydibenzofuran eingefügt, dessen Maximum in diesem Bereich bei 1482 cm^{-1} liegt. Das Gasphasenspektrum eines 2,7-disubstituierten Dibenzofurans konnte nicht gefunden werden. Somit kann das Vorhandensein weder für das DPPO-Derivat noch das Dibenzofuranderivat eindeutig belegt oder widerlegt werden.

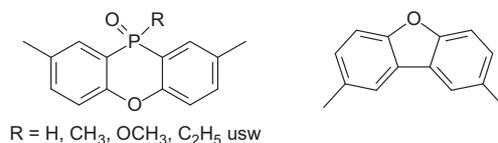


Abbildung 51: Mögliche Strukturen im Pyrolysegas des thermischen Abbaus von PET-P-DPPO: DPPO-R (links) und 2,7-Dimethyldibenzofuran (rechts).

Eine weitere Bande ist in diesem Spektrum auffällig und zwar jene bei 1394 cm^{-1} . Diese Bande ist in fast jedem hier untersuchten Spektrum zu finden. Es handelt sich dabei meist um die O-H-Deformationsschwingung von Wasser (vgl. TGA-FTIR von PBT, Abbildung 36). In Abbildung 50 kann es sich hingegen nicht um Wasser handeln, da diese Bande nicht mehr im richtigen Verhältnis zu weiteren Wasserbanden gefunden werden kann, wie es für PBT der Fall war. Es muss sich daher um eine Bande handeln, die ebenfalls direkt auf den thermischen Abbau des DPPO-Substituenten zurückzuführen ist. Vermutlich handelt es sich hierbei ebenfalls um eine OH-Deformationsschwingung, da andere Banden, die in diesem Bereich liegen, eher auszuschließen sind, so zum Beispiel tert-Butyl. Eine genauere Aussage zu dieser Bande kann weiter nicht vorgenommen werden.

In Abbildung 52 ist das FTIR-Spektrum der Pyrolysegase von PET-P-DPPO in der Hochtemperaturschulter bei 460 °C dargestellt. Die beiden zuletzt besprochenen Banden aus dem FTIR der Pyrolysegase des Abbaumaximums können erneut bei 1472 und 1394 cm^{-1} beobachtet werden. Die dazugehörigen Strukturen sind folglich sowohl im Maximum als auch in der Hochtemperaturschulter vorhanden. Bei 1247 cm^{-1} lässt sich eine Bande beobachten, die wie bereits erwähnt auf Diarylether schließen lässt. Diese Bande ist jedoch deutlicher

ausgeprägt als im Abbaumaximum. Gleiches gilt für die C=C-Valenzschwingung bei 1507 cm^{-1} , die ebenfalls zur Diaryletherstruktur zu gehören scheint, in der Regel aber nicht ausreichend spezifisch genug ist, um mehr als ein hinreichendes Indiz für aromatische Strukturen zu sein.

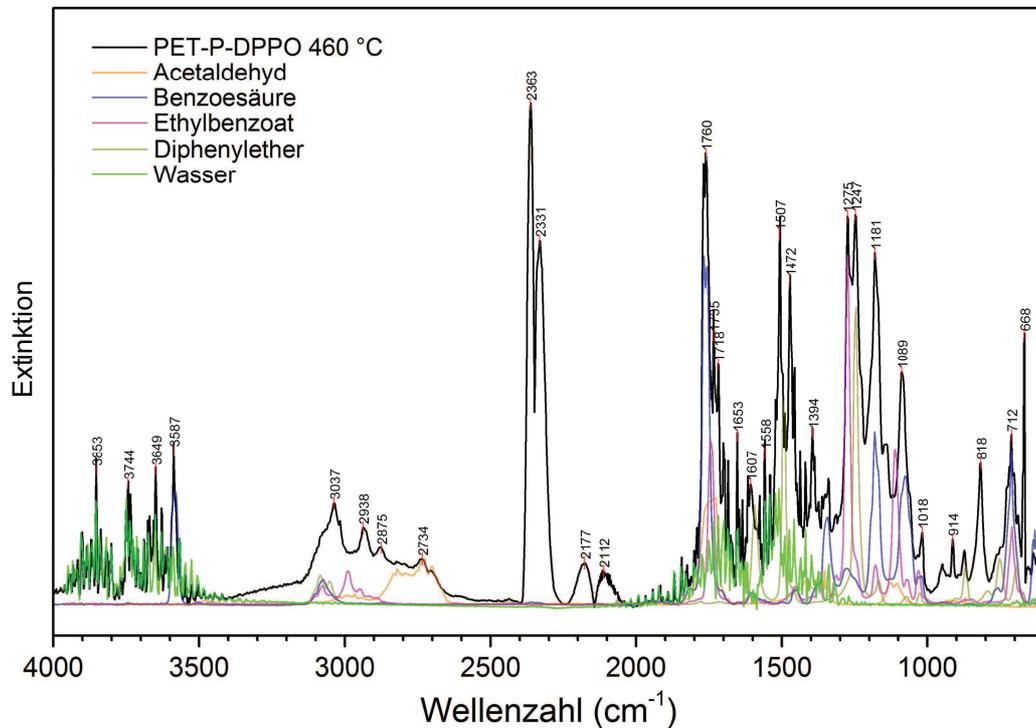


Abbildung 52: Abbau von PET-P-DPPO: TGA-FTIR bei 460 °C (2. Abbaustufe).

Nimmt man die Bande des Kohlendioxids (2363 und 2331 cm^{-1}) als Referenz, so ist der Anteil an Benzoesäuren (3587 , 1760 , 1346 und 1089 cm^{-1}) und deren Ester (1275 cm^{-1}) deutlich höher als im Vergleich zu den bisher besprochenen Spektren. Ebenso ist der relative Anteil an Wasser (hellgrüne Linie) in diesem Spektrum recht hoch. Dies legt die Vermutung nahe, dass eventuell nicht Benzoesäure bzw. deren Ester und Wasser in ihren Anteilen erhöht vorkommen, sondern, dass der Kohlendioxidgehalt in den Pyrolysegasen, im Vergleich zu den weiteren Polyestern dieser Reihe, signifikant geringer ist. Aus diesem Grund wurde eine andere Auftragung des FTIR-Graphen gewählt, in dem die Extinktion über die eingewogene Probenmasse gewichtet wurde. Diese Auftragung ist in Abbildung 53 für die PET-P-Serie dargestellt (Wellenzahlenbereich auf die Kohlendioxid- und Carbonylbanden eingestellt). Links sind die Hauptabbaustufen zu sehen, in denen man beobachten kann, dass PET-P-DPPO verglichen mit den beiden anderen phosphorhaltigen Polymeren die größte Carbonyl-Extinktion aufweist, vergleichbar mit PET-P-0. Bei höheren Temperaturen (Abbildung 53, rechts) weicht PET-P-DPPO in diesem Bandenbereich deutlich nach oben ab, was auch ohne exakte Berechnung über Extinktionskoeffizienten als ein höherer Anteil an Carbonylstrukturen interpretiert werden muss. Durch die Ausprägung als Doppelbande lässt sich für alle vier Polymere aussagen, dass Benzoesäure, bzw. am Aromaten substituierte Derivate derselbigen den Hauptanteil an der zu beobachtenden Extinktion haben. Abbildung

50 (rechts) lässt darüber hinaus für PET-P-DPPO schließen, dass auf Grund der hohen Extinktion bei 712 und 630 cm^{-1} (letztere nicht im FTIR-Ausschnitt enthalten), die reine Benzoesäure fast den gesamten Anteil an aromatischen Carbonsäuren ausmacht.

Die Extinktion der Kohlendioxiddoubletbande betreffend, liegt für PET-P-DPPO eher im Mittelfeld verglichen mit den Polymeren der PET-P-Serie. Da hier ein etwa gleicher Extinktionskoeffizient angenommen werden kann (man beachte mögliche Unterschiede der Gastemperatur in der FTIR-Zelle), lässt sich sagen, dass massengewichtet keine abweichende Menge an Kohlendioxid während des Abbaus entsteht.

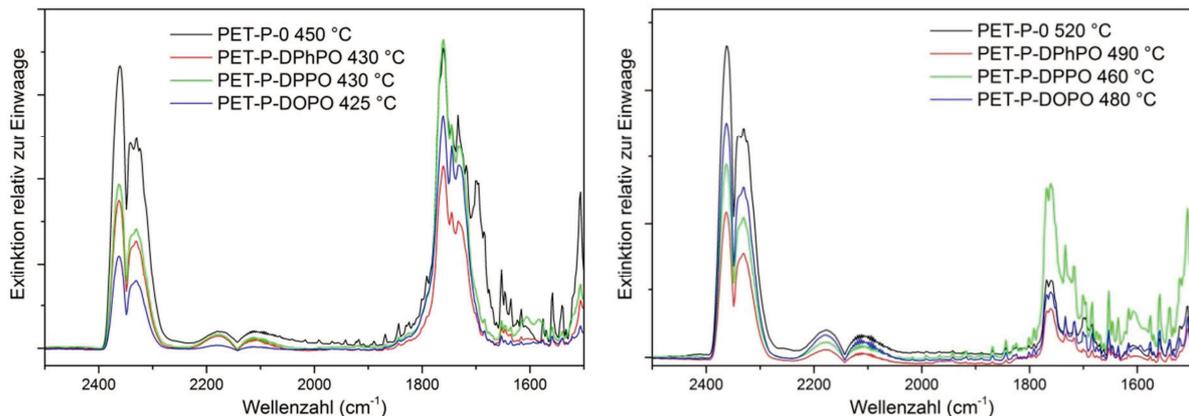


Abbildung 53: TGA-FTIR Bildausschnitt der CO_2 -Banden und Carbonylbanden der PET-P-Serie in den Abbaustufen/Abbauschultern unter Berücksichtigung der Probeneinwaage.

Die weiteren Bandenlagen in Abbildung 52 sind vergleichbar mit denen, die für PET-P-0 gefunden wurden, womit prinzipiell der Polymergrundkettenabbau bewiesen werden kann. Ein hinreichendes Indiz für das Vorhandensein von phosphorhaltigen Strukturen konnte nicht beobachtet werden. Zwar wurde eine scharfe Bande bei 1437 cm^{-1} beobachtet, die spezifisch für P-C_{aryl} sein kann, in diesem Fall vermutlich aber eher dem hohen Wasseranteil zuzuordnen ist.

Betrachtet man in Abbildung 54 und Tabelle 17 den Flächenanteil der Benzoesäure, so ist dieser im Vergleich zu den bisherigen Strukturen deutlich größer, was sich mit den in der TGA-FTIR gemachten Beobachtungen deckt. Weitere Benzoesäuren sind nur in geringem Umfang vorhanden. Monovinylterephthalat, das ebenfalls als para-substituierte Benzoesäure beschrieben werden kann, ist zwar in der Py-GC/MS relativ häufig vertreten, in der TGA-FTIR aber durch Kondensation in der Transferleitung nicht zu beobachten.

Vergleicht man die Häufigkeiten für Kohlendioxid (1,52 min) und Acetaldehyd (1,59 min) mit denen der Benzoesäure (9,46 min, einschließlich der Signale bei 9,18 und 9,26 min), so ist die relative Häufigkeit der Benzoesäure in einer Größenordnung, die bisher nur für PET beobachtet werden konnte. Benzoesäure ist im Abbau von PET-P-DPPO demnach das hauptsächliche Pyrolyseprodukt, gefolgt von weiteren Strukturen, die sich aus der Dicarbonsäurestruktur der Polymergrundkette ergeben, wie zum Beispiel Mono- und Divinylterephthalat oder Vinylbenzoat. Die Dietherstruktur hingegen ist verhältnismäßig unterrepräsentiert

Auswertung und Diskussion

und wird in den häufigsten Strukturen lediglich durch Vinyloxy-phenol und Hydrochinon mit zusammen etwa 3 % vertreten. Im Vergleich dazu konnten im Abbau von PET-P-DPhPO sowohl qualitativ als auch quantitativ mehr Pyrolyseprodukte diesem Teil der Polymerkette zugeordnet werden. Die lässt darauf schließen, dass aufgrund des phosphorhaltigen DPPO-Substituenten das Hydrochinonderivat schwerer in eine flüchtige Form abgebaut werden kann. Dieser Teil der Struktur ist demnach signifikant stabiler als in PET-P-DPhPO, was eine sinnvolle Erklärung für die gefundenen Masse-unterschiede in der TGA darstellt. Ein massegewichteter Vergleich, wie oben für die TGA-FTIR vorgenommen, ist jedoch nicht möglich, da die Ein- und Auswaagen in der Py-GC/MS zu klein sind ($m_{\text{Einwaage}} < 0,5 \text{ mg}$).

Tabelle 17: Py-GC/MS: zugeordnete Strukturen für PET-P-DPPO bei 600 °C (18 häufigste Strukturen → 69 Flächen-%).

Zeit (min)	Fläche (%)	Struktur	M+
1,52	10,30	Kohlendioxid	44
1,59	8,29	Acetaldehyd	44
2,45	1,55	Benzen	78
7,94	6,80	<i>p</i> -Methylphenol	108
8,80	2,85	Vinylbenzoat	148
9,18	1,48	Benzoessäure (nicht zugeordnet)	122 (kein M+)
9,26	3,11	Benzoessäure	122
		Ethylbenzoat	150
9,46	13,17	Benzoessäure	122
10,19	1,98	<i>p</i> -Vinyloxyphenol	136
10,52	1,30	<i>p</i> -Methylbenzoessäure	136
10,55	1,23	Hydrochinon	110
11,57	1,84	<i>p</i> -Ethylbenzoessäure	150
		<i>p</i> -Hydroxybenzaldehyd	122
13,40	1,01	Methylvinylterephthalat	206
13,72	2,45	Divinylterephthalat	218
14,11	6,22	Monovinylterephthalat	192
14,38	2,42	<i>p</i> -Ditolyether	198
17,72	1,68	<i>p</i> -Hydroxyphenylbenzoat	214
20,32	0,97	<i>P</i> -Vinyloxy-DPPO	286

Neben den Produkten des Abbaus der Polymergrundkette lassen sich in der Py-GC/MS auch Pyrolysate des phosphorhaltigen Substituenten zuordnen. So sind Derivate der intakten DPPO-Struktur zum Beispiel in Form von DPPO (19,43 min) oder *P*-Vinyloxy-DPPO (20,32 min) vorhanden. Durch Abspaltung der Phosphorylgruppe erhält man *p*-Ditolyether, welcher ebenfalls bei 14,38 min beobachtet werden kann. Der weitere Zerfall des Ethers führt zu Toluol (3,53 min) und *p*-Methylphenol (7,94 min). Zweiteres hat mit 6,8 % einen

recht hohen Anteil, so dass es eher unerwartet ist, dass Toluol hingegen nur zu etwa 0,6 % im Pyrogramm vertreten ist. In früheren Messungen mit geringeren Temperaturen konnte es gar nicht beobachtet werden.

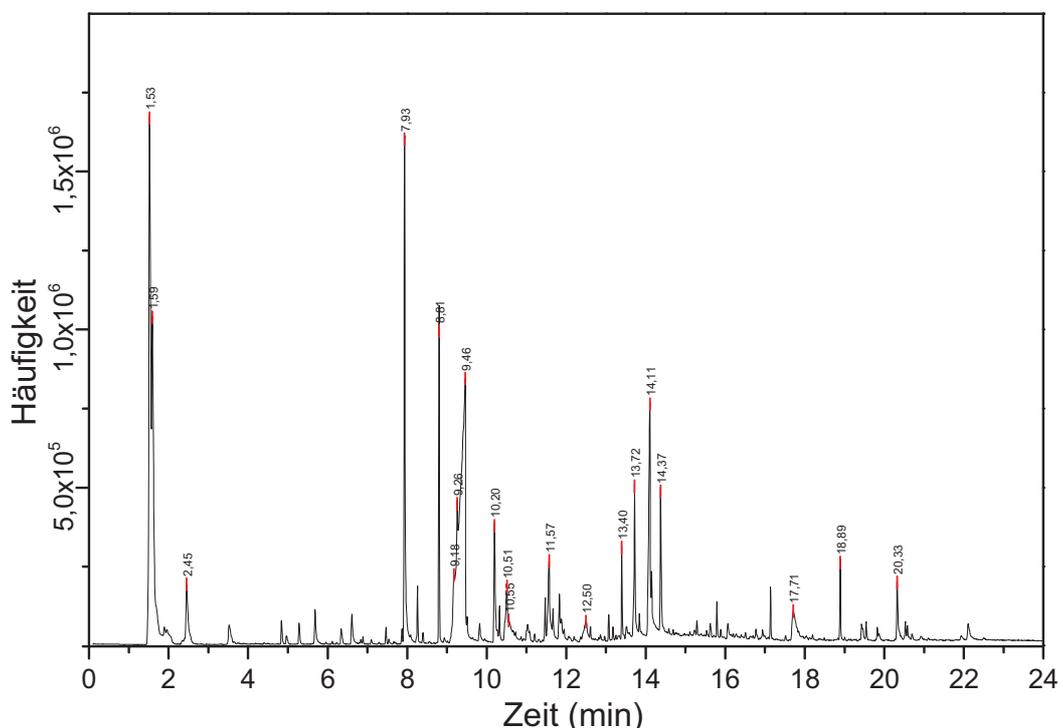


Abbildung 54: Abbau von PET-P-DPPO: Py-GC/MS (Pyrogramm bei 600 °C).

Im Pyrogramm von PET-P-DPPO konnten bei zwei Elutionszeiten Strukturen zugeordnet werden, die in ihrem Ursprung unklar sind. Bei 19,43 min (0,38 %) und 19,6 min (0,14 %) handelt es sich vermutlich um *P*-Methyl bzw. *P*-Vinyl-Derivate von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaanthracen-10-oxid, also die DPPO-Gruppe ohne die äußeren Methylgruppen (2,7-Substituenten). Die Fragmentierungsmuster sind in Abbildung 55 dargestellt und mit Strukturen der Pyrolyse von P(DEA-T)-DOPO bei gleichen Elutionszeiten verglichen. Es fällt auf, dass sich die Muster sehr ähneln, was aber für Anthracen- und Phenanthrenderivate nicht ungewöhnlich ist. Vergleichbare Fragmentierungsmuster für Polyester mit DOPO-Gruppen wurden bereits von Balabanovich et al. beschrieben [13]. Es stellt sich nun jedoch die Frage, wie die gezeigten Strukturen für DPPO-beihaltende Polymere entstehen können.

Es ist denkbar, dass die Methylgruppen einfach abspalten. Dies sollte logischerweise aber auch zu Monomethylstrukturen (Substitution nur an Position 2) führen. Im Pyrogramm wurden diese allerdings nicht gefunden. Des Weiteren ist das häufigste Abbauprodukt aus der direkten Spaltung des Phosphorsubstituenten von der Polymerkette das *P*-Vinyl-oxo-derivat, wie es in allen untersuchten Pyrolyseprodukten vorkam. Da davon auszugehen ist, dass auch dieses in einer vergleichbaren Zeit wie sein DOPO-Pendant eluiert, wäre 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phospha-vinyl-oxo-anthracen-10-oxid bei etwa 19,1 min zu erwarten. Im Pyrogramm (Abbildung 54) ist dieser Bereich leer. Der Abbau und die Entstehung der hier

besprochenen Strukturen müssen demnach anders ablaufen. Denkbar wäre ebenfalls, dass die anthracenartige Struktur falsch ist und es sich bei den beobachteten Gasbestandteilen um eine phenanthrenartige Struktur handelt. Ein Indiz dafür könnten die fast identischen Elutionszeiten sein. Eine intra- oder intermolekulare Umlagerung erscheint als zu komplex und somit zu unwahrscheinlich, um detektierbare Produkte zu schaffen. Die Verunreinigung der Analyseapparatur muss ebenfalls in Betracht gezogen werden.

Ohne weitere strukturelle Indizien kann somit nicht geklärt werden, wie die hier gefundenen Strukturen genau entstehen. Mit Hinblick auf die gravimetrischen und kalorimetrischen Untersuchungen unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre könnte in diesen Strukturen aber der Grund für die abweichenden Beobachtungen liegen. Nimmt man an, dass eine homolytische Methylspaltung vorliegt, so könnte, dem folgend, Sauerstoff an Etherbrücken zwischen den aromatischen Bruchstücken beteiligt sein, die ihrerseits eine Erklärung für die erhöhte thermische Stabilität sein könnten.

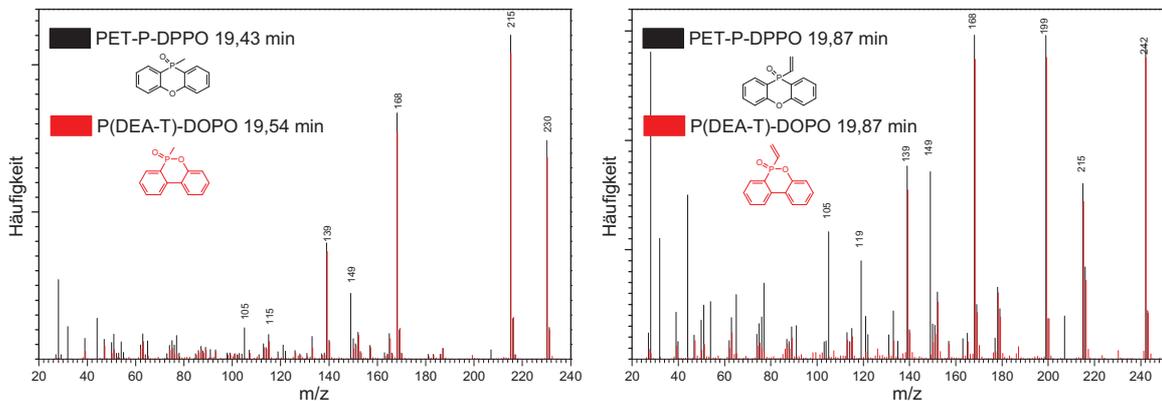


Abbildung 55: Vergleich der MS-Fragmentierungsmuster von PET-P-DPPO (19,43 und 19,87 min) und P(DEA-T)-DOPO (19,54 und 19,87 min).

PET-P-DOPO

Die Abbauvorgänge von PET-P-DOPO [13, 75, 76] und DOPO als Teil anderer Polymerketten bzw. als niedermolekulares Additiv [73, 74, 97] sind in der Literatur weitreichend beschrieben. Die in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen können so mit Bezug auf phosphorhaltige Strukturen mit den Daten aus der Literatur verglichen werden.

In Abbildung 56 ist das FTIR der Pyrolysegase im Abbaumaximum bei 425 °C dargestellt. Korrespondierend dazu ist das Spektrum a) (Abbildung 57), welches von Balabanovich et al. aufgenommen wurde. Auf den ersten Blick sind sich beide Spektren sehr ähnlich, mit dem Unterschied, dass in Abbildung 56 ein höherer Anteil an Acetaldehyd (rote Linie) vorhanden ist, der das Spektrum dominiert. Balabanovich et al. geben an, im Bereich der OH-Valenzschwingungen bei 3588 cm⁻¹ die Bande einer Säure identifiziert zu haben. Dies kann soweit bestätigt werden und es lässt sich ergänzen, dass hier eine Doppelbande vorliegt bei 3595 und 3589 cm⁻¹. Die Überlagerungen mit Benzoesäure (blaue Linie) und o-Hydroxybiphenyl (lila Linie) zeigen, dass vermutlich beide Strukturen nebeneinander vorliegen. Das Vorhan-

densein einer aromatischen Carbonsäure kann weiter durch die intensive Carbonylbande bei 1761 cm^{-1} verifiziert werden. o-Hydroxybiphenyl kann hingegen nicht zweifelsfrei durch zusätzliche Banden bestätigt werden. Die CH-Deformationsschwingung bei 755 cm^{-1} verweist zwar auf ein 1,2-Substitutionsmuster am Aromaten, allerdings muss es nicht zwingend zur o-Hydroxybiphenylstruktur gehören.

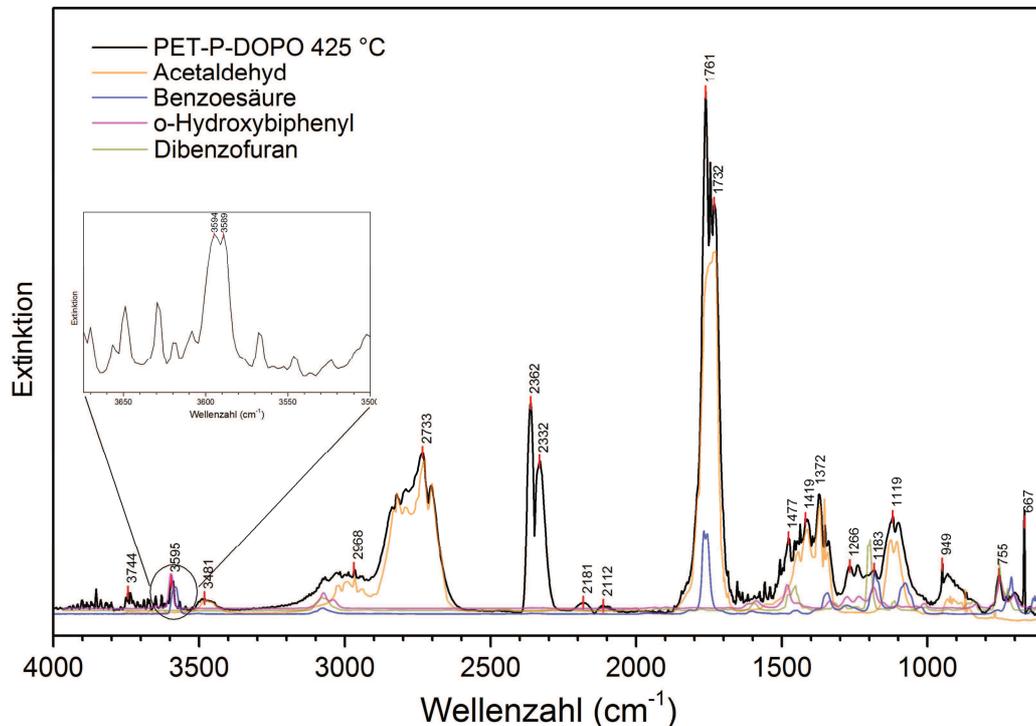


Abbildung 56: Abbau von PET-P-DOPO: TGA-FTIR bei 425 °C (Hauptabbaustufe).

In Abbildung 56 kann des Weiteren bei 1477 cm^{-1} eine Bande beobachtet werden, die von Balabanovich et al. erst im zweiten Abbaumaximum (b, Abbildung 57) zugeordnet werden konnte. Danach soll es sich um eine aromatische Bande der DOPO-Gruppe handeln [74, 13]. Weitere Banden, die von Balabanovich zur Verifikation von DOPO in der Gasphase angegeben wurden, lassen sich ebenfalls in Abbildung 56 nachweisen: 1592 cm^{-1} (C=C-Valenzschwingung), 1432 cm^{-1} (P-C_{aryl}-Valenzschwingung), 930 cm^{-1} (P-O-(C_{aryl})-Streckschwingung) und 755 cm^{-1} (C-H-Deformationsschwingung). So lässt sich ableiten, dass DOPO entgegen der bisherigen Literaturmeinung nicht erst im zweiten Abbauschritt als gasphasenaktive Substanz in Erscheinung tritt, sondern bereits im Hauptabbaumaximum. Im zweiten Abbaumaximum bei 480 °C (Abbildung 56, rechts) sind die Banden, die der DOPO-Gruppe zugeordnet wurden, dann deutlich dominanter im Spektrum vertreten, was bedeutet, dass im Gemisch der Pyrolysegase der Anteil an intakten DOPO-Strukturen deutlich größer geworden ist. Aber auch Zersetzungsprodukte des DOPO können im zweiten Maximum beobachtet werden: So ist die Doppelbande $3595/3589\text{ cm}^{-1}$ zwar nunmehr lediglich eine Bande bei 3588 cm^{-1} mit Schulter bei 3586 cm^{-1} , was einhergeht mit dem höheren Anteil an Benzoessäuren im Pyrolysegas, aber o-Hydroxybiphenyl ist vorhanden.

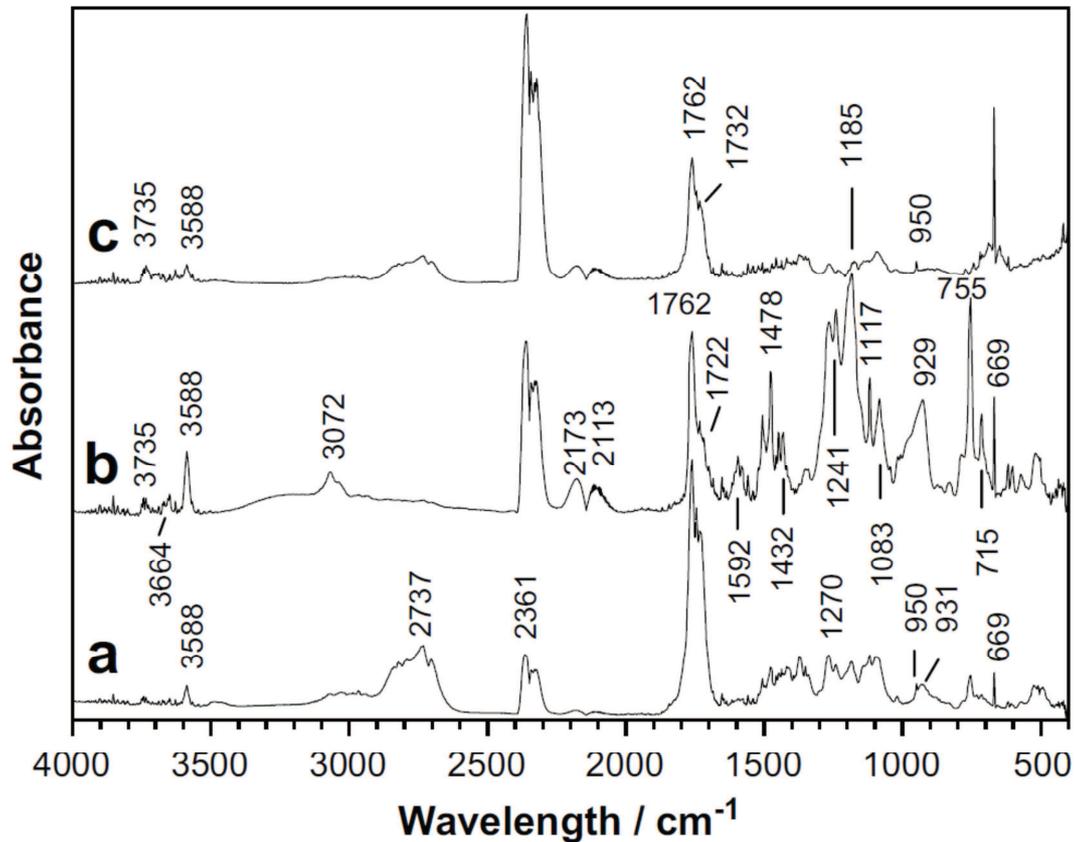


Abbildung 57: TGA-FTIR aus Quelle [13] a und b) PET-P-DOPO (429 und 478 °C), c) PET (426 °C). (gedruckt mit freundlicher Genehmigung von Elsevier Ltd.)

Der Wasseranteil in Abbildung 58 ist deutlich höher als in Abbildung 56, so dass insbesondere zwischen 1700 und 1300 cm^{-1} Banden nicht genau zugeordnet werden können, da sie nicht zweifelsfrei von Wasser (rote Linie) unterscheidbar sind. Unterhalb dieses Bereiches bei 1266 cm^{-1} ist eine Bande zu finden, die einem Ester zuzuordnen ist. Bei 1240 cm^{-1} kann die C-O-Valenzschwingung eines aromatischen Ethers beobachtet werden, wobei nicht eindeutig geklärt werden kann, ob es sich hierbei um einen Aryl-Aryl-Ether oder Aryl-Alkenyl-Ether handelt. Letzteres kann in diesem Zusammenhang bevorzugt angenommen werden, da PET-P-DPPO in diesem Bereich eine Bande bei 1247 cm^{-1} hat, die zweifelsfrei einem Aryl-Aryl-Ether zuzuordnen ist. Des Weiteren lässt sich eine Aryl-Alkenyl-Ether-Struktur deutlich leichter auf Grundlage des Abbaus des Polymerrückgrats erklären.

Von Balabanovich et al. wird die Bande bei 1117 cm^{-1} beschrieben als Schwingung eines Carbonylesters („1722, 1270; 1117 cm^{-1} “ [13]). Diese Interpretation ist vermutlich nicht richtig, da die Bande bei 1117 cm^{-1} nur für PET-P-DOPO beobachtet werden kann und es nicht logisch ist, dass ein Ester, der aus dem Polymerrückgrat generiert werden muss, nur in einem einzigen Polymer auftritt. Eher wahrscheinlich ist, dass es sich hierbei um einen phosphorylen Ester ((O=P)-O-C) handelt, wie es aus den Untersuchungen von Schartel et al. [74] hervorgeht. Die Bande ist demnach direkt der DOPO-Gruppe zuzuordnen. In Abbildung 56 ist diese Bande vermutlich ebenfalls vorhanden, aber durch Acetaldehyd überlagert.

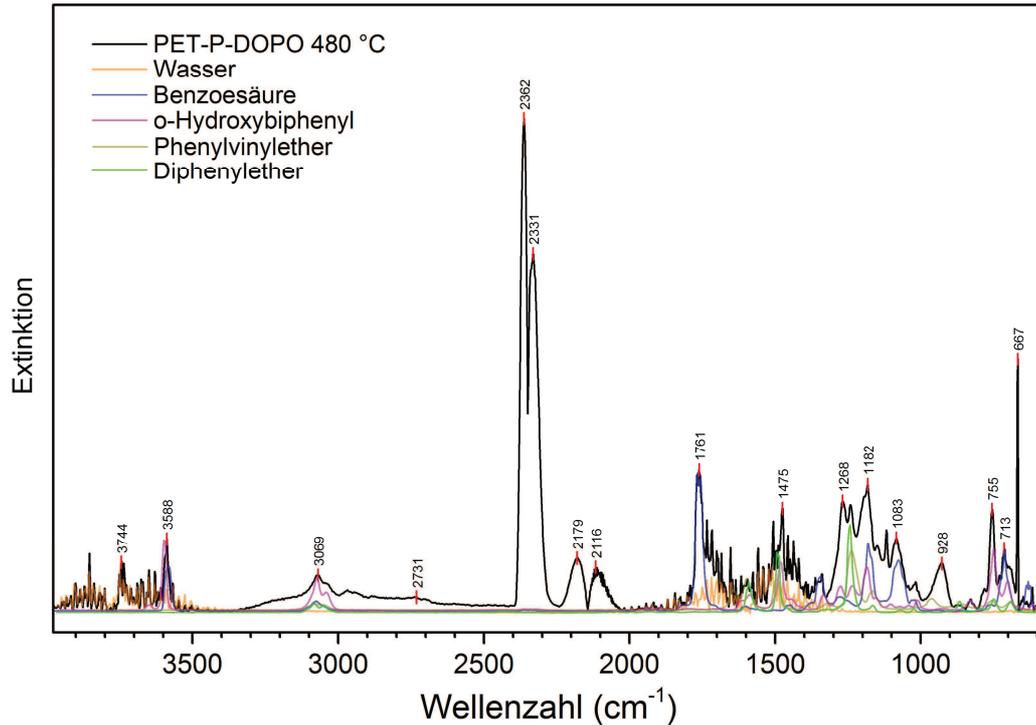


Abbildung 58: Abbau von PET-P-DOPO: TGA-FTIR bei 480 °C (2. Abbaustufe).

Tabelle 18: Py-GC/MS: zugeordnete Strukturen für PET-P-DOPO bei 600 °C (17 häufigste Strukturen → 75 Flächen-%).

Zeit (min)	Fläche (%)	Struktur	M+
1,53	9,81	Kohlendioxid	44
1,60	22,83	Acetaldehyd	44
2,46	1,48	Benzen	78
5,69	0,92	Benzochinon	108
8,80	1,70	Vinylbenzoat	148
9,36	11,12	Benzoessäure	122
10,19	2,71	<i>p</i> -Vinylloxyphenol	136
10,49	0,91	<i>p</i> -Methylbenzoessäure	136
10,58	0,71	Hydrochinon	110
11,57	1,88	<i>p</i> -Ethylbenzoessäure <i>p</i> -Hydroxybenzaldehyd	150 122
11,83	1,84	<i>p</i> -Vinylbenzoessäure Biphenyl	148 154
13,31	13,12	<i>o</i> -Hydroxybiphenyl	170
13,72	1,85	Divinylterephthalat	218
14,04	0,92	9 <i>H</i> -Fluoren	166
19,12	1,70	<i>P</i> -Vinylloxy-DOPO	258

In Abbildung 59 ist das Pyrogramm für PET-P-DOPO bei 600 °C dargestellt. Das flächenmäßig größte Signal bilden Kohlendioxid (1,53 min) und Acetaldehyd (1,60 min), welche zusammen mehr als 30 % des Eluats bilden (Tabelle 18). Im Vergleich mit den vorausgegangenen, besprochenen Pyrogrammen ist der Anteil an Acetaldehyd stark erhöht. Bezogen auf den Relativanteil von Kohlendioxid befindet sich so etwa zwei- bis dreimal so viel Acetaldehyd im Pyrolysegas als in PET-P-DPPO. Wie aus Abbildung 53 bereits hervorging weicht der Kohlendioxidgehalt der Pyrolysegase für PET-P-DOPO und –DPPO nicht wesentlich voneinander ab, so dass der erhöhte Acetaldehydanteil nicht durch einen zu geringen Kohlendioxidanteil hervorgerufen wird.

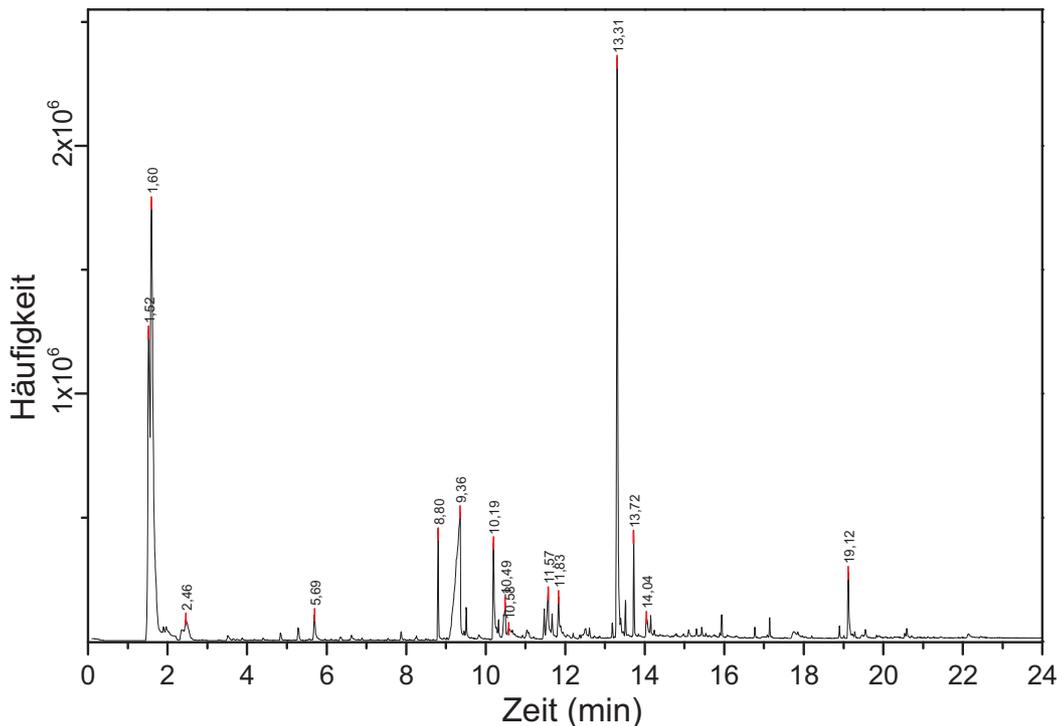


Abbildung 59: Abbau von PET-P-DOPO: Py-GC/MS (Pyrogramm bei 600 °C).

Neben diesem Doppelsignal aus Kohlendioxid und Acetaldehyd dominiert ein weiteres das Pyrogramm bei 13,31 min. Es handelt sich um *o*-Hydroxybiphenyl, das bereits in der TGA-FTIR zugeordnet werden konnte. Der hohe Anteil spricht dafür, dass der Zerfall der DOPO-Gruppe unter Abspaltung von *o*-Hydroxybiphenyl kinetisch begünstigt zu sein scheint. In der Literatur wird über den Zerfall der DOPO-Gruppe angegeben, dass im Zuge der PO-Abspaltung Dibenzofuran als Hauptprodukt entstehen soll [97], was anhand der vorliegenden Daten nicht bestätigt werden kann. Balabanovich et al. konnten beobachten [76], dass bei 500 °C Pyrolysetemperatur kein Dibenzofuran vorhanden war. In der Pyrolyse bei 700 °C hingegen waren 6 Flächen-% zu finden. Der Anteil an *o*-Hydroxybiphenyl fiel in etwa gleichem Maße. Es ist demnach davon auszugehen, dass eine Temperaturabhängigkeit besteht, die bestimmt, ob es nach der PO-Abspaltung zu einer Rekombination (Dibenzofuran) oder nicht (*o*-Hydroxybiphenyl) kommt. Ursächlich wäre in diesem Zusammenhang die unterschiedliche Aufenthaltszeit des Biphenylbruchstücks in der

kondensierten Phase. Diese sollte für 500 °C größer sein als für 700 °C. In der kondensierten Phase ist die Wahrscheinlichkeit größer, dass Wasserstoffradikale die Radikale nach dem Abspalten der PO-Gruppe absättigen, bevor es zur intramolekularen Rekombination kommen kann. Warum in diesem Zusammenhang keine weiteren Rekombinate auf Basis der *o*-Oxybiphenylstruktur beobachtet werden konnten, z.B. 2-Hydroxy-2'-methylbiphenyl, ist unklar.

Weitere Zerfallsprodukte der DOPO-Gruppe können in Form verschiedener Fluoren- und Phenanthrenderivate gefunden werden, die sich aus Abspaltung von PO₂ und Rekombination mit Methyl-, Ethyl- oder Vinylgruppen ergeben.

Intakte DOPO-Gruppen lassen sich als *P*-Vinyloxy- (19,12 min) und *P*-Ethoxyderivate (19,55 min) beobachten. Im Vergleich mit PET-P-DPPO ist die Summe der Anteile phosphorhaltiger Strukturen nur leicht höher, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Gasphasenaktivität beider Flammenschutzadditive ähnlich sein wird, für PET-P-DOPO vermutlich etwas besser ausgeprägt.

Im Wesentlichen decken sich die hier zusammengestellten Daten mit denen, die durch Balabanovich et al. [76] veröffentlicht wurden. Es sei aber angemerkt, dass die in der Literatur gemachte Angabe zum Fund von Anthracen eher unwahrscheinlich ist. Da die Massenspektren von Phenanthren und Anthracen sehr ähnlich sind, handelt es sich beim Eintrag Anthracen vielmehr um Phenanthren. Dass Anthracen während des pyrolytischen Abbaus und Rekombination von Radikalen entstehen kann, steht außer Frage. Phenanthren sollte in dieser Hinsicht aber das häufigere Produkt sein, da die benötigte Biphenylstruktur bereits im Grundzustand vorhanden ist. Auf diese Rekombinationen nach Zerfall der DOPO-Gruppe wird in einem späteren Abschnitt (Kapitel 5.2.6) genauer eingegangen.

Vergleich der Pyrolysestrukturen (PET-P-Serie)

In Tabelle 19 ist eine Zusammenstellung der Pyrolyseprodukte aufgelistet, die in den Pyrolyse-GC/MS-Daten aller Polyester der PET-P-Serie vorhanden waren. Erwartungsgemäß lassen sich in dieser Tabelle jene Strukturen wiederfinden, die sich aus dem Zerfall der Polymergrundkette ergeben. Ausgehend von PET-P-0 wird für die phosphorhaltig modifizierten Polymerketten ersichtlich, dass jede den Abbau der Grundkette etwas anders beeinflusst. Wesentlich für alle drei phosphorhaltigen Polyester ist die Reduktion der Hydrochinonderivatanteile in den jeweiligen Pyrolysegasen (einschließlich Benzochinon als oxidiertes Hydrochinon). Im Detail lassen sich darüber hinaus weitere Unterschiede zwischen den drei Phosphorpolyestern finden. So sind, wie bereits angesprochen, die Anteile an Kohlendioxid und Benzoesäure, direkten Abbauprodukten des Terephthalatesters, für PET-P-DPPO signifikant erhöht. Hingegen kann für PET-P-DOPO eine deutliche Erhöhung an Acetaldehyd festgestellt werden, was seinerseits direkt dem Zerfall des Glykolesters zugeordnet werden kann. Für PET-P-DPhPO lässt sich eine Reduktion des Benzoesäureanetils in den Pyrolysegasen festhalten. Der beobachtete hohe

Auswertung und Diskussion

Benzengehalt im Abbau dieses Polyesters hat mit der Polymergrundkette wenig zu tun, da es sich bei Benzen um ein primäres Abbauprodukt des Diphenylphosphinoxidsubstituenten handelt. Ähnliches gilt für Styren.

Tabelle 19: Auflistung der Strukturen, die in den Pyrolysegasen aller Polymere der PET-P-Serie gefunden werden konnten (Angaben in Flächen-%)

	PET-P-0	PET-P-DPhPO	PET-P-DPPO	PET-P-DOPO
Kohlendioxid	7,58	7,26	10,30	9,81
Acetaldehyd	7,25	9,69	8,29	22,83
Benzen	1,19	8,39	1,55	1,48
Toluen	0,31	0,79	0,63	0,19
Ethylbenzen	0,35	0,40	0,33	0,18
Styren	0,41	2,83	0,32	0,34
Benzochinon	2,54	0,96	0,69	0,92
Benzaldehyd	0,07	0,69	0,31	0,12
Phenol	0,48	0,54	0,55	0,21
Acetophenon	0,06	0,65	0,20	0,19
Vinylbenzoat	1,55	1,37	2,85	1,70
Benzoessäure	0,61/2 ^{a)} 0,87/2 13,88/2	0,57/2 1,58/2 8,57/2	1,48/2 3,11/2 13,17	11,12
<i>p</i> -Divinyloxybenzen	13,88/2	8,57/2	0,46	0,59
2,3-Dihydrobenzofuran	1,01	0,22	0,36	0,30
<i>p</i> -Vinyloxyphenol	10,17	3,78	1,98	2,71
<i>p</i> -Methylvinylbenzoat	0,36	0,25	0,48	0,48
<i>p</i> -Methylbenzoessäure	3,91/2	2,31/2	1,30	0,91
Hydrochinon	3,91/2	2,31/2	1,23	0,71
2,2'-Bifuran	0,87	0,58	0,61	0,35
<i>p</i> -Ethylvinylbenzoat	0,81	0,38	0,48	0,58
<i>p</i> -Hydroxybenzaldehyd	3,26/2	0,74	1,84/2	1,88/2
<i>p</i> -Ethylbenzoessäure	3,26/2	0,97	1,84/2	1,88/2
<i>p</i> -Vinylvinylbenzoat	0,49	0,39	0,63	0,66
<i>p</i> -Vinylbenzoessäure	2,04	0,94/2	0,76/2	1,84/2
Divinylterephthalat	0,97	2,40	2,45	1,85
(<i>p</i> -Vinyloxyphenyl)benzoat	1,37	1,18	0,51	0,43
<i>p</i> -Hydroxyphenylbenzoat	1,10	1,70	1,68	0,52

a) „/2“ verweist auf zwei Strukturen, die diesem Signal zugeordnet werden können, die Flächenanteile beziehen sich stets auf die gesamte Fläche des Signals.

5.1.5 Ableitung der Abbaumechanismen

In diesem Abschnitt werden auf Grundlage der erhaltenen Strukturdaten der Pyrolysegas Abbaumechanismen erarbeitet. Für PET und PBT sind diese Mechanismen bereits bekannt

und wurden in Kapitel 2.3.2 besprochen. Ebenso sind für PET-P-DOPO Vorschläge zu Abbaumechanismen veröffentlicht [13, 76].

Als Hauptmechanismus im Abbau von PET und PBT wird eine intramolekulare Umlagerung, β -CH-Eliminierung (Reaktionsgleichung 7, S. 12), angesehen, die unter Kettenspaltung zu Vinylprodukten auf der einen und freien Carbonsäuren auf der anderen Seite führt. Adaptiert man diesen Mechanismus auf die Struktur von PET-P-0, so sollten *p*-Divinyloxybenzen (1) und Terephthalsäure (2) als primäre Produkte dieser Umlagerung entstehen. Der Divinylether kann im Massenspektrogramm bei 9,52 min auch mit erwartungsgemäß großem Anteil beobachtet werden. Terephthalsäure (14,24 min) hingegen ist kaum im Pyrolysegas vertreten, was über die Kohlendioxidabspaltung gemäß Reaktionsgleichung 8 (S. 12) erklärt werden kann. So wird die freie Terephthalsäure zunächst zu Benzoesäure (3) und weiter zu Benzen (4) abgebaut. Der genaue Mechanismus ist in der Literatur nicht eindeutig wiedergegeben. Die Anwesenheit substituierter Benzoesäuren (5-7) lässt jedoch darauf schließen, dass nach der Kohlendioxidabspaltung ein Radikal vorliegt, das durch Wasserstoff- oder andere Radikale abgesättigt wird. Struktur 8 ([2-(*p*-Vinylphenoxy)ethyl]benzoat, gefunden bei 19,56 min) ist eine der größten Strukturen, die mit der Py-GC/MS nachgewiesen werden konnten. Sie stellt praktisch eine Wiederholeinheit der Polyesterkette dar, wobei die freie Säure bereits abgespalten ist.

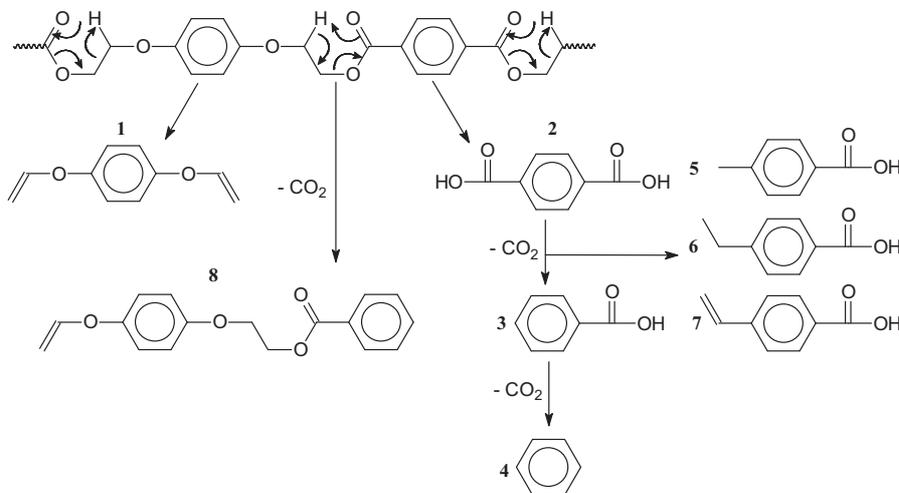
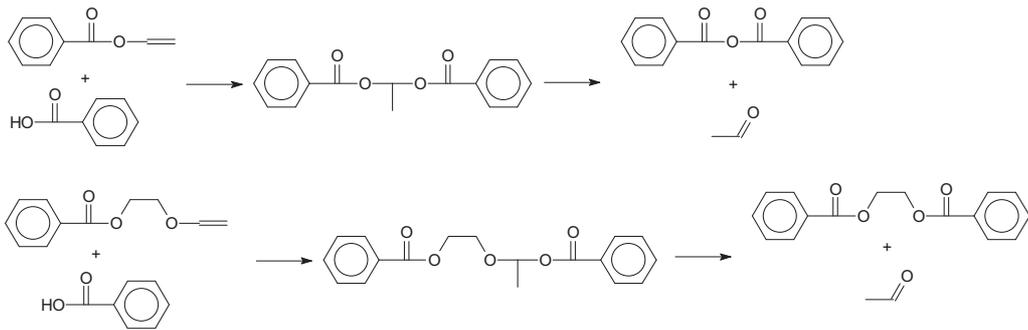


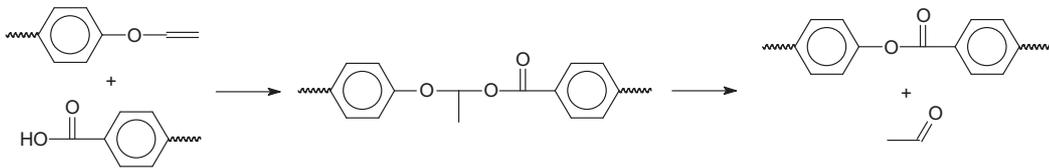
Abbildung 60: Thermischer Abbau von PET-P-0 durch Umlagerung der Estergruppe und Zerfall aromatischer Carbonsäuren.

In den Studien zum Abbau von Polyestern im Allgemeinen und PET im Speziellen, konnte Buxbaum [106] nachweisen, dass Carbonsäuren und Vinyl-derivate zunächst rekombinieren und in einem weiteren Schritt zu Acetaldehyd und Anhydrid zerfallen (Reaktionsgleichung 17, oben). Über Modellreaktionen mit 2-Vinylphenoxyethylbenzoat und Benzoesäure, fand Buxbaum darüber hinaus heraus, dass zunächst die bekannte Rekombination eintritt und im weiteren Verlauf das Glykoldibenzoat unter Abspaltung von Acetaldehyd entsteht (Reaktionsgleichung 17, unten).



Reaktionsgleichung 17: Rekombination und Abspaltung von Acetaldehyd.

Angewandt auf die Aryl-Vinyl-Ether, die in Reaktionsgleichung 18 beschrieben sind, lässt sich folgender Mechanismus ableiten:



Reaktionsgleichung 18: Rekombination von Aryl-Vinyl-Ethern während der Pyrolyse von PET-P-0 und Abspaltung von Acetaldehyd.

Acetaldehyd ist ein Pyrolyseprodukt im thermischen Abbau von PET-P-0, welches in der Py-GC/MS bei 1,59 min mit hoher Häufigkeit zu finden ist. Aryl-Aryl-Ester hingegen können nur in geringem Umfang, z.B. durch *p*-Vinyl- (17,14 min) und *p*-Hydroxyphenylbenzoat (17,70 min) nachgewiesen werden. Weitere Aryl-Benzoate oder Terephthalate sind der Liste im Anhang zu entnehmen.

Der Anteil an Acetaldehyd ist in etwa doppelt so hoch wie die Summe der Aryl-Aryl-Ester, die zugeordnet werden konnten. Da diese Ester eine relativ hohe thermische Stabilität besitzen, ist davon auszugehen, dass ein wesentlicher Teil der Differenz im Rückstand verbleibt. Zusätzlich kann Acetaldehyd auch durch C-Oxyvinyl-Spaltung an Ethern oder Estern entstehen.

Montaudo et al. [107] untersuchten die Pyrolyse der Polyether Poly(oxy-methylenoxy-*p*-phenylen) und Poly(oxyhexamethylenoxy-*p*-phenylen) in der Py-GC/MS und konnten in beiden Fällen Hydrochinon sowie Hydroxybenzaldehyd als aromatische Hauptkomponenten der Pyrolysegase beobachten. Dies stimmt mit den hier gewonnenen Erkenntnissen überein, wobei die Herkunft der Benzaldehyde eindeutig dem Abbau des Hydrochinonethers zugeordnet werden kann. Montaudo et al. schlagen in diesem Zusammenhang einen Abbaumechanismus vor, in dem zunächst intramolekulare Umlagerungen stattfinden, bevor es zur homolytischen Kettenspaltung kommt. Weitere Pyrolyseprodukte, die von Montaudo et al. gefunden werden konnten, sind im wesentlichen alkylsubstituierte Benzene, Phenole oder Benzaldehyde, welche auch in der hier durchgeführten Untersuchung beobachtet werden konnten (siehe Anhang 2).

Auswertung und Diskussion

Fasst man die Vorgänge für PET-P-0 zusammen, so ergibt sich für den thermischen Abbau der Polyesterkette folgender Mechanismusvorschlag:

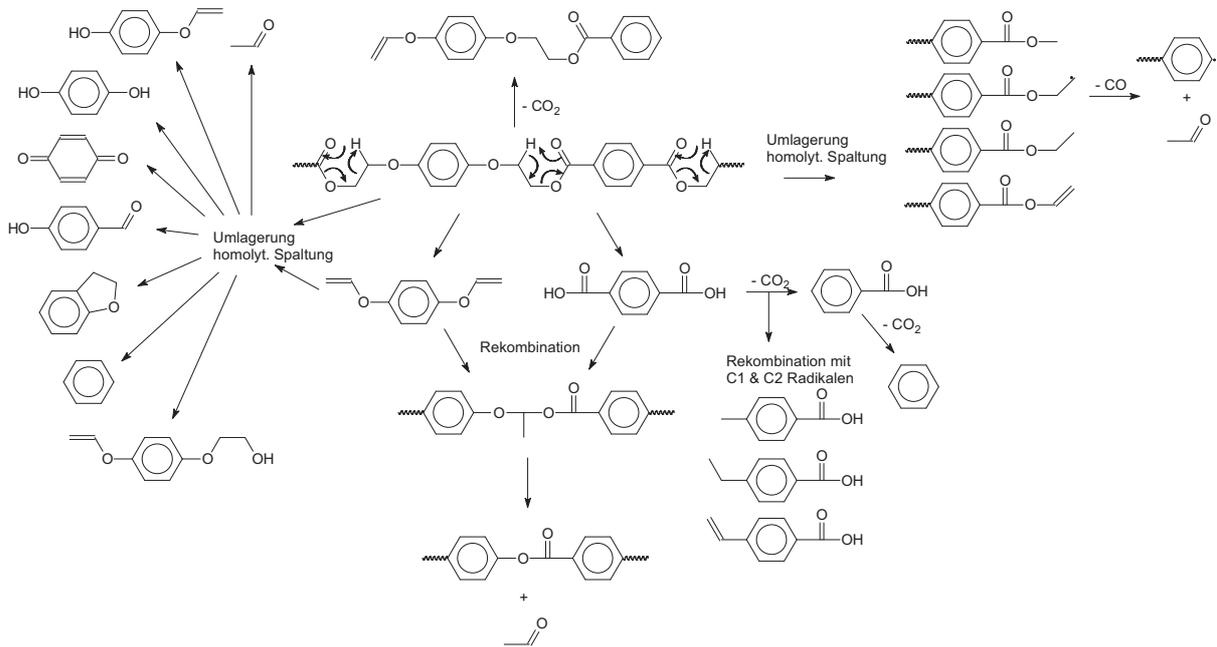


Abbildung 61: Mechanismusvorschlag zum thermischen Abbau von PET-P-0.

Die Primärreaktion des thermischen Zerfalls von PET-P-0 ist die Umlagerung am Ester mit Spaltung in Säure und Vinylethergruppe (Abbildung 61, mittig obere Hälfte). Durch Rekombination und erneute Spaltung entstehen Acetaldehyd und aromatisch-aromatische Ester (mittig, untere Hälfte), welche aufgrund ihrer hohen thermischen Stabilität nur bedingt in der Gasphase beobachtet werden können. Umlagerungen und nachfolgender Zerfall der aliphatisch-aromatischen Ether führt zu einer Vielzahl unterschiedlich substituierter Aromaten, wobei Hydrochinon, Hydroxybenzaldehyd und Benzochinon die häufigsten Produkte sind (links). Ein Teil des Acetaldehyds wird vermutlich ebenfalls aus dem Zerfall der Alkyl-Aryl-Ether stammen. Im Abbau der Terephthalsäure ist die thermische Stabilität der freien Säuren relativ gering, so dass nach der Abspaltung von Kohlendioxid nur Benzoesäure oder Benzen nachgewiesen werden kann (recht unten). Säureester sind stabiler und können öfter beobachtet werden. Neben Benzoesäure sind Vinyl- und Ethylester die Hauptprodukte, die aus dem Zerfall der Terephthalatgruppe im Polyester resultieren (rechts oben). Durch weiteren thermischen Abbau dieser Ester entsteht ein Teil des vorhandenen Acetaldehyds, sowie Kohlenmonoxid und Benzoesäure- respektive Benzenderivate. Freie Radikale, vorwiegend C1 und C2-Fragmente, führen durch Rekombination mit Arylradikalen zu neuen C-C-Knüpfungen, die sich nicht aus der Polyesterstruktur direkt ergeben. So zum Beispiel parasubstituierte Benzoesäuren und Ester (rechts unten).

In dieser Abbildung explizit nicht gezeigt sind die möglichen Strukturen, die als Rückstand in der Festphase verbleiben. In der Literatur geht man vorwiegend von aromatischen Ethern,

Estern und Biphenylen aus, die sich während der Zersetzung zum Beispiel durch Radikalrekombination bilden.

Vergleicht man die in der Py-GC/MS gefundenen Zersetzungsprodukte von PET-P-0 mit denen der phosphorhaltigen Polyester, so fällt auf, dass die Strukturen, die auf dem Zerfall des Arylethers beruhen, zwar in geringerem Maße vorkommen, aber dennoch vorhanden sind. Der Abbau des Polymerrückgrats wird demnach nicht vollständig umgeleitet, sondern vielmehr durch den Einfluss der sterisch anspruchsvollen Substituenten modifiziert. So ist p-Divinyloxybenzen für die phosphorhaltigen Polyester kaum zu beobachten. Dies scheint logisch, da der Phosphorsubstituent an diese Gruppe angeknüpft ist. Dementsprechend sollten aber auch alle weiteren Produkte, die sich aus dem Zerfall des Dialkylethers ergeben in vergleichbarem Maße verringert auftreten, was beispielsweise für das Vinyloxyphenol nicht der Fall. Dieses hatte für PET-P-0 eine Häufigkeit von etwa 10 % und in den phosphorhaltigen Polyestern 2-4 %. Die Reduktion ist signifikant, aber deutlich geringer als für Divinyloxybenzen. Ergänzt man diese Erkenntnis mit der Beobachtung, dass bei intakter Phosphorgruppe das Vinyloxyderivat als häufigstes Zerfallprodukt vorhanden war, so lässt sich schlussfolgern, dass im Mechanismus, der zu Divinyloxybenzen führt eine Änderung vorliegen muss, bei der die Phosphorgruppe vom Hydrochinonether abspaltet und gleichzeitig eine neue Bindung zum Sauerstoff des Glykolesters/-ethers ausbildet. Es lassen sich hierbei grundsätzlich zwei Mechanismen überlegen: ein Angriff am Hydrochinonether oder ein Angriff am Säureester. Prognostizierte man einen Mechanismus, in dem eine intramolekulare Umlagerung gemäß Abbildung 62 stattfindet, müsste sich in den Gasen Vinyloxybenzen nachweisen lassen, was nicht der Fall ist.

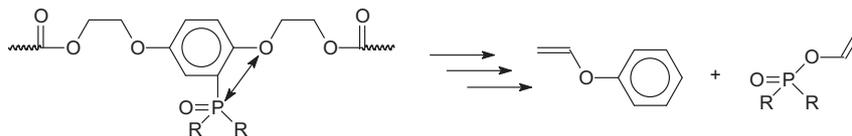


Abbildung 62: Mögliche intramolekulare Umlagerung mit Vinylderivat der Phosphorgruppen als Produkt.

Geht man hingegen von einem Bindungsbruch am Ester aus, wonach es zu einer Umlagerung der Phosphorgruppe kommt (Abbildung 63), ließen sich die gefundenen Strukturen besser erklären. Dies würde auch den zwar geringen, aber größeren Anteil an Benzaldehyden (z.B. 6,34 min) oder Acetophenonderivaten (z.B. 7,87 min) in den Pyrolysegasen der Phosphorpolyester gegenüber PET-P-0 erklären. Die aus diesem Mechanismus entstandenen Produkte lassen sich alle in den Pyrolysegasen nachweisen und zwar in vergleichbaren Anteilen. Gleichfalls lässt sich über diesen Mechanismus erklären, warum die Vinylphosphorylester häufiger auftreten als Ethyl- oder Methylester.

Auswertung und Diskussion

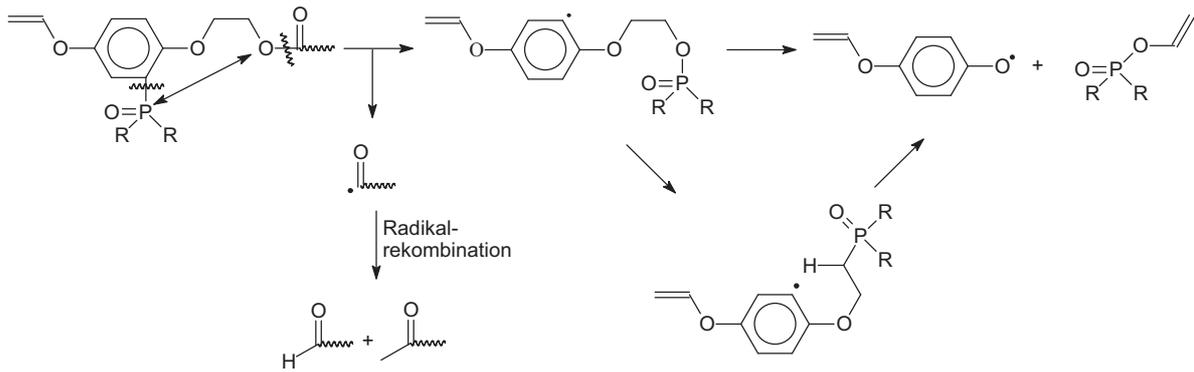


Abbildung 63: Mögliche intramolekulare Umlagerung mit Vinylderivat der Phosphorgruppen als Produkt.

Die Substituenten DOPO und DPPO unterscheiden sich von DPhPO durch die Tatsache, dass bei ersteren die Phenylringe kovalent verbrückt sind. So ist es denkbar, dass nicht die C-P-Bindung zum Hydrochinonether als erstes bricht, sondern jene C-P/C-O-Bindungen innerhalb des Substituenten (Abbildung 64). Der weitere Schritt, also die Spaltung des Esters und Rekombination mit dem Phosphor, könnte äquivalent verlaufen. Der abgespaltene aryle Teil des Phosphorsubstituenten kann von diesem Punkt aus verschieden weiterreagieren: Es kann zur vollständigen Abspaltung kommen, so dass Zerfallsprodukte der Seitenkette ohne Phosphoryl entstehen. Es kann zur Vernetzung innerhalb der kondensierten Phase kommen. Oder es passiert eine Umlagerung, in der die C-P-Bindung zum Hydrochinonether bricht und mit dem freien Radikal rekombiniert, so dass identische Produkte entstehen wie im vorangegangenen Mechanismus. Da durch kleine Radikale wie Wasserstoff bereits eine Rekombination eintreten kann, bevor es zur Vernetzung oder Umlagerung kommt, ist die Abspaltung vermutlich die vorrangige Reaktion.

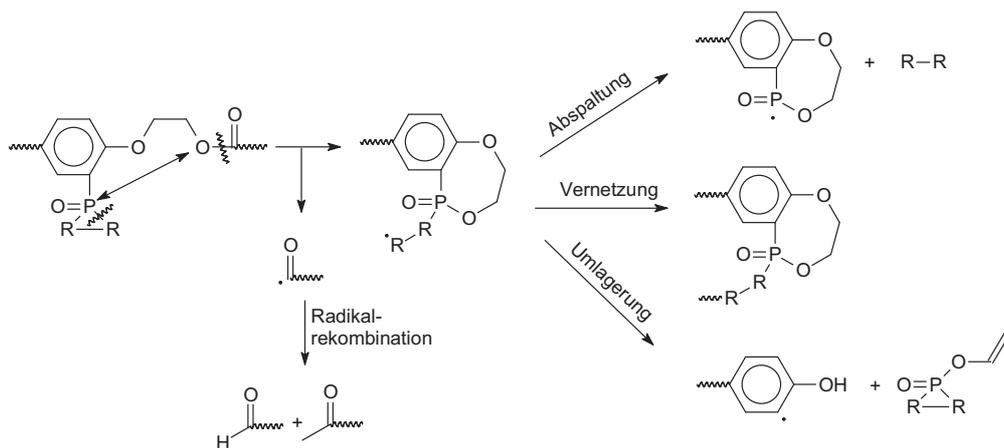


Abbildung 64: Möglicher Mechanismus unter Einbezug des Zerfalls und der Rekombination von verbrückten Phosphorsubstituenten, anwendbar für DOPO und DPPO.

Ohne die Verbrückung kann es nicht zur Vernetzung oder letztgenannten Umlagerung kommen. Dies trifft für PET-P-DPhPO zu. Es kann in dieser Hinsicht aber eine andere Reaktion eintreten (Abbildung 65). Im Zuge einer weiteren P-C-Spaltung kann die freierwerdende Bindungsstelle am Phosphor den Sauerstoff des Hydrochinonethers angreifen. Aus

dieser Reaktion sind zwei unterschiedliche Produkte, beides Glykolphosphonsäureester, denkbar, einerseits eine Struktur unter Beibehaltung eines Phenylrestes aus der DPhPO-Gruppe, was der gefundenen Struktur im Pyrogramm bei 15,33 min entsprechen würde (b) und andererseits, ein Phosphonat mit Phenylgruppe, die dem ursprünglichen Hydrochinon entstammt (a). Diese Struktur konnte nicht in den Pyrolysegasen beobachtet werden, eine weitere Vernetzung ist nicht auszuschließen. Für den Abbau von PET-P-DPPO und PET-P-DOPO ist ebenfalls ein Pfad (a) denkbar, wobei auch hier keine Hinweise auf eine entsprechende Pyrolysestruktur zu finden waren. Der Abbaupfad (b) ist somit für die Entstehung der Pyrolyseprodukte eher begünstigt.

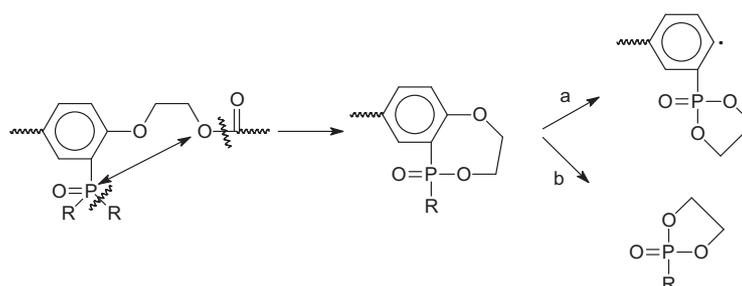


Abbildung 65: Möglicher Mechanismus unter Einbezug des Zerfalls von nicht-verbrückten Phosphorsubstituenten, anwendbar für DPhPO.

Inwieweit der Glykolphosphonsäureester intakt bleibt oder zu Vinylphosphonsäureester mit freier OH-Gruppe umlagert kann nicht verifiziert werden, da das Massenspektrum bei 15,33 min mit beiden Strukturen erklärt werden kann.

Tabelle 20: Pyrolyseprodukte der in Py-GC/MS zugeordneten Strukturen und ihre Häufigkeiten (Angaben in Flächen.%).

Polyester	Produkte gemäß Abbildung 63	Produkte gemäß Abbildung 64 und Abbildung 65
PET-P-DPhPO	Vinyloxy-DPhPO 1,26	Vinylphenyl-phosphonsäureester 8,91
PET-P-DPPO	Vinyloxy-DPPO 0,97	p-Methylphenol 6,80 p-Ditolyether 2,42
PET-P-DOPO	Vinyloxy-DOPO 1,70	o-Hydroxybiphenyl 13,12

In Tabelle 20 sind die Produkte aufgeführt, die sich aus den eben genannten Mechanismen ergeben. Da sich der p-Ditolyether weiter zu p-Methylphenol zersetzt, sind beide angegeben. Man erkennt, dass die Häufigkeiten der jeweiligen Strukturen in gleicher Größenordnung sind. o-Hydroxybiphenyl ist etwas häufiger als die entsprechenden DPhPO- und DPPO-Pendants vorhanden, da hier zusätzlich ein Zerfall über eine Umesterung (siehe Balabanovich et al. [13]) beteiligt ist. Im Umkehrschluss kann diese Umesterung aber auch stabile Ester ausbilden, die zum Rückstand beitragen. Sowohl Carbonsäure- als auch Phosphorylester kommen hierbei in Frage.

Auswertung und Diskussion

Aus den vorangegangenen Überlegungen lassen sich nun für die drei phosphorhaltigen Polyester Abbaumechanismen postulieren:

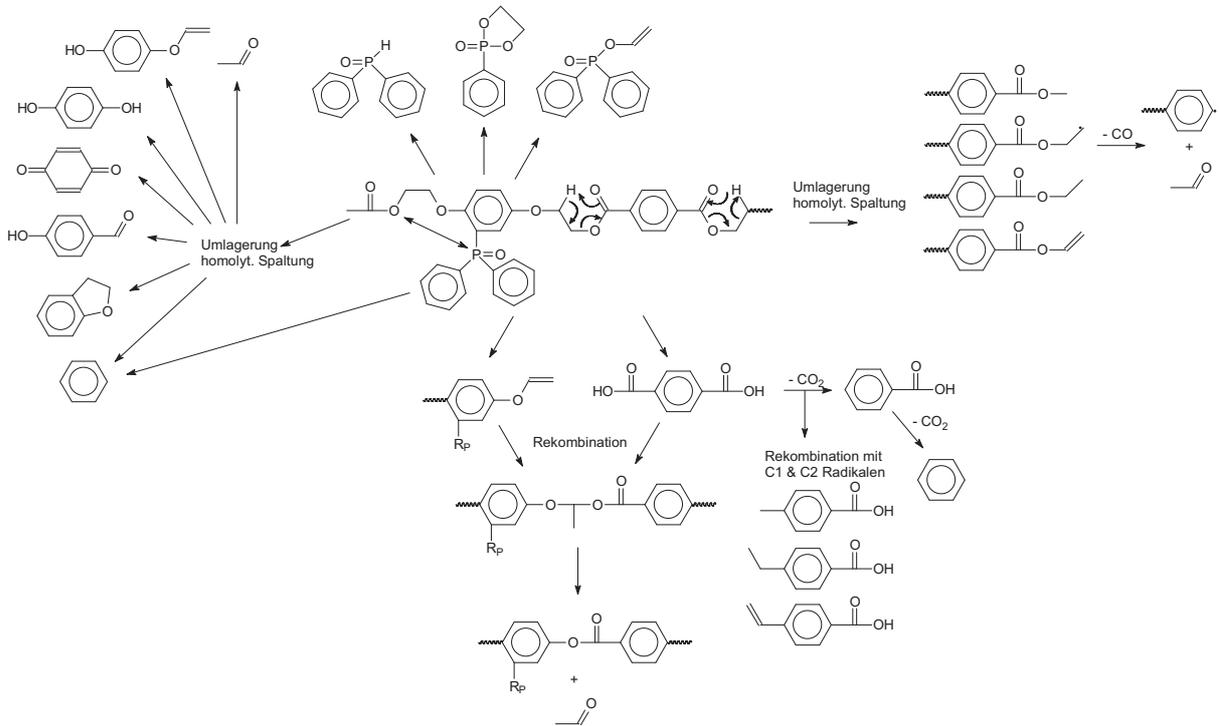


Abbildung 66: Vorschlag zum Abbaumechanismus während der Pyrolyse von PET-P-DPhPO.

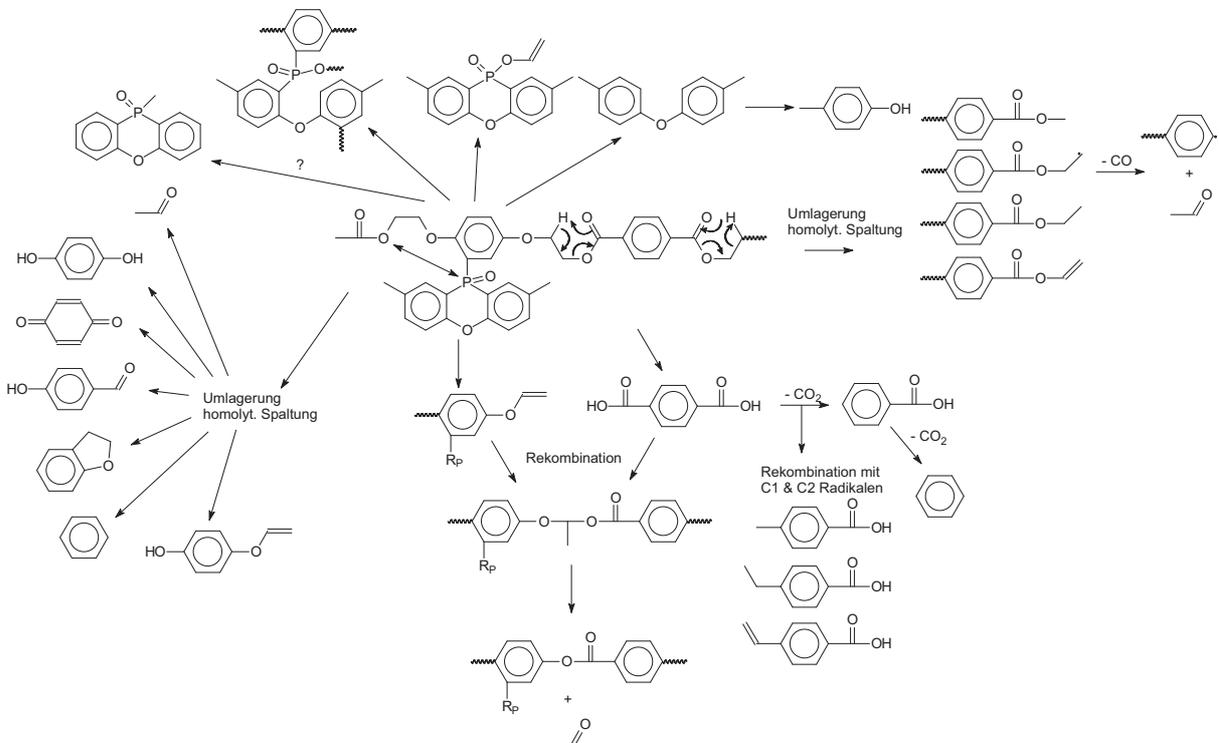


Abbildung 67: Vorschlag zum Abbaumechanismus während der Pyrolyse von PET-P-DPPO.

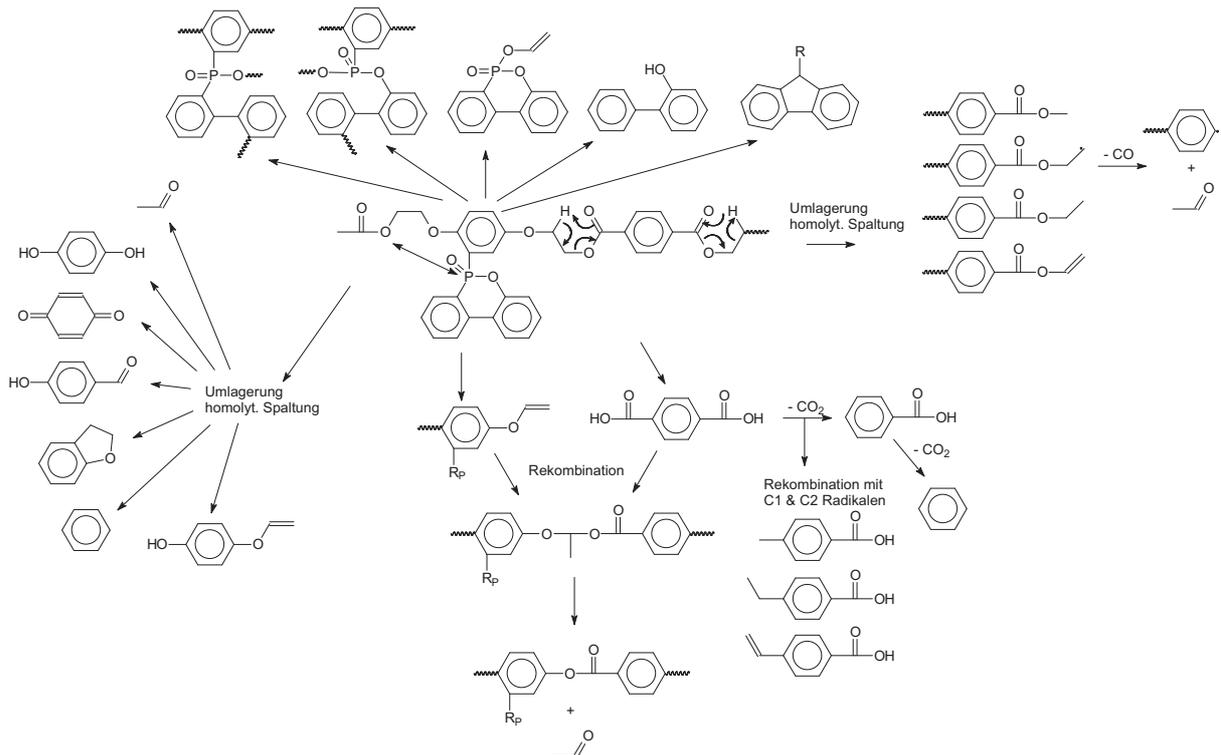


Abbildung 68: Vorschlag zum Abbaumechanismus während der Pyrolyse von PET-P-DOPO.

5.1.6 Auswertung der Messungen am Cone Calorimeter

Um die Schlussfolgerungen hinsichtlich der Flammschutzaktivität in Gas- und kondensierter Phase zu beweisen, wurden Platten von den Materialien der PET-P-Serie (sowie PBT und PET) gepresst und am Cone Calorimeter (BAM Berlin) untersucht.

Cone Calorimeter und PCFC sind sich im Grunde sehr ähnlich, da mit beiden Methoden durch äußere Wärmezufuhr das Material pyrolysiert und anschließend die durch Verbrennung entstandene Wärme über den Sauerstoffverbrauch (oxygen consumption method) berechnet wird. Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Methoden ist die Art der Verbrennung. Während bei der PCFC die Pyrolysegase in einer 900 °C heißen Verbrennungskammer zwangsweise oxidiert werden, geschieht die Verbrennung im Cone Calorimeter „freiwillig“. Daher ist es durch Messungen am Cone Calorimeter möglich flammhemmende Wirkungen in der Gasphase zu ermitteln. Könnte man von identischen Vorgängen in der kondensierten Phase während beider Messverfahren ausgehen, so wäre der Unterschied in den freigesetzten Wärmemengen (Man beachte, dass die PCFC-Ergebnisse auf die eingesetzte Masse bezogen werden, während die Ergebnisse aus dem Cone Calorimeter in Bezug zur bestrahlten Oberfläche des Probekörpers gesetzt werden.) direkt gleichzusetzen mit der inhibierenden Wirkung in der gasphasenaktiver Flammschutzadditive. Die Probenmengen, die in den Messungen am Cone Calorimeter genutzt werden, ermöglichen allerdings auch die Beobachtung von Effekten in der kondensierten Phase, wie Bildung von intumeszenten Schichten, so dass nicht mehr von einem vergleichbaren Pyrolysegasgemisch in PCFC und Cone Calorimeter ausgegangen werden kann.

Auswertung und Diskussion

In Tabelle 21 sind die Ergebnisse der Messungen am Cone Calorimeter für die Polyester der PET-P-Serie sowie PBT und PBT aufgelistet. Man erhält unter Anderem das Maximum der Wärmefreisetzungsrate (peak heat release rate, pHRR), das vergleichbar mit dem entsprechenden Maximum für die PCFC (ebenfalls pHRR und daraus abgeleitet HRC) ist. Aus Fläche unter der Wärmefreisetzungscurve ergibt sich ebenfalls die Gesamtmenge der freigewordenen Wärme; hier als THE (total heat evolved) bezeichnet. Des Weiteren kann während der Messungen am Cone Calorimeter die Masse der Probe zeitgleich aufgezeichnet. Für die hier analysierten Proben war allerdings nur die Differenz zwischen Einwaage und Auswaage von Interesse. Aus diesem Rückstand erhält man auch den gesamten Masseverlust (total mass loss, TML). Die Beziehung von freigeordener Wärme (THE) und dem Masseverlust (TML) ist äquivalent zur effektiven Verbrennungswärme (hoc), die einen Teil der PCFC-Ergebnisse darstellt.

Neben den reinen Daten in Tabelle 21 wurden auch visuelle Beobachtungen während der Messungen protokolliert. Für die PET-P-Serie konnte in diesem Zusammenhang festgehalten werden, dass alle Intumescenz, also die Ausbildung einer schaumartigen Isolationsschicht auf der Probenoberfläche, zeigen. Für die Referenzpolymere PBT und PET konnte eine solche Beobachtung nicht gemacht werden.

Tabelle 21: Ergebnisse der Messungen am Cone Calorimeter (durchgeführt von S. Brehme, BAM Berlin).

	pHRR ^{a)} (kW/m ²)	THE ^{b)} (MJ/m ²)	Rückstand (Ma.-%)	THE/TML ^{c)} (MJ/m ² *g)
PBT	1967 ± 220	70 ± 2	4 ± 1	2,2 ± 0,1
PET	1063 ± 50	55 ± 1	7 ± 1	1,6 ± 0,1
PET-P-0	610 ± 30	54 ± 1	19 ± 2	1,9 ± 0,1
PET-P-DPhPO	475 ± 60	35 ± 2	27 ± 1	1,3 ± 0,1
PET-P-DPPO	386 ± 30	29 ± 3	33 ± 1	1,2 ± 0,1
PET-P-DOPO	326 ± 30	24 ± 3	40 ± 1	1,2 ± 0,1

a) pHRR → peak heat release rate (Maximum der Wärmefreisetzungscurve), b) THE → total heat evolved (Gesamtwärmemenge, die über den Zeitraum des Experiments frei wird), c) TML → total mass lost (1-Rückstand)

Um aus den Daten der Cone Calorimetrie auf die Flammenschutzwirkung der phosphorhaltigen Polyester schließen zu können, werden diese gegen eine nicht-flammgeschützte Referenz gesetzt. Das Basispolymer der PET-P-Serie, PET-P-0, bietet sich hier für diesen Vergleich an. Die Gesamtwärmemengen (THE) der phosphorhaltigen Polyester und PET-P-0 verdeutlichen, dass die Brandlast durch die Phosphorgruppen jeweils deutlich reduziert wurde. Für PET-P-DPhPO kann so eine Reduktion der Gesamtwärmemenge um 35 % (bzw. Reduktion auf 65 % des Referenzwertes) festgestellt werden (Tabelle 22). Diese Reduktion setzt sich zusammen aus einem Anteil gasphasenaktiver Prozesse („Flammvergiftung“) und einem Anteil an Prozessen, die in der kondensierten Phase ablaufen. Letztere lässt sich aus dem Masseverlust durch flüchtige Pyrolysegase (1 - Rückstand) von Referenz und phosphorhaltigem Polymer ermitteln, so dass sich für PET-P-DPhPO eine Reduktion von 10 % (bzw.

Auswertung und Diskussion

auf 90 % des Referenzwertes) ergibt. Das bedeutet, dass die Brandlast allein durch Wirkung in der kondensierten Phase um 10 % herabgesetzt würde, da mehr Rückstand und somit weniger flüchtige, brennbare Gase generiert werden. Die Wirkung phosphorhaltiger Stoffe in der Gasphase lässt sich anhand der effektiven Verbrennungswärmen (THE/TML) quantifizieren. Für PET-P-DPhPO erhält man eine Verringerung um 32 % gegenüber PET-P-0 (bzw. auf 68 % des Referenzwertes). Dies wiederum bedeutet, dass nur der Gasphaseneffekt allein eine Reduktion der Brandlast um 32 % bewirken würde. Beide Mechanismen kombiniert, also Wirkung in der kondensierten und in der Gasphase, ergeben so eine Reduktion um 38 % (bzw. auf 62 % des Referenzwertes). Die Ähnlichkeit zur Reduktion der Gesamtwärmemenge ist in diesem Zusammenhang als trivial anzusehen, da die kombinierte Wirkung und die Reduktion der Gesamtwärmemenge mathematisch äquivalent sind. Abweichungen ergeben sich durch Rundungsfehler beim Übertrag von Werten. Viel wesentlicher ist die Erkenntnis, dass während des thermischen Abbaus von PET-P-DPhPO und dem nachfolgenden oxidativen Abbau Wirkungen in der kondensierten sowie der Gasphase qualitativ und quantitativ nachweisbar sind. Etwa ein Viertel der gesamten Brandlastverringerung kann somit der Wirkung in der kondensierten Phase zugeschrieben, also dem Ausbilden thermisch stabiler Rückstände. Drei Viertel der Reduktion sind der flammhemmenden Wirkung in der zuzuschreiben. Für PET-P-DPPO ergeben sich auf diese Weise etwa ein Drittel Wirkung in der kondensierten Phase und zwei Drittel Gasphasenaktivität. Während der Verbrennung von PET-P-DOPO ist der Anteil der Wirkung in der kondensierten Phase sogar bei etwa 40 %.

Tabelle 22: Flammenschutzwirkung der phosphorhaltigen Polyester in Bezug auf PET-P-0.

	Reduktion THE ^{a)} (um .. %)	Wirkung kond. Phase ^{b)} (um .. %)	Wirkung Gasphase ^{c)} (um .. %)	kombinierte Wirkung ^{d)} (um .. %)	Reduktion pHRR ^{e)} (um .. %)	zusätzliche Wirkung ^{f)} (um .. %)
PET-P-DPhPO	35	10	32	38	22	-26
PET-P-DPPO	46	17	37	48	37	-21
PET-P-DOPO	56	26	37	53	47	-14

a) Reduktion THE=1-(THE_{P-Polymer}/THE_{PET-P-0}),

b) Wirkung kond. Phase=1-((1-Rückstand_{P-Polymer})/(1-Rückstand_{PET-P-0})),

c) Wirkung Gasphase=1-((THE/TML_{P-Polymer})/(THE/TML_{PET-P-0})),

d) kombinierte Wirkung=1-((1-Wirkung kond. Phase)*(1-Wirkung Gasphase)),

e) Reduktion pHRR=1-(pHRR_{P-Polymer}/pHRR_{PET-P-0}),

f) zusätzliche Wirkung=1-((1-Reduktion pHRR)/(1-kombinierte Wirkung)); alle Berechnungen gemäß [94] und [108]

Im Rahmen der strukturellen Untersuchungen zum pyrolytischen Abbau von PET-P-DPhPO (siehe Kapitel 5.1.4) wurde aufgrund des hohen Anteils phosphorhaltiger Strukturen die Vermutung aufgestellt, dass der DPhPO-Substituent eine Wirkung in der Gasphase begünstigt. Dies kann mit den Ergebnissen der Cone Calorimetrie prinzipiell bestätigt werden, da anteilig an der Gesamtreduktion die Gasphasenkomponente größer ist als im Vergleich zu PET-P-DPPO oder PET-P-DOPO. Gleichzeitig muss man aber auch feststellen, dass in

allen drei untersuchten Polymeren die durch Inhibierung in der Gasphase hervorgerufene Verringerung der Gesamtwärme auf gleichwertigen Niveaus lag. Der hohe Anteil phosphorhaltiger Strukturen in der Gasphase führt somit nicht zwingend zu einer hohen Gasphasenaktivität. Da die Phosphorgehalte in allen Polymeren vergleichbar sind (5,43, 5,71 respektive 5,86 Ma.-%), wird die Gasphasenaktivität vermutlich eher damit im Zusammenhang stehen.

Der Polyester, der in diesen Untersuchungen die beste Performance gezeigt hat, ist PET-P-DOPO, da dieses zusätzlich zur Gasphasenaktivität auch die beste Wirkung in der kondensierten Phase erreichen konnte.

In der Literatur findet man im Rahmen der Auswertung der Cone Calorimeter Ergebnisse noch einen weiteren Punkt [75]: Die Reduktion der maximalen Wärmefreisetzungsrate, das heißt der Punkt, in dem ein Maximum an Brandlast abgegeben und in der Flamme oxidiert wird. Wird in der Literatur dieser Wert deutlich stärker reduziert als die Gesamtwärmemenge, so kann (auch durch entsprechende visuelle Beobachtungen während des Experiments) die Entstehung einer intumeszenten Schicht als weiter zusätzlicher brandhemmender Bestandteil quantifiziert werden. In Tabelle 22 kann festgestellt werden, dass die Reduktion des Maximums signifikant geringer ist, als die Reduktion der Gesamtwärmemenge. Folglich ergibt sich für den zusätzlichen Schutz ein negativer Wert, was einer verringerten Wirkung der intumeszenten Schicht gleich kommt, die während des thermischen Abbaus von PET-P-0 entsteht. Es konnte in der Literatur kein vergleichbarer Fall gefunden werden, der eine solche Beobachtung wiedergibt und interpretiert. Auch kamen Gespräche mit den Wissenschaftlern, die die Proben am Cone Calorimeter gemessen haben, zu keinem plausiblen Ergebnis. Es kann somit an dieser Stelle kein hinreichender Grund angegeben werden, der die gemachten Beobachtungen erklären würde.

5.1.7 Zusammenfassung der Untersuchungen zum Abbauverhalten phosphorhaltiger Polyester mit variiertem Phosphorsubstituenten

Der Abbau der PET-P-0 Polyesterkette wird durch die phosphorhaltigen Substituenten modifiziert. Der Primärabbau über Protonenumlagerung wird durch die voluminösen Seitengruppen inhibiert, zum einen, da diese sterisch eine der beiden Etherseiten direkt behindern und zum anderen durch ihre Größe die Kettenbeweglichkeit verringern. Die verringerte Kettenbeweglichkeit verringert die Wahrscheinlichkeit für eine günstige Ausrichtung zur Bildung des Übergangszustandes. Infolgedessen kommt es zu einer erhöhten Anzahl an homolytischen Bindungsbrüchen entlang dem Polymerrückgrat, was zu mehr Mono- und Divinylterephthalaten in den Pyrolysegasen führt. Aber auch der Anteil an Acetaldehyd ist dadurch erhöht. Die Phosphorgruppen selbst zerfallen zum größten Teil. Intakte Gruppen der Substituenten sind nur zu wenigen Prozent in den Pyrolysegasen enthalten. Hauptsächlich handelt es sich dabei um Vinyloxyderivate, die aus einer Umlagerung mit dem Glykolester entstehen. Die Reduktion an Vinyloxy im Vergleich zu PET-P-0 lässt sich im Wesentlichen durch die Verlagerung des thermischen Abbaus auf die drei Strukturgruppen Vinylcarbon-

säureester, Vinylphosphorylester und Acetaldehyd erklären. Deutliche Unterschiede in der Wirkung der phosphorhaltigen Substituenten werden über die Verbrückung der Phenylgruppen generiert. So können diese entweder gänzlich vom Phosphor abspalten oder Netzwerke ausbilden, die den Rückstand erhöhen. Die DOPO-Gruppe als Phosphinester kann neben homolytischen Mechanismen auch im Sinne klassischer Carbonsäuren umestern und dadurch vermutlich den etwas höheren Rückstand im Vergleich zu PET-P-DPPO erzeugen.

Aus den anfänglich gesammelten Daten wurde postuliert, dass PET-P-DPhPO vermutlich die höchste Gasphasenaktivität aufweisen würde. Untersuchungen am Cone Calorimeter hatten jedoch gezeigt, dass die Gasphasenaktivität für alle drei phosphorhaltigen Polyester in etwa gleichwertig anzusehen ist. Lediglich der relative Anteil an der Gesamtwirkung ist für PET-P-DPhPO höher, was nicht an der guten Gasphasenaktivität sondern vielmehr an der deutlich schlechteren Wirkung in der kondensierten Phase liegt. PET-P-DOPO, das die beste Performance hinsichtlich der kondensierten Phase gezeigt hatte, stellt zusammen mit der Gasphasenaktivität das Beste der drei Polymere unter Bedingungen der Cone Calorimetrie dar. PET-P-DPPO liegt auch nach Ergebnissen des Cone Calorimeters zwischen den beiden anderen Polymeren.

Für den Versuch, gravimetrische, kalorimetrische und strukturelle Abbauparameter anhand einer variierten Substituentenstruktur zu verknüpfen, lässt sich ableiten, dass verbrückte Liganden signifikant den Rückstand erhöhen und gleichzeitig die Brandlast verringern. Durch zusätzliche Wirkung eines vorhandenen Phosphorylesters in der Ausgangsstruktur kann dieser Rückstand weiter gesteigert werden. Einfach gebundene Phenylreste am Phosphor tragen nicht zur Erhöhung des Rückstands bei. Die Wirkung in der Gasphase ist für alle drei Polyester vergleichbar, so dass angenommen werden kann, dass die Struktur des Phosphorsubstituenten nur bedingt Einfluss auf die Gasphasenaktivität hat. So ist ein hoher Anteil an phosphorhaltigen Strukturen in der Gasphase nicht verantwortlich für eine Steigerung der Gasphasenaktivität. Da alle Polyester einen ähnlichen Masseanteil Phosphor besitzen, ist die Gasphasenaktivität am ehesten über diesen Zusammenhang zu erklären. Diese Beobachtungen decken sich nicht mit den Untersuchungen von Braun et al. [14], die verschiedene Phosphorstrukturen (Phosphinoxid → Phosphinat → Phosphonat → Phosphat) hinsichtlich ihrer FlammSchutzwirkung untersucht hatten und eine signifikant höhere Gasphasenaktivität des Phosphinoxids nachweisen konnten. Eine Verringerung der Rückstandsbildung vom Phosphinat zum Phosphinoxid konnte allerdings auch nachgewiesen werden.

Unklar an diesem Punkt ist, ob der Zusatz phosphorhaltiger Substituenten an eine Polymerkette deren Abbau eventuell sogar negativ beeinflusst.

5.2 Variation der Polymergrundkette

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, wie die Änderung der Polymergrundkette das Abbauverhalten beeinflusst. Dazu sollten neben PET-P-DOPO drei weitere Polymere untersucht werden. Eines von diesen ist bereits kommerziell erhältlich, die beiden weiteren sind Neuentwicklungen. Die zusätzlichen Monomere (DOPAcDEA und DOPO-THMP), die für diese Untersuchungen eingesetzt werden sollten, tragen Carbonsäurederivate in ihrer Struktur. Diese Gruppen haben die Möglichkeit während einer Schmelzkondensation an der Umesterung teilzunehmen, was zu kurzkettigen und/oder verzweigten Produkten und somit nicht zu den gewünschten Produkten führen kann.

DOPO-modifizierte Itaconsäure

Bei dem Addukt aus DOPO und Itaconsäure handelt es sich um das einzige Monomer in dieser Arbeit, bei dem der Phosphorsubstituent nicht über ein Diol in die Polymerkette eingebracht wird (Abbildung 69). Das Polymer aus DOPO-Itaconsäure und Ethylenglykol wird kommerziell durch die Firma Schill+Seilacher unter dem Namen Ukanol FR80 als Flammschutzadditiv für Polymermischungen vertrieben. Für die hier vorliegende Arbeit wurde die Bezeichnung P(E-Ita)-DOPO gewählt.

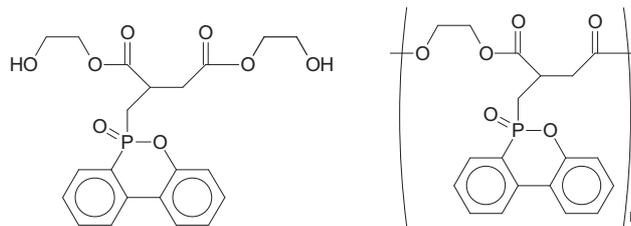


Abbildung 69: Strukturen des Monomers (gemäß Schill+Seilacher [109], links) und dem korrespondierenden, kommerziell erhältlichen Polyester P(E-Ita)-DOPO (Ukanol FR80, rechts)

Im Gegensatz zu den drei weiteren zu untersuchenden Strukturen ist im Falle von P(E-Ita)-DOPO das Polymerrückgrat frei von Aromaten. So ist anzunehmen, dass der Rückstand geringer sein sollte als in den aromatisch-aliphatischen Vergleichspolymeren. Durch den hohen Sauerstoffanteil ist die freiwerdende Wärme während einer vollständigen Oxidation geringer als im Vergleich zu den anderen phosphorhaltigen Polyestern ($HR_{\text{totalox.,calc}}$: 24,2 kJ/mol, vgl. $HR_{\text{totalox.,calc}}$ (PET-P-DOPO): 25,5 kJ/g, Berechnung siehe Anhang 6). Wie sich der als geringer zu erwartende Rückstand und die geringere Verbrennungswärme im Zusammenspiel auswirken, werden die nachfolgenden Untersuchungen zeigen.

Veröffentlichungen zu Polyestern mit DOPO-Itaconsäureaddukten finden sich in der Literatur vorwiegend als Copolymere (in einigen Fällen als reaktive Blends bezeichnet) mit PET [41, 110, 111, 112, 113, 114], so dass die Abbaueigenschaften des reinen Homopolymers offensichtlich noch nicht beschrieben wurden.

Amid-Diol DOPAcDEA (10-{3-[N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amido]propyl}-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid)

Von der stickstoffhaltigen funktionellen Gruppe dieser Struktur (Abbildung 70, links)) wird erwartet, dass sie eine starke Rückstandsbildung während des Abbaus begünstigt und weiterführend auch die Entstehung einer intumeszenten Schicht. In der Literatur sind Abbauprozesse mit dem hier eingesetzten Diol noch nicht veröffentlicht, allerdings wird neben der Forschung zum Einsatz in Polyestern auch die Nutzung in Harzen durch andere Arbeitsgruppen untersucht. Es handelt sich bei dem hier synthetisierten Polymer um die Erstbeschreibung.

Die Struktur des DOPAcDEA genannten Diols ist ein Additionsprodukt von DOPO an N,N-Bis(2-hydroxyethyl)acrylamid, dessen Synthese kürzlich publiziert wurde [99]. Die vorhandene Amidfunktion kann in einer Polykondensation unter Schmelzbedingungen jedoch zu einem Problem führen: Da es sich hierbei ebenfalls um ein Carbonsäurederivat handelt, kann es in der Schmelze zu Umesterungen und somit zu unkontrollierbaren Seitenreaktionen kommen. Die höhere Stabilität der Amide gegenüber den Estern wurde jedoch zum Anlass genommen Reaktionen in Schmelze zu versuchen. Entsprechende Reaktionen auch unter Temperaturminderung bis zur Grenze, an der keine Kondensation mehr beobachtet werden konnte, blieben erfolglos. Als mögliche Alternative, wenn Schmelzkondensationen nicht möglich sind, sind Polykondensationen in Lösung in Erwägung zu ziehen.

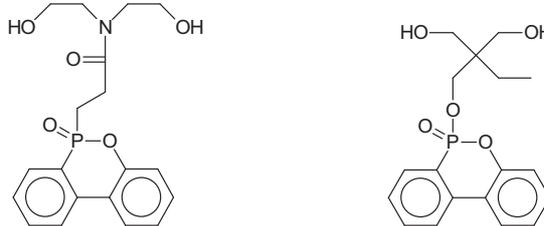


Abbildung 70: Dirole DOPAcDEA (links) und DOPO-THMP (rechts).

Ester-Diol DOPO-THMP (10-(2',2'-Bis(hydroxymethyl)butoxy)-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid)

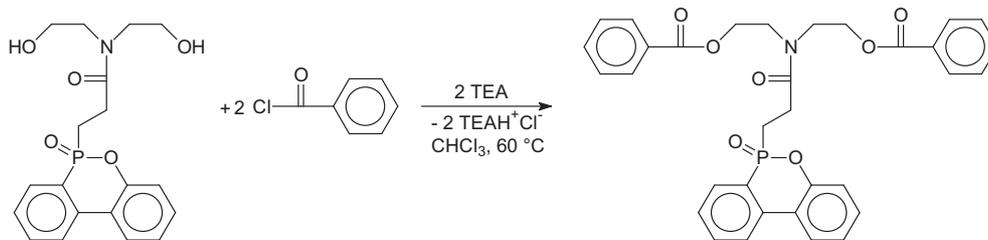
DOPO-THMP ist ein Ester aus hydroxylierter DOPO-Struktur (DOPO-OH, Phosphonsäureester) und 1,1,1-Trihydroxymethylpropan (Abbildung 70, rechts). Phosphorylester sind geringfügig labiler im Vergleich mit Carbonsäureesternestern. Hierdurch wird ermöglicht, dass DOPO während des thermischen Abbaus früher aktiv in die Aschebildung eingreifen kann als kovalent gebundene Phosphorgruppen. Der Vorteil dieses leicht spaltbaren Esters ist gleichermaßen ein Nachteil in der Polyestersynthese. Eine Schmelzkondensation ist ausgeschlossen, so dass nur eine Kondensation in Lösung mit Terephthaloylchlorid in Betracht kommt.

Nachfolgend soll zunächst die Herangehensweise an die Polymersynthese erläutert werden. Anschließend erfolgt die allgemeine Polymercharakterisierung, gefolgt von Untersuchungen zum Abbauverhalten.

5.2.1 Synthese und Strukturaufklärung der Modellstrukturen

Amid-Diol DOPAcDEA

Bevor eine Lösungskondensation mit DOPAcDEA und Terephthalsäuredichlorid durchgeführt wurde, wurde anhand einer Modellsubstanz untersucht, ob die Lösungspolykondensations erfolgsversprechend sein würde. Hierzu wurde DOPAcDEA mit der zweifachen Menge an Benzoesäurechlorid umgesetzt (Reaktionsgleichung 19).



Reaktionsgleichung 19: Veresterung von DOPAcDEA durch Umsetzung mit Benzoesäurechlorid.

Nach der Aufreinigung konnte durch NMR-Analytik die erwartete Struktur bestätigt werden. Der partielle Doppelbindungscharakter der Amidbindung bewirkte hierbei eine Aufspaltung der Signale und somit eine Erhöhung der Komplexität des ^1H -NMR-Spektrums. So sind die Methylengruppen nahe dem Stickstoff (1+2 respektive 1'+2') sowie die Benzoylgruppen (o, m, p respektive o', m', p') nicht identisch (Abbildung 71). Im ^{13}C -Spektrum dieser Struktur (Anhang 7) lassen sich dieselben Beobachtungen machen. Neben den erwarteten Aufspaltungen durch C-P-Kopplungen, sind zusätzlich jeweils zwei Signale für die Kohlenstoffe in den Substituenten am Amid vorhanden.

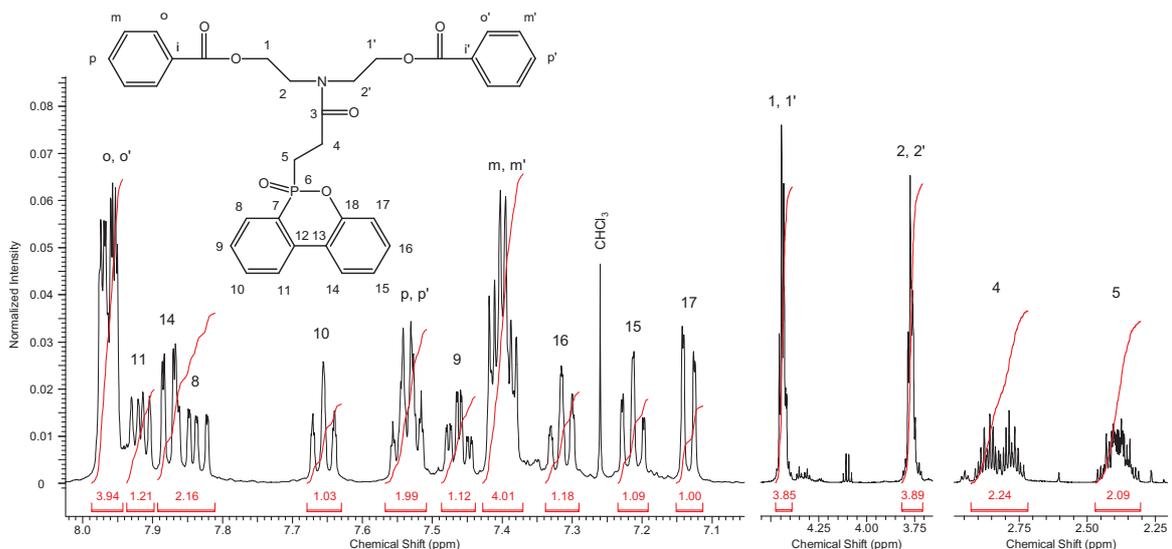


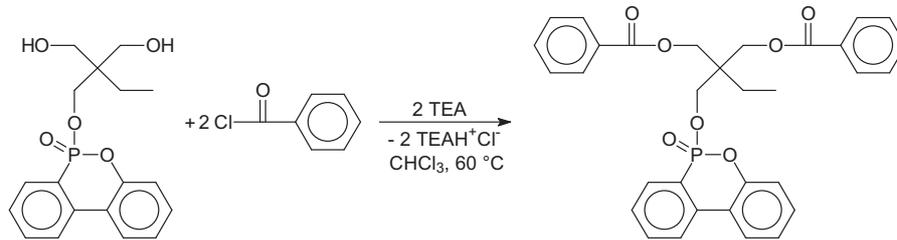
Abbildung 71: ^1H -NMR (CDCl_3 , 500,13 MHz) des DOPAcDEA-Dibenzoylesters.

Ester-Diol DOPO-THMP

Aufgrund der geringen Stabilität der Phosphorylestergruppe wurde eine Schmelzkondensation für dieses Monomer nicht in Erwägung gezogen. Vor einer Lösungskondensation mit

Auswertung und Diskussion

Terephthalsäuredichlorid wurde auch hier zunächst eine Modellsubstanz durch Umsetzung mit Benzoesäurechlorid hergestellt (Reaktionsgleichung 20).



Reaktionsgleichung 20: Veresterung von DOPO-THMP durch Umsetzung mit Benzoesäurechlorid.

Nach der Aufarbeitung der Reaktionslösung zeigte sich durch Dünnschichtchromatographie, dass das Rohprodukt aus drei trennbaren Fraktionen bestand. Diese wurden säulenchromatographisch getrennt und zur Strukturaufklärung analysiert (Abbildung 72). Es zeigte sich, dass neben dem erwarteten Produkt (1) zwei weitere Ester (2, 3) entstanden waren, die sich durch Ringöffnung der DOPO-Gruppe erklären lassen. In beiden Fällen kommt es zu einer intramolekularen Umesterung, wobei eine der freien Hydroxygruppen mit dem aromatischen Phosphorylester umestert. Durch die anschließende Reaktion des Phenols mit dem Benzoesäurechlorid wird eine Rückreaktion unter Retention der DOPO-Gruppe verhindert. Bei den so entstandenen Produkten handelt es um ein Gemisch der möglichen Diastereomere. Das Verhältnis der drei Produkt lag etwa bei 1:1:1.

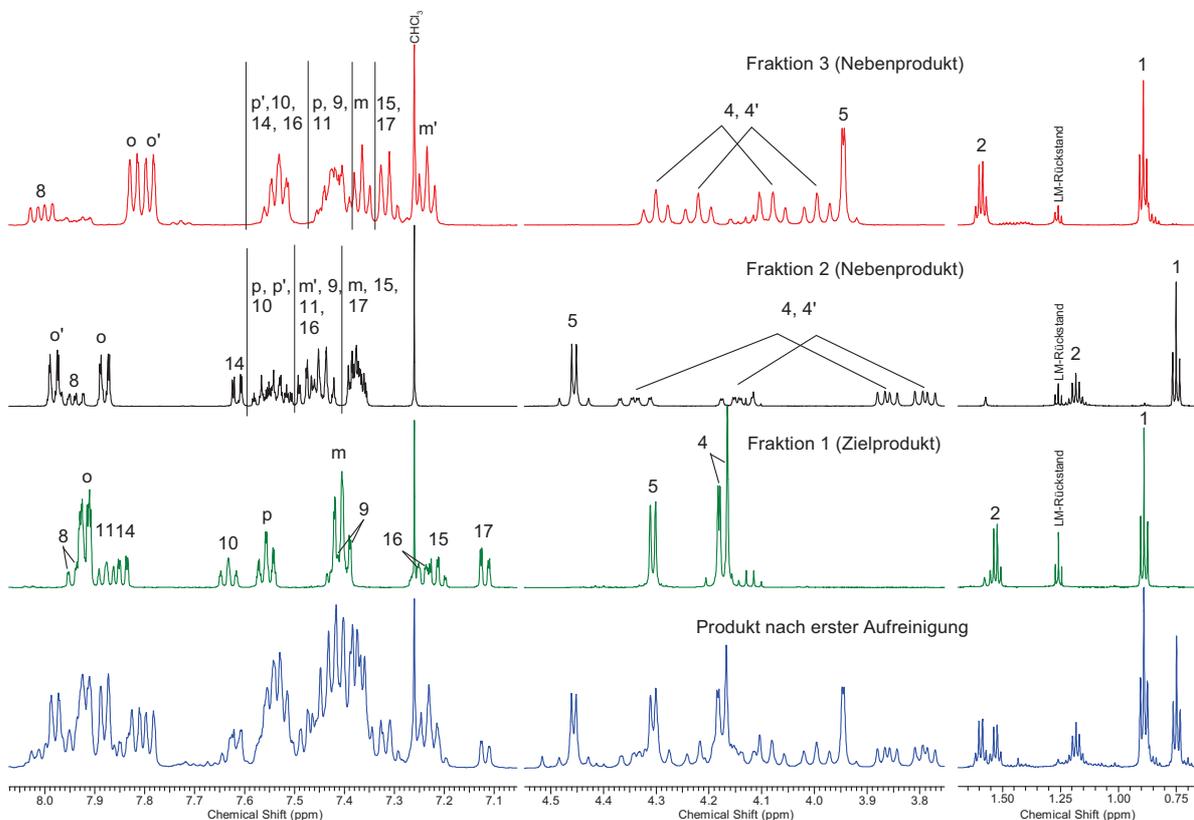


Abbildung 72: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500,13 MHz) des Rohprodukts und der drei separierten Fraktionen aus der Umsetzung von DOPO-THMP mit Benzoesäurechlorid.

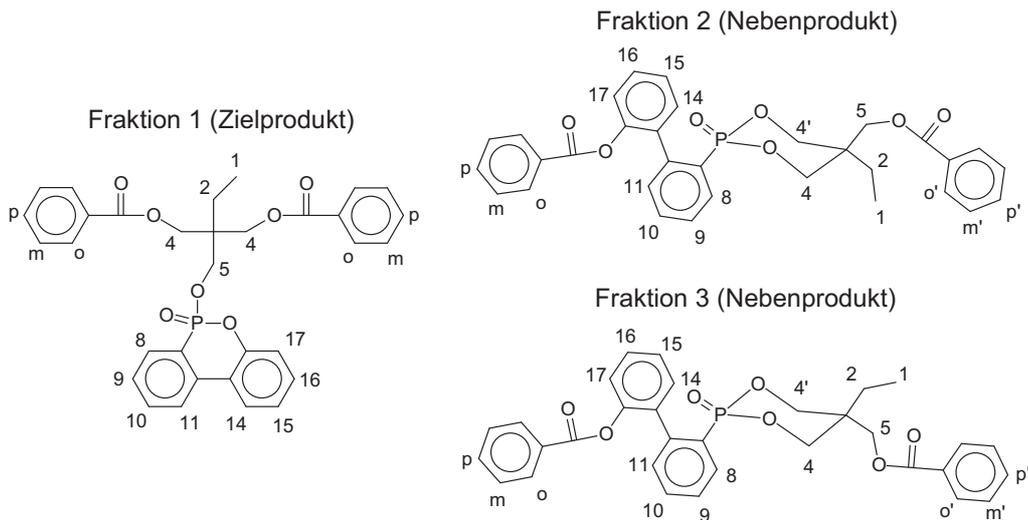


Abbildung 73: Produkte der Umsetzung von DOPO-THMP mit Benzoesäurechlorid.

Im Weiteren wurde versucht durch Änderung der Reaktionsbedingungen die Umesterung mit dem Phosphonat zu verhindern. Weder eine Änderung des Lösungsmittels noch die Verringerung der Temperatur waren erfolgreich. Lediglich das Verhältnis konnte leicht zugunsten des Produkts 1 verschoben werden. Für das Monomer DOPO-THMP wurde somit keine geeignete Syntheseroute für die Polykondensation gefunden. Es konnte in der weiteren Arbeit nicht mehr berücksichtigt werden.

5.2.2 Synthese der Polyester

Zur Untersuchung des Einflusses der Polymergrundkette auf das Abbauverhalten wurden drei verschiedene Strukturen gewählt. Von diesen wurde PET-P-DOPO bereits hinsichtlich dessen Synthese diskutiert (siehe Kapitel 5.1.2) und P(E-Ita)-DOPO als Ukanol FR80 kommerziell erworben. Bei letzteren handelt es sich nach Auswertung der Eingangsanalyse (¹H-NMR, Anhang 8) nicht um reines Polyethylenitaconat, sondern um ein Copolymer aus Polyethylen-itaconat und Polyethylenoxyethylenitaconat (Abbildung 74). Beide Strukturen liegen in einem Verhältnis von etwa 1:1 vor.

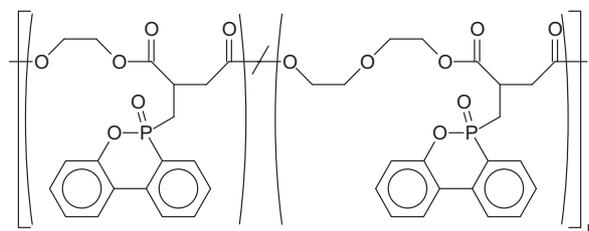
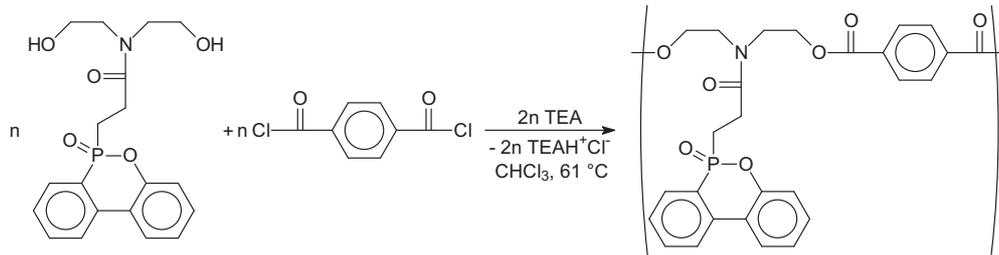


Abbildung 74: Struktur des kommerziell erhältlichen P(E-Ita)-DOPO, die nach ¹H-NMR-Analyse bestimmt werden konnte.

Synthese P(DEA-T)-DOPO

Der Polyester aus DOPAcDEA und Terephthalat, im Folgenden als P(DEA-T)-DOPO bezeichnet, wurde über Lösungspolykondensation durch Umsetzung des Diols mit Tereph-

thalsäuredichlorid hergestellt. Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Synthese der Modellstruktur.



Reaktionsgleichung 21: Synthese des Polyesters P(DEA-T)-DOPO als Lösungspolykondensation

Es zeigte sich, dass die wässrige Aufarbeitung zur Entfernung des Triethylammoniumchlorids durch die Bildung stabiler Emulsionen erschwert wurde. Auch eine starke Verdünnung der Reaktionslösung oder der Einsatz von Salzsole konnten die Phasentrennung nicht weit genug beschleunigen, dass eine Aufarbeitung innerhalb eines Tages möglich war. Es ist daher davon auszugehen, dass die Polymere durch den langen Kontakt mit Wasser teilweise angegriffen und abgebaut wurden.

Alternativ wurden zwei Abwandlungen probiert:

1. Entfernung des Salzes durch Fällung: Erste Fällungsversuche in niederen Alkoholen zeigten, dass über diese Methode das Produkt gelartig und teilweise gelöst im Chloroform/Alkohol-Gemisch verblieb. So wurde die Reaktionslösung zunächst in Diethylether gefällt und das Produkt nach dem Trocknen in DMSO aufgenommen. Aus diesem Lösungsmittel konnte es problemlos in Wasser gefällt werden, um die vorhandenen Salze in Lösung zu halten. Verbliebenes DMSO wurde durch Umfällung aus Chloroform in Diethylether entfernt. Im Produkt waren jedoch weiterhin Spuren von Triethylammoniumchlorid und DMSO zu beobachten. Die Ausbeute lag bei unter 30 %, was dem häufigen Umfällen geschuldet war. Diese Methodik ist somit nicht effektiv und wurde nicht weiter durchgeführt.
2. Arbeiten ohne Säurefänger: In der Literatur findet man häufig Polykondensation, in denen Diole mit Carbonsäuredichloriden umgesetzt werden ohne einen Säurefänger einzusetzen. Das entstehende Hydrochlorid wird verkocht, im Inertgasstrom entfernt und in einem Wasserbad aufgefangen. Auf diese Weise wurde zunächst eine Testreaktion mit DOPO-HQ-GE durchgeführt, um die Methode zu testen. Der Versuch entsprach den bisherigen Lösungspolykondensationen mit dem Unterschied, dass kein Triethylamin zugegeben wurde. Die Reaktion wurde beendet, nachdem keine Säure im Abgasstrom mehr nachweisbar war. Das Produkt war vergleichsweise kurz-kettig ($\mu_{inh} = 0,2 \text{ dl/g}$), lag aber im Erwartungsbereich. Ein Versuch unter identischen Bedingungen mit DOPAcDEA führte zu keinem Produkt. DOPAcDEA wurde vermutlich durch die hohe Säurekonzentration in der Lösung katalytisch angegriffen.

Detaillierte Untersuchungen zu den Vorgängen in diesem System wurden nicht durchgeführt. Die Synthesestrategie wurde verworfen.

Die Syntheseroute zur Herstellung von P(DEA-T)-DOPO ist somit nicht ausgereift. Als Aufarbeitungsmethode wurde die Extraktion mit Wasser gewählt. Bei den erzeugten Produkten handelt es sich um oligomere Stoffe mit Inhärentviskositäten im Bereich von 0,1 bis 0,2 dl/g. Ein ähnliches Bild erhält man durch die noch recht zackigen NMR-Spektren (Abbildung 75, rote Kurve), wobei die wesentlichen Züge der Struktur, im Vergleich zur Modellstruktur (blau), klar erkennbar sind. Eine Endgruppenanalyse zur Bestimmung der Molmasse konnte nicht vorgenommen werden, da weder Alkohol- noch Säureprotonen identifiziert werden konnten. Der Austausch dieser Protonen während der Messung erschwert eine Zuordnung deutlich. Die Methenylgruppen der der Ausgangssubstanz DOPAcDEA können ebenfalls nicht genutzt werden da diese im Bereich 3,31-3,61 ppm (N-CH₂) bzw. 3,62-3,91 ppm (O-CH₂) liegen und vom Polyestersignal überdeckt werden.

Um die weiteren Untersuchungen durchzuführen, sind jedoch keine langkettigen Polyester nötig, so dass die vorhandenen Produkte für die Abbauanalytik eingesetzt werden konnten.

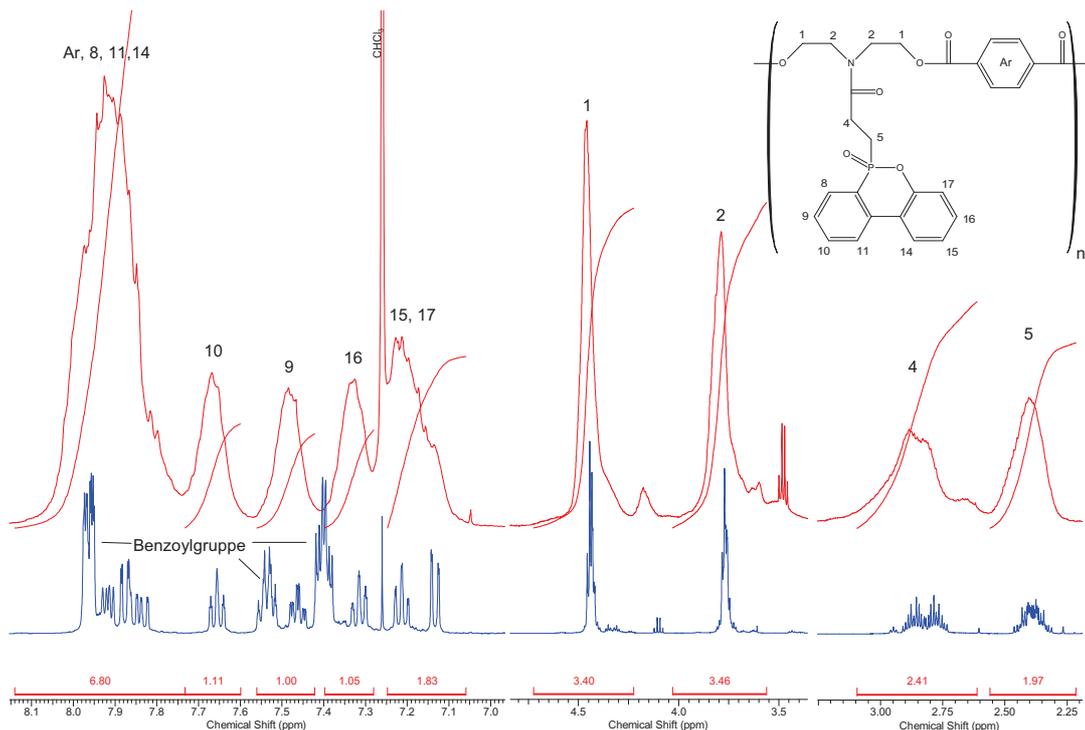


Abbildung 75: ¹H-NMR (CDCl₃, 500,13 MHz) von P(DEA-T)-DOPO (rot) im Vergleich mit der Modellstruktur DOPAcDEA-Dibenzoyl ester (blau)

5.2.3 Polymercharakterisierung

In Tabelle 23 sind die Ergebnisse der Polymercharakterisierung für P(E-Ita)-DOPO und P(DEA-T)-DOPO im Vergleich zu PET-P-DOPO (Abbildung 76) dargestellt. Der Vergleich zwischen PET-P-DOPO aus der Schmelz- und Lösungskondensation macht deutlich, dass die Molmasse, die durch Lösungskondensation erreicht werden deutlich geringer ist. Somit lässt sich für die ebenfalls sehr geringen Werte von P(DEA-T)-DOPO sagen, dass Polymere

vergleichbarer Größenordnung unter Lösungspolykondensationsbedingungen wie für PET-P-DOPO erreicht werden konnten. In der SEC wurde zunächst mit dem Laufmittel Chloroform/Pentafluorphenol gearbeitet. Hierbei stellte sich das Elugramm von P(DEA-T)-DOPO als sehr breiter Kurvenverlauf mit einer Polydispersität von über 25 dar. Es kann angenommen werden, dass es zu unerwünschten Wechselwirkungen, gegebenenfalls auch Abbau, gekommen ist, da weitere Experimente mit Chloroform als Eluent die in Tabelle 23 dargestellten Werte ergaben.

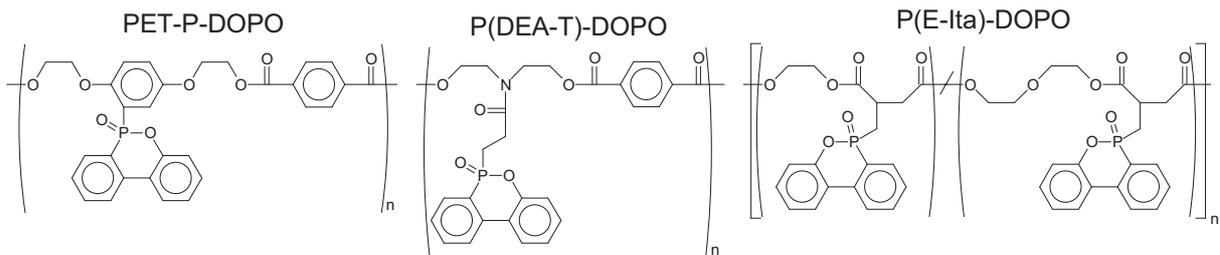


Abbildung 76: Strukturen der in diesem Abschnitt untersuchten Polyester

Tabelle 23: Ergebnisse der Polymercharakterisierung der synthetisierten Polyester.

Bezeichnung	Produkt (g)	SEC ^{a)}			Viskosität ^{b)}
		M_n (kg/mol)	M_w (kg/mol)	M_n/M_w	η_{inh} (dl/g)
PET-P-DOPO, Schmelze	10	4,9	14,6	2,98	0,31
PET-P-DOPO, Lösung	9	1,9	6,8	3,58	0,22
P(DEA-T)-DOPO	2	0,9	1,6	1,78	0,20
P(E-Ita)-DOPO		1,8	11,0	6,11	0,21

a) Laufmittel Chloroform; b) Lösungsmittel Chloroform/Pentafluorphenol (1:1; vol/vol)

Die thermischen Eigenschaften, die mit DSC untersucht wurden sind in Tabelle 24 sowie Abbildung 77 dargestellt.

Alle drei DOPO-haltigen Polyester zeigen keinen Schmelzbereich, da die voluminöse Seitengruppe eine Kristallisation verhindert. Der Glasübergang fällt von PET-P-DOPO über P(DEA-T)-DOPO zu P(E-Ita)-DOPO ab. Dies beruht im Wesentlichen auf die bessere Beweglichkeit aliphatischer Polymerketten gegenüber aromatischen. Die größere Entfernung des DOPO-Substituenten in P(DEA-T)-DOPO erhöht darüber hinaus die Beweglichkeit dieser Kette.

Tabelle 24: Ergebnisse der modulierten DSC-Messungen der DOPO-Serie und PBT sowie PET.

	T_g (°C)	Δc_p (J/g*K)	T_m (°C)	ΔH (J/g)
PBT	47,1	0,11	225	57,6
PET	83,9	0,17	255	59,8
PET-P-DOPO	145	0,29		
P(DEA-T)-DOPO	108	0,33		
P(E-Ita)-DOPO	74	0,36		

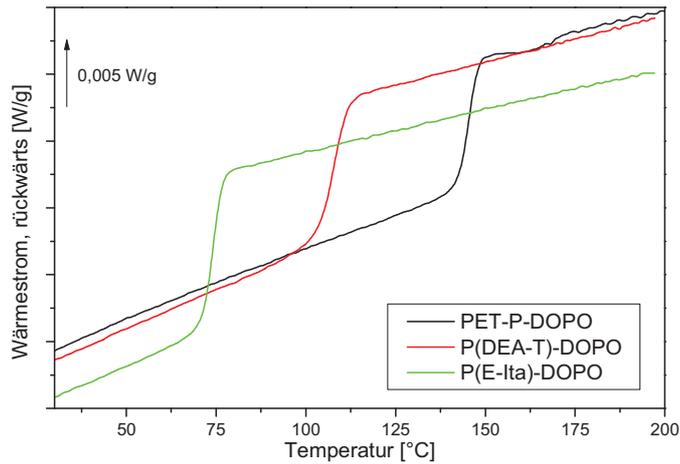


Abbildung 77: mDSC-Kurven der DOPO-Serie (2. Aufheizen, Wärmekapazitätsterm)

5.2.4 Kalorimetrische und gravimetrische Untersuchungen

Nachfolgend sollen die Abbaueigenschaften der phosphorhaltigen Polyester zunächst durch kalorimetrische und gravimetrische Untersuchungen bestimmt werden. In Tabelle 25 sind die Daten aus TGA und PCFC zusammengefasst. Im Vergleich beider Messmethoden mit ihren unterschiedlichen Heizraten, fällt auf, dass die Polyester unterschiedlich reagieren. Im Fall von PET-P-DOPO sind die beiden Abbaumaxima um gleichmäßig etwa 15-20 K zu höheren Temperaturen für die PCFC-Messung versetzt.

Tabelle 25: Ergebnisse der TGA- und PCFC-Messungen der Polyester PET-P-DOPO, P(DEA-T)-DOPO und P(E-Ita)-DOPO (unter N₂-Atmosphäre).

	TGA (10 K/min)		PCFC (60 K/min)				
	T _{max} (°C)	Rückstand 700 °C (Ma.-%)	T _{max} (°C)	Max HRC ^{a)} (J/g*K)	HR ^{b)} (kJ/g)	HOC ^{c)} (kJ/g)	Rückstand 750 °C (Ma.-%)
PET-P-DOPO	427 476	36,9	445 490	163 103	12,0	20,6	41,6 (650 °C)
P(DEA-T)-DOPO	353 378(S) 400(S)	12,1	376 579	147 24	18,2	22,7	19,6
P(E-Ita)-DOPO	410	6,3	400 601	303 31	18,8	22,4	15,9

a) max. Wärmefreisetzungsvermögen (max. heat release capacity): berechnet aus dem Maximum der Wärmefreisetzungsrate [J/g*s] geteilt durch die Heizrate [K/s]; b) freigesetzte Wärmemenge (heat release): Integral der Wärmefreisetzungsrate [J/g*s] über ein Zeitintervall [s] (der Temperaturachse liegt eine Zeitachse zu Grunde); c) effektive Verbrennungswärme (heat of combustion): freigesetzte Wärmemenge [J/g*K] geteilt durch die freigewordenen Gasanteile (1 – Rückstand) [dimensionslos]

Für P(DEA-T)-DOPO ist dies für das globale Abbaumaximum auch der Fall. Allerdings sind hier wesentliche Unterschiede in den PCFC- und TGA-Messungen zu beobachten. In der TGA schließt sich im Anschluss an das Abbaumaximum eine Hochtemperaturschulter an, die man (siehe Abbildung 78, rechts) auch in weitere Teilschultern unterteilen könnte. Bei etwa 500 °C läuft diese Schulter aus. Vergleichbares kann in den PCFC-Untersuchungen nicht gefunden werden. Zwar sind ebenfalls Schultern bei etwa 430 °C zu beobachten, diese sind

aber eher als statistische Varianz zu beschreiben. Viel wesentlicher aber ist der Fund, dass die Hochtemperaturflanke des Abbaumaximums zunächst nicht völlig gegen Null läuft, sondern flach abfällt und bei 579 °C ein lokales Maximum ausbildet. In einigen Messungen konnte auch ein zwischenzeitliches Plateau der Wärmefreisetzungsrate zwischen 20 und 30 W/g beobachtet werden. In Folge dieser Beobachtung musste auch die Maximaltemperatur der PCFC-Messung erhöht werden (750 °C, vgl. Kapitel 5.1.3 → 650 °C), um den Abbau vollständig zu erfassen.

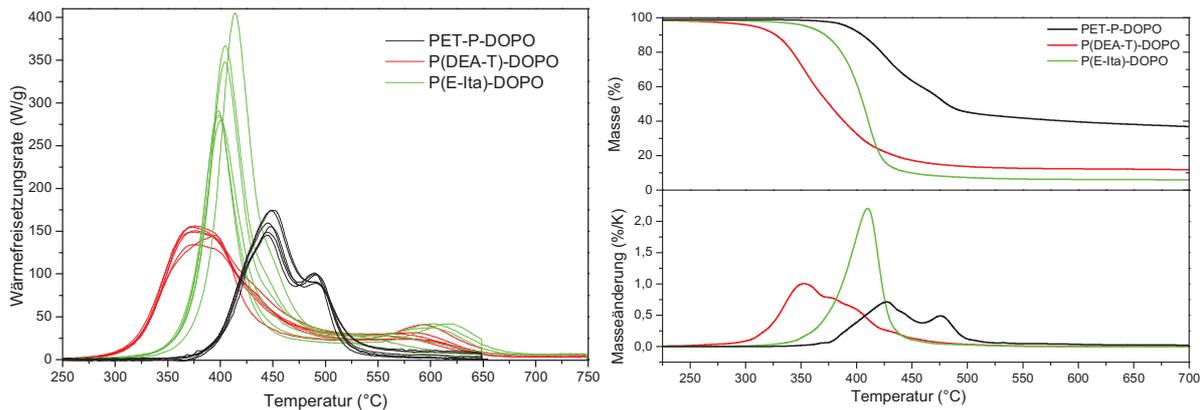


Abbildung 78: PCFC- und TGA-Messungen der DOPO-Serie (unter N₂-Atmosphäre).

Abbildung 78 zeigt für P(E-Ita)-DOPO, dass die Abweichungen der Einzeltests, im Vergleich zu PET-P-DOPO und P(DEA-T)-DOPO, recht hoch sind. So hat die Hälfte der Messungen ein globales Maximum bei 398-400 °C ($m_{\text{max}}^{\text{HRC}}$: 284 J/g*K) und zeigt ein ähnliches Hochtemperaturverhalten wie bereits für P(DEA-T)-DOPO besprochen. Das heißt, dass nach der Hauptabbaustufe die Wärmefreisetzungsrate nicht auf Null fällt, sondern zunächst nur bis etwa 20-30 W/g reduziert wird und anschließend bei 600-620 °C ein lokales Maximum (35-40 W/g) ausbildet. In einem weiteren Teil der Messungen liegen die Maxima der Hauptabbaustufen bei 404 °C und haben ein höheres Wärmefreisetzungsvermögen ($m_{\text{max}}^{\text{HRC}}$: 357 J/g*K). Der Hochtemperaturverlauf zeigt eine Schulter bei etwa 550 °C mit 30 W/g und fällt ohne zusätzliches lokales Maximum gegen Null ab. Neben diesen beiden Gruppen konnte in einer Einzelmessung die Beobachtung gemacht werden, dass die ansteigende Flanke der Hauptabbaustufe etwas zu höheren Temperaturen verschoben ist, wobei der Onset noch keine signifikante Abweichung aufzuweist. Das Maximum dieser Messung liegt mit 414 °C und 406 J/g*K deutlich über den restlichen Ergebnissen dieser Messreihe. Die Hochtemperaturflanke fällt schnell auf Null ab, zeigt bei etwa 450 °C allerdings noch eine sehr schwach ausgeprägte Schulter. Die Abweichungen der Einzelmessungen der PCFC-Untersuchungen sind sehr deutlich und wurden für keinen anderen der in dieser Arbeit untersuchten Polyester in dieser Form gefunden. Es handelt sich hierbei nicht um Abweichungen, die infolge der schnellen Heizrate entstanden sind, da vergleichbare Ergebnisse ebenfalls für PCFC-Messungen mit 10 K/min erhalten wurden. Vermutlich lässt sich dieses Ergebnis auf leichte Unterschiede in der Materialzusammensetzung dieses technischen Produkts zurückführen.

Für P(E-Ita)-DOPO konnte eine Struktur in der Literatur gefunden werden, die der P(E-Ita)-Grundstruktur entspricht. Chrissafis et al. [115] haben Polyethylensuccinat untersucht und geben an, dass ein Abbaumaximum (TGA) von 413 °C vorliegt, was gut mit dem gefundenen Maximum von P(E-Ita)-DOPO übereinstimmt. Weiterhin zeigen Chrissafis et al., dass für Polyethylensuccinat ab 470 °C nur noch etwa 2 % Rückstand vorliegen. P(E-Ita)-DOPO hat in diesem Bereich noch einen Rückstand von 8,4 %, der bis 700 °C auf 6,3 % sinkt. Der Einfluss der DOPO-Gruppe hat den Rückstand bei 700 °C somit um etwa 4 % erhöht, was angesichts der Relativmasse im Polymer von etwa 57 % verschwindend gering ist. Vergleicht man hingegen PET-P-0 mit PET-P-DOPO bei 700 °C, so erhöht die DOPO-Gruppe den Rückstand um knapp 14 % bei einem Anteil von etwa 40 Ma% im Polyester. Aus dieser Beobachtung lässt sich bereits schließen, dass die DOPO-Gruppe nicht allein verantwortlich ist für hohe Rückstände während des thermischen Abbaus.

Generell lässt sich zu den Ergebnissen der TGA und PCFC sagen, dass PET-P-DOPO mit dem höchsten Anteil an Aromaten in der Struktur auch den größten Rückstand bildet. Hinsichtlich der maximalen Wärmefreisetzungskapazität sind PET-P-DOPO und P(DEA-T)-DOPO in etwa auf gleichem Niveau. In Summe ist die absolut freigesetzte Wärme von P(DEA-T)-DOPO jedoch höher, was gemessen an der effektiven Verbrennungswärme nicht nur am größeren Masseverlust liegt. In Bezug auf Verbrennungseffektivität und Gesamtwärme sind sich P(E-Ita)-DOPO und P(DEA-T)-DOPO sehr ähnlich. Das Maximum der Wärmefreisetzung ist für P(E-Ita)-DOPO jedoch deutlich höher.

Sehr wichtig an dieser Stelle ist die Beobachtung, dass das Hauptabbaumaximum für jedes Polymerrückgrat an anderer Stelle ist, woraus sich schlussfolgern lässt, dass der Abbau eines Polyesters nach Wahl des Rückgrats variiert werden kann. Dabei würde eine Onsettemperatur von etwa 250 °C ($T_{2\%} = 254$ °C, TGA) für P(DEA-T)-DOPO eine Verarbeitung mit PBT gerade noch erlauben. Für den Einsatz in PET ist diese Temperatur bereits zu tief, da dieses bei höheren Temperaturen verarbeitet werden muss.

Im Weiteren wurden Untersuchungen zum Abbauverhalten unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre mittels TGA und PCFC durchgeführt (Tabelle 26, Abbildung 79). In der TGA ist das Bild vergleichbar mit dem Abbau ohne Sauerstoff, wobei oberhalb von 600 °C die Oxidation des kohlenstoffhaltigen Rückstands eintritt. Der Masseverlust in diesem Hochtemperaturbereich ist für P(DEA-T)-DOPO und P(E-Ita)-DOPO geringer als für PET-P-DOPO, da der zu oxidierende Rückstand generell geringer ist. Im Fall von P(DEA-T)-DOPO lässt sich zusätzlich zwischen 450 und 550 °C eine weitere Abbaustufe mit einem verhältnismäßig scharfen Maximum bei 526 °C beobachten. Diese Abbaustufe tritt in den Untersuchungen ohne Sauerstoff nicht in Erscheinung. Auch in den PCFC-Untersuchungen kann diese zusätzliche Abbaustufe gefunden werden. In sehr schwacher Ausprägung ist diese zweite Stufe ebenfalls in den PCFC-Ergebnissen des P(E-Ita)-DOPO zu finden, mit einem Maximum bei 515 °C.

Auswertung und Diskussion

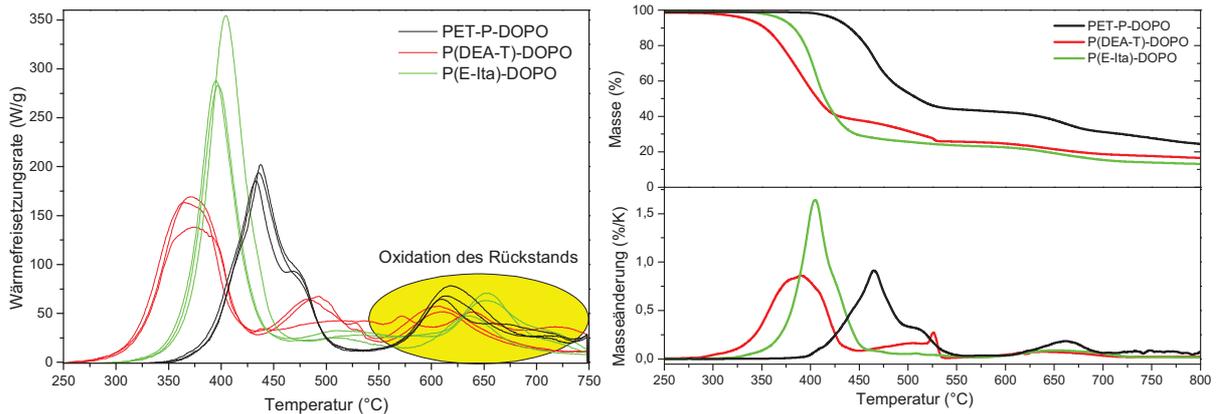


Abbildung 79: PCFC und TGA der Polyester PET-P-DOPO, P(DEA-T)-DOPO und P(E-Ita)-DOPO (unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre).

In Abbildung 79 (links) ist der Abbau von P(DEA-T)-DOPO (grüne Linien) in der PCFC dargestellt. Es fällt auf, dass zwei Messungen der Dreifachbestimmung gut zusammenpassen. Die dritte Messung weicht oberhalb des Abbaumaximums, ab etwa 450 °C, signifikant ab. Es lassen sich im Verlauf bis 750 °C vier lokale Maxima nachweisen. Die zweite Abbaustufe und Rückstandsoxidation sind im Vergleich zu den beiden anderen Messungen nicht mehr als solche nachvollziehbar. Diese statistische Variation und der Fakt, dass bei Maximaltemperatur des Geräts (750 °C) der Abbau dieses Polymers und in Teilen auch der Abbau der beiden anderen, nicht abgeschlossen ist machen eine klare Aussage zum Verhalten unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre nur bedingt möglich.

Tabelle 26: Ergebnisse der TGA- und PCFC-Messungen der DOPO-Serie (unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre).

	TGA (60 K/min)		PCFC (60 K/min)				
	T _{max} (°C)	Rückstand 800 °C (Ma.-%)	T _{max} (°C)	Max HRC ^{a)} (J/g*K)	HR ^{b)} (kJ/g)	HOC ^{c)} (kJ/g)	Rückstand 750 °C (Ma.-%)
PET-P-DOPO	465 510 (S) 662	24,4	435 613	188 55	10,6 3,9	17,6	19,7
P(DEA-T)-DOPO	391 504 (S) 526 639	16,5	370 471 523 595 639 714	154 49 30 41 10 3	18,9	21,0	10,4
P(E-Ita)-DOPO	405 652	13,1	399 515 583	306 23 6	20,0	22,9	9,4

a) max. Wärmefreisetzungsvermögen (max. heat release capacity): berechnet aus dem Maximum der Wärmefreisetzungsrate [J/g*s] geteilt durch die Heizrate [K/s]; b) freigesetzte Wärmemenge (heat release): Integral der Wärmefreisetzungsrate [J/g*s] über ein Zeitintervall [s] (der Temperaturachse liegt eine Zeitachse zu Grunde); c) effektive Verbrennungswärme (heat of combustion): freigesetzte Wärmemenge [J/g*K] geteilt durch die freigewordenen Gasanteile (1 – Rückstand) [dimensionslos]

5.2.5 Strukturelle Untersuchungen zum Abbau

Nachfolgend sollen der Abbau der Polyester unter strukturellem Gesichtspunkt analysiert werden. Für PET-P-DOPO wurde diese Untersuchung bereits in Kapitel 5.1.4 (Unterabschnitt PET-P-DOPO) detailliert durchgeführt.

P(DEA-T)-DOPO

P(DEA-T)-DOPO hat ein Abbaumaximum, das im Vergleich zu den anderen untersuchten Strukturen sehr niedrig liegt. Daher muss bedacht werden, dass aromatische Säuren, die vermutlich während des Abbaus entstehen, vergleichbar mit den PBT-Analysen, nicht registriert werden können, da sie vor der FTIR-Zelle bereits kondensieren. In Abbildung 80 ist so keine freie Säure zu beobachten. Ein sehr wesentlicher Unterschied zu den bisherigen Analysen ist der Fakt, dass Kohlenmonoxid im Bereich 2000 bis 2200 cm^{-1} kaum vorhanden ist. Der Abbaupfad, der zu Kohlenmonoxid führt ist demnach schwächer ausgeprägt. An der geringen Temperatur liegt es wahrscheinlich nicht, da auch PBT mit einem etwa 30 °C höheren Abbaumaximum deutlich im Kohlenmonoxidbereich absorbiert. Im Hauptabbaumaximum von PET-P-DOPO ist das Kohlenmonoxid ebenfalls nur schwach vertreten, obwohl die Temperatur etwa 80 °C höher liegt. Aus diesen Gründen ist eher anzunehmen, dass ein geänderter Abbaumechanismus der aromatischen Säure vorliegt, der nur in geringen Anteilen zur Entstehung von Kohlenmonoxid führt. Kohlendioxid im Gegensatz dazu scheint unverändert und ist eines der Hauptsignale im FTIR-Spektrum.

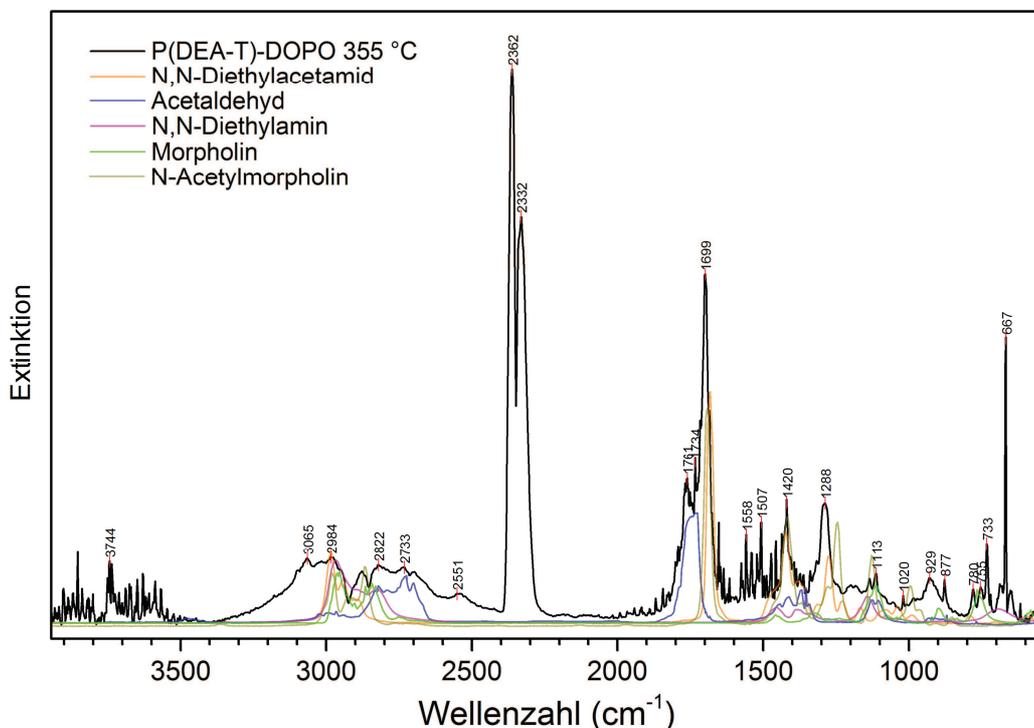


Abbildung 80: Abbau von P(DEA-T)-DOPO: TGA-FTIR bei 355 °C (Hauptabbaustufe).

Auch die Hauptlage der Carbonylbande ist signifikant zu tieferen Wellenzahlen verschoben. Als funktionelle Gruppen, die in dieser Region absorbieren, kommen sowohl Amide (z.B.

N,N-Diethylacetamid) sowie Arylketone (z.B. Acetophenon) in Frage. Vermutlich handelt es sich hierbei aber um ein Amid, da diese Struktur bereits im Polymer vorliegt und nicht erst durch Umlagerung gebildet werden muss. *N,N*-Diethylacetamid, im Speziellen, ist gut mit der vorliegenden Polymerstruktur erklärbar und lässt sich durch weitere Banden bei 2984 und 1420 hinreichend verifizieren. Weitere Amide in diesem Stoffgemisch sind denkbar.

Durch Zersetzung der Amidgruppe kommen Amine als Pyrolyseprodukte in Betracht, vorrangig sekundäre, wenn man von hydrolytischer Spaltung der Amidgruppe ausgeht. Die N-H-Bindungen sekundärer Amine absorbieren in den Bereichen 3500 bis 3300 cm^{-1} und 1580 bis 1490 cm^{-1} jedoch nur schwach, so dass keine klare Aussage über das Vorhandensein dieser Gruppen im Spektrum getroffen werden. Am Beispiel des Morpholins (Abbildung 80, grüne Linie), einer in Betracht kommenden Substanz, wird deutlich, dass C-H-Schwingungen (Valenz: 2-3 Banden bei 2960-2850 cm^{-1} ; Deformation: 1470-1430 cm^{-1}) sowie Valenzschwingungen des Ethers (1113 cm^{-1}) vorhanden sind und sich gut in das FTIR-Spektrum einfügen, jedoch keine weiteren N-H-Banden zugeordnet werden können. Über weitere mögliche sekundäre Amine lässt daher keine Aussage treffen (siehe auch *N,N*-Diethylamin). Gleiches gilt für primäre Amine, deren N-H-Valenzschwingungen (gleicher Bereich) intensiver ausgeprägt sind und zwei Banden aufzeigen (symmetrische und asymmetrische Schwingung). Der Bereich zwischen 3500 und 3300 cm^{-1} absorbiert, abgesehen von einigen wasserbedingten Banden, nicht.

Eine dritte Gruppe stickstoffhaltiger Strukturen, die in den Pyrolysegasen erwartet werden kann, sind Nitrilverbindungen. Die Valenzschwingung der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe liegt in einem Bereich zwischen 2260 und 2200 cm^{-1} , der in dem vorliegenden Spektrum von der Basis des Kohlendioxidsignals dominiert wird. Die Intensität dieser Nitrilbande ist variabel und kann in einigen Fällen komplett fehlen. In Abbildung 80 ist Benzonitril (dunkelgrüne Linie) als Beispiel für diese funktionelle Gruppe angegeben. Es wird ersichtlich, dass die entsprechende Bande zwar vorhanden, aber nur sehr schwach ausgeprägt ist.

Fasst man die möglichen Stickstoffverbindungsklassen zusammen, so lässt sich lediglich für Amide beweisen, dass sie vorhanden sind. Für Amine und Nitrile ist keine Aussage möglich.

Im Carbonylbereich (1761 cm^{-1}) ist eine Aldehydgruppe zu beobachten, die gemeinsam mit den C-H-Valenschwingungen 2699 und 2733 cm^{-1} dem Acetaldehyd zugeordnet werden kann.

In Abbildung 81 und Tabelle 27 sind die Ergebnisse der Py-GC/MS von P(DEA-T)-DOPO bei 600 °C dargestellt. Die Anzahl der betrachteten Strukturen musste hierbei relativ hoch gewählt werden, um eine repräsentative Menge an Pyrolyseprodukten diskutieren zu können, da die Vielfalt der Strukturen deutlich größer ist im Vergleich zu den bisher besprochenen Untersuchungen.

Auswertung und Diskussion

Tabelle 27: Py-GC/MS: zugeordnete Strukturen für P(DEA-T)-DOPO bei 600 °C (30 häufigste Strukturen → 69 Flächen-%).

Zeit (min)	Fläche (%)	Struktur	M+
1,51	4,62	Kohlendioxid	44
1,57	4,67	Acetaldehyd	44
1,71	0,60	Acetonitril oder Methylisocyanid	41
3,07	1,22	Pyrazin	80
3,51	0,73	Toluen	92
4,12	0,84	2-Methylpyridin	93
		Ethylpyrrol	95
4,96	0,68	Xylen	106
6,68	0,87	Benzonitril	103
8,39	1,78	<i>p</i> -Methylbenzonitril	117
9,40	4,52	Benzoessäure	122
10,42	0,81	<i>p</i> -Cyanobenzonitril	128
10,58	1,87	<i>p</i> -Methylbenzoessäure	136
11,25	0,70	2-Phenyl-2-oxazolin	147
11,82	0,58	Biphenyl	154
12,74	6,45	<i>p</i> -Cyanobenzoessäure	147
13,33	11,62	<i>o</i> -Hydroxybiphenyl	170
13,53	1,07	<i>p</i> -Acetylbenzoessäure (nicht zugeordnet)	164 (kein M+)
14,03	2,44	9 <i>H</i> -Fluoren	166
14,24	1,03	9-Methyl-9 <i>H</i> -fluoren	180
14,33	1,86	2-(<i>p</i> -Cyanophenyl)-2-oxazolin	172
14,42	1,31	Monoethylterephthalat	194
15,09	0,65	9,10-Dihydrophenanthren	180
15,33	0,67	<i>p</i> -Cyano- <i>N</i> -ethylbenzamid	174
15,55	0,81	9 <i>H</i> -Fluoren-9-on	198
15,93	0,69	9-Methylen-9 <i>H</i> -fluoren	178
19,08	3,22	DOPO	216
		<i>P</i> -Vinyl-DOPO	258
19,45	6,81	<i>P</i> -Methyl-DOPO	230
19,51	1,56	<i>P</i> -Ethoxy-DOPO	260
19,87	2,46	<i>P</i> -Vinyl-DOPO	242
20,03	2,06	<i>P</i> -Ethyl-DOPO	244

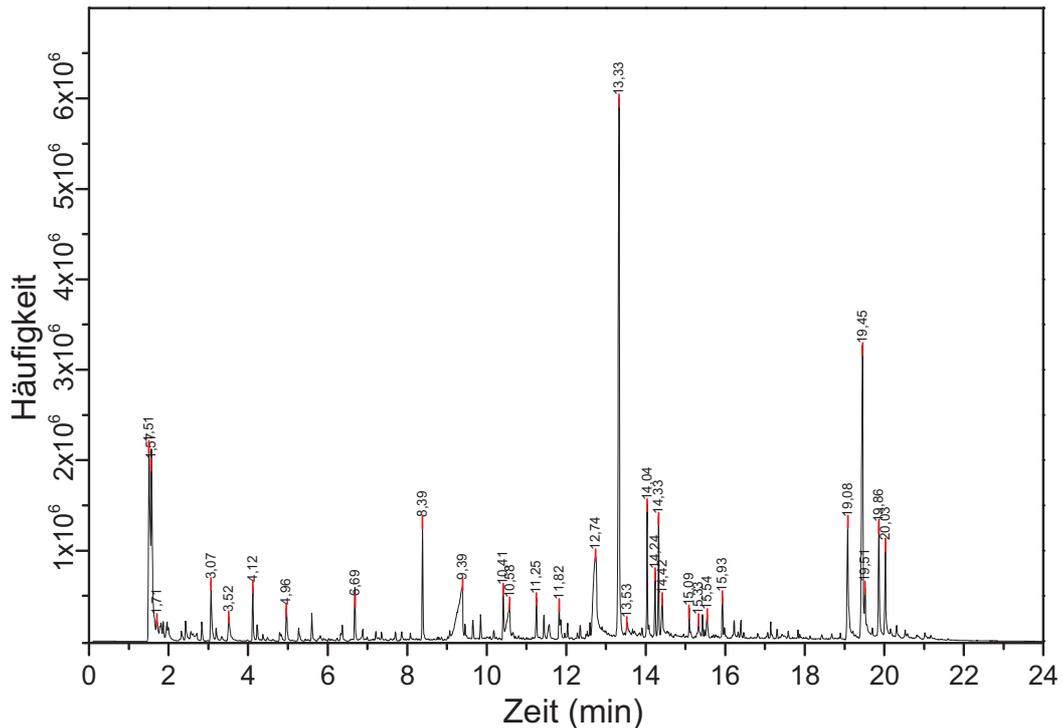


Abbildung 81: Abbau von P(DEA-T)-DOPO: Py-GC/MS (Pyrogramm bei 600 °C).

Zunächst eluieren Kohlendioxid und Acetaldehyd, deren Anteil am Pyrolysegas geringer ist, als für die PET-P-Reihe und etwa in selber Größenordnung liegt, wie für den Zerfall von PET beobachtet. Bei den nachfolgenden Strukturen bis etwa 6 min handelt es sich neben einigen aromatischen Strukturen um Stickstoffverbindungen wie aliphatische Nitrile, Pyrrole, Pyridine und Pyrazine. Insbesondere Pyrazin (3,07 min) ist mit 1,22 % verhältnismäßig häufig vorhanden.

Im weiteren Verlauf des Pyrogramms zeigen sich stickstoffhaltige Verbindungen, die im Wesentlichen zwei Gruppen zuzuordnen sind: aromatische Nitrilverbindungen und 4,5-Dihydroxazole sogenannte 2-Oxazoline (Abbildung 82).

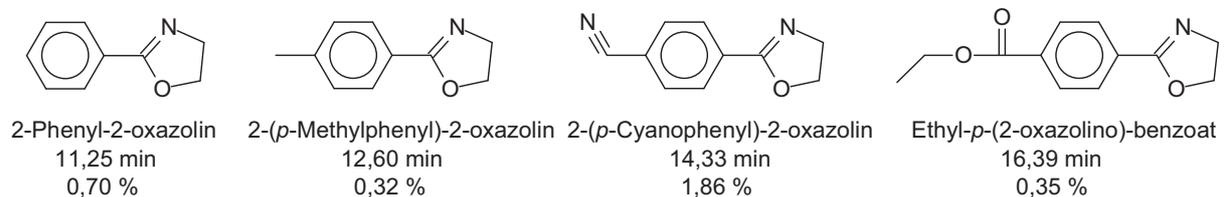


Abbildung 82: 2-Oxazolin-haltige Strukturen in den Pyrolyseprodukten von P(DEA-T)-DOPO.

In Abbildung 83 ist das Fragmentierungsmuster für 2-Phenyl-2-oxazolin dargestellt. Dieses Zerfallsmuster lässt sich in allen drei anderen 2-Oxazolinderivaten wiederfinden. Die einzige Ausnahme ist das Methylbenzylion der Fragmentierung von 2-(*p*-Methylphenyl)-2-oxazolin nach Cyanidspaltung, welches in der Benzoatstruktur nicht als stabiles Fragment erscheint.

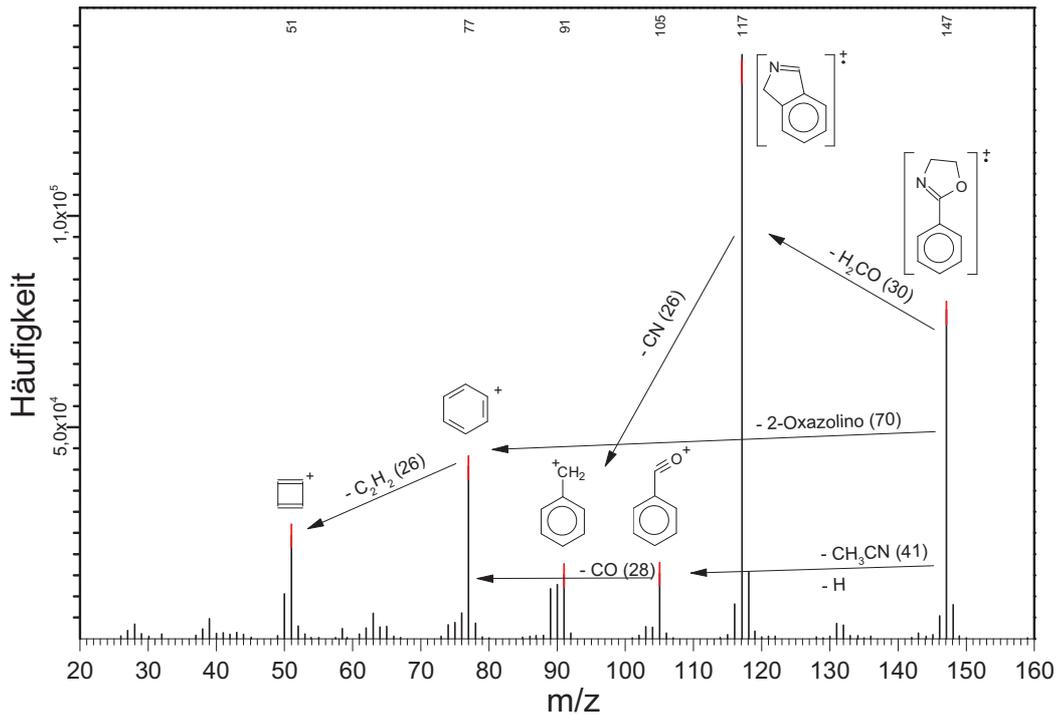


Abbildung 83: Fragmentierungsmuster von 2-Phenyl-2-oxazolin (Py-GC/MS, 600 °C, 11,25 min).

Nitrile sind im Pyrolysegasgemisch von P(DEA-T)-DOPO die häufigste Form aromatischer Stickstoffverbindungen. Mit 6,45 % ist *p*-Cyanobenzoesäure (12,74 min) die zweithäufigste Struktur im Pyrogramm und in der Summe haben Benzonitrilderivate einen Anteil von etwa 14 %. Diese Häufigkeit ist insofern von Interesse, das ein Mechanismus, der auf Rekombination mit Cyaniden (aus dem Zerfall des Amids) beruht, erwartungsgemäß zu Strukturen mit geringen Häufigkeiten führen würde. Generell müssten in einem solchen Fall Cyanide, bzw. Cyanwasserstoff, in substantziellen Mengen vorhanden sein. Aber weder in der TGA-FTIR noch in der Py-GC/MS lassen sich Hinweise darauf finden. Es ist davon auszugehen, dass Cyanwasserstoff, außer in geringen Mengen bis Spuren, nicht vorhanden ist. Die aromatischen Nitrile müssen folglich auf einem anderen Weg entstanden sein.

Das intensivste Signal im Pyrogramm bei 13,33 min kann *o*-Hydroxybiphenyl zugeordnet werden, welches bereits in den Pyrolysen von PET-P-DOPO beobachtet werden konnte. Es stammt direkt aus dem Zerfall der DOPO-Gruppe. Dieser Phosphorsubstituent und nachfolgende Zerfallsprodukte bilden, im Gegensatz zu den PET-P-DOPO-Untersuchungen, einen wesentlichen Teil der Pyrolyseprodukte. Ausgehend von den Häufigkeiten im Pyrogramm sind etwa 35 % der Strukturen (siehe Tabelle im Anhang) dieser Gruppe zuzuordnen. Darunter fallen Moleküle mit intakter DOPO-Gruppe oder Zerfallsprodukte mit Biphenylstruktur wie Fluoren (14,03 min) bzw. Phenanthren (15,43 min), die sich eindeutig auf den DOPO-Ursprung zurückführen lassen. Insbesondere die Strukturen mit intakter DOPO-Gruppe sind signifikant häufiger vertreten, im Vergleich zu PET-P-DOPO. Darunter zählen Strukturen, die bereits in der PET-P-Reihe beobachtet werden konnten, wie Vinyloxy-DOPO, aber auch bisher nicht gefundene Strukturen wie Methyl-DOPO oder DOPO (ohne Substituent).

Ein sehr wichtiger Punkt mit Blick auf Tabelle 27 ist, dass Amide nur zu sehr geringen Anteilen vorhanden sind. Bei 15,33 min konnte Ethyl-*p*-cyanobenzamid beobachtet werden und ein weiteres Ethylbenzamid bei 12,28 min. Strukturen, die sich direkt aus der Amidgruppe des Polyesters ableiten lassen, wurden nicht gefunden. Die Anteile der Amide in den Pyrolysegasen sind geringer als ein Prozent, was sich nicht mit den Beobachtungen der TGA-FTIR deckt. Es ist daher davon auszugehen, dass die Abbauvorgänge unter TGA und Py-GC/MS-Bedingungen deutlich voneinander abweichen.

P(E-Ita)-DOPO

Unter den in dieser Arbeit besprochenen Polyestern ist P(E-Ita)-DOPO das einzige Polymer mit einem rein aliphatischen Rückgrat. So können Zerfallsprodukte, die aus dem Abbau von Glykolestern stammen, vergleichbar mit PET oder der PET-P-Reihe, leicht zugeordnet werden (z.B. Kohlendioxid oder Acetaldehyd). Gleichzeitig lassen sich aber auch Banden, die explizit durch aromatische Absorptionen hervorgerufen werden, wie die C-H-Deformationsschwingung bei 755 cm^{-1} (Abbildung 84), nur der DOPO-Gruppe bzw. zugehörigen Abbauprodukten, als einzige Aromatenstrukturen, zuordnen. Es handelt sich bei der angesprochenen Bande um die Schwingungen einer 1,2-Disubstitution am Aromaten. Dies ist der Fall in der intakten DOPO-Gruppe und in Abbauprodukten wie Dibenzofuran (grüne Linie) oder Fluoren. Sowohl in den Pyrolysegasen von PET-P-DOPO sowie P(DEA-T)-DOPO kann diese Bande beobachtet werden. Im Fall von P(E-Ita)-DOPO ist die Intensität der Bande jedoch signifikant stärker, was bedeutet, dass der Anteil entsprechender Strukturen im Pyrolysegasgemisch ebenfalls größer sein muss. Gleiches gilt für die Banden 1119 cm^{-1} (Phosphorylester), 1475 und 1430 cm^{-1} (beides C-P-Valenzschwingung), womit sich belegen lässt, dass während des Hauptabbaumaximums von P(E-Ita)-DOPO der größte Anteil an DOPO in die Gasphase abgegeben wird, verglichen mit den beiden anderen untersuchten DOPO-Polyestern. Die P-O-Caryl-Streckschwingung bei 930 cm^{-1} kann, wie in Abbildung 84 erkennbar, nicht zur Verifikation phosphorhaltiger Spezies genutzt werden, da sie stark durch eine Bande bei 904 cm^{-1} überlagert wird.

Diese Bande bei 904 cm^{-1} ist Deformationsschwingungen von Ethenylgruppen zuzuordnen, wie in Abbildung 84 durch ein Maleinsäureanhydridderivat repräsentiert. Die Wahl des Maleinsäureanhydrids an dieser Stelle wird durch die spezifische Doppelbande im Carbonylbereich (1790 und 1860 cm^{-1}) bekräftigt, die typisch für Anhydride ist. Mit Blick auf die Polymerstruktur sind Itaconsäureanhydrid und Methylmaleinsäureanhydrid ebenfalls wahrscheinliche Zerfallsstrukturen, von denen aber keine Gasphasenspektren zur Verfügung standen. Neben den Anhydriden sind allerdings auch Ester in den Pyrolysegasen vorhanden, die wie Ethylacetat im Bereich um 1240 cm^{-1} durch C-O-Valenzschwingung absorbieren.

Eine weitere Struktur kann ganz konkret dem Spektrum des Pyrolysegasgemisches entnommen werden: Dioxan. Die Häufigkeit dieser Struktur ist durch die Polymergrundkette als Poly(ethylenitaconat) schwer zu erklären, da ausgehend vom Zerfall des Glykolesters zwei Rekombinationsschritte nötig sind um Dioxan zu generieren. Untersuchungen mit $^1\text{H-NMR}$

konnten in diesem Zusammenhang klären, dass es sich in dem kommerziellen Produkt nicht um eine regelmäßige Ethylenitaconatstruktur handelt, sondern vielmehr um ein Copolymer aus Ethylenitaconat und Diethylenetheritaconat (Abbildung 74, S. 111), welches durch Veretherung von Glykolgruppen entstanden ist. Diese Veretherungen sind insoweit nicht ungewöhnlich, als das sie auch für die Polykondensation von PET beobachtet werden können. Mit einer Copolymerzusammensetzung von etwa 1:1 (nach $^1\text{H-NMR}$) ist der Anteil an Glykolethern außergewöhnlich hoch und lässt den Fund von Dioxan in den Pyrolysegasen anders bewerten. Die Bildung des geschlossenen Ethers ist somit vergleichbar mit der Bildung von Tetrahydrofuran während des Zerfalls von PBT, wobei nur eine intramolekulare Umlagerung zur Entstehung nötig ist. In beiden Fällen bilden sich thermodynamisch günstige Fünf- bzw. Sechsringe.

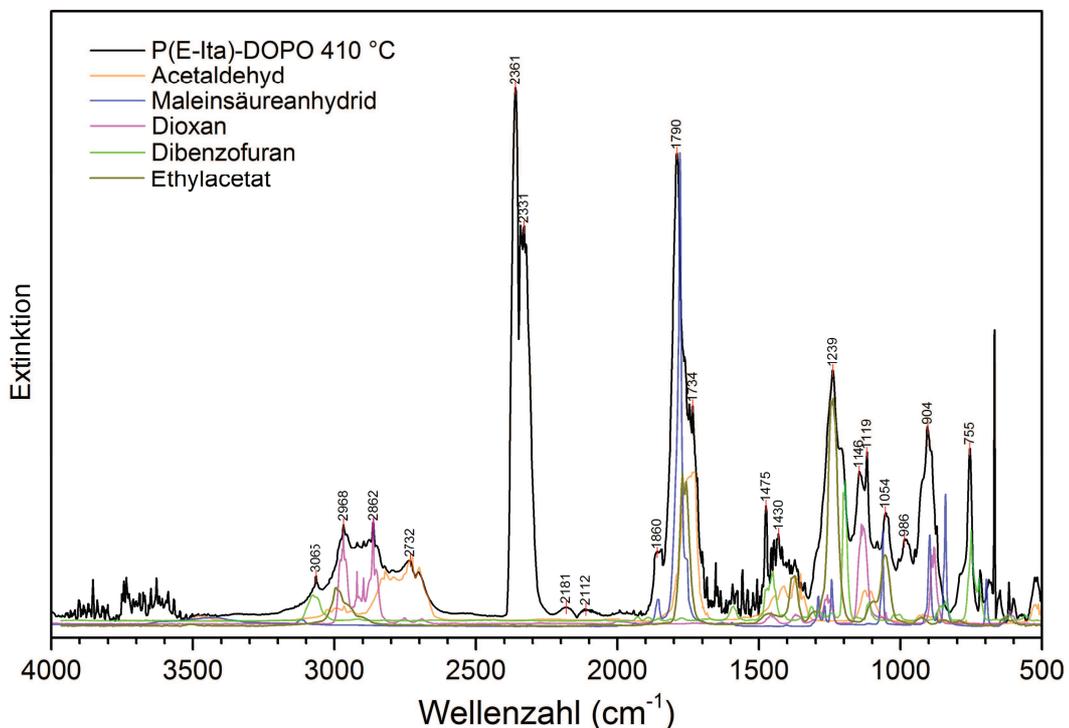


Abbildung 84: Abbau von P(E-Ita)-DOPO: TGA-FTIR bei 410 °C (Hauptabbaustufe).

In Abbildung 85 und Tabelle 28 sind die häufigsten Strukturen der Py-GC/MS Untersuchung zusammengestellt. Bei 2,87 min kann Dioxan auch mit dieser Methode beobachtet werden. Zusätzlich ist ein Strukturisomer vorhanden, Methyl-1,3-dioxolan (2,37 min), das ebenfalls durch intramolekularen Ringschluss gebildet wurde. Diese beiden Strukturen (basierend auf Diglykolether) mit einer summierten Häufigkeit von etwa 7,5 % stehen Acetaldehyd (basierend auf Glykol) mit etwa 11,8 % (1,59 min) gegen-über. Die in der NMR gefundene Copolymerzusammensetzung kann mit den Py-GC/MS-Daten auf diese Weise grob nachvollzogen werden. Es muss an dieser Stelle hinzugefügt werden, dass ein Teil der Ether auch über den in Reaktionsgleichung 17 (Seite 96, unterer Bildabschnitt) beschriebenen Mechanismus zu Acetaldehyd zerfallen kann, wodurch sich der Unterschied in den Häufigkeiten erklärt.

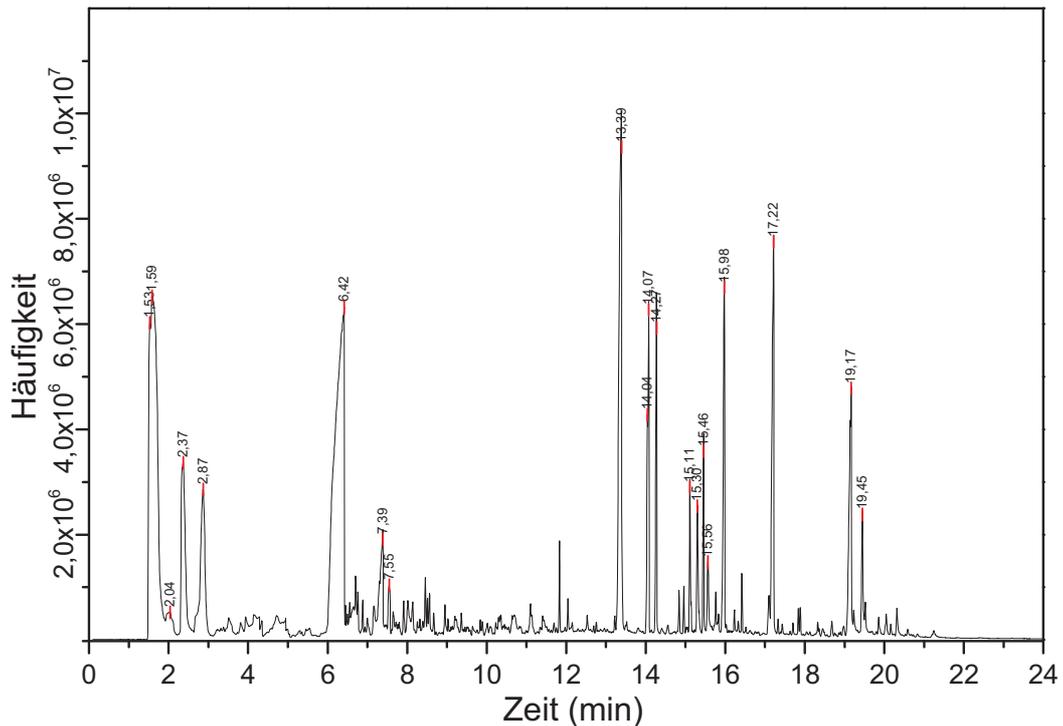


Abbildung 85: Abbau von P(E-Ita)-DOPO: Py-GC/MS (Pyrogramm bei 600 °C).

Die häufigste Struktur im Pyrogramm wurde Methylmaleinsäureanhydrid (6,42 min) zugeordnet und bestätigt somit die bereits im FTIR vermutete Dominanz dieses Anhydrids. Weder Itaconsäure- noch Maleinsäureanhydrid wurden in der Py-GC/MS beobachtet, dafür aber Methylsuccinsäure- (7,39 min) und 1,2-Dimethylmaleinsäureanhydrid (7,55 min).

Weiterhin konnten einige Acrylate (z.B. 2-Hydroxyethylacrylat 6,76 min) und Methacrylate (z.B. 2-Hydroxyethylmethacrylat 8,02 min) gefunden werden.

Im Bereich oberhalb von 13 min sind ausschließlich aromatische Strukturen zu beobachten. Mit Blick auf das rein aliphatische Polymerrückgrat können die in diesem Bereich vorkommenden Stoffe nur mit der aromatischen Struktur des Substituenten erklärt werden. Es handelt sich hierbei um Strukturen mit intakter DOPO-Gruppe sowie deren Zerfallsprodukte; mit o-Hydroxybiphenyl als häufigste Struktur. Bei weiteren Biphenylderivaten ohne Phosphor handelt es sich im Wesentlichen um Rekombinate von Biphenyl mit C1-, C2- oder C3-Fragmenten wie beispielsweise Fluoren (14,08 min), Phenanthren (15,45 min) oder 9-Vinylfluoren (14,84 min). Generell ist der Anteil dieser Rekombinate in den Pyrolysegasen signifikant größer als für die beiden anderen DOPO-Polyester gefunden. Insbesondere Rekombinationen mit C3-Fragmenten sind für den Abbau von P(E-Ita)-DOPO von Interesse, da sie weder für PET-P-DOPO noch P(DEA-T)-DOPO beobachtet werden konnten. Die entsprechenden C3-Fragmente stammen demnach aus dem Zerfall der Itaconatgruppe.

Bei einigen komplexeren Aromaten ist es nicht mehr möglich, anhand des Massenspektrums auf das Substitutionsmuster zu schließen. So wurde beispielsweise Methylphenanthren drei

Auswertung und Diskussion

Mal bestimmt (15,77, 17,10 und 17,22 min), wobei keine der fünf verschiedenen Substitutionsmöglichkeiten eindeutig zugeordnet werden konnte.

Tabelle 28: Py-GC/MS zugeordnete Strukturen für P(E-Ita)-DOPO bei 600 ° C (20 häufigste Strukturen → 69 Flächen-%).

Zeit (min)	Fläche (%)	Struktur	M+
1,53	3,14	Kohlendioxid	44
1,59	11,77	Acetaldehyd	44
2,03	0,90	Essigsäure	60
		Methacrylaldehyd	70
2,37	3,81	2-Methyl-1,3-dioxolan	88
2,87	3,49	1,4-Dioxan	88
6,42	15,93	Methylmaleinsäureanhydrid	112
7,39	2,06	Methylsuccinsäureanhydrid	(kein M+)
7,55	0,54	1,2-Dimethylmaleinsäureanhydrid (nicht zugeordnet)	126 (kein M+)
13,39	7,53	<i>o</i> -Hydroxybiphenyl	170
14,04	1,15	9,9-Dimethyl-9 <i>H</i> -fluoren	194
14,08	1,79	9 <i>H</i> -Fluoren	166
14,27	2,10	9-Methyl-9 <i>H</i> -fluoren	180
15,11	0,95	9,10-Dihydrophenanthren	180
15,30	1,07	Methyl-9,10-dihydrophenanthren	194
15,45	1,11	Phenanthren	178
15,56	0,84	2-Methoxy-2'-methylbiphenyl	198
15,98	2,89	9-Methenyl-9 <i>H</i> -fluoren	178
17,22	3,95	Methylphenanthren	192
19,17	3,48	DOPO	216
		<i>P</i> -Vinyl-DOPO	258
19,45	0,97	<i>P</i> -Methyl-DOPO	230

Zwischen 3 und 6 min im Pyrogramm liegt ein Bereich, der nur grob als eine Mischung aus verschiedenen C4- bis C5-Strukturen beschrieben werden kann. Neben Ethylacrylat (3,81 min) konnten lediglich Toluol (3,51 min) und Xylen (4,99 min) durch sehr spezifische Fragmentierungsmuster bestimmt werden. Die strukturelle Vielfalt und damit verbundene Überlagerungen in diesem Bereich sind so groß, dass eine Zuordnung weiterer Strukturen unmöglich ist.

Vergleich der Pyrolysestrukturen

In Tabelle 29 sind jene Strukturen aufgelistet, die während der Pyrolyse aller Polyester der DOPO-Serie beobachtet werden konnten. Bei diesen Strukturen handelt es sich zum einen um Zerfallsprodukte der Ethylcarbonsäureester (Kohlendioxid und Acetaldehyd) die in allen drei Polyesterstrukturen vorhanden sind. Zum anderen sind erwartungsgemäß Abbauprodukte der DOPO-Gruppe vorhanden; zum Beispiel Biphenyle, Fluoren, Phenanthren und intakte DOPO-Gruppen. Die Anteile der einzelnen Strukturen variieren und es ist für die DOPO-Zerfallsprodukte kein klarer Trend hinsichtlich ihrer Häufigkeit zu erkennen. So ist, für alle drei Zerfallsreihen, *o*-Hydroxybiphenyl die häufigste Struktur aus dem DOPO-Zerfall. Für PET-P-DOPO findet man unter den weiteren Biphenyl und Fluorenderivaten keines mit einer Häufigkeit über 1 Flächen-%. Betrachtet man hingegen die Strukturen des thermischen Abbaus von P(E-Ita)-DOPO, so ist die absolute Häufigkeit des *o*-Hydroxybiphenyls geringer als für PET-P-DOPO. Die weiteren Biphenyl und Fluorenderivate treten jedoch signifikant häufiger auf. Im Rahmen des nachfolgenden Kapitels zur Ableitung der Abbaumechanismen wird unter anderem der Grund für diese Beobachtungen herausgearbeitet.

Tabelle 29: Auflistung der Strukturen, die in den Pyrolysegasen aller Polymere der DOPO-Serie gefunden werden konnten (Angaben in Flächen-%)

	PET-P-DOPO	P(DEA-T)-DOPO	P(E-Ita)-DOPO
Kohlendioxid	9,81	4,62	3,14
Acetaldehyd	22,83	4,67	11,77
Toluen	0,19	0,73	0,53/2
Biphenyl	1,84/2 ^{a)}	0,58	0,47
<i>o</i> -Hydroxybiphenyl	13,12	11,62	7,53
9 <i>H</i> -Fluoren	0,92	2,44	1,79
9,10-Dihydrophenanthren	0,38	0,65	0,95
Phenanthren	0,37	0,40	1,11
9-Methylen-9 <i>H</i> -fluoren	0,62	0,69	2,89
<i>P</i> -Vinyloxy DOPO	1,70	3,22/2	3,48/2
<i>P</i> -Ethoxy-DOPO	0,44	1,56	0,30

a) „/2“ verweist auf zwei Strukturen, die diesem Signal zugeordnet werden können, die Flächenanteile beziehen sich stets auf die gesamte Fläche des Signals.

5.2.6 Ableitung der Abbaumechanismen

Nachfolgend sollen die Abbaumechanismen für P(E-Ita)-DOPO und P(DEA-T)-DOPO erarbeitet und mit dem bereits erstellten Mechanismus für PET-P-DOPO (Kapitel 5.1.5) verglichen werden. Die vollständige Tabelle zu den Strukturen, die in der Py-GC/MS gefunden werden konnten, befindet sich in Anhang 4.

Die Polyesterstruktur von P(E-Ita)-DOPO unterscheidet sich von den anderen untersuchten Polymeren durch den Fakt, dass sie rein aliphatischer Natur ist. Aromatische Strukturen, die in der TGA-FTIR sowie Py-GC/MS identifiziert wurden, haben ihren Ursprung daher

vornehmlich in der DOPO-Gruppe. Die Vielfalt und Anteile dieser Strukturen sind dabei signifikant größer im Vergleich zum Produktgemisch der PET-P-DOPO-Pyrolyse. Es handelt sich vorrangig um Derivate des Biphenyls, das bereits in der DOPO-Grundstruktur vorkommt. Während die intakte DOPO-Struktur im Abbau von PET-P-DOPO nur als Vinyloxy- und Ethoxyderivat identifiziert werden konnte, so sind für den Abbau von P(E-Ita)-DOPO ergänzend Methyl-, Vinyl- und Allylderivate vorhanden. Aber auch DOPO als unsubstituiertes Derivat konnte beobachtet werden. In Summe ist der Anteil DOPO-haltiger Spezies im Pyrolysegas von P(E-Ita)-DOPO mit etwa 5 % deutlich höher als für PET-P-DOPO (~2 %). Die Anteile der Vinyloxy- und Ethoxyderivate ist für beide Polymere etwa gleich, was dafür spricht, dass ein vergleichbarer Mechanismus zu Grunde liegt (vgl. Abbildung 63). Die weiteren DOPO-Derivate entstehen vermutlich aus dem homolytischen Zerfall des DOPO-Itaconat-Addukts (Abbildung 86). In seiner Synthese wird das DOPO-Itaconat durch Addition von DOPO an ein Itaconat hergestellt. Der Zerfall (Abbildung 86, Bruch der Bindung a) stellt insofern die Rückreaktion dar, wobei nicht das Itaconat, sondern das stabilere Isomer Methylmaleinat gebildet wird.

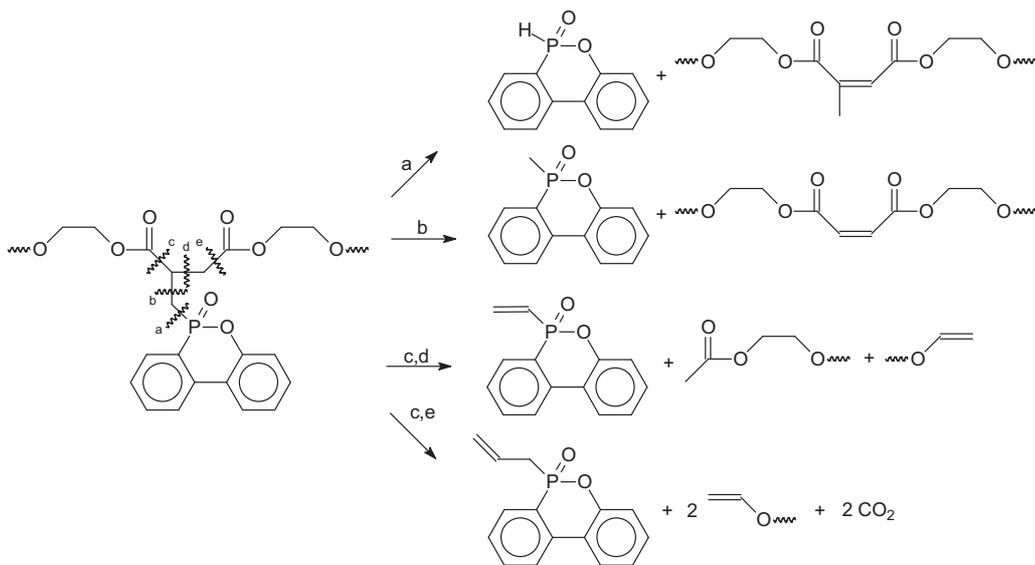
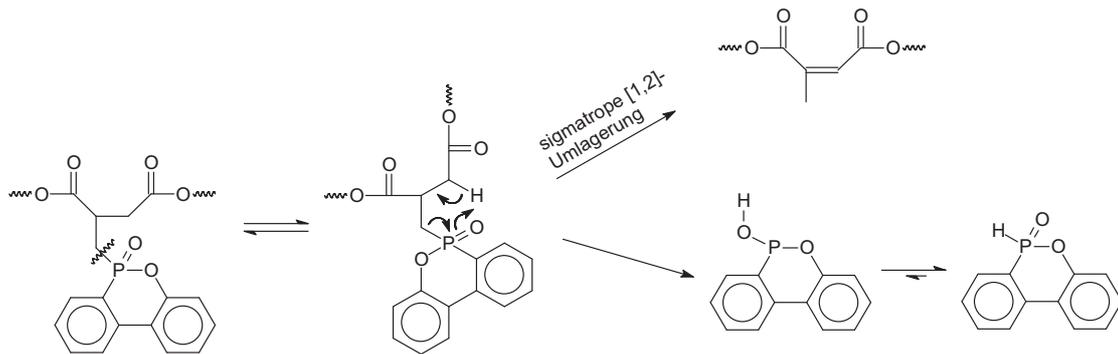


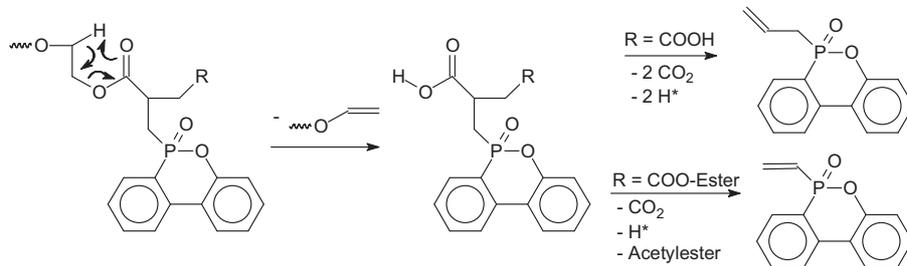
Abbildung 86: Zerfall des DOPO-Itaconat-Addukts zu DOPO-Derivaten.

Denkbar ist hierbei, dass dieser Zerfall sowohl konzertiert wie auch mehrstufig durch separate homolytische Spaltungen ablaufen kann. Für den konzertierten Abbau lässt sich ein Übergangszustand beschreiben, der der β -CH-Eliminierung sehr ähnlich ist (Reaktionsgleichung 22) und mit dem Methylmaleinat die Vorstufe des Methylmaleinsäureanhydrids generiert, welches die Hauptfraktion im Pyrolysegas darstellt. Neben diesem Anhydrid (~16 %) sind alle weiteren Zerfallsprodukte und Rekombinationsprodukte (Wasserstoff- und Methylrekominate bzw. deren nächste Zerfallsstufen) in so geringen Mengen vorhanden, dass keine klare Aussage darüber getroffen werden kann, ob es sich primär um einen konzertierten oder mehrstufigen Abbau handelt.



Reaktionsgleichung 22: Konzertierter Mechanismus für den Zerfall des DOPO-Itaconat-Addukts.

Die *P*-Vinyl- bzw. *P*-Allyl-DOPO hingegen lassen sich sehr deutlich aus der β -CH-Eliminierung der Ester und anschließender CO_2 -Abspaltung ableiten (Reaktionsgleichung 23).



Reaktionsgleichung 23: Zerfall des DOPO-Itaconat-Addukts durch β -CH-Eliminierung und CO_2 -Abspaltung.

Neben Abbauprodukten, die sich als Derivate der intakten DOPO-Gruppe darstellen, sind in den Pyrolysegasen von P(E-Ita)-DOPO auch vielfältige Biphenylstrukturen, also Zersetzungsprodukte des DOPO-Substituenten, vorhanden. Im Pyrogramm von PET-P-DOPO kann die für P(E-Ita)-DOPO gefundene Vielzahl an Biphenylstrukturen nicht beobachtet werden, was vermutlich daran liegt, dass die Häufigkeit in vielen Fällen zu gering ist, um die entsprechenden Signale im Pyrogramm eindeutig zuzuordnen. Allgemein lassen sich diese Biphenylstrukturen in ihrer Entstehung durch Abspaltung von Biphenyl- oder *o*-Oxybiphenylradikalen vom Phosphor und anschließender Rekombination durch vorhandene Radikale beschreiben. Die homolytischen Spaltungen sollten erwartungsgemäß bei gleicher Pyrolysetemperatur in vergleichbarem Umfang auftreten. Rekombinationen mit Wasserstoff-, Methyl- oder Ethylradikalen führen dann vornehmlich zu flüchtigen Produkten, wohingegen aromatische Radikale eher zur Vernetzung und neigen und somit Rückstand bilden. Aus den möglichen homolytischen Spaltungen der Polyester PET-P-DOPO und P(E-Ita)-DOPO lässt sich ableiten, dass die aromatisch-aliphatische Struktur der PET-P-Grundkette zur Entstehung aromatischer Radikale beitragen kann, was durch das rein aliphatische Rückgrat des P(E-Ita)-DOPOs nicht gegeben ist. Im Gegenzug ist der Anteil an Methyl- und Ethylradikalen, in Bezug auf Wasserstoffradikale, signifikant größer. Dies folgt aus den unterschiedlichen Bindungsdissoziationsenergien (Tabelle 30), die als Maß für die Wahrscheinlichkeit eines homolytischen Bindungsbruchs gelten. So sind Bindungen zu aliphatischen Kohlenstoffen

generell leichter zu trennen als zu aromatischen, wobei auch die Wahrscheinlichkeit für einen aliphatischen C-C-Bindungsbruch größer ist als für den Bruch einer aliphatischen C-H-Bindung. In Aromaten ist es umgekehrt, so dass die C-H-Spaltung deutlich häufiger als die C=C-Spaltung auftritt.

Tabelle 30: Bindungsenergien nach Pauling und Sherman [116] sowie McMillen und Golden [117] (ursprüngliche Einheiten auf kJ/mol umgerechnet).

Bindungsart	Bindungsenergie (kJ/mol)	Bindungsart	Bindungsenergie (kJ/mol)
C=C	~630	C _{arom,vinyl} -H	~465
C _{aliph} -C _{aliph}	~350	O=C-C _{aliph}	~340
C _{aliph} -C _{arom,vinyl}	~425	O=C-C _{arom}	~400
C _{aliph} -H	~370	N-C	~285

Anhand dieser Zusammenhänge lassen sich nun einige Beobachtungen aus dem Vergleich der Abbauvorgänge für PET-P-DOPO und P(E-Ita)-DOPO erklären: So machen Biphenylstrukturen (ohne P=O-Gruppe) im Pyrolysegas von P(E-Ita)-DOPO mit 26 % einen signifikant größeren Anteil aus als die entsprechenden Strukturen für PET-P-DOPO (~16 %), da Rekombinate mit aromatischen Radikalen im Rückstand verbleiben. Weiterhin ist o-Hydroxybiphenyl mit über 13 % (entspricht >80 % mit Bezug auf die 16 % Gesamtanteil) die dominante Biphenylspezies in der thermischen Zersetzung von PET-P-DOPO. Alle weiteren Biphenylstrukturen liegen in Bereichen unterhalb von 1 % bzw. sind zu gering um identifiziert zu werden. Für P(E-Ita)-DOPO verhält es sich anders, so dass o-Hydroxybiphenyl mit etwa 7,5 % (entspricht ~29 % mit Bezug auf die 26 % Gesamtanteil) zwar die häufigste Biphenylstruktur im Pyrolysegas von P(E-Ita)-DOPO darstellt, weitere Biphenylderivate jedoch auch mit bis zu 4 % (Methylphenanthren; 17,22 min) vorhanden sind. Diese Beobachtung lässt sich durch den größeren Anteil an Methyl- und Ethylradikalen erklären.

Der dritte DOPO-Polyester, P(DEA-T)-DOPO befindet sich in etwa zwischen den beiden besprochenen Polyestern, da dessen Gesamtanteil an Biphenylderivaten im Pyrolysegas, mit etwa 19 % widerspiegelt, dass mehr durch Rekombination im Rückstand verbleibt als für P(E-Ita)-DOPO beobachtet, jedoch weniger als für PET-P-DOPO, da pro DOPO-Einheit nur noch ein Aromat, gemäß Wiederholeinheit, zur Verfügung steht. Das Hauptprodukt des DOPO-Zerfalls, o-Hydroxybiphenyl, welches durch Rekombination mit Wasserstoffradikalen gebildet wird, ist auch für P(DEA-T)-DOPO die dominante Spezies mit etwa 11,5 % (entspricht ~60 % mit Bezug auf die 19 % Gesamtanteil). Dieser Anteil ist allerdings deutlich geringer im Vergleich zu PET-P-DOPO und deutlich größer im Vergleich zu P(E-Ita)-DOPO. Demnach liegt der Abbau der P(DEA-T)-Struktur auch in dieser Hinsicht zwischen den beiden anderen Polyestern.

Auswertung und Diskussion

Tabelle 31: Biphenyl- und DOPO-Derivate in den Pyrolysegasen von PET-P-DOPO, P(DEA-T)-DOPO und P(E-Ita)-DOPO (Angaben in Flächen-%).

Struktur	PET-P-DOPO	P(DEA-T)-DOPO	P(E-Ita)-DOPO
Biphenyl	1,84/2 ^{a)}	0,58	0,47
Methylbiphenyl		0,3	0,26
o-Hydroxybiphenyl	13,12	11,62	7,53
9,9 Dimethyl-9H-fluoren			1,15
9H-Fluoren	0,92	2,44	1,79
9-Methyl-9H-fluoren		1,03	2,1
9-Vinyl-9H-fluoren			0,27
9-Ethyl-9H-fluoren			0,26
9,10-Dihydrophenanthren	0,38	0,65	0,95
Methyl-9,10-dihydrophenanthrene			1,07
Phenanthren	0,37	0,4	1,11
2 Methoxy-2'-methylbiphenyl		0,81	0,84
Methylphenanthren			0,39
9-Methylen-9H-fluoren	0,62	0,69	2,89
Vinylbiphenyl		0,35	
9-Ethylphenanthren			0,33
Methylphenanthren		0,45	0,39
Methylphenanthren			3,95
DOPO + P-Vinyloxy-DOPO		3,22/2	3,48/2
P-Vinyloxy-DOPO	1,7	3,22/2	3,48/2
P-Methyl-DOPO		6,81	0,97
P-Ethoxy-DOPO	0,44	1,56	0,3
P-Vinyl-DOPO		2,46	0,17
P-Ethyl-DOPO		2,06	
P-Allyl-DOPO			0,22

a) „/2“ verweist auf zwei Strukturen, die diesem Signal zugeordnet werden können, die Flächenanteile beziehen sich stets auf die gesamte Fläche des Signals.

In Tabelle 31 sind die Biphenyl- und DOPO-Strukturen der drei Polyester gegenüber gestellt. Es wird deutlich, dass die strukturelle Vielfalt von PET-P-DOPO über P(DEA-T)-DOPO zu P(E-Ita)-DOPO zunimmt. Die einzelnen Häufigkeiten für die P(DEA-T)-DOPO-Pyrolyseprodukte sind in der Regel mal mehr im Bereich von PET-P-DOPO mal mehr im Bereich der P(E-Ita)-DOPO-Abbauprodukte. Über die Gesamtheit der Strukturen lässt sich aber sagen, dass sich P(DEA-T)-DOPO zwischen PET-P-DOPO und P(E-Ita)-DOPO befindet. Abbildung 87 soll den Zusammenhang zwischen Rückgratstruktur und Biphenylderivaten verdeutlichen und zeigt, wie mit abnehmendem Aromaten-, respektive zunehmendem Aliphatengehalt, pro Wiederholeinheit die Zusammensetzung der Biphenylderivate verändert wird.

Auswertung und Diskussion

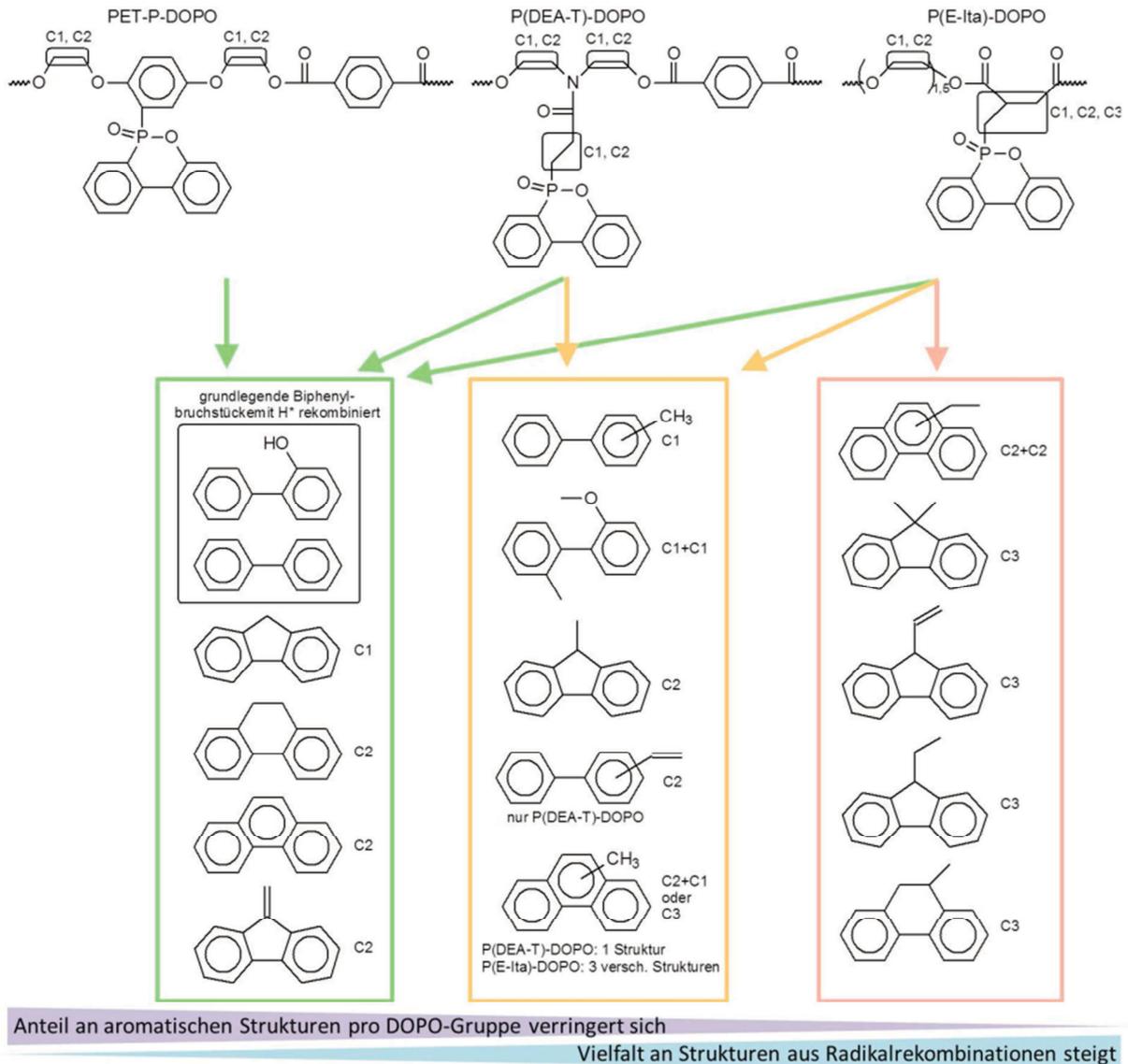
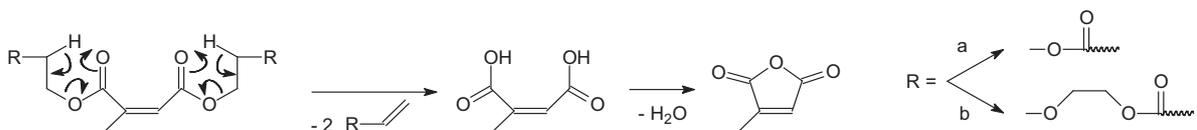


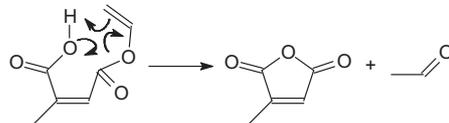
Abbildung 87: Bildung der Biphenylderivate aus dem DOPO-Zerfall und Rekombination mit verschiedenen Radikalen (C1: $\cdot\text{CH}_3$; C2: $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\cdot\text{CHCH}_2$; C3: $\cdot\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$, $\cdot\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_3$, $\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

Den Abbau des Polymerrückgrats direkt betreffend, sind für P(E-Ita)-DOPO drei Strukturen/Strukturgruppen in den Pyrolysegasen von besonderem Interesse: Acetaldehyd, zyklische Anhydride und zyklische Ether. Das häufigste Anhydrid ist Methylmaleinsäureanhydrid, das nach erfolgter DOPO-Eliminierung (Abbildung 86, Pfad a) zunächst als Methylmaleinsäurediester im Polymerrückgrat vorliegt. Dieser kann nunmehr durch β -CH-Eliminierung auf beiden Seiten in die freie Säure und weiter durch thermische Dehydrierung in Methylmaleinsäureanhydrid abreagieren (Reaktionsgleichung 24).



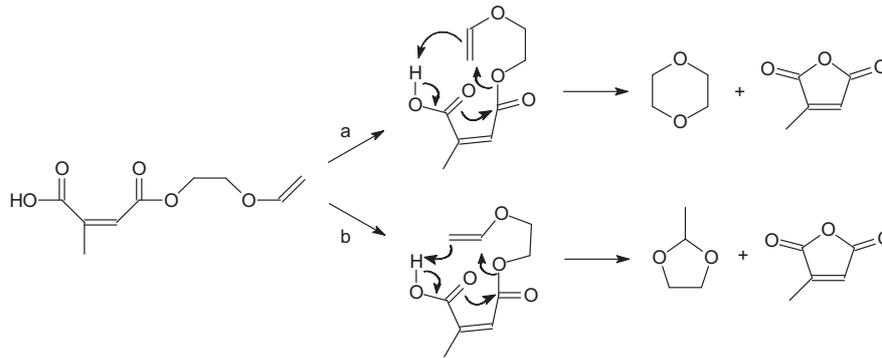
Reaktionsgleichung 24: Thermischer Zerfall des Maleinsäurediesters zu Maleinsäureanhydrid. Entstehende Vinylgruppe als Vinylester (a) oder (2-Vinyläthylester) (b) vorliegend.

Da der Polyester etwa zu gleichen Teilen aus Polyethylenitaconat (Reaktionsgleichung 24, R = a) und Polyethylenoxyethylenitaconat (R = b) besteht, sind zwei Abbaupfade zu bedenken. Ausgehend vom Polyethylenitaconat (R = a) entsteht nach Reaktionsgleichung 24 ein Vinylester, der weiter zu Acetaldehyd zerfallen kann oder als Ester verbleibt. Da in den Pyrolysegasen keine Vinylester gefunden werden konnten, muss davon ausgegangen werden, dass sämtliche Vinylester zu Acetaldehyd abreaktiert sind. Für Methylmaleinsäuremonovinylester lässt sich vorschlagen, dass durch eine intramolekulare Umlagerung das Anhydrid und Acetaldehyd entstehen (Reaktionsgleichung 25). Für Methylmaleinsäuredivinylester kann kein hinreichender Vorschlag für die weitere Zersetzung gemacht werden. Es sind einige Aldehyde (z.B. Methacrylaldehyd) vorhanden, die aus der Zersetzung dieses Diesters zu stammen scheinen, so dass ein homolytischer Abbau naheliegt. Die Häufigkeiten sind jedoch zu gering um eindeutige Aussagen machen zu können.



Reaktionsgleichung 25: Methylmaleinsäuremonovinylester: intramolekulare Umlagerung zu Maleinsäureanhydrid und Acetaldehyd.

Für den thermischen Zerfall von Polyethylenoxyethylenitaconat (R = b) kann man erwarten, dass nach einmaliger β -CH-Eliminierung (es entsteht ein (2-Vinyloxyethyl)ester) eine zweite stattfindet, vergleichbar zum Abbau von PBT (Reaktionsgleichung 10, S. 13). Von der PBT-Grundstruktur wird hierbei Butadien als Pyrolysegas freigesetzt. Äquivalent sollte in den Pyrolysegasen von P(E-Ita)-DOPO Divinylether vorhanden sein, welcher jedoch nicht beobachtet werden konnte. Es konnten hingegen zwei zyklische Ether, 1,4-Dioxan und 2-Methyl-1,3-dioxolan, identifiziert werden, die als Pendant zu THF für den PBT-Zerfall zu interpretieren sind. Aus den Untersuchungen in Kapitel 5.1.4 (Unterabschnitt PBT) geht hervor, dass unter den hier angewandten pyrolytischen Bedingungen Butadien ein Hauptprodukt im thermischen Abbau von PBT darstellt und THF lediglich zu sehr geringen Anteilen in den Pyrolysegasen vorkommt. Es muss demnach einen strukturellen Grund geben, der die Bildung zyklischer Ether während der Pyrolyse von P(E-Ita)-DOPO stark bevorzugt, da davon ausgegangen werden kann, dass die β -CH-Eliminierung selbst nur geringfügig beeinflusst wird. Die höhere Flexibilität des Diglykolesters gegenüber dem Butandiolester spricht sogar für ein leichteres Erreichen des Übergangszustands. Der offensichtlichste Unterschied zwischen PBT und der P(E-Ita)-Kette besteht in der aromatischen Terephthalsäure- respektive der aliphatischen Maleinsäuregruppe, wobei nur aus letzterer ein intramolekulares Anhydrid gebildet werden kann. Betrachtet man hier den Monoester der Methylmaleinsäure, so lassen sich zwei intramolekulare Übergangszustände beschreiben (Reaktionsgleichung 26). Der vollständige Überblick zum Abbau von P(E-Ita)-DOPO ist in Abbildung 88 dargestellt.



Reaktionsgleichung 26: Thermischer Zerfall von Mono-(2-vinylxyethyl)methylmaleinat in Methylnmaleinsäureanhydrid und 1,4-Dioxan (a) sowie 2-Methyl-1,3-dioxolan (b).

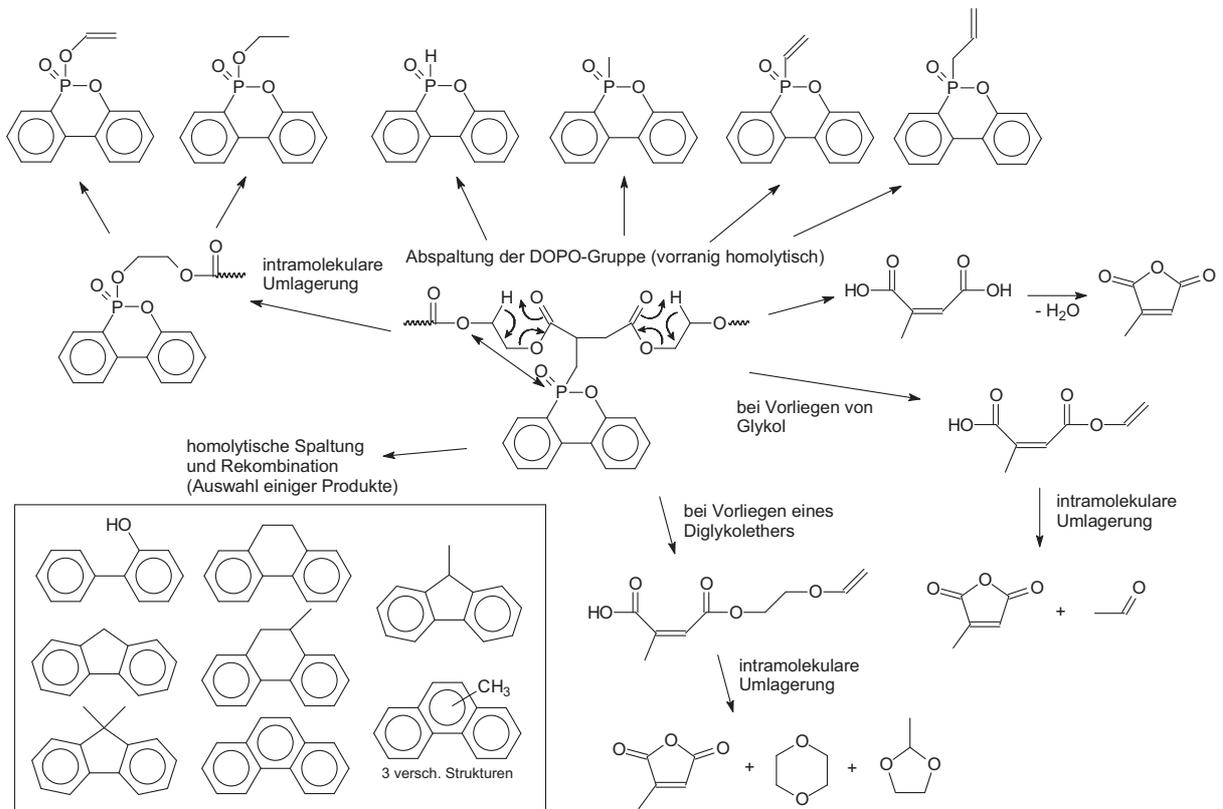
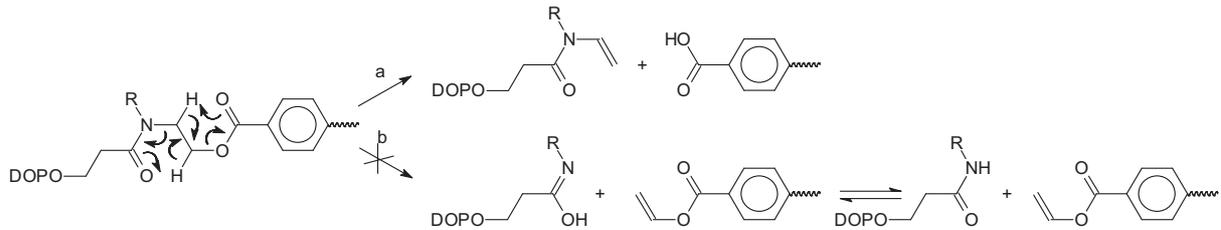


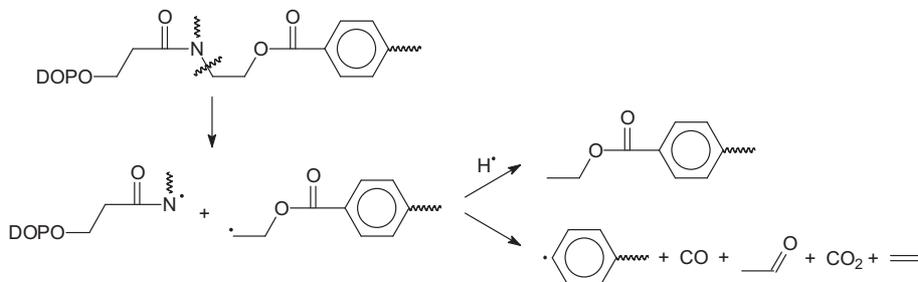
Abbildung 88: Vorschlag zum Abbaumechanismus während der Pyrolyse von P(E-Ita)-DOPO.

Der Abbau von P(DEA-T)-DOPO ist wesentlich komplexer als die bisher besprochenen DOPO-Polyester, was durch die Anzahl an Strukturen im Pyrogramm (Abbildung 80, S.119 sowie Tabelle 27, S. 121) deutlich wird. Die Anwesenheit von Vinylxy- und Ethoxy-DOPO lässt darauf schließen, dass für deren Entstehung ein vergleichbarer Mechanismus, wie für PET-P-DOPO besprochen (vgl. Abbildung 63 und Abbildung 64), vorliegt. Im Vergleich zu den Polymergrundketten von PET-P-DOPO und P(E-Ita)-DOPO ist im Polymerrückgrat pro Wiederholeinheit eine zusätzliche Amidgruppe vorhanden, ein weiteres Carbonsäurederivat. Für den Polymerabbau über die β -CH-Eliminierung sind daher zwei unterschiedliche Möglichkeiten denkbar (Reaktionsgleichung 27):



Reaktionsgleichung 27: Intramolekulare Umlagerung über den Carbonsäureester (a) und das Amid (b, wird nicht beobachtet).

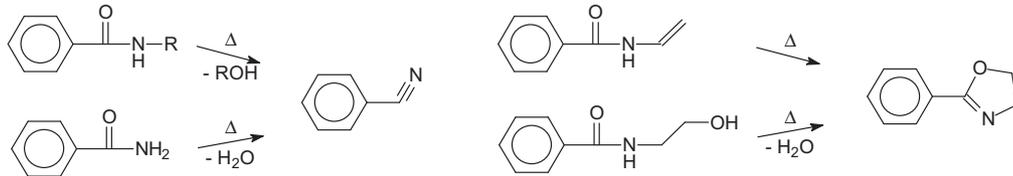
Aus den Pyrolysedaten lässt sich allerdings ableiten, dass nur einer der beiden Pfade durchlaufen wird, da keine Spuren von aromatischen Vinylestern beobachtet wurden. Diese müssten gemäß Pfad b vorhanden sein, zumal sie ausgehend von der thermischen Zersetzung der PET-P-Serie ausreichend stabil sind, um detektiert zu werden. Aus der Literatur ist eine vergleichbare Beobachtung durch Harashina et al. bekannt [118]. Diese haben die Zersetzung von aromatisch-aliphatischen Copolymeren aus Polyester und Polyesteramid untersucht. Das Polyesteramid bestand hierbei aus einem Terephthalat, das mit Ethanolamin polykondensiert wurde. Auf Basis der Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte kamen sie zu dem Schluss, die intramolekulare Umlagerung unter Konkurrenzbedingungen maßgeblich über Pfad der freien Carbonsäure führt. Levchik et al. gehen aufgrund ihrer Untersuchungen zum Abbau von PA 6.6 und PA 6.10 davon aus, dass primär eine homolytische C-N-Spaltung vorliegt [119], was durch die verhältnismäßig geringe Bindungsenergie (~285 kJ/mol) erklärt werden kann. Eine heterolytische β -CH-Eliminierung als untergeordnete Konkurrenzreaktion wird explizit nicht ausgeschlossen. Ballistreri et al. hingegen postulieren auch für Amide eine Zersetzung über die β -CH-Eliminierung [120]. In den Pyrolysegasen von P(DEA-T)-DOPO lassen sich aromatische Ester nur in Form von Ethyl- und in geringerer Häufigkeit auch Methylbenzoesäureestern nachweisen. Die Ethylester in Abwesenheit von Vinylestern lassen sich durch homolytische Spaltung und spätere Rekombination mit Wasserstoffradikalen erklären (Reaktionsgleichung 28), was eine Bestätigung des Mechanismus' von Levchik et al. darstellt. Somit stehen die β -CH-Eliminierungen der Ester in Konkurrenz zur homolytischen C-N-Spaltung.



Reaktionsgleichung 28: Zerfall von P(DEA-T)-DOPO durch homolytischen Bruch an der Amidgruppe (N-CH₂).

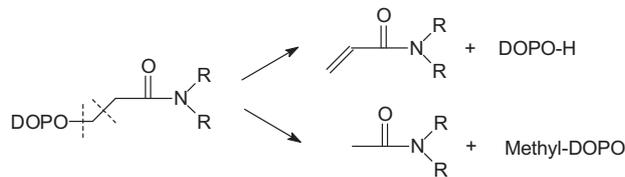
Ein wesentliches Merkmal des Zerfalls von P(DEA-T)-DOPO ist die Entstehung aromatischer Carbonsäurederivate mit Stickstoff in Form von 2-Phenyl-2-oxazolinen und Benzonitrilen.

Benzonitrile sind thermische Abbauprodukte von primären oder sekundären Benzamiden unter Wasser- respektive Alkoholabspaltung [121, 122]. 2-Phenyl-2-oxazoline lassen sich thermisch aus Vinylbenzamid als thermische Umlagerung [123] oder 2-Hydroxyethylbenzamid unter Wasserabspaltung [124] darstellen (Reaktionsgleichung 29). In der Polymerstruktur von P(DEA-T)-DOPO kommt allerdings nur ein aliphatisches Amid vor, so dass sich die Benzamide zunächst erst in Form einer Umlagerung bilden müssen.



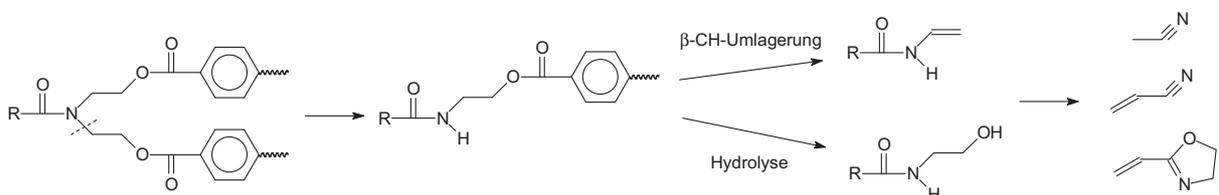
Reaktionsgleichung 29: Bildung von Benzonitrilen und 2-Phenyl-2-oxazolinen nach [121, 122, 123, 124].

In geringen Mengen sind neben den aromatischen Benzonitrilen und 2-Oxazolinen auch aliphatische Vertreter vorhanden: Acetonitril, Propennitril und 2-Vinyl-2-oxazolin. Die Methyl- bzw. Vinylgruppen entstammen der Abspaltung der DOPO-Gruppe. Aus dieser Spaltung resultieren auch die DOPO und Methyl-DOPO Strukturen, die in den Pyrolysegasen gefunden werden konnten (Reaktionsgleichung 30).



Reaktionsgleichung 30: Abspaltung der DOPO-Gruppe vom Amid.

Im Weiteren muss mindestens eine N-C-Bindung homolytisch gespalten werden, damit ein sekundäres Amid vorliegt, das sich weiter zu einem Oxazolin umlagern kann oder in ein Nitril zerfällt (Reaktionsgleichung 31). Für letzteres kann es im Zuge zweier homolytischer Spaltungen auch zu einer Nitrilerzeugung durch Wasserabspaltung kommen (nicht gezeigt).



Reaktionsgleichung 31: Entstehung aliphatischer Nitril- und 2-Oxazolinstrukturen.

Neben den beiden gleichwertigen N-C-Bindungen zu den Estergruppen, kann auch die Bindung zur Carbonylgruppe gespalten werden. Da Amide verhältnismäßig hydrolysestabil sind, liegt primär eine homolytische Spaltung vor. Produkte, die sich aus dieser Spaltung und anschließender Rekombination mit vorhandenen Radikalen ableiten lassen, sind beispielsweise aliphatische Aldehyde und Ketone, sowie zyklische Stickstoffverbindungen wie Pyrrol

(Abbildung 89). Da die Bindung zwischen Stickstoff und Carbonylgruppe einen partiellen Doppelbindungscharakter hat, ist die Bindungsenergie höher als für eine einfach N-C-Bindung einzuschätzen. Ein genauer Wert konnte nicht gefunden werden. Es passt jedoch zu den gefundenen strukturellen Anteilen im Pyrolysegas, dass der Abbau über diesen Bindungsbruch eher zweitrangig abläuft. Hinsichtlich der Entstehung der Pyrazinderivate kann mit Blick auf die Pyrolyseprodukte nicht eindeutig geklärt werden, ob es sich um eine inter- oder intramolekulare Rekombination über zwei oder mehr Wiederholeinheiten hinweg handelt.

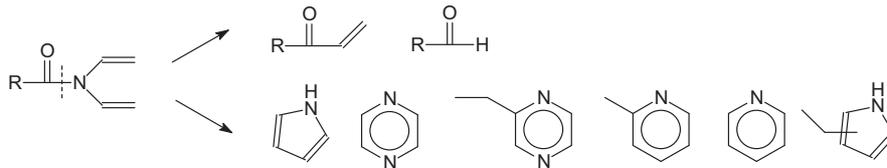
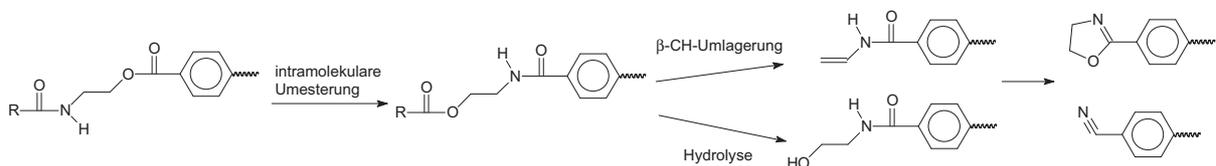


Abbildung 89: Entstehung von Pyrolyseprodukten durch Spaltung der Amidbindung und Rekombination mit vorhandenen Radikalen (H*, sowie C1* und C2*).

Betrachtet man nun das sekundäre Amid in Reaktionsgleichung 31, Mitte, genauer, so besteht die Möglichkeit einer intramolekularen Umlagerung in Form einer Umesterung, so dass nunmehr ein aromatisches Amid vorliegt, das im weiteren zu Benzonitrilen sowie 2-Phenyl-2-oxazolin führen kann. Die Häufigkeit der gefundenen aromatischen Nitrile und 2-Oxazoline legt nahe, dass diese Umesterung zum einen kinetisch schnell und zum anderen thermodynamisch stark begünstigt sein muss.

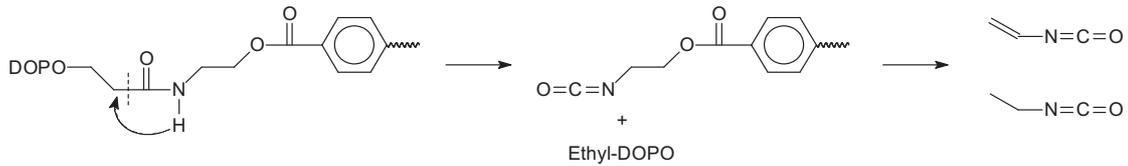


Reaktionsgleichung 32: Umesterung zu aromatischen Amiden und weitere Umlagerung zu Nitrilen sowie 2-Oxazolin.

Um den hier vorgeschlagenen Abbaumechanismus zu Benzonitrilen und 2-Phenyl-2-oxazolin zu beweisen, sollten weitere Abbauprodukte vorhanden sein, die sich zwangsläufig im Rahmen dieses Abbaus ergeben. So konnten Benzamide sowie aliphatische Säuren (z.B. Acrylsäure) gefunden werden. Beide Stoffgruppen sind in verhältnismäßig geringen Anteilen im Pyrolysegas vertreten, so dass eine hinreichende Beweisführung nicht möglich ist. Allerdings würden die glatten Reaktionen von Benzamiden zu Nitrilen und 2-Oxazolin deren geringen Anteil durchaus erklären. Weiterhin können die niederen aliphatischen Säuren in Kohlendioxid und kleinere Kohlenstoffbausteine zerfallen. Der Abbaumechanismus ist demnach aufgrund der geringen Häufigkeit der Nebenprodukte nicht auszuschließen.

Eine weitere Spaltung, die beobachtet werden kann, findet zwischen Amidcarbonyl und dem α -ständigen Kohlenstoff statt (Reaktionsgleichung 33). Ausgehend von einem sekundären

Amid entstehen so aliphatische Isocyanate, wie sie auch in den thermischen Zersetzungen aliphatischer Polyamide beobachtet werden können [119].



Reaktionsgleichung 33: Entstehung von Isocyanatstrukturen durch intramolekulare sigmatrope [1,3] Umlagerung.

Eine Zusammenfassung der Abbauvorgänge während der Zersetzung von P(DEA-T)-DOPO ist in Abbildung 90 dargestellt.

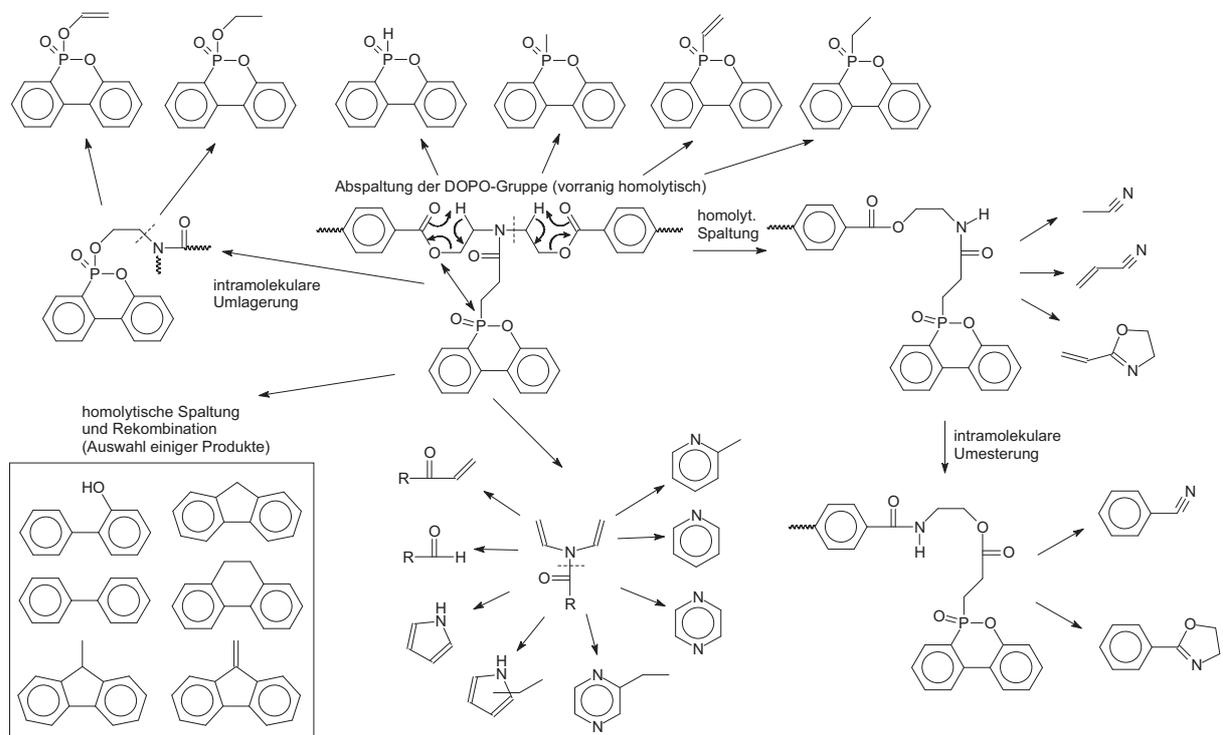


Abbildung 90: Vorschlag zum Abbaumechanismus während der Pyrolyse von P(DEA-T)-DOPO.

5.2.7 Zusammenfassung der Untersuchungen zum Abbauverhalten phosphorhaltiger Polyester mit variiertem Polymerrückgrat

Im vorangegangenen Abschnitt der Arbeit wurden die Abbauvorgänge dreier Polyester mit identischer, phosphorhaltiger Seitengruppe, aber unterschiedlichen Polymergrundketten betrachtet. Es zeigte sich, dass die Natur der Grundkette wesentlichen Einfluss auf das Abbauverhalten hat. Aus dem Vergleich von PET-P-DOPO und P(E-Ita)-DOPO mit den jeweiligen Grundstrukturen lässt sich schließen, dass das Polymerrückgrat den wesentlichen Einfluss auf die Lage der Onsettemperatur sowie auf das Maximum während des thermischen Abbaus hat.

Anhand der gemessenen Rückstände und im Vergleich mit der Literatur kann veranschaulicht werden, dass nicht der Substituent allein für deren Erzeugung zuständig sein kann. Viel-

mehr begünstigen vorhandene thermisch stabile Strukturen im Polymerrückgrat die Wirkung der phosphorhaltigen Seitengruppe. In diesem Zusammenhang kann man bereits von Synergieeffekten beider Strukturen im thermischen Abbau sprechen. So zerfällt der Substituent infolge homolytischer Brüche in Radikale, die ihrerseits mit vorhandenen Radikalen rekombinieren. Aus der Rekombination mit weiteren aromatischen Strukturen ergeben sich thermisch stabilere Produkte. Rekombinationen mit Wasserstoff- oder kleineren Kohlenwasserstoffradikalen führen zu Produkten, die entweder erneut zerfallen oder ausreichend volatil sind, um in die Gasphase überzutreten und dort als Brennstoff dienen. Die mögliche Zusammensetzung des Radikalgemisches während des thermischen Abbaus gibt die Struktur der Polymergrundkette vor.

Mechanistisch lässt sich für alle drei phosphorhaltigen Polyester eine Kettenspaltung über β -CH-Eliminierung ableiten. Für PET-P-DOPO und P(E-Ita)-DOPO ist dies auch der primäre Mechanismus. Im Fall von P(DEA-T)-DOPO sind C-N-Bindungen vorhanden, die leicht homolytisch zerfallen. In den Pyrolysegasen konnte ein großer Anteil an Strukturen beobachtet werden, die sich auf Basis eines homolytischen C-N-Bindungsbruchs erklären lassen. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass homolytische Kettenbrüche mindestens gleichwertig der β -CH-Eliminierung sind eventuell sogar die Primärreaktion darstellen.

6 Ergebnisse des Kooperationsprojektes

DFG-Bewilligungsnummer: Po 575/11-1 (Teilprojekt IPF)

Neben den Untersuchungen der Polymere, die dieser Arbeit zu Grunde liegen, wurden im Rahmen des Kooperationsprojektes auch Blends der PET-P-Serie mit PBT in Zusammenarbeit mit der Uni Bayreuth und der BAM Berlin untersucht und die entstandenen Ergebnisse veröffentlicht [75, 108, 71, 125]. Hier konnte gezeigt werden, dass bei gleichem Phosphorgehalt die Flammenschutzperformance des PBT/PET-P-DOPO-Blends besser war als für Komposite mit einem kommerziellen, niedermolekularen Flammenschutzmittel auf der Basis von Aluminiumphosphinat (Tabelle 32). So konnte das Maximum der Wärmefreisetzungsrate durch PET-P-DOPO im Blend deutlicher herabgesenkt und der Rückstand weiter gesteigert werden. In den visuellen Beobachtungen wurde darüber hinaus festgehalten, dass die intumeszente Schicht deutlich schneller entsteht (auch schneller als im Vergleich zum Benchmark mit einem Additivanteil nach Herstellervorgaben zum Erreichen der höchsten Bewertungen in Brandtest). In den standardisierten Flammenschutztest LOI und UL 94 schnitten die Blends aus PBT und den Polyestern der PET-P-Serie in etwa gleich ab.

Tabelle 32: Ergebnisse der Messungen am Cone Calorimeter. PBT rein und als Blend/Komposit mit Polyestern der PET-P-Serie und dem kommerziellen Benchmark (AlPi-Et). (zusammengestellt aus [108] (obere Gruppe) und [125] (untere Gruppe))^{a)}

	P-Gehalt (Ma-%)	pHRR (kW/m ²)	THE (MJ/m ²)	Rückstand (Ma.- %)	THE/TML (MJ/m ² *g)
PBT	0	1744 ± 100	99 ± 2	4 ± 1	2,0 ± 0,1
PBT/6,3 Ma.-% AlPi-Et ^{b)}	1,5	1417 ± 60	77 ± 2	5 ± 1	1,6 ± 0,1
PBT/20 Ma.-% AlPi-Et ^{c)}	4,8	971 ± 60	61 ± 2	9 ± 1	1,3 ± 0,1
PBT/26 Ma.-% PET-P-DOPO	1,5	1260 ± 60	77 ± 2	12 ± 2	1,7 ± 0,1
PBT	0	1713 ± 100	72 ± 2	3 ± 1	2,2 ± 0,1
PBT/26 Ma.-% PET-P-DOPO	1,5	1091 ± 40	55 ± 2	10 ± 2	1,7 ± 0,1
PBT/25 Ma.-% PET-P-DPPO	1,5	1212 ± 60	56 ± 2	9 ± 1	1,8 ± 0,1
PBT/27 Ma.-% PET-P-DPhPO	1,5	1347 ± 70	54 ± 2	8 ± 2	1,7 ± 0,1

a) Unterschiede in der Herstellung der Probekörper, daher nicht ideal vergleichbare Werte b) AlPi-Et = kommerzielles, niedermolekulares Flammenschutzadditiv Exolit OP1240 (Clariant), c) empfohlene Additivmenge des Herstellers

Die Kerbschlagzähigkeit der Blends wurde sowohl durch Beimischung der PET-P-Polymere wie auch durch niedermolekulare Zusätze signifikant gegenüber reinem PBT herabgesetzt (Tabelle 33). Die Zugfestigkeit hingegen wurde durch Zusatz der polymeren Flammschutzadditive nur geringfügig verändert. Niedermolekulare Zusätze senkten diesen Wert deutlich. Weiterhin wurden durch Einsatz der PET-P-Polymere in PBT dessen elektrische Isolationseigenschaften kaum beeinträchtigt, was für die niedermolekularen Additive, oftmals Salze, nicht der Fall ist.

Tabelle 33: Ergebnisse der Zugversuche (ISO 527) und Kerbschlagbiegeversuche nach Charpy (ISO 179 fU) (zusammengestellt aus [108] und [125])

	$\sigma_m^{a)}$ (MPa)	$\alpha_{cu}^{b)}$ (kJ/m ²)
PBT	51	190
PBT/6,3 Ma.-% AlPi-Et	46	30
PBT/20 Ma.-% AlPi-Et	35	20
PBT/26 Ma.-% PET-P-DOPO	52	21
PBT/27 Ma.-% PET-P-DPPO	49	17
PBT/25 Ma.-% PET-P-DPhPO	50	19

a) Zugfestigkeit, b) Kerbschlagzähigkeit

Anhand der Untersuchungen an Blends mit PBT konnte im Rahmen des Projektes die Wichtigkeit der Entwicklung polymerer Flammenschutzadditive aufgezeigt werden. Ein weiterer wesentlicher Aspekt ist die kaum vorhandene Migration der polymeren Additive innerhalb der Matrix, wodurch das Ausblühen der Additive verhindert wird.

Weiterhin wurden während des Kooperationsprojektes auch Copolyester aus PBT und PET-P-DOPO bzw. PET und PET-P-DOPO hergestellt. Diese wurden pur sowie als Blends mit PBT und dem Blendsystem PBT/PET-P-DOPO analysiert, um ihre Eigenschaften als Verträglichkeitsvermittler in dem sonst thermodynamisch unmischbaren System PBT/PET-P-DOPO untersuchen zu können. Ziel des Einsatzes der Copolyester war eine Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit des Blendsystems PBT/PET-P-DOPO. Auf die entstandenden Ergebnisse soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. Der Leser sei auf die Veröffentlichungen Pospiech et al. [71] und Köppl et al. [125] verwiesen.

7 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, abbaubezogene Struktur-Eigenschafts-Beziehungen phosphorhaltiger, polymerer Flammenschutzadditive zu entwickeln, um die Vorgänge während des thermischen Abbaus besser verstehen und zukünftige Flammenschutzmittel zielgerichteter entwickeln zu können.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurden zwei Gruppen phosphorhaltiger Polyester untersucht. In der ersten Gruppe, PET-P-Serie, wurde die Struktur des phosphorhaltigen Substituenten systematisch variiert. In der zweiten Gruppe, DOPO-Serie, wurde das Polymerrückgrat verändert und der Substituent beibehalten.

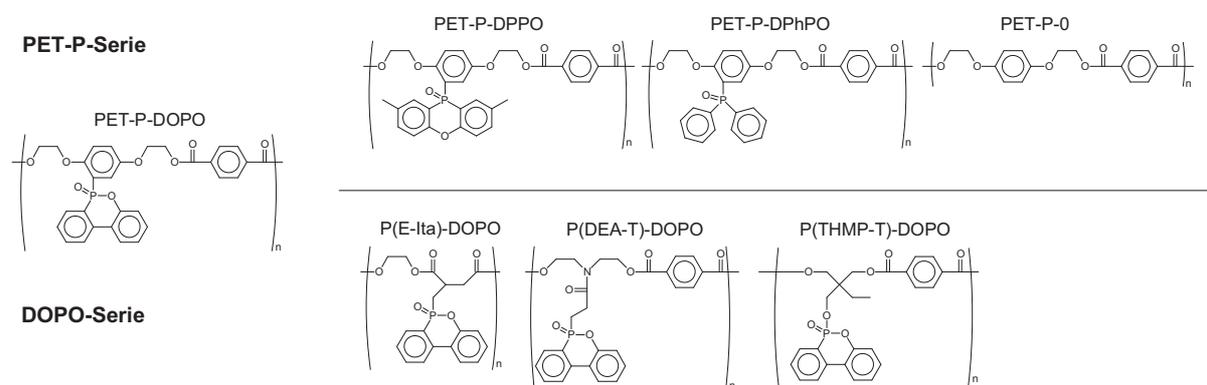


Abbildung 91: Systematisch variierte Polyesterstrukturen zur Untersuchung von thermischen Abbauvorgängen

Die Synthese der PET-P-Serie erfolgte über Polykondensation in der Schmelze, sowohl im Labormaßstab wie auch im kleintechnischen Maßstab. P(E-Ita)-DOPO, ein kommerzielles Produkt, konnte als wissenschaftliche Probe über die Arbeitsgruppe Döring (ehemals KIT, Karlsruhe, jetzt Fraunhofer LBF, Darmstadt) erhalten werden. Für zwei weitere Polyester der DOPO-Serie war eine Kondensation in der Schmelze nicht möglich, so dass eine Polykondensation in Lösung zu prüfen war. In ersten Modellversuchen zeigte sich hierbei, dass das Diol THMP-DOPO intramolekular umestert, so dass keine erfolgreiche Synthesestrategie für dieses Diol entwickelt werden konnte. Für das Diol DOPAcDEA konnte die Polymer-synthese im Labormaßstab erfolgreich durchgeführt werden. Das Upscaling in einen kleintechnischen Maßstab war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Anhand der PET-P-Serie ließ sich nachweisen, dass die voluminösen Seitengruppen wesentlichen Einfluss auf die erreichbare Kettenlänge haben. Die erreichbaren Molmassen der phosphorhaltigen PET-P-Polyester liegen deutlich unterhalb der Molmasse des Basispolymers. Die Lösungskondensation, die für P(DEA-T)-DOPO eingesetzt werden musste, führte erwartungsgemäß zu noch geringeren Molmassen. Auch Dirole der PET-P-Serie, die in Lösung polykondensiert wurden, wiesen eine stark reduzierte Molmasse gegenüber der Schmelzkondensation auf.

Zusammenfassung

Die Substituenten behinderten des Weiteren die Kristallisation der Polymergrundkette, so dass alle phosphorhaltigen Polyester eine amorphe Struktur aufwiesen. Die Glastemperaturen waren gegenüber dem reinen Polymerrückgrat erhöht und variierten entsprechend der Größe und Beweglichkeit der Substituentenstruktur.

Die Abbautemperaturen der untersuchten Polyester, bezüglich der Onsettemperatur und dem globalen Maximum, wurden durch das Rückgrat definiert. Signifikante Abweichungen gegenüber der Referenz ergaben sich zum Beispiel durch Schultern oder weitere lokale Abbaumaxima bei Temperaturen oberhalb des Abbaumaximums. Die absolute Höhe des Maximums phosphorhaltiger Polyester im Vergleich zum Referenzpolymer ohne Phosphor-seitengruppen indizierte veränderte Abbaueigenschaften. Für die PET-P-Serie zeigte sich, dass das Maximum nur im Falle des Phosphinats verringert wurde. Für beide Phosphinoxide lag das Maximum oberhalb der Referenz.

Die drei verschiedenen phosphorhaltigen Seitengruppen wirkten sich unterschiedlich auf die Generierung eines thermisch stabilen Rückstands aus. Es konnte abgeleitet werden, dass verbrückte aromatische Strukturen den Rückstand positiv beeinflussen, da diese im Vergleich zu einfach substituierten Phenylgruppen die Möglichkeit besitzen, über Radikalrekombination in ein aromatisches Netzwerk eingebaut zu werden. Ähnliche Zusammenhänge ließen sich auch für die Struktur des Polymerrückgrats finden. So wurde die Effizienz der Rückstandserzeugung der DOPO-Gruppe durch vorhandene Aromaten in der Polymergrundkette gesteigert.

Dies bedeutete, dass durch Synergieeffekte zwischen Substituenten- und Rückgratstruktur ein Maximum an Rückstand erreicht werden kann.

In den Pyrolysegasen der phosphorhaltigen Polyester beider Serien konnten unterschiedliche Anteile phosphorhaltiger Strukturen beobachtet werden. Sehr wesentlich in diesem Zusammenhang ist die Erkenntnis, dass keine signifikante Korrelation zwischen Phosphorstrukturen in der Gasphase und der Reduktion der Verbrennungseffektivität gefunden werden konnte. Für die PET-P-Serie ergab sich dies in der Art, dass die Reduktion gleich für alle phosphorhaltigen Polyester war. Im Umkehrschluss musste sich folglich eine Veränderung der Relationen zwischen Gasphasenaktivität und Aktivität in der kondensierten Phase ergeben. So stieg der Anteil der Aktivität in der kondensierten Phase entlang der Reihe PET-P-DPhPO über PET-P-DPPO zu PET-P-DOPO an. Letztgenanntes zeigte demnach die beste Gesamtwirkung

Generell zeigte PET-P-DOPO von den hier untersuchten Polyestern die beste Flamm-schutzperformance: höchster Rückstand, geringste freiwerdende Wärme und geringste maximale Wärmefreisetzungsrate. Ausschlaggebend hierfür ist das zweite lokale Abbaumaximum, das bei höheren Temperaturen zu beobachten ist. Es handelte sich nicht um ein Phänomen, das einzig durch die DOPO-Gruppe mit ihrer Möglichkeit zur intramolekularen Umesterung hervorgerufen wird, da es für P(E-Ita)-DOPO nicht beobachtet werden konnte.

Vielmehr war es ein Synergiemechanismus zwischen der aromatisch-aliphatischen Grundkette und dem DOPO-Substituenten. Für P(DEA-T)-DOPO schloss sich oberhalb des Abbau-maximums eine ausgeprägte Schulter an, die kein klares lokales Maximum aufwies. Sowohl P(DEA-T)-DOPO wie auch PET-P-DOPO verteilten die freiwerdende Wärmemenge durch diesen zusätzlichen Abbaumechanismus auf einen größeren Temperaturbereich, wodurch die Spitze der Wärmefreisetzungsratesignifikant herabgesetzt wurde. Weder die PET-P-Strukturen mit Phosphinoxidsubstituenten noch die DOPO-Gruppe an einem rein aliphatischen Polymerrückgrat zeigten dieses Verhalten.

Zusammenfassend konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Entwicklung polymerer, phosphorhaltiger Flammenschutzadditive nicht nur durch Einbringung phosphorhaltiger Substituenten von statten gehen kann. Vielmehr gilt es, das Wechselspiel zwischen Polymer-rückgrat und Substituent zu betrachten und dem Anwendungszweck entsprechend anzupassen. Die Arbeit im Rahmen des Kooperationsprojektes hat gezeigt, dass die seit langem bekannte DOPO-Gruppe hervorragend wirkt und insbesondere durch die Bildung intumeszenter Schichten auch bei geringen Phosphorgehalten herkömmlichen niedermolekularen Flammenschutzadditiven überlegen ist. Ändert man das primäre Brandszenario von einem offenen Brand in einen Schwelbrand, so kann durch Wahl einer anderen Phosphorgruppe eine noch bessere Wirkung erzielt werden. Weiterhin konnte belegt werden, dass der Abbau des polymeren Flammenschutzadditives und damit das Einsetzen von dessen Wirkung gezielt durch Wahl des Polymerrückgrates variiert werden kann.

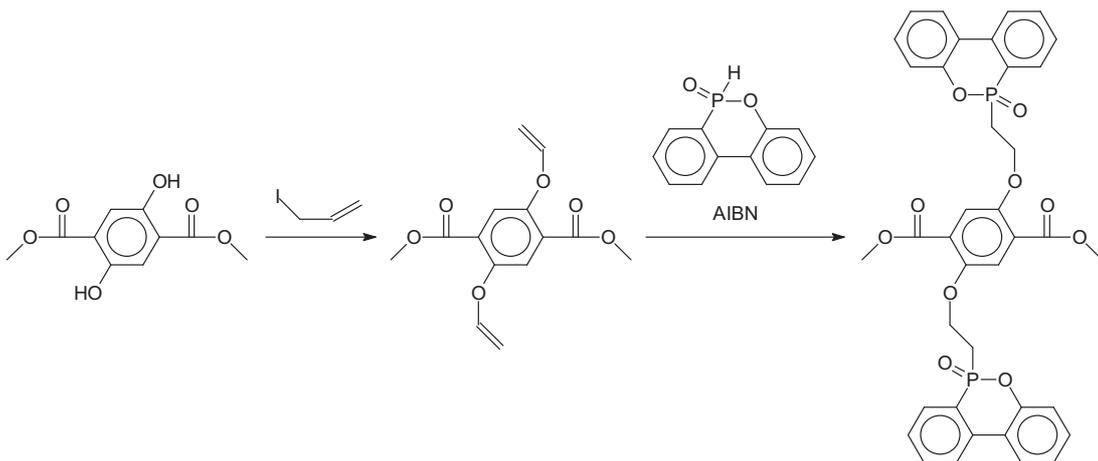
8 Ausblick

Im Zuge dieser Arbeit hatte sich gezeigt, dass durch Wahl des Polymerrückgrates der Abbau des Polyesters beeinflusst werden kann. Die Wichtigkeit dieser Erkenntnis ergibt sich aus der zu erwartenden Synergie für den Fall, dass Matrixpolymer und Flammschutzadditiv gleichzeitig abbauen, damit das Additiv den Abbau positiv beeinflussen kann. Hieraus ergibt sich, dass ein geringer Einsatz an Additiv nötig wäre, um ausreichend gute Wirkungen in den standardisierten Tests zu erzielen. Weniger Additiveinsatz bedeutet weniger Beeinflussung der mechanischen und physikalischen Eigenschaften des Matrixpolymers, aber auch ein geringerer preislicher Aufwand bei der Materialherstellung.

P(DEA-T)-DOPO hatte in den Labortests gezeigt, dass dessen Abbau gut mit PBT überlagert. Daher sollte in zukünftigen Projekten untersucht werden, ob die Einmischung in PBT wirklich zu positiven Synergien führt.

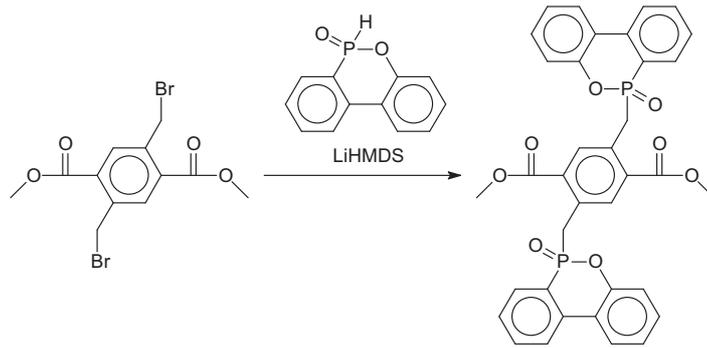
Alternativ könnten auch andere Strukturen für den Einsatz in PBT vielversprechend sein. Geht man von einem substituierten Terephthalat aus, so lässt sich die Länge des Diols beliebig beeinflussen. Daraus ergibt sich die Möglichkeit einer modifizierten PBT-Struktur, deren Abbau ideal mit der Zielmatrix PBT zusammenfallen würde. In der Literatur sind solche Strukturen nicht bekannt. Nachfolgend sollen kurz zwei Vorschläge für mögliche Synthesen eines modifizierten Terephthalats vorgestellt werden.

Ausgehend von einem Dihydroxyterephthalat können mittels Williamson-Ethersynthese zunächst Allylether synthetisiert werden, an deren Doppelbindungen später der Phosphorsubstituent radikalisch addiert wird (Reaktionsgleichung 34).



Reaktionsgleichung 34: Modifikation von DMT durch Williamson-Ethersynthese und anschließende Addition von DOPO.

Eine weitere Möglichkeit ergibt sich aus der von Abrunhosa-Thomas et al. [126] beschriebenen Reaktion für H-Phosphinate. Hierbei soll auf Basis von 2,5-Bis(bromomethyl)-terephthalat unter basischen Bedingungen DOPO an ein Terephthalat gebunden werden (Reaktionsgleichung 35).



Reaktionsgleichung 35: DOPO-Modifikation von DMT durch Alkylierung von H-P Gruppen (nach [126], LiHMDS = Lithium bis(trimethylsilyl)amid).

Die beiden modifizierten Terephthalatstrukturen können anschließend zu Homopolyestern polykondensiert werden oder ihren Einsatz als Copolymer finden. Die zweifache Substitution am Terephthalat ermöglicht durch den hohen resultierenden Phosphorgehalt eine Erniedrigung der Additivmenge.

Da entsprechend substituierte Terephthalate als Edukte verhältnismäßig teuer sind (schwierige Synthese infolge des deaktivierten Benzenringes durch die Carbonsäuregruppen), lohnt sich der Einsatz dieser vorgeschlagenen Strukturen nur, wenn die Performance herausragend gut ist.

Neben DOPO sollte der Abbau im Zusammenhang mit der DPPO-Gruppe genauer untersucht werden. Sollte sich die bessere Performance unter sauerstoffhaltigen Bedingungen bestätigen, so wäre eine erfolgreiche Anwendung in der Elektroindustrie denkbar, da hier die Gefahr von Feuern ausgehend von Schwelbränden am größten ist.

Für die Anwendung von Polyestern mit angebundener DPhPO-Gruppe ergibt sich aus den Daten, die in dieser Arbeit und im Projekt gewonnen wurden, keine effiziente Anwendungsmöglichkeit. Es bleibt noch die Untersuchung zum Abbauverhalten in geschäumten Polyestern, deren große Grenzfläche zu Luft eine hohe Gasphasenaktivität voraussetzt.

Wie sich bei der Entwicklung von Synthesen für die Monomere DOPO-THMP und DOPAcDEA gezeigt hatte, ist es nicht unbedingt sinnvoll, orientierende Untersuchungen zuerst an phosphorhaltigen Polyestern mit DOPO-Gruppe durchzuführen. Dieses neigt zu Umesterungen infolge der vorhandenen Phosphorylestergruppe. Würde man zunächst Polyester mit DPPO oder einem vergleichbaren Phosphinoxid durchführen, könnte dies den Entwicklungsaufwand für eine geeignete Polymerisation verringern und die ersten Analysen in Kombination mit dem vorhandenen Wissen würden eine Aussage erlauben, ob eine Umsetzung mit DOPO zu sinnvollen Produkten für die Anwendung als polymeres Flamm-schutzadditiv führen würde.

Diesem Ansatz folgend sollten über diese Arbeit hinaus weitere Untersuchungen einer P(DEA-T)-Serie und P(E-Ita)-Serie erfolgen, äquivalent zur PET-P-Serie. Es hatte sich gezeigt, dass das Wissen über das Abbauverhalten der Grundkette und der Vergleich mit weiteren Substituenten zu einem wesentlichen Wissensgewinn führen können und sich

dadurch Fehlinterpretationen vermeiden lassen. Auch ist die wirkliche Wechselwirkung zwischen Substituent und Polymerrückgrat besser herauszuarbeiten.

Die Erstellung einer Datenbank aus Grundkette, Substituent und jeweiligen Wechselwirkungen sowie dem Verhalten in verschiedenen Matrices, wäre ein lohnenswertes Ziel für zukünftige Generationen von Flammschutzadditiven.

Veröffentlichte Publikationen

S. Brehme, B. Schartel, J. Goebbels, O. Fischer, D. Pospiech, Y. Bykov, M. Döring, „Phosphorus polyester versus aluminium phosphinate in poly(butylene terephthalate) (PBT): Flame retardancy performance and mechanisms“, *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, 96, 875-884.

O. Fischer, D. Pospiech, A. Korwitz, K. Sahre, L. Häußler, P. Friedel, D. Fischer, C. Harnisch, Y. Bykov, M. Döring, “Synthesis and properties of phosphorus-polyesters with systematically altered phosphorus environment”, *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, 96, 2198-2208.

Y. Bykov, S. Wagner, O. Walter, M. Döring, O. Fischer, D. Pospiech, T. Köppl, V. Altstädt, “Synthesis of New Dibenzo[c.e][1,2]oxaphosphorine 2-oxide Containing Diols Based on Diethanolamine”, *Heteroatom Chem.* **2012**, 23, 146-153.

D. Pospiech, L. Häußler, A. Korwitz, O. Fischer, S. Starke, D. Jehnichen, T. Köppl, V. Altstädt, “The miscibility of poly(butylene terephthalate) (PBT) with phosphorus polyester flame retardants”, *High Perform. Polym.* **2012**, 24, 64-73.

S. Brehme, T. Köppl, B. Schartel, O. Fischer, V. Altstädt, D. Pospiech, M. Döring, “Phosphorus polyester – An alternative to low molecular weight flame retardants in poly(butylene terephthalate) (PBT)?”, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, 213, 2386-2397.

T. Köppl, S. Brehme, D. Pospiech, O. Fischer, F. Wolff-Fabris, V. Altstädt, B. Schartel, M. Döring, “Influence of polymeric flame retardants based on phosphorus-containing polyesters on morphology and material characteristics of poly(butylene terephthalate) (PBT)”, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 128, 3315-3324.

Literaturverzeichnis

- [1] S. P. Sadtler; „On some recent advances in the fire-proofing treatment of wood“, *Science* **1902**, *16*, 424-428.
- [2] S. K. Braumann; „Polymer Degradation During Combustion“, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **1988**, *26*, 1159-1171.
- [3] R. Lepsius; „Chemische Grundlagen für die Wirkungsweise von Feuerschutzmitteln“, *J. Prakt. Chem.* **1936**, *147*, 64-74.
- [4] L. Parry; „Fire Test with Textiles“, *Nature* **1910**, *84*, 429.
- [5] G. M. Kline; „Fire-Resistant Doped Fabric for Aircraft“, *Ind. Eng. Chem.* **1935**, *27*, 556-561.
- [6] G. L. Nelson, P. L. Kinson und C. B. Quinn; „Fire Retardant Polymers“, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1974**, *4*, 391-414.
- [7] S. V. Levchik und E. D. Weil; „A review on thermal decomposition and combustion of thermoplastic polyesters“, *Polym. Adv. Technol.* **2004**, *15*, 691-700.
- [8] G. Camino und S. Lomakin, „Intumescent materials,“ in *Fire retardant materials*, Cambridge, UK, Woodhead Publishing Limited, **2001**, S. 318-354.
- [9] S. Bourbigot, M. Le Bras, S. Duquesne und M. Rochery; „Recent Advances for Intumescent Polymers“, *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, *289*, 499-511.
- [10] D. Price, G. Anthony und P. Carty, „Introduction: polymer combustion, condensed phase pyrolysis and smoke formation,“ in *Fire retardant materials*, Cambridge, UK, Woodhead Publishing Limited, **2001**, S. 1-30.
- [11] M. Day, T. Suprunchuk und D. M. Wiles, „Influence of Flame-Retardant Chemicals on the Gas-Phase Combustion of Poly(Ethylene Terephthalate),“ in *STP816 - Behavior of Polymeric Materials in Fire*, Philadelphia, PA, USA, American Society for Testing and Materials, **1983**, S. 67-77.
- [12] T. Hoffmann, D. Pospiech, L. Häußler, K. Sahre, H. Komber, C. Harnisch, M. auf der Landwehr, A. Schäfer und M. Döring; „Phosphorus-containing Polysulfones“, *High Perform. Polym.* **2010**, *22*, 715-741.
- [13] A. I. Balabanovich, D. Pospiech, A. Korwitz, L. Häußler und C. Harnisch; „Pyrolysis study of a phosphorus-containing aliphatic–aromatic polyester and its nanocomposites with layered silicates“, *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 355-364.
- [14] U. Braun, A. I. Balabanovich, B. Schartel, U. Knoll, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, R.

- Perez, J. K. W. Sandler, V. Altstädt, T. Hoffmann und D. Pospiech; „Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites“, *Polymer* **2006**, *47*, 8495-8508.
- [15] A. Eipper; „Polybutylenterephthalat (PBT)“, *Kunststoffe* **2007**, *10*, 120-123.
- [16] N. Dangseeyun, P. Srimoan, P. Supaphol und M. Nithitanakul; „Isothermal melt-crystallization and melting behavior for three linear aromatic polyesters“, *Thermochim. Acta* **2004**, *409*, 63-77.
- [17] M. Gilbert und F. J. Hybart; „Effect of chemical structure on crystallization rates and melting of polymers: Part 1. Aromatic polyesters“, *Polymer* **1972**, *13*, 327-332.
- [18] BASF; „Technisches Datenblatt Ultradur B 4520“.
- [19] W. H. Carothers; „Studies on Polymerization and Ring Formation. I. An Introduction to the general Theory of Condensation Polymers“, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 2548-2559.
- [20] A. Klepl; „Ueber die Produkte der trocknen Destillation von Paraoxybenzoesäure“, *J. Prakt. Chem.* **1883**, *28*, 193-219.
- [21] R. R. Burch, S. R. Lustig und M. Spinu; „Synthesis of Cyclic Oligoesters and Their Rapid Polymerization to High Molecular Weight“, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5053-5064.
- [22] R. Nagahata, J.-I. Sugiyama, M. Goyal, M. Asai, M. Ueda und K. Takeuchi; „Solid-Phase Thermal Polymerization of Macrocyclic Ethylene Terephthalate Dimer Using Various Transesterification Catalysts“, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3360-3368.
- [23] Y.-F. Wang, „High molecular weight copolyesters from macrocyclic oligoesters and cyclic esters“. US Patent 6420048, 16. Juli 2002.
- [24] K. Pang, R. Kotek und A. Tonelli; „Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters“, *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 1009-1037.
- [25] B. Voit; „New Developments in Hyperbranched Polymers“, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2505-2525.
- [26] C. R. Yates und W. Hayes; „Synthesis and applications of hyperbranched polymers“, *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 1257-1281.
- [27] W. H. Carothers; „Polymers and Polyfunctionality“, *T. Faraday Soc.* **1936**, *32*, 39-53.
- [28] H. R. Kricheldorf, M. Rabenstein, M. Maskos und M. Schmidt; „Macrocycles. 15. The Role of Cyclization in Kinetically Controlled Polycondensations. 1. Polyester Syntheses“, *Macromolecules* **2001**, *34*, 713-722.
- [29] H. R. Kricheldorf; „What Does Polycondensation Mean?“, *Macromol. Symp.* **2003**, *199*, 1-

- 13.
- [30] B. Duh; „Effect of antimony catalyst on solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate)“, *Polymer* **2002**, *43*, 3147-3154.
- [31] M. A. G. Jansen, J. G. P. Goossens, G. de Wit, C. Bailly und C. E. Koning; „The microstructure of poly(butylene terephthalate) copolymers via ¹³C NMR sequence distribution analysis: Solid-state copolymerization versus melt copolymerization“, *Anal. Chim. Acta* **2006**, *557*, 19-30.
- [32] B. Gümther und H. G. Zachmann; „Influence of molar mass and catalyst on the kinetics of crystallization and on the orientation of poly(ethylene terephthalate)“, *Polymer* **1983**, *24*, 1008-1014.
- [33] H. Heinze und W. Karben, „Process for the continuous production of high-molecular polybutyleneterephthalate“. US Patent 4680376, 14. Juli 1987.
- [34] W. Fritz und M. Reisen, „Verfahren zur Veresterung von Terephthalsäure mit Butandiol, Verfahren zur Herstellung von Polybutylenterephthalat und Vorrichtung dafür“. EU Patent 1820814 B1, 22. August 2007.
- [35] J. F. Kemkes, „Process for the preparation of polyethylene terephthalate“. US Patent 3497473, 24. Februar 1970.
- [36] R. M. Hedrick, „Polyesters from the Hydroxypropylether of Hydroquinone“. US Patent 2953544, 20 September 1960.
- [37] D. Pospiech, D. Jehnichen, H. Komber, A. Korwitz, A. Janke, T. Hoffmann, B. Kretschmar, L. Häussler, U. Reuter, M. Döring, S. Seibold, R. Perez-Graterol, J. K. W. Sandler, V. Altstädt, F. Bellucci und G. Camino; „New Polymers for Tailor-made Nanocomposites“, *JNPN* **2008**, *4*, 62-75.
- [38] C. S. Wang, C. H. Lin und C. Y. Chen; „Synthesis and Properties of Phosphorus-Containing Polyesters Derived from 2-(6-Oxido-6H-dibenz<c,e><1,2>oxaphosphorin-6-yl)-1,4-hydroxyethoxy phenylene“, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1998**, *36*, 3051-3061.
- [39] R. Storbeck, M. Rehahn und M. Ballauff; „Synthesis and properties of high-molecular-weight polyesters based on 1,4:3,6-dianhydrohexitols and terephthalic acid“, *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 53-64.
- [40] V. V. Korshak; „Some features of non-equilibrium polycondensation“, *Pure Appl. Chem.* **1966**, *12*, 101-115.
- [41] C. S. Wang, J. Y. Shieh und Y. M. Sun; „Synthesis and Properties of Phosphorus Containing PET and PEN (I)“, *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *70*, 1959-1964.

- [42] G.-S. Liou, M.-A. Kakimoto und Y. Imai; „Preparation and Properties of Polyarylates both from 2,2'-Bibenzoyl Chloride and Bisphenols and from Biphenyl-2,2'-Diol and Aromatic Dicarboxylic Acid Chlorides“, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1992**, 30, 2195-2201.
- [43] D. A. Pittam und G. Pilcher; „Measurements of Heats of Combustion by Flame Calorimetry“, *J. Chem. Soc. Farad. T. 1* **1972**, 68, 2224-2229.
- [44] U. Braun, *Dissertation - Wirkungsmechanismen von Rotem Phosphor als Flammenschutzmittel in Thermoplasten*, Berlin: BAM - Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, **2004**.
- [45] J. W. Hastie; „Molecular Basis of Flame Inhibition“, *J. Res. Natl. Inst. Stand. A* **1973**, 77A, 733-754.
- [46] H. A. Pohl; „The Thermal Degradation of Polyesters“, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 5660-5661.
- [47] B. J. Holland und J. N. Hay; „The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy“, *Polymer* **2002**, 43, 1835-1847.
- [48] C. T. Vijayakumar, E. Ponnusamy, T. Balakrishnan und H. Kothandaraman; „Thermal and Pyrolysis Studies of Copolyesters“, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1982**, 20, 2715-2725.
- [49] R. M. Lum; „Thermal Decomposition of Poly(butylene Terephthalate)“, *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.* **1979**, 17, 203-213.
- [50] G. Montaudo, C. Puglisi und F. Samperi; „Primary thermal degradation mechanisms of PET and PBT“, *Polym. Degrad. Stab.* **1993**, 42, 13-28.
- [51] G. Camino, L. Costa und G. Martinasso; „Intumescent Fire-retardant Systems“, *Polym. Degrad. Stab.* **1989**, 23, 359-376.
- [52] S.-Y. Lu und I. Hamerton; „Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers“, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 1661-1712.
- [53] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.-M. Lopez-Cuesta und P. Dubois; „New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites“, *Mater. Sci. Eng.* **2009**, R 63, 100-125.
- [54] M. Lewin und E. D. Weil, „Mechanisms and modes of action in flame retardancy of polymers,“ in *Fire retardant materials*, Cambridge, UK, Woodhead Publishing Limited, **2001**, S. 31-68.
- [55] S. Bourbigot, S. Duquesne und C. Jama; „Polymer Nanocomposites: How to Reach Low

- Flammability?“, *Macromol. Symp.* **2006**, 233, 180-190.
- [56] B. K. Kandola, „Nanocomposites,“ in *Fire retardant materials*, Cambridge, UK, Woodhead Publishing Limited, **2001**, S. 204-219.
- [57] M. Jimenez, S. Duquesne und S. Bourbigot; „Intumescent fire protective coating: Toward a better understanding of their mechanism of action“, *Thermochim. Acta* **2006**, 449, 16-26.
- [58] S. Bourbigot und S. Duquesne; „Fire retardand polymers: recent developments and opportunities“, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 2283-2300.
- [59] S. V. Levchik und E. D. Weil; „Flame retardancy of thermoplastic polyesters — a review of the recent literature“, *Polym. Int.* **2005**, 54, 11-35.
- [60] *RICHTLINIE 2002/95/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 27. Januar 2003 Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten*, Brüssel: Das europäische Parlament und der Rat der europäischen Union, **2002**.
- [61] *RICHTLINIE 2002/96/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 27. Januar 2003 über Elektro- und Elektronik-Altgeräte*, Brüssel: Das europäische Parlament und der Rat der europäischen Union, **2003**.
- [62] *Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Elektro- und Elektronikgeräten (Elektro- und Elektronikgerätegesetz - ElektroG)*, Berlin, D: Bundesministerium der Justiz, **2005**.
- [63] P. Friedemann, H. Obermann, H. Magerstedt, K. Zander, G. Leimann und B. Wissem, „Flammgeschützte PBT/PET-Formmassen“. EU Patent 0617076A1, 28. September 1994.
- [64] J. Zhang, Q. Ji, P. Zhang, Y. Xia und Q. Kong; „Thermal stability and flame-retardancymechanismofpoly(ethylene terephthalate)/boehmit enanocomposites“, *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, 95, 1211-1218.
- [65] H. O. Pastore, A. Frache, E. Boccaleri, L. Marchese und G. Camino; „Heat Induced Structure Modifications in Polymer-Layered Silicate Nanocomposites“, *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, 289, 783-786.
- [66] S. V. Levchik, A. I. Balabanovich, G. F. Levchik und L. Costa; „Effect of Melamine and its Salts on Combustion and Thermal Decomposition of Polyamide 6“, *Fire Mater.* **1997**, 21, 75-83.
- [67] G. Camino, L. Costa und M. P. Luda di Cortemiglia; „Overview of Fire Retardant Mechanims“, *Polym. Degrad. Stab.* **1991**, 34, 131-154.

- [68] E. D. Weil und B. McSwigan; „Melamine-Phosphates and Pyrophosphates in Flame-Retardant Coatings: Old Products with New Potential“, *J. Coating Technol.* **1994**, 66, 75-82.
- [69] E. D. Weil; „Fire-Protective and Flame-Retardant Coatings - A State-of-the-Art Review“, *J. Fire Sci.* **2011**, 29, 259-296.
- [70] M. Rakotomalala, S. Wagner und M. Döring; „Recent Developments in Halogen Free Flame Retardants for Epoxy Resins for Electrical and Electronic Applications“, *Materials* **2010**, 3, 4300-4327.
- [71] D. Pospiech, L. Häußler, A. Korwitz, O. Fischer, S. Starke, D. Jehnichen, T. Köppl und V. Altstädt; „The miscibility of poly(butylene terephthalate) (PBT) with phosphorus polyester flame retardants“, *High Perform. Polym.* **2012**, 24, 64-73.
- [72] T. Saito, „Cyclic organophosphorus compounds and process for making same“. US Patent 3702878, 14 November 1972.
- [73] U. Braun, U. Knoll, B. Schartel, T. Hoffmann, D. Pospiech, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, R. Perez-Graterol, J. K. W. Sandler und V. Altstädt; „Novel Phosphorus-Containing Poly(ether sulfone)s and Their Blends with an Epoxy Resin: Thermal Decomposition and Fire Retardancy“, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, 207, 1501-1514.
- [74] B. Schartel, A. I. Balabanovich, U. Braun, U. Knoll, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, R. Perez, J. K. W. Sandler, V. Altstädt, T. Hoffmann und D. Pospiech; „Pyrolysis of Epoxy Resins and Fire Behavior of Epoxy Resin Composites Flame-Retarded with 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide Additives“, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 104, 2260-2269.
- [75] S. Brehme, B. Schartel, J. Goebbels, O. Fischer, D. Pospiech, Y. Bykov und M. Döring; „Phosphorus polyester versus aluminium phosphinate in poly(butylene terephthalate) (PBT): Flame retardancy performance and mechanisms“, *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, 96, 875-884.
- [76] A. I. Balabanovich, D. Pospiech, L. Häußler, C. Harnisch und M. Döring; „Pyrolysis behavior of phosphorus polyesters“, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2009**, 86, 99-107.
- [77] Y.-L. Chang, Y.-Z. Wang, D.-M. Ban, B. Yang und G.-M. Zhao; „A Novel Phosphorus-Containing Polymer as a Highly Effective Flame Retardant“, *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, 289, 703-707.
- [78] C.-S. Cho, L.-W. Chen und Y.-S. Chiu; „Novel flame retardant epoxy resins - I: Synthesis, characterization, and properties of aryl phosphinate epoxy ether cured with diamine“, *Polym. Bull.* **1998**, 41, 45-52.

- [79] S. Endo, T. Kashihara, A. Osako, T. Shizuki und T. Ikegami, „Phosphorus-containing Polyesters“. US Patent 4157436, 5 Juni 1979.
- [80] S.-C. Yang und J. P. Kim; „Flame-Retardant Polyesters. II. Polyester Polymers“, *J. Appl. Polym. Sci* **2007**, *106*, 1274-1280.
- [81] S. V. Levchik und C. S. Wang; „P-Based Flame Retardants In Halogen-Free Laminates“, *OnBoard Technology* **2007**, *April*, 18-20.
- [82] E. D. Weil und S. V. Levchik, „Comments on Flammability and Smoke Tests,“ in *Flame Retardants for Plastics and Textiles - Practical Application*, München, Carl Hanser Verlag, **2009**, S. 227-240.
- [83] S. K. Braumann, I. J. Chen und D. P. Matzinger; „Polystyrene Degradation during Combustion“, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1983**, *21*, 1831-1845.
- [84] R. Kinoshita, Y. Teramoto, T. Nakano und H. Yoshida; „Thermal Degradation of Polyesters by simultaneous TG-DTA/FT-IR Analysis“, *J. Therm. Anal.* **1992**, *38*, 1891-1900.
- [85] J. M. Letoffe; „Analyse komplexer Zersetzungsreaktionen mittels gekoppelter TGA-GC-MS“, *UserCom* **2003**, 15-16.
- [86] R. E. Lyon und R. N. Walters; „Pyrolysis combustion flow calorimetry“, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2004**, *71*, 27-46.
- [87] M. P. Luda di Cortemiglia, G. Camino und L. Costa; „Mechanism of action and pyrolysis of brominated fire retardants in acrylonitrile-butadiene-styrene polymers“, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1987**, *11*, 511-526.
- [88] C. Hugget; „Estimation of Rate of Heat Release by Means of Oxygen Consumption Measurements“, *Fire Mater.* **1980**, *4*, 61-65.
- [89] B. Schartel, K. H. Pawlowski und R. E. Lyon; „Pyrolysis combustion flow calorimeter: A tool to assess flame retarded PC/ABS materials?“, *Thermochim. Acta* **2007**, *462*, 1-14.
- [90] „world-instrument,“ WORLD INSTRUMENT & ENGINEERING CO.,LTD., [Online]. Available: <http://www.world-instrument.com/frontier.html>. [Zugriff am 19 07 2012].
- [91] V. Babrauskas; „Development of the Cone Calorimeter - A Bench-scale Heat Release Rate Apparatus Based on Oxygen Consumption“, *Fire Mater.* **1984**, *8*, 81-95.
- [92] V. Babrauskas; „On the Rate of Heat Release in the Cone Calorimeter“, *Fire Mater.* **1987**, *11*, 205.
- [93] V. Babrauskas und W. J. Parker; „Ignitability Measurements with the Cone Calorimeter“,

- Fire Mater.* **1987**, *11*, 31-43.
- [94] B. Schartel und T. R. Hull; „Development of fire-retarded materials - Interpretation of cone calorimeter data“, *Fire Mater.* **2007**, *31*, 327-354.
- [95] S. Starke, *Bachelorthesis - Untersuchung des Flammschutz und Abbaumechanismus von phosphorhaltigen Polymermaterialien*, Senftenberg: Hochschule Lausitz (FH), **2010**.
- [96] K. Shioji, A. Matsumoto, M. Takao, Y. Kurauchi, T. Shigetomi, Y. Yokomori und K. Okuma; „Cycloadditions of 3,4-Dihydro-2H-pyrrole N-Oxide with Thioketenes and a Selenoketone“, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 743-746.
- [97] A. Schäfer, S. Seibold, W. Lohstroh, O. Walter und M. Döring; „Synthesis and Properties of Flame-Retardant Epoxy Resins Based on DOPO and One of Its Analog DPPO“, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105*, 685-696.
- [98] C. S. Wang und C. H. Lin; „Synthesis and properties of phosphorus-containing PEN and PBN copolyesters“, *Polymer* **1999**, *40*, 747-757.
- [99] Y. Bykov, S. Wagner, O. Walter, M. Döring, O. Fischer, D. Pospiech, T. Köppl und V. Altstädt; „Synthesis of New Dibenzo[c.e][1,2]oxaphosphorine 2-oxide Containing Diols Based on Diethanolamine“, *Heteroatom Chem.* **2012**, *23*, 146-153.
- [100] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Ngyuen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis und J. A. Montgomery, Jr; „General atomic and molecular electronic structure system“, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347-1363.
- [101] S. Endo, T. Kashihara, A. Osako, T. Shizuki und T. Ikegami, „Phosphorus-containing Compounds“. US Patent 4127590, 28 November 1978.
- [102] A. Ueda, T. Matsumoto, T. Imamura und K. Tsujimoto, „Flame resistant polyester from di aryl-di(hydroxyalkylene oxy)aryl phosphine oxide“. US Patent 5003029, 26 März 1991.
- [103] DSM; „Technisches Datenblatt Arnite D04 300“.
- [104] O. Fischer, D. Pospiech, A. Korwitz, K. Sahre, L. Häußler, P. Friedel, D. Fischer, C. Harnisch, Y. Bykov und M. Döring; „Synthesis and properties of phosphorus polyesters with systematically altered phosphorus environment“, *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96*, 2198-2208.
- [105] Y. Sugimura und S. Tsuge; „Studies on Thermal Degradation of Aromatic Polyesters by Pyrolysis-Gas Chromatography“, *J. Chromatogr. Sci.* **1979**, *17*, 269-272.
- [106] L. H. Buxbaum; „The Degradation of Poly(ethylene terephthalate)“, *Angew. Chem. internat. Edit.* **1968**, *7*, 182-190.

- [107] G. Montaudo, C. Puglisi, E. Scamporrino und D. Vitalini; „Thermal Degradation of Aromatic-Aliphatic Polyethers. 2. Flash Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry“, *Macromolecules* **1986**, *19*, 882-887.
- [108] S. Brehme, T. Köppl, B. Schartel, O. Fischer, V. Altstädt, D. Pospiech and M. Döring; "Phosphorus Polyester — an Alternative to Low-Molecular-Weight Flame Retardants in Poly(Butylene Terephthalate)?", *Macromol. Chem. Phys* **2012**, *213*, 2386-2397.
- [109] „Schill+Seilacher Struktol,“ [Online]. Available: <http://www.schillseilacher.de/maerkte-produkte/spinnpraeparation/produkttypen.html?name=Phosphinic%20acid%20derivatives>. [Zugriff am 04 07 2013].
- [110] S.-J. Chang, Y.-C. Sheen, R.-S. Chang und F.-C. Chang; „The thermal degradation of phosphorus-containing copolyesters“, *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, *54*, 365-371.
- [111] S.-J. Chang und F.-C. Chang; „Synthesis and Characterization of Copolyesters Containing the Phosphorus Linking Pendent Groups“, *J. Appl. Polym. Sci* **1999**, *72*, 109-122.
- [112] M. Sato, S. Endo, Y. Araki, G. Matsuoka, S. Gyobu und H. Takeuchi; „The Flame-Retardant Polyester Fiber: Improvement of Hydrolysis Resistance“, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *78*, 1134-1138.
- [113] Y.-C. Sheen, S.-J. Chang, Y.-N. Cheng und R.-S. Chang, „Heat resistant phosphorus-containing polymeric flame retardant and process for preparing the same“. US Patent 5530088, 25 Juni 1996.
- [114] S. Horie, „Flame retardant, fiber-treatment, a method for imparting flame retardancy, and flame resistant polyester textile materials“. US Patent 6498227, 24 Dezember 2002.
- [115] K. Chrissafis, K. M. Paraskevopoulos und D. N. Bikiaris; „Thermal degradation mechanism of poly(ethylene succinate) and poly(butylene succinate): Comparative study“, *Thermochemica Acta* **2005**, *435*, 142-150.
- [116] L. Pauling und J. Sherman; „The Nature of the Chemical Bond. VI. The Calculation from Thermochemical Data of the Energy of Resonance of Molecules Among Several Electronic Structures“, *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 606-617.
- [117] D. F. McMillen und D. M. Golden; „Hydrocarbon Bond Dissociation Energies“, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1982**, *33*, 493-532.
- [118] H. Harashina, T. Nakane und T. Itoh; „Synthesis of Poly(ester amide)s by the Melt Polycondensation of Semiaromatic Polyesters with Ethanolamine and Their Characterization“, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2007**, *45*, 2184-2193.

- [119] S. V. Levchik, L. Costa und G. Camino; „Effect of the fire-retardant ammonium polyphosphate on the thermal-decomposition of aliphatic polyamides. Part III-Polyamides 6.6 and 6.10“, *Polym. Degrad. Stab.* **1994**, *43*, 43-54.
- [120] A. Ballistreri, D. Garozzo, P. Maravigna, G. Montaudo und M. Giuffrida; „Thermal Decomposition Processes in Aromatic-Aliphatic Polyamides Investigated by Mass Spectrometry“, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1987**, *25*, 1049-1063.
- [121] H. Fehling; „Ueber die Zersetzung des benzoesauren Ammoniaks durch die Wärme“, *Annal. d. Chemie u. Pharm.* **1844**, *49*, 91-97.
- [122] L. J. Broadbelt, A. Chu und M. T. Klein; „Thermal stability and degradation of aromatic polyamides. Part 2 Structure-reactivity relationships in the pyrolysis of benzamides“, *Polym. Degrad. Stab.* **1994**, *45*, 57-70.
- [123] S. Gabriel und R. Stelzner; „Ueber Vinylamin“, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1895**, *28*, 2929-2938.
- [124] J. A. Frump; „Oxazolines. Their Preparation, Reactions, and Applications.“, *Chem. Rev.* **1971**, *71*, 483-505.
- [125] T. Köppl, S. Brehme, D. Pospiech, O. Fischer, F. Wolff-Fabris, V. Altstädt, B. Schartel und M. Döring; „Influence of Polymeric Flame Retardants Based on Phosphorus-Containing Polyesters on Morphology and Material Characteristics of Poly(butylene terephthalate)“, *J. Appl. Polym. Sci* **2013**, *128*, 3315-3324.
- [126] I. Abrunhose-Thomas, C. E. Sellers und J.-L. Montchamps; „Alkylation of H-Phosphinate Esters under Basic Conditions“, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2851-2856.

Anhang

Anhang 1: Daten der Formwerkstücke zur Herstellung von Platten

Für die Herstellung der Platten zur Messung am Cone-Calorimeter wurden zwei verschiedene Formwerkstücke verwendet.

Pressform:

Innenmaße 100x100x3 mm³

Bodenplatte: Aluminium; 140*140*10 mm³; 12 bodenseitig gesenkte Bohrungen

Rahmen: Edelstahl; vierteilig; je 120x20x3 mm³; je drei Gewindebohrungen; zwei Rahmenteile mit zusätzlichen Fräsungen für Materialüberlauf (3x0,1 mm²)

Deckelplatte: Edelstahl; 250x200x3 mm³

Schmelzform:

Bodenplatte: PTFE gesintert; 120x120x10 mm³, 8 Bohrungen mit Messinggewinde

Wände: PTFE gesintert, vierteilig; je zwei 120x40x10 mm³ und 100x40x10 mm³, auf voller Höhe (40 mm) durchbohrt und zylindrisch gesenkt, größere Platten durchbohrt und zylindrisch gesenkt; kleinere Platten seitlich gebohrt und mit Messinggewinde versehen

Anhang

Nachfolgend ist die tabellarische Aufstellung aller Strukturen aufgeführt, die in den Py-GC/MS-Untersuchungen der Polyester identifiziert werden konnten. In Anhang 2 sind die Polyester PBT, PET und PET-P-0 gegenübergestellt. Anhang 3 beinhaltet die Polyester der PET-P-Serie (PET-P-0, PET-P-DPhPO, PET-P-DPPO, PET-P-DOPO) und Anhang 4 jene der DOPO-Serie (PET-P-DOPO, P(DEA-T)-DOPO, P(E-Ita)-DOPO).

Die Einfärbung der Tabellen dient der besseren Vergleichbarkeit. So zeigen grüne Felder Strukturen an, die in allen Proben identifiziert werden konnten, gelbe in mindestens zwei und rote nur in einer Probe. Die Vollständigkeit dieser Tabelle kann nur insoweit gewährleistet werden, dass Strukturen geringer Häufigkeit nicht vom Rauschen des Untergrundes zu unterscheiden waren. Das Fehlen eines Eintrags in dieser Tabelle ist somit kein Beweis für das Nichtvorhandensein einer Struktur sondern nur für deren geringe Auftrittswahrscheinlichkeit. Signale, denen keine Struktur zugeordnet werden konnte, sind nicht verzeichnet. Substitutionsmuster an Aromaten sind teilweise angegeben, teilweise nicht. Dies ist dadurch bedingt, dass aus den Massenspektren nicht immer ausreichend Rückschlüsse auf die Anordnung der Substituenten gezogen werden konnten. In einigen Fällen konnte unter einem Signal mehr als eine Struktur zugeordnet werden. Die entsprechenden Flächenanteile sind mit einem dem Verweis „/n“ (n = 2 oder 3) versehen, der die Anzahl der Strukturen unter diesem Integral angibt.

Anhang

Anhang 2: Vergleich der Strukturen in den Pyrolysegasen von PBT, PET und PET-P-0

	PBT		PET		PET-P-0	
	Zeit (s)	Anteil (Fl.-%)	Zeit (s)	Anteil (Fl.-%)	Zeit (s)	Anteil (Fl.-%)
Kohlendioxid	1,54	2,30	1,55	10,17/2	1,53	7,58
Acetaldehyd			1,55	10,17/2	1,59	7,25
u.a. Hydroxyacetaldehyd					1,89	0,26
Butadien	1,61	8,99				
Dihydrofuran (2,3 o. 2,5)	1,97	0,37				
Tetrahydrofuran	2,20	0,36				
But-3-en-1-ol	2,24	0,50				
Benzen	2,47	0,18	2,46	0,62	2,46	1,19
Cyclohexadien	2,51	0,23				
Toluen	3,53	0,24	3,54	0,14	3,52	0,31
Octatrien	3,68	0,16				
4-Vinylcyclohexen	4,43	0,44				
Ethylbenzen					4,84	0,35
Styren	5,29	0,11	5,26	0,20	5,29	0,41
Benzochinon					5,68	2,54
Vinyloxybenzen					5,95	0,60
Vinyltoluen			6,12	0,04	6,12	0,04
Allylbenzen	6,12	0,05				
Propylbenzen					6,23	0,02
Benzaldehyd	6,34	0,04	6,35	0,08	6,34	0,07
Ethyltoluen					6,37	0,05
Phenol					6,60	0,48
Vinyltoluen					6,89	0,06
Methylbenzochinon					7,10	0,08
Vinyloxytoluen					7,47	0,11
Benzenacetaldehyde			7,54	0,16	7,54	0,08
But-3-enylbenzen	7,54	0,11				
Acetophenon			7,87	0,11	7,87	0,06
Methylphenol					7,94	0,16
Ethylstyren					8,23	0,06
Methylbenzoat					8,26	0,12
Ethylbenzochinon					8,39	0,07
Vinylbenzochinon					8,55	0,16
Vinylstyren					8,68	0,03
p-Ethylvinyloxybenzen					8,75	0,04
Vinylbenzoat			8,83	3,26	8,80	1,55
Ethylbenzoat			9,17	0,17/2	9,26	0,87/2
Benzoessäure	9,84	8,55	9,17 9,90	0,17/2 14,81	9,17 9,26 9,52/2	0,61/2 0,87/2 13,88

Anhang

<i>p</i> -Divinyloxybenzen					9,52/2	13,88
2,3-Dihydrobenzofuran					9,82	1,01
Terephthaldehyd					10,01	0,23/2
(2-Hydroxyethoxy)benzen					10,01 10,07	0,23/2 0,29/2
2-Vinylbenzofuran					10,07	0,29/2
<i>p</i> -Vinyloxyphenol					10,22	10,17
<i>p</i> -Acetylbenzaldehyd					10,29	2,10
<i>p</i> -Methylvinylbenzoat					10,33	0,36
Benzofuranylacetaldehyd					10,45	0,83
<i>p</i> -Methylbenzoesäure	10,71	0,89	10,72	1,16	10,52	3,91
Hydrochinon					10,52	3,91
2,2'-Bifuran					11,03	0,87
<i>p</i> -Ethylvinylbenzoat					11,46	0,81
But-3-enylbenzoat	11,51	3,19				
Hydroxybenzaldehyd					11,57/2	3,26
<i>p</i> -Ethylbenzoesäure	11,61	0,22	11,68	1,62/2	11,57/2	3,26
<i>p</i> -Vinylvinylbenzoat			11,68	1,62/2	11,68	0,49
Butylbenzoat	11,71	0,08				
Biphenyl	11,83	0,10				
<i>p</i> -Vinylbenzoesäure	11,94	0,46	12,06	2,41	11,88	2,04
<i>p</i> -Vinylethylbenzoat					12,08	0,47
1,4-Naphthalendion					12,21	0,17
<i>p</i> -Formylbenzoesäure	12,54	0,84				
<i>p</i> -Methylbut-3-enylbenzoat	12,80	0,34				
<i>p</i> -(2-Hydroxyethoxy)vinyloxybenzen					13,03	3,70
5,6,7,8-Tetrahydronaphthalen-2-säure	13,16	0,23				
<i>p</i> -Acetylvinylbenzoat			13,19	0,59		
Methylvinylterephthalat					13,40	0,20
<i>p</i> -(2-Vinyloxyethoxy)vinyloxybenzen					13,47	0,47
<i>p</i> -(2-Hydroxyethoxy)phenol					13,53	0,82
<i>p</i> -But-3-enylbenzoesäure	13,60	1,07				
Divinylterephthalat			13,78	6,60	13,72	0,97
Monomethylterephthalat	13,78	0,68				
<i>p</i> -Vinylbut-3-enylbenzoat	14,00	0,29				
Monovinylterephthalat	14,14	0,77	14,59	38,66	14,12	2,83
Terephthalsäure					14,24	1,05
<i>p</i> -Ethylbut-3-enylbenzoat	14,28	0,25				
Monoethylterephthalat	14,44	0,32	überlagert		14,40	0,45
But-3-enyl methylterephthalat	14,61	0,45/3				
<i>p</i> -Allylbut-3-enylbenzoat	14,61	0,45/3				
<i>p</i> -But-3-enylbut-3'-enylbenzoat	14,61	0,45/3				
Dihydronaphthalinsäureethylester	15,00	0,22				

Anhang

<i>p</i> -Allylbenzoat	15,56	0,40				
But-3-enylmethylterephthalat	15,63	0,40				
Monobut-3-enylterephthalat	16,69	44,41	16,16	1,40		
<i>p</i> -Phenylvinylbenzoat			16,79	1,88		
<i>p</i> -Vinylxyphenylbenzoat					17,14	1,37
(2-Phenoxyethyl)benzoat					17,53	0,48
<i>p</i> -Hydroxyphenylbenzoat					17,70	1,10
Dibut-3-enylterephthalat	17,98	10,28				
Butylbut-3-enylterephthalat	18,08	0,72				
<i>p</i> -Methyl(<i>p</i> -Vinylxyphenyl)benzoat					18,20	0,29
<i>p</i> -Ethyl(benzofuran-5-yl)benzoat					18,36	0,15
<i>p</i> -Methyl(2-phenoxyethyl)benzoat					18,54	0,22
Ethylenglykoldibenzoat			18,91	1,55		
(<i>p</i> -Vinylxyphenyl)- <i>p</i> -ethylbenzoat					19,01	0,20
(<i>p</i> -Vinylxyphenyl)- <i>p</i> -vinylbenzoat					19,15	0,20
[2-(<i>p</i> -Vinylxyphenoxy)ethyl]benzoat					19,56	4,35
(2-Benzofuran-5'-ylethyl)benzoat					20,32	0,81
<i>p</i> -Methyl[2-(<i>p</i> -vinylxyphenoxy)ethyl]benzoat					20,42	0,54
(<i>p</i> -Vinylxyphenyl)vinylterephthalat					20,58	0,65
(2-Phenoxyethyl)vinylterephthalat					20,91	0,45
<i>p</i> -Ethyl[2-(<i>p</i> -vinylxyphenoxy)ethyl]benzoat					21,11	0,57
<i>p</i> -Vinyl[2-(<i>p</i> -vinylxyphenoxy)ethyl]benzoat					21,27	0,30

Anhang

Anhang 3: Vergleich der Strukturen in den Pyrolysegasen der PET-P-Serie

	PET-P-0		PET-P-DPhPO		PET-P-DPPO		PET-P-DOPO	
	Zeit (s)	Anteil (Fl.-%)	Zeit (s)	Anteil (Fl.-%)	Zeit (s)	Anteil (Fl.-%)	Zeit (s)	Anteil (Fl.-%)
Kohlendioxid	1,53	7,58	1,52	7,26	1,52	10,30	1,53	9,81
Acetaldehyd	1,59	7,25	1,59	9,69	1,59	8,29	1,59	22,83
u.a. Hydroxyacetaldehyd	1,89	0,26						
Benzen	2,46	1,19	2,46	8,39	2,45	1,55	2,46	1,48
Toluen	3,52	0,31	3,51	0,79	3,53	0,63	3,52	0,19
Ethylbenzen	4,84	0,35	4,84	0,40	4,84	0,33	4,84	0,18
Xylen					4,97	0,18		
Styren	5,29	0,41	5,28	2,83	5,28	0,32	5,29	0,34
Benzochinon	5,68	2,54	5,68	0,96	5,68	0,69	5,69	0,92
Vinyloxybenzen	5,95	0,60						
Vinyltoluen	6,12	0,04	6,11	0,18				
Propylbenzen	6,23	0,02						
Benzaldehyd	6,34	0,07	6,33	0,69	6,34	0,31	6,35	0,12
Ethyltoluen	6,37	0,05						
Phenol	6,60	0,48	6,60	0,54	6,61	0,55	6,62	0,21
p-Methylstyren	6,89	0,06			6,89	0,12		
Methylbenzochinon	7,10	0,08			7,10	0,09		
Prop-(1 oder 2)-enylbenzen			7,29	0,17				
Vinyloxytoluen	7,47	0,11			7,47	0,19		
Benzenacetaldehyde	7,54	0,08	7,54	0,32	7,54	0,08		
Acetophenon	7,87	0,06	7,87	0,65	7,87	0,20	7,87	0,19
p-Methylphenol	7,94	0,16			7,94	6,80		
Ethylstyren	8,23	0,06						
Methylbenzoat	8,26	0,12	8,26	0,14	8,26	0,70		
Ethylbenzochinon	8,39	0,07						
Vinylbenzochinon	8,55	0,16						
Vinylstyren	8,68	0,03						
p-Ethylvinyloxybenzen	8,75	0,04						
Vinylbenzoat	8,80	1,55	8,80	1,37	8,80	2,85	8,80	1,70
Buta-1,3-dien-2-ylbenzen			9,02	0,23				
Ethylbenzoat	9,26	0,87/2	9,26	1,58/2	9,26	3,11/2		
Benzoessäure	9,17	0,61/2	9,16	0,57/2	9,18	1,48/2		
	9,26	0,87/2	9,26	1,58/2	9,26	3,11/2		
	9,52	13,88/2	9,49	8,57/2	9,46	13,17	9,36	11,12
p-Divinyloxybenzen	9,52	13,88/2	9,49	8,57/2	9,51	0,46	9,51	0,59
2,3-Dihydrobenzofuran	9,82	1,01	9,82	0,22	9,82	0,36	9,83	0,30
Terephthaldehyd	10,01	0,23/2						
(2-Hydroxyethoxy)benzen	10,01	0,23/2						
2-Vinylbenzofuran	10,07	0,29						
p-Vinyloxyphenol	10,22	10,17	10,19	3,78	10,19	1,98	10,19	2,71
p-Acetylbenzaldehyd	10,29	2,10						
p-Methylvinylbenzoat	10,33	0,36	10,32	0,25	10,32	0,48	10,32	0,48
Benzofuranylacetaldehyd	10,45	0,83					10,46	0,52
p-Methylbenzoessäure	10,52	3,91/2	10,52	2,31/2	10,52	1,30	10,49	0,91

Anhang

Hydrochinon	10,52	3,91/2	10,52	2,31/2	10,55	1,23	10,58	0,71
<i>p</i> -Ethylacetophenon							10,67	0,55
2,2'-Bifuran	11,03	0,87	11,02	0,58	11,03	0,61	11,04	0,35
<i>p</i> -Vinylmethylbenzoat					11,21	0,18		
<i>p</i> -Ethylvinylbenzoat	11,46	0,81	11,47	0,38	11,47	0,48	11,47	0,58
<i>p</i> -Hydroxybenzaldehyd	11,57	3,26/2	11,55	0,74	11,57	1,84/2	11,57	1,88/2
<i>p</i> -Ethylbenzoesäure	11,57	3,26/2	11,59	0,97	11,57	1,84/2	11,57	1,88/2
<i>p</i> -Vinylvinylbenzoat	11,68	0,49	11,68	0,39	11,67	0,63	11,67	0,66
Biphenyl			11,83	1,36	11,83	0,76/2	11,83	1,84/2
<i>p</i> -Vinylbenzoesäure	11,88	2,04	11,88	0,94/2	11,83	0,76/2	11,83	1,84/2
(<i>p</i> -Ethylphenyl)methanol			11,88	0,94/2	11,88	0,40		
<i>p</i> -Formylmethylbenzoat					11,94	0,26		
1,4-Naphthalendion	12,21	0,17						
Diphenylmethan			12,41	0,90				
(2-Phenoxyethyl)benzoat					12,61	0,25	12,61	1,00
<i>p</i> -(2-Hydroxyethoxy)vinylbenzen	13,03	3,70						
Dimethylterephthalat					13,07	0,28		
<i>o</i> -Hydroxybiphenyl							13,31	13,12
Methylvinylterephthalat	13,40	0,20	13,40	0,80	13,40	1,01		
<i>p</i> -(2-Vinylloxyethoxy)vinylbenzen	13,47	0,47						
<i>p</i> -Acetylbenzoesäure					13,52	0,65		
<i>p</i> -(2-Hydroxyethoxy)phenol	13,53	0,82						
Divinylterephthalat	13,72	0,97	13,73	2,40	13,72	2,45	13,72	1,85
Methylethylterephthalat					13,85	0,54		
9 <i>H</i> -Fluoren							14,04	0,92
Monovinylterephthalat					14,11			
Monovinylterephthalat	14,12	2,83	14,18	6,65	14,11	6,22		
<i>p</i> -Ethoxymethylbenzoat	14,24	1,05						
<i>p</i> -Ditolylether					14,38	2,42		
Monoethylterephthalat	14,40	0,45	14,46	2,04	14,69	0,49		
9,10-Dihydrophenanthren							15,11	0,38
<i>p</i> -Phenylacetophenon							15,30	0,30
Vinylphenylphosphonsäuremonoester			15,33	8,91				
Phenanthren							15,44	0,37
<i>p</i> -Tolylbenzoat					15,79	0,44		
9-Methylen-9 <i>H</i> -fluoren							15,94	0,62
Vinyl(2-phenylethyl)terephthalat							16,77	0,31
(<i>p</i> -Vinylloxyphenyl)benzoat	17,14	1,37	17,14	1,18	17,14	0,51	17,14	0,43
Vinyldiphenylphosphinsäureester			17,22	1,26				
(2-Phenoxyethyl)benzoat	17,53	0,48						
<i>p</i> -Hydroxyphenylbenzoat	17,70	1,10	17,70	1,70	17,72	1,68	17,76	0,52
Diphenylphosphinioxid			18,17	0,72				
<i>p</i> -Methyl(<i>p</i> -vinylloxyphenyl)benzoat	18,20	0,29						
(2-Phenoxyethyl)- <i>p</i> -methylbenzoat	18,54	0,22						
{2[<i>p</i> -(Benzoyloxy)phenoxy]ethyl} benzoat			18,89	0,35	18,89	0,84	18,90	0,26
<i>p</i> -Ethyl(<i>p</i> -vinylloxyphenyl)benzoat	19,01	0,20						
<i>P</i> -Vinylloxy-DOPO							19,12	1,70
<i>p</i> -Vinyl(<i>p</i> -vinylloxyphenyl)benzoat	19,15	0,20						

Anhang

9,10-Dihydro-9-oxa-10-phospha-10-methyl-anthracen-10-oxid						19,43	0,38/2		
<i>p</i> -Tolylvinylterephthalat						19,43	0,38/2		
[2-(<i>p</i> -Vinyloxyphenoxy)ethyl]benzoat	19,56	4,35				19,54	0,24		
<i>P</i> -Ethoxy-DOPO								19,55	0,44
9,10-Dihydro-9-oxa-10-phospha-10-vinyl-anthracen-10-oxid						19,87	0,14		
(2-Benzofuran-5'-ylethyl)benzoat	20,32	0,81							
<i>P</i> -Vinyloxy-DPPO						20,32	0,97		
Bis(<i>p</i> -vinyloxyphenyl)glykolether						20,38			
<i>p</i> -Methyl[2-(<i>p</i> -vinyloxyphenoxy)ethyl] benzoat	20,42	0,54							
<i>P</i> -Methoxy-DPPO						20,53	0,22		
(<i>p</i> -Vinyloxyphenyl)vinylterephthalat	20,58	0,65				20,58	0,19		
(2-Phenoxyethyl)vinylterephthalat	20,91	0,45							
<i>p</i> -Ethyl[2-(<i>p</i> -vinyloxyphenoxy)ethyl] benzoat	21,11	0,57							
<i>p</i> -Vinyl[2-(<i>p</i> -vinyloxyphenoxy)ethyl] benzoat	21,27	0,30							

Anhang

Anhang 4: Vergleich der Strukturen in den Pyrolysegasen der DOPO-Serie

	PET-P-DOPO		P(DEA-T)-DOPO		P(E-Ita)-DOPO	
	Zeit (s)	Anteil (Fl.-%)	Zeit (s)	Anteil (Fl.-%)	Zeit (s)	Anteil (Fl.-%)
Kohlendioxid	1,53	9,81	1,51	4,62	1,53	3,14
Acetaldehyd	1,59	22,83	1,57	4,67	1,59	11,77
Acetonitril oder Methylisocyanid			1,71	0,60		
Propennitril			1,78	0,23		
Ethanisocyanat			1,81	0,36		
Vinylisocyanat			1,87	0,37		
Essig			1,97	0,38	2,03	0,90
trans-Butenal			2,33	0,23		
2-Methyl-1,3-dioxolan					2,37	3,81
Benzen	2,46	1,48	2,43	0,39		
Pentadien-3-on			2,56	0,18		
Penten-3-on			2,62	0,23		
Acrylsäure			2,72	0,22		
Methylmethacrylat			2,84	0,29		
1,4-Dioxane					2,87	3,49
Pyrazin			3,07	1,22		
Pyridin			3,20	0,24		
Pyrrol			3,34	0,10		
Toluen	3,52	0,19	3,51	0,73	3,51	0,53/2
2-Methylpent-2-enal					3,51	0,53/2
Ethylacrylate					3,81	0,29
2-Methylpyridin			4,12	0,84/2		
Ethylpyrrol			4,12	0,84/2		
Methylpyrazin			4,23	0,31		
2-Vinyl-2-oxazolin			4,37	0,13		
Methylpyrrol			4,49	0,08		
Methylpyridin			4,79	0,13		
Ethylbenzen	4,84	0,18	4,83	0,15		
Xylen			4,96	0,68	4,99	0,14
Styren	5,29	0,34	5,28	0,28		
Ethylpyrazin			5,60	0,43		
Benzochinon	5,69	0,92				
Dimethylpyrrol			5,78	0,04		
Ethylpyridin			5,82	0,12/2		
Dimethylpyridin			5,82	0,12/2		
Benzaldehyd	6,35	0,12	6,33	0,12		
Ethyltoluen			6,37	0,28		
Methylmaleinsäureanhydrid					6,42	15,93
Phenol	6,62	0,21				
Benzonitril			6,68	0,87		
2-(2-Hydroxyethyl)acrylsäure					6,76	0,30
Prop-2-enylbenzen o. Prop-1-enylbenzen			6,88	0,25		
Ethylmethylpyridin			7,21	0,17		
Ethylmethylpyridin			7,36	0,16		

Anhang

Methylsuccinsäureanhydrid						7,39	2,06
1,2-Dimethylmaleinsäureanhydrid						7,55	0,54
Diethylbenzen			7,71	0,19/2			
2-(1-Methylpropyl)pyrazin			7,71	0,19/2			
Acetophenon	7,87	0,19	7,87	0,18			
Diethyleneglycoldimethacrylate						7,91	0,25
2-Hydroxyethylmethacrylat						8,02	0,54
<i>p</i> -Methylbenzaldehyd			8,08	0,17			
3,4-Dimethylfuran-2(5 <i>H</i>)-on						8,14	0,39
<i>p</i> -Methylbenzotrilit			8,39	1,78			
Vinylbenzoat	8,80	1,70					
1-Phenyl-2-propen-1-on (=Acrylophenon)			9,07	0,21			
Benzoessäure	9,36	11,12	9,40	4,52			
Methylacetophenon			9,46	0,36			
<i>p</i> -Divinyletherbenzen	9,51	0,59					
<i>p</i> -Ethylbenzotrilit			9,66	0,34			
2,3-Dihydrobenzofuran	9,83	0,30					
<i>p</i> -Vinylbenzotrilit			9,85	0,42			
<i>p</i> -Formylbenzotrilit			10,18	0,23			
<i>p</i> -Vinyloxyphenol	10,19	2,71					
<i>p</i> -Methylvinylbenzoat	10,32	0,48					
<i>p</i> -Cyanobenzotrilit			10,42	0,81			
Benzofuranylacetaldehyd	10,46	0,52					
<i>p</i> -Methylbenzoessäure	10,49	0,91	10,58	1,87			
Hydrochinon	10,58	0,71					
<i>p</i> -Ethylacetophenon	10,67	0,55					
2,2'-Bifuran	11,04	0,35					
2-Phenyl-2-oxazolin			11,25	0,70			
<i>p</i> -Acetylbenzotrilit			11,44	0,51			
<i>p</i> -Ethylvinylbenzoat	11,47	0,58					
<i>p</i> -Ethylbenzoessäure	11,57	1,88/2	11,57	0,52/3			
<i>p</i> -Hydroxybenzaldehyd	11,57	1,88/2					
<i>p</i> -Cyanomethylbenzoat			11,57	0,52/3			
(Vinylphenyl)acetonitril			11,57	0,52/3			
<i>p</i> -Vinylvinylbenzoat	11,67	0,66					
Biphenyl	11,83	1,84/2	11,82	0,58	11,83	0,47	
<i>p</i> -Vinylbenzoessäure	11,83	1,84/2	11,86	0,42			
Formylbenzotrilit			11,97	0,16			
Methylbiphenyl			12,03	0,30	12,05	0,26	
<i>N</i> -Ethylbenzamid			12,28	0,20			
<i>p</i> -Cyanoethylbenzoat			12,35	0,29			
Diethyleneglykoldibenzoat	12,61	1,00					
<i>p</i> -Cyanobenzoessäure			12,74	6,45			
<i>o</i> -Hydroxy p biphenyl	13,31	13,12	13,33	11,62	13,39	7,53	
<i>p</i> -Acetylbenzoessäure			13,53	1,07			
Divinylterephthalat	13,72	1,85					
9,9-Dimethyl-9 <i>H</i> -fluoren					14,04	1,15	
9 <i>H</i> -Fluoren	14,04	0,92	14,03	2,44	14,08	1,79	

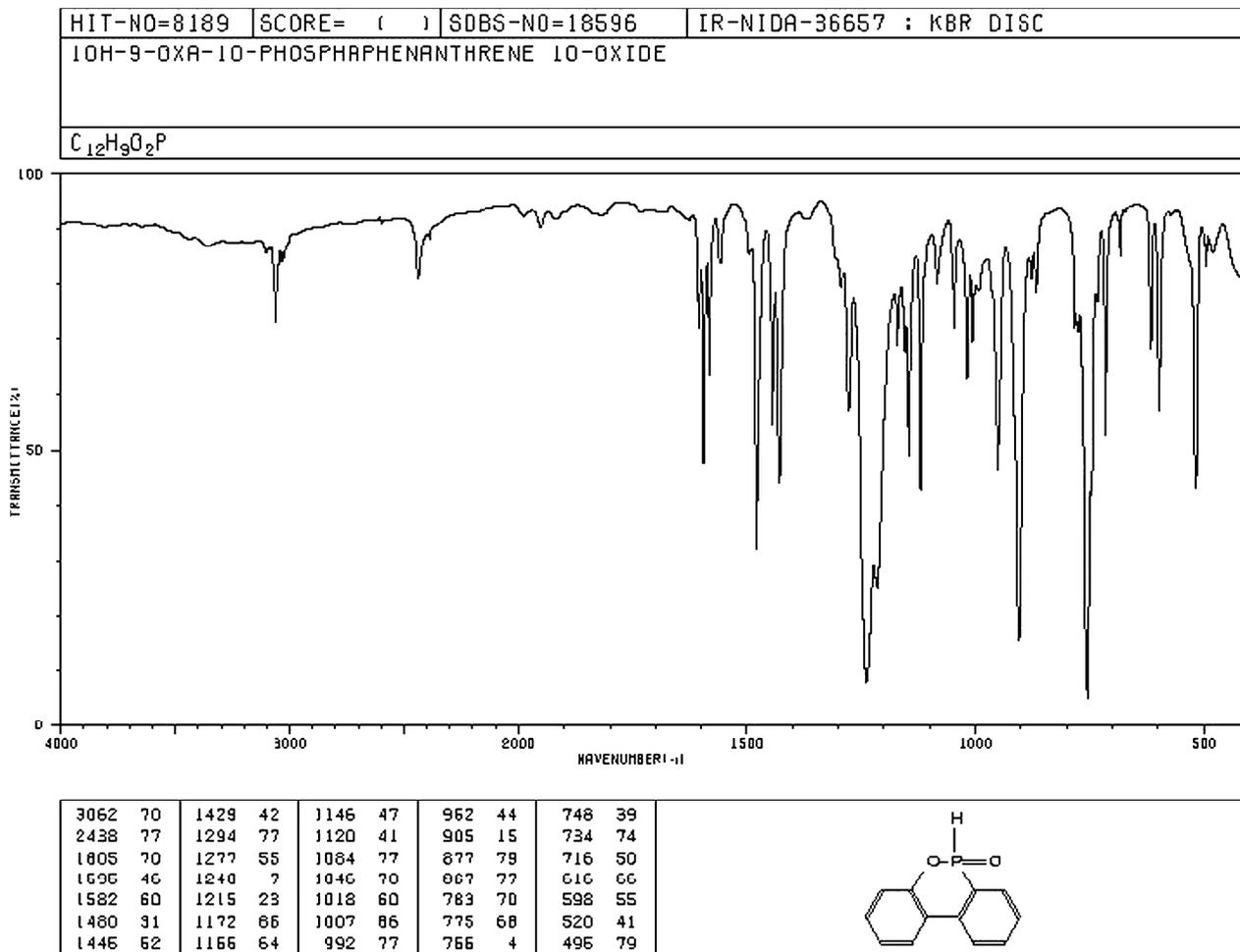
Anhang

9-Methyl-9H-fluoren			14,24	1,03	14,27	2,10
2-(<i>p</i> -Cyanophenyl)-2-oxazolin			14,33	1,86		
Monoethylterephthalat			14,42	1,31		
9-Vinyl-9H-fluoren					14,84	0,27
9-Ethyl-9H-fluoren					14,96	0,26
9,10-Dihydrophenanthren	15,11	0,38	15,09	0,65	15,11	0,95
<i>p</i> -Phenylacetophenon	15,30	0,30				
Methyl-9,10-dihydrophenanthren					15,30	1,07
<i>p</i> -Cyano- <i>N</i> -ethylbenzamid			15,33	0,67		
Phenanthren	15,44	0,37	15,43	0,40	15,45	1,11
2-Methoxy-2'-methylbiphenyl			15,55	0,81	15,56	0,84
Methylphenanthren					15,77	0,39
9-Methylen-9H-fluoren	15,94	0,62	15,93	0,69	15,98	2,89
6-Dimethylamino-2,3-dihydro-1(<i>H</i>)-inden-1-on			15,98	0,35/2		
Vinylbiphenyl			15,98	0,35/2		
9-Ethylphenanthren					16,42	0,33
Vinyl(2-phenylethyl)terephthalat	16,77	0,31				
Methylphenanthren			17,14	0,45	17,10	0,39
(<i>p</i> -Vinyloxyphenyl)benzoat	17,14	0,43				
Methylphenanthren					17,22	3,95
(<i>p</i> -Hydroxyphenyl)benzoat	17,76	0,52				
Ethylendibenzoat	18,90	0,26/2				
(2-Phenoxyethyl)benzoat	18,90	0,26/2				
DOPO			19,08	3,22/2	19,17	3,48/2
<i>P</i> -Vinyloxy DOPO	19,12	1,70	19,08	3,22/2	19,17	3,48/2
<i>P</i> -Methyl-DOPO			19,45	6,81	19,45	0,97
<i>P</i> -Ethoxy-DOPO	19,55	0,44	19,51	1,56	19,52	0,30
<i>P</i> -Vinyl-DOPO			19,87	2,46	19,86	0,17
<i>P</i> -Ethyl-DOPO			20,03	2,06		
<i>P</i> -Allyl-DOPO					20,32	0,22

Anhang

Anhang 5: IR-Spektrum von DOPO

Erhalten über die Spektrendatenbank Spectral Database for Organic Compounds, SDBS des National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan (runtergeladen am 08.01.2013, 11:01 Uhr).



Anhang 6: Berechnung der Wärme durch Totaloxidation

Ziel dieser Berechnung ist es die Wärmemenge während einer Totaloxidation im Sinne einer Messmethode zu berechnen, die den Sauerstoffverbrauch als Messgröße nutzt und über das Verhältnis 13,1 kJ/verbrauchten Sauerstoff die Wärmemenge bestimmt.

Beispiel PET-P-DOPO (Wiederholeinheit (WE): Formel $C_{30}H_{23}O_8P$, Molmasse 542,48 g/mol)

Die 8 O lassen sich formal mit 4 C als CO_2 aus der Rechnung entfernen.

Verbleibende Formel: $C_{26}H_{23}P$

Je C werden 2 O ($\rightarrow CO_2$) und je H 0,5 O ($\rightarrow H_2O$) verbraucht. Hinsichtlich P wurde als oxidierte Zielstruktur Phosphorpentoxid (P_4O_{10}) gewählt, so dass pro P 2,5 O eingesetzt werden müssen.

Stöchiometrischer Sauerstoffbedarf:

$26x C \rightarrow 52x O$ $23x H \rightarrow 11,5x O$ $1x P \rightarrow 2,5x O$

Summe: $66x O$ bzw. $33x O_2$

$\rightarrow 33 \text{ mol } O_2 / \text{mol WE}$ ($M_{O_2} = 32,00 \text{ g/mol}$; $M_{WE} = 542,48 \text{ g/mol}$)

$\rightarrow 1,947 \text{ g } O_2 / \text{g WE}$

Aus dem Verhältnis zwischen Wärmeerzeugung und Sauerstoffverbrauch von 13,1 kJ/ O_2 ergibt sich:

25,50 kJ/g Polymer (die Angabe der Wiederholeinheit erübrigt sich, da eine Vervielfachung der Wiederholeinheiten bis zum Polymer den Sauerstoffverbrauch in gleichem Maße erhöht wie die Molmasse)

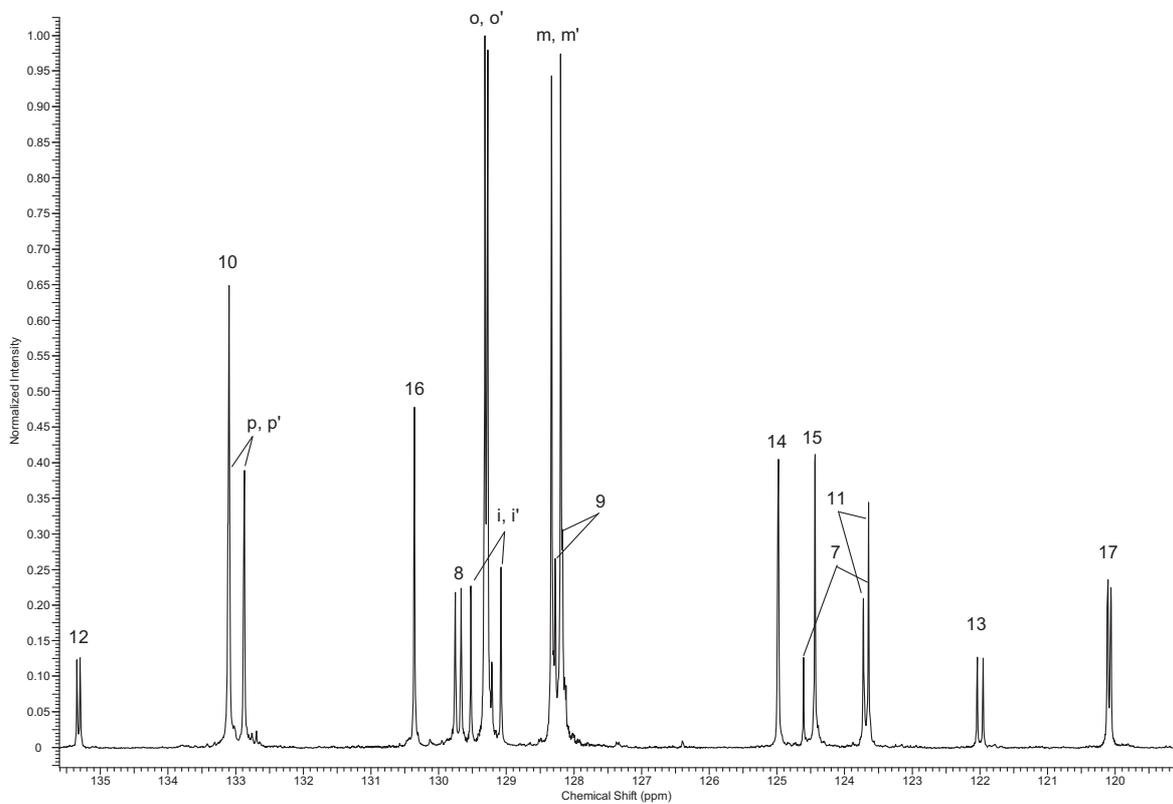
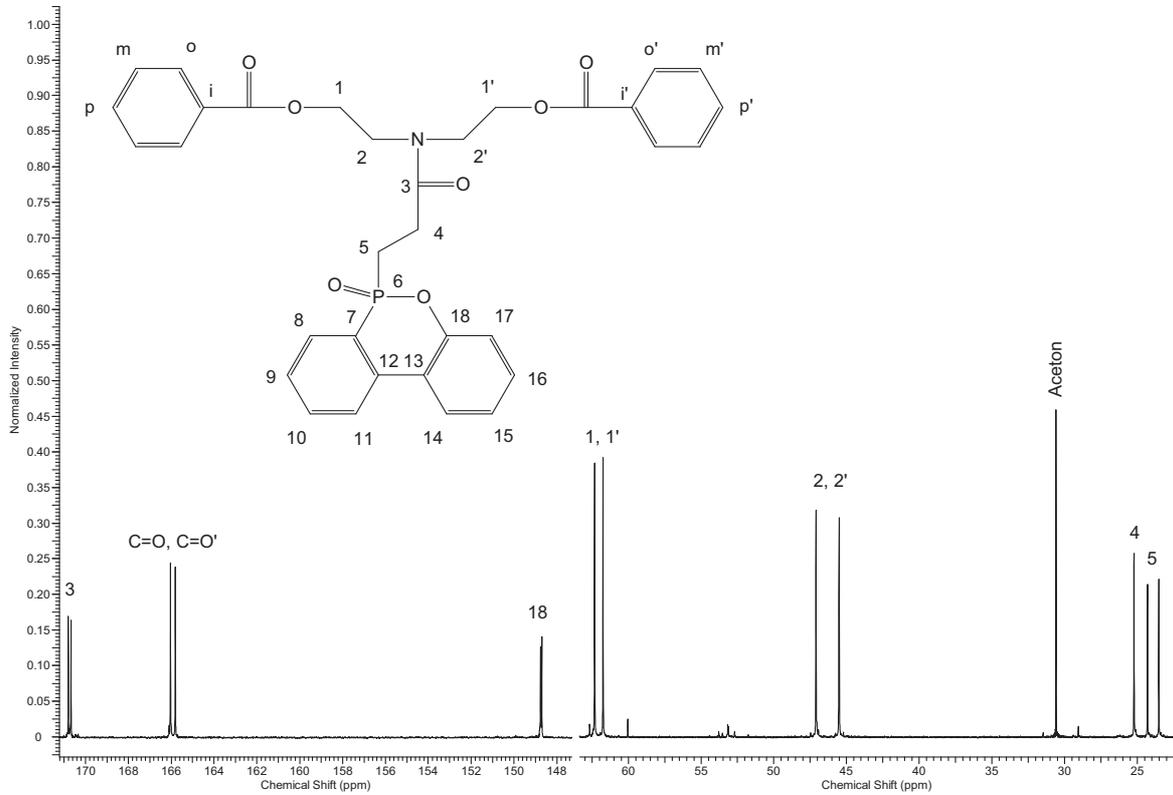
Tabelle A6-1: Freiwerdende Wärmemengen bei theoretischer, vollständiger Oxidation der Polymere (gemäß Sauerstoffverbrauchsmethode berechnet)

	$Q_{\text{totaloxidation}}$ (kJ/g)
PBT	24,75
PET	21,81
PET-P-0	24,26
PET-P-DOPO	25,50
PET-P-DPPO	26,45
PET-P-DPhPO	26,97
P(E-Ita)-DOPO	24,22
P(DEA-T)-DOPO ^{a)}	26,33
P(THMP-T)-DOPO	27,20

a) für N wird NO_2 als Zielstruktur angenommen

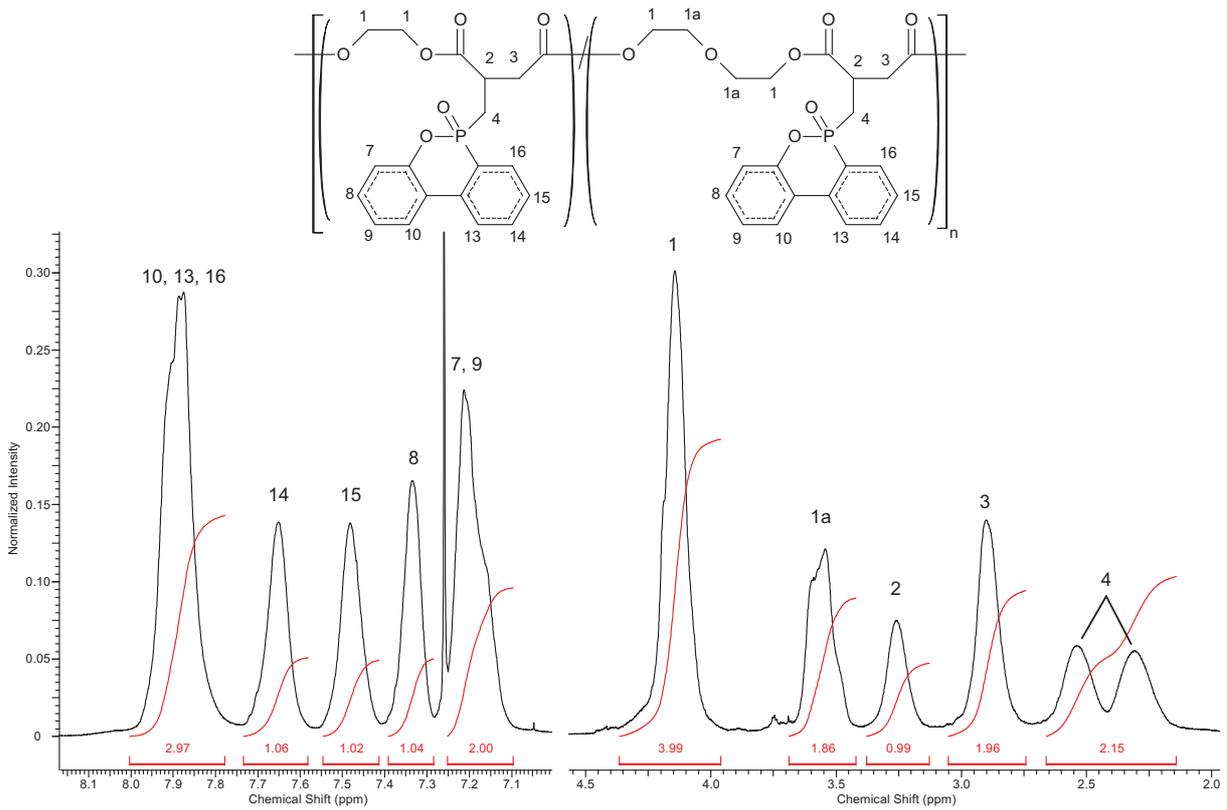
Anhang 7

^{13}C -NMR des DOPAcDEA-Dibenzoylestere (CDCl₃, 125,8 MHz), Gruppe 6 → ^{31}P -NMR (CDCl₃, 202,5 MHz): 38,17 ppm



Anhang 8

$^1\text{H-NMR}$ des kommerziellen Polyester Ukanol FR80 (P(E-Ita)-DOPO, CDCl_3 , 500,12 MHz). Für reines Ethylenitaconat wäre das Signal $\text{CH}_2\text{-1a}$ nicht vorhanden. Für reines Ethylenoxyethylenitaconat würde sich ein Integral von 4 H ergeben. Das gefundene Integral $\text{CH}_2\text{-1a}$ entspricht 2 H und somit der Hälfte der Polymerkette. Da die Gruppe $\text{CH}_2\text{-1}$ in beiden Fällen vorhanden, beobachtet man erwartungsgemäß ein Integral von 4 H unter diesem Signal.



Versicherung

Versicherung

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

Dresden, den 26.07.2013

Die hier vorgelegte Dissertation wurde unter der Betreuung von Prof. Dr. rer. nat. habil. Brigitte Voit am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. angefertigt.

Dresden, den 26.07.2013